

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นอุปกรณ์ทางด้านไฟฟ้าเคมีที่สามารถแปลงพลังงานเคมีให้เป็นกระแสไฟฟ้าได้โดยตรง ไม่ต้องมีกระบวนการเผาไหม้ที่จะก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ ไม่มีการจุดระเบิด และไม่มีการเคลื่อนไหวของอุปกรณ์ ประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ที่ได้ก็ยิ่งสูงกว่าเครื่องยนต์ชนิดเผาไหม้ถึง 1-3 เท่า เซลล์เชื้อเพลิงมีหลายประเภทขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้งาน โดยทั่วไปเชื้อเพลิงที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ ไฮโดรเจน ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ได้นอกจากไฟฟ้า คือน้ำและความร้อน ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงจึงสามารถตอบโจทย์ความต้องการใช้พลังงานในปัจจุบันได้ เนื่องจากให้พลังงานได้อย่างมีประสิทธิภาพและมีมลพิษต่ำด้วย

ตารางที่ 2.1

แสดงเชื้อเพลิงและอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ของเซลล์เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ

ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง	อิเล็กโทรไลต์	อุณหภูมิทำงาน (°C)	เชื้อเพลิง
Proton-exchange membrane fuel cell (PEMFC)	Polymer, proton exchange membrane	50-80	Pure hydrogen
Direct methanol fuel cell (DMFC)	Polymer	60-200	Liquid methanol solution
Alkaline fuel cell (AFC)	Potassium hydroxide (KOH)	50-200	Pure hydrogen or hydrazine
Phosphoric acid fuel cell (PAFC)	Phosphoric acid	160-210	Hydrogen from hydrocarbons and alcohol
Sulphuric acid fuel cell (SAFC)	Sulphuric acid	80-90	Alcohol or impure hydrogen
Molten carbonate fuel cell (MCFC)	Molten salt such as nitrate, sulphate, carbonates	630-650	Hydrogen, carbon monoxide, natural gas, propane, marine diesel

ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง	อิเล็กโทรไลต์	อุณหภูมิทำงาน (°C)	เชื้อเพลิง
Solid oxide fuel cell (SOFC)	Stabilised zirconia and doped perovskite	600-1000	Natural gas or propane
Solid polymer fuel cell (SPFC)	Solid sulphonated polystyrene	90	Hydrogen

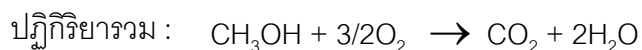
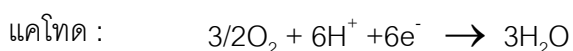
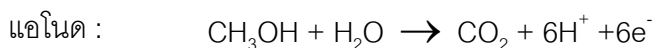
ที่มา: “เซลล์เชื้อเพลิงและการพัฒนาวิจัย Solid Oxide Fuel Cell”. อภิรัตน์ เล่าห์บุตรและคณะ

2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)

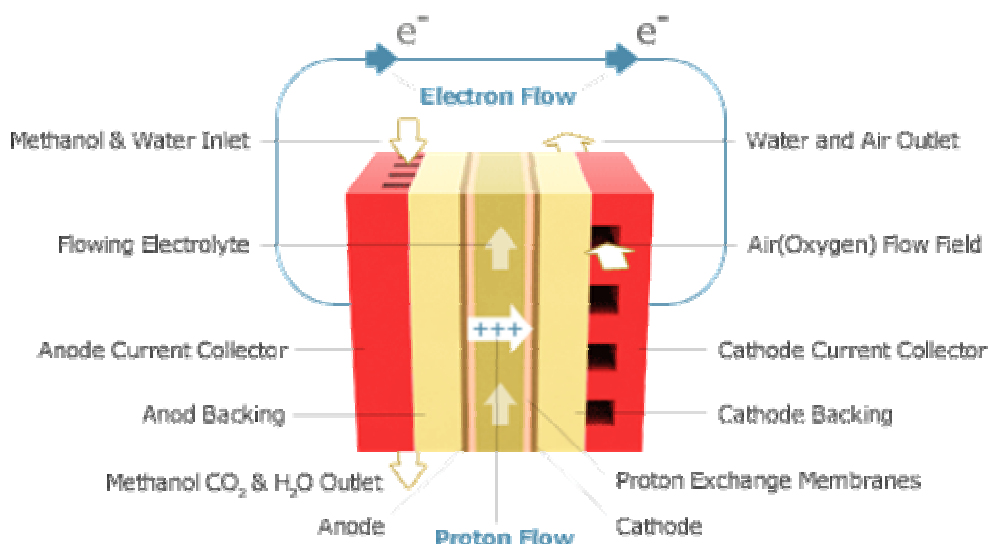
ถึงแม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงหลักจะให้กำลังสูง และได้ผลิตภัณฑ์ที่สะอาดหลังจากการทำปฏิกิริยา แต่การจัดเก็บและการเคลื่อนย้ายไฮโดรเจนซึ่งเป็นก๊าซที่อันตราย จำเป็นต้องใช้ระบบความปลอดภัยที่ยุ้งยากซับซ้อน ทำให้ภาชนะที่บรรจุมีขนาดใหญ่และมีน้ำหนักมาก นอกจากนี้การผลิตไฮโดรเจนยังเป็นอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ต้องใช้เงินลงทุนสูง จากปัญหานี้ ทำให้ผลิตเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจนในเชิงพาณิชย์ได้ยาก เพื่อแก้ปัญหานี้จึงพัฒนาการวิจัยด้วยการใช้เชื้อเพลิงตัวอื่นเพื่อทดแทนไฮโดรเจน เช่น เมทานอล ดังนั้นจึงมีการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดใหม่ที่สามารถใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเปลี่ยนรูปไฮโดรเจน เรียกเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ว่า เซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง

หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง

องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง ประกอบด้วยแผ่นโพลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรน (Polymer electrolyte membrane) ซึ่งอยู่ตรงกลางระหว่างขั้วไฟฟ้าแอโนด (anode) และขั้วไฟฟ้าแคโทด (cathode) ด้านขั้วไฟฟ้าแอโนดจะทำการผ่านสารละลายหรือก๊าซผสมระหว่างเมทานอลกับน้ำเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ส่วนด้านขั้วไฟฟ้าแคโทดจะทำการผ่านออกซิเจนหรืออากาศเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน โปรตอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเมทานอลจะเคลื่อนที่ผ่านแผ่นโพลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์เมมเบรน เพื่อเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นน้ำดังสมการ



ภาพที่ 2.1
การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง



ที่มา: <http://sympowercocorp.com/direct-methanol-fuel-cells.php>

เนื่องจากใช้เมทานอลเป็นแหล่งพลังงานหลัก ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรงจึงมีความเป็นไปได้ในเชิงพาณิชย์สูง เหมาะสำหรับอุปกรณ์ไฟฟ้าขนาดกลางและเล็กที่สามารถพกพาได้ เช่น โทรศัพท์มือถือ เครื่องเล่นเพลงดิจิทัล คอมพิวเตอร์พกพา เป็นต้น ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบระหว่างแบตเตอรี่ของอุปกรณ์ไฟฟ้าขนาดเล็กกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอลโดยตรง พบว่าการใช้เซลล์เชื้อเพลิงมีข้อได้เปรียบหลายอย่าง เช่น เมื่อแหล่งจ่ายไฟในอุปกรณ์หมดก็สามารถเติมเมทานอลได้ตลอด ในขณะที่แบตเตอรี่ต้องหาแหล่งจ่ายไฟฟ้าเพื่อเติมประจุเข้าไป และใช้เวลานาน อายุการใช้งานของแบตเตอรี่ก็สั้นกว่า เมื่อหมดอายุแล้วการกำจัดทำได้ยาก และเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรงยังมีคุณสมบัติทำงานต่ำ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ในการใช้งานจริงกับอุปกรณ์ที่เหมาะสมด้วย

2.3 เมมเบรนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง

ข้อเสียที่สำคัญอย่างหนึ่งของเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรงก็คือ การแพร่ผ่านของเมทานอลไปในอิเล็กโทรไลต์เมมเบรน ซึ่งจะทำให้เกิดการสูญเสียเมทานอลไป และส่งผลให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงไปด้วย นอกจากนี้อิเล็กโทรไลต์เมมเบรนยังมีราคาสูงอีกด้วย ดังนั้นการปรับปรุงประสิทธิภาพของอิเล็กโทรไลต์เมมเบรนจึงเป็นสิ่งที่จำเป็นและน่าสนใจ

คุณสมบัติของเมมเบรนที่ดีสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง ต้องมีค่าการนำโปรตอนที่สูง แต่มีค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลต่ำ เนื่องจากเมทานอลจะแพร่ผ่านเมมเบรนจากขั้วบวกไปขั้วลบ ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นน้อยลงและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงต่ำลง นอกจากนี้ยังต้องสามารถที่จะทนความร้อนได้ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงไม่เกิน 150°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ โดยทั่วไปเมมเบรนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรงที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย คือ เมมเบรน Nafion® เนื่องจากมีค่าการนำโปรตอนที่สูง เพราะประกอบด้วยหมู่ซัลโฟเนตจำนวนมาก ซึ่งอยู่ในช่วงระหว่าง 20 ถึง 120 mS/cm (ขึ้นอยู่กับสถานะในการทดสอบและชนิดของเมมเบรน) (Wintersgill และคณะ, 1998, Edmonson และคณะ, 2000) ซึ่งในปัจจุบันเมมเบรนที่มีค่าการนำโปรตอนสูงที่สุดคือ Nafion®117

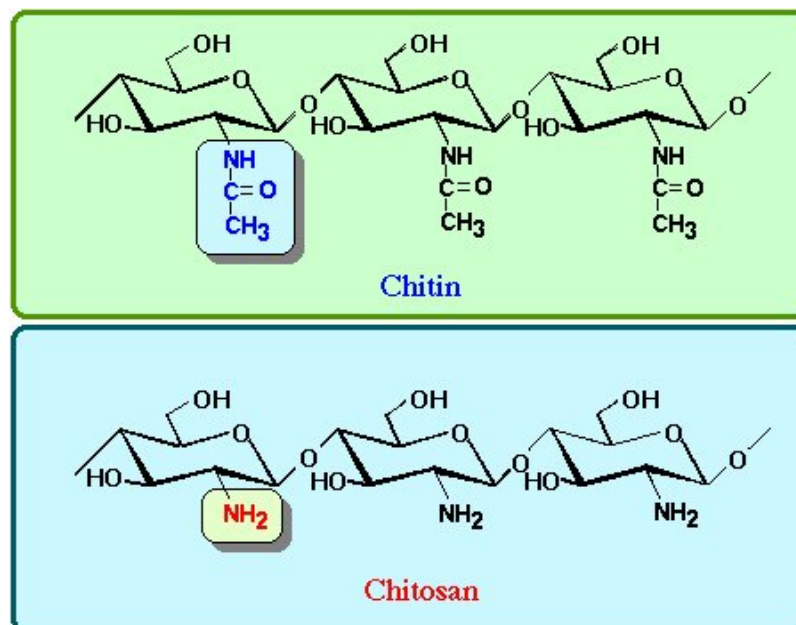
แม้ว่าเมมเบรน Nafion® จะได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีค่าการนำโปรตอนที่สูง แต่อย่างไรก็ดีเมมเบรน Nafion® ยังมีข้อเสียอยู่มาก เนื่องจากมีราคาแพง และมีค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลสูงกว่า $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ซึ่งงานวิจัยของ Casalegno และคณะ (2007) แสดงให้เห็นว่าเมทานอลที่สูญเสียไปในการแพร่ผ่านเมมเบรนนี้มีค่ามากกว่าเมทานอลที่ใช้ทำปฏิกิริยา ดังนั้นจึงต้องหาเมมเบรนชนิดใหม่ที่เหมาะสมมากกว่า Nafion® ในปัจจุบันเมมเบรนที่ได้รับความสนใจอย่างมากคือเมมเบรนที่มีโพลีเมอร์เป็นส่วนประกอบหลัก ได้แก่ ไคโตซานซึ่งเป็นโพลีเมอร์ธรรมชาติ (Remirez-Salgado, 2006) เนื่องจากไคโตซานมีคุณสมบัติเด่นหลายประการ และมีราคาที่ถูกลงกว่า มีงานวิจัยหลายชิ้นที่ทดลองนำเมมเบรนไคโตซานไปใช้ศึกษาเพื่อใช้เป็นเมมเบรนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง โดยนิยมนำเมมเบรนไคโตซานไปปรับปรุงประสิทธิภาพก่อนนำไปใช้งาน เช่น การเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟูริก (Cui, Zheng และคณะ, 2008) หรือการผสมสารบางประเภท เช่น กรดฟอสโฟทังสติก (Cui, Zhiming และคณะ, 2007) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไอออนให้แก่เมมเบรนไคโตซาน นอกจากนี้ยังพบว่าเมมเบรนไคโตซานมีคุณสมบัติในการป้องกันการแพร่ผ่านของเมทานอลได้ดีกว่าเมมเบรน Nafion® โดยงานวิจัยของ Mukoma และคณะ (2004) ซึ่งเปรียบเทียบการซึมผ่านของเมทานอลระหว่างเมมเบรนไคโตซานและเมมเบรน Nafion®117 พบว่าที่สถานะที่เมทานอลมีความเข้มข้น 18.5 mol/L อุณหภูมิ 20°C เมมเบรนไคโตซานมีอัตราการแพร่ผ่านของเมทานอล $(5.2 \pm 0.6) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ซึ่งต่ำกว่าเมมเบรน Nafion®117 ที่มีอัตราการแพร่ผ่านของเมทานอล $(2.7 \pm 0.5) \times 10^{-6}$ ถึง 5.2 เท่า

2.4 ไคโตซาน

ไคโตซานเป็นสารโพลีแซคคาไรด์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ชนิดหนึ่ง ได้จากไคตินซึ่งเป็นโพลีเมอร์ที่มีอยู่ตามธรรมชาติมากเป็นอันดับสองรองลงมาจากเซลลูโลส โดยทั่วไปไคตินสามารถสกัดได้จากเศษวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารแช่แข็ง ได้แก่ เปลือกกุ้ง กระดองปู และแกนปลาหมึก โดยมีโครงสร้างผลึกแตกต่างกันเล็กน้อยตามชนิดของวัตถุดิบ เมื่อนำไคตินมาทำปฏิกิริยากำจัดหมู่อะซีติล (deacetylation) ออกจากโครงสร้างของไคตินด้วยด่างเข้มข้น ทำให้โครงสร้างเปลี่ยนไป โดยหมู่อะซีตามิโดจะถูกเปลี่ยนเป็นหมู่อะมิโนที่คาร์บอนตำแหน่งที่สอง สารนี้คือไคโตซาน การเปลี่ยนแปลงทางเคมีดังกล่าวมักเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ร้อยละร้อยเปอร์เซ็นต์ขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง จึงเกิดนิยามของคำว่า Degree of deacetylation ซึ่งหมายถึงเปอร์เซ็นต์ของไคตินที่เปลี่ยนโครงสร้างเป็นไคโตซาน สารไคตินไม่สามารถละลายในน้ำ กรดเจือจาง และด่างได้ แต่สารไคโตซานสามารถละลายน้ำได้เล็กน้อย และละลายได้ดีในกรดอ่อน เช่น กรดอะซิติก

สารไคโตซานมีคุณสมบัติเด่นหลายประการ อาทิ เป็นสารที่ย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ มีความเข้ากันได้ดีกับเซลล์ของสิ่งมีชีวิต รวมถึงมีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ได้อีกด้วย จึงมีความปลอดภัยที่จะนำมาใช้กับมนุษย์ และไม่เกิดผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังสามารถขึ้นรูปได้หลายรูปแบบ เช่น เป็นเม็ด เป็นเส้นใย คอลลอยด์ เจล และเมมเบรน ไคโตซานได้ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในการเพิ่มประสิทธิภาพของเส้นใยในอุตสาหกรรมสิ่งทอ นำมาใช้ในด้านการเกษตร โดยนำมาใช้เป็นสารเคลือบเมล็ดพันธุ์เพื่อให้เก็บได้นานและป้องกันการชุกชืดรวมถึงป้องกันโรคและแมลง ไคโตซานยังสามารถดูดจับโลหะหนักและพวกสารย้อมสีได้ จึงนำมาใช้ในการบำบัดน้ำเสีย นอกจากนี้ยังนำมาใช้ทางการแพทย์ โดยนำมาใช้เป็นวัสดุประสานแผล ช่วยในกระบวนการรักษาแผลเพื่อลดการติดเชื้อและให้แผลแห้งไวขึ้น

ภาพที่ 2.2
แสดงโครงสร้างโมเลกุลของไคตินและไคโตซาน



ที่มา: <http://members.tripod.com/dalwoo/structure.htm>

จากรายงานวิจัยเรื่อง “การศึกษาและวิเคราะห์สถานภาพของโรงงานผู้ผลิตและตลาดการใช้ไคตินและไคโตซาน” โดย รศ.ดร. สุพจน์ หารหนองบัวและคณะ (2546) พบว่าในบรรดากลุ่มประเทศผู้ส่งออกกุ้งในตลาดโลก ประเทศไทยนับเป็นประเทศที่มีมูลค่าการส่งออกสูงสุด โดยเฉพาะในตลาดของสหรัฐอเมริกา ในปี 2545 สหรัฐอเมริกานำเข้ากุ้งจากประเทศไทยถึง 31,294 เมตริกตัน ซึ่งทำรายได้ให้แก่ประเทศไทยกว่า 4,100 ล้านบาทหรือสหรัฐอเมริกา 174,000 ล้านบาท ซึ่งคิดเป็นสัดส่วนประมาณร้อยละ 64 ของมูลค่าการส่งออกอาหารทั้งหมด ดังนั้น ประเทศไทยจึงมีกากเหลือจากอุตสาหกรรมสัตว์น้ำจำพวกกุ้ง ปู และปลาหมึกจำนวนมากที่สามารถนำมาสกัดและแปรรูปเป็นไคตินและไคโตซานได้ในปริมาณมาก โดยพบว่าวัตถุดิบส่วนใหญ่ที่ใช้ ในการผลิตไคตินจะได้จากส่วนเปลือก หัวกุ้ง และกระดองปู เมื่อคิดปริมาณไคตินต่อน้ำหนักตัวแห้งของกุ้งและปู จะได้ 14 – 27% และ 13 – 15% ตามลำดับ อีกทั้งไคโตซานยังมีคุณสมบัติที่แตกต่างจากโพลีเมอร์สังเคราะห์ทั่วไป นั่นคือไคโตซานประกอบด้วยหมู่อะมิโนอิสระและหมู่ไฮดรอกซิลที่สายโซ่หลัก ทำให้สามารถปรับปรุงโครงสร้างโดยปฏิกิริยาอินทรีย์ต่างๆ ได้ง่าย โคลิเมอร์ของไคโตซานยังสามารถเปลี่ยนรูปแบบได้อย่างมากมายอีกด้วย

2.5 กลไกการนำโปรตอนของไคโตซาน

โดยปกติไคโตซานมีค่าการนำไอออนต่ำ แม้ว่าไคโตซานจะประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่เอมีน แต่ในสภาวะปกติหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้จะเกาะกันอย่างแข็งแรง ทำให้ไอออนไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านไปได้ แต่ถ้าไคโตซานนั้นถูกละลายในสารละลาย เช่น กรดอะซิติก ไคโตซานจะสามารถจับกับโปรตอนได้เนื่องจากกรดเกิดการแตกตัวเป็น H^+ หรือ H_3O^+ และ CH_3COO^- ไอออนซึ่งไอออนเหล่านี้สามารถเคลื่อนที่ในโครงสร้างของไคโตซานได้ สามารถเคลื่อนที่ภายในโมเลกุลของไคโตซานได้ดีและไปเกาะกับหมู่เอมีนกลายเป็นแอมโมเนียมไอออน ($-NH_3^+$) ทำให้เกิดการนำไอออนซึ่งเป็นไฮดรอกซิลไอออน (Mokumo และคณะ, 2004) นอกจากนี้เมื่อเมมเบรนไคโตซานอยู่ในสภาวะที่เปียก โมเลกุลของน้ำจะแตกตัวแล้วให้โปรตอนกับหมู่เอมีนในไคโตซานเกิดการนำไอออนได้เช่นกัน

ยังไม่สามารถระบุได้อย่างแน่ชัดว่าเมมเบรนไคโตซานนั้นนำไอออนที่เป็นประจุลบ (OH^-) หรือประจุบวก (H^+) เนื่องจากมีความเป็นไปได้ที่หมู่เอมีนของไคโตซานจะเหนี่ยวนำโปรตอนไว้ ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลอิสระนั้นเคลื่อนที่ไปได้เกิดเป็นการนำไอออนลบขึ้น นอกจากนี้การเกิดหมู่แอมโมเนียมบนโครงสร้างของไคโตซานนั้นเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ จึงเป็นไปได้ว่าโปรตอนที่เกาะที่หมู่เอมีนนี้สามารถที่จะหลุดออกและเกาะกลับคืนได้ จึงอาจจะเหนี่ยวนำโปรตอนและปล่อยให้โปรตอนเคลื่อนที่ไปยังหมู่เอมีนข้างเคียงได้ จึงเรียกว่าเป็นการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซาน

เมื่อพิจารณากลไกการนำโปรตอนของเมมเบรนไคโตซาน อาจแบ่งออกเป็น 2 กลไกหลักได้แก่

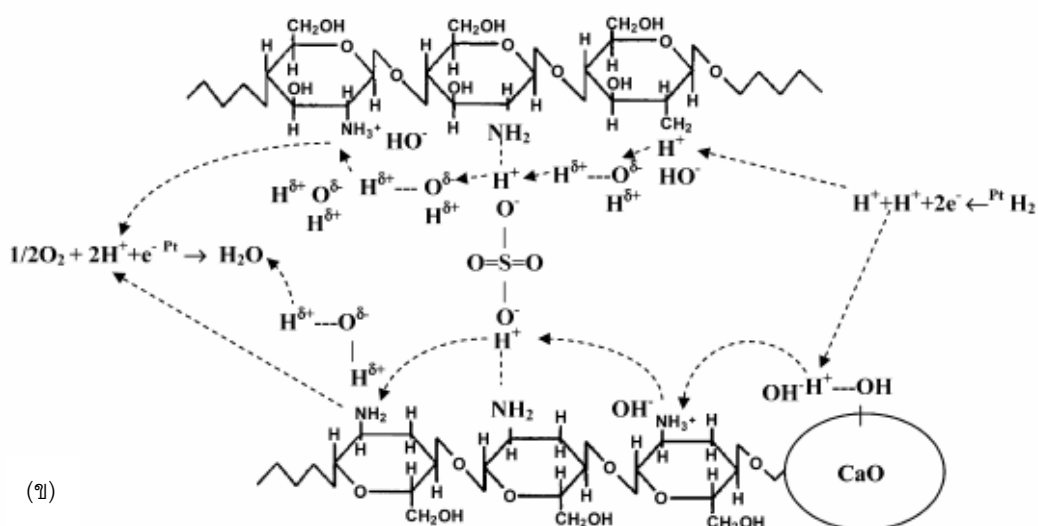
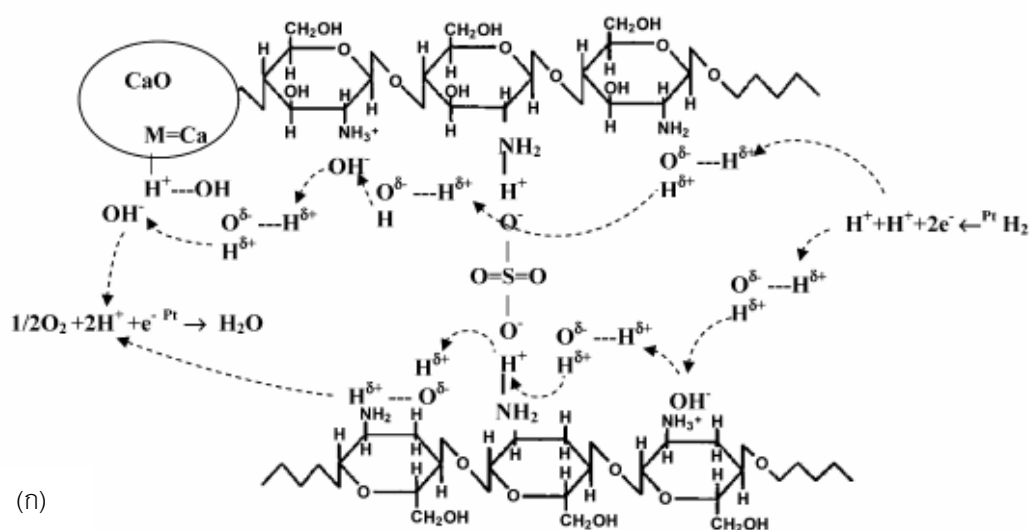
1. กลไกการนำโปรตอนโดยมีพาหนะ (Vehicle mechanism) คือโปรตอนจะเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำทำให้เกิดเป็นไฮโดรเนียมไอออน (H_3O^+) หรือ complex ที่ใหญ่ขึ้น เช่น $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ เป็นต้น จากนั้นไอออนจะเคลื่อนที่ไปในเมมเบรน โดยที่โปรตอนนั้นเกาะอยู่กับโมเลกุลของน้ำไม่เกาะกับโมเลกุลของเมมเบรน จึงกล่าวได้ว่าน้ำเป็นปัจจัยหลักของกลไกการนำโปรตอนแบบนี้

2. กลไกแบบกระโดด (proton jump mechanism) หรือ กลไกกรอทธัส (Grotthuss mechanism) กลไกนี้อาศัย 2 ปัจจัย (Ramirez-Salgado, 2007) คือ น้ำแตกตัวได้โปรตอนและไฮดรอกซิลไอออน กรดอ่อนที่เป็นตัวทำละลายจะให้โปรตอนกับหมู่เอมีนของไคโตซาน ทำให้โครงสร้างของไคโตซานเกิดประจุบวกซึ่งอาจเหนี่ยวนำให้ไฮดรอกซิลไอออนมาเกาะด้วย โปรตอนที่เหลือจะกระโดดไปแทนที่ไฮโดรเจนในหมู่ไฮดรอกซิล และเกิดโปรตอนหลุดออกไป จึงคล้ายกับโปรตอนจะกระโดดจากหมู่ไฮดรอกซิลหนึ่งไปยังอีกหมู่ไฮดรอกซิลหนึ่ง ดังนั้นหากเมมเบรนดูดซึมน้ำได้ดีก็จะมีค่าการนำโปรตอนที่ดีด้วย

หากมีการเชื่อมขวางแบบพันธะไอออนิก (Ionic cross-linking) โปรตอนจะเคลื่อนที่ไปยังบริเวณนั้นได้ดี ตัวอย่างเช่น ในกรณีของเมมเบรนไคโตซานถูกเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟูริก โปรตอนจะกระโดดไปยังหมู่ SO_4^{2-} ของกรดซัลฟูริก ซึ่งดึงดูดกับหมู่แอมโมเนียม (NH_3^+) ของไคโตซานที่มีการเชื่อมขวาง

ภาพที่ 2.3

แสดงกลไกการนำโปรตอนของไคโตซานเมมเบรน (ก) โปรตอนที่เคลื่อนที่ไปกับไฮดรอกไซด์ไอออนในน้ำ (ข) โปรตอนที่เคลื่อนที่ผ่านการเชื่อมขวางแบบพันธะไอออนิก



ที่มา: “Study of basic biopolymer as proton membrane for fuel cell systems”.

Ramirez-Salgado, 2007

2.6 การพัฒนาคุณสมบัติของเมมเบรน

2.6.1 ไคโตซานต่อกิ่งด้วยโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Chitosan-grafted Poly(vinyl alcohol)/Poly(vinyl alcohol))

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่าเมมเบรนไคโตซานสามารถนำไอออนได้เล็กน้อย เมื่อเมมเบรนอิม น้ำ น้ำจะเป็นตัวกลางสำคัญที่จะช่วยในการนำไอออนได้ดียิ่งขึ้น แต่เนื่องจากไคโตซานเป็นสารที่ไม่ชอบน้ำจึงละลายน้ำได้เพียงเล็กน้อย จึงต้องหาวิธีการเพิ่มความชอบน้ำให้แก่เมมเบรนไคโตซาน ด้วยการผสมโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ลงไป เนื่องจากโพลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นสารที่มีความชอบน้ำสูง ละลายน้ำได้ง่าย แต่การผสมกันทางกายภาพระหว่างโพลิไวนิลแอลกอฮอล์กับไคโตซานนั้นมีปัญหาบางประการ เช่น เกิดการแยกเฟสระหว่างสารทั้งสองชนิด Don และคณะ (2005) จึงได้หาวิธีการที่จะผสมสารทั้งสองชนิดให้เข้ากันให้ดียิ่งขึ้น เรียกว่า “ไคโตซานต่อกิ่งด้วยโพลิไวนิลแอลกอฮอล์” (Chitosan-grafted-Poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl alcohol, CS-g-PVA/PVA) พบว่าสารทั้งสองชนิดมีความเข้ากันได้มาก และสามารถเข้ากับเซลล์เลือดของสิ่งมีชีวิตได้ดี ขั้นตอนของการต่อกิ่งไคโตซานด้วยโพลิไวนิลแอลกอฮอล์แบ่งออกเป็นสองส่วน ขั้นตอนแรกคือทำปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันแบบต่อกิ่ง (Graft copolymerization) ของโพลิไวนิลอะซิเตทที่โครงสร้างของไคโตซาน ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือไคโตซานต่อกิ่งด้วยโพลิไวนิลอะซิเตท (CS-g-PVAc/PVAc) โดยใช้ปริมาณไคโตซานต่างกัน จากนั้นทำการเปลี่ยนโพลิไวนิลอะซิเตทให้เป็นโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส และจะได้ไคโตซานต่อกิ่งด้วยโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ (CS-g-PVA/PVA) ซึ่งเป็นตะกอนที่เกิดขึ้นหลังจากทำปฏิกิริยาเสร็จ และทำการล้างตะกอนด้วยเมทานอลเรียบร้อยแล้ว

***** หมายเหตุเพื่อความสะดวกและความเข้าใจในงานวิจัยนี้จะใช้ชื่อเรียก CS-g-PVA แทน CS-g-PVA/PVA**

การทดลองของ Don เป็นการแปรค่าปริมาณของไคโตซาน เพื่อหาสัดส่วนของไคโตซานและโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่เหมาะสม โดยค่าการทำปฏิกิริยาระหว่างไคโตซานกับโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ หาได้จากค่า conversion (%X), ค่าประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันแบบต่อกิ่ง (Grafting efficiency, GE) และค่าอัตราส่วนการต่อกิ่ง (Grafting ratio, GR) ดังตารางนี้

ตารางที่ 2.2

แสดงค่า conversion (%X), ค่าประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันแบบตอ้ง
(Grafting efficiency, GE) และค่าอัตราส่วนการตอ้ง (Grafting ratio, GR)
ของสารไคโตซานตอ้งด้วยโพลิไวนิลแอลกอฮอล์

ตัวอย่าง	PVAc101	PVAc105	PVAc110	PVAc115
ปริมาณไคโตซาน (g)	1	5	10	15
ปริมาณ VAc (g)	100	100	100	100
Conversion (%)	81.5	77.9	74.8	71.2
Grafting efficiency (%)	4.13	16.9	28.5	34.2
Grafting ratio	3.37	2.63	2.13	1.62

ที่มา: “Preparation and Characterization of Chitosan-g-Poly(vinyl alcohol)/Poly(vinyl alcohol) Blends Used for the Evaluation of Blood-Contacting Compatibility”.

Don และคณะ, 2006

เมื่อทำการตอ้งไคโตซาน โพลิไวนิลแอลกอฮอล์จะช่วยให้เพิ่มความยืดหยุ่นและความแข็งแรงให้แก่เมมเบรนไคโตซาน และยังช่วยป้องกันการซึมผ่านของเมทานอลได้ด้วย โดยปกติเมมเบรนของไคโตซานมีคุณสมบัติในการป้องกันการซึมผ่านของเมทานอลได้ดี เมื่อผสมเข้ากับโพลิไวนิลแอลกอฮอล์จะช่วยเพิ่มสมบัติการป้องกันเมทานอลให้ดีขึ้น พงศ์ชนต์ ศิริขจรนาม (2550) ได้ทำการทดลองเปรียบเทียบการแพร่ผ่านของเมทานอลระหว่างเมมเบรนไคโตซานตอ้งด้วยโพลิไวนิลแอลกอฮอล์กับเมมเบรน Nafion®117 พบว่าเมมเบรน Nafion® มีค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลสูงมากกว่า คือ $2.74 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ แต่เมมเบรน CS-g-PVA มีค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลที่ต่ำกว่าคือ $2.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ และเมื่อนำเมมเบรน CS-g-PVA ไปทำการเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟูริกและกลูตาโรลดีไฮด์จะยิ่งทำให้ค่าการซึมผ่านของเมทานอลต่ำลง

2.6.2 การเพิ่มประสิทธิภาพด้วยการเติมเขม่าดำขนาดนาโนเมตรชนิดกระจายตัว

การเพิ่มสารบางชนิดที่มีประจุลบสูงเข้าไปจะเพิ่มตำแหน่งในการเกาะของโปรตอนในขณะเคลื่อนที่ในเมมเบรน และช่วยให้เกิดการเชื่อมขวางภายในเมมเบรน ซึ่งเขม่าดำ (Carbon black, CB) เป็นสารที่น่าสนใจอีกชนิดหนึ่งเนื่องจากเป็นสารที่นำไฟฟ้าได้ดี แต่อย่างไรก็ตามเขม่าดำเป็นสารที่มีความไม่ชอบน้ำสูง ทำให้เมื่อเติมเขม่าดำลงในสารละลายจะทำให้อนุภาคของเขม่าดำเกาะตัวเป็นก้อน จึงต้องทำการปรับปรุงพื้นผิวของเขม่าดำเพื่อให้มีหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ นั่นคือหมู่

ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก (-COOH) เพื่อให้เขม่าดำสามารถกระจายตัวได้ดียิ่งขึ้น จากงานวิจัยเพื่อปรับปรุงพื้นผิวของเขม่าดำ Li และคณะ (2007) ใช้กรดไนตริก (HNO_3) ในการปรับสภาพผิวของเขม่าดำ เมื่อผ่านการปรับปรุงพื้นผิวแล้วจะเรียกว่า เขม่าดำขนาดนาโนเมตรชนิดกระจายตัว (Self-dispersible carbon black, SDCB) ซึ่งในการทดลองของ Li และคณะยังได้เสนอสถานะที่ดีที่สุดในการปรับปรุงเขม่าดำ นั่นคือ การทำรีฟลักซ์ของการผสมระหว่างเขม่าดำกับกรดไนตริกเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 120°C แล้วให้ความร้อนต่ออีก 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดกรดไนตริกที่เกาะอยู่ที่ผิวของ SDCB ออกให้หมด ผลลัพธ์ที่ได้คือ SDCB สามารถจะกระจายตัวได้ดีที่ประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิลจำนวนมาก

จากงานวิทยานิพนธ์ของพงศ์ชนัด ศิริขจรนาม (2550) ได้ทำการทดลองเติมเขม่าดำชนิดกระจายตัวลงไปในเมมเบรน CS-g-PVA เพื่อเพิ่มการนำโปรตอน โดยใช้อัตราส่วน 10, 20, 30, 40 และ 50 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนัก CS-g-PVA ตามลำดับ พบว่าค่าการดูดซึมน้ำและเมทานอลของเมมเบรนลดลง ส่วนค่าการนำโปรตอนนั้นค่อยๆ เพิ่มขึ้นเล็กน้อย จนมากที่สุดที่ 30 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นจะลดลง ซึ่งอาจจะเป็นเพราะปริมาณของ SDCB ที่มากเกินไป ดังนั้นงานวิจัยนี้จะผสม SDCB ในอัตราส่วนที่น้อยลง เพื่อทดสอบหาปริมาณของ SDCB ที่เหมาะสม โดยจะผสมที่อัตราส่วน 1, 2, 4, 6 และ 8 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนัก CS-g-PVA และจะทดลองใช้การเชื่อมขวางร่วมกับการเติม SDCB ด้วย

2.6.3 การเพิ่มประสิทธิภาพด้วยการผสมกรดฟอสโฟทังสติก

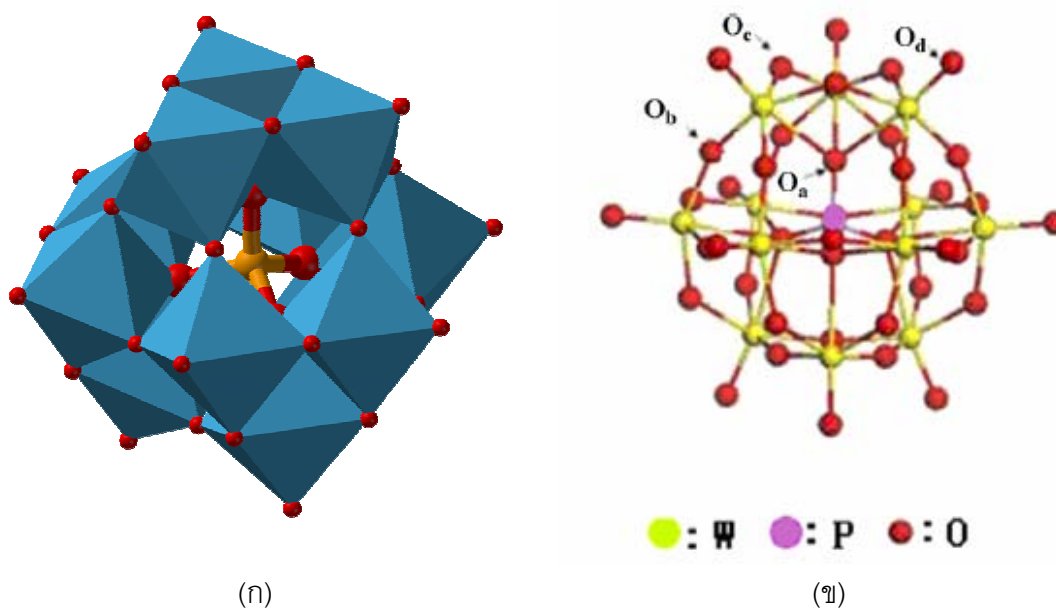
กรดฟอสโฟทังสติก (PWA) มีสูตรโมเลกุลคือ $\text{H}_3(\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4)$ (http://en.wikipedia.org/wiki/Phosphotungstic_acid) จัดเป็น กรดจำพวก Heteropoly acid (HPAs) ซึ่งมีความเป็นกรดบรอนสเตด (Bronsted acidity) สูงเทียบเท่ากับสารจำพวกอิลิกโทรไลต์ของแข็ง โดยปกติอาจเตรียมได้ในสภาวะละลายน้ำหรือมีลักษณะเป็นผงผลึกเล็กๆ ไม่มีสี อาจมีสีเทา หรือเป็นสีเขียวเหลืองอ่อน โดยนิยมใช้ในวิชาจุลกายวิภาคศาสตร์ของเนื้อเยื่อ เกี่ยวกับการย้อมสีตัวอย่างของเซลล์ กรดชนิดนี้สามารถสร้างพันธะได้กับ fibroin ซึ่งเป็นโปรตีนที่ทำให้โลหิตแข็งตัว, คอลลาเจน และเส้นใยของ connective tissues หรือเนื้อเยื่อยึดต่อในร่างกาย และเนื่องจากกรดฟอสโฟทังสติกมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง มีความทึบแสงของอิเล็กตรอนจึงใช้ในวิธี negative stain ของไวรัส เส้นประสาท หรือสารจำพวกโพลีแซคคาไรด์ นอกจากนี้ยังมีประโยชน์ในด้านอื่นอีก เช่น ใช้เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาหรือตัวเร่งปฏิกิริยาของสารบางชนิด

กรดฟอสโฟทังสติกสามารถละลายได้ดีในสารละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำ เมื่อเกิดการละลายจะแตกตัวให้ประจุลบจำพวก Keggin ion $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ เมื่อละลายในน้ำจะให้ค่าการนำโปรตอนเป็น

0.18 S/cm (Honma และคณะ, 2003) ซึ่งเป็นค่าที่สูงมาก โดยในปัจจุบันกรดฟอสโฟทังสติกได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาใช้เป็นส่วนประกอบในเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งคาดว่าถ้านำมาเติมลงในเมมเบรนโพลีเอทิลีนทรีโกลีต์ก็น่าจะทำให้ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนสูงขึ้น มีงานวิจัยของ Cui และคณะ (2007) ที่นำเอากรดฟอสโฟทังสติกผสมกับโพลีเอทิลีนทรีโกลีต์คอมเพล็กซ์ของไคโตซาน ทำให้เมมเบรนสามารถนำโปรตอนได้มากขึ้น และยังใช้วิธีการแช่เมมเบรนของไคโตซานในสารละลายกรดฟอสโฟทังสติกเพื่อเปรียบเทียบค่าการนำโปรตอนด้วย Cui และคณะ (2007) ยังมีงานวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนาคุณสมบัติของเมมเบรน Nafion®115 เพื่อทดสอบคุณสมบัติของกรดฟอสโฟทังสติกต่อการแพร่ของเมทานอลผ่านเมมเบรน โดยแช่เมมเบรน Nafion®115 ลงในสารละลายไคโตซานจากนั้นนำไปทำให้แห้ง แล้วนำไปแช่ทิ้งไว้ในสารละลายกรดฟอสโฟทังสติกอีกครั้งหนึ่ง พบว่าเมมเบรน Nafion® มีค่าการซึมผ่านของเมทานอลลดลงถึง 41%

ภาพที่ 2.4

แสดงโครงสร้างทางเคมีของ PWA (ก) โครงสร้าง 3 มิติ (ข) Keggin ion



ที่มา: (ก) <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Phosphotungstate-3D-polyhedra.png>

(ข) Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Phosphotungstic acid as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells, Cui และคณะ 2007

ในงานวิจัยของพงษ์ชนันต์ ศิริขจรนาม (2550) ที่ศึกษาการแช่เมมเบรน CS-g-PVA ลงในสารละลายของกรดฟอสฟอริกที่ความเข้มข้น 10, 20, 30, 40 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าค่าการดูดซึมน้ำและค่าการซึมผ่านของเมมเบรนลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย ส่วนค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนก็ลดลงไปด้วย ซึ่งไม่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Cui และคณะ (2007) นอกจากนี้ที่ผิวของเมมเบรนจะมีลักษณะแข็งขึ้น อาจเนื่องมาจากกรดฟอสฟอริกเกิดการเชื่อมขวางที่ผิวของเมมเบรน แต่ไม่สามารถเคลื่อนที่เข้าไปภายในเมมเบรนได้เนื่องจากเพราะโครงสร้างของ Keggin ion ค่อนข้างใหญ่ ทำให้โปรตอนไม่สามารถเคลื่อนที่จากผิวด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่ง นอกจากนี้ในการทดลองเบื้องต้นโดยนำสารละลายกรดฟอสฟอริกมาผสมกับสารละลาย CS-g-PVA พบว่าสารทั้งสองมีแรงดึงดูดในการทำปฏิกิริยากันค่อนข้างแรง ทำให้สารละลายที่ได้จับตัวเป็นก้อนแข็งเมื่อสารละลายทั้งสองชนิดมีความเข้มข้นสูง หรือสังเกตเห็นสารผสมมีลักษณะเป็นเส้นใยตะกอนเมื่อสารทั้งสองมีความเข้มข้นต่ำลง จึงไม่เหมาะที่จะนำมาขึ้นรูปเป็นเมมเบรน ดังนั้นในการทดลองนี้จะละลายกรดฟอสฟอริกที่ปริมาณต่าง ๆ กัน ลงในสารละลายกรดอะซิติก ก่อนนำสารผสมนี้ไปใช้ทำละลายไคโตซาน ในสัดส่วน 5, 10, 20 และ 40 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักไคโตซานที่จะนำมาทำปฏิกิริยา แล้วจึงนำสารละลายไคโตซานมาทำปฏิกิริยากาฟโคโพลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งพบว่าวิธีการนี้ช่วยให้ CS-g-PVA และกรดฟอสฟอริกเข้ากันได้ดีกว่าวิธีการเดิม

2.6.4 การเพิ่มประสิทธิภาพด้วยการเชื่อมขวางด้วยสารผสมระหว่างกลูตารอลดีไฮด์และกรดซัลฟูริก

2.6.4.1 ผลของกลูตารอลดีไฮด์ต่อเมมเบรนไคโตซาน

กลูตารอลดีไฮด์เป็นของเหลวใสไม่มีสี มีลักษณะคล้ายน้ำมันที่อุณหภูมิห้อง แต่มีกลิ่นเหม็น มีสูตรโมเลกุลคือ $C_5H_8O_2$ (<http://en.wikipedia.org/wiki/Glutaraldehyde>) ใช้ประโยชน์ในด้านการฆ่าเชื้อเครื่องมือแพทย์ ใช้เป็นสารเคมีกันเน่าในอุตสาหกรรมบำบัดน้ำเสีย ใช้สำหรับการแช่เนื้อเยื่อเพื่อใช้ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน และใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ อีกมาก เช่น การดองศพ การฟอกหนัง และนิยมใช้เป็นตัวเชื่อมขวางของหมู่เอมีนในทางชีวเคมี กลูตารอลดีไฮด์ผสมเข้ากันได้ดีกับน้ำ แอลกอฮอล์ และเบนซีน แต่เป็นสารที่เป็นพิษซึ่งระคายเคืองต่อตา จมูก ระบบทางเดินหายใจ และผิวหนัง อาจทำให้เกิดอาการปวดและเวียนศีรษะได้

จากงานวิจัยของ Xiong และคณะ (2008) ได้ทำการเชื่อมขวาง composite เมมเบรนไคโตซานด้วยกลูตารอลดีไฮด์ แล้วทำการทดสอบการแพร่ของเมทานอลความเข้มข้น 1 M ผ่านเมมเบรน ที่อุณหภูมิ 30°C พบว่าอัตราการแพร่ผ่านของเมทานอลของเมมเบรนที่ทำการเชื่อมขวาง

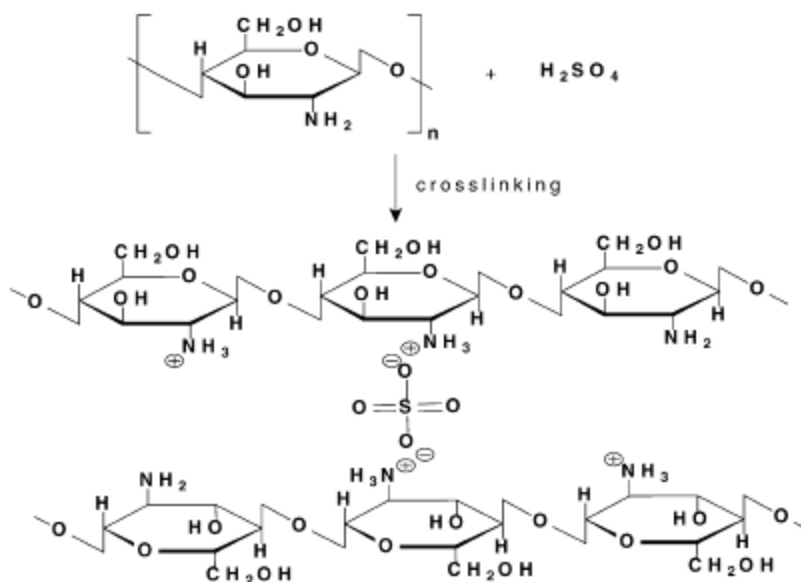
อยู่ระหว่าง 5.68×10^{-7} ถึง 4.42×10^{-6} cm²/s ซึ่งมีค่าต่ำกว่าเมมเบรน Nafion®117 อยู่มาก โดยเมมเบรน Nafion®117 มีค่าการแพร่ผ่านของเมทานอลอยู่ระหว่าง $4.5 - 9.2 \times 10^{-6}$ cm²/s แต่อย่างไรก็ตามการเชื่อมขวางด้วยกลูตารอลดีไฮด์ มีผลทำให้การดูดซึมน้ำของเมมเบรนลดลง เมื่อความเข้มข้นของกลูตารอลดีไฮด์เพิ่มขึ้น ดังนั้นในการเชื่อมขวางเมมเบรน CS-g-PVA จึงต้องใช้กลูตารอลดีไฮด์ในปริมาณที่น้อยและเหมาะสม

2.6.4.2 การเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟูริก

การเชื่อมขวางโดยใช้กรดซัลฟูริกนั้นเป็นที่นิยมอย่างมาก เนื่องจากเป็นวิธีที่ทำได้ง่ายและใช้ในเชิงอุตสาหกรรม จากงานวิจัยของ Zheng Cui และคณะ (2008) เมื่อนำเมมเบรนไคโตซานไปแช่ลงในสารละลายกรดซัลฟูริก (H₂SO₄) กรดซัลฟูริกจะให้โปรตอน (Protonation) แก่หมู่ เอมีนของไคโตซานกลายเป็นหมู่แอมโมเนียม (NH₃⁺) หลังจากนั้นซัลเฟตไอออนซึ่งเป็นไอออนลบ (SO₄²⁻) จะทำปฏิกิริยากับหมู่แอมโมเนียม และสร้างเป็นสะพานพันธะไอออนิกระหว่างสายโพลิเมอร์ของไคโตซาน ซึ่งในการใช้งานจริงเมื่อเมมเบรนอยู่ในสภาวะเปียกน้ำ พันธะไอออนิกนี้จะอยู่ในสภาวะที่ผันกลับได้ ทำให้ประจุลบ (SO₄²⁻) ที่ทำปฏิกิริยาอยู่กับหมู่แอมโมเนียมของไคโตซานสามารถหลุดออกมาและเหี่ยวนำโปรตอน (H⁺) ให้เคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนไปได้ ซึ่งพันธะที่เกิดขึ้นระหว่าง SO₄²⁻ และ NH₃⁺ เป็นพันธะที่แข็งแรงมีผลให้เมมเบรนมีความแข็งแรงด้วย แต่ถ้าความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟูริกมากเกินไปหรือระยะเวลาที่ใช้ทำการเชื่อมขวางนานเกินไป พันธะไอออนิกจะทำให้เมมเบรนมีความเปราะและอาจแตกหักได้ง่าย นอกจากนี้การเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟูริกยังช่วยป้องกันการแพร่ของเมทานอลผ่านเมมเบรนได้ด้วย (Lee และคณะ, 1997)

ภาพที่ 2.5

การเชื่อมขวางของของเมมเบรนไคโตซานโดยใช้กรดซัลฟูริกเป็นตัวเชื่อมขวาง



ที่มา: “A Comparison of Methanol Permeability in Chitosan and Nafion®117 Membranes at High to Medium Methanol Concentrations”. Mukoma และคณะ, 2004

2.6.5 การเพิ่มประสิทธิภาพด้วยวิธีการเติมเขม่าดำหรือกรดฟอสโฟทังสติกร่วมกับการเชื่อมขวาง

เป็นการใช้วิธีการเพิ่มประสิทธิภาพของเมมเบรน CS-g-PVA ด้วยการใช้ 2 วิธีร่วมกันซึ่งคาดว่าจะทำให้ประสิทธิภาพของเมมเบรนดีขึ้น และน่าจะทำให้ค่าการนำโปรตอนสูงขึ้นจนใกล้เคียงกับเมมเบรนที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน โดยใช้วิธีการเติมสารที่มีประจุลบและวิธีการเชื่อมขวาง ประกอบด้วยการเติมเขม่าดำชนิดกระจายตัวที่อัตราส่วน 1, 2, 4, 6 และ 8% ของน้ำหนัก CS-g-PVA และการเติมกรดฟอสโฟทังสติกที่อัตราส่วน 5, 10, 20 และ 40% ของน้ำหนักไคโตซาน จากนั้นนำเมมเบรนที่ได้มาทำการเชื่อมขวางในสารละลายผสมระหว่าง กลูตารอลดีไฮด์ปริมาตร 1.5 ml ความเข้มข้น 10% โดยปริมาตร และกรดซัลฟูริกปริมาตร 60 ml ความเข้มข้น 2, 4, 6 และ 8% โดยปริมาตร