

เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนประเภทพอลิเอเล็กโทรไลต์



นางสาวนันทวัน สุวรรณ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-172-888-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

POLYELECTROLYTE BASED PROTON EXCHANGE MEMBRANE

Miss Nantawan Suwan



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2002

ISBN 974-172-888-3

หัวข้อวิทยานิพนธ์

เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนประเภทพอลิอิเล็กโทรไลต์

โดย

นางสาวนันท์วัน สุวรรณ

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษา

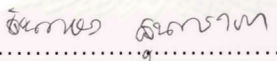
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชันทอง สุนทรภา


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร. วันชัย โพธิ์พิจิตร)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิจิตตานต์)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชันทอง สุนทรภา)


..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. อภิชัย เทอดเทียนวงศ์)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พฤษาทร)

นันทวัน สุวรรณ : เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนประเภทพอลิอิเล็กโทรไลต์.
(POLYELECTROLYTE BASED PROTON EXCHANGE MEMBRANE) อ. ที่ปรึกษา :
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชันทอง สุนทรภาภา, 102 หน้า. ISBN 974-172-888-3.

ในการศึกษาครั้งนี้ เยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนเตรียมขึ้นประกอบด้วย เยื่อแผ่นไคโตแซนที่ไม่ถูกทำให้เกิดโครงร่างตาข่าย เยื่อแผ่นไคโตแซนที่ถูกทำให้เกิดโครงร่างตาข่ายด้วยสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเยื่อแผ่นอัลจินต เยื่อแผ่นไคโตแซนที่ถูกทำให้เกิดโครงร่างตาข่ายด้วยสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะทนแรงดึงได้น้อยกว่าเยื่อแผ่นไคโตแซนที่ไม่ถูกทำให้เกิดโครงร่างตาข่าย การดูดซับน้ำและการเปลี่ยนแปลงความหนาของเยื่อแผ่นไคโตแซนจะมีค่าลดลง เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดที่ทำให้เกิดโครงร่างตาข่าย เยื่อแผ่นมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนเท่ากับ 0.94 ± 0.24 , 2.09 ± 0.43 , 2.36 ± 0.21 และ 2.94 ± 0.17 มิลลิโมลสมมูล/กรัม ตามลำดับ จากการวัดค่าการนำโปรตอนในช่วงอุณหภูมิ 40-80 °C พบว่าเยื่อแผ่นทุกชนิด มีค่าการนำโปรตอนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เยื่อแผ่นไคโตแซนที่ถูกทำให้เกิดโครงร่างตาข่ายด้วยสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักแล้ว กระตุ้นด้วยสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่าการนำโปรตอนสูงสุดที่อุณหภูมิ 80 °C และมีพลังงานกระตุ้นของกลไกการเคลื่อนที่เท่ากับ 13.8 กิโลจูลต่อโมล

จากการศึกษาครั้งนี้ เยื่อแผ่นที่มีศักยภาพที่จะนำมาพัฒนาเป็นเยื่อแผ่นสำหรับประยุกต์ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงคือ เยื่อแผ่นไคโตแซนที่ถูกทำให้เกิดโครงร่างตาข่ายด้วยสารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักแล้วกระตุ้นด้วยกรดซัลฟูริกเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่อย่างไรก็ตามควรทำการปรับปรุงค่าการนำโปรตอนให้มีค่าสูงขึ้น

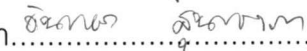
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....

สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....

ปีการศึกษา 2545

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

4372304023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: POLYMER ELECTROLYTE / CHITOSAN MEMBRANE / ION EXCHANGE CAPACITY /
CONDUCTIVITY

NANTAWAN SUWAN : POLYELECTROLYTE BASED PROTON EXCHANGE
MEMBRANE. THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR KHANTONG
SOONTARAPA, D. ENG, 102 pp. ISBN 974-172-888-3.

In this study, the uncrosslinked chitosan membrane, 1% crosslinked chitosan membrane, 2% crosslinked chitosan membrane and alginate membrane were prepared and studied as candidate membranes for proton exchange membrane fuel cell. The prepared membranes were characterized by tensile strength, water content, thickness change, ion exchange capacity and proton conductivity. The 1% and 2% crosslinked chitosan membrane represented the tensile strength less than the uncrosslinked chitosan membrane. Because of the increasing of crosslinking degree, the water content, membrane thickness change decreased with the increasing of H₂SO₄ concentration. The ion exchange capacity of uncrosslinked chitosan membrane, 1% crosslinked chitosan membrane, 2% crosslinked chitosan membrane and alginate membrane were 0.94 ± 0.24 , 2.09 ± 0.43 , 2.36 ± 0.21 and 2.94 ± 0.17 meq/g of membrane, respectively. The proton conductivity of membranes at 100% relative humidity under H₂ atmosphere was observed at 40-80 °C. It was found that the proton conductivity of membrane increased with the increasing of temperature and the sulfuric acid doped chitosan membrane represented the greatest proton conductivity at 80 °C. The energy of transfer mechanism of sulfuric acid doped chitosan membrane was 13.8 kJ/mol. The potential membrane for the application to proton exchange membrane fuel cell is 2% crosslinked chitosan membrane with 1 %w/w sulfuric acid doping. In addition, it must be improved for higher proton conductivity.

Department.....Chemical Technology....

Field of study...Chemical Technology....

Academic year 2002

Student's signature.....*Namtanom Suwan*.....

Advisor's signature.....*Khantong Soontarapa*.....

กิตติกรรมประกาศ

การศึกษาระดับมหาบัณฑิตและวิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี เพราะได้รับความช่วยเหลือจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชันทอง สุนทรภา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษา แนะนำ ตักเตือนและชี้แนะแนวทางต่างๆ ขอขอบคุณกรรมการสอบวิทยานิพนธ์และอาจารย์ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ให้คำแนะนำ

ขอขอบคุณโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี ทบวงมหาวิทยาลัยและบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สนับสนุนเงินทุนวิจัย

ท้ายที่สุดนี้ขอขอบคุณ คุณพ่อ คุณแม่ คุณลุง คุณป้า พี่ น้อง และเพื่อนๆ ที่เป็นกำลังใจ และให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่	
1. บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
แนวคิดและทฤษฎี.....	3
2.1 เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง.....	3
2.2 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	3
2.3 โพลีโพรพิลีน.....	4
2.4 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง.....	6
2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง.....	11
2.6 ไคติน.....	23
2.7 ไคโตแซน.....	23
2.8 สมบัติของไคตินและไคโตแซน.....	24
2.9 แหล่งของไคติน.....	29
2.10 การเกิดโครงร่างตาข่าย.....	31
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	33
3. วิธีดำเนินการวิจัย	
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	38
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	38

บทที่	หน้า
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	39
3.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	40
4. ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย	
4.1 ร้อยละการกำจัดหมู่แอเซติล.....	47
4.2 ความหนาของเยื่อแผ่น.....	47
4.3 ความสามารถทนต่อแรงดึง.....	48
4.4 ความสามารถในการยืดตัวสูงสุด.....	50
4.5 การดูดซับน้ำ.....	50
4.6 การเปลี่ยนแปลงความหนาของเยื่อแผ่น.....	52
4.7 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเยื่อแผ่น.....	52
4.8 การนำโปรตอนของเยื่อแผ่น.....	55
5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	59
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	60
รายการอ้างอิง.....	61
ภาคผนวก.....	65
ภาคผนวก ก.....	66
ภาคผนวก ข.....	98
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	102

สารบัญตาราง

ณ

บทที่	หน้า
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางเคมีและกายภาพของโคตินและโคโตแซน.....	25
ตารางที่ 2.2 ความสามารถในการละลายของโคโตแซนในสารละลายกรดชนิดต่าง ๆ ที่ ความเข้มข้นของกรดต่าง ๆ กัน.....	28
ตารางที่ 2.3 ปริมาณโคตินที่มีอยู่ในสิ่งมีชีวิตชนิดต่าง ๆ.....	30
ตารางที่ 4.1 ความหนาของเยื่อแผ่น.....	48
ตารางที่ 4.2 ความสามารถทนต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดตัวสูงสุดของเยื่อแผ่น	49
ตารางที่ 4.3 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาและร้อยละการดูดซับน้ำของเยื่อแผ่น...	51
ตารางที่ 4.4 ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเยื่อแผ่น.....	54
ตารางที่ 4.5 ค่าการนำโปรตอนของเยื่อแผ่น ณ อุณหภูมิต่าง ๆ.....	57



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญญภาพ

ญ

บทที่	หน้า
รูปที่ 2.1 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีของกิบส์.....	9
รูปที่ 2.2 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี.....	9
รูปที่ 2.3 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อประสิทธิภาพเชิงความร้อน.....	10
รูปที่ 2.4 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง.....	12
รูปที่ 2.5 การเตรียม Nafion [®] หรือ Perfluorosulfonic acid polymer ของบริษัท DuPont..	16
รูปที่ 2.6 การเปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลของเยื่อแผ่น Nafion [®] ที่ผลิตโดยบริษัท DuPont กับเยื่อแผ่นฟลูออโรซัลโฟเนตไอโอโนเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical	17
รูปที่ 2.7 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง.....	19
รูปที่ 2.8 รูปแบบเริ่มแรกของขั้วอิเล็กโทรดแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งกับรูปแบบใหม่ของขั้วอิเล็กโทรดซึ่งสามารถทำให้ปริมาณความต้องการของแพลตินัมมีค่าลดลง 10 เท่า.....	20
รูปที่ 2.9 การเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่ใส่และไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
รูปที่ 2.10 โครงสร้างทางเคมีของโคติน.....	23
รูปที่ 2.11 โครงสร้างทางเคมีของโคโตแซน.....	24
รูปที่ 2.12 ค่าความหนืดของโคตินที่ละลายใน Formic acid anhydrous ที่อุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน.....	27
รูปที่ 2.13 ผลของเวลาที่ใช้ในการกำจัดหมู่แอเซทิล (ในสารละลาย NaOH ร้อยละ 50 อุณหภูมิ 118 องศาเซลเซียส) ที่มีต่อความหนืดของสารละลายโคโตแซน.....	29
รูปที่ 2.14 การเกิดโครงร่างตาข่ายของพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันหลายหมู่.....	31
รูปที่ 2.15 การเกิดโครงร่างตาข่ายของพอลิเมอร์เมื่อมีการใช้สารช่วยในการเกิดปฏิกิริยา....	32
รูปที่ 2.16 การเกิดโครงร่างตาข่ายขณะเกิดพอลิเมอร์เซชันด้วยการใช้มอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันหลายหมู่.....	33
รูปที่ 3.1 แผนภาพวิธีการเตรียมเยื่อแผ่นโคโตแซน.....	40
รูปที่ 3.2 แผนภาพวิธีการเตรียมเยื่อแผ่นโคโตแซนที่ถูกทำให้เกิดโครงร่างตาข่าย โดยใช้กรดซัลฟุริกเป็นสารเชื่อมโยง.....	41
รูปที่ 3.3 แผนภาพวิธีการกระตุ้นเยื่อแผ่น.....	42
รูปที่ 3.4 แผนภาพวิธีการเตรียมเยื่อแผ่นอัลจินेट.....	42

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ฎ

บทที่	หน้า
รูปที่ 3.5	
ขึ้นตัวอย่างสำหรับการวัดความสามารถทนต่อแรงดึงและความสามารถในการ ยึดตัวสูงสุด.....	44
รูปที่ 3.6	
เครื่อง Universal Testing Machine LLOYD Instruments LR 5K.....	44
รูปที่ 4.1	
ความสามารถทนต่อแรงดึงและความสามารถในการยึดตัวสูงสุดของเยื่อแผ่น.....	49
รูปที่ 4.2	
ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาและร้อยละการดูดซับน้ำของเยื่อแผ่น.....	51
รูปที่ 4.3	
ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเยื่อแผ่น.....	54
รูปที่ 4.4	
โครงสร้างโมเลกุลของไคโตแซนที่ถูกทำให้เกิดโครงร่างตาข่ายด้วยกรดซัลฟูริก.....	55
รูปที่ 4.5	
ค่าการนำโปรตอนของเยื่อแผ่น ณ อุณหภูมิต่าง ๆ.....	57
รูปที่ 4.6	
การเขียนแบบอาร์เรียมียสของเยื่อแผ่น ณ อุณหภูมิต่าง ๆ.....	58



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย