เมมเบรนไคโตซาน/ซีโอไลต์เคลือบแพลเลเดียมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม

นางสาวศิริรัตน์ เชยอุบล

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PALLADIUM-COATED CHITOSAN/ZEOLITE MEMBRANE

FOR PEM FUEL CELL

Miss Sirirat Cheryubon

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science Program in Fuel Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	เมมเบรนไคโตซาน/ซีโอไลต์เคลือบแพลเลเดียมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม
โดย	นางสาวศิริรัตน์ เชยอุบล
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเชื้อเพลิง
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร. ขันทอง สุนทราภา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

รองคณบดีฝ่ายบริหารรักษาการแทน

.... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร.วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.... ประธานกรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

.... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. ขันทอง สุนทราภา)

.... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(นายพิทยา ยังพิชิต)

.... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. เก็จวลี พฤกษาทร)

.... กรรมการ

(อาจารย์ ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศิริรัตน์ เชยอุบล : เมมเบรนไคโตซาน/ซีโอไลต์เคลือบแพลเลเดียมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม.
(PALLADIUM-COATED CHITOSAN/ZEOLITE MEMBRANE FOR PEM FUEL CELL).
อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ.ดร.ขันทอง สุนทราภา, 84 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้เตรียมเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์เพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ไคโตซานที่ใช้มีร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิลเท่ากับ ร้อยละ 91.25±1.11 ชนิดของเมมเบรนที่ศึกษาได้แก่ เมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ และเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์โดปด้วยกรดซัลฟิวริก การเชื่อมขวางเมมเบรนไคโตซานใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก การโดปเมมเบรนใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก และใช้ซีโอไลต์ชนิดเอ (Linde type A) ในอัตราส่วนร้อยละ 10 ถึง 40 โดยน้ำหนัก ทดสอบสมบัติต่างๆ ของเมมเบรน ได้แก่ ร้อยละการดูดซับน้ำ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน ค่าการนำโปรตอน ความสามารถในการทนต่อแรงดึง และค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน พบว่า เมื่อเติมซีโอไลต์เพิ่มขึ้นทำให้ค่าการดูดซับน้ำ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน และค่าการนำโปรตอนสูงขึ้น แต่ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา การแพร่ผ่านของแก๊สมีค่าน้อยลง และความสามารถในการทนต่อแรงดึงลดลง ที่อัตราส่วนของซีโอไลต์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก ให้ค่าการนำโปรตอน และค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เท่ากับ $3.0\times10^{-2} \pm 5.0\times10^{-4}$ ซีเมนส์/เซนติเมตร และ 1714 แบเรอร์ ตามลำดับ มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น $6.1\times10^{-2}\pm2.6\times10^{-3}$ ซีเมนส์/เซนติเมตร และ 2307 แบเรอร์ ตามลำดับ ในเมมเบรนที่โดปด้วยกรดซัลฟิวริก ในการเตรียมหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (Membrane Electrode Assembly; MEA) ได้เคลือบแพลเลเดียมด้วยกระบวนการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้าที่ผิวของเมมเบรน และทดสอบคุณสมบัติของเมมเบรนในเทอมของค่าการนำโปรตอน พบว่าภาวะการเคลือบที่เหมาะสมคืออุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที งานวิจัยนี้ยังได้ตรวจสอบสมรรถนะเบื้องต้นในเทอมของค่าการนำโปรตอนของหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.................เคมีเทคนิค.................................ลายมือชื่อนิสิต.......................................
สาขาวิชา.........เทคโนโลยีเชื้อเพลิง ....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา................................
ปีการศึกษา...............2551................................

4972506023 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEY WORD: PROTON EXCHANGE MEMBRANE/ CHITOSAN/ ZEOLITE A / PALLADIUM

SIRIRAT CHERYUBON : PALLADIUM-COATED CHITOSAN/ZEOLITE MEMBRANE FOR PEM FUEL CELL. THESIS PRINCIPAL ADVISOR: ASSOC. PROF. KHANTONG SOONTARAPA, 84 pp.

The chitosan-zeolite composite membranes for using in proton exchange membrane fuel cell were prepared in this study. The degree of deacetylation of chitosan was 91.25±1.1. The studied membranes were crosslinked chitosan, crosslinked chitosan-zeolite composites and doped crosslinked chitosan-zeolite composites. The membrane was crosslinked by 4% by weight and doped by 2% by weight of sulfuric acid. Zeolite Linde type A contents were varied in the range of 10-40% by weight. The membranes were characterized for water content, thickness change, ion exchange capacity, proton conductivity, tensile strength and H_2 gas permeability. The introduction of zeolite A increased water content, ion exchange capacity, and proton conductivity but decreased thickness change, tensile strength and H_2 gas permeability. The proton conductivity and H_2 gas permeability at 30 °C of 40% crosslinked chitosan-zeolite membrane were $3.0\times10^{-2} \pm 5.0\times10^{-4}$ S/cm and 1714 barrer, respectively. They were increased to $6.1\times10^{-2}\pm2.6\times10^{-3}$ S/cm and 2307 barrer, respectively, in doped membrane. In preparing MEA, Pd particles were coated onto the membrane by electroless plating technique. The plating at 30 °C for 120 min was found as the optimum condition. The preliminary cell performance in term of proton conductivity of MEA in single cell was also tested in this study.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department..........Chemical Technology...........Student's signature....Sirirat Cheryubon....

Field of study ....Fuel Technology.............Advisor's signature....Khantong Soontarapa....

Academic year ....2008......................

กิตติกรรมประกาศ

การจัดทำวิทยานิพนธ์นี้ จะสำเร็จลุล่วงมิได้ถ้าหากขาดความช่วยเหลือ ความร่วมมือ ตลอดจนคำแนะนำต่างๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งแก่ผู้จัดทำจากบุคคลและองค์กรต่างๆ

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ขันทอง สุนทราภา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา และความช่วยเหลือให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำการวิจัย

ขอขอบพระคุณ เพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจ ทำให้การทำงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ บิดา-มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจ ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนที่ดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

นอกจากนี้ยังมีบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลืออีกมากมาย ที่มิได้กล่าวถึง ณ ที่นี้ ทางผู้จัดทำขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ด้วย

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 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.. 1

 1.3 ขอบเขตของการวิจัย.. 2

 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.. 2

2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

 2.1 เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง.. 3

 2.2 การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.. 3

 2.3 เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน................ 7

 2.4 การพัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเชิงพาณิชย์......................... 11

 2.5 ไคตินและไคโตซาน.. 15

 2.6 ซีโอไลต์.. 19

 2.7 หน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด.. 21

 2.8 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับประกอบหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด 23

 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.. 30

3. วิธีดำเนินงานวิจัย

 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.. 32

 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย... 32

 3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์... 33

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4 วิธีดำเนินการวิจัย.. 33

4. ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

4.1 สมบัติของไคโตซานและซีโอไลต์... 44

4.2 ร้อยละการดูดซับน้ำ.. 45

4.3 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา.. 46

4.4 ความสามารถทนต่อแรงดึง... 46

4.5 ค่าการซึมผ่านของแก๊ส... 47

4.6 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน.. 50

4.7 ค่าการนำโปรตอน.. 51

4.8 สภาวะในการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา... 54

4.9 ผลของสารรีดิวซ์ต่อค่าการนำโปรตอน.. 57

4.10 ผลของอุณหภูมิและการโดปต่อค่าการนำโปรตอนของหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด.. 61

4.11 ค่าการนำโปรตอนของ MEA.. 62

5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย.. 64

5.2 ข้อเสนอแนะ... 66

รายการอ้างอิง... 67

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก ข้อมูลจากผลการทดลอง... 72

ภาคผนวก ขตัวอย่างการคำนวณ.. 82

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.. 85

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตาราง **หน้า**

ตารางที่ 2.1 ชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงและคุณสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิง………………… 6
ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบที่สำคัญในเปลือกกุ้ง-ปู …………………………………….. 15
ตารางที่ 2.3 สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมกับโลหะสำหรับกระบวนการเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า 28
ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบของสารละลายแพลเลเดียม (II)
เพื่อใช้ในการเคลือบเมมเบรน……………………………………….…..... 41
ตารางที่ 4.1 แสดงสมบัติของไคโตซานและซีโอไลต์เอ.. 44
ตารางที่ 4.2 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-ซีโอไลต์
ที่ถูกโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก………………….. 49
ตารางที่ 4.3 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน-ซีโอไลต์
ที่ถูกโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก………………….. 53
ตารางที่ 4.4 ผลของสารรีดิวซ์ต่อค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส......... 58
ตารางที่ 5.1 สมบัติของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน-ซีโอไลต์ โดยมีการเติมซีโอไลต์
ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก.. 65

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

ภาพ **หน้า**

รูปที่ 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง.. 4
รูปที่ 2.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน............ 8
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนและพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน.......................... 9
รูปที่ 2.4 โครงสร้างของพอลิซัลฟอเนตฟลูออโรเอทิลีน 10
รูปที่ 2.5 กลไกการส่งผ่านโปรตอนของแนฟิออนเมมเบรนด้วยโมเลกุลน้ำ.................. 10
รูปที่ 2.6 การเตรียม Nafion® หรือ Perfluorosulfonic acid polymer
ของบริษัท DuPont.. 13
รูปที่ 2.7 การเปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลของเมมเบรน Nafion® ที่ผลิตโดยบริษัท DuPont
กับเมมเบรนฟลูออโรซัลโฟเนตไอโอโนเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical... 14
รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของไคติน... 16
รูปที่ 2.9 โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน.. 16
รูปที่ 2.10 X-Ray Diffraction pattern ของซีโอไลต์เอ... 20
รูปที่ 2.11 โครงสร้างของซีโอไลต์เอ.. 20
รูปที่ 2.12 ลักษณะผลึกของซีโอไลต์เอ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด 21
รูปที่ 2.13 ส่วนประกอบของหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด... 21
รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงการเตรียมเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน............................ 37
รูปที่ 3.2 เครื่อง Universal Testing LLOYD Instruments LR 5K................................ 39
รูปที่ 3.3 ชุดทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊ส.. 40
รูปที่ 3.4 การวัดค่าการนำโปรตอนด้วยวิธี Four probe....................................... 41
รูปที่ 3.5 ชุดการทดลองสำหรับเคลือบแพลเลเดียม.. 42
รูปที่ 3.6 วิธีการเคลือบแพลเลเดียมที่ผิวของเมมเบรน... 42
รูปที่ 3.7 ชุดทดสอบค่าการนำโปรตอนของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว.................................... 43
รูปที่ 4.1 การดูดซับน้ำของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตพคโตซาน-ซีโอไลต์.................. 45
รูปที่ 4.2 การเปลี่ยนแปลงความหนาของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิต
ไคโตซาน-ซีโอไลต์.. 46
รูปที่ 4.3 ความสามารถทนต่อแรงดึงของ

เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์.. 47
รูปที่ 4.4 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์
ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน…………………………………………………………………… 48
รูปที่ 4.5 กราฟอาร์รีเนียสของค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนสูตรต่างๆ……… 50
รูปที่ 4.6 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของ
เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์.. 51
รูปที่ 4.7 การนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน ซีโอไลต์
ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน.. 52
รูปที่ 4.8 กราฟอาร์รีเนียสของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์
และเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion® 117…………………………………………… 54
รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิในการเคลือบแพลเลเดียมที่เวลา 30 นาที
ต่อค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน………………………..… 55
รูปที่ 4.10 ผลของเวลาในการเคลือบแพลเลเดียมที่อุณหภูมิ 30 และ 40 องศาเซลเซียส
ต่อค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน............………………... 56
รูปที่ 4.11 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์
เคลือบแพลเลเดียม…………………………………………………………………. 57
รูปที่ 4.12 สารประกอบเชิงซ้อนของไคโตซานกับโลหะแพลเลเดียม
เมื่อไม่มีการเติมไฮดราซีน ……………………………………………………... 58
รูปที่ 4.13 สารประกอบเชิงซ้อนของไคโตซานกับโลหะแพลเลเดียม
เมื่อมีการเติมไฮดราซีน 58
รูปที่ 4.14 ลักษณะการกระจายตัวของแพลเลเดียมบนผิวของ
เมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน 59
รูปที่ 4.15 ธาตุบนพื้นผิวของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน เคลือบแพลเลเดียม
ที่สภาวะ 30 องศาเซลเซียส 120 นาที 60
รูปที่ 4.16 การนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์
เคลือบแพลเลเดียมที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน 61
รูปที่ 4.17 ค่าการนำโปรตอนของ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว…………………………….. 62

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ความจำเป็นในการพัฒนาประเทศอย่างไม่หยุดยั้งส่งผลให้มีการใช้พลังงานในปริมาณมากขึ้น และจากความก้าวหน้าทางเทคโนโลยี ทำให้นักวิทยาศาสตร์ไทยในหลายๆ สถาบันมีความสนใจในการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อเป็นอุปกรณ์ผลิตกระแสไฟฟ้าแทนการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงให้กลายเป็นไฟฟ้ากระแสตรงได้โดยตรง ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงและสูญเสียพลังงานน้อยกว่า นอกจากนี้ยังเป็นอุปกรณ์ผลิตพลังงานที่สะอาดและไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม

งานวิจัยเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนในประเทศไทย โดยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ได้มีการพัฒนาเมมเบรนซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญหนึ่ง จนได้สูตรเมมเบรนที่มีสมบัติเบื้องต้นทัดเทียมเมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน คือเมมเบรนคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ แต่ยังขาดการทดสอบสมรรถนะในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว งานวิจัยนี้จึงต้องการต่อยอดโดยใช้เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ดังกล่าวข้างต้นเตรียมเป็นหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (Membrane Electrode Assembly; MEA) เพื่อทดสอบสมรรถนะในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว งานวิจัยนี้ยังเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมแทนแพลทินัม เนื่องมาจากแพลเลเดียมมีสมบัติทางเคมีคล้ายกับ แพลทินัม ที่มีราคาสูงกว่าและมีปริมาณจำกัด

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เตรียมเมมเบรนไคโตซาน-ซีโอไลต์เพื่อนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน
2. ศึกษาค่าการนำโปรตอนของหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. เตรียมเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก ตามวิธีการในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [1]
2. เตรียมเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์เอ 4 สูตร ด้วยการเปลี่ยนอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของปริมาณไคโตซานต่อซีโอไลต์เอ ในสารละลายกรดแอซีติกเท่ากับ 10:1, 10:2, 10:3 และ 10:4 ซึ่งเป็นเมมเบรนที่ดีจากผลงานวิจัยก่อนหน้านี้ [2]
3. เตรียมเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์เอ และโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก
4. วิเคราะห์สมบัติของเมมเบรน ดังนี้
    - 4.1 สมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ความสามารถทนต่อแรงดึง ค่าการดูดซับน้ำ ลักษณะสัณฐานวิทยาของเมมเบรน และร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา
    - 4.2 สมบัติการนำไอออน ได้แก่ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน และค่าการนำโปรตอน ที่อุณหภูมิ 30, 60 และ 90 องศาเซลเซียส
    - 4.3 สมบัติการแพร่ผ่านของแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 30, 60 และ 90 องศาเซลเซียส
5. หาภาวะที่เหมาะสมของการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แพลเลเดียม ด้วยวิธีการ electroless plating บนผิวของเมมเบรน
6. วิเคราะห์สมบัติของเมมเบรนที่ผ่านการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้
    - 6.1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวของเมมเบรน ด้วยเทคนิคจุลวิเคราะห์ (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)
    - 6.2 ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิ 30, 60 และ 90 องศาเซลเซียส
7. ทดสอบค่าการนำโปรตอนของหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวที่อุณหภูมิ 30, 60 และ 90 องศาเซลเซียส

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนชนิดใหม่เพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแทนเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion ที่มีราคาสูง
2. เทคโนโลยีการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง

บทที่ 2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในสภาวการณ์ปัจจุบันความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีในด้านต่างๆ มีการพัฒนาอย่างมาก โดยเฉพาะด้านโรงงานอุตสาหกรรม ทำให้มีการใช้พลังงานในปริมาณมากขึ้น การประหยัดพลังงานโดยการใช้พลังงานที่มีอยู่ให้เกิดประโยชน์สูงสุด หรือหาแหล่งพลังงานใหม่ทดแทนเป็นแนวทางหนึ่ง เซลล์เชื้อเพลิงเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงสามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงให้กลายเป็นไฟฟ้ากระแสตรงได้โดยตรงทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพสูงและสูญเสียพลังงานน้อยกว่า นอกจากนี้ยังเป็นอุปกรณ์ผลิตพลังงานที่สะอาดและไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม

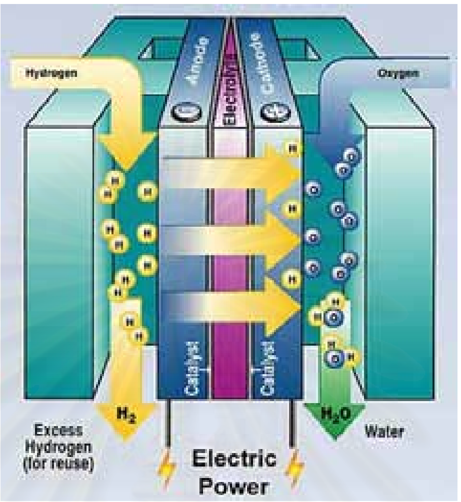
2.1 **เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง** [3]

เซลล์เชื้อเพลิง คือ เครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าโดยอาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Electrochemical reaction) ที่มีลักษณะการทำงานคล้ายคลึงกับแบตเตอรี่ (Battery) นั่นเอง กล่าวอีกนัยหนึ่งคือ เซลล์เชื้อเพลิงจะทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้ากระแสตรง (Direct current) เซลล์เชื้อเพลิงมีลักษณะการทำงานคล้ายแบตเตอรี่อีกอย่างหนึ่งคือ เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตเป็นหน่วยเล็กๆ แล้วสามารถนำมาต่อเข้าด้วยกัน ในกรณีที่ต้องการเพิ่มกำลังการผลิตกระแสไฟฟ้า แต่เซลล์เชื้อเพลิงมีลักษณะที่ต่างจากแบตเตอรี่ตรงที่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่อง ตราบเท่าที่มีการป้อนเชื้อเพลิงในรูปของเหลวหรือแก๊สเข้าไปอย่างสม่ำเสมอ ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงนับว่าเป็นเทคโนโลยีที่ล้ำหน้าทันสมัย ด้วยเหตุผลง่ายๆ คือ ประสิทธิภาพสูง สะอาด เงียบ

2.2 **การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง** [4]

ส่วนประกอบที่สำคัญของเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ ขั้วอิเล็กโทรดที่มีความพรุน 2 ขั้ว คือ แคโทด (Cathode) และแอโนด (Anode) สารอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) แก๊สออกซิเจนและไฮโดรเจน ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นประกอบด้วย ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนด จะเปลี่ยนแก๊สไฮโดรเจนเป็นโปรตอน (H^+) และอิเล็กตรอนอิสระจะถูกถ่าย เทไปยังขั้วแคโทด ในขณะที่ปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทดจะรวมแก๊สออกซิเจนและโปรตอนให้กลายเป็นน้ำ ซึ่งก่อให้เกิดการไหลของอิเล็กตรอนที่เป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้าดังรูปที่ 2.1 ดังนั้น เซลล์เชื้อเพลิงจึงสามารถให้กระแสไฟฟ้าโดยตรง และให้น้ำเป็นผลผลิตของระบบ จึงไม่มีการปลดปล่อยสารที่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม เซลล์เชื้อเพลิงจะมีส่วนคล้ายกับแบตเตอรี่ โดยที่ทั้งสองระบบนี้จะมีขั้วไฟฟ้าหรือ

อิเล็กโทรด 2 ขั้ว ซึ่งถูกกั้นแยกออกจากกันโดยสารอิเล็กโทรไลต์และเมื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้นภายในเซลล์ก็จะสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าขึ้นได้ แต่เซลล์เชื้อเพลิงจะแตกต่างจากแบตเตอรี่ในส่วนของเชื้อเพลิงซึ่งจะถูกป้อนเข้าภายในเซลล์จากแหล่งกำเนิดภายนอก



รูปที่ 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง [5]

เซลล์เชื้อเพลิงมีลักษณะเฉพาะตัวที่น่าสนใจหลายประการ ดังตัวอย่างเช่น กระบวนการทางไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงไม่เป็นไปตามกฎของคาร์โนต์ (Carnot) ทำให้ไม่มีความจำเป็นที่ต้องเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น เพื่อที่จะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง นอกจากนี้การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิต่ำก็ไม่ทำให้เกิด NO_x โดยทั่วไปแล้วถ้าใช้เชื้อเพลิงเป็นแก๊สไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ น้ำ แต่อาจจะมีคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นได้ ถ้าเชื้อเพลิงที่ใช้เป็นสารประเภทไฮโดรคาร์บอน นอกจากเรื่องของประสิทธิภาพและปราศจากมลพิษแล้ว เซลล์เชื้อเพลิงยังไม่ก่อให้เกิดมลพิษทางเสียง และสามารถออกแบบในลักษณะที่นำเซลล์แต่ละเซลล์มาต่อกันเป็นชุดๆ เพื่อให้เซลล์เชื้อเพลิงผลิตพลังงานไฟฟ้าตามที่ต้องการได้อย่างมีประสิทธิภาพ อีกประเด็นหนึ่งที่ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงได้รับความสนใจในการพัฒนามาใช้งานจริง คือเมื่อเปรียบเทียบเซลล์เชื้อเพลิงกับเครื่องยนต์ชนิดสันดาปภายในที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในรถยนต์ในปัจจุบัน เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแปลงวัตถุดิบให้เป็นพลังงานขับเคลื่อนเครื่องยนต์สูงถึงร้อยละ 60 ในขณะที่เครื่องยนต์ชนิดสันดาปภายในมีประสิทธิภาพเพียงร้อยละ 25 อย่างไรก็ตามการจะนำเซลล์เชื้อเพลิงมาเป็นแหล่งพลังงานในรถยนต์ได้นั้น ยังต้องมีการแก้ไขและพัฒนาอีกหลายจุด โดยเฉพาะความปลอดภัยของระบบการทำงานกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงและระบบการกักเก็บวัตถุดิบที่มีประสิทธิภาพ

เซลล์เชื้อเพลิงจัดแบ่งตามอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ คือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ (alkaline fuel cells, AFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (proton exchange membrane fuel cells, PEMFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid fuel cells, PAFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอเนตหลอมเหลว (molten carbonate fuel cells, MCFC) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (solid oxide fuel cells, SOFC) ซึ่งสามารถแสดงได้ดังตาราง 2.1

ในงานวิจัยนี้สนใจเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นพลังงานสูง (Energy density) เมื่อเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่ อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ไม่มีการกัดกร่อนและเซลล์เชื้อเพลิงนี้สามารถประกอบได้ง่าย เพราะมีโครงสร้างไม่ซับซ้อน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 แสดงชนิดของเซลล์เชื้อเพลิงและคุณสมบัติของเซลล์เชื้อเพลิง [6]

Fuel Cell Type	Electrolyte	Charge Carrier	Operating Temperature	Fuel	Electric Efficiency (System)	Power Range
Alkaline FC (AFC)	KOH	OH^-	60–120°C	Pure H_2	35–55%	<5 kW
Proton exchange membrane FC (PEMFC)	Solid polymer (such as Nafion)	H^+	50–100°C	Pure H_2	35–45%	5–250 kW
Phosphoric acid FC (PAFC)	Phosphoric acid	H^+	~220°C	Pure H_2	40%	200 kW
Molten carbonate FC (MCFC)	Lithium and potassium carbonate	CO_3^{2-}	~650°C	H_2, CO, CH_4,	>50%	200 kW
Solid oxide FC (SOFC)	Solid oxide electrolyte	O^{2-}	~1000°C	H_2, CO, CH_4,	>50%	2 kW

2.3 เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

ในเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดที่มีความพรุน 2 ขั้ว คือ แอโนด (anode) และแคโทด (cathode) จุ่มหรือสัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ซึ่งอาจจะเป็นของเหลวหรือของแข็ง เชื้อเพลิงได้แก่ แก๊สธรรมชาติหรือไฮโดรเจนถูกป้อนเข้าไปยังขั้วแอโนด ในขณะที่ตัวออกซิไดซ์ (Oxidant) ถูกป้อนไปยังขั้วแคโทด จากนั้นแก๊สไฮโดรเจนจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) โดยจะมีการให้หรือปล่อยอิเล็กตรอน (Electron) ที่ขั้วแอโนด ดังสมการที่ 2.1 ในขณะที่ปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ของแก๊สออกซิไดซ์ซึ่งเกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดจะเป็นตัวรับอิเล็กตรอนดังแสดงในสมการที่ 2.2

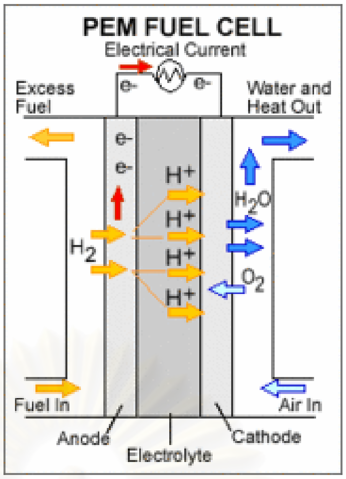
$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad (2.1)$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (2.2)$$

จากปฏิกิริยาทั้งสองข้างต้น จะก่อให้เกิดไฟฟ้ากระแสตรง (DC) โดยที่ขั้วอิเล็กโทรดทำหน้าที่เสมือนเป็นแหล่งปฏิกิริยา (Reaction sites) เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีไฟฟ้าของเชื้อเพลิงและตัวออกซิไดซ์ขึ้น จะเห็นว่าออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไอออนแล้วจะเกิดเป็นน้ำ และทุกๆ หนึ่งโมลน้ำที่เกิดขึ้นจะเกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนจำนวน 2 ตัว

ขั้วแอโนดและแคโทดที่ใช้ในระบบเซลล์เชื้อเพลิงต้องมีสมบัติยอมให้แก๊สซึมผ่าน (permeable) และจะต้องนำกระแสไฟฟ้าได้ดี ในทางตรงกันข้ามอิเล็กโทรไลต์จะต้องไม่ยอมให้แก๊สซึมผ่านและสามารถถ่ายเทโปรตอนได้ดี ในกรณีที่ต้องการให้ความต่างศักย์มีค่าสูงขึ้นสามารถทำได้โดยการต่อเซลล์เชื้อเพลิงหลาย ๆ เซลล์เข้าด้วยกันในลักษณะอนุกรม [7]

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนประกอบด้วย แผ่นพอลิเมอร์ของแข็งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ คือ เป็นตัวกลางแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยจะถูกประกบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วที่มีความพรุนและมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแพลทินัมเกาะอยู่ น้ำที่เกิดจากกระบวนการไฟฟ้าเคมีจะถูกกำจัดออกจากเซลล์ทางด้านแคโทด ส่วนความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกดึงออกโดยระบบหล่อเย็น ประสิทธิภาพของเมมเบรนจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการส่งถ่ายไอออนของไฮโดรเจน ดังนั้นแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ใช้ต้องทำให้มีความชื้น เพราะกลไกการนำไอออนของเมมเบรนแนฟิออน (Nafion) ซึ่งเป็นเมมเบรนเชิงพาณิชย์ชนิดเดียวในขณะนี้จะเกิดขึ้นไม่ได้ หากเมมเบรนไม่มีน้ำ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนไม่สามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้เพราะจะมีความเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แพลทินัม หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนแสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน [7]

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์เป็นองค์ประกอบที่สำคัญและมีลักษณะพิเศษเฉพาะ ดังนั้นจึงขอกล่าวถึงในรายละเอียดที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

2.3.1 ขั้วไฟฟ้าชนิดที่ยอมให้แก๊สซึมผ่าน (Gas diffusion electrodes)

ในเซลล์เชื้อเพลิงรุ่นแรก ๆ เป็นการเคลือบสารแขวนลอยของแพลทินัมแบบที่ไม่มีตัวรองรับบนกระดาษคาร์บอน (Carbon paper) ซึ่งมีการเคลือบด้วยสารละลายอิมัลชันของเทฟลอน (Teflon emulsion) เพื่อทำให้กระดาษคาร์บอนไม่ดูดซับน้ำ ต่อมาภายหลังได้ทำการผลิตขั้วไฟฟ้า โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยามายึดติดบนเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนโดยตรงซึ่งทำได้ 2 แบบคือ

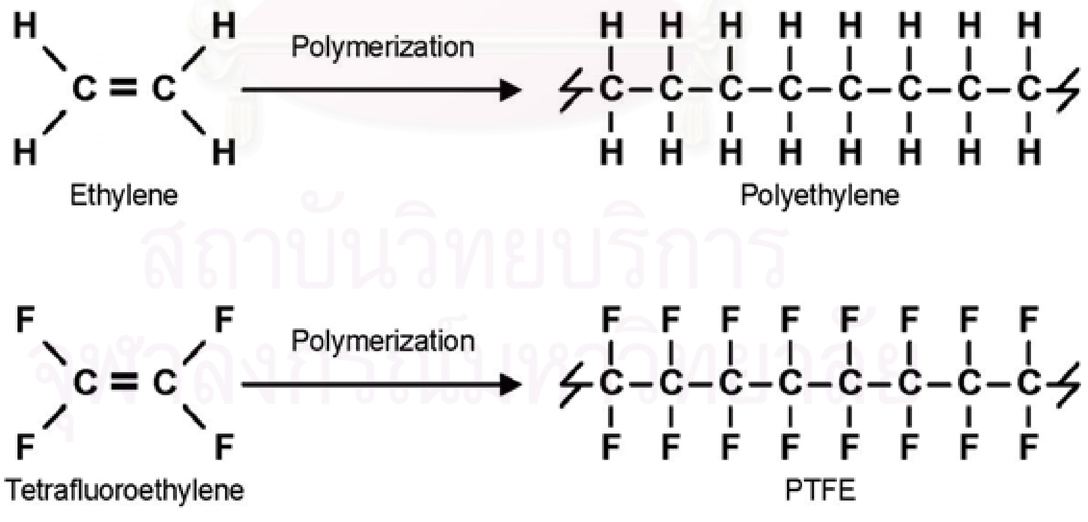
1. การอัดแพลทินัมดำ (Black platinum) ด้วยความร้อน (Hot processing) ให้ติดโดยตรงบนแผ่นเมมเบรน โดยค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการอัดมีค่าอยู่ระหว่างอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature) และอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัว (Degradation temperature) ของแผ่นเมมเบรน

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

2.3.2 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

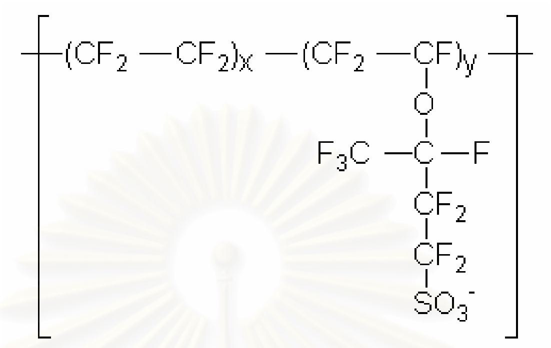
อิเล็กโทรไลต์ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนจะไม่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของเหลว แต่เป็นเมมเบรนพอลิเมอร์ที่เหมือนแผ่นพลาสติกที่มีสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งมีความหนาอยู่ในช่วง 50-175 ไมครอน [8] เมมเบรนพอลิเมอร์มักประกอบด้วยกรดเพอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก (Perfluorosulfonic acid) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์แบบฟลูออโรคาร์บอน (Fluorocarbon) ที่เหมือนเทฟลอน โดยมีด้านปลายของสายโซ่ (Chain) โมเลกุลเป็นหมู่ซัลฟอนิก (Sulfonic acid) เมมเบรนดังกล่าวนี้มักถูกเรียกว่าเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane, PEM) หรือเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange membrane, IEM) โดยมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า แต่สามารถนำไอออนไฮโดรเจนได้ดี

เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้อยู่ในปัจจุบันทั้งด้านงานวิจัยและอุตสาหกรรม คือ เมมเบรนเชิงพาณิชย์แนฟิออน (Nafion) มีโครงสร้างหลักเป็นสารพอลิเมอร์จำพวกซัลฟอเนตฟลูออโรพอลิเมอร์ (Sulfonated fluoropolymers) หรือฟลูออโรเอทิลีน (Fluoroethylene) การเตรียมพอลิเมอร์ทำได้โดยการให้ฟลูออรีนแทนที่ตำแหน่งของไฮโดรเจนในโมเลกุลของเอทิลีน เรียกกระบวนการนี้ว่า เพอร์ฟลูออริเนชัน (Perfluorination) ได้โครงสร้างที่เรียกว่าเททระฟลูออโรเอทิลีน (Tetrafluoroethylene) เมื่อโมเลกุลเรียงต่อกันจะได้พอลิเมอร์ที่เรียกว่า พอลิเททระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene) หรือ PTFE ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ความแข็งแรงของพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอนทำให้พอลิเมอร์มีความทนทาน



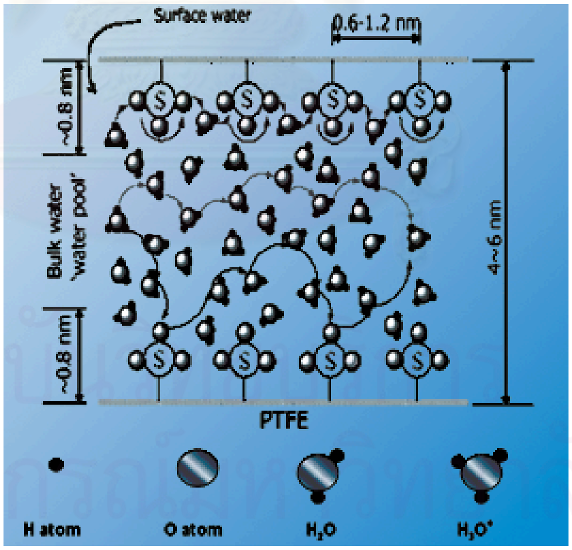
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนและพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน [9]

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



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของพอลิซัลฟอเนตฟลูออโรเอทิลีน [10]

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



รูปที่ 2.5 กลไกการส่งผ่านของโปรตอนในแนฟีออนเมมเบรนด้วยโมเลกุลน้ำ [4]

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์จะต้องมีสมบัติดังต่อไปนี้ [11]

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

แต่เนื่องจากไม่มีเมมเบรนใดที่จะมีสมบัติเบื้องต้นครบทั้งหมด ดังนั้นจึงต้องพยายามเลือกให้มีความเหมาะสมมากที่สุด

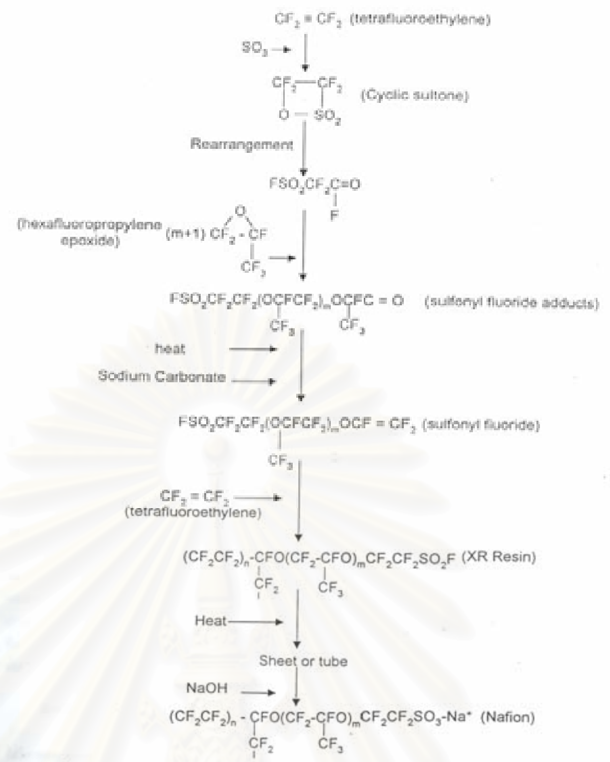
2.4 **การพัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเชิงพาณิชย์** [3]

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

เมมเบรนชุดถัดมา คือ เมมเบรนซึ่งผลิตได้จากโฮโมพอลิเมอร์ (Homopolymer) ของกรด alpha-□,□-trifluorostyrene sulfonic acid เมมเบรนชนิดนี้มีความเสถียรทางเคมีและทางความร้อน แต่ยังมีจุดอ่อนในด้านสมบัติทางกายภาพ ต่อมาเมมเบรนชนิดนี้ได้ถูกปรับปรุงโดยการผสมพอลิเมอร์ที่ผลิตจากกรดเพอร์ฟลูออโรซัลฟอนิกเข้ากับพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride) โดยการใช้ตัวพลาสติไซเซอร์ (Plasticizer) ที่เป็นไทรเอทิลฟอสเฟต (Triethylphosphate) เมมเบรนนี้สามารถใช้งานได้นาน 2000 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

ประมาณปี ค.ศ. 1968 บริษัท DuPont ได้พัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนแนฟิออน (Nafion®) [12] ซึ่งประกอบด้วยพอลิเมอร์ของกรดเพอร์ฟลูออโรซัลฟอนิก ซึ่งบางครั้งมีการเติมตัวเสริมแรง (Reinforce) เทฟลอนลงไป พอลิเมอร์ที่เตรียมขึ้นจากการทำปฏิกิริยาของเททระฟลูออโรเอทิลีน (Tetrafluoroethylene) กับ SO_3 เพื่อให้ได้ไซคลิกซัลโทน (Cyclic sultone) จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับเฮกซะฟลูออโรโพรพิลีน อีพ็อกไซด์ (Hexafluoropropylene epoxide) จำนวน m+1 โมเลกุล โดยที่ m>1 ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างต้นถูกนำไปให้ความร้อนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนตเกิดเป็นซัลฟอนิลฟลูออไรด์ไวนิลอีเทอร์ (Sulfonyl fluoride vinyl ether) จากนั้นนำไปทำโคพอลิเมอร์กับเททระฟลูออโรเอทิลีน เพื่อให้ได้เรซินซึ่งสามารถขึ้นรูปให้เป็นแผ่นหรือท่อ ขั้นตอนสุดท้าย คือ การนำแผ่นพอลิเมอร์นี้ไปทำไฮโดรไลซีสด้วยด่าง (Base hydrolysis) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น Nafion® รูปที่ 2.6 แสดงขั้นตอนการผลิต Nafion® ตามกรรมวิธีข้างต้น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

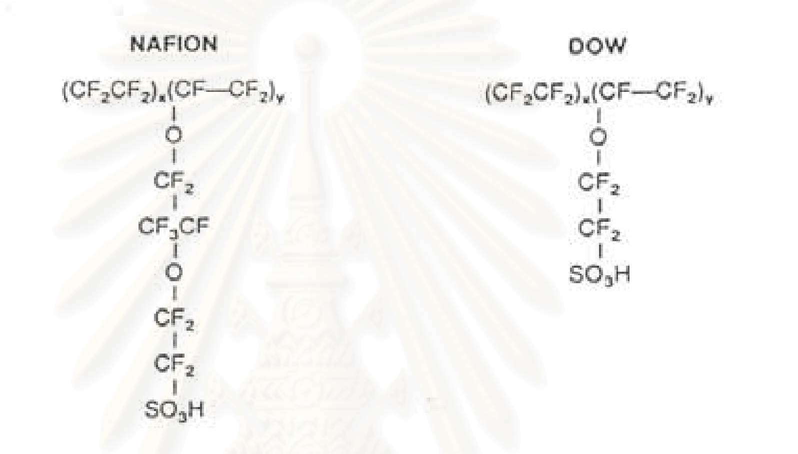


รูปที่ 2.6 การเตรียม Nafion® หรือ Perfluorosulfonic acid polymer ของบริษัท DuPont [3]

โดยทั่วไปเมมเบรน Nafion สามารถทนกรดเข้มข้นและตัวออกซิไดซ์ได้ และเมมเบรนนี้จะสามารถนำไฮโดรเนียมไอออน (Hydronium ions) ได้ เมื่อมีน้ำอยู่ในเมมเบรนประมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก เมมเบรนดังกล่าวสามารถสร้างเป็นแผ่นที่มีความกว้าง 120 เซนติเมตร โดยไม่จำกัดความยาว และมีความหนาเท่ากับ 7 มิล (หรือ 175 ไมครอน) ผลิตภัณฑ์ที่ขายในท้องตลาดจะมีชื่อเรียกตามหมายเลข เช่น Nafion® 1170 เมื่อเลขสองหลักแรก คือ ค่าน้ำหนักเทียบเท่า (Equivalent weight) หารด้วย 100 และตัวเลขสองตัวหลัง คือ ความหนาเป็นมิลที่คูณด้วย 10 (หมายเหตุ : น้ำหนักเทียบเท่า คือ อัตราส่วนของน้ำหนักของพอลิเมอร์ต่อจำนวนโมลของกลุ่มซัลฟอนิก) [13]

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

บริษัท Dow Chemical ได้พัฒนาเมมเบรนชนิดใหม่แต่ยังคงจัดอยู่ในกลุ่มพอลิเมอร์ของเพอร์ฟลูออริเนตไอโอโนเมอร์ (Perfluorinated ionomers) วัตถุประสงค์หลักของการพัฒนาเมมเบรนแบบใหม่ คือการผลิตเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออนสำหรับอุตสาหกรรมคลอร์-แอลคาไล (Chlor-alkali industry) ผลการทดสอบพบว่า เมมเบรนชนิดใหม่นี้มีสมรรถนะสูงและทำให้ประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตดังกล่าวสูงขึ้นกว่าเมมเบรน Nafion® พอลิเมอร์ชนิดใหม่มีโครงสร้างโมเลกุลหลักเหมือนพอลิเททระฟลูออโรเอทิลีนซึ่งคล้ายกับเมมเบรน Nafion® แต่สายโซ่โมเลกุลด้านข้าง (Side chain) ซึ่งมีกลุ่มกรดซัลโฟนิกอยู่จะสั้นกว่า ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 การเปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลของเมมเบรน Nafion® ที่ผลิตโดยบริษัท DuPont กับเมมเบรนฟลูออโรซัลโฟเนตไอโอโนเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical [3]

พอลิเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical จะมีสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนที่คล้ายคลึงกับ Nafion® แต่เมมเบรนชนิดนี้ [14] จะมีค่าความรุนแรงของกรด (Acid strength) ที่สูงกว่าและมีค่าน้ำหนักเทียบเท่าต่ำกว่า (600-950) แม้ว่าเมมเบรนของ Dow Chemical จะมีค่าน้ำหนักเทียบเท่าที่ต่ำกว่า แต่ค่าความแข็งแรงเชิงกลของเมมเบรนกลับมีค่าสูง และไม่เกิดการแห้งอย่างรุนแรง ในขณะที่ถ้าเป็น Nafion® ที่มีค่าน้ำหนักเทียบเท่าที่เท่ากันแล้ว Nafion® จะเกิดเป็นพอลิเมอร์เจล (Gelled polymer) ซึ่งมีค่าความแข็งแรงเชิงกลต่ำ พอลิเมอร์ของ Dow Chemical จะดูดน้ำน้อยกว่า Nafion® ถึง 50 เท่า แต่จะสามารถนำไอออนได้ดีเท่ากับ Nafion® โดยมีค่าการซึมผ่านของแก๊สต่ำ พอลิเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical จะมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่สูงกว่า 165 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับที่ 110 องศาเซลเซียส ของเมมเบรน Nafion® ดังนั้นเมมเบรนที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical จะสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า (> 100 องศาเซลเซียส) [15]

การเตรียมพอลิเมอร์ของ Dow Chemical ทำได้โดยใช้กระบวนการโคพอลิเมอร์ไรเซชัน (Copolymerization) ของเททระฟลูออโรเอทิลีนกับไวนิลอีเทอร์มอนอเมอร์ (Vinyl ether monomer) การทดสอบเมมเบรนของ Dow Chemical โดยบริษัท Ballard ในปี ค.ศ. 1987 และ 1988 พบว่า ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนมีค่าสูงขึ้นมาก ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้ามีค่าสูงถึง 2.5 กิโลวัตต์ต่อตารางฟุต เมื่อใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนเป็นสารตั้งต้น และมีค่า 1.4 กิโลวัตต์ต่อตารางฟุต โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนและอากาศเป็นสารตั้งต้น [16]

2.5 **ไคตินและไคโตซาน** [17]

ไคตินเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่มีมากเป็นอันดับสองในโลกรองจากเซลลูโลส โดยถูกพบในโครงสร้างเปลือกนอกของสัตว์จำพวกปู กุ้ง และแกนหมึก นอกจากนี้ยังถูกพบในผนังเซลล์ของเห็ดรา และสาหร่ายบางชนิด เนื่องจากไคตินเป็นสารธรรมชาติจึงพบอยู่ในรูปของสารประกอบ (Composite material) กับสารอินทรีย์จำพวกโปรตีนและสารอนินทรีย์จำพวกแคลเซียม แมกนีเซียม และฟอสฟอรัส ดังแสดงในตารางที่ 2.2

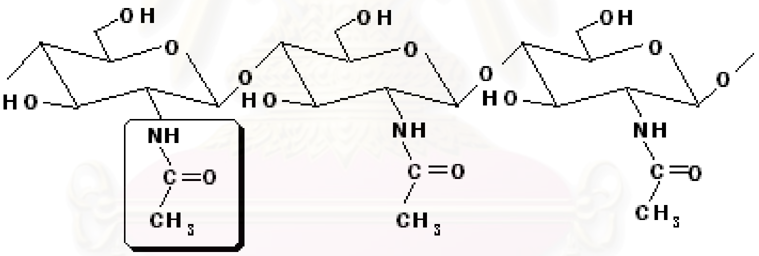
ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบที่สำคัญในเปลือกกุ้ง-ปู (แสดงเป็นร้อยละของน้ำหนักจากการอบแห้ง) [18]

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

2.5.1 สมบัติทางเคมี

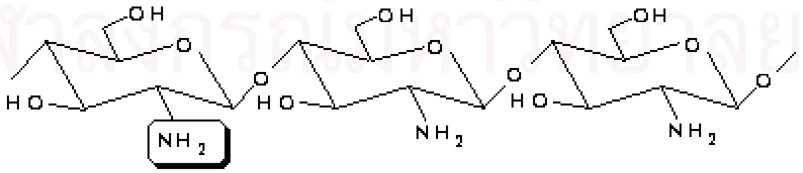
ไคติน (Chitin) เป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติ (Natural polymer) ที่ประกอบด้วยโครงสร้างทางเคมี คือ poly-(-(1-4)-2-acetamido-D-glucose) เป็นส่วนใหญ่ ไคโตซาน (Chitosan) เป็นอนุพันธ์ (Derivative) ชนิดหนึ่งของไคตินที่ได้จากการทำปฏิกิริยาดีแอซีทิเลชัน (Deacetylation) ของไคตินในสารละลายด่างเข้มข้น โครงสร้างทางเคมีส่วนใหญ่ของไคโตซาน คือ poly-(-(1-4)-2-amino-D-glucose) ไคตินและไคโตซานมีโครงสร้างทางเคมีคล้ายคลึงกับเซลลูโลส โดยแตกต่างกันที่หมู่แทนที่ที่คาร์บอนอะตอมตำแหน่งที่สองในวงแหวนไพราโนส (Pyranose ring) ซึ่งเป็นหน่วยย่อยของเซลลูโลส ไคติน และไคโตซาน โดยหมู่แทนที่ที่ตำแหน่งนี้ของเซลลูโลสจะเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) แต่ของไคตินเป็นหมู่แอซีทาไมด์ (Acetamide group) ส่วนของไคโตซานเป็นหมู่อะมิโน (Amino group)

ไคตินและไคโตซานเป็นโคพอลิเมอร์ (Copolymer) ที่ประกอบด้วยโมโนเมอร์ (Monomer) 2 ชนิด คือ N-acetyl-D-glucosamine และ D-glucosamine มีโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 2.8 และ 2.9 ตามลำดับ



รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของไคติน [19]

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.9 โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน [19]

N-acetyl-D-glucosamine มีหมู่แอซีทาไมด์เป็นหมู่แทนที่ที่คาร์บอนตำแหน่งที่สองในวงแหวนไพราโนส ส่วน Glucosamine มีหมู่อะมิโนเป็นหมู่แทนที่ที่คาร์บอนตำแหน่งที่สองในวงแหวนไพราโนส ในกรณีที่พอลิเมอร์ประกอบด้วย N-acetyl-D-glucosamine มากกว่า Glucosamine (m>n) จะเรียกพอลิเมอร์นั้นว่าไคติน แต่ถ้าในกรณีที่พอลิเมอร์ประกอบด้วย N-acetyl-D-glucosamine น้อยกว่า Glucosamine (m<n) จะเรียกพอลิเมอร์นั้นว่า ไคโตซาน การเตรียมไคโตซานจากไคตินจะทำได้โดยการทำปฏิกิริยาดีแอซีทิเลชันซึ่งจะเปลี่ยนหมู่แทนที่ ที่คาร์บอนตำแหน่งที่สองในวงแหวนไพราโนสจากหมู่แอซีทาไมด์เป็นหมู่อะมิโน

จากลักษณะโครงสร้างที่เป็นโคพอลิเมอร์ของไคตินและไคโตซาน จึงทำให้มีการกำหนดค่าดัชนีที่จะใช้บอกระดับของการเกิดดีแอซีทิเลชัโดยเรียกค่าดัชนีนี้ว่า การกำจัดหมู่แอซีทิล (Degree of deacetylation) ซึ่งค่านี้จะบอกถึงสัดส่วนของจำนวน D-glucosamine ที่มีอยู่ในสายพอลิเมอร์ของไคตินและไคโตซาน

2.5.2 สมบัติทางกายภาพ

1. การละลาย

การละลายเป็นกระบวนการหนึ่งที่จะทำให้เกิดพันธะระหว่างโมเลกุลของสารกับตัวทำละลาย ดังนั้นประเด็นที่สำคัญที่จะทำให้พอลิเมอร์หนึ่งๆ ละลายได้ดี จึงขึ้นอยู่กับการยอมให้โมเลกุลของตัวทำละลายแทรกผ่านเข้าไปในระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์นั่นเอง

ไคติน-ไคโตซานมีโครงสร้างที่แข็งแรงด้วยพันธะไฮโดรเจนอย่างหนาแน่นและเป็นระเบียบ ดังนั้น โมเลกุลของตัวทำละลายจึงไม่สามารถแทรกผ่านและทำพันธะกับสายโซ่ของไคติน-ไคโตซานได้ จึงพบว่าไคติน-ไคโตซานจะไม่ละลายในตัวทำละลายทั่วไปและบ่อยครั้งที่สารจะบวมหรือพองตัวในตัวทำละลายเท่านั้นแต่ไม่ละลายอย่างสมบูรณ์

ตัวทำละลายที่ดีสำหรับไคติน-ไคโตซาน จึงอาศัยหลักการที่จะทำให้เกิดพันธะไอออนไปทดแทนที่ตำแหน่งไฮโดรเจน เช่น ที่ตำแหน่งอะมิโนหรือตำแหน่งแอซีทาไมด์ เมื่อตำแหน่งดังกล่าวกลายเป็นไอออนบวก (Protonation) แล้วพันธะไฮโดรเจนจะถูกทำลายและไอออนบวกจะสร้างพันธะไอออนกับไอออนลบในระบบตัวทำละลายการละลายจึงเกิดขึ้น

ด้วยหลักการดังกล่าว ในกรณีของไคติน เราพบว่าในตัวทำละลายทั่วไป เช่น น้ำ กรดเจือจาง ด่างทั้งเจือจางและเข้มข้น แอลกอฮอล์ และตัวทำละลายอินทรีย์อื่นๆ ไม่สามารถที่จะทำให้ไคตินละลายได้ แต่ในขณะเดียวกันกรดเข้มข้นจำพวกกรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟิวริก กรดฟอสฟอริก และกรดฟอร์มิกจะทำให้เกิดการละลายได้ดี ทั้งนี้เนื่องจากกรดเข้มข้นดังกล่าวมีปริมาณโปรตอนมากเพียงพอที่จะเกิดไอออนบวกที่ตำแหน่งแอซีทาไมด์และทำให้

ตำแหน่ง C-2 ของไคติน กลายเป็นไอออนบวก พันธะไฮโดรเจนจึงสลายลงในขณะเดียวกันพันธะไอออนถูกสร้างขึ้นระหว่างไอออนลบของกรดประเภทนั้นๆ ทำให้การละลายเกิดขึ้น

ตัวทำละลายอีกประเภทหนึ่งที่น่าสนใจสำหรับไคตินคือ ประเภทเกลือในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น สารละลายลิเทียมคลอไรด์อิ่มตัวใน N,N'-Dimethylformamide หรือ สารละลายแคลเซียมคลอไรด์อิ่มตัวในเมทานอล การที่ไคตินละลายได้ เนื่องจากเกลือในตัวทำละลายนี้สร้างพันธะไอออนแทนที่พันธะไฮโดรเจนได้ และได้เป็นสารละลายไคติน

กรณีของไคโตซานก็เช่นกัน ตัวทำละลายที่รู้จักกันดีคือ กรดมด และกรดแอซีติก ทั้งนี้เนื่องจากกรดดังกล่าวสามารถแตกตัวทำให้หมู่อะมิโนเป็นไอออนบวกและสามารถสร้างพันธะไอออนกับไอออนลบที่แตกตัวอยู่ในกรด นอกจากนี้กรดทั้งสองประเภทยังไม่ทำลายโครงสร้างของไคโตซาน หาง่าย และราคาถูก จึงเป็นตัวทำละลายที่ใช้อย่างแพร่หลาย และเหมาะสำหรับการเตรียมไคโตซานเป็นชิ้นงานอื่น ๆ โดยกระบวนการปรับโครงสร้างทางกายภาพ เช่น จากสารละลายไคโตซาน เราสามารถขึ้นรูปเป็นเจล บีดส์ หรือเมมเบรนได้ กรดอนินทรีย์บางชนิด เช่น กรดไนทริก กรดไฮโดรคลอริก กรดเพอร์คลอริก และกรดฟอสมิก สามารถละลายไคโตซานได้เช่นกันแต่ภายใต้อุณหภูมิสูงปานกลาง อย่างไรก็ตามในบางครั้งอาจตกตะกอนขาวคล้ายเจลเกิดขึ้น เนื่องจากการละลายที่ไม่สมบูรณ์

2. ความหนืด

การไหลของพอลิเมอร์เป็นตัวชี้วัดขนาดของสายโซ่พอลิเมอร์ได้เป็นอย่างดี กล่าวคือ หากสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีความยาว (ซึ่งนั่นก็คือ Degree of polymerization) มากจะแสดงสมบัติการไหลที่ช้า ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อเตรียมสารละลายของพอลิเมอร์ประเภทนั้นๆ สารละลายจะมีความหนืดสูงผันแปรไปตามมวลโมเลกุล (Molecular weight)

สำหรับความหนืดของสารละลายไคโตซานขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิล มวลโมเลกุล ความเข้มข้น ความเป็นกรด-ด่าง และอุณหภูมิ โดยทั่วไปแล้วความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่ชนิดของกรดที่ใช้และการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายพอลิเมอร์จะให้ผลความหนืดที่แตกต่างกัน เช่น ความหนืดของไคโตซานในกรดแอซีติกจะเพิ่มขึ้นเมื่อสารละลายมีค่าความเป็นกรด-ด่างลดลง ในขณะที่ความหนืดของไคโตซานในกรดไฮโดรคลอริกจะเพิ่มขึ้นเมื่อค่าความเป็นกรด-ด่างเพิ่มขึ้น

3. สมบัติทางความร้อน

สมบัติทางความร้อนเป็นสมบัติที่บ่งชี้ถึงความเสถียรของไคติน-ไคโตซาน เมื่อพิจารณาไคติน-ไคโตซานเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ประเภทหนึ่งแล้ว ไคติน-ไคโตซานจะเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรง จึงควรแสดงสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastics) ซึ่งจะให้

อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) เมื่อให้ความร้อนแก่ไคติน-ไคโตซานจนถึงระดับหนึ่ง แต่ในความเป็นจริง เมื่อให้ความร้อนแก่ไคติน-ไคโตซาน จะพบว่า ไคติน-ไคโตซานจะไม่แปรสภาพเป็นสารหนืด แต่จะไหม้และสลายไปในที่สุด

2.6 ซีโอไลต์ (Zeolite)

ซีโอไลต์ นั้น 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 ซึ่งโครงสร้างสามเหลี่ยมสี่หน้านี้จะเชื่อมต่อกันที่มุมโดยใช้ออกซิเจนร่วมกัน ก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นและเกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุล ทำให้ซีโอไลต์เป็นผลึกแข็ง มีรูพรุนและช่องว่างหรือโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบแบบสามมิติ ขนาดตั้งแต่ 2-10 อังสตรอม นอกจากซิลิคอน (หรืออะลูมิเนียม) และออกซิเจนแล้ว ในโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ยังมีประจุบวกของโลหะ เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แคลเซียม เกาะอยู่อย่างหลวม ๆ และมีโมเลกุลของน้ำเป็นองค์ประกอบอยู่ในช่องว่างในโครงผลึก สามารถต้มให้เดือดระเหยออกไปได้ ทำให้เป็นที่มาของชื่อซีโอไลต์นั่นเอง สูตรอย่างง่ายของซีโอไลต์ แสดงดังสมการที่ (2.3)

$$M_{2/n}O\ AlO_4\ xSiO_4yH_2O \qquad (2.3)$$

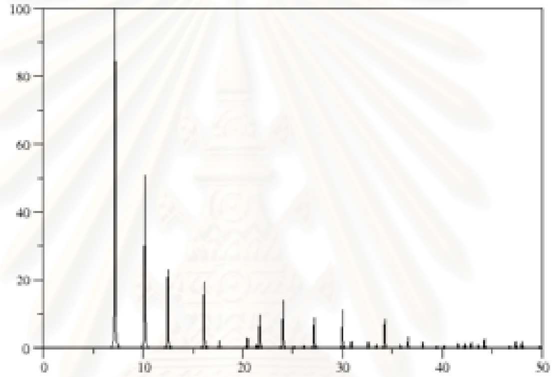
เมื่อ n คือ เวเลนซ์ของแคตไอออน (M) ส่วนมากมีค่าเท่ากับ 1 หรือ 2 ของโลหะแอลคาไลน์หรือแอลคาไลน์เอิร์ท

x คือ จำนวนโมลของ SiO_4 โดยมากจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 2

y คือ จำนวนโมลของน้ำที่อยู่ในช่องว่างของผลึกซีโอไลต์

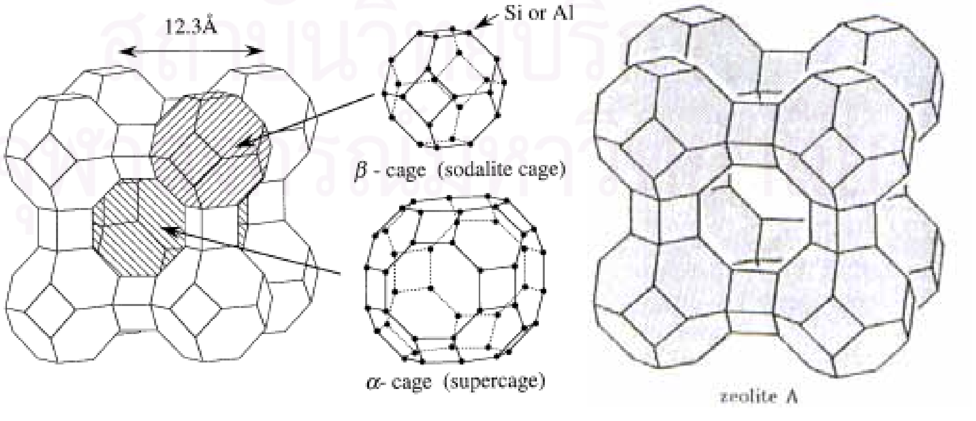
ซิลิคอน – ออกซิเจนเททระฮีดรอล (SiO_4) จะมีประจุลบสี่ และอะลูมิเนียม – ออกซิเจนเททระฮีดรอล (AlO_4^-) มีประจุเป็นลบห้า การเชื่อมต่อกันของซิลิคอน – ออกซิเจนเททระฮีดรอลกับอะลูมิเนียม – ออกซิเจนเททระฮีดรอลเป็นโครงสร้างตาข่ายนั้นทำให้เกิดประจุลบขึ้น

ซีโอไลต์เอ (Zeolite A) มีสูตรทางเคมี คือ M_x $[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\cdot 27H_2O$ โดยมี X-Ray Diffraction pattern ดังแสดงในรูปที่ 2.10 มีโครงสร้างเป็นกรงแบบแอลฟา (α-cage) ลักษณะเป็นแบบลูกบาศก์ (cubic) ประกอบไปด้วยช่องว่างสองช่องเชื่อมต่อกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.11 ลักษณะผลึกของซีโอไลต์เอ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงในรูปที่ 2 . 12 ซีโอไลต์เอมีสัดส่วนช่องว่างต่อปริมาตรเท่ากับ 0.47 มีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนกว้างที่สุดเท่ากับ 4.2 อังสตรอม และสลายตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 700 °ซ

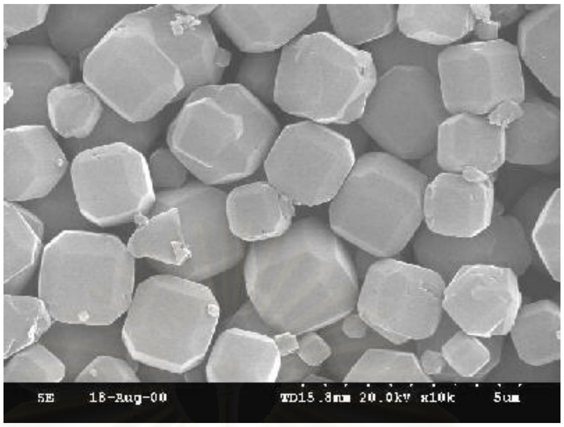


รูปที่ 2.10 X-Ray Diffraction pattern ของซีโอไลต์เอ [20]

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



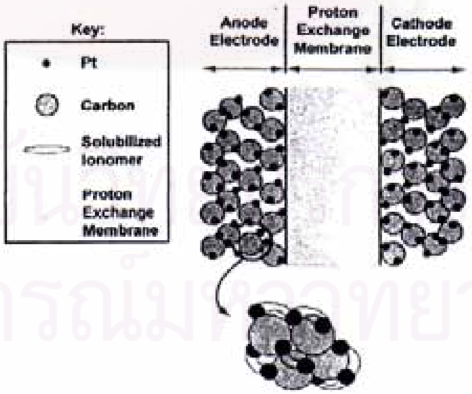
รูปที่ 2.11 โครงสร้างของซีโอไลต์เอ [21]



รูปที่ 2.12 ลักษณะผลึกของซีโอไลต์เอ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) [22]

2.7 หน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (Membrane Electrode Assembly, MEA) [23]

เป็นส่วนสำคัญของการทำงานในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดจะประกอบด้วยอิเล็กโทรไลต์หรือแผ่นพอลิเมอร์แข็ง ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ที่มีความพรุนและมีตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบเกาะอยู่ แสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ส่วนประกอบของหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด [23]

การประกอบหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดจึงจำเป็นต้องศึกษาและเลือกใช้วัสดุที่เหมาะสม โดยพิจารณาส่วนต่างๆ ดังนี้

- **ขั้วไฟฟ้า** (Electrode) [12]

ในเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอย่างน้อย 2 ขั้วคือ แอโนดและแคโนด บางครั้งอาจมีขั้วที่ 3 คือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) ที่บริเวณขั้วแอโนด (Anode) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันให้ไอออนบวกและอิเล็กตรอน ส่วนที่บริเวณขั้วแคโทด (Cathode) ไอออนบวกจะเคลื่อนที่เข้าหาและรับอิเล็กตรอนเกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงต้องมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดี ความเป็นรูพรุนสูง ความพรุนของขั้วไฟฟ้าช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า และช่วยในการเคลื่อนที่ของแก๊สเชื้อเพลิงไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยา อีกทั้งบริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าที่สัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์ยังเป็นบริเวณที่มีการเคลือบหรือพอกพูนตัวเร่งปฏิกิริยา (Reaction layer) การที่ขั้วไฟฟ้ามีความเป็นรูพรุนมากจะส่งผลให้พื้นที่การทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย การประกอบขั้วไฟฟ้า ควรสัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์โดยตรงและมีระยะห่างน้อยที่สุดเพื่อลดการสูญเสียกำลังจากการต้านทานภายใน ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนมักจะใช้กระดาษแกรไฟต์ หรือกระดาษคาร์บอนที่มีความเป็นรูพรุน เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวสูง เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี การนำไปใช้งานในเซลล์ต้องเคลือบด้วยสารเทฟลอน เพื่อทำให้มีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophoic) ซึ่งจะผลักน้ำที่เกิดขึ้น ณ ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาออกไป ทำให้ไม่เกิดน้ำท่วมขังบริเวณขั้วไฟฟ้า

- **อิเล็กโทรไลต์** (Electrolyte) [23]

อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ คือเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน หรือ Perfluorosulfonic membrane ซึ่งมีชื่อทางการค้าคือ Nafion membrane เป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่าง Tetrafluoroethylene (Teflon) กับ Perfluoro-3,-6-dioxa-4-methyl-7-octene-sulfonic acid ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชนิดที่มีความแข็งแรงทนทาน ต้านทานการกัดกร่อนได้ดี และเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี และจากการมีหมู่ซัลโฟนิก ($-SO_3$) ที่ปลายสายโซ่ ส่งผลให้เมมเบรนชนิดนี้มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนโปรตอน มีความเป็นขั้ว และมีลักษณะชอบน้ำ (Hydrophilic) ซึ่งสามารถดูดซับน้ำได้ถึง 13 โมเลกุลต่อหมู่ซัลโฟนิก 1 หมู่ หรือสามารถดูดซับได้ร้อยละ 22 โดยน้ำหนัก

- **ตัวเร่งปฏิกิริยา** (Catalyst) [24]

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่มีการใช้แก๊สไฮโดรเจนหรือแก๊สออกซิเจน เป็นเชื้อเพลิงนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะมีสกุล (Noble metal) เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) หรือนิกเกิล (Ni) เป็นต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งแพลทินัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนมากที่สุด ซึ่งทนต่อการกัดกร่อนและทำให้สมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้ามีความเสถียร และว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแก๊สออกซิเจนและไฮโดรเจนได้ดีว่าโลหะอื่น แม้แพลทินัมจะเป็นโลหะที่มีราคาสูงและต้องนำเข้าจากต่างประเทศ แต่ในการใช้จริงจะใช้ปริมาณต่ำ (0.2-1 mg/cm^2) แต่ให้ประสิทธิภาพในการทำงานดีกว่า และในปัจจุบันได้มีการศึกษาค้นคว้าอย่างต่อเนื่องในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีต่างๆ เพื่อลดปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ประสิทธิภาพการทำงานยังคงเดิม โดยพิจารณาถึงพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา (Active surface area) ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาและการกระจายตัว

2.8 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับประกอบหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (MEA) [23]

การเตรียมหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญ ซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะเริ่มจากการเตรียมโลหะ (Pt, Pd หรือ Ru เป็นต้น) บนตัวรองรับ (Supporter) เช่น ผงแกรไฟต์ หรือผงคาร์บอน (Pt/C) ที่มีความเป็นรูพรุนสูง เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นจึงนำไปเตรียมเป็นสารละลายผสม โดยมีองค์ประกอบที่เหมาะสมสำหรับการนำไปเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละวิธี ในการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะคำนึงถึงตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติของหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดและสมรรถนะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง เช่น ปริมาณโลหะ การกระจายตัว ความหนา ความต้านทานไฟฟ้าและการนำไฟฟ้า

การเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิยาในการประกอบเป็นหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดนั้นแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วไฟฟ้า (Gas diffusion layer/Catalyst assembly) และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรน (Membrane/Catalyst assembly) ในงานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนเมมเบรน หรืออิเล็กโทรไลต์ทั้ง 2 ด้านแล้วจึงนำไปประกอบรวมกับขั้วไฟฟ้า โดยในที่นี้จะกล่าวถึงการเตรียมชั้นตัวเร่งด้วยกระบวนการเคลือบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Plating) [25]

การเคลือบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (Electroless Plating) เป็นกระบวนการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ โดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารรีดิวซ์กับโลหะไอออนในสารละลาย เกิดเป็นชั้นโลหะในรูปฟิล์มบางบนผิวชิ้นงาน ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปได้อย่างต่อเนื่อง (Autocatalytic

reaction) ขึ้นอยู่กับปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย โดยผิวหน้าของชิ้นงานที่ต้องการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาควรมีลักษณะว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Catalytic Surface)

การเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า อาจหมายถึงเทคนิคต่างๆ ในการเคลือบโลหะโดยสารละลายที่ปราศจากการให้กระแสไฟฟ้า โดยทั่วไปจะใช้การจุ่มชิ้นงานในสารละลายให้สัมผัสกับโลหะไอออน และสารรีดิวซ์ วิธีนี้ยังมีข้อจำกัดสำหรับชิ้นงานที่ไม่ใช่โลหะหรือมีสมบัติเป็นฉนวน เช่น พลาสติก เซรามิก เป็นต้น ต่อมาได้มีการศึกษาพัฒนาเพื่อแก้ไขปรับปรุงผิวชิ้นงานเหล่านั้นด้วยวิธีต่างๆ เพื่อให้ผิวหน้ามีความเหมาะสม แก่การเคลือบโลหะด้วยเทคนิคการเคลือบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า ทำให้เทคนิคนี้มีการนำมาประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวาง ทั้งกับชิ้นงานที่เป็นฉนวน (Non-conductive material) กึ่งตัวนำ (Semiconductor) และโลหะ (Metal)

การเคลือบโลหะเช่น เงิน ทอง และทองแดง ด้วยปฏิกิริยาเคมี เป็นที่รู้จักมาตั้งแต่ศตวรรษที่ 19 แต่เป็นที่รู้จักและศึกษากันอย่างแพร่หลายเมื่อ Mr. Brenner (1945) ได้ศึกษาการเคลือบโลหะนิกเกิลโดยการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับสารไฮโปฟอสเฟส เทคนิคการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้าจึงเป็นที่รู้จักและนำมาใช้อย่างกว้างขวางต่อมา

การเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้เป็นโลหะเคลือบอยู่ที่ผิวของชิ้นงาน เป็นกระบวนการที่ดำเนินการแบบอัตโนมัติ (Autocatalytic) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาซับซ้อน อาจพิจารณาเพียงปฏิกิริยาที่เป็นไปได้และถูกต้องมากที่สุด การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะจะเกิดบนผิวชิ้นงานที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้ระหว่างการเกิดปฏิกิริยา (Intermediate) อาจจะประกอบด้วย ไฮโดรเจนในรูปอะตอม ไฮโดรเจนไอออน และสารประกอบไฮโดรเจน การดำเนินไปของปฏิกิริยาเป็นไปตามกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี โดยสารรีดิวซ์จะเกิดการออกซิไดส์ (Anodically oxidized) ได้อิเล็กตรอนบนผิวหน้าที่ไวต่อปฏิกิริยา โลหะในรูปไอออนจะรับอิเล็กตรอน เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Cathodically reduced) แสดงดังสมการที่ (2.4) และ (2.5)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารรีดิวซ์บนผิวหน้าโลหะ

$$\mathrm{Red} \rightarrow \mathrm{Ox} + \mathrm{ne}^- \quad (2.4)$$

ปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออน

$$\mathrm{Me}^{n+}\mathrm{ne}^- \rightarrow \mathrm{Me} \quad (2.5)$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ที่ภาวะคงตัวของการเคลือบ (Steady state) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าทั้ง 2 จะเท่ากัน และได้ค่าความต่างศักย์รวม (Mixed potential, E_m) ของโลหะกับสารรีดิวซ์ และขึ้นอยู่กับตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าทั้ง 2 ปฏิกิริยา

สำหรับการศึกษากระบวนการเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้น วิธีหนึ่งที่เหมาะสมคือการศึกษาจากสภาพความต้านทาน (Polarization resistant, R_p) จากสมการ 2.6 และ 2.7 ซึ่งอาจบอกถึงอัตราการเคลือบทั้งในระดับการทดลองและระดับอุตสาหกรรม

$$i = \frac{b_a b_c}{R_p(b_a + b_c)} \tag{2.6}$$

$$R_p = \left(\frac{dE}{di}\right) i = 0 \tag{2.7}$$

โดย b_a, b_c : สัมประสิทธิ์ของสมการทาเฟล (Tafel equation) โดย $b = 1/\alpha nf$

α : สัมประสิทธิ์การถ่ายโอน (transfer coefficient)

n : จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ต่อ 1 โมลของสารตั้งต้น

f = F/RT (F: Faraday constant)

ปฏิกิริยาการเคลือบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้าอาจไม่เป็นไปตามขั้นตอน เนื่องมาจากการเกิดผลิตภัณฑ์ระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งอาจอยู่ในรูปของสารประกอบไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา หรือเป็นสารประกอบกับน้ำ ทำให้เกิดการตกตะกอนของโลหะออกไซด์ก่อนการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

เนื่องจากการเคลือบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้าเป็นกระบวนการที่อาศัยปฏิกิริยาเคมี จึงจำเป็นต้องอาศัยปัจจัยและตัวแปรทางเคมีต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาและประสิทธิภาพการเคลือบ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการ โดยปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อกระบวนการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้ามีดังนี้

- อัตราการเคลือบโลหะ (Deposition Rate)

กรณีที่ค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นไม่มีการควบคุมให้คงที่ตลอดการทดลอง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ในที่นี้จะให้เป็นค่าเฉลี่ยของอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกที่ขึ้นกับอัตราส่วนของพื้นที่ผิวที่ต้องการเคลือบกับปริมาตรสารละลาย (dm^2/l) แสดงดังสมการ 2.8

$$\upsilon = k\left[Me^{n+}\right]^{a}\left[Red\right]^{b}\left[H^{+}\right]^{c}\left[L\right]^{d} \quad (2.8)$$

โดย ν : อัตราการเคลือบโลหะ (□m/h)

[Red] : ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ (g/l)

[Me] : ความเข้มข้นของสารละลายโลหะ (g/l)

[L] : ความเข้มข้นลิแกนด์ (g/l)

k : ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

a,b : เลขจำนวนน้อยกว่า 1

c : ค่าลบค่าหนึ่ง (ในสารละลายที่มีหมู่ไฮดรอกซีค่า c มากกว่า 0 แต่น้อยกว่า 1)

d : มีค่า 0 เมื่อลิแกนด์ถูกแทนที่

อัตราการเคลือบของโลหะโดยทั่วไปที่ภาวะเหมาะสมอยู่ที่ 2-5 □m/h แต่สำหรับโลหะนิกเกิลอาจสูงกว่านั้น

- องค์ประกอบของสารละลายสำหรับการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า

ในสารละลายสำหรับการเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้ามีองค์ประกอบที่สำคัญคือ โลหะที่ต้องการเคลือบและสารรีดิวซ์ที่เหมาะสม โดยโลหะที่ต้องการนำมาเคลือบควรเป็นโลหะที่มีความเสถียร ละลายน้ำได้ดี และรีดิวซ์ได้ง่าย อาจอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อน หรือเกลือของโลหะ โลหะที่นิยมใช้ทำการเคลือบด้วยเทคนิคนี้คือ ทองแดง (Cu), นิกเกิล (Ni), ทอง (Au), เงิน (Ag), แพลเลเดียม (Pd), หรือ แพลทินัม (Pt) เป็นต้น ในสารละลายอาจมีการเติมสารเคมีอื่นๆ เพื่อช่วยในการยังยั้งการตกตะกอน (Complexing agent) เพิ่มความเสถียรให้กับสารละลาย (Stabilizer) ควบคุมค่า pH (Buffer) หรือเพิ่มความเงางาม (Brightener)

- ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Solution sensitivity to activation)

บอกถึงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยที่สุดสำหรับผิวหน้าชิ้นงานที่มีความเป็นฉนวนจนเริ่มเกิดปฏิกิริยาการเคลือบโดยสัมพันธ์กับความเสถียรของสารละลาย ถ้าความเสถียรของสารละลายต่ำ การเริ่มเกิดปฏิกิริยาจะง่ายแม้ผิวหน้าชิ้นงานจะไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับผิวชิ้นงานที่นิยมใช้ เช่น การใช้ แพลเลเดียมเป็นตัวกระตุ้นควรมีปริมาณอย่างน้อย 0.01 $\mu g/cm^2$ หรือ 0.03-0.05 $\mu g/cm^2$ เหมาะสำหรับการเคลือบโลหะนิกเกิลและทองแดงที่ผิวชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นฉนวน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- สารรีดิวซ์ (Reducing agent)

การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโลหะไอออนในสารละลาย ต้องอาศัยสารรีดิวซ์ที่มีความรุนแรงและจำเพาะเจาะจงกับไอออนของโลหะนั้นๆ มีความสามารถในการแตกตัวให้อิเล็กตรอนได้ดี ไม่เป็นพิษและไม่ก่อให้เกิดแก๊สพิษรุนแรง ปริมาณสารรีดิวซ์ที่ต้องการสำหรับปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เช่น ในการรีดิวซ์โลหะนิกเกิลด้วยสารละลายไฮโปฟอสเฟต จะใช้อัตราส่วนของสารรีดิวซ์ 2 โมลต่อ 1 โมลของโลหะ การเลือกใช้สารรีดิวซ์อาจพิจารณาจากศักย์ไฟฟ้าของโลหะที่ต้องการเคลือบและสารรีดิวซ์ ดังสมการที่ 2.9

$$\Delta E = E_{Me} - E_{\mathrm{Red}} \rangle 0 \qquad (2.9)$$

โดย E_{Me} : ศักย์ไฟฟ้าของโลหะในสารละลาย

E_{Red} : ศักย์ไฟฟ้าของสารรีดิวซ์

สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมกับโลหะแต่ละธาตุ แสดงดังตารางที่ 2.3 สารรีดิวซ์ส่วนใหญ่ที่ใช้ในกระบวนการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า จะมีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น มีไฮโดรเจนเชื่อมต่อกับฟอสฟอรัส ไนโตรเจน หรือคาร์บอน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอาจมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าช่วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ เช่น นิกเกิล หรือ แพลเลเดียม เป็นต้น

การดำเนินไปของปฏิกิริยาแบบอัตโนมัติ เป็นผลมาจากการใช้สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมและรุนแรงพอ สำหรับสารรีดิวซ์บางตัว เช่น สารโบโรไฮดราย (BH_4) สามารถใช้ได้กับโลหะเกือบทุกตัว ประสิทธิภาพในการทำงานของสารรีดิวซ์ส่วนหนึ่งเป็นผลมาจากค่า pH ของสารละลาย ซึ่งช่วยให้สารรีดิวซ์แตกตัวได้ดี และยังป้องกันการเกิดตะกอนที่ไม่ต้องการในระบบ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.3 สารรีดิวซ์ที่เหมาะสมกับโลหะสำหรับกระบวนการเคลือบโดยไม่ใช้ไฟฟ้า [25]

โลหะ	สารรีดิวซ์						
	$H_2PO_2^-$	N_2H_4	CH_2O	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

บอกถึงระยะเวลาสูงสุดที่สารละลายสามารถใช้งานได้ดี เริ่มตั้งแต่เกิดปฏิกิริยาระหว่างโลหะไอออนกับสารรีดิวซ์ในสารละลายจนกระทั่งสิ้นสุด โดยอายุการใช้งานของสารละลายนอกจากขึ้นกับระยะเวลาที่ใช้งานแล้ว ยังเป็นผลมาจากความรุนแรงของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น โดยดูจากปริมาณการเคลือบโลหะสูงสุดต่อปริมาณสารละลายที่ใช้ (g/l หรือ □g/l) หรือพิจารณาจากส่วนกลับของปริมาณโลหะในสารละลายที่เวลาเริ่มต้นจนสิ้นสุดการเกิดปฏิกิริยาเคลือบบนผิวชิ้นงาน รวมถึงสิ่งที่สะสมพอกพูนในสารละลายที่เกิดจากปฏิกิริยา เช่น ตะกอนหรือสารปนเปื้อนต่างๆ ก็มีผลต่ออายุการใช้งาน ถ้ามีการกำจัดสิ่งเหล่านี้ออก ก็สามารถนำสารละลายกลับมาใช้ได้อีก

เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า ควรใช้สารละลายเพียงครั้งเดียว เนื่องจากองค์ประกอบหลักในการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงอย่างรวดเร็ว อาจต้องมีการเติมองค์ประกอบเหล่านั้นในปริมาณที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องโดยตลอด หรือใช้เครื่องมือควบคุมและแสดงผลขององค์ประกอบในสารละลาย ซึ่งส่วนมากใช้กับกระบวนการผลิตขนาดใหญ่

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สำหรับสารละลายที่ใช้ครั้งเดียว มีข้อดีที่สามารถปรับปรุงองค์ประกอบและอัตราส่วนต่างๆ ได้หลากหลาย แต่มีข้อเสียเรื่องของมูลค่าทางเศรษฐศาสตร์ ทั้งนี้ในสารละลายที่ดีควรมีองค์ประกอบที่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยา ไม่ซับซ้อน ราคาไม่แพง และไม่เป็นพิษรุนแรงต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม

- เสถียรภาพของสารละลายสำหรับการเคลือบโลหะแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (Stability of plating solution)

สารละลายที่ใช้ในกระบวนการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้าประกอบด้วยโลหะไอออน สารรีดิวซ์และสารตัวเติมต่างๆ การเกิดปฏิกิริยาในสารละลายเป็นตัวบอกถึงประสิทธิภาพและผลของการกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยา ในกรณีที่เป็นสารละลายอุดมคติ ถือว่าไม่มีการเกิดปฏิกิริยาในสารละลาย ความเสถียรของสารละลายจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้เกิดสารประกอบหรือตะกอนโลหะได้ง่าย ส่งผลให้อัตราการเคลือบโลหะบนผิวชิ้นงานลดลง ในการเพิ่มความเสถียรให้กับสารละลายควรมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นไม่สูงมากนัก และเติมสารเคมีอื่นๆ ช่วย เช่น stabilizer ซึ่งสามารถขัดขวางการเกิดตะกอนโลหะในสารละลาย ซึ่งมี 2 ประเภทด้วยกันคือ ประเภทที่เป็นตัวขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา เช่น สารประกอบซัลเฟอร์ สารประกอบไซยาไนด์ หรือแม้แต่ไอออนของโลหะบางตัว และประเภทที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน โดยการเติมให้อยู่ในช่วงความเข้มข้น 1-100 mg/l ในบางกรณี stabilizer สามารถเพิ่มอัตราการเคลือบของโลหะได้ แต่หากความเข้มข้นสูงเกินไปอาจลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาหรือหยุดการดำเนินไปของปฏิกิริยาได้เช่นกัน

ข้อดีของเทคนิคการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า มีดังนี้

1. ปฏิกิริยาสามารถดำเนินได้โดยไม่ต้องอาศัยกระแสไฟฟ้า
2. สามารถเคลือบโลหะบนผิวชิ้นงานที่เป็นฉนวน และสารกึ่งตัวนำได้ หากชิ้นงานมีความเสถียรในสารละลาย และมีการปรับปรุงผิวหน้าที่เหมาะสม
3. ชั้นโลหะที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอ เป็นเนื้อเดียวกัน ความหนาของชั้นโลหะขึ้นอยู่กับปริมาณองค์ประกอบในสารละลาย
4. การยึดเกาะของชั้นโลหะที่เคลือบได้กับผิวชิ้นงานมีความแข็งแรง
5. กระบวนการเคลือบไม่ซับซ้อน สามารถเคลือบโลหะได้โดยตรงบนผิวชิ้นงาน
6. ในการทดลองที่มีการควบคุมองค์ประกอบในสารละลายและสภาวะที่ต่างกัน อาจให้ชิ้นงานที่มีสมบัติเชิงกล และสมบัติเคมีที่มีความเฉพาะตัว

ข้อเสียของเทคนิคการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า คือ จำเป็นต้องเลือกสารรีดิวซ์ที่เหมาะสม อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช้าและควบคุมได้ยากกว่าการเคลือบด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition)

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

อัญชลี (2547) [1] ศึกษาเมมเบรนไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก และคอมโพซิตกับเกลือลิเทียมไนเตรตหรือลิเทียมแอซีเทต โดยมีการเติมเอทิลีนคาร์บอเนตเป็นสารพลาสติไซเซอร์ พบว่าเมมเบรนมีสมบัติที่ดีกว่าแนฟิออนในด้านความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน ค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน และความสามารถทนต่อแรงดึง ถึงแม้เมมเบรนคอมโพซิตที่เตรียมได้มีค่าการนำโปรตอนที่สูงขึ้น แต่น้อยกว่าแนฟิออน โดยเมมเบรนที่มีค่าการนำโปรตอนสูงที่สุด คือ เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางซึ่งมีเกลือลิเทียมไนเตรตร้อยละ 50 และโดปด้วยกรดซัลฟิวริก ซึ่งมีค่าการนำโปรตอนเท่ากับ 0.07 ซีเมนส์/ เซนติเมตร

ประพจน์ (2548) [2] ศึกษาเมมเบรนคอมโพซิตไคโตซาน โดยมีการเติมซีโอไลต์เอที่มีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาประมาณ 1.1 ในปริมาณร้อยละ 10-80 โดยน้ำหนัก มีการเชื่อมขวางและการโดปเมมเบรนไคโตซานด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 4 และ 2 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ พบว่า เมมเบรนที่มีศักยภาพที่สุดคือ เมมเบรนไคโตซานที่เชื่อมขวางด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก และเติมซีโอไลต์ร้อยละ 50 โดยน้ำหนักของไคโตซาน ซึ่งมีความสามารถทนแรงดึง ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิห้อง ค่าการแลกเปลี่ยนไอออน ค่าการนำโปรตอน ณ อุณหภูมิห้อง เท่ากับ 53.3 ± 0.6 เมกะปาสกาล, 187.0 ± 1.4 แบเรอร์, 5.24 ± 0.03 มิลลิสมมูล/กรัม และ $5.1 \times 10^{-2} \pm 0.6 \times 10^{-3}$ ซีเมนส์/เซนติเมตร ตามลำดับ

Grigoriev และคณะ (2007) [26] ได้ศึกษา electrocatalyst ที่เตรียมจากแพลทินัมและแพลเลเดียมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน จากผลการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว พบว่ามีความเป็นไปได้ที่จะนำแพลเลเดียมมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางด้านแอโนดแทนแพลทินัมในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนได้

Sancho และคณะ (2007) [27] เตรียมอิเล็กโทรไลต์จากซีโอไลต์ 4 ชนิด คือ mordenite, NaA zeolite, umbite และ ETS-10 เพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนแทนเมมเบรนพอลิเมอร์ โดยการอัดผงซีโอไลต์ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 1 ไมครอน และใช้สารละลายพอลิเมอร์ PVDF เข้มข้น 10% เป็นสารยึด (Binder) เนื่องจากซีโอไลต์มีข้อดีในความมีเสถียรภาพสูงทั้งทางเคมีและทางความร้อน และมีสมบัติการดูดซับน้ำ ทำให้สามารถนำไปใช้ที่สภาวะอุณหภูมิสูงถึง 150 องศาเซลเซียส ส่งผลดีต่อการเลือกชนิดเชื้อเพลิง สามารถลดผลกระทบของ CO ในเชื้อเพลิงต่อสารเร่งปฏิกิริยา และทำให้จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าดีขึ้น จากการศึกษาเทียบกับเมมเบรนแนฟิออนพบว่า ผลกระทบจากการสูญเสียน้ำต่อการนำไอออนในช่วง

อุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 150 องศาเซลเซียส ลดลง และซีโอไลต์ชนิด ETS-10 ให้สมรรถนะดีที่สุดโดยแสดงค่าพลังงานก่อกัมมันต์ใกล้เคียงกับของเมมเบรนแนฟิออน

Son และคณะ (2007) [28] ได้เตรียมเมมเบรนคอมโพซิต Pt/Zeolite-Nafion (PZN) ซึ่งสามารถชื้นขึ้นได้เองเป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยส่วนของอนุภาค Pt ในเมมเบรนทำหน้าที่เป็น catalytic site ของการเกิดโมเลกุลน้ำ ในขณะที่ส่วนของซีโอไลต์ที่มีอนุภาค Pt เกาะอยู่ ทำหน้าที่ดูดซับน้ำและเป็นแหล่งให้ความชื้น ในระหว่างการดำเนินการเซลล์ที่สภาวะอุณหภูมิสูง พบว่าในการทดสอบเซลล์เชื้อเพลิงกับ H_2 และ O_2 แห้งที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยใช้เมมเบรน PZN ที่อัตราส่วน Pt/Zeolite 0.65% โดยน้ำหนัก (เทียบเท่าปริมาณ Pt 0.03 มก./ตร.ซม.) ให้สมรรถนะที่ 0.6 V เป็น 75% ของเซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินการด้วยแก๊สอิ่มตัวด้วยไอน้ำที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส จากการวิเคราะห์ทางอิมพิแดนซ์ แสดงว่าการเพิ่มขึ้นของ charge-transfer resistance เป็นสาเหตุหลักทำให้สมรรถนะเซลล์ที่ดำเนินการด้วยแก๊สแห้งลดลง

Hejze และคณะ (2005) [29] ได้ศึกษาสมรรถนะของเมมเบรนแนฟิออนที่ทำการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมด้วยวิธีการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (electroless plating) เพื่อใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบ direct methanol จากการทดลองเปรียบเทียบกับเมมเบรนแนฟิออนที่ไม่ได้ทำการเคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (bare Nafion) พบว่า เมมแบรนแนฟิออนที่เคลือบด้วยแพลเลเดียม (Nafion/Pd composite) เกิดการแพร่ของเมทานอลลดลง (methanol crossover) ทำให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงสูงขึ้น

Mukoma และคณะ (2004) [30] ทำการเตรียมเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก เพื่อศึกษาสมบัติความเสถียรทางความร้อน การดูดซับน้ำ และการนำโปรตอน เพื่อใช้เป็นเมมเบรนทางเลือกสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน จากการทดลองพบว่าเมมเบรนไคโตซานมีค่าร้อยละการดูดซับน้ำถึงร้อยละ 60 ส่วนเมมเบรนแนฟิออนมีค่าร้อยละการดูดซับน้ำเพียงร้อยละ 30 เมื่อศึกษาสมบัติทางความร้อนของเมมเบรนด้วย TGA/DSC พบว่าเมมเบรนไคโตซานจะสลายตัวโดยสมบูรณ์ที่ 300 องศาเซลเซียส ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานเท่ากับ 0.005 ซีเมนส์/เซนติเมตร เทียบกับ 0.08 ซีเมนส์/เซนติเมตรของเมมเบรนแนฟิออน เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิห้องและให้ความชื้นบางส่วน (Partially-hydrated) และเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และให้ความชื้นแบบอิ่มตัวพบว่า เมมเบรนแนฟิออนและเมมเบรนไคโตซานมีค่าการนำโปรตอนเท่ากับ 0.12 และ 0.02 ซีเมนส์/เซนติเมตร ตามลำดับ

บทที่ 3
อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

1. ไคโตซาน (Chitosan) (commercial grade): Eland Corporation LTD
2. ซีโอไลต์ เอ (Linde type A) (commercial grade): Thai Silicate LTD
3. กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ความเข้มข้นร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก (commercial grade)
4. กรดแอซีติก (CH_3COOH) ความเข้มข้นร้อยละ 99.5 โดยน้ำหนัก (commercial grade)
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก (commercial grade)
6. เมทานอล (CH_3OH) (Commercial grade)
7. กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความเข้มข้นร้อยละ 35 โดยน้ำหนัก (Commercial grade)
8. แพลเลเดียม (II) คลอไรด์ ($PdCl_2$) (purum 60% Pd)
9. สารละลายแอมโมเนีย ($NH_3 \cdot H_2O$) ความเข้มข้นร้อยละ 28 โดยน้ำหนัก (AR grade)
10. ไดโซเดียมเอทิลีนไดเอมีนเททระแอซีเทต (Na_2EDTA) (AR grade)
11. ไฮดราซีน (N_2H_4) (AR grade)
12. แก๊สไฮโดรเจน (H_2) ความเข้มข้นร้อยละ 99.99: PRAXAIR
13. อากาศ (Air zero): PRAXAIR

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. ชุดทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊ส
2. ชุดทดสอบค่าการนำโปรตอน
3. เซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว
4. เครื่องชั่ง (Analytical balance) : METTLER TOLEDO รุ่น AB204-S
5. เครื่องปั่นกวนระบบแม่เหล็ก : Schott รุ่น 625051010
6. แผ่นกระจก
7. อ่างน้ำอัลทราโซนิก (Ultrasonic water bath) : BRANSONIC รุ่น 521
8. ตู้อบไฟฟ้า (Hot air oven): BINDER รุ่น ED 115

9. ไมโครมิเตอร์
10. โถดูดความชื้น (Desiccators): SANPLATEC รุ่น C-3W No. 0031
11. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water bath): DH-30-110

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. เครื่องทดสอบ Universal Testing: LLOYD Instruments LR 5K (ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2. เครื่อง Compression Model: Lab Tech LP20 (ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
3. เครื่อง Scanning Electron Microscopy: JEOL รุ่น JSM-6400 (ศูนย์เครื่องมือวิจัยทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

3.4 วิธีดำเนินการวิจัย

3.4.1 วิเคราะห์สมบัติของไคโตซาน

ตรวจสอบสมบัติร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิลของไคโตซาน ตามวิธีการดังนี้

<u>ขั้นตอนที่ 1</u> การเตรียมอนุพันธ์ไคโตซานคลอไรด์

1. ละลายไคโตซาน 2.5 กรัม ในสารละลายกรดแอซีติกเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักปริมาตร 200 - 400 มิลลิลิตร (ขึ้นอยู่กับความหนืดของสารละลาย) กวนด้วยเครื่องกวนที่ ความเร็วรอบสูง เป็นเวลา 15 นาที
2. กรองส่วนที่ไม่ละลายออกด้วยผ้าพอลิเอสเทอร์
3. เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นช้าๆ ประมาณ 18 มิลลิลิตร โดยขณะเติมต้องกวนด้วยความเร็วรอบสูง กวนต่อไปจนไคโตซานคลอไรด์ตกตะกอนหมด
4. กรองตะกอนด้วยผ้าพอลิเอสเทอร์ ล้างตะกอนด้วยเมทานอล จนไม่มีคลอไรด์อิสระเหลืออยู่ โดยทดสอบได้ด้วยสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตเข้มข้นร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก ซึ่งการล้างด้วยเมทานอลจะต้องทำประมาณ 5 - 6 ครั้ง
5. อบตะกอนของอนุพันธ์ไคโตซานคลอไรด์ในตู้อบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาข้ามคืน อนุพันธ์ไคโตซานคลอไรด์ที่ได้จะมีสีน้ำตาลอ่อน

<u>ขั้นตอนที่ 2</u> การไทเทรตอนุพันธ์ไคโตซานคลอไรด์

1. ละลายอนุพันธ์ไคโตซานคลอไรด์ 1 กรัม ในน้ำกลั่นเจือจางจนมีปริมาตร 250 มิลลิลิตร
2. ดูดสารละลายอนุพันธ์ไคโตซานคลอไรด์เจือจางในข้อ 1 ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 มิลลิลิตร ไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.110 นอร์แมล โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์
3. บันทึกปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ นำข้อมูลที่ได้มาคำนวณร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิลของไคโตซาน ตามสมการที่ 3.1

$$\text{degree of deacetylation} = \frac{(\text{amount of monomer having - } NH_2 \text{ group})}{\text{total amount of monomer}} \times 100 \qquad (3.1)$$

3.4.2 ชนิดของเมมเบรนที่ใช้ศึกษาในงานวิจัย

1. เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก ตามวิธีการในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [1]
2. เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์เอ 4 สูตร ด้วยการเปลี่ยนอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของปริมาณไคโตซานต่อซีโอไลต์เอ ในสารละลายกรดแอซีติก เท่ากับ 10:1, 10:2, 10:3 และ 10:4 จากผลงานวิจัยก่อนหน้านี้ [2]
3. เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์เอ และโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

3.4.3 วิธีการเตรียมเมมเบรน

1. เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง มีขั้นตอนการเตรียมดังรูปที่ 3.1
   - ละลายไคโตซานเชิงพาณิชย์ [Eland Corporation LTD.] ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักในสารละลายกรดแอซีติกเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก
   - กวนสารละลายด้วยความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
   - กรองส่วนที่ไม่ละลายออกด้วยผ้าพอลิเอสเทอร์ ตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง เพื่อไล่ฟองอากาศ
   - นำสารละลายพอลิเมอร์มาขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มบนแผ่นกระจก แล้วอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
   - แช่เมมเบรนที่เตรียมได้ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 20 นาที
   - ล้างด้วยน้ำสะอาดและอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
   - แช่เมมเบรนที่เตรียมได้ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
   - ล้างด้วยน้ำสะอาดและอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้เมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน

2. เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์

   ทำวิธีการเดียวกันกับการเตรียมเมมเบรนไคโตซานดังข้อ 1 และเพิ่มขั้นตอนการเติมซีโอไลต์ลงในสารละลายไคโตซาน โดยเติมซีโอไลต์ร้อยละ 10-40 โดยน้ำหนักของน้ำหนักไคโตซาน

3. เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ และโดปด้วยกรดซัลฟิวริก

   แช่เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ในสารละลายกรดซัลฟิวริก เข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ละลายไคโตซานในสารละลายกรดแอซิติกเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ให้ได้สารละลายพอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นของไคโตซานร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก

กวนด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

กรองส่วนที่ไม่ละลายออกด้วยผ้าพอลิเอสเตอร์ ตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง เพื่อไล่ฟองอากาศ

นำสารละลายพอลิเมอร์มาขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มบนแผ่นกระจก

อบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

แช่เมมเบรนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 20 นาที ล้างด้วยน้ำกลั่นจนเป็นกลาง

อบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

แช่เมมเบรนในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำกลั่นจนเป็นกลาง

อบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

เมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงการเตรียมเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน

3.4.4 ร้อยละการดูดซับน้ำ

1. ชั่งน้ำหนักของเมมเบรนแห้ง
2. แช่ในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. นำเมมเบรนมาซับน้ำที่ผิวหน้าเมมเบรนออกให้แห้งด้วยกระดาษซับแล้วชั่งน้ำหนักอย่างรวดเร็ว เพื่อป้องกันการระเหยของน้ำในเมมเบรน
4. นำค่าน้ำหนักของเมมเบรนแห้งและหลังการดูดซับน้ำมาคำนวณค่าร้อยละการดูดซับน้ำ ตามสมการที่ 3.2

$$\%\,\text{water uptake} = \left(\frac{\text{weight}_{\text{wet}} - \text{weight}_{\text{dry}}}{\text{weight}_{\text{dry}}}\right) \times 100 \qquad (3.2)$$

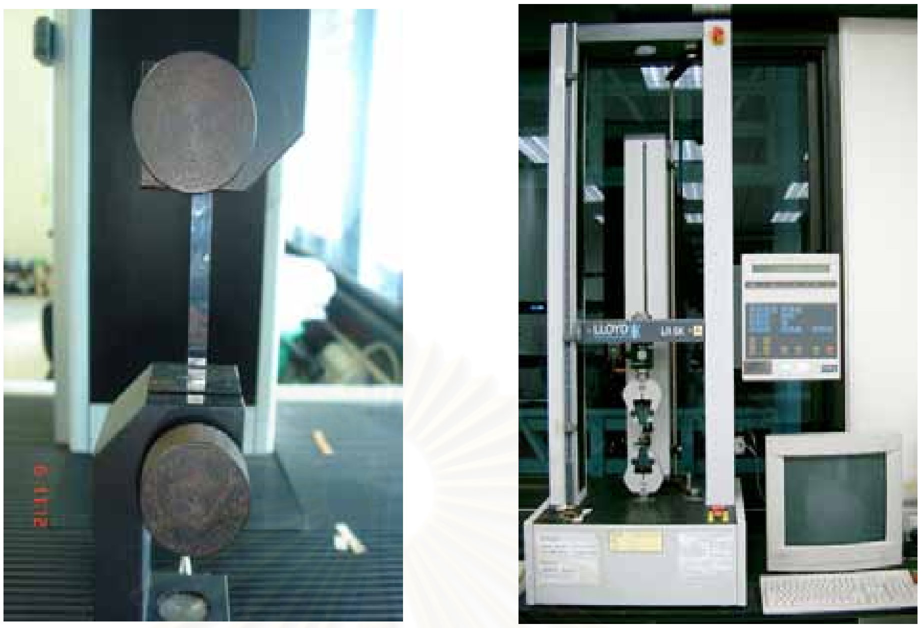
3.4.5 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา

1. วัดความหนาของเมมเบรนแห้งด้วยไมโครมิเตอร์
2. แช่ในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. นำเมมเบรนมาซับน้ำที่ผิวหน้าเมมเบรนออกให้แห้งด้วยกระดาษซับแล้ววัดความหนาอย่างรวดเร็ว เพื่อป้องกันการระเหยของน้ำในเมมเบรน
4. นำค่าความหนาที่ได้มาคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา ตามสมการที่ 3.3

$$\%\text{thickness change} = \left(\frac{\text{thickness}_{\text{wet}} - \text{thickness}_{\text{dry}}}{\text{thickness}_{\text{dry}}}\right) \times 100 \qquad (3.3)$$

3.4.6 ความสามารถทนต่อแรงดึง (Tensile strength)

1. ตัดเมมเบรนให้มีขนาด 5×150 มิลลิเมตร
2. วัดความหนาของเมมเบรนด้วยไมโครมิเตอร์
3. ทดสอบตาม ASTM D882 ด้วยเครื่อง Universal testing machine ตามรูปที่ 3.2 ความเร็วในการทดสอบเท่ากับ 5 มิลลิเมตร/นาที



รูปที่ 3.2 เครื่อง Universal Testing LLOYD Instruments LR 5K

3.4.7 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน

1. ชั่งเมมเบรนแห้งให้มีน้ำหนักประมาณ 20 มิลลิกรัม
2. แช่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.005 นอร์แมล (N_1) ปริมาตร 25 มิลลิลิตร (V_1) จนอิ่มตัว
3. ดูดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในข้อ 2 (V_3) มาไทเทรตกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.005 นอร์แมล (N_2) โดยจุดยุติ จะมีความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 7
4. คำนวณค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน ตามสมการที่ (3.4)

$$\text{ion exchange capacity} = \frac{\left(N_1 V_1 - \left(\frac{V_1}{V_3}\right) N_2 V_2\right)}{m} \qquad (3.4)$$

N_1 = ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (นอร์แมล)

N_2 = ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก (นอร์แมล)

V_1 = ปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (มิลลิลิตร)

V_2 = ปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริก (มิลลิลิตร)

V_3 = ปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่นำมาไทเทรต (มิลลิลิตร)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

m = น้ำหนักของเมมเบรน (กรัม)

3.4.8 การทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน

เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรน โดยทั่วไปสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ระบบ คือ การวัดโดยใช้ความดันคงที่ และการวัดโดยใช้ปริมาตรคงที่ สำหรับงานวิจัยนี้เป็นแบบความดันคงที่ โดยผ่านแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปทางด้านบนของเมมเบรน ควบคุมความดันขาเข้าของแก๊สไฮโดรเจนให้คงที่ ส่วนด้านขาออกเปิดสู่บรรยากาศ และทำการวัดอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนขาออก เพื่อนำไปคำนวณค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการที่ (3.5)

เครื่องมือมีลักษณะเป็นหน้าแปลน 2 ชิ้นประกบกัน ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม หน้าแปลนด้านบนเป็นช่องว่างทรงกระบอก ด้านล่างมีฐานรองรับเมมเบรนเจาะรูเล็กๆ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของทรงกระบอกคือ 3.7 เซนติเมตร พื้นที่บริเวณทดสอบแก๊สไฮโดรเจนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.1 เซนติเมตร มีแหวนแบนและแหวนกลมทำจากยางอยู่ระหว่างหน้าแปลนทั้งสองสำหรับกันรั่ว ด้านขาเข้ามีวาล์ว 3 ทาง เพื่อเปิดเข้าสู่อุปกรณ์ทดสอบค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนหรือเปิดเข้าสู่เครื่องวัดอัตราไหลของแก๊สเพื่อทำ autozero ส่วนหน้าแปลนชิ้นล่างต่อกับเครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส ตามรูปที่ 3.3

ในงานวิจัยนี้ทำการทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 30, 60, และ 90 องศาเซลเซียส ที่ความดันขาเข้าเท่ากับ 1 บาร์

$$P = \frac{QL}{\Delta PA} \qquad (3.5)$$

P = ค่าการซึมผ่านแก๊ส (cm^3 (STP)*cm)/(s*cm^2*cmHg)

Q = อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจนผ่านเมมเบรน (Sccs)

L = ความหนาของเมมเบรน (cm)

ΔP = ความดันต่าง (cmHg)

A = พื้นที่ของเมมเบรน (cm^2)

รูปที่ 3.3 ชุดทดสอบค่าการซึมผ่านของแก๊ส

3.4.9 การวัดค่าการนำโปรตอน

ใช้วิธี Four probe มีขั้นตอนดังนี้

1. ตัดเมมเบรนให้มีขนาด 1×4 เซนติเมตร
2. วางเมมเบรนตามขวางให้อยู่บนลวดแพลทินัมสองขั้วที่ใช้สำหรับวัดค่าความต่างศักย์ตามรูปที่ 3.4
3. วางแผ่นแพลทินัมขนาด 1×2.5 เซนติเมตร บนปลายทั้งสองข้างของเมมเบรน เพื่อเป็นขั้วจ่ายกระแสตรง
4. ป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านระบบควบคุมความชื้นแล้วเข้าสู่ชุดวัดค่าการนำโปรตอน
5. บันทึกค่าความต้านทานของเมมเบรน เพื่อนำมาหาค่าการนำโปรตอน ตามสมการที่ (3.6) ต่อไป

$$\sigma = \frac{1}{R}\left(\frac{L}{A}\right) \tag{3.6}$$

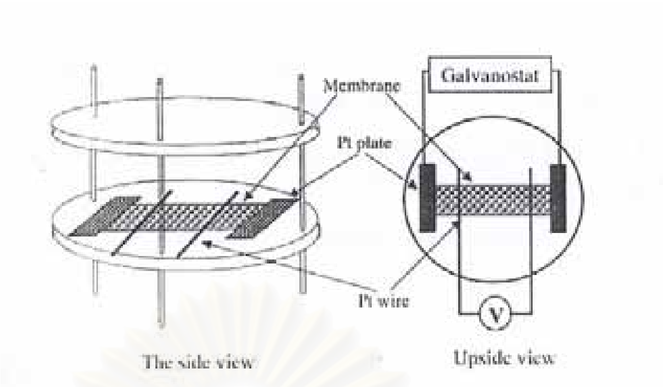
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

σ = ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)

R = ความต้านทาน (โอห์ม)

L = ระยะห่างระหว่างลวดแพลทินัม (เซนติเมตร)

A = พื้นที่หน้าตัดของเมมเบรน (ตารางเซนติเมตร)



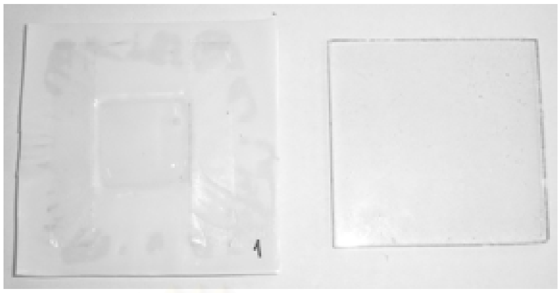
รูปที่ 3.4 การวัดค่าการนำโปรตอนด้วยวิธี Four probe

3.4.10 การเคลือบโลหะแพลเลเดียมโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า (Electroless Plating of Palladium)

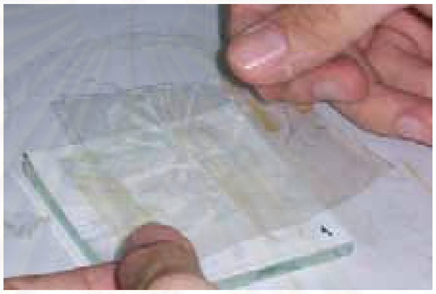
1. เตรียมสารละลายแพลเลเดียม (II) โดยมีองค์ประกอบตามตารางที่ 3.1 เพื่อใช้ในการเคลือบเมมเบรน เป็นชั้นสารเร่งปฏิกิริยาตามงานวิจัยก่อนหน้านี้ [31]
2. หยดสารละลายลงในถาดเทฟลอน ดังแสดงในรูป 3.5
3. วางเมมเบรนลงในถาดเทฟลอนโดยให้ผิวหน้าของเมมเบรนสัมผัสกับสารละลาย ดังแสดงในรูป 3.6
4. ทำเช่นเดียวกันกับอีกด้านของเมมเบรนที่สภาวะเดียวกัน
5. ล้างด้วยน้ำกลั่น และปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
6. เก็บเมมเบรนที่เตรียมได้ไว้ในโถดูดความชื้น เพื่อนำไปวิเคราะห์และนำไปประกอบเป็นหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (Membrane Electrode Assembly: MEA) ต่อไป

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบของสารละลายแพลเลเดียม (II) เพื่อใช้ในการเคลือบเมมเบรน [31]

องค์ประกอบ	
$PdCl_2$	4 g/L
Na_2EDTA	40.1 g/L
$NH_3 \cdot H_2O$ (28 %w/w)	198 ml/L
N_2H_4 (99.5 %w/w)	6 ml/L
pH	9.81



รูปที่ 3.5 ชุดการทดลองสำหรับเคลือบแพลเลเดียม



รูปที่ 3.6 วิธีการเคลือบแพลเลเดียมที่ผิวของเมมเบรน

3.4.11 การวิเคราะห์สมบัติของชั้นโลหะแพลเลเดียมที่เคลือบโดยไม่ใช้กระแสไฟฟ้า

1. การกระจายตัวของอนุภาคแพลเลเดียมบนผิวหน้าของเมมเบรน โดยใช้เครื่อง SEM
2. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวของเมมเบรน ด้วยเทคนิคจุลวิเคราะห์ (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)

3.4.12 การเตรียมหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรด (Membrane Electrode Assembly; MEA)

1. นำเมมเบรนที่ผ่านการเคลือบด้วยแพลเลเดียมมาประกบทั้งสองด้านด้วยกระดาษคาร์บอน [BASF Fuel Cell, Inc.] โดยทาสารละลายไคโตซานเข้มข้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนักบนกระดาษคาร์บอนให้ทั่วก่อนประกบกับเมมเบรน
2. ใช้แผ่นพลาสติกกันความร้อนรองด้านนอกของกระดาษคาร์บอน ประกบอีกครั้งด้วยแผ่นเหล็ก
3. อัดด้วยความร้อนโดยใช้ความดัน 30 กิโลกรัม/ตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 37-40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที ตามสภาวะในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [32]

4. เก็บหน่วยเมมเบรนและอิเล็กโทรดที่เตรียมได้ในโถดูดความชื้น เพื่อรอการทดสอบค่าการนำโปรตอน

3.4.13 การวัดค่าการนำโปรตอนของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว

1. นำ MEA จากข้อ 3.4.12 มาประกอบเข้ากับเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ดังแสดงในรูป 3.7
2. ป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านระบบควบคุมความชื้น โดยมีความชื้นสัมพัทธ์ 99.9% เข้าสู่ด้านแอโนดของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว
3. ป้อนอากาศ (Air zero) เข้าสู่ด้านแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว
4. ต่อเครื่องวัดความต้านทาน (โอห์มมิเตอร์) เข้ากับเซลล์เชื้อเพลิง บันทึกค่าความต้านทานของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว เพื่อนำมาหาค่าการนำโปรตอน ตามสมการที่ (3.6)

รูปที่ 3.7 แสดงชุดทดสอบค่าการนำโปรตอนของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว

บทที่ 4
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 สมบัติของไคโตซานและซีโอไลต์

สมบัติของไคโตซานและซีโอไลต์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ แสดงดังตารางที่ 4.1 โดยไคโตซานที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight) และร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิล (% deacetylation) เท่ากับ 9.5×10^5 ดอลตัน และ 91.52±1.1 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 แสดงสมบัติของไคโตซานและซีโอไลต์เอ

สมบัติ	หน่วย	ไคโตซาน	ซีโอไลต์เอ (**)
น้ำหนักโมเลกุล	ดอลตัน	9.5×10^5(*)	
ร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิล	%	91.52 ± 1.1	
Counter ion			Na^+
SiO_2/Al_2O_3			1.1
ขนาดรูพรุน	อังสตรอม (A°)		6.7
พื้นที่ผิวของซีโอไลต์	m^2/g		522.98
ปริมาตรรูพรุน	cm^3/g		0.3069

* ข้อมูลจากบริษัท ELAND LTD.

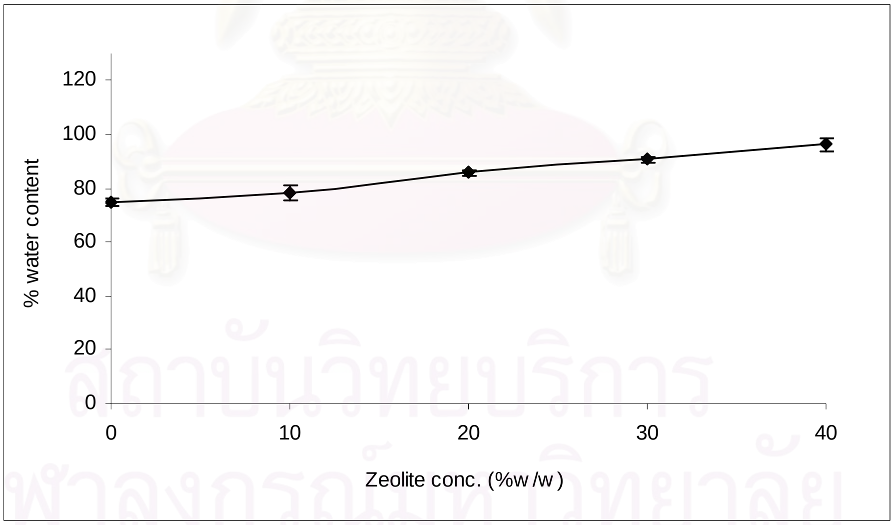
** จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ [2]

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2 ร้อยละการดูดซับน้ำ

ความสามารถในการนำโปรตอนของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน จะขึ้นอยู่กับโครงสร้างของเมมเบรนและปริมาณน้ำภายในเมมเบรน [24] จากรูปที่ 4.1 ค่าร้อยละการดูดซับน้ำมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้น จากค่าร้อยละการดูดซับน้ำเท่ากับ 74.7±1.5 เมื่อไม่มีการเติมซีโอไลต์ เพิ่มขึ้นเป็น 96.4±2.4 เมื่อมีการเติมซีโอไลต์เท่ากับร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก เป็นผลเนื่องมาจากเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางแสดงหมู่ฟังก์ชันที่มีความชอบน้ำ คือ NH_2, NH_3^+, -OH และไอออนของโซเดียม (Na^+) ซึ่งเป็น counter ion ของซีโอไลต์ ส่งผลให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของน้ำกับเมมเบรน และแรงดึงดูดมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้น ทำให้เมมเบรนสามารถดูดซับโมเลกุลของน้ำได้ดีกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้ทำการเติมซีโอไลต์ [33] สำหรับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion® 117 มีค่าร้อยละการดูดซับน้ำเท่ากับ 16.6± 0.6

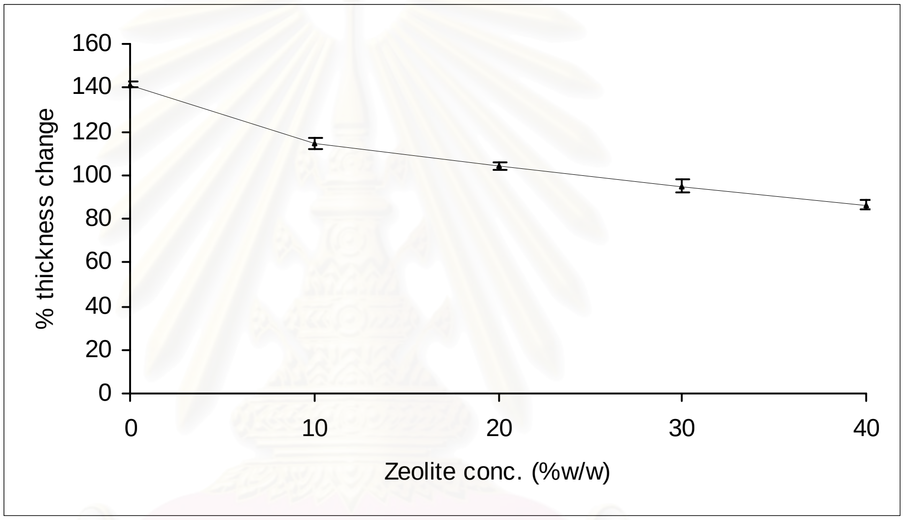
ความสามารถในการดูดซับน้ำที่มากกว่าของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์นี้ ส่งผลดีต่อการนำไปใช้เป็นเมมเบรนเซลล์เชื้อเพลิงในแง่ความสามารถในการนำโปรตอนที่อุณหภูมิสูงๆ อย่างไรก็ตาม ความสามารถในการดูดซับน้ำที่มากขึ้นนี้ ต้องไม่ทำให้เมมเบรนบวมตัวมากขึ้น กล่าวคือ การเปลี่ยนแปลงความหนาต้องไม่มากขึ้น จึงจะเป็นสมบัติที่ดีของเมมเบรนสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งจะได้กล่าวต่อไป



รูปที่ 4.1 การดูดซับน้ำของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์

4.3 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา

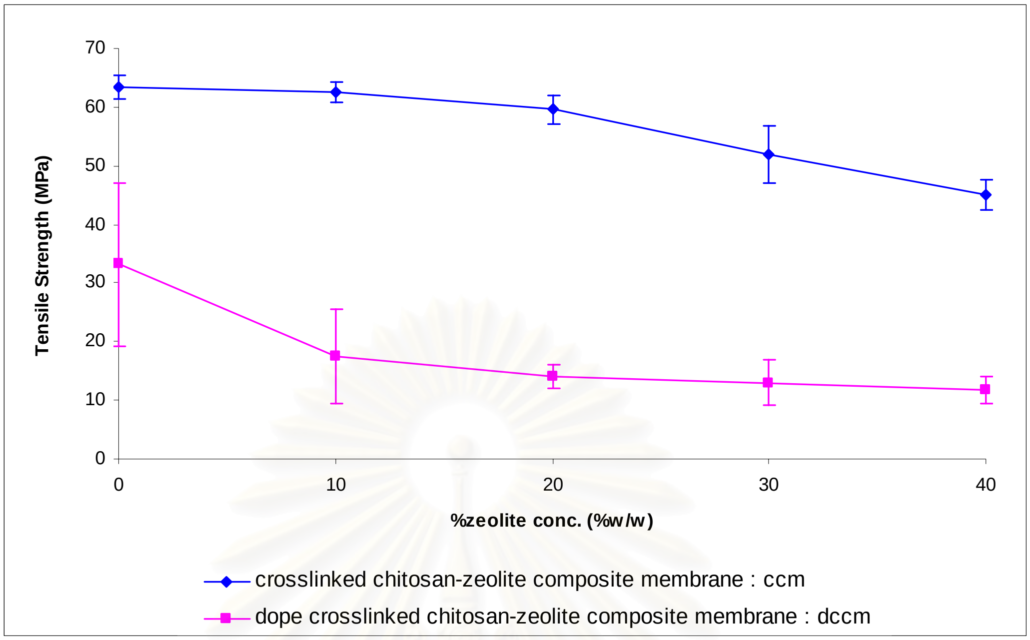
เมื่อพิจารณาสมบัติการเปลี่ยนแปลงความหนาของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ พบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาลดลงจาก 141.5±1.1 เป็น 86.3±2.3 เมื่อปริมาณซีโอไลต์เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูปที่ 4.2 เป็นผลเนื่องจากคุณสมบัติความเป็นรูพรุนของซีโอไลต์ น้ำส่วนหนึ่งจึงถูกกักเก็บไว้ในรูพรุนของซีโอไลต์ โดยไม่ได้ทำให้อนุภาคซีโอไลต์บวมขึ้น มีเฉพาะส่วนของโมเลกุลน้ำที่ถูกดูดซับอยู่ในเนื้อไคโตซานที่ทำให้เมมเบรนบวมขึ้น และผลจากการเติมซีโอไลต์ลงไปในไคโตซาน ส่งผลให้ไคโตซานเกิดการแข็งตัว และปริมาตรระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ลดลง การบวมตัวของเมมเบรนจึงลดลง [34]



รูปที่ 4.2 การเปลี่ยนแปลงความหนาของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์

4.4 ความสามารถทนต่อแรงดึง

รูปที่ 4.3 แสดงความสามารถในการทนต่อแรงดึงของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ พบว่าความสามารถในการทนต่อแรงดึงลดลงเมื่อปริมาณซีโอไลต์เพิ่มขึ้น เป็นผลเนื่องมาจากการเกิดช่องว่าง (void) ตรงผิวสัมผัสระหว่างไคโตซานและซีโอไลต์ [35] และจากการที่อนุภาคซีโอไลต์เข้าไปแทรกอยู่ในเมทริกซ์ของเนื้อพอลิเมอร์ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีความยืดหยุ่นลดลง โดยเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางมีค่าความสามารถทนแรงดึงเท่ากับ 63.4±2.0 เมกะปาสกาล เมื่อไม่มีการเติมซีโอไลต์ มีค่าลดลงเป็น 45.1±2.7 เมื่อมีปริมาณซีโอไลต์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก และเมื่อเปรียบเทียบกับแนฟิออน ซึ่งมีค่าความสามารถทนต่อแรงดึงเท่ากับ 28.2±0.9 เมกะปาสกาล แสดงว่าเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซานและเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ที่เตรียมขึ้นมาทั้งหมดมีความแข็งแรงเชิงกลที่ดีกว่า



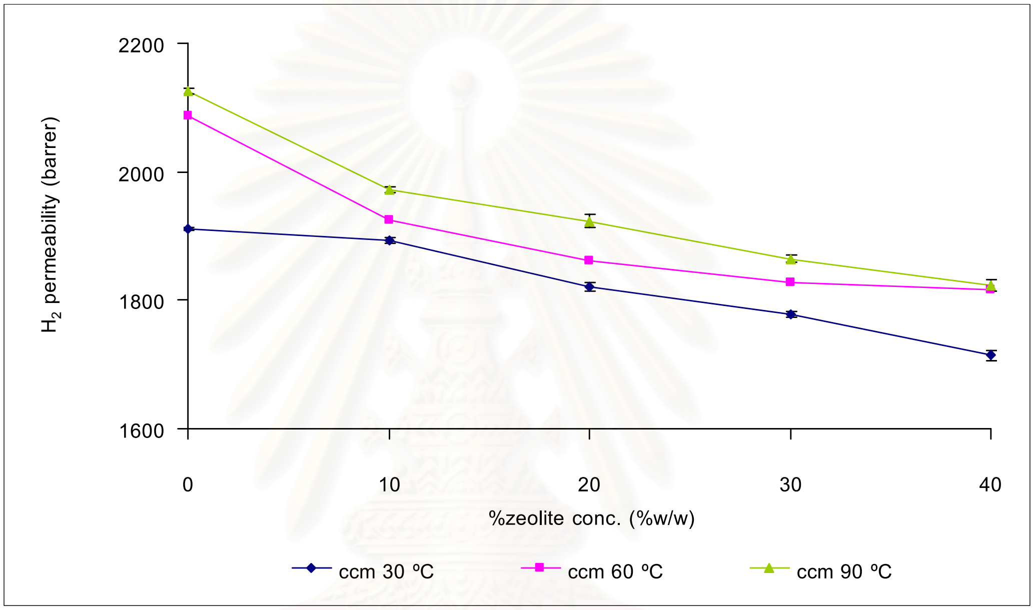
รูปที่ 4.3 ความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์

นอกจากนี้ในรูปที่ 4.3 ยังได้แสดงค่าความสามารถทนแรงดึงของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอลต์ และโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก พบว่าความสามารถทนแรงดึงน้อยกว่าเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ที่ไม่ได้โดปอยู่มาก เนื่องมาจากกรดซัลฟิวริกเข้าไปทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีปริมาตรอิสระที่มากขึ้น อีกทั้งเมมเบรนบางสูตรยังมีค่าความสามารถในการทนแรงดึงน้อยกว่า Nafion® 117 อีกด้วย แต่ทั้งนี้ยังต้องพิจารณาสมบัติอื่นควบคู่กันอีกด้วย

4.5 ค่าการซึมผ่านของแก๊ส

การเพิ่มความหนาแน่นของการอัดตัวของเมมเบรน สามารถทำได้โดยการเติมซีโอไลต์ลงไปในเนื้อพอลิเมอร์ ซึ่งจะทำให้ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (H_2 Permeation) ลดลง และสมบัติการเลือกสรรเพิ่มขึ้น [33] รูปที่ 4.4 แสดงผลของการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 30 60 และ 90 องศาเซลเซียส พบว่าค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณซีโอไลต์ ซึ่งสามารถอธิบายได้จากเหตุผล 2 ประการคือ ประการแรกเป็นผลจากการเติมอนุภาคซีโอไลต์ลงไป ส่งผลให้ช่องทางการเดินของแก๊สผ่านเมมเบรนมีความยาวและซับซ้อนมากขึ้น อีกทั้งคุณสมบัติความชอบน้ำของซีโอไลต์จะดึงดูดโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนให้เดินทางผ่านรูพรุนของซีโอไลต์ ประการที่ 2 ผลจากการเติมซีโอไลต์ลงไปในเมมเบรน ทำให้ความยืดหยุ่นและปริมาตรระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ลดลง [35] นอกจากนี้

ยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนมีค่าเพิ่มขึ้น อธิบายได้ว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพอลิเมอร์จะมีพลังงานภายในมากขึ้น ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์มีการเคลื่อนไหวได้มากขึ้น ทำให้เกิดปริมาตรหรือช่องว่างระหว่างสายโซ่เพิ่มมากขึ้น ค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนจึงมีค่ามากขึ้น ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ต่ำกว่า Nafion® 117 ทุกๆ ช่วงอุณหภูมิ โดย Nafion® 117 แสดงค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 4891.9±10. 4971.7±16 และ 5220.7±5 แบเรอร์ตามลำดับ



รูปที่ 4.4 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

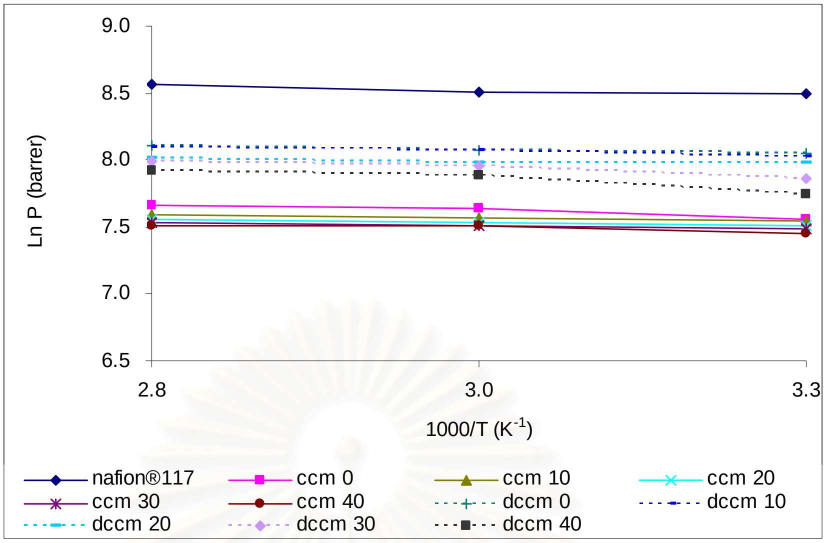
ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ที่โดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก แสดงในตารางที่ 4.2 พบว่ามีค่าสูงกว่าของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ที่ไม่ได้โดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก เพราะว่าสารละลายกรดซัลฟิวริกในเมมเบรนที่ถูกโดปได้ไปทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ห่างกันมากขึ้น แก๊สจึงแพร่ผ่านได้มากขึ้น อย่างไรก็ตาม ยังมีค่าต่ำกว่าของเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion® 117 ทุกๆ ช่วงอุณหภูมิ

ตารางที่ 4.2 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ที่ถูกโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

ปริมาณซีโอไลต์ (ร้อยละ)	ค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (barrer)		
	30 °C	60 °C	90 °C
0	3136.8 ± 84.0	3212.6 ± 62.4	3330.1 ± 141.1
	(1912.1 ± 2.2)	(2087.5 ± 31.8)	(2126.4 ± 4.6)
10	3057.9 ± 120.9	3187.7 ± 62.9	3276.6 ± 38.0
	(1893.3 ± 3.9)	(1924.8 ± 4.3)	(1971.8 ± 4.9)
20	2909.7 ± 69.4	2935.6 ± 27.5	3038.2 ± 88.7
	(1821.2 ± 6.0)	(1861.5 ± 2.2)	(1923.6 ± 10.0)
30	2596.1 ± 86.1	2843.6 ± 46.8	2968.1 ± 29.4
	(1778.5 ± 4.2)	(1827.9 ± 7.7)	(1864.2 ± 5.3)
40	2307.2 ± 50.4	2643.8 ± 45.1	2753.0 ± 60.6
	(1714.1 ± 7.2)	(1816.9 ± 67.6)	(1823.6 ± 9.3)

หมายเหตุ : ตัวเลขในวงเล็บคือค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ที่ไม่ได้ถูกโดปด้วยกรดซัลฟิวริก

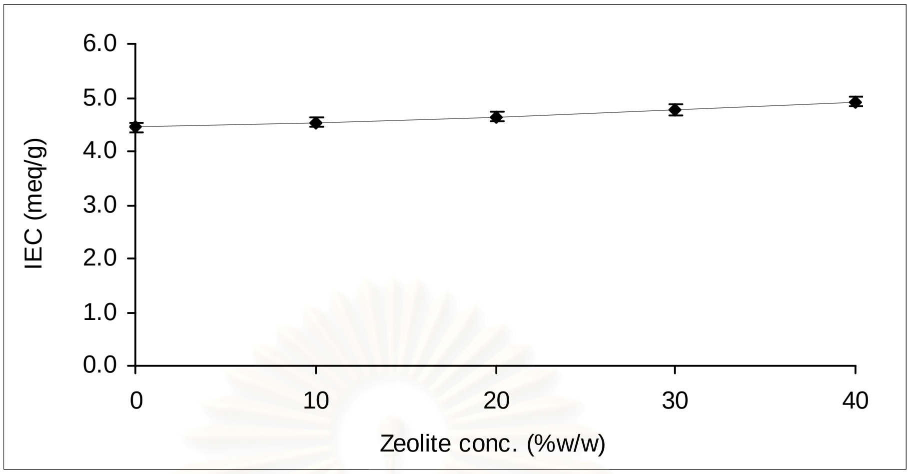
เมื่อพิจารณากราฟอาร์รีเนียส ดังรูปที่ 4.5 พบว่าสามารถประมาณกราฟเส้นตรงกับเมมเบรนทุกชนิด และอุณหภูมิมีผลต่อการเคลื่อนที่ของแก๊สไฮโดรเจนผ่านเมมเบรนทุกชนิดในทำนองเดียวกัน โดยมีค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของกลุ่มเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ และโดปด้วยกรดซัลฟิวริก อยู่ระหว่างค่าการซึมผ่านเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion® 117 และกลุ่มเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตที่ไม่ได้โดปด้วยกรดซัลฟิวริก แสดงว่าเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์และโดปด้วยกรดซัลฟิวริก ยังคงมีสมบัติที่ดีในการให้ค่าการซึมผ่านแก๊สต่ำ มีความปลอดภัยในการใช้งาน



รูปที่ 4.5 กราฟอาร์รีเนียสของค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนสูตรต่างๆ

4.6 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน

Nafion® 117 แสดงค่าการแลกเปลี่ยนไอออน 0.84±0.03 มิลลิสมมูล/กรัม เนื่องมาจากการมีหมู่ $-SO_3H$ เป็นตำแหน่งในการแลกเปลี่ยนไอออน ส่วนเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพสิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ มีค่าการแลกเปลี่ยนไอออนเพิ่มขึ้นตามปริมาณซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้นจาก 4.44±0.02 มิลลิสมมูลต่อกรัม เป็น 4.93±0.09 มิลลิสมมูลต่อกรัม เนื่องมาจากการมีประจุลบสุทธิที่เกิดจากการรวมกันของหน่วย (SiO_4) และ (AlO_4^-) ในซีโอไลต์ ดังรูปที่ 4.6

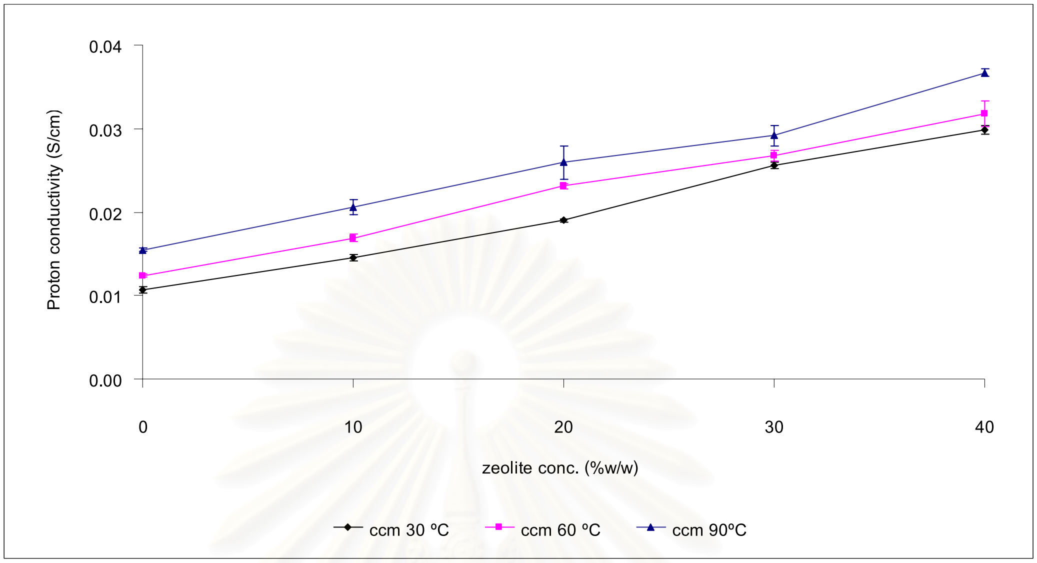


รูปที่ 4.6 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน
ของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์

4.7 ค่าการนำโปรตอน

รูปที่ 4.7 แสดงค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 2.99×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร ในเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน-ซีโอไลต์ ที่เติมซีโอไลต์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก เป็นผลเนื่องมาจากการมีประจุลบสุทธิของซีโอไลต์ ช่วยให้โปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนได้ง่ายขึ้น อีกทั้งสายโซ่พอลิเมอร์ของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซานมีหมู่ฟังก์ชั่นที่เป็นตำแหน่งในการแลกเปลี่ยนโปรตอนคือ $-SO_4^{2-}$ และ NH_3^+ [36] โดยกลไกการนำโปรตอนผ่านเมมเบรนจะอยู่ในรูปของไฮโดรเนียมไอออน

เมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น พบว่าค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ เพิ่มขึ้นเป็นผลเนื่องมาจากโปรตอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนได้มากขึ้น อีกทั้งน้ำที่ถูกดูดซึมภายในรูพรุนของซีโอไลต์จะถูกคายออกมาเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นตามปริมาณซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้น แต่ค่าการนำโปรตอนยังน้อยกว่า Nafion® 117 ทุกๆ ช่วงอุณหภูมิ โดย Nafion® 117 มีค่าการนำโปรตอนเท่ากับ 5.24×10^{-2}, 6.67×10^{-2} และ 7.61×10^{-2} ที่อุณหภูมิ 30, 60 และ 90 องศาเซลเซียสตามลำดับ



รูปที่ 4.7 การนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ที่โดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก พบว่ามีค่าสูงกว่าของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตที่ไม่โดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริกมาก เนื่องจากสารละลายกรดซัลฟิวริก ทำหน้าที่เสมือนอิเล็กโทรไลต์เหลวพาโปรตอนเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรน [11] อีกทั้งสารละลายกรดซัลฟิวริกในเมมเบรนได้ไปทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ห่างกันมากขึ้น โปรตอนจึงเคลื่อนที่ผ่านช่องว่างได้ง่ายขึ้น ค่าการนำโปรตอนจึงมีค่าสูงขึ้นมาก

โดยเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตที่มีปริมาณซีโอไลต์ร้อยละ 30-40 โดยน้ำหนัก และโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก ให้ค่าการนำโปรตอนใกล้เคียงกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion® 117 ทุกช่วงอุณหภูมิ

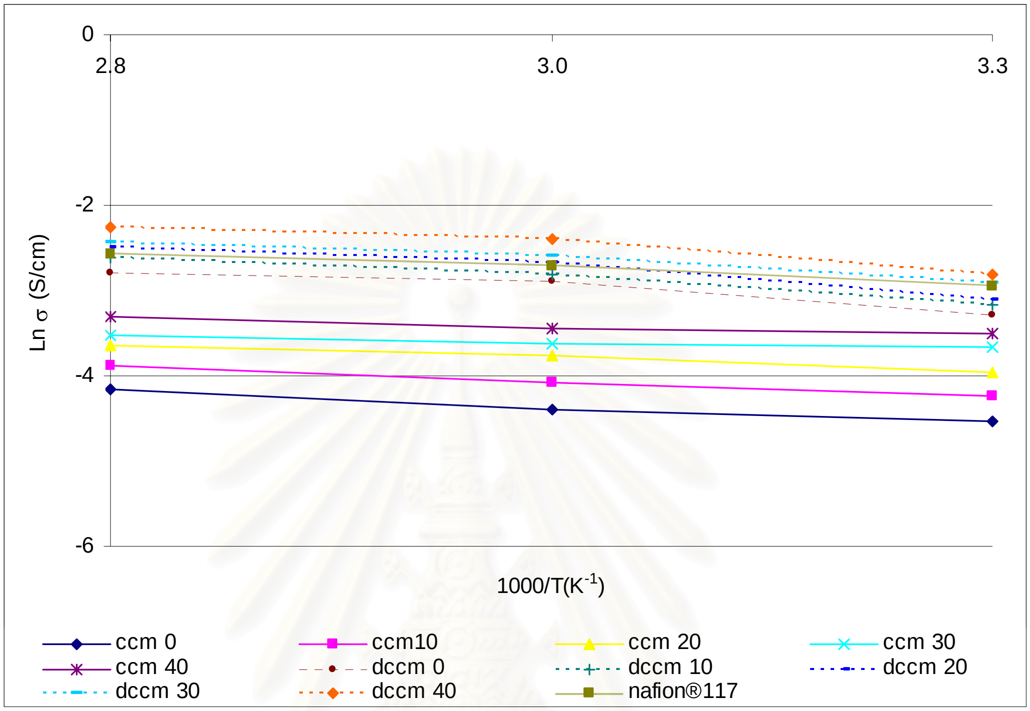
ตารางที่ 4.3 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน-ซีโอไลต์ ที่ถูกโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

ปริมาณซีโอไลต์ (ร้อยละ)	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)		
	30 ^{0}C	60 ^{0}C	90 ^{0}C
0	$3.7\times10^{-2} \pm 1.2\times10^{-3}$	$5.6\times10^{-2} \pm 1.6\times10^{-3}$	$6.2\times10^{-2} \pm 4.0\times10^{-3}$
	$(1.1\times10^{-2} \pm 3.4\times10^{-4})$	$(1.2\times10^{-2} \pm 2.0\times10^{-4})$	$(1.5\times10^{-2} \pm 2.3\times10^{-4})$
10	$4.2\times10^{-2} \pm 1.4\times10^{-3}$	$6.0\times10^{-2} \pm 1.8\times10^{-3}$	$7.3\times10^{-2} \pm 2.3\times10^{-3}$
	$(1.5\times10^{-2} \pm 3.8\times10^{-4})$	$(1.7\times10^{-2} \pm 4.0\times10^{-4})$	$(2.1\times10^{-2} \pm 9.2\times10^{-4})$
20	$4.5\times10^{-2} \pm 1.6\times10^{-3}$	$6.9\times10^{-2} \pm 1.2\times10^{-3}$	$8.2\times10^{-2} \pm 2.0\times10^{-3}$
	$(1.9\times10^{-2} \pm 1.8\times10^{-4})$	$(2.3\times10^{-2} \pm 2.8\times10^{-4})$	$(2.6\times10^{-2} \pm 2.0\times10^{-3})$
30	$5.4\times10^{-2} \pm 3.4\times10^{-3}$	$7.5\times10^{-2} \pm 6.4\times10^{-3}$	$8.8\times10^{-2} \pm 5.3\times10^{-3}$
	$(2.6\times10^{-2} \pm 4.1\times10^{-4})$	$(2.7\times10^{-2} \pm 6.8\times10^{-4})$	$(2.9\times10^{-2} \pm 1.2\times10^{-3})$
40	$6.1\times10^{-2} \pm 2.6\times10^{-3}$	$9.2\times10^{-2} \pm 3.4\times10^{-3}$	$1.0\times10^{-1} \pm 4.0\times10^{-3}$
	$(3.0\times10^{-2} \pm 5.0\times10^{-4})$	$(3.2\times10^{-2} \pm 1.6\times10^{-3})$	$(3.7\times10^{-2} \pm 4.5\times10^{-4})$

หมายเหตุ : ตัวเลขในวงเล็บคือค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน-ซีโอไลต์ ที่ไม่ได้ถูกโดปด้วยกรดซัลฟิวริก

ความสัมพันธ์แบบอาร์รีเนียสของค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์เทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion® 117 แสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่า เมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion® 117 อยู่ในกลุ่มเดียวกับเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ที่ถูกโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก สังเกตได้ว่าเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ที่มีสัดส่วนซีโอไลต์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก และเมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง-ซีโอไลต์ที่มีสัดส่วนซีโอไลต์ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก อยู่เหนือ และใกล้เคียงกับเส้นความสัมพันธ์ของเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion® 117 แสดงถึงค่าการนำโปรตอนที่สูงกว่า และใกล้เคียงกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion® 117 ตามลำดับ ขณะที่เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวางที่ไม่ได้โดปด้วยสารละลายกรด

ซัลฟิวริกและไม่ได้เติมซีโอไลต์แสดงค่าการนำโปรตอนห่างจากเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion® 117 มากที่สุด



รูปที่ 4.8 กราฟอาร์รีเนียสของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน-ซีโอไลต์ และเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion® 117

4.8 ภาวะในการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้เลือกใช้ แพลเลเดียม เพราะมีคุณสมบัติในด้านการเลือกสรรแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่อง (autocatalytic reaction) แสดงดังสมการที่ 4.1

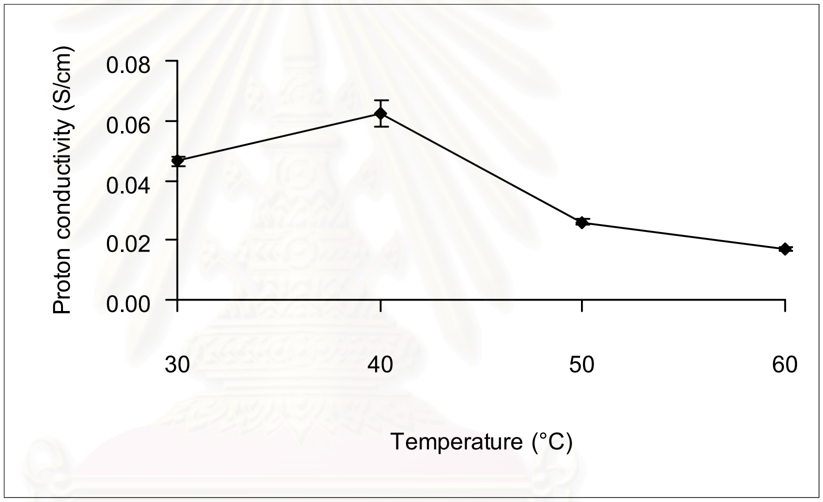
$$2Pd^{2+} + N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow 2Pd^0 + N_2 + 4H_2O \qquad (4.1)$$

ในสารละลายจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชัน (reduction-oxidation reaction) ระหว่างแพลเลเดียมไอออนกับไฮดราซีนที่ผิวของเมมเบรน [37] ณ บริเวณที่มีความว่องไวต่อการ

เกิดปฏิกิริยา (catalytic surface) สำหรับเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน มีตำแหน่งที่ว่องไวคือ อะตอมของไนโตรเจนในหมู่เอมีน

การศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของการเคลือบแพลเลเดียม จะศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลา ในช่วง 30-60 องศาเซลเซียสและ 30-180 นาทีตามลำดับ ต่อค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซานที่ไม่ได้เติมซีโอไลต์ เมื่อได้ภาวะที่เหมาะสมแล้ว จึงใช้ภาวะนี้ในการเคลือบชั้นสารเร่งปฏิกิริยากับเมมเบรนสูตรอื่นๆ ต่อไป

ในการศึกษาผลของอุณหภูมิจะทำการควบคุมเวลาในการเคลือบแพลเลเดียมให้คงที่ที่ 30 นาที จากนั้นทำการเคลือบเมมเบรนที่อุณหภูมิ 30-60 องศาเซลเซียส ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.9

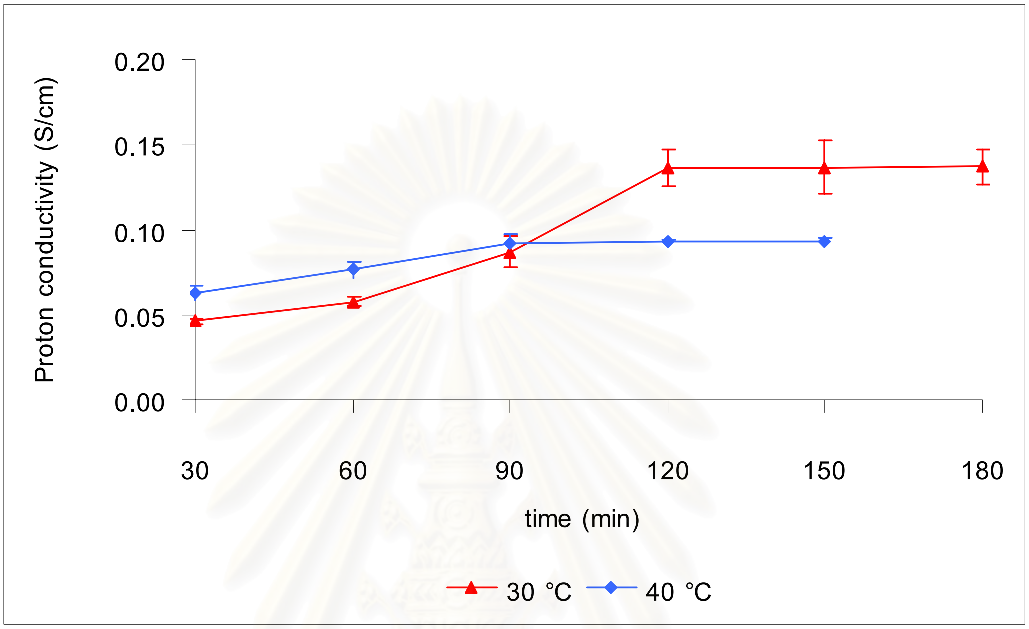


รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิในการเคลือบแพลเลเดียมที่เวลา 30 นาที
ต่อค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน

จากรูปที่ 4.9 ในช่วงแรกพบว่าค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการเคลือบที่เพิ่มขึ้นจาก 30 เป็น 40 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นค่าการนำโปรตอนของเมมเบรมเชื่อมขวางลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 40 องศาเซลเซียส เป็นผลเนื่องมาจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้แอมโมเนียในสารละลายเกิดการระเหย [38] ส่งผลให้ความเสถียรของสารละลายลดลง [39] จึงเลือกอุณหภูมิที่ 30 และ 40 องศาเซลเซียส มาทำการทดลองเพื่อหาเวลาที่เหมาะสมต่อไป

จากการศึกษาผลของเวลาในการเคลือบแพลเลเดียมในช่วงเวลา 30-180 นาที แสดงดังรูปที่ 4.10 พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซานมีค่าเพิ่มขึ้น

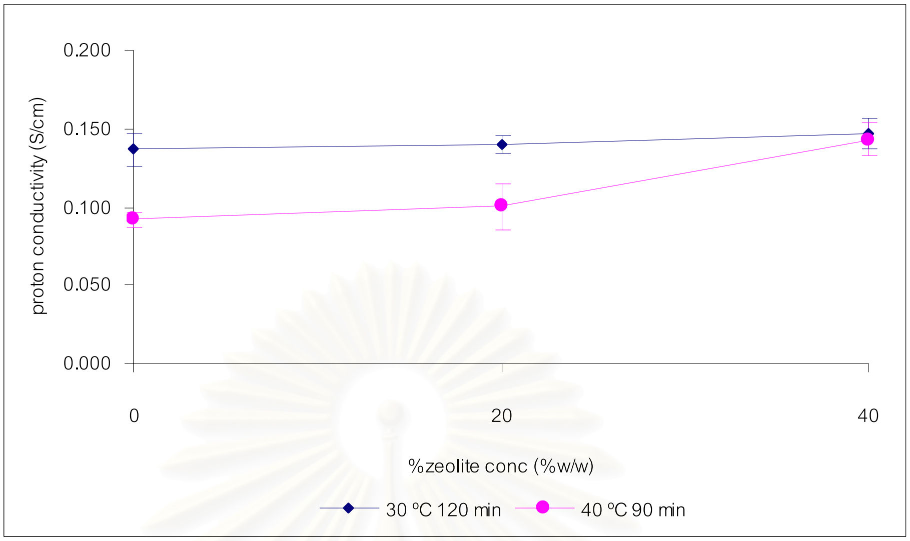
จนถึงระยะเวลาหนึ่งค่าการนำโปรตอนจึงมีค่าคงที่ ไม่ว่าจะเพิ่มเวลาอีกนานเท่าไหร่ก็ตาม ทั้งนี้เป็นผลมาจากการเพิ่มเวลาการเคลือบ ส่งผลให้พื้นผิวที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (catalytic surface) ของเมมเบรนที่แพลเลเดียมสามารถเข้าไปเคลือบได้ลดลง [37]



รูปที่ 4.10 ผลของเวลาในการเคลือบแพลเลเดียมที่อุณหภูมิ 30 และ 40 องศาเซลเซียส ต่อค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน

จากผลของอุณหภูมิและเวลาสามารถหาภาวะที่เหมาะสมได้ 2 ภาวะคือ ภาวะที่ 1 ทำการเคลือบแพลเลเดียมที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที และภาวะที่ 2 คือที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที

เมื่อศึกษาผลของซีโอไลต์ต่อค่าการนำโปรตอนของทั้ง 2 ภาวะ พบว่า ค่าการนำโปรตอนของภาวะที่ 1 สูงกว่าภาวะที่ 2 ทุกๆ ช่วงปริมาณของซีโอไลต์ แสดงดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 ค่าการนำโปรตอน
ของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์เคลือบแพลเลเดียม

4.9 ผลของสารรีดิวซ์ต่อค่าการนำโปรตอน

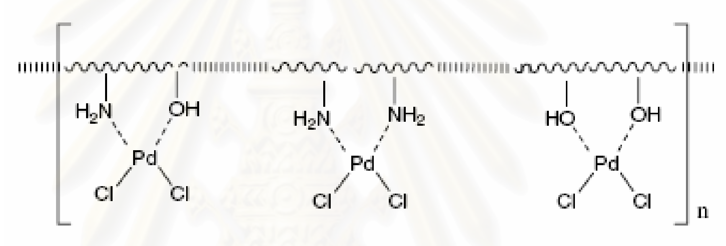
ในการศึกษาผลของการมีสารรีดิวซ์ในสารละลายแพลเลเดียม ที่ภาวะการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ภาวะคือ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที และ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที ต่อค่าการนำโปรตอน ดังแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซานจากการเคลือบแพลเลเดียมทั้ง 2 ภาวะ ไม่ว่าในสารละลายแพลเลเดียมจะมีไฮดราซีนหรือไม่ก็ตาม มีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก เนื่องมาจากอะตอมไนโตรเจนที่หมู่เอมีนของไคโตซานสามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนโลหะแพลเลเดียมหรือกับอะตอมโลหะแพลเลเดียมได้ ดังรูปที่ 4.12 และ 4.13 ตามลำดับ อีกทั้งไฮโดรเจนที่ป้อนเข้าไปในชุดวัดค่าการนำโปรตอนจะทำหน้าที่รีดิวซ์แพลเลเดียมไอออน แทนสารรีดิวซ์ไฮดราซีน ในกรณีไม่มีองค์ประกอบสารไฮดราซีนในสารละลายแพลเลเดียม ทำให้ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนประเภทหนึ่งๆ ที่ภาวะการเคลือบเดียวกันไม่แตกต่างกัน ไม่ว่าจะมีสารรีดิวซ์หรือไม่ก็ตาม

ตารางที่ 4.4 ผลของสารรีดิวซ์ต่อค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

		ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)	
	N_2H_4	30 องศาเซลเซียส 120 นาที	40 องศาเซลเซียส 90 นาที
เมมเบรนไคโตซานไม่เชื่อมขวาง	-	$1.65\times10^{-1} \pm 4.70\times10^{-3}$	$1.62\times10^{-1} \pm 5.15\times10^{-3}$
	+	$1.56\times10^{-1} \pm 1.47\times10^{-2}$	$1.54\times10^{-1} \pm 9.49\times10^{-3}$
เมมเบรนไคโตซานเชื่อมขวาง	-	$1.23\times10^{-1} \pm 5.60\times10^{-3}$	$8.91\times10^{-2} \pm 2.11\times10^{-3}$
	+	$1.36\times10^{-1} \pm 1.10\times10^{-2}$	$9.19\times10^{-2} \pm 5.12\times10^{-3}$

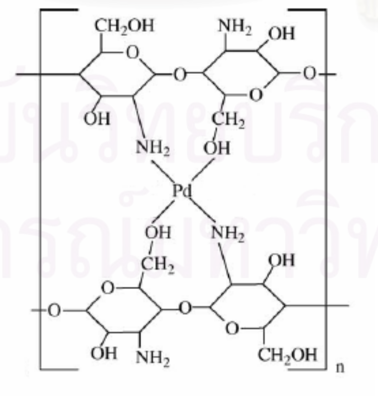
หมายเหตุ (-) ไม่เติม N_2H_4

(+) เติม N_2H_4



รูปที่ 4.12 สารประกอบเชิงซ้อนของไคโตซานกับโลหะแพลเลเดียม

เมื่อไม่มีการเติมไฮดราซีน [39]



รูปที่ 4.13 สารประกอบเชิงซ้อนของไคโตซานกับโลหะแพลเลเดียม

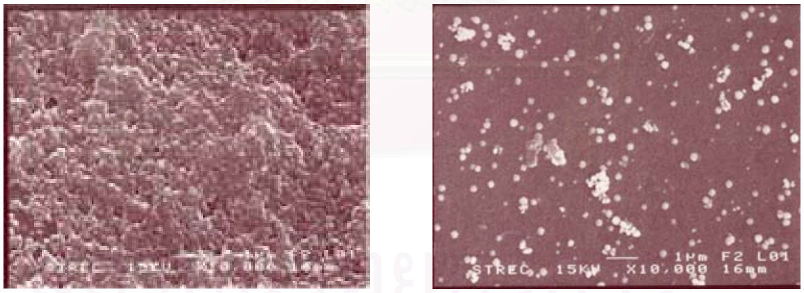
เมื่อมีการเติมไฮดราซีน [39]

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากตารางที่ 4.4 จะเห็นว่าค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซานมีค่าต่ำกว่าค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไม่เชื่อมขวาง อธิบายได้ว่า หมู่เอมีนที่จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแพลเลเดียมในเมมเบรนเชื่อมขวางมีน้อยลง เพราะได้ถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยากับหมู่กรดซัลฟิวริก นอกจากนั้นยังพบว่าค่าการนำโปรตอนที่สภาวะการเคลือบ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาทีให้ค่าสูงกว่าค่าการนำโปรตอนที่สภาวะการเคลือบ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที ในทุกกรณี จึงเลือกใช้สภาวะที่หนึ่งเป็นสภาวะการเคลือบชั้นสารเร่งปฏิกิริยาในการเตรียม MEA

เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าการนำโปรตอนระหว่างเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน ซึ่งมีค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เท่ากับ$1.1\times10^{-2}\pm3.4\times10^{-4}$ ซีเมนส์/เซนติเมตร และเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซานเคลือบแพลเลเดียม พบว่าเมมเบรนที่เคลือบแพลเลเดียม ให้ค่าการนำโปรตอนสูงกว่า อธิบายได้ว่า แพลเลเดียมมีคุณสมบัติเป็น pseudo-proton conducting ที่อัตราส่วนของ H/Pd เท่ากับ 0.0015 ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน แพลเลเดียมจะอยู่ในรูปของสารประกอบไฮไดรด์ เนื่องมาจากโครงสร้างแลตทิซ (lattice) ของแพลเลเดียมซึ่งมีโครงร่างผลึกแบบ fcc เกิดการขยายตัว ไฮโดรเจนสามารถแพร่ผ่านแพลเลเดียมได้ [37]

ลักษณะสัณฐานของเมมเบรนที่ทำการเคลือบแพลเลเดียม ที่สภาวะ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที แสดงดังรูปที่ 4.14 จากสเปกตรัมของ EDS ดังรูปที่ 4.15 ยืนยันได้ว่าที่ผิวของเมมเบรนมีแพลเลเดียมอยู่จริง

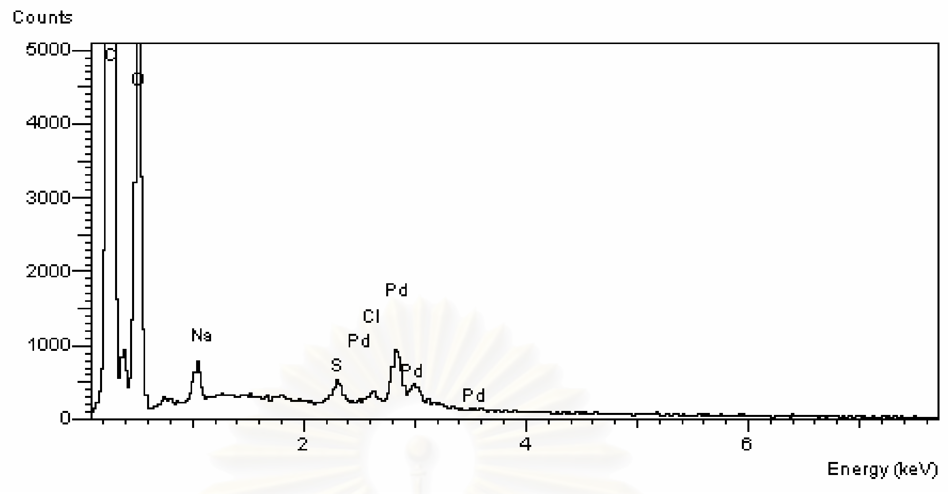


(ก) (ข)

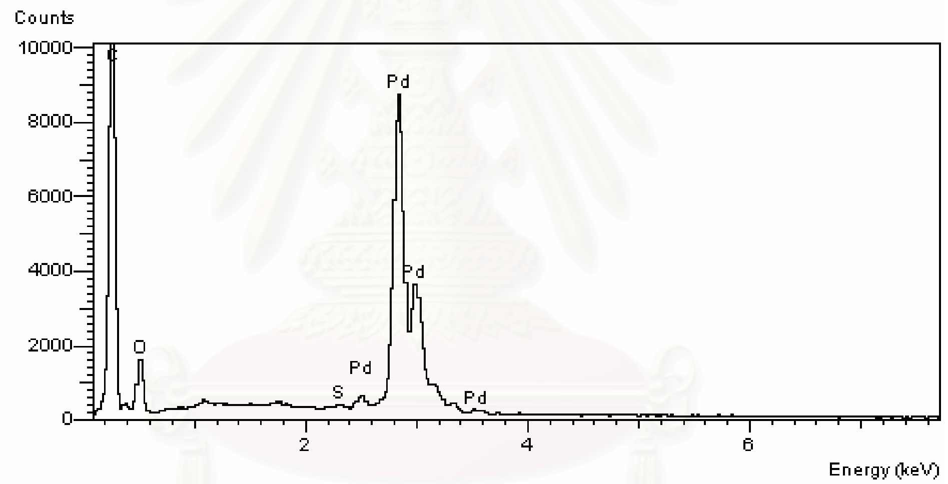
รูปที่ 4.14 ลักษณะการกระจายตัวของแพลเลเดียมบนผิวของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน

(ก) ไม่มีการเติมไฮดราซีน (ข) เติมไฮดราซีน ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



(ก)



(ข)

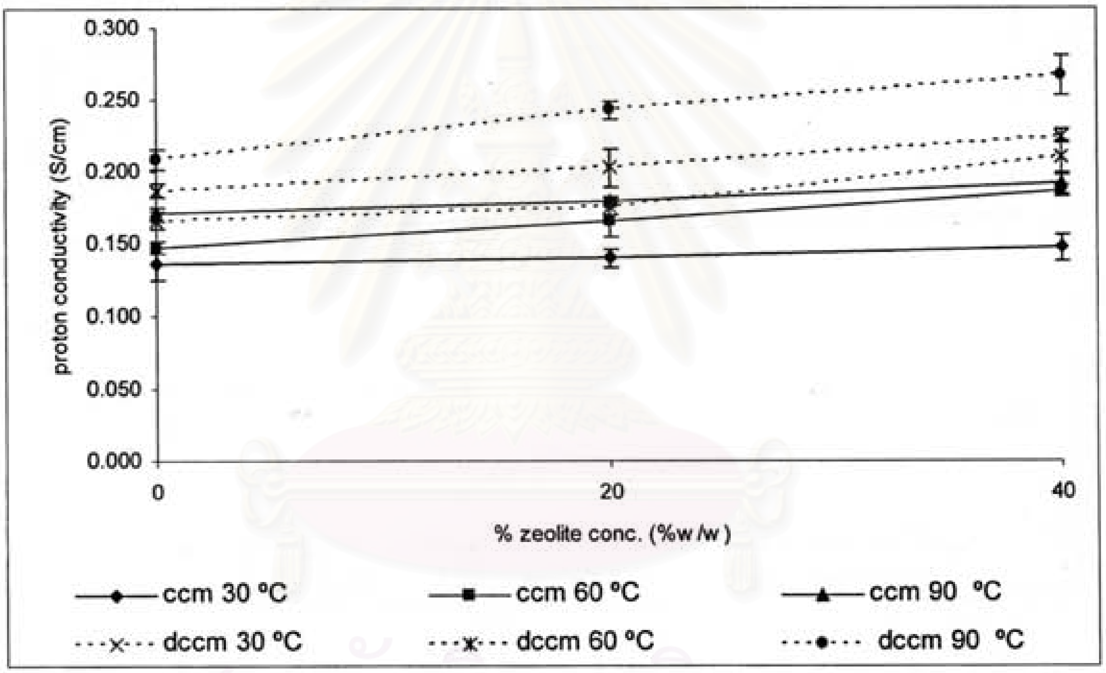
รูปที่ 4.15 ธาตุบนพื้นผิวของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน เคลือบแพลเลเดียม ที่ภาวะ 30 องศาเซลเซียส 120 นาที (ก.) ไม่มีการเติมไฮดราซีน (ข.) เติมไฮดราซีน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.10 ผลของอุณหภูมิและการโดปต่อค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเคลือบแพลเลเดียม

ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซานเคลือบแพลเลเดียม มีค่าเท่ากับ $1.4\times10^{-1}\pm1.1\times10^{-1}$ ซีเมนส์/เซนติเมตร เพิ่มขึ้นเป็น $1.5\times10^{-1}\pm9.2\times10^{-3}$ ซีเมนส์/เซนติเมตร เมื่อเติมซีโอไลต์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก เป็นผลมาจากอนุภาคแพลเลเดียมมีสมบัติเป็น pseudo-proton conducting ทำหน้าที่ในการนำโปรตอน ทั้งประจุลบสุทธิของซีโอไลต์ในเมมเบรนเป็นตำแหน่งในการแลกเปลี่ยนโปรตอนเพิ่มขึ้นตามปริมาณซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้น ทำให้เมมเบรนสามารถนำโปรตอนได้สูงขึ้น

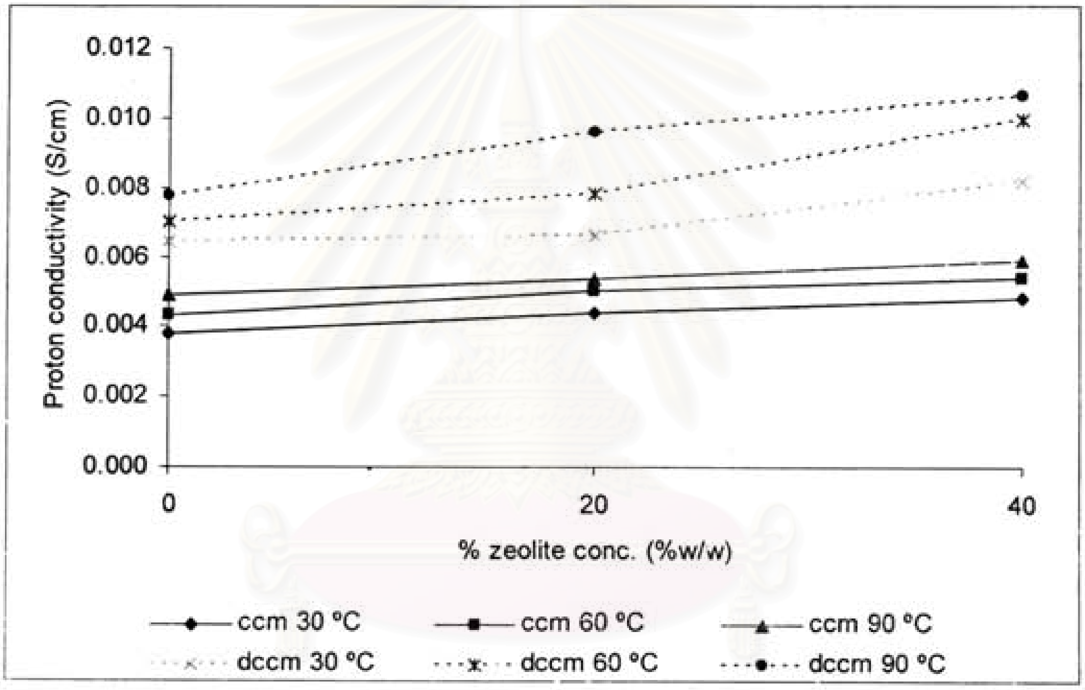
เมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิและการโดปพบว่าค่าการนำโปรตอนมีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับเมมเบรนที่ไม่ได้เคลือบแพลเลเดียม ทุกๆ ช่วงอุณหภูมิ แสดงดังรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 การนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์เคลือบแพลเลเดียมที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

4.11 ค่าการนำโปรตอนของ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว

จากรูปที่ 4.17 แสดงให้เห็นว่าค่าการนำโปรตอนของ MEA เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณซีโอไลต์และอุณหภูมิเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกันกับค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนจากการวัดด้วยวิธี Four Probe **แต่ให้ค่าที่ต่ำกว่า เนื่องจากค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนด้วยวิธี** Four Probe **เป็นค่าการนำโปรตอนในแนวระนาบ แต่ค่าการนำโปรตอนของ** MEA **ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยวเป็นค่าการนำโปรตอนในแนวภาคตัดขวาง และยังมีค่าความต้านทานที่เกิดจากแผ่นแกรไฟต์ที่ใช้เป็น** End Plate **ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว สำหรับ** MEA **เชิงพาณิชย์** [BASF Fuel Cell, Inc.] **มีค่าการนำโปรตอน**เท่ากับ เท่ากับ $6.4\times10^{-3}\pm1.9\times10^{-4}$, $2.55\times10^{-2}\pm1.1\times10^{-3}$, $3.1\times10^{-2}\pm1.1\times10^{-3}$ ที่อุณหภูมิ 30, 60 และ 90 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



รูปที่ 4.17 ค่าการนำโปรตอนของ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ชนิดของเมมเบรนที่เตรียมขึ้นเพื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนในเซลล์เชื้อเพลิง ประกอบด้วย

- เมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน
- เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์
- เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ และโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

ไคโตซานที่ใช้ในการเตรียมเมมเบรนมีมวลโมเลกุลเท่ากับ 9.5×10^5 ดอลตันและร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิล 91.52±1.1 และซีโอไลต์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็น ซีโอไลต์เอ มีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาประมาณ 1.1

- ผลของการเติมซีโอไลต์

การเติมซีโอไลต์ในเมมเบรนไคโตซาน ส่งผลต่อสมบัติของเมมเบรนดังนี้ การเพิ่มขึ้นของปริมาณซีโอไลต์ในเมมเบรนส่งผลให้ ร้อยละการดูดซับน้ำ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนและค่าการนำโปรตอนเพิ่มขึ้น ในขณะที่ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาและความสามารถในการทนต่อแรงดึงลดลง จากการที่ซีโอไลต์มีความชอบน้ำและมีประจุลบสุทธิภายในโครงสร้างจึงช่วยเสริมสมบัติการนำโปรตอน ของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ เพื่อใช้เป็นเมมเบรนทางเลือกในเซลล์เชื้อเพลิง

- ผลของอุณหภูมิต่อค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนและค่าการนำโปรตอน

การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิส่งผลให้การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนและค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน และเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์เพิ่มขึ้น เนื่องมาจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้สายโซ่พอลิเมอร์สามารถเคลื่อนไหวได้มากขึ้น ปริมาตรอิสระจึงเพิ่มขึ้น โปรตอนและแก๊สไฮโดรเจนจึงสามารถเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนได้มากขึ้น

■ ผลของการโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

การโดปเมมเบรนด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ส่งผลต่อค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนและค่าการนำโปรตอนที่เพิ่มขึ้นเป็นผลเนื่องมาจาก สารละลายกรดซัลฟิวริกในเมมเบรนที่ถูกโดปได้ไปทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ห่างกันมากขึ้น แก๊สจึงแพร่ผ่านได้มากขึ้น และสารละลายกรดซัลฟิวริกนี้ยังทำหน้าที่เสมือนอิเล็กโทรไลต์เหลวพาโปรตอนเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนในขณะที่ความสามารถในการทนต่อแรงดึงของเมมเบรนลดลง

■ ผลของแพลเลเดียมต่อค่าการนำโปรตอน

การเคลือบแพลเลเดียมบนผิวของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน ทำให้ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซานที่ไม่ได้เคลือบแพลเลเดียม เนื่องมาจาก แพลเลเดียมมีสมบัติเป็น pseudo-proton conducting ทำหน้าที่ในการนำโปรตอน โดยภาวะที่เหมาะสมในการเคลือบแพลเลเดียมบนผิวของเมมเบรนคือ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที

จากผลของการทดลอง เมมเบรนสูตรที่ดีที่สุดคือ เมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ที่มีการเติมปริมาณของซีโอไลต์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนักของไคโตซานและโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ดังตารางที่ 5.1 โดยมีค่าการนำโปรตอนและค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เท่ากับ $6.06\times10^{-2}\pm\ 2.63\times10^{-2}$ ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร และ 2307±50 แบเรอร์ ตามลำดับ และเมื่อเปรียนเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion® 117 ที่มีค่าการนำโปรตอนและค่าการซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน $5.24\times10^{-2}\pm2.84\times10^{-2}$ ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร และ 4892 แบเรอร์ ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ ที่มีการเติมปริมาณของซีโอไลต์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนักของไคโตซานและโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก สามารถนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนได้ อีกทั้งค่าการซึมผ่านแก๊สที่ต่ำกว่า ยังแสดงถึงความปลอดภัยในการใช้งานอีกด้วย

ตารางที่ 5.1 สมบัติของเมมเบรนเชื่อมขวางไคโตซาน-ซีโอไลต์ โดยมีการเติมซีโอไลต์ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก

Parameter	Nafion® 117	crosslinked chitosan-zeolite (40%w/w) composite membrane	
		undoped membrane	doped membrane
Proton Conductivity (S/cm)	$5.2\times10^{-2} \pm 2.9\times10^{-2}$	$2.99\times10^{-2} \pm 5.04\times10^{-4}$	$6.06\times10^{-2} \pm 2.63\times10^{-3}$
H_2 Permeability (barrer)	4891	1714	2307
Tensile Strength (MPa)	28.2 ± 0.9	45.1 ± 2.7	11.8 ± 2.3
% water uptake	16.6 ± 0.6	96.4 ± 2.5	-
% thickness change	10.4 ± 0.3	86.3 ± 2.3	-
IEC (meq/g)	0.84 ± 0.03	4.93 ± 0.09	-

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรมีการทดสอบสมรรถนะของเมมเบรนเชื่อมขวางคอมโพซิตไคโตซาน-ซีโอไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิง ในรูปของกราฟโพลาไรเซชัน และศึกษาอายุการใช้งาน เพราะไคโตซานเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพ น่าจะมีอายุการใช้งานสั้น ซึ่งจะเป็นข้อเสียสำคัญ ของความเหมาะสมในการพัฒนาเป็นเมมเบรนเชิงพาณิชย์

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

[1] อัญชลี อินตรา. 2547. การเตรียมและลักษณะสมบติของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนชนิดไคโตซานคอมโพซิต. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

[2] ประพจน์ เหล่ามงคลนิมิต. 2548. การเตรียมและลักษณะสมบัติของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนชนิดไคโตซาน-ซีโอไลต์และพอลิซัลโฟน-ซีโอไลต์.วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

[3] ขันทอง สุนทราภา. 2545. การพัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง. เงินทุนงบประมาณแผ่นดินเพื่อการวิจัย ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

[4] อภิรัตน์ เลาห์บุศรี และสุวบุญ จิรชาญชัย. 2548. เซลล์เชื้อเพลิงและพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรน. LAB TODAY 27 : 55-60.

[5] Peter, B, Fuel Cells [online], available from: http://www.Greenjobs.com [2008 September 15th].

[6] Gregor H. 2003. Fuel cell technology handbook. USA: CRC Press LLC,

[7] Broughton, J. 2008. fuel cell system. USA : Wikimedia Foundation, Inc.

[8] Willams, K.R. An introduction to fuel cells. Amsterdam, Elsevier Publication, 1966. อ้างถึงใน พิษณุ เจริญสมบัติ. การศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแผ่นแลกเปลี่ยนอิออน. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาคฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2526.

[9] Zeus Industrial Products, Inc., Chemical Resistance of Fluoropolymers [online], available from: http://www.zeusinc.com/newsletter/chemical_resistance.asp [2008 September 15th].

[10] Blumes, B., Ionenaustauschermembranen [online], available from: http://www.chemieunterricht.de/dc2/fc/membran.htm [2008 September 15th].

[11] ขันทอง สุนทราภา. 2547. เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์.

[12] Appleby, A.J. and Foulkes, F.R. Fuel cell Handbook. New York, Van Nostrand Reinhold: 1989. อ้างถึงใน สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์ และคณะ. เซลล์เชื้อเพลิงแบบ

พอลิเมอร์ของแข็ง. การประชุมผู้เชี่ยวชาญเซลล์เชื้อเพลิง ครั้งที่ 1, สถาบันพัฒนาและฝึกอบรมโรงงานต้นแบบ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2543.

[13] Srinivasan, S., Dave, B.B., Murugesamoorthi, K.A., Parthasarathy, A., Appleby,A.J. Fuel cell system. New York, Plenum Press, 1993. อ้างถึงใน สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์ และคณะ. เซลล์เชื้อแบบพอลิเมอร์ของแข็ง. การประชุมผู้เชี่ยวชาญเซลล์เชื้อเพลิง ครั้งที่ 1, สถาบันพัฒนาและฝึกอบรมโรงงานต้นแบบ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2543.

[14] Kinoshita, K. Electrochemical oxygen technology. New York, John Wiley & Sons Inc,1992. อ้างถึงใน สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์ และคณะ. เซลล์เชื้อแบบพอลิเมอร์ของแข็ง. การประชุมผู้เชี่ยวชาญเซลล์เชื้อเพลิง ครั้งที่ 1, สถาบันพัฒนาและฝึกอบรมโรงงานต้นแบบ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2543.

[15] Prater, K.B. Solid polymer fuel cell developments at Ballard. Norbeck, K.M. et al, Hydrogen fuel for surface transportation. Society of Automotive Engineers Inc., 1996. อ้างถึงใน สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์ และคณะ. เซลล์เชื้อแบบพอลิเมอร์ของแข็ง. การประชุมผู้เชี่ยวชาญเซลล์เชื้อเพลิง ครั้งที่ 1, สถาบันพัฒนาและฝึกอบรมโรงงานต้นแบบ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2543.

[16] Watkins, D.S. Fuel cell systems. New York, Plenum Press, 1993. อ้างถึงใน สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์ และคณะ. เซลล์เชื้อแบบพอลิเมอร์ของแข็ง. การประชุมผู้เชี่ยวชาญเซลล์เชื้อเพลิง ครั้งที่ 1, สถาบันพัฒนาและฝึกอบรมโรงงานต้นแบบ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2543.

[17] สุวบุญ จิรชาญชัย, รังรอง ยกส้าน และโกสุม สมัครรัตน์. สมบัติทางเคมีและกายภาพของไคติน-ไคโตซาน. การประชุมเชิงปฏิบัติการไคตินและไคโตซานจากวัตถุดิบธรรมชาติสู่การประยุกต์ใช้. 30-31 สิงหาคม 2544 : 11-40.

[18] Yabuki, M. Chitin-chitosan handbook. Gihoudou, 1995.

[19] ประภัสสร สุรวัฒนาวรรณ. ไคติน-ไคโตซาน. [ออนไลน์]. 1 กุมภาพันธ์ 50. เข้าถึงได้จาก http://www.gpo.or.th/rdi/html/chitin.html

[20] วิภายุ บุญเจริญสุข. 2537. รายงานปัญหาพิเศษ เรื่อง ซีโอไลท์. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. อ้างถึงใน ทรรศินา จรัสรัตนมงคล. การผลิตซีโอไลต์ด้วยดินเบาให้เป็นสารดูดจับและการทดลองบำบัดน้ำเสียในนากุ้ง. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 2542.

[21] สัญชนาถ สินธวารยัน. และ สมชาย พานิชสาส์น. 2540. การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอยซึ่งเกิดจากการเผาไหม้ถ่านหิน. โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. อ้างถึงใน ทรรศินา จรัสรัตนมงคล. การผลิตซีโอไลท์ด้วยดินเบาให้เป็นสารดูดจับและการทดลองบำบัดน้ำเสียในนากุ้ง. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 2542.

[22] 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 271(1999): 386-395.

[23] Viral, M. and Joyce, S.C. 2003. Review and analysis of PEM Fuel cell design and manufacturing. Journal of Power Sources 114: 32-53.

[24] Appleby, A.J. and Foulkes F.R., 1989. Fuel cell hand book. New York: Van Nostrand Reinhold.

[25] Paunovic, M. 2000. Modern electroplating. New York: John Willey & Sons.

[26] Grigorier, S.A., Lyutikova, E.K., Martemianov, S. and Fateev, V.N. 2007. On the possibility of replacement of Pt by Pd in a hydrogen electrode of PEM fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy 32: 4438-4442.

[27] Sancho, T., Soler, J., and Pina, M.P. 2007. Conductivity in zeolite-polymer composite membranes for PEMFCs. Journal of Power Sources 169: 92-97.

[28] Son, D.H. Sharma, R.K. Shul, Y.G. and Kim, H. 2007. Preparation of Pt/zeolite–Nafion composite membranes for self-humidifying polymer electrolyte fuel cells. Journal of Power Sources 165: 733-738.

[29] Hejze, T. Gollasa, B.R. Sauerbrey, R.K. Schmied, Hoferb, M. F. and Besenharda, J.O. 2005. Preparation of Pd-coated polymer electrolyte membranes and their application in direct methanol fuel cells. Journal of Power Sources. 140: 21–27.

[30] Mukoma, P. Jooste ,B.R. and Vosloo, H.C.M.2004. Synthesis and characterization of cross-linked chitosan membranes for application as alternative proton exchange membrane materials in fuel cells. Journal of Power Sources 136: 16-23.

[31] เจริญพร โชคบริบาล. 2550. ชั้นกั้นการแพร่โลหะฐานโครเมียมสำหรับแพลเลเดียมเมมเบรนบนตัวรองรับเหล็กกล้าไร้สนิม. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

[32] อรรถสิทธิ์ จันทร์เชย, พิชิต หงส์ไพฑูรย์ และ ขันทอง สุนทราภา. 2550. การทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนไคโตซานซีโอไลต์. ปริญญานิพนธ์ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

[33] Kittur, A.A., Kulkarni, S.S., Aralaguppi, M.I., Kariduraganavar, M.Y. 2005. Preparation and characterization of novel pervaporation membranes for the separation of water–isopropanol mixtures using chitosan and NaY zeolite. Journal of Membrane Science 247: 75–86.

[34] Jingtao, W., Xiaohong, Z., Hong W., Bin, Z., Zhongyi, J., Xiaopeng, H., Baoyi, W. 2008 Effect of zeolites on chitosan/zeolite hybrid membranes for direct methanol fuel cell. Journal of Power Sources, 178: 9–19.

[35] Hong, W., Bin, Z., Xiaohong, Z., Jingtao, W., Weikang, Y., Zhongyi, J. 2007 Surface-modified Y zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell. Journal of Power Sources, 173: 842–852.

[36] Vinod, K.S. 2007. Highly charged pro-exchange membrane : Sulfonate poly(ether sulfone)-silica polyelectrolyte composite membrane for fuel cell. Journal of Solid State Ionic 177 : 3395-3404.

[37] Maurizio, V., Rosalinda, I. Salvatore, P. and Carmelo, S. 2006. Optimized bath for electroless deposition of palladiumon amorphous alumina membranes. Surface & Coatings Technology 200: 5800–5806.

[38] Natalia, V.K., Alexander, Y.S., Olga, P.T., Konstantin, V.K., Wolfgang, G., Elena D.F.and Leonid M.K. 2004. Heterogenized palladium chitosan complexes as potential catalysts in oxidation reactions: study of the structure. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 209: 97–106.

[39] Jiang, B., Ye, Z., and Peng, J. 2006. Study on Physical and Chemical of Rare Earth in Preparing Ceramic Tube Supported Palladium Film by Electroless Plating. Journal of Rare Earth 24: 259-261.

ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก
ข้อมูลการทดลอง

1. ค่าร้อยละการดูดซับน้ำและร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา

ตารางที่ ก.1 ค่าร้อยละการดูดซับน้ำและร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนาของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion@117

ชนิดของเมมเบรน	ร้อยละการดูดซับน้ำ	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา
Nafion 117	16.6 ± 0.6	10.4 ± 0.3
Crosslinked chitosan	74.7 ± 1.6	141.5 ± 1.1
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	78.3 ± 3.0	114.6 ± 2.5
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	85.9 ± 1.1	104.4 ± 1.8
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	90.7 ± 1.1	94.9 ± 3.2
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	96.4 ± 2.5	86.3 ± 2.3

2. ค่าความสามารถในการทนต่อแรงดึง

ตารางที่ ก.2.1 ค่าความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion@117

ชนิดของเมมเบรน	ค่าความสามารถทนต่อแรงดึง (MPa)
Nafion 117	28.2 ± 0.9
Crosslinked chitosan	63.4 ± 2.0
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	62.6 ± 1.8
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	59.6 ± 2.4
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	52.0 ± 5.0
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	45.1 ± 2.7

ตารางที่ ก.2.2 ค่าความสามารถทนต่อแรงดึงของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตที่โดปด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 2 ที่อุณหภูมิห้อง

ชนิดของเมมเบรน	ค่าความสามารถทนต่อแรงดึง (MPa)
Crosslinked chitosan	33.2 ± 13.9
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	17.5 ± 8.1
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	14.0 ± 2.0
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	13.0 ± 3.9
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	11.8 ± 2.3

3. ค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน

ตารางที่ ก.3.1 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิต ที่อุณหภูมิ 30ºC

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Nafion 117	4891.9 ± 10.7
Crosslinked chitosan	1912.1 ± 2.2
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	1893.3 ± 3.9
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	1821.2 ± 6.0
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	1778.5 ± 4.2
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	1714.1 ± 7.2

ตารางที่ ก.3.2 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิต ที่อุณหภูมิ 60ºC

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Nafion 117	4971.7 ± 16.0
Crosslinked chitosan	2087.5 ± 31.8
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	1924.8 ± 4.3
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	1861.5 ± 2.2
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	1827.9 ± 7.7
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	1816.9 ± 67.6

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.3.3 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิต ที่อุณหภูมิ 90ºC

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Nafion 117	5220.7 ± 4.7
Crosslinked chitosan	2126.4 ± 4.6
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	1971.8 ± 4.9
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	1923.6 ± 10.0
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	1864.2 ± 5.3
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	1823.6 ± 9.3

ตารางที่ ก.3.4 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตและโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 30ºC

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Crosslinked chitosan	3136.8 ± 84.0
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	3057.9 ± 120.9
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	2909.7 ± 69.4
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	2596.1 ± 86.1
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	2307.2 ± 50.4

ตารางที่ ก.3.5 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตและโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 60ºC

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Crosslinked chitosan	3212.6 ± 62.4
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	3187.7 ± 62.9
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	2935.6 ± 27.5
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	2843.6 ± 46.8
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	2643.8 ± 45.1

ตารางที่ ก.3.6 การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตและโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 90ºC

ชนิดของเมมเบรน	การซึมผ่านแก๊สไฮโดรเจน (แบเรอร์)
Crosslinked chitosan	3330.1 ± 141.1
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	3276.6 ± 38.0
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	3038.2 ± 88.7
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	2968.1 ± 29.4
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	2753.0 ± 60.6

4. ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน

ตารางที่ ก.4 ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion@117 ที่อุณหภูมิห้อง

ชนิดของเมมเบรน	ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (มิลลิสมมูล/กรัม)
Nafion 117	0.84 ± 0.03
Crosslinked chitosan	4.44 ± 0.02
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	4.53 ± 0.02
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	4.64 ± 0.04
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	4.77 ± 0.06
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	4.93 ± 0.09

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5. ค่าการนำโปรตอน

ตารางที่ ก.5.1 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion@117 ที่อุณหภูมิ 30ºC

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Nafion@117	$5.2\times10^{-2} \pm 2.9\times10^{-2}$
Crosslinked chitosan	$1.1\times10^{-2} \pm 3.4\times10^{-4}$
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	$1.5\times10^{-2} \pm 3.8\times10^{-4}$
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	$1.9\times10^{-2} \pm 1.8\times10^{-4}$
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	$2.6\times10^{-2} \pm 4.1\times10^{-4}$
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	$3.0\times10^{-2} \pm 5.0\times10^{-4}$

ตารางที่ ก.5.2 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion@117 ที่อุณหภูมิ 60ºC

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Nafion 117	$6.7\times10^{-2} \pm 3.7\times10^{-2}$
Crosslinked chitosan	$1.2\times10^{-2} \pm 2.0\times10^{-4}$
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	1.7×10^{-2} ± 4.0E-04
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	$2.3\times10^{-2} \pm 2.8\times10^{-4}$
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	$2.7\times10^{-2} \pm 6.8\times10^{-4}$
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	$3.2\times10^{-2} \pm 1.6\times10^{-3}$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.5.2 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion@117 ที่อุณหภูมิ 90ºC

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Nafion 117	7.6×10^{-2} ± 4.2×10^{-2}
Crosslinked chitosan	1.5×10^{-2} ± 2.3×10^{-4}
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	2.1×10^{-2} ± 9.2×10^{-4}
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	2.6×10^{-2} ± 2.0×10^{-3}
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	2.9×10^{-2} ± 1.2×10^{-3}
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	3.7×10^{-2} ± 4.5E-04

ตารางที่ ก.5.4 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตและโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion@117 ที่อุณหภูมิ 30 ^{0}C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	3.7×10^{-2} ± 1.2×10^{-3}
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	4.2×10^{-2} ± 1.4×10^{-3}
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	4.5×10^{-2} ± 1.6×10^{-3}
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	5.4×10^{-2} ± 3.4×10^{-3}
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	6.1×10^{-2} ± 2.6×10^{-3}

ตารางที่ ก.5.5 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตและโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion@117 ที่อุณหภูมิ 60 ^{0}C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	5.6×10^{-2} ± 1.6×10^{-3}
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	6.0×10^{-2} ± 1.8×10^{-3}
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	6.9×10^{-2} ± 1.2×10^{-3}
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	7.5×10^{-2} ± 6.4×10^{-3}
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	9.2×10^{-2} ± 3.4×10^{-3}

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.5.6 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตและโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเทียบกับเมมเบรนเชิงพาณิชย์ Nafion@117 ที่อุณหภูมิ 90 ^{0}C

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	$6.2\times10^{-2} \pm 4.0\times10^{-3}$
Crosslinked chitosan-zeolite 10%	$7.3\times10^{-2} \pm 2.3\times10^{-3}$
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	$8.2\times10^{-2} \pm 2.0\times10^{-3}$
Crosslinked chitosan-zeolite 30%	$8.8\times10^{-2} \pm 5.3\times10^{-3}$
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	$1.0\times10^{-1} \pm 4.0\times10^{-3}$

6. ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนเคลือบแพลเลเดียม

ตารางที่ ก.6.1 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตเคลือบแพลเลเดียม ที่อุณหภูมิ 30ºC

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	$1.4\times10^{-1} \pm 1.1\times10^{-2}$
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	$1.4\times10^{-1} \pm 6.0\times10^{-3}$
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	$1.5\times10^{-1} \pm 9.2\times10^{-3}$

ตารางที่ ก.6.2 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตเคลือบแพลเลเดียม ที่อุณหภูมิ 60ºC

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	$1.5\times10^{-1} \pm 3.6\times10^{-3}$
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	$1.7\times10^{-1} \pm 1.2\times10^{-2}$
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	$1.9\times10^{-1} \pm 4.5\times10^{-3}$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.6.3 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตเคลือบแพลเลเดียม ที่อุณหภูมิ 90ºC

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	$1.7\times10^{-1} \pm 5.1\times10^{-3}$
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	$1.8\times10^{-1} \pm 2.7\times10^{-3}$
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	$1.9\times10^{-1} \pm 7.8\times10^{-3}$

ตารางที่ ก.6.4 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตเคลือบแพลเลเดียม และโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 30ºC

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	$1.7\times10^{-1} \pm 6.7\times10^{-3}$
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	$1.8\times10^{-1} \pm 5.4\times10^{-3}$
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	$2.1\times10^{-1} \pm 1.2\times10^{-2}$

ตารางที่ ก.6.5 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตเคลือบแพลเลเดียม และโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 60ºC

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	$1.9\times10^{-1} \pm 4.7\times10^{-3}$
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	$2.0\times10^{-1} \pm 1.4\times10^{-2}$
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	$2.2\times10^{-1} \pm 5.2\times10^{-3}$

ตารางที่ ก.6.6 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซานคอมโพซิตเคลือบแพลเลเดียม และโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 90ºC

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	$2.1\times10^{-1} \pm 7.2\times10^{-3}$
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	$2.4\times10^{-1} \pm 6.6\times10^{-3}$
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	$2.7\times10^{-1} \pm 1.3\times10^{-2}$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

7. ค่าการนำโปรตอนของ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว

ตารางที่ ก.7.1 ค่าการนำโปรตอนของ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ที่อุณหภูมิ 30ºC

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
MEA เชิงพาณิชย์ [BASF Fuel Cell, Inc. ; Nafion@115]	$6.4\times10^{-3} \pm 1.9\times10^{-4}$
Crosslinked chitosan	$3.8\times10^{-3} \pm 1.3\times10^{-4}$
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	$4.4\times10^{-3} \pm 7.1\times10^{-6}$
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	$4.8\times10^{-3} \pm 2.0\times10^{-4}$

ตารางที่ ก.7.2 ค่าการนำโปรตอนของ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ที่อุณหภูมิ 60ºC

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
MEA เชิงพาณิชย์ [BASF Fuel Cell, Inc. ; Nafion@115]	$2.55\times10^{-2} \pm 1.1\times10^{-3}$
Crosslinked chitosan	$4.3\times10^{-3} \pm 3.5\times10^{-5}$
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	$5.0\times10^{-3} \pm 2.2\times10^{-4}$
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	$5.3\times10^{-3} \pm 8.5\times10^{-5}$

ตารางที่ ก.7.3 ค่าการนำโปรตอนของ MEA ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ที่อุณหภูมิ 90ºC

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
MEA เชิงพาณิชย์ [BASF Fuel Cell, Inc. ; Nafion@115]	$3.1\times10^{-2} \pm 1.1\times10^{-3}$
Crosslinked chitosan	$4.9\times10^{-3} \pm 9.9\times10^{-5}$
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	$5.3\times10^{-3} \pm 8.9\times10^{-5}$
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	$5.9\times10^{-3} \pm 3.1\times10^{-4}$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.7.4 ค่าการนำโปรตอนของ MEA และโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ที่อุณหภูมิ 30ºC

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	$6.4\times10^{-3} \pm 8.6\times10^{-4}$
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	$6.6\times10^{-3} \pm 2.7\times10^{-4}$
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	$8.1\times10^{-3} \pm 6.6\times10^{-4}$

ตารางที่ ก.7.5 ค่าการนำโปรตอนของ MEA และโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ที่อุณหภูมิ 60ºC

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	$7.0\times10^{-3} \pm 1.4\times10^{-4}$
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	$7.8\times10^{-3} \pm 8.2\times10^{-5}$
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	$9.9\times10^{-3} \pm 1.8\times10^{-4}$

ตารางที่ ก.7.6 ค่าการนำโปรตอนของ MEA และโดปด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ในเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ที่อุณหภูมิ 90ºC

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)
Crosslinked chitosan	$7.8\times10^{-3} \pm 1.3\times10^{-4}$
Crosslinked chitosan-zeolite 20%	$9.6\times10^{-3} \pm 1.1\times10^{-3}$
Crosslinked chitosan-zeolite 40%	$1.1\times10^{-3} \pm 9.6\times10^{-4}$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข
ตัวอย่างการคำนวณ

1. ร้อยละการดูดซับน้ำ

น้ำหนักของเมมเบรนแห้ง	=	0.0126	กรัม
น้ำหนักของเมมเบรนเปียก	=	0.0221	กรัม

$$\%\ \text{Water uptake} = \frac{(\text{Weight}_{wet} - \text{Weight}_{dry}) \times 100}{\text{Weight}_{dry}}$$

$$= \frac{(0.0221 - 0.0126) \times 100}{0.0126} = 75.34$$

2. ร้อยละการเปลี่ยนแปลงความหนา

ความหนาของเมมเบรนแห้ง	=	0.018	มิลลิเมตร
ความหนาของเมมเบรนเปียก	=	0.043	มิลลิเมตร

$$\%\ \text{Thickness change} = \frac{(\text{Thickness}_{wet} - \text{Thickness}_{dry}) \times 100}{\text{Thickness}_{dry}}$$

$$= \frac{(0.043 - 0.018) \times 100}{0.018} = 140.74$$

3. ค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน

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

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

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

P = สภาพให้แก๊สไฮโดรเจนซึมผ่าน (cm^3 (STP)*cm)/(s*cm^2*cmHg)

Q = อัตราการไหลผ่านเมมเบรน (Sccs)

L = ความหนาของเมมเบรน (cm)

ΔP = ความดันต่าง (cmHg)

A = พื้นที่ของเมมเบรน (cm^2)

$$P = \frac{0.0156 \times 0.019}{77.0070 \times 8.0457}$$

$$= 4.89\times10^{-7} (cm^3(STP)*cm)/(s*cm^2*cmHg)$$

$$= 4899.5 \text{ barrer}$$

1 barrer = 10^{-10} (cm^3(STP)*cm)/(s*cm^2*cmHg)

5. ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน

ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	=	0.005	นอร์แมล
ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก	=	0.005	นอร์แมล
ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	=	22	มิลลิลิตร
ปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก	=	1.8	มิลลิลิตร
ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ดูดมาไทเทรตกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก	=	10	มิลลิลิตร
น้ำหนักของเมมเบรน	=	0.0202	กรัม

$$\text{ion exchange capacity} = \frac{\left(N_1V_1 - \left(\frac{V_1}{V_3}\right)N_2V_2\right)}{m}$$

N_1 = ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (นอร์แมล)

N_2 = ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก (นอร์แมล)

V_1 = ปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (มิลลิลิตร)

V_2 = ปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริก (มิลลิลิตร)

V_3 = ปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ไทเทรต (มิลลิลิตร)

m = น้ำหนักของเมมเบรน (กรัม)

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$$\text{Ion exchange capacity} = \frac{(0.005(22) - (22/10) \times 0.005(1.8))}{0.0202} = 4.46 \quad \text{meq/g}$$

6. ค่าการนำโปรตอน

ความหนาของเมมเบรน	=	0.0020	เซนติเมตร
ความกว้างของเมมเบรน	=	1	เซนติเมตร
ระยะห่างระหว่างลวดแพลทินัม	=	0.5	เซนติเมตร
ความต้านทาน	=	20,056	โอห์ม
The area of membrane	=	Membrane thickness × Membrane	
	=	0.0020 × 1 = 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)

$$\sigma = \frac{1 \times 0.5}{20{,}056 \times 0.0020} = 0.0124 \quad \text{ซีเมนส์/เซนติเมตร}$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวศิริรัตน์ เชยอุบล เกิดเมื่อวันที่ 9 ตุลาคม พุทธศักราช 2526 จบการศึกษา ปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตร์บัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2548 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิคในปี 2549 จนสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2551

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย