

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แนวคิดและทฤษฎี

2.1 เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง [1]

เซลล์เชื้อเพลิง คือเครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าโดยอาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Electrochemical reaction) ที่มีลักษณะการทำงานคล้ายคลึงกับแบตเตอรี่ (Battery) นั่นเอง กล่าวอีกนัยหนึ่ง เซลล์เชื้อเพลิงจะทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงให้กลายเป็นไฟฟ้ากระแสตรง (Direct current) เซลล์เชื้อเพลิงมีลักษณะการทำงานคล้ายกับแบตเตอรี่ก็อย่างหนึ่งก็คือ เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตเป็นหน่วยเล็กๆ แล้วสามารถนำมาต่อเข้าด้วยกันในกรณีที่ต้องการเพิ่มกำลังการผลิตกระแสไฟฟ้า แต่เซลล์เชื้อเพลิงมีลักษณะที่แตกต่างกับแบตเตอรี่ตรงที่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่องตรงเท่ากับที่มีการป้อนเชื้อเพลิงในรูปของเหลวหรือแก๊สเข้าไปอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้ขั้วอิเล็กโทรด (Electrode) ในเซลล์เชื้อเพลิงจะไม่ถูกใช้หมดไป เซลล์เชื้อเพลิงนับว่าเป็นเทคโนโลยีที่ล้ำหน้าทันสมัย ด้วยเหตุผลต่างๆ 3 ประการคือ “ประสิทธิภาพสูง สะอาด เงียบ”

เซลล์เชื้อเพลิงไม่ก่อให้เกิดสารพิษต่างๆ ผลที่ได้จากปฏิกิริยาก็คือน้ำ (H_2O) แก๊สที่ปล่อยออกมาจากเซลล์เชื้อเพลิงจะมีปริมาณของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) แก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) และแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ต่ำกว่าระดับมาตรฐานความปลอดภัยที่กำหนดโดยกองควบคุมมลพิษ

เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตเป็นหน่วยเล็กๆ ที่เรียกว่าโมดูล (Module) และสามารถนำมาต่อเข้าด้วยกันได้ จึงทำให้ผู้ซื้อสามารถสั่งซื้อเซลล์เชื้อเพลิงได้ตามกำลังความต้องการและสามารถสั่งเพิ่มในกรณีที่ต้องการเพิ่มกำลังการผลิต นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงไม่ต้องการเนื้อที่ในการติดตั้งมากนักเราสามารถที่จะแยกเอาแต่ละโมดูลไปติดตั้งยังส่วนอื่นๆ ได้ ยกตัวอย่างเช่น เซลล์เชื้อเพลิงที่มีกำลังการผลิต 2 เมกะวัตต์ (MW) จะต้องการเนื้อที่ในการติดตั้งประมาณสนามเทนนิส

2.2 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [1]

ในเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดที่มีความพรุน 2 ขั้ว คือแคโทด (Cathode) และแอโนด (Anode) จุ่มหรือสัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์ซึ่งอาจเป็นของเหลวและ/หรือของแข็ง

เชื้อเพลิงได้แก่ แก๊สธรรมชาติหรือไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าไปยังขั้วแอโนด ในขณะที่ตัวออกซิไดซ์ (Oxidant) จะถูกป้อนเข้าไปยังขั้วแคโทด จากนั้นแก๊สไฮโดรเจนจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) โดยจะมีการให้หรือปล่อยอิเล็กตรอน (Electron) ที่ขั้วแอโนดดังแสดงในสมการที่ 2.1 ในขณะที่ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ของแก๊สออกซิไดซ์ซึ่งเกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดจะเป็นตัวรับอิเล็กตรอนดังแสดงในสมการที่ 2.2



จากปฏิกิริยาทั้งสองข้างต้น จะก่อให้เกิดไฟฟ้ากระแสตรง โดยที่ขั้วอิเล็กโทรดทำหน้าที่เสมือนเป็นแหล่งปฏิกิริยา (Reaction sites) เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าเคมีของเชื้อเพลิงและตัวออกซิไดซ์ขึ้น จะเห็นว่าออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออนแล้วจะเกิดเป็นน้ำ และทุกๆ หนึ่งโมลของน้ำที่เกิดขึ้นจะเกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนจำนวน 2 ตัว

แรงดันไฟฟ้า (Voltage) ที่ผลิตขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง จะขึ้นอยู่กับค่าพลังงานเสรีของกิบส์ (Gibb's free energy) ของเชื้อเพลิง ค่าแอกติวิตี (Activities) ของสารตั้งต้น ตลอดจนกระแสไฟฟ้าที่ถูกดึงออก การประยุกต์การใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงส่วนใหญ่มักต้องการให้ได้แรงดันไฟฟ้าเป็นแบบกระแสสลับ (Alternating current power หรือ AC) ดังนั้นไฟฟ้ากระแสตรงที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง จึงต้องถูกนำมาเปลี่ยนให้เป็นไฟฟ้ากระแสสลับโดยใช้เครื่องผกผัน (Inverter)

2.3 โพลาริเซชัน (Polarization) [2]

เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงจ่ายกระแสไฟฟ้าแก่วงจรภายนอก ความต่างศักย์คร่อมเซลล์จะลดลง เรียกว่าเกิดโพลาริเซชัน เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงมีความต้านทานภายในเซลล์ เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลออกจากเซลล์ ศักย์ไฟฟ้าบางส่วนจะตกคร่อมความต้านทานภายในเซลล์ตามกฎของโอห์ม แสดงดังสมการที่ 2.3

$$E = IR + Ir \quad \text{-----2.3}$$

แสดงว่าขณะวงจรเปิดเซลล์มีแรงเคลื่อนไฟฟ้า E โวลต์ เมื่อนำความต้านทานภายนอก R

โอห์ม มาต่อปิดวงจรจะทำให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าคร่อมเซลล์มีค่าเป็น IR โวลต์ ซึ่งลดลงจากเดิม โดยมีกระแสไฟฟ้า I แอมแปร์ ไหลผ่านเซลล์และความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ตกคร่อมความต้านทานภายในเซลล์เป็น Ir โวลต์ เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงมีความต้านทานภายในเซลล์เป็น r โอห์ม ดังนั้นในการทำงานเซลล์เชื้อเพลิงจะสูญเสียกำลังไฟฟ้าไป I^2r วัตต์ เสมอ ถ้าสามารถลดความต้านทานภายในเซลล์ลงได้ การสูญเสียพลังงานก็จะลดลง

2.3.1 โพลาริเซชันทางเคมี (Chemical polarization)

โพลาริเซชันแบบนี้บางครั้งเรียกว่า แอกติเวชัน โพลาริเซชัน (Activation polarization) โพลาริเซชันแบบนี้เกิดจากอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีมีค่าต่ำ ซึ่งอาจเกิดขึ้นในขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่งหรือหลายขั้นตอนในปฏิกิริยาลอยดั่งเช่นที่ขั้วแอโนดมีปฏิกิริยาเป็นดังสมการที่ 2.4



ขณะที่วงจรเปิดไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านเซลล์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาตามสมการ 2.4 จากซ้ายไปขวาและจากขวาไปซ้ายมีค่าเท่ากันเพราะอยู่ในภาวะสมดุล เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลออกจากเซลล์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากซ้ายไปขวามากกว่าปฏิกิริยาจากขวาไปซ้าย และศักย์ไฟฟ้าจะลดลงจนคงที่ (Steady state) ส่วนจะลดลงมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี และกระแสไฟฟ้าที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากอัตราเร็วของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีขึ้นอยู่กับพลังงานกระตุ้น (Activation energy) โดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อโมเลกุลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยามีพลังงานสูงกว่าพลังงานกระตุ้น ถ้ากำแพงพลังงานศักย์ (Potential energy barrier) มีค่าสูง เมื่อเทียบกับพลังงานของโมเลกุลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาแล้วอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีก็จะมีค่าต่ำ ทำให้เกิดโพลาริเซชันทางเคมีมาก วิธีแก้ไขคือเพิ่มพลังงานโมเลกุลของสารตั้งต้นให้มากขึ้น เช่น เพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น แต่วิธีนี้ไม่สามารถใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน เพราะเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนไม่สามารถทนอุณหภูมิสูงได้ วิธีที่เหมาะสมคือ ลดกำแพงพลังงานศักย์ลงโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น แพลตินัม สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีแก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์

2.3.2 โพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance polarization)

ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบที่ใช้สารละลายกรดหรือเบสเป็นอิเล็กโทรไลต์ จะทำให้ความต้านทานภายในเซลล์มีค่าต่ำ เพราะอิเล็กโทรไลต์ดังกล่าวนำไอออนได้ดี แต่ในกรณีที่ใช้เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นอิเล็กโทรไลต์ จะทำให้เกิดโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทานมาก เพราะเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนนำไอออนได้น้อยกว่าสารละลายกรดหรือเบส

2.3.3 โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น (Concentration polarization)

โพลาริเซชันเนื่องจากความเข้มข้น เกิดจากเชื้อเพลิงหรือตัวออกซิไดซ์ถูกใช้มากเกินไป และผลของปฏิกิริยาซึ่งเกิดที่ขั้วไฟฟ้าสามารถทำให้ความเข้มข้นหรืออีกนัยหนึ่งคือความดันของสารตั้งต้นลดลง เป็นผลให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงตามสมการของเนินสต์ ปัญหานี้มักเกิดกับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ออกซิเจนจากอากาศเป็นตัวออกซิไดซ์ ส่วนในกรณีใช้ออกซิเจนบริสุทธิ์มักจะไม่มีปัญหาเกิดขึ้น ดังนั้นเมื่อใช้กับอากาศจึงต้องมีระบบการถ่ายเทอากาศที่ดีพอสมควร ส่วนอัตราการไหลเวียนจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปริมาณกระแสที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง [8]

2.4 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง [2]

ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงนับว่าเป็นส่วนหนึ่งที่น่าสนใจมาก เพราะเซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงกว่าการผลิตไฟฟ้าแบบอื่นๆ โดยเซลล์เชื้อเพลิงจะเปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง จึงทำให้มีการสูญเสียพลังงานน้อยกว่าการผลิตไฟฟ้าแบบอื่นๆ ที่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีเป็นพลังงานรูปอื่นก่อนแล้วจึงเปลี่ยนมาเป็นพลังงานไฟฟ้า

ประสิทธิภาพสูงสุดของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นเราสามารถคำนวณโดยทางทฤษฎีได้ แต่ในทางปฏิบัติแล้วประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะวัดได้ต่ำกว่าในทางทฤษฎี ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นหลัก การที่ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงนั้นเกิดจากความต้านทานภายในเซลล์ ดังนั้นถ้าต้องการให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงก็จะต้องลดความต้านทานภายในเซลล์ลง ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งได้ดังนี้

2.4.1 ประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ (Faradaic efficiency, η_F)

ในทางปฏิบัติแล้วปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วไฟฟ้าอาจจะเกิดได้หลายปฏิกิริยาทำให้ปริมาณสารที่เข้าทำปฏิกิริยาไม่สัมพันธ์กับประจุที่ได้รับตามกฎของฟาราเดย์ และการที่แก๊สซึมผ่านเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนไปทำปฏิกิริยากันโดยตรง จะทำให้ประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ลดลงได้ การวัดประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ ทำได้โดยการวัดประจุที่ได้รับต่อโมลของเชื้อเพลิง เปรียบเทียบกับประจุที่ควรจะได้รับในทางทฤษฎีต่อโมลของเชื้อเพลิง [8] ดังสมการที่ 2.5 2.6 และ 2.7

$$\eta_F = \frac{\text{ประจุที่ได้รับต่อโมลของเชื้อเพลิง}}{\text{ประจุที่ควรจะได้รับในทางทฤษฎีต่อโมลของเชื้อเพลิง}} \quad \text{-----2.5}$$

$$\eta_F = \frac{\text{กระแสไฟฟ้าที่วัดได้}}{\text{กระแสไฟฟ้าที่คำนวณได้จากอัตราการใช้เชื้อเพลิง}} \quad \text{-----2.6}$$

$$\eta_F = \frac{i}{NF \frac{dn}{dt}} \quad \text{-----2.7}$$

เมื่อ i เป็นกระแสที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิงและ N เป็นจำนวนโมลของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ส่วน F เป็นค่านิยของฟาราเดย์ โดยที่ dn/dt เป็นอัตราการใช้เชื้อเพลิงของเซลล์เชื้อเพลิงมีหน่วยเป็น โมล/วินาที ประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์นี้แสดงถึงเมื่อมีการใช้แก๊สไปด้วยอัตราเท่าใด ควรได้กระแสไฟฟ้าเท่าใด แล้วในทางปฏิบัติจริงจะได้กระแสเท่าใด ดังนั้นบางครั้งจึงเรียกประสิทธิภาพแบบนี้ว่าประสิทธิภาพของกระแส (Current efficiency) โดยปกติแล้วเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนมีประสิทธิภาพแบบฟาราเดย์ค่อนข้างสูงกว่าประสิทธิภาพแบบอื่น โดยเฉพาะเมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ เพราะปฏิกิริยานี้มีปฏิกิริยาข้างเคียงน้อยกว่าปฏิกิริยาอื่น ดังนั้นในกรณีที่ต้องการดูค่าคร่าวๆ อาจถือได้ว่า $\eta_F = 1$ แต่ในการทดลองแล้ว η_F มีค่าน้อยกว่า 1 เสมอ

2.4.2 ประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้า (Voltage efficiency, η_V)

ประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้าแสดงถึงการลดลงของพลังงานศักย์เมื่อเทียบกับพลังงานศักย์ทางทฤษฎี เช่น ในทางทฤษฎีสำหรับปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีอันหนึ่งสามารถคำนวณได้ศักย์ไฟฟ้าเป็น

E โวลต์ หมายความว่าเชื้อเพลิง 1 โมล มีพลังงานศักย์เป็น NFE โวลต์ แต่ในทางปฏิบัติ ขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงจ่ายกระแสไฟฟ้าออกจากเซลล์ทำให้ศักย์ไฟฟ้าลดลงเหลือ V โวลต์ ทำให้มีการสูญเสียพลังงานศักย์ไป $NF(E - V)$ จูลน์ [9] ดังนั้นประสิทธิภาพของศักย์ไฟฟ้าเขียนได้ดังสมการที่ 2.8

$$\eta_v = \frac{V}{E} \quad \text{-----2.8}$$

2.4.3 ประสิทธิภาพเชิงความร้อน (Thermal efficiency, η_T)

ปกติแล้วพลังงานที่ได้รับจากปฏิกิริยาเคมีมักจะเป็นพลังงานความร้อน (ΔH) เมื่อนำปฏิกิริยาดังกล่าวมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงจะได้พลังงานไฟฟ้า (ΔG) แต่ยังคงมีบางส่วนที่เป็นพลังงานความร้อน ($T\Delta S$) ดังสมการที่ 2.9

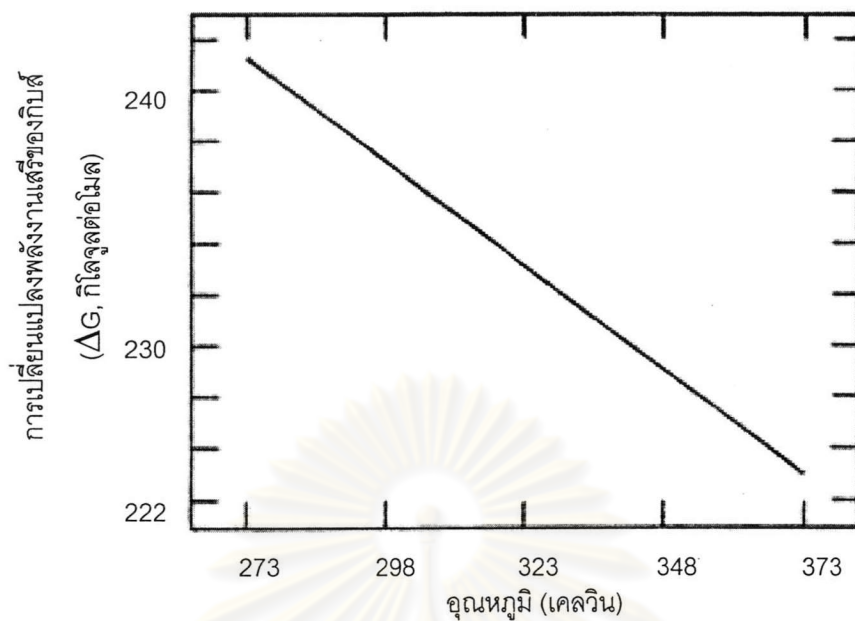
$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad \text{-----2.9}$$

ดังนั้นประสิทธิภาพเชิงความร้อน (η_T) หาได้จากสมการที่ 2.10

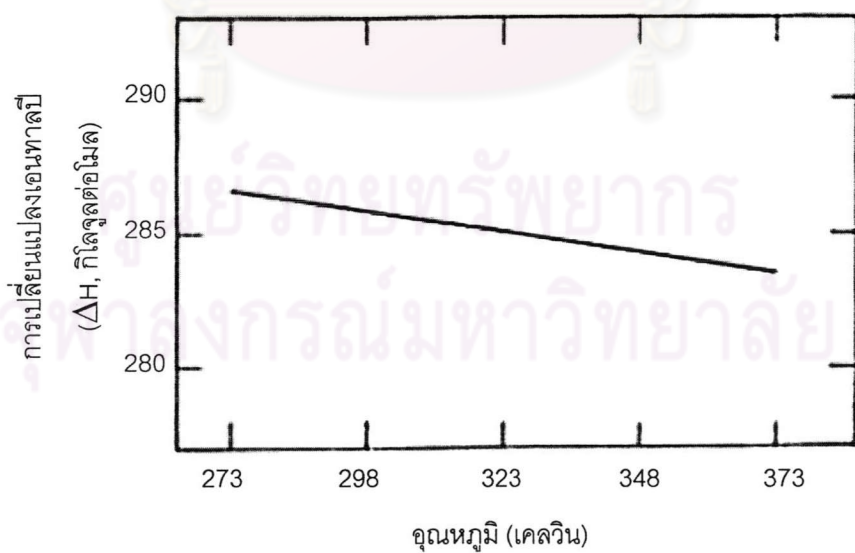
$$\eta_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad \text{-----2.10}$$

ประสิทธิภาพเชิงความร้อน แสดงถึงความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานความร้อนให้เป็นพลังงานไฟฟ้าสูงสุด ประสิทธิภาพเชิงความร้อนขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยาเท่านั้น ไม่ขึ้นกับลักษณะอื่นของเซลล์ [10]

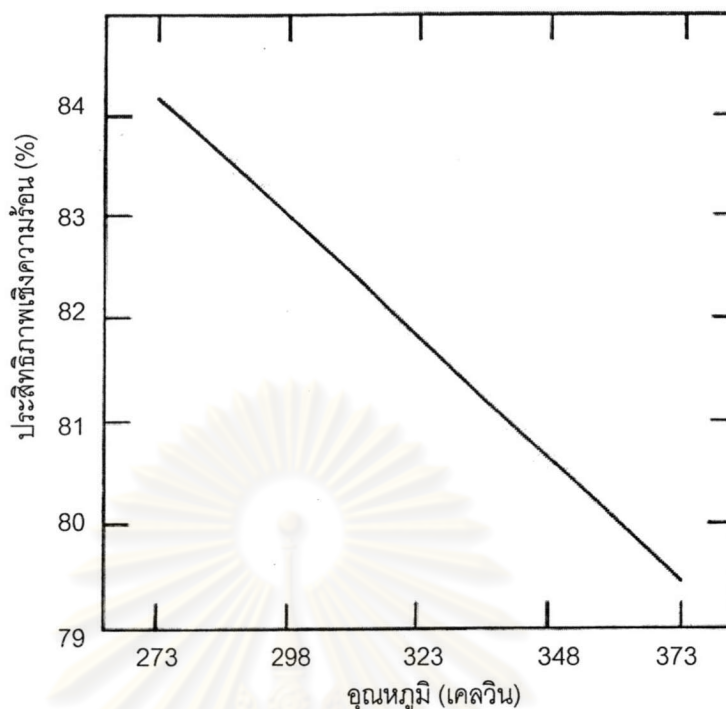
เนื่องจาก ΔG และ ΔH แปรค่าตามอุณหภูมิดังรูปที่ 2.1 และรูปที่ 2.2 มีผลให้ η_T แปรตามอุณหภูมิด้วย ในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ ค่า η_T จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.1 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีของกิบส์ [2]



รูปที่ 2.2 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี [2]



รูปที่ 2.3 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อประสิทธิภาพเชิงความร้อนของปฏิกิริยา $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ [2]

2.4.4 ประสิทธิภาพรวม (Overall efficiency, η_o)

ประสิทธิภาพรวมเป็นการคิดประสิทธิภาพทั้งหมดเข้าด้วยกัน ซึ่งเขียนได้ดังสมการที่ 2.11

$$\eta_o = \eta_F \cdot \eta_V \cdot \eta_T \quad \text{-----2.11}$$

จากสมการ 2.7 และ 2.8 จะเห็นได้ว่าผลคูณของ η_F และ η_V หมายถึงประสิทธิภาพในการแปลงพลังงานเสรีของกิบส์ (ΔG) ไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ส่วน η_T ซึ่งหมายถึงประสิทธิภาพในการแปลงเอนทาลปี (ΔH) ให้เป็นพลังงานเสรีของกิบส์ก่อนที่จะเปลี่ยนต่อไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ดังนั้นประสิทธิภาพรวม (η_o) ซึ่งเป็นผลคูณทั้งหมดดังสมการ 2.11 หมายถึงประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงในการเปลี่ยนเอนทาลปีไปเป็นพลังงานไฟฟ้าว่ามีอย่างน้อยเพียงใด ดังนั้นประสิทธิภาพรวมของเซลล์เชื้อเพลิง จึงสามารถให้เปรียบเทียบกับประสิทธิภาพรวมของเครื่องกำเนิดไฟฟ้าแบบเครื่องยนต์ความร้อน (Heat engine) ได้โดยตรง [10] ซึ่งคำนวณได้จากพลังงานไฟฟ้าที่ได้จากระบบแล้วเปรียบเทียบกับพลังงานความร้อนที่ให้แก่ระบบ

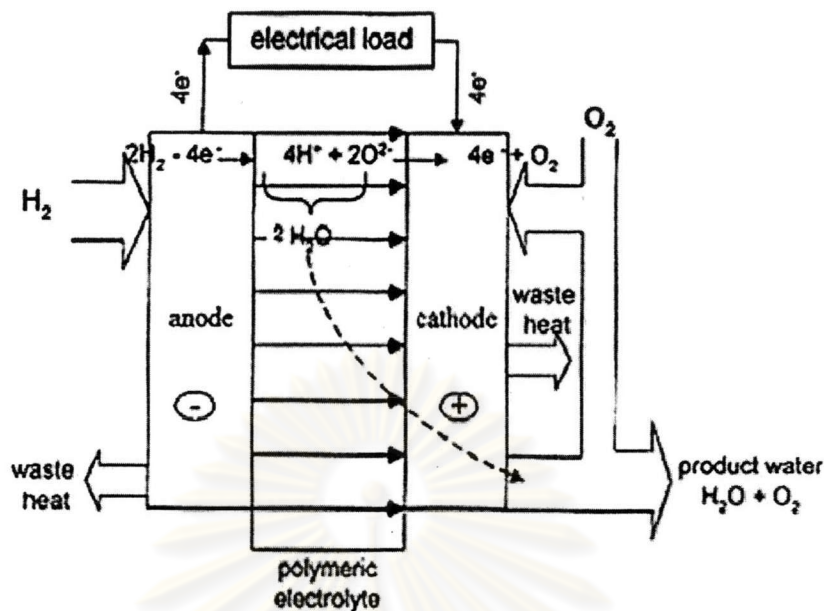
2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง (Solid polymer fuel cells) [3]

เซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง (SPFC) มีชื่อเรียกหลายชื่อ บริษัท General Electric (GE) เป็นบริษัทแรกที่พัฒนาและเรียกเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange membrane fuel cells, IEMFC) ต่อมาภายหลังมีหลายบริษัทที่ทำการผลิตเซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้และเรียกชื่อใหม่ว่าเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC) [11]

เซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมกับการใช้งานซึ่งต้องการเคลื่อนย้าย เช่น การใช้กับรถยนต์ เพราะเซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวมีค่าความหนาแน่นของกำลังงาน (Power density) สูง [12] ถึงแม้ว่าสถานะอุดมการณ์การทำงานจะมีค่าอยู่ในช่วง 60-100 องศาเซลเซียส เซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวนี้ถูกผลิตขึ้นเป็นครั้งแรกเพื่อใช้กับองค์การอวกาศของสหรัฐอเมริกาหรือองค์การนาซา (NASA) โดยบริษัท GE ในช่วงทศวรรษที่ 1960 เหตุผลที่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ถูกเลือกใช้ในโครงการอวกาศ ก็เพราะเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งนี้มีค่าความหนาแน่นพลังงานสูง (Energy density) เมื่อเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่ อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ไม่กัดกร่อนและห่อหุ้มเซลล์เชื้อเพลิงนี้สามารถประกอบได้ง่ายเพราะมีโครงสร้างไม่ซับซ้อน [13]

2.5.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งประกอบด้วยเยื่อแผ่นพอลิเมอร์ของแข็งซึ่งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ ในที่นี้เยื่อแผ่นจะทำหน้าที่เป็นตัวกลางแลกเปลี่ยนโปรตอน เยื่อแผ่นดังกล่าว จะถูกประกบด้วยขั้วอิเล็กโทรด 2 ขั้วที่มีความพรุนและมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแพลตินัมเกาะอยู่ [14] รูปที่ 2.4 แสดงหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง น้ำที่เกิดจากกระบวนการไฟฟ้าเคมีจะถูกดึงออกจากเซลล์มากับแก๊สทางฝั่งแคโทด ส่วนความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกดึงออกโดยระบบหล่อเย็น



รูปที่ 2.4 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง [3]

เซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งนี้ต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนที่มีความชื้น (Humidified gases) ปฏิกริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นบนขั้วอิเล็กโทรดมีดังนี้

ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด : ไฮโดรเจนจะถูกออกซิไดซ์แล้วเกิดเป็น H^+ (ไฮโดรเจนไอออน) และอิเล็กตรอน ดังสมการที่ 2.12



ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด : H^+ ที่เกิดจากปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดจะเกิดการแพร่ผ่านเยื่อแผ่นมาที่ขั้วแคโทดและเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ดังสมการที่ 2.13



ปฏิกิริยาสุทธิของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งแสดงดังสมการที่ 2.14



2.5.2 อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง

อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งจะไม่ใช่อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของเหลว แต่เป็นเยื่อแผ่นที่เหมือนพลาสติกที่มีสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งมีความหนาอยู่ในช่วง 50-175 ไมโครเมตร [13] เยื่อแผ่นดังกล่าวมักประกอบด้วยกรดเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก (Perfluorosulfonic acid) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์แบบฟลูออโรคาร์บอน (Fluorocarbon) ที่เหมือนเทฟลอน โดยมีด้านปลายของสายโซ่ (Chain) โมเลกุลเป็นกลุ่มซัลโฟนิก (Sulfonic acid) เยื่อแผ่นดังกล่าวนี้มักถูกเรียกว่าเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane, PEM) หรือเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange membrane, IEM) โดยมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าแต่สามารถนำไอออนของไฮโดรเจนได้ดี

เยื่อแผ่นที่เคยนำมาใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งมีอยู่มากมาย รวมทั้งพอลิเมอร์ที่ทำมาจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น Cross-linked polystyrene-divinylbenzene sulfonic acids และ Sulfonated phenolformaldehyde เป็นต้น โดยทั่วไปเยื่อแผ่นดังกล่าวข้างต้นจะมีฤทธิ์เป็นกรด เนื่องจากมีกลุ่มกรดซัลโฟนิกที่อยู่ในเนื้อเมทริกซ์ สำหรับเยื่อแผ่นพอลิเมอร์ของแข็งที่มีฤทธิ์เป็นกรดจะมีลักษณะเป็นเจล (Gel) ซึ่งต้องมีโมเลกุลของน้ำและโปรตอนอยู่จึงจะเกิดการนำไอออนได้ [15] อัตราส่วนระหว่างโมเลกุลของน้ำต่อโปรตอน เพื่อให้เกิดการนำไอออนได้ดีที่สุดคือประมาณ 3 ต่อ 1 ดังนั้นค่าการนำไอออนของพอลิเมอร์ดังกล่าวจึงขึ้นอยู่กับค่าความดันของน้ำที่ตำแหน่งนั้นๆ (หรืออีกนัยหนึ่งก็คือขึ้นอยู่กับอุณหภูมินั่นเอง) โดยภาพรวมสามารถพิจารณาว่าเยื่อแผ่นพอลิเมอร์ของแข็งส่วนใหญ่เป็นอิเล็กโทรไลต์กรด (Acid electrolyte) ที่ซึ่งไอออนลบ (Anion) จะถูกยึดไว้โดยโครงสร้างพอลิเมอร์

สำหรับเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนที่เป็นกรดซึ่งถูกใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์จะต้องมีสมบัติดังต่อไปนี้

- 1) มีค่าการนำไอออนสูง
- 2) มีค่าการแพร่ของแก๊สต่ำ
- 3) มีขนาดที่แน่นอน
- 4) มีค่าความแข็งแรงเชิงกลสูง
- 5) มีค่าการแพร่ของน้ำต่ำ
- 6) มีความต้านทานต่อการสูญเสียน้ำ (Dehydration)
- 7) มีความต้านทานต่อการเกิดออกซิเดชัน รีดักชันและไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)
- 8) มีค่าการถ่ายเทไอออนบวก (Cation) สูง
- 9) พื้นผิวของเยื่อแผ่นต้องสามารถเชื่อมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เกาะบนพื้นผิวได้ดี

10) มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneity)

แต่เนื่องจากไม่มีเยื่อแผ่นใดที่จะมีสมบัติเบื้องต้นครบทั้งหมด ดังนั้นจึงต้องพยายามเลือกให้มีความเหมาะสมมากที่สุด

2.5.3 การพัฒนาเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน

งานพัฒนาเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน ได้เริ่มโดยบริษัท General Electric [15] ซึ่งผลิตโดยการควบแน่นกรดฟีนอลซัลโฟนิก (Phenolsulfonic acid) และฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde) เยื่อแผ่นนี้มีความเปราะและแตกได้ง่ายเมื่อเยื่อแผ่นแห้งและถูกไฮโดรไลซิสได้อย่างรวดเร็วกลายเป็นกรดซัลฟูริก เยื่อแผ่นแบบพอลิเมอร์ของแข็งชุดถัดมาผลิตได้จากการทำซัลโฟเนชันบางส่วน (Partial sulfonation) ของพอลิสไตรีน (Polystyrene) แต่สมบัติของเยื่อแผ่นนี้ยังไม่เป็นที่น่าพอใจ เพราะมีอายุการใช้งานสั้น คือประมาณ 200 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เยื่อแผ่นชุดต่อมาที่ได้รับการพัฒนาคือเยื่อแผ่นชุด D เยื่อแผ่นนี้ผลิตได้จากการใช้สไตรีนไดไวนิลเบนซีน (Styrene divinylbenzene) ที่เกาะอยู่บนเมทริกซ์ที่ทำมาจากฟลูออโรคาร์บอน (Fluorocarbon matrix) ที่เชื่อมแล้วตามด้วยการทำซัลโฟเนชัน เยื่อแผ่นชุด D นี้จัดเป็นเยื่อแผ่นชุดแรกที่มีความแข็งแรงอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ทั้งในสภาพเปียกและแห้ง ซึ่งเยื่อแผ่นนี้ได้ถูกนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในยานอวกาศ Gemini 7 ในปี ค.ศ. 1964 แต่อย่างไรก็ตามเยื่อแผ่นนี้สามารถใช้งานได้นานแค่ 500 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เพราะเกิดการเสื่อมสภาพของพันธะ C-H ตรงตำแหน่งอัลฟา (Alpha) ในโครงสร้างของเยื่อแผ่นพอลิเมอร์ ภายหลังจากการปรับปรุงเยื่อแผ่นให้มีโครงร่างตาข่าย (Cross-linking) พบว่าเยื่อแผ่นที่ผลิตได้นี้มีอายุการใช้งานนานขึ้นเป็น 1000 ชั่วโมง

เยื่อแผ่นชุดถัดมาคือ เยื่อแผ่นชุด S ซึ่งผลิตได้จากโฮโมพอลิเมอร์ (Homopolymer) ของกรด α - β , β trifluorostyrene sulfonic acid เยื่อแผ่นชนิดนี้มีความเสถียรทางเคมีและทางความร้อนแต่ยังมีจุดอ่อนในด้านสมบัติทางกายภาพ ต่อมาเยื่อแผ่นชนิดนี้ได้ถูกปรับปรุงโดยการผสมพอลิเมอร์ที่ผลิตจากกรดเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิกเข้ากับพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride) โดยการใช้ตัวพลาสติกไซเซอร์ (Plasticizer) ที่เป็นไตรเอทิลฟอสเฟต (Triethyl phosphate) เยื่อแผ่นนี้สามารถใช้ได้นาน 2000 ชั่วโมงที่ 80 องศาเซลเซียส

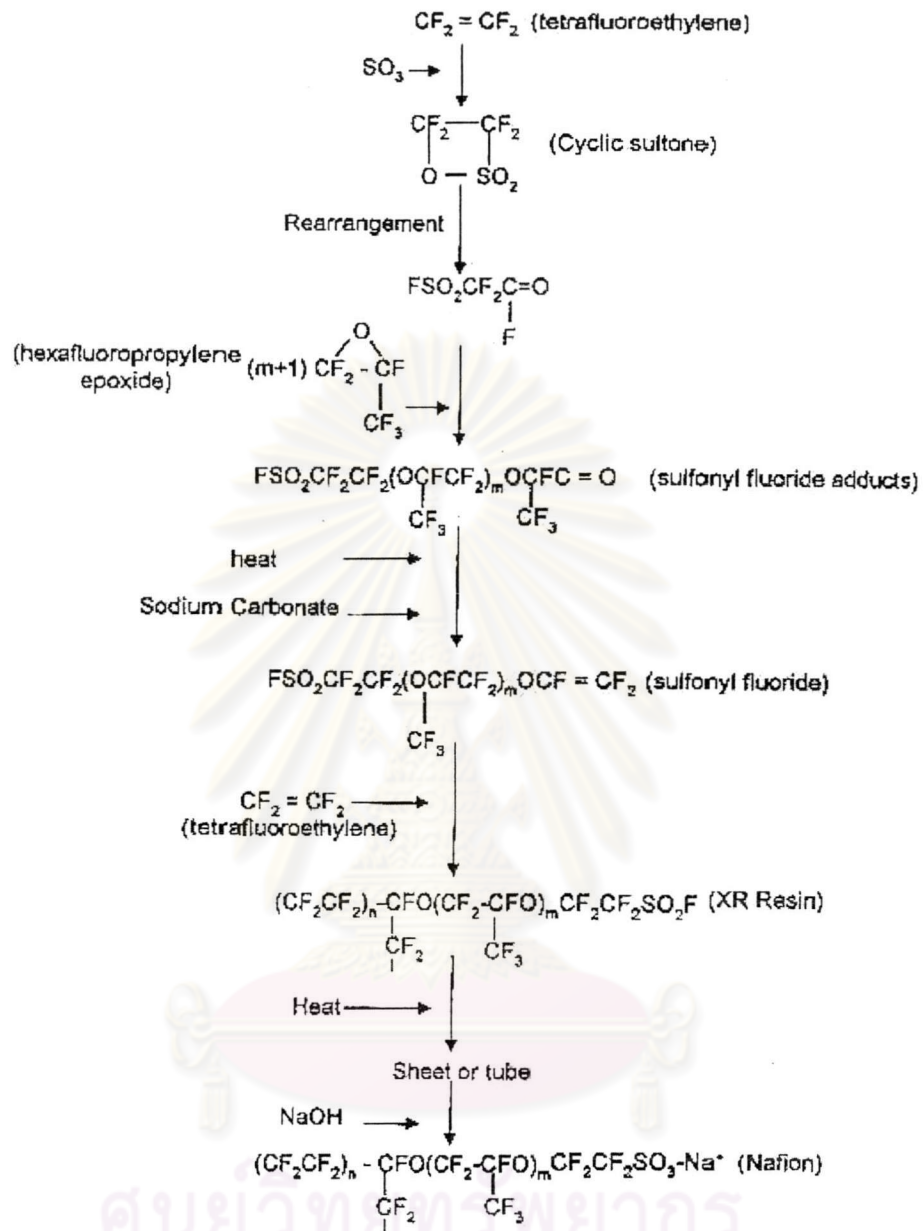
ประมาณปี ค.ศ. 1968 บริษัท DuPont ได้พัฒนาเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนที่ทำมาจาก Nafion[®] [15] ซึ่งประกอบด้วยพอลิเมอร์ของกรดเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก ซึ่งบางครั้งมีการเติมตัวเสริมกำลัง (Reinforce) เทฟลอนลงไป พอลิเมอร์นี้ผลิตจากการทำปฏิกิริยาของเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Tetrafluoroethylene) กับ SO_3 เพื่อให้ได้ไซคลิกซัลโทน (Cyclic sulfone) จากนั้นนำไปทำ

ปฏิกิริยากับเฮกซะฟลูออโรโพรพิลีน-อีพ็อกไซด์ (Hexafluoropropylene epoxide) จำนวน $m+1$ โมเลกุล โดยที่ $m > 1$ ผลิตรวมกันที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างต้นถูกนำไปให้ความร้อนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนต จะเกิดเป็นซัลโฟนิลฟลูออไรด์ไวนิลอีเทอร์ (Sulfonyl fluoride vinyl ether) จากนั้นนำไปทำโคพอลิเมอร์ไรซ์กับเตตระฟลูออโรเอธิลีน เพื่อให้ได้เรซิน XR ซึ่งสามารถถูกหลอมให้เป็นแผ่นหรือท่อ ขั้นตอนสุดท้ายคือการนำแผ่นพอลิเมอร์นี้ไปทำไฮโดรไลซิสด้วยด่าง (Base hydrolysis) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น Nafion[®] เยื่อแผ่นที่ทำมาจาก Nafion[®] อาจถูกพิจารณาว่าเป็นกลุ่มซัลโฟเนต (Sulfonate) ของเทฟลอนได้ถึงแม้ว่าจะมีพันธะของอีเทอร์ (Ether) อยู่ รูปที่ 2.5 แสดงขั้นตอนการผลิต Nafion[®] ตามกรรมวิธีข้างต้น

โดยทั่วไปเยื่อแผ่น Nafion[®] จะทนต่อการดูดซับชื้นและตัวออกซิเดนต์และเยื่อแผ่นนี้จะสามารถนำไอออนไฮโดรเนียม (Hydronium ions) ได้เมื่อมีน้ำอยู่ในเยื่อแผ่นประมาณ 20% โดยน้ำหนัก เยื่อแผ่นดังกล่าวสามารถสร้างเป็นแผ่นที่มีความกว้าง 120 เซนติเมตร โดยไม่จำกัดความยาว และมีความหนาเท่ากับ 7 mils (หรือ 175 ไมครอน) ได้ ผลิตภัณฑ์ที่ขายในท้องตลาดจะมีชื่อเรียกตามหมายเลข เช่น Nafion[®] 1170 เมื่อเลข 2 หลักแรกคือค่าน้ำหนักเทียบเท่า (Equivalent weight) หารด้วย 100 และตัวเลขสองตัวหลังคือความหนาเป็น mils ที่คูณด้วย 10 (หมายเหตุ : น้ำหนักเทียบเท่า คืออัตราส่วนของน้ำหนักของพอลิเมอร์ต่อจำนวนโมลของกลุ่มกรดซัลโฟนิค) [14]

การเพิ่มความแข็งแรงทางกลของพอลิเมอร์สามารถทำได้ 2 วิธีคือ โดยการฝังตะแกรงที่ทำมาจากพอลิเตตระฟลูออโรเอธิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE) ลงในแผ่นเยื่อแผ่นหรือการใช้ตัวรองรับมาหนุนด้านหลังของเยื่อแผ่น เยื่อแผ่นที่มีแผ่นรองรับ (Supported Nafion[®] membrane) จะสามารถทนความแตกต่างของความดันได้มากกว่า 70 บรรยากาศ และสามารถทำงานที่ความดันสูงถึง 200 บรรยากาศ เยื่อแผ่น Nafion[®] ทั้งภาวะแห้งและเปียกจะมีความเสถียรต่อการเกิดออกซิเดชันภายใต้ช่วงอุณหภูมิ 25-150 องศาเซลเซียส สมบัติการนำไอออนของเยื่อแผ่นที่มีน้ำหนักเทียบเท่า 1100 จนถึง 1500 จะมีค่าสูง

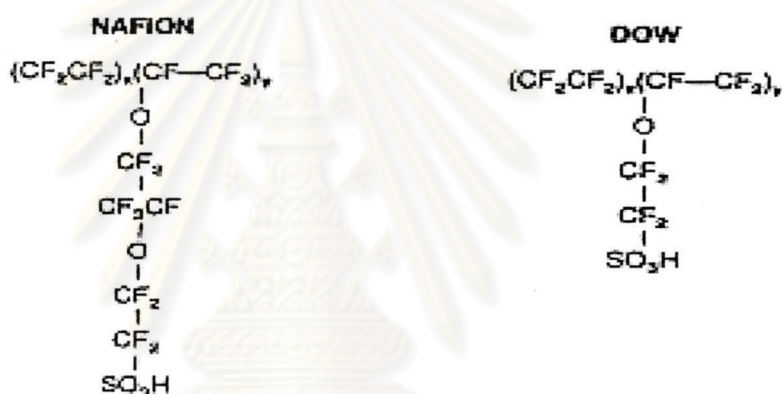
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.5 การเตรียม Nafion[®] หรือ Perfluorosulfonic acid polymer ของบริษัท DuPont [3]

2.5.4 เยื่อแผ่นที่พัฒนาโดยบริษัท Dow Chemical

บริษัท Dow Chemical ได้พัฒนาเยื่อแผ่นชนิดใหม่แต่ยังคงจัดอยู่ในกลุ่มพอลิเมอร์ของเปอร์ฟลูออริเนต ไอโอโนเมอร์ (Perfluorinated ionomers) วัตถุประสงค์หลักของการพัฒนาเยื่อแผ่นแบบใหม่คือการผลิตเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนสำหรับอุตสาหกรรมคลอโร-อัลคาไล (Chloro-alkali industry) ผลการทดสอบพบว่าเยื่อแผ่นชนิดใหม่นี้มีสมรรถนะสูงและทำให้ประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตดังกล่าวสูงขึ้นกว่าเยื่อแผ่น Nafion[®] พอลิเมอร์ชนิดใหม่มีโครงสร้างโมเลกุลหลักเหมือนพอลิเตตระฟลูออโรเอธิลีนซึ่งคล้ายกับเยื่อแผ่น Nafion[®] แต่สายโซ่โมเลกุลด้านข้าง (Side chain) ซึ่งมีกลุ่มกรดซัลโฟนิกอยู่จะสั้นกว่า ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การเปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลของเยื่อแผ่น Nafion[®] ที่ผลิตโดยบริษัท DuPont กับเยื่อแผ่นฟลูออโรซัลโฟเนตไอโอโนเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical [3]

พอลิเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical จะมีสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนที่คล้ายคลึงกับ Nafion[®] แต่เยื่อแผ่นชนิดนี้ [16] จะมีค่าความรุนแรงของกรด (Acid strength) ที่สูงกว่าและมีค่าน้ำหนักเทียบเท่าต่ำกว่า (600-950) แม้ว่าเยื่อแผ่นของ Dow จะมีค่าน้ำหนักเทียบเท่าที่ต่ำกว่า แต่ค่าความแข็งแรงเชิงกลของเยื่อแผ่นกลับมีค่าสูงและไม่เกิดการแห้งอย่างรุนแรง ในขณะที่ถ้าเป็น Nafion[®] ที่มีค่าน้ำหนักเทียบเท่าที่เท่ากันแล้ว Nafion[®] จะเกิดเป็นพอลิเมอร์เจล (Gelled polymer) ซึ่งมีค่าความแข็งแรงเชิงกลต่ำ พอลิเมอร์ของ Dow จะดูดน้ำน้อยกว่า Nafion[®] ถึง 50 เท่า แต่จะสามารถนำไอออนได้ดีเท่ากับ Nafion[®] โดยมีค่าการแพร่ซึมผ่านได้ของแก๊ส (Permeability) ต่ำ พอลิเมอร์ที่ผลิตด้วยบริษัท Dow จะมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ที่สูงกว่า 165 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับที่ 110 องศา

เซลล์เชื้อเพลิงของ Nafion[®] ดังนั้นเยื่อแผ่นที่ผลิตโดยบริษัท Dow จะสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$) [17]

การเตรียมพอลิเมอร์ของ Dow ทำได้โดยใช้กระบวนการโคพอลิเมอไรเซชัน (Copolymerization) ของเตตระฟลูออโรเอทิลีนกับไวนิลอีเทอร์มอนอเมอร์ (Vinyl ether monomer) การทดสอบเยื่อแผ่นของ Dow โดยบริษัท Ballard ในปี ค.ศ. 1987 และ 1988 พบว่าประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งมีค่าสูงขึ้นมาก ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า มีค่าสูงถึง 2.5 กิโลวัตต์ต่อตารางฟุต เมื่อใช้ แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเป็นสารตั้งต้นและมีค่า 1.4 กิโลวัตต์/ตารางฟุต โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนและอากาศเป็นสารตั้งต้น [11]

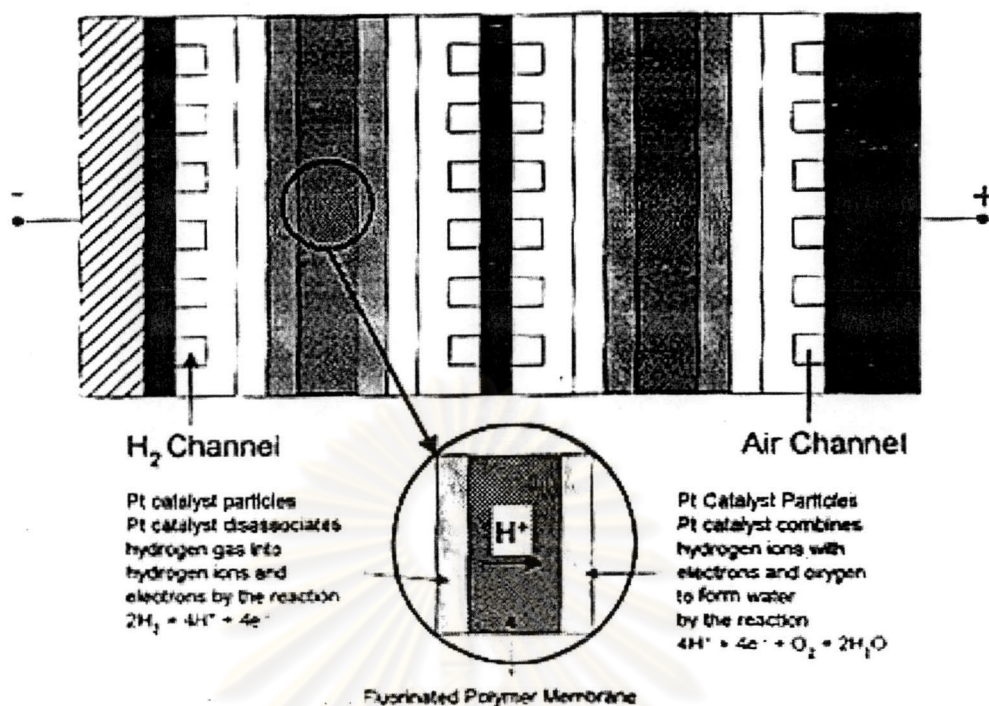
2.5.5 อิทธิพลของน้ำที่มีผลต่อค่าการนำไอออนของเยื่อแผ่น

เนื่องจากประสิทธิภาพของเยื่อแผ่นจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการส่งถ่ายไอออนของไฮโดรเจนและเป็นที่ยอมรับกันมานานแล้วว่ากระบวนการนำไอออนของเยื่อแผ่นจะเกิดขึ้นไม่ได้หากในเยื่อแผ่นไม่มีน้ำอยู่ ปริมาณของน้ำในเยื่อแผ่นเป็นตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อค่าการนำไอออน การเพิ่มจำนวนโมลของน้ำต่อกลุ่มซัลโฟเนตจากหนึ่งเป็นหกจะช่วยเพิ่มค่าการนำไอออนของเยื่อแผ่นได้ถึง 10^6 เท่า ในทางทฤษฎีการส่งถ่ายโปรตอนหนึ่งโมเลกุล จะต้องการน้ำ 3 โมเลกุล [15] ดังนั้นจึงต้องมีการไหลเวียนน้ำกลับจากขั้วแคโทด ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งทำงานอยู่

โดยปกติแก๊สที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งจะต้องอิมมิดด้วยน้ำ ทั้งนี้เพื่อลดการสูญเสียน้ำในเยื่อแผ่น เนื่องจากน้ำถูกผลิตขึ้นที่ขั้วแคโทด ซึ่งน้ำนี้มีความสำคัญต่อการส่งถ่ายโปรตอนข้ามเยื่อแผ่นในรูปของไอออน H_3O^+ ดังนั้นแก๊สที่ป้อนเข้าขั้วแอโนดควรผ่านกระบวนการไฮเดรชัน (Hydration) หรือทำให้อิมมิดด้วยน้ำก่อนเพื่อให้เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้สามารถทำงานได้ แต่มีข้อเสียตรงที่แก๊สจะสามารถแพร่ผ่านเยื่อแผ่นได้ดีหากแก๊สนั้นมีความชื้นสูงซึ่งสิ่งนี้เป็นสิ่งที่ไม่ต้องการ ดังนั้นการควบคุมให้อัตราการแพร่ของแก๊สผ่านเยื่อแผ่นมีค่าต่ำจึงเป็นสิ่งจำเป็น

2.5.6 อิเล็กโทรดและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง

หัวใจของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง คือชั้นเยื่อแผ่นพอลิเมอร์ที่ถูกประกบทั้งสองด้านด้วยขั้วอิเล็กโทรด [18] แสดงดังรูปที่ 2.7 อิเล็กโทรดนี้จะถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแพลตินัมหรือโลหะผสมแพลตินัม (Platinum alloys) เพื่อให้ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีทั้งที่ขั้วแอโนดและขั้วแคโทดสามารถดำเนินไปได้อย่างรวดเร็ว



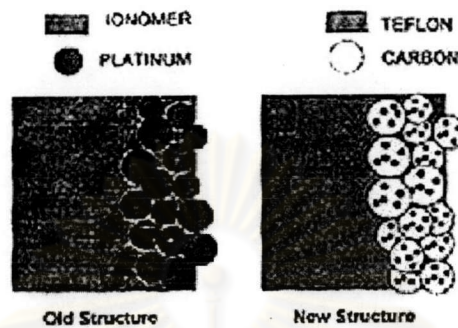
รูปที่ 2.7 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง [3]

2.5.6.1 อิเล็กโทรด

ขั้วอิเล็กโทรดชนิดที่นิยมให้แก๊สผ่าน (Gas diffusion electrode) ซึ่งถูกใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงรุ่นแรกๆ ประกอบด้วยแพลตินัมที่เกาะอยู่บนคาร์บอน (มีแพลตินัมประมาณ 0.4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร หรือร้อยละ 10-20 บนคาร์บอน) แต่เดิมขั้วอิเล็กโทรดจะมีตัวเสริมความแข็งแรงที่ทำมาจากผ้าหรือกระดาษคาร์บอน (Carbon backing) และใช้สารละลายอิมัลชันของเทฟลอน (Teflon emulsion) เป็นตัวเชื่อมยึดอนุภาคแพลตินัมให้ติดอยู่บนกระดาษคาร์บอน แต่ต่อมาภายหลังการผลิตขั้วอิเล็กโทรดทำโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยามายึดติดอยู่บนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนโดยตรง

ในการสร้างอิเล็กโทรดแบบใหม่ที่มีชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาติดบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออนสามารถทำได้ 2 แบบคือการนำแพลตินัมมาอัดโดยใช้ความร้อน (Hot processing) ให้ติดลงไปโดยตรงบนเยื่อแผ่น โดยค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการอัดมีค่าอยู่ระหว่างอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วและอุณหภูมิที่เกิดการเสื่อมสภาพ (Degradation temperature) ของเยื่อแผ่นแสดงดังรูปที่ 2.8 ซ้ายมือ ขั้วอิเล็กโทรดแบบที่มีสมรรถนะการทำงานปานกลางต้องการแพลตินัมประมาณ

2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ต่อมาภายหลัง Los Alamos National Laboratory ได้พัฒนาเทคโนโลยีการทำอิเล็กโทรดแบบชั้นฟิล์มบาง (มีความหนา 4-5 ไมโครเมตร) โดยการนำแพลตินัมมาเกาะบนตัวรองรับคาร์บอนก่อน จากนั้นค่อยนำไปเกาะบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน ดังแสดงดังรูปที่ 2.8 ขวามือ



รูปที่ 2.8 รูปแบบเริ่มแรกของขั้วอิเล็กโทรดแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งกับรูปแบบใหม่ของขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งสามารถทำให้ปริมาณความต้องการของแพลตินัมมีค่าลดลง 10 เท่า [3]

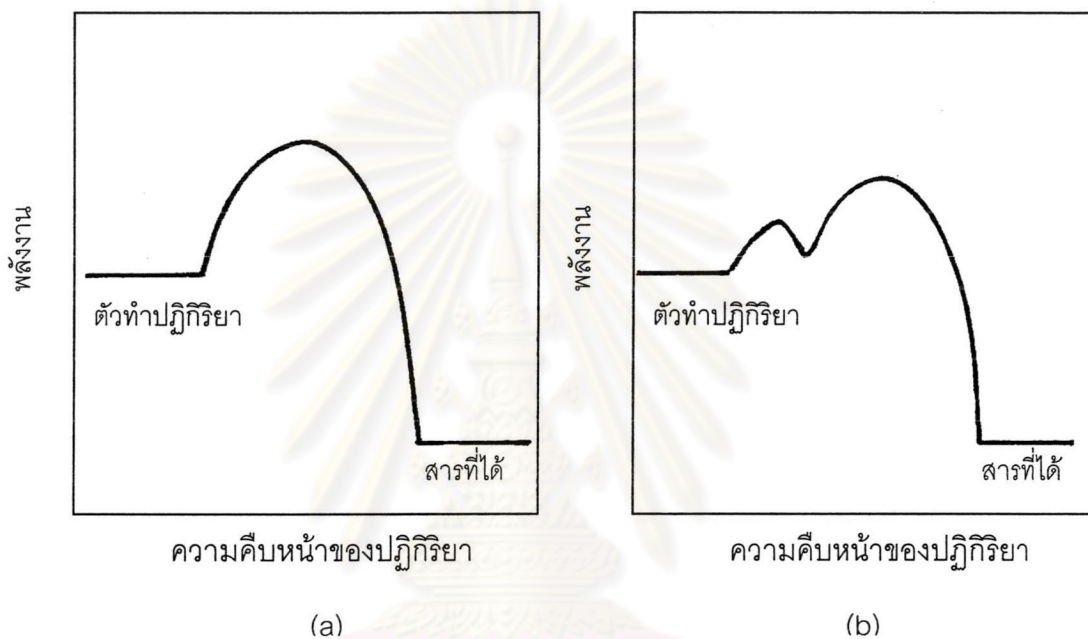
ขั้วอิเล็กโทรดแบบชั้นฟิล์มบางให้สมรรถนะการทำงานที่ดีและให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าประมาณ 1 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร โดยการใช้แก๊สไฮโดรเจนกับอากาศเป็นสารตั้งต้นและใช้แพลตินัมเพียง 0.12 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร หากเปรียบเทียบกับขั้วอิเล็กโทรดแบบเก่าจะให้ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดเพียงประมาณ 0.3 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และมีปริมาณแพลตินัมที่ใช้มากกว่าถึง 10 เท่า [18]

ในประเทศญี่ปุ่นได้มีการศึกษาพัฒนาขั้วอิเล็กโทรดเพื่อใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งด้วย เช่น สถาบันวิจัยแห่งชาติโอซาก้า (Osaka Nation Institute) [19] ได้ทำการศึกษาวិธีการเตรียมอิเล็กโทรดคาร์บอนที่มีการกระจายตัวของแพลตินัมสูง โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อจะลดปริมาณการใช้แพลตินัมลงให้เหลือ 0.1-0.2 กรัมต่อกิโลวัตต์ หรือ 5-10 วัตต์ต่อมิลลิกรัม วิธีการเตรียมทำได้ 2 วิธี วิธีแรกคือวิธีการฝังโดยตรง (Direct impregnation method) ส่วนวิธีที่สองคือวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange method)

2.5.6.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) [2]

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือสารที่ช่วยเร่งอัตราการเกิดของปฏิกิริยาโดยที่ตัวเองไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี กล่าวคือ ยังคงอยู่อย่างเดิมเมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดลง ถ้าเขียนรูปแสดงการเปรียบเทียบ

ระหว่างปฏิกิริยาที่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยากับปฏิกิริยาที่ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.9 โดยรูปที่ 2.9 (a) แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาที่ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยามีเส้นยอดเพียงแห่งเดียว หมายถึงปฏิกิริยามีเพียงขั้นเดียว แต่มีพลังงานกระตุ้นสูงเทียบกับรูปที่ 2.9 (b) ปฏิกิริยาที่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยามีเส้นยอดเขา 2 แห่ง หมายถึงปฏิกิริยานี้มี 2 ขั้น และมีพลังงานกระตุ้นต่ำกว่าจึงทำให้ปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นเร็วกว่าแม้ว่าจะมีมากขึ้นกว่าก็ตาม จึงกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดวิถีทางใหม่ของปฏิกิริยาและทำให้พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาลดลง [4]



รูปที่ 2.9 การเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่ใส่และไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา (a) ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา (b) ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา [2]

ในเซลล์เชื้อเพลิงนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยามีหน้าที่ 3 อย่างคือ ดูดซับแก๊ส (Adsorption) ส่งผ่านอิเล็กตรอน (Electron transfer) และที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นที่เกิดปฏิกิริยา (Surface reaction) ทั้งนี้การดูดซับแก๊สเป็นการยึดเหนี่ยวแบบโควาเลนต์ (Covalent bond) ระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับและผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ในช่วงแรกๆ ตัวเร่งปฏิกิริยารีดกซ์ของออกซิเจนในเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งคือพาลลาเดียม (Palladium) [16] แต่เนื่องจากพาลลาเดียมมีแนวโน้มที่จะเกิดการกัดกร่อนที่อุณหภูมิประมาณ 85 องศาเซลเซียส แพลตินัมซึ่งมีราคาแพงกว่าจึงได้ถูกนำมาแทนพาลลาเดียมและทำให้สมรรถนะการทำงานของขั้วอิเล็กโทรดเสถียรมากกว่าและมีความไวในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้ดีกว่า ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งรุ่นแรกๆ ที่ใช้ในยานอวกาศ Gemini นั้น

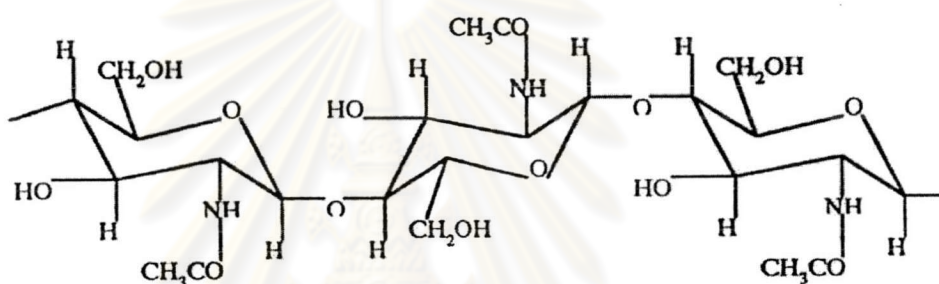
ปริมาณของแพลตินัมที่ใช้ในขั้วอิเล็กโทรดมีค่ามากถึง 35 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร แต่ต่อมาเมื่อมีการผลิต Nafion[®] มาใช้เป็นเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนไอออน ปริมาณของแพลตินัมที่ต้องการทั้งในขั้วแอโนดและขั้วแคโทดมีค่าลดลงมาอยู่ที่ประมาณ 4 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

ความพยายามเพื่อปรับปรุงสมรรถนะการทำงานของขั้วอิเล็กโทรดโดยยังคงรักษาให้ปริมาณการใช้โลหะตระกูลสูง (Noble metal) มีค่าน้อยเหมือนเดิมและมีความทนทานต่อสภาพแวดล้อมมากขึ้นคือ การใช้โลหะผสมแพลตินัม ได้แก่ Pt-Ru, Pt-Ir, Pt-V, Pt-Rh, Pt-Cr, Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Fe, Pt-Mn และ Pt-Pd เป็นต้น จากการศึกษาที่ศูนย์วิจัยระบบไฟฟ้าเคมีและไฮโดรเจนของมหาวิทยาลัย Texas A&M ได้แสดงให้เห็นว่าโลหะผสมแพลตินัมที่เกาะอยู่บนตัวรองรับคาร์บอน (Pt-Cr, Pt-Mn, Pt-Ni, Pt-Fe และ Pt-Co) ช่วยทำให้สมรรถนะการทำงานของอิเล็กโทรดในแง่การเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้สูงขึ้น [20] ทั้งนี้เนื่องมาจากพฤติกรรมการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ของออกซิเจนบนแพลตินัมกับโลหะผสมแพลตินัมจะแตกต่างกันที่ค่าความต่างศักย์ที่มากกว่า 0.8 โวลต์

นอกจากนี้ที่ศูนย์วิจัย Higashifuji Technical Center [21] ในประเทศญี่ปุ่น ได้ศึกษาการใช้โลหะผสมแพลตินัมจำนวน 10 ชนิด Pt-Ru, Pt-Ir, Pt-V, Pt-Rh, Pt-Cr, Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Fe, Pt-Mn และ Pt-Pd มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้วแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง เพื่อพิสูจน์ว่าโลหะผสมคู่ใดที่สามารถทนทานต่อแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) ที่ผสมมากับแก๊สไฮโดรเจนที่ป้อนเข้าขั้วแอโนด แก๊สผสมดังกล่าวเกิดจากระบวนการปฏิรูปของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน อาทิเช่นในกระบวนการปฏิรูปของเมธานอล แก๊สที่ได้จะมีปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) อยู่สูงถึงร้อยละ 25 และมีแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์อยู่ในปริมาณเล็กน้อย แต่เนื่องจากสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งจะลดลงอย่างมากกับความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่มีเพียง 1-5 ppm ทั้งนี้เนื่องจากเกิดการดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์บนแพลตินัมอย่างแรง วิธีการหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวสามารถทำได้ 2 วิธีคือ 1) โดยการพ่นอากาศปริมาณ 2 เปอร์เซ็นต์เข้าไปที่ขั้วแอโนดเพื่อลดความเป็นพิษของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ แต่วิธีนี้จะทำให้โครงสร้างและการควบคุมเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งมีความซับซ้อนมากขึ้นและ 2) โดยการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วแอโนดมีความทนทานต่อแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์มากขึ้นโดยการใช้โลหะผสมแพลตินัม ผลการทดสอบพบว่าแอโนดที่เตรียมมาจาก Pt-Ru จะสามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ได้ดีที่สุด

2.6 ไคติน (Chitin) [22]

ไคตินเป็นสารพอลิเมอร์ธรรมชาติจำพวกคาร์โบไฮเดรตที่มีโมเลกุลยาวมากโดยไม่มีการแตกแขนง (Unbranched polysaccharide) สูตรโครงสร้างของไคตินเป็น Poly- β -(1,4)-2-acetamino-2-deoxy-D-glucose หรือ Poly N-acetyl-glucosamine ซึ่งแต่ละหน่วยจะเชื่อมต่อกันด้วยพันธะ β -(1,4) และมีสูตรทั่วไปคือ $(C_8H_{13}NO_5)_n$ ประกอบด้วยคาร์บอนร้อยละ 47.29 ไฮโดรเจนร้อยละ 6.45 ไนโตรเจนร้อยละ 6.89 และออกซิเจนร้อยละ 39.37 [23] และเมื่อพิจารณาจากสูตรโครงสร้างของไคตินพบว่าไคตินเป็นสารโมเลกุลยาวที่ไร้ประจุ (Nonelectrolytic polymer) ดังแสดงในรูปที่ 2.10

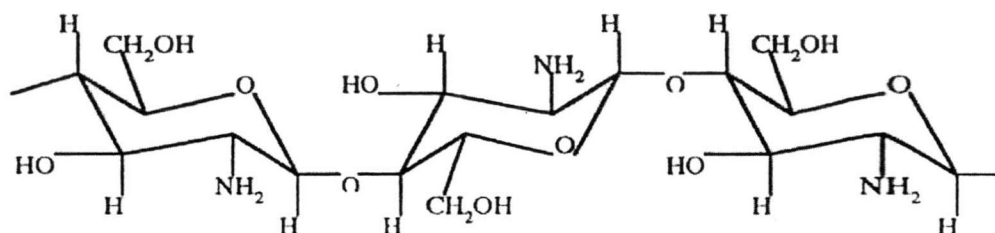


รูปที่ 2.10 โครงสร้างทางเคมีของไคติน [22]

โครงสร้างทางเคมีของไคตินมีความคล้ายคลึงกับเซลลูโลส จะต่างกันเพียงแต่หน่วยย่อยของเซลลูโลสเป็น D-glucose ส่วนหน่วยย่อยของไคตินเป็นอนุพันธ์ของกลูโคสคือ N-Acetylglucosamine โดยที่หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ตรงคาร์บอนตำแหน่งที่สองของเซลลูโลสจะถูกแทนที่ด้วย Acetylated amino (-NH-COCH₃) [5] ดังนั้นจึงเห็นได้ว่าแท้จริงแล้วไคตินก็คืออนุพันธ์ของเซลลูโลสนั่นเอง

2.7 ไคโตแซน (Chitosan) [22]

ไคโตแซนเป็นอนุพันธ์ของไคติน มีชื่อทางเคมีว่า Poly- β -(1,4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose สูตรทั่วไปคือ $(C_8H_{11}O_4N)_n$ และมีสูตรโครงสร้างทางเคมีของไคโตแซนดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 โครงสร้างทางเคมีของไคโตแซน [23]

ไคโตแซนเกิดจากการกำจัดหมู่แอสเตทิลในไคตินออก (Deacetylation) โดยที่หมู่แอสเตทิล (-CO-CH₃) ที่คาร์บอนตำแหน่งที่สองจะถูกตัดออกเหลือเป็นหมู่เอมีน (-NH₂) ซึ่งไคโตแซนสามารถที่จะมีประจุบวกบนหมู่เอมีนได้ ดังนั้นการเพิ่มของหมู่เอมีนนี้จะไปเพิ่มสมบัติการเป็น Polycationic activity บนพอลิเมอร์ การเกิดไคโตแซนนั้นขึ้นอยู่กับการกำจัดหมู่แอสเตทิล โดยดูจากค่าร้อยละการกำจัดหมู่แอสเตทิล ไคตินที่มีค่าร้อยละการกำจัดหมู่แอสเตทิลประมาณ 50 จะถูกเรียกว่าไคโตแซน แต่โดยทั่ว ๆ ไปแล้วไคโตแซนจะมีค่าร้อยละการกำจัดหมู่แอสเตทิล อยู่ในช่วงร้อยละ 70 ถึง 90 ซึ่งก็คือยังคงมีหมู่ N-Acetyl เหลืออยู่ในโครงสร้างประมาณ 10 ถึง 30 เปอร์เซ็นต์ ถ้าหมู่แอสเตทิลถูกกำจัดออกไปประมาณร้อยละ 90 ถึง 100 จะเรียกว่า Full deacetylation

2.8 สมบัติของไคตินและไคโตแซน [22]

สมบัติทางเคมีและกายภาพของไคตินและไคโตแซนดังแสดงในตารางที่ 2.1

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางเคมีและกายภาพของไคตินและไคโตแซน [22]

Characteristic parameter	Chitin	Chitosan
Molecular weight (Dalton) ^a	>10 ⁶ (native chitin) (1-5) x 10 ⁵ (commercial product)	(1-5)x10 ⁵ (commercial product)
Degree of polymerization (Average no. of the repeating unit in a molecule)	600-1800	600-1800
X-ray diffraction (Peaks)	8°58' - 10°26' 19°58' - 20°00'	8°58' - 10°26' 19°58' - 20°00'
Idealized composition (Empirical composition)	C ₈ H ₁₃ O ₅ N	C ₆ H ₁₁ O ₄ N
Nitrogen content (%) (Commercial product)	6-7	7-9.5
%Moisture (Air dried product)	2-10	2-10
Extent of deacetylated (%)	10	60-80
Viscosity (cP)	Insoluble	250-2500 (1% in Acetic acid) Non-Newtonian and shear thinning
%Ash at 900°C	<1.0	<1.0
Transition metals ^b , µg/g	<0.5	<0.5 ^c

^aMolecular weight and degree of polymerization (DP) is variable and depend on the source. The commercial products have low molecular weight and degree of polymerization because of degradation during extraction process.

^bExcluding Fe which is present but not detrimental to application

^cCrab chitosan contain typically (µg/g): V=0.12; Cr=0.04; Mn=0.09; Ni=1.3; Cu=1.03; Ag= 0.02; Cd=0.22; Hg=0.025 and Pb=0.15

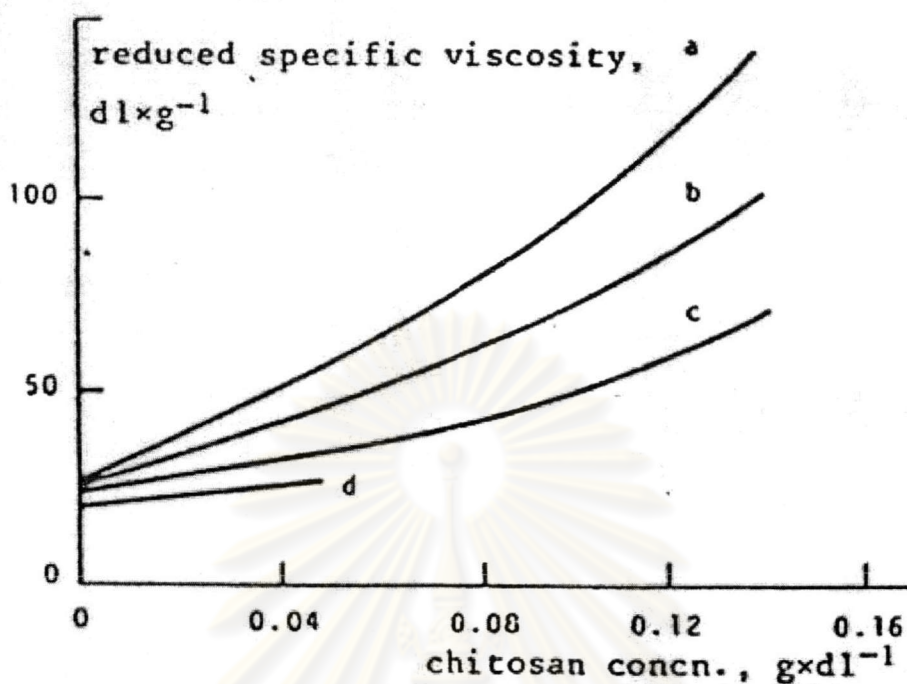
2.8.1 สมบัติทางเคมีและกายภาพของไคติน

2.8.1.1 การละลาย (Solubility)

ไคตินเป็นพอลิเมอร์ที่ไร้ประจุทำให้ไม่สามารถละลายได้ในน้ำ กรดอ่อน และต่าง แต่ไคตินสามารถละลายได้ในกรดแก่ เช่น กรดซัลฟูริก กรดไฮโดรคลอริก กรดฟอสฟอริกความเข้มข้นร้อยละ 78-79 โดยน้ำหนัก กรดคาร์บอกซิลิก และกรดซัลโฟนิก เช่น กรดฟอร์มิก ไดคลอโรแอซิติค ไตรคลอโรแอซิติค และกรดมีเทนซัลโฟนิก ไคตินจะละลายในกรดฟอร์มิกที่มีความแรงของกรดสูง แต่ระบบตัวทำละลายนี้จะว่องไวต่อน้ำซึ่งทำให้การละลายของไคตินลดลง อย่างไรก็ตามสามารถจะปรับปรุงการละลายได้โดยการเติมเกลือที่ละลายน้ำได้ เช่น NaCl, NaBr, CaCl₂, LiCl, KCl และ KSCN การละลายของไคตินในกรดแก่จะทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการสลายตัวได้ (Degrade) และพบว่าตัวทำละลายประเภท Tertiary amide (R-CO-N-R₂) ที่มี Lithium chloride (LiCl) ในปริมาณอย่างน้อยร้อยละ 5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร สามารถที่จะละลายไคตินได้ดีโดยเฉพาะ N,N-Dimethyl-acetamine และ N-Methyl-2-pyrrolidinone ซึ่งระบบตัวทำละลายนี้ไม่มีผลทำให้ไคตินเกิดการสลายตัว นอกจากนี้แล้วไคตินยังสามารถละลายได้ในตัวทำละลาย Hexafluoroisopropanal (HFIP) และ Hexafluoroacetone sesquihydrate (HFAS) แต่สาร HFIP จะก่อให้เกิดความระคายเคืองและ HFAS เป็นสารที่มีพิษมากทำให้การใช้งานของตัวทำละลายทั้ง 2 นี้ถูกกำจัดไป

2.8.1.2 ความหนืด (Viscosity)

ความหนืดของสารละลายไคตินจะมีความสัมพันธ์แบบไม่เป็นเส้นตรง (Non-linear) กับระยะเวลาและความเข้มข้นของสารละลาย ดังแสดงในรูป 2.12 ความหนืดของสารละลายไคตินจะลดลงตามระยะเวลาถึงช่วงเวลานึงความหนืดจะคงที่ และเมื่อความเข้มข้นของสารละลายไคตินมากขึ้นจะทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้น เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์เกิดลักษณะ Entangle มากขึ้น นอกจากนี้คุณสมบัติของสารละลายยังมีผลต่อความหนืดซึ่งพบว่าเมื่อสารละลายมีอุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้มีความหนืดลดลง



รูปที่ 2.12 ค่าความหนืดของไคตินที่ละลายใน Formic acid anhydrous ที่อุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน วัดความหนืดที่ 25 องศาเซลเซียส โดยจุดตัดเป็นค่า Intrinsic viscosities, a = วันที่ 4, b = วันที่ 5, c = วันที่ 6 และ d = วันที่ 14 [22]

2.8.2 สมบัติทางเคมีและกายภาพของไคโตแซน

2.8.2.1 การละลาย (Solubility)

ไคโตแซนจะไม่ละลายน้ำที่มีค่าความเป็นกรดต่างสูงกว่า 6.5 ตัวทำละลายที่เป็นต่างและ Mineral acid ที่เข้มข้น เช่น กรดซัลฟูริก ไคโตแซนสามารถละลายได้ในสารละลายกรดอินทรีย์เจือจาง ได้แก่ สารละลายกรดแอสติก สารละลายกรดซิตริก และสารละลายกรดฟอร์มิกที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 0.2-100 โดยปริมาตร [24] และในภาวะที่เป็นกรดนี้หมู่เอมีนอิสระ (-NH₂) จะถูกโปรตอนเนตไปอยู่ในรูปของหมู่ Cationic amino (-NH₃⁺) [22] นอกจากนี้ไคโตแซนยังสามารถละลายได้ในตัวทำละลายกรดอินทรีย์เจือจาง ได้แก่ สารละลายไฮโดรคลอริก สารละลายกรดไนตริก และละลายได้เล็กน้อยในสารละลายกรดฟอสฟอริกที่ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยปริมาตร ความสามารถในการละลายของไคโตแซนในสารละลายกรดชนิดต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ความสามารถในการละลายของโคโตแซนในสารละลายกรดชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นของกรดต่าง ๆ กัน [22]

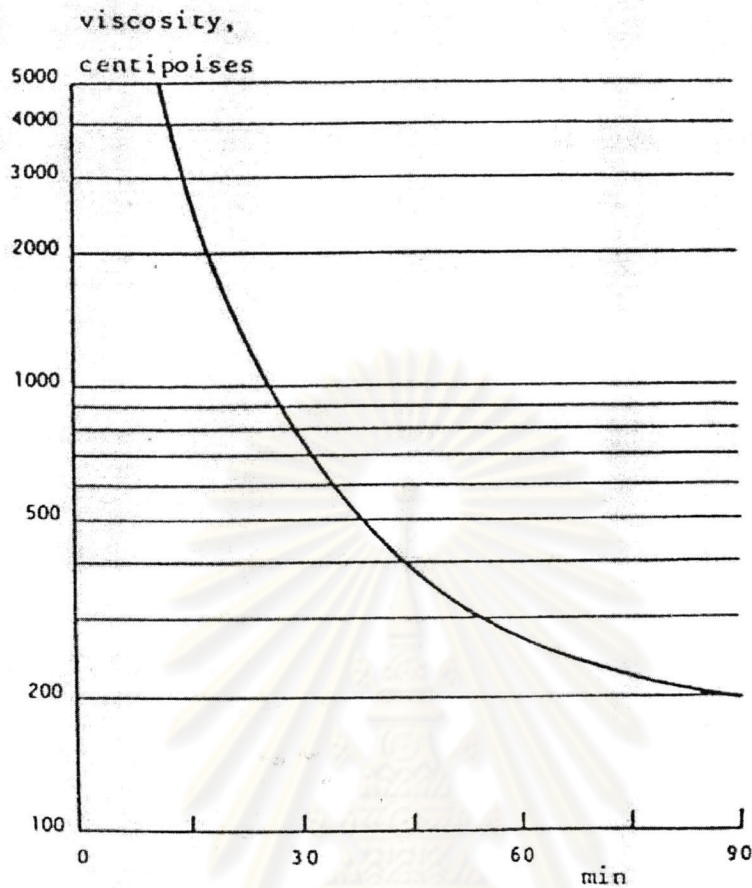
ชนิดของกรด	ความเข้มข้นของสารละลายกรด (v/v)				
	1%	5%	10%	50%	>50%
Acetic	+	+	+	+	
Adipic	+				
Citric	-				
Formic	+	+	+	+	+
Lactic	+	+	+		
Malic	+	+	+		
Tatic	-		+		
Hydrochloric	+	-	-		
Nitric	+	-	-		
H ₃ PO ₄	-	-	-		
Sulfuric	-	-	-		

หมายเหตุ

- + แสดงว่าโคโตแซนสามารถละลายได้
- แสดงว่าโคโตแซนไม่สามารถละลายได้
- * แสดงว่าโคโตแซนไม่สามารถละลายได้ในกรดซัลฟูริกและกรดฟอสฟอริก แต่สามารถละลายได้ในกรดฟอสฟอริกที่ความเข้มข้นกรดน้อยกว่า 0.5%

2.8.2.2 ความหนืด (Viscosity)

ความหนืดของสารละลายโคโตแซนขึ้นอยู่กับภาวะที่ใช้การกำจัดหมู่แอเซติล (Deacetylation) ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และเวลาที่ใช้ในการกำจัดหมู่แอเซติล ซึ่งพบว่าการใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นมากและเวลานาน จะทำให้ความหนืดของสารละลายลดลง เนื่องจากภาวะที่ใช้ในการกำจัดหมู่แอเซติลรุนแรงโดยจะมีผลทำให้เกิดการแตกขาดของสายโซ่โมเลกุล เวลาที่ใช้ในการกำจัดหมู่แอเซติลทำให้ความหนืดของสารละลายโคโตแซนเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ดังแสดงในรูปที่ 2.13 ซึ่งพบว่าทำให้มีปัญหาในการผลิตโคโตแซนที่มีมวลโมเลกุลสูง



รูปที่ 2.13 ผลของเวลาที่ใช้ในการกำจัดหมู่แอเซทิล (ในสารละลาย NaOH ร้อยละ 50 อุณหภูมิ 118 องศาเซลเซียส) ที่มีต่อความหนืดของสารละลายไคโตแซน [22]

2.9 แหล่งของไคติน [22]

ในจำพวกพอลิเมอร์ชีวภาพทั้งหมด ไคตินเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่มีอยู่มากเป็นอันดับสอง รองจากเซลลูโลส (Cellulose) ไคตินพบทั่วไปตามผนังเซลล์พืชและสัตว์ ในสัตว์แหล่งที่พบไคติน อยู่เป็นจำนวนมากได้แก่ กลุ่ม Arthropoda ซึ่งประกอบด้วย Insecta (พวกแมลงต่าง ๆ) ได้แก่ ตัวด้วง แมลงสาบ และกลุ่ม Crustacea ได้แก่ กุ้ง ปู กุ้ง และเคย เป็นต้น โดยไคตินจะทำหน้าที่เป็นโมเลกุลโครงร่างแข็งภายนอก (Exoskeleton) ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่สำคัญของเปลือกกุ้งและแมลง รวมทั้งกระดองของปูและปลาหมึก ในพืชบางชนิดอาจจะมีไคตินแทนเซลลูโลสหรือเกิดร่วมกับเซลลูโลสก็ได้ [25] นอกจากนี้ยังทำหน้าที่เป็นส่วนประกอบผนังเซลล์ของเชื้อรา เห็ดและยีสต์ รวมทั้งยังพบได้ในสัตว์ชั้นต่ำที่ไม่มีกระดูกสันหลังต่าง ๆ (Invertebrates) ในแหล่งที่พบไคตินนั้น จะมีโปรตีน ไขมัน เม็ดสีและเกลือแคลเซียมเกิดขึ้นปะปนอยู่ด้วย ดังนั้นถ้าต้องการแยกเฉพาะ

ไคตินจะต้องกำจัดการประกอบที่ปนอยู่ออก ไคตินที่พบในแหล่งต่าง ๆ จะมีปริมาณแตกต่างกันออกไปดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ปริมาณไคตินที่มีอยู่ในสิ่งมีชีวิตชนิดต่าง ๆ [22]

ชนิด	ปริมาณไคติน (%)	ชนิด	ปริมาณไคติน (%)
Crustacea		Insects	
Cancer (Crab)	72.1 ^c	Periplaneta (Cockroach)	2.0 ^a
Carcinus (Crab)	0.4-3.3 ^a	Blatella (Cockroach)	18.4 ^c
	8.29 ^b		10 ^b
	64.2 ^b		35 ^c
Paralithodes (King crab)	35 ^b	Colcoptera (Beetle)	5-15 ^b
Callinectes (Blue crab)	14 ^a		27-35 ^c
Pleuroncodes (Red crab)	1.3-1.8 ^b	Tenebrio (Beetle)	2.1 ^a
Crangon (Shrimp)	5.8 ^b		4.9 ^b
	69.1 ^c		31.3 ^c
Nephropes (Lobster)	69.8 ^c	Diptera (True fly)	54.8 ^c
	6.7 ^b	Pieris (Sulfur butterfly)	64 ^c
Homarus (Lobster)	60.8-77.0 ^c	Grasshopper	2-4 ^c
Lepas (Barnacles)	58.3 ^c		20 ^c
		Bombyx (Silk worm)	44.2 ^c
		Calleria (Wax worm)	33.7 ^c
Fungi			
<i>Aspergillus niger</i>	42.2 ^e	Molluscan Organs	
<i>Penicillium notatum</i>	18.5 ^e	Clamshell	6.1 ^b
<i>Penicillium chrysogenum</i>	20.1 ^e	Oyster shell	3.6 ^a
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	2.9 ^e	Squid, skeletalpen	41.0 ^c
<i>Mucor rouxii</i>	44.5 ^e	Krill, deproteinized shell	40.2 ^c
<i>Lactarius vellereus</i>	19.0 ^e	May (Beetle)	16 ^b
Alaskan shrimp	28 ^d		

^aWet body weight

^bDry body weight

^cOrgan weight of cuticle

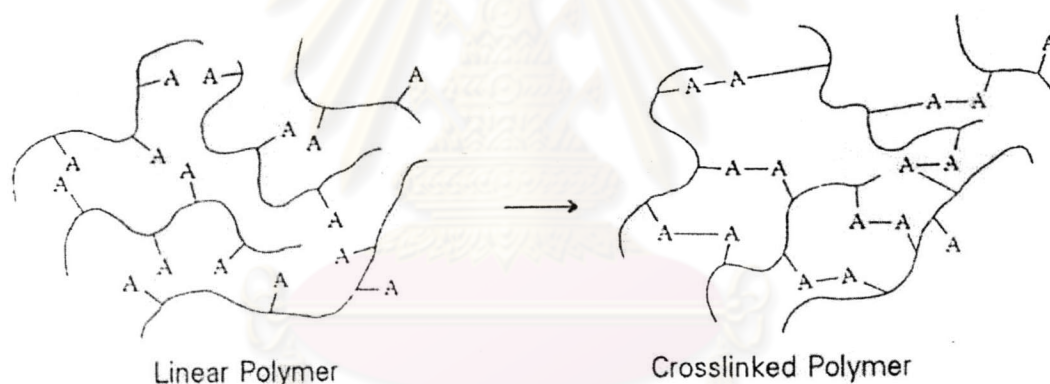
^dTotal dry weight of cuticle

^eDry weight of the cell wall

2.10 การเกิดโครงร่างตาข่าย (Crosslinking) [6]

ปฏิกิริยาโครงร่างตาข่าย (Crosslinking) เกิดขึ้นเนื่องจากการเกิดพันธะเคมีระหว่างสายโซ่โมเลกุล ซึ่งพอลิเมอร์จะมีสายโซ่เชื่อมโยงกันด้วยพันธะไอออนิก เกิดโครงสร้างแบบโครงร่างสามมิติ (Three-dimension network) ลักษณะของการเกิดโครงร่างตาข่ายแบ่งออกได้ดังนี้

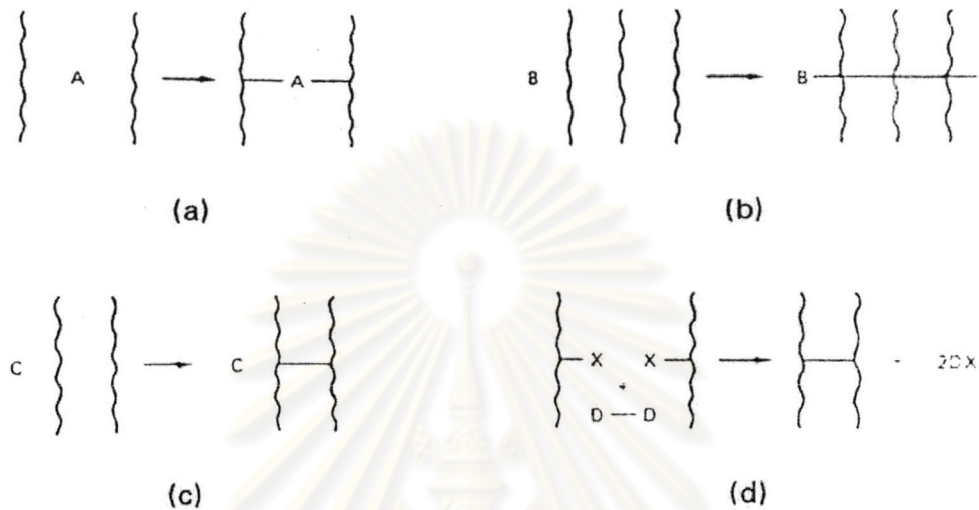
- การเกิดโครงร่างตาข่ายเมื่อพอลิเมอร์สายโซ่ตรง (Linear polymer) หรือพอลิเมอร์กิ่งก้าน (Branched polymer) นั้นมีหมู่ที่สามารถเกิดปฏิกิริยา (Functional group) ได้หลายหมู่ ถ้าให้ A แทนหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ด้วยตัวเองและเกิดพันธะ A-A เมื่อพอลิเมอร์เหล่านี้อยู่ในภาวะที่ทำให้หมู่ฟังก์ชันเกิดปฏิกิริยาได้จะทำให้สายโซ่ทั้งหมดทำปฏิกิริยากันและเกิดการเชื่อมโยงกันด้วยพันธะ A-A ดังรูปที่ 2.14 ดังนั้นเมื่อโมเลกุลพอลิเมอร์เหล่านี้เกิดการโครงร่างตาข่ายจะทำให้ได้โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ การเกิดปฏิกิริยาโครงร่างตาข่ายแบบนี้เป็นแบบที่ง่ายที่สุด



รูปที่ 2.14 การเกิดโครงร่างตาข่ายของพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันหลายหมู่ [6]

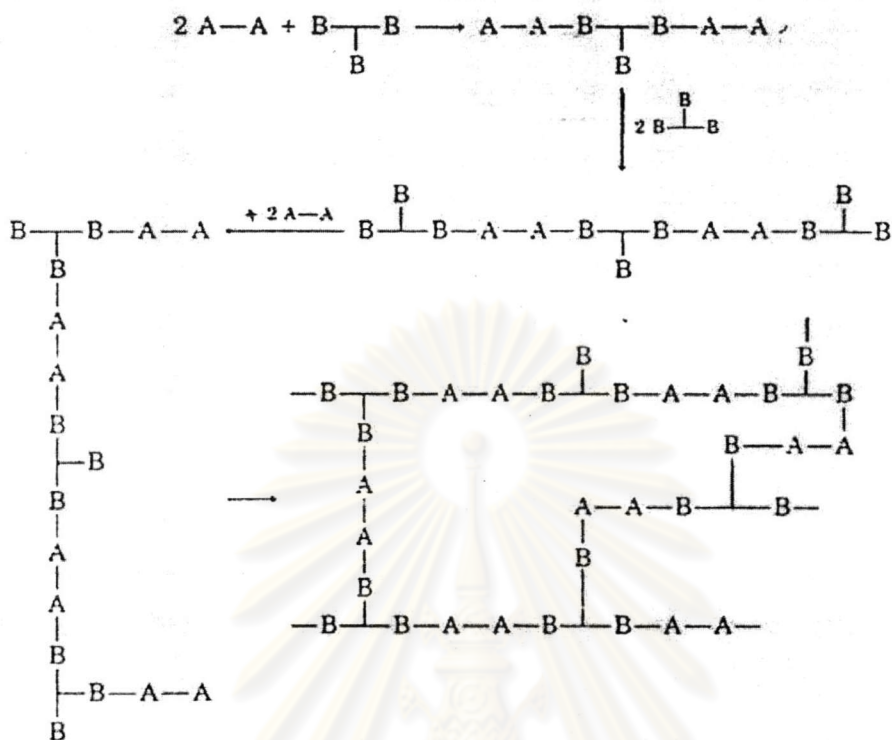
- การเกิดโครงร่างตาข่ายด้วยการใช้สารทำให้เกิดการเชื่อมโยง (Crosslinking agent) การเกิดปฏิกิริยาโครงร่างตาข่าย เกิดขึ้นเนื่องจากโมเลกุลพอลิเมอร์ทำปฏิกิริยาด้วยตัวเอง แต่ปฏิกิริยาแบบง่าย ๆ นี้ไม่สามารถทำให้เกิดโครงสร้างเป็นแบบโครงร่างสามมิติได้ ดังนั้นจึงมีการใช้สารทำให้เกิดการเชื่อมโยง ซึ่งสมบัติของสารช่วยในการเกิดปฏิกิริยา คือ เป็นโมเลกุลที่มีหมู่ที่สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนสายโซ่พอลิเมอร์ได้อย่างน้อย 2 หมู่ขึ้นไป สารที่ทำให้เกิดการเชื่อมโยงอาจเป็นโมเลกุลที่เชื่อมระหว่างพอลิเมอร์ 2 โมเลกุล (รูป 2.15a) หรือโมเลกุลที่กระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาโครงร่างตาข่าย (รูป 2.15b) หรือเป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยาโครงร่างตาข่าย

(รูป 2.15c) หรือเป็นสารที่เข้าไปดึงโมเลกุลของพอลิเมอร์เพื่อให้เกิดตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเชื่อมโยง (รูป 2.15d)



รูปที่ 2.15 การเกิดโครงร่างตาข่ายของพอลิเมอร์เมื่อมีการใช้สารช่วยในการเกิดปฏิกิริยา [6] (a) Bridging agent. (b) Cross-linking initiator. (c) Catalytic crosslinking agent. (d) Active site generator

- การเกิดโครงร่างตาข่ายในระหว่างการพอลิเมอไรเซชันด้วยการใช้มอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเฉลี่ยมากกว่า 2 หมู่ (Polyfunctional monomers) แทนการใช้มอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ (Difunctional monomers) ปฏิกิริยานี้มักจะเกิดในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่กับมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน 3 หมู่ (Trifunctional monomers) เช่นปฏิกิริยาของ Diol กับ Triisocyanate ดังแสดงในรูปที่ 2.16 ในช่วงแรกของปฏิกิริยานั้นพอลิเมอร์ยังมีมวลโมเลกุลต่ำซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันหลายหมู่และเกิดกึ่งก้านมาก แต่ยังไม่เกิดพันธะเชื่อมโยง แต่ในช่วงหลังปฏิกิริยาถึงจุดหนึ่ง โมเลกุลจะเกิดพันธะเชื่อมโยงได้พอลิเมอร์ที่มีโครงร่างตาข่าย ซึ่งทำให้ความหนืดของสารเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว สารที่มีความหนืดมากนี้เรียกว่าเจล (Gel)



รูปที่ 2.16 การเกิดโครงร่างตาข่ายขณะเกิดพอลิเมอร์เชนด้วยการใช้มอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันหลายหมู่ [6]

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สถานการณ์งานวิจัยและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงในประเทศไทย ได้แก่ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ทำการวิจัยเซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอนเนตหลอม (MCFC) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEMFC) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ทำการวิจัยเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ทำการวิจัยเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (SOFC) นอกจากนี้การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทยได้เคยติดตั้งโรงไฟฟ้าสาธิตเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกของบริษัท Fuji Electric ขนาดกำลังการผลิต 50 กิโลวัตต์ โดยใช้แก๊สธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิง

Zaidi S. M. J. และคณะ (2000) [26] ศึกษาสมบัติด้านการนำโปรตอนของเยื่อแผ่นประเภทพอลิออกซาไดอะโซล (POD) ทั้งที่ผ่านและไม่ผ่านการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เยื่อแผ่นดังกล่าวเตรียมโดยวิธีการเปลี่ยนเฟส (Phase inversion) เยื่อแผ่นที่เตรียมได้นั้นจะมีรูพรุนขนาดใหญ่ รูปร่างเป็นทรงกระบอกตั้งฉากกับผิวหน้า มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 ไมโครเมตรหรือมากกว่าขึ้นอยู่กับขั้นตอนในการสังเคราะห์ (Synthesis procedure) โครงสร้างเช่นนี้จะมีผลต่อความสามารถในการแยก (Separative ability) ของเยื่อแผ่น นอกจากนี้เยื่อแผ่นยังค่อนข้างไม่เสถียรและเปราะ ทำให้ไม่เหมาะสมต่อการนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง การอัดแข็งจะช่วยลดความพรุนและช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางกายภาพ (Physical stable) ทำให้แข็งแรงและยืดหยุ่นขึ้นด้วย การอัดเยื่อแผ่นที่ความดัน 3.4 ตันต่อตารางเซนติเมตร จะช่วยลดความพรุน ในขณะที่การอัดที่ความดัน 5.7 ตันต่อตารางเซนติเมตร จะทำให้เยื่อแผ่นปราศจากรูพรุนขนาดใหญ่ และความหนาของเยื่อแผ่นจะลดลง 3-10 เท่า ค่าการนำโปรตอนของเยื่อแผ่น POD ที่ไม่ผ่านการกระตุ้น ขณะมีความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์ มีค่าต่ำคือประมาณ 10^{-7} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร และเกือบจะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิในช่วงที่ทำการทดลองคือช่วง 25-90 องศาเซลเซียส การนำโปรตอนเกิดขึ้นคล้ายกลไกการนำโปรตอนเชิงของเหลว (Liquid-like mechanism) และเป็นผลเนื่องจากน้ำเพียงอย่างเดียว ค่าการนำโปรตอนของเยื่อแผ่นที่ภาวะแห้ง (Dry stage) จะมีค่าน้อยกว่า 10-100 เท่าของค่าการนำโปรตอนของเยื่อแผ่นที่ความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์ เยื่อแผ่นก่อนและหลังการอัดจะมีค่าการนำโปรตอนต่างกันเพียงเล็กน้อย สำหรับเยื่อแผ่น POD ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก เยื่อแผ่นที่ไม่ผ่านการอัดจะมีค่าการนำโปรตอนสูงกว่า เนื่องจากเยื่อแผ่นที่ไม่ได้ผ่านการอัดจะมีสัดส่วนช่องว่างมากกว่าทำให้มีกรดบรรจุอยู่ในรูพรุนของเยื่อแผ่นมากกว่า ทำให้เกิดเส้นทางการนำโปรตอน (Conduction pathway) ได้มากกว่านั่นเอง จากการเขียนกราฟแบบอาร์เรเนียส (Arrhenius plots) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเยื่อแผ่นที่ผ่านการกระตุ้น กราฟเกือบจะเป็นเส้นตรงในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาและมีพลังงานกระตุ้นของกลไกการเคลื่อนที่ (Transfer mechanism) ต่ำ แต่เยื่อแผ่นที่มีกรดที่เป็นของเหลวบรรจุอยู่นั้นอาจจะไม่มีความเสถียรเพียงพอที่จะยังคงมีค่าการนำโปรตอนสูงในช่วงเวลานานหรือที่อุณหภูมิที่สูงกว่าที่ศึกษานี้ อย่างไรก็ตามจากการทดลองพบว่าเยื่อแผ่น POD ที่ผ่านการกระตุ้นจะยังคงมีค่าการนำโปรตอนสูงที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสและค่าการนำโปรตอนจะลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้นหลังจากที่เก็บไว้ 1 เดือนในเซลล์ในแนวตั้งตรง ในกรณีผลของความเข้มข้นของพอลิเมอร์ในสารละลายก่อนนำไปขึ้นรูปต่อความพรุนของเยื่อแผ่น พบว่าถ้าความเข้มข้นของพอลิเมอร์ในสารละลายน้อยกว่าเยื่อแผ่นจะมีรูพรุนขนาดใหญ่กว่า สำหรับการแพร่ผ่านของสารในเยื่อแผ่น POD นั้น เมธานอลจะสามารถแพร่ผ่านได้น้อย ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนเพื่อใช้ใน

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมธานอลได้ แต่อย่างไรก็ตามจำเป็นที่จะต้องทำการทดสอบเยื่อแผ่นชนิดนี้ใน
ภาวะการปฏิบัติงานจริงในเซลล์เชื้อเพลิงอีกครั้ง

Bever D. และคณะ (1996) [27] ศึกษาผลของการเคลือบ (Coating) พอลิเตตระฟลูออโรเอทีลีน (PTFE) บนคาร์บอนเปเปอร์ต่อสมบัติต่าง ๆ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอน คาร์บอนที่นำมาศึกษาคือ Sigrü PE 704 อุณหภูมิที่ใช้ในการ Sintering คือ 360-420 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่ทำให้ PTFE ระเหยได้เพียงเล็กน้อยคือประมาณ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส จากการศึกษาถึงผลของอุณหภูมิในการ Sintering สำหรับเปอร์เซ็นต์ PTFE ในช่วง 0-200 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อค่าเปอร์เซ็นต์ PTFE หลังการ Sintering พบว่าไม่มีแนวโน้มที่สามารถสรุปได้ เนื่องจากน้ำหนักส่วนที่หายไปนั้นจะรวมถึงปริมาณน้ำที่ระเหยออกไปด้วยซึ่งเป็นส่วนที่ไม่สามารถวัดได้ การศึกษาถึงความดันลด (Pressure drop) ของการป้อนแก๊สผ่านแผ่นคาร์บอนเปเปอร์นั้น พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการ Sintering ความดันลดจะมีค่าลดลง เนื่องจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะมีผลทำให้ PTFE ระหว่างเส้นใย (Fibres) ถูกกำจัดออกไปมากขึ้น ทำให้แก๊สสามารถไหลผ่านได้ดีขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าที่เปอร์เซ็นต์ PTFE สูงขึ้นความแตกต่างระหว่างความดันลดก่อนและหลังการทำ Sintering จะมีค่ามากขึ้น ในกรณีของค่าความนำไฟฟ้าพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำ Sintering จะทำให้ค่าความนำไฟฟ้าลดลง น่าจะเกิดเนื่องจาก PTFE เกิดการเคลือบได้ดีขึ้น ทำให้มีสมบัติเป็นฉนวนมากขึ้น แต่ในความเป็นจริงแล้วคาร์บอนเปเปอร์ที่ไม่ผ่านการ Sintering ควรมีความนำไฟฟ้าต่ำกว่าคาร์บอนเปเปอร์ที่ผ่านการทำ Sintering ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากข้อจำกัดของเครื่องมือ เนื่องจากเป็นการวัดความต้านทานที่มีช่วงต่ำ ส่วนผลของเปอร์เซ็นต์ PTFE ต่อค่าความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobicity) พบว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์ PTFE มีค่าเพิ่มขึ้นจะมีผลให้ค่าความไม่ชอบน้ำมีค่ามากขึ้น

Oetjen H. F. และคณะ (1996) [28] ทดลองใช้ Pt, Pt_{0.7}Ru_{0.3} และ Pt_{0.5}Ru_{0.5} เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แอโนด และใช้ Pt เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคโทด โดยทดลองที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ใช้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์และแก๊สไฮโดรเจนที่มีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เจือปนอยู่ 25 – 250 ppm ได้เปรียบเทียบความทนทานต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ระหว่างแอโนดที่ใช้สารประกอบ PtRu กับโลหะ Pt พบว่าแอโนดที่ใช้ Pt_{0.5}Ru_{0.5} ทำงานได้ดีที่สุดในภาวะที่แก๊สไฮโดรเจนมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เจือปนอยู่ โดยมีความหนาแน่นกำลัง (Power density) สูงที่สุดโดยสูงเป็น 4 เท่าของแอโนดที่ใช้โลหะ Pt เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และให้ความหนาแน่นกระแส (Current density)

เท่ากับ 0.4 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร แต่จะให้ผลเกือบจะไม่แตกต่างกันเมื่อใช้ แก๊สไฮโดรเจนที่เจือปนด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 100 ppm กับเมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์

Byun H. S. และคณะ (1994) [29] ศึกษาการซัลโฟเนชัน (Sulfonation) เยื่อแผ่นพอลิไธรีนชนิดไม่สมมาตรที่ถูกทำให้เกิดโครงร่างตาข่ายโดยใช้ไดไวนิลเบนซีน (Divinyl benzene) เป็นสารเชื่อมขวาง พบว่าการเพิ่มเวลาในการซัลโฟเนชัน จะมีผลทำให้ค่าการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange capacity) มีค่าสูงขึ้น เนื่องจากเมื่อเพิ่มเวลามากขึ้นจะทำให้มีกลุ่มซัลโฟเนต (Sulfonate group) มากขึ้นนั่นเอง การเพิ่มความหนาแน่นของโครงร่างตาข่าย (Crosslinking degree) มีผลทำให้สัดส่วนการบวม (Swelling ratio) มีค่าลดลง เนื่องจากทำให้โครงร่างตาข่าย (Network) มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามถ้าเยื่อแผ่นผ่านการซัลโฟเนชันแล้วจะให้ผลในทางตรงกันข้าม กล่าวคือการเพิ่มความหนาแน่นของโครงร่างตาข่าย จะมีผลทำให้ค่าสัดส่วนการบวมมีค่าเพิ่มขึ้น อาจเกิดเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลที่เป็นตัวเชื่อม (Bridging molecules) กับกรดซัลฟูริก ซึ่งมีผลทำให้โครงร่างตาข่ายลดลง ทั้งนี้อาจมีผลเนื่องมาจากหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ของส่วนที่ไม่เกิดโครงร่างตาข่ายร่วมด้วยและอาจเกิดเนื่องจากการเกิดวงแหวนภายในโครงสร้างโมเลกุลอีกด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มเวลาในการเกิดซัลโฟเนชันหรือการเพิ่มความหนาแน่นของโครงร่างตาข่าย จะมีผลทำให้มุมสัมผัสกับน้ำ (Contact angle) มีค่าลดลง มีผลทำให้ค่าความชอบน้ำมีค่ามากขึ้น

Sabnis S. และ Block L. (1997) [30] ศึกษาการวิเคราะห์ค่าการกำจัดหมู่แอสติล (Degree of *N*-deacetylation, DD) ของโคโตแซน โดยใช้วิธี Infrared spectroscopy techniques เนื่องจากการวิเคราะห์ในหลายๆ เทคนิค จะต้องละลายพอลิเมอร์ในตัวทำละลายที่เหมาะสมและใช้ได้ดีกับโคโตแซนที่มีค่า DD ประมาณร้อยละ 70 หรือมากกว่าเท่านั้น แต่การวิเคราะห์ด้วยวิธีดังกล่าวไม่ต้องละลายโคโตแซนในตัวทำละลาย แต่จะวัดค่า Absorbance ที่ 1655 และ 3450 ซม.⁻¹ เท่านั้น ซึ่งค่า DD จะสามารถคำนวณได้จากสมการที่ได้จากกราฟสอบเทียบ (Calibration curve) โดยใช้ค่า Absorbance ratio $[A_{1655}/A_{3450}]$ ดังสมการที่ 2.15

$$DD = 97.67 - \left[26.486 \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \right] \quad \text{-----2.15}$$

ซึ่งสมการนี้มีค่า $r^2 = 0.976$ (n=12)

Fichaux L. และคณะ (1998) [31] ศึกษาสมบัติการแพร่ผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สออกซิเจน และน้ำของเยื่อแผ่นไคโตแซนที่มีค่าร้อยละของหมู่แอสเตติล (Acetylation degree) ในช่วง 2-50 เพื่อนำมาประยุกต์ใช้กับการบรรจุอาหาร พบว่าไคโตแซนที่ร้อยละของหมู่แอสเตติล เท่ากับ 27 และ 50 จะมีค่าร้อยละการดูดซับน้ำใกล้เคียงกันคือประมาณ 20 ที่ความดันสัมพัทธ์เท่ากับ 0.7 และมีค่าลดลงเล็กน้อยสำหรับไคโตแซนที่มีร้อยละของหมู่แอสเตติล เท่ากับ 20 คือมีค่าประมาณ 16 ซึ่งค่าร้อยละการดูดซับน้ำที่ได้นี้จะสัมพันธ์กับโมลของน้ำที่ดูดซึมโดยหน่วยมอนอเมอร์ (Monomer unit) ส่วนสมบัติการให้น้ำแพร่ผ่านของเยื่อแผ่นไคโตแซน การแพร่ผ่านของไอน้ำจะมีค่าต่ำเมื่อ P/P_0 น้อยกว่า 0.4 แต่ค่าการแพร่ผ่านของไอน้ำจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อ P/P_0 มีค่าระหว่าง 0.4-0.7 ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion coefficients, D) จะมีค่าเพิ่มขึ้นและเมื่อ P/P_0 มีค่าระหว่าง 0.7-1 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และค่าการละลาย (Solubility) จะมีค่าเพิ่มขึ้น แต่เมื่อ P/P_0 มีค่าเท่ากับ 1 สมบัติการด้านการแพร่ผ่านของไอน้ำจะมีค่าลดลง ส่วนสมบัติด้านการแพร่ผ่านของแก๊ส เยื่อแผ่นไคโตแซนสามารถด้านการแพร่ผ่านของแก๊สได้ดีในภาวะที่ไม่มีน้ำ ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ผ่าน (Permeability coefficients, P_e) น้อยกว่า 0.7 barrer และมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ต่ำ ดังจะเห็นได้จากไคโตแซนที่มีร้อยละของหมู่แอสเตติล เท่ากับ 27 จะมีค่า $P_{e_{CO_2}}$ เท่ากับ 0.03 barrer $P_{e_{O_2}}$ เท่ากับ 0.02 barrer D_{CO_2} เท่ากับ 1.5×10^{-11} ตารางเซนติเมตรต่อวินาที และ D_{O_2} เท่ากับ 1.7×10^{-11} ตารางเซนติเมตรต่อวินาที แต่ถ้าให้นำเยื่อแผ่นไคโตแซนไปทำให้เกิดสมดุลในน้ำโดยมีค่าความดันสัมพัทธ์เท่ากับ 1 จะทำให้ค่า P_e เพิ่มขึ้นอย่างมาก กล่าวคือ $P_{e_{CO_2}}$ เท่ากับ 3.1 barrer $P_{e_{O_2}}$ เท่ากับ 0.4 barrer จะเห็นได้ว่าเมื่อนำเยื่อแผ่นไปทำให้เกิดสมดุลในน้ำจะส่งผลต่อค่า $P_{e_{CO_2}}$ มากกว่าค่า $P_{e_{O_2}}$ ซึ่งจะไปมีผลต่อค่า CO_2/O_2 selectivity กล่าวคือ $P_{e_{CO_2}}/P_{e_{O_2}}$ จะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1.5 เป็น 8 จากผลการทดลองดังกล่าวเยื่อแผ่นไคโตแซนสามารถนำมาใช้บรรจุอาหารในภาวะที่มีความชื้นสัมพัทธ์ต่ำได้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย