

การเตรียมและลักษณะสมบัติของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-อะลูมินา



นางสาววิณณา ทรัพย์สภาพ

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต


สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN-ALUMINA COMPOSITE MEMBRANE



Miss Wannana Sapsapap

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

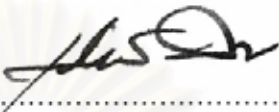
Chulalongkorn University

Academic Year 2006

Copyright of Chulalongkorn University

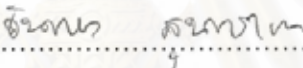
หัวข้อวิทยานิพนธ์ การเตรียมและลักษณะสมบัติของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-อะลูมินา
โดย นางสาววันฉณา ทรัพย์สภาพ
สาขาวิชา เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. ชันทอง สุนทรภา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต



..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. เปี่ยมศักดิ์ เมณะเสวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร. ชันทอง สุนทรภา)


..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ)


..... กรรมการ
(นายพิทยา ยิ่งพิชิต)

สถาบันวิจัยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วัฒนธรรม ทรัพย์สินภาพ : การเตรียมและลักษณะสมบัติของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-อะลูมินา. (PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN-ALUMINA COMPOSITE MEMBRANE) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ชันทอง สุนทรภา, 82 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้เตรียมเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนคอมโพสิตไคโตซาน-อะลูมินาเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง ไคโตซานที่ใช้มีมวลโมเลกุล ความหนืดบรูคฟิลด์ด้วยเข็มเบอร์หนึ่งของสารละลายไคโตซานร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และร้อยละการกำจัดหมู่แอสีทิลเท่ากับ 9.5×10^5 ดอลตัน, $2,716 \pm 8.3$ เซนติพอยส์ และร้อยละ 91.3 \pm 0.5 ตามลำดับ สารอะลูมินาที่ใช้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย ขนาดรูเฉลี่ย และพื้นที่ผิวเฉลี่ย เท่ากับ 1.1 ไมครอน, 47.3 อังสตรอม และ 22.8 ตารางเมตร/กรัม เมมเบรนที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ ได้แก่ เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา และเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาชนิดโพล การเชื่อมขวางเมมเบรนไคโตซานและการโพลใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกร้อยละ 4 และ 2 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ อะลูมินาที่เติมมีอัตราส่วนร้อยละ 1 ถึง 20 โดยน้ำหนักของไคโตซาน แล้วทำการทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของเมมเบรน ได้แก่ โครงสร้างทางเคมี ร้อยละการดูดซับน้ำ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา ความสามารถทนต่อแรงดึง ลักษณะสัญญาณวิทยา ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน และค่าการนำโปรตอน พบว่า ผลของการเติมอะลูมินาทำให้ค่าร้อยละการดูดซับน้ำ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน และค่าการนำโปรตอนเพิ่มขึ้น แต่ส่งผลให้ค่าความสามารถทนต่อแรงดึง และค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนลดลง โดยเมมเบรนที่มีศักยภาพที่สุด คือ เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของไคโตซาน ซึ่งค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน และค่าการนำโปรตอน ที่อุณหภูมิห้อง มีค่าเท่ากับ 562.3 ± 18.6 แบเรอร์ และ $1.0 \times 10^{-2} \pm 1.8 \times 10^{-3}$ ซีเมนส์/เซนติเมตร ตามลำดับ แต่เมื่อเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117 พบว่าค่าการนำโปรตอนยังคงต่ำกว่ามาก จึงทำการปรับปรุงด้วยการโพลด้วยสารละลาย กรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน และค่าการนำโปรตอน ที่อุณหภูมิห้อง เพิ่มขึ้น เท่ากับ 569.2 ± 54.2 แบเรอร์ และ $1.2 \times 10^{-2} \pm 1.3 \times 10^{-3}$ ซีเมนส์/เซนติเมตร ตามลำดับ

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....วัฒนธรรม ทรัพย์สินภาพ.....
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....สุนทรภา ชันทอง
ปีการศึกษา.....2549.....

4872456223 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: PROTON EXCHANGE MEMBRANE / CHITOSAN / ALUMINA

WANNANA SAPSAPAP : PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN-ALUMINA COMPOSITE MEMBRANE. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. KHANTONG SOONTARAPA, D. ENG, 82 pp.

This research prepared chitosan-alumina composite proton exchange membranes for using in fuel cell. The molecular weight, viscosity and degree of deacetylation of chitosan were 9.5×10^5 dalton, $2,716 \pm 8.3$ cP and $91.3 \pm 0.5\%$, respectively. Alumina having average particle size, average pore size and average surface area of $1.1 \mu\text{m}$, 47.3 angstrom and $22.8 \text{ m}^2/\text{g}$ was used. The studied membranes were crosslinked chitosan, crosslinked chitosan-alumina and doped crosslinked chitosan-alumina. The crosslinking and doping agent were 4% and 2% by weight of sulfuric acid, respectively. Alumina contents were varied in the range of 1-20% by weight. The membranes were characterized for chemical structure, %water uptake, %thickness change, tensile strength, morphology, hydrogen gas permeability, ion exchange capacity and proton conductivity. It was found that %water uptake, %thickness change, ion exchange capacity and proton conductivity increased with alumina content. However, tensile strength and hydrogen gas permeability were decreased. The most potential was crosslinked chitosan with 4% by weight of sulfuric acid and containing 10% alumina. Its characteristics on H_2 gas permeability and proton conductivity at room temperature were 562.3 ± 18.6 barrer and $1.0 \times 10^{-2} \pm 1.8 \times 10^{-3}$ S/cm, respectively. Its proton conductivity was still much lower than that of Nafion[®] 117. It could be improved by doping with 2% by weight sulfuric acid. Its H_2 gas permeability and proton conductivity at room temperature were 569.2 ± 54.2 barrer and $1.2 \times 10^{-2} \pm 1.3 \times 10^{-3}$ S/cm, respectively.

Department.....Chemical Technology.....Student's Signature.....*Wannana Sapsapap*
Field of study.....Chemical Technology.....Advisor's Signature.....*Khantong Soontarapa*
Academic.....2006.....

กิตติกรรมประกาศ

การจัดทำวิทยานิพนธ์นี้ จะสำเร็จลุล่วงมิได้ถ้าหากขาดความช่วยเหลือ ความร่วมมือ ตลอดจนคำแนะนำต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งแก่ผู้จัดทำจากบุคคลและองค์กรต่าง ๆ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ชันทอง สุนทรามา อาจารย์ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือในงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการ พัฒนาศึกษาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำกรวิจัย

ขอขอบพระคุณ เพื่อน ๆ พี่ ๆ น้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ และให้กำลังใจ ทำให้การทำงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ บิดา-มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนที่ดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

นอกจากนี้ยังมีบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลืออีกมากมาย ที่มีได้กล่าวถึง ณ ที่นี้ ทางผู้จัดทำ ขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ด้วย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	3
2.2 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง.....	4
2.3 เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	6
2.4 การพัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเชิงพาณิชย์.....	11
2.5 ไคตินและไคโตซาน.....	14
2.6 อะลูมินา.....	18
2.7 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	19
3. วิธีดำเนินงานวิจัย.....	21
3.1 สารเคมีที่ใช้.....	21
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	21
3.3 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์.....	22
3.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	22

4. ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย.....	31
4.1 สมบัติของโคโตซานและอะลูมินา.....	31
4.2 โครงสร้างทางเคมี.....	32
4.3 ร้อยละการดูดซับน้ำ.....	33
4.4 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา.....	34
4.5 ความสามารถทนต่อแรงดึง.....	36
4.6 ลักษณะสัณฐานวิทยา.....	37
4.7 อุณหภูมิการสลายตัว.....	38
4.8 ค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน.....	41
4.9 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน.....	42
4.10 ค่าการนำโปรตอน.....	43
5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	48
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	48
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	50
รายการอ้างอิง.....	51
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก ข้อมูลการทดลอง.....	56
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณ.....	76
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	81

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบที่สำคัญในเปลือกกุ้ง-ปู.....	15
ตารางที่ 3.1 วิธีวิเคราะห์สมบัติของเกล็ดไคโตซาน.....	23
ตารางที่ 4.1 สมบัติของไคโตซาน.....	31
ตารางที่ 4.2 สมบัติของอะลูมินา.....	32
ตารางที่ 4.3 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาที่ถูกโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก.....	42
ตารางที่ 4.4 การนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาที่ถูกโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก.....	47
ตารางที่ ก.1 สมบัติของไคโตซานที่เตรียมได้.....	56
ตารางที่ ก.2 ค่าร้อยละการดูดซับน้ำ.....	57
ตารางที่ ก.3 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา.....	60
ตารางที่ ก.4 ค่าความแข็งแรงเชิงกล.....	64
ตารางที่ ก.5 ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน.....	69
ตารางที่ ก.6 ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน.....	72
ตารางที่ ก.7 ค่าการนำโปรตอน.....	73

สารบัญภาพ

		หน้า
รูปที่ 2.1	หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	3
รูปที่ 2.2	หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	7
รูปที่ 2.3	โครงสร้างของพอลิเอทิลีนและพอลิเททระฟลูออโรเอทิลีน.....	9
รูปที่ 2.4	โครงสร้างของพอลิซัลฟอนेटฟลูออโรเอทิลีน.....	9
รูปที่ 2.5	โครงสร้างของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีการดูดซึมน้ำเอาไว้.....	10
รูปที่ 2.6	การเตรียม Nafion [®] หรือ Perfluorosulfonic acid polymer ของบริษัท DuPont..	12
รูปที่ 2.7	การเปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลของเมมเบรน Nafion [®] ที่ผลิตโดยบริษัท DuPont กับเมมเบรนฟลูออโรซัลฟอนेटไอโอโนเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical.....	13
รูปที่ 2.8	โครงสร้างทางเคมีของไคติน-ไคโตซาน.....	15
รูปที่ 3.1	แผนภาพการเตรียมเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง.....	25
รูปที่ 3.2	เครื่อง Universal testing LLOYD Instruments LR 5K.....	26
รูปที่ 3.3	ชุดทดสอบการซึมผ่านของแก๊ส.....	29
รูปที่ 3.4	การวัดค่าการนำโปรตอนด้วยวิธี Four probe.....	30
รูปที่ 4.1	FTIR spectra ของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา a) 0%alumina b) 5%alumina c) 10%alumina.....	33
รูปที่ 4.2	ร้อยละการดูดซึมน้ำของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา.....	34
รูปที่ 4.3	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา....	35
รูปที่ 4.4	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาและร้อยละการดูดซึมน้ำของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา.....	35
รูปที่ 4.5	ความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา.....	36
รูปที่ 4.6	ลักษณะสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก.....	37
รูปที่ 4.7	ลักษณะสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก.....	38
รูปที่ 4.8	ลักษณะสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก.....	38

รูปที่ 4.9	คุณสมบัติการสลายตัวของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง.....	39
รูปที่ 4.10	คุณสมบัติการสลายตัวของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก.....	40
รูปที่ 4.11	คุณสมบัติการสลายตัวของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก.....	40
รูปที่ 4.12	การซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนของ เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่คุณสมบัติต่าง ๆ กัน.....	41
รูปที่ 4.13	ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา.....	43
รูปที่ 4.14	การนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่คุณสมบัติต่าง ๆ กัน	44
รูปที่ 4.15	กราฟอาร์เรย์เนยสของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา และเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117.....	46

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน มนุษย์มีความต้องการใช้พลังงานอย่างต่อเนื่อง และเพิ่มมากขึ้นทุกวัน จนทรัพยากรต่าง ๆ ที่เป็นแหล่งพลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัด เช่น น้ำมันปิโตรเลียม ถ่านหิน และอื่น ๆ ลดน้อยลงอย่างเห็นได้ชัด ดังนั้นเราจึงต้องหาวิธีการใช้อย่างคุ้มค่าหรือหาพลังงานด้านอื่นขึ้นมาทดแทนสิ่งที่กำลังจะหมดไป และในขณะนี้พลังงานอีกทางเลือกหนึ่งที่กำลังเป็นที่สนใจอย่างมาก คือ พลังงานจากเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงให้กลายเป็นไฟฟ้ากระแสตรงได้โดยตรง อีกทั้งยังทำให้ได้ประสิทธิภาพสูงและสูญเสียพลังงานน้อยกว่า นอกจากนี้ยังเป็นอุปกรณ์ผลิตพลังงานที่สะอาดและไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นที่สนใจในงานวิจัยนี้ เนื่องจากมีความหนาแน่นพลังงานสูง (Energy density) เมื่อเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่ อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ไม่มีการกัดกร่อนและเซลล์เชื้อเพลิงนี้สามารถประกอบได้ง่าย เพราะมีโครงสร้างไม่ซับซ้อน [1] ในงานวิจัยนี้สนใจที่จะเตรียมเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงจากไคโตซาน เพราะไคโตซานสามารถปรับปรุงให้มีค่าการนำโปรตอนสูงขึ้นได้ง่าย เนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชันทั้งบวกและลบอยู่ในโครงสร้าง [2] และทำการปรับปรุงสมบัติด้วยการเติมอะลูมินา (Alumina) โดยหวังว่าจะช่วยเพิ่มค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากอะลูมินาเป็นโลหะออกไซด์ที่มีความสามารถในการดูดความชื้นได้ดี และกลไกการถ่ายโอนโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนนั้น อะตอมของไฮโดรเจนหรือโปรตอนต้องเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลน้ำเป็นไฮโดรเนียมไอออนเคลื่อนไประหว่างสายโซ่ของพอลิเมอร์ แต่เซลล์เชื้อเพลิงนี้ไม่สามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของน้ำได้ เนื่องจากน้ำจะระเหยออกไปทำให้สภาพการนำโปรตอนลดลง ดังนั้น หากเมมเบรนสามารถกักเก็บน้ำไว้ได้แม้แต่ที่อุณหภูมิสูง ก็จะสามารถใช้เซลล์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นได้

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เตรียมเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-อะลูมินา เพื่อนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน
2. ศึกษาลักษณะสมบัติของเมมเบรนที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. เตรียมเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นภาวะที่ดีที่สุดจากงานวิจัยก่อนนี้ [3]
2. เตรียมเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา 5 สูตร ด้วยอัตราส่วนโดยน้ำหนักของปริมาณไคโตซานต่ออะลูมินาต่างกัน ดังนี้ 100:1, 100:5, 100:10, 100:15 และ 100:20
3. เตรียมเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา และโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก
4. วิเคราะห์สมบัติของเมมเบรน ดังนี้
 - 4.1 สมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ร้อยละการดูดซับน้ำ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา ความสามารถทนต่อแรงดึง และลักษณะพื้นฐานวิทยา
 - 4.2 สมบัติทางเคมี ได้แก่ โครงสร้างทางเคมี
 - 4.3 สมบัติเชิงความร้อน ได้แก่ อุณหภูมิการสลายตัว
 - 4.4 สมบัติการนำไอออน ได้แก่ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน และค่าการนำโปรตอน ที่อุณหภูมิห้อง, 50, 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส
 - 4.5 สมบัติการแพร่ผ่านของแก๊ส ได้แก่ ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิห้อง, 50, 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส

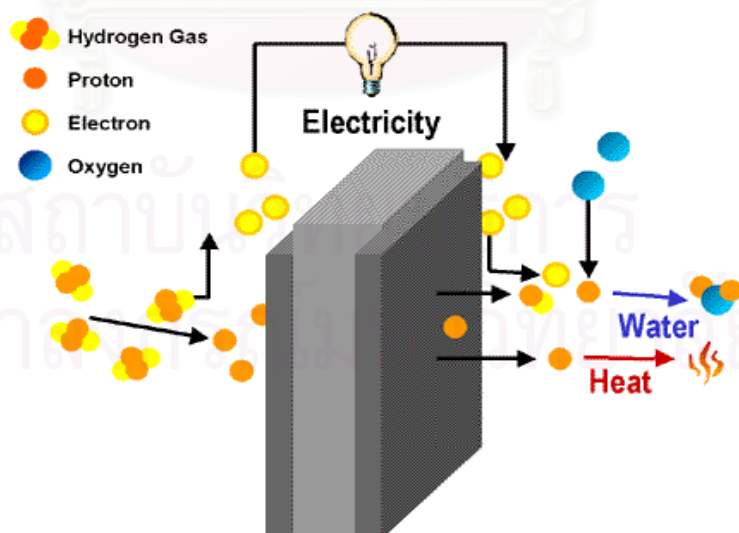
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดใหม่แทนเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟออนที่มีราคาสูง
2. เทคโนโลยีการเตรียมเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง

บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [4]

ส่วนประกอบที่สำคัญของเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ ขั้วลบหรือแคโทด ขั้วบวกหรือแอโนด สารละลายอิเล็กโทรไลต์ แก๊สออกซิเจนและไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นประกอบด้วย ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดจะเปลี่ยนแก๊สไฮโดรเจนเป็นโปรตอน (H^+) และอิเล็กตรอนอิสระจะถูกถ่ายเทไปยังขั้วแคโทด ในขณะที่ปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทดจะรวมแก๊สออกซิเจนและโปรตอนให้กลายเป็นน้ำ ซึ่งก่อให้เกิดการไหลของอิเล็กตรอนที่เป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้าดังรูปที่ 2.1 ดังนั้น เซลล์เชื้อเพลิงจึงสามารถให้กระแสไฟฟ้าโดยตรง และให้น้ำเป็นผลผลิตของระบบ จึงไม่มีการปลดปล่อยสารที่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม เซลล์เชื้อเพลิงจะมีขนาดคล้ายกับแบตเตอรี่ โดยที่ทั้งสองระบบนี้จะมีขั้วไฟฟ้าหรืออิเล็กโทรด 2 ขั้ว ซึ่งถูกกันแยกออกจากกันโดยสารอิเล็กโทรไลต์ และเมื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้นภายในเซลล์ก็จะสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าขึ้นได้ แต่เซลล์เชื้อเพลิงจะแตกต่างจากแบตเตอรี่ ในส่วนของเชื้อเพลิงซึ่งจะถูกป้อนเข้าภายในเซลล์จากแหล่งกำเนิดภายนอก



รูปที่ 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [5]

เซลล์เชื้อเพลิงมีลักษณะเฉพาะตัวที่น่าสนใจหลายประการ ดังตัวอย่างเช่น กระบวนการทางไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงไม่เป็นไปตามกฎของคาร์โนต์ (Carnot) ทำให้ไม่มีความจำเป็นที่ต้องเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น เพื่อที่จะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง นอกจากนี้แล้วที่อุณหภูมิต่ำการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงก็ไม่ส่งผลให้เกิด NO_x โดยทั่วไปแล้วถ้าใช้เชื้อเพลิงเป็นแก๊สไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ น้ำ แต่อาจจะมีคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นได้ ถ้าเชื้อเพลิงที่ใช้เป็นสารประเภทไฮโดรคาร์บอน นอกจากนี้เรื่องของประสิทธิภาพและปราศจากมลพิษแล้ว เซลล์เชื้อเพลิงยังไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางเสียง และสามารถออกแบบในลักษณะที่นำเซลล์แต่ละเซลล์มาต่อกันเป็นชุด ๆ เพื่อให้เซลล์เชื้อเพลิงผลิตพลังงานไฟฟ้าตามที่ต้องการได้อย่างมีประสิทธิภาพ อีกประเด็นหนึ่งที่ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงได้รับความสนใจในการพัฒนามาใช้งานจริงคือ เมื่อเปรียบเทียบเซลล์เชื้อเพลิงกับเครื่องยนต์ชนิดสันดาปภายในที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในรถยนต์ในปัจจุบัน เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแปลงวัตถุดิบให้เป็นพลังงานขับเคลื่อนเครื่องยนต์สูงถึงร้อยละ 60 ในขณะที่เครื่องยนต์ชนิดสันดาปภายในมีประสิทธิภาพเพียงร้อยละ 25 อย่างไรก็ตามการจะนำเซลล์เชื้อเพลิงมาเป็นแหล่งพลังงานในรถยนต์ได้นั้น ยังต้องมีการแก้ไขและพัฒนาอีกหลายจุดโดยเฉพาะความปลอดภัยของระบบการทำงานกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง และระบบการกักเก็บวัตถุดิบที่มีประสิทธิภาพ

2.2 ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง [4]

เซลล์เชื้อเพลิงสามารถจำแนกได้หลายแบบขึ้นกับชนิดของสารที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งแบ่งได้ 6 แบบ ได้แก่

2.2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell, AFC) สารอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้จะอยู่ในรูปสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เซลล์ประเภทนี้จะมีประสิทธิภาพสูงมาก เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาแคโทดได้รวดเร็วในแอลคาไลน์อิเล็กโทรไลต์ อย่างไรก็ตาม ข้อเสียที่เกิดขึ้นมักจะมาจากราคาของคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีผลต่ออิเล็กโทรไลต์ ทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายสูงในการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากเชื้อเพลิงและอากาศที่จะผ่านเข้าไปในเซลล์ เซลล์จึงมักใช้ในเครื่องมือทางทหารและเครื่องมือในอวกาศซึ่งไม่มีปัญหาด้านค่าใช้จ่าย แต่เน้นประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์ที่สูง

2.2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) จะใช้แผ่นเมมเบรนพอลิเมอร์ที่สามารถนำไอออนได้เป็นอิเล็กโทรไลต์ และการทำงานของเซลล์ชนิดนี้จะทำที่อุณหภูมิที่ต่ำอยู่ในสถานะของเหลว เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้

จะมีข้อดีในด้านการนำไปใช้ ไม่เกิดการกัดกร่อน ไม่เกิดปัญหาในการกำจัดสารอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากสารอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็ง และสามารถทำงานได้รวดเร็วแม้ที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ เซลล์ชนิดนี้ยังให้ความหนาแน่นของกำลัง (Power density) สูงที่สุดเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ จึงเหมาะที่จะนำไปใช้ในยานพาหนะ อย่างไรก็ตาม เซลล์อาจมีราคาสูงเนื่องจากการใช้แพลทินัมที่มีราคาสูงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์

2.2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC) อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงนี้คือ กรดฟอสฟอริก ซึ่งการทำงานของเซลล์ประเภทนี้จะให้ประสิทธิภาพที่สูงที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังสามารถใช้กับแก๊สไฮโดรเจนที่ไม่บริสุทธิ์เป็นเชื้อเพลิงในเซลล์ได้ แต่เซลล์ประเภทนี้ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่มีราคาสูง และยังให้กระแสและความหนาแน่นของกำลัง (Power density) ที่ต่ำ จึงเป็นข้อจำกัดด้านการนำเซลล์ประเภทนี้ไปใช้ เซลล์เชื้อเพลิงนี้จึงมักใช้ในเครื่องใช้ไฟฟ้าบางประเภทและในอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับการขนส่งบางชนิด

2.2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นส่วนผสมของเกลือคาร์บอเนตที่หลอมเหลวของโซเดียม และโพแทสเซียมคาร์บอเนตในเมทริกซ์เซรามิกสลิเทียมอะลูมินเนต เซลล์เชื้อเพลิงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาถูก มีประสิทธิภาพที่สูง แต่ปฏิกิริยาภายในเซลล์จะเกิดเร็วขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้ส่วนประกอบของเซลล์เสียหายได้ นอกจากนี้ยังมีผลจากการกัดกร่อนของอิเล็กโทรไลต์ด้วย

2.2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) เซลล์ชนิดนี้จะมีส่วนคล้ายกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว คือการทำงานของเซลล์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง (ประมาณ 600-1000 องศาเซลเซียส) ตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาไม่แพง ขณะที่ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นที่อุณหภูมิสูง เซลล์ชนิดนี้จะใช้เซรามิกที่เป็นเซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium oxide) ที่เติมยิตเรียม (Yttrium) จำนวนเล็กน้อยเป็นอิเล็กโทรไลต์ แต่สำหรับเซลล์ชนิดนี้จะไม่มีความเสียหายจากการกัดกร่อนของอิเล็กโทรไลต์เหมือนกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอเนตหลอมเหลว แต่ก็ไม่สามารถหลีกเลี่ยงความเสียหายที่เกิดขึ้นกับส่วนประกอบของเซลล์เนื่องจากอุณหภูมิที่เกิดภายในเซลล์สูง เซลล์ชนิดนี้คาดหวังไว้ว่าจะสามารถนำไปใช้เป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้าในโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้าในศตวรรษที่ 21

2.2.6 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ

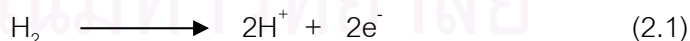
1. เซลล์เชื้อเพลิงแบบที่ใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดใหม่ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดคล้ายกับปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน แต่ต่างกันที่ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด

โมเลกุลเมทานอลจะแตกออก เมื่อสารละลายผสมระหว่างน้ำกับเมทานอลถูกส่งผ่านไปยังขั้วแอโนด จากนั้นอะตอมของคาร์บอนจะรวมตัวกับออกซิเจนอะตอมที่มาจากเมทานอลกับน้ำเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนจะถูกออกซิไดซ์ที่ขั้วแอโนดและโปรตอนจะวิ่งผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแคโทดทำให้เกิดน้ำขึ้นที่ขั้วแคโทดและเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ที่ขั้วแอโนด

2. เซลล์เชื้อเพลิงแบบรีเจนเนอเรทีฟ (Regenerative Fuel Cell) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดใหม่อีกชนิดหนึ่ง สิ่งที่น่าสนใจของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือการเกิดวัฏจักรปิด (Closed loop) ในขั้นตอนการกำเนิดกำลังงาน (Power generation) กล่าวคือ น้ำจะถูกทำให้แตกตัวเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจนด้วย Solar powered electrolyser จากนั้นทั้งไฮโดรเจนและออกซิเจนจะถูกปล่อยเข้าไปที่ตัวเซลล์เกิดปฏิกิริยาได้น้ำ ความร้อน และกระแสไฟฟ้าขึ้นมา น้ำที่ได้ก็จะถูกส่งย้อนกลับไปที่ Solar powered electrolyser อีก เพื่อให้แตกตัวเกิดกระบวนการเหมือนที่กล่าวมาข้างต้น ปัจจุบันเซลล์ชนิดนี้นาซา (NASA) และกลุ่มวิจัยอื่น ๆ ทั่วโลกสนใจศึกษาอยู่

2.3 เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

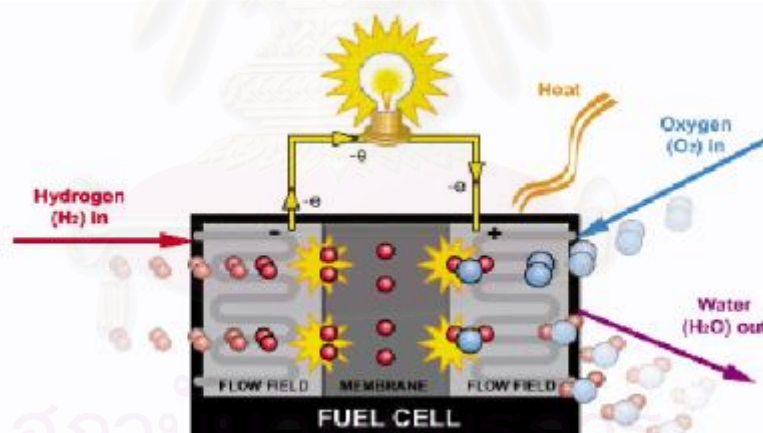
เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดที่มีความพรุน 2 ขั้ว (แอโนดและแคโทด) จุ่มหรือสัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ซึ่งอาจอยู่ในรูปของแข็ง เชื้อเพลิงซึ่งได้แก่ แก๊สธรรมชาติหรือแก๊สไฮโดรเจนถูกป้อนเข้าไปที่ขั้วแอโนด (anode) ในขณะที่ตัวออกซิแดนต์ (oxidant) ถูกป้อนเข้าไปที่ขั้วแคโทด (cathode) แก๊สไฮโดรเจนจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) โดยจะมีการให้หรือปล่อยอิเล็กตรอนที่ขั้วแอโนด ดังแสดงในสมการที่ (2.1) ในขณะที่ปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ของแก๊สออกซิเจนซึ่งเกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดจะเป็นตัวรับอิเล็กตรอน ดังแสดงในสมการที่ (2.2)



จากปฏิกิริยาทั้งสองข้างต้น จะก่อให้เกิดไฟฟ้ากระแสตรง (Direct – current หรือ DC) โดยที่ขั้วอิเล็กโทรดทำหน้าที่เสมือนเป็นแหล่งปฏิกิริยา (Reaction site) เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าเคมีของเชื้อเพลิงและตัวออกซิไดส์ขึ้น ขั้วแอโนดและแคโทดที่ใช้ในระบบเซลล์เชื้อเพลิงต้องมีสมบัติยอมให้แก๊สซึมผ่าน (Permeable) และจะต้องนำกระแสไฟฟ้าได้ดี ในทาง

ตรงกันข้าม อิเล็กโทรไลต์จะต้องไม่ยอมให้แก๊สซึมผ่าน แต่สามารถถ่ายเทโปรตอนได้ดี ในกรณีที่ ต้องการให้ความต่างศักย์มีค่าสูงขึ้น สามารถทำได้โดยการต่อเซลล์เชื้อเพลิงหลาย ๆ เซลล์เข้าด้วยกันในลักษณะอนุกรม

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนประกอบด้วย แผ่นพอลิเมอร์ของแข็งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ คือ เป็นตัวกลางแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยจะถูกประกบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วที่มีความพรุนและมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแพลทินัมเกาะอยู่ น้ำที่เกิดจากกระบวนการไฟฟ้าเคมีจะถูกกำจัดออกจากเซลล์ทางด้านแคโทด ส่วนความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกดึงออกโดยระบบหล่อเย็น ประสิทธิภาพของเมมเบรนจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการส่งถ่ายไอออนของไฮโดรเจน ดังนั้นแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ใช้ต้องทำให้มีความชื้น เพราะกลไกการนำไอออนของเมมเบรนเนฟลอน (Nafion) ซึ่งเป็นเมมเบรนเชิงพอลิเมอร์ชนิดเดียวในขณะนี้จะเกิดขึ้นไม่ได้ หากเมมเบรนไม่มีน้ำ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนไม่สามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ เพราะจะมีความเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แพลทินัม หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนแสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน [6]

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์เป็นองค์ประกอบที่สำคัญและมีลักษณะพิเศษเฉพาะ ดังนั้นจึงขอกล่าวถึงในรายละเอียดที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

2.3.1 ขั้วไฟฟ้าชนิดที่ยอมให้แก๊สซึมผ่าน (Gas diffusion electrodes)

ในเซลล์เชื้อเพลิงรุ่นแรก ๆ เป็นการเคลือบสารแขวนลอยของแพลทินัมแบบที่ไม่มีตัวรองรับบนกระดาษคาร์บอน (Carbon paper) ซึ่งมีการเคลือบด้วยสารละลายอิมัลชันของเทฟลอน (Teflon emulsion) เพื่อให้กระดาษคาร์บอนไม่ดูดซับน้ำ ต่อมาภายหลังได้ทำการผลิต

ขั้วไฟฟ้าโดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยามายึดติดบนเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนโดยตรงซึ่งทำได้ 2 แบบคือ

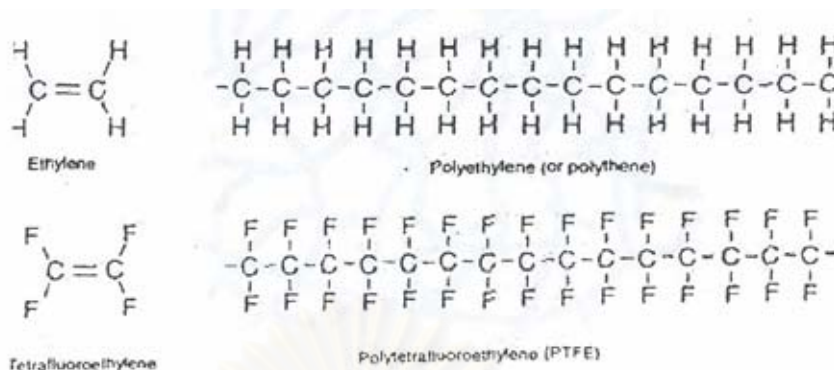
1. การอัดแพลทินัมดำ (Black platinum) ด้วยความร้อน (Hot processing) ให้ติดโดยตรงบนแผ่นเมมเบรน โดยค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการอัดมีค่าอยู่ระหว่างอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature) และอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัว (Degradation temperature) ของแผ่นเมมเบรน

2. การทำขั้วไฟฟ้าแบบชั้นฟิล์มบาง โดยนำแพลทินัมมาเกาะบนตัวรองรับก่อน จากนั้นนำมาเกาะบนเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน สามารถทำได้ 2 วิธี วิธีแรกคือ วิธีการการฝังโดยตรง (Direct impregnation method) ส่วนวิธีที่สองคือ การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange method) วิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบนี้จะให้สมรรถนะการทำงานที่ดีกว่าวิธีแรก เนื่องจากใช้แพลทินัมในปริมาณที่น้อยกว่าถึง 10 เท่า แต่ให้ค่าความหนาแน่นกระแสที่มากกว่าถึง 3 เท่า วิธีการนี้เป็นวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าที่มีการกระจายตัวของแพลทินัมสูง จึงเป็นการลดปริมาณการใช้แพลทินัม

2.3.2 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

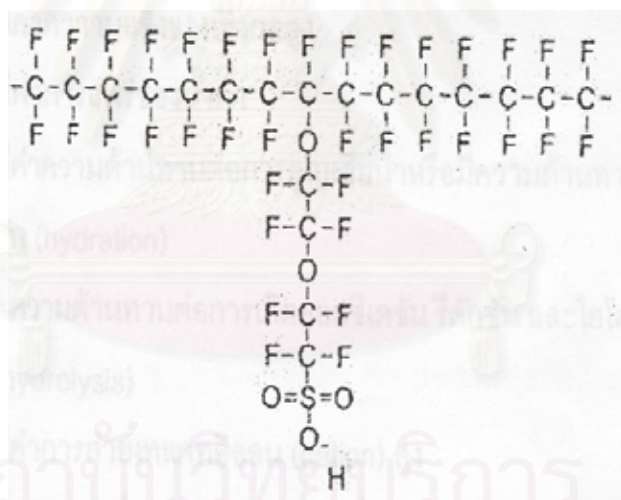
อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนจะไม่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของเหลว แต่เป็นเมมเบรนพอลิเมอร์ที่เหมือนแผ่นพลาสติกที่มีสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งมีความหนาอยู่ในช่วง 50-175 ไมครอน [7] เมมเบรนพอลิเมอร์มักประกอบด้วยกรดเพอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก (Perfluorosulfonic acid) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์แบบฟลูออโรคาร์บอน (Fluoro-carbon) ที่เหมือนเทฟลอน โดยมีด้านปลายของสายโซ่ (Chain) โมเลกุลเป็นหมู่ซัลโฟนิก (Sulfonic acid) เมมเบรนดังกล่าวนี้มักถูกเรียกว่าเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane, PEM) หรือเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange membrane, IEM) โดยมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า แต่สามารถนำไอออนไฮโดรเจนได้ดี

เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อยู่ในปัจจุบันทั้งด้านงานวิจัยและอุตสาหกรรม คือ เมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน (Nafion) มีโครงสร้างหลักเป็นสารพอลิเมอร์จำพวกซัลโฟเนตฟลูออโรพอลิเมอร์ (Sulfonated fluoropolymers) หรือฟลูออโรเอทิลีน (Fluoro-ethylene) การเตรียมพอลิเมอร์ทำได้โดยการให้ฟลูออรีนแทนที่ตำแหน่งของไฮโดรเจนในโมเลกุลของเอทิลีน เรียกระบวนการนี้ว่า เพอร์ฟลูออรีนชัน (Perfluorination) ได้โครงสร้างที่เรียกว่า เทตระฟลูออโรเอทิลีน (Tetrafluoroethylene) เมื่อโมเลกุลเรียงต่อกันจะได้พอลิเมอร์ที่เรียกว่า พอลิเทตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene) หรือ PTFE ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ความแข็งแรงของพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอนทำให้พอลิเมอร์มีความทนทาน



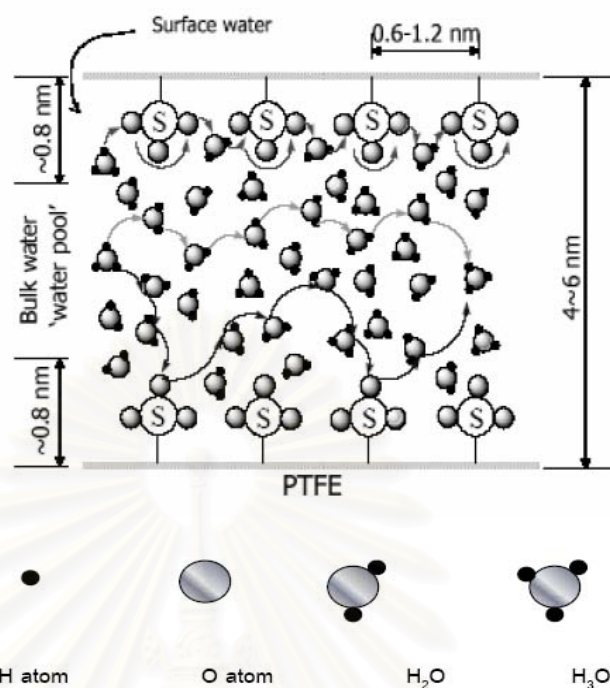
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนและพอลิเทตระฟลูออโรเอทิลีน

จากนั้นทำการเพิ่มส่วนของซัลโฟเนต (Sulfonate) ซึ่งได้มาจากกรดซัลฟอนิก (Sulfonic acid) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 โมเลกุลของกรดซัลฟอนิกจะสร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอริกกลายเป็นหมู่ SO_3^{2-} ที่ชอบน้ำ (Hydrophilic)



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของพอลิซัลโฟเนตฟลูออโรเอทิลีน

ในส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic regions) จะทำหน้าที่ดูดน้ำไว้ในอเล็กโทรไลต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ทำให้แรงพันธะยึดกันระหว่างหมู่ SO_3^{2-} กับ H^+ อ่อนลงทำให้ H^+ สามารถเคลื่อนที่ได้



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีการดูดน้ำเอาไว้ [8]

เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์จะต้องมีสมบัติดังต่อไปนี้ [9]

1. มีค่าการนำโปรตอนสูงแต่มีค่าการนำอิเล็กตรอนต่ำ
2. มีค่าการซึมผ่านของแก๊สต่ำ
3. มีขนาดที่แน่นอน (ไม่มีการบวม)
4. มีค่าความแข็งแรงเชิงกลสูง
5. มีค่าการแพร่ของน้ำต่ำ
6. มีความต้านทานต่อการสูญเสียน้ำ
7. มีความต้านทานต่อการเกิดออกซิเดชัน รีดักชัน และไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)
8. มีค่าการถ่ายเทไอออนบวก (Cation) สูง
9. พื้นผิวของเมมเบรนต้องสามารถเชื่อมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เกาะบนพื้นผิวได้ดี
10. มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneity)

แต่เนื่องจากไม่มีเมมเบรนใดที่จะมีสมบัติเบื้องต้นครบทั้งหมด ดังนั้นจึงต้องพยายามเลือกให้มีความเหมาะสมมากที่สุด

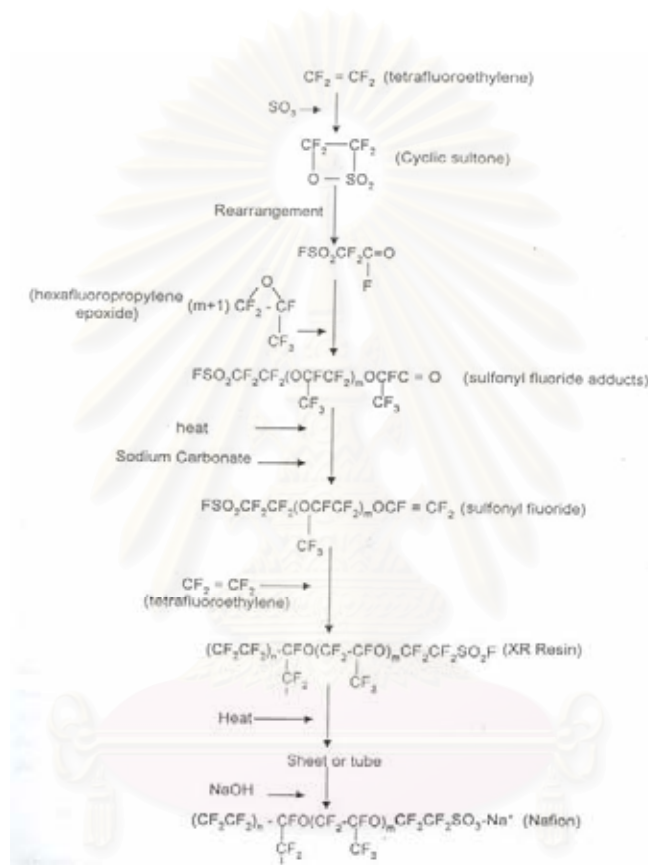
2.4 การพัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเชิงพาณิชย์ [2]

งานพัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ได้เริ่มโดยบริษัท General Electric โดยการควบแน่นกรดฟีนอลซัลฟอนิก (Phenolsulfonic acid) และฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde) เมมเบรนนี้จะมีภาวะและแตกได้ง่ายเมื่อเมมเบรนแห้ง และถูกไฮโดรไลซ์ได้อย่างรวดเร็ว กลายเป็นกรดซัลฟิวริก เมมเบรนแบบพอลิเมอร์ของแข็งชุดถัดมาผลิตได้จากการทำซัลฟอนเนชันบางส่วน (Partial sulfonation) ของพอลิสไตรีน (Polystyrene) แต่สมบัติของเมมเบรนนี้ยังไม่เป็นที่น่าพอใจ เพราะมีอายุการใช้งานสั้น คือ ประมาณ 200 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เมมเบรนชุดต่อมาที่ได้รับการพัฒนา คือ เมมเบรนที่ได้จากการใช้สไตรีนไดไวนิลเบนซีน (Styrene divinylbenzene) ที่เกาะอยู่บนเมทริกซ์ที่ทำมาจากฟลูออโรคาร์บอน (Fluorocarbon matrix) ที่เฉื่อยแล้วตามด้วยการทำซัลฟอนเนชัน เมมเบรนนี้จัดเป็นเมมเบรนชุดแรกที่มีความแข็งแรงอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ทั้งในสภาพเปียกและแห้ง ซึ่งเมมเบรนนี้ได้ถูกนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในยานอวกาศ Gemini 7 ในปี ค.ศ. 1964 แต่อย่างไรก็ตาม เมมเบรนนี้สามารถใช้งานได้นานแค่ 500 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เพราะเกิดการเสื่อมสภาพของพันธะ C-H ตรงตำแหน่งแอลฟา (Alpha) ในโครงสร้างของเมมเบรนพอลิเมอร์ ภายหลังจากการปรับปรุงเมมเบรนให้มีโครงร่างตาข่าย (Crosslinking) พบว่าเมมเบรนที่ผลิตได้นี้มีอายุการใช้งานนานขึ้นเป็น 1000 ชั่วโมง

เมมเบรนชุดถัดมา คือ เมมเบรนซึ่งผลิตได้จากโฮโมพอลิเมอร์ (Homopolymer) ของกรด α - β -trifluorostyrene sulfonic acid เมมเบรนชนิดนี้มีความเสถียรทางเคมีและทางความร้อน แต่ยังมีจุดอ่อนในด้านสมบัติทางกายภาพ ต่อมาเมมเบรนชนิดนี้ได้ถูกปรับปรุงโดยการผสมพอลิเมอร์ที่ผลิตจากกรดเพอร์ฟลูออโรซัลฟอนิกเข้ากับพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride) โดยการใช้ตัวพลาสติกไซเซอร์ (Plasticizer) ที่เป็นไตรเอทิลฟอสเฟต (Triethylphosphate) เมมเบรนนี้สามารถใช้งานได้นาน 2000 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

ประมาณปี ค.ศ. 1968 บริษัท DuPont ได้พัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน Nafion[®] [10] ซึ่งประกอบด้วยพอลิเมอร์ของกรดเพอร์ฟลูออโรซัลฟอนิก ซึ่งบางครั้งมีการเติมตัวเสริมแรง (Reinforce) เทฟลอนลงไป พอลิเมอร์ที่เตรียมขึ้นจากการทำปฏิกิริยาของเทตระฟลูออโรเอทิลีน (Tetrafluoroethylene) กับ SO₃ เพื่อให้ได้ไซคลิกซัลโทน (Cyclic sultone) จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับเฮกซะฟลูออโรโพรพิลีน อีพ็อกไซด์ (Hexafluoropropylene epoxide) จำนวน m+1 โมเลกุล โดยที่ m > 1 ผลลัพธ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างต้นถูกนำไปให้ความร้อน

ร่วมกับไซเดียมคาร์บอเนตเกิดเป็นซัลฟอนิลฟลูออไรด์ไวนิลอีเทอร์ (Sulfonyl fluoride vinyl ether) จากนั้นนำไปทำโคพอลิเมอร์กับเทตระฟลูออโรเอทิลีน เพื่อให้ได้เรซินซึ่งสามารถขึ้นรูปให้เป็นแผ่นหรือท่อ ขั้นตอนสุดท้าย คือ การนำแผ่นพอลิเมอร์นี้ไปทำไฮโดรไลซิสด้วยด่าง (Base hydrolysis) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น Nafion[®] รูปที่ 2.6 แสดงขั้นตอนการผลิต Nafion[®] ตามกรรมวิธีข้างต้น



รูปที่ 2.6 การเตรียม Nafion[®] หรือ Perfluorosulfonic acid polymer ของบริษัท DuPont

โดยทั่วไปเมมเบรน Nafion สามารถทนกรดเข้มข้น และตัวออกซิเดนต์ได้ และเมมเบรนนี้จะสามารถนำไฮโดรเนียมไอออน (Hydronium ions) ได้ เมื่อมีน้ำอยู่ในเมมเบรนประมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก เมมเบรนดังกล่าวสามารถสร้างเป็นแผ่นที่มีความกว้าง 120 เซนติเมตร โดยไม่จำกัดความยาว และมีความหนาเท่ากับ 7 มิล (หรือ 175 ไมครอน) ผลิตภัณฑ์ที่ขายในท้องตลาดจะมีชื่อเรียกตามหมายเลข เช่น Nafion[®] 1170 เมื่อเลขสองหลักแรก คือ ค่าน้ำหนักเทียบเท่า (Equivalent weight)หารด้วย 100 และตัวเลขสองตัวหลัง คือ ความหนา

เป็นมิลที่คูณด้วย 10 (หมายเหตุ : น้ำหนักเทียบเท่า คือ อัตราส่วนของน้ำหนักของพอลิเมอร์ ต่อจำนวนโมลของกลุ่มซัลฟอนิก) [11]

การเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลของพอลิเมอร์สามารถทำได้ 2 วิธี คือ โดยการฝังตะแกรงที่ทำมาจากพอลิเทตระฟลูออโรเอทิลีน (Tetrafluoroethylene, PTFE) ลงในเมมเบรนหรือการใช้ตัวรองรับมาหนุนด้านหลังของเมมเบรน เมมเบรนที่มีแผ่นรองรับ (Supported Nafion[®] membrane) จะสามารถทนความแตกต่างของความดันได้มากกว่า 70 บรรยากาศ และสามารถทำงานที่ความดันสูงถึง 200 บรรยากาศ เมมเบรน Nafion[®] ทั้งภาวะแห้งและเปียกจะมีความเสถียรต่อการเกิดออกซิเดชันภายใต้ช่วงอุณหภูมิ 25-150 องศาเซลเซียส

บริษัท Dow Chemical ได้พัฒนาเมมเบรนชนิดใหม่แต่ยังคงจัดอยู่ในกลุ่มพอลิเมอร์ของเพอร์ฟลูออริเนต ไอโอโนเมอร์ (Perfluorinated ionomers) วัตถุประสงค์หลักของการพัฒนาเมมเบรนแบบใหม่ คือ การผลิตเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออนสำหรับอุตสาหกรรมคลอร์-แอลคาไล (Chlor-alkali industry) ผลการทดสอบพบว่า เมมเบรนชนิดใหม่นี้มีสมรรถนะสูงและทำให้ประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตดังกล่าวสูงขึ้นกว่าเมมเบรน Nafion[®] พอลิเมอร์ชนิดใหม่มีโครงสร้างโมเลกุลหลักเหมือนพอลิเทตระฟลูออโรเอทิลีนซึ่งคล้ายกับเมมเบรน Nafion[®] แต่สายโซ่โมเลกุลด้านข้าง (Side chain) ซึ่งมีกลุ่มกรดซัลฟอนิกอยู่จะสั้นกว่า ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 การเปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลของเมมเบรน Nafion[®] ที่ผลิตโดยบริษัท DuPort กับเมมเบรนฟลูออโรซัลฟอนเอตไอโอโนเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical

พอลิเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical จะมีสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนที่คล้ายคลึงกับ Nafion® แต่เมมเบรนชนิดนี้ [12] จะมีค่าความรุนแรงของกรด (Acid strength) ที่สูงกว่าและมีค่าน้ำหนักเทียบเท่าต่ำกว่า (600-950) แม้ว่าเมมเบรนของ Dow Chemical จะมีค่าน้ำหนักเทียบเท่าที่ต่ำกว่า แต่ค่าความแข็งแรงเชิงกลของเมมเบรนกลับมีค่าสูง และไม่เกิดการแห้งอย่างรุนแรง ในขณะที่ถ้าเป็น Nafion® ที่มีค่าน้ำหนักเทียบเท่าที่เท่ากันแล้ว Nafion® จะเกิดเป็นพอลิเมอร์เจล (Gelled polymer) ซึ่งมีค่าความแข็งแรงเชิงกลต่ำ พอลิเมอร์ของ Dow Chemical จะดูดน้ำน้อยกว่า Nafion® ถึง 50 เท่า แต่จะสามารถนำไอออนได้ดีเท่ากับ Nafion® โดยมีค่าการซึมผ่านของแก๊สต่ำ พอลิเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical จะมีคุณสมบัติการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่สูงกว่า 165 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับที่ 110 องศาเซลเซียส ของเมมเบรน Nafion® ดังนั้นเมมเบรนที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical จะสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า (> 100 องศาเซลเซียส) [13]

การเตรียมพอลิเมอร์ของ Dow Chemical ทำได้โดยใช้กระบวนการโคพอลิเมอร์ไรเซชัน (Copolymerization) ของเทตระฟลูออโรเอทิลีนกับไวนิลอีเทอร์มอนอเมอร์ (Vinyl ether monomer) การทดสอบเมมเบรนของ Dow Chemical โดยบริษัท Ballard ในปี ค.ศ. 1987 และ 1988 พบว่า ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน มีค่าสูงขึ้นมา ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ามีค่าสูงถึง 2.5 กิโลวัตต์ต่อตารางฟุต เมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเป็นสารตั้งต้น และมีค่า 1.4 กิโลวัตต์ต่อตารางฟุต โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนและอากาศเป็นสารตั้งต้น [14]

2.5 ไคตินและไคโตซาน [15]

ไคตินเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่มีมากเป็นอันดับสองในโลกรองจากเซลลูโลส โดยถูกพบในโครงสร้างเปลือกนอกของสัตว์จำพวกปู กุ้ง และแกนหมึก นอกจากนี้ยังถูกพบในผนังเซลล์ของเห็ด รา และสาหร่ายบางชนิด เนื่องจากไคตินเป็นสารธรรมชาติจึงพบอยู่ในรูปของสารประกอบ (Composite material) กับสารอินทรีย์จำพวกโปรตีนและสารอินทรีย์จำพวกแคลเซียม แมกนีเซียม และฟอสฟอรัส ดังแสดงในตารางที่ 2.1

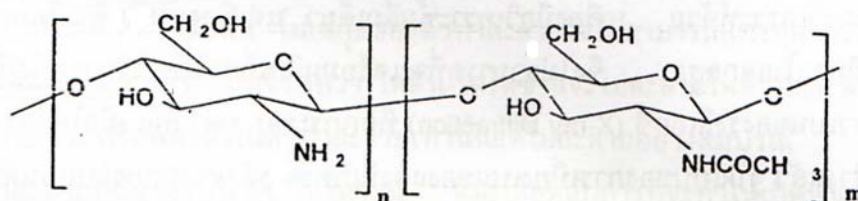
ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบที่สำคัญในเปลือกกุ้ง-ปู (แสดงเป็นร้อยละของน้ำหนักจากการอบแห้ง)
[16]

สิ่งมีชีวิต	ปริมาณองค์ประกอบ (ร้อยละ)				
	ไคติน	โปรตีน	แคลเซียม	แมกนีเซียม	ฟอสฟอรัส
ปูขน	18.4	10.5	21.3	1.2	-
แมงดาทะเล	10.7	44.7	8.2	-	1.8
Swimming Crab	9.0	6.5	25.3	2.1	-
กุ้งขาว	32.4	29.4	15.3	0.6	-

2.5.1 สมบัติทางเคมี

ไคติน (Chitin) เป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติ (Natural polymer) ที่ประกอบด้วยโครงสร้างทางเคมี คือ poly-(β -(1-4)-2-acetamido-D-glucose) เป็นส่วนใหญ่ ไคโตซาน (Chitosan) เป็นอนุพันธ์ (Derivative) ชนิดหนึ่งของไคตินที่ได้จากการทำปฏิกิริยาดีแอซีทิลเลชัน (Deacetylation) ของไคตินในสารละลายต่างเข้มข้น โครงสร้างทางเคมีส่วนใหญ่ของไคโตซาน คือ poly-(β -(1-4)-2-amino-D-glucose) ไคตินและไคโตซานมีโครงสร้างทางเคมีคล้ายคลึงกับเฮลลูโลส โดยแตกต่างกันที่หมู่แทนที่ที่คาร์บอนอะตอมตำแหน่งที่สองในวงแหวนไพราโนส (Pyranose ring) ซึ่งเป็นหน่วยย่อยของเฮลลูโลส ไคติน และไคโตซาน โดยหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งนี้ของเฮลลูโลสจะเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) แต่ของไคตินเป็นหมู่แอซีทามาไมด์ (Acetamide group) ส่วนของไคโตซานเป็นหมู่อะมิโน (Amino group)

ไคตินและไคโตซานเป็นโคพอลิเมอร์ (Copolymer) ที่ประกอบด้วยโมโนเมอร์ (Monomer) 2 ชนิด คือ N-acetyl-D-glucosamine และ D-glucosamine มีโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของไคติน-ไคโตซาน [15]

N-acetyl-D-glucosamine มีหมู่แอสีทาไมด์เป็นหมู่แทนที่ที่คาร์บอนตำแหน่งที่สองในวงแหวนไพราโนส ส่วน Glucosamine มีหมู่อะมิโนเป็นหมู่แทนที่ที่คาร์บอนตำแหน่งที่สองในวงแหวนไพราโนส ในกรณีที่พอลิเมอร์ประกอบด้วย N-acetyl-D-glucosamine มากกว่า Glucosamine ($m > n$) จะเรียกพอลิเมอร์นั้นว่า ไคติน แต่ถ้าในกรณีที่พอลิเมอร์ประกอบด้วย N-acetyl-D-glucosamine น้อยกว่า Glucosamine ($m < n$) จะเรียกพอลิเมอร์นั้นว่า ไคโตซาน การเตรียมไคโตซานจากไคตินจะทำได้โดยการทำปฏิกิริยาดีแอสีทิลเลชัน ซึ่งจะเปลี่ยนหมู่แทนที่ที่คาร์บอนตำแหน่งที่สองในวงแหวนไพราโนสจากหมู่แอสีทาไมด์เป็นหมู่อะมิโน

จากลักษณะโครงสร้างที่เป็นโคพอลิเมอร์ของไคตินและไคโตซาน จึงทำให้มีการกำหนดค่าดัชนีที่จะใช้บอกระดับของการเกิดดีแอสีทิลเลชัน โดยเรียกค่าดัชนีนี้ว่า การกำจัดหมู่แอสีทิล (Degree of deacetylation) ซึ่งค่านี้จะบอกถึงสัดส่วนของจำนวน D-glucosamine ที่มีอยู่ในสายพอลิเมอร์ของไคตินและไคโตซาน

2.5.2 สมบัติทางกายภาพ

1. การละลาย

การละลายเป็นกระบวนการหนึ่งที่จะทำให้เกิดพันธะระหว่างโมเลกุลของสารกับตัวทำละลาย ดังนั้น ประเด็นที่สำคัญที่จะทำให้พอลิเมอร์หนึ่ง ๆ ละลายได้ดี จึงขึ้นอยู่กับการยอมให้โมเลกุลของตัวทำละลายแทรกผ่านเข้าไปในระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์นั่นเอง

ไคติน-ไคโตซานมีโครงสร้างที่แข็งแรงด้วยพันธะไฮโดรเจนอย่างหนาแน่นและเป็นระเบียบ ดังนั้น โมเลกุลของตัวทำละลายจึงไม่สามารถแทรกผ่านและทำพันธะกับสายโซ่ของไคติน-ไคโตซานได้ เราจึงพบว่า ไคติน-ไคโตซานจะไม่ละลายในตัวทำละลายทั่วไป และบ่อยครั้งที่สารจะบวมหรือพองตัวในตัวทำละลายเท่านั้นแต่ไม่ละลายอย่างสมบูรณ์

ตัวทำละลายที่ดีที่สุดสำหรับไคติน-ไคโตซาน จึงอาศัยหลักการที่จะทำให้เกิดพันธะไฮออนไปทดแทนที่ตำแหน่งไฮโดรเจน เช่น ที่ตำแหน่งอะมิโน หรือตำแหน่งแอสีทาไมด์ เมื่อตำแหน่งดังกล่าวกลายเป็นไฮออนบวก (Protonation) แล้ว พันธะไฮโดรเจนจะถูกทำลาย และไฮออนบวกจะสร้างพันธะไฮออนกับไฮออนลบในระบบตัวทำละลาย การละลายจึงเกิดขึ้น

ด้วยหลักการดังกล่าว ในกรณีของไคติน เราพบว่าในตัวทำละลายทั่วไป เช่น น้ำ กรดเจือจาง ต่างทั้งเจือจางและเข้มข้น แอลกอฮอล์ และตัวทำละลายอินทรีย์อื่น ๆ ไม่สามารถที่จะทำให้ไคตินละลายได้ แต่ในขณะเดียวกัน กรดเข้มข้นจำพวกกรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟิวริก กรดฟอสฟอริก และกรดฟอร์มิก จะทำให้เกิดการละลายได้ดี ทั้งนี้เนื่องจากกรดเข้มข้นดังกล่าว มีปริมาณโปรตอนมากเพียงพอที่จะเกิดไฮออนบวกที่ตำแหน่งแอสีทาไมด์ และทำให้

ตำแหน่ง C-2 ของโคตินกลายเป็นไอออนบวก พันธะไฮโดรเจนจึงสลายลง ในขณะที่เดียวกัน พันธะไอออนถูกสร้างขึ้นระหว่างไอออนลบของกรดประเภทนั้น ๆ ทำให้การละลายเกิดขึ้น

ตัวทำละลายอีกประเภทหนึ่งที่น่าสนใจสำหรับโคตินคือ ประเภทเกลือในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น สารละลายลิเทียมคลอไรด์อิมิตัวใน N,N'-Dimethylformamide หรือ สารละลายแคลเซียมคลอไรด์อิมิตัวในเมทานอล การที่โคตินละลายได้ เนื่องจากเกลือในตัวทำละลายนี้สร้างพันธะไอออนแทนที่พันธะไฮโดรเจนได้ และได้เป็นสารละลายโคติน

กรณีของโคโตซานก็เช่นกัน ตัวทำละลายที่รู้จักกันดีคือ กรดมด และกรดแอสติก ทั้งนี้เนื่องจากกรดดังกล่าวสามารถแตกตัวทำให้หมู่อะมิโนเป็นไอออนบวก และสามารถสร้างพันธะไอออนกับไอออนลบที่แตกตัวอยู่ในกรด นอกจากนี้ กรดทั้งสองประเภทยังไม่ทำลายโครงสร้างของโคโตซาน หาง่าย และราคาถูก จึงเป็นตัวทำละลายที่ใช้อย่างแพร่หลาย และเหมาะสำหรับการเตรียมโคโตซานเป็นชิ้นงานอื่น ๆ โดยกระบวนการปรับโครงสร้างทางกายภาพ เช่น จากสารละลายโคโตซาน เราสามารถขึ้นรูปเป็นเจล บีดส์ หรือเมมเบรนได้ กรดอินทรีย์บางชนิด เช่น กรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก กรดเพอร์คลอริก และกรดฟอสฟอริก สามารถละลายโคโตซานได้เช่นกัน แต่ภายใต้อุณหภูมิสูงปานกลาง อย่างไรก็ตามในบางครั้งอาจตกตะกอนขาวคล้ายเจลเกิดขึ้น เนื่องจากการละลายที่ไม่สมบูรณ์

2. ความหนืด

การไหลของพอลิเมอร์เป็นตัวชี้วัดขนาดของสายโซ่พอลิเมอร์ได้เป็นอย่างดี กล่าวคือ หากสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีความยาว (ซึ่งนั่นก็คือ Degree of polymerization) มาก จะแสดงสมบัติการไหลที่ช้า ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อเตรียมสารละลายของพอลิเมอร์ประเภทนั้น ๆ สารละลายจะมีความหนืดสูงผันแปรไปตามมวลโมเลกุล (Molecular weight)

สำหรับความหนืดของสารละลายโคโตซานขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ร้อยละการกำจัดหมู่แอสทิล มวลโมเลกุล ความเข้มข้น ความเป็นกรด-ด่าง และอุณหภูมิ โดยทั่วไปแล้ว ความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่ชนิดของกรดที่ใช้และการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายพอลิเมอร์จะให้ผลความหนืดที่แตกต่างกัน เช่น ความหนืดของโคโตซานในกรดแอสติกจะเพิ่มขึ้นเมื่อสารละลายมีค่าความเป็นกรด-ด่างลดลง ในขณะที่ความหนืดของโคโตซานในกรดไฮโดรคลอริกจะเพิ่มขึ้นเมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างเพิ่มขึ้น

3. สมบัติทางความร้อน

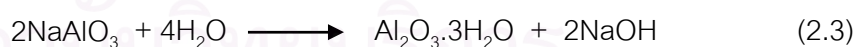
สมบัติทางความร้อนเป็นสมบัติที่บ่งชี้ถึงความเสถียรของโคติน-โคโตซาน เมื่อพิจารณาโคติน-โคโตซานเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ประเภทหนึ่งแล้ว โคติน-โคโตซานจะเป็นพอลิเมอร์

ที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรง จึงควรแสดงสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastics) ซึ่งจะให้ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) เมื่อให้ความร้อนแก่ไคติน-ไคโตซานจนถึงระดับหนึ่ง แต่ ในความเป็นจริง เมื่อให้ความร้อนแก่ไคติน-ไคโตซาน จะพบว่า ไคติน-ไคโตซานจะไม่แปรสภาพ เป็นสารเหนียว แต่จะไหม้และสลายไปในที่สุด

2.6 อะลูมินา [17-18]

อะลูมินา (Alumina) มีชื่อทางเคมีว่า อะลูมิเนียม ออกไซด์ (Aluminium oxide) มีสูตร ทางเคมี คือ Al_2O_3 น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 101.94 มีค่าความถ่วงจำเพาะ 3.4-4.0 อะลูมินามี ค่าความแข็ง ความหนาแน่น ความต้านทานต่อการขีดสี และการสึกกร่อนสูง ทนต่อสารเคมี เป็นฉนวนไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูงได้ดี ในการเตรียมสามารถกำหนดพื้นที่ผิวและการกระจายของรูพรุน ได้ตามต้องการ

แหล่งวัตถุดิบหลักของอะลูมินา ได้แก่ แร่บอกไซต์ ซึ่งเป็นแร่ที่ประกอบไปด้วย สารประกอบอะลูมินาเป็นส่วนใหญ่ มีอะลูมินาอยู่ในช่วงร้อยละ 60 ถึงมากกว่าร้อยละ 80 โดย น้ำหนัก ขึ้นกับแหล่งแร่ การผลิตอะลูมินาในระดับอุตสาหกรรม ใช้กระบวนการเบเยอร์ (Bayer process) โดยนำแร่บอกไซต์ที่กำจัดสิ่งเจือปนแล้วมาละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ทำให้เกิดเป็นสารละลายโซเดียมอะลูมิเนต และตะกอนที่ประกอบด้วยซิลิกาและเหล็ก เมื่อ แยกตะกอนออกไปแล้วนำสารละลายมาทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นอะลูมินาไฮดรอกไซด์ ดังสมการที่ (2.3)



สารอะลูมินาที่ได้จากกระบวนการเบเยอร์จะมีปริมาณโซเดียมออกไซด์ค่อนข้างสูง ซึ่ง ส่วนใหญ่ความบริสุทธิ์ที่ได้ไม่เพียงพอในการนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตภัณฑ์ที่มีความ บริสุทธิ์ของอะลูมินาสูงมาก ๆ วิธีการเตรียมสารอะลูมินาที่มีความบริสุทธิ์สูงมาก ๆ ที่ใช้ใน ปัจจุบันได้จากการเตรียมด้วยกระบวนการอะลัม โดยอาศัยหลักการละลายและการตกผลึกซ้ำ เพื่อลดสิ่งเจือปน วัตถุดิบที่ใช้ คือ สารประกอบแอมโมเนียและซัลเฟตของอะลูมินา เช่น แอมโมเนียอะลัม แล้วนำไปผ่านปฏิกิริยาจะได้อะลัมที่บริสุทธิ์ เมื่อให้ความร้อนจะเกิดการ สลายตัวได้เป็นอะลูมินาไฮดรอกไซด์ แล้วเปลี่ยนเฟสไปเรื่อย ๆ ที่ช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ จนเมื่ออุณหภูมิ

สูงถึง 1,100-1,200 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนเฟสอยู่ในรูปที่มีเสถียรภาพที่สุด คือ แอลฟา อะลูมินา วิธีนี้สามารถผลิตสารอะลูมินาที่มีความบริสุทธิ์สูงมากกว่าร้อยละ 99.995

อะลูมินามีหลายเฟส เช่น แอลฟา (α) แกมมา (γ) และเบต้า (β) แต่เฟสที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม คือ แกมมาอะลูมินา (γ -Alumina) ซึ่งเตรียมได้จากการกำจัดน้ำจากอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 900 องศาเซลเซียส แกมมาอะลูมินามีความพรุน ทำให้มีพื้นที่ผิวสูง จึงเป็นที่นิยมในการใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนเฟสที่เสถียรที่สุด คือ แอลฟาอะลูมินา (α -Alumina) ซึ่งไม่มีรูพรุน อย่างไรก็ตามแกมมาอะลูมินามีเสถียรภาพพอสมควร เพราะทั่วไปมันจะไม่เปลี่ยนเฟสไปเป็นแอลฟาอะลูมินา

2.7 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ประพจน์ (2548) [19] ศึกษาการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน โดยมีการเติมซีโอไลต์เอทีที่มีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาประมาณ 1.1 ในปริมาณร้อยละ 10-80 โดยน้ำหนัก มีการเชื่อมขวางและการโดปเมมเบรนไคโตซานด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 4 และ 2 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ พบว่า เมมเบรนที่มีศักยภาพที่สุด คือ เมมเบรนไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก และเติมซีโอไลต์ร้อยละ 50 โดยน้ำหนักของไคโตซาน มีความสามารถทนต่อแรงดึง ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิห้อง ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน และค่าการนำโปรตอน ณ อุณหภูมิห้อง เท่ากับ 53.3 ± 0.6 เมกะปาสกาล, 187.0 ± 1.4 แบเรอร์, 5.24 ± 0.03 มิลลิลิตร/มม²/กรัม และ $5.1 \times 10^{-2} \pm 0.6 \times 10^{-3}$ ซีเมนส์/เซนติเมตร

อัญชลี (2547) [3] ศึกษาเมมเบรนไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก และคอมโพสิตกับเกลือลิเทียมหรือลิเทียมแอสีเทต โดยมีการเติมเอทีลินคาร์บอนเนตเป็นพลาสติกไซเซอร์ พบว่า เมมเบรนมีสมบัติที่ดีกว่าเนฟลอนในด้านความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน และค่าความสามารถทนต่อแรงดึง ถึงแม้เมมเบรนคอมโพสิตที่เตรียมได้จะมีค่าการนำโปรตอนที่สูงขึ้น แต่น้อยกว่าเนฟลอน โดยเมมเบรนที่มีค่าการนำโปรตอนสูงที่สุด คือ เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางซึ่งมีเกลือลิเทียมไนเตรตร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก และโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก ให้ค่าการนำโปรตอนเท่ากับ 0.07 ซีเมนส์/เซนติเมตร

Thampan และคณะ (2005) [20] ศึกษาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนคอมโพสิตเพื่อใช้ที่อุณหภูมิสูงและความชื้นต่ำ พบว่า การเติมวัสดุอนินทรีย์ของแข็งที่เป็นกรดเข้าไปในเมมเบรนเนฟิออนช่วยให้ความเป็นกรดและการดูดซับน้ำของเมมเบรนดีขึ้น โดยเมมเบรนคอมโพสิตที่น่าสนใจที่สุด คือ เมมเบรนเนฟิออน-เซอร์โคเนียออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล ที่ปริมาณเซอร์โคเนียออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก แสดงค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน การดูดซับน้ำ และค่าการนำโปรตอนสูงกว่าเมมเบรนเนฟิออน 112 ประมาณร้อยละ 10, 40 และ 5 ตามลำดับ ที่สภาวะอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส และความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 40

Ladewig และคณะ (2003) [21] ศึกษาการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตของเนฟิออนและซิลิกาด้วยวิธีโซล-เจล เพื่อแก้ปัญหาการแพร่ซึมที่สูงของเมทานอลผ่านเมมเบรนเนฟิออน ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง และแก้ปัญหาการลดลงของค่าการนำโปรตอนเพื่อนำไปใช้ในสภาวะอุณหภูมิสูง เนื่องจากการสูญเสียน้ำของเมมเบรนที่สภาวะอุณหภูมิสูงนี้ พบว่า การดูดซับน้ำเพิ่มขึ้นตามปริมาณซิลิกาที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากซิลิกาเป็นอนุภาคที่มีความชอบน้ำ และการสูญเสียน้ำของเมมเบรนคอมโพสิตน้อยกว่าเมมเบรนเนฟิออนที่ไม่ได้เติมอนุภาคซิลิกาอย่างมาก โดยเมมเบรนคอมโพสิตที่มีปริมาณซิลิกาสูงกว่าจะแสดงการสูญเสียน้ำมากกว่าเมมเบรนคอมโพสิตที่มีปริมาณซิลิกาน้อยกว่า

Wan และคณะ (2003) [22] เตรียมเมมเบรนไคโตซานที่มีร้อยละการกำจัดหมู่เอซีทิลและน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ กัน เพื่อศึกษาค่าการนำไอออนจำเพาะ (Intrinsic ionic conductivity) ของเมมเบรนไฮเดรตไคโตซาน พบว่า ได้ค่าการนำไอออนจำเพาะ 10^{-4} ซีเมนส์/เซนติเมตร หลังจากการทำไฮเดรชันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยได้เสนอกลไกการนำไอออนของเมมเบรนไคโตซานว่า หมู่อะมิโนของไคโตซานเมื่อรวมกับน้ำจะเปลี่ยนเป็น NH_3^+ ติดอยู่กับแกนหลักและให้ OH^- ซึ่งมีอิสระที่จะเคลื่อนที่ในเมมเบรนภายใต้กระแสสลับของอิมพีแดนซ์

Adjemian และคณะ (2002) [23] ศึกษาเมมเบรนคอมโพสิตของซิลิคอนไดออกไซด์และเนฟิออน เพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่อุณหภูมิ 80-140 องศาเซลเซียส เมมเบรนคอมโพสิตที่เตรียมขึ้นทุกสูตรมีปริมาณซิลิกาน้อยกว่าหรือเท่ากับ ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก พบว่า การเติมซิลิกาช่วยให้ความสามารถในการกักเก็บน้ำของเมมเบรนคอมโพสิตดีขึ้น ช่วยให้ค่าการนำโปรตอนที่สภาวะอุณหภูมิสูงเพิ่มขึ้น ในการดำเนินการ PEMFC แบบ H_2/O_2 ที่สภาวะอุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส และความดัน 3 บรรยากาศ เมมเบรนคอมโพสิตให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงกว่าเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟิออน 115 ซีเอ ที่ค่าความต่างศักย์ 0.4 โวลต์

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเมมเบรน

1. ไคโตซาน (Chitosan) (Commercial grade) : Eland Corporation LTD
2. อะลูมินา (Alumina) (Commercial grade) : บริษัท เซอร์นิค อินเตอร์เนชั่นแนล จำกัด
3. เมทานอล (CH_3OH) (Commercial grade)
4. กรดแอสติก (CH_3COOH) ความเข้มข้นร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก (AR grade) : BDH
5. กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ความเข้มข้นร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก (Commercial grade)
6. กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความเข้มข้นร้อยละ 35 โดยน้ำหนัก (Commercial grade)
7. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก (Commercial grade)

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการวัดค่าการซึมผ่านแก๊ส

แก๊สไฮโดรเจน (H_2) ความเข้มข้นร้อยละ 99.99 : PRAXAIR

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมเมมเบรน

1. เครื่องชั่ง (Analytical balance) : METTLER TOLEDO รุ่น AB204-S
2. เครื่องปั่นกวนระบบแม่เหล็ก : Schott รุ่น 625051010
3. แผ่นกระจก
4. อ่างน้ำอัลตราโซนิก (Ultrasonic water bath) : BRANSONIC รุ่น 521

5. ตู้อบไฟฟ้า (Hot air oven) : BINDER รุ่น ED 115

3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบสมบัติของเมมเบรน

1. ไมโครมิเตอร์
2. เครื่องชั่ง (Analytical balance) : METTLER TOLEDO รุ่น AB204-S
3. โถดูดความชื้น (Desiccators) : SANPLATEC รุ่น C-3W No. 0031
4. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water bath) : DH-30-110
5. ชุดทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊ส
6. ชุดทดสอบค่าการนำโปรตอน

3.3 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

3.3.1 เครื่องวิเคราะห์ที่มีในภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1. เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy : Thermo รุ่น DF3C206A
2. เครื่องทดสอบ Universal Testing : LLOYD Instruments LR 5K
3. เครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer : Micromeritics รุ่น ASAP 2020
4. เครื่อง Milliohmmeter : HEWLETT PACKARD รุ่น 4338A

3.3.2. เครื่องวิเคราะห์นอกภาควิชาเคมีเทคนิค

1. เครื่อง Scanning Electron Microscopy : JEOL รุ่น JSM-6400
2. เครื่อง Thermogravimetric Analyzer : NETZSCH STA 409 C/CD

3.4 วิธีดำเนินการวิจัย

3.4.1 วิเคราะห์สมบัติของไคโตซาน

ตรวจสอบสมบัติของไคโตซานเพิ่มเติมตามตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 วิธีวิเคราะห์สมบัติของเกล็ดโคโคซาน

พารามิเตอร์	การวิเคราะห์
ร้อยละการกำจัดหมู่แอสีทิล	ไทเทรตทางเคมีตามขั้นตอนในภาคผนวก ข.1
ความหนืด	เครื่องวัดความหนืดบรู๊คฟิลด์

3.4.2 ชนิดของเมมเบรนที่เตรียมในงานวิจัย

เมมเบรนที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ ประกอบด้วย 3 ชนิด ดังนี้

1. เมมเบรนโคโคซานเชื่อมขวางด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นภาวะที่ดีที่สุดจากงานวิจัยก่อนนี้ [3]
2. เมมเบรนโคโคซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา 5 สูตร ด้วยการเปลี่ยนอัตราส่วนโดยน้ำหนักของปริมาณโคโคซานต่ออะลูมินา ในสารละลายกรดแอสีติกเป็น 100:1, 100:5, 100:10, 100:15 และ 100:20
3. เมมเบรนโคโคซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา และโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

3.4.3 วิธีการเตรียมเมมเบรน

1. เมมเบรนโคโคซานเชื่อมขวาง มีขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 3.1 ดังนี้
 - เตรียมสารละลายโคโคซานร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ในสารละลายกรดแอสีติกเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก
 - กวนสารละลายด้วยความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
 - กรองส่วนที่ไม่ละลายออกด้วยผ้าพอลิเอสเตอร์ ตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ฟองอากาศ
 - นำสารละลายพอลิเมอร์มาขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มบนแผ่นกระจก แล้วอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
 - แช่เมมเบรนในสารละลายไฮเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำกลั่นจนเป็นกลาง แล้วอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
 - แช่เมมเบรนในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำกลั่นจนเป็นกลาง อบในตู้อบที่อุณหภูมิ 40

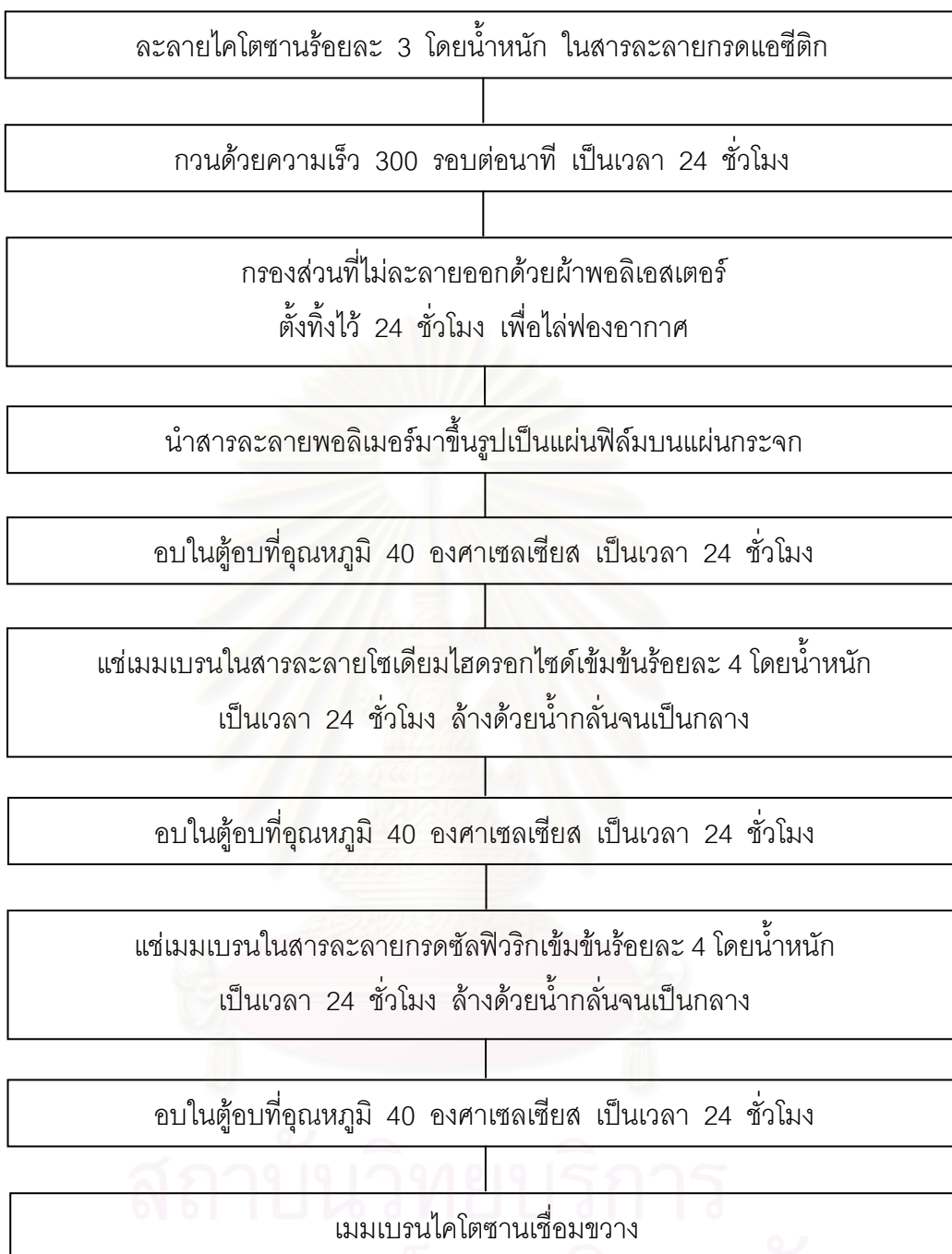
องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง

2. เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา

มีวิธีการเช่นเดียวกับการเตรียมเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางในข้อ 1. แต่เพิ่มขั้นตอนการผสมผงอะลูมินา โดยแบ่งกรดแอสติกเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก จากปริมาณกรดแอสติกในการเตรียมสารละลายไคโตซานร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ปริมาณหนึ่งมาผสมกับผงอะลูมินาเป็นสารแขวนลอย ผสมส่วนของสารละลายไคโตซานที่ผ่านการกรองด้วยผ้าพอลิเอสเตอร์กับสารแขวนลอยของผงอะลูมินา ในอ่างอัลตราโซนิก (Ultrasonic water bath) แล้วทำตามขั้นตอนเดิม

3. เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา และโอบด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก

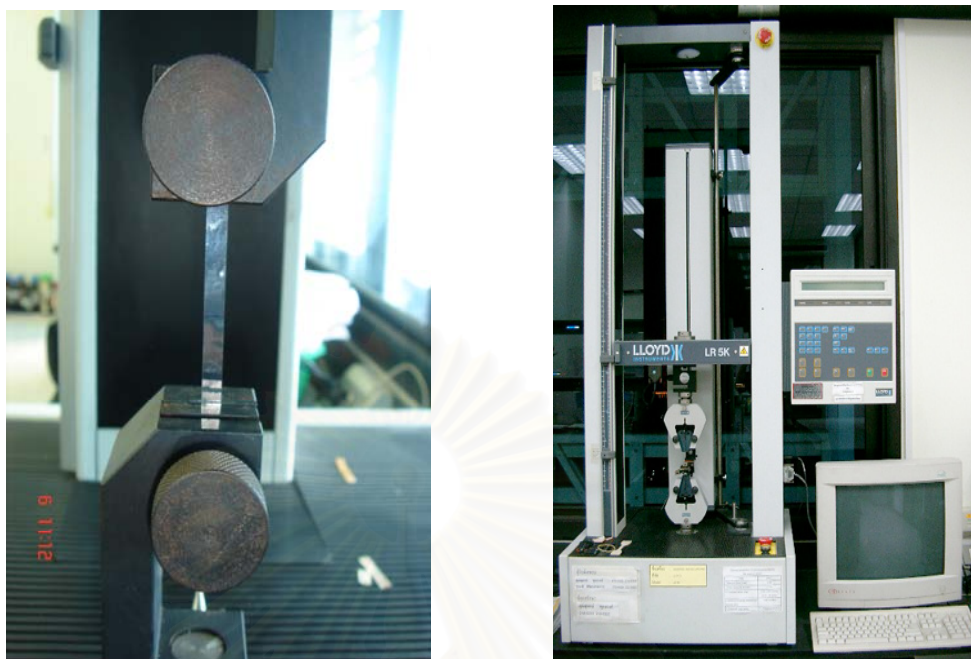
- แช่เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาที่เตรียมได้ ในสารละลายกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- ซ้ำสารละลายที่ผิวหน้าเมมเบรนให้แห้ง ก่อนนำไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ



รูปที่ 3.1 แผนภาพการเตรียมเมมเบรนโคโตะซานเชื่อมขวาง

3.4.4 ความสามารถทนต่อแรงดึง (Tensile strength)

1. ตัดเมมเบรนให้มีลักษณะตามรูปที่ 3.2 a)
2. วัดความหนาของเมมเบรนด้วยไมโครมิเตอร์
3. ทดสอบตาม ASTM D882 ด้วยเครื่อง Universal testing machine ตามรูปที่ 3.2 b) ความเร็วในการทดสอบเท่ากับ 50 มิลลิเมตร/นาที



รูปที่ 3.2 เครื่อง Universal Testing LLOYD Instruments LR 5K

3.4.5 ร้อยละการดูดซับน้ำ

1. ชั่งน้ำหนักของเมมเบรนแห้ง
2. แช่ในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. นำเมมเบรนมาซับน้ำที่ผิวหน้าเมมเบรนออกให้แห้งด้วยกระดาษซับแล้วชั่งน้ำหนักอย่างรวดเร็ว เพื่อป้องกันการระเหยของน้ำในเมมเบรน
4. นำค่าน้ำหนักของเมมเบรนแห้งและหลังการดูดซับน้ำมาคำนวณค่าร้อยละการดูดซับน้ำ ตามสมการที่ (3.1)

$$\% \text{ water uptake} = \left(\frac{\text{weight}_{\text{wet}} - \text{weight}_{\text{dry}}}{\text{weight}_{\text{dry}}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

3.4.6 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา

1. วัดความหนาของเมมเบรนแห้งด้วยไมโครมิเตอร์
2. แช่ในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. นำเมมเบรนมาซับน้ำที่ผิวหน้าเมมเบรนออกให้แห้งด้วยกระดาษซับแล้ววัดความหนาอย่างรวดเร็ว เพื่อป้องกันการระเหยของน้ำในเมมเบรน

4. นำค่าความหนาที่ได้มาคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา ตามสมการที่ (3.2)

$$\% \text{thickness change} = \left(\frac{\text{thickness}_{\text{wet}} - \text{thickness}_{\text{dry}}}{\text{thickness}_{\text{dry}}} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

3.4.7 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน

1. ชั่งเมมเบรนแห้งให้มีน้ำหนักประมาณ 20 มิลลิกรัม
2. แช่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.005 นอร์แมล (N_1) ปริมาตร 25 มิลลิลิตร (V_1) จนอิ่มตัว
3. ดูดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในข้อ 2 (V_3) มาไทเทรตกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.005 นอร์แมล (N_2) โดยจุดยุติ จะมีความเป็นกรด-ด่าง เท่ากับ 7
4. คำนวณค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน ตามสมการที่ (3.3)

$$\text{ion exchange capacity} = \frac{\left(N_1 V_1 - \left(\frac{V_1}{V_3} \right) N_2 V_2 \right)}{m} \quad (3.3)$$

N_1 = ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (นอร์แมล)

N_2 = ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก (นอร์แมล)

V_1 = ปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (มิลลิลิตร)

V_2 = ปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริก (มิลลิลิตร)

V_3 = ปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ไทเทรต (มิลลิลิตร)

m = น้ำหนักของเมมเบรน (กรัม)

3.4.8 วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของอะลูมินา

วิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของอะลูมินาด้วยเครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer ณ ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4.9 การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability)

หาอุณหภูมิการสลายตัวของเมมเบรนด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA) ณ ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4.10 การศึกษาโครงสร้างทางเคมี

การศึกษาโครงสร้างทางเคมีของเมมเบรนสามารถหาได้ โดยใช้เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy ณ ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4.11 การศึกษาพื้นฐานวิทยา

ตรวจสอบสภาพพื้นผิวด้านบนของเมมเบรนด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) ณ ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4.12 การทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน

เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรน โดยทั่วไปสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ระบบ คือ การวัดโดยใช้ความดันคงที่ และการวัดโดยใช้ปริมาตรคงที่ สำหรับงานวิจัยนี้จะใช้เครื่องในการวัดเป็นแบบความดันคงที่ โดยผ่านแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปทางด้านบนของเมมเบรน ควบคุมความดันขาเข้าของแก๊สไฮโดรเจนให้คงที่ ส่วนด้านขาออกเปิดสู่บรรยากาศ และทำการวัดอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนขาออก เพื่อนำไปคำนวณค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการที่ (3.4)

เครื่องมือมีลักษณะเป็นหน้าแปลน 2 ชั้นประกบกัน ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม หน้าแปลนด้านบนเป็นช่องว่างทรงกระบอก ด้านล่างมีฐานรองรับเมมเบรนที่มีรูเล็ก ๆ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของทรงกระบอกคือ 3.7 เซนติเมตร พื้นที่บริเวณทดสอบแก๊สไฮโดรเจนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.1 เซนติเมตร มีแหวนแบนและแหวนกลมทำจากยางอยู่ระหว่างหน้าแปลนทั้งสองสำหรับกันรั่ว ด้านขาเข้ามีเครื่องวัดความดันวาล์ว 3 ทาง เพื่อเปิดเข้าสู่อุปกรณ์ทดสอบค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนหรือเปิดเข้าสู่เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนเพื่อทำ autozero ส่วนหน้าแปลนชั้นล่างต่อกับเครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน ตามรูปที่ 3.3

ในงานวิจัยนี้ทำการทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้อง, 50, 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส ที่ความดันขาเข้าเท่ากับ 1 บาร์

$$P = \frac{QL}{\Delta PA} \quad (3.4)$$

P = สภาพไฟท์แก๊สไฮโดรเจนซึมผ่าน (cm^3 (STP)* cm)/($\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$)

Q = อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนผ่านเมมเบรน (Scgs)

L = ความหนาของเมมเบรน (cm)

ΔP = ความดันต่าง (cmHg)

A = พื้นที่ของเมมเบรน (cm^2)



รูปที่ 3.3 ชุดทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊ส

3.4.13 การวัดค่าการนำโปรตอน

ใช้วิธี Four probe มีขั้นตอนดังนี้

1. ตัดเมมเบรนให้มีขนาด 1×4 เซนติเมตร
2. วางเมมเบรนตามขวางให้อยู่บนลวดแพลทินัมสองขั้วที่ใช้สำหรับวัดค่าความต่างศักย์ตามรูปที่ 3.4
3. วางแผ่นแพลทินัมขนาด 1×2.5 เซนติเมตร บนปลายทั้งสองข้างของเมมเบรน เพื่อเป็นขั้วจ่ายกระแสตรง
4. ป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านระบบควบคุมความชื้นแล้วเข้าสู่ชุดวัดค่าการนำโปรตอน
5. บันทึกค่าความต้านทานของเมมเบรน เพื่อนำมาหาค่าการนำโปรตอน ตามสมการที่ (3.5) ต่อไป

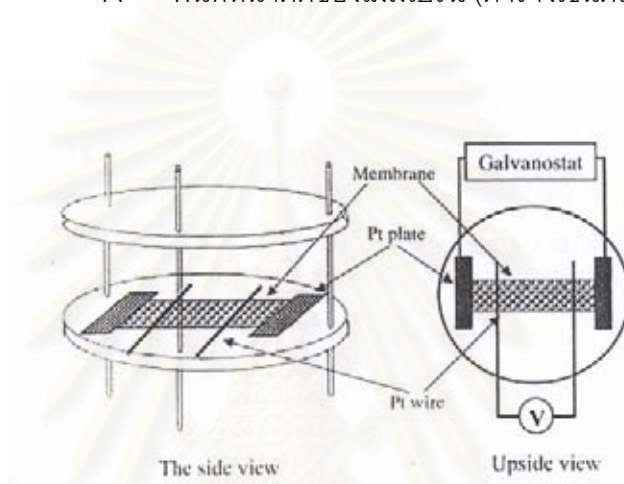
$$\sigma = \frac{1}{R} \left(\frac{L}{A} \right) \quad (3.5)$$

σ = ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)

R = ความต้านทาน (โอห์ม)

L = ระยะห่างระหว่างลวดแพลทินัม (เซนติเมตร)

A = พื้นที่หน้าตัดของเมมเบรน (ตารางเซนติเมตร)



รูปที่ 3.4 การวัดค่าการนำโปรตอนด้วยวิธี Four probe

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

4.1 สมบัติของไคโตซานและอะลูมินา

สมบัติของไคโตซานที่ใช้ในงานวิจัยนี้ แสดงดังตารางที่ 4.1 ได้แก่ ความหนืด (viscosity) น้ำหนักโมเลกุล (molecular weight) และร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิล (%deacetylation) เนื่องจากสมบัติต่าง ๆ เหล่านี้ล้วนเป็นสิ่งที่ส่งผลต่อการเตรียมและสมบัติของเมมเบรน เช่น ความหนืดจะส่งผลต่อการขึ้นรูปของเมมเบรน นอกจากนี้ไคโตซานยังสามารถสังเคราะห์ขึ้นเองได้ดังงานวิจัยก่อนหน้านี้ [3] และยังสามารถปรับปรุงได้ง่ายด้วยวิธีทางเคมีที่หมู่ไฮดรอกซิล หมู่เอมีน และหมู่แอซีทิลที่หลุดจากปฏิกิริยาการกำจัดหมู่แอซีทิลได้ นอกจากนี้ไคโตซานยังสามารถขึ้นรูปได้หลายแบบ เช่น เจล บีดส์ เส้นใย และเมมเบรน [24] ดังนั้นจึงเป็นข้อดีของไคโตซาน เพราะเป็นวัสดุที่มีการผลิต และจำหน่ายภายในประเทศ เนื่องจากไคโตซานผลิตจากวัตถุดิบที่เป็นเปลือกกุ้งโดยส่วนใหญ่ และประเทศไทยเป็นผู้ส่งออกกุ้งแช่แข็งเป็นสินค้าส่งออกอันดับต้น ๆ ของโลก จึงเป็นข้อดีอีกประการหนึ่งในการพัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนจากไคโตซานเป็นอีกทางเลือกหนึ่งของการพัฒนาประเทศให้สามารถพึ่งพาตนเองได้ ลดการนำเข้าวัสดุจากต่างประเทศ และเป็นการเพิ่มมูลค่าของไคโตซาน

ตารางที่ 4.1 สมบัติของไคโตซาน

สมบัติ	หน่วย	ไคโตซานในงานวิจัยนี้
น้ำหนักโมเลกุล	ดอลตัน	9.5×10^5 (*)
ความหนืด	เซนติพอยส์	$2,716 \pm 8.3$
ร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิล	ร้อยละ	91.3 ± 0.5

*ข้อมูลจากบริษัท ELAND LTD.

สมบัติของอะลูมินาจากบริษัท เซอร์นิค อินเตอร์เนชันแนล จำกัด ทดสอบด้วยเครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer ได้ผลดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 สมบัติของอะลูมินา

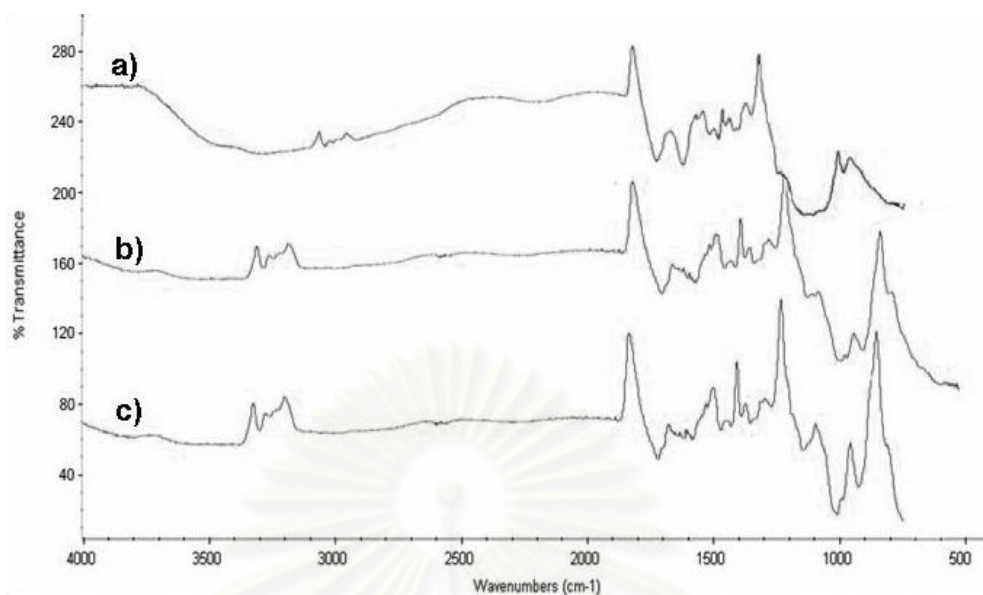
สมบัติ	หน่วย	อะลูมินาในงานวิจัยนี้
ขนาดของอนุภาคเฉลี่ย	ไมครอน	1.1 (**)
ขนาดของรูเฉลี่ย	อังสตรอม	47.3
พื้นที่ผิวเฉลี่ย	m ² /g	22.8
ปริมาตรของรูเฉลี่ย	cm ³ /g	0.027

**ข้อมูลจากบริษัท เซอร์นิค อินเตอร์เนชันแนล จำกัด

4.2 โครงสร้างทางเคมี

รูปที่ 4.1 แสดง FTIR spectrum ของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา พีกสำคัญที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของไคโตซาน คือ Scissors deformation frequent ของหมู่ NH₂ ที่ช่วงหมายเลขคลื่น 1,660-1,510 ซม⁻¹ โดยแสดงพีกเด่นที่หมายเลขคลื่นประมาณ 1,630 ซม⁻¹ และพีกของหมู่ CHN แสดงที่หมายเลขคลื่นประมาณ 1,526 ซม⁻¹ รวมทั้งยังมีพีกของหมู่กรดซัลฟอนิก ได้แก่ asymmetric SO₂ stretching ที่ช่วงหมายเลขคลื่นประมาณ 1,300-1,400 ซม⁻¹ พีกของเกลือ กรดซัลฟอนิกที่หมายเลขคลื่นประมาณ 1,386 ซม⁻¹ และ S-O-C stretching ที่หมายเลขคลื่น 700 ซม⁻¹ เนื่องจากเมมเบรนไคโตซานในงานวิจัยนี้ มีการเชื่อมขวางด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก ส่วนพีกของอะลูมินาที่ปรากฏ คือ Al-O bending ที่ความยาวคลื่นประมาณ 1,050-850 ซม⁻¹ และ overtone ในช่วงความยาวคลื่น 1600 ซม⁻¹ [25, 26]

ผลจากการเติมอะลูมินา พบว่า เกิดการเลื่อนไปทางซ้ายของพีกแสดงหมู่ OH ที่ช่วงหมายเลขคลื่น 3,000-3,500 ซม⁻¹ แสดงว่าเมมเบรนน่าจะเกิดการดูดซับน้ำเพิ่มขึ้น แรงพันธะไฮโดรเจนจากการดูดซับน้ำบนพื้นผิวเมมเบรนทำให้พีกเนื่องจาก O-H stretching เลื่อนไปยังระดับพลังงานที่ต่ำลง (หรือหมายเลขคลื่นสูงขึ้น) การดูดซับน้ำได้มากขึ้นของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตในงานวิจัยนี้จะต้องยืนยันด้วยผลการทดสอบสมบัติอื่น ๆ ดังจะได้กล่าวต่อไป



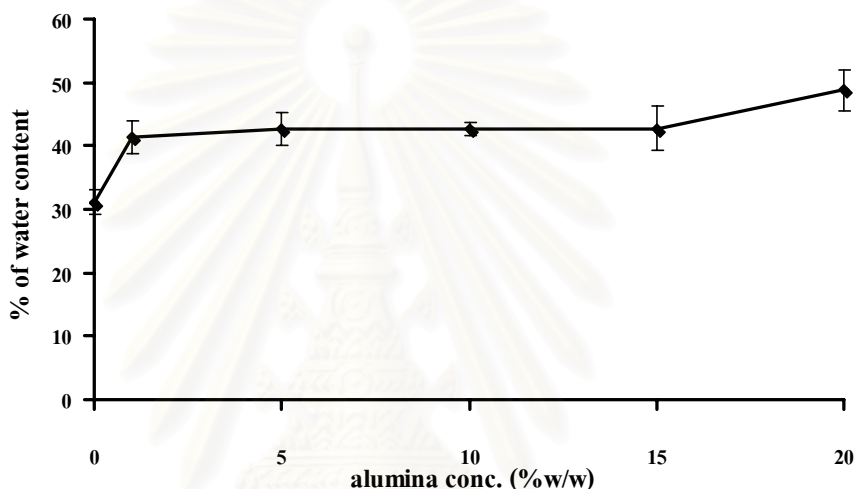
รูปที่ 4.1 FTIR spectra ของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา

a) 0% alumina b) 5% alumina c) 10% alumina

4.3 ร้อยละการดูดซับน้ำ

รูปที่ 4.2 แสดงการดูดซับน้ำของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา พบว่า เมื่อเติมผงอะลูมินาลงไป ค่าร้อยละการดูดซับน้ำจะเพิ่มขึ้น ตามปริมาณอะลูมินาที่มากขึ้น จากร้อยละ 31.1 ± 2.0 เป็นร้อยละ 42.7 ± 1.1 เมื่อปริมาณอะลูมินาที่เติมเท่ากับร้อยละ 0 และ 10 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เนื่องจากอะลูมินามีความสามารถในการดูดซับน้ำบนพื้นผิวของอนุภาคได้ ซึ่งเป็นผลจากการดูดซับทางกายภาพ การดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับที่อ่อนและไม่มีพันธะเคมีเกิดขึ้น แรงดึงดูดที่เกิดบนพื้นผิวของอนุภาคกับโมเลกุลน้ำ คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) แบบพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding) มีค่าพลังงานความร้อนของการดูดซับต่ำ (น้อยกว่า 25 กิโลจูล/โมล) เป็นกระบวนการคายความร้อน และไม่มีการแตกพันธะ ดังนั้นจึงสามารถเกิดได้อย่างรวดเร็ว ในทันทีที่โมเลกุลเดินทางมาถึงผิวหน้า อีกทั้งอะลูมินาที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ แอลฟาอะลูมินา (α -Alumina) ซึ่งเป็นเฟสที่ไม่มีรูพรุนทำให้เป็นข้อดีอีกประการหนึ่ง เนื่องจากความพรุนของอนุภาคจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง เพราะถูกจำกัดด้วยอัตราเร็วของการแพร่ [17] และค่าร้อยละการดูดซับน้ำยังขึ้นอยู่กับโครงสร้างของอะลูมินาอีกด้วย [27] โดยลักษณะโครงสร้างของอะลูมินาที่แตกต่างกันนั้นสามารถบ่งบอกได้จากค่าความเป็นกรด-เบส [28] เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาที่เตรียมขึ้นทั้งหมด จะมีค่าร้อยละการดูดซับน้ำ ที่สูงกว่าเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117 ซึ่งมีค่าร้อยละการดูดซับน้ำเท่ากับ 15.1 ± 0.7

ความสามารถในการดูดซับน้ำที่สูงขึ้นของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินานี้ ส่งผลดีต่อการนำไปใช้เป็นเมมเบรนเซลล์เชื้อเพลิง ในแง่ความต้องการน้ำในการนำโปรตอนลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งความสามารถในการนำโปรตอนที่อุณหภูมิสูง ๆ (มากกว่า 100 องศาเซลเซียส) ซึ่งเป็นวิวัฒนาการของเมมเบรนเซลล์เชื้อเพลิงรุ่นใหม่ และเพื่อลดความเป็นพิษของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในสารป้อนต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมทางขั้วแอโนด อย่างไรก็ตาม ความสามารถในการดูดซับน้ำที่มากขึ้นนี้ ต้องไม่ทำให้เมมเบรนบวมตัวมากเกินไป

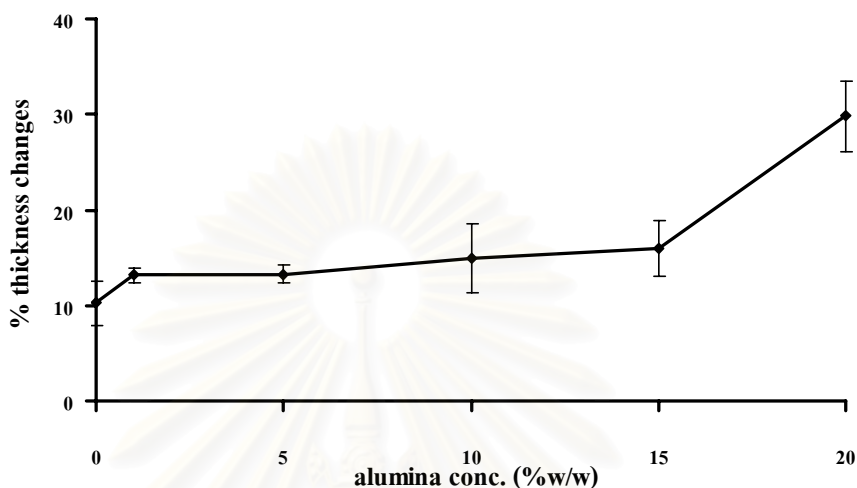


รูปที่ 4.2 ร้อยละการดูดซับน้ำของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา

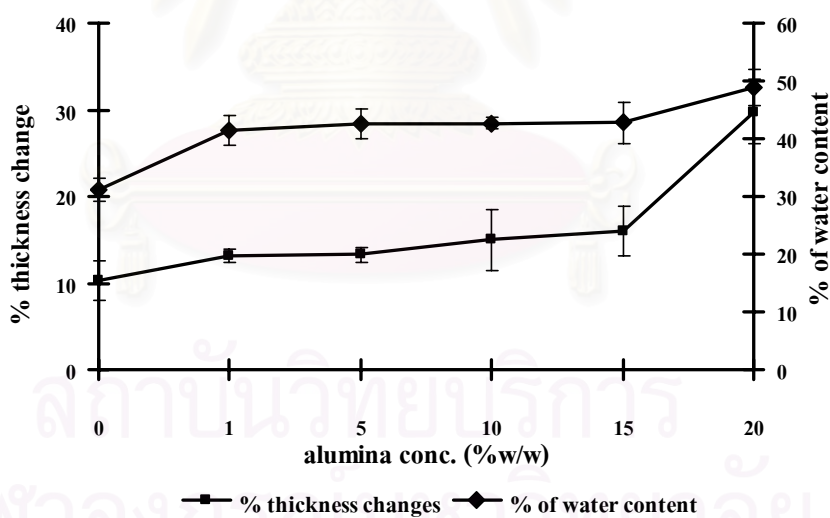
4.4 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา

เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางแห้งมีความหนาเท่ากับ 29.0 ± 3.2 ไมครอน และเมื่อปริมาณอะลูมินาเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จะมีความหนาเท่ากับ 29.0 ± 1.8 ไมครอน จากรูปที่ 4.3 แสดงผลของร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา พบว่า เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาเท่ากับ 10.2 ± 2.3 และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณอะลูมินาเพิ่มขึ้น ที่ปริมาณของอะลูมินาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาของเมมเบรนเท่ากับ 15.0 ± 3.6 ในขณะที่การขึ้นรูปเป็นแผ่นเมมเบรนแต่ละครั้ง จะใช้น้ำหนักของสารละลายพอลิเมอร์ที่ผสมอะลูมินาประมาณเท่ากันทุกครั้ง และจากค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาที่เตรียมขึ้นทั้งหมด เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน

117 ซึ่งมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาเท่ากับ 7.5 ± 0.5 จะเห็นว่ามีค่าการเปลี่ยนแปลงความหนาที่มากเกินไป



รูปที่ 4.3 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา



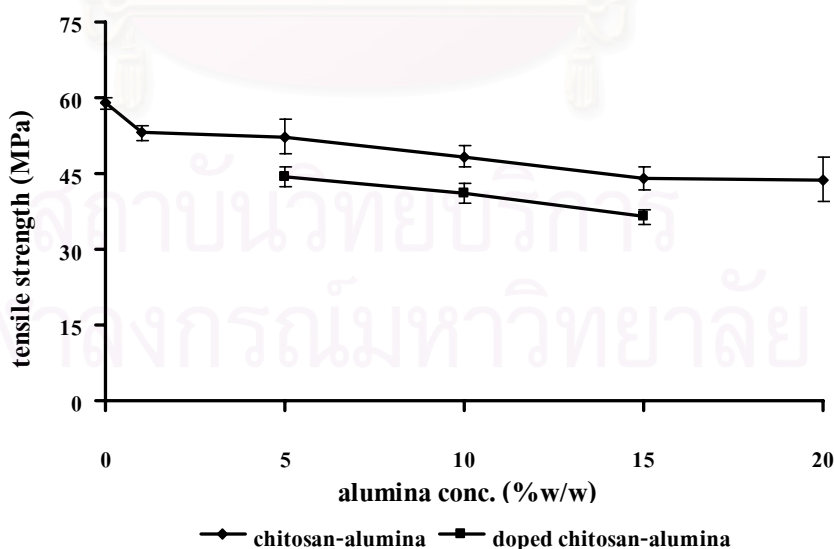
รูปที่ 4.4 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาและร้อยละการดูดซับน้ำของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา

เมื่อนำค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาเทียบกับค่าร้อยละการดูดซับน้ำ แสดงดังรูปที่ 4.4 ทำให้เห็นว่ามีความสัมพันธ์กัน แต่อย่างไรก็ตามร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาที่

เพิ่มขึ้นนี้เป็นสมบัติที่ไม่ต้องการของเมมเบรนเซลล์เชื้อเพลิง แต่อาจชดเชยด้วยสมบัติอื่น ๆ ที่ดีกว่า ดังจะกล่าวต่อไป

4.5 ความสามารถทนต่อแรงดึง

รูปที่ 4.5 แสดงความสามารถทนต่อแรงดึงที่ปริมาณอะลูมินาต่าง ๆ กัน พบว่า ความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางมีค่าเท่ากับ 58.9 ± 1.2 เมกะปาสกาล และมีค่าลดลงเมื่อปริมาณการเติมอะลูมินาเพิ่มขึ้น โดยค่าความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก มีค่าเท่ากับ 48.4 ± 2.1 เมกะปาสกาล คาดว่าเนื่องจากอนุภาคของอะลูมินาเข้าไปแทรกอยู่ในเนื้อของพอลิเมอร์ จึงทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีความยืดหยุ่นลดลง นอกจากนี้การใช้น้ำหนักสารละลายพอลิเมอร์เท่า ๆ กันในการขึ้นรูปแผ่นเมมเบรน เมื่อปริมาณอะลูมินาเพิ่มขึ้นทำให้มีเนื้อไคโตซานลดลง ความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนซึ่งเป็นผลจากเนื้อไคโตซานจึงลดลง เมื่อเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117 ซึ่งมีค่าความสามารถทนต่อแรงดึงเท่ากับ 41.8 ± 3.0 เมกะปาสกาล จะเห็นว่าเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาที่เตรียมขึ้นมาทั้งหมดนั้นยังคงมีค่าความแข็งแรงเชิงกลที่ดีกว่า

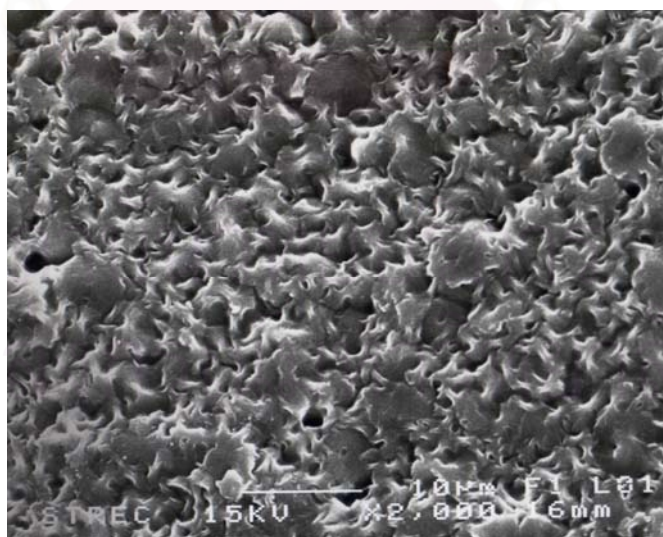


รูปที่ 4.5 ความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา

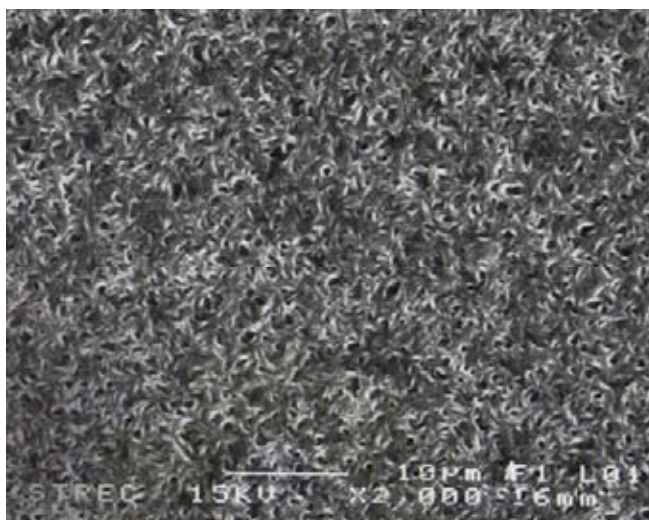
ในรูปที่ 4.5 ยังแสดงค่าความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาที่โดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก พบว่า มีค่าเท่ากับ 41.0 ± 2.0 เมกะปาสกาล เมื่อปริมาณอะลูมินาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เนื่องจากสารละลายกรดซัลฟิวริกทำให้สายโซ่ของพอลิเมอร์เกิดการเคลื่อนออกจากกันภายในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้การเกี่ยวพันกันของสายโซ่พอลิเมอร์ (Chain entanglement) ลดลง แรงยึดเหนี่ยวของสายโซ่ภายในพอลิเมอร์จึงมีน้อยลง

4.6 ลักษณะสัณฐานวิทยา

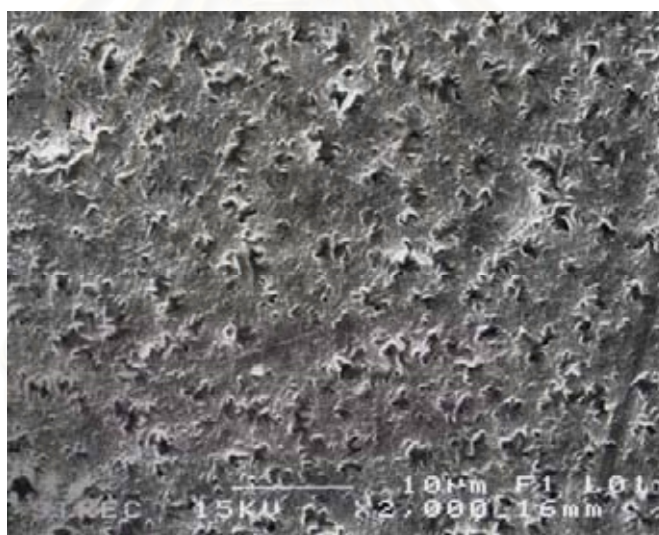
รูปที่ 4.6-4.8 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 5, 10 และ 15 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ พบว่า เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จะเกิดช่องว่างที่มีลักษณะใหญ่กว่า เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 10 และ 15 โดยน้ำหนัก เนื่องจากเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ปริมาณ อะลูมินาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก มีส่วนที่เป็นเนื้อพอลิเมอร์มากกว่า จึงทำให้ตัวทำละลายที่ระเหยจากสารละลายไคโตซานในขณะอบ เกิดเป็นช่องว่างของพอลิเมอร์ขึ้น



รูปที่ 4.6 ลักษณะสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.7 ลักษณะสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา
ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

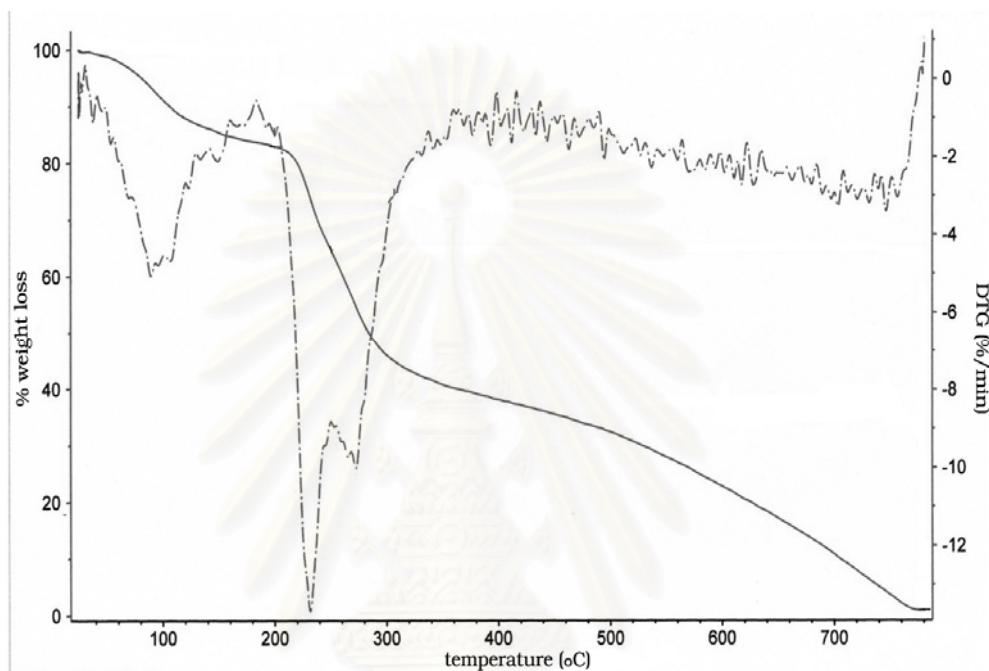


รูปที่ 4.8 ลักษณะสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา
ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก

4.7 อุณหภูมิการสลายตัว

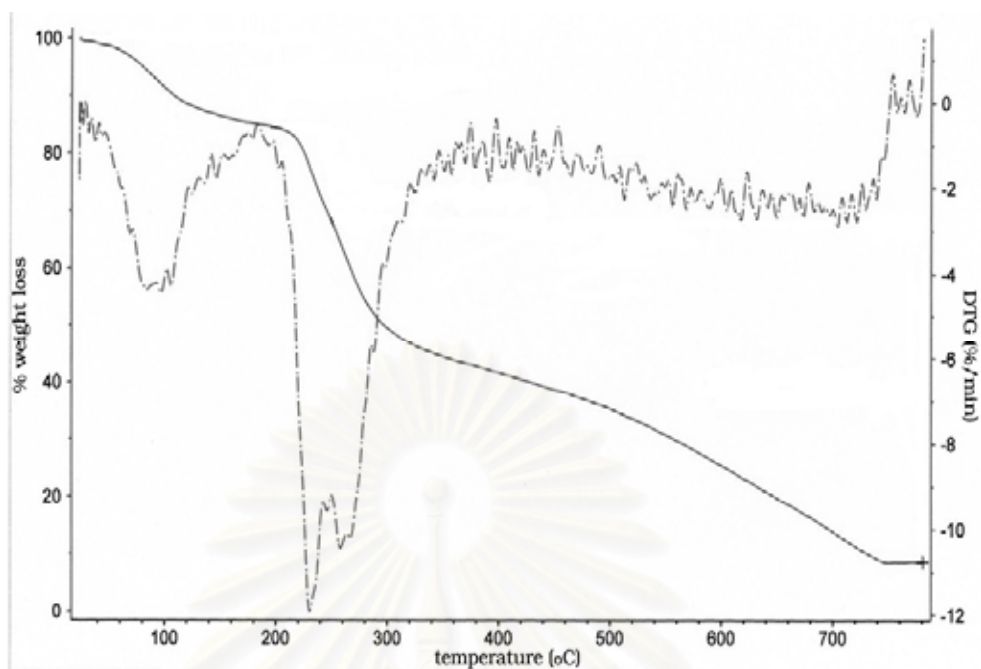
กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเทียบกับอุณหภูมิของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางแสดงดังรูปที่ 4.9 จะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเมมเบรนเกิดขึ้นอย่างน้อย 3 ช่วง ช่วงแรกตั้งแต่เริ่มต้นถึงอุณหภูมิตั้งแต่ 20-150 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักร้อยละ 20 โดยมีการสูญเสียน้ำมากที่สุดที่อุณหภูมิตั้งแต่ 100 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นจุดเดือดของน้ำ จึง

คาดว่าเกิดจากการสูญเสียไอน้ำภายในเมมเบรน ช่วงที่สองมีการสูญเสียน้ำหนักเพิ่มขึ้นอีกร้อยละ 40 ที่อุณหภูมิประมาณ 150-250 องศาเซลเซียส คาดว่าเนื่องจากการสลายตัวของหมู่ซัลฟอนิกที่สายโซ่พอลิเมอร์ จากนั้นเกิดจากการแตก (Spilt) ของสายโซ่พอลิเมอร์ และเกิดการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส

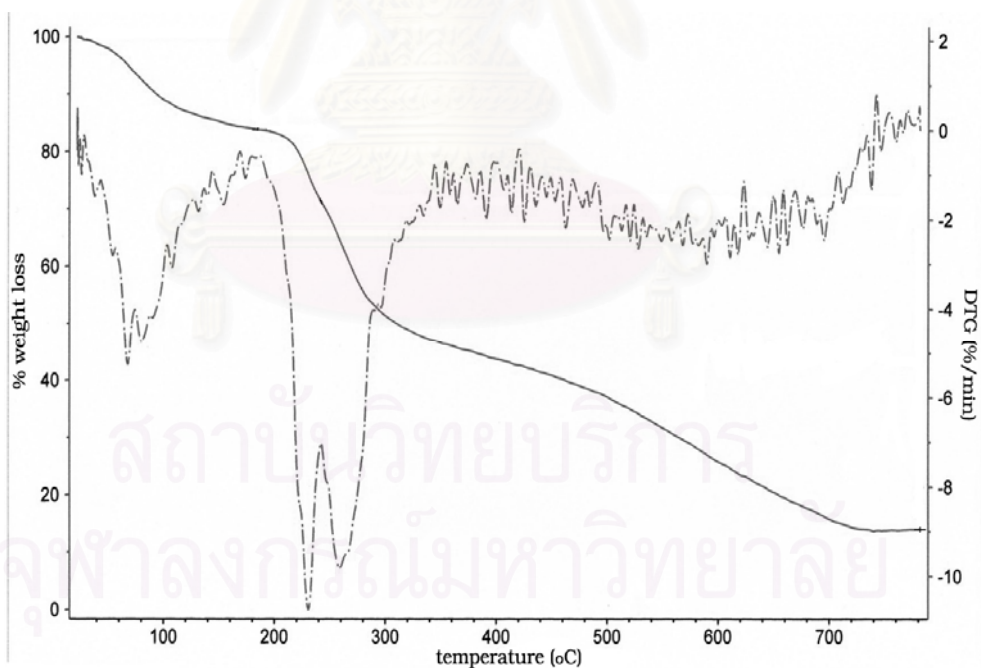


รูปที่ 4.9 อุณหภูมิการสลายตัวของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง

กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเทียบกับอุณหภูมิของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 10 และ 20 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูปที่ 4.10 และ 4.11 ตามลำดับ มีลักษณะเช่นเดียวกับรูปที่ 4.9 ซึ่งไม่มีอะลูมินา ต่างกันเพียงน้ำหนักที่สูญเสียในแต่ละช่วง และน้ำหนักสุดท้ายที่เหลืออยู่ โดยในรูปที่ 4.10 เหลือน้ำหนักสุดท้ายที่อุณหภูมิ 740 องศาเซลเซียส ประมาณร้อยละ 9 และร้อยละ 14 ในรูปที่ 4.11 สอดคล้องกับปริมาณอะลูมินาในเมมเบรนคอมโพสิต โดยส่วนต่างของน้ำหนักที่เหลืออยู่กับปริมาณอะลูมินาที่เติมในแต่ละสูตรเกิดจากความผิดพลาดของผู้วิจัย



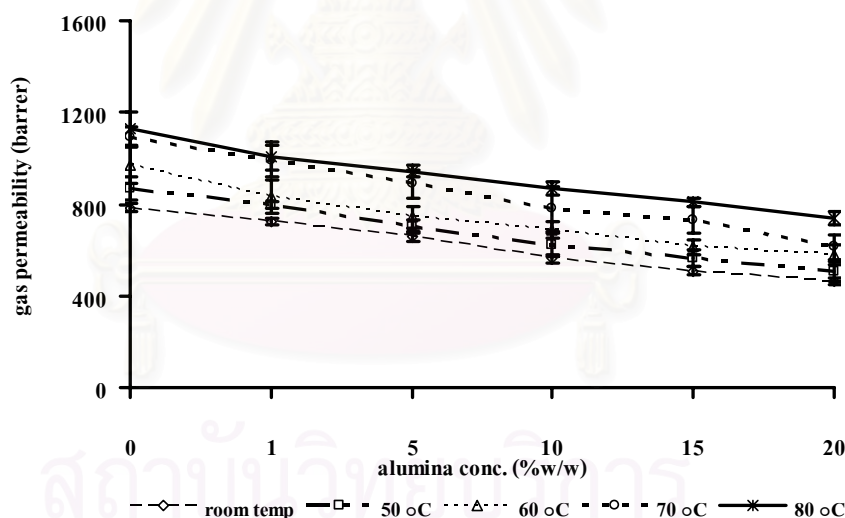
รูปที่ 4.10 คุณหมุมิการสลายตัวของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา
ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.11 คุณหมุมิการสลายตัวของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา
ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก

4.8 ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน

ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา แสดงดังรูปที่ 4.12 พบว่า ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนมีค่าลดลงตามปริมาณของอะลูมินาที่เติมลงไปมากขึ้น แสดงว่า แก๊สที่ซึมผ่านจะเกิดขึ้นในส่วนของเนื้อพอลิเมอร์เท่านั้น และยังสามารถยืนยันจากลักษณะสัญญาณวิทยานบนพื้นผิวของเมมเบรนได้ ซึ่งจะเห็นว่า เมื่อมีการเติมอะลูมินามากขึ้น ขนาดของช่องว่างที่เกิดขึ้นจะเล็กลง จึงเป็นเหตุให้ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนลดลง และเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117 จะมีค่าเท่ากับ $1,107.5 \pm 8.8$ บาร์เรอร์ ซึ่งเป็นข้อดีของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่จะใช้เป็นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากสมบัติการซึมผ่านของแก๊สดำ จะไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการรวมตัวกันระหว่างโมเลกุลไฮโดรเจนและออกซิเจนขึ้นภายในเมมเบรน จึงมีความปลอดภัยในการนำไปใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิง



รูปที่ 4.12 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

จากค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน จะเห็นได้ว่า อุณหภูมิมีผลโดยตรงกับสายโซ่ของพอลิเมอร์ เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น (50-80 องศาเซลเซียส) พอลิเมอร์จะได้รับพลังงานจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น จึงทำให้พลังงานภายในของพอลิเมอร์มากขึ้น เกิดการเคลื่อนไหวออกจากการเกี่ยวพันกันภายในสายโซ่พอลิเมอร์ ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์มีการเคลื่อนไหวได้มากขึ้น ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างสายโซ่ จึงเป็นผลให้ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิ

สูงขึ้น และจากค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาที่เตรียมขึ้นทั้งหมด จะเห็นว่ามีความน้อยกว่าเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117 ในทุกช่วงอุณหภูมิ ซึ่งมีค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก $1,107.5 \pm 8.8$ เป็น $1,286.6 \pm 29.3$, $1,352.1 \pm 73.6$, $1,436.3 \pm 34.4$ และ $1,525.1 \pm 22.3$ แบนเนอร์ ตามลำดับ

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาที่โดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก และเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาที่ไม่ได้โดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก พบว่ามีค่ามากกว่าเล็กน้อย เนื่องจากสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูกโดปในเมมเบรนนั้นจะทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการเคลื่อนไหวได้มากขึ้น การเกี่ยวพันกันก็สายโซ่ลดลง สายโซ่จึงอยู่ห่างกันมากขึ้น เป็นผลให้แก๊สไฮโดรเจนแพร่ผ่านได้มากขึ้น อย่างไรก็ตาม ค่าที่วัดได้ยังคงน้อยกว่าของเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117

ตารางที่ 4.3 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่โดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก (แบนเนอร์)

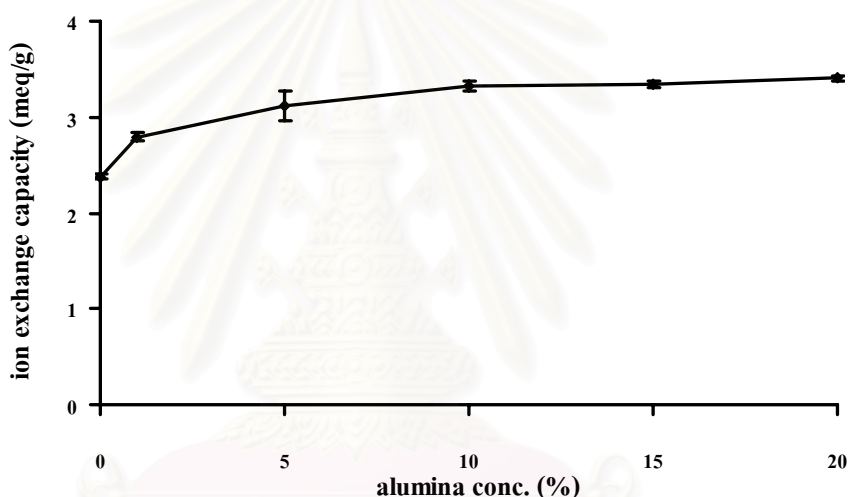
ปริมาณ อะลูมินา (ร้อยละ)	อุณหภูมิที่ใช้ทดสอบ (องศาเซลเซียส)				
	25-30	50	60	70	80
0	798.0 ± 38.2 (782.8 ± 17.4)	876.0 ± 39.5 (866.5 ± 51.0)	972.7 ± 83.6 (971.0 ± 81.2)	$1,103.5 \pm 85.8$ ($1,096.5 \pm 38.6$)	$1,123.2 \pm 83.3$ ($1,126.0 \pm 76.8$)
5	672.3 ± 53.4 (658.9 ± 20.6)	718.3 ± 38.3 (702.5 ± 27.6)	755.0 ± 64.6 (743.3 ± 48.9)	896.9 ± 94.5 (889.0 ± 61.1)	959.1 ± 59.3 (943.9 ± 26.3)
10	569.2 ± 54.2 (562.3 ± 18.6)	633.8 ± 45.5 (622.1 ± 51.5)	702.3 ± 62.4 (689.9 ± 35.6)	788.1 ± 47.8 (778.6 ± 98.7)	883.4 ± 70.8 (869.1 ± 30.8)

หมายเหตุ : ตัวเลขในวงเล็บคือค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ไม่ได้ถูกโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

4.9 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน

ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของอะลูมินาเพิ่มขึ้นเล็กน้อยแสดงดังรูปที่ 4.13 จาก 2.38 ± 0.03 มิลลิ

สมมูล/กรัม ในเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางที่ไม่มีการเติมอะลูมินา จนมีค่าเท่ากับ 3.33 ± 0.05 มิลลิสมมูล/กรัม ในเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางที่เติมอะลูมินาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เนื่องจากเมมเบรนไคโตซานในงานวิจัยนี้มีการเชื่อมขวางด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก อีกทั้งสายโซ่พอลิเมอร์ของไคโตซานยังมีหมู่ไฮดรอกซิล หมู่เอมีน และหมู่แอสซีทิลที่หลุดจากปฏิกิริยาการกำจัดหมู่แอสซีทิล ซึ่งหมู่ฟังก์ชันทั้งสามนี้เป็นหมู่ฟังก์ชันที่สามารถสร้างพันธะกับไอออนอื่นได้ด้วย ขณะที่ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117 มีค่าเท่ากับ 0.8 ± 0.0 มิลลิสมมูล/กรัม แสดงให้เห็นว่า เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาที่เตรียมขึ้นทั้งหมด มีความเป็นไปได้ที่จะนำมาศึกษาและพัฒนาเป็นเมมเบรนเซลล์เชื้อเพลิง

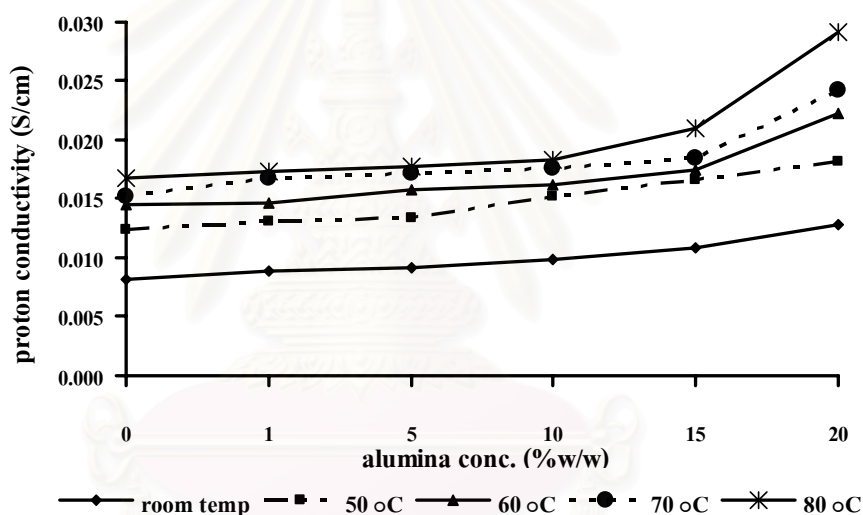


รูปที่ 4.13 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา

4.10 ค่าการนำโปรตอน

ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 4.14 ค่าการนำโปรตอนจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของอะลูมินาเพิ่มขึ้น ในเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางที่ไม่มีการเติมอะลูมินา ค่าการนำโปรตอนมีค่าเท่ากับ $0.8 \times 10^{-2} \pm 2.3 \times 10^{-3}$ ซีเมนส์/เซนติเมตร จนมีค่าเท่ากับ $1.0 \times 10^{-2} \pm 1.8 \times 10^{-3}$ ซีเมนส์/เซนติเมตร ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งค่าที่ได้มีความสอดคล้องกับความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน และการเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของอะลูมินาและสายโซ่พอลิเมอร์ สามารถอธิบายได้จากความเป็นกรด-เบสแบบลิวอิส

(Lewis acid-base) คือ หมู่กรดแบบลิวอิสของอะลูมินา (หมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของอะลูมินา) จะเกิดอันตรกิริยากับสายโซ่พอลิเมอร์ และค่าการนำโปรตอนที่แตกต่างกันนั้นยังขึ้นอยู่กับโครงสร้างของอะลูมินาในการสร้างพันธะไฮโดรเจน [27] เมื่อเทียบกับเมมเบรนเชิงพาดิซัยเนฟิออน 117 ซึ่งมีค่าการนำโปรตอนเท่ากับ $4.9 \times 10^{-2} \pm 0.1 \times 10^{-3}$ ซีเมนส์/เซนติเมตร ถึงแม้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจะทำให้ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาสูงขึ้น แต่ก็ยังคงมีค่าต่ำกว่าของเมมเบรนเชิงพาดิซัยเนฟิออน 117 ที่ทุกช่วงอุณหภูมิ โดยค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชิงพาดิซัยเนฟิออน 117 ที่อุณหภูมิ 50, 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ $5.5 \times 10^{-2} \pm 1.8 \times 10^{-3}$, $5.8 \times 10^{-2} \pm 4.2 \times 10^{-3}$, $6.9 \times 10^{-2} \pm 3.5 \times 10^{-3}$ และ $8.9 \times 10^{-2} \pm 6.7 \times 10^{-3}$ ซีเมนส์/เซนติเมตร ตามลำดับ



รูปที่ 4.14 การนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

เนื่องจากอะลูมินาที่มากเกินไปทำให้เมมเบรนมีความไม่สม่ำเสมอมากขึ้น ทำให้ปริมาณการเติมอะลูมินาที่เหมาะสมน่าจะอยู่ในช่วงร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนัก จึงเลือกใช้สูตรเมมเบรนคอมโพสิตนี้ นำมาเตรียมเป็นเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาที่โดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีค่าการนำโปรตอน แสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่า มีค่ามากกว่าของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาที่ไม่ได้โดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก เนื่องจากการโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก ทำให้เกิดสารละลายกรดตามสายโซ่พอลิเมอร์ โดยสารละลายกรดที่เกิดขึ้นจะผลักโปรตอนออกจากสายโซ่พอลิเมอร์ [19] และการโดปจะเป็นการเพิ่มความหนาแน่นของประจุให้เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้หมู่ซัลเฟตยังเป็นหมู่ที่มีความสามารถ

ในการแตกตัวให้โปรตอนได้ดี (Strong proton donating) การเคลื่อนที่ของโปรตอนจะเคลื่อนที่
 ในรูปของโปรตอน หรือไฮโดรเนียมไอออนจากตำแหน่งที่เป็นไอออนลบไปยังอีกตำแหน่งที่เป็น
 ไอออนลบเช่นเดียวกัน [3] และสารละลายกรดซัลฟิวริกในเมมเบรนยังทำให้สายโซ่ของพอลิเมอร์
 ห่างกันมากขึ้นด้วย โปรตอนจึงเคลื่อนที่ผ่านช่องว่างเหล่านั้นได้ง่ายขึ้น ดังนั้นค่าการนำโปรตอน
 จึงมีค่าสูงมากขึ้น ซึ่งค่าการนำโปรตอนจะเป็นฟังก์ชันกับการเคลื่อนที่และความหนาแน่นของ
 โปรตอนดังสมการที่ (4.1) ของ Nernst-Einstein และเป็นฟังก์ชันโดยตรงกับค่าสัมประสิทธิ์การ
 แพร่ (D_i) [29]

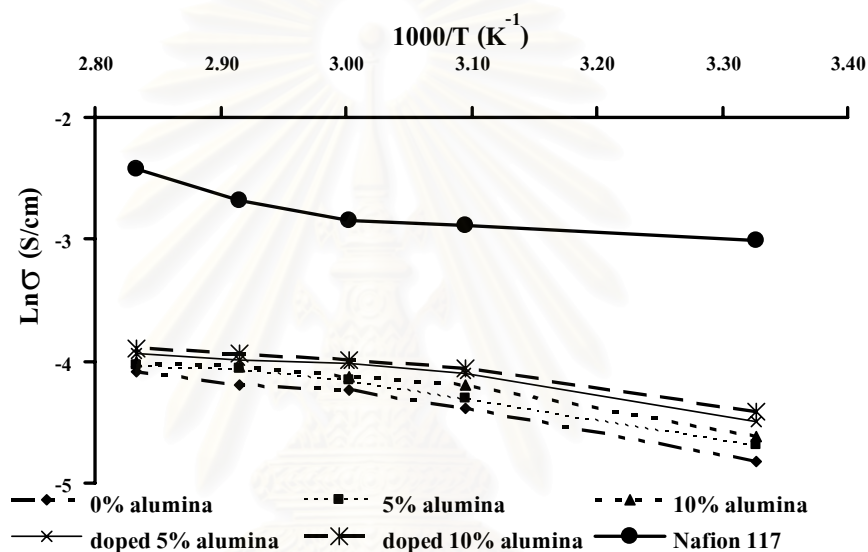
$$\sigma = \frac{D_i Z_i^2 C_i}{kT} \quad (4.1)$$

โดยที่	σ	คือ	ค่าการนำโปรตอน
	D_i	คือ	สัมประสิทธิ์การแพร่
	Z_i	คือ	ประจุ
	C_i	คือ	ความเข้มข้นของโปรตอน
	K	คือ	ค่าคงที่ (F^2) คือ $\frac{\text{ค่าคงที่ของฟาราเดย์}}{\text{ค่าคงที่ของแก๊ส}}$
	T	คือ	อุณหภูมิ

ความหนาแน่นของโปรตอนอาจขึ้นอยู่กับองศาการเกิดหมู่ซัลโฟนิกในสายโซ่พอลิเมอร์
 และพื้นผิวของอนุภาคที่เติม ถึงแม้ว่า เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาที่ปริมาณอะลูมินา
 ร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนัก และโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก ยังคงให้ค่าการนำโปรตอนที่ต่ำ
 กว่าเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117 ในทุกช่วงอุณหภูมิ ซึ่งพอที่จะสรุปได้ว่า ที่ปริมาณ
 อะลูมินาร้อยละ 5-10 โดยน้ำหนักนี้ มีความน่าสนใจในการนำมาใช้เป็นเมมเบรนเซลล์เชื้อเพลิง
 มากกว่า เนื่องจากปริมาณอะลูมินาที่เติมมากขึ้น จะส่งผลกับความสามารถทนต่อแรงดึงของ
 ทั้งเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาที่โดปและไม่โดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก คือ มีค่า
 ลดลง

ความสัมพันธ์แบบอาร์เรเนียสของค่าการนำโปรตอนในมาตราส่วนเชิงลอการิทึมธรรมชาติ
 กับหนึ่งส่วนอุณหภูมิในหน่วยเคลวินของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาบางสูตรเทียบกับ
 เมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117 แสดงดังรูปที่ 4.15 พบว่า ค่าการนำโปรตอนของ
 เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินามีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิตามแบบเชิงเส้น ถึงแม้ว่า
 เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาที่ถูกโดปและไม่โดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกจะมีเส้นที่

ต่ำกว่าเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟิออน 117 มาก เนื่องจากค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาทั้งที่โดปและไม่โดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก มีค่าต่ำกว่าของเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟิออน 117 ค่อนข้างมาก แต่จะเห็นได้ว่าเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และทำการโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก จะมีเส้นที่อยู่ใกล้กับเส้นของเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟิออน 117 มากที่สุด เมื่อเทียบกับเมมเบรนสูตรอื่น ๆ



รูปที่ 4.15 กราฟอาร์เรเนียสของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา และเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟิออน 117

ตารางที่ 4.4 การนำโปรตอนของเมมเบรนโคโคซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ถูกโคปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก (ซีเมนต์/เซนติเมตร)

ปริมาณอะลูมินา (ร้อยละ)	อุณหภูมิที่ใช้ทดสอบ (องศาเซลเซียส)				
	25-30	50	60	70	80
0	$0.9 \times 10^{-2} \pm 1.3 \times 10^{-3}$ ($0.8 \times 10^{-2} \pm 2.3 \times 10^{-3}$)	$1.5 \times 10^{-2} \pm 1.1 \times 10^{-3}$ ($1.3 \times 10^{-2} \pm 1.6 \times 10^{-3}$)	$1.7 \times 10^{-2} \pm 0.8 \times 10^{-3}$ ($1.5 \times 10^{-2} \pm 1.3 \times 10^{-3}$)	$1.8 \times 10^{-2} \pm 1.9 \times 10^{-3}$ ($1.5 \times 10^{-2} \pm 0.6 \times 10^{-3}$)	$1.9 \times 10^{-2} \pm 0.9 \times 10^{-3}$ ($1.7 \times 10^{-2} \pm 1.3 \times 10^{-3}$)
5	$1.1 \times 10^{-2} \pm 0.7 \times 10^{-3}$ ($0.9 \times 10^{-2} \pm 1.9 \times 10^{-3}$)	$1.7 \times 10^{-2} \pm 1.1 \times 10^{-3}$ ($1.4 \times 10^{-2} \pm 1.1 \times 10^{-3}$)	$1.8 \times 10^{-2} \pm 1.1 \times 10^{-3}$ ($1.6 \times 10^{-2} \pm 2.8 \times 10^{-3}$)	$1.9 \times 10^{-2} \pm 1.1 \times 10^{-3}$ ($1.7 \times 10^{-2} \pm 2.0 \times 10^{-3}$)	$2.0 \times 10^{-2} \pm 1.3 \times 10^{-3}$ ($1.8 \times 10^{-2} \pm 1.7 \times 10^{-3}$)
10	$1.2 \times 10^{-2} \pm 1.3 \times 10^{-3}$ ($1.0 \times 10^{-2} \pm 1.8 \times 10^{-3}$)	$1.7 \times 10^{-2} \pm 0.9 \times 10^{-3}$ ($1.5 \times 10^{-2} \pm 1.8 \times 10^{-3}$)	$1.9 \times 10^{-2} \pm 1.4 \times 10^{-3}$ ($1.6 \times 10^{-2} \pm 2.6 \times 10^{-3}$)	$2.0 \times 10^{-2} \pm 0.6 \times 10^{-3}$ ($1.8 \times 10^{-2} \pm 5.2 \times 10^{-3}$)	$2.1 \times 10^{-2} \pm 1.6 \times 10^{-3}$ ($1.8 \times 10^{-2} \pm 2.7 \times 10^{-3}$)

หมายเหตุ : ตัวเลขในวงเล็บคือค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนโคโคซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ไม่ได้ถูกโคปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ชนิดของเมมเบรนที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย

1. เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง
2. เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 1, 5, 10, 15 และ 20 โดยน้ำหนัก
3. เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา และโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

ไคโตซานที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีมวลโมเลกุล ความหนืด และร้อยละการกำจัดหมู่เอซีทิลด้วยการไทเทรตทางเคมีเท่ากับ 9.5×10^5 ดอลตัน, $2,716 \pm 8.3$ เซนติพอยส์ และร้อยละ 91.3 ± 0.5 ตามลำดับ

อะลูมินาที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีขนาดของอนุภาคเฉลี่ย ขนาดของรูเฉลี่ย พื้นที่ผิวเฉลี่ย และปริมาตรของรูเฉลี่ย เท่ากับ 1.1 ไมครอน, 47.3 อังสตรอม, 22.8 ตารางเมตร/กรัม และ 0.027 ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม ตามลำดับ

สามารถสรุปปัจจัยใหญ่ ๆ ที่มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ ของเมมเบรน ได้ดังนี้

5.1.1 ผลของการเติมอะลูมินา

สมบัติของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ปริมาณอะลูมินาต่างกัน พบว่า เมื่อปริมาณอะลูมินามากขึ้น ส่งผลให้สมบัติต่อไปนี้เพิ่มขึ้น คือ ค่าร้อยละการดูดซับน้ำ เนื่องจากอะลูมินามีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลน้ำบนพื้นผิวได้ดี เพราะมีหมู่ไฮดรอกซิล ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา ซึ่งเป็นผลจากการดูดซับน้ำแล้วทำให้เมมเบรนบวมมากขึ้น ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน เนื่องจากหมู่ซัลฟอนิกที่เกิดจากการเชื่อมขวางเมมเบรนด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก อีกทั้งยังมีหมู่ไฮดรอกซิลของสายโซ่พอลิเมอร์และของอะลูมินาเอง หมู่เอมีน และหมู่เอซีทิลที่เหลือจากปฏิกิริยากำจัดหมู่เอซีทิลของสายโซ่พอลิเมอร์ และค่าการนำโปรตอน ซึ่งผลสอดคล้องกับค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน ขณะเดียวกันผลของอะลูมินาทำให้สมบัติต่อไปนี้ลดลง คือ ค่าความสามารถทนต่อแรงดึง เนื่องจากอนุภาคของ

อะลูมินาเข้าไปแทรกอยู่ในเนื้อของพอลิเมอร์จึงทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีความยืดหยุ่นลดลง และค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน เนื่องจากแก๊สที่ซึมผ่านจะเกิดขึ้นในส่วนของเนื้อพอลิเมอร์

5.1.2 ผลของอุณหภูมิต่อค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนและค่าการนำโปรตอน

ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนและค่าการนำโปรตอนจะมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากพลังงานภายในของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น เกิดการเคลื่อนไหวออกจากการเกี่ยวพันกันภายในสายโซ่พอลิเมอร์ ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์มีการเคลื่อนไหวได้มากขึ้น ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างสายโซ่มากขึ้น

5.1.3 ผลของการโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

การโดปเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา จะทำให้ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนและค่าการนำโปรตอนเพิ่มขึ้น เนื่องจากสารละลายกรดซัลฟิวริกในเมมเบรนที่ถูกโดปจะไปทำให้สายโซ่ของพอลิเมอร์ห่างกันมากขึ้น ทำให้เกิดช่องว่าง แก๊สไฮโดรเจนจึงแพร่ผ่านได้ดีขึ้น เป็นผลทำให้ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ส่วนค่าการนำโปรตอน การโดปช่วยเพิ่มความหนาแน่นของประจุให้เพิ่มมากขึ้น และยังสามารถแตกตัวให้โปรตอนได้ อีกทั้งกรดตามสายโซ่พอลิเมอร์ยังเป็นตัวนำพาให้โปรตอนเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนได้มากขึ้น รวมถึงผลที่ได้กล่าวมาแล้วว่าการโดปทำให้เกิดช่องว่าง จึงยังทำให้การเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนของโปรตอนง่ายขึ้นอีก แต่ผลของการโดปทำให้ค่าความสามารถทนต่อแรงดึงต่ำกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้ทำการโดป อย่างไรก็ตามค่าการนำโปรตอนที่สูงขึ้นนี้ ก็สามารถชดเชยสมบัติที่สูญเสียไปบางประการ เช่น ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน และความสามารถทนต่อแรงดึง ดังนั้นเมมเบรนที่ถูกโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก จึงมีความน่าสนใจและเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการนำไปพัฒนาเป็นเมมเบรนเซลล์เชื้อเพลิงต่อไป

ผลจากการศึกษาทั้งหมด พบว่า เมมเบรนที่มีประสิทธิภาพดีพอที่สามารถนำมาประยุกต์เพื่อใช้เป็นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนได้นั้น คือ เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินา ที่ปริมาณอะลูมินาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก โดยค่าการนำโปรตอนที่ต่ำกว่าเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟิออน 117 แก๊สได้โดยการโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก แสดงดังตารางต่อไปนี้

properties		chitosan- 10% alumina	doped chitosan-10% alumina	Nafion [®] 117
tensile strength (MPa)		48.4±2.1	41.0±2.0	41.8±3.0
H ₂ permeability (barrer)	25-30 °C	562.3±18.6	569.2±54.2	1,107.5±8.8
	50 °C	622.1±51.5	633.8±45.5	1,286.6±29.3
	60 °C	689.9±35.6	702.3±62.4	1,352.1±73.6
	70 °C	778.6±98.7	788.1±47.8	1,436.3±34.4
	80 °C	869.1±30.8	883.4±70.8	1,525.1±22.3
proton conductivity (S/cm)	25-30 °C	1.0×10^{-2} $\pm 1.8 \times 10^{-3}$	1.2×10^{-2} $\pm 1.3 \times 10^{-3}$	4.9×10^{-2} $\pm 0.1 \times 10^{-3}$
	50 °C	1.5×10^{-2} $\pm 1.8 \times 10^{-3}$	1.7×10^{-2} $\pm 0.9 \times 10^{-3}$	5.5×10^{-2} $\pm 1.8 \times 10^{-3}$
	60 °C	1.6×10^{-2} $\pm 2.6 \times 10^{-3}$	1.9×10^{-2} $\pm 1.4 \times 10^{-3}$	5.8×10^{-2} $\pm 4.2 \times 10^{-3}$
	70 °C	1.8×10^{-2} $\pm 5.2 \times 10^{-3}$	2.0×10^{-2} $\pm 0.6 \times 10^{-3}$	6.9×10^{-2} $\pm 3.5 \times 10^{-3}$
	80 °C	1.8×10^{-2} $\pm 2.7 \times 10^{-3}$	2.1×10^{-2} $\pm 1.6 \times 10^{-3}$	8.9×10^{-2} $\pm 6.7 \times 10^{-3}$

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรทำการทดสอบเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-อะลูมินาในเซลล์เชื้อเพลิง เพื่อศึกษาสมรรถนะเซลล์ในรูปของกราฟโพลาริเซชัน และศึกษาอายุการใช้งาน เนื่องจากไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพ น่าจะมีอายุการใช้งานที่สั้น ซึ่งจะเป็นข้อเสียสำคัญของความเหมาะสมในการนำไปพัฒนาเป็นเมมเบรนเชิงพาณิชย์

รายการอ้างอิง

1. Nobeck, J. M. et al. Hydrogen fuel for surface transportation. Society of Automotive Engineers Inc, 1996. อ้างถึงใน สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์ และคณะ. เซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง. การประชุมผู้เชี่ยวชาญเซลล์เชื้อเพลิง ครั้งที่ 1, สถาบันพัฒนาและฝึกอบรมโรงงานต้นแบบ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2543.
2. ชันทอง สุนทรภา. การพัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2545.
3. อัญชลี อินตรา. การเตรียมและลักษณะสมบัติของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนชนิดไคโตซานคอมโพสิต. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2547.
4. อภิรัตน์ เล่ห์บุตร และสุบุญ จิรชาอุชัย. เซลล์เชื้อเพลิงและพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรน. LAB TODAY, 27 (2548): 55-60.
5. Fuel cell [online], available from: <http://www.nywea.org/clearaters/pre02fall/313050.html>, [2006, December 15].
6. Ecocomposite, [online], available from: <http://www.ecocomposite.net/aboutus.html>, [2006 December 15].
7. Willams, K.R. An introduction to fuel cells. Amsterdam, Elsevier Publication, 1966. อ้างถึงใน พิษณุ เจริญสมบัติ. การศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนอิออน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2526.
8. Nafion[®]-Perfluorosulfonate Ionomer, Phase model of Nafion[®] clusters [online], Available from: <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/nafion.html>, [2006, September 28].
9. ชันทอง สุนทรภา. เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547: 93.
10. Appleby, A.J. and Foulkes, F.R. Fuel cell Handbook. New York, Van Nostrand Reinhold: 1989. อ้างถึงใน สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์ และคณะ. เซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง. การประชุมผู้เชี่ยวชาญเซลล์เชื้อเพลิง ครั้งที่ 1, สถาบัน

พัฒนาและฝึกอบรมโรงงานต้นแบบ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2543.

11. Srinivasan, S., Dave, B.B., Murugesamoorthi, K.A., Parthasarathy, A., Appleby, A.J. Fuel cell system. New York, Plenum Press, 1993. อ้างถึงใน สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์ และคณะ. เซลล์เชื้อแบบพอลิเมอร์ของแข็ง. การประชุมผู้เชี่ยวชาญเซลล์เชื้อเพลิง ครั้งที่ 1, สถาบันพัฒนาและฝึกอบรมโรงงานต้นแบบ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2543.
12. Kinoshita, K. Electrochemical oxygen technology. New York, John Wiley & Sons Inc, 1992. อ้างถึงใน สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์ และคณะ. เซลล์เชื้อแบบพอลิเมอร์ของแข็ง. การประชุมผู้เชี่ยวชาญเซลล์เชื้อเพลิง ครั้งที่ 1, สถาบันพัฒนาและฝึกอบรมโรงงานต้นแบบ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2543.
13. Prater, K.B. Solid polymer fuel cell developments at Ballard. Norbeck, K.M. et al, Hydrogen fuel for surface transportation. Society of Automotive Engineers Inc., 1996. อ้างถึงใน สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์ และคณะ. เซลล์เชื้อแบบพอลิเมอร์ของแข็ง. การประชุมผู้เชี่ยวชาญเซลล์เชื้อเพลิง ครั้งที่ 1, สถาบันพัฒนาและฝึกอบรมโรงงานต้นแบบ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2543.
14. Watkins, D.S. Fuel cell systems. New York, Plenum Press, 1993. อ้างถึงใน สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์ และคณะ. เซลล์เชื้อแบบพอลิเมอร์ของแข็ง. การประชุมผู้เชี่ยวชาญเซลล์เชื้อเพลิง ครั้งที่ 1, สถาบันพัฒนาและฝึกอบรมโรงงานต้นแบบ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2543.
15. สุวบุญ จิระกาญจน์ รังรอง ยก้าน และโกสุม สมัครรัตน์. สมบัติทางเคมีและกายภาพของ ไคติน-ไคโตซาน. การประชุมเชิงปฏิบัติการไคตินและไคโตซานจากวัตถุดิบธรรมชาติสู่การประยุกต์ใช้. 30-31 สิงหาคม 2544 : 11-40.
16. Yabuki, M. Chitin-chitosan handbook. Gihoudou, 1995.
17. จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยาพื้นฐานและการประยุกต์. โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
18. อาวีวรรณ บุญเพ็ง. การเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะผลิตภัณฑ์อะลูมินาเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงสำหรับงานด้านทนทานต่อการสึกกร่อน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2536.

19. ประพจน์ เหล่ามงคลนิมิต. การเตรียมและลักษณะสมบัติของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนชนิดไคโตซาน-ซีโอไลต์ และพอลิซัลโฟน-ซีโอไลต์. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2548.
20. Thampan, T. M., Jalani, N. H., Pyoungcho C., and Ravindra D. Systematic approach to design higher temperature composite PEMs. Journal of The Electrochemical Society. 152 (2005): A316-A325.
21. Ladewig, B.P., Martin, D.J., Diniz da Costa, J.C., and Lu, G.Q. Nanocomposite Nafion/silica membranes for high power density direct methanol fuel cells. In The 5th International Membrane Science and Technology Conference (IMSTEC' 03) paper 116 November 10-14, 2003 The University of New South Wales, Sydney, Australia.
22. Wan, Y., Creber, K. A. M., Peppley, B., and Bui, V. T. Ionic Conductivity of chitosan membrane. Polymer 44 (2003): 1057-1065.
23. Adjemian, K.T., Lee, S.J., Srinivasan, S., Benziger, J., and Bocarsly, A.B. Silicon oxide Nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80-140 °C. Journal of The Electrochemical Society 149 (2002): A256-A261.
24. Lopez-Chavez, E., Martinez-Magadan, J.M., Oviedo-Roa, R., Guzman, J., Ramirez-Salgado, J. and Marin-Cruz., J. Molecular modeling and simulation of ion-conductivity in chitosan membranes. Polymer. 46 (2005): 7519-7527.
25. Liu, M., Lui, Y, Zeng, Z. and Peng., T. Preparation and characteristics of high pH-resistant sol-gel alumina-based hybrid organic-inorganic coating for solid-phase microextraction of polar compounds. Journal of Chromatography A. 1108 (2006): 149-157.
26. Arico, A. S., Baglio, V., Di Blasi, A. and Antonucci, V. FTIR spectroscopic investigation of inorganic fillers for composite DMFC membranes. Electroscopic Communications. 5 (2003): 862-866.
27. Croce, F., Persi, L., Scrosati, B., Serraino-Fiory, F., Plichta, E., Hendrickson., M. A., Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes. Electrochimica Acta. 46 (2001): 2457-2461.

28. Yates, R. A. and Caldwell, J. D. Regeneration of oils used for deep frying : A comparison of active filter aids. JAOCS. 70 (1993): 507-511.
29. Chou, Berryinne. Nano-scale modified inorganic/organic hybrid materials as proton Conductors. Thesis for the degree of Doctor Philosophy, Department of Materials Science and Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Case Western Reserve University, available from: <http://www.ohiolink.edu/etd/view.cgi?case1144419661>, [2007 April 16]



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก
ข้อมูลการทดลอง

1. สมบัติของโคโคซานที่เตรียมได้

ตารางที่ ก.1 ค่าความหนืดและร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิล

ความหนืด (เซนติพอยส์)	ร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิล
2,716±8.3	91.10±0.30



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2. ค่าร้อยละการดูดซับน้ำ

ตารางที่ ก.2 ค่าร้อยละการดูดซับน้ำของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟิออน 117

ชนิดของเมมเบรน	ตัวอย่างที่	น้ำหนักเปียก (กรัม)	น้ำหนักแห้ง (กรัม)	ร้อยละการดูดซับน้ำ	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
Nafion® 117	1	0.157	0.137	14.6	15.1	0.7
	2	0.159	0.138	15.5		
Crosslinked chitosan	1	0.028	0.021	32.7	31.1	2.0
	2	0.012	0.009	31.9		
	3	0.027	0.021	31.2		
	4	0.013	0.010	27.3		
	5	0.026	0.019	32.6		
	6	0.013	0.010	31.0		

ตารางที่ ก.2 (ต่อ)

ชนิดของเมมเบรน	ตัวอย่างที่	น้ำหนักเปียก (กรัม)	น้ำหนักแห้ง (กรัม)	ร้อยละการดูดซับน้ำ	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
Crosslinked chitosan-alumina 1%	1	0.024	0.018	38.9	41.4	2.6
	2	0.029	0.020	45.5		
	3	0.033	0.023	42.5		
	4	0.022	0.016	38.5		
	5	0.022	0.016	42.3		
	6	0.023	0.017	40.6		
Crosslinked chitosan-alumina 5%	1	0.025	0.017	43.7	42.6	2.5
	2	0.026	0.019	38.9		
	3	0.023	0.017	40.1		
	4	0.035	0.024	44.8		
	5	0.027	0.019	45.2		
	6	0.023	0.016	42.9		

ตารางที่ ก.2 (ต่อ)

ชนิดของเมมเบรน	ตัวอย่างที่	น้ำหนักเปียก (กรัม)	น้ำหนักแห้ง (กรัม)	ร้อยละการดูดซับน้ำ	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
Crosslinked chitosan-alumina 10%	1	0.013	0.009	43.3	42.7	1.1
	2	0.021	0.015	43.4		
	3	0.023	0.016	44.1		
	4	0.014	0.010	41.6		
	5	0.015	0.010	41.7		
	6	0.018	0.013	41.9		
Crosslinked chitosan-alumina 15%	1	0.029	0.021	39.1	42.8	3.6
	2	0.029	0.020	41.2		
	3	0.031	0.021	46.0		
	4	0.039	0.026	47.5		
	5	0.021	0.015	43.9		
	6	0.032	0.023	39.1		

ตารางที่ ก.2 (ต่อ)

ชนิดของเมมเบรน	ตัวอย่างที่	น้ำหนักเปียก (กรัม)	น้ำหนักแห้ง (กรัม)	ร้อยละการดูดซับน้ำ	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
Crosslinked chitosan-alumina 20%	1	0.025	0.017	48.2	48.9	3.2
	2	0.031	0.021	49.0		
	3	0.025	0.016	52.4		
	4	0.021	0.014	52.6		
	5	0.028	0.019	46.5		
	6	0.036	0.025	44.4		

3. ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา

ตารางที่ ก.3 ค่าร้อยละการดูดซับน้ำของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเซ็ฟพานิชย์เนฟิออน 117

ชนิดของเมมเบรน	ตัวอย่างที่	ความหนาเปียก (ไมครอน)	ความหนาแห้ง (ไมครอน)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ความหนา	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
Nafion® 117	1	19.5	18.2	7.1	7.5	0.5
	2	20.5	19.0	7.9		

ตารางที่ ก.3 (ต่อ)

ชนิดของเมมเบรน	ตัวอย่างที่	ความหนาเปียก (ไมครอน)	ความหนาแห้ง (ไมครอน)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ความหนา	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
Crosslinked chitosan	1	34.3	31.7	8.2	10.2	2.3
	2	31.0	28.0	10.7		
	3	29.3	26.3	11.4		
	4	37.0	34.0	8.8		
	5	29.3	25.7	14.0		
	6	30.3	28.0	8.2		
Crosslinked chitosan-alumina 1%	1	35.0	31.0	12.9	13.1	0.8
	2	31.7	28.3	12.0		
	3	34.7	30.7	13.0		
	4	33.0	29.0	13.8		
	5	34.3	30.0	14.3		
	6	35.3	31.3	12.8		

ตารางที่ ก.3 (ต่อ)

ชนิดของเมมเบรน	ตัวอย่างที่	ความหนาเปียก (ไมครอน)	ความหนาแห้ง (ไมครอน)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ความหนา	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
Crosslinked chitosan-alumina 5%	1	39.7	35.0	13.4	13.3	0.9
	2	37.7	33.0	14.2		
	3	40.0	35.7	12.0		
	4	36.7	32.3	13.6		
	5	49.0	43.0	14.0		
	6	34.0	30.3	12.2		
Crosslinked chitosan-alumina 10%	1	33.7	28.7	17.4	15.0	3.6
	2	36.0	30.7	17.3		
	3	32.0	27.0	18.5		
	4	31.7	29.0	9.3		
	5	30.3	27.0	12.2		
	6	36.0	31.3	15.0		

ตารางที่ ก.3 (ต่อ)

ชนิดของเมมเบรน	ตัวอย่างที่	ความหนาเปียก (ไมครอน)	ความหนาแห้ง (ไมครอน)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ความหนา	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
Crosslinked chitosan-alumina 15%	1	36.3	31.7	14.5	16.0	2.9
	2	38.0	33.0	15.2		
	3	22.3	19.7	13.2		
	4	38.7	32.7	18.3		
	5	37.0	30.7	20.5		
	6	22.0	19.3	14.0		
Crosslinked chitosan-alumina 20%	1	33.3	25.0	33.2	29.8	3.7
	2	19.0	14.3	32.9		
	3	22.7	17.7	28.2		
	4	26.0	19.7	32.0		
	5	26.7	20.7	29.0		
	6	26.3	21.3	23.5		

4. ค่าความแข็งแรงเชิงกล

ตารางที่ ก.4.1 ค่าความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117

ชนิดของเมมเบรน	ค่าความสามารถทนต่อแรงดึง (MPa) ตัวอย่างที่						ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
	1	2	3	4	5	6		
Nafion [®] 117	45.5	42.2	41.3	38.2			41.8	3.0
Crosslinked chitosan	58.3	58.6	58.4	61.2	59.1	57.9	58.9	1.2
Crosslinked chitosan-alumina 1%	53.6	50.8	53.8	51.2	53.9	54.7	53.1	1.2
Crosslinked chitosan-alumina 5%	54.6	48.1	49.0	55.8	51.1	55.5	52.3	3.4
Crosslinked chitosan-alumina 10%	50.5	46.1	45.9	49.4	50.7	48.0	48.4	2.1
Crosslinked chitosan-alumina 15%	44.0	40.3	43.0	44.1	45.5	47.3	44.2	2.4
Crosslinked chitosan-alumina 20%	44.5	42.8	43.7	36.1	48.6	47.0	43.8	4.3

ตารางที่ ก.4.2 ค่าร้อยละการดัดยัด ณ จุดขาด ของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117

ชนิดของเมมเบรน	ค่าร้อยละการดัดยัด ณ จุดขาด ตัวอย่างที่						ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
	1	2	3	4	5	6		
Nafion [®] 117	1.9	2.7	1.7	1.4			1.9	0.6
Crosslinked chitosan	3.8	4.2	4.4	4.0	4.1	4.2	4.1	0.2
Crosslinked chitosan-alumina 1%	4.1	5.3	4.4	5.5	5.7	4.1	4.9	0.7
Crosslinked chitosan-alumina 5%	2.5	2.3	2.2	2.2	2.5	2.6	2.4	0.2
Crosslinked chitosan-alumina 10%	3.5	2.3	2.7	4.1	3.3	3.8	3.3	0.7
Crosslinked chitosan-alumina 15%	2.1	1.7	2.1	1.8	2.2	2.3	2.0	0.2
Crosslinked chitosan-alumina 20%	1.5	1.6	2.0	2.1	1.9	1.9	1.8	0.3

ตารางที่ ก.4.3 ค่ามอดูลัสของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117

ชนิดของเมมเบรน	ค่ามอดูลัส (MPa) ตัวอย่างที่						ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
	1	2	3	4	5	6		
Nafion [®] 117	6,841.5	2,758.3	4,520.0	3,903.8			4,505.9	1,719.7

ตารางที่ ก.4.3 (ต่อ)

ชนิดของเมมเบรน	ค่ามอดุลัส (MPa) ตัวอย่างที่						ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	1	2	3	4	5	6		
Crosslinked chitosan	5,718.9	7,873.0	6,079.2	5,439.6	4,105.3	7,966.2	6,197.0	1,492.0
Crosslinked chitosan-alumina 1%	3,607.1	3,692.0	3,462.6	3,904.9	3,822.2	3,640.2	3,688.2	157.9
Crosslinked chitosan-alumina 5%	3,734.5	4,130.3	3,794.5	15,240.0	3,513.0	3,876.7	5,714.8	4,670.7
Crosslinked chitosan-alumina 10%	10,203.0	3,659.3	9,583.6	4,597.1	4,030.5	5,677.6	6,291.9	2,878.4
Crosslinked chitosan-alumina 15%	15,581.0	6,017.7	14,179.0	13,356.0	6,493.1	12,266.0	11,315.5	4,069.0
Crosslinked chitosan-alumina 20%	3,405.1	3,424.8	3,895.4	3,328.9	4,676.9	4,898.9	3,938.3	691.3

ตารางที่ ก.4.4 ค่าความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตที่โอบด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

ชนิดของเมมเบรน	ค่าความสามารถทนต่อแรงดึง (MPa) ตัวอย่างที่						ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	1	2	3	4	5	6		
Crosslinked chitosan-alumina 5%	41.1	46.9	45.2	43.3	44.6	44.6	44.3	1.7

ตารางที่ ก.4.4 (ต่อ)

ชนิดของเมมเบรน	ค่าความสามารถทนต่อแรงดึง (MPa) ตัวอย่างที่						ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	1	2	3	4	5	6		
Crosslinked chitosan-alumina 10%	43.2	41.0	39.2	41.9	42.6	38.2	41.0	2.0
Crosslinked chitosan-alumina 15%	35.3	39.1	35.9	37.1	34.9	36.4	36.5	1.5

ตารางที่ ก.4.5 ค่าร้อยละการดึงยืด ณ จุดขาด ของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตที่โอบด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

ชนิดของเมมเบรน	ค่าร้อยละการดึงยืด ณ จุดขาด ตัวอย่างที่						ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	1	2	3	4	5	6		
Crosslinked chitosan-alumina 5%	2.4	1.6	2.6	1.8	2.1	1.9	2.1	0.4
Crosslinked chitosan-alumina 10%	1.6	1.8	1.9	2.2	1.8	2.3	2.0	0.2
Crosslinked chitosan-alumina 15%	2.4	2.4	1.6	1.4	1.7	2.0	1.9	0.4

ตารางที่ ก.4.6 ค่ามอดูลัสของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตที่โคปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

ชนิดของเมมเบรน	ค่ามอดูลัส (MPa) ตัวอย่างที่						ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
	1	2	3	4	5	6		
Crosslinked chitosan-alumina 5%	1,458.4	2,603.7	1,817.0	1,246.1	3,503.5	3,108.0	2,289.5	921.4
Crosslinked chitosan-alumina 10%	2,172.5	4,685.7	3,581.3	2,672.0	5,003.6	1,471.0	3,264.4	1,407.5
Crosslinked chitosan-alumina 15%	3,057.9	2,725.0	5,010.5	2,147.1	1,280.7	3,706.8	2,988.0	1,288.7

5. ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน

ตารางที่ ก.5.1 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเซิงพาณิชย์เนฟลอน 117 ที่อุณหภูมิห้อง

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Nafion® 117	1,107.5±8.8
Crosslinked chitosan	782.8±17.4
Crosslinked chitosan-alumina 1%	724.2±14.1
Crosslinked chitosan-alumina 5%	658.9±20.6
Crosslinked chitosan-alumina 10%	562.3±18.6
Crosslinked chitosan-alumina 15%	509.3±16.4
Crosslinked chitosan-alumina 20%	466.5±14.5

ตารางที่ ก.5.2 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเซิงพาณิชย์เนฟลอน 117 ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Nafion® 117	1,286.6±29.3
Crosslinked chitosan	866.5±51.0
Crosslinked chitosan-alumina 1%	797.3±16.3
Crosslinked chitosan-alumina 5%	702.5±27.6
Crosslinked chitosan-alumina 10%	622.1±51.5
Crosslinked chitosan-alumina 15%	564.8±35.8
Crosslinked chitosan-alumina 20%	506.0±42.5

ตารางที่ ก.5.3 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเซิงพาณิชย์เนฟลอน 117 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Nafion® 117	1,352.1±73.6

ตารางที่ ก.5.3 (ต่อ)

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Crosslinked chitosan	971.0±81.2
Crosslinked chitosan-alumina 1%	832.2±69.6
Crosslinked chitosan-alumina 5%	743.3±48.9
Crosslinked chitosan-alumina 10%	689.9±35.6
Crosslinked chitosan-alumina 15%	612.6±30.1
Crosslinked chitosan-alumina 20%	578.4±46.1

ตารางที่ ก.5.4 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเซิงพาณิชย์เนฟลอน 117 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Nafion [®] 117	1,436.3±34.4
Crosslinked chitosan	1,096.5±38.6
Crosslinked chitosan-alumina 1%	989.4±69.1
Crosslinked chitosan-alumina 5%	889.0±61.1
Crosslinked chitosan-alumina 10%	778.6±98.7
Crosslinked chitosan-alumina 15%	731.3±59.0
Crosslinked chitosan-alumina 20%	611.9±53.3

ตารางที่ ก.5.5 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเซิงพาณิชย์เนฟลอน 117 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Nafion [®] 117	1,525.1±22.3
Crosslinked chitosan	1,126.0±76.8
Crosslinked chitosan-alumina 1%	1,007.9±62.2
Crosslinked chitosan-alumina 5%	944.0±26.3

ตารางที่ ก.5.5 (ต่อ)

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Crosslinked chitosan-alumina 10%	869.1±30.8
Crosslinked chitosan-alumina 15%	809.6±19.0
Crosslinked chitosan-alumina 20%	739.3±26.5

ตารางที่ ก.5.6 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตที่โอบด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิห้อง

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Crosslinked chitosan	798.0±38.2
Crosslinked chitosan-alumina 5%	672.3±53.4
Crosslinked chitosan-alumina 10%	569.2±54.2

ตารางที่ ก.5.7 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตที่โอบด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Crosslinked chitosan	876.0±39.5
Crosslinked chitosan-alumina 5%	718.3±38.3
Crosslinked chitosan-alumina 10%	633.8±45.5

ตารางที่ ก.5.8 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตที่โอบด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Crosslinked chitosan	972.7±83.6
Crosslinked chitosan-alumina 5%	755.0±64.6
Crosslinked chitosan-alumina 10%	702.3±62.4

ตารางที่ ก.5.9 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตที่โอบด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Crosslinked chitosan	1,103.5±85.8
Crosslinked chitosan-alumina 5%	896.9±94.5
Crosslinked chitosan-alumina 10%	788.1±47.8

ตารางที่ ก.5.10 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตที่โอบด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Crosslinked chitosan	1,123.2±83.3
Crosslinked chitosan-alumina 5%	959.1±59.3
Crosslinked chitosan-alumina 10%	883.4±70.8

6. ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน

ตารางที่ ก.6 ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเซฟานิชไนฟลอน 117 ที่อุณหภูมิห้อง

ชนิดของเมมเบรน	ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (มิลลีสมมูล/กรัม)
Nafion [®] 117	0.84±0.03
Crosslinked chitosan	2.38±0.03
Crosslinked chitosan-alumina 1%	2.80±0.05
Crosslinked chitosan-alumina 5%	3.12±0.15
Crosslinked chitosan-alumina 10%	3.33±0.05
Crosslinked chitosan-alumina 15%	3.34±0.03
Crosslinked chitosan-alumina 20%	3.41±0.03

7. ค่าการนำโปรตอน

ตารางที่ ก.7.1 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117 ที่อุณหภูมิห้อง

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Nafion [®] 117	$4.9 \times 10^{-2} \pm 0.1 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan	$0.8 \times 10^{-2} \pm 2.3 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 1%	$0.9 \times 10^{-2} \pm 1.7 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 5%	$0.9 \times 10^{-2} \pm 1.9 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 10%	$1.0 \times 10^{-2} \pm 1.8 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 15%	$1.1 \times 10^{-2} \pm 2.3 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 20%	$1.3 \times 10^{-2} \pm 2.2 \times 10^{-3}$

ตารางที่ ก.7.2 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117 ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Nafion [®] 117	$5.5 \times 10^{-2} \pm 1.8 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan	$1.3 \times 10^{-2} \pm 1.6 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 1%	$1.3 \times 10^{-2} \pm 1.3 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 5%	$1.4 \times 10^{-2} \pm 1.1 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 10%	$1.5 \times 10^{-2} \pm 1.8 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 15%	$1.7 \times 10^{-2} \pm 3.4 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 20%	$1.7 \times 10^{-2} \pm 1.3 \times 10^{-3}$

ตารางที่ ก.7.3 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Nafion [®] 117	$5.8 \times 10^{-2} \pm 4.2 \times 10^{-3}$

ตารางที่ ก.7.3 (ต่อ)

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Nafion® 117	$5.8 \times 10^{-2} \pm 4.2 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan	$1.5 \times 10^{-2} \pm 1.3 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 1%	$1.5 \times 10^{-2} \pm 1.7 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 5%	$1.6 \times 10^{-2} \pm 2.8 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 10%	$1.6 \times 10^{-2} \pm 2.6 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 15%	$1.8 \times 10^{-2} \pm 5.5 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 20%	$2.2 \times 10^{-2} \pm 0.6 \times 10^{-3}$

ตารางที่ ก.7.4 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Nafion® 117	$6.9 \times 10^{-2} \pm 3.5 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan	$1.5 \times 10^{-2} \pm 0.8 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 1%	$1.7 \times 10^{-2} \pm 1.9 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 5%	$1.7 \times 10^{-2} \pm 2.0 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 10%	$1.8 \times 10^{-2} \pm 5.2 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 15%	$1.8 \times 10^{-2} \pm 2.5 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 20%	$2.4 \times 10^{-2} \pm 2.9 \times 10^{-3}$

ตารางที่ ก.7.5 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์เนฟลอน 117 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Nafion® 117	$8.9 \times 10^{-2} \pm 6.7 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan	$1.7 \times 10^{-2} \pm 1.3 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 1%	$1.7 \times 10^{-2} \pm 3.5 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 5%	$1.8 \times 10^{-2} \pm 1.7 \times 10^{-3}$

ตารางที่ ก.7.5 (ต่อ)

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan-alumina 10%	$1.8 \times 10^{-2} \pm 2.7 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 15%	$2.1 \times 10^{-2} \pm 5.7 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 20%	$2.9 \times 10^{-2} \pm 1.7 \times 10^{-3}$

ตารางที่ ก.7.6 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตที่โอบด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิห้อง

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	$0.9 \times 10^{-2} \pm 1.3 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 5%	$1.1 \times 10^{-2} \pm 0.7 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 10%	$1.2 \times 10^{-2} \pm 1.3 \times 10^{-3}$

ตารางที่ ก.7.7 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตที่โอบด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	$1.6 \times 10^{-2} \pm 1.1 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 5%	$1.7 \times 10^{-2} \pm 1.1 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 10%	$1.7 \times 10^{-2} \pm 0.9 \times 10^{-3}$

ตารางที่ ก.7.8 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตที่โอบด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	$1.7 \times 10^{-2} \pm 0.8 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 5%	$1.8 \times 10^{-2} \pm 1.1 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 10%	$1.9 \times 10^{-2} \pm 1.4 \times 10^{-3}$

ตารางที่ ก.7.9 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตที่โดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	$1.8 \times 10^{-2} \pm 1.9 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 5%	$1.9 \times 10^{-2} \pm 1.1 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 10%	$2.0 \times 10^{-2} \pm 0.6 \times 10^{-3}$

ตารางที่ ก.7.10 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตที่โดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	$1.9 \times 10^{-2} \pm 0.9 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 5%	$2.0 \times 10^{-2} \pm 1.3 \times 10^{-3}$
Crosslinked chitosan-alumina 10%	$2.1 \times 10^{-2} \pm 1.6 \times 10^{-3}$

ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณ

1. การหาค่าร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิล [22]

แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้

ก) การเตรียมอนุพันธ์โคโตซานคลอไรด์

1. ละลายโคโตซาน 2.5 กรัม ในสารละลายกรดแอซีติกเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 200-400 มิลลิลิตร (ขึ้นอยู่กับความหนืดของสารละลาย) กวนด้วยเครื่องกวนที่ความเร็วรอบสูง เป็นเวลา 15 นาที
2. กรองส่วนที่ไม่ละลายออกด้วยผ้าพอลิเอสเตอร์
3. เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นช้า ๆ ประมาณ 18 มิลลิลิตร โดยขณะเติมต้องกวนด้วยความเร็วรอบสูง กวนต่อไปจนโคโตซานคลอไรด์ตกตะกอนหมด
4. กรองตะกอนด้วยผ้าพอลิเอสเตอร์ ล้างตะกอนด้วยเมทานอล จนไม่มีคลอไรด์อิสระเหลืออยู่ โดยทดสอบได้ด้วยสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตเข้มข้นร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก ซึ่งการล้างด้วยเมทานอลจะต้องทำประมาณ 5-6 ครั้ง
5. อบตะกอนของอนุพันธ์โคโตซานคลอไรด์ในตู้อบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาข้ามคืน อนุพันธ์โคโตซานคลอไรด์ที่ได้จะมีสีน้ำตาลอ่อน

ข) การไทเทรตอนุพันธ์โคโตซานคลอไรด์

1. ละลายอนุพันธ์โคโตซานคลอไรด์ 1 กรัม ในน้ำกลั่นเจือจางจนมีปริมาตร 250 มิลลิลิตร
2. ดูดสารละลายอนุพันธ์โคโตซานคลอไรด์เจือจางในข้อ 1 ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 มิลลิลิตร ไทเทรตด้วยสารละลายไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.110 นอร์แมล โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์
3. บันทึกปริมาตรของสารละลายไฮดรอกไซด์ที่ใช้ นำข้อมูลที่ได้มาคำนวณร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิลของโคโตซาน ตามสมการที่ (ข.1)

$$\text{The degree of deacetylation} = \frac{\text{The amount of monomer having } -\text{NH}_2 \text{ group} \times 100}{\text{The total amount of monomer}} \quad (\text{ข.1})$$

- amount of monomer having $-NH_2$ group = ปริมาณของมอนอเมอร์ที่มีหมู่ NH_2 (โมล)
- total amount of monomer = ปริมาณของมอนอเมอร์ที่มีหมู่ NH_2 และ $NHCOCH_3$ (โมล)

น้ำหนักของโคโตซานไฮดรอกไซด์	=	1	กรัม
ปริมาตรสารละลายโคโตซานไฮดรอกไซด์	=	250	มิลลิลิตร
ปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.110 นอร์แมล	=	8.3	มิลลิลิตร
โคโตซานไฮดรอกไซด์ 1 โมล	=	NaOH	1 โมล
มอนอเมอร์ที่มีหมู่ $-NHCOCH_3$ 1 โมล	=	203.19296	กรัม

$$\begin{aligned}
 \text{The amount of monomer having } -NH_2 \text{ group} &= \frac{5 \times [NaOH] \times V_{NaOH}}{1000} \\
 &= \frac{5 \times 0.110 \times 8.3}{1000} = 0.00457 \text{ โมล} \\
 &= 0.00457 \times 197.61672 = 0.9021 \text{ กรัม}
 \end{aligned}$$

$$\text{The amount monomer having } -NHCOCH_3 \text{ group} =$$

$$\frac{\text{The weight of sample} - \text{The amount of monomer having } -NH_2 \text{ group}}{203.19296}$$

$$= \frac{1 - 0.9021}{203.19296}$$

$$= \frac{0.0979}{203.19296}$$

$$= 0.000482 \text{ โมล}$$

$$= 0.000482 \text{ โมล}$$

$$\text{The degree of deacetylation} = \frac{\text{The amount of monomer having } -NH_2 \text{ group} \times 100}{\text{The total amount of monomer}}$$

$$\text{The total amount of monomer} = 0.005047 + 0.000482 = 0.005554 \text{ โมล}$$

$$\text{The degree of deacetylation} = \frac{0.005047 \times 100}{0.005554} = 91.29 \text{ เปอร์เซ็นต์}$$

2. ร้อยละการดูดซับน้ำ

น้ำหนักของเมมเบรนแห้ง	=	0.0193	กรัม
น้ำหนักของเมมเบรนเปียก	=	0.0237	กรัม

$$\begin{aligned} \% \text{ Water uptake} &= \frac{(\text{Weight}_{\text{wet}} - \text{Weight}_{\text{dry}}) \times 100}{\text{Weight}_{\text{dry}}} \\ &= \frac{(0.0237 - 0.0193) \times 100}{0.0193} = 22.7979 \end{aligned}$$

3. ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา

ความหนาของเมมเบรนแห้ง	=	0.0373	มิลลิเมตร
ความหนาของเมมเบรนเปียก	=	0.0397	มิลลิเมตร

$$\begin{aligned} \% \text{ Thickness change} &= \frac{(\text{Thickness}_{\text{wet}} - \text{Thickness}_{\text{dry}}) \times 100}{\text{Thickness}_{\text{dry}}} \\ &= \frac{(0.0397 - 0.0373) \times 100}{0.0373} = 6.4343 \end{aligned}$$

4. ค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน

อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนผ่านของเมมเบรน	=	0.0270	Sccs
ความดันต่าง	=	77.0070	cmHg
เส้นผ่านศูนย์กลางของเมมเบรน	=	3.20	cm
ความหนาของเมมเบรน	=	0.0018	cm
พื้นที่ของเมมเบรน	=	8.0457	cm ²

$$P = \frac{QL}{\Delta PA}$$

P = สภาพให้แก๊สไฮโดรเจนซึมผ่าน (cm³ (STP)*cm)/(s*cm²*cmHg)

Q = อัตราการไหลผ่านเมมเบรน (Sccs)

L = ความหนาของเมมเบรน (cm)

ΔP = ความดันต่าง (cmHg)

A = พื้นที่ของเมมเบรน (cm²)

$$P = \frac{0.0270 \times 0.0018}{77.0070 \times 8.0457} = 7.8441 \times 10^{-8} (\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm}) / (\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$$

$$= 784.4084 \text{ barrer}$$

$$1 \text{ barrer} = 10^{-10} (\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm}) / (\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$$

5. ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน

ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ = 0.005 นอร์แมล

ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก = 0.005 นอร์แมล

ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ = 100 มิลลิลิตร

ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก = 7.7 มิลลิลิตร

ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ดูต่อมาไทเทรตกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

= 10 มิลลิลิตร

น้ำหนักของเมมเบรน = 0.0802 กรัม

$$\text{ion exchange capacity} = \frac{\left(N_1 V_1 - \left(\frac{V_1}{V_3} \right) N_2 V_2 \right)}{m}$$

N_1 = ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (นอร์แมล)

N_2 = ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก (นอร์แมล)

V_1 = ปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (มิลลิลิตร)

V_2 = ปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริก (มิลลิลิตร)

V_3 = ปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ไทเทรต (มิลลิลิตร)

m = น้ำหนักของเมมเบรน (กรัม)

$$\text{Ion exchange capacity} = \frac{(0.005(25) - (100/10) \times 0.005(7.7))}{0.0802} = 1.4339 \text{ meq/g}$$

6. ค่าการนำโปรตอน

ความหนาของเมมเบรน	=	0.0020	เซนติเมตร
ความกว้างของเมมเบรน	=	1	เซนติเมตร
ระยะห่างระหว่างลวดแพลทินัม	=	0.5	เซนติเมตร
ความต้านทาน	=	32,024	โอห์ม
The area of membrane	=	Membrane thickness × Membrane	
	=	0.0020 × 1	= 0.0020 ตารางเซนติเมตร

$$\sigma = \frac{1}{R} \left(\frac{1}{A} \right)$$

σ = ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)

R = ความต้านทาน (โอห์ม)

L = ระยะห่างระหว่างลวดแพลทินัม (เซนติเมตร)

A = พื้นที่หน้าตัดของเมมเบรน (ตารางเซนติเมตร)

$$\sigma = \frac{1 \times 0.5}{32,024 \times 0.0020} = 0.0078 \text{ ซีเมนส์/เซนติเมตร}$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาววัฒนา ทรัพย์สภาพ เกิดเมื่อวันที่ 8 ธันวาคม พุทธศักราช 2525 จบการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในปีการศึกษา 2547 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิคในปี 2548 จนสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2549



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย