

การเคลือบพลาสติกนัมแบบไม่ใช้ไฟฟ้าบนเมมเบรนฐานโคโตซาน

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม



นางสาวจุฑารัตน์ ตริสุวรรณ

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PLATINUM ELECTROLESS COATING ON CHITOSAN BASED MEMBRANE FOR PEM
FUEL CELL



Miss Jutarut Tresuwan

สถาบันวิทยบริการ

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 2008

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเคลือบพลาสติกแบบไม่ใช้ไฟฟ้าบนเมมเบรนฐานโคโตน
สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีซีเอ็ม

โดย

นางสาวจุฑารัตน์ ตริสุวรรณ

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

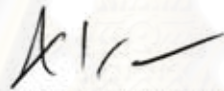
รองศาสตราจารย์.ดร. ชันทอง สุนทรภา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

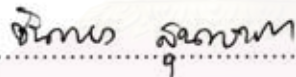


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์.ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

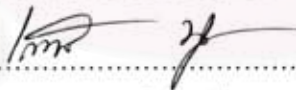
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์.ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์)



..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์.ดร. ชันทอง สุนทรภา)



..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ เกียรติ พฤษาทร)



..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(นายพิทยา ยังพิชิต)

สภามหาวิทยาลัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จุฑารัตน์ ตรีสุวรรณ : การเคลือบแพลทินัมแบบไม่ใช้ไฟฟ้าบนเมมเบรนฐานไคโตซานสำหรับ
เซลล์เชื้อเพลิงพีซีเอ็ม. (PLATINUM ELECTROLESS COATING ON CHITOSAN
BASED MEMBRANE FOR PEM FUEL CELL). อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก :
รศ.ดร.ชันทอง สุนทรภา, 93 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้เตรียมเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ทั้งในแบบเชื่อมขวางและไม่เชื่อม
ขวางเพื่อประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ชนิดของเมมเบรนที่ศึกษา
ได้แก่ เมมเบรนไคโตซาน เมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอไลต์ เมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน
เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอไลต์ และเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน - ซี
โอไลต์โดยดัดด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก โดยใช้ไคโตซานที่มีร้อยละการกำจัดหมู่แอมิโนเท่ากับ ร้อย
ละ 90.0 ± 5.0 การเชื่อมขวางเมมเบรนใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก การ
โดยเมมเบรนใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก และเติมซีโอไลต์ชนิดเอใน
อัตราส่วนร้อยละ 10 ถึง 30 โดยน้ำหนักของไคโตซาน ทดสอบสมบัติต่างๆของเมมเบรนได้แก่
ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน ค่าการนำโปรตอนและ
ความสามารถในการทนต่อแรงดึง พบว่าเมื่อปริมาณซีโอไลต์เพิ่มขึ้นความสามารถในการแลกเปลี่ยน
ไอออนและค่าการนำโปรตอนมีค่าเพิ่มขึ้น แต่ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนและความสามารถในการ
ทนต่อแรงดึงมีค่าลดลง งานวิจัยนี้ได้เตรียมหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (Membrane Electrode
Assembly; MEA) โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมลงบนผิวเมมเบรนโดยตรงด้วยเทคนิคการ
เคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้าและทดสอบค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนที่ทำการเคลือบแพลทินัม พบว่า
ภาวะที่เหมาะสม คือ การเคลือบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที โดยใช้เมมเบรนเชื่อม
ขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ร้อยละ 20 ค่าการนำโปรตอนในแนวระนาบของเมมเบรนชนิดนี้ ณ
อุณหภูมิห้องมีค่าเท่ากับ 0.029 ± 0.005 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร เพิ่มขึ้นเป็น 0.104 ± 0.003 ซีเมนส์ต่อ
เซนติเมตร เมื่อโดยดัดด้วยสารละลายกรด และเพิ่มขึ้นเป็น 0.178 ± 0.043 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร เมื่อ
เคลือบแพลทินัมลงบนเมมเบรน แต่ค่าการนำโปรตอนในแนวภาคตัดขวางของ MEA ที่เตรียมจาก
เมมเบรนชนิดนี้มีค่าเพียง 0.003 ± 0.001 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร หรือมีค่าเท่ากับ 0.009 ± 0.0 ซีเมนส์ต่อ
เซนติเมตร เมื่อใช้เมมเบรนโดยดัดด้วยสารละลายกรด สมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวของเมมเบรนชนิดนี้ที่
อุณหภูมิ 60°C และค่าศักย์ไฟฟ้า 0.5 โวลต์ ให้ค่าความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.8 มิลลิแอมแปร์ต่อ
ตารางเซนติเมตร หรือมีค่าเท่ากับ 2.8 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อใช้เมมเบรนโดย
ดัดด้วยสารละลายกรด

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....

ลายมือชื่อนิสิต..... *กมลรัตน์ ชีพอรณ*.....

สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....

ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก..... *ชันทอง สุนทรภา*.....

ปีการศึกษา.....2551.....

5072241123 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : CHITOSAN / PROTON EXCHANGE MEMBRANE / PLATINUM

JUTARUT TRESUWAN : PLATINUM ELECTROLESS COATING ON
CHITOSAN BASED MEMBRANE FOR PEM FUEL CELL. ADVISOR :
ASSOC. PROF. KHANTONG SOONTARAPA, 93 pp.

The chitosan-zeolite composite membranes for using in PEM fuel cell were prepared in this study. The studied membranes were uncrosslinked chitosan, uncrosslinked chitosan-zeolite, crosslinked chitosan, crosslinked chitosan-zeolite, and doped crosslinked chitosan-zeolite. The degree of deacetylation of chitosan flake was 90.0 ± 5.0 . The membranes were crosslinked by 4% by weight and doped by 2% by weight of sulfuric acid. Zeolite A contents were varied in the range of 10-30% by weight of chitosan. The membranes were characterized for ion exchange capacity, H_2 gas permeability, proton conductivity, and tensile strength. The zeolite A contents increased ion exchange capacity and proton conductivity but decreased tensile strength and gas permeability. In preparing MEA, Pt (0) was plated onto the membranes by electroless plating technique. The potential membrane was 20% crosslinked chitosan - zeolite membrane. The optimum plating condition was at $60^\circ C$ for 90 min. The proton conductivity in planar view at room temperature of this membrane was 0.029 ± 0.005 S/cm and increased to 0.104 ± 0.003 S/cm when doping with sulfuric acid. After Pt plating, the proton conductivity was increased to 0.178 ± 0.043 S/cm. The proton conductivity through MEA prepared from this membrane was as low as 0.003 ± 0.001 S/cm or increased to 0.009 ± 0.000 S/cm when using doped membrane. In single cell performance testing at $60^\circ C$, the current density of this membrane was 0.8 mA/cm^2 at 0.5 V, whilst that of doped type was 2.8 mA/cm^2 .

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

Field of Study : ...Chemical Technology.....

Academic Year : ...2008.....

Student's Signature *Jutarut Tresuman*

Advisor's Signature *khantong soontarapa*

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ชันทอง สุนทรภา อาจารย์ที่ปรึกษา
วิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และ
ขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนา
บัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์วิจัยแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และ
วัสดุขั้นสูง

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำวิจัย

ขอขอบคุณ พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและ
ให้กำลังใจ ทำให้การทำงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา – มารดาและทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ ความช่วยเหลือ
และให้การสนับสนุนที่ดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่	
1. บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 เทคโนโลยีเชื้อเพลิง.....	4
2.2 การทำงานของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	10
2.3 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	12
2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับประกอบหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด.....	16
2.5 การเคลือบโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า.....	19
2.6 ไคตินและไคโตซาน.....	25
2.7 ซีโอไลต์.....	26
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	29
3. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	32
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	33
3.3 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์.....	33

	ช หน้า
3.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	34
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
4.1 สมบัติของโคโตะซานและซีโอดี.....	44
4.2 ความสามารถทนต่อแรงดึง.....	45
4.3 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน.....	46
4.4 ค่าการซึมผ่านของแก๊ส.....	47
4.5 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนในแนวระนาบด้วยวิธี Four probe	51
4.6 ภาวะการเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	54
4.7 ความสำคัญของการมีสารรีดิวซ์ในสารละลายเคลือบของกระบวนการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า.....	56
4.8 ลักษณะสัญญาณ.....	58
4.9 ผลของอุณหภูมิและการโคปต่อค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเคลือบแพลทินัม	60
4.10 ผลของการเคลือบแพลทินัมต่อค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน.....	61
4.11 ค่าการนำโปรตอนในแนวภาคตัดขวางของ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว.....	62
4.12 กราฟโพลาริเซชัน.....	63
5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	65
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	67
รายการอ้างอิง.....	68
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก ข้อมูลการทดลอง.....	72
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณ.....	89
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	93

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
ตารางที่ 2.1	สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมกับโลหะสำหรับกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า.....	23
ตารางที่ 3.1	องค์ประกอบของสารละลายแพลทินัม (II) เพื่อใช้ในการเคลือบเมมเบรน.	39
ตารางที่ 4.1	แสดงสมบัติของโคโคซานและซีโอดีเอ.....	44
ตารางที่ 4.2	ค่าการนำโปรตอนของแนฟิออนเมมเบรน.....	52
ตารางที่ 4.3	ปริมาณแพลทินัมบนผิวหน้าเมมเบรน.....	53



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
รูปที่ 2.1	หลักการการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบอัลคาไลน์.....	5
รูปที่ 2.2	หลักการการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลว.....	6
รูปที่ 2.3	หลักการการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง.....	7
รูปที่ 2.4	หลักการการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก.....	8
รูปที่ 2.5	หลักการการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง.....	9
รูปที่ 2.6	หลักการการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	11
รูปที่ 2.7	โครงสร้างของเอทีดีเอ็นและเทอร์อะฟลูออโรเอทีดีเอ็น.....	14
รูปที่ 2.8	โครงสร้างของซิลโฟเนตฟลูออโรเอทีดีเอ็น.....	14
รูปที่ 2.9	โครงสร้างของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีการดูดซับน้ำเอาไว้.....	15
รูปที่ 2.10	กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการพ่น.....	17
รูปที่ 2.11	กระบวนการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไฟฟ้า.....	18
รูปที่ 2.12	โครงสร้างทางเคมีของโคโคซาน.....	25
รูปที่ 2.13	X-Ray Diffraction pattern ของซีโอไลต์เอ.....	27
รูปที่ 2.14	โครงสร้างของซีโอไลต์เอ.....	28
รูปที่ 2.15	ลักษณะผลึกของซีโอไลต์เอจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	28
รูปที่ 3.1	เครื่อง Universal Testing LLOYD Instruments LR 5K.....	35
รูปที่ 3.2	ชุดทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊สแบบความดันคงที่.....	37
รูปที่ 3.3	การวัดค่าการนำโปรตอนด้วยวิธี Four probe.....	38
รูปที่ 3.4	ถาดเทพลอนสำหรับเคลือบแพลทินัม.....	39
รูปที่ 3.5	แสดงชุดทดสอบค่าการนำโปรตอนของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว.....	40
รูปที่ 3.6	(ก) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว (ข) หน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง.....	41
รูปที่ 4.1	ความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตโคโคซาน-ซีโอไลต์และเมมเบรนเชื่อมขวางโคโคด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก.....	45
รูปที่ 4.2	ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตโคโคซาน-ซีโอไลต์.....	46

	ฉ
ภาพที่	หน้า
รูปที่ 4.3 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ และเมมเบรนไม่เชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน.....	48
รูปที่ 4.4 การเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ไคโตซาน.....	48
รูปที่ 4.5 ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ และเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์โดยดัดด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน.....	49
รูปที่ 4.6 ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ร้อยละ 30 ที่สภาพแก๊สและเมมเบรนต่างๆกัน.....	50
รูปที่ 4.7 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ และเมมเบรนไม่เชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ที่อุณหภูมิห้อง (30°C).....	51
รูปที่ 4.8 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ เปรียบเทียบกับแนฟิออนเมมเบรน ที่อุณหภูมิต่างๆกัน.....	52
รูปที่ 4.9 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้อง (30°C) ของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน-ซีโอไลต์ ที่ถูกดัดและไม่ถูกดัดด้วยกรดซัลฟิวริก	53
รูปที่ 4.10 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์เชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวางเคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 45 และ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที.....	55
รูปที่ 4.11 ผลของเวลาและอุณหภูมิในการเคลือบแพลทินัมต่อค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักไคโตซาน	55
รูปที่ 4.12 ผลของสารไฮดราซีนต่อค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน – ซีโอไลต์ร้อยละ 20 ทั้งแบบเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวาง.....	57
รูปที่ 4.13 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของไคโตซานกับไอออนแพลทินัม เมื่อไม่มีการเติมไฮดราซีน	57

ภาพที่	เนื้อหา	หน้า
รูปที่ 4.14	ลักษณะการกระจายตัวของแพลทินัมบนผิวของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ร้อยละ 20 (ก) ไม่เคลือบแพลทินัม (ข) เคลือบแพลทินัม ที่กำลังขยาย 4,000 เท่า.....	58
รูปที่ 4.15	ธาตุบนพื้นผิวของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ร้อยละ 20 เคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที ร้อยละ 20 แบบไม่เชื่อมขวาง,เชื่อมขวางและโดปเมมเบรนเคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 45 และ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที.....	59
รูปที่ 4.16	ผลของอุณหภูมิและการโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกต่อค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ร้อยละ 20 แบบไม่เชื่อมขวาง และเชื่อมขวาง เคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 45 และ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที.....	60
รูปที่ 4.17	ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอไลต์ ร้อยละ 30 เคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที เปรียบเทียบกับที่ไม่ได้เคลือบแพลทินัมในสภาวะของแก๊สและเมมเบรนต่างๆ..	61
รูปที่ 4.18	ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิต่างๆ ในแนวภาคตัดขวางของ MEA ที่เตรียมจากเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ร้อยละ 20 เคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 45 และ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที.....	62
รูปที่ 4.19	กราฟโพลาริเซชันของ MEA ที่เตรียมจากเมมเบรนไคโตซาน-ซีโอไลต์ทั้งแบบไม่เชื่อมขวาง เชื่อมขวาง และเมมเบรนโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก เคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที (ก) และ MEA เติ่งพาณิชย์ จากบริษัท Electrochem (ข).....	64

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

จากวิกฤตการณ์ทางพลังงานและสิ่งแวดล้อมที่เกิดขึ้นเนื่องจากความต้องการพลังงานมีปริมาณมากขึ้น ทำให้แหล่งพลังงานที่สำคัญอย่างเชื้อเพลิงฟอสซิลอันได้แก่น้ำมัน ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติลดลงอย่างรวดเร็ว เมื่อความต้องการใช้ทรัพยากรมากขึ้นจึงส่งผลให้ราคาน้ำมันและการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่ชั้นบรรยากาศเพิ่มขึ้น ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์จึงพยายามหาแหล่งพลังงานรูปแบบใหม่ที่มีปริมาณมากพอที่จะสามารถใช้ทดแทนน้ำมันและถ่านหินได้ ขณะเดียวกันแหล่งพลังงานใหม่นี้ควรมีความสะอาดเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมด้วย ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงจัดว่าเป็นอุปกรณ์สำหรับผลิตพลังงานทางเลือกใหม่ที่มีสมบัติดังกล่าว เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงให้กลายเป็นไฟฟ้ากระแสตรงได้โดยตรง ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงและมีของเสียจากกระบวนการในรูปของน้ำซึ่งไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

งานวิจัยเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนในประเทศไทย โดยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ได้มีการพัฒนาเมมเบรนซึ่งเป็นองค์ประกอบหนึ่งที่สำคัญ จนได้สูตรเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอไลต์ที่มีสมบัติเบื้องต้นทัดเทียมเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน และยังได้มีงานวิจัยแสดงความเป็นไปได้ในการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมลงบนผิวหน้าทั้งสองของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ เพื่อเตรียมเป็นหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (Membrane Electrode Assembly; MEA) แต่เนื่องจากแพลเลเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเสถียรภาพต่ำเมื่อเทียบกับแพลทินัม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงต้องการต่อยอดโดยใช้เมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอไลต์ดังกล่าวข้างต้นมาเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเพื่อเตรียมเป็นหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (Membrane Electrode Assembly; MEA) ประกอบเป็นเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวแทนหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดเชิงพาณิชย์ (Membrane Electrode Assembly; MEA) ที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ

1.2 วัตถุประสงค์

1. เตรียมเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์
2. หาภาวะในการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเมมเบรนไคโตซานเพื่อนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงพีเอเอ็ม
3. ทดสอบสมบัติของเมมเบรนที่เตรียมได้ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. เตรียมเมมเบรนไคโตซาน เมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ร้อยละ 0 - 30% โดยน้ำหนักของไคโตซาน และเมมเบรนโดยตัวกรองคัลฟีวริก ตามขั้นตอนในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [15]
2. วิเคราะห์สมบัติของเมมเบรน ดังนี้
 - 2.1 สมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ความสามารถทนต่อแรงดึง และลักษณะพื้นฐานวิทยาของเมมเบรน
 - 2.2 ค่าการนำโปรตอนในแนวระนาบของเมมเบรน ที่อุณหภูมิ 30, 60 และ 90 องศาเซลเซียส
 - 2.3 ค่าการซึมผ่านเมมเบรนแห้งของแก๊สไฮโดรเจนแห้ง ที่อุณหภูมิ 30, 60 และ 90 องศาเซลเซียส
 - 2.4 ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 30, 60 และ 90 องศาเซลเซียสของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ร้อยละ 30 ในสภาวะที่เมมเบรนและ/หรือแก๊สไม่แห้ง
3. หาภาวะที่เหมาะสมของการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แพลทินัม ด้วยวิธีการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (electroless plating) บนผิวของเมมเบรน โดยศึกษาผลของพารามิเตอร์ ดังนี้
 - 3.1 ชนิดของเมมเบรนในข้อ 1
 - 3.2 อัตราส่วนของแพลทินัมต่อไฮดรอกซีในสารละลาย (plating solution) ที่ 2:1 (ตามอัตราส่วนปริมาณสัมพันธ) และ 2:0.5 (น้อยกว่าอัตราส่วนปริมาณสัมพันธ)
 - 3.3 เวลาในการเคลือบที่ 30, 60, 90 และ 120 นาที
 - 3.4 อุณหภูมิในการเคลือบที่ 30, 45 และ 60 องศาเซลเซียส

4. วิเคราะห์สมบัติของเมมเบรนที่ผ่านการเคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้
 - 4.1 ค่าการนำโปรตอนในแนวระนาบของเมมเบรนที่อุณหภูมิ 30, 60 และ 90 องศาเซลเซียส
 - 4.2 ค่าการซึมผ่านเมมเบรนแห้งของแก๊สไฮโดรเจนแห้ง ที่อุณหภูมิ 30, 60 และ 90 องศาเซลเซียส
 - 4.3 ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 30, 60 และ 90 องศาเซลเซียส ของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ร้อยละ 30 ที่ผ่านการเคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ในสภาวะที่เมมเบรนและ/หรือแก๊สไม่แห้ง
 - 4.4 สมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ลักษณะสัญญาณวิทยาของเมมเบรน และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวของเมมเบรน โดยใช้เทคนิค SEM/EDX
5. เตรียม MEA และทดสอบในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส
 - 5.1 เตรียม MEA โดยการอัดด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 37-40 องศาเซลเซียส ความดัน 30 กิโลกรัม/ตารางเซนติเมตร นาน 1 นาที
 - 5.2 ศึกษาสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวในรูปของค่าการนำโปรตอนในแนวภาคตัดขวางและกราฟโพลาริเซชัน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ภาวะที่เหมาะสมในการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมลงบนเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอไลต์โดยตรง
2. สมรรถนะเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวของเมมเบรนฐานไคโตซาน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

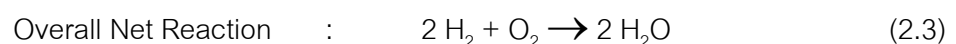
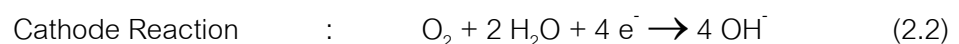
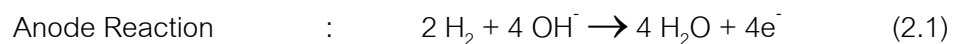
2.1 เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง [1]

เซลล์เชื้อเพลิง คือ เครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ทำหน้าที่ในการเปลี่ยนพลังงานเคมีของแก๊สเชื้อเพลิงเป็นพลังงานไฟฟ้ากระแสตรง เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดที่มีความพรุน 2 ขั้ว (แอโนด และแคโทด) จุ่มหรือสัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ซึ่งอาจอยู่ในรูปของเหลวและ/หรือของแข็ง เชื้อเพลิง ได้แก่ แก๊สธรรมชาติหรือแก๊สไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าไปยังขั้วแอโนด (anode) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) โดยจะมีการปล่อยอิเล็กตรอน (electron) ที่ขั้วแอโนด ในขณะที่สารออกซิไดซ์ (oxidant) จะถูกป้อนเข้าขั้วแคโทด (cathode) เกิดปฏิกิริยารีดักชัน ทำให้เกิดไฟฟ้ากระแสตรง (direct-current หรือ DC) โดยที่ขั้วอิเล็กโทรดทำหน้าที่เสมือนเป็นแหล่งปฏิกิริยา (reaction sites) เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีไฟฟ้าของเชื้อเพลิงและสารออกซิไดซ์ขึ้น เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งตามประเภทสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ได้ 6 ประเภทดังนี้

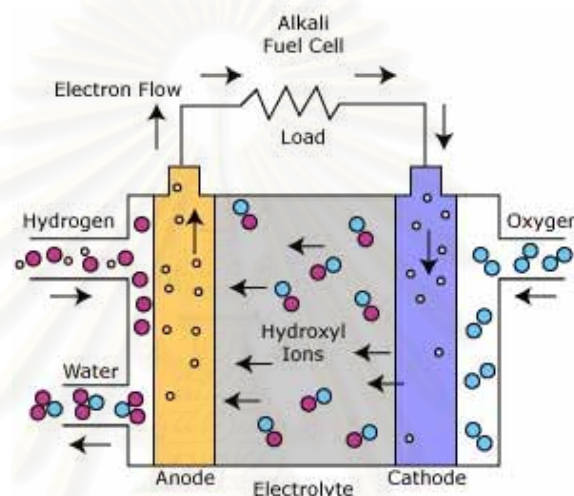
2.1.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cells, AFC) [2]

เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์จะใช้สารละลายโพแทสเซียมเข้มข้นร้อยละ 30 - 43 เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานได้ดีที่อุณหภูมิห้องและให้ค่าความต่างศักย์สูงที่สุดที่ค่าความหนาแน่นของกระแส (current densities) เดียวกันเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ

เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์จะทำงานได้โดยการป้อนแก๊สเชื้อเพลิงที่มีความบริสุทธิ์ สูงปราศจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าทางขั้วแอโนด เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดังสมการที่ (2.1) และป้อนแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทดเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ (2.2)



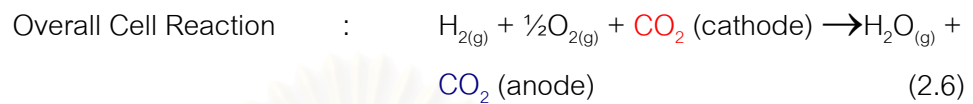
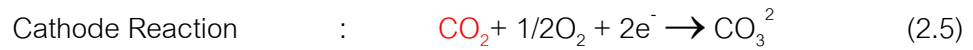
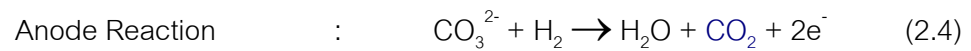
การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์เป็นดังรูปที่ 2.1 มีประสิทธิภาพในการผลิตพลังงานสูงถึงร้อยละ 70 และมีอายุการทำงานนาน 10,000 - 15,000 ชั่วโมง เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีข้อเสียที่ต้องใช้แก๊สไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถก่อให้เกิดคาร์บอนในสารอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นด่างทำให้เกิดการอุดตันได้ ดังนั้นการใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ต้องมีการกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สเชื้อเพลิงก่อนนำมาใช้ทำให้มีความสิ้นเปลืองมาก



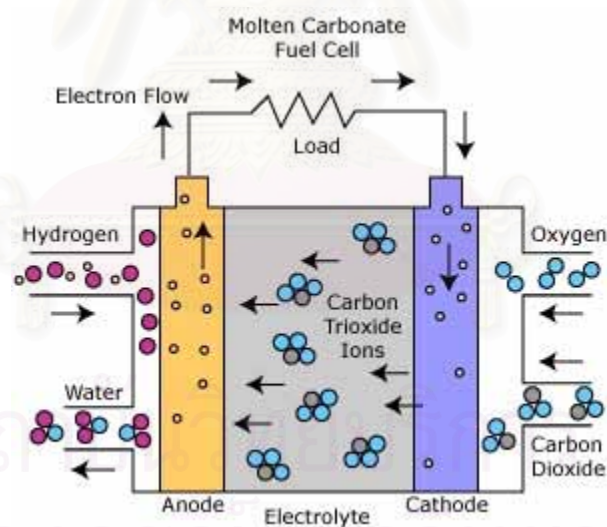
รูปที่ 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ [2]

2.1.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC) [3]

เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลวจะใช้สารผสมของเกลือลิเทียมคาร์บอนเนต (Li_2CO_3) กับเกลือโพแทสเซียมคาร์บอนเนต (K_2CO_3) ที่เกาะอยู่บนลิเทียมออกไซด์ (LiAlO_2) เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีการไหลเวียนกลับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) จากขั้วแอโนดมาใช้ที่ขั้วแคโทดดังสมการที่ 2.4 และ 2.5 คุณสมบัติการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะอยู่ในช่วง 500 - 700 องศาเซลเซียส ซึ่งการใช้คุณสมบัติการทำงานสูงนี้ส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ขั้วอิเล็กโทรด



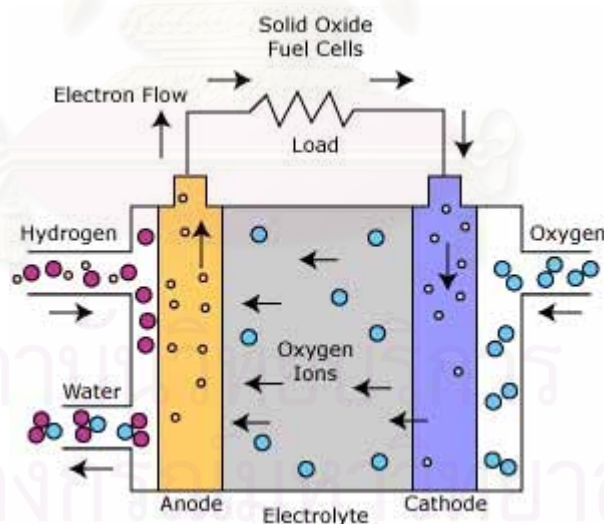
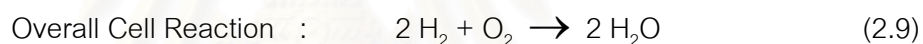
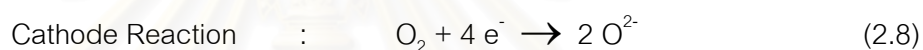
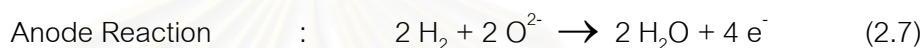
การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอมเหลวเป็นดังรูปที่ 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถเลือกใช้แก๊สเชื้อเพลิงได้หลายชนิด ได้แก่ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สธรรมชาติ แก๊สมีเทน และแก๊สจากกระบวนการแกซิฟิเคชันถ่านหิน แต่ในการเลือกใช้แก๊สเชื้อเพลิงนี้ควรคำนึงแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ที่อาจเจือปนอยู่ในแก๊สเชื้อเพลิงด้วย เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์มีความเป็นพิษต่อขั้วอิเล็กโทรด คุณหมุมิการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ประมาณ 650°C มีกำลังการผลิตไฟฟ้าอยู่ในช่วง 10 kW – 20 MW



รูปที่ 2.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอมเหลว [3]

2.1.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) [4]

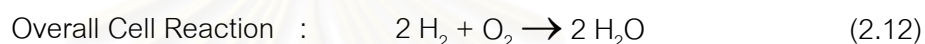
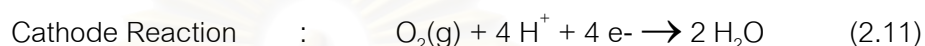
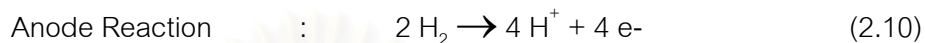
เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งใช้ตัวอิเล็กโทรดและสารอิเล็กโทรไลต์ที่ทำจากเซรามิกหรือวัสดุจำพวกออกไซด์แข็ง เช่น ยูเทรีย (yttria) หรือ เซอโคเนีย (zirconia) วัสดุเหล่านี้มีความสามารถในการนำไอออน (O^{2-}) ที่อุณหภูมิสูงกว่า $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งทำงานที่อุณหภูมิประมาณ $1,800\text{ }^{\circ}\text{F}$ หรือ $1,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ และที่อุณหภูมิสูงนี้สามารถเปลี่ยนรูปแก๊สเชื้อเพลิง อาทิเช่น แก๊สธรรมชาติ และเชื้อเพลิงเหลว ให้อยู่ในรูปของแก๊สไฮโดรเจนสำหรับทำปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดดังสมการที่ (2.7) หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งแสดงดังรูปที่ 2.3 มีกำลังการผลิตไฟฟ้าสูงถึง 100 kW



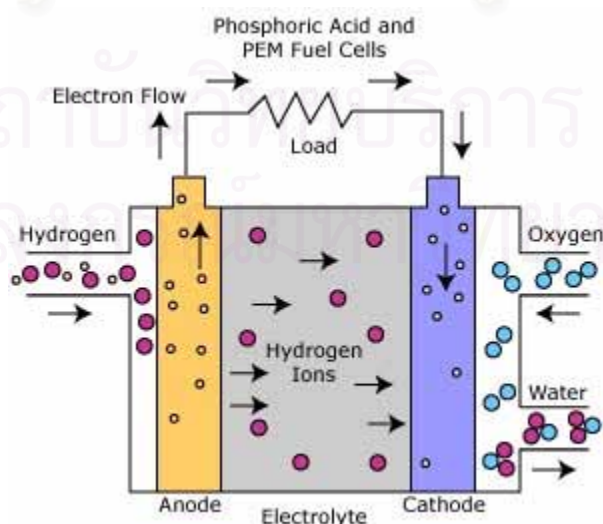
รูปที่ 2.3 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง [4]

2.1.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC) [5]

เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกนี้ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ โดยบรรจุกรดฟอสฟอริกในเมทริกซ์ของซิลิคอนคาร์ไบด์ (silicon carbide) ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเกิดขึ้นในสารตัวกลางที่มีฤทธิ์เป็นกรดดังสมการที่ 2.10 และ 2.11



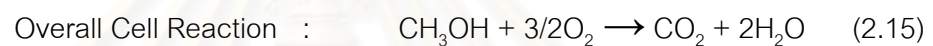
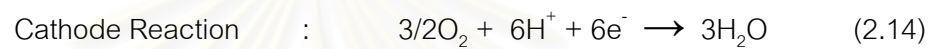
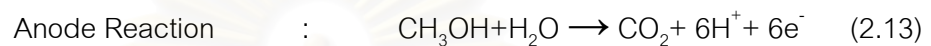
คุณสมบัติการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทนี้อยู่ในช่วง 170 – 200 °C การทำงานที่ภาวะอุณหภูมิสูงนี้ช่วยให้สารอิเล็กโทรไลต์กรดฟอสฟอริกมีความเสถียร และช่วยลดความเป็นพิษของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาลงได้ หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกเป็นดังรูปที่ 2.4 มีอายุการใช้งานนานถึง 40,000 ชั่วโมง มีประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้ามากกว่า 40% และสามารถใช้น้ำที่ผลิตได้ 85% ในระบบผลิตความร้อนร่วม ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีขนาดใช้งานที่ 1kW และ 1 MW



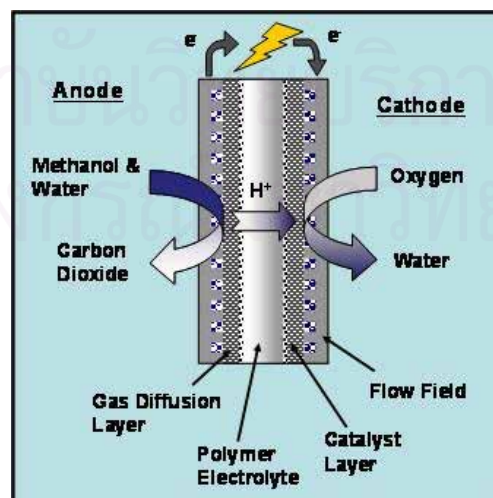
รูปที่ 2.4 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก [5]

2.1.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนเมทานอลโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC) [6]

เซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนสารเมทานอลโดยตรง เป็นเซลล์ที่พัฒนาขึ้นมาจากเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน แต่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าจากเมทานอลได้โดยไม่ต้องผ่านสารเข้าระบบรีฟอร์มเมอร์ การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เป็นดังรูปที่ 2.5 คือ มีการป้อนเมทานอลเข้าด้านแอโนดโดยตรง และป้อนแก๊สออกซิเจนเข้าทางขั้วแคโทด เกิดปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ 2.13 และ 2.14



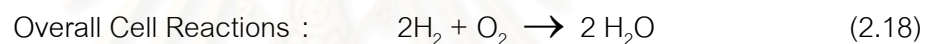
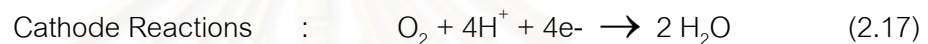
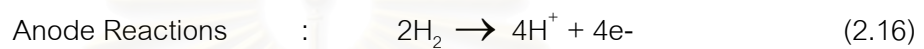
เซลล์เชื้อเพลิงแบบป้อนเมทานอลโดยตรงแตกต่างจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นที่ทำงานโดยการป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าระบบโดยตรง เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณร้อยละ 40 ทำงานที่สภาวะอุณหภูมิประมาณ 50 - 100 องศาเซลเซียส เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานที่สภาวะอุณหภูมิต่ำจึงเหมาะสมที่จะพัฒนาให้เป็นแหล่งพลังงานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา เช่น คอมพิวเตอร์แล็ปท็อป โทรศัพท์มือถือ นอกจากนี้ยังเหมาะที่จะนำมาใช้กับรถยนต์ขับเคลื่อนด้วยพลังงานไฟฟ้าแบบเดิมเมทานอลด้วย



รูปที่ 2.5 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง [6]

2.1.6 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC) [7]

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนใช้เมมเบรนแบบแลกเปลี่ยนโปรตอนเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ ปฏิกิริยาที่ขั้วอิเล็กโทรดจะเหมือนกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริกดังสมการที่ 2.16 และ 2.17 ขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เป็นผงคาร์บอนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบรรจุฝังอยู่ ประกอบอยู่บนทั้งสองด้านของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนดังรูปที่ 2.6



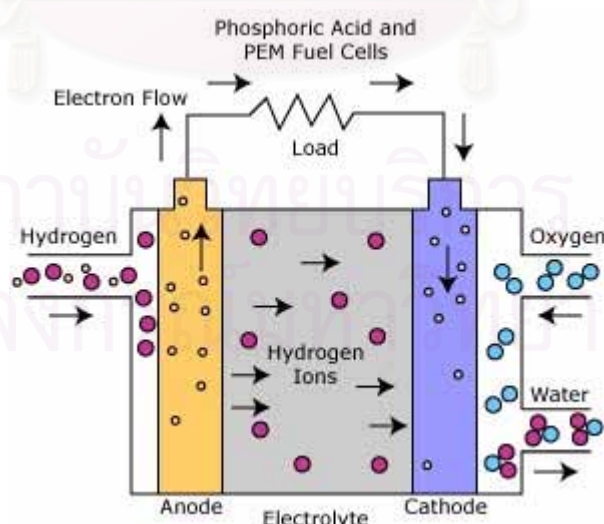
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ทำงานได้ดีที่อุณหภูมิประมาณ 175 °F หรือ 80 °C และมีกำลังการผลิตไฟฟ้าในช่วง 50-250 kW. เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก และมีกำลังการผลิตไฟฟ้าที่ค่อนข้างสูง เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จึงเป็นที่น่าสนใจในงานวิจัยนี้ ซึ่งจะขอกล่าวถึงรายละเอียดเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ในหัวข้อต่อไป

2.2 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดที่มีความพรุน 2 ขั้ว (แอโนดและแคโทด) จุ่มหรือสัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ซึ่งอาจอยู่ในรูปของเหลวหรือของแข็ง เซลล์เชื้อเพลิงได้แก่ แก๊สธรรมชาติหรือไฮโดรเจนถูกป้อนเข้าไปที่ขั้วแอโนด (anode) ในขณะที่สารออกซิไดซ์ (oxidant) ถูกป้อนเข้าไปที่ขั้วแคโทด (cathode) แก๊สไฮโดรเจนจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) โดยจะมีการให้หรือปล่อยอิเล็กตรอน (electron) ที่ขั้วแอโนด ดังแสดงในสมการที่ (2.16) ในขณะที่ปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ของสารออกซิไดซ์ซึ่งเกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด จะเป็นตัวรับอิเล็กตรอน ดังแสดงในสมการที่ (2.17) จากปฏิกิริยาทั้งสองข้างต้น จะก่อให้เกิดไฟฟ้ากระแสตรง (direct – current หรือ DC) โดยที่ขั้วอิเล็กโทรดทำหน้าที่เสมือนเป็นแหล่งปฏิกิริยา (reaction site) เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าเคมีของเชื้อเพลิง

และตัวออกซิไดซ์ขึ้น ขั้วแอโนดและแคโทดที่ใช้ในระบบเซลล์เชื้อเพลิงต้องมีสมบัติยอมให้แก๊สซึมผ่าน (permeable) และจะต้องนำกระแสไฟฟ้าได้ดี ในทางตรงกันข้ามอิเล็กโทรไลต์จะต้องไม่ยอมให้แก๊สซึมผ่านและสามารถถ่ายเทโปรตอนได้ดี ในกรณีที่ต้องการให้ความต่างศักย์มีค่าสูงขึ้นสามารถทำได้โดยการต่อเซลล์เชื้อเพลิงหลาย ๆ เซลล์เข้าด้วยกันในลักษณะอนุกรม [8]

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน หรือเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็งเป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมกับการใช้งานที่ต้องการเคลื่อนที่ เช่น รถยนต์ เพราะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีความหนาแน่นของกำลังงานสูง แต่มีสภาวะการทำงานที่อุณหภูมิต่ำ คืออยู่ในช่วง 60-100 องศาเซลเซียส เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนประกอบด้วยแผ่นพอลิเมอร์ของแข็งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ คือเป็นตัวกลางแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยจะถูกประกบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วที่มีความพรุนและมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแพลทินัมเกาะอยู่ น้ำที่เกิดจากกระบวนการเคมีไฟฟ้าจะถูกกำจัดออกจากเซลล์ทางด้านแคโทด ส่วนความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกดึงออกโดยระบบหล่อเย็น ประสิทธิภาพของเมมเบรนจะขึ้นอยู่กับการสามารถในการส่งถ่ายไอออนของไฮโดรเจน ดังนั้นแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ใช้ต้องทำให้มีความชื้น เพราะกลไกการนำไอออนของเมมเบรนพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นเมมเบรนเชิงพอลิเมอร์ชนิดเดียวในขณะนี้ จะเกิดขึ้นไม่ได้หากเมมเบรนไม่มีน้ำ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนไม่สามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ เพราะจะมีความเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แพลทินัม หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนแสดงในรูป 2.6



รูปที่ 2.6 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน [5]

2.3 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนชนิดมีขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์ เป็นองค์ประกอบที่สำคัญและมีลักษณะพิเศษเฉพาะ ดังนั้นจึงขอกล่าวถึงในรายละเอียดที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

2.3.1 แผ่นสะสมไฟฟ้า (Current Collector Plate)

แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าเป็นส่วนที่คั่นอยู่ระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละเซลล์ทำหน้าที่นำไฟฟ้ากระแสตรงที่ผลิตได้ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง เป็นช่องทางการไหลผ่านของแก๊สเชื้อเพลิง ป้องกันการรั่วของแก๊ส ระบายความร้อนที่เกิดขึ้นจากกระบวนการ และกำจัดน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบขั้วเดียว (Unipolar plate) และแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าแบบสองขั้ว (Bipolar plate)

แผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าผลิตจากวัสดุได้หลายชนิดด้วยกัน เช่น แกรไฟต์ พอลิเมอร์ผสม และโลหะ เป็นต้น โดยวัสดุที่นำมาใช้ในการผลิตแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้านี้จะมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน ดังนั้นในการเลือกวัสดุที่จะนำมาผลิตแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้าต้องพิจารณาถึงสมบัติดังนี้

- ความสามารถในการนำไฟฟ้า
- ความสามารถในการนำความร้อน
- ความทนต่อแรงอัด
- ความทนต่อปฏิกิริยาเคมี
- สามารถขึ้นรูปได้ง่าย
- ราคาไม่แพง

2.3.2 หน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (Membrane Electrode Assembly, MEA)

หน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดเป็นองค์ประกอบหนึ่งที่มีความสำคัญในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าสองขั้วที่มีความเป็นรูพรุนและมีตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบติดอยู่ประกบติดกับเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

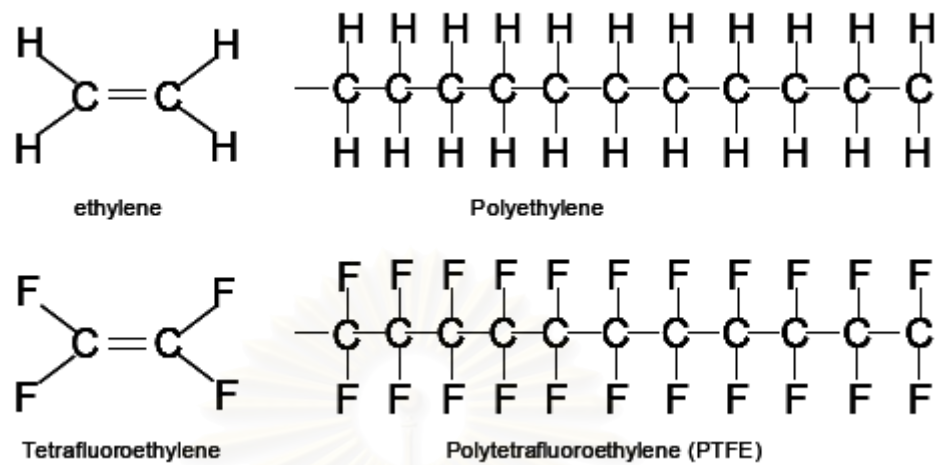
การประกอบหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด ต้องพิจารณาเลือกใช้วัสดุในส่วนต่างๆ ดังนี้

- ขั้วไฟฟ้า (Electrode)

ขั้วไฟฟ้าในเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วย ขั้วแคโทดและขั้วแอโนด โดยขั้วแอโนด (Anode) จะเป็นขั้วลบที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันให้ไฮดรอกซิลและอิเล็กตรอน ส่วนขั้วแคโทด (Cathode) จะเป็นขั้วบวกที่รับไฮดรอกซิลที่เคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนและอิเล็กตรอนเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจน โดยทั่วไปแล้วขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงต้องมีสมบัติการนำไฟฟ้าได้ดี มีความเป็นรูพรุนสูง เนื่องจากความพรุนของขั้วไฟฟ้ามีส่วนช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้า การประกอบขั้วไฟฟ้าควรสัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์โดยตรง และมีระยะห่างน้อยที่สุดเพื่อลดความต้านทานภายใน โดยทั่วไปในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนจะใช้กระดาษคาร์บอนที่มีความเป็นรูพรุนเป็นขั้วไฟฟ้า เนื่องจากกระดาษคาร์บอนเป็นสารนำไฟฟ้าที่ดี จุดหลอมเหลวสูง แต่การนำกระดาษคาร์บอนมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าต้องย้อมด้วยเทพลอนเพื่อทำให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำ เพื่อให้มีการผลักดันน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด ทำให้ไม่เกิดปัญหาน้ำท่วมเซลล์

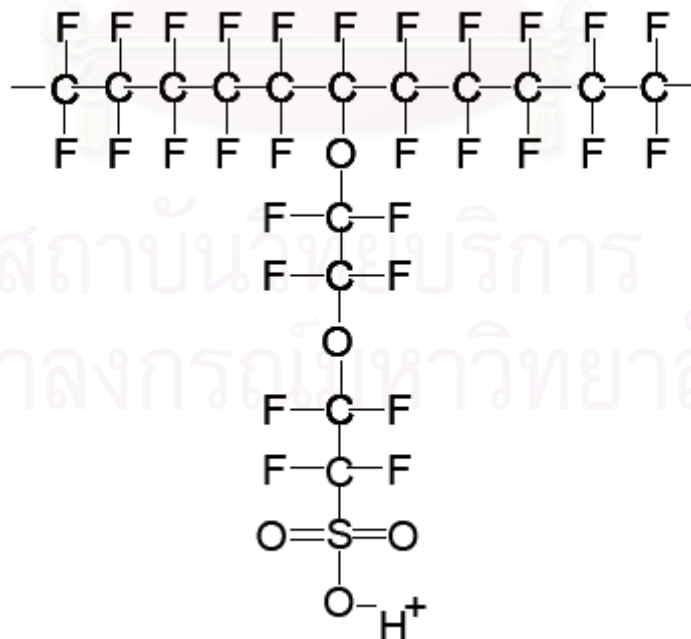
- สารอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเชิงพาณิชย์อย่างเนฟลอนเมมเบรน มีโครงสร้างหลักเป็นสารพอลิเมอร์จำพวกซัลโฟเนตฟลูออโรพอลิเมอร์ (sulfonated fluoropolymers) หรือฟลูออโรเอทิลีน (fluoroethylene) การเตรียมพอลิเมอร์ทำได้โดยการให้ฟลูออรีนแทนที่ตำแหน่งของไฮโดรเจนในโมเลกุลของเอทิลีน เรียกกระบวนการนี้ว่า เพอร์ฟลูออรีเนชัน (perfluorination) ได้โครงสร้างที่เรียกว่า เทตระฟลูออโรเอทิลีน (tetrafluoroethylene) เมื่อโมเลกุลเรียงต่อกันจะได้พอลิเมอร์ที่เรียกว่าพอลิเทตระฟลูออโรเอทิลีน (polytetrafluoroethylene) หรือ PTFE ดังแสดงในรูปที่ 2.7 พันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอนในเนฟลอนเมมเบรนมีความแข็งแรงมากทำให้เนฟลอนเมมเบรนมีความทนทานสูง



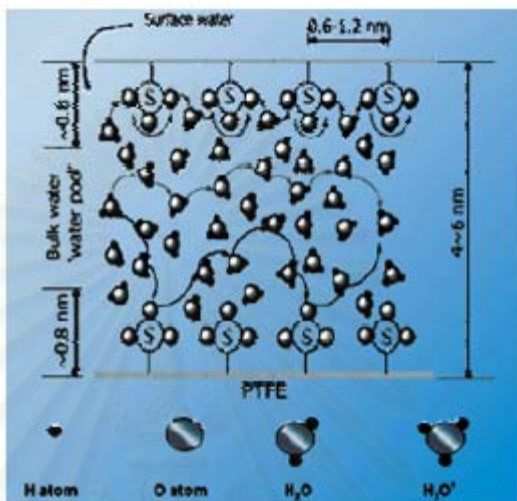
รูปที่ 2.7 โครงสร้างของเอทิลีนและเททระฟลูออโรเอทิลีน [9]

จากนั้นทำการเพิ่มส่วนของซัลโฟเนต (sulfonate) ซึ่งได้มาจากกรดซัลฟอนิก (sulfonic acid) ดังแสดงในรูปที่ 2.8 โมเลกุลของกรดซัลฟอนิกจะสร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์กลายเป็น หมู่ SO_3^{2-} ที่ชอบน้ำ (hydrophilic)



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของซัลโฟเนตพลูออโรเอทิลีน [9]

ในส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic regions) จะทำหน้าที่ดูดซับน้ำไว้ในอิเล็กทรอนิกส์โพลีไลต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ทำให้แรงพันธะยึดกันระหว่างหมู่ SO_3^{2-} กับ H^+ อ่อนลงทำให้ H^+ สามารถเคลื่อนที่ได้



รูปที่ 2.9 โครงสร้างของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีการดูดซับน้ำเอาไว้ [9]

เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ทำหน้าที่เป็นอิเล็กทรอนิกส์โพลีไลต์จะต้องมีสมบัติดังต่อไปนี้ [1]

- 1) มีค่าการนำโปรตอนสูงแต่มีค่าการนำอิเล็กตรอนต่ำ
- 2) มีค่าการซึมผ่านของแก๊สต่ำ
- 3) มีขนาดที่แน่นอน (ไม่มีการบวม)
- 4) มีค่าความแข็งแรงเชิงกลสูง
- 5) มีค่าการแพร่ของน้ำต่ำ
- 6) มีความต้านทานต่อการสูญเสียน้ำ
- 7) มีความต้านทานต่อการเกิดออกซิเดชัน รีดักชัน และไฮโดรไลซิส
- 8) มีค่าการถ่ายเทไอออนบวก (cation) สูง
- 9) พื้นผิวของเมมเบรนต้องสามารถเชื่อมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เกาะบนพื้นผิวได้ดี
- 10) มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneity)

แต่เนื่องจากไม่มีเมมเบรนใดที่จะมีสมบัติเบื้องต้นครบทั้งหมด ดังนั้นจึงต้องพยายามเลือกให้มีความเหมาะสมมากที่สุด

- ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

เซลล์เชื้อเพลิงนิยมใช้โลหะมีตระกูล อย่างเช่น แพลทินัม (Pt) และ แพลเลเดียม (Pd) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่ง แพลทินัม เป็นโลหะที่นิยมใช้สูงสุดเนื่องจากทนต่อการกัดกร่อนและทำให้ขั้วไฟฟ้ามีความเสถียรและว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแก๊สออกซิเจนและไฮโดรเจนดีกว่าโลหะมีตระกูลชนิดอื่นๆ

2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับประกอบหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (MEA)

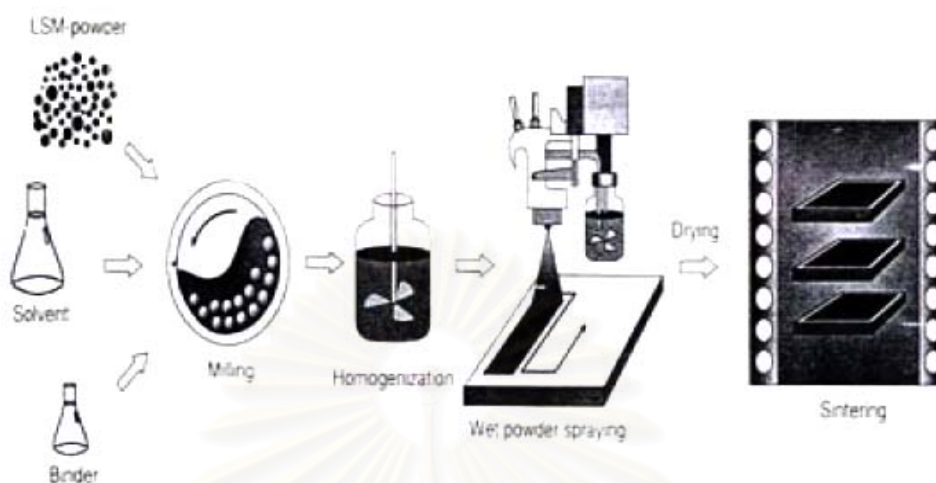
การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับประกอบเป็นหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า (Gas diffusion layer/Catalyst assembly) และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรน (Membrane/Catalyst assembly)

2.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า (Gas diffusion later/Catalyst assembly) [29]

การเตรียมหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า ทำได้หลายวิธี เช่น

- การพ่น (Spraying)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการพ่น ทำได้โดยการเตรียมสารละลายที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันสูงจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความละเอียด โดยสารละลายจะต้องมีความหนืดและใช้ระยะเวลาในการแห้งที่พอเหมาะ แล้วนำไปพ่นบนแผ่นรองรับอย่างเช่นกระดาษคาร์บอนด้วยหัวฉีดทำให้เกิดเป็นละอองจับกับแผ่นรองรับ โดยสารละลายที่ใช้ในกระบวนการนี้จะต้องมีความหนืดต่ำ เพื่อให้เกิดการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนตัวรองรับ ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการพ่นเป็นดังแสดงในรูปที่ 2.10



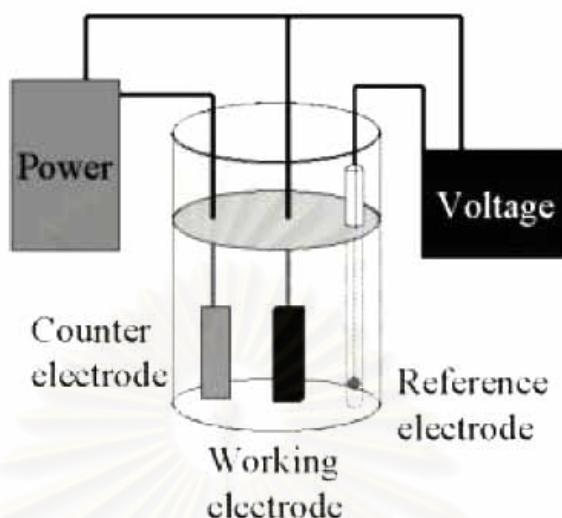
รูปที่ 2.10 กระบวนการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการพ่น [29]

- การทา (Painting)

การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการทาสามารถทำได้โดยใช้สารละลายที่มีความหนืดและมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูงกว่าวิธีการพ่น การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการทานี้สามารถทำได้โดยการทาสารละลายลงบนแผ่นรองรับ เช่น กระดาษหรือผ้าคาร์บอน แผ่นรองรับที่ใช้นี้อาจใช้เป็นขั้วไฟฟ้าและมีการเพิ่มชั้นการแพร์ เพื่อช่วยให้เชื้อเพลิงสามารถเคลื่อนที่ได้ดีขึ้นและช่วยในการรักษาระดับน้ำในเซลล์เชื้อเพลิงอีกด้วย

- การพอกพูนด้วยไฟฟ้า (Electro deposition)

การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้าทำได้โดยอาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ซึ่งเป็นการทำให้โลหะพอกพูนที่ขั้วไฟฟ้า เช่น กระดาษคาร์บอน การพอกพูนด้วยไฟฟ้าทำได้โดยการจุ่มขั้วไฟฟ้าหรือกระดาษคาร์บอนลงในสารละลายที่มีโลหะ จากนั้นป้อนกระแสไฟฟ้าแก่ระบบเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดไอออนของโลหะที่ตกค้าง แล้วทำให้แห้งและนำไปประกอบเป็นหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดต่อไป



รูปที่ 2.11 กระบวนการพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยไฟฟ้า [30]

2.4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนเมมเบรน (Membrane/Catalyst assembly)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนเมมเบรนโดยตรงสามารถทำได้หลายวิธี ดังนี้

- การพ่น (Spraying)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนเมมเบรนโดยตรงด้วยวิธีการพ่นจะใช้วิธีการเช่นเดียวกับการพ่นลงบนขั้วไฟฟ้า เพียงแต่เปลี่ยนจากการพ่นสารละลายลงบนกระดาษคาร์บอนเป็นการพ่นลงบนเมมเบรนโดยตรง และเมื่อทำการพ่นสารละลายลงบนเมมเบรนทั้งสองด้านแล้วจึงนำไปอัดด้วยความร้อน การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้จะได้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแรงยึดเกาะที่แข็งแรง เหมาะสำหรับการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความหนาไม่เกิน 5 ไมโครเมตร

- การทา (Painting)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนเมมเบรนโดยตรงด้วยวิธีการทาก็สามารถทำได้ด้วยวิธีเดียวกันกับการทาลงบนขั้วไฟฟ้าเช่นกัน เพียงแต่มีข้อควรระวังในกรณีที่ใช้เมมเบรนที่มีความบางและใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นสูง ซึ่งอาจทำให้ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้และเมมเบรนบริเวณที่มีการทาไม่เรียบเสมอกัน และทำให้ความต้านทานภายในเซลล์เพิ่มขึ้นได้ นอกจากนี้ยังต้องระวังในขั้นตอนการอบแห้งโดยการทำให้แห้งที่อุณหภูมิต่ำ เพื่อให้มีอัตราค่าระเหยของสารละลายต่ำ เป็นการป้องกันการแตกของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

- การเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition)

การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนเมมเบรนโดยวิธีการพอกพูนหรือการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้าทำได้โดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีของไอออนของโลหะในสารละลาย สารรีดิวซ์ และผิวของชิ้นงานที่ต้องการ ซึ่งวิธีการนี้เป็นวิธีการที่สนใจศึกษาในงานวิจัยนี้ จึงขอกกล่าวถึงรายละเอียดของวิธีนี้ในหัวข้อต่อไป

2.5 การเคลือบโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition)

การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบโลหะโดยไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless deposition) ทำได้โดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารรีดิวซ์และโลหะไอออนในสารละลาย ทำให้เกิดเป็นชั้นโลหะในรูปฟิล์มบางบนผิวชิ้นงาน โดยผิวหน้าชิ้นงานที่ต้องการเคลือบโลหะควรมีลักษณะว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Catalytic surface) เช่น โลหะ เป็นต้น แต่ในปัจจุบันได้มีการศึกษาพัฒนาเพื่อปรับปรุงผิวชิ้นงานเหล่านี้ด้วยวิธีต่างๆเพื่อให้ผิวหน้ามีลักษณะที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ทำให้เทคนิคการเคลือบโลหะโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้านี้สามารถใช้ได้กับวัสดุที่มีความเป็นฉนวน อย่างเช่น พอลิเมอร์อีกด้วย

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้านี้สามารถดำเนินไปได้อย่างต่อเนื่อง (Autocatalytic reaction) ขึ้นอยู่กับปริมาณองค์ประกอบของโลหะในสารละลาย และหมู่ที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของผิวชิ้นงาน โดยการเคลือบแบบไม่ใช้กระแสไฟฟ้านี้จะอาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ทำให้เกิดเป็นชั้นโลหะเคลือบบนผิวชิ้นงาน ซึ่งปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นนี้เป็นไปแบบอัตโนมัติ (Autocatalytic) และมีขั้นตอนของปฏิกิริยาค่อนข้างซับซ้อน อาจพิจารณาเพียงปฏิกิริยาที่มีความเป็นไปได้และถูกต้องมากที่สุด ผลิตภัณฑ์ที่ได้ระหว่างปฏิกิริยา (Intermediate) อาจประกอบด้วยไฮโดรเจนในรูปอะตอม ไฮโดรเจนไอออน และ สารประกอบไฮโดรเจน การดำเนินไปของปฏิกิริยาเป็นไปตามกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี โดยสารรีดิวซ์จะเกิดการออกซิไดซ์ (Anodically oxidized) ได้อิเล็กตรอนบนผิวหน้าที่ไวต่อปฏิกิริยา โลหะในรูปไอออนจะรับอิเล็กตรอน เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Cathodically reduced) แสดงดังสมการ 2.19 และ 2.20 ซึ่งปฏิกิริยาทั้งสองจะเกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบพร้อมกันและมีความสัมพันธ์กันทางไฟฟ้าเคมี ซึ่งจากกระบวนการนี้อิเล็กตรอนถือเป็นผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาที่มีความว่องไว (active intermediate product)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารรีดิวซ์บนผิวหน้าวัสดุขั้วสเตรท



ปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออน



ที่ภาวะคงตัวอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีทั้งสองปฏิกิริยาจะเท่ากัน และได้ค่าความต่างศักย์รวม (Mixed potential, E_m) ที่มีค่าระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (Equilibrium potential, E_c) ของโลหะกับสารรีดิวซ์ นอกจากนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยายังขึ้นกับตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีทั้งสองปฏิกิริยาอีกด้วย

ปฏิกิริยาการเคลือบโลหะแบบไม่ใช้กระแสไฟฟ้าอาจไม่เป็นไปตามขั้นตอน อันเนื่องมาจากการเกิดผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา ซึ่งอาจอยู่ในรูปของสารประกอบไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา หรือเป็นสารประกอบกับน้ำ ทำให้เกิดการตกตะกอนของโลหะออกไซด์ก่อนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน เนื่องจากการเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้าเป็นกระบวนการที่อาศัยปฏิกิริยาเคมี จึงจำเป็นต้องศึกษาปัจจัยและตัวแปรทางเคมีต่างๆ ที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและประสิทธิภาพการเคลือบ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการ โดยปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อกระบวนการเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้ามี่ดังนี้

- อัตราการพอกพูนโลหะ (Deposition rate)

กรณีที่ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นไม่มีการควบคุมให้คงที่ตลอดการทดลอง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ในที่นี้จะให้เป็นค่าเฉลี่ยของอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรก ที่ขึ้นกับอัตราส่วนของพื้นที่ผิวที่ต้องการเคลือบกับปริมาตรสารละลาย (dm^2/l)

$$V = k [\text{Me}^{n+}]^a [\text{Red}]^b [\text{H}^+]^c [L]^d \quad (2.21)$$

โดย V : อัตราการพอกพูนโลหะ ($\mu\text{m/h}$)
 $[\text{Red}]$: ความเข้มข้นสารรีดิวซ์ (g/l)
 $[\text{Me}]$: ความเข้มข้นสารละลายโลหะ (g/l)

[L] : ความเข้มข้นลิแกนด์ (g/l)

k : ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

a,b : เลขจำนวนน้อยกว่า 1

c : ค่าลบค่าหนึ่ง

(ในสารละลายที่มีหมู่ไฮดรอกซี ค่า c มากกว่า 0 แต่น้อยกว่า 1)

d : มีค่า 0 เมื่อลิแกนด์ถูกแทนที่

โดยทั่วไปภาวะที่เหมาะสมของอัตราการพอกพูนของโลหะอยู่ที่ประมาณ 2-5 $\mu\text{m/h}$ แต่สำหรับโลหะหนักเกิดอาจสูงกว่านั้น

- องค์ประกอบของสารละลายสำหรับการเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า

องค์ประกอบที่สำคัญของสารละลายที่ใช้สำหรับกระบวนการเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า คือ โลหะที่ต้องการเคลือบ และสารรีดิวซ์ที่เหมาะสม โดยโลหะที่ต้องการนำมาเคลือบควรเป็นโลหะที่มีความเสถียร ละลายน้ำได้ดี และรีดิวซ์ได้ง่าย อาจอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนหรือ เกลือของโลหะ โลหะที่นิยมทำการเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า ได้แก่ ทองแดง (Cu), นิกเกิล (Ni), ทอง (Au), เงิน (Ag), แพลเลเดียม (Pd) หรือ แพลทินัม (Pt) เป็นต้น และอาจมีการเติมสารเคมีอื่นๆลงในสารละลายเพื่อช่วยในการยับยั้งการตกตะกอน (Complexing agent) เพิ่มความเสถียรให้กับสารละลาย (Stabilizer) ควบคุมค่า pH (Buffer) หรือเพิ่มความเงางาม (Brightener)

- ความไวในการเกิดปฏิกิริยา (Solution sensitivity to activation)

ความไวในการเกิดปฏิกิริยาเป็นค่าที่บ่งบอกถึงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยที่สุดสำหรับผิวหน้าชิ้นงานที่มีความเป็นฉนวนจนเริ่มเกิดปฏิกิริยาการพอกพูน ความไวในการเกิดปฏิกิริยามีความสัมพันธ์กับความเสถียรของสารละลาย ถ้าความเสถียรของสารละลายต่ำ การเริ่มเกิดปฏิกิริยาจะง่ายแม้ผิวหน้าชิ้นงานจะไม่ไวต่อปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับผิวชิ้นงานที่นิยมใช้ เช่น การใช้แพลเลเดียมเป็นตัวกระตุ้น ควรมีปริมาณแพลเลเดียมอย่างน้อย $0.01 \mu\text{g/cm}^2$ หรือ $0.03-0.05 \mu\text{g/cm}^2$ เหมาะสำหรับการเคลือบโลหะนิกเกิลและทองแดงบนผิวชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นฉนวน ถ้าใช้เงินเป็นตัวกระตุ้นจะเหมาะสำหรับการเคลือบโลหะทองแดงเท่านั้นและควรมีปริมาณอย่างน้อย $0.4 \mu\text{g/cm}^2$

- สารรีดิวซ์ (Reducing agent)

การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออนในสารละลาย ต้องอาศัยสารรีดิวซ์ที่มีความรุนแรงและจำเพาะเจาะจงกับไอออนของโลหะนั้นๆ มีความสามารถในการแตกตัวให้อิเล็กตรอนได้ดีไม่เป็นพิษและไม่ก่อให้เกิดแก๊สพิษรุนแรง ปริมาณสารรีดิวซ์ที่ต้องการสำหรับปฏิกิริยาขึ้นกับชนิดของโลหะและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เช่น ในการรีดิวซ์โลหะนิกเกิลด้วยสารละลายไฮโปฟอสเฟต จะใช้อัตราส่วนของสารรีดิวซ์ 2 โมลต่อ 1 โมลของโลหะ การเลือกใช้สารรีดิวซ์อาจพิจารณาจากศักย์ไฟฟ้าของโลหะที่ต้องการเคลือบและสารรีดิวซ์ ดังสมการที่ 2.22

$$\Delta E = E_{\text{Me}} - E_{\text{red}} > 0 \quad (2.22)$$

โดย E_{Me} : ค่าศักย์ไฟฟ้าของโลหะในสารละลาย

E_{Red} : ค่าศักย์ไฟฟ้าของสารรีดิวซ์

สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมกับโลหะแต่ละธาตุ แสดงดังตารางที่ 2.1 สารรีดิวซ์ส่วนใหญ่ที่ใช้ในกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้ไฟฟ้า จะมีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น มีไฮโดรเจนเชื่อมต่อกับฟอสฟอรัส ไนโตรเจน หรือคาร์บอน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอาจมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าช่วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ เช่น นิกเกิล หรือ แพลเลเดียม เป็นต้น การดำเนินไปของปฏิกิริยาแบบอัตโนมัติ เป็นผลมาจากการใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมและรุนแรงพอ สำหรับสารรีดิวซ์บางตัว เช่น สารโบโรไฮไดรด์ (BH_4^-) สามารถใช้ได้กับโลหะเกือบทุกตัว ประสิทธิภาพในการทำงานของสารรีดิวซ์ส่วนหนึ่งเป็นผลจากค่า pH ของสารละลาย ซึ่งช่วยให้สารรีดิวซ์แตกตัวได้ดี และยังป้องกันการเกิดตะกอนที่ไม่ต้องการในระบบ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมกับโลหะสำหรับกระบวนการพอกพูนโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า [30]

โลหะ	สารรีดิวซ์						
	H ₂ PO ₂ ⁻	N ₂ H ₄	CH ₂ O	BH ₄ ⁻	RBH ₃	Me ion	Other
Ni	Ni-P	Ni		Ni-B	Ni-B		
Co	Co-P	Co	Co	Co-B	Co-B		
Fe				Fe-B			
Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	
Ag		Ag	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag
Au		Au	Au	Au	Au		Au
Pd	Pd-P	Pd	Pd	Pd-B	Pd-B		
Rh		Rh					
Ru				Ru			
Pt		Pt		Pt			Pt
Sn						Sn	
Pb			Pb				

- อายุการใช้งานของสารละลาย (Solution life)

บอกถึงระยะเวลาสูงสุดที่สารละลายสามารถใช้งานได้ดี เริ่มตั้งแต่เกิดปฏิกิริยาระหว่างโลหะไอออนกับสารรีดิวซ์ในสารละลายจนกระทั่งสิ้นสุดปฏิกิริยา โดยอายุการใช้งานของสารละลาย นอกจากขึ้นกับระยะเวลาที่ใช้งานแล้วยังเป็นผลมาจากความรุนแรงของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นด้วย โดยพิจารณาจากปริมาณการเคลือบโลหะสูงสุดต่อปริมาณสารละลายที่ใช้ (g/l หรือ $\mu\text{g/l}$) หรือพิจารณาจากส่วนกลับของปริมาณโลหะในสารละลายที่เวลาเริ่มต้นจนถึงสิ้นสุดการเกิดปฏิกิริยาเคลือบบนผิวชิ้นงาน ปัจจัยอื่น ๆ อันรวมถึงสิ่งที่จะสะสมพอกพูนในสารละลายที่เกิดจากปฏิกิริยา เช่น ตะกอนหรือสารปนเปื้อนต่างๆ ก็มีผลต่ออายุการใช้งาน ถ้ามีการกำจัดสิ่งเหล่านี้ ออกก็สามารถนำสารละลายกลับมาใช้งานได้อีก เช่นเดียวกับในสารละลายสำหรับเทคนิคการชุบโลหะด้วยกระแสไฟฟ้า (Electroplating) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการเคลือบโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าควรใช้สารละลายเพียงครั้งเดียว เนื่องจากองค์ประกอบหลักในการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงอย่างรวดเร็ว อาจต้องมีการเติมองค์ประกอบเหล่านั้นในปริมาณที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องโดยตลอด หรือใช้เครื่องมือควบคุมและแสดงผลขององค์ประกอบใน

สารละลาย ซึ่งส่วนมากจะใช้กับกระบวนการผลิตขนาดใหญ่ สำหรับสารละลายที่ใช้ครั้งเดียว มีข้อดีที่สามารถปรับปรุงองค์ประกอบและอัตราส่วนต่างๆได้หลากหลาย แต่มีข้อเสียในเรื่องของมูลค่าทางเศรษฐศาสตร์ ทั้งนี้ในสารละลายที่ดีควรมีองค์ประกอบที่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยา ไม่ซับซ้อน ราคาไม่แพง และไม่เป็นพิษรุนแรงต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม

- เสถียรภาพของสารละลายสำหรับการเคลือบโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Stability of plating solution)

สารละลายที่ใช้ในกระบวนการเคลือบโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้าประกอบด้วยโลหะ ไอออน สารรีดิวซ์ และสารตัวเติมต่างๆ การเกิดปฏิกิริยาในสารละลายเป็นตัวบ่งชี้ถึงประสิทธิภาพ และผลของการกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยา ในกรณีที่เป็นสารละลายอุดมคติถือว่าไม่มีการเกิดปฏิกิริยาในสารละลาย ความเสถียรของสารละลายจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้เกิดสารประกอบโลหะหรือตะกอนของโลหะได้ง่าย ส่งผลให้อัตราการเคลือบโลหะบนผิวชิ้นงานลดลง ในการเพิ่มความเสถียรให้กับสารละลายควรมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นไม่สูงนัก และเติมสารเคมีอื่นๆช่วย เช่น stabilizer ซึ่งสามารถขัดขวางการเกิดตะกอนโลหะในสารละลาย ซึ่งมี 2 ประเภทด้วยกันคือ ประเภทที่เป็นตัวขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา เช่นสารประกอบซัลเฟอร์ สารประกอบไซยาไนด์ หรือแม้แต่อิออนของโลหะบางตัว และประเภทที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน โดยเติมให้อยู่ในช่วงความเข้มข้นประมาณ 1-100 mg/l ในบางกรณี Stabilizer สามารถเพิ่มอัตราการเคลือบได้ แต่หากความเข้มข้นสูงเกินไปอาจลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาหรือหยุดการดำเนินไปของปฏิกิริยาได้เช่นกัน

ข้อดีของเทคนิคการเคลือบโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition) มีดังนี้

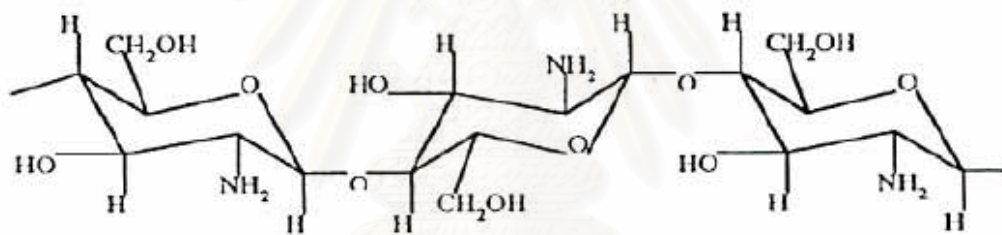
1. ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปโดยไม่ต้องอาศัยกระแสไฟฟ้า
2. สามารถเคลือบโลหะบนผิวชิ้นงานที่เป็นฉนวน และกึ่งตัวนำได้ หากชิ้นงานมีความเสถียรในสารละลาย และมีการปรับปรุงผิวหน้าให้เหมาะสม
3. ชั้นโลหะที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอ เป็นเนื้อเดียวกัน ความหนาของชั้นโลหะขึ้นกับปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย
4. การยึดเกาะของชั้นโลหะที่เคลือบได้กับผิวชิ้นงานมีความแข็งแรง
5. กระบวนการเคลือบไม่ซับซ้อน และสามารถเคลือบโลหะได้โดยตรงบนผิวชิ้นงาน
6. ในการทดลองที่มีการควบคุมองค์ประกอบในสารละลายและสภาวะที่แตกต่างกัน อาจให้ชิ้นงานที่มีสมบัติเชิงกล และสมบัติทางเคมีที่มีความเฉพาะตัว

ข้อเสียของเทคนิคการเคลือบโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition) คือ จำเป็นต้องเลือกใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสม อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช้าและควบคุมได้ยากกว่าการเคลือบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition)

2.6 ไคตินและไคโตซาน (Chitin and Chitosan)

2.6.1 สมบัติทางเคมี

ไคโตซานเป็นสารอนุพันธ์ที่ไม่ละลายน้ำของไคติน ซึ่งสามารถสกัดได้จากเปลือกกุ้งขนาดกลางและขนาดเล็ก กุ้งก้ามกราม หรือปู [10] โดยมีชื่อทางเคมีว่า Poly- β -(1,4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose สูตรทั่วไป คือ $(C_8H_{11}O_4N)_n$ และมีสูตรโครงสร้างทางเคมีของไคโตซานดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน [10]

ไคโตซานเกิดจากปฏิกิริยาการดึงส่วนที่เรียกว่า หมู่แอซีทิล (acetyl group) ของไคตินออกไปเรียกว่าปฏิกิริยาดีแอซีทิลเลชัน (deacetylation) ทำให้โมเลกุลเดี่ยวของไคตินที่เคยเป็นเอ็น-แอซีทิลกลูโคซามีน ถูกแปลงเป็น กลูโคซามีน (glucosamine) การหายไปของหมู่แอซีทิล ทำให้ไคโตซานมีส่วนของโมเลกุลที่มีความว่องไว (active) และพร้อมที่จะทำปฏิกิริยาเช่น หมู่เอมีน ($-NH_2$) ตรงคาร์บอนตำแหน่งที่สอง และหมู่แอลกอฮอล์ ($-CH_2OH$) ตรงคาร์บอนตำแหน่งที่สามและหก [12] จากการที่หมู่ต่าง ๆ นี้พร้อมที่จะทำปฏิกิริยาทำให้ไคโตซานมีสมบัติการเป็น polycation การเกิดไคโตซานนั้นขึ้นอยู่กับวิธีการกำจัดหมู่แอซีทิล โดยพิจารณาจากค่าร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิล ไคตินที่มีค่าร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิลร้อยละ 50 ขึ้นไปจะถูกเรียกว่าไคโตซาน แต่โดยทั่วไปแล้วไคโตซานจะมีค่าร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิลอยู่ในช่วงร้อยละ 70 ถึง 90 ถ้าหมู่แอซีทิลถูกกำจัดออกไปประมาณ 90 ถึง 100 จะเรียกว่า full deacetylation

2.6.2 สมบัติทางกายภาพ

ไคติน - ไคโตซานมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวหรือสีเหลืองอ่อน ไคตินไม่ละลายในน้ำ กรดเจือจาง ต่างทั้งเจือจางและเข้มข้น แอลกอฮอล์ และตัวทำละลายอินทรีย์อื่น ๆ แต่สามารถละลายในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น กรดซัลฟิวริก กรดฟอสฟอริก กรดฟอร์มิก ความยากง่ายในการละลายเป็นผลมาจากการอยู่กันอย่างหนาแน่นของสายโซ่โมเลกุล พันธะที่เกิดขึ้นทั้งภายในและระหว่างโมเลกุลเนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชันต่างกัน ขณะที่ไคโตซานไม่ละลายน้ำ ต่างและตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent) แต่สามารถละลายในกรดอินทรีย์ทุกชนิด กรดแอสติก และกรดฟอร์มิกเป็นกรดที่นิยมใช้ในการละลายไคโตซาน กรดอินทรีย์บางชนิด เช่น กรดไนตริกเข้มข้น กรดไฮโดรคลอริก กรดเปอร์คลอริก และกรดฟอสฟอริก สามารถละลายไคโตซานได้ เช่นเดียวกันภายใต้การกวนผสมที่อุณหภูมิสูงปานกลาง อย่างไรก็ตามในบางครั้งอาจมีตะกอนขาวคล้ายเจลเกิดขึ้น สารละลายไคโตซานมีความเหนียวใสมีพฤติกรรมแบบนอนนิวโทเนียน ความหนืดของสารละลายไคโตซานขึ้นกับปัจจัยหลายอย่างซึ่งที่พบมาก เช่น รั้อยละการกำจัดหมู่แอสติก (DD) น้ำหนักโมเลกุล ความแรงของพันธะไอออนิก (ionic strength) ความเป็นกรด-ด่าง (pH) และอุณหภูมิ โดยทั่วไปแล้วความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่ชนิดของกรดที่ใช้ และการเปลี่ยนแปลง pH ของสารละลายพอลิเมอร์มีผลต่อความหนืด เช่น ความหนืดของไคโตซานในกรดแอสติกเพิ่มขึ้นเมื่อสารละลายมี pH ลดลง ในขณะที่ความหนืดของไคโตซานในกรดไฮโดรคลอริกเพิ่มขึ้นเมื่อ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น

2.7 ซีโอไลต์ (Zeolite)

ซีโอไลต์ มีรากศัพท์มาจากภาษากรีก zein แปลว่า to boil และ lithos แปลว่า stone รวมความหมายแล้วก็คือ boiling stone หรือ หินเดือด ซีโอไลต์คือสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (crystalline aluminosilicates) หน่วยย่อยของซีโอไลต์ประกอบด้วยอะตอมของซิลิคอน (หรืออะลูมิเนียม) หนึ่งอะตอม และออกซิเจนสี่อะตอม (SiO_4 หรือ AlO_4) สร้างพันธะกันเป็นรูปสามเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedron) โดยมีอะตอมของซิลิคอน (หรืออะลูมิเนียม) อยู่ตรงกลางล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ซึ่งโครงสร้างสามเหลี่ยมสี่หน้านี้จะเชื่อมต่อกันที่มุม โดยใช้ออกซิเจนร่วมกัน ก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นและเกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุล ทำให้ซีโอไลต์เป็นผลึกแข็ง มีรูพรุนและช่องว่างหรือโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบแบบสามมิติ ขนาดตั้งแต่ 2-10 อังสตรอม นอกจากซิลิคอน (หรืออะลูมิเนียม) และออกซิเจนแล้ว ในโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ยังมีประจุบวกของโลหะ เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แคลเซียม เกาะอยู่อย่าง

หลวม ๆ และมีโมเลกุลของน้ำเป็นองค์ประกอบอยู่ในช่องว่างในโครงผลึก สามารถต้มให้เดือดระเหยออกไปได้ ทำให้เป็นที่มาของชื่อซีโอไลต์นั่นเอง สูตรอย่างง่ายของซีโอไลต์ แสดงดังสมการที่ (2.23)



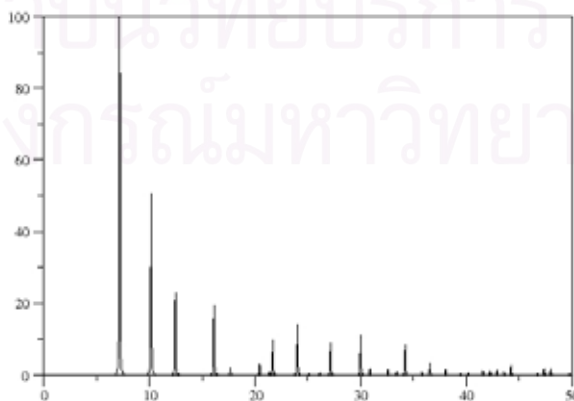
เมื่อ n คือ เวเลนซ์ของแคตไอออน (M) ส่วนมากมีค่าเท่ากับ 1 หรือ 2 ของโลหะแอลคาไลน์หรือแอลคาไลน์เอิร์ท

x คือ จำนวนโมลของ SiO_4 โดยมากจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 2

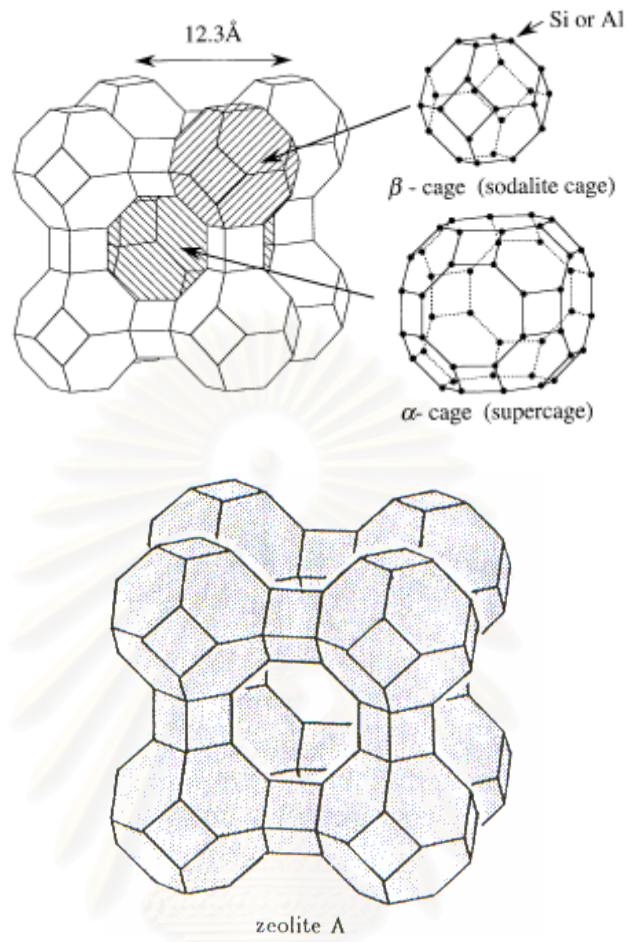
y คือ จำนวนโมลของน้ำที่อยู่ในช่องว่างของผลึกซีโอไลต์

ซิลิคอน – ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (SiO_4) จะมีประจุลบสี่ และอะลูมิเนียม – ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (AlO_4) มีประจุเป็นลบห้า การเชื่อมต่อกันของซิลิคอน – ออกซิเจนเตตระฮีดรอลกับอะลูมิเนียม – ออกซิเจนเตตระฮีดรอลเป็นโครงสร้างตาข่ายนั้นทำให้เกิดประจุบวขึ้น

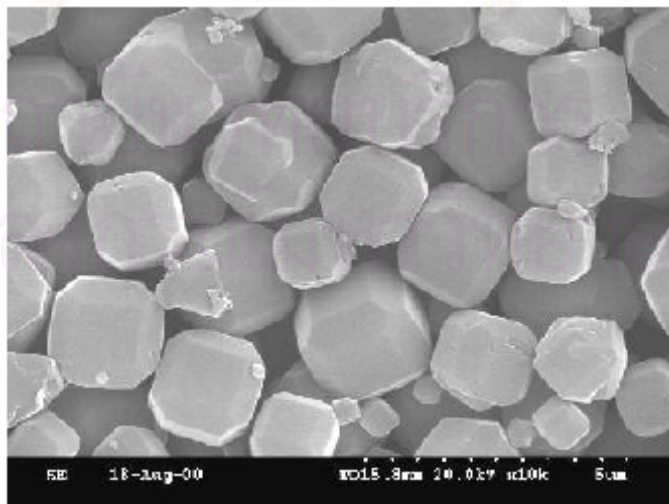
ซีโอไลต์เอ (Zeolite A) มีสูตรทางเคมี คือ $M_x[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$ โดยมี X-Ray Diffraction pattern ดังแสดงในรูปที่ 2.13 มีโครงสร้างเป็นกรงแบบแอลฟา (α -cage) ลักษณะเป็นแบบลูกบาศก์ (cubic) ประกอบไปด้วยช่องว่างสองช่องเชื่อมต่อกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.14 ลักษณะผลึกของซีโอไลต์เอ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงในรูปที่ 2.15 ซีโอไลต์เอมีสัดส่วนช่องว่างต่อปริมาตรเท่ากับ 0.47 มีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนกว้างที่สุดเท่ากับ 4.2 อังสตรอม และสลายตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ $700^\circ C$



รูปที่ 2.13 X-Ray Diffraction pattern ของซีโอไลต์เอ [11]



รูปที่ 2.14 โครงสร้างของซีโอไลต์เอ [12]



รูปที่ 2.15 ลักษณะผลึกของซีโอไลต์เอ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) [13]

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

อัญชลี (2547) [14] ศึกษาเมมเบรนไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก โดปเมมเบรนไคโตซานและคอมโพสิตเมมเบรนไคโตซานกับเกลือลิเทียมไนเตรตหรือลิเทียมแอสซี - เทต โดยมีการเติมเอทิลีนคาร์บอนเนตเป็นสารพลาสติกไซเซอร์ พบว่าเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางซึ่งมีเกลือลิเทียมไนเตรตร้อยละ 50 และโดปด้วยกรดซัลฟิวริกมีค่าการนำโปรตอนสูงสุดเมื่อเทียบกับเมมเบรนชนิดอื่นๆที่เตรียมได้ และให้สมบัติในด้านความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน และความสามารถทนต่อแรงดึงดีกว่าแนฟิออน แต่ยังให้ค่าการนำโปรตอนที่ต่ำกว่าแนฟิออน

ประพจน์ (2548) [15] ศึกษาเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ โดยการเติมซีโอไลต์เอทีที่มีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาประมาณ 1:1 ในปริมาณร้อยละ 10-80 โดยน้ำหนัก ทำการเชื่อมขวางและโดปเมมเบรนไคโตซานด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก พบว่า เมมเบรนที่มีศักยภาพดีที่สุดคือ เมมเบรนไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก และเติมซีโอไลตร้อยละ 50 โดยน้ำหนักของไคโตซาน ซึ่งเมมเบรนนี้มีความสามารถทนแรงดึง ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิห้อง ค่าการแลกเปลี่ยนไอออน ค่าการนำโปรตอน ณ อุณหภูมิห้อง เท่ากับ 53.3 ± 0.6 เมกะปาสคัล, 187.0 ± 1.4 แอมแปร์, 5.24 ± 0.03 มิลลิสมมุล/กรัม และ $5.1 \times 10^{-2} \pm 0.6 \times 10^{-3}$ ซีเมนต์/เซนติเมตร ตามลำดับ

Mukoma และคณะ (2004) [16] ทำการเตรียมเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก เพื่อศึกษาสมบัติความมีเสถียรทางความร้อน การดูดซับน้ำ และการนำโปรตอน เพื่อใช้เป็นเมมเบรนทางเลือกสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน จากการทดลองพบว่าเมมเบรนไคโตซานจะสลายตัวโดยสมบูรณ์ที่ 300 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละการดูดซับน้ำถึงร้อยละ 60 ซึ่งสูงกว่าแนฟิออนที่มีค่าร้อยละการดูดซับน้ำเพียงร้อยละ 30 เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และให้ความชื้นแบบอิ่มตัวพบว่า เมมเบรนแนฟิออนและเมมเบรนไคโตซานมีค่าการนำโปรตอนเท่ากับ 0.12 และ 0.02 ซีเมนต์/เซนติเมตร ตามลำดับ

Hejze และคณะ (2005) [17] ได้ศึกษาสมรรถนะของเมมเบรนแนฟิออนที่ทำกรเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมโดยใช้เทคนิคการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (electroless plating) เพื่อใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบ direct methanol จากการทดลองพบว่าการเคลือบแพลเลเดียมลงบนแนฟิออนเมมเบรนช่วยให้เกิดการแพร่ผ่านของเมทานอลลดลงเมื่อเทียบกับแนฟิออนเมมเบรนปกติ จึงส่งผลให้สมรรถนะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้นด้วย

Sun และคณะ (2004) [18] ได้ทำการเตรียมและศึกษาลักษณะของคอมโพสิตเมมเบรนโดยเคลือบโลหะแพลเลเดียมลงบนผิวหน้าของแนฟิออนเมมเบรนด้วยวิธีการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Plating) เพื่อลดค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลและเพิ่มค่าการนำโปรตอนของเมมเบรน จากการทดลองพบว่าการเคลือบโลหะแพลเลเดียมส่งผลให้ค่าการนำโปรตอนของแนฟิออนเมมเบรนสูงขึ้นและส่งผลให้ค่ากระแสสูงสุดในเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมลงบนแนฟิออนเมมเบรนจะช่วยให้สมรรถนะการทำงานของแนฟิออนเมมเบรนในเซลล์เชื้อเพลิงดีขึ้น แต่การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารละลายแพลเลเดียมยังมีข้อเสียอยู่ เนื่องจากการหดตัวของแนฟิออนเมมเบรน อาจทำให้เมมเบรนเกิดการฉีกขาดได้

Tian และคณะ (2007) [19] ทำการศึกษาปรับปรุงแนฟิออนเมมเบรน โดยการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนผิวหน้าแนฟิออนเมมเบรนโดยใช้วิธีการระบาย เพื่อลดค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลและเพิ่มสมรรถนะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงแบบ direct methanol ซึ่งงานวิจัยนี้เป็นการแก้ปัญหาการฉีกขาดของคอมโพสิตเมมเบรนที่เกิดจากการหดตัวของแนฟิออนเมมเบรนกับการไม่หดตัวของชั้นแพลเลเดียม โดยการใช้อุณหภูมิที่ขนาดนาโนแทนสารละลายแพลเลเดียม จากผลการทดลองพบว่าการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาดังวิธีนี้ให้ผลที่ดีกว่างานวิจัยข้างต้น คือเมมเบรนที่เตรียมได้ไม่มีรอยแตกเกิดขึ้นและให้สมรรถนะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงได้ดีกว่างานวิจัยข้างต้นอีกด้วย

วันฉร (2547) [20] ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ด้วยวิธีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาบนแนฟิออนเมมเบรนโดยใช้กระบวนการพอกพูนโลหะโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless deposition) การพอกพูนแพลทินัมโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีโดยมีสารละลายไฮดรอกไซด์เป็นสารรีดิวซ์ จากการทดลองพบว่าเมื่อเวลาและอัตราส่วนการทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะไอออนและสารรีดิวซ์เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ร้อยละการพอกพูนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วยแต่แนฟิออนเมมเบรนที่ทำการพอกพูนโลหะแพลทินัมยังให้ค่าความหนาแน่นกระแส กำลังไฟฟ้า และความต้านทานต่ำกว่าอิเล็กโทรดทางการค้า



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. ไคโตซาน (Chitosan) (commercial grade): Eland Corporation LTD
2. ซีโอไลต์ เอ (Linde type A) (commercial grade): Thai Silicate LTD
3. สารละลายกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ความเข้มข้นร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก (commercial grade)
4. สารละลายกรดแอสिटิก (CH_3COOH) ความเข้มข้นร้อยละ 99.5 โดยน้ำหนัก (commercial grade)
5. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ($NaOH$) ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก (commercial grade)
6. สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความเข้มข้นร้อยละ 35 โดยน้ำหนัก (commercial grade)
7. สารละลายแอมโมเนีย ($NH_3 \cdot H_2O$) ความเข้มข้นร้อยละ 28 โดยน้ำหนัก (AR grade)
8. สารละลายไฮดราซีน ($N_2H_4 \cdot H_2O$) ความเข้มข้นร้อยละ 51 โดยน้ำหนัก (AR grade)
9. ไดโซเดียมเอทิลีนไดเอมีนเทตระอะซีเตต (Na_2EDTA) (AR grade)
10. แพลทินัม (II) คลอไรด์ ($PtCl_2$) (purum 60% Pt)
11. แก๊สไฮโดรเจน (H_2) ความเข้มข้นร้อยละ 99.99 : PRAXAIR
12. อากาศ (Air zero) : PRAXAIR

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. อ่างน้ำอัลตราโซนิก (ultrasonic water bath): GFL รุ่น 1083
2. เครื่องปั่นกวนชนิดปรับความเร็วรอบ และใบกวนเทพลอน: IKLABOR TECHNIK รุ่น RW 20n
3. เครื่องชั่ง (analytical balance): METTLER TOLEDO รุ่น PB 3002-S
4. เตาอบ (hot air oven): BINDER รุ่น ED 115
5. แผ่นกระจก
6. ไมโครมิเตอร์
7. ชุดทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊สแบบความดันคงที่
8. ชุดทดสอบค่าการนำโปรตอน แบบ Four Probe
9. ชุดเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวขนาด 2.3×2.3 เซนติเมตร

3.3 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

1. เครื่อง Universal testing: LLOYD Instruments LR 5K (ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
2. เครื่อง Potentiostat Galvanostat: AUTOLAB PGSTATO 30 (ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
3. เครื่อง Compression Model : Lab Tech LP20 (ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
4. เครื่อง Scanning Electron Microscopy : JEOL รุ่น JSM-6400 (ศูนย์เครื่องมือวิจัยทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

3.4 วิธีดำเนินการวิจัย

3.4.1 ชนิดของเมมเบรนที่ใช้ศึกษาในงานวิจัย

1. เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก ตามวิธีการในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [14]
2. เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์เอ 3 สูตร ด้วยการเปลี่ยนอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของปริมาณไคโตซานต่อซีโอไลต์เอ ในสารละลายกรดแอสติก เท่ากับ 10:1, 10:2 และ 10:3 จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ [15]
3. เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์เอ และโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก
4. เมมเบรนไคโตซานและเมมเบรนคอมโพสิตตามสัดส่วนของซีโอไลต์เอในข้อ 2

3.4.2 วิธีการเตรียมเมมเบรน

1. เมมเบรนไคโตซาน

- ละลายเกล็ดไคโตซานเชิงพาณิชย์ [Eland Corporation LTD.] ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักในสารละลายกรดแอสติกเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก
- กวนสารละลายด้วยความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาที จนได้สารละลายใส
- ตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง เพื่อไล่ฟองอากาศ
- นำสารละลายพอลิเมอร์มาขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มบนแผ่นกระจก แล้วอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 6 ชั่วโมง
- แช่เมมเบรนที่เตรียมได้ในสารละลายไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก นาน 20 นาที
- ล้างด้วยน้ำสะอาดจนเป็นกลางและอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 6 ชั่วโมงจะได้เมมเบรนไคโตซาน

2. เมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์

ทำวิธีการเดียวกันกับการเตรียมเมมเบรนไคโตซานดังข้อ 1 โดยเพิ่มขั้นตอนการเติมซีโอไลต์ลงในสารละลายไคโตซานร้อยละ 10 - 30 โดยน้ำหนักของน้ำหนักไคโตซาน จะได้เมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน- ซีโอไลต์

3. เมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซานและเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์

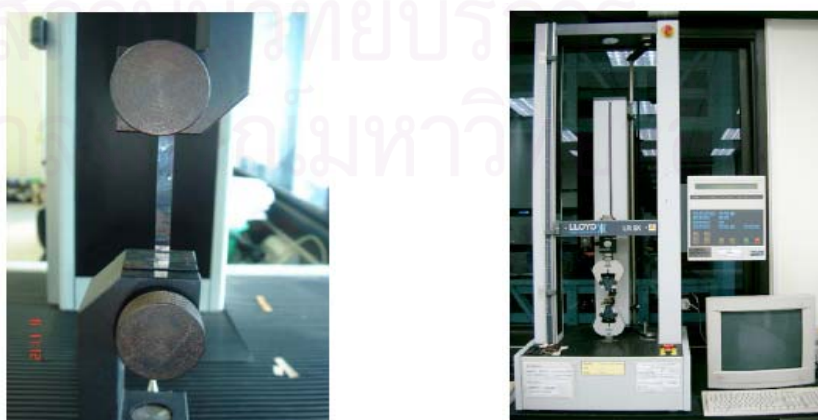
แช่เมมเบรนไคโตซานหรือเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน- ซีโอไลต์ลงในสารละลายกรดซัลฟิวริก เข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้เมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซานและเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ตามลำดับ

4. เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ และโดปด้วยกรดซัลฟิวริก

แช่เมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซานและเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอไลต์ลงในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 24 ชั่วโมงและซับสารละลายบนผิวหน้าเมมเบรนออก

3.4.3 ความสามารถทนต่อแรงดึง (Tensile strength)

1. ตัดเมมเบรนให้มีขนาด 5×150 มิลลิเมตร
2. วัดความหนาของเมมเบรนด้วยไมโครมิเตอร์
3. ทดสอบตาม ASTM D882 ด้วยเครื่อง Universal testing machine ตามรูปที่ 3.1 ความเร็วในการทดสอบเท่ากับ 5 มิลลิเมตร/นาที



รูปที่ 3.1 เครื่อง Universal Testing LLOYD Instruments LR 5K

3.4.4 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน

1. ชั่งเมมเบรนแห้งให้มีน้ำหนักประมาณ 20 มิลลิกรัม
2. แช่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.005 นอร์แมล (N_1) ปริมาตร 25 มิลลิลิตร (V_1) จนอิ่มตัว
3. ดูดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในข้อ 2 (V_3) มาไทเทรตกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เข้มข้น 0.005 นอร์แมล (N_2) จนถึงจุดยุติ โดยจุดยุติจะมีความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7
4. คำนวณค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน ตามสมการที่ (3.1)

$$\text{Ion exchange capacity} = \frac{\left(N_1 V_1 - \left(\frac{V_1}{V_3} \right) N_2 V_2 \right)}{m} \quad (3.1)$$

N_1	=	ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (นอร์แมล)
N_2	=	ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก (นอร์แมล)
V_1	=	ปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (มิลลิลิตร)
V_2	=	ปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริก (มิลลิลิตร)
V_3	=	ปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่นำมาไทเทรต (มิลลิลิตร)
m	=	น้ำหนักของเมมเบรน (กรัม)

3.4.5 การทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊ส

งานวิจัยนี้ทำการทดสอบค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรน ด้วยเครื่องทดสอบค่าการซึมผ่านแก๊สแบบความดันคงที่ดังรูปที่ 3.2 โดยผ่านแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปทางด้านบนของเมมเบรน ควบคุมความดันขาเข้าของแก๊สไฮโดรเจนให้คงที่ ส่วนด้านขาออกเปิดสู่บรรยากาศ และทำการวัดอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนขาออก เพื่อนำไปคำนวณค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนดังสมการที่ (3.2)

$$P = \frac{QL}{\Delta PA} \quad (3.2)$$

P	=	ค่าการซึมผ่านแก๊ส ($\text{cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm} / (\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$)
Q	=	อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนผ่านเมมเบรน (Sccs)
L	=	ความหนาของเมมเบรน (cm)
ΔP	=	ความดันต่าง (cmHg)
A	=	พื้นที่ของเมมเบรน (cm^2)

งานวิจัยนี้ทำการทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 30, 60, และ 90 องศาเซลเซียส ที่ความดันขาเข้าเท่ากับ 1 บาร์ แสดงในหน่วย บาร์เรอร์ (Barrer) โดย 1 บาร์เรอร์ = $10^{-10} (\text{cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm} / (\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}))$



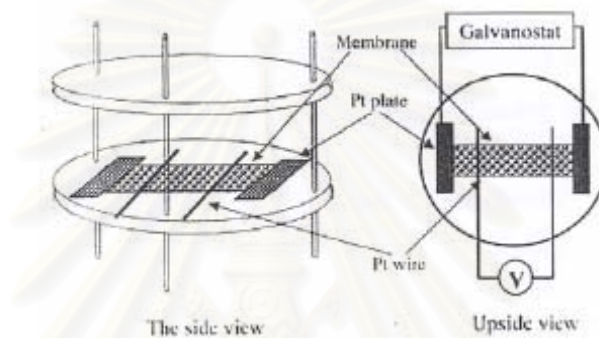
รูปที่ 3.2 ชุดทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊สแบบความดันคงที่

3.4.6 การวัดค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนในแนวระนาบตามวิธี Four probe

1. ตัดเมมเบรนให้มีขนาด 1×4 เซนติเมตร แล้วแช่ในน้ำกลั่นนาน 10 นาที
2. วางเมมเบรนตามขวางให้อยู่บนลวดแพลทินัมสองขั้วที่ใช้สำหรับวัดค่าความต่างศักย์ตามรูปที่ 3.3
3. วางแผ่นแพลทินัมขนาด 1×2.5 เซนติเมตร บนปลายทั้งสองข้างของเมมเบรน เพื่อเป็นขั้วจ่ายกระแสตรง
4. ป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านระบบควบคุมความชื้นแล้วเข้าสู่ชุดวัดค่าการนำโปรตอน
5. บันทึกค่าความต้านทานของเมมเบรนในแนวระนาบ เพื่อแปลงเป็นค่าการนำโปรตอนตามสมการที่ 3.3

$$\sigma = \frac{1}{R} \left(\frac{L}{A} \right) \quad (3.3)$$

σ	=	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
R	=	ความต้านทาน (โอห์ม)
L	=	ระยะห่างระหว่างลวดแพลทินัม (เซนติเมตร)
A	=	พื้นที่หน้าตัด (กว้าง × หนา) ของเมมเบรน (ตารางเซนติเมตร)



รูปที่ 3.3 การวัดค่าการนำโปรตอนด้วยวิธี Four probe [14]

3.4.7 การเคลือบโลหะแพลทินัมโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless Plating of Platinum)

1. ละลายผงแพลทินัม (II) คลอไรด์ จำนวน 5 กรัม ในสารละลาย 1 ลิตรของ Na_2EDTA ใน $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ตามตารางที่ 3.1
2. เติมไฮดราซีนในปริมาณตามตารางที่ 3.1
3. หยดสารละลายลงในหลุมของถาดเทฟลอนขนาด 2.3×2.3 เซนติเมตรดังแสดงในรูป 3.4
4. วางเมมเบรนขนาด 7×7 เซนติเมตร บนถาดเทฟลอน ปิดทับด้วยแผ่นกระจกเพื่อให้ผิวหน้าของเมมเบรนสัมผัสกับสารละลาย วางถาดเทฟลอนใน water bath เพื่อควบคุมอุณหภูมิในการเคลือบตามที่กำหนด 30, 45, 60 องศาเซลเซียส
5. หยดสารละลายใหม่ลงในหลุมของถาดเทฟลอนและทำเช่นเดียวกันกับอีกด้านของเมมเบรนที่สภาวะเดียวกัน
6. ล้างด้วยน้ำกลั่น และปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
7. เก็บเมมเบรนที่เตรียมได้ไว้ในโถดูดความชื้น เพื่อนำไปวิเคราะห์และนำไปประกอบเป็นหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (Membrane Electrode Assembly: MEA) ต่อไป

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบของสารละลายแพลทินัม (II) เพื่อใช้ในการเคลือบเมมเบรน

องค์ประกอบ	
PtCl ₂	5 g/L
Na ₂ EDTA	40.1 g/L
NH ₃ ·H ₂ O (28 %w/w)	198 ml/L
N ₂ H ₄ (99.5 %w/w)	6 ml/L
น้ำมีปริมาตรรวมเป็น	1 L



รูปที่ 3.4 ถาดเคลือบสำหรับเคลือบแพลทินัม

3.4.8 การวิเคราะห์สมบัติของชั้นโลหะแพลทินัมที่เคลือบโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า

1. การกระจายตัวของอนุภาคแพลทินัมบนผิวหน้าของเมมเบรน โดยใช้เครื่อง SEM
2. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวของเมมเบรน ด้วยเทคนิคจุลวิเคราะห์ (Energy Dispersive X-ray spectrometry, EDX)

3.4.9 การเตรียมหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด

1. นำเมมเบรนที่ผ่านการเคลือบแพลทินัมมาประกบทั้งสองด้านด้วยขั้วไฟฟ้าที่ทำจากกระดาษคาร์บอน ขนาด 2.3 × 2.3 เซนติเมตร และผ่านการบำบัดด้วยในสารละลายพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) โดยทาสารละลายโคโตะซานเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนขั้วไฟฟ้าให้ทั่วก่อนประกบกับเมมเบรน
2. ใช้แผ่นพลาสติกกันความร้อนรองด้านนอกของขั้วไฟฟ้า ประกบอีกครั้งด้วยแผ่นเหล็ก

3. อัดด้วยความร้อน โดยใช้ความดัน 30 กิโลกรัม/ตารางเซนติเมตร ที่ช่วงอุณหภูมิ 30-47 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที
4. เก็บหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ในโถดูดความชื้น เพื่อรอการทดสอบประสิทธิภาพ

3.4.10 การวัดค่าการนำโปรตอนในแนวภาคตัดขวางของ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว

1. นำ MEA จากข้อ 3.4.9 มาประกอบเข้ากับเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ดังแสดงในรูป 3.5
2. ป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านระบบควบคุมความชื้น โดยมีความชื้นสัมพัทธ์ 99.9% เข้าสู่ด้านแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว
3. ป้อนอากาศ (Air zero) เข้าสู่ด้านแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว
4. ต่อเครื่องวัดความต้านทาน (โอห์มมิเตอร์) เข้ากับเซลล์เชื้อเพลิง บันทึกค่าความต้านทานในแนวภาคตัดขวางของ MEA ที่ประกอบอยู่ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว คำนวณเป็นค่าการนำโปรตอน ตามสมการที่ (3.3) โดยแทนค่า L และ A เป็นระยะความหนาของ MEA และพื้นที่ผิวของ MEA ตามลำดับ

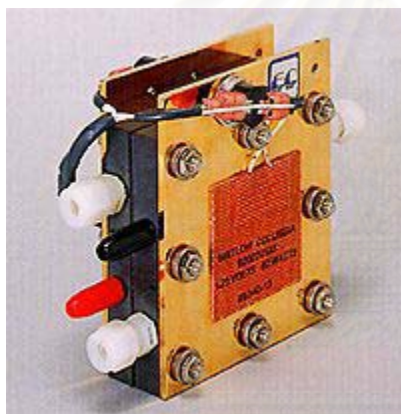


รูปที่ 3.5 แสดงชุดทดสอบค่าการนำโปรตอนของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว

3.4.11 การวัดสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

3.4.11.1 การประกอบเซลล์เชื้อเพลิง

1. ประกอบหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (MEA) ที่เตรียมได้เข้ากับแผ่นนำไฟฟ้า (Unipolar plate) และแผ่นนำความร้อน (Heater) ให้บริเวณขั้วไฟฟ้าอยู่ตรงกับช่องทางการไหลของแก๊ส โดยมีแผ่นเทพลอนช่วยป้องกันการรั่วไหลของแก๊ส
2. ใช้แรงในการประกอบเซลล์ 40 lb/inch
3. นำเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบแล้วติดตั้งกับหน่วยทดสอบ (รูปที่ 3.6) โดยต่อท่อแก๊สเข้าและขาออกกับเซลล์ทั้งทางด้านแคโทดและแอโนด



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.6 (ก) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเซลล์เดี่ยว (ข) หน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง

3.4.11.2 ขั้นตอนการทดลอง

1. ตรวจสอบวาล์วขาเข้าของแก๊สแต่ละชนิดให้ปิด-เปิดอยู่ในทิศทางตามต้องการ เพื่อป้องกันการไหลปนกันของแก๊สชนิดต่างๆ และตั้งวาล์วขาออกให้อยู่ในตำแหน่งปิด
2. ตรวจสอบระดับน้ำภายในส่วนระเหยน้ำของระบบให้ความชื้น ให้อยู่ในระดับที่เหมาะสม

3. ตรวจสอบเครื่องควบคุมความดันที่ถึงแก๊สทุกถังให้อยู่ในตำแหน่งปิด
4. ตรวจสอบสายไฟที่ต่อจากขั้วไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 2 ขั้วที่ต่อมายังเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ให้อยู่ในสภาพที่ต่อเรียบร้อย
5. ตรวจสอบเทอร์มอคัปเปิลสำหรับวัดอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงให้อยู่ในช่องวัดอุณหภูมิ
6. เปิดสวิตช์หลักของเครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊สและโปรแกรม General purpose electrochemical systems หรือ GPES
7. เปิดสวิตช์ที่แผงสวิตช์ควบคุมแหล่งกระแสไฟฟ้าที่สวิตช์หลัก (Main switch) แล้วจึงเปิดสวิตช์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง แล้วจึงตั้งค่าอุณหภูมิของเซลล์ตามต้องการ (60 องศาเซลเซียส) และเปิดสวิตช์ของตัวให้ความร้อนทุกตัวภายในหน่วยทดสอบเซลล์เชื้อเพลิง รอจนกระทั่งอุณหภูมิได้ตามค่าที่ตั้งไว้
8. ตั้งค่าอัตราการไหลตามต้องการที่เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส (100 sccm) ซึ่งช่อง 2 คือ แก๊สออกซิเจนหรืออากาศ และช่อง 3 คือ แก๊สไฮโดรเจน ส่วนของแก๊สไนโตรเจนจะใช้ทั้งสองช่อง โดยเปลี่ยนทางเดินของแก๊สโดยใช้วาล์วขาเข้าเป็นตัวควบคุมทิศทางการไหลของแก๊ส
9. เมื่อต้องการจะป้อนแก๊สให้กับเซลล์เชื้อเพลิง ให้เปิดแก๊สที่ต้องการใช้ที่วาล์วหัวถังของแก๊ส แล้วจึงเปิดเครื่องควบคุมความดันที่หัวถังให้ได้ความดันขาออกตามต้องการ ซึ่งโดยปกติเท่ากับ 50 psi แล้วจึงเปิดสวิตช์ที่เครื่องวัดอัตราการไหลแต่ละช่อง เพื่อให้แก๊สไหลเข้าสู่หน่วยทดสอบ
10. ก่อนจะทำการทดลอง ควรใช้แก๊สไนโตรเจนกับหน่วยทดสอบประมาณ 20 นาที โดยตั้งอัตราการไหลของแก๊สทั้ง 2 ช่อง ไว้ที่ 100 sccm เพื่อเป็นการไล่สิ่งสกปรกค้างอยู่ภายในหน่วยทดสอบ และตรวจสอบการรั่วของแก๊สโดยใช้น้ำยาในการตรวจสอบการรั่วภายในหน่วยทดสอบ
11. เมื่อมีการป้อนแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง รอจนกระทั่งค่าความต่างศักย์ในขณะที่ยังไม่มีการจ่ายกระแสไฟของเซลล์เชื้อเพลิง (Open circuit voltage) ที่ได้มีค่าคงที่

12. ศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง ในรูปแบบโพลาริเซชัน จากโปรแกรม GPES โดยตั้งค่าทดสอบโดยวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่ค่าความต่างศักย์ในช่วง 0.1 โวลต์ ไปจนถึงค่าความต่างศักย์ขณะวงจรเปิด แล้วนำผลการทดลองไปสร้างความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้า

3.4.11.3 ขั้นตอนภายหลังการทดลอง

1. เมื่อเสร็จสิ้นการวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat ทำการบันทึกผลการทดลองที่ได้
2. ปิดสวิตช์วาล์วที่เครื่องวัดอัตราการไหล แล้วจึงปิดวาล์วที่ถังแก๊สทุกถัง
3. ปิดวาล์วขาเข้าทุกตัว และค่อยๆ เปิดวาล์วขาออกทีละตัว เพื่อลดความดันจากแก๊สที่ค้างอยู่ในท่อระหว่างถังแก๊สกับเครื่องวัดอัตราการไหล โดยที่วาล์วขาออกจะต่อท่อลงไปยังขวดที่มีน้ำอยู่เพื่อลดการแพร่กระจายของแก๊ส รอจนกระทั่งมาตรวัดความดันที่เครื่องควบคุมความดันที่ถังแก๊สลดลงจนถึง 0 ทั้งขาเข้าและขาออก แล้วจึงเปิดวาล์วขาออกของแก๊สอีกถังหนึ่ง ทำในลักษณะเดียวกัน
4. ปิดวาล์วขาออกของแก๊สทุกตัว
5. ปิดสวิตช์ของตัวให้ความร้อนทุกตัวที่แผงสวิตช์ควบคุมแหล่งกระแสไฟฟ้า
6. ปิดสวิตช์ของเครื่องควบคุมอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงที่แผงสวิตช์ควบคุมแหล่งไฟฟ้า แล้วจึงปิดสวิตช์หลัก
7. ปิดสวิตช์ที่เครื่อง Potentiostat/Galvanostat

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 สมบัติของโคโคซานและซีโอไลต์

สมบัติของโคโคซานและซีโอไลต์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ แสดงดังตารางที่ 4.1 โดย โคโคซานที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight) และร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิล (% deacetylation) เท่ากับ 9.5×10^5 ดอลตัน และ 90.0 ± 5.0 ตามลำดับ สมบัติของซีโอไลต์ทดสอบด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) และเครื่อง Surface Area Analyzer มีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา ขนาดของรูพรุน พื้นที่ผิวของซีโอไลต์ และปริมาตรรูพรุน เท่ากับ 1.1, 6.7 อังสตรอม, 522.98 ตารางเมตร/กรัม และ 0.3069 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 แสดงสมบัติของโคโคซานและซีโอไลต์เอ

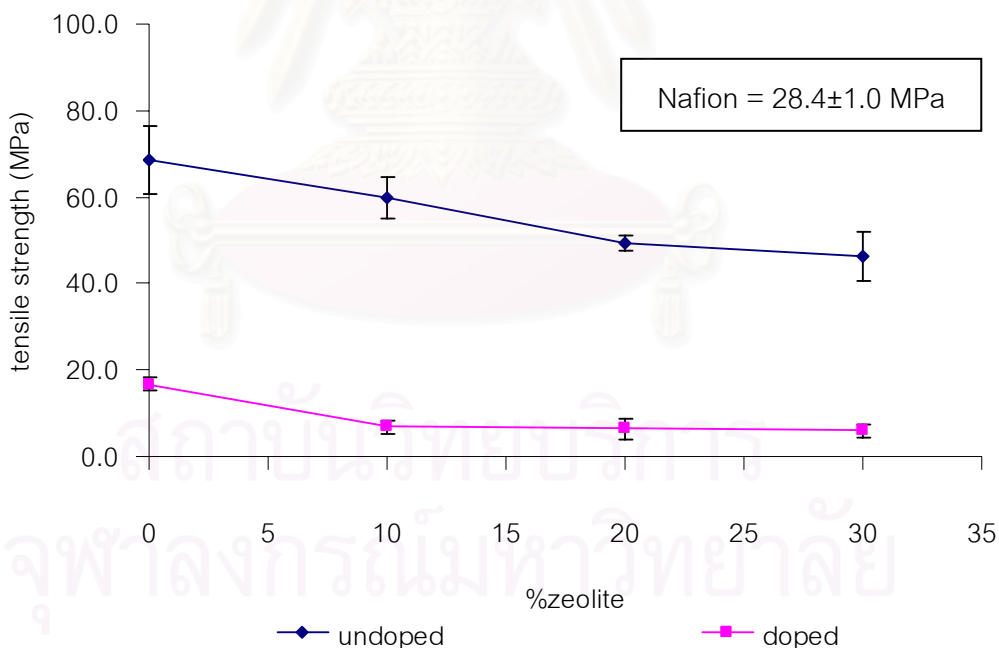
สมบัติ	โคโคซาน(*)	ซีโอไลต์เอ (**)
น้ำหนักโมเลกุล (ดอลตัน)	9.5×10^5	--
ร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิล	90.0 ± 5.0	--
Counter ion	--	Na ⁺
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	--	1.1
ขนาดรูพรุน (Å)	--	6.7
พื้นที่ผิวของซีโอไลต์ (m ² /g)	--	522.98
ปริมาตรรูพรุน (cm ³ /g)	--	0.3069

* ข้อมูลจากบริษัท ELAND LTD.

** จากงานวิจัยก่อนหน้า [14]

4.2 ความสามารถทนต่อแรงดึง

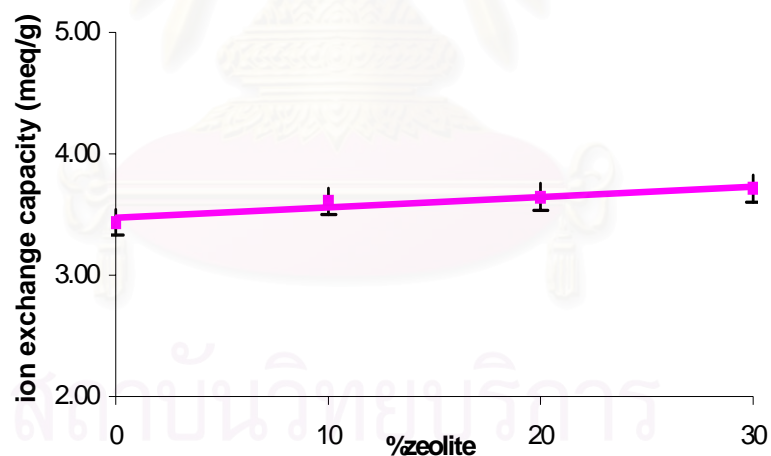
จากการศึกษาความสามารถในการทนต่อแรงดึงของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์และเมมเบรนเชื่อมขวางโดยตัวสารละลายกรดซัลฟิวริกได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.1 พบว่าความสามารถในการทนต่อแรงดึงของเมมเบรนมีค่าลดลงเมื่อปริมาณซีโอไลต์เพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าการเติมซีโอไลต์ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างรอยต่อของซีโอไลต์ที่แทรกตัวอยู่ในเนื้อไคโตซาน ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีความยืดหยุ่นลดลง ความสามารถในการทนต่อแรงดึงจึงลดลงด้วย เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางและเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน – ซีโอไลต์ที่มีการเติมซีโอไลต์ ร้อยละ 30 มีค่าความสามารถในการทนต่อแรงดึงเป็น 68.5 ± 7.8 และ 46.4 ± 5.7 เมกะปาสคัลตามลำดับ ซึ่งมีค่าสูงกว่าแนฟิออนที่มีความสามารถทนต่อแรงดึงเพียง 28.4 ± 1.0 เมกะปาสคัล และจากการศึกษาผลของการเติมเมมเบรนด้วยกรดซัลฟิวริกพบว่า การเติมเมมเบรนทำให้ความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนลดลงจนมีค่าต่ำกว่าแนฟิออนเมมเบรน เนื่องจากกรดซัลฟิวริกที่แทรกตัวอยู่ในเนื้อพอลิเมอร์ทำให้สายโซ่มีปริมาตรอิสระเพิ่มขึ้น ความสามารถในการทนต่อแรงดึงจึงลดลงด้วย



รูปที่ 4.1 ความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์และเมมเบรนเชื่อมขวางโดยตัวสารละลายกรดซัลฟิวริก

4.3 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน

จากการศึกษาความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ พบว่าเมื่อปริมาณซีโอไลต์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0 ถึงร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ความสามารถในการแลกเปลี่ยนโปรตอนจะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3.44 ± 0.05 มิลลิสมมูลต่อกรัม เป็น 3.72 ± 0.05 มิลลิสมมูลต่อกรัม ดังรูปที่ 4.2 ขณะที่เมมเบรน Nafion® 117 จะมีหมู่ SO_3H เป็นตำแหน่งในการแลกเปลี่ยนไอออน แสดงค่าการแลกเปลี่ยนไอออนเท่ากับ 1.27 ± 0.05 มิลลิสมมูลต่อกรัม เนื่องจากการเพิ่มปริมาณซีโอไลต์ ส่งผลให้ประจุลบสุทธิของเมมเบรนที่เกิดจากการรวมตัวกันของหน่วย (SiO_2) และ (AlO_2) ในซีโอไลต์เพิ่มขึ้น นอกจากนั้นในเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางยังมีหมู่ OH^- , $-\text{NH}_2^+$, SO_4^{2-} เป็นตำแหน่งในการแลกเปลี่ยนไอออนมากมายอีกด้วย ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางจึงสูงกว่าของเมมเบรน Nafion® 117 มาก อย่างไรก็ตามไม่ได้หมายความว่าตำแหน่งที่สามารถแลกเปลี่ยนได้ทุกตำแหน่ง จะทำให้ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนสูง จึงต้องมีการทดสอบค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนด้วย ดังจะได้กล่าวในหัวข้อต่อไป



รูปที่ 4.2 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์

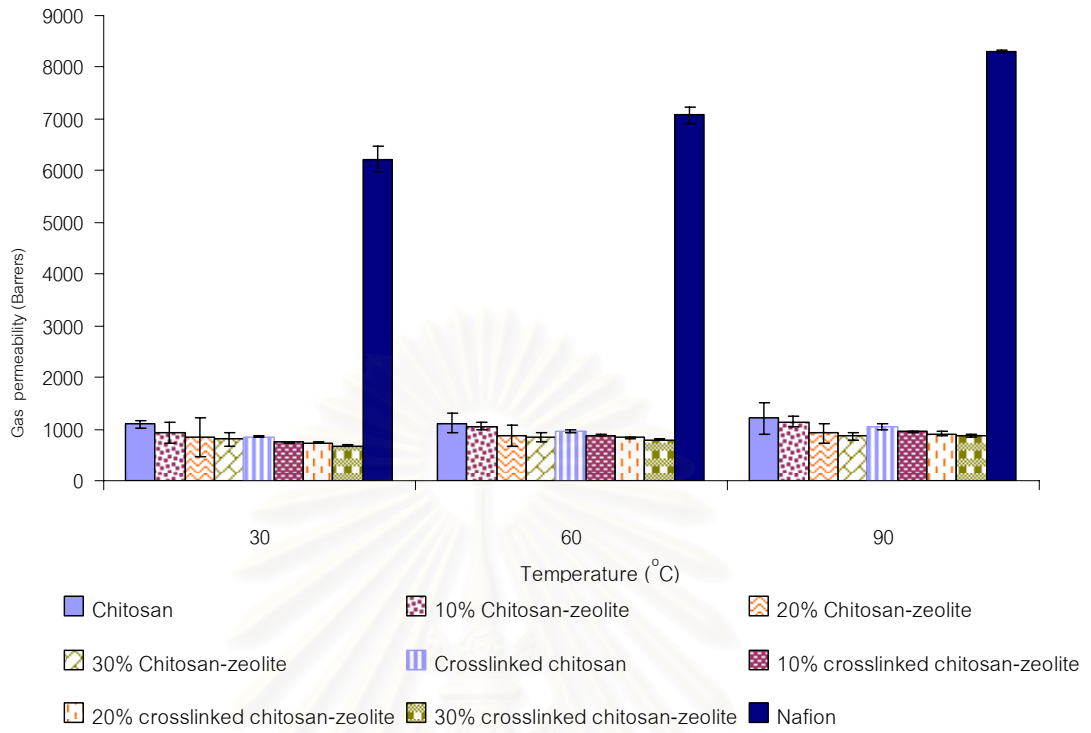
4.4 ค่าการซึมผ่านของแก๊ส

การปรับปรุงสมบัติของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอไลต์โดยการเพิ่มปริมาณ ซีโอไลต์ลงไปในเรื่องพอลิเมอร์ ทำให้ความหนาแน่นในการอัดตัวของเมมเบรนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (H_2 Permeation) ลดลง [23] รูปที่ 4.3 แสดงผลของค่าการซึมผ่าน แก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 30, 60 และ 90 องศาเซลเซียสของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ แบบเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวาง

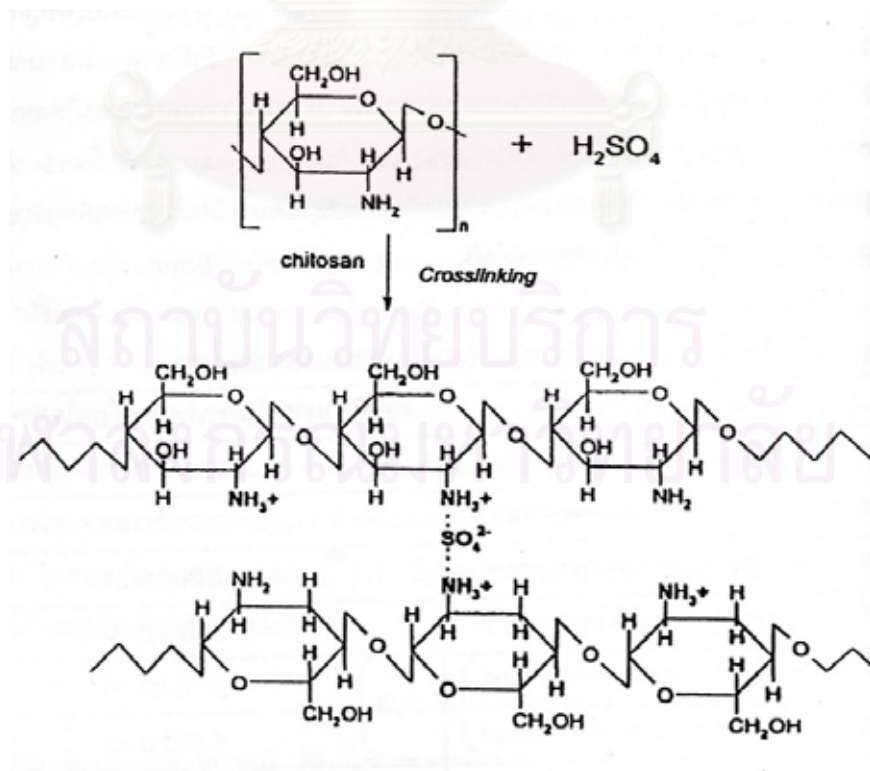
จากกราฟรูปที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนลดลง เมื่อปริมาณ ซีโอไลต์เพิ่มขึ้นทั้งในเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอไลต์แบบเชื่อมขวางและแบบไม่เชื่อมขวาง ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าการเพิ่มปริมาณซีโอไลต์ทำให้ช่องทางการเดินทางของแก๊สผ่านเมมเบรน มีความยาวและซับซ้อนมากขึ้น ส่งผลให้ค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนลดลง นอกจากนี้การ เพิ่มปริมาณซีโอไลต์ยังทำให้ความยืดหยุ่นและปริมาตรระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ลดลง เป็นเหตุให้ ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนลดลงด้วย

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน จะเห็นได้ว่าเมื่อ อุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนมีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าเมื่ออุณหภูมิ สูงขึ้น ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีพลังงานภายในสูงขึ้นส่งผลให้เกิดการเคลื่อนไหวของสายโซ่เป็น ช่องว่างมากขึ้น ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนจึงเพิ่มสูงขึ้นด้วย

จากการศึกษาผลของการเชื่อมขวาง จะเห็นได้ว่า ณ อุณหภูมิและปริมาณซีโอไลต์ เดียวกัน ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์มีค่า ต่ำกว่าค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไม่เชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ทั้งนี้ สามารถอธิบายได้ว่าการเชื่อมขวางเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอไลต์เป็นดังรูปที่ 4.4 ทำให้ ช่องว่างหรือปริมาตรระหว่างสายโซ่ลดลง เป็นผลให้ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรน แบบเชื่อมขวางลดลงด้วย

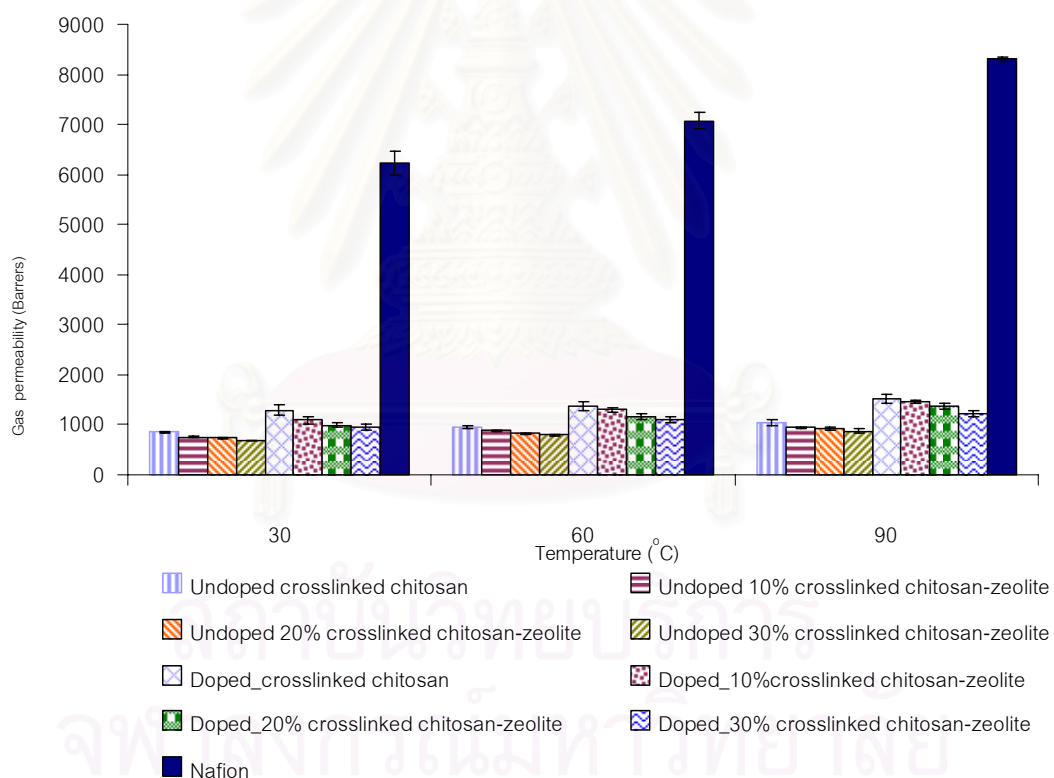


รูปที่ 4.3 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ และเมมเบรนไม่เชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน



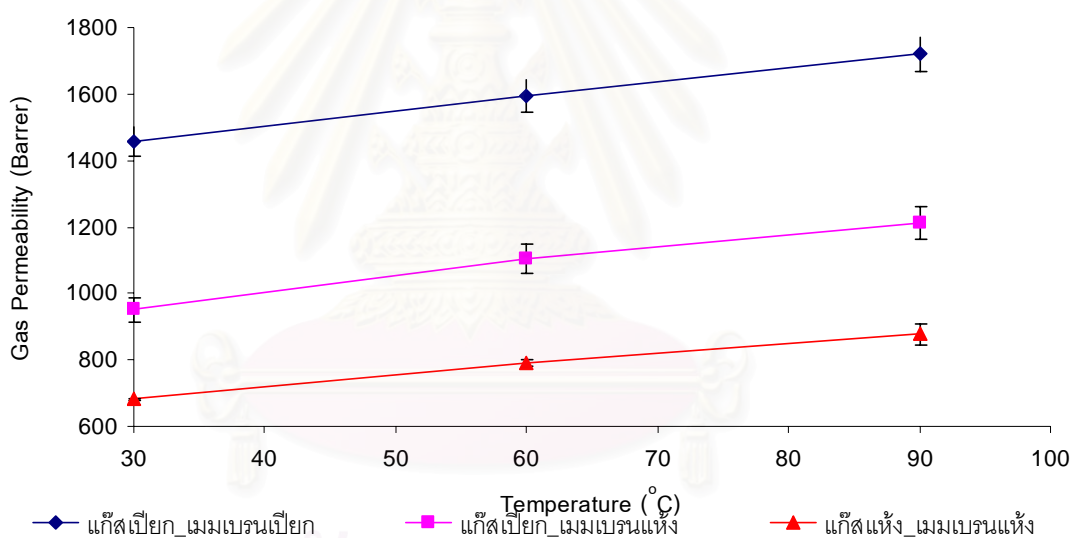
รูปที่ 4.4 การเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ไคโตซาน [14]

ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน - ซีไอ ไลต์ ที่โดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก มีค่าสูงกว่าค่าการซึมผ่านแก๊สของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน - ซีไอไลต์ที่ไม่ได้โดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกทุกอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 4.5 สามารถอธิบายได้ว่าการโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ห่างกันมากขึ้นจึงส่งผลให้ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเพิ่มขึ้นด้วย แต่อย่างไรก็ตามค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนที่เตรียมได้ยังมีค่าต่ำกว่าของเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion® 117 ในทุกช่วงอุณหภูมิ โดยเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion® 117 แสดงค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 30, 60, และ 90 องศาเซลเซียส เท่ากับ 6223 ± 237 , 7073 ± 157 และ 8305 ± 38 บาร์เรอร์ตามลำดับ



รูปที่ 4.5 ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีไอไลต์ และเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีไอไลต์ โดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

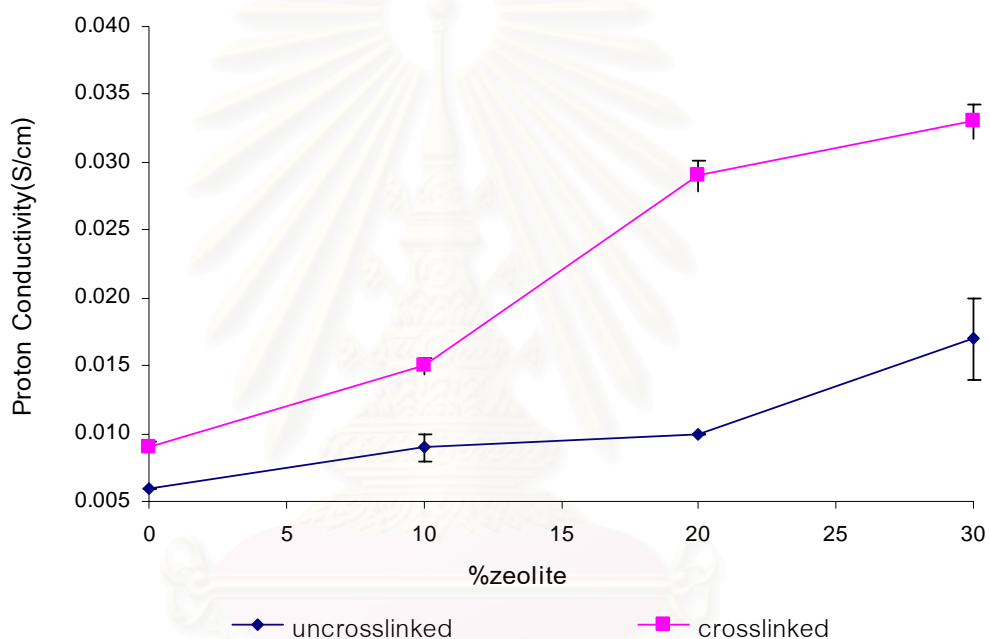
เนื่องจากการประยุกต์ใช้เมมเบรนไคโตซานในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนต้องทำในสภาวะที่ชื้น ดังนั้นจึงทำการศึกษาผลของความชื้นต่อค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน พบว่าค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ร้อยละ 30 ที่สภาวะเปียก (แก๊สชื้นและเมมเบรนเปียก) สูงกว่าค่าของเมมเบรนที่ทดสอบโดยใช้เมมเบรนเปียกกับแก๊สแห้งและเมมเบรนแห้งกับแก๊สแห้งดังรูปที่ 4.6 สามารถอธิบายได้ว่าเมื่อทดสอบโดยใช้แก๊สชื้นกับเมมเบรนเปียก น้ำที่แทรกตัวอยู่ในสายโซ่พอลิเมอร์จะทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ห่างกันมากขึ้นจึงส่งผลให้ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเพิ่มสูงกว่าการทดสอบที่สภาวะแห้ง อย่างไรก็ตามค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของแก๊สเปียก/เมมเบรนเปียกยังคงมีค่าต่ำกว่าค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรน Nafion ทุกสภาวะอุณหภูมิ



รูปที่ 4.6 ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ร้อยละ 30 ที่สภาพแก๊สและเมมเบรนต่างๆกัน

4.5 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนในแนวระนาบด้วยวิธี Four probe

รูปที่ 4.7 แสดงค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอไลต์ และเมมเบรนไม่เชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ที่อุณหภูมิห้อง (30°C) จะเห็นได้ว่าค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ มีค่าสูงกว่าเมมเบรนไม่เชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าการเชื่อมขวางเมมเบรนด้วยกรดซัลฟิวริกเป็นการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่เป็นตำแหน่งในการแลกเปลี่ยนโปรตอนคือ $-\text{SO}_4^{2-}$ จึงส่งผลให้ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนแบบเชื่อมขวางมีค่าเพิ่มสูงขึ้น



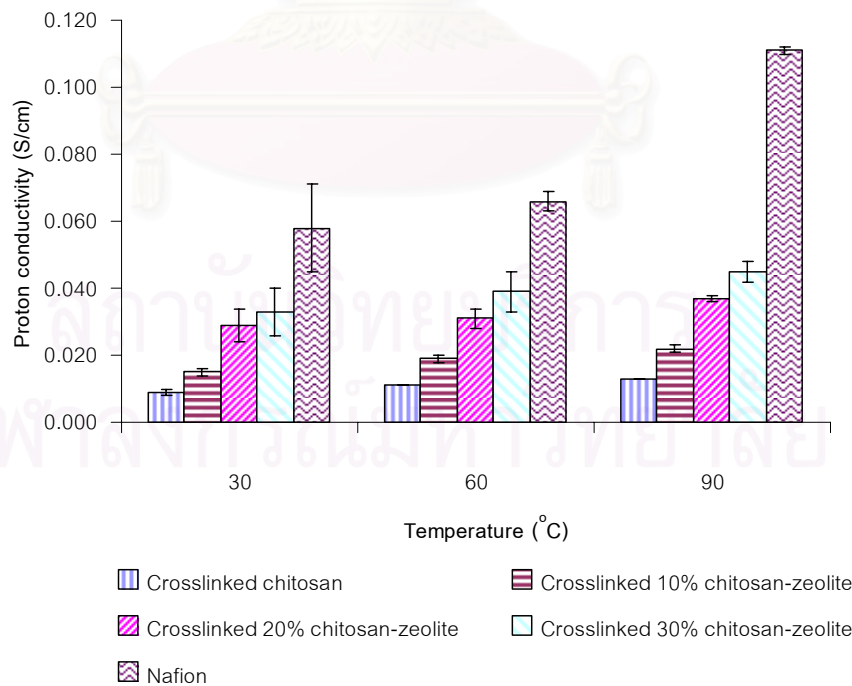
รูปที่ 4.7 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ และเมมเบรนไม่เชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ที่อุณหภูมิห้อง (30°C)

ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณซีโอไลต์เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากประจุลบสุทธิของซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้น ช่วยให้โปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนได้ง่ายขึ้น อีกทั้งสายโซ่พอลิเมอร์ของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซานมีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นตำแหน่งในการแลกเปลี่ยนโปรตอนคือ $-\text{SO}_4^{2-}$ และ NH_3^+ [25]

ตารางที่ 4.2 ค่าการนำโปรตอนของแนฟิออนเมมเบรน

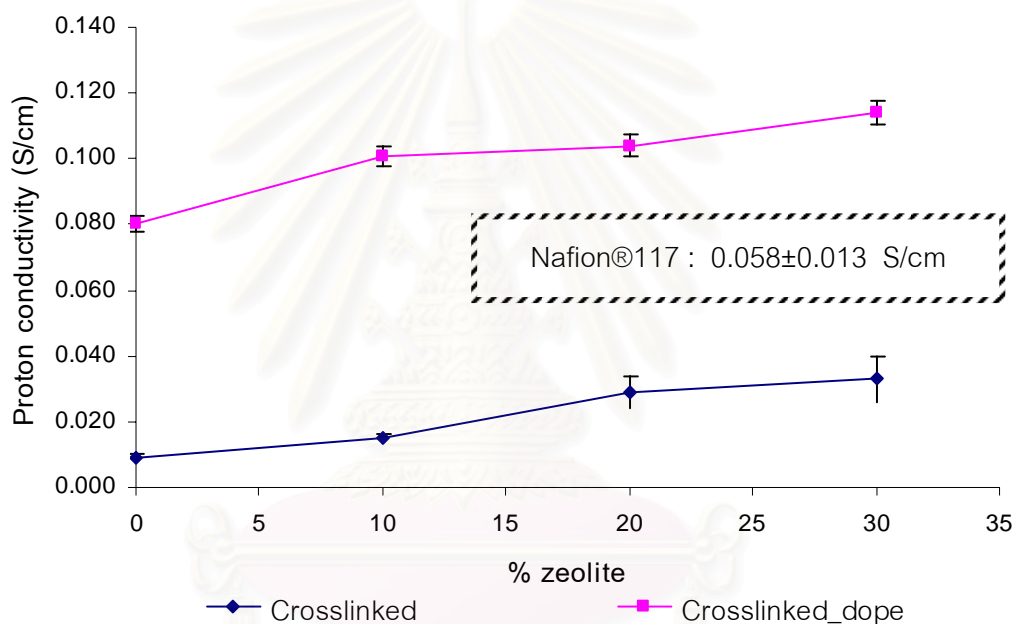
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าการนำโปรตอน (S/cm)
30	0.058 ± 0.013
60	0.066 ± 0.003
90	0.111 ± 0.001

เมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าการนำโปรตอนได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.8 พบว่าค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอไลต์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้โปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนได้มากขึ้นและน้ำที่ถูกดูดซึมภายในรูพรุนของซีโอไลต์ช่วยในการถ่ายโอนโปรตอนโดยเฉพาะอย่างยิ่งการดำเนินการที่อุณหภูมิสูงเมื่อปริมาณซีโอไลต์เพิ่มขึ้น แต่ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนที่เตรียมได้ยังมีค่าน้อยกว่า Nafion® 117 ในทุกช่วงอุณหภูมิ โดย Nafion® 117 มีค่าการนำโปรตอนเท่ากับ 0.058 ± 0.013 , 0.066 ± 0.003 และ 0.111 ± 0.001 ที่อุณหภูมิ 30, 60 และ 90 องศาเซลเซียสตามลำดับดังตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.8 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์เปรียบเทียบกับแนฟิออนเมมเบรน ที่อุณหภูมิต่างๆกัน

การโคปเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนักทำให้ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตที่ไม่โคปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกดังรูปที่ 4.9 ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าสารละลายกรดซัลฟิวริกที่แทรกตัวอยู่ในเมมเบรนที่เตรียมได้จะทำหน้าที่เสมือนเป็นสารอิเล็กโทรไลต์เหลว ทำให้โปรตอนเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนได้ดีขึ้น [1] ค่าการนำโปรตอนจึงมีค่าสูงขึ้นมาก นอกจากนี้ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์และโคปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกยังให้ค่าการนำโปรตอนที่ดีกว่าเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion® 117 อีกด้วย



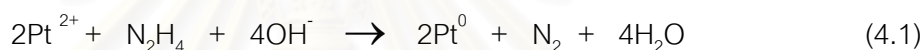
รูปที่ 4.9 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้อง (30°C) ของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน-ซีโอไลต์ที่ถูกโคปและไม่ถูกโคปด้วยกรดซัลฟิวริก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.6 ภาพการณ์เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

งานวิจัยนี้เลือกใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แทนแพลเลเดียมในงานวิจัยก่อนหน้า [22] เนื่องจากแพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและเสถียรภาพสูง เหมาะสำหรับการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนเมมเบรนโดยตรงด้วยวิธีการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

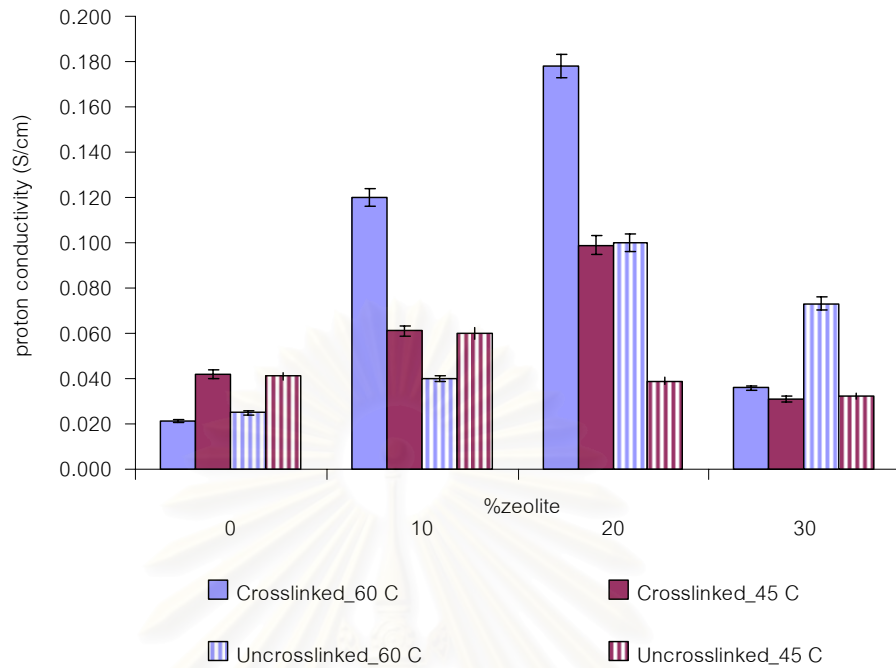
การเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้าในงานวิจัยนี้ ทำได้โดยอาศัยปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชัน (reduction-oxidation reaction) ระหว่างแพลทินัมไอออนกับไฮดรอกซีที่ผิวของเมมเบรน ณ บริเวณที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (catalytic surface) สำหรับเมมเบรน เชื่อมขวางไคโตซาน มีตำแหน่งที่ว่องไวคืออะตอมของไนโตรเจนในหมู่เอมีน [26] ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่อง (autocatalytic reaction) แสดงดังสมการที่ 4.1



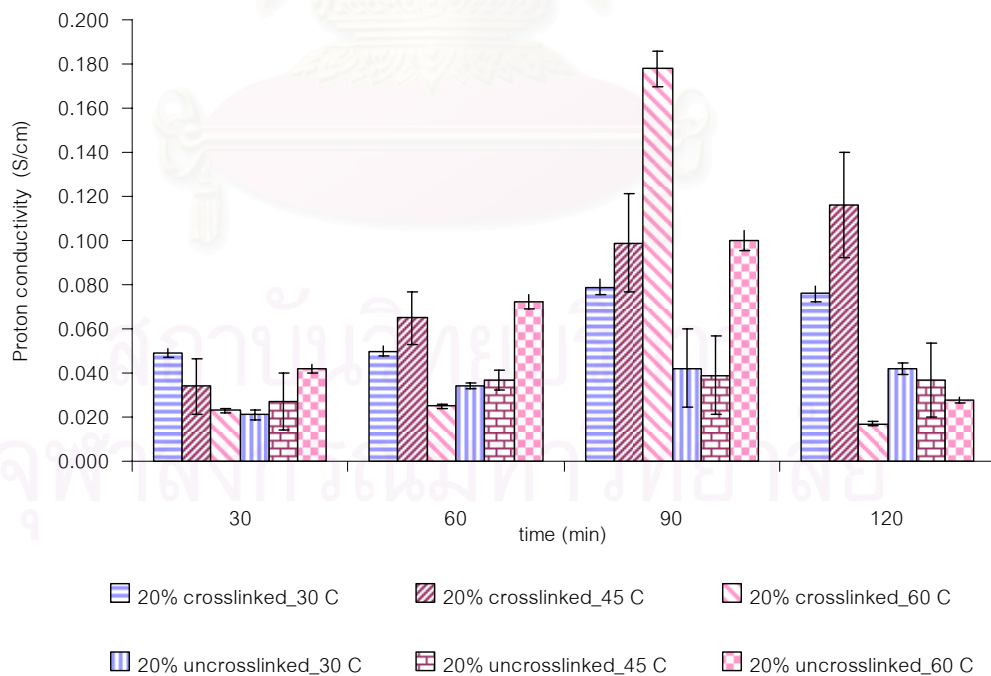
ตัวแปรที่มีผลต่อการเคลือบแพลทินัมโดยไม่ใช้ไฟฟ้าที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา และชนิดของสูตรของเมมเบรนที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า โดยจะศึกษาผลของ

- เมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ร้อยละ 0-30 ทั้งแบบเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวาง
- อุณหภูมิ ในช่วง 30-60 องศาเซลเซียส
- เวลา ในช่วง 30-180 นาที

การศึกษาค่าผลของการเชื่อมขวางต่อการเคลือบชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจากรูปที่ 4.10 พบว่าเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ร้อยละ 20 ให้ค่าการนำโปรตอนสูงสุด จึงเลือกเมมเบรนชนิดนี้มาทำการทดสอบหาสภาวะการเคลือบที่เหมาะสมดังแสดงในรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.10 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์เชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวางเคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 45 และ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที



รูปที่ 4.11 ผลของเวลาและอุณหภูมิในการเคลือบแพลทินัมต่อค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักไคโตซาน

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาต่อการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอโลตรี้อยละ 20 โดยน้ำหนักไคโตซานทั้งแบบเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวาง ได้ผลดังแสดงรูปที่ 4.11 พบว่าการเคลือบชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอโลตรี้อยละ 20 โดยน้ำหนักไคโตซานที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาทีให้ค่าการนำโปรตอนสูงสุด ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าอุณหภูมิในการเคลือบที่เพิ่มขึ้นจาก 30 องศาเซลเซียส เป็น 60 องศาเซลเซียส ส่งผลให้โอกาสในการเคลือบติดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามหลักจลนพลศาสตร์ ทำให้โอกาสในการแตกตัวเป็นโปรตอนเพิ่มขึ้น ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนที่ทำการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเพิ่มขึ้นด้วย

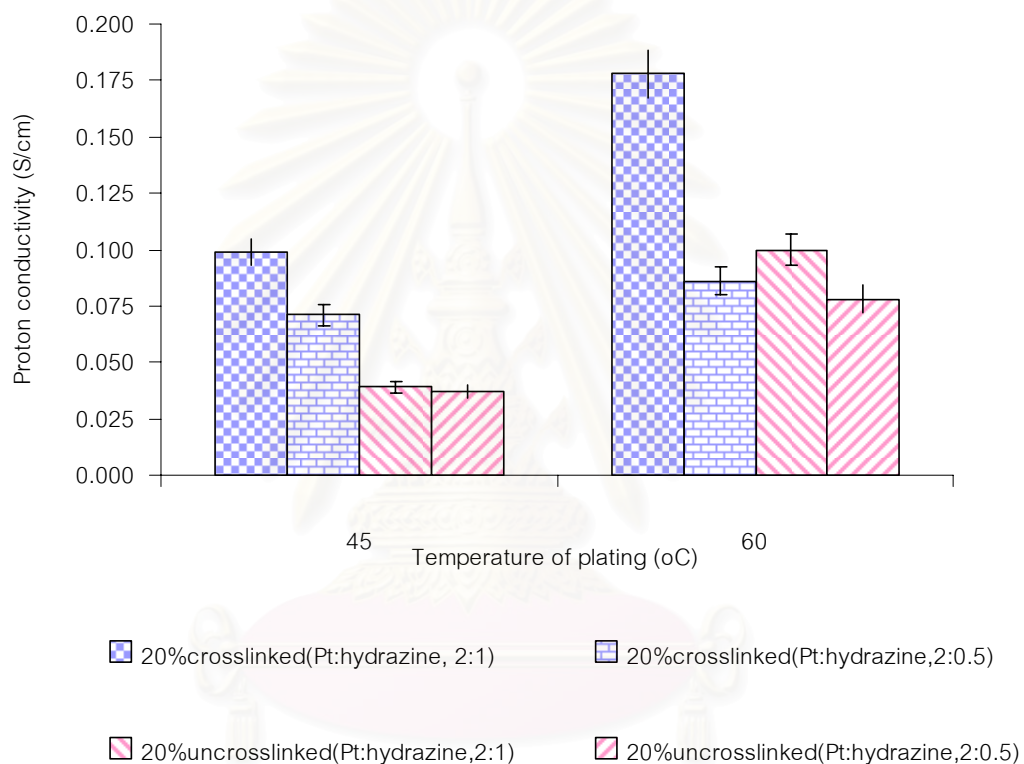
จากข้อมูลข้างต้นจึงสรุปได้ว่าภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า คือ การเคลือบโดยใช้เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอโลตรี้อยละ 20 โดยน้ำหนักไคโตซาน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอโลตรี้อยละ 20 โดยน้ำหนักไคโตซานทั้งแบบเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวางมาทำการเคลือบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที ในการศึกษาต่อไป

4.7 ความสำคัญของการมีสารรีดิวซ์ในสารละลายเคลือบของกระบวนการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

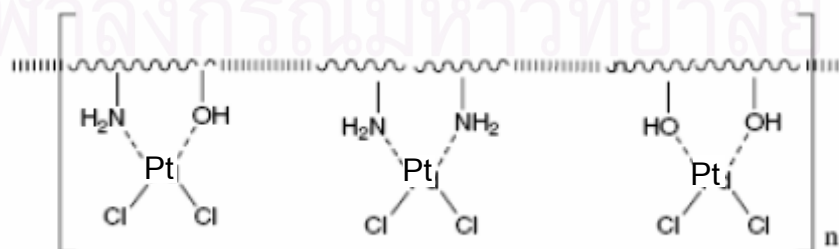
เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนก็เป็นสารรีดิวซ์ ในส่วนนี้จึงศึกษาความจำเป็นต้องมีองค์ประกอบไฮดรอกซิลอีกเพื่อทำหน้าที่เป็นสารรีดิวซ์ในสารละลายเคลือบของกระบวนการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า โดยแบ่งเป็น 2 กรณีคือ กรณีการใช้ปริมาณไฮดรอกซิลในอัตราส่วนตามปฏิกิริยาในสมการ (4.1) คือ 2:1 และกรณีใช้ไฮดรอกซิลในอัตราส่วน 2:0.5 ทำการเคลือบเมมเบรนไคโตซาน-ซีโอโลตรี้อยละ 20 ทั้งแบบเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวาง นาน 90 นาที ณ อุณหภูมิ 45°C และ 60°C วัดค่าการนำโปรตอนได้ผลดังรูปที่ 4.12 พบว่าค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนที่เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารละลายแพลทินัมที่มีไฮดรอกซิลผสมอยู่ในอัตราส่วน 2:1 มีค่ามากกว่ากับค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนที่เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารละลายแพลทินัมที่มีไฮดรอกซิลผสมอยู่ในอัตราส่วน 2:0.5 อย่างมีนัยสำคัญ ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าแพลทินัมไอออน (Pt^{2+}) ในสารละลายอาจเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกับหมู่ฟังก์ชันที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของเมมเบรน ได้แก่ หมู่ NH_2 , OH^- และ SO_4^{2-} ดังรูปที่ 4.13 ไฮดรอกซิลในสารละลายเคลือบทำหน้าที่รีดิวซ์ไอออนแพลทินัมเป็นโลหะแพลทินัมยึดติดแน่นกับสายโซ่พอลิเมอร์ แต่หากมีปริมาณไฮดรอกซิลไม่เพียงพอ ไอออนแพลทินัมอาจหลุดออกจากโครงสร้างได้ในขั้นตอนการล้าง ทำให้ไฮโดรเจน

ไม่สามารถแสดงบทบาทการเป็นสารรีดิวซ์ในขั้นตอนการทดสอบค่าการนำโปรตอน และ/หรือ ในการดำเนินเซลล์เชื้อเพลิงได้

จากการศึกษาในส่วนนี้จึงกล่าวได้ว่า ในสารละลายเคลือบควรมีองค์ประกอบไฮดราซีนผสมอยู่อย่างน้อยตามอัตราส่วนปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometric ratio) ของปฏิกิริยาในสมการ (4.1) หรือที่เหมาะสมกว่าควรมีปริมาณไฮดราซีนมากเกินไป เพื่อให้การรีดิวซ์ไอออนแพลทินัมสมบูรณ์และมีพันธะกับสายโซ่พอลิเมอร์มากที่สุด



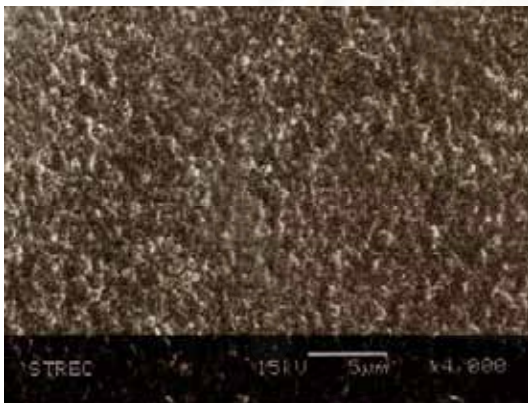
รูปที่ 4.12 ผลของสารไฮดราซีนต่อค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน – ซีโอไลต์ร้อยละ 20 ทั้งแบบเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวาง



รูปที่ 4.13 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของไคโตซานกับไอออนแพลทินัมเมื่อไม่มีการเติมไฮดราซีน

4.8 ลักษณะพื้นฐาน

ลักษณะพื้นฐานของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซานซีโอไลต์แบบเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวางที่ทำการเคลือบแพลทินัม ที่อุณหภูมิ 45 และ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 90 นาที แสดงดังรูปที่ 4.14 และจากสเปกตรัมของ EDX ดังรูปที่ 4.15 ยืนยันได้ว่าที่ผิวของเมมเบรนมีอนุภาคแพลทินัมอยู่จริง ถ้าพิจารณาจากปริมาณแพลทินัมบนผิวเมมเบรนในเบื้องต้นจากสเปกตรัมของ EDX ได้ผลดังตารางที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ร้อยละ 20 ที่ทำการเคลือบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสนาน 90 นาที มีปริมาณแพลทินัมอยู่บนผิวหน้าเมมเบรนสูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับผลของค่าการนำโปรตอนที่แสดงในหัวข้อก่อนหน้านี้ โดยเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอไลต์ร้อยละ 20 ที่ทำการเคลือบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสนาน 90 นาที จะให้ค่าการนำโปรตอนสูงที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเคลือบแพลทินัมบนผิวหน้าเมมเบรนส่งผลให้ค่าการนำโปรตอนเพิ่มขึ้น โดยค่าการนำโปรตอนที่จะเพิ่มขึ้นจะแปรผันตามปริมาณแพลทินัม

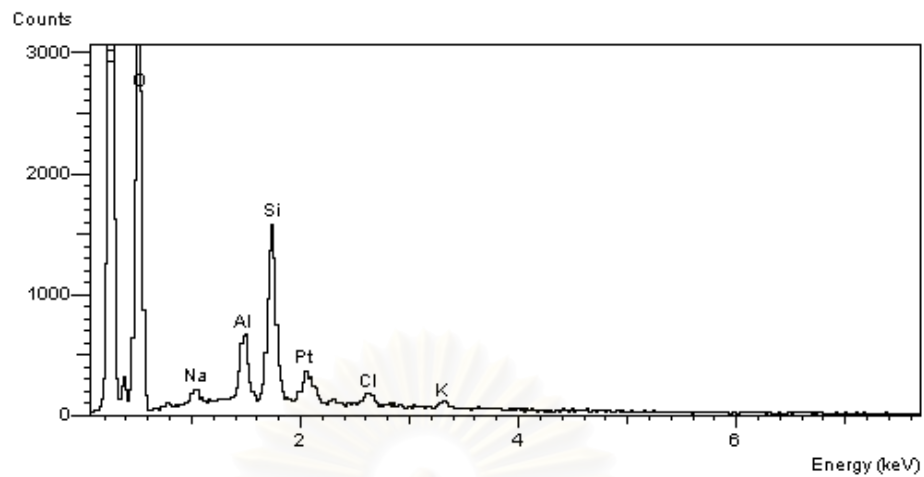


(ก)

(ข)

รูปที่ 4.14 ลักษณะการกระจายตัวของแพลทินัมบนผิวของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ร้อยละ 20

(ก) ไม่เคลือบแพลทินัม (ข) เคลือบแพลทินัมที่กำลังขยาย 4,000 เท่า



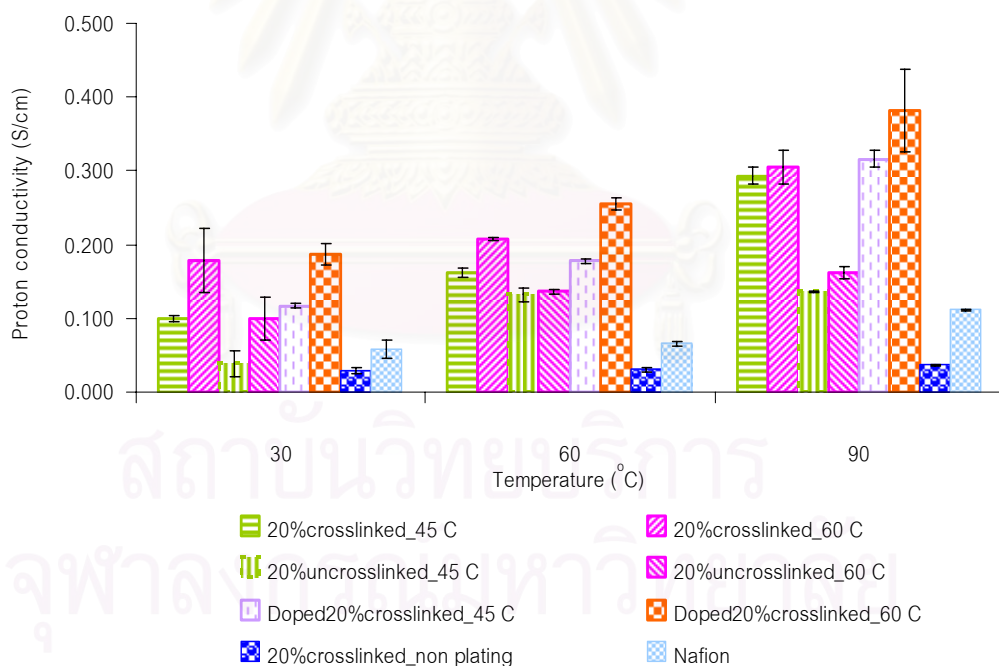
รูปที่ 4.15 ธาตุบนพื้นผิวของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ร้อยละ 20 เคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที

ตารางที่ 4.3 ปริมาณแพลทินัมบนผิวหน้าเมมเบรน

ชนิดเมมเบรน	อุณหภูมิการเคลือบ (องศาเซลเซียส)	ปริมาณแพลทินัม (%Pt)
เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิต	45	1.35
ไคโตซาน-ซีโอไลต์ร้อยละ 20	60	1.62
เมมเบรนไม่เชื่อมขวางคอมโพสิต	45	1.19
ไคโตซาน-ซีโอไลต์ร้อยละ 20	60	0.23

4.9 ผลของอุณหภูมิและการโคปต่อค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเคลือบแพลทินัม

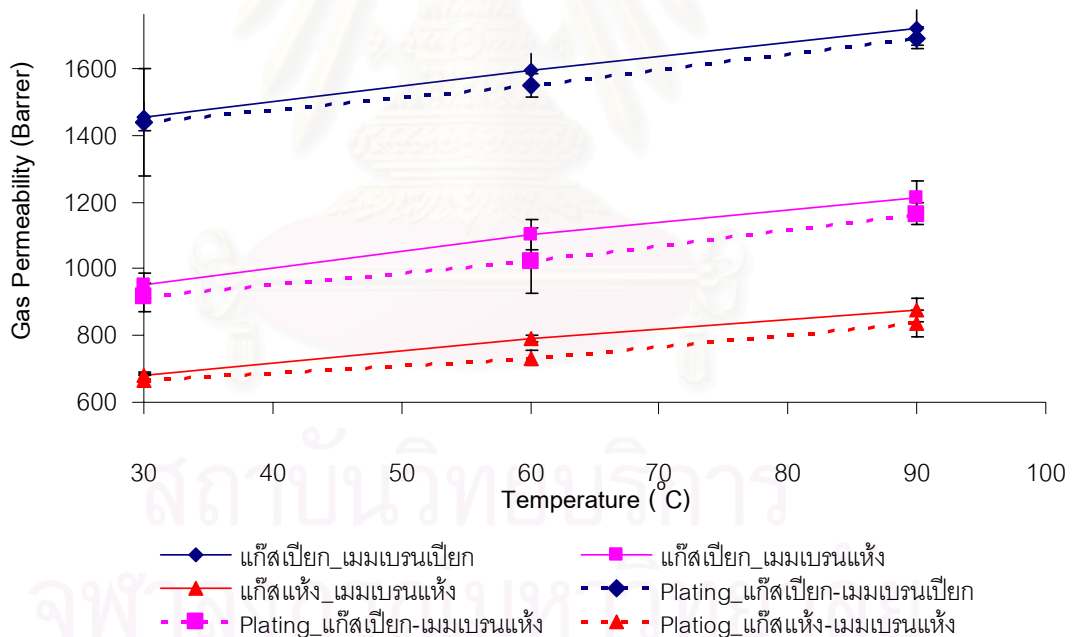
เมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิและการโคปเมมเบรนต่อค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอไลต์ร้อยละ 20 แบบเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวาง เคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 45 และ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที แสดงในรูปที่ 4.16 พบว่าค่าการนำโปรตอนมีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับเมมเบรนที่ไม่ได้เคลือบแพลทินัมในทุกช่วงอุณหภูมิ คือ ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนที่เตรียมได้มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อทำการโคปด้วยกรดซัลฟิวริก และเพิ่มอุณหภูมิของระบบด้วยเหตุผลเดียวกับค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนที่ไม่ได้เคลือบแพลทินัม นอกจากนี้ยังพบว่า การเคลือบแพลทินัมโดยตรงบนเมมเบรนให้ค่าการนำโปรตอนสูงขึ้นกว่าค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนที่ไม่ได้เคลือบแพลทินัม แม้แต่ในกรณีที่เร็วที่สุด คือ สูตรเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางและเคลือบที่สภาวะอุณหภูมิ 45°C ก็ยังให้ค่าการนำโปรตอนสูงกว่าเมมเบรนเชื่อมขวางแต่ไม่ได้เคลือบแพลทินัม แสดงว่าการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมลงบนเมมเบรนโดยตรงเพื่อนำไปประกอบเป็น MEA มีความเป็นไปได้และมีประสิทธิภาพ



รูปที่ 4.16 ผลของอุณหภูมิและการโคปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกต่อค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ร้อยละ 20 แบบไม่เชื่อมขวาง และเชื่อมขวาง เคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 45 และ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที

4.10 ผลของการเคลือบแพลทินัมต่อค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน

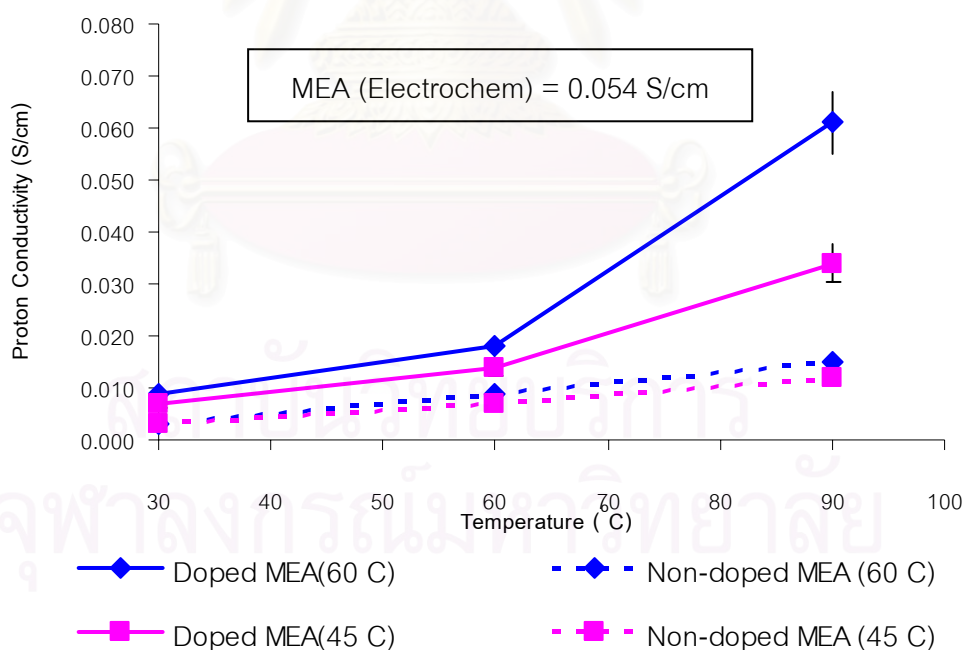
จากการศึกษาผลของการเคลือบแพลทินัมต่อค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนเป็นดังรูปที่ 4.17 ผลที่ได้พบว่าค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางโคโตนาน-ซีโอดีไตรี้อยละ 30 ที่เคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที ทั้งในสถานะแห้งและสถานะเปียกมีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนที่ไม่ได้เคลือบแพลทินัม โดยค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แต่ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนที่ทำการเคลือบแพลทินัมแล้วมีค่าต่ำกว่าค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนที่ไม่ได้เคลือบแพลทินัมเล็กน้อยในทุกกรณี ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าอนุภาคแพลทินัมที่เคลือบติดบนผิวหน้าเมมเบรนอาจขวางทางเดินของแก๊สไฮโดรเจน แต่เนื่องจากอนุภาคแพลทินัมที่เคลือบติดนั้นมีปริมาณน้อยมาก จึงส่งผลให้ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนที่ทำการเคลือบแพลทินัมลดลงเล็กน้อยในทุกกรณี



รูปที่ 4.17 ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตโคโตนาน-ซีโอดีไตรี้อยละ 30 เคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที เปรียบเทียบกับที่ไม่ได้เคลือบแพลทินัมในสถานะของแก๊สและเมมเบรนต่างๆ

4.11 ค่าการนำโปรตอนในแนวภาคตัดขวางของ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว

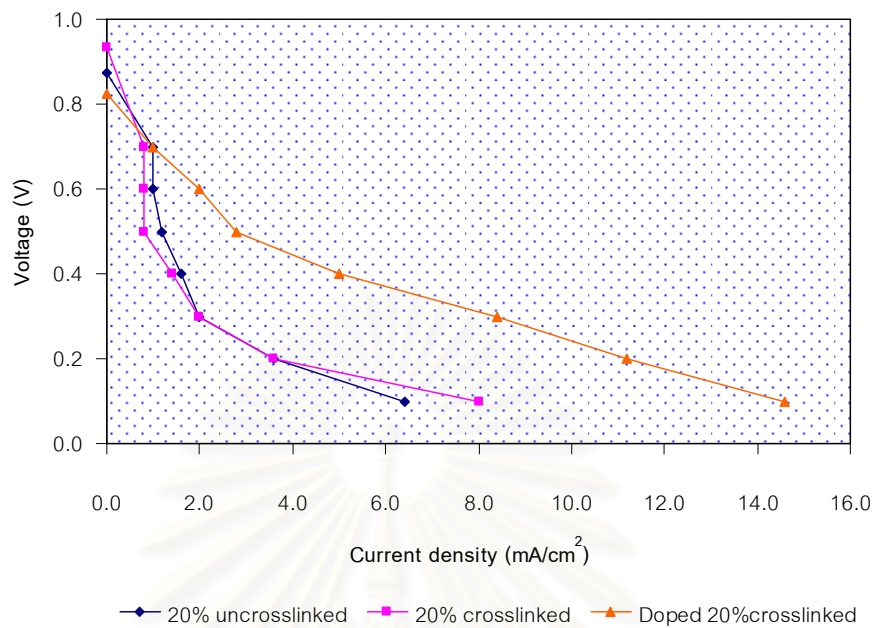
ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนโดยวิธี Four Probe เป็นการวัดค่าความต้านทานในแนวระนาบพื้นผิวของเมมเบรน แต่การนำโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดขึ้นในทิศทางภาคตัดขวางด้านความหนาของเมมเบรน จึงได้ประกอบเป็น MEA และวัดค่าความต้านทานของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.18 พบว่าค่าการนำโปรตอนของ MEA มีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าการนำโปรตอนในแนวระนาบของเมมเบรน คือมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และเมื่อทำการโคปเมมเบรนด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก แต่มีค่าต่ำกว่าค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนในแนวระนาบ และถ้าพิจารณาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทดสอบสมรรถนะในเซลล์เชื้อเพลิง จะเห็นได้ว่า MEA ที่เตรียมได้ยังมีค่าการนำโปรตอนต่ำกว่าค่าของ MEA เชิงพาณิชย์ของบริษัท Electrochem เนื่องจากในแนวภาคตัดขวางของ MEA มีความต้านทานที่เกิดจากรอยต่อระหว่างแผ่นแกรไฟต์กับเมมเบรน และยังมีค่าความต้านทานที่เกิดจากแผ่นแกรไฟต์ที่ใช้เป็น End Plate ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ทำให้ค่าการนำโปรตอนของ MEA มีค่าต่ำกว่าค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนและ MEA เชิงพาณิชย์



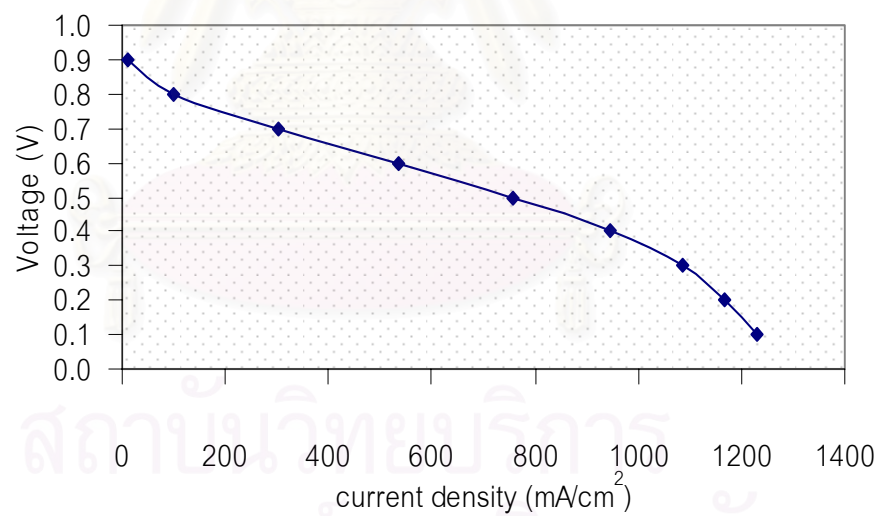
รูปที่ 4.18 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิต่างๆ ในแนวภาคตัดขวางของ MEA ที่เตรียมจากเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไดโคซาน-ซีโอไลต์ร้อยละ 20 เคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 45 และ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที

4.12 กราฟโพลาริเซชัน

รูปที่ 4.19 แสดงกราฟโพลาริเซชันของ MEA ที่เตรียมได้จากเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ร้อยละ 20 ทั้งแบบเชื่อมขวาง, ไม่เชื่อมขวาง และเมมเบรนโด้ปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก เคลือบแพลทินัมทั้งขั้วแคโทดและขั้วแอโนดด้วยเทคนิคการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที ด้วยสารละลายที่มีแพลทินัมต่อไฮดราซีนเป็น 2:1 พบว่า MEA ที่เตรียมจากเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ร้อยละ 20 แบบไม่เชื่อมขวาง, เชื่อมขวาง และเมมเบรนโด้ปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกให้ค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 1.2, 0.8 และ 2.8 mA/cm² ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.5 V ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่า MEA ที่เตรียมจากเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอไลต์ร้อยละ 20 แบบเชื่อมขวางและโด้ปด้วยกรดซัลฟิวริกให้สมรรถนะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงดีที่สุด ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าสารละลายกรดซัลฟิวริกที่แทรกตัวอยู่ในเนื้อเมมเบรนสามารถทำหน้าที่เสมือนสารอิเล็กโทรไลต์เหลวจึงส่งผลให้สมรรถนะการทำงานของเมมเบรนสูงขึ้น และถ้าเปรียบเทียบความหนาแน่นกระแสของ MEA ที่เตรียมได้กับ MEA เชิงพาณิชย์บริษัท Electrochem จะเห็นได้ว่าความหนาแน่นกระแสของ MEA ที่เตรียมได้นี้ยังให้ค่าต่ำกว่าความหนาแน่นกระแสของ MEA เชิงพาณิชย์ ที่มีการโหลดแพลทินัมร้อยละ 1.5 ซึ่งให้ค่าความหนาแน่นกระแสสูงถึง 759 mA/cm² จากผลโพลาริเซชันของ MEA ที่เตรียมได้จะเห็นได้ว่าค่าความหนาแน่นกระแสลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากโพลาริเซชันเนื่องจากความต้านทาน (Resistance Polarization) เป็นหลัก และผลที่ได้นี้มีความสอดคล้องกับค่าการนำโปรตอนหรือความต้านทานของ MEA ในแนวภาคตัดขวางที่กล่าวถึงในหัวข้อก่อนหน้านี้นี้คือ MEA ที่เตรียมจากเมมเบรนไคโตซานจะให้ค่าความต้านทานที่สูงกว่า MEA เชิงพาณิชย์ จึงส่งผลให้มีสมรรถนะการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงที่ต่ำกว่า MEA เชิงพาณิชย์



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.19 กราฟโพลาริเซชันของ MEA ที่เตรียมจากเมมเบรนไคโตซาน-ซีไอไลต์ทั้งแบบไม่เชื่อมขวาง
เชื่อมขวาง และเมมเบรนโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก เคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ
60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที (ก) และ MEA เชิงพาณิชย์ จากบริษัท Electrochem (ข)

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ชนิดของเมมเบรนที่เตรียมขึ้นเพื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิง ประกอบด้วย

- เมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน
- เมมเบรนไม่เชื่อมขวางไคโตซาน
- เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์
- เมมเบรนไม่เชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์
- เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ และโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

ไคโตซานที่ใช้ในการเตรียมเมมเบรนมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 9.5×10^5 ดอลตันและร้อยละการกำจัดหมู่แอมีน 90.5±5.0 และซีโอไลต์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็น ซีโอไลต์เอ มีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาประมาณ 1.1

- ผลของการเติมซีโอไลต์ต่อค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนและค่าการนำโปรตอน การเติมซีโอไลต์ในเมมเบรนไคโตซาน ส่งผลให้ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนและค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเพิ่มขึ้น แต่ส่งผลให้ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนลดลง นอกจากนี้การเติมซีโอไลต์ยังมีผลดีต่อการเคลือบแพลทินัมอีกด้วย เนื่องจากการเติมซีโอไลต์ลงในเมมเบรนไคโตซานทำให้หมู่ฟังก์ชันที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งพิจารณาได้จากค่าการนำโปรตอนที่เพิ่มขึ้นของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ที่เคลือบแพลทินัม

- ผลของอุณหภูมิต่อค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนและค่าการนำโปรตอน ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนและค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนทุกชนิดที่ทำการศึกษาในงานวิจัยนี้มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของระบบเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้พลังงานกายสลายโซ่พอลิเมอร์เพิ่มสูงขึ้น สายโซ่พอลิเมอร์จึงสามารถเคลื่อนไหวได้มากขึ้นก่อให้เกิด

เกิดช่องว่างหรือปริมาตรอิสระจึงเพิ่มขึ้น ส่งผลให้โปรตอนและแก๊สไฮโดรเจนสามารถเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนได้มากขึ้น

- ผลของการโคปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนและค่าการนำโปรตอนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อทำการโคปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก เนื่องจากสารละลายกรดซัลฟิวริกแทรกอยู่ในเนื้อเมมเบรนทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ห่างกันมากขึ้นค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนจึงเพิ่มขึ้น นอกจากนี้สารละลายกรดซัลฟิวริกยังทำหน้าที่เสมือนสารอิเล็กโทรไลต์เหลวพาโปรตอนเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนทำให้ค่าการนำโปรตอนมีค่าเพิ่มขึ้นอีกด้วย

- ผลของการเคลือบแพลทินัมลงบนเมมเบรนโดยตรงด้วยเทคนิคการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนผิวของเมมเบรนไคโตซานโดยตรง ส่งผลให้ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนไคโตซานก่อนเคลือบแพลทินัม จากการทดลองสามารถสรุปได้ว่า ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบแพลทินัมลงบนผิวเมมเบรนไคโตซานด้วยเทคนิคการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า คือ การเคลือบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที โดยใช้เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน – ซีโอดี ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักไคโตซาน

เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน – ซีโอดีร้อยละ 20 โดยน้ำหนักไคโตซานที่ทำการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะที่เหมาะสมให้ค่าการนำโปรตอนเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับค่าการนำโปรตอนก่อนทำการเคลือบแพลทินัมจาก 0.029 ± 0.005 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร เป็น 0.178 ± 0.043 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร และเมื่อทำการโคปเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน – ซีโอดีร้อยละ 20 ที่ผ่านการเคลือบแพลทินัมแล้วค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนจะเพิ่มขึ้นเป็น 0.187 ± 0.014 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร สูงกว่าเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion® 117 ที่มีค่าการนำโปรตอน 0.058 ± 0.013 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร จากข้อมูลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน – ซีโอดีร้อยละ 20 โดยน้ำหนักไคโตซานที่ทำการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะที่เหมาะสมให้เมมเบรนที่มีสมบัติที่ดีเหมาะสำหรับการนำมาประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนโดยมีสมบัติต่างๆ ดังแสดงในตาราง

Parameter	Nafion® 117	Non-plated 20%crosslinked chitosan-zeolite		Plated 20%crosslinked chitosan-zeolite	
		undoped membrane	doped membrane	undoped membrane	doped membrane
		Proton Conductivity (S/cm)	0.058 ± 0.013	0.029 ± 0.005	0.104 ± 0.003
H ₂ Permeability (barrer)	6223 ± 237	733 ± 15	990 ± 43	---	---
Tensile Strength (MPa)	28.2 ± 0.9	45.1 ± 2.7	11.8 ± 2.3	---	---
IEC (meq/g)	1.27±0.05	3.65±0.05	---	---	---

5.2 ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพ สามารถสลายได้ง่ายที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก ดังนั้นจึงควรศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับอายุการใช้งานของเมมเบรน และควรศึกษาถึงปริมาณที่แน่นอนของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนผิวเมมเบรนด้วยเทคนิคที่เหมาะสม เพื่อยืนยันว่ามีตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเคลือบติดในปริมาณที่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในเซลล์เชื้อเพลิง และสามารถพัฒนาเป็นเมมเบรนเชิงพาณิชย์ต่อไป

สถาบันวิจัยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- [1] ชันทอง สุนทรภา. 2545. การพัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง. เงินทุนงบประมาณแผ่นดินเพื่อการวิจัย ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย,
- [2] Franklin, H. http://www.fctec.com/fctec_types_afc.asp. Fuel Cell Test And Evaluation Center [Online], 2009.
- [3] Franklin, H. http://www.fctec.com/fctec_types_mcfc.asp. Fuel Cell Test And Evaluation Center [Online], 2009.
- [4] Franklin, H. http://www.fctec.com/fctec_types_sofc.asp. Fuel Cell Test And Evaluation Center [Online], 2009.
- [5] Franklin, H. http://www.fctec.com/fctec_types_pafc.asp. Fuel Cell Test And Evaluation Center [Online], 2009.
- [6] National Science and Technology Development Agency : Ministry of Science and Technology [Online]. <http://www.mtec.or.th/index.php>. 2009
- [7] Franklin, H. http://www.fctec.com/fctec_types_pem.asp. Fuel Cell Test And Evaluation Center [Online], 2009.
- [8] Broughton, J. fuel cell system. USA : Wikimedia Foundation, Inc. 2008.
- [9] Nafion® - Perfluorosulfonate Ionomer, Phase Model of Nafion® Clusters [online]. <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/nafion.html>. 2009.
- [10] Nishi, N., Maekita, Y., Nishimura, S., Hasegawa, O., and Tokura, S. Highly phosphorylated derivatives of chitin, partially deacetylated chitin and chitosan as new functional polymers: metal binding property of the insolubilized materials. J. Biological Macromolecules 9 (1987): 109-114.
- [11] วิภาณุ บุญเจริญสุข. การผลิตซีโอไลต์ด้วยดินเบาให้เป็นสารดูดซับและการทดลองบำบัดน้ำเสียในนาุ้ง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2542.

- [12] สัญชนาถ สิ้นธวาร์ยัน. และ สมชาย พานิชสาส์น. การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอยซึ่งเกิดจากการเผาไหม้ถ่านหิน. โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2540.
- [13] Wang, X. R., Tang, Z. K., and Ge, W. K. Pseudo hysteresis current loop and negative deferential resistance in cluster superlattice of tellurium in zeolite. Physica B. 271 (1999): 386-395.
- [14] อัญชลี อินตรา. การเตรียมและลักษณะสมบัติของเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนจากไคโตซานคอมโพสิต. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547
- [15] ประพจน์ เหล่ามงคลนิมิต. การเตรียมและลักษณะสมบัติของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนชนิดไคโตซาน-ซีโอไลต์ และพอลิซัลโฟน-ซีโอไลต์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548
- [16] Mukoma, P., Jooste B.R., and Vosloo H.C.M. Synthesis and characterization of cross-linked chitosan membranes for application as alternative proton exchange membrane materials in fuel cells. Journal of Power Sources 136 (2004): 16–23.
- [17] Hejze T., Gollasa B.R., Sauerbrey R.K., et.al. Preparation of Pd-coated polymer electrolyte membranes and their application in direct methanol fuel cells. Journal of Power Sources 140(2005): 21–27.
- [18] Sun H., Sun G., Wang S., Liu J., et.al., Pd electroless plated Nafion® membrane for high concentration DMFCs. Journal of Membrane Science 259 (2005): 27–33.
- [19] Tian A.H. , Kim J.Y., Shi J. Y., et.al., Surface-modified Nafion membrane by oleylamine-stabilized Pd nanoparticles for DMFC applications. Journal of Power Sources 167 (2007): 302–308.
- [20] วันนรภา หาวุฒิ. การเคลือบแพลทินัมบนเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนโปรตอนด้วยการพอกพูนแบบไม่ใช้ไฟฟ้า. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- [21] วีนิตย์ บุญเกียรติ. ผลของตัวรองรับต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพีอีเอ็ม. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.

- [22] ศิริรัตน์ เชยอุบล. เมมเบรนไคโตซาน/ซีโอไลต์เคลือบแพลเลเดียมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงฟิวีเอี่ยม วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- [23] Kittur, A.A., Kulkarni, S.S., Aralaguppi, M.I., Kariduraganavar, M.Y. Preparation and characterization of novel pervaporation membranes for theseparation of water–isopropanol mixtures using chitosan and NaY zeolite. Journal of Membrane Science 247 (2005): 75–86.
- [24] Hong, W., Bin, Z., Xiaohong, Z., Jingtiao, W., Weikang, Y., Zhongyi, J. SurfacemodifiedY zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell. Journal of Power Sources 173 (2007): 842–852.
- [25] Vinod, K.S. Highly charged pro-exchange membrane : Sulfonate poly(ether sulfone)-silica polyelectrolyte composite membrane for fuel cell. Journal of Solid State Ionic 177 (2007): 3395-3404.
- [26] Maurizio, V., Rosalinda, I. Salvatore, P. and Carmelo, S. Optimized bath for electroless deposition of palladium on amorphous alumina membranes. Surface & Coatings Technology 200 (2006): 5800–5806.
- [27] Jiang, B., Ye, Z., and Peng, J. Study on Physical and Chemical of Rare Earth in Preparing Ceramic Tube Supported Palladium Film by Electroless Plating. Journal of Rare Earth 24 (2006): 259-261.
- [28] เพ็ญศรี ทองนพเนื่อ. เคมีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้า. พิมพ์ครั้งที่ 2 กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.
- [29] Vielstich W., Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm. Handbook of fuel cells – Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 1. Fundamentals and survey of systems, New York: John Willey & Sons, 2003.
- [30] McDermott, J. and et al. Electroless plating and coating of metals, New York: John Willey & Sons, 1972.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก
ข้อมูลการทดลอง

1. ค่าความสามารถในการทนต่อแรงดึง

ตารางที่ ก.1.1 ค่าความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเซิงพาณิชย์ Nafion@117

ชนิดของเมมเบรน	ค่าความสามารถทนต่อแรงดึง (MPa)
Crosslinked chitosan	68.5 ± 7.8
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	59.9 ± 4.7
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	49.3 ± 1.9
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	46.4 ± 5.7
Nafion	28.4 ± 1.0

ตารางที่ ก.1.2 ค่าความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตที่โอบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 ที่อุณหภูมิห้อง

ชนิดของเมมเบรน	ค่าความสามารถทนต่อแรงดึง (MPa)
Crosslinked chitosan	16.7 ± 2.3
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	6.8 ± 1.5
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	6.4 ± 1.5
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	6.0 ± 1.6

ศูนย์บริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2. ค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน

ตารางที่ ก.2.1 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิต ที่อุณหภูมิ 30°C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน(แบเรอร์)
Uncrosslinked chitosan	1091.0 ± 61.0
Uncrosslinked chitosan-zeolite 10%	939.3 ± 203.2
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	853.4 ± 376.9
Uncrosslinked chitosan-zeolite 30%	803.7 ± 129.7
Crosslinked chitosan	855.5 ± 14.2
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	750.6 ± 17.1
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	732.5 ± 15.0
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	681.9 ± 2.1
Nafion	6223.0 ± 237.3

ตารางที่ ก.2.2 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิต ที่อุณหภูมิ 60°C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน(แบเรอร์)
Uncrosslinked chitosan	1110.8 ± 184.2
Uncrosslinked chitosan-zeolite 10%	1055.3 ± 67.5
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	875.6 ± 193.7
Uncrosslinked chitosan-zeolite 30%	848.0 ± 91.1
Crosslinked chitosan	949.2 ± 28.4
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	879.4 ± 21.0
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	828.5 ± 13.5
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	791.8 ± 10.2
Nafion	7072.8 ± 156.6

ตารางที่ ก.2.3 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิต ที่อุณหภูมิ 90°C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน(แบเรอร์)
Uncrosslinked chitosan	1211.2 ± 309.2
Uncrosslinked chitosan-zeolite 10%	1144.9 ± 99.0
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	921.0 ± 187.1
Uncrosslinked chitosan-zeolite 30%	864.8 ± 76.5
Crosslinked chitosan	1043.1 ± 47.5
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	952.7 ± 15.5
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	912.0 ± 32.1
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	877.0 ± 33.8
Nafion	8305.3 ± 38.3

ตารางที่ ก.2.4 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตและโพลีไควนควิโนนด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 30°C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน(แบเรอร์)
Crosslinked chitosan	1293.0 ± 112.0
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	1097.1 ± 72.5
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	990.2 ± 43.3
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	950.4 ± 65.8

ตารางที่ ก.2.5 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตและโพลีเอทิลีน
 ซัลไฟด์ที่อุณหภูมิ 60°C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน(แบเรอร์)
Crosslinked chitosan	1374.3 ± 84.3
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	1297.4 ± 46.4
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	1163.8 ± 57.4
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	1102.8 ± 51.7

ตารางที่ ก.2.6 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตและโพลีเอทิลีน
 ซัลไฟด์ที่อุณหภูมิ 90°C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน(แบเรอร์)
Crosslinked chitosan	1519.2 ± 76.8
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	1460.3 ± 41.5
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	1363.5 ± 52.3
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	1213.8 ± 61.0

ตารางที่ ก.2.7 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน - ซีโอไลต์ร้อยละ 30
 ในสภาวะเปียกที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน(แบเรอร์)
30	1456.0 ± 235.6
60	1595.3 ± 423.9
90	1721.3 ± 196.4

3.ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน

ตารางที่ ก.3 ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion@117 ที่อุณหภูมิห้อง

ชนิดของเมมเบรน	ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (มิลลีสมมูล/กรัม)
Crosslinked chitosan	3.44 ± 0.05
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	3.61 ± 0.00
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	3.65 ± 0.05
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	3.72 ± 0.05

4.ค่าการนำโปรตอน

ตารางที่ ก.4.1 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion@117 ที่อุณหภูมิ 30°C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan	0.006 ± 0.000
Uncrosslinked chitosan-zeolite 10%	0.009 ± 0.001
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.010 ± 0.000
Uncrosslinked chitosan-zeolite 30%	0.017 ± 0.003
Crosslinked chitosan	0.009 ± 0.001
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0.015 ± 0.001
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.029 ± 0.005
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0.033 ± 0.007
Nafion	0.058 ± 0.013

ตารางที่ ก.4.2 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion@117 ที่อุณหภูมิ 60°C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	0.011 ± 0.000
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0.019 ± 0.011
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.031 ± 0.003
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0.039 ± 0.006
Nafion	0.066 ± 0.003

ตารางที่ ก.4.3 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion@117 ที่อุณหภูมิ 90°C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	0.013 ± 0.000
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0.022 ± 0.001
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.034 ± 0.001
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0.045 ± 0.003
Nafion	0.111 ± 0.001

ตารางที่ ก.4.4 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตและโพลีไควเทอร์ตารีแอมีนเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion@117 ที่อุณหภูมิ 30 °C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	0.080 ± 0.016
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0.101 ± 0.017
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.104 ± 0.003
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0.114 ± 0.041

5.ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเคลือบแพลทินัม

ตารางที่ ก.5.1 ค่าการนำโปรตอน ณ อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 30°C นาน 30 นาที โดยใช้สารละลายที่มีอัตราส่วนแพลทินัมต่อไฮดราซีน เป็น 2 : 1

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan	0.011 ± 0.002
Uncrosslinked chitosan-zeolite 10%	0.036 ± 0.002
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.021 ± 0.002
Uncrosslinked chitosan-zeolite 30%	0.065 ± 0.017
Crosslinked chitosan	0.027 ± 0.008
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0.042 ± 0.006
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.049 ± 0.027
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0.012 ± 0.001

ตารางที่ ก.5.2 ค่าการนำโปรตอน ณ อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 30°C นาน 60 นาที โดยใช้สารละลายที่มีอัตราส่วนแพลทินัมต่อไฮดราซีน เป็น 2 : 1

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan	0.048 ± 0.020
Uncrosslinked chitosan-zeolite 10%	0.063 ± 0.016
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.034 ± 0.001
Uncrosslinked chitosan-zeolite 30%	0.047 ± 0.020
Crosslinked chitosan	0.063 ± 0.016
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0.052 ± 0.012
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.050 ± 0.016
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0.023 ± 0.009

ตารางที่ ก.5.3 ค่าการนำโปรตอน ณ อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบ
 แพลทินัมที่อุณหภูมิ 30°C นาน 90 นาที โดยใช้สารละลายที่มีอัตราส่วนแพลทินัมต่อไฮดราซีน
 เป็น 2 : 1

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan	0.076 ± 0.023
Uncrosslinked chitosan-zeolite 10%	0.037 ± 0.012
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.042 ± 0.018
Uncrosslinked chitosan-zeolite 30%	0.063 ± 0.002
Crosslinked chitosan	0.072 ± 0.031
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0.047 ± 0.011
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.079 ± 0.052
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0.019 ± 0.007

ตารางที่ ก.5.4 ค่าการนำโปรตอน ณ อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบ
 แพลทินัมที่อุณหภูมิ 30°C นาน 120 นาที โดยใช้สารละลายที่มีอัตราส่วนแพลทินัมต่อไฮดราซีน
 เป็น 2 : 1

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan	0.026 ± 0.015
Uncrosslinked chitosan-zeolite 10%	0.021 ± 0.001
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.042 ± 0.002
Uncrosslinked chitosan-zeolite 30%	0.058 ± 0.005
Crosslinked chitosan	0.026 ± 0.010
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0.017 ± 0.001
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.076 ± 0.040
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0.052 ± 0.026

ตารางที่ ก.5.5 ค่าการนำโปรตอน ณ อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบ
 แพลทินัมที่อุณหภูมิ 45°C นาน 30 นาที โดยใช้สารละลายที่มีอัตราส่วนแพลทินัมต่อไฮดราซีน
 เป็น 2 : 1

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan	0.060 ± 0.032
Uncrosslinked chitosan-zeolite 10%	0.019 ± 0.008
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.027 ± 0.013
Uncrosslinked chitosan-zeolite 30%	0.111 ± 0.004
Crosslinked chitosan	0.008 ± 0.002
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0.054 ± 0.021
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.034 ± 0.013
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0.026 ± 0.006

ตารางที่ ก.5.6 ค่าการนำโปรตอน ณ อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบ
 แพลทินัมที่อุณหภูมิ 45°C นาน 60 นาที โดยใช้สารละลายที่มีอัตราส่วนแพลทินัมต่อไฮดราซีน
 เป็น 2 : 1

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan	0.067 ± 0.036
Uncrosslinked chitosan-zeolite 10%	0.014 ± 0.000
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.037 ± 0.005
Uncrosslinked chitosan-zeolite 30%	0.078 ± 0.025
Crosslinked chitosan	0.015 ± 0.000
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0.089 ± 0.069
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.065 ± 0.012
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0.039 ± 0.005

ตารางที่ ก.5.7 ค่าการนำโปรตอน ณ อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบ
 แพลทินัมที่อุณหภูมิ 45°C นาน 90 นาที โดยใช้สารละลายที่มีอัตราส่วนแพลทินัมต่อไฮดราซีน
 เป็น 2 : 1

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan	0.041 ± 0.003
Uncrosslinked chitosan-zeolite 10%	0.060 ± 0.036
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.039 ± 0.018
Uncrosslinked chitosan-zeolite 30%	0.032 ± 0.007
Crosslinked chitosan	0.042 ± 0.002
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0.061 ± 0.036
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.099 ± 0.023
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0.031 ± 0.009

ตารางที่ ก.5.8 ค่าการนำโปรตอน ณ อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบ
 แพลทินัมที่อุณหภูมิ 45°C นาน 120 นาที โดยใช้สารละลายที่มีอัตราส่วนแพลทินัมต่อไฮดราซีน
 เป็น 2 : 1

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan	0.018 ± 0.001
Uncrosslinked chitosan-zeolite 10%	0.047 ± 0.000
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.037 ± 0.017
Uncrosslinked chitosan-zeolite 30%	0.031 ± 0.013
Crosslinked chitosan	0.017 ± 0.001
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0.038 ± 0.011
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.116 ± 0.024
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0.064 ± 0.024

ตารางที่ ก.5.9 ค่าการนำโปรตอน ณ อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบ
 แพลทินัมที่อุณหภูมิ 60°C นาน 30 นาที โดยใช้สารละลายที่มีอัตราส่วนแพลทินัมต่อไฮดราซีน
 เป็น 2 : 1

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan	0.023 ± 0.006
Uncrosslinked chitosan-zeolite 10%	0.020 ± 0.003
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.042 ± 0.017
Uncrosslinked chitosan-zeolite 30%	0.022 ± 0.001
Crosslinked chitosan	0.049 ± 0.017
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0.039 ± 0.017
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.023 ± 0.002
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0.020 ± 0.003

ตารางที่ ก.5.10 ค่าการนำโปรตอน ณ อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบ
 แพลทินัมที่อุณหภูมิ 60°C นาน 60 นาที โดยใช้สารละลายที่มีอัตราส่วนแพลทินัมต่อไฮดราซีน
 เป็น 2 : 1

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan	0.062 ± 0.049
Uncrosslinked chitosan-zeolite 10%	0.034 ± 0.011
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.072 ± 0.034
Uncrosslinked chitosan-zeolite 30%	0.018 ± 0.003
Crosslinked chitosan	0.078 ± 0.000
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0.051 ± 0.022
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.025 ± 0.003
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0.047 ± 0.005

ตารางที่ ก.5.11 ค่าการนำโปรตอน ณ อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบ
 แพลทินัมที่อุณหภูมิ 60°C นาน 90 นาที โดยใช้สารละลายที่มีอัตราส่วนแพลทินัมต่อไฮดราซีน
 เป็น 2 : 1

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan	0.025 ± 0.007
Uncrosslinked chitosan-zeolite 10%	0.040 ± 0.003
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.100 ± 0.029
Uncrosslinked chitosan-zeolite 30%	0.073 ± 0.062
Crosslinked chitosan	0.021 ± 0.007
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0.120 ± 0.016
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.178 ± 0.043
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0.036 ± 0.007

ตารางที่ ก.5.12 ค่าการนำโปรตอน ณ อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบ
 แพลทินัมที่อุณหภูมิ 60°C นาน 120 นาที โดยใช้สารละลายที่มีอัตราส่วนแพลทินัมต่อไฮดราซีน
 เป็น 2 : 1

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan	0.036 ± 0.004
Uncrosslinked chitosan-zeolite 10%	0.034 ± 0.028
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.028 ± 0.010
Uncrosslinked chitosan-zeolite 30%	0.052 ± 0.033
Crosslinked chitosan	0.029 ± 0.022
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	0.092 ± 0.079
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.017 ± 0.001
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	0.021 ± 0.003

ตารางที่ ก.5.13 ค่าการนำโปรตอน ณ อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบ
 แพลทินัมที่อุณหภูมิ 45 °C นาน 90 นาที โดยใช้สารละลายที่มีอัตราส่วนแพลทินัมต่อไฮดราซีน
 เป็น 2 : 0.5

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.037 ± 0.001
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.071 ± 0.013

ตารางที่ ก.5.14 ค่าการนำโปรตอน ณ อุณหภูมิห้องของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบ
 แพลทินัมที่อุณหภูมิ 60 °C นาน 90 นาที โดยใช้สารละลายที่มีอัตราส่วนแพลทินัมต่อไฮดราซีน
 เป็น 2 : 0.5

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.078 ± 0.033
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.086 ± 0.011

ตารางที่ ก.5.15 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิ 60 °C ของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบ
 แพลทินัมที่อุณหภูมิ 45 °C นาน 90 นาที

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.132 ± 0.009
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.162 ± 0.029

ตารางที่ ก.5.16 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิ 90 °C ของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบ
 แพลทินัมที่อุณหภูมิ 45 °C นาน 90 นาที

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.136 ± 0.001
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.293 ± 0.056

ตารางที่ ก.5.17 ค่าการนำโปรตอนที่ถูกอุณหภูมิ 60 °C ของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบ
แพลทินัมที่ถูกอุณหภูมิ 60°C นาน 90 นาที

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.136 ± 0.001
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.208 ± .0002

ตารางที่ ก.5.18 ค่าการนำโปรตอนที่ถูกอุณหภูมิ 90 °C ของเมมเบรนไคโตซานคอมโพสิตเคลือบ
แพลทินัมที่ถูกอุณหภูมิ 60°C นาน 90 นาที

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Uncrosslinked chitosan-zeolite 20%	0.162 ± 0.009
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	0.305 ± 0.022

ตารางที่ ก.5.19 ค่าการนำโปรตอนที่ถูกอุณหภูมิต่างๆ ของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน -
ซีโอไลต์ร้อยละ 20 เคลือบแพลทินัมที่ถูกอุณหภูมิ 45 °C นาน 90 นาที โดยด้วยสารละลายกรด
ซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
30	0.117 ± 0.003
60	0.178 ± 0.003
90	0.316 ± 0.012

ตารางที่ ก.5.20 ค่าการนำโปรตอนที่ถูกอุณหภูมิต่างๆ ของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน -
ซีโอไลต์ร้อยละ 20 เคลือบแพลทินัมที่ถูกอุณหภูมิ 60 °C นาน 90 นาที โดยด้วยสารละลายกรด
ซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
30	0.187 ± 0.014
60	0.255 ± 0.009
90	0.381 ± 0.056

6. ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานเคลือบแพลทินัม

ตารางที่ ก.6.1 ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิต่างๆของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน – ซีโอไลต์ เคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 60 °C นาน 90 นาที

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
30	667.6 ± 24.7
60	731.3 ± 22.5
90	836.9 ± 38.9

ตารางที่ ก.6.2 ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิต่างๆของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน – ซีโอไลต์ เคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 60 °C นาน 90 นาที และโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก เข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน(แบเรอร์)
30	914.7 ± 41.4
60	1024.0 ± 96.5
90	1163.9 ± 31.7

ตารางที่ ก.6.3 ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนในสภาวะเปียกของเมมเบรนคอมโพสิตไคโตซาน – ซีโอไลต์ เคลือบแพลทินัมที่อุณหภูมิ 60 °C นาน 90 นาที ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน(แบเรอร์)
30	1438.2 ± 161.5
60	1549.2 ± 35.0
90	1690.8 ± 31.5

7.ค่าการนำโปรตอนของ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว

ตารางที่ ก.7.1 ค่าการนำโปรตอนของ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ที่อุณหภูมิ 30°C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan-zeolite 20%_Plating @ 45°C	0.003 ± 0.000
Crosslinked chitosan-zeolite 20%_Plating @ 60°C	0.003 ± 0.001

ตารางที่ ก.7.2 ค่าการนำโปรตอนของ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ที่อุณหภูมิ 60°C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan-zeolite 20%_Plating @ 45°C	0.007 ± 0.001
Crosslinked chitosan-zeolite 20%_Plating @ 60°C	0.009 ± 0.000

ตารางที่ ก.7.3 ค่าการนำโปรตอนของ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ที่อุณหภูมิ 90°C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan-zeolite 20%_Plating @ 45°C	0.012 ± 0.000
Crosslinked chitosan-zeolite 20%_Plating @ 60°C	0.015 ± 0.000

ตารางที่ ก.7.4 ค่าการนำโปรตอนของ MEA และโพลีเมอร์กรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนักในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ที่อุณหภูมิ 30°C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan-zeolite 20%_Plating @ 45°C	0.007 ± 0.001
Crosslinked chitosan-zeolite 20%_Plating @ 60°C	0.009 ± 0.000

ตารางที่ ก.7.5 ค่าการนำโปรตอนของ MEA และโพลีเมอร์กรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนักในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ที่อุณหภูมิ 60°C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan-zeolite 20%_Plating @ 45°C	0.014 ± 0.001
Crosslinked chitosan-zeolite 20%_Plating @ 60°C	0.018 ± 0.001

ตารางที่ ก.7.6 ค่าการนำโปรตอนของ MEA และโพลีเมอร์กรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนักในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ที่อุณหภูมิ 90°C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan-zeolite 20%_Plating @ 45°C	0.061 ± 0.000
Crosslinked chitosan-zeolite 20%_Plating @ 60°C	0.034 ± 0.001

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข
ตัวอย่างการคำนวณ

1. ค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน

อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนผ่านของเมมเบรน	=	0.0156	Sccs
ความดันต่าง	=	77.0070	cmHg
เส้นผ่านศูนย์กลางของเมมเบรน	=	3.20	cm
ความหนาของเมมเบรน	=	0.019	cm
พื้นที่ของเมมเบรน	=	8.0457	cm ²

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

P	=	ค่าการซึมผ่านแก๊ส (cm ³ (STP)*cm)/(s*cm ² *cmHg)
Q	=	อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนผ่านเมมเบรน (Sccs)
L	=	ความหนาของเมมเบรน (cm)
ΔP	=	ความดันต่าง (cmHg)
A	=	พื้นที่ของเมมเบรน (cm ²)

$$P = \frac{0.0156 \times 0.019}{77.0070 \times 8.0457}$$
$$= 4.89 \times 10^{-7} (\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm}) / (\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg})$$
$$= 4899.5 \text{ barrer}$$

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

2. ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน

ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	=	0.005	นอร์แมล
ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก	=	0.005	นอร์แมล
ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	=	22	มิลลิลิตร
ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก	=	1.8	มิลลิลิตร
ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ดูต่อมาไทเทรตกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก	=	10	มิลลิลิตร
น้ำหนักของเมมเบรน	=	0.0202	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	=	ปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่นำมาไทเทรต (มิลลิลิตร)
m	=	น้ำหนักของเมมเบรน (กรัม)

$$\begin{aligned} \text{Ion exchange capacity} &= \frac{(0.005 \times 22) - \left(\frac{22}{10} \times 0.005 \times 1.8 \right)}{0.0202} \\ &= 4.46 \text{ meq/g} \end{aligned}$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3. ค่าการนำโปรตอนในแนวระนาบของเมมเบรน

ความหนาของเมมเบรน	=	0.0020	เซนติเมตร
ความกว้างของเมมเบรน	=	1	เซนติเมตร
ระยะห่างระหว่างลวดแพลทินัม	=	0.5	เซนติเมตร
ความต้านทาน	=	20,056	โอห์ม
พื้นที่หน้าตัดของเมมเบรน	=	ความกว้าง × ความหนา	
	=	1 × 0.0020	
	=	0.0020	ตารางเซนติเมตร

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

σ	=	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
R	=	ความต้านทาน (โอห์ม)
L	=	ระยะห่างระหว่างลวดแพลทินัม (เซนติเมตร)
A	=	พื้นที่หน้าตัดของเมมเบรน (ตารางเซนติเมตร)

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1 \times 0.5}{20,056 \times 0.0020} \\ &= 0.0124 \text{ ซีเมนส์ / เซนติเมตร} \end{aligned}$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4. ค่าการนำโปรตอนในแนวภาคตัดขวางของ MEA

ความหนาของ MEA	=	0.0520	เซนติเมตร
ความกว้างของ MEA	=	2.3	เซนติเมตร
ความต้านทาน	=	563	โอห์ม
พื้นที่ผิวของ MEA	=	2.3×2.3	
	=	5.29	ตารางเซนติเมตร

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

σ = ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)

R = ความต้านทาน (โอห์ม)

L = ความหนาของ MEA (เซนติเมตร)

A = พื้นที่ผิวของ MEA (ตารางเซนติเมตร)

$$\sigma = \frac{1 \times 0.052}{563 \times 5.29}$$

$$= 1.74 \times 10^{-5} \text{ ซีเมนส์ / เซนติเมตร}$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวจุฑารัตน์ ตริสุวรรณ เกิดเมื่อวันที่ 19 กุมภาพันธ์ พุทธศักราช 2528 จบการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีในปีการศึกษา 2549 มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิคในปี 2550 จนสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2551



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย