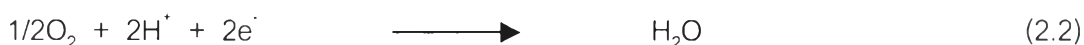




เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดที่มีความพรุน 2 ขั้ว (แอโนดและแคโทด) จุ่มหรือสัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ซึ่งอาจอยู่ในรูปของเหลวหรือของแข็ง เชื้อเพลิงซึ่งได้แก่แก๊สธรรมชาติหรือไฮโดรเจนถูกป้อนเข้าไปที่ขั้วแอโนด (anode) ในขณะที่ตัวออกซิไดส์ (oxidant) ถูกป้อนเข้าไปที่ขั้วแคโทด (cathode) แก๊สไฮโดรเจนจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) โดยจะมีการให้หรือปล่อยอิเล็กตรอน (electron) ที่ขั้วแอโนด ดังแสดงในสมการที่ (2.1) ในขณะที่ปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ของแก๊สออกซิไดส์ซึ่งเกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด จะเป็นตัวรับอิเล็กตรอน ดังแสดงในสมการที่ (2.2)



จากปฏิกิริยาทั้งสองข้างต้น จะก่อให้เกิดไฟฟ้ากระแสตรง (direct – current หรือ DC) โดยที่ขั้วอิเล็กโทรดทำหน้าที่เสมือนเป็นแหล่งปฏิกิริยา (reaction site) เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีไฟฟ้าของเชื้อเพลิง และตัวออกซิไดส์ขึ้น

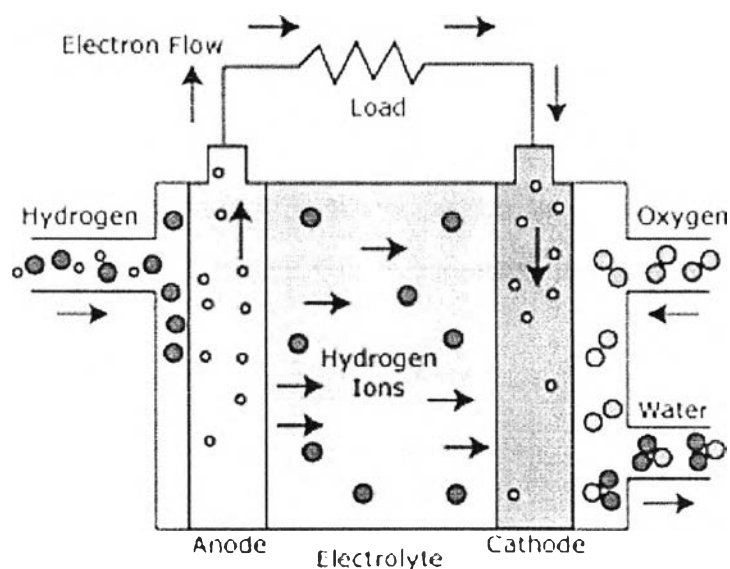
ขั้วแอโนดและแคโทดที่ใช้ในระบบเซลล์เชื้อเพลิงต้องมีสมบัติยอมให้แก๊สซึมผ่าน (permeable) และจะต้องนำกระแสไฟฟ้าได้ดี ในทางตรงกันข้ามอิเล็กโทรไลต์จะต้องไม่ยอมให้แก๊สซึมผ่านและสามารถถ่ายเทโปรตอนได้ดี ในกรณีที่ต้องการให้ความต่างศักย์มีค่าสูงขึ้นสามารถทำได้โดยการต่อเซลล์เชื้อเพลิงหลาย ๆ เซลล์เข้าด้วยกันในลักษณะอนุกรม [4]

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) นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงยังสามารถแบ่งตามอุณหภูมิการทำงานได้ดังนี้ เซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิต่ำจะทำงานที่อุณหภูมิ 80-200 °ซ เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

เป็นต้น ซึ่งเหมาะที่จะใช้กับยานอวกาศและรถยนต์ ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิสูงจะทำงานที่อุณหภูมิ 600-1000 °ซ เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลว เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง เป็นต้น ซึ่งเหมาะในกรณีที่ต้องการผลิตกระแสไฟฟ้าและความร้อนในปริมาณมาก ๆ ในการทำงานที่สภาวะอุณหภูมิสูงพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นมาก จึงไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะตระกูลสูง เช่น แพลทินัม

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน หรือเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ของแข็ง เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่เหมาะสมกับการใช้งานที่ต้องมีการเคลื่อนที่ เช่น รถยนต์ เพราะเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีความหนาแน่นของกำลังงานสูง แต่มีสภาวะการทำงานที่อุณหภูมิต่ำ คืออยู่ในช่วง 60-100 °ซ

เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนประกอบด้วยแผ่นพอลิเมอร์ของแข็ง ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ คือเป็นตัวกลางแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยจะถูกประกบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ที่มีความพรุนและมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแพลทินัมเกาะอยู่ น้ำที่เกิดจากกระบวนการเคมีไฟฟ้าจะถูกกำจัดออกจากเซลล์ทางด้านแคโทด ส่วนความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกดึงออกโดยระบบหล่อเย็น ประสิทธิภาพของเมมเบรนจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการส่งถ่ายไอออนของไฮโดรเจน ดังนั้นแก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่ใช้ต้องทำให้มีความชื้น เพราะกลไกการนำไอออนของเมมเบรน Nafion ซึ่งเป็นเมมเบรนเชิงพอลิเมอร์ชนิดเดียวในขณะนี้จะเกิดขึ้นไม่ได้หากเมมเบรนไม่มีน้ำ เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนไม่สามารถทนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ เพราะจะมีความเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แพลทินัม หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนแสดงในรูป 2.1



รูปที่ 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน [5]

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์เป็นองค์ประกอบที่สำคัญและมีลักษณะพิเศษเฉพาะ ดังนั้นจึงขอกล่าวถึงในรายละเอียดที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

2.1.1 ขั้วไฟฟ้าชนิดที่ยอมให้แก๊สแพร่ผ่าน (gas diffusion electrodes)

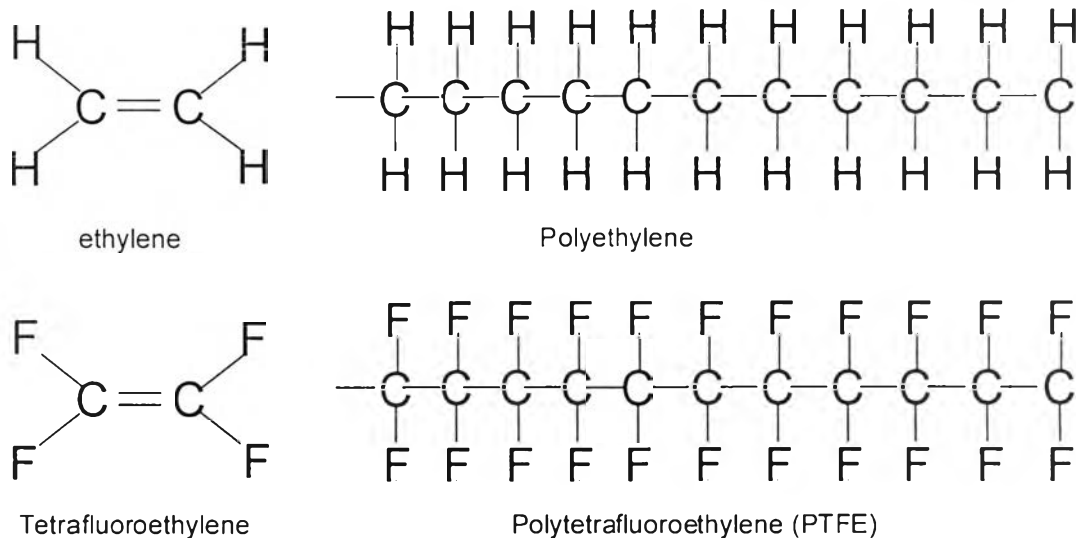
ในเซลล์เชื้อเพลิงรุ่นแรก ๆ เป็นการเคลือบสารแขวนลอยของแพลทินัมแบบที่ไม่มีตัวรองรับบนกระดาษคาร์บอน (carbon paper) ซึ่งมีการเคลือบด้วยสารละลายอิมัลชันของเทฟลอน (teflon emulsion) เพื่อให้กระดาษคาร์บอนไม่ดูดซับน้ำ ต่อมาภายหลังได้ทำการผลิตขั้วไฟฟ้าโดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยามายึดติดบนเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนโดยตรงซึ่งทำได้ 2 แบบคือ

1. การอัดแพลทินัมดำ (black platinum) ด้วยความร้อน (hot presasing) ให้ติดโดยตรงบนแผ่นเมมเบรน โดยค่าอุณหภูมิที่ใช้มีค่าอยู่ระหว่างอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้วและอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัว

2. การทำขั้วไฟฟ้าแบบชั้นฟิล์มบาง โดยนำแพลทินัมมาเกาะบนตัวรองรับก่อน จากนั้นนำมาเกาะบนเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน สามารถทำได้ 2 วิธีคือ วิธีการการฝังโดยตรง (direct impregnation method) และการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange) วิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบนี้จะให้สมรรถนะการทำงานที่ดีกว่าวิธีแรก เนื่องจากใช้แพลทินัมในปริมาณที่น้อยกว่าถึง 10 เท่า แต่ให้ค่าความหนาแน่นกระแสที่มากกว่าถึง 3 เท่า วิธีการนี้เป็นวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าที่มีการกระจายตัวของแพลทินัมสูง จึงเป็นการลดปริมาณการใช้แพลทินัม

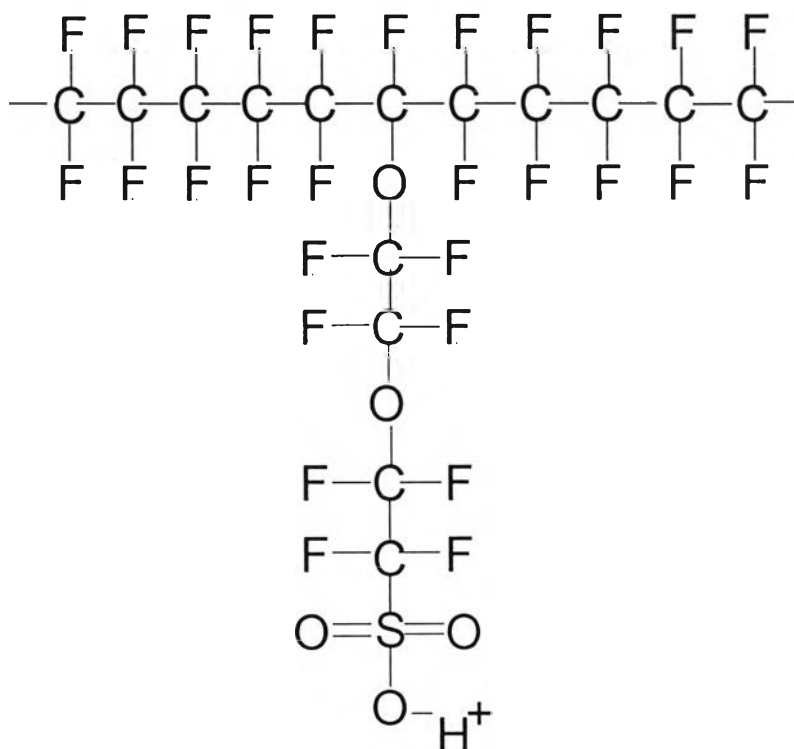
2.1.2 อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte)

เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเชิงพาณิชย์ Nafion มีโครงสร้างหลักเป็นสารพอลิเมอร์จำพวกซัลโฟเนตฟลูออโรพอลิเมอร์ (sulfonated fluoropolymers) หรือ ฟลูออโรเอทิลีน (fluoroethylene) การเตรียมพอลิเมอร์ทำได้โดยการให้ฟลูออรีนแทนที่ตำแหน่งของไฮโดรเจนในโมเลกุลของเอทิลีน เรียกกระบวนการนี้ว่า เพอร์ฟลูออรีเนชัน (perfluorination) ได้โครงสร้างที่เรียกว่า เทตระฟลูออโรเอทิลีน (tetrafluoroethylene) เมื่อโมเลกุลเรียงต่อกันจะได้พอลิเมอร์ที่เรียกว่า พอลิเทตระฟลูออโรเอทิลีน (polytetrafluoroethylene) หรือ PTFE ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ความแข็งแรงของพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอนทำให้พอลิเมอร์มีความทนทาน



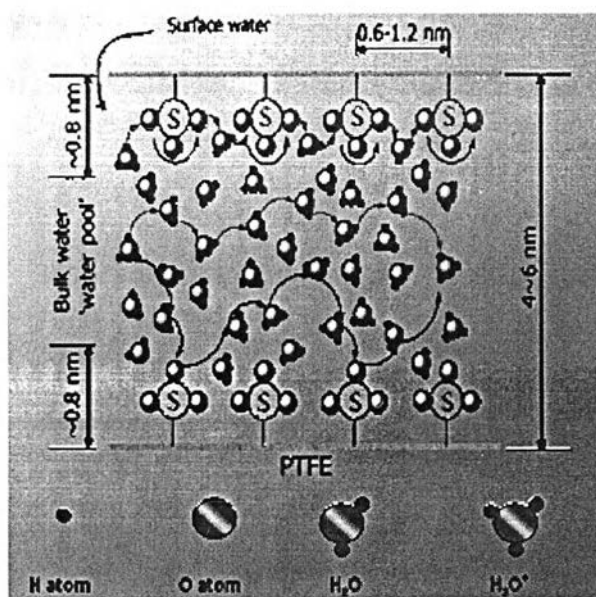
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของเอทิลีนและเทตระฟลูออโรเอทิลีน

จากนั้นทำการเพิ่มส่วนของซัลโฟเนต (sulfonate) ซึ่งได้มาจากกรดซัลฟอนิก (sulfonic acid) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 โมเลกุลของกรดซัลฟอนิกจะสร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์กลายเป็น หมู่ SO_3^- ที่ชอบน้ำ (hydrophilic)



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของซัลโฟเนตพลูออโรเอทิลีน

ในส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic regions) จะทำหน้าที่ดูดซับน้ำไว้ในอิเล็กโทรไลต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ทำให้แรงพันธะยึดกันระหว่างหมู่ SO_3^- กับ H^+ อ่อนลงทำให้ H^+ สามารถเคลื่อนที่ได้



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีการดูดซับน้ำเอาไว้ [6]

เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์จะต้องมีสมบัติดังต่อไปนี้ [1]

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

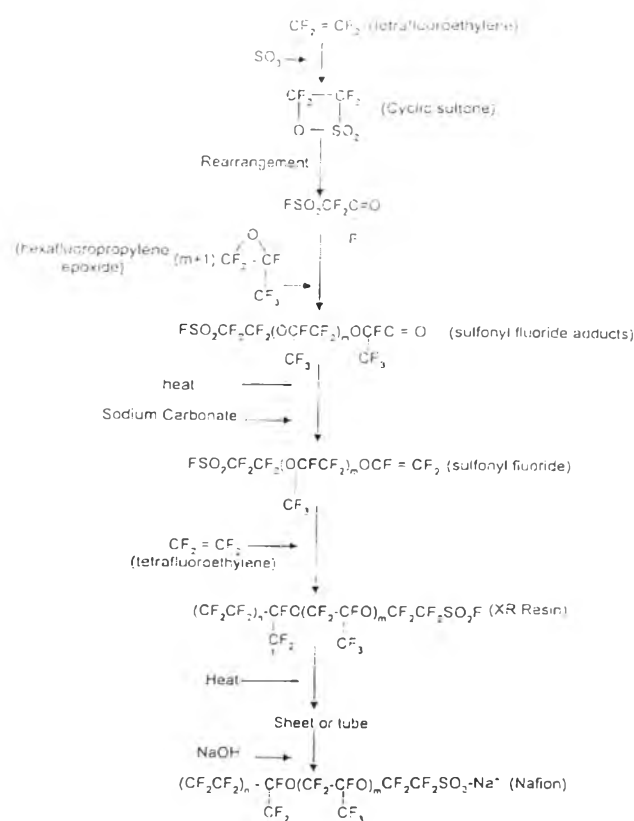
แต่เนื่องจากไม่มีเมมเบรนใดที่จะมีสมบัติเบื้องต้นครบทั้งหมด ดังนั้นจึงต้องพยายามเลือกให้มีความเหมาะสมมากที่สุด

2.2 การพัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนเชิงพาณิชย์

งานพัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ได้เริ่มโดยบริษัท General Electric โดยการควบแน่นกรดฟีนอลซัลฟอนิก (phenolsulfonic acid) และฟอร์มัลดีไฮด์ (formaldehyde) เมมเบรนนี้จะมีวามเปราะและแตกได้ง่ายเมื่อเมมเบรนแห้ง และถูกไฮโดรไลซ์ได้อย่างรวดเร็ว กลายเป็นกรดซัลฟิวริก เมมเบรนแบบพอลิเมอร์ของแข็งชุดถัดมาผลิตได้จากการทำซัลฟอนชันบางส่วน (partial sulfonation) ของพอลิสไตรีน (polystyrene) แต่สมบัติของเมมเบรนนี้ยังไม่เป็นที่น่าพอใจ เพราะมีอายุการใช้งานสั้น คือ ประมาณ 200 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 °C เมมเบรนชุดต่อมาที่ได้รับการพัฒนา คือ เมมเบรนที่ได้จากการใช้สไตรีนไดไวนิลเบนซีน (styrene divinylbenzene) ที่เกาะอยู่บนเมทริกซ์ที่ทำมาจากฟลูออโรคาร์บอน (fluorocarbon matrix) ที่เชื่อมแล้วตามด้วยการทำซัลฟอนชัน เมมเบรนนี้จัดเป็นเมมเบรนชุดแรกที่มีความแข็งแรงอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ในสภาพเปียกและแห้ง ซึ่งเมมเบรนนี้ได้ถูกนำไปใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในยานอวกาศ Gemini 7 ในปี ค.ศ. 1964 แต่อย่างไรก็ตามเมมเบรนนี้สามารถใช้งานได้นานแค่ 500 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 °C เพราะเกิดการเสื่อมสภาพของพันธะ C-H ตรงตำแหน่งแอลฟา (alpha) ในโครงสร้างของเมมเบรนพอลิเมอร์ ภายหลังจากการปรับปรุงเมมเบรนให้มีโครงร่างตาข่าย (cross-linking) พบว่าเมมเบรนที่ผลิตได้นี้มีอายุการใช้งานนานขึ้นเป็น 1000 ชั่วโมง

เมมเบรนชุดถัดมา คือ เมมเบรนซึ่งผลิตได้จากโฮโมพอลิเมอร์ (homopolymer) ของกรด α - β , β trifluorostyrene sulfonic acid เมมเบรนชนิดนี้มีความเสถียรทางเคมีและทางความร้อน แต่ยังมีจุดอ่อนในด้านสมบัติทางกายภาพ ต่อมาเมมเบรนชนิดนี้ได้ถูกปรับปรุงโดยการผสมพอลิเมอร์ที่ผลิตจากกรดเพอร์ฟลูออโรซัลฟอนิกเข้ากับพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (polyvinylidene fluoride) โดยการใช้ตัวพลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) ที่เป็นไตรเอทิลฟอสเฟต (triethyl phosphate) เมมเบรนนี้สามารถใช้ได้ยาวนาน 2000 ชั่วโมง ที่ 80 °C

ประมาณปี ค.ศ. 1968 บริษัท DuPont ได้พัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน Nafion[®] จากการทำปฏิกิริยาของเตตระฟลูออโรเอทิลีน (tetrafluoroethylene) กับ SO₃ เพื่อให้ได้ไซคลิกซัลโทน (cyclic sulfone) จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับเฮกซะฟลูออโรโพรพิลีนอีพอกไซด์ (hexafluoropropylene epoxide) จำนวน m+1 โมเลกุล โดยที่ m > 1 ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างต้นถูกนำไปให้ความร้อนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนตเกิดเป็นซัลฟอนิลฟลูออไรด์ไวนิลอีเทอร์ (sulfonyl fluoride vinyl ether) จากนั้นนำไปทำโคพอลิเมอร์กับเตตระฟลูออโรเอทิลีน เพื่อให้ได้เรซินซึ่งสามารถขึ้นรูปให้เป็นแผ่นหรือท่อ ขั้นตอนสุดท้าย คือ การนำแผ่นพอลิเมอร์นี้ไปทำไฮโดรไลซิสด้วยด่าง (base hydrolysis) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น Nafion[®] รูปที่ 2.5 แสดงขั้นตอนการผลิต Nafion[®] ตามารมวิธีข้างต้น

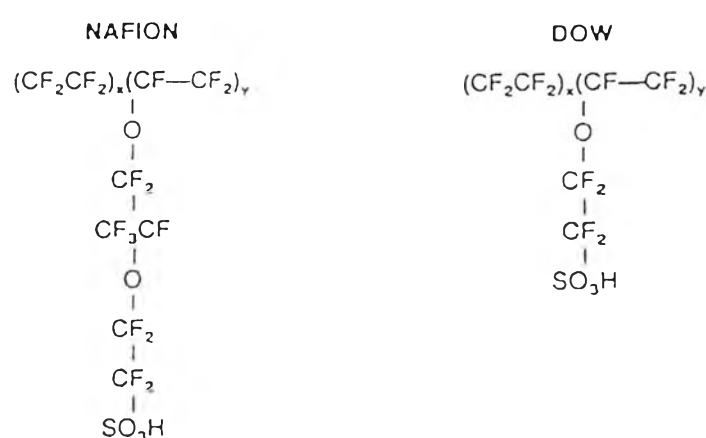


รูปที่ 2.5 การเตรียม Nafion[®] หรือ Perfluorosulfonic acid polymer ของบริษัท DuPont

โดยทั่วไปเมมเบรน Nafion สามารถทนกรดเข้มข้น และตัวออกซิไดส์ได้ และเมมเบรนนี้จะสามารถนำไฮโดรเนียมไอออน (hydroniumions) ได้ เมื่อมีน้ำอยู่ในเมมเบรนประมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก เมมเบรนดังกล่าวสามารถสร้างเป็นแผ่นที่มีความกว้าง 120 เซนติเมตร โดยไม่จำกัดความยาว และมีความหนาเท่ากับ 7 mils (หรือ 175 ไมครอน) ได้ ผลิตภัณฑ์ที่ขายในท้องตลาดจะมีชื่อเรียกตามหมายเลข เช่น Nafion[®] 1170 เมื่อเลขสองหลักแรก คือ ค่าน้ำหนักเทียบเท่า (equivalent weight) หารด้วย 100 โดยน้ำหนักเทียบเท่า คือ อัตราส่วนของน้ำหนักของพอลิเมอร์ต่อจำนวนโมลของกลุ่มซัลฟอนิก และตัวเลขสองตัวหลัง คือ ความหนาเป็น mils ที่คูณด้วย 10

การเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลของพอลิเมอร์สามารถทำได้ 2 วิธี คือ โดยการฝังตะแกรงที่ทำมาจากพอลิเทตระฟลูออโรเอทิลีน (tetrafluoro ethylene, PTFE) ลงในเมมเบรนหรือการใช้ตัวรองรับมาหนุนด้านหลังของเมมเบรน เมมเบรนที่มีแผ่นรองรับ (supported Nafion[®] membrane) จะสามารถทนความแตกต่างของความดันได้มากกว่า 70 บรรยากาศ และสามารถทำงานที่ความดันสูงถึง 200 บรรยากาศ เมมเบรน Nafion[®] ทั้งภาวะแห้งและเปียกจะมีความเสถียรต่อการเกิดออกซิเดชันภายใต้ช่วงอุณหภูมิ 25 – 150^oC

บริษัท Dow Chemical ได้พัฒนาเมมเบรนชนิดใหม่แต่ยังคงจัดอยู่ในกลุ่มพอลิเมอร์ของเพอร์ฟลูออริเนต ไอโอโนเมอร์ (perfluorinated ionomers) วัตถุประสงค์หลักของการพัฒนาเมมเบรนแบบใหม่ คือ การผลิตเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออนสำหรับอุตสาหกรรมคลอ-แอลคาไล (chloro-alkali industry) ผลการทดสอบพบว่าเมมเบรนชนิดใหม่นี้มีสมรรถนะสูงและทำให้ประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตดังกล่าวสูงชันกว่าเมมเบรน Nafion[®] พอลิเมอร์ชนิดใหม่มีโครงสร้างโมเลกุลหลักเหมือนพอลิเทระฟลูออโรเอทีซีน Nafion[®] แต่สายโซ่โมเลกุลด้านข้าง (side chain) ซึ่งมีกลุ่มกรดซัลฟอนิกอยู่จะสั้นกว่า ดังแสดงในรูปที่ 2.6



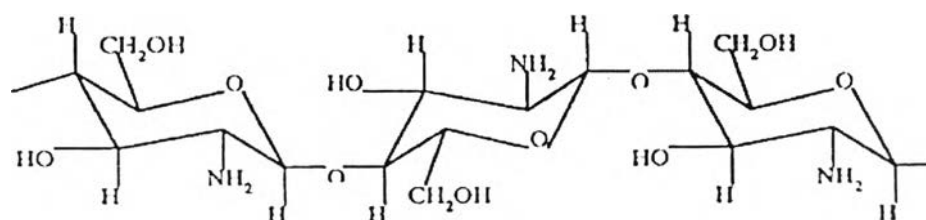
รูปที่ 2.6 การเปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลของเมมเบรน Nafion[®] ที่ผลิตโดยบริษัท DuPont กับเมมเบรนฟลูออโรซัลฟอนेटไอโอโนเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical

พอลิเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical จะมีสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนที่คล้ายคลึงกับ Nafion[®] แต่เมมเบรนชนิดนี้จะมีค่าความรุนแรงของกรด (acid strength) ที่สูงกว่า และมีค่าน้ำหนักเทียบเท่าต่ำกว่า (600 - 950) แม้ว่าเมมเบรนของ Dow chemical จะมีค่าน้ำหนักเทียบเท่าที่ต่ำกว่า แต่ค่าความแข็งแรงเชิงกลของเมมเบรนกลับมีค่าสูง และไม่เกิดการแห้งอย่างรุนแรง ในขณะที่ถ้าเป็น Nafion[®] ที่มีค่าน้ำหนักเทียบเท่าที่เท่ากันแล้ว Nafion[®] จะกลายเป็นเจล (gelled polymer) ซึ่งมีค่าความแข็งแรงเชิงกลต่ำ พอลิเมอร์ของ Dow chemical จะดูดน้ำน้อยกว่า Nafion[®] ถึง 50 เท่า แต่จะสามารถนำไอออนได้ดีเท่ากับ Nafion[®] โดยมีการแพร่ซึมผ่านได้ของแก๊สต่ำ พอลิเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow chemical จะมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่สูงกว่า 165⁰ซ เมื่อเทียบกับที่เทียบกันที่ 110⁰ซ ของเมมเบรน Nafion[®] ดังนั้นเมมเบรนที่ผลิตโดยบริษัท Dow chemical จะสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า (>100⁰ซ)

2.3 ไคตินและไคโตซาน (Chitin and Chitosan)

2.3.1 สมบัติทางเคมี

ไคโตซานเป็นสารอนุพันธ์ที่ไม่ละลายน้ำของไคติน ซึ่งสามารถสกัดได้จากเปลือกกุ้งขนาดกลางและขนาดเล็ก กุ้งก้ามกราม หรือปู [7] โดยมีชื่อทางเคมีว่า Poly- β -(1,4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose สูตรทั่วไป คือ $(C_8H_{11}O_4N)_n$ และมีสูตรโครงสร้างทางเคมีของไคโตซานดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน [7]

ไคโตซานเกิดจากปฏิกิริยาการดึงส่วนที่เรียกว่า หมู่แอซีทิล (acetyl group) ของไคติน ออกไปเรียกว่าปฏิกิริยาดีแอซีทิลเลชัน (deacetylation) ทำให้โมเลกุลเดี่ยวของไคตินที่เคยเป็น เอ็น-แอซีทิลกลูโคซามีน ถูกแปลงเป็น กลูโคซามีน (glucosamine) การหายไปของหมู่แอซีทิล ทำให้ไคโตซานมีส่วนของโมเลกุลที่แอคทีฟ (active) และพร้อมที่จะทำปฏิกิริยาเช่น หมู่เอมิโน ($-NH_2$) ตรงคาร์บอนตำแหน่งที่สอง และหมู่แอลกอฮอล์ (CH_2OH) ตรงคาร์บอนตำแหน่งที่สามและ หก [10] จากการทำหมู่ต่าง ๆ นี้พร้อมที่จะทำปฏิกิริยาทำให้ไคโตซานมีสมบัติการเป็น polycation การเกิดไคโตซานนั้นขึ้นอยู่กับกำจัดการกำจัดหมู่แอซีทิล โดยดูจากค่าร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิล ไคตินที่มีค่าร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิลร้อยละ 50 ขึ้นไปจะถูกเรียกว่าไคโตซาน แต่โดยทั่ว ๆ ไปแล้ว ไคโตซานจะมีค่าร้อยละการกำจัดหมู่แอซีทิลอยู่ในช่วงร้อยละ 70 ถึง 90 ถ้าหมู่แอซีทิลถูกกำจัดออกไปประมาณ 90 ถึง 100 จะเรียกว่า full deacetylation

2.3.2 สมบัติทางกายภาพ

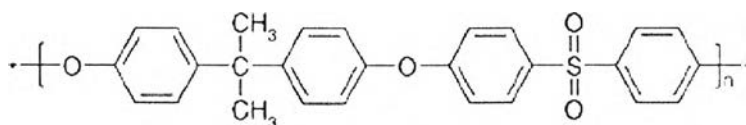
ไคติน-ไคโตซานมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวหรือสีเหลืองอ่อน ไคตินไม่ละลายในน้ำ กรดเจือจาง ต่างทั้งเจือจางและเข้มข้น แอลกอฮอล์ และตัวทำละลายอินทรีย์อื่น ๆ แต่สามารถละลายในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น กรดซัลฟิวริก กรดฟอสฟอริก กรดฟอร์มิก ความยากง่ายในการละลายเป็นผลมาจากการอยู่กันอย่างหนาแน่นของสายโซ่โมเลกุล พันธะที่เกิดขึ้นทั้งภายในและระหว่าง

โมเลกุลเนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชันต่างกัน ขณะที่ไคโตซานไม่ละลายน้ำ ต่าง และตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent) แต่สามารถละลายในกรดอินทรีย์ทุกชนิด กรดแอสติก และกรดฟอร์มิกเป็นกรดที่นิยมใช้ในการละลายไคโตซาน กรดอินทรีย์บางชนิด เช่น กรดไนตริกเข้มข้น กรดไฮโดรคลอริก กรดเพอร์คลอริก และกรดฟอสฟอริก สามารถละลายไคโตซานได้เช่นเดียวกันภายใต้การกวนผสมที่อุณหภูมิสูงปานกลาง อย่างไรก็ตามในบางครั้งอาจมีตะกอนขาวคล้ายเจลเกิดขึ้น สารละลายไคโตซานมีความเหนียวใสมีพฤติกรรมแบบนอนนิวโทเนียน ความหนืดของสารละลายไคโตซานขึ้นกับปัจจัยหลายอย่างซึ่งที่พบมาก เช่น ร้อยละการดีเอซีทีเลชัน (DD) น้ำหนักโมเลกุล ความแรงของพันธะไอออนิก (ionic strength) ความเป็นกรด-ด่าง (pH) และอุณหภูมิ โดยทั่วไปแล้วความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่ชนิดของกรดที่ใช้ และการเปลี่ยนแปลง pH ของสารละลายพอลิเมอร์มีผลต่อความหนืด เช่น ความหนืดของไคโตซานในกรดแอสติกเพิ่มขึ้นเมื่อสารละลายมี pH ลดลง ในขณะที่ความหนืดของไคโตซานในกรดไฮโดรคลอริกเพิ่มขึ้นเมื่อ pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น

2.4 พอลิซัลโฟน (Polysulfone)

พอลิซัลโฟนมีสูตรทั่วไป คือ $C_{27}H_{22}O_4S$ และมีสูตรโครงสร้างทางเคมีดังรูปที่ 2.8 หน่วยซ้ำในโครงสร้างของพอลิซัลโฟนประกอบด้วยหมู่เอเทอร์ 2 หมู่ หมู่เมทิลอิสระ 2 หมู่ และมีวงแหวนเบนซีน 4 หมู่ พอลิซัลโฟนมีความแข็งแรงสูง และทนต่อความร้อนได้ดี มีค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้วสูง (T_g) ประมาณ $190^{\circ}C$ นิยมนำมาใช้ในการผลิตเป็นแผ่นฟิล์มและแผ่นพลาสติก

เมมเบรนพอลิซัลโฟนเป็นเมมเบรนชนิดไม่ชอบน้ำ มีเสถียรภาพสูงทั้งด้านเคมีและชีวภาพ ทนต่อความร้อนและแรงทางกลได้ดี สามารถใช้งานได้ในช่วงพีเอชกว้าง และมีความยืดหยุ่นที่ดีเยี่ยม นอกจากนี้สมรรถนะของเมมเบรนพอลิซัลโฟนยังมีความแตกต่างกันไปตามหมู่ฟังก์ชันและสารเติมแต่งที่เติมลงไป ดังนั้นในการเตรียมเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนโดยเลือกใช้พอลิซัลโฟนเป็นพอลิเมอร์พื้นฐาน จึงต้องมีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันให้กับพอลิซัลโฟน โดยการทำซัลโฟเนชัน (sulfonation) หรือเติมสารเติมแต่งบางชนิดลงไปเพื่อช่วยปรับปรุงสมบัติความชอบน้ำของเมมเบรนพอลิซัลโฟนให้ดีขึ้น



รูปที่ 2.8 สูตรโครงสร้างทางเคมีของพอลิอีเทอร์ซัลโฟเนต [8]

2.5 ซีโอไลต์ (Zeolite)

ซีโอไลต์ นั้น มีรากศัพท์มาจากภาษากรีก zein แปลว่า to boil และ lithos แปลว่า stone รวมความหมายแล้วก็คือ boiling stone หรือ หินเดือด ซีโอไลต์คือสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต (crystalline aluminosilicates) หน่วยย่อยของซีโอไลต์ประกอบด้วยอะตอมของซิลิคอน (หรืออะลูมิเนียม) หนึ่งอะตอม และออกซิเจนสี่อะตอม (SiO_4 หรือ AlO_4) สร้างพันธะกันเป็นรูปสามเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedron) โดยมีอะตอมของซิลิคอน (หรืออะลูมิเนียม) อยู่ตรงกลาง ล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ ซึ่งโครงสร้างสามเหลี่ยมสี่หน้านี้จะเชื่อมต่อกันที่มุม โดยใช้ออกซิเจนร่วมกัน ก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นและเกิดเป็นช่องว่างระหว่างโมเลกุล ทำให้ซีโอไลต์เป็นผลึกแข็ง มีรูพรุนและช่องว่างหรือโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบแบบสามมิติ ขนาดตั้งแต่ 2-10 อังสตรอม นอกจากซิลิคอน (หรืออะลูมิเนียม) และออกซิเจนแล้ว ในโครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ยังมีประจุบวกของโลหะ เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แคลเซียม เกาะอยู่อย่างหลวม ๆ และมีโมเลกุลของน้ำเป็นองค์ประกอบอยู่ในช่องว่างในโครงผลึก สามารถต้มให้เดือดระเหยออกไปได้ ทำให้เป็นที่มาของชื่อซีโอไลต์นั่นเอง สูตรอย่างง่ายของซีโอไลต์ แสดงดังสมการที่ (2.3)



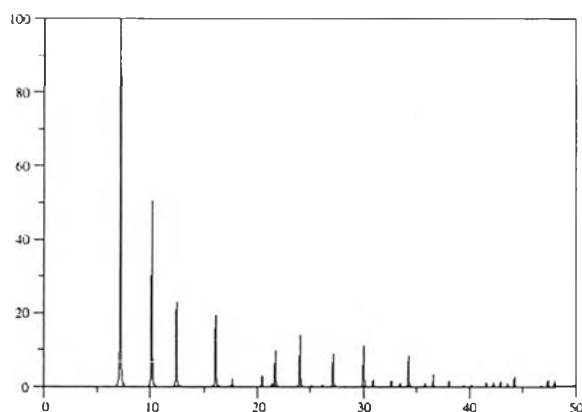
เมื่อ n คือ เวเลนซ์ของแคตไอออน (M) ส่วนมากมีค่าเท่ากับ 1 หรือ 2 ของโลหะแอลคาไลน์ หรือแอลคาไลน์เอิร์ท

x คือ จำนวนโมลของ SiO_4 โดยมากจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 2

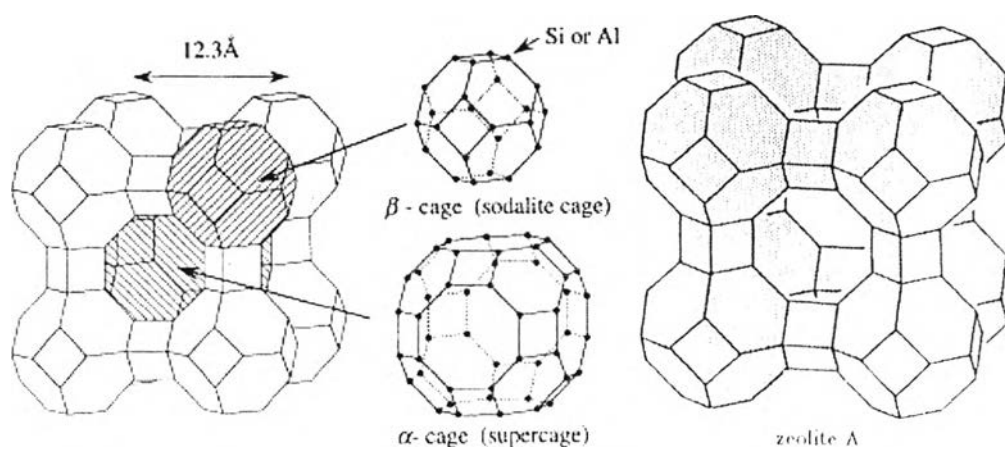
y คือ จำนวนโมลของน้ำที่อยู่ในช่องว่างของผลึกซีโอไลต์

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

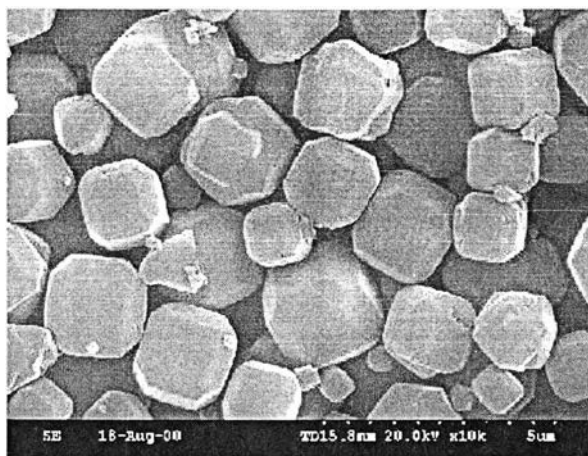
ซีโอไลต์เอ (Zeolite A) มีสูตรทางเคมี คือ $M_x [(AlO_2)_{12} (SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$ โดยมี X-Ray Diffraction pattern ดังแสดงในรูปที่ 2.9 มีโครงสร้างเป็นกรงแบบแอลฟา (α -cage) ลักษณะเป็นแบบลูกบาศก์ (cubic) ประกอบไปด้วยช่องว่างสองช่องเชื่อมต่อกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ลักษณะผลึกของซีโอไลต์เอ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงในรูปที่ 2.11 ซีโอไลต์เอมีสัดส่วนช่องว่างต่อปริมาตรเท่ากับ 0.47 มีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนกว้างที่สุดเท่ากับ 4.2 อังสตรอม และสลายตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 700 °ซ



รูปที่ 2.9 X-Ray Diffraction pattern ของซีโอไลต์เอ [9]



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของซีโอไลต์เอ [10]



รูปที่ 2.11 ลักษณะผลึกของซีโอไลต์เอ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) [11]

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

อัญชลี (2546) [2] ได้ศึกษาเมมเบรนไคโตซานที่มีการเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟิวริก ที่มีการเติมเกลือลิเทียมไนเตรตหรือลิเทียมแอสเทต ที่มีการเติมเอทิลีนคาร์บอนเนต และที่มีการโดปด้วยกรดซัลฟิวริก พบว่าเมมเบรนมีสมบัติที่ดีกว่า Nafion[®] ในด้านค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน ค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน และความแข็งแรงเชิงกลที่วัดในรูปของความสามารถทนต่อแรงดึง และมีค่าการนำโปรตอนที่สูงขึ้น แต่อย่างน้อยกว่า Nafion[®] โดยเมมเบรนที่มีค่าการนำโปรตอนสูงสุด คือ 4%crosslinked chitosan + 50%LiNO₃ ที่โดปด้วยกรดซัลฟิวริก ซึ่งมีค่าการนำโปรตอนเท่ากับ 0.07 ซีเมนส์/เซนติเมตร

Tricoli และ Nannetti (2003) [12] ได้ศึกษาเมมเบรนคอมโพสิตที่ได้จากการเติมซีโอไลต์ 2 ชนิด คือ คาร์บาไซด์ (chabazite) และคลินอปทิลอไลต์ (clinoptilolite) ใน Nafion พบว่าสามารถเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตที่มีปริมาณซีโอไลต์จนถึงร้อยละ 40 โดยปริมาตร ที่มีการกระจายของสารซีโอไลต์ทั่วสม่ำเสมอตลอดความหนาของเมมเบรน การมีซีโอไลต์ในเนื้อเมมเบรนทำให้ค่าการนำโปรตอน, ค่าการแพร่ซึมผ่านของเมทานอล และค่าการเลือกผ่านของโปรตอนเปลี่ยนแปลงไป

Libby และคณะ (2003) [13] ได้ศึกษาเมมเบรนคอมโพสิตของซีโอไลต์ชนิดมอร์ดอร์ไนท์กับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบไดเร็กเมทานอล (direct methanol fuel cell) พบว่าเมมเบรนที่ประกอบด้วยซีโอไลต์ชนิดมอร์ดอร์ไนท์ร้อยละ 50 โดยปริมาตร เมื่อผ่านการบำบัดด้วยความร้อน (heat treatment) ที่อุณหภูมิ 150^oซ เป็นเวลา 27 ชั่วโมง ให้ค่าการเลือกผ่านโปรตอนสูงกว่าเมมเบรน Nafion เซิงพาณิชย์ 20 เท่า

Kwak และคณะ (2003) [14] สังเคราะห์เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนจาก perfluorosulfonic copolymer resin กับซีโอไลต์ชนิดมอร์ดอร์ไนท์ (mordernite) และทดสอบที่อุณหภูมิมากกว่า

100^oซ เพื่อลดความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีต่อแพลทินัม จากการทดสอบสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ พบว่าถ้ามี mordenite มากขึ้น เมื่อทดสอบที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ค่าการนำโปรตอนสูงขึ้นเพราะ mordenite มีความสามารถกักเก็บน้ำได้ดีทำให้เมมเบรนไม่แห้งเกินไปเมื่อทดสอบที่อุณหภูมิสูง ๆ แต่เมื่อมีการเติม mordenite มากขึ้นค่าความสามารถทนแรงดึงมีค่าลดลงเป็นอย่างมาก ได้สรุปว่าที่อุณหภูมิน้อยกว่า 130^oซ และมีปริมาณ mordenite ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เป็นภาวะที่เหมาะสมที่สุด โดยมีค่าการนำโปรตอนเท่ากับ 0.07 ซีเมนส์/เซนติเมตร

Wan และคณะ (2003) [15] ได้เตรียมเมมเบรนไคโตซานที่มีร้อยละการกำจัดหมู่เอซีทิลและน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ กัน เพื่อศึกษาค่าการนำไอออนจำเพาะ (intrinsic ionic conductivity) ของเมมเบรนไฮเดรตไคโตซาน พบว่าค่าการนำไอออนจำเพาะสูงถึง 10⁻⁴ ซีเมนส์/เซนติเมตร หลังจากทำไฮเดรชันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยได้เสนอกลไกการนำไอออนของเมมเบรนไคโตซานว่า หมู่เอมิโนของไคโตซานเมื่อรวมกับน้ำจะเปลี่ยนเป็น NH₃⁺ ติดอยู่กับแกนหลัก และให้ OH⁻ ซึ่งมีอิสระที่จะเคลื่อนที่ในเมมเบรนภายใต้กระแสลับของอิมพีแดนซ์

Lufrano และคณะ (2001) [3] เตรียมเมมเบรนซัลฟอนเตตพอลิซัลโฟนโดยใช้ ไทรมีทิลไซริลคลอโรซัลฟอนเตต (trimethylsilyl chlorosulfonate) เป็น sulfonating agent ที่ระดับซัลฟอนเนชันต่าง ๆ กัน วิเคราะห์สมบัติของเมมเบรนเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ ค่าการแลกเปลี่ยนไอออน สมบัติเชิงความร้อน ค่าการนำโปรตอน และสมรรถนะของเซลล์เดี่ยว พบว่า การเติมหมู่ซัลฟอนิกทำให้ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเพิ่มขึ้นแต่พอลิเมอร์ทนอุณหภูมิได้ต่ำลง ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนซัลฟอนเตตพอลิซัลโฟนที่มีค่าการแลกเปลี่ยนไอออนเท่ากับ 1.25 มิลลิสมมูล/กรัม ที่อุณหภูมิ 80^oซ มีค่าเท่ากับ 0.043 ซีเมนส์/ซม. ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงเดี่ยว ที่อุณหภูมิ 80^oซ มีค่าเท่ากับ 400 และ 500 มิลลิวัตต์/ตร.ซม. ในการดำเนินภายใต้ภาวะของ ไฮโดรเจน/อากาศ และ ไฮโดรเจน/ออกซิเจน ตามลำดับ

