



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)
ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การเตรียมและสมบัติของเมมเบรนคอมโพสิต Sulfonated Poly(ether ether ketone)/
Analcime สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

Preparation and Properties of Sulfonated Poly(ether ether ketone)/Analcime
Composite Membrane for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

นามผู้วิจัย นางสาวนวนนิตย์ อินทรประสิทธิ์

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา ชีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การเตรียมและสมบัติของเมมเบรนคอมโพสิต Sulfonated Poly(ether ether ketone)/Analcime
สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

Preparation and Properties of Sulfonated Poly(ether ether ketone)/Analcime Composite
Membrane for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

โดย

นางสาวนวนนิตย์ อินทรประสิทธิ์

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2551

นวนิษฐ์ อินทรประสิทธิ์ 2551: การเตรียมและสมบัติของเมมเบรนคอมโพสิต
Sulfonated Poly(ether ether ketone)/Analcime สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ปรินญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D. 105 หน้า

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์เมมเบรนคอมโพสิต Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK)/Analcmie สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน โดยใช้ Analcmie เป็นตัวเติมในเมทริกซ์ของพอลิเมอร์ SPEEK สามารถเตรียม SPEEK ที่มี Degree of Sulfonation 0.64 และค่าการแลกเปลี่ยนไอออน 1.88 mequiv.g⁻¹ จากการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของ Poly(ether ether ketone) (PEEK) การเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตทำโดยผสม Analcmie ลงในพอลิเมอร์ด้วยอัตราส่วน 5, 10, 15, 25 และ 35% โดยน้ำหนัก เมมเบรนที่เตรียมได้นำมาตรวจสอบด้วยเทคนิค FTIR และ SEM เพื่อยืนยันถึงการกระจายตัวของอนุภาค Analcmie ในพอลิเมอร์ SPEEK ผลการทดลองพบว่าอนุภาค Analcmie กระจายตัวดีในเมทริกซ์ของพอลิเมอร์เมื่อเติม Analcmie ไม่เกิน 10% โดยน้ำหนัก แต่ถ้าเติมมากขึ้นจะส่งผลให้เริ่มมีการเกาะกลุ่มของอนุภาค Analcmie ในทุกกรณีการเติม Analcmie ส่งผลให้ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนคอมโพสิตลดลง ค่าร้อยละการดูดซับน้ำของเมมเบรนคอมโพสิตมีค่าลดลงตามปริมาณ Analcmie ที่เติมมากขึ้น แสดงถึงการมี Analcmie ในเมทริกซ์ของพอลิเมอร์จะช่วยลดการบวมตัวของเมมเบรนคอมโพสิต ค่าการนำโปรตอนวัดโดยเทคนิค Four Points Probe เมมเบรนคอมโพสิตให้ค่าการนำโปรตอนสูงกว่าเมมเบรนแนฟฟิออนวัดที่สภาวะเดียวกัน โดย SPEEK/Analcmie (10%) มีความสามารถในการนำโปรตอนสูงสุดที่อุณหภูมิห้องเท่ากับ 0.1347 ซีเมนส์/เซนติเมตร มีค่าสูงกว่าเมมเบรนแนฟฟิออน 4.6 เท่า และจากการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาพบว่า การเติม Analcmie จะทำให้โครงสร้างของเมมเบรนคอมโพสิตจัดเรียงตัวกันแน่นขึ้น จึงช่วยในเรื่องของการลดการซึมผ่านของก๊าซไฮโดรเจนได้ อีกทั้งเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK/Analcmie สามารถเตรียมด้วยวิธีการที่ง่ายและมีราคาถูกกว่าเมมเบรนเปอร์ฟลูออรีเนต (แนฟฟิออน) ที่ใช้ทางการค้ามาก จึงเป็นอิเล็กโตรไลต์ที่น่าสนใจทางเลือกหนึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PEMFC ในอนาคต

Nuannid Intaraprasit 2008: Preparation and Properties of Sulfonated Poly (ether ether ketone)/Analcime Composite Membrane for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Paisan Kongkachuichay, Ph.D. 105 pages.

This research aims to synthesize Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK)/Analcime composite membranes for fuel cell application by adding Analcime into the matrix of SPEEK polymer. SPEEK with degree of sulfonation 0.64 and ion exchange capacity 1.88 mequiv.g⁻¹ was prepared by sulfonation of Poly(ether ether ketone) (PEEK). Composite membranes were fabricated by blending SPEEK with 5, 10, 15, 25 and 35%wt. Analcime loadings. The obtained membranes were characterized by FTIR and SEM techniques, which confirmed the well distribution of Analcime particles in the SPEEK polymer. The results showed that Analcime particles were distributed uniformly in polymer matrix, added with amount up to 10%. Above 10% it started to agglomerate to form loose cluster. In all cases the presence of Analcime led to a decrease in the ion exchange capacity (IEC). Water uptake of the composite membrane decreased by increasing the amount of Analcime, meaning the embedded Analcime in the polymer matrix prohibited extreme swelling of the composite membranes. The proton conductivity of the membranes was measured by the Four Points Probe method showing that the composite membrane conducted proton higher than Nafion[®] 115 membrane. The highest proton conductivity value of the SPEEK/Analcime (10%) composite membrane was 0.1347 S/cm that was 4.6 times of Nafion membrane measured at room temperature. A distinct change in the morphology of the composite membranes could be observed with increased compactness of the matrix. Due to the presence of compact membrane matrix, these membranes will retard the hydrogen crossover. These composite membranes are easy to prepare and much less expensive than the commercial perfluorinated (Nafion) membranes. Hence, they can be used as a candidate electrolyte material for PEMFC in the future.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

____ / ____ / ____

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือและความกรุณาจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.ไพศาล คงคานุญาณ ที่กรุณาให้ความรู้ คำปรึกษาชี้แนะ แก่ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความถูกต้องและสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.อรรถศักดิ์ จารีย์ประธานกรรมการสอบ และ ผศ.ดร.สิทธิพันธ์ ท่อแก้วผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก ที่กรุณาใช้เวลาในการตรวจแก้ไข ให้คำชี้แนะเพิ่มเติมในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

งานวิจัยในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้รับเงินสนับสนุนการวิจัยจากศูนย์เป็นเลิศแห่งชาติ ด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง (PPAM) สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (KURDI) และทุนอุดหนุนการค้นคว้าและวิจัยประเภทวิทยานิพนธ์

ในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Quantachrome Autosorb-1, Fourier Transform Infrared Imaging Microscopy, X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscope, Proton Conductivity Measurement Set, ได้รับความอนุเคราะห์จากหลายหน่วยงาน ได้แก่ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และภาควิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และเพื่อนๆ พี่ๆ ที่ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจตลอดมา รวมถึงคำชี้แนะและสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงได้

นवलนิตย์ อินทรประสิทธิ์

กันยายน 2551

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	54
อุปกรณ์	54
สารเคมี	58
วิธีการ	58
ผลและวิจารณ์	64
สรุปผลการทดลอง	82
ข้อเสนอแนะ	84
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	85
ภาคผนวก	92
ภาคผนวก ก ข้อมูลการทดลอง	93
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณ	98
ภาคผนวก ค XRD pattern และ FT-IR Spectra	101

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ลักษณะการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภท	12
2	โครงสร้างและสมบัติของเมมเบรนพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ	26
3	การเปรียบเทียบสมบัติของ Nafion กับ Sulfonated PEEKK	27
4	การจำแนกกลุ่มของซีโอไลต์ตาม Secondary Building Units	37
5	ค่าการแลกเปลี่ยนไอออนและค่า DS ของ SPEEK ที่ใช้เวลาการทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน	70
6	ค่าความสามารถในการดูดซับน้ำของเมมเบรนแต่ละชนิด	76
7	ค่าการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนชนิดต่างๆ	78
8	ค่าการนำโปรตอนโดยเฉลี่ยของเมมเบรนคอมโพสิตทดสอบที่อุณหภูมิห้อง	79
ตารางผนวกที่		
ก1	ค่าความต้านทานของเมมเบรนคอมโพสิตที่อุณหภูมิห้อง	94
ก2	ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนคอมโพสิตที่อุณหภูมิห้อง	95
ก3	ค่าร้อยละการดูดซับน้ำของเมมเบรนคอมโพสิตชนิดต่างๆ	96
ก4	ค่าการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนคอมโพสิตชนิดต่างๆ	97

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง	4
2	หลักการทำงานของ Alkaline Fuel Cell	6
3	หลักการทำงานของ Phosphoric Acid Fuel Cell	7
4	หลักการทำงานของ Molten Carbonate Fuel Cell	8
5	หลักการทำงานของ Solid Oxide Fuel Cell	9
6	หลักการทำงานของ Polymer Membrane Fuel Cell	10
7	การขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงแบบท่อ และการประกอบเซลล์เป็นหน่วยต้นแบบ (Tubular SOFC Stack)	14
8	เครื่องคอมพิวเตอร์ Notebook ของบริษัท Sanyo Toshiba และ NEC เรียงลำดับภาพจากซ้ายไปขวาที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนพอลิเมอร์แทนแบตเตอรี่	15
9	ตัวอย่างการประยุกต์ใช้งาน Fuel cell แบบต่างๆ (ก) รถบัส และ (ข) รถยนต์ จากบริษัท Honda	16
10	องค์ประกอบของ Polymer Exchange Membrane Fuel Cell	17
11	โครงสร้างของอิเล็กโทรดที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บนตัวรองรับคาร์บอนจัดเรียงตัวแบบ Three phase boundary	18
12	แผ่นช่องทางไหล (Flow field)	19
13	องค์ประกอบของ PEMFC stack	20
14	โครงสร้างของเตตระฟลูออโรเอทิลีน และพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน	21
15	โครงสร้างของซัลโฟเนตฟลูออโรเอทิลีน หรือกรดเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิค PTFE โคพอลิเมอร์	21
16	โครงสร้างของเมมเบรนชนิดแนฟฟิออนที่มีการดูดซับน้ำเอาไว้รอบๆกลุ่มของสายโซ่ซัลโฟเนต	22
17	การเปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลของเมมเบรน Nafion [®] ที่ผลิตโดยบริษัท DuPont กับเมมเบรนฟลูออโรซัลโฟเนตไอโอโนเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical	24

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
18	โครงสร้างขนาดโมโครของ Nafion และ Sulfonated polymer (sulfonated PEEKK)	27
19	Grotthuss mechanism	30
20	กลไกการส่งผ่านของโปรตอนในแนฟฟิออนเมมเบรนด้วยโมเลกุลน้ำ	32
21	การนำโปรตอนของเมมเบรนคอมโพสิตพอลิเมอร์และตัวนำโปรตอน MDP	33
22	การเคลื่อนที่ของโปรตอนในเมมเบรนชนิดกรดของแข็ง	34
23	โครงสร้างทรงสี่หน้าของ (ก) $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (ข) $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (ค) การเชื่อมต่อกันในผลึกซีโอไลต์	35
24	Secondary Building Units (SBUs) ในโครงสร้างของซีโอไลต์ (a) single four ring (S4R), (b) single six ring (S6R), (c) single eight ring (S8R), (d) double four ring (D4R), (e) double six ring (D6R), (f) complex 4-1, (g) complex 5-1 และ (h) complex 4-4-1	36
25	โครงสร้างของ Analcime	41
26	เตาเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจน	55
27	เครื่อง Autosorb-1	55
28	เครื่อง X-ray Diffraction (XRD)	56
29	เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)	56
30	Digital Micrometer	56
31	เครื่อง Fourier Transform Infrared (FT-IR) Imaging Microscopy	57
32	กระจกสำหรับการขึ้นรูปเมมเบรน	57
33	ชุดทดสอบค่าการนำโปรตอน	57
34	XRD pattern ของซีโอไลต์ชนิด Analcime	65
35	SEM แสดงรูปร่างและขนาดของซีโอไลต์ชนิด Analcime	66
36	หน่วยที่ซ้ำกันของ Poly(ether ether ketone) และ Sulfonated poly(ether ether ketone)	68
37	^1H NMR spectra ของ SPEEK ใน DMSO- d_6 ที่มี DS ต่างๆ	69

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
38	ค่าการแลกเปลี่ยนไอออน และค่า DS ของ SPEEK ที่ใช้เวลาการทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน	70
39	FT-IR แสดงหมู่ฟังก์ชันของ (ก) PEEK และ (ข) SPEEK DS 0.64	72
40	ภาพ SEM แสดงการกระจายตัวของซีโอไลต์ชนิด Analcime บนเมมเบรน SPEEK ที่ปริมาณการเติม 5, 10, 15, 25 และ 35% โดยน้ำหนักที่กำลังขยาย 1000 เท่า	74
41	การเกิดรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวที่ระดับพลังงานของชั้นโคจรต่างๆ	75
42	ภาพ SEM/EDS แสดงการกระจายตัวของซิลิกอนบนเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK/Analcime ที่ปริมาณ 35% โดยน้ำหนักที่กำลังขยาย 1000 เท่า	75
43	การดูดซับน้ำของเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK DS 0.64/Analcime ที่ปริมาณการผสมต่างกัน	77
44	ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK DS 0.64/Analcime ที่ปริมาณการผสมต่างกัน	78
45	ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK DS 0.64/Analcime ที่ปริมาณการเติมซีโอไลต์ต่างๆ	80
ภาพผนวกที่		
ค1	XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด Analcime	102
ค2	FT-IR Spectra ของ Poly(ether ether ketone), PEEK	103
ค3	FT-IR Spectra ของ Sulfonated Poly(ether ether ketone), SPEEK DS 0.64	103
ค4	FT-IR Spectra ของ SPEEK DS 0.64 ในรูปแบบเมมเบรน	104
ค5	FT-IR Spectra ของคอมโพสิตเมมเบรน SPEEK DS 0.64 กับ 35 wt% Analcime	104

การเตรียมและสมบัติของเมมเบรนคอมโพสิต Sulfonated Poly(ether ether ketone)/Analtime สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

Preparation and Properties of Sulfonated Poly(ether ether ketone)/Analtime Composite Membrane for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

คำนำ

ปัจจุบันเชื้อเพลิงที่ใช้อยู่ส่วนใหญ่ได้มาจากน้ำมันปิโตรเลียมซึ่งเป็นต้นเหตุของปัญหามลพิษทางสิ่งแวดล้อม เช่นการเกิดภาวะเรือนกระจก และฝนกรด จึงได้มีการศึกษาหาพลังงานที่สะอาดมาทดแทน เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) จัดได้ว่าเป็นทางเลือกที่ดีทางหนึ่งโดยเฉพาะเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) เพราะมีประสิทธิภาพสูง ไม่ปล่อยของเสียที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม จึงได้มีการนำเทคโนโลยีนี้ไปพัฒนาใช้ในอุตสาหกรรมยานยนต์ และอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เช่น คอมพิวเตอร์ และโทรศัพท์มือถือ เป็นต้น หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน คือ จะแปลงพลังงานทางเคมีไปเป็นพลังงานทางไฟฟ้าผ่านปฏิกิริยาไฟฟ้า-เคมีโดยตรง ซึ่งปราศจากการเผาไหม้หรือการสันดาป (Lin et al., 2006) เซลล์เชื้อเพลิงแบบแลกเปลี่ยนโปรตอนมีเมมเบรนพอลิเมอร์ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโตรไลต์ส่งผ่านโปรตอนซึ่งจะถูกประกบด้วยขั้วอิเล็กโตรด 2 ขั้วที่มีความพรุน และมีแพลตินัมทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะอยู่ ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นที่ขั้วอิเล็กโตรดมีดังนี้

- 1) ที่ขั้วแอโนด โมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจนจะแตกตัวออกได้สองโปรตอน และสองอิเล็กตรอน ดังสมการ $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ กระแสอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะไหลผ่านไปทางด้านนอกของเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อผลิตพลังงานไฟฟ้า
- 2) ที่ขั้วแคโทด ออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับโปรตอนที่แพร่ผ่านเมมเบรนมา และรับอิเล็กตรอนเกิดน้ำดังสมการ $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ จะเห็นว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์นอกจากจะได้พลังงานแล้วยังได้น้ำบริสุทธิ์ และความร้อนอีกด้วย (Vishnyakov, 2006)

เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่น่าสนใจในปัจจุบันทำจากพอลิเมอร์ชนิดกรดเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก (Perfluorosulfonic acid) มีชื่อทางการค้าว่า “เนฟฟิออน (Nafion®)” ผลิตโดยบริษัท

DuPont มีข้อดีคือสามารถนำโปรตอนได้สูงที่อุณหภูมิต่ำกว่า 90 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม ซัลโฟเนตที่เป็นสายโซ่กิ่งของพอลิเมอร์ต้องการความชื้นสูงเพื่อใช้ในการนำโปรตอน ดังนั้นเซลล์จึงไม่สามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงกว่า 90 องศาเซลเซียสได้ เนื่องจากการระเหยของน้ำ และความชื้นที่ต่ำทำให้เมมเบรนแห้ง (Lin et al., 2007) โดยที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียสค่าการนำโปรตอนของแนฟฟิออนจะต่ำลงมีค่าประมาณ 10^{-6} ซีเมนส์/เซนติเมตร อีกทั้งแนฟฟิออนมีราคาสูงประมาณ 900 US\$/m² (Staiti et al., 2001) ปัจจุบันจึงมีงานวิจัยจำนวนมากที่ศึกษาเกี่ยวกับเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่มีราคาค่าต่ำกว่าแนฟฟิออน และสามารถทำงานได้ดีที่อุณหภูมิสูง ข้อได้เปรียบของการทำงานที่อุณหภูมิสูงคือเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขั้วอิเล็กโทรดทำให้ก๊าซไฮโดรเจนแตกตัวให้โปรตอนมากขึ้น (Jang et al., 2005) ดังนั้นการพัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนที่สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงจึงเป็นที่น่าสนใจ จึงได้มีการพัฒนาเมมเบรนคอมโพสิตที่ใช้แนฟฟิออนเป็นตัวหลัก และใช้ซีโอไลต์ Analcime และ Faujasite เป็นตัวเติม เมมเบรนคอมโพสิตแนฟฟิออน/ซีโอไลต์ มีค่าการดูดซับน้ำ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน และค่าการนำโปรตอนสูงกว่าเมมเบรนแนฟฟิออน และมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณซีโอไลต์ที่มากขึ้น ผลการทดสอบการนำโปรตอนที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าเมมเบรนคอมโพสิตแนฟฟิออน/ซีโอไลต์มีค่าการนำโปรตอนเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และพบว่ามีค่ามากที่สุดที่อุณหภูมิ 80-90 องศาเซลเซียส โดยเมมเบรนคอมโพสิตแนฟฟิออน/Analcime มีคุณสมบัติที่ดีกว่าเมมเบรนชนิดแนฟฟิออน/Faujasite ทุกคุณสมบัติที่ทำการทดสอบ (ศิริประภา, 2549)

จากปัญหาที่แนฟฟิออนไม่สามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงกว่า 90 องศาเซลเซียสได้ และมีราคาแพง งานวิจัยนี้จึงได้มีแนวคิดที่จะพัฒนาเมมเบรนคอมโพสิตที่สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูง และให้การนำโปรตอนสูงกว่าแนฟฟิออน จึงเลือกใช้พอลิเมอร์ Poly(ether ether ketone) (PEEK) ที่มีสมบัติเชิงกลดี ทนต่อความร้อน และสารเคมีสูง (Krishnan et al., 2006) โดยคาดว่าคุณสมบัติของพอลิเมอร์ดังกล่าวจะช่วยให้เมมเบรนสามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงได้ แล้วนำ PEEK มาทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันได้เป็น Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) เพื่อเพิ่มค่าการนำโปรตอน ขั้นตอนต่อมาคือนำ SPEEK มาเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตกับซีโอไลต์ชนิด Analcime ซึ่งคุณสมบัติของซีโอไลต์ที่มีช่องเปิดขนาดค่อนข้างคงที่ มีโครงสร้างที่ไม่เป็นกลางทางไฟฟ้าจะสามารถช่วยในการนำโปรตอน และช่วยรักษาความชื้นของเมมเบรนได้เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงทำงานที่อุณหภูมิสูง

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาวิธีการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตของ Sulfonated Poly(ether ether ketone) กับ ซีโอไลต์ โดยใช้ซีโอไลต์ชนิด Analcime
2. เพื่อศึกษาผลของปริมาณ Analcime ที่เติมต่อสมบัติของเมมเบรนพอลิเมอร์คอมโพสิตที่ได้

ขอบเขตการวิจัย

1. เตรียม Sulfonated Poly(ether ether ketone) จากการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของ Poly(ether ether ketone) โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก
2. เตรียมเมมเบรนพอลิเมอร์คอมโพสิตกับซีโอไลต์ Analcime ในสัดส่วน 5, 10, 15, 25 และ 35% โดยน้ำหนัก
3. สมบัติของเมมเบรนคอมโพสิตที่ศึกษาได้แก่ การกระจายตัวซีโอไลต์บนพอลิเมอร์ ค่าการดูดซับน้ำ ค่าการแลกเปลี่ยนไอออน และค่าการนำโปรตอนของพอลิเมอร์เมมเบรนคอมโพสิต

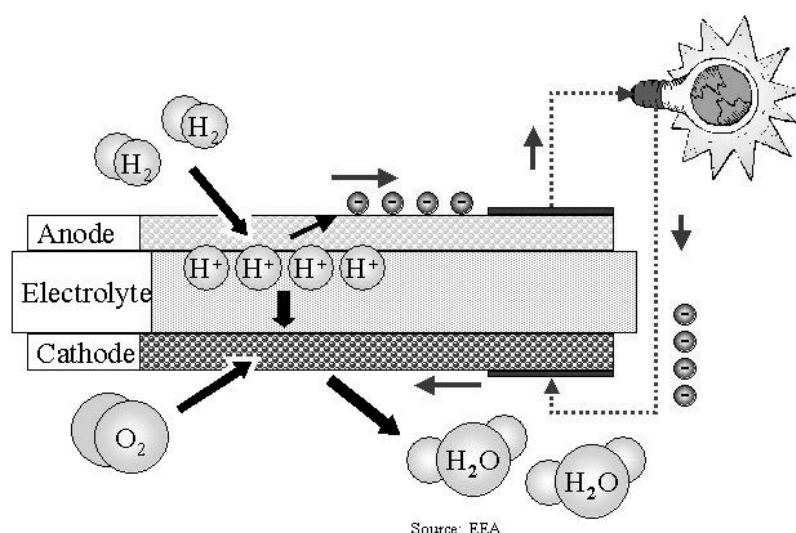
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เมมเบรนคอมโพสิตของพอลิเมอร์สังเคราะห์ Sulfonated Poly(ether ether ketone)/ Analcime สำหรับใช้เป็นแผ่นอิเล็กโตรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำงานที่อุณหภูมิสูง และให้ค่าการนำโปรตอนสูงกว่าแนฟฟิออน
2. เพื่อเป็นการใช้ประโยชน์จากพอลิเมอร์ และซีโอไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

การตรวจเอกสาร

เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ทางไฟฟ้าเคมีที่จะแปลงพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้า และความร้อนได้โดยตรงโดยปราศจากการเผาไหม้หรือสันดาป เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยวัสดุที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ถูกประกบด้วยอิเล็กโทรด 2 ขั้ว (แอโนดและแคโทดที่มีรูพรุน) ซึ่งประกอบด้วยขั้วลบหรือแคโทด ขั้วบวกหรือแอโนด และเชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆจะมีหลักการทำงานเบื้องต้นเช่นเดียวกันแสดงดังภาพที่ 1 นั่นคือเชื้อเพลิงที่ถูกป้อนจะทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา (อิเล็กตรอนอิสระจะหลุดออกจากสารป้อน) ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนดจะเปลี่ยนสารป้อนกลายเป็นไอออนและอิเล็กตรอนอิสระที่จะถูกถ่ายเทไปยังขั้วแคโทด โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนผ่านกระแสภายนอกไปด้านแคโทดสร้างกระแสไฟฟ้า และเคลื่อนที่กลับเข้าเซลล์เชื้อเพลิง ในขณะที่ปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแคโทดจะรวมแก๊สออกซิเจน และไอออนให้กลายเป็นน้ำหรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และให้ความร้อนเป็นผลผลิตข้างเคียง (Song, 2002)



ภาพที่ 1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

ที่มา: Energy Solutions Center (2004)

เซลล์เชื้อเพลิงมีลักษณะคล้ายกับเซลล์สะสมไฟฟ้าแบบตะกั่วหรือเรียกว่าแบตเตอรี่ในด้านที่สามารถอัดประจุใหม่ได้เรื่อยๆ เซลล์เชื้อเพลิงยังไม่เป็นที่นิยมใช้ทั่วไปเพราะต้นทุนการผลิต

อุปกรณ์ค่อนข้างสูง แต่ในปัจจุบันได้นำมาใช้กับอุปกรณ์ไฟฟ้าหลายชนิดเช่น โทรศัพท์มือถือ ปาล์ม และ Notebook

เซลล์เชื้อเพลิงต้นแบบตัวแรกของโลกถูกสร้างขึ้นโดย นักวิทยาศาสตร์ชาวเวลส์ชื่อ Sir William Grove ในปี ค.ศ. 1839 เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดสองขั้วซึ่งทำจากแพลตินัมแยกออกจากกันด้วยหลอดแก้วซึ่งบรรจุก๊าซเอาไว้ ข้างหนึ่งเป็นไฮโดรเจน และอีกข้างหนึ่งเป็นออกซิเจน แท่งอิเล็กโทรดทั้งสองจมอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (กรดซัลฟูริกเจือจาง) เชื่อมต่อขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ซึ่งสามารถวัดแรงดันไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองได้แต่ต่ำมาก ดังนั้น Grove จึงนำเซลล์ไฟฟ้างี้มาต่อกันหลายๆตัวเพื่อให้ได้แรงดันไฟฟ้าสูงขึ้น ในช่วงปี ค.ศ. 1960 ได้มีการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงโครงการอวกาศพอลโดของสหรัฐด้วยเพื่อผลิตน้ำดื่ม และพลังงาน ในช่วงต้นทศวรรษที่ 90 นักวิทยาศาสตร์ และวิศวกรได้พัฒนาเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงแบบต่างๆอย่างต่อเนื่อง ซึ่งสามารถเพิ่มประสิทธิภาพ และลดราคาของระบบได้ในขณะเดียวกัน ปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลายรูปแบบ และจะเป็นเทคโนโลยีที่ปฏิบัติการใช้งานพลังงานของโลกอนาคต

ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ทางไฟฟ้าเคมีที่จะแปลงพลังงานเคมีไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรงซึ่งแตกต่างจาก กระบวนการที่ผลิตไฟฟ้าโดยทั่วไปที่พลังงานเคมีจะถูกเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานความร้อน และเปลี่ยนเป็นพลังงานกลก่อนเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้า เรียกกระบวนการดังกล่าวว่า “วัฏจักรคาร์โนต (Carnot cycle)” ซึ่งประสิทธิภาพของวัฏจักรคาร์โนตจะขึ้นอยู่กับผลต่างของอุณหภูมิเริ่มต้น และอุณหภูมิสุดท้ายของกระบวนการ ทำให้ไม่มีความจำเป็นที่ต้องเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น เพื่อที่จะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงจึงมีประสิทธิภาพสูงกว่าเครื่องจักรคาร์โนตแม้จะทำงานที่อุณหภูมิต่ำเพียง 80 องศาเซลเซียส สามารถคำนวณประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงในทางทฤษฎี (η_{fc}) ได้จากสมการที่ 1

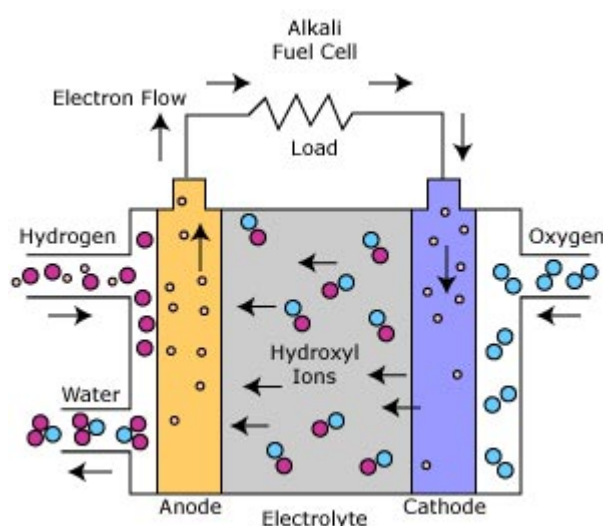
$$\eta_{fc} = \frac{\Delta G_0}{\Delta H_0} \quad (1)$$

โดยที่ ΔG_0 คือพลังงานทางเคมีหรือพลังงานของกิบส์ และ ΔH_0 คือพลังงานความร้อนหรือเอนทาลปี (นิพนธ์ และคณะ, 2549)

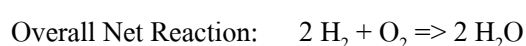
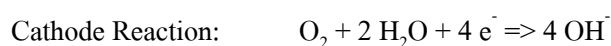
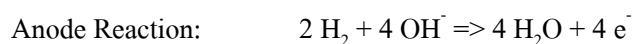
1. ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงจำแนกออกได้หลายระบบ โดยทั่วไปจะจำแนกตามชนิดของอิเล็กโตรไลต์ ที่ใช้โดยแบ่งออกเป็น 5 ประเภท

1.1 Alkaline Fuel Cell (AFC) ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เหลว (KOH) เป็นอิเล็กโตรไลต์ ความเข้มข้นของ KOH สามารถเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงานอยู่ในช่วง 65 ถึง 220 องศาเซลเซียส หลักการทำงานแสดงในภาพที่ 2 ไฟฟ้าเคมีเกิดขึ้นโดยที่ไฮดรอกซิลไอออน (Hydroxyl Ion, OH^-) จะเคลื่อนจากแคโทดไปยังแอโนดที่ซึ่งไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับ OH^- ได้น้ำและปล่อยอิเล็กตรอนไปกับวงจรกระแสภายนอกไปที่แคโทด โดยอิเล็กตรอนนี้จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและน้ำทำให้ได้ OH^- แปรกลับเข้าไปในอิเล็กโตรด



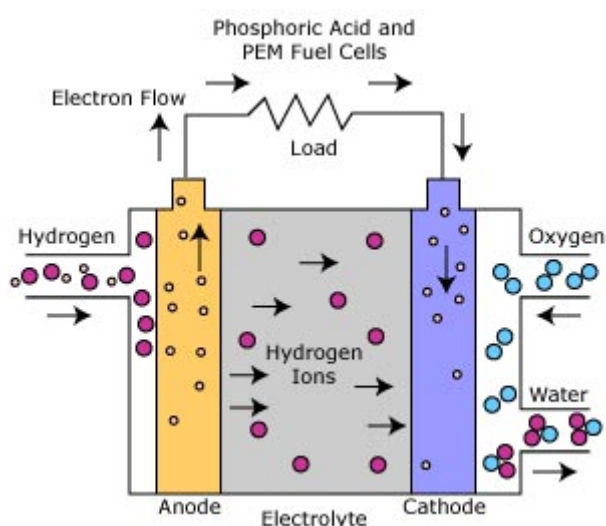
ภาพที่ 2 หลักการทำงานของ Alkaline Fuel Cell
ที่มา: FCTec (2008)



ข้อเสียที่เกิดขึ้นมักจะมาจากการรบกวนไดออกไซด์ที่มีผลต่ออิเล็กโตรไลต์ จึงต้องใช้ก๊าซออกซิเจนบริสุทธิ์และก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์เท่านั้น ทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายสูงในการกำจัด

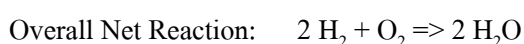
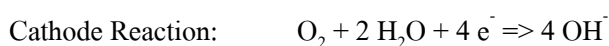
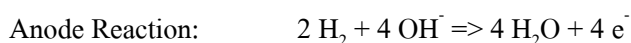
คาร์บอนไดออกไซด์ออกจากเชื้อเพลิงและอากาศที่จะผ่านเข้าไปในเซลล์ เซลล์จึงมักใช้ในเครื่องมือทางทหารและเครื่องมือในอวกาศซึ่งไม่มีปัญหาด้านค่าใช้จ่ายแต่เน้นประสิทธิภาพในการทำงานของเซลล์ที่สูง

1.2 Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดแรกที่มีการใช้ในเชิงพาณิชย์ โดยใช้กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เป็นอิเล็กโทรไลต์สามารถใช้ความเข้มข้นได้ถึง 100% อุณหภูมิการทำงานอยู่ที่ช่วง 150 ถึง 200 องศาเซลเซียส หลักการทำงานของ PAFC แสดงดังภาพที่ 3 ไฮโดรเจนที่ป้อนมายังขั้วแอโนดจะแตกตัวให้ไฮโดรเจนไอออนหรือโปรตอน (H^+) จะเคลื่อนผ่านอิเล็กโทรไลต์จากด้านแอโนดไปด้านแคโทด และอิเล็กตรอนจะเคลื่อนผ่านกระแสภายนอกไปด้านแคโทด เมื่ออิเล็กตรอนรวมตัวกับโปรตอนและออกซิเจนจะเกิดเป็นน้ำที่ขั้วแคโทด



ภาพที่ 3 หลักการทำงานของ Phosphoric Acid Fuel Cell

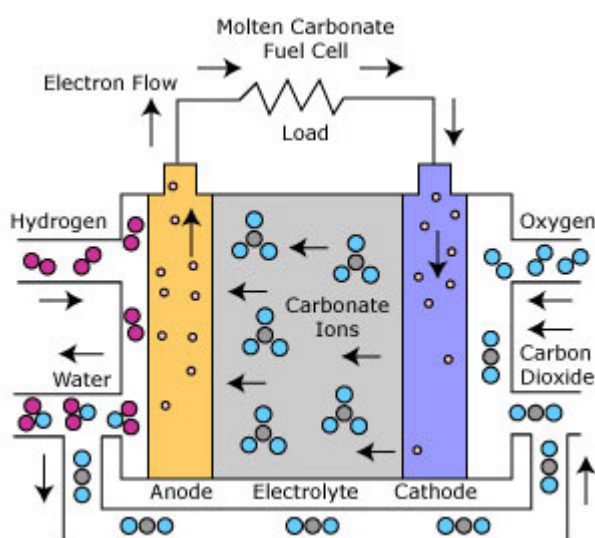
ที่มา: FCTec (2008)



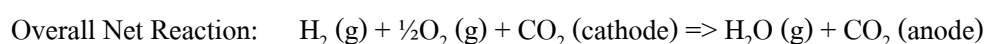
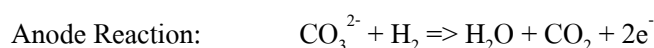
ข้อดีคือสามารถทนต่อก๊าซเจือปนได้มากกว่าแบบ AFC ปัญหาของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือการกัดกร่อนของกรด ให้กระแส และ Power density ที่ต่ำจึงเป็นข้อจำกัดด้านการนำเซลล์

ประเภทนี้ไปใช้ เซลล์เชื้อเพลิงนี้จึงมักใช้ในเครื่องใช้ไฟฟ้าบางประเภท และในอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้อง การขนส่งบางชนิด

1.3 Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) เซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูงสามารถใช้ ก๊าซธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงได้ อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็นส่วนผสมของเกลือคาร์บอเนตที่หลอมเหลว ของลิเทียม โซเดียม และ/หรือโพแทสเซียมคาร์บอเนตซึ่งผสมในเมทริกซ์ หลักการทำงานของ MCFC แสดงดังภาพที่ 4 โดยอุณหภูมิใช้งานอยู่ที่ประมาณ 650 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมินี้เกลือจะ หลอมเหลวและจะเป็นตัวนำไอออนคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ไอออนนี้จะเคลื่อนที่จากขั้วแคโทดไปยัง ขั้วแอโนดซึ่งจะรวมกับไฮโดรเจนเกิดเป็นน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ และอิเล็กตรอน โดยอิเล็กตรอน จะเคลื่อนผ่านกระแสภายนอกไปด้านแคโทดสร้างกระแสไฟฟ้าและความร้อนเป็นผลผลิตข้างเคียง

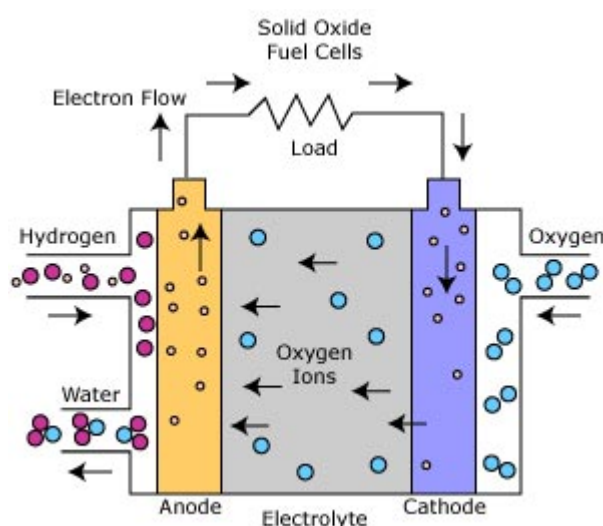


ภาพที่ 4 หลักการทำงานของ Molten Carbonate Fuel Cell
ที่มา: FCTec (2008)

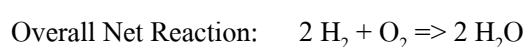
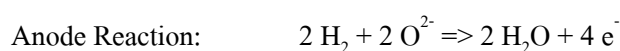


เซลล์เชื้อเพลิงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ราคาถูก มีประสิทธิภาพที่สูง แต่ปฏิกิริยาภายในเซลล์จะเกิดเร็วขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้ส่วนประกอบของเซลล์เสียหายได้ นอกจากนี้ยังมีผลเกิดขึ้นจากการกัดกร่อนของอิเล็กโทรไลต์ด้วย เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้นิยมใช้เป็นโรงไฟฟ้าขนาดเมกะวัตต์

1.4 Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูงสุด ใช้สารเซรามิกเป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสารที่ใช้มากคือสารประกอบของเซอร์โคเนีย โดยใช้งานที่อุณหภูมิ 650 ถึง 1000 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับการออกแบบและสารที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ หลักการทำงานของ SOFC ในภาพที่ 5 ที่ขั้วแอโนดโมเลกุลออกซิเจนจากอากาศจะถูกแยกออกเป็นไอออนออกซิเจน (O^{2-}) ไอออนออกซิเจนจะเคลื่อนผ่านอิเล็กโทรไลต์จากด้านแคโทดไปด้านแอโนด และรวมตัวกับไฮโดรเจนที่แอโนดจะเกิดเป็นน้ำและปลดปล่อยอิเล็กตรอนสี่ตัว และอิเล็กตรอนจะเคลื่อนผ่านกระแสภายนอกไปด้านแคโทดสร้างกระแสไฟฟ้าและความร้อนเป็นผลผลิตข้างเคียง

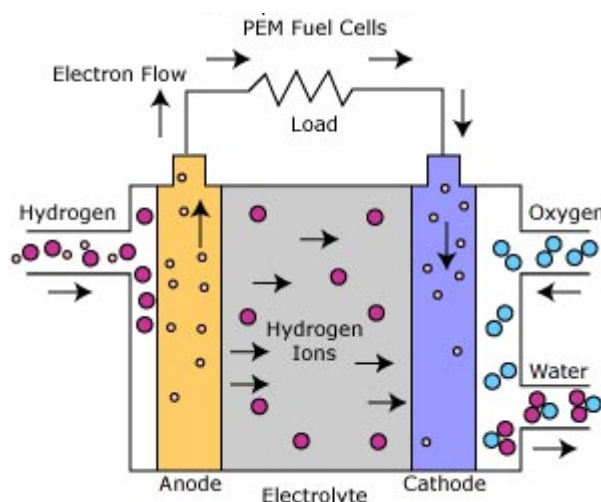


ภาพที่ 5 หลักการทำงานของ Solid Oxide Fuel Cell
ที่มา: FCTec (2008)



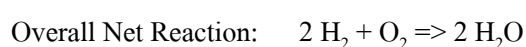
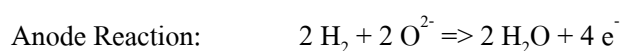
สำหรับเซลล์ชนิดนี้จะไม่เกิดผลกระทบจากการกัดกร่อนของอิเล็กโทรไลต์เหมือนกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเกลือคาร์บอนेटหลอมเหลว แต่ก็ไม่สามารถหลีกเลี่ยงความเสียหายที่เกิดขึ้นกับส่วนประกอบของเซลล์อันเกิดจากอุณหภูมิภายในเซลล์ที่สูง เซลล์ชนิดนี้คาดหวังไว้ว่าจะสามารถนำไปใช้แหล่งกำเนิดไฟฟ้าในโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้า

1.5 Polymer Membrane Fuel Cell (PMFC) or Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) จะใช้แผ่นเมมเบรนพอลิเมอร์ที่สามารถนำไอออนได้เป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งจะนำโปรตอนแต่ไม่นำอิเล็กตรอน หลักการทำงานแสดงดังภาพที่ 6 ใช้ก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจนในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเจนที่ป้อนมายังขั้วแอโนดจะแตกตัวให้โปรตอน (H^+) จะเคลื่อนผ่านอิเล็กโทรไลต์จากด้านแอโนดไปด้านแคโทด และอิเล็กตรอนจะเคลื่อนผ่านกระแสภายนอกไปด้านแคโทด เมื่ออิเล็กตรอนรวมตัวกับโปรตอนและออกซิเจนจะเกิดเป็นน้ำที่ขั้วแคโทด



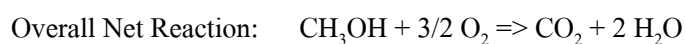
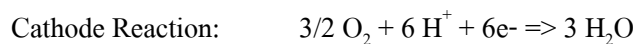
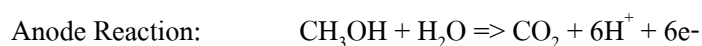
ภาพที่ 6 หลักการทำงานของ Polymer Membrane Fuel Cell

ที่มา: FCTec (2008)



เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะมีข้อดีในด้านการนำไปใช้ ไม่เกิดการกัดกร่อนเพราะของเหลวชนิดเดียวภายในเซลล์คือน้ำ เซลล์ชนิดนี้ใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกิน 100 องศาเซลเซียส สามารถทำงานได้รวดเร็วแม้ที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้เซลล์ชนิดนี้ยังให้ Power Density สูงที่สุดเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ จึงเหมาะที่จะนำไปใช้ในยานพาหนะ อย่างไรก็ตามเซลล์อาจมีราคาสูงเนื่องจากการใช้แพลทินัมที่มีราคาสูงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเซลล์

นอกจากเซลล์เชื้อเพลิงที่กล่าวมาแล้ว ยังมีเซลล์อีกชนิดที่เรียกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอลโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยไม่ต้องเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนก่อน ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วแคโทดคล้ายกับปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ PMFC แตกต่างกันที่ปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด โมเลกุลเมทานอลที่ผสมกับน้ำจะแตกออก จากนั้นอะตอมของคาร์บอนจะรวมตัวกับอะตอมออกซิเจนที่มาจากเมทานอลกับน้ำ เกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนจะถูกออกซิไดส์ที่ขั้วแอโนดและโปรตอนจะวิ่งผ่านอิเล็กโตรไลต์ไปยังขั้วแคโทด ทำให้เกิดน้ำขึ้นที่ขั้วแคโทดและเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ที่ขั้วแอโนด



ลักษณะการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ลักษณะการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภท

ชนิดของ เซลล์ เชื้อเพลิง	ไอออนที่ เคลื่อนที่	อิเล็กโทรไลต์	อุณหภูมิ การเดิน ระบบ (°C)	เชื้อเพลิง	การนำไปใช้
Alkaline (AFC)	OH^-	KOH เหลว	50-200	H_2	ใช้ในกระสวย อวกาศ และยาน อวกาศ
Phosphoric acid (PAFC)	H^+	H_3PO_4 เหลว	~220	H_2	ระบบ Chiller Plant (CHP) ขนาด 200 kW
Molten carbonate (MCFC)	CO_3^{2-}	เกลือ คาร์บอเนต หลอมเหลว	~650	H_2, CH_4	ระบบ CHP ขนาด กลางถึงใหญ่ (MW)
Solid oxide (SOFC)	O^{2-}	เซรามิกส์	600-1000	H_2, CH_4 , CO	ระบบ CHP ขนาด 2 kW ถึง MW
Proton exchange membrane (PEMFC)	H^+	เมมเบรน พอลิเมอร์	50-100	H_2	ยานพาหนะ อุปกรณ์ที่เคลื่อนที่ ได้ รวมทั้งระบบ CHP ที่มีการใช้ พลังงานต่ำ

ที่มา: Larminie and Dicks (2000) และ O'Hayre et al. (2006)

2. ข้อดีและการประยุกต์ใช้เซลล์เชื้อเพลิง

ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงคือ เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตไฟฟ้าได้โดยที่ไม่เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากในกระบวนการผลิตไฟฟ้านั้นไม่มีการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลหรือถ่านหิน ซึ่งทำให้เกิดก๊าซที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์หรือ

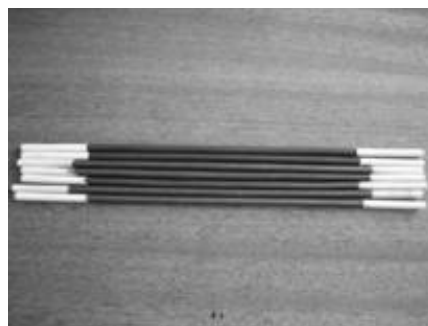
ไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ นอกจากนี้ เซลล์เชื้อเพลิงผลิตไฟฟ้าได้จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีโดยตรง โดยไม่มีส่วนใดที่ต้องเคลื่อนที่ จึงไม่ก่อให้เกิดเสียงรบกวน อีกทั้งตัวเซลล์ก็มีขนาดไม่ใหญ่มาก สามารถติดตั้งไว้ในชุมชนได้ ในทางทฤษฎีเซลล์เชื้อเพลิงสามารถใช้งานกับอุปกรณ์ทุกชนิดที่ต้องการพลังงานไฟฟ้าในการทำงาน การนำเซลล์เชื้อเพลิงมาประยุกต์ใช้งานนั้น ขึ้นอยู่กับชนิดของเซลล์เชื้อเพลิง เช่น

- 1) โรงงานผลิตไฟฟ้าเพื่อใช้ในบ้านเรือนหรือแหล่งชุมชนห่างไกลที่ไฟฟ้ายังเข้าไม่ถึง โดยใช้เซลล์เชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพสูง เช่น เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (SOFC) หรือเซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม (MCFC)
- 2) รถยนต์พลังงานเซลล์เชื้อเพลิงเป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน (PEM) โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนหรือไฮโดรเจนเหลวเป็นเชื้อเพลิง
- 3) เซลล์เชื้อเพลิงขนาดพกพาสามารถใช้ในการให้พลังงานกับเครื่องคอมพิวเตอร์ โทรศัพท์มือถือ โดยใช้งานได้นานกว่าแบตเตอรี่ในปัจจุบัน
- 4) การประยุกต์ใช้งานทางการทหาร เช่น ใช้ในการขับเคลื่อนเครื่องยนต์ หรือใช้กับอุปกรณ์ขนาดพกพาภาคสนาม เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงมีอายุการใช้งานที่นานกว่าและไม่มีเสียงรบกวนขณะทำงาน
- 5) การประยุกต์ใช้งานในอนาคตอันใกล้นี้ เป็นการผลิตไฟฟ้าและพลังงานความร้อนร่วมกันสำหรับอาคารสำนักงาน โรงงานอุตสาหกรรม

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ทำการวิจัยทางด้านเซลล์เชื้อเพลิง โดยเลือกชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid oxide fuel cell) สามารถใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทนในอนาคต ซึ่งได้มีการดำเนินการโดย ดร.ภาวดี อังค์วัฒนะ และคณะวิจัยของศูนย์ฯ ร่วมกับหน่วยงานต่าง ๆ ทั้งภาครัฐและภาคเอกชนของประเทศไทย โครงการวิจัยและพัฒนาหน่วยต้นแบบ 1-3 kW ผลิตไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิง สำหรับเครื่องกำเนิดไฟฟ้าในบ้านและชุมชน แสดงดังภาพที่ 7 โดย (ก) การขึ้นรูปวัสดุอิเล็กโตรไลต์แบบท่อโดยใช้เทคนิคการรีดผ่านหัวแบบ ณ ห้องปฏิบัติการ MTEC (ข) เซลล์เชื้อเพลิงแบบท่อประกอบด้วยอิเล็กโตรไลต์ แอโนด (ด้านในท่อ) และแคโทด (ค) ต้นแบบหน่วยผลิตไฟฟ้าเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบท่อ (Tubular SOFC Stack) ขนาด 80 วัตต์ (ง) ต้นแบบหน่วยผลิตไฟฟ้าเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบท่อ โดยมีเป้าหมายหลักเพื่อสร้างต้นแบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าขนาดเล็กไม่เกิน 3 kW



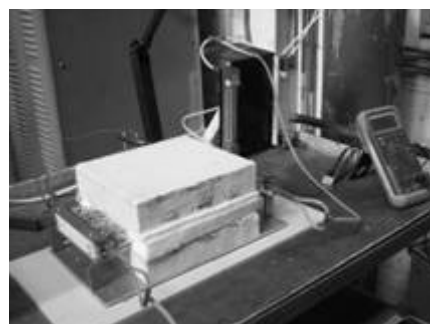
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

ภาพที่ 7 การขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงแบบท่อ และการประกอบเซลล์เป็นหน่วยคั่นแบบ

(Tubular SOFC Stack)

ที่มา: ปัทมาภรณ์ และ ภาวดี (2550)

อุตสาหกรรมเซลล์เชื้อเพลิง United Technologies (UTX) เป็นบริษัทแรกที่ได้ผลิตเซลล์เชื้อเพลิง ในช่วงปี ค.ศ. 1960 บริษัทได้สร้างเซลล์เชื้อเพลิงให้องค์การนาซาเพื่อภารกิจอะพอลโล บริษัทลูกของ UTX ชื่อว่า UTC Power ได้เป็นบริษัทแรกที่ผลิตและจำหน่ายเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อเป็นระบบผลิตไฟฟ้าร่วมในโรงพยาบาล มหาวิทยาลัย และอาคารสำนักงานขนาดใหญ่ PureCell 200 เป็นระบบขนาด 200 กิโลวัตต์ที่บริษัทได้จำหน่ายออกมาอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่วงการทางบริษัทก็ได้เป็นผู้จำหน่ายเซลล์เชื้อเพลิงรายเดียวให้กับนาซา ซึ่งปัจจุบันได้ก้าวไปสู่ภารกิจกระสวยอวกาศ นอกจากนี้ยังได้มีความพยายามที่จะพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงสำหรับขีปนาวุธ และสถานีกระจายสัญญาณโทรศัพท์ UTC Power อ้างตนเองว่าเป็นผู้นำของโลกในการพัฒนาและผลิตเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง ทั้งสำหรับตลาดระบบจ่ายพลังงานเคลื่อนที่และจ่ายพลังงาน ณ ไซต์งาน ในระบบเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อรถยนต์ UTC ได้สร้างเซลล์เชื้อเพลิงอันแรกที่เริ่มทำงานได้แม้ในสภาวะเยือกแข็ง โดยใช้ Proton Exchange Membrane (PEM) Ballard Power Systems เป็นผู้ผลิตและพัฒนา PEM

รายใหญ่ และอ้างว่าเป็นผู้นำของโลกในด้านเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อยานพาหนะ Ford Motor Company และ Daimler Chrysler เป็นผู้ลงทุนรายใหญ่ใน Ballard ในปี 2003 บริษัทรถยนต์โดยส่วนใหญ่เป็นลูกค้าของ Ballard มีแต่ General Motors และ Toyota เท่านั้นที่มีหน่วยพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงของตนเองซึ่งยกเลิกไปในปี 2005 ในปี 2004 Nissan และ Honda ก็ได้เริ่มโครงการเช่นเดียวกันนี้ ปัจจุบันนี้พบว่า GM กำลังร่วมมือกับ DaimlerChrysler และ BMW เพื่อพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงร่วมกัน ในขณะนี้ที่ออสเตรเลียตะวันตกได้มีการทดลองใช้รถประจำทางขับเคลื่อนโดยเซลล์เชื้อเพลิงระหว่างเมือง Perth และเมืองท่า Fremantle จำนวนทั้งสิ้น 3 คัน และกำลังจะขยายการทดลองนี้ไปสู่เมืองอื่นๆ ในออสเตรเลียในอีกสามปีข้างหน้า Plug Power Inc. เป็นอีกหนึ่งในผู้นำการออกแบบและพัฒนา PEM เพื่อการใช้งานอยู่กับที่ เพื่อใช้ประโยชน์สำหรับการสื่อสาร แหล่งพลังงานหลัก ระบบความร้อนร่วม และระบบเชื่อมโครงข่ายพลังงานในปลายปี 2004 MTI MicroFuel Cells บริษัทลูกของ Mechanical Technology Inc. ได้ออกเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอล Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) รุ่นแรกที่ใช้งานได้จริงทางการค้าออกมา MTI's Mobion เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอล 100% ชาร์จพลังงานใหม่ได้โดยไม่ต้องใช้สาย ซึ่งใช้ได้ทั้งสำหรับวงการอุตสาหกรรม ผู้บริโภคทั่วไปรวมถึงทางการทหารเพื่อทดแทน Li-ion แบตเตอรี่



ภาพที่ 8 เครื่องคอมพิวเตอร์ Notebook ของบริษัท Sanyo Toshiba และ NEC เรียงลำดับภาพจากซ้ายไปขวาที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนพอลิเมอร์แทนแบตเตอรี่

ที่มา: Agnolucci (2007)



(ก)



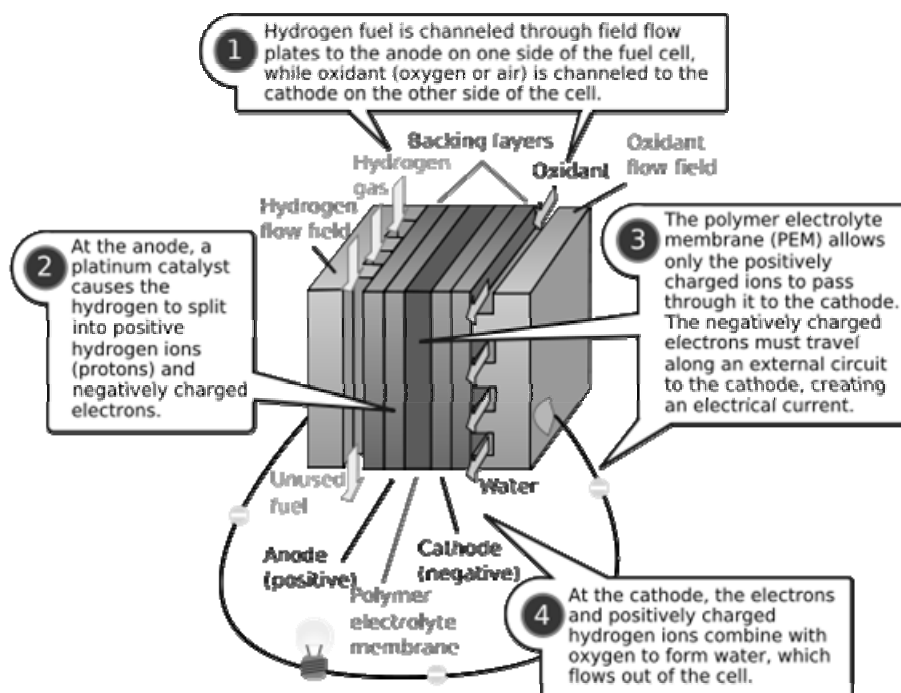
(ข)

ภาพที่ 9 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงแบบต่างๆ (ก) รถบัส และ (ข) รถยนต์จาก
บริษัท Honda
ที่มา: Eco Car (2008)

เนื่องจากงานวิจัยนี้ศึกษาเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน ดังนั้น
จึงให้รายละเอียดเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนดังนี้

3. เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

ส่วนประกอบสำคัญของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน แบ่งเป็น 2 ส่วน
ใหญ่ๆ คือ Membrane Electrode Assembly (MEA) ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่สำคัญที่เกิดปฏิกิริยา
ไฟฟ้าเคมีได้พลังงานไฟฟ้า และเกิดน้ำเป็นผลพลอยได้ แผ่นช่องทางไหล (Flow field) และตัวเก็บ
กระแส (Collector) แสดงดังภาพที่ 10



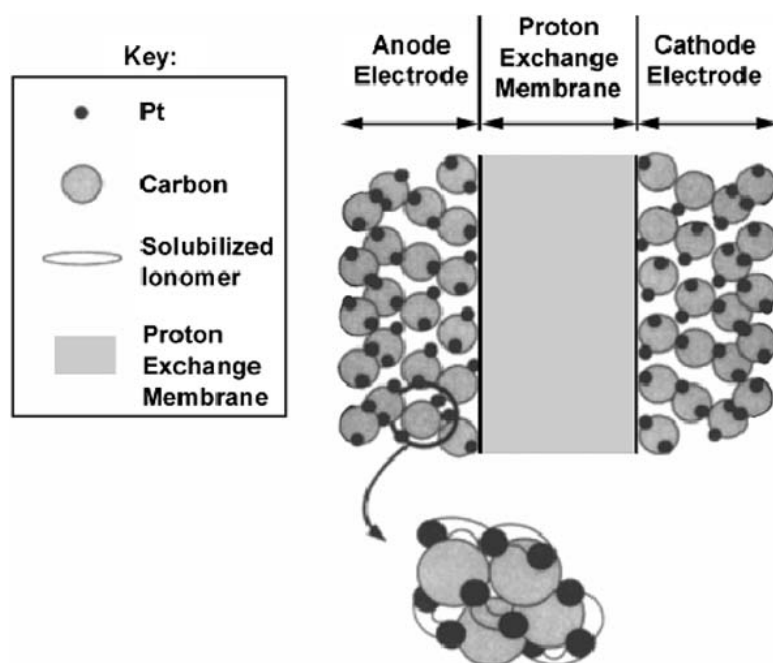
ภาพที่ 10 องค์ประกอบของ Polymer Exchange Membrane Fuel Cell

ที่มา: Siuru (2008)

3.1 Membrane Electrode Assembly (MEA)

MEA ประกอบด้วยเมมเบรน ขั้วไฟฟ้าหรืออิเล็กโทรดที่เป็นชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา และชั้นที่ให้ออกซิเจนแพร่ผ่าน (Gas diffusion layer, GDL) โดยเมมเบรนพอลิเมอร์จะเป็นตัวแยก ระหว่างเชื้อเพลิง และออกซิเจนออกจากกัน และเป็นตัวนำโปรตอนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารวมอย่าง สมบูรณ์ ส่วนอิเล็กตรอนที่เกิดทางฝั่งขั้วแอโนดจะไหลผ่านวงจรภายนอกเพื่อสร้างกระแส GDL จะเป็นตัวที่ยอมให้เชื้อเพลิงและตัวออกซิเจนแพร่เข้าสู่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Mehta and Cooper, 2003) อิเล็กโทรดที่ใช้โดยปกติแล้วจะเป็นอิเล็กโทรดที่มีการแพร่ของก๊าซ และเพื่อให้ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี เกิดขึ้นได้ดีจึงต้องมีการกระตุ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแพลตตินัมจัดว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดทั้งขั้วแคโทดและแอโนด แต่เนื่องจากแพลตตินัมมีราคาสูงดังนั้นจึงมีการวิจัย ที่จะพยายามลดปริมาณการใช้แพลตตินัมลง (Larminie and Dicks, 2000) การพัฒนาเพื่อให้ได้ ประโยชน์จากแพลตตินัมมากขึ้นโดยใช้ไฮโดรเจนในรูปของสารละลายรวมกับผงแพลตตินัมที่ อยู่บนตัวรองรับคาร์บอนรวมกันเป็นสารผสมที่เรียกว่าอิงค์ (Ink) ซึ่งมีลักษณะคล้ายน้ำหมึก จากนั้น จึงนำอิงค์มาทาลงบนเมมเบรนอีกที และประกบด้วยผ้าคาร์บอน (Carbon backing diffusion layer)

ด้วยกรรมวิธีที่อัดด้วยความดันและความร้อนจะได้ MEA เพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงต่อไปแสดงดังภาพที่ 11 (Scott and Shukla, 2004)



ภาพที่ 11 โครงสร้างของอิเล็กโทรดที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บนตัวรองรับคาร์บอนจัดเรียงตัวแบบ

Three phase boundary

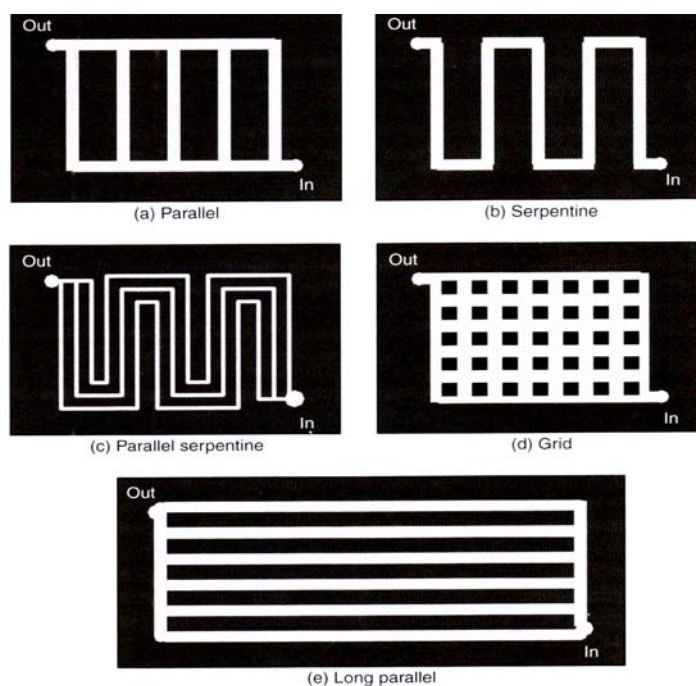
ที่มา: Scott and Shukla (2004)

3.2 แผ่นช่องทางไหล (Flow fields) และตัวเก็บกระแส (Collector)

แผ่นช่องทางไหล และตัวเก็บกระแสเป็นส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงที่ออกแบบมาเพื่อรับกระแสจาก MEA ให้มากที่สุด

แผ่นช่องทางไหลและตัวเก็บกระแสเป็นส่วนที่อยู่ถัดจาก GDL โดยมีลักษณะเป็นแผ่นเพลท (Plate) ดังแสดงในภาพที่ 10 ซึ่งในเซลล์เชื้อเพลิงเดียวกันนั้นแผ่นเพลทนี้จะเป็นส่วนสุดท้ายที่อยู่นอกสุดของเซลล์ คุณสมบัติของเพลท คือมีน้ำหนักเบา แข็งแรง ก๊าซไม่สามารถซึมผ่านได้ และเป็นตัวนำอิเล็กตรอนที่ดีซึ่งวัสดุที่มักนำมาทำได้แก่ กราไฟต์หรือวัสดุประเภทโลหะ แผ่นช่องทางไหลเป็นด้านที่ติดกับ GDL ซึ่งมีร่องบนเพลทเป็นช่องทางให้ก๊าซผ่านเข้า-ออกซึ่งมีการออกแบบในลักษณะต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 12 โดยรูปแบบความกว้างรวมถึงความลึกของช่องทางไหลมีผล

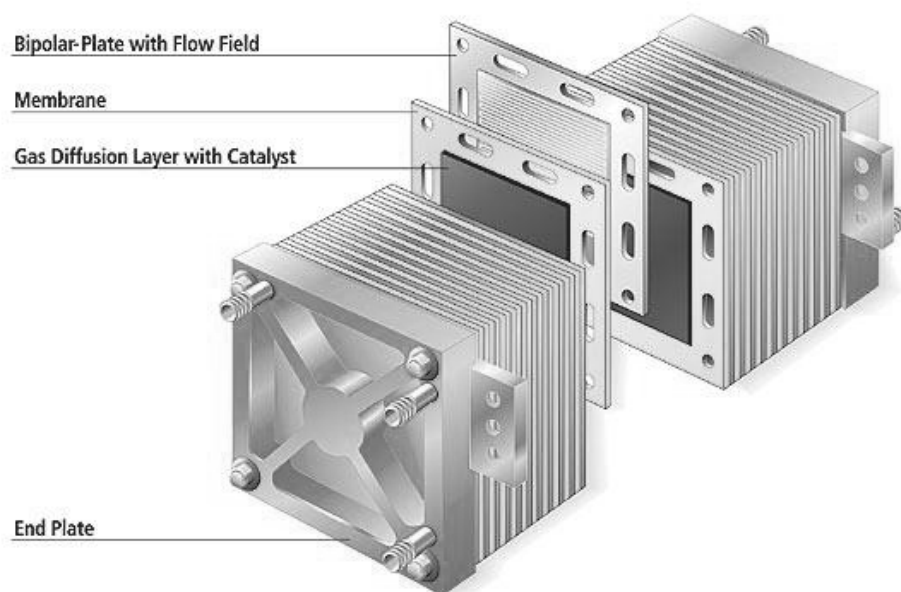
อย่างมากกับการกระจายตัวของก๊าซผ่านพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาใน MEA นอกจากนี้การออกแบบแผ่นช่องทางไหลยังมีผลต่อการป้อนน้ำไปยังเมมเบรน และการระบายน้ำออกจากแคโทดด้วย ตัวเก็บกระแสเป็นตัวที่อิเล็กทรอนิกส์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาไฮโดรเจนออกซิเดชันจะเคลื่อนที่ผ่านแผ่นช่องทางไหลและเพลทก่อนที่จะออกจากเซลล์ผ่านวงจรไฟฟ้าแล้วกลับมาที่แคโทด (Larminie and Dicks, 2000)



ภาพที่ 12 แผ่นช่องทางไหล (Flow field)

ที่มา: Larminie and Dicks (2000)

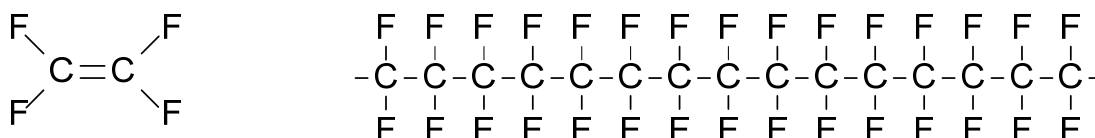
ซึ่งในการใช้งานจริงเรานำเซลล์เชื้อเพลิงมาประกอบเป็นหน่วยที่ใหญ่ขึ้น (Stack) เพื่อให้เกิดการผลิตไฟฟ้าที่มากขึ้น แสดงดังภาพที่ 13



ภาพที่ 13 องค์ประกอบของ PEMFC stack
ที่มา: Ticona Engineering Polymer (2008)

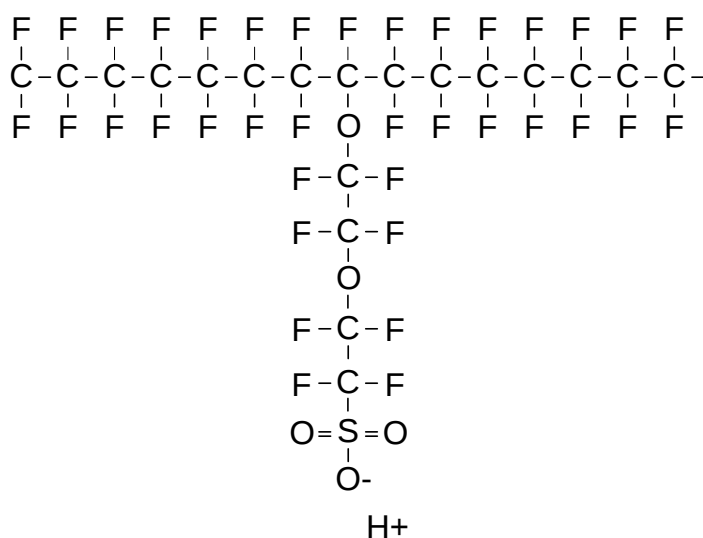
3.3 การพัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน

เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนมีโครงสร้างหลักเป็นสารพอลิเมอร์จำพวกซัลโฟเนตฟลูออโรพอลิเมอร์ (Sulphonated fluoropolymers) หรือ ฟลูออโรเอทีลีน (Fluoroethylene) การพัฒนาเอทีลีนทำได้โดยให้ฟลูออรีนแทนที่ตำแหน่งของไฮโดรเจนในโมเลกุลได้โครงสร้างหน่วยย่อย (mer) ที่เรียกว่าเตตระฟลูออโรเอทีลีน (Tetrafluoroethylene) เรียกกระบวนการนี้ว่าเปอร์ฟลูออรีเนชัน (Perfluorination) เมื่อโมเลกุลเรียงต่อกันจะได้พอลิเมอร์ที่เรียกว่าพอลิเตตระฟลูออโรเอทีลีน (Polytetrafluoroethylene) หรือ PTFE ซึ่งมีชื่อทางการค้าว่า Teflon ดังแสดงในภาพที่ 14 ความแข็งแรงของพันธะระหว่างฟลูออรีนกับคาร์บอนทำให้พอลิเมอร์มีความทนทาน



ภาพที่ 14 โครงสร้างของเตตระฟลูออโรเอทีลีน และพอลิเตตระฟลูออโรเอทีลีน
ที่มา: Larminie and Dicks (2000)

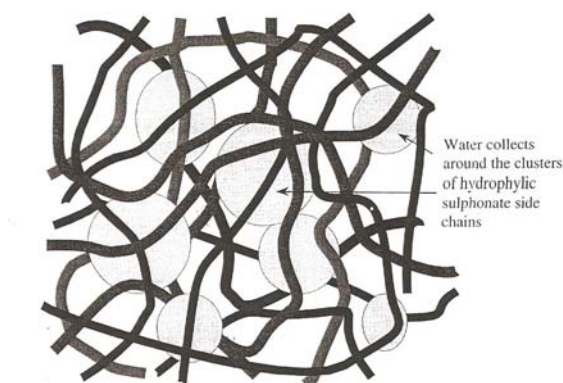
การเตรียมอิเล็กโทรไลต์จะทำโดยการเพิ่มสัดส่วนของซัลโฟเนต ปิดท้ายด้วยกรดซัลโฟนิก ดังแสดงในภาพที่ 15 ปฏิกริยาซัลโฟเนชันของโครงสร้างที่ซับซ้อนนี้เป็นที่นิยมในกระบวนการทางเคมีอย่างมาก ตัวอย่างเช่นในกระบวนการทำผลิตภัณฑ์เพื่อทำความสะอาด โมเลกุลของกรดซัลโฟนิกจะสร้างพันธะที่ปลายของพอลิเมอร์กลายเป็นหมู่ SO_3^- ในส่วนปลายช่วงนี้เป็นช่วงที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) มีความสามารถในการดูดซึมโมเลกุลของน้ำไว้ PTFE ที่มีการเติมแต่งกิ่งก้านด้วยสายโซ่ที่มีหมู่ซัลโฟนิกเพื่อให้เกิดระบบการส่งผ่านของโปรตอน ชื่อในทางการค้าของบริษัท DuPont ผลิตภัณฑ์คือ Nafion[®]



ภาพที่ 15 โครงสร้างของซัลโฟเนตฟลูออโรเอทิลีน หรือกรดเปอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก PTFE โคลิเมอร์

ที่มา: Larminie and Dicks (2000)

ในส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic regions) รอบๆกลุ่มของสายโซ่ซัลโฟเนตจะทำหน้าที่ในการดูดซึมน้ำไว้ดังแสดงในภาพที่ 16 ซึ่งส่วนที่ประกอบด้วยน้ำ (Hydrated region) จะมีแรงยึดเหนี่ยวพันธะระหว่างหมู่ SO_3^- กับ H^+ อ่อนลงทำให้ H^+ สามารถเคลื่อนที่ได้



ภาพที่ 16 โครงสร้างของเมมเบรนชนิดแคตไอออนที่มีการดูดซับน้ำเอาไว้รอบๆกลุ่มของสายโซ่ซัลโฟเนต

ที่มา: Larminie and Dicks (2000)

คุณสมบัติของเมมเบรนพอลิเมอร์ที่ถูกใช้เป็นตัวนำไอออนในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนควรมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

- 1) มีความต้านทานต่อการเคมีสูง
- 2) มีค่าความแข็งแรงเชิงกลสูง และสามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มบางความหนาควรต่ำกว่า 50 ไมครอน
- 3) ควรมีความเปราะ
- 4) มีค่าการดูดซับน้ำสูง
- 5) มีค่าความต้านทานต่อการสูญเสียน้ำ มีส่วนที่ประกอบด้วยน้ำ (Hydrated region) เพื่อให้ H^+ สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ

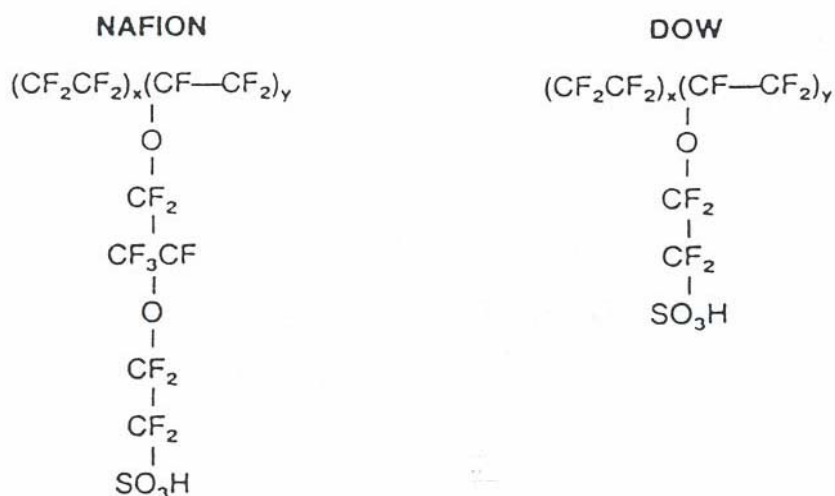
ประมาณปี ค. ศ. 1968 บริษัท DuPont ได้พัฒนาเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน Nafion[®] ได้จากการทำปฏิกิริยาของเตตระฟลูออโรเอทิลีนกับ SO_3 เพื่อให้ได้วงแหวนซัลโฟน จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับเฮกซะฟลูออโรไอโซพรีนอีพอกไซด์จำนวน $m+1$ โมเลกุล โดยที่ $m > 1$ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างต้นถูกนำไปให้ความร้อนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนต จะเกิดเป็นซัลโฟนิลฟลูออไรด์ไวนิลอีเทอร์ จากนั้นนำไปทำโคพอลิเมอร์ไรซ์กับเตตระฟลูออโรเอทิลีน เพื่อให้ได้เรซินซึ่งสามารถขึ้นรูปให้เป็นแผ่นหรือท่อ ขั้นตอนสุดท้าย คือการนำแผ่นพอลิเมอร์นี้ไปทำไฮโดรไลซิสด้วยด่างจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น Nafion[®]

โดยทั่วไปเมมเบรน Nafion® จะทนต่อการดัดขึ้น และตัวออกซิแดนท์ และเมมเบรนนี้จะสามารถนำไฮโดรเนียมไอออนได้ เมื่อมีน้ำอยู่ในเมมเบรนประมาณ 20% โดยน้ำหนัก เมมเบรนดังกล่าวสามารถสร้างเป็นแผ่นที่มีความกว้าง 120 เซนติเมตร โดยไม่จำกัดความยาวและมีความหนาเท่ากับ 7 mils (หรือ 175 ไมครอน) ได้ ผลิตภัณฑ์ที่ขายในท้องตลาด จะมีชื่อเรียกตามหมายเลข เช่น Nafion® 117 เมื่อเลขสองหลักแรก คือ คำนำน้หนักเทียบเท่า (Equivalent weight) หารด้วย 100 และตัวเลขตัวหลัง คือ ความหนาเป็น mils (หมายเหตุ : น้ำหนักเทียบเท่า คืออัตราส่วนของน้ำหนักของพอลิเมอร์ต่อจำนวนโมลของกลุ่มซัลโฟนิค)

การเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลของพอลิเมอร์สามารถทำได้ 2 วิธี คือ โดยการฝังตะแกรงที่ทำมาจากพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Tetrafluoro ethylene, PTFE) ลงในเมมเบรนหรือการใช้ตัวรองรับมาหนุนด้านหลังของเมมเบรน เมมเบรนที่มีแผ่นรองรับ (Supported Nafion® membrane) จะสามารถทนความแตกต่างของความดันได้มากกว่า 70 บรรยากาศ และสามารถทำงานที่ความดันสูงถึง 200 บรรยากาศ เมมเบรน Nafion® ทั้งภาวะแห้งและเปียกจะมีความเสถียรต่อการเกิดออกซิเดชันภายใต้ช่วงอุณหภูมิ 25-150 องศาเซลเซียส สมบัติการนำไอออนของเมมเบรนที่มีน้ำหนักเทียบเท่า 1100 จนถึง 1500 จะมีค่าสูง

บริษัท Dow Chemical ได้พัฒนาเมมเบรนชนิดใหม่แต่ยังคงจัดอยู่ในกลุ่มพอลิเมอร์ของเปอร์ฟลูออรีเนตไอโอโนเมอร์ (Perfluorinated ionomers) วัตถุประสงค์หลักของการพัฒนาเมมเบรนแบบใหม่ คือการผลิตเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออนสำหรับอุตสาหกรรมคลอโรแอลคาไล ผลการทดสอบพบว่าเมมเบรนชนิดใหม่นี้มีสมรรถนะสูง และทำให้ประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตดังกล่าวสูงขึ้นกว่าเมมเบรน Nafion®

พอลิเมอร์ชนิดใหม่มีโครงสร้างโมเลกุลหลักเหมือนพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน Nafion® แต่สายโซ่กิ่ง ซึ่งมีกลุ่มกรดซัลโฟนิคอยู่จะสั้นกว่า ดังแสดงในภาพที่ 17



ภาพที่ 17 การเปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลของเมมเบรน Nafion® ที่ผลิตโดยบริษัท DuPont กับ เมมเบรนฟลูออโรซัลโฟเนตไอโอโนเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical
ที่มา: สุภาภรณ์ (2543)

พอลิเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical จะมีสมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนที่คล้ายคลึงกับ Nafion® แต่เมมเบรนชนิดนี้จะมีค่าทนต่อความรุนแรงของกรดที่สูงกว่าและมีค่าน้ำหนักเทียบเท่าต่ำกว่า (600-950) แม้ว่าเมมเบรนของ Dow Chemical จะมีค่าน้ำหนักเทียบเท่าที่ต่ำกว่า แต่ค่าความแข็งแรงเชิงกลของเมมเบรนกลับมีค่าสูง และไม่เกิดการแห้งอย่างรุนแรง ในขณะที่ถ้าเป็น Nafion® ที่มีค่าน้ำหนักเทียบเท่าที่เท่ากันแล้ว Nafion® จะเกิดเป็นพอลิเมอร์เจล ซึ่งมีค่าความแข็งแรงเชิงกลต่ำ พอลิเมอร์ของ Dow Chemical จะดูดน้ำน้อยกว่า Nafion® ถึง 50 เท่า แต่จะสามารถนำไอออนได้ดีเท่ากับ Nafion® โดยมีค่าการแพร่ซึมผ่านได้ของแก๊สดำ พอลิเมอร์ที่ผลิตโดยบริษัท Dow จะมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ที่สูงกว่า 165 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับที่ 110 องศาเซลเซียส ของ Nafion® ดังนั้นเมมเบรนที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical จะสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า (>100 องศาเซลเซียส)

ต่อมาได้มีการพัฒนาเมมเบรนชนิดใหม่สำหรับสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแลกเปลี่ยนโปรตอน ซึ่งสามารถจำแนกตามวัตถุดิบที่ใช้ในการสังเคราะห์ออกเป็น 5 กลุ่ม ดังนี้ (Mehta and Cooper, 2003)

กลุ่มที่ 1 Perfluorinated ได้แก่

- Perfluorosulfonic acids
- Perfluorocarboxylic acid
- Bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide
- Gore-selectTM

กลุ่มที่ 2 Partially Fluorinated ได้แก่

- α , β , β , trifluorostyrene grafted onto poly(tetrafluoroethylene-ethylene) with post sulfonation
- Styrene grafted and sulfonated poly(vinylidene fluoride) [PVDF-g-PSSA]

กลุ่มที่ 3 Non-Fluorinated ได้แก่

- Naphthalenicpolyimide
- BAM3G membrane (Ballard Advance Material of 3rd Generation membrane)
- Crosslinked or Noncrosslinked Sulfonated poly(etheretherketone)
- Sulfonated poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene) [S-PPBP]
- Methylbenzensulfonated Polybenzimidazoles [MBS-PBI]
- Methylbenzensulfonated-Poly(p-phenyleneterephthalamide) [MBS-PPTA]
- Imidazole doped Sulfonated poly(etheretherketone)

กลุ่มที่ 4 คอมโพสิต Non-Fluorinated ได้แก่

- Acid-doped Polybenzimidazoles
- Base-doped S-Polybenzimidazoles

กลุ่มที่ 5 อื่นๆได้แก่

- Poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) (Poly-AMPS)
- Supported composite membrane

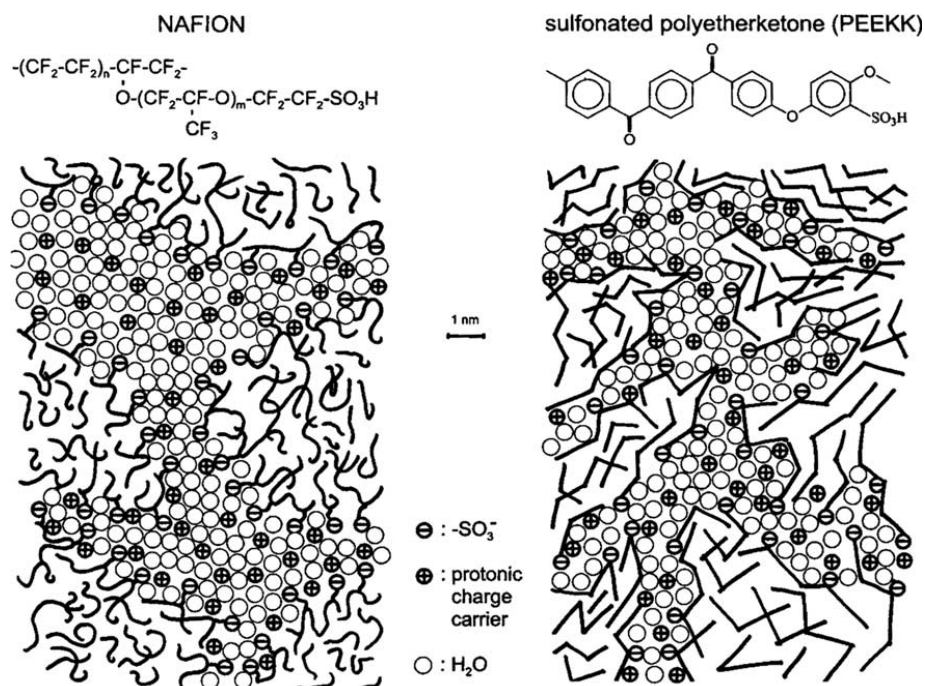
ในตารางที่ 2 เป็นการเปรียบเทียบโครงสร้าง และสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างกันของเมมเบรนและประสิทธิภาพของเมมเบรนแต่ละชนิด (Smitha et.al., 2005)

ตารางที่ 2 โครงสร้างและสมบัติของเมมเบรนพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

ชนิด	โครงสร้าง	คุณสมบัติ	ประสิทธิภาพ
เมมเบรน Perfluorinated	• สายโซ่หลักคือ Fluorinated • สายโซ่กิ่งคือ Fluorocarbon • Ionic cluster ประกอบด้วย ไอออนของกรดซัลโฟนิก	• เมมเบรนมีความแข็งแรง ทนทานต่อทั้งสภาวะออกซิเดชันและรีดักชัน	• Membrane มีอายุการใช้งานนาน 60,000 ชั่วโมง • ค่าการนำโปรตอนที่มีความชื้นเหมาะสมมีค่า 0.2 S/cm • ความต้านทานของเซลล์ 0.05 Ωcm^2 สำหรับเมมเบรนหนา 100 μm
เมมเบรน Partially fluorinated	• สายโซ่หลักคือ Fluorocarbon • สายโซ่กิ่ง Hydrocarbon หรือ Aromatic	• เมมเบรนมีความแข็งแรง แต่สลายตัวเร็ว	• เมมเบรนมีอายุการใช้งานต่ำกว่า Perfluorinated 1 เท่า • ประสิทธิภาพต่ำ • สามารถปรับปรุงเพื่อเพิ่มค่าการนำโปรตอนได้
เมมเบรน Non- fluorinated hydrocarbon	• สายโซ่หลักคือ Hydrocarbon • สามารถพัฒนาได้ด้วยกลุ่มที่มีขั้ว	• เมมเบรนมีความแข็งแรงเชิงกลสูง • ทนต่อสารเคมีและความร้อนต่ำ	• ค่าการนำโปรตอนต่ำ • อายุการใช้งานสั้นบนาน้ำเนื่องจากมีส่วนที่มีขั้วสูงในโครงสร้าง
เมมเบรน Non- fluorinated aromatic	• สายโซ่หลักคือ Hydrocarbon • สามารถพัฒนาได้ด้วยกลุ่มที่มีขั้วจำพวกกรดซัลโฟนิก	• เมมเบรนมีความแข็งแรงเชิงกลสูง • ทนต่อสารเคมีและความร้อนสูง	• ดูดซับน้ำได้ดี • ค่าการนำโปรตอนสูง
เมมเบรน Acid-base blend	• เดิมส่วนของกรดในพอลิเมอร์ที่เป็นเบส	• ทนทานต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชันในสภาวะกรด • ทนความร้อนสูง	• ความมีมิติคงที่ • ค่าการนำโปรตอนสูง

ที่มา: Smitha et al. (2005)

ภาพที่ 18 แสดงโครงสร้างของ Nafion กับ Sulfonated Polyetherketone (PEEKK) ซึ่งเป็นเมมเบรนทางเลือกชนิดใหม่สำหรับสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแลกเปลี่ยนโปรตอนและสมบัติที่แตกต่างของเมมเบรนทั้งสองชนิดแสดงดังตารางที่ 3



ภาพที่ 18 โครงสร้างขนาดไมโครของ Nafion และ Sulfonated polymer (sulfonated PEEKK)
 ที่มา: Ulbricht (2006)

ตารางที่ 3 การเปรียบเทียบสมบัติของ Nafion กับ Sulfonated PEEKK

Nafion	Sulfonated PEEKK
ช่องหรือโพรงกว้าง	ช่องหรือโพรงแคบ
สายโซ่กึ่งน้อย	สายโซ่กึ่งมาก
การเชื่อมต่อโครงสร้างดี	ช่องปลายปิด
การแยกสัดส่วนของ $-SO_3^-$ น้อย	การแยกสัดส่วนของ $-SO_3^-$ มาก
$pK_a \sim -6$	$pK_a \sim -1$

ที่มา: Ulbricht (2006)

3.4 กลไกการนำไอออนในตัวนำโปรตอน (Bruce, 1995)

เนื่องจากการที่โปรตอนมีขนาดเล็กและพลังงานในการเกิดโพลาริซสูง กลไกการนำจึงแตกต่างไปจากไอออนชนิดอื่น ได้มีการสร้างกลไกหลายแบบเพื่ออธิบายการเคลื่อนที่ เช่น การนำเมื่ออยู่ในรูปของแอมโมเนียม (NH_4^+) และไฮโดรเนียม (H_3O^+) การผ่านของโปรตอนจะมีการเกิดพันธะไฮโดรเจน และการเคลื่อนที่โดยรวมกับโมเลกุลของน้ำที่อยู่ข้างเคียง ทำให้อยู่ในสภาพของไฮโดรเนียมไอออน ตัวนำโปรตอนส่วนใหญ่ที่ถูกค้นพบในช่วงแรกจะต้องอยู่ในสภาพที่มีการไฮเดรตหรืออยู่ในเฟสที่ไม่มีความเสถียรทางความร้อน

โครงสร้างของเบต้าอะลูมินาและเกลือที่มีลักษณะคล้ายกัน สามารถใช้เตรียมเป็นอนุพันธ์ของไฮโดรเนียมหรือแอมโมเนียม โดยการแลกเปลี่ยนทางไอออน และวัสดุประเภทนี้บางชนิดสามารถเป็นตัวนำโปรตอนที่ดีที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียสหรือจนกระทั่งเกิดการแตกสลายเนื่องจากการสูญเสียน้ำหรือแอมโมเนีย

เมื่อเปรียบเทียบกับไอออนชนิดอื่นแล้วโปรตอนมีลักษณะเฉพาะในการสร้างพันธะ ดังนั้นการเคลื่อนที่ที่จะแตกต่างกัน ในวัสดุที่นำไอออนแต่ละชนิดในวัสดุไอออนิก อะตอมของไฮโดรเจนจะสร้างออร์บิทัลของโมเลกุลกับไอออนลบที่มีสถานะเป็นตัวรับทางไฟฟ้าที่เสถียรกว่าระดับพลังงาน $\text{H}:1s$ เนื่องจากเป็นไอออนบวกที่เล็กที่สุด โปรตอนจึงมักจะสร้างพันธะร่วมกับไอออนลบที่อยู่ใกล้เคียงที่สุดสองตัว อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของไอออนลบ (X) หรือไอออนจากไอออนลบใกล้เคียงสองตัวจะถูกทำให้เสถียรด้วยการเคลื่อนที่จากไอออนลบ $\text{X}:\text{p}^6$ ไปยังที่ว่างของ $\text{H}^+:1s$ ซึ่งจะโพลาริซอิเล็กตรอนด้านนอกของไอออนลบที่อยู่ใกล้เคียงใกล้เคียงโปรตอน เพื่อลดผลของประจุบวก การเคลื่อนที่ของประจุนี้จะเพิ่มความแข็งแรง แต่ลดความยาวของพันธะ X-H ในกรณีที่ไอออนลบทั้งสองนี้ไม่เหมือนกัน โปรตอนจะเคลื่อนที่ไปยังตำแหน่งที่มีความเป็นขั้วที่มากกว่า

พันธะของไฮโดรเจนที่ไม่เหมือนกันมักจะเกิดขึ้นเสมอ แม้ว่าโปรตอนจะสร้างพันธะร่วมกับไอออนลบที่เหมือนกัน แรงผลักรหว่างพันธะระหว่างไอออนลบที่สร้างพันธะร่วมทั้งคู่จะทำให้ไม่มีการแยก X-H-X ที่ใกล้กัน ดังนั้นการแข่งขันระหว่างไอออนลบที่เหมือนกันทั้งสอง เพื่อให้มีพันธะที่สั้นกว่าของ X-H อาจทำให้เกิดตำแหน่งของโปรตอนที่สมดุลระหว่างไอออนลบที่สร้างพันธะร่วม ในไอออนลบที่เป็นออกไซด์ การแยกของ O-H-O จะมากกว่า 2.4 อังสตรอม และพันธะไฮโดรเจนไม่สมมาตรซึ่งคือ O-H--O แม้ว่าการเคลื่อนที่ไปยังไอออนลบหนึ่ง อาจจะเหมือนว่า

เท่ากับการเคลื่อนที่ไปยังอีกตำแหน่งหนึ่ง แต่ต้องมีอีกตำแหน่งหนึ่งที่มีค่า ΔH_f มากกว่าอีกตำแหน่งหนึ่ง ซึ่งเป็นผลจากการเคลื่อนที่ของโปรตอนจากตำแหน่งตรงกลางของพันธะ

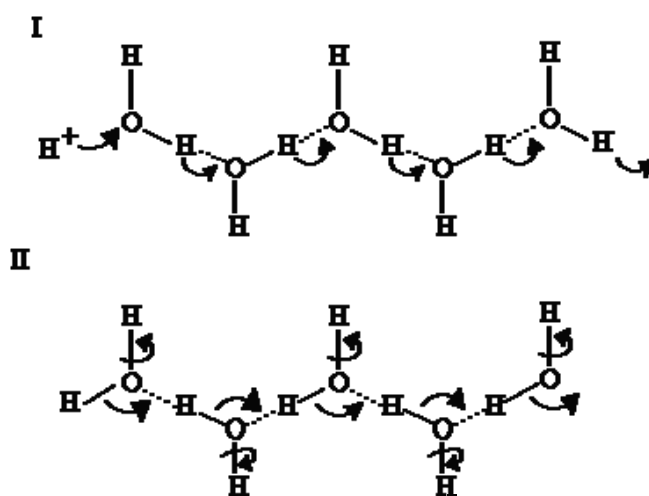
แรงผลักดันจากพันธะพายที่น้อยกว่าระหว่างออร์บิทัล p ของไอออนลบจะทำให้การแยกของพันธะ $X-H-X$ ใกล้เคียงกว่า โปรตอนจะสร้างพันธะที่มีความแข็งแรงเท่ากันกับไอออนลบทั้งสอง ซึ่งพันธะไฮโดรเจนที่มีสมมาตร อาจมีมุมของพันธะที่โค้งแตกต่างจาก 180° องศาเพียงเล็กน้อย การโค้งเกิดเนื่องจากการเคลื่อนที่ของไอออนจากสภาวะ p ของไอออนลบไปยัง $2p$ ของ H^+ ซึ่งมีพลังงานสูงกว่า การเกิดพันธะไฮโดรเจนที่สมมาตรมักเกิดกับฟลูออไรด์ไอออน (F^-) หรือออกไซด์ไอออนซึ่งเกิดโพลาไรซ์ที่แข็งแกร่งกับไอออนบวกข้างเคียง เช่น ไดออกซิเนียมไอออน ($O_2H_5^+$) ซึ่งประกอบด้วยน้ำสองโมเลกุลสร้างพันธะไฮโดรเจนที่สมมาตร แต่มุมพันธะของ $OH-O$ จะโค้งไปมากกว่า 6° องศา

การแทนที่ของโปรตอนภายในโครงร่างของพันธะไฮโดรเจนที่สมมาตร จะทำให้เกิดการโพลาไรซ์ที่ต่อเนื่อง (P_s) ในของแข็งเพิ่มขึ้น ลำดับการแทนที่จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต เช่น ในวัสดุที่เป็น Ferroelectric การผันกลับของ P_s ไปเป็น $-P_s$ ภายใต้สนามไฟฟ้าจะทำให้เพิ่มค่ากระแสไฟฟ้าอย่างมาก แต่การเคลื่อนที่นี้จะไม่เป็นการเพิ่มการแพร่ หรือการเคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องของโปรตอน อย่างไรก็ตามโปรตอนจะสามารถสร้างพันธะเดี่ยวที่แข็งแกร่งกับไอออนลบข้างเคียง การรวมตัวกับไอออนลบข้างเคียงตัวที่สองในพันธะที่สมมาตรอาจทำให้พันธะแตกออกได้ง่าย ตัวอย่างเช่น พันธะของ $X-H$ ที่สั้นกว่าอาจเกิดการเคลื่อนที่จากข้างหนึ่งไปอีกข้างหนึ่งที่อุณหภูมิต่ำกว่า และอาจเปลี่ยนแปลงทิศทางของพันธะจากสนามไฟฟ้าภายนอก หรือโดยสุ่มเมื่อให้พลังงานความร้อน และเมื่อให้ความร้อนมากขึ้นโมเลกุลอาจเกิดการแตกสลาย ดังนั้นจึงเกิดการหมุนที่อิสระของไอออนลบที่จับกับโปรตอน ที่อุณหภูมิสูงขึ้นไอออนลบที่จับกับโปรตอนอาจจะสามารถแพร่ภายในของแข็งในช่วงระยะที่ยาว ซึ่งในการเคลื่อนที่ทั้งหมดนี้เคลื่อนจากข้างหนึ่งไปอีกข้างหนึ่ง การจัดรูปใหม่ การแตกสลาย การหมุน หรือการย้ายจะทำให้โปรตอนเคลื่อนที่รวมกับไอออนลบ โดยเคลื่อนที่ไปบนไอออนลบ

การเคลื่อนที่แบบย้ายไปบนไอออนอื่นนี้อาจเรียกอย่างง่าย ๆ ว่า การเคลื่อนที่แบบมีพาหะ (Vehicular motion) โดยโมเลกุลที่เคลื่อนที่อาจมีประจุบวก เช่น แอมโมเนียม (NH_4^+) หรือไฮโดรเนียม (OH_3^+) ประจุลบ เช่น NH_2^- หรือ OH^- ไม่มีประจุ เช่น NH_3 หรือ H_2O การเคลื่อนย้ายของโมเลกุลที่มีประจุในระยะทางที่มาก จะเป็นการเพิ่มไฟฟ้ากระแสตรงซึ่งมีแหล่งที่ให้และรับสปีชีส์ที่

เคลื่อนที่ที่ช้าอิเล็กโทรดทั้งสองตามลำดับ การเคลื่อนย้ายของโมเลกุลที่ไม่มีประจุเป็นเพียงการเพิ่มฟลักซ์ของมวล ซึ่งสปีชีส์นี้มักจะระเหยที่อุณหภูมิกลางๆ

โปรตอนสามารถแพร่ผ่านระบบที่เป็นพันธะไฮโดรเจนโดย Grotthuss mechanism ซึ่งจะประกอบด้วยการรวมระหว่างการจัดรูปใหม่บนไอออน และการแทนที่ของโปรตอนภายในพันธะไฮโดรเจน ผลจากการเคลื่อนที่นี้จะเป็นการเพิ่มค่ากระแสอย่างเช่นใน Ferroelectric ในการแทนที่หนึ่งครั้งโปรตอนจะถูกกั้นไม่ให้เคลื่อนย้ายต่อไป ยกเว้นว่าไดโพลของโมเลกุลมีอิสระในการที่จะหมุนภายใต้สนามไฟฟ้าไปยังตำแหน่งใหม่ของพันธะ ซึ่งทำให้เป็นการเริ่มต้นของการแทนที่ของโปรตอนตัวใหม่ การเคลื่อนย้ายพื้นฐานของโปรตอนจะประกอบด้วยสองขั้นตอนที่แตกต่างกัน คือ การแทนที่ภายในพันธะ และการหมุนของไอออนที่จะจับกับโปรตอน แม้ว่าขั้นตอนการแทนที่จะเกิดขึ้นผ่านช่องทางที่มีการกั้นขวาง ดังนั้นต้องมีพลังงานความร้อนที่จะเอาชนะค่า ΔH_t การแทนที่ของโปรตอนจึงต้องมีลักษณะการหมุนที่คล้ายกับไอออนที่จะจับด้วย คือ เกิดการแพร่และต้องมีเอนทัลปีของการเคลื่อนที่ (ΔH_m)



ภาพที่ 19 Grotthuss mechanism

ที่มา: Lecture 12 Proton conduction, stoichiometry (2008)

ภาพที่ 19 Grotthuss mechanism การเคลื่อนย้ายของโปรตอนจะประกอบด้วยสองขั้นตอน คือ ส่วนของการกระโดดข้ามของโปรตอน โปรตอนจะกระโดดข้ามครั้งแรกจากส่วนปลายของพันธะไฮโดรเจนมาที่หมู่ข้างเคียง (โครงสร้าง I) ส่งผ่านพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงต่อมาจะมีการ

แทนที่ของโปรตอนที่ปลายอีกด้านให้โครงสร้าง II การหมุนของไอออนและการจัดรูปใหม่บนไอออน แสดงดังรูป II หลังจากนั้นจะคืนตัวกลับมาเป็นรูปแบบเดิมดังโครงสร้าง I

ตัวนำโปรตอนที่เป็นสารอนินทรีย์ส่วนมากจะเป็นไฮเดรตออกไซด์ น้ำที่อยู่ระหว่างช่องว่างจะกระจายอยู่มากทั้งในโครงร่าง และชั้นของสารประกอบ อย่างเช่น ในช่องว่างของออกซิเจนใน Perovskite เนื่องจากโมเลกุลของน้ำมีขนาดเล็กกว่าออกไซด์ไอออน (O^{2-}) น้ำที่อยู่ในช่องว่างอาจจะสูญเสียไปที่อุณหภูมิมากกว่า 100 องศาเซลเซียส ดังนั้นตัวนำโปรตอนจึงมักจะใช้งานที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง ชั้นของออกไซด์ที่มีอยู่ในตัวนำโปรตอน จะทำให้ปริมาณน้ำที่อยู่ระหว่างชั้นแตกต่างกัน เช่น กลุ่มที่มีชั้นของไฮเดรตเป็นเกลือของกรด $[M(IV)(XO_4)_2]^{2n-}$ ซึ่ง $M(IV) = Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, Ce$ หรือ Th และ $X=P$ หรือ As เพื่อให้ค่าการนำโปรตอนดีที่อุณหภูมิห้อง (10^{-3} ซีเมนส์/เซนติเมตร) จำเป็นต้องมีโมเลกุลน้ำที่มากกว่าหนึ่งชั้นระหว่างชั้นของออกไซด์ โมเลกุลน้ำที่เหลืออยู่นี้จะทำให้สปีชีส์ของไฮโดรเจนทออกซิเจนมีอิสระในการหมุน ซึ่งมีความจำเป็นในกลไกแบบ Grotthuss ไฮเดรตยูรานิลฟอสเฟต ($H_3OVO_2PO_4 \cdot 3H_2O$) เป็นสารอีกกลุ่มหนึ่งที่มีชั้นของไฮเดรต ซึ่งทำให้น้ำโปรตอนได้ดีที่อุณหภูมิห้อง แต่จำเป็นต้องมีน้ำในปริมาณมากด้วย กลไกการแพร่ Grotthuss จะเกิดขึ้นเนื่องจากน้ำระหว่างชั้น กรดแอนติโมนิกเป็นโครงร่างไฮเดรตที่มีโครงร่างของ $(Sb_2O_6)^{2-}$ ของโครงร่างไพโรคอร์ $A_2B_2O_6O'$ ตำแหน่งช่องว่างของ A_2O' จะถูกครอบครองด้วย $2H_3O^+ + H_2O$ ในโครงร่างกรดที่แข็งแรงนี้ โปรตอนอาจเคลื่อนที่ไปด้วยพาหะหรือกลไกแบบ Grotthuss อย่างไรก็ตามไฮเดรตที่เตรียมขึ้นจะอยู่ในรูปผงเปียก และการแพร่ระหว่างอนุภาคจะเกิดขึ้นเป็นหลัก ตัวอย่างทั้งหมดนี้เมื่อมีน้ำในปริมาณมากอาจจะถูกจัดประเภทเป็นอนุภาคที่ถูกไฮเดรต ตัวอย่างของอนุภาคที่ถูกไฮเดรต เช่น อนุภาคของออกไซด์ที่โคปด้วยน้ำส่วนเกิน ซึ่งจะมีกระแสเนื่องจากโปรตอนเป็นส่วนมาก เช่นเดียวกันกับการโคป LiH ด้วย Al_2O_3 ในคอมโพสิต

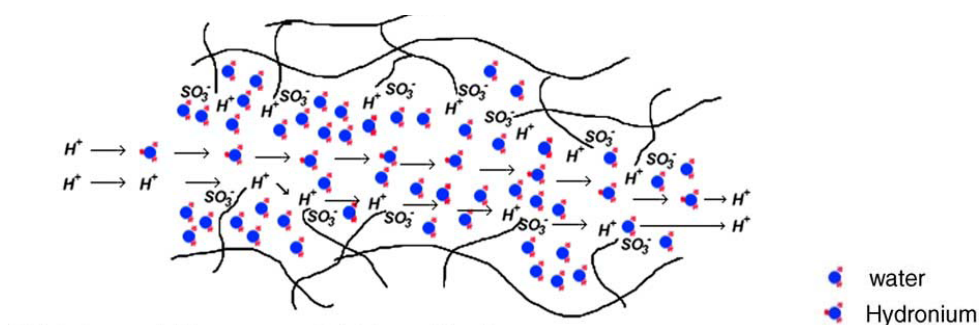
อนุภาคที่ถูกไฮเดรตประกอบด้วยอนุภาคเล็กๆโดยทั่วไป คือออกไซด์ที่ฝังตัวอยู่ในเมทริกซ์สารละลายของพันธะไฮโดรเจน เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนสามารถแตกสลายได้จากความดัน วัสดุคอมโพสิตเหล่านี้ จึงสามารถทำให้อยู่ในรูปของแผ่นแน่นที่อุณหภูมิห้องโดยวิธี Cold pressing ไอออนของโลหะที่พื้นผิวของอนุภาคออกไซด์จะรวมตัวกับน้ำ เพื่อที่จะสร้างพันธะร่วมออกซิเจนที่สมบูรณ์ โปรตอนจะรวมกับน้ำเพื่อกระจายตัวไปบนอนุภาคทำให้พื้นผิวเป็นไอออนลบของไฮดรอกซิล ความเข้มข้นของโปรตอนที่พื้นผิวจะเข้าสู่สมดุลกับเมทริกซ์สารละลาย อนุภาคที่เป็นกรดจะผลักโปรตอนจากพื้นผิวให้เมทริกซ์สารละลายมีค่าพีเอชเท่ากับ 7 ส่วนอนุภาคที่เป็นเบสจะดึงดูด

โปรตอนจากเมทริกซ์ที่มีค่าพีเอชเท่ากับ 7 อนุภาคคอลลอยด์จะมีอัตราส่วนพื้นผิวต่อปริมาตรมาก ดังนั้นจึงมีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอชของเมทริกซ์สารละลายได้ดีกว่าอนุภาคนาขนาดใหญ่ อนุภาคออกไซด์ที่มีความเป็นกรดมากกว่า และขนาดเล็กกว่า จะมีความเข้มข้นของโปรตอนซึ่งเคลื่อนที่ในเมทริกซ์มากกว่าสำหรับอนุภาคที่มีสัดส่วนใดๆก็ตาม โปรตอนจะเคลื่อนที่ภายในเมทริกซ์สารละลายด้วยกลไกแบบ Grotthuss และค่าโมบิลิตีของโปรตอนจะมากเมื่อมีน้ำเคลื่อนที่ โครงสร้างที่เป็นเมทริกซ์สารละลายจะลดลงตามระยะทางจากพื้นผิวในอนุภาคคอลลอยด์ ดังนั้นค่าโมบิลิตีของโปรตอนจะมากขึ้นเมื่อสัดส่วนของน้ำในคอมโพสิตมากขึ้น และค่าการนำโปรตอนจะลดลงตามเวลาเมื่ออนุภาคที่ถูกไฮเดรตมีการสูญเสีย น้ำ ดังนั้นในการนำไปประยุกต์ใช้อุณหภูมิในการทำงานควรมีค่าน้อยกว่า 60 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ที่อุณหภูมินั้นจะมีความดันไอของน้ำสูง

3.5 การเคลื่อนที่ของโปรตอนในเมมเบรนชนิดต่างๆ

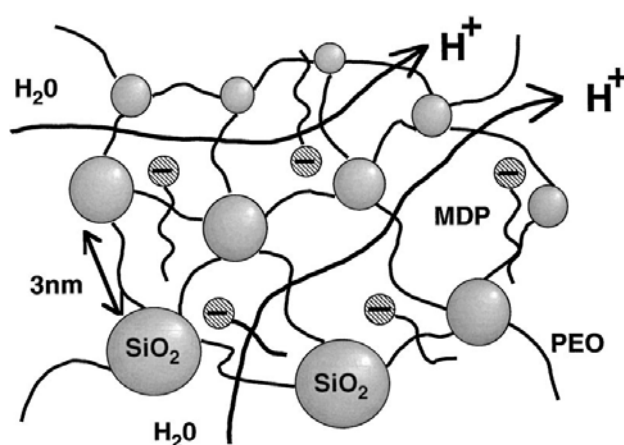
การพัฒนาการนำโปรตอนของเมมเบรนจำเป็นจะต้องเข้าใจลักษณะกลไกการเคลื่อนที่ของโปรตอนในเมมเบรนโดยกลไกทั่วไปที่ใช้อธิบายการเคลื่อนที่ของโปรตอนมี Hopping mechanism และ Diffusion mechanism (Hogarth et al., 2005)

3.5.1 เมมเบรนพอลิเมอร์ ซึ่งปัจจัยที่สำคัญของการนำโปรตอน คือปริมาณน้ำในพอลิเมอร์เมมเบรน ที่นิยมใช้คือแนฟฟิออนมีค่าการนำโปรตอนประมาณ 0.01-0.1 ซีเมนส์/เซนติเมตร ที่ความชื้นสัมพัทธ์ 100% และจะมีค่าลดลงเมื่อความชื้นในเมมเบรนลดลง การเคลื่อนที่ในน้ำเกิดขึ้นจากการแตกพันธะและการเกิดพันธะในโมเลกุลของน้ำ ซึ่งลักษณะการเคลื่อนที่ที่แสดงในภาพที่ 20



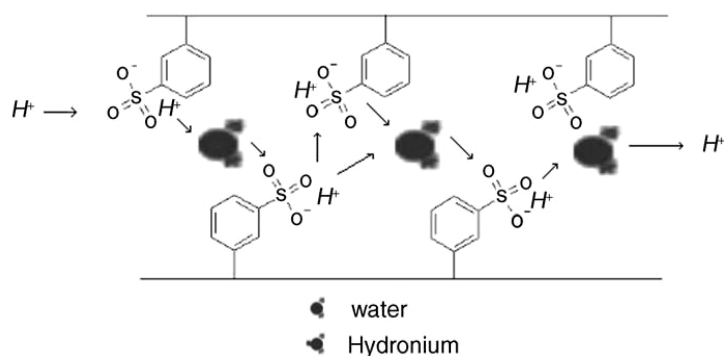
ภาพที่ 20 กลไกการส่งผ่านของโปรตอนในแนฟฟิออนเมมเบรนด้วยโมเลกุลน้ำ
ที่มา: Hogarth et al. (2005)

3.5.2 เมมเบรนคอมโพสิต การเคลื่อนที่ของโปรตอนในเมมเบรนคอมโพสิตจะเกิดขึ้นได้ต้องประกอบด้วยลักษณะพื้นผิวและคุณสมบัติทางเคมีของพอลิเมอร์เมมเบรน และสารที่เติมในเมมเบรน ในการสังเคราะห์นาโนคอมโพสิตเมมเบรนจะเติมสารเพื่อเพิ่มการนำโปรตอน เช่น การเติมสารในกลุ่ม Hygroscopic composites เช่น ซิลิกอน (SiO_2) ซึ่งมีคุณสมบัติเพิ่มการบวมของเมมเบรน (การกักเก็บน้ำ) ที่ความชื้นสัมพัทธ์ของระบบต่ำและสามารถเพิ่มความต้านทานในเมมเบรน ทำให้การรั่วซึมของเชื้อเพลิงลดลง ภาพที่ 21 แสดงการเคลื่อนที่ของโปรตอนในเมมเบรนคอมโพสิตพอลิเมอร์กับตัวนำโปรตอน MDP(12-phosphotungstic acid, PWA)



ภาพที่ 21 การนำโปรตอนของเมมเบรนคอมโพสิตพอลิเมอร์และตัวนำโปรตอน MDP
ที่มา: Honma et al. (2001)

3.5.3 เมมเบรนชนิดกรดของแข็ง การเคลื่อนที่ของโปรตอนในเมมเบรนชนิดนี้เกิดจากกระบวนการเคลื่อนที่แบบ Bulk phenomena หรือ Surface dominated เช่น ซีเซียมฟอสเฟตมีการนำโปรตอนแบบ Bulk คือที่อุณหภูมิห้องซีเซียมฟอสเฟตจะมีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 141 องศาเซลเซียส จะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลซึ่งการเปลี่ยนเฟสทำให้การนำโปรตอนเพิ่มขึ้น 2 ถึง 3 เท่า และเซอร์โคเนียมฟอสเฟตจะมีการเคลื่อนที่แบบ Surface dominated โดยการทำให้โปรตอนหลุดจากหมู่ซิลโฟนิกและโปรตอนนี้จะเกิดปฏิกิริยากับน้ำที่อยู่ภายในโครงสร้างและเกิดการส่งต่อโปรตอนดังภาพที่ 22

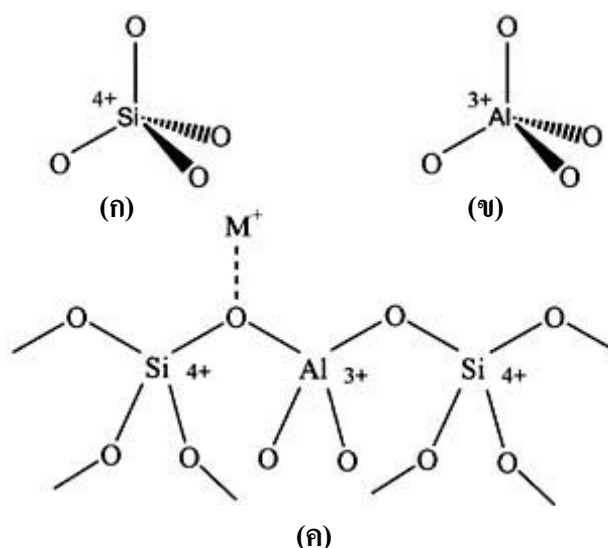


ภาพที่ 22 การเคลื่อนที่ของโปรตอนในเมมเบรนชนิดกรดของแข็ง
ที่มา: Hogarth et al. (2005)

ซีโอไลต์

1. นิยามของซีโอไลต์

ซีโอไลต์เป็นสารประกอบโครงสร้างผลึกของอะลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminosilicate) ประกอบด้วยโครงสร้างเป็นโครงข่ายสามมิติของหน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (primary building units) มีลักษณะเป็นรูปทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ของซิลิเกต $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และอะลูมินเนต $[\text{AlO}_4]^{5-}$ เชื่อมต่อกันโดยใช้อะตอมของซิลิกอน หรืออะลูมิเนียมเป็นศูนย์กลาง (แสดงดังภาพที่ 23 ก และข ตามลำดับ) บางครั้งเรียกโครงสร้างของซีโอไลต์ที่มีลักษณะที่เป็นรูปทรงสี่หน้าเป็น TO_4 โดย T ย่อมาจาก Tetrahedral metal แทนด้วยซิลิกอน หรืออะลูมิเนียม ส่วนอะตอมของออกซิเจนจะสร้างพันธะอยู่ล้อมรอบอะตอมของซิลิกอน หรืออะลูมิเนียม ซึ่งจะใช้อะตอมของออกซิเจนร่วมกัน ภายในโครงสร้างโดยทั่วไปจะเป็นโครงสร้างเปิดภายในมีโมเลกุลของน้ำ ไอออนบวกของหมู่ I และ หมู่ II อยู่ข้างใน (แสดงดังภาพที่ 23 ค)



ภาพที่ 23 โครงสร้างทรงสี่หน้าของ (ก) $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (ข) $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (ค) การเชื่อมต่อกันในผลึกซีโอไลต์
ที่มา: Szostak (1998)

สูตรโครงสร้างของซีโอไลต์แสดงในรูปของ Unit Cell ดังนี้

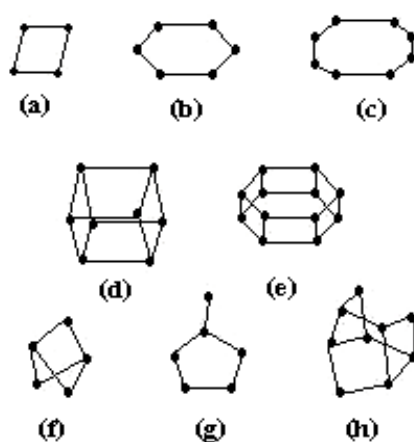
$$\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot w\text{H}_2\text{O}$$

เมื่อ	M	คือ ไอออนบวกที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ n
	w	คือ จำนวนของน้ำในโมเลกุล
	y/x	คือ อัตราส่วน Si/Al จะมีค่าในช่วง 1-5 ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของซีโอไลต์

เนื่องจากโครงสร้างของซีโอไลต์มีขนาดของช่องว่างหรือโพรงที่สม่ำเสมอ โดยทั่วไปมีค่าประมาณ 3-10 อังสตรอม ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับหน่วยของโครงสร้างของผลึก จากการที่ซีโอไลต์มีขนาดของโพรงที่สม่ำเสมอ จึงทำให้มีสมบัติของตะแกรงร่อนโมเลกุล ซึ่งซีโอไลต์ยอมให้โมเลกุลที่มีขนาดเล็กกว่าโพรงเข้าไปในโครงสร้าง ในขณะที่โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่กว่าโพรงไม่สามารถผ่านเข้าได้ (Breck, 1974) อย่างไรก็ตามสมบัติของซีโอไลต์ขึ้นกับลักษณะโครงสร้าง ขนาด รูปร่าง และช่องว่างภายในผลึก รวมไปถึงตำแหน่งของประจุและขนาดของไอออนบวกที่อยู่ในโครงสร้าง (Bhatia, 1990)

2. การจำแนกซีโอไลต์ตามลักษณะโครงสร้าง (Breck, 1974)

ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์เป็นการเชื่อมต่อกันของ $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และ $[\text{AlO}_4]^{5-}$ จนเป็นโครงข่ายสามมิติ โดยใช้อะตอมของออกซิเจนที่มุมของทรงสี่หน้าเป็นจุดเชื่อมต่อ โครงสร้างของซีโอไลต์สามารถแบ่งเป็นหน่วยโครงสร้างย่อย ๆ ของทรงสี่หน้าของอะลูมิเนียมและซิลิกอน ที่จัดเรียงตัวซ้ำๆ กัน โดยเรียกหน่วยย่อยของโครงสร้างนี้ว่าเป็น Secondary Building Units (SBUs) ซึ่งแบ่งได้เป็น 8 SBUs ดังภาพที่ 24



ภาพที่ 24 Secondary Building Units (SBUs) ในโครงสร้างของซีโอไลต์ (a) single four ring (S4R), (b) single six ring (S6R), (c) single eight ring (S8R), (d) double four ring (D4R), (e) double six ring (D6R), (f) complex 4-1, (g) complex 5-1 และ (h) complex 4-4-1

ที่มา: Dyer (1988)

การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ตามโครงสร้างของ SBUs สามารถแบ่งกลุ่มโครงสร้างของซีโอไลต์ได้เป็น 7 กลุ่ม ดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 การจำแนกกลุ่มของซีโอไลต์ตาม Secondary Building Units

กลุ่ม	Secondary Building Units (SBUs)
1	Single 4-ring, S4R
2	Single 6-ring, S6R
3	Double 4-ring, D4R
4	Double 6-ring , D6R
5	Complex 4-1, T5O10 unit
6	Complex 5-1, T8O16 unit
7	Complex 4-4-1, T10O20 unit

ที่มา : Breck (1974)

สมบัติของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากโครงสร้าง (Breck, 1974)

- 1) สามารถเก็บน้ำไว้ในโครงสร้างได้สูง
- 2) มีความหนาแน่นต่ำและมีปริมาตรช่องว่างมากเมื่อถูกคั่งน้ำออกจากโครงสร้าง
- 3) มีความเสถียรเมื่อน้ำถูกคั่งออกจากโครงสร้าง
- 4) สามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกได้
- 5) มีขนาดช่องว่างที่เท่ากันสม่ำเสมอเมื่อผลึกถูกคั่งน้ำออกจากโครงสร้าง
- 6) สามารถดูดซับก๊าซและไอได้
- 7) มีสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

3. การสังเคราะห์ซีโอไลต์

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ทั่วไปใช้วิธีการปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อน ภายใต้สภาวะความดันไอน้ำอิ่มตัว (Hydrothermal treatment) และวิธีการสังเคราะห์ซิติเกท โดยองค์ประกอบหลักที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ (Dyer, 1988) มีดังนี้

3.1 แหล่งของอะลูมิเนียม โดยทั่วไปการสังเคราะห์ในห้องปฏิบัติการจะใช้ Metal aluminates เป็นสารตั้งต้น เช่น โซเดียมอะลูมิเนต หรือบางครั้งอาจใช้ $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$ อะลูมิเนียมอัลคอกไซด์และแหล่งอะลูมิเนียมธรรมชาติ หรืออาจใช้ของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีปริมาณของอะลูมิเนียมมาก ๆ

3.2 แหล่งของซิลิกอน โดยทั่วไปจะใช้สารละลายของซิลิกาเช่น Sodium metasilicate pentahydrate ซิลิกาโซล เช่น ซิลิกา 30% โดยน้ำหนัก บางครั้งอาจใช้ซิลิกาเจล แก้ว ทราช แร่ ควอร์ตซ์ เป็นต้น

3.3 แหล่งของไอออนบวก ได้แก่ ไอออนของโลหะหมู่ I และ หมู่ II ที่อยู่ในรูปของไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้ยังสามารถได้จากสารประกอบออกไซด์ และเกลือของโลหะหมู่ I และ II ได้

3.4 สารเคมีอื่น ๆ เช่นสารประกอบอินทรีย์ที่แตกตัวให้ไอออนบวก ซึ่งเรียกว่าสารโครงสร้าง (Template) โดยใส่ในเจลเพื่อช่วยในการตกผลึกของซีโอไลต์ เช่น เทตระเอทิลแอมโมเนียม เทตระโพรพิลแอมโมเนียม เป็นต้น

การสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยวิธีการปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อนภายใต้ความดันไอน้ำอิ่มตัว สามารถทำได้โดยนำสารตั้งต้นที่ประกอบด้วยแหล่งของอะลูมิเนียม แหล่งของซิลิกอน และไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์มาผสมกัน ซึ่งไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยเปลี่ยนซิลิกาและอะลูมินาให้อยู่ในรูปซิลิเกตและอะลูมิเนต โดยสารละลายที่ผสมกันแล้วจะเรียกว่า เจล ซึ่งเป็นสาร Hydrus metal aluminosilicate ที่มีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ทำให้เกิดการตกผลึก (Crystallization) ของซีโอไลต์ขึ้นอย่างช้าๆ ทั้งนี้อุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลึกอยู่ในช่วง 200 องศาเซลเซียส หรืออาจสูงกว่า และความดันเท่ากับความดันอิ่มตัวของน้ำที่มีอยู่ขณะนั้น โดยภายใต้สภาวะดังกล่าวนี้ซีโอไลต์ยังไม่เสถียร มีแนวโน้มที่จะเกิดโพรงกว้าง และมีการแลกเปลี่ยนไอออนบวกเกิดขึ้นซึ่งการควบคุมปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ความเข้มข้นของไอออนบวกของโลหะ อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา pH ระยะเวลา อุณหภูมิ ความดัน และปริมาณของสารที่ช่วยในการเกิดซีโอไลต์ จะทำให้ได้ผลึกตามต้องการ อย่างไรก็ตามผลึกของซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ไม่ได้อยู่ในเฟสที่สมดุลแต่เป็นผลึกที่อยู่ในเฟสกึ่งเสถียร (Metastable phase) ดังนั้นเมื่อระยะเวลาหรืออุณหภูมิที่สังเคราะห์เปลี่ยนไป มีผลทำให้ซีโอไลต์เกิดการเปลี่ยนเฟสโดยเปลี่ยนไปยังเฟสที่มีความเสถียรมากกว่า (Breck, 1974) และภายหลังจากการสังเคราะห์ซีโอไลต์แล้วซีโอไลต์จะถูกนำไปอบให้ความร้อนเพื่อกำจัดโมเลกุลน้ำออกจากผลึก จากนั้นนำไปเผา (Calcination) เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ออกจากโครงสร้าง จึงทำให้ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น โดยซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้แต่ละชนิดมีคุณสมบัติแตกต่างกัน ซึ่งขึ้นอยู่กับองค์ประกอบหลัก คืออัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) ซึ่ง

มีผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและความเสถียรของโครงสร้างซีโอไลต์ โดยส่วนใหญ่ อัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมในซีโอไลต์มักมีค่ามากกว่า 1 ขึ้นไป ซึ่งซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมสูงมีผลทำให้โครงสร้างเสถียรมากขึ้น นอกจากนี้คุณสมบัติของซีโอไลต์ยังขึ้นกับลักษณะโครงสร้างขนาดรูปร่าง และช่องว่างภายในผลึกรวมไปถึงตำแหน่งของประจุ และขนาดของไอออนบวกที่อยู่ในโครงสร้าง (Bhatia, 1990)

4. ประโยชน์ของซีโอไลต์ (จรัส, 2540)

ลักษณะสำคัญที่ทำให้ซีโอไลต์มีประโยชน์มากมาย คือโครงสร้างที่เป็นรูพรุนอย่างเป็นระเบียบของซีโอไลต์ ซึ่งอาจใช้เป็นตัวกรองสารที่ต้องการโดยโมเลกุลที่เล็กกว่าขนาดโพรงของซีโอไลต์ก็จะสามารถผ่านไปได้ ในขณะที่โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่จะไม่สามารถผ่านออกมา และโมเลกุลที่ต้องการซึ่งมีขนาดพอดีกับโพรงซีโอไลต์ก็จะถูกกักไว้ในโพรง การใช้ประโยชน์จากซีโอไลต์จะถูกกำหนดด้วยคุณสมบัติพื้นฐานของโมเลกุลของสาร ซึ่งมีอยู่ 3 ด้านหลักๆ ด้วยกันได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ตัวแลกเปลี่ยนประจุ (Ion exchanger) และตัวดูดซับ (Adsorbent)

4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากซีโอไลต์มีคุณสมบัติเป็นตะแกรงร่อนโมเลกุล จึงทำให้ซีโอไลต์มีความสำคัญในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เนื่องจากมีจุลหุลอมเหลวสูง มีความคงทน และนำกลับมาใช้ได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปของเหลว หรือ ก๊าซ ทำให้ไม่สิ้นเปลืองพลังงาน ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น

4.1.1 การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking) ซึ่งใช้ในการแตกพันธะของโมเลกุลของน้ำมันดิบที่มีสายโซ่ของไฮโดรคาร์บอนที่ยาวให้แตกตัวเป็นไฮโดรคาร์บอนที่เบากว่า (C_1 - C_6) และสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้

4.1.2 การแตกตัวด้วยไฮโดรเจน (Hydrocracking) เป็นการเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ให้เป็นโมเลกุลเล็ก โดยการแตกพันธะคาร์บอนคาร์บอนโดยใช้ไฮโดรเจนช่วย

4.1.3 รีฟอร์มมิง (Reforming) ทำการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทอะลิฟาติกให้เป็นอะโรแมติกส์ การเปลี่ยนไอโซเมอร์ของ C_5 และ C_6 (C_5/C_6 isomerization) เป็นการเปลี่ยนเฮกเซนและเพนเทนที่มีค่าออกเทนต่ำให้เป็นไอโซเพนเทน และไดเมทิลบิวเทนซึ่งมีค่าออกเทนที่สูงกว่า

4.1.4 การกำจัดไขในน้ำมัน (Dewaxing)

4.1.5 การเติมหมู่แอลคิลในเบนซีน (Benzene alkylation) เช่น การผลิตเอทิลเบนซีนจากเอทิลีนและเบนซีน หรือการผลิตคิวมินจากเบนซีนและโพรพิลีน เป็นต้น

4.1.6 การเปลี่ยนไอโซเมอร์ของไซลีน (Xylene isomerization) เป็นการเปลี่ยนไอโซเมอร์ของ o-xylene ให้เป็น p-xylene ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมกรด Terephthalic เพื่อผลิตพอลิเอสเตอร์ (Polyester)

4.2 ตัวแลกเปลี่ยนประจุ เนื่องจากประจุบวกของโลหะที่เกาะกับซีโอไลต์นั้นเกาะอยู่อย่างหลวมๆ พร้อมทั้งจะแลกเปลี่ยนประจุกับโลหะอื่นเมื่ออยู่ในสารละลายได้ ด้วยหลักการนี้จึงสามารถประยุกต์ใช้กับการลดความกระด้างของน้ำ เนื่องจากน้ำที่ไม่กระด้าง หรือน้ำอ่อน เมื่อเติมสารซักฟอกลงไปก็จะเกิดฟองมากมาย โดยโลหะอัลคาไลน์ เช่น โซเดียม หรือโพแทสเซียมที่เกาะกับซีโอไลต์จะแลกเปลี่ยนประจุกับแคลเซียมและแมกนีเซียม ซึ่งเป็นประจุของโลหะในน้ำที่เป็นตัวการทำให้น้ำกระด้าง และมีการนำซีโอไลต์มาใช้ลดความกระด้างของน้ำแทนฟอสเฟตในผงซักฟอกเนื่องจากฟอสเฟตที่ผสมในผงซักฟอก ถ้าใช้ในปริมาณมากเกินไปจะทำให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมได้กล่าวคือ ฟอสเฟตจะทำให้พืชน้ำ หรือพวกสิ่งมีชีวิตเล็กๆ เจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้เกิดปัญหาในการกำจัด และเมื่อมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นก็จะทำให้น้ำเสียได้

จากหลักการแลกเปลี่ยนประจุนี้ ทำให้สามารถใช้ซีโอไลต์ในการกำจัดแอมโมเนียออกจากน้ำเสีย โดยการแลกเปลี่ยนประจุบวกของแอมโมเนียกับโลหะโซเดียมที่อยู่ในโพรงของซีโอไลต์ รวมทั้งสามารถใช้กำจัดก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) จากไอเสียเครื่องยนต์ให้กลายเป็นก๊าซไนโตรเจนและก๊าซออกซิเจนได้

4.3 ตัวดูดซับ เนื่องจากลักษณะพิเศษของโครงสร้างที่เป็นรูพรุนของซีโอไลต์ทำให้ดูดซับสารต่าง ๆ ได้ตามขนาด และโครงสร้างของซีโอไลต์แต่ละชนิด ซึ่งสามารถใช้ทั้งในกระบวนการดองน้ำออก (Dehydration) การทำให้บริสุทธิ์ (Purification) และการแยกสาร (Separation) ซึ่งซีโอไลต์นั้นมีคุณสมบัติในการเลือกทำปฏิกิริยาตามรูปร่าง ซึ่งเป็นหลักการพื้นฐานของการดูดซับโมเลกุล โดยสามารถเลือกให้มีการเลือกดูดซับเฉพาะบางโมเลกุล ส่วนการดองน้ำออกนั้น เนื่องจากซีโอไลต์ที่มีประจุบวกสามารถดูดซับน้ำได้ดีเป็นพิเศษ และสามารถเกิดปฏิกิริยาแบบย้อนกลับได้ กล่าวคือเมื่อมีการให้ความร้อนน้ำก็จะระเหยออกไปหมด แต่เมื่อซีโอไลต์เหล่านี้สัมผัสกับไอน้ำอีกครั้งก็สามารถดูดซับน้ำได้อีก หรืออาจนำไปใช้ดูดซับสารอื่นแทน เช่น ก๊าซไอโอดีน ตะกั่ว หรือแอมโมเนีย

5. ซีโอไลต์ชนิด Analcime

ซีโอไลต์ชนิด Analcime ($\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$) จัดเป็นซีโอไลต์ที่มีช่องเปิดขนาดเล็ก มีโครงสร้างทุติยภูมิแบบ Single four ring (S4R), Single six ring (S6R) และ Single eight ring (S8R) มีรูปร่างของผลึกโดยธรรมชาติแบบ Tetragonal และ Orthorhombic ช่องเปิดภายในโครงสร้างมีขนาด 4.15 Å โครงสร้างของ Analcime แสดงดังภาพที่ 25 ซีโอไลต์ชนิด Analcime สามารถแบ่งได้ 5 ชนิดตามสภาวะการเกิด คือ Primary ineous analcime (P-type or X-type), Cation exchange from leucite (L-type), Hydrothermal analcime (H-type), Sedimentary analcime (S-type), และ Metamorphic analcime (M-type) (Cruciani and Gualtieri, 1999)



ภาพที่ 25 โครงสร้างของ Analcime

ที่มา: International Zeolite Association (2000)

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์

ศิริประภา (2549) ศึกษาการสังเคราะห์เมมเบรนคอมโพสิตแนฟฟิออน/ซีโอไลต์ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง โดยใช้ซีโอไลต์ Analcime และ Faujasite เป็นตัวเติมในเมทริกซ์ของพอลิเมอร์แนฟฟิออน ซึ่งซีโอไลต์ชนิด Analcime มีความเป็นขั้วสูงกว่า Faujasite เนื่องจากมีจำนวน Al อะตอมในโครงสร้างมากกว่า และเติมลงในสารละลายแนฟฟิออนเข้มข้น 5% โดยน้ำหนักด้วยอัตราส่วน 5, 10, 15, 25 และ 35% โดยน้ำหนักจากผลการทดลองเมมเบรนคอมโพสิตแนฟฟิออน/ซีโอไลต์ มีค่าการดูดซับน้ำ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน และค่าการนำโปรตอนสูงกว่าเมมเบรนแนฟฟิออน และมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณซีโอไลต์ที่มากขึ้น ส่วนการซึมผ่านของก๊าซไฮโดรเจนของเมมเบรนคอมโพสิตมีค่าลดลงเมื่อเติมซีโอไลต์มากขึ้น ในขณะที่ค่าการนำโปรตอนมีค่าเพิ่มมากขึ้นจนมีค่ามากที่สุดเมื่อเติมซีโอไลต์ 15% โดยน้ำหนัก หลังจากนั้น มีค่าลดลง โดยแนฟฟิออน/Analcime (15%) มีความสามารถในการนำโปรตอนสูงสุดที่อุณหภูมิห้องเท่ากับ 0.3531 ซีเมนส์/เซนติเมตร การทดสอบการนำโปรตอนที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าเมมเบรนคอมโพสิตแนฟฟิออน/ซีโอไลต์ และเมมเบรนแนฟฟิออนมีค่าการนำโปรตอนเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และพบว่ามีค่ามากที่สุดที่อุณหภูมิ 80-90 องศาเซลเซียส จากนั้นค่าการนำโปรตอนมีค่าลดลง

วิโรจน์ (2550) ศึกษาการสังเคราะห์ซัลโฟเนตเต็ดพอลิอะริลีนอีเธอร์ซัลโฟเนตด้วยมอนอเมอร์ไบฟีนอล และไดคลอโรโรไดฟีนิลซัลโฟเนตมีค่า Degree of Sulfonation (DS) เท่ากับ 8% โดยน้ำหนัก และนำมาผสมกับซีโอไลต์ ZSM-5 ในอัตราส่วน 0, 5, 15 และ 25% โดยน้ำหนัก ผลการทดลองพบว่าการกระจายตัวของซีโอไลต์ในพอลิเมอร์ดีเมื่อมีปริมาณไม่เกิน 15% โดยน้ำหนัก เมื่อเพิ่มปริมาณซีโอไลต์เข้าไปในแผ่นเมมเบรนคอมโพสิตค่าการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนคอมโพสิตที่วัดได้มีค่าลดลง ผลการทดสอบค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องและความชื้นสัมพัทธ์ 99.9 % พบว่าเมมเบรนคอมโพสิตที่มีสัดส่วนซีโอไลต์ 15% โดยน้ำหนักให้ค่าการนำโปรตอนสูงสุดคือ 0.1175 ซีเมนส์/เซนติเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับค่าการนำโปรตอนของแนฟฟิออนที่วัดที่สถานะเดียวกันและเครื่องมือเดียวกันมีค่า 0.1130 ซีเมนส์/เซนติเมตร แต่เมื่อเติมซีโอไลต์ในปริมาณที่สูงขึ้นเป็น 25% โดยน้ำหนักส่งผลให้ค่าการนำโปรตอนลดลงอย่างมาก

เสาวรส (2549) ศึกษาการเตรียมเมมเบรนแนฟฟิออนคอมโพสิตกับซีโอไลต์ 3 ชนิดคือ ZSM-5, Sodalite Octahydrate และ Mordenite ในสัดส่วนต่างๆ ผลวิเคราะห์การกระจายตัวของซีโอไลต์พบว่าการกระจายตัวค่อนข้างสม่ำเสมอที่ปริมาณซีโอไลต์ 5 และ 10% โดยน้ำหนัก แต่

เมื่อเพิ่มปริมาณของซีโอไลต์มากขึ้นจะมีการเกาะรวมกันเป็นกลุ่มเล็กน้อย ผลการแลกเปลี่ยนไอออนพบว่าเมมเบรนคอมโพสิตจะมีค่าการแลกเปลี่ยนไอออนที่ดีกว่าแนฟฟิออน 117 การวิเคราะห์ค่าการดูดซับน้ำพบว่าเมมเบรนคอมโพสิตมีการดูดซับน้ำที่ดีกว่าแนฟฟิออน 117 โดยเมมเบรนคอมโพสิตแนฟฟิออน/ZSM-5 ที่มีขนาดผลึกใหญ่กว่าจะมีการดูดซับน้ำได้ดีกว่าเมมเบรนคอมโพสิตที่ผสม ZSM-5 ที่มีขนาดผลึกเล็ก และเมมเบรนคอมโพสิตที่ผสม ZSM-5 (ขนาดผลึกประมาณ 2.5 μm) จะมีค่าการดูดซับน้ำใกล้เคียงกับเมมเบรนคอมโพสิตที่ผสม Sodalite Octahydrate สำหรับเมมเบรนคอมโพสิตที่ผสม Mordenite ในปริมาณ 5% โดยน้ำหนัก จะมีค่าการดูดซับน้ำเพียง 11.11% แต่เมื่อปริมาณที่เติมเพิ่มขึ้นจะมีค่าสูงขึ้นมากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอื่นๆ โดยที่อัตราส่วน 15 % โดยน้ำหนักมีการดูดซับน้ำถึงเพิ่มเป็น 86.66 % แสดงว่าชนิดของซีโอไลต์ต่างกันจะให้ค่าการดูดซับน้ำของเมมเบรนคอมโพสิตต่างกันด้วย ผลการวิเคราะห์ค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องและความชื้นสัมพัทธ์ 99.9% พบว่าเมมเบรนคอมโพสิตที่ผสม ZSM-5 (1 atm) จะมีค่าการนำโปรตอนมากกว่า เมมเบรนคอมโพสิตที่ไม่ได้ผสมซีโอไลต์ในทุกตัวอย่างและที่ปริมาณ 25% โดยน้ำหนัก จะมีค่าการนำโปรตอนดีที่สุดเท่ากับ 0.173 ซีเมนต์/เซนติเมตร ซึ่งมากกว่าแนฟฟิออน 117 ที่ไม่ได้ผสมซีโอไลต์ 77% สำหรับเมมเบรนคอมโพสิตที่ผสม Mordenite จะมีค่าต่ำกว่าแนฟฟิออนที่ไม่ได้เติมซีโอไลต์ในทุกตัวอย่าง ส่วนเมมเบรนคอมโพสิตที่ผสม Sodalite Octahydrate ในปริมาณ 5% โดยน้ำหนัก จะมีค่าการนำโปรตอนดีกว่าแนฟฟิออนที่ไม่ได้ผสมซีโอไลต์คิดเป็น 41% และเมื่อปริมาณที่เติมเพิ่มขึ้นค่าการนำโปรตอนจะลดลง แสดงว่าปริมาณและชนิดซีโอไลต์ที่เติมมีผลต่อการนำโปรตอน และค่าการนำโปรตอนจะมีค่าสูงสุดในปริมาณการเติมซีโอไลต์ค่าหนึ่งแต่ถ้าเติมปริมาณมากกว่าจุดนี้จะส่งผลให้ค่าการนำโปรตอนลดลงอย่างรวดเร็ว

ภัทรพร (2545) ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสภาวะการสังเคราะห์และชนิดของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากเพอร์โลต์และเถ้าแกลบ โดยนำเถ้าแกลบผ่านกระบวนการทางเคมีด้วยการต้มด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 นอร์มัล ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นเผาเถ้าแกลบภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ได้เถ้าแกลบที่มีองค์ประกอบเป็นซิลิกาที่มีความบริสุทธิ์ถึง 99.65% โดยน้ำหนัก จากนั้นสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเพอร์โลต์และเถ้าแกลบ จะใช้อัตราส่วนโดยจำนวนโมลระหว่างซิลิกาและอะลูมินาอยู่ระหว่าง 1 ถึง 40 ที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์อยู่ระหว่าง 1-4 นอร์มัล ที่ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ 170 และ 140 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวเท่ากับ 1 ต่อ 15 กรัมต่อมิลลิลิตรและอัตราการให้ความร้อน 1.5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยใช้อะลูมิเนียมคลอไรด์ไฮเดรตและเถ้าแกลบปรับอัตราส่วนโดยโมล

ระหว่างซิลิกาต่ออะลูมินา จากการทดสอบพบว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยซีโอไลต์ชนิด Analcime, Na-P1 และ Sodalite Octahydrate โดย Analcime เกิดได้ดีที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และการเพิ่มของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างซิลิกาต่ออะลูมินาและความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 1-2 นอร์มัล และสัดส่วนโดยโมลระหว่างซิลิกาต่ออะลูมินาอยู่ระหว่าง 4-20 Sodalite Octahydrate เกิดได้ดีที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์สูงถึง 4 นอร์มัล และที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างซิลิกาต่ออะลูมินาค่าที่ 1-2.5 ซึ่งอัตราส่วนโดยโมลระหว่างซิลิกาต่ออะลูมินาค่านี้นี้ Sodalite Octahydrate เกิดได้ดีแม้ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 2 นอร์มัล

Kaliaguine et al. (2003) ศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติของพอลิเมอร์เมมเบรนที่เตรียมจาก Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) ที่มี Degree of sulfonation (DS) แตกต่างกันในช่วง 0.59-0.96 และใช้ตัวทำละลาย 2 ชนิด โดยเมมเบรนที่ใช้ตัวทำละลาย DMF ให้ค่าการนำโปรตอนต่ำกว่าเมมเบรนที่ใช้ตัวทำละลาย N,N'-dimethylacetamide (DMAc) เนื่องจาก DMF เข้าทำปฏิกิริยาเกิดพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแกร่งกับหมู่กรดซัลโฟนิคของ SPEEK และเมื่อ DS ของ SPEEK มากขึ้นส่งผลให้มีค่าการนำโปรตอนและค่าการดูดซับน้ำสูงขึ้น เมื่อทดสอบค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิต่างๆ SPEEK มีแนวโน้มให้ค่าการนำโปรตอนสูงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดย SPEEK ที่มี DS 0.88 ให้ค่าการนำโปรตอน 0.2 ซีเมนส์/เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส

Li et al. (2003) ศึกษาการเตรียม Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) เพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell) โดยการเตรียมใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 24 ถึง 120 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้องจะได้ SPEEK ที่มีค่า Degree of sulfonation (DS) แตกต่างกันในช่วง 39 ถึง 85% และค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Capacity, IEC) อยู่ในช่วง 1.2 ถึง 2.4 meq/g โดยค่า DS และ IEC จะแปรผันตามเวลาในการทำปฏิกิริยา ผลการตรวจสอบสมบัติของเมมเบรนพบว่าค่าเปอร์เซ็นต์การดูดซับน้ำ (% Water Uptake) มีค่าสูงขึ้นตาม DS ที่สูงขึ้น ผลการทดสอบค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนมีค่าสูงขึ้นตาม DS ที่สูงขึ้นเช่นกัน เนื่องจากเมื่อเพิ่มค่า DS จะเพิ่มส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) ในพอลิเมอร์มากขึ้นและจะช่วยดูดซับน้ำไว้ในเมมเบรนซึ่งน้ำเป็นตัวช่วยในการเคลื่อนที่ของโปรตอนโดย SPEEK DS 85% ให้ค่าการนำโปรตอนสูงสุดที่ 5.05×10^{-3} ซีเมนส์/เซนติเมตร วัดที่อุณหภูมิห้อง ผลการทดสอบค่าการซึมผ่านของเมทานอล เมมเบรน SPEEK ที่มีค่า DS สูงจะให้ค่าการซึมผ่านของเมทานอลสูงและเมมเบรนที่มีค่า DS สูงสุดคือ 85% ให้ค่าการซึมผ่านของเมทานอล 9.07×10^{-8} cm²/s ซึ่งพบว่ามีค่า

ต่ำกว่าของเมมเบรนเนฟฟิออนมาก ($1.32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) วัดที่สภาวะเดียวกัน และผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ SPEEK พบว่าการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของ PEEK ทำให้มีการเปลี่ยนแปลง โดยลดความเป็นผลึกของพอลิเมอร์จึงส่งผลต่อการละลายของพอลิเมอร์ เมื่อ DS ของ SPEEK มีค่ามากกว่า 30 % พอลิเมอร์สามารถละลายได้ใน Dimethylformamide (DMF), Dimethylsulfoxide (DMSO) และ *N*-methylpyrrolidone (NMP) เมื่อค่า DS มากกว่า 70% สามารถละลายได้ในเมทานอล และเมื่อ DS มากกว่า 100 % สามารถละลายได้ในน้ำร้อน และในทางเดียวกันเมื่อค่า DS มากกว่า 60% พอลิเมอร์จะบวมตัวสูงในสารละลายเมทานอล 1 โมลาร์ วัดที่อุณหภูมิ 80-90 องศาเซลเซียส ซึ่งไม่เหมาะจะใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง

Chang et al. (2003) ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์เมมเบรนคอมโพสิตของ Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) ชั้นซัลไฟด์ได้แก่ Laponite และ Montmorillonite (MMT) โดยการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันช่วยเพิ่มส่วนที่ชอบน้ำทำให้เพิ่มค่าการนำโปรตอนแก่เมมเบรน ส่วนชั้นซัลไฟด์ที่รวมเข้าด้วยกันในเมมเบรนช่วยลดการบวมตัวในน้ำร้อน และช่วยลดค่าการซึมผ่านของเมทานอล จากการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของ PEEK ค่า Degree of sulfonation (DS) และค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Capacity, IEC) จะมีค่าสูงขึ้นแปรผันตามเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยงานวิจัยนี้เลือก SPEEK ที่มีค่า IEC 1.7 meq/g มาใช้ในการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิต เนื่องจากที่สถานะนี้สามารถละลายในตัวทำละลายได้ปานกลางและมีความเสถียรทางเคมีที่ดี ผลการทดสอบค่าการดูดซับน้ำ (% Water Uptake) ของ SPEEK และเมมเบรนคอมโพสิตมีค่าการดูดซับน้ำใกล้เคียงกันประมาณ 20-30% ที่อุณหภูมิช่วง 20-60 องศาเซลเซียส แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 70 องศาเซลเซียส SPEEK มีการบวมตัวสูงที่สุดรองลงมาเป็น SPEEK/Laponite 5 wt.%, SPEEK/Laponite 10 wt.% และ SPEEK/MMT 10 wt.% ตามลำดับ การทดสอบค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนต้องนำเมมเบรนมาแลกเปลี่ยนไอออนกับ 1 M H_2SO_4 ก่อนเพื่อแลกเปลี่ยน H^+ กับ Na^+ ในชั้นซัลไฟด์เพื่อช่วยในการเคลื่อนที่ของโปรตอน ผลการทดสอบพบว่า SPEEK ให้ค่าการนำโปรตอน 3.2×10^{-3} ซีเมนส์/เซนติเมตร ส่วน SPEEK/Laponite 10 wt.% และ SPEEK/MMT 10 wt.% ให้ค่าต่ำกว่าเล็กน้อย แต่ SPEEK/Laponite 10 wt.% ให้ค่าการซึมผ่านของเมทานอลต่ำที่สุด เนื่องจากการกระจายตัวของไมโครซัลไฟด์ช่วยป้องกันการซึมผ่านของเมทานอล ผลการทดสอบในเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสพบว่า Nafion 115 ผลิต 0.6 V-480 mA/cm^2 มีค่าสูงสุดรองลงมาก็คือ SPEEK/Laponite 10 wt.% ผลิต 0.6 V-370 mA/cm^2 และ SPEEK ผลิต 0.6 V-280 mA/cm^2 ตามลำดับ เหตุผลที่คอมโพสิตเมมเบรนให้ค่ากระแสสูงกว่าแม้ว่ามีค่าการนำโปรตอน

ใกล้เคียงกันเนื่องจาก SPEEK มีความไวต่อความชื้นมากดังนั้นเมื่อทดสอบที่อุณหภูมิสูง ความชื้นต่ำจึงทำให้ผลวิเคราะห์ได้น้อย

Zaidi et al. (2005) ศึกษาการเตรียมเมมเบรนแบบพอลิเมอร์กรดผสมกับเบส ประกอบด้วย Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) ที่มีค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน 1.6 meq/g ซึ่งมีองค์ประกอบของกรดผสมกับ Polybenzimidazole (PBI) ซึ่งมีองค์ประกอบของเบสในสัดส่วนต่างๆ และนำมาคอมโพสิตกับ Boron phosphate (BPO_4) ซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ที่ช่วยในการนำโปรตอนโดยใช้ปริมาณต่างๆ ที่ 10-40% โดยน้ำหนัก ในการผสม SPEEK/PBI เพื่อช่วยให้เมมเบรนมีค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) สูงขึ้น โดย PBI มีค่า T_g 398 องศาเซลเซียส และ SPEEK มีค่า T_g 201 องศาเซลเซียส เมื่อนำ SPEEK และ PBI มาผสมกันในอัตราส่วน 90:10 พบว่าช่วยให้เมมเบรนมีค่า T_g สูงขึ้นเป็น 244 องศาเซลเซียส และเมื่อผสม PBI ในสัดส่วนที่มากขึ้นทำให้ค่า T_g สูงขึ้นแต่ส่งผลให้ค่าการนำโปรตอนต่ำลง จึงเลือกสัดส่วนของ SPEEK ต่อ PBI 90:10 มาทำคอมโพสิตกับ BPO_4 เมมเบรนคอมโพสิตที่มี BPO_4 บรรจุอยู่ 20% โดยน้ำหนัก ให้ค่าการนำโปรตอนสูงที่สุดที่ 5.9 มิลลิซีเมนส์/เซนติเมตรวัดที่อุณหภูมิห้อง

Xue and Yin (2006) ศึกษาการเตรียม Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) จาก Poly(ether ether ketone) (PEEK) ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกเข้มข้น 95-98% โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 38 องศาเซลเซียส จะได้ SPEEK ที่มี Degree of sulfonation (DS) แตกต่างกันในช่วง 0.59-0.93 โดยควบคุม DS จากเวลาในการทำปฏิกิริยา แล้วนำมาตรวจสอบสมบัติด้วยเครื่องมือ ^1H NMR, FTIR และ TGA ค่าการนำโปรตอนมีค่าสูงขึ้นเมื่อค่า DS สูงขึ้น โดย SPEEK DS 0.59 ให้ค่าการนำโปรตอน 4.1×10^{-3} ซีเมนส์/เซนติเมตร และ SPEEK DS 0.93 ให้ค่าการนำโปรตอน 9.3×10^{-3} ซีเมนส์/เซนติเมตร แต่ยังคงให้ค่าต่ำกว่า Nafion 117 (1.0×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร) วัดที่อุณหภูมิห้องและสถานะเดียวกัน แต่ SPEEK ให้ค่าการซึมผ่านของ Methanol ต่ำกว่า Nafion 117 แต่ถ้าใช้ SPEEK ที่มีค่า DS สูงเกินไปจะส่งผลให้ค่าความแข็งแรงต่อการยึดดึงต่ำลงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง เมื่อทดสอบการนำโปรตอนที่อุณหภูมิต่างๆจนถึง 90 องศาเซลเซียส SPEEK ที่มีค่า DS 0.93 ให้ค่าการนำโปรตอนสูงที่สุดที่ 6.0×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร ส่วน SPEEK ที่มีค่า DS ต่ำลงมาค่าการนำโปรตอนมีค่าเริ่มลดลงเมื่อถึงบางจุดของอุณหภูมิเนื่องจากการสูญเสียไอน้ำอย่างรวดเร็ว โดย SPEEK ที่มีค่า DS 0.59, 0.65, 0.73 และ 0.78 ให้ค่าการนำโปรตอนสูงที่สุดที่ 0.65×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร ที่ 50 องศาเซลเซียส, 1.7×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร ที่ 65 องศา-

เซลเซียส, 2.9×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร ที่ 70 องศาเซลเซียส และ 3.1×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร ที่ 70 องศาเซลเซียสตามลำดับ

Zaidi and Ahmad (2006) ศึกษาการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตระหว่าง Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) ที่มีค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน 1.6 meq/g นำมาคอมโพสิตกับตัวนำโปรตอนของแข็งที่เตรียมจาก Heteropolyacid 2 ชนิดคือ Tungstophosphoric acid (TPA) และ Molybdophosphoric acid (MPA) บรรจุใน MCM-41 ในปริมาณ 40-50% โดยน้ำหนัก เมมเบรนคอมโพสิตให้ค่าการนำโปรตอนทดสอบที่อุณหภูมิห้องและค่าการดูดซับน้ำสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของตัวนำโปรตอนของแข็งจาก 10% เป็น 40% โดยน้ำหนัก จึงเลือกใช้สัดส่วนของตัวนำโปรตอนของแข็ง 40% โดยน้ำหนักมาทดสอบค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิสูงซึ่งเมมเบรนคอมโพสิตที่มี Heteropolyacid บรรจุใน MCM-41 ปริมาณมากจะให้ค่าการนำค่าการนำโปรตอนสูงขึ้น และกรด TPA ช่วยให้ค่าการนำโปรตอนสูงกว่า MPA เนื่องจากมีความเป็นกรดที่สูงกว่า โดย SPEEK + 40 wt%[MCM-41 + 50 wt%HPA] ให้ค่าการนำโปรตอนสูงที่สุดมีค่า 8.15 มิลลิซีเมนส์/เซนติเมตร ทดสอบที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส

Sambandam and Ramani (2007) ศึกษาการเตรียม Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) ที่มีค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (IEC) 3 ค่าคือ 1.35, 1.75 และ 2.10 meq/g จาก Poly(ether ether ketone) (PEEK) หรือมีชื่อทางเคมีคือ Poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene) ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกเข้มข้นที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างกัน แล้วนำ SPEEK มาทำเมมเบรนคอมโพสิตกับ Silica และ Sulfonic acid functionalized silica ค่าการดูดซับน้ำของ SPEEK มีค่าสูงขึ้นตามค่า IEC ที่เพิ่มขึ้น แต่ค่าการดูดซับน้ำจะลดลงเมื่อทำเมมเบรนคอมโพสิตกับ Silica และ Sulfonic acid functionalized silica เนื่องจากคุณสมบัติของสารเติมแต่งที่สามารถอุ้มน้ำได้ที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นน้ำหนักของเมมเบรนที่อบแห้งยังคงมีน้ำถูกอุ้มไว้ในสารเติมแต่งจึงทำให้น้ำหนักของเมมเบรนคอมโพสิตอบแห้งมีค่าสูงกว่า เมมเบรนที่ทำจาก SPEEK อย่างเดียว ค่าการนำโปรตอนของ SPEEK มีค่าสูงขึ้นตามค่า IEC ที่เพิ่มขึ้นแต่ SPEEK ที่มีค่า IEC 2.10 meq/g มีสมบัติเชิงกลด้าไม่เหมาะจะนำมาใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิง งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ SPEEK ที่มีค่า IEC 1.75 meq/g ซึ่งมีค่าการนำโปรตอนปานกลางมาเตรียมเมมเบรนคอมโพสิต และที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ 85% SPEEK ที่บรรจุ 10 wt% Sulfonic acid functionalized silica ให้ค่าการนำโปรตอน 0.05 ซีเมนส์/เซนติเมตร ส่วน SPEEK ที่บรรจุ 10 wt% Silica ให้ค่าการนำโปรตอนต่ำกว่าคือ 0.02 ซีเมนส์/เซนติเมตร และเมื่อทดลองนำมา

วัดค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิเดิม แต่ความชื้นสัมพัทธ์ลดลงเป็น 50% ผลคือค่าการนำโปรตอนลดลงเป็น 0.018 และ 0.004 ซีเมนส์/เซนติเมตรตามลำดับ

Othman et al. (2007) ศึกษาการเตรียม Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) ที่มีค่า Degree of sulfonation (DS) เท่ากับ 63% แล้วนำมาคอมโพสิตกับ Boron orthophosphate (BPO_4) ซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ที่ช่วยในการนำโปรตอนโดยใช้ปริมาณต่างๆ ที่ 10-60% โดยน้ำหนักเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบใช้เมทานอลโดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell) ผลการทดลองค่าการดูดซับน้ำ (Water uptake) เมมเบรนคอมโพสิตที่มี BPO_4 20% โดยน้ำหนัก มีค่าการดูดซับน้ำสูงกว่าเมมเบรน SPEEK แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ BPO_4 สูงขึ้นเป็น 40 และ 60% โดยน้ำหนักพบว่าค่าการดูดซับน้ำมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่อง ซึ่งให้ผลการทดลองเช่นเดียวกับค่าการนำโปรตอน โดยเมมเบรนคอมโพสิตที่มี BPO_4 20% โดยน้ำหนักให้ค่าการนำโปรตอนสูงสุดที่ 3.35×10^{-3} ซีเมนส์/เซนติเมตร แต่เมื่อเติม BPO_4 ในเมมเบรนคอมโพสิตมากขึ้นจะส่งผลให้ค่าการนำโปรตอนมีค่าลดลง

He et al. (2003) ศึกษาการเตรียม Polybenzimidazole (PBI) นำมาคอมโพสิตกับสารประกอบอนินทรีย์ที่เป็นตัวนำโปรตอน 3 ชนิดคือ 1) Zirconium phosphate (ZrP), ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 2) Phosphotungstic acid (PWA), ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 3) Silicotungstic acid (SiWA), ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) แล้วนำมาโคปด้วยกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ระดับการโคปกรดความชื้น และอุณหภูมิมีผลต่อค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนคอมโพสิต โดยเมมเบรนคอมโพสิต $\text{PBI} \cdot 5.6\text{H}_3\text{PO}_4$ มีค่าการนำโปรตอน 6.8×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร วัดที่ความชื้นสัมพัทธ์ 5% อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และที่สภาวะการทดสอบเดียวกันเมมเบรนคอมโพสิต ($\text{PBI}/15\text{wt}\%\text{ZrP} \cdot 5.6\text{H}_3\text{PO}_4$) ให้ค่าการนำโปรตอนสูงที่สุดมีค่า 9.6×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร และในการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตให้เป็นเนื้อเดียวกันจะให้ค่าความแข็งแรงเชิงกลที่ดีโดยใช้สารประกอบอนินทรีย์ไม่เกิน 20-30% โดยน้ำหนัก

Jang and Yamazaki (2005) ทำการสังเคราะห์สารอนินทรีย์ Zirconium tricarboxybutylphosphonate ($\text{Zr}(\text{PBTC})$) สูตรทางเคมีคือ $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}(\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_3)_2$ เพื่อนำมาใช้เตรียมเมมเบรนคอมโพสิตของสารอนินทรีย์กับสารอินทรีย์ โดยใช้ Polybenzimidazole (PBI) เป็นตัวหลัก โดยจากการทดลอง $\text{Zr}(\text{PBTC})$ เป็นตัวนำโปรตอนที่ดีให้ค่าการนำสูงสุดที่ 6.74×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ภายใต้ค่าความชื้นสัมพัทธ์ 100% ส่วน PBI มีค่าการนำโปรตอนต่ำประมาณ 10^{-12} ซีเมนส์/เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส แต่เมื่อนำ $\text{Zr}(\text{PBTC})$ มา

ผสมใน PBI จะช่วยให้การนำโปรตอนสูงขึ้น โดยเมมเบรนคอมโพสิต 70 wt% Zr(PBTC)/PBI ให้ค่าการนำโปรตอน 6.11×10^{-3} ซีเมนส์/เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ 100% แต่เมื่อใช้ Zr(PBTC) ปริมาณมากส่งผลให้เมมเบรนมีค่าการทนต่อแรงยึดดึงต่ำ ดังนั้นปริมาณของ Zr(PBTC) ที่เหมาะสมในการนำมาเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตอยู่ที่ 50% โดยน้ำหนักโดยให้ค่าการนำโปรตอน 3.82×10^{-3} ซีเมนส์/เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ 100% และเมื่อนำเมมเบรนนี้มาโดปด้วยกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) โดยนำเมมเบรนมาแช่ในสารละลาย H_3PO_4 เข้มข้น 14.7 โมลต่อลิตรที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำมาวัดค่าการนำโปรตอนที่มีสถานะเดียวกันให้ค่าการนำสูงขึ้นเป็น 5.24×10^{-3} ซีเมนส์/เซนติเมตร และได้มีการทดลองเพิ่มโดยนำ 50 wt% Zr(PBTC)/PBI มาโดปด้วยสารละลายกรดซัลฟุริก (H_2SO_4) ความเข้มข้น 2.5% โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงแล้วนำไปอบที่ 480 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 นาฬิกาทำให้เมมเบรนมีหมู่กรดซัลโฟนิกช่วยเพิ่มการนำโปรตอนสูงขึ้นมีค่า 8.14×10^{-3} ซีเมนส์/เซนติเมตร

He et al. (2006) ศึกษาการเตรียมเมมเบรน Polybenzimidazole (PBI) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลระหว่าง 17,000 - 55,000 โดยสังเคราะห์จากปฏิกิริยาควบแน่นของ 3,3'-diaminobenzidine tetrahydrochloride และ Isophthalic acid อัตราส่วนโมล 1:1 ละลายใน Polyphosphoric acid ที่อุณหภูมิ 170 - 200 องศาเซลเซียส แล้วหล่อเป็นแผ่นฟิล์มนำมาโดปในกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ที่ความเข้มข้นต่างๆ และตรวจสอบสมบัติของเมมเบรนที่เตรียมได้ เมมเบรนที่โดปด้วยกรดฟอสฟอริกระดับ 5 (5 โมลของกรดฟอสฟอริกต่อ 1 โมลของหน่วยที่ต่อกันในสายโซ่พอลิเมอร์) ให้ค่าการนำโปรตอนสูงเพียงพอที่จะนำไปใช้ในเซลล์เชื้อเพลิง การโดปกรดที่ระดับ 5 นี้ทำให้ปริมาตรของเมมเบรนเพิ่มขึ้น 118 % เนื่องจากการเข้าไปแทรกตัวของกรดในสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้เกิดโพรงขึ้นส่งผลถึงการซึมผ่านของก๊าซ O_2 และ N_2 สูงขึ้น เมมเบรน PBI.6. H_3PO_4 น้ำหนักโมเลกุล 55,000 ให้ค่าการนำโปรตอนสูงที่สุดมีค่า 9.8×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตรที่ความชื้นสัมพัทธ์ 5% อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และเมมเบรน PBI.6. H_3PO_4 น้ำหนักโมเลกุล 21,900 ให้ค่าการนำโปรตอน 9.5×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร แสดงให้เห็นถึงน้ำหนักโมเลกุลไม่มีผลต่อค่าการนำโปรตอนแต่น้ำหนักโมเลกุลที่สูงจะช่วยเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลให้กับเมมเบรน

Wang et al. (2006) ศึกษาเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตรอนที่มีความเสถียรต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน ไฮโดรไลซิส และมีค่าการนำโปรตอนสูง โดยได้มีการสังเคราะห์ Poly(arylene ether)s ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก ติดอยู่กับวงแหวน Biphenyl ซึ่งสามารถสังเคราะห์โดยนิวคลีโอฟิลิก

Biphenyl เข้าแทนที่ตรง Aromatic dihalide ในสารละลายที่มีโพแทสเซียมคาร์บอเนตมากเกินไปตามด้วยการทำปฏิกิริยา Sulfonation กับ Chlorosulfonic acid ได้ Sulfonated polymer ที่สามารถละลายได้ดีในสารละลายอินทรีย์ เช่น Dimethyl sulfoxide, N,N'-dimethylacetamide เมื่อนำมาหล่อ จะได้ฟิล์มที่มีความเหนียว และผิวเรียบ โดยเมมเบรนนี้มีค่าการนำโปรตอน 3.2×10^{-3} ซีเมนส์/เซนติเมตร มากกว่า Nafion 117 ที่มีค่า 1.9×10^{-3} ซีเมนส์/เซนติเมตรที่อุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส เมมเบรนนี้มีความเสถียรต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน และไฮโดรไลซิสเพราะหมู่กรดซัลโฟนิกที่อยู่ติดกับวงแหวน Biphenyl ซึ่งจะอยู่ไกลจากส่วนของสายโซ่หลัก และโครงสร้างดังกล่าวจะช่วยในการนำโปรตอนที่สูงขึ้น

Tian et al. (2006) ศึกษาการสังเคราะห์ Sulfonated Poly(phthalazinone ether ketone) (SPPEK) จากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันผ่านปฏิกิริยา N-C coupling นำสารละลายของ SPPEK 5% ใน N,N-dimethylacetamide (DMAc) ที่ 60 องศาเซลเซียส นำมาหล่อเป็นฟิล์ม โดยเมมเบรน SPPEK ที่ได้จะแสดงลักษณะที่ดีเยี่ยมสำหรับใช้เป็นเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน นั่นคือมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ionic exchange capacity, IEC) สูงมีค่าเท่ากับ 2.04 meq/g การดูดซับน้ำสูงมีค่าเท่ากับ 50.6% ที่ 100 องศาเซลเซียส มีความเสถียรต่อความร้อนมากกว่า Nafion 115 และเมมเบรน SPPEK มีค่าการนำโปรตอนเท่ากับ 1.06×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส น้อยกว่า Nafion 115 (2.03×10^{-2} ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร) ที่อุณหภูมิเดียวกัน แต่ SPPEK สามารถหล่อเป็นฟิล์มความหนา 80 μm ซึ่งมีค่าน้อยกว่า Nafion 115 ที่หนา 115 μm

Lee et al. (2004) ศึกษา Sulfonated-fluorinated poly(arylene ether)s (S-FPAEs) ที่ทำจาก Fluorinated poly(arylene ether)s ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีราคาถูก ทนต่อความร้อนและสารเคมี เทคนิคการเตรียมง่ายกว่า Nafion® โดยทำการศึกษา 2 ชนิดคือ 1. Decafluorobiphenyl ทำปฏิกิริยากับ 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphenol (DFBP-HFDP) และ 2. Decafluorobiphenyl ทำปฏิกิริยากับ Biphenol-A (DFBP-BPA) และนำสารทั้ง 2 ชนิดที่สังเคราะห์ได้มาทำปฏิกิริยา Sulfonation กับ Fuming sulfuric acid 30% ได้เป็น S-DFBP-HFDP และ S-DFBP-BPA แล้วนำมาเปรียบเทียบกับ Nafion 117 พบว่าสามารถทนต่อความร้อนทนต่อแรงยึดดึง และมีเปอร์เซ็นต์การดูดซับน้ำสูงกว่า แต่มีค่าการนำโปรตอนต่ำกว่า Nafion®

Poltarzewski et al. (1999) ศึกษาการสังเคราะห์และตรวจสอบสมบัติเมมเบรนคอมโพสิตของซีโอไลต์ Zeolon 100H กระจายตัวใน Polytetrafluoroethylene (PTFE) เพื่อนำมาใช้ใน Direct methanol fuel cell (DMFC) นำเมมเบรนคอมโพสิตมาวัดค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้องที่ 40 wt%/ PTFE ให้การนำโปรตอนต่ำสุดมีค่าประมาณ 4×10^{-4} ซีเมนส์/เซนติเมตร และเมมเบรนคอมโพสิต 90 wt%/ PTFE ให้การนำโปรตอนสูงสุดมีค่าประมาณ 2×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร แต่เมื่อน้ำหนักของซีโอไลต์ในเมมเบรนสูงขึ้นจะส่งผลให้ค่าการทนต่อแรงยึดดึงต่ำลง แต่ช่วยให้ดูดซับน้ำได้มากขึ้นแสดงให้เห็นว่า ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนช่วยในการดูดซับน้ำมากขึ้นทำให้ค่าการนำโปรตอนสูงขึ้น และได้นำเมมเบรนคอมโพสิต 90 wt%/ PTFE มาทดสอบใน DMFC ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสวัดค่าความหนาแน่นกระแสได้ 50 mA/cm^2 และค่าความหนาแน่นของกำลังประมาณ 4 mW/cm^2

Tricoli and Nannetti (2003) งานวิจัยนี้พยายามที่จะใช้ประโยชน์จากสมบัติการเลือกผ่านโมเลกุล (Molecular sieving properties) ของซีโอไลต์เพื่อนำมาใช้ออกแบบให้เมมเบรนเลือกนำโปรตอน โดยเลือกใช้ซีโอไลต์ที่มีตามธรรมชาติ 2 ชนิดคือ Chabazite และ Clinoptilolite นำมาทำเมมเบรนคอมโพสิตซึ่งใช้ซีโอไลต์ฝังตรึงใน Nafion® โดยสามารถผสมซีโอไลต์ 40% โดยน้ำหนักแล้วสามารถกระจายตัวสม่ำเสมอตลอดความหนาของเมมเบรนคอมโพสิต แต่เมมเบรน คอมโพสิตจะมีความเปราะมากกว่า Nafion® จากผลการทดลองเมมเบรนคอมโพสิตให้สมบัติการนำโปรตอนดีกว่า Recast Nafion® โดย Chabazite ในรูป H^+ ให้ค่าการนำโปรตอน 0.51×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร ที่ 22 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าต่ำกว่า Chabazite ในรูป Na^+ ที่ให้ค่าการนำโปรตอน 1.83×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร ที่สภาวะเดียวกัน ดังนั้นจากการทดลองซีโอไลต์ 2 ชนิดนี้ไม่ช่วยในการนำโปรตอนให้กับ Nafion® ซึ่งไม่เป็นไปตามจุดประสงค์ของนักวิจัย

Baglio et al. (2005) ทำการเตรียมและตรวจสอบเมมเบรนคอมโพสิตประกอบด้วยซีโอไลต์ที่มีตามธรรมชาติ 2 ชนิดคือ Chabazite และ Clinoptilolite ผสมลงในเมทริกซ์ของ Nafion® เพื่อช่วยเพิ่มค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิสูงใกล้ 150 องศาเซลเซียส โดยซีโอไลต์ควรมีสมบัติทั้งสองคือนำโปรตอนและดูดความชื้น ผลการทดลองเมมเบรนคอมโพสิต Nafion®/ Clinoptilolite และ Nafion®/ Chabazite ที่มีปริมาณซีโอไลต์ 3 และ 6% โดยปริมาตรแสดงลักษณะที่ดีสำหรับใช้งานใน Direct methanol fuel cell ที่ทำงานที่อุณหภูมิสูง 140 องศาเซลเซียส โดยให้ค่าความหนาแน่นกำลัง (Power densities) สูงสุดที่ $350\text{-}370 \text{ mW/cm}^2$ และ $200\text{-}210 \text{ mW/cm}^2$ ภายใต้การป้อนก๊าซออกซิเจน และอากาศตามลำดับ และที่เมมเบรนคอมโพสิตสามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงได้เนื่องจากซีโอไลต์มี

สมบัติในการดูความชื้นซึ่งยืนยันโดยการวัด Cell resistance surface chemistry แสดงถึงสมบัติที่เด่นในการกักน้ำเมื่อทำงานที่อุณหภูมิสูงและช่วยส่งเสริมการนำโปรตอนที่อุณหภูมินี้เมื่อเทียบกับ Nafion®

Ahmad et al. (2006a) ศึกษาการเตรียม และตรวจสอบสมบัติต่างๆของตัวนำโปรตอนของแข็ง Heteropolyacid บรรจุในซีโอไลต์ Y โดยใช้กรด 2 ชนิดคือ Tungstophosphoric acid (TPA) และ Molybdophosphoric acid (MPA) ในปริมาณ 20-50% โดยนำหนักบรรจุในซีโอไลต์ Y แล้วนำมาวัดค่าการนำโปรตอนเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ Y, TPA และ MPA บริสุทธิ์ ที่เลือกใช้ซีโอไลต์เนื่องจากมีรายงานว่ายอมให้อิออนเคลื่อนที่ผ่านแต่ไม่ให้อิเล็กตรอนผ่านและยังมีความแข็งแรงเชิงกลที่ดีอีกด้วย ค่าการนำโปรตอนวัดที่อุณหภูมิห้องสำหรับ ซีโอไลต์ Y มีค่า 1.54×10^{-5} ซีเมนส์/เซนติเมตร และ TPA มีค่า 3.37×10^{-3} ซีเมนส์/เซนติเมตร ค่าการนำโปรตอนสูงขึ้นเมื่อใช้ Heteropolyacid บรรจุในซีโอไลต์ Y ปริมาณมากขึ้น และ TPA ช่วยให้ค่าการนำโปรตอนสูงกว่า MPA การเพิ่มปริมาณการดูดซับน้ำของซีโอไลต์ Y จะช่วยในการนำโปรตอนที่สูงขึ้นโดยที่การดูดซับน้ำ 40% จะช่วยให้ ซีโอไลต์ Y+20%TPA และ ซีโอไลต์ Y+ 30%TPA ให้ค่าการนำโปรตอนสูงประมาณ 10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร

Ahmad et al. (2006b) ต้องการปรับปรุงให้เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอลโดยตรง (Direct methanol fuel cell) สามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียสได้ โดยนำพอลิเมอร์ Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) และตัวนำโปรตอนของแข็งใช้ Heteropolyacid บรรจุในซีโอไลต์ Y ซึ่งให้ค่าการนำโปรตอนสูง ทนต่อความร้อนและมีโครงสร้างที่เสถียรเนื่องจากมีซีโอไลต์ Y เป็นส่วนประกอบ การทดลองใช้ Heteropolyacid 2 ชนิดคือ Tungstophosphoric acid (TPA) และ Molybdophosphoric acid (MPA) ในปริมาณต่างๆบรรจุในซีโอไลต์ Y ผลการทดลองแนวโน้มของการนำโปรตอน และการดูดซับน้ำมีค่าสูงขึ้นเมื่อใช้ตัวนำโปรตอนของแข็งปริมาณมากขึ้นในเมมเบรนคอมโพสิต และ TPA ช่วยให้ค่าการนำโปรตอนสูงกว่า MPA ค่าการนำโปรตอนจะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เมมเบรนคอมโพสิต SPEEK/[Y zeolite + 50wt%TPA] ให้ค่าการนำโปรตอน 0.43×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร ที่ 20 องศาเซลเซียส และให้ค่าการนำโปรตอนสูงขึ้นเป็น 0.96×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตร ที่ 140 องศาเซลเซียส ต่างจาก Nafion® ที่ให้ค่าการนำโปรตอนต่ำลงเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส

Krishnan et al. (2006) ศึกษาการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตพอลิเมอร์กับตัวนำโปรตอนของแข็งซึ่งใช้ Zirconium phosphate sulfophenylphosphonate ซึ่งมีองค์ประกอบคือ $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{0.65}(\text{SPP})_{1.35}$ นำมาคอมโพสิตกับพอลิเมอร์ Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) ที่มีค่า Degree of Sulfonation (DS) เท่ากับ 65% ค่า DS สามารถควบคุมโดยการทดลองปรับเปลี่ยนอุณหภูมิหรือเวลาในการทำปฏิกิริยา และนำมาตรวจสอบสมบัติต่างๆด้วยเครื่อง FT-IR, XRD, SEM, DSC/TGA เมมเบรนคอมโพสิตที่เตรียมจาก 50% โดยน้ำหนักของ $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{0.65}(\text{SPP})_{1.35}$ ยังคงมีความโปร่งแสงยืดหยุ่นและมีสมบัติเชิงกลที่ดี ผลการทดสอบค่าความเสถียรต่อความร้อนพบว่าเมมเบรนคอมโพสิตมีค่าสูงกว่า SPEEK ค่าการนำโปรตอนมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณตัวนำโปรตอนของแข็งที่เติม เมมเบรนคอมโพสิต SPEEK/50wt.% $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{0.65}(\text{SPP})_{1.35}$ ให้ค่าการนำโปรตอนสูงสุดที่ 0.0325 ซีเมนส์/เซนติเมตร วัดที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ 100% ซึ่งจะเห็นว่าตัวนำโปรตอนที่เติมมากขึ้นไม่เข้าไปขัดขวางการนำโปรตอนของเมมเบรนเนื่องจากตัวนำโปรตอนที่เติมเข้าไปเพิ่มช่องทางในการนำโปรตอน

Sancho et al. (2007) ศึกษาการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตพอลิเมอร์กับซีโอไลต์ และนำไปวัดค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิต่างๆแล้วนำผลมาเปรียบเทียบกับ Nafion[®] 117 งานวิจัยนี้ศึกษาซีโอไลต์ 4 ชนิดคือ Mordenite, NaA, Umbite และ ETS-10 ใช้ผงซีโอไลต์ขนาด 1 μm คอมโพสิตกับ Polyvinylidenefluoride (PVDF) แต่ค่าการนำโปรตอนทีวัดได้มีค่าต่ำกว่าเมมเบรน Nafion 117 เมื่อวัดที่อุณหภูมิห้องถึง 150 องศาเซลเซียส แต่มีข้อได้เปรียบตรงที่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียสค่าการนำโปรตอนของ Nafion[®] 117 จะลดลงอย่างรวดเร็วในขณะที่เมมเบรนคอมโพสิตมีแนวโน้มให้การนำโปรตอนสูงขึ้นโดยตัวอย่าง PVDF/ ETS-10 มีพฤติกรรมดีที่สุดให้ค่าการนำโปรตอน 2.7×10^{-2} ซีเมนส์/เซนติเมตรที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์สำหรับการเตรียมซีโอไลต์ให้อยู่ในรูป H-form
 - 1.1 เครื่องให้ความร้อนและกวนแบบแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
 - 1.2 เครื่องชั่งละเอียด (Analytical balance)
 - 1.3 ตู้อบลมร้อน (Hot air oven)
 - 1.4 เตาเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจน (ภาพที่ 26)
 - 1.5 เครื่อง X-ray Diffraction (XRD) ยี่ห้อ Phillips รุ่น PW1830/40 (ภาพที่ 28)
 - 1.6 เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ยี่ห้อ Phillips รุ่น XL30 (ภาพที่ 29)
 - 1.7 เครื่อง Nitrogen Adsorption (Autosorb-1, Quantachrome) (ภาพที่ 27)
2. อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์สำหรับการเตรียม Sulfonated Poly(ether ether ketone)
 - 2.1 เครื่องให้ความร้อนและกวนแบบแม่เหล็ก (Heater and Magnetic stirrer)
 - 2.2 กรวยแยก (Separating funnel)
 - 2.3 เครื่องชั่งละเอียด (Analytical balance)
 - 2.4 ตู้อบลมร้อน (Hot air oven)
 - 2.5 เครื่อง Fourier Transform Infrared Imaging Microscopy (Perkin Elmer Spectrum Spotlight 300) (ภาพที่ 31)
3. อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์สำหรับการเตรียมเมมเบรนคอมโพสิต
 - 3.1 เครื่องให้ความร้อนและกวนแบบแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
 - 3.2 Sonicator รุ่น Starsonic 35, LIARRE
 - 3.3 ตู้อบลมร้อน (Hot air oven)
 - 3.4 แผ่นกระจกสำหรับการขึ้นรูปเมมเบรน (ภาพที่ 32)
 - 3.5 เครื่องชั่งละเอียด (Analytical balance)
 - 3.6 ไมโครมิเตอร์แบบตัวเลข (Digital Micrometer) (ภาพที่ 30)
 - 3.7 อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
 - 3.8 ชุดทดสอบค่าการนำโปรตอน (Proton Conductivity Measurement Set) (ภาพที่ 33)

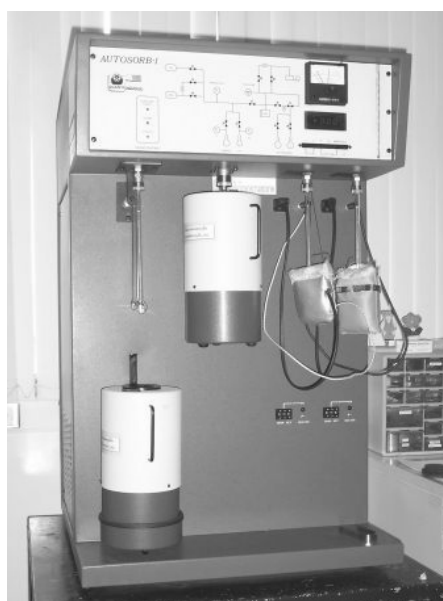
3.9 เครื่อง Potentiostat/Galvanostat รุ่น PGSTAT 30 ของบริษัท AUTOLAB

3.10 เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ยี่ห้อ Phillips รุ่น XL30

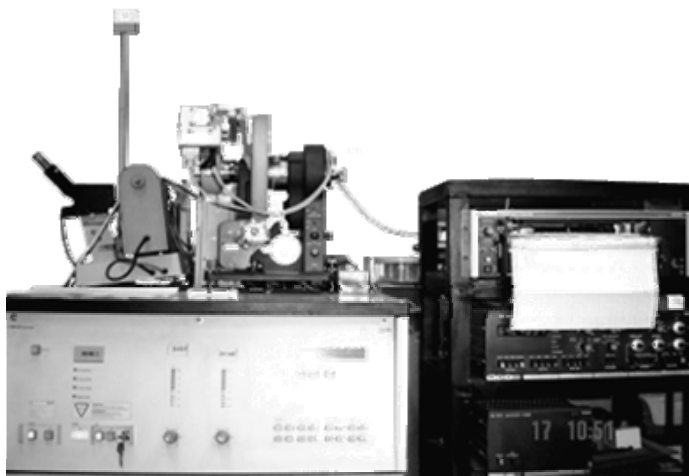
3.11 เครื่อง Fourier Transform Infrared Imaging Microscopy (Perkin Elmer Spectrum Spotlight 300)



ภาพที่ 26 เตาเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจน



ภาพที่ 27 เครื่อง Autosorb-1



ภาพที่ 28 เครื่อง X-ray Diffraction (XRD)



ภาพที่ 29 เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)



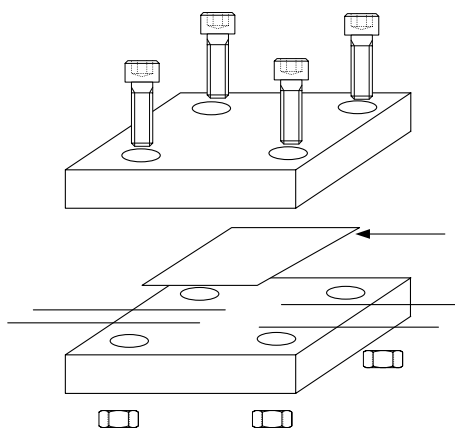
ภาพที่ 30 Digital Micrometer



ภาพที่ 31 เครื่อง Fourier Transform Infrared (FT-IR) Imaging Microscopy



ภาพที่ 32 กระจกสำหรับการขึ้นรูปเมมเบรน



ภาพที่ 33 ชุดทดสอบค่าการนำโปรตอน

สารเคมี

1. สารเคมีในการเตรียมซีโอไลต์ชนิด Analcime ให้อยู่ในรูป H-form
 - 1.1 ซีโอไลต์ชนิด Analcime ผลิตโดยบริษัท Zeolyst International
 - 1.2 แอมโมเนียมไนเตรต (NH_4NO_3) ผลิตโดยบริษัท APS Finechem
 - 1.3 น้ำปราศจากไอออน (De-ionized water)
2. สารเคมีสำหรับการเตรียม Sulfonated Poly(ether ether ketone)
 - 2.1 Poly(ether ether ketone) 150XF Grade ผลิตโดยบริษัท Victrex, UK
 - 2.2 กรดซัลฟูริกเข้มข้นร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก ผลิตโดยบริษัท J.T. Baker
 - 2.3 น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
 - 2.4 ก๊าซไนโตรเจน (N_2) เกรดอุตสาหกรรม ผลิตโดยบริษัท TIG
3. สารเคมีในการเตรียมและทดสอบเมมเบรนคอมโพสิต
 - 3.1 ไดเมทิลอะเซตาไมด์ (N, N-Dimethylacetamide, DMAc) เข้มข้นร้อยละ 99 โดยน้ำหนัก ผลิตโดยบริษัท Acros Organics
 - 3.2 ก๊าซไนโตรเจน (N_2) เกรดอุตสาหกรรม ผลิตโดยบริษัท TIG
 - 3.3 น้ำปราศจากไอออน (De-ionized water)
 - 3.4 กรดซัลฟูริกเข้มข้นร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก ผลิตโดยบริษัท J.T. Baker

วิธีการ

1. การเตรียมซีโอไลต์ชนิด Analcime ให้อยู่ในรูป H-form

1.1 นำซีโอไลต์ชนิด Analcime มาแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต เข้มข้น 1 โมลาร์ โดยนำสารมาปั่นกวนที่อุณหภูมิ 45-50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง จากนั้นกรองและนำมาอบด้วยเตาเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

2. การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของซีโอไลต์

2.1 นำซีโอไลต์ไปวิเคราะห์ชนิดและความเป็นผลึกด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction, XRD วิเคราะห์ขนาดและรูปร่างผลึกด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy, SEM และวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface area) และขนาดของรูพรุนเฉลี่ย (Average pore diameter) ของซีโอไลต์ด้วยเครื่อง Autosorb-1

3. วิธีเตรียม Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK)

3.1 นำ Poly(ether ether ketone) (PEEK) อบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง แล้วนำมาทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน โดยซังพอลิเมอร์ที่อบแห้งแล้วจำนวน 10 กรัม เติมน้ำใน 190 ลูกบาศก์เซนติเมตรของกรดซัลฟูริกเข้มข้นร้อยละ 98 โดยน้ำหนักในขวดรูปชมพู่อย่างช้าๆ พร้อมปั่นกวนให้เข้ากันด้วยแท่งแม่เหล็ก ได้เอากาซออกจากขวดโดยการป้อนก๊าซไนโตรเจนเข้าไปแทนที่เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สังเกตพอลิเมอร์จะละลายหมดภายในเวลา 1 ชั่วโมง

3.2 ปิดปากขวดรูปชมพู่ด้วยแผ่นพาราฟิล์ม เพื่อป้องกันการสัมผัสกับความชื้นในอากาศ ให้ความร้อนแก่ของผสมจนมีอุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียสใช้เวลา 20 นาที และควบคุมอุณหภูมินี้ต่อเป็นเวลา 3, 4.5 และ 6 ชั่วโมง

3.3 หยุดปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน โดยแฉะสารละลายในขวดรูปชมพู่ลงในอ่างน้ำแข็งและถ่ายสารละลายลงในกรวยแยก ปล่อยให้สารละลายจากกรวยแยกให้เป็นสายขนาดเล็กลงในน้ำกลั่นเย็นในปริมาณมากที่ผสมน้ำแข็งพร้อมปั่นกวนตลอดเวลา จะได้พอลิเมอร์ตกตะกอนแยกออกมา

3.4 กรองพอลิเมอร์ออกมาและล้างพอลิเมอร์ด้วยน้ำปราศจากไอออนจน pH เป็นกลางหรือมีค่าเท่ากับ pH ของน้ำปราศจากไอออน

3.5 รอให้พอลิเมอร์แห้งที่อุณหภูมิห้องแล้วนำพอลิเมอร์ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และอบแห้งต่อที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.6 นำพอลิเมอร์ไปตรวจสอบค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Capacity, IEC) โดยนำพอลิเมอร์แช่และปั่นกวนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน H^+ กับ Na^+ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์แล้วนำไปไทเทรตกับสารละลายกรดโซเดียมไฮดรอกไซด์ สามารถคำนวณค่า IEC จากวิธีการทดลองข้อ 5.4

4. เตรียมเมมเบรนคอมโพสิตโดยวิธีหล่อพอลิเมอร์บนแผ่นกระจก

4.1 เตรียมสารละลาย SPEEK เข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก นำ SPEEK 5 กรัมผสมกับ DMAc 95 กรัม ปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนจนได้สารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกันตามด้วยแช่ในเครื่อง Sonicator เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4.2 นำสารละลาย SPEEK จากข้อ 4.1 มาเติมซีโอไลต์ที่อัตราส่วน 5, 10, 15, 25 และ 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปั่นกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 1 ชั่วโมงตามด้วยแช่ในเครื่อง Sonicator เป็นเวลา 1 ชั่วโมงจากนั้นจึงขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มเมมเบรนโดยเทลงบนแผ่นกระจก รอจนกว่าสารจะกระจายตัวทั่วแผ่นกระจก แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

4.3 ลอกแผ่นฟิล์มเมมเบรนออกจากกระจกโดยการเติมน้ำและชะเมมเบรนด้วยน้ำปราศจากไอออน

4.4 ทำการกำจัดสารปนเปื้อนในแผ่นเมมเบรน โดยการแช่ในกรดซัลฟูริกเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปล้างในน้ำปราศจากไอออนหลายครั้ง แล้วซับน้ำให้แห้ง

5. การตรวจสอบสมบัติของเมมเบรนคอมโพสิต

5.1 การทดสอบพื้นฐานวิทยาโดยตรวจสอบสภาพผิวด้านหน้าของเมมเบรนคอมโพสิตด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

5.2 ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของเมมเบรนคอมโพสิตด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared (FTIR) Imaging Microscopy

5.3 ร้อยละการดูดซับน้ำ (Water uptake)

5.3.1 ชั่งน้ำหนักของเมมเบรนแห้ง

5.3.2 แช่น้ำกลั่นที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

5.3.3 นำเมมเบรนมาซับน้ำที่ผิวหน้าเมมเบรนออกให้แห้งด้วยกระดาษซับแล้วชั่งน้ำหนักอย่างรวดเร็ว เพื่อป้องกันการระเหยของน้ำในเมมเบรน

5.3.4 นำค่าน้ำหนักของเมมเบรนแห้งและหลังการดูดซับน้ำมาคำนวณค่าร้อยละการดูดซับน้ำ ตามสมการที่ 2

$$\% \text{ water content} = \frac{\text{weight}_{\text{wet}} - \text{weight}_{\text{dry}}}{\text{weight}_{\text{dry}}} \times 100 \quad (2)$$

5.4 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Capacity, IEC)

5.4.1 ชั่งเมมเบรนแห้งให้มีน้ำหนักประมาณ 100 มิลลิกรัม

5.4.2 แช่และปั่นกวนเมมเบรนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 125 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

5.4.3 นำของผสมในข้อ 2 มาไทเทรตกับสารละลายกรดโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ใช้ฟีนอล์ฟทาไลน์เป็นตัวบ่งชี้ (Indicator) โดยจุดยุติจะมีความเป็นกรด – ด่างเท่ากับ 7

5.4.4 คำนวณค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน ตามสมการที่ 3

$$\text{Ion exchange capacity (mequiv./g)} = \frac{\text{consumed ml NaOH} \times \text{molarity NaOH}}{\text{Weight of dried SPEEK}} \quad (3)$$

ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 0.1 โมลาร์

5.5 การคำนวณค่า Degree of Sulfonation (DS)

$$DS = \frac{N_{PEEK-SO_3H}}{N_{PEEK-SO_3H} + N_{PEEK}} \quad (4)$$

เมื่อ $N_{PEEK-SO_3H}$ คือ จำนวนโมลาร์ของหน่วย sulfonated PEEK
 N_{PEEK} คือ จำนวนโมลาร์ของหน่วย unsulfonated PEEK

สามารถคำนวณจำนวนโมลาร์ของหน่วย sulfonated PEEK และ unsulfonated PEEK จากสมการ (5) และ (6) ตามลำดับ

$N_{PEEK-SO_3H}$, จำนวนโมลาร์ของหน่วย sulfonated PEEK (PEEK-SO₃H) ใน 1 กรัม ของ sulfonated PEEK copolymer คือ:

$$N_{PEEK-SO_3H} = 0.001 \times IEC \quad (5)$$

N_{PEEK} , จำนวนโมลาร์ของหน่วย PEEK ใน 1 กรัมของ sulfonated PEEK copolymer คือ:

$$N_{PEEK} = \frac{1 - (0.001 \times IEC \times M_{PEEK-SO_3H})}{M_{PEEK}} \quad (6)$$

เมื่อ $M_{PEEK-SO_3H}$ และ M_{PEEK} คือน้ำหนักโมเลกุลของหน่วย PEEK-SO₃H และหน่วย PEEK ตามลำดับโดยมีค่า $M_{PEEK-SO_3H} = 368$ Da และ $M_{PEEK} = 288$ Da

5.6 การวัดค่าการนำโปรตอน

การวัดค่าการนำโปรตอนจากเครื่อง Potentiostat PGSTAT 30 โดยวิธี Four points probe มีขั้นตอนดังนี้

5.6.1 ตัดเมมเบรนให้มีขนาด 3x3 เซนติเมตร

5.6.2 นำเมมเบรนแช่ในน้ำปราศจากไอออนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และซับน้ำให้แห้ง ก่อนนำมาวัดค่าการนำโปรตอน

5.6.3 วางเมมเบรนบนเซลล์วัดค่าการนำโปรตอน โดยวางเมมเบรนให้อยู่บนลวด แพลตตินัมทั้งสอง ตามภาพที่ 8

5.6.4 ประกอบเซลล์วัดค่าการนำโปรตอนเข้าด้วยกัน ขึ้นสกรูทั้ง 4 จุด ต่อสายไฟที่ขั้วทั้งสอง

5.6.5 ต่อชุดวัดค่าการนำโปรตอนเข้ากับเครื่อง Potentiostat PGSTAT 30 และเข้าสู่โปรแกรม Frequency Response Analyzer (FRA) Module ที่ความถี่ 10.0 kHz และป้อนไฟฟ้ากระแสสลับ 0.35 mA เป็นเวลา 5 นาทีเริ่มทำการบันทึกค่าความต้านทานของเมมเบรน

5.6.6 นำข้อมูลมาหาค่าความต้านทานของเมมเบรนมาหาค่าการนำโปรตอนตามสมการที่ 7

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad (7)$$

σ = ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)

R = ความต้านทาน (โอห์ม)

L = ระยะห่างระหว่างลวดแพลตตินัม Counter electrode และ Working electrode (เซนติเมตร)

S = พื้นที่หน้าตัดของเมมเบรน (ตารางเซนติเมตร)

6. สถานที่ทำการทดลอง

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และภาควิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

7. ระยะเวลาในการทดลอง

การทดลองนี้เริ่มตั้งแต่เดือนกรกฎาคม พ.ศ. 2550 สิ้นสุดเมื่อเดือนกรกฎาคม พ.ศ. 2551

ผลและวิจารณ์

1. ผลการตรวจสอบสมบัติของซีโอไลต์ Analcime

โดยหลักการของเครื่อง XRD คือ การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ กับผิวหน้าผลึก รังสีเอ็กซ์บางส่วนจะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของรังสีเอ็กซ์จะผ่านเข้าไปที่ชั้นที่สองของอะตอม ซึ่งบางส่วนก็จะเกิดการกระเจิง และส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปในชั้นที่ 3 ของอะตอม รังสีเอ็กซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนแบบเดียวกันแล้วคลื่นเกิดการเสริมสร้าง หรือหักล้างกัน โดยมีเงื่อนไขตาม Bragg's law ดังนี้

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (8)$$

เมื่อ	d	คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ, อังสตรอม (Interplanar spacing, Å)
	λ	คือ ความยาวคลื่น, อังสตรอม (wavelength, Å)
	θ	คือ มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบ, องศา
	n	คือ จำนวนเต็ม (1, 2, 3, ...)

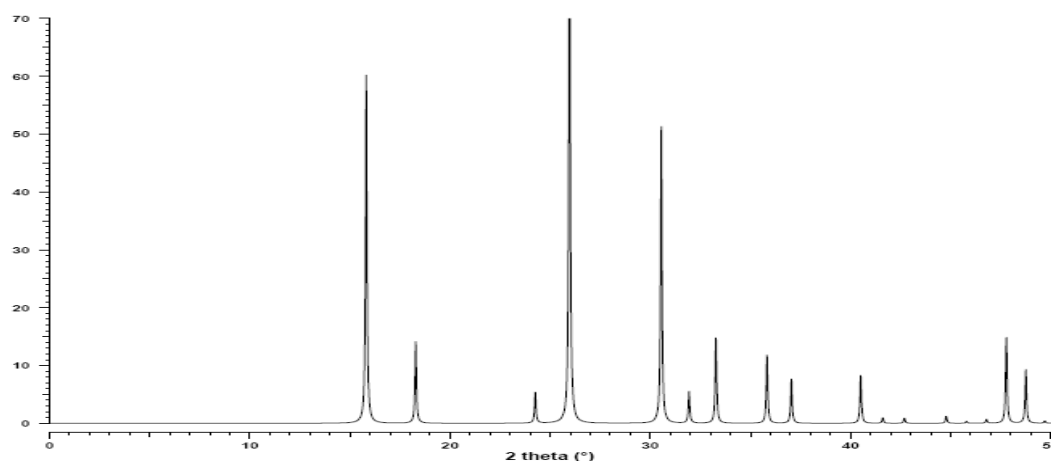
เนื่องจากผลึกแต่ละชนิดมีขนาดหน่วยเซลล์ไม่เท่ากัน และประกอบด้วยอะตอมที่แตกต่างกัน เมื่อรังสีเอ็กซ์ความยาวคลื่นเดียว (Monochromatic) ตกกระทบลงบนผลึกก็จะเกิดการเลี้ยวเบน และได้ pattern ของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) กับความเข้มแสงสัมพัทธ์ของรังสีเอ็กซ์ ผลที่ได้คือชุดของพีคของการเลี้ยวเบนของสารประกอบแต่ละชนิดที่มีลักษณะเฉพาะตัว ซึ่งเมื่อเทียบ Pattern การเลี้ยวเบนของสารมาตรฐานที่เก็บรวบรวมไว้แล้ว จะสามารถจำแนกชนิดของสารประกอบนั้นได้ไม่ว่าสารนั้นจะอยู่ในรูปสารประกอบตัวเดียวหรือของผสมก็ตาม

ขนาดอนุภาคสามารถหาได้จากจำนวนพีค (Peak) หลักของ XRD pattern โดยใช้สมการของ Scherrer (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 9 (Klug et al., 1974)

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (9)$$

เมื่อ	D	คือ ขนาดของอนุภาค
	κ	คือ ค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 0.9
	λ	คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (1.54060 Å)
	β	คือ ความกว้างของแถบที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค (Full Width at Half-Maximum (FWHM))
	θ	คือ มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์กับระนาบ (องศา)

จากหลักการดังกล่าวเมื่อนำซีโอไลต์ชนิด Analcime มาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจะได้กราฟ XRD pattern แสดงดังภาพที่ 34 และเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับ XRD pattern ของซีโอไลต์มาตรฐาน (Treacy et al., 1996) พบว่ามีพีค (Peak) หลักทุกพีคตรงกันทุกพีค และสามารถคำนวณขนาดผลึกของ Analcime จาก Scherrer's equation พบว่าโดยมีขนาดผลึกประมาณ 84 นาโนเมตร



ภาพที่ 34 XRD pattern ของซีโอไลต์ชนิด Analcime

การวิเคราะห์โครงสร้างและขนาดผลึกของซีโอไลต์ด้วยเครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope, Phillips รุ่น XL30) สัญญาณภาพที่เกิดขึ้นจากการวัดเกิดขึ้นเนื่องจากหลักการทำงานของ SEM โดยอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1000-3000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้

จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบื่องล่างโดยแผ่นแอโนด (Anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} ถึง 10^{-7} ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (Electron beam) ให้มีขนาดเล็กลง เพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื่องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำแสงอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5-200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (Scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (Control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่าง และเกิดการถ่ายทอดพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆ ทำให้เกิดการปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (Electron signal) ชนิดต่างๆออกมา ซึ่งสัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพ

ผลการวิเคราะห์ด้วย SEM พบว่าซีโอไลต์ชนิด Analcime มีขนาดใหญ่เล็กปะปนกันแสดงดังภาพที่ 35



ภาพที่ 35 SEM แสดงรูปร่างและขนาดของซีโอไลต์ชนิด Analcime

การวัดพื้นที่ผิว (Surface area) และขนาดของรูพรุนเฉลี่ย (Average pore diameter) ของซีโอไลต์ชนิด Analcime ด้วยเครื่อง Autosorb-1 โดยการวัดพื้นที่ผิวใช้เทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) และขนาดของรูพรุนเฉลี่ยใช้เทคนิค BJH adsorption pore diameter หลักการและการทำงานของเครื่องสำหรับวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนตัวของวัสดุ พื้นที่ผิวกำนวนจาก

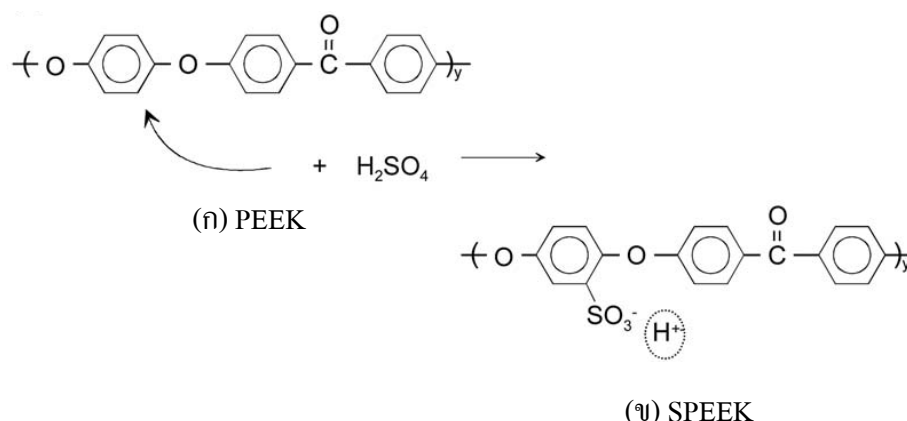
ข้อมูลช่วงการดูดซับแก๊ส (Adsorption isotherm) เพราะเป็นข้อมูลอธิบายปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นแก๊สไนโตรเจน ที่ความดันบนผิวของสารตัวอย่างซึ่งอาจจะเป็นผิวเรียบหรือมีรูพรุนอยู่ด้วย ที่ความดันที่กำหนด ที่อุณหภูมิคงที่ การจะเก็บข้อมูลการดูดซับแก๊สถึงความดันใด ๆ จะขึ้นอยู่กับว่าต้องการข้อมูลถึงระดับใด หากต้องการดูเฉพาะพื้นที่ผิวจำเพาะก็จะหาไอโซเทอมเพียงบางส่วนเท่านั้น ส่วนใหญ่จะหาถึงความดันสัมพัทธ์เป็น 0.3 และอาจจะเพิ่มเป็น 0.5 หากมีรูพรุนขนาดเล็กมากๆ ปรากฏอยู่ด้วย แต่ถ้าต้องการข้อมูลทั้งหมด เช่น ปริมาณของรูพรุน การกระจายขนาดของรูพรุน หรือรูปร่างของรูพรุน จะต้องวัดไอโซเทอมถึงความดันสัมพัทธ์เป็น 1 และย้อนกลับลงมาถึง 0 ลักษณะการดูดซับแก๊สบนพื้นผิวของวัสดุเป็นการประมาณว่าเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวที่ความดันค่าใดค่าหนึ่งซึ่งค่อนข้างต่ำบนไอโซเทอม ที่ความดันค่านี้จะสามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวได้จากข้อมูลของปริมาณแก๊สทั้งหมดที่ใช้ ขนาดโมเลกุลของแก๊สที่ใช้เมื่อสมมติว่าแก๊สเรียงตัวกันแบบแน่นที่สุด และสามารถคำนวณพื้นที่ผิวได้โดยใช้เลขอโวกาโดร (Avogadro's Number) มาช่วย

ผลการวัดพื้นที่ผิวของซีโอไลต์ชนิด Analcime มีค่าเท่ากับ $25.5 \text{ m}^2/\text{g}$ และขนาดของรูพรุนเฉลี่ย $9.6 \text{ \AA}$

2. ผลการเตรียม Sulfonated poly(ether ether ketone)

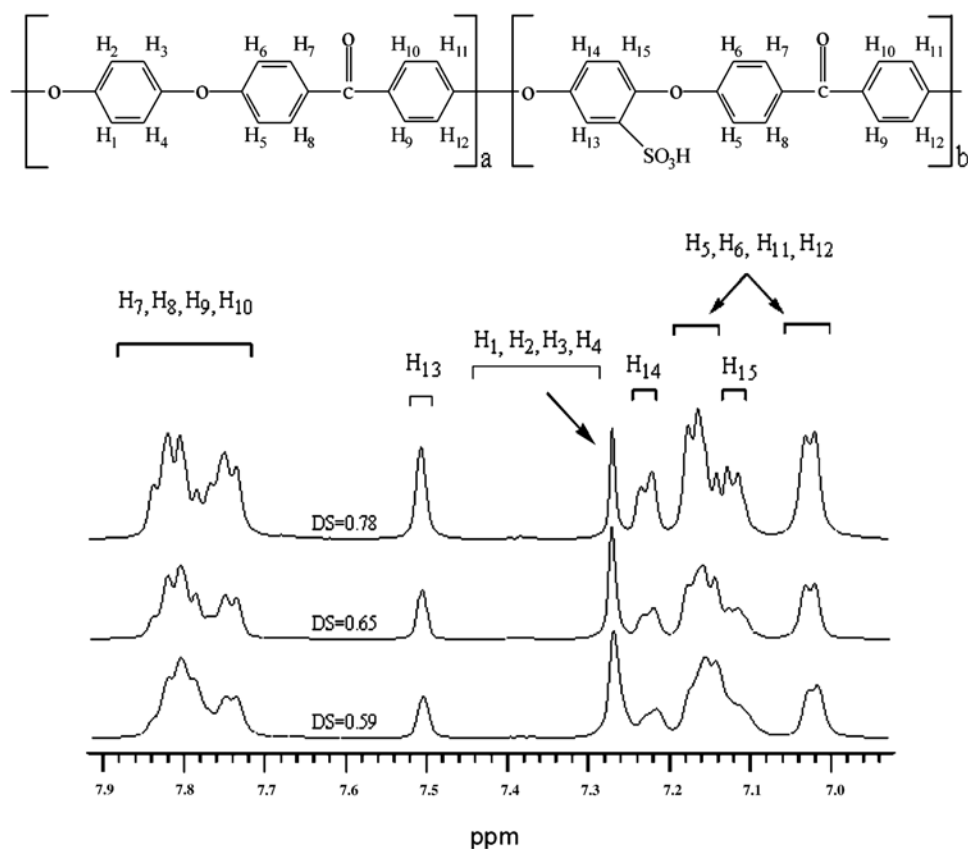
2.1 การทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของ PEEK

PEEK มีชื่อทางเคมีคือ Poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างอะโรมาติกส์จึงมีความเสถียรสามารถทนต่อความร้อนสูงและมีสมบัติเชิงกลที่ดี สามารถนำมาทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (Sulfonation) โครงสร้างของ PEEK แสดงดังภาพที่ 36 โดยใช้กรดครดซัลฟูริกเข้มข้นหรือใช้กรดโครโรซัลโฟนิก แต่ถ้าใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นร้อยละ 100 โดยน้ำหนักหรือใช้กรดโครโรซัลโฟนิก อาจส่งผลให้เกิดการสลายตัวทางเคมี โดยค่า Degree of Sulfonation, DS (นิยามของค่า DS คืออัตราส่วนโมลของหน่วย Sulfonated PEEK ต่อหน่วย PEEK) และค่าการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Capacity, IEC) ของพอลิเมอร์จะมีค่าสูงขึ้นแปรผันตามกับอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา (Chang et al., 2003)



ภาพที่ 36 หน่วยที่ซ้ำกันของ (ก) Poly(ether ether ketone) และ (ข) Sulfonated poly(ether ether ketone)

ปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของแต่ละหน่วยของ PEEK เป็นปฏิกิริยาแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ (E^+) คือปฏิกิริยาที่ E^+ เข้าแทนที่ไฮโดรเจนอะตอม (H) ที่เกาะกับวงเบนซีน โดย E^+ คือซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (วารุณี, 2544) แสดงดังภาพที่ 36 จากโครงสร้างของ PEEK ภาพที่ 36 (ก) หมู่ $C=O$ ที่เกาะกับวงเบนซีน ไม่มีอิเล็กตรอนคู่อิสระแต่มีประจุบวกซึ่งจะดึงอิเล็กตรอนออกมาจากวงเบนซีน ดังนั้นวงเบนซีนทั้ง 2 นี้จึงมีอิเล็กตรอนน้อยจึงไม่เหมาะจะเกิดปฏิกิริยาแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ แต่ในส่วนวงเบนซีนที่ต่อกับหมู่เอเทอร์ยังคงมีอิเล็กตรอนอยู่มากดังนั้นหนึ่งในสี่โปรตอนในวงเบนซีนจะถูกแทนที่ด้วยกรดซัลฟูริกมีโครงสร้างดังภาพที่ 36 (ข) โดยเมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วจะมีหมู่ซัลโฟนิคอยู่ในสายโซ่พอลิเมอร์ซึ่งจะเป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนจากวงเบนซีนที่ทำปฏิกิริยาแทนที่แล้ว ดังนั้นในวงเบนซีนนี้จึงมีอิเล็กตรอนน้อยจึงไม่เหมาะจะเกิดปฏิกิริยาซ้ำที่วงเบนซีนเดิมอีก ซึ่งมีความน่าจะเป็นที่จะเกิดปฏิกิริยาแทนที่ด้วยอิเล็กโตรไฟล์ในส่วนวงเบนซีนที่ต่อกับหมู่เอเทอร์ที่ยังไม่ทำปฏิกิริยาแทน เนื่องจากยังคงมีอิเล็กตรอนอยู่มาก จากการตรวจสอบ 1H NMR spectra ของ SPEEK ที่มี DS ต่างๆ แสดงดังภาพที่ 37 (Xue and Yin, 2006) ที่ตำแหน่ง H_1 , H_2 , H_3 และ H_4 ของหน่วยที่ซ้ำกันที่ไม่เกิดการแทนที่ด้วยหมู่กรดซัลโฟนิคจะแสดงสัญญาณที่มีความเข้มเหมือนเดิมที่ประมาณ 7.26 ppm แต่เมื่อการเติมหมู่ซัลโฟนิกลงในวงเบนซีนอะโรมาติกส์จะพบสัญญาณโปรตอนที่มีความเข้มต่างกันที่ 3 ตำแหน่งคือที่ H_{13} พิกัดเดี่ยวที่ประมาณ 7.5 ppm, H_{14} พบ 2 พิกที่ประมาณ 7.22 ppm และ H_{15} พบ 2 พิกที่ประมาณ 7.12 ppm โดยความเข้มของสัญญาณจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีค่า DS สูงขึ้น



ภาพที่ 37 ^1H NMR spectra ของ SPEEK ใน DMSO-d_6 ที่มี DS ต่างๆ
ที่มา: Xue and Yin (2006)

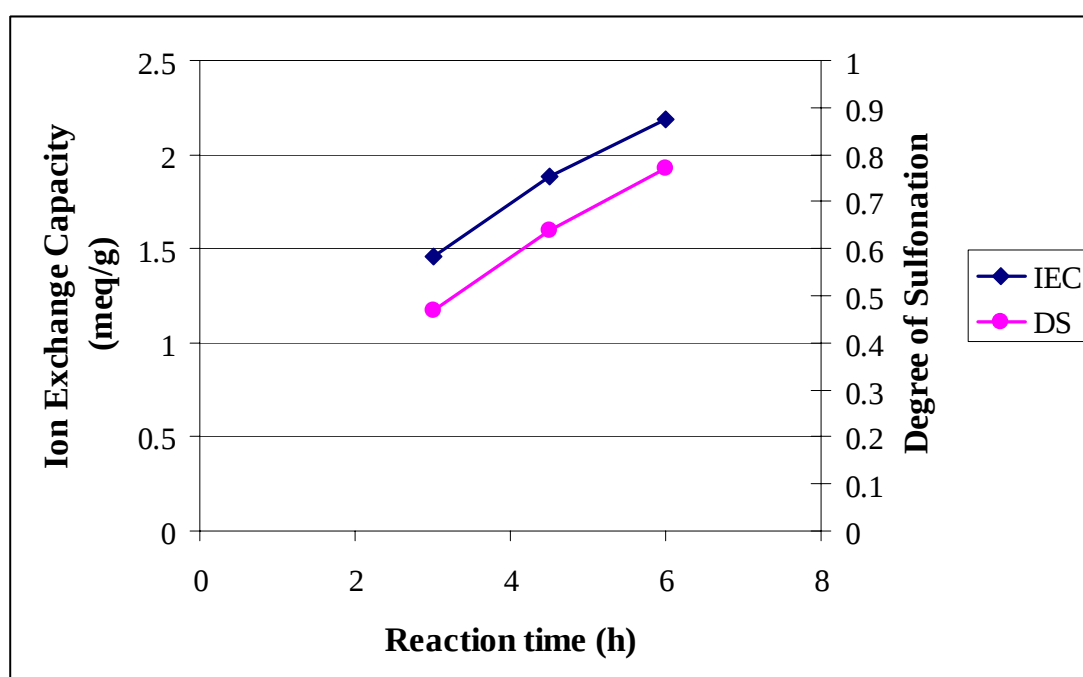
Chang et al. (2003) รายงานถึงการทำปฏิกิริยา Sulfonation ของ PEEK จะลดความเป็นผลึก (Crystallinity) และส่งผลถึงการละลาย โดยเมื่อค่า DS ต่ำกว่า 40% SPEEK จะละลายได้ในกรดซัลฟูริกที่ความเข้มข้นสูง Dimethylacetamide และ Dimethylsulfoxide ที่อุณหภูมิสูง เมื่อค่า DS สูงกว่า 50% SPEEK จะสามารถละลายได้ในตัวทำละลายเดิมที่อุณหภูมิห้อง แต่เมื่อ DS มากกว่า 70% SPEEK จะละลายได้ในเมทานอล และน้ำร้อนซึ่งความแข็งแรงเชิงกลจะมีค่าลดลงด้วย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงต้องการสังเคราะห์ SPEEK ที่มีค่า DS ประมาณ 60% เนื่องจากละลายในตัวทำละลายในสถานะที่เหมาะสมและมีสมบัติเชิงกลดี เพื่อนำมาเตรียมเมมเบรนคอมโพสิต

การทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของ PEEK ในงานวิจัยนี้ใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้น 98% โดยน้ำหนักควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่ 55 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาแตกต่างกันเพื่อหาสภาวะที่สามารถเตรียม SPEEK ให้มีค่า DS ประมาณ 0.6 จากผลการทดลองพบว่าค่า DS

และค่าการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Capacity, IEC) ของพอลิเมอร์จะมีค่าสูงขึ้นเมื่อใช้
เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แสดงผลในตารางที่ 5 และภาพที่ 38

ตารางที่ 5 ค่าการแลกเปลี่ยนไอออนและค่า DS ของ SPEEK ที่ใช้เวลาการทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน

เวลาการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	Ion Exchange Capacity (meq/g)	Degree of Sulfonation
3	1.46	0.47
4.5	1.88	0.64
6	2.19	0.77



ภาพที่ 38 ค่าการแลกเปลี่ยนไอออน และค่า DS ของ SPEEK ที่ใช้เวลาการทำปฏิกิริยาแตกต่างกัน

จากผลการทดลองสามารถเตรียม SPEEK ที่มีค่า DS 0.64 และค่า IEC 1.88 meq/g ได้จาก
การทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันโดยใช้กรดซัลฟริกเข้มข้น 98% โดยน้ำหนักควบคุมอุณหภูมิของ
ปฏิกิริยาที่ 55 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 4.5 ชั่วโมง ซึ่งพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะ

นำมาคอมโพสิตกับ Analcime ที่ปริมาณต่างๆ โดยสามารถเตรียมเมมเบรนคอมโพสิตที่มีความหนา โดยเฉลี่ย 40-60 ไมโครเมตร

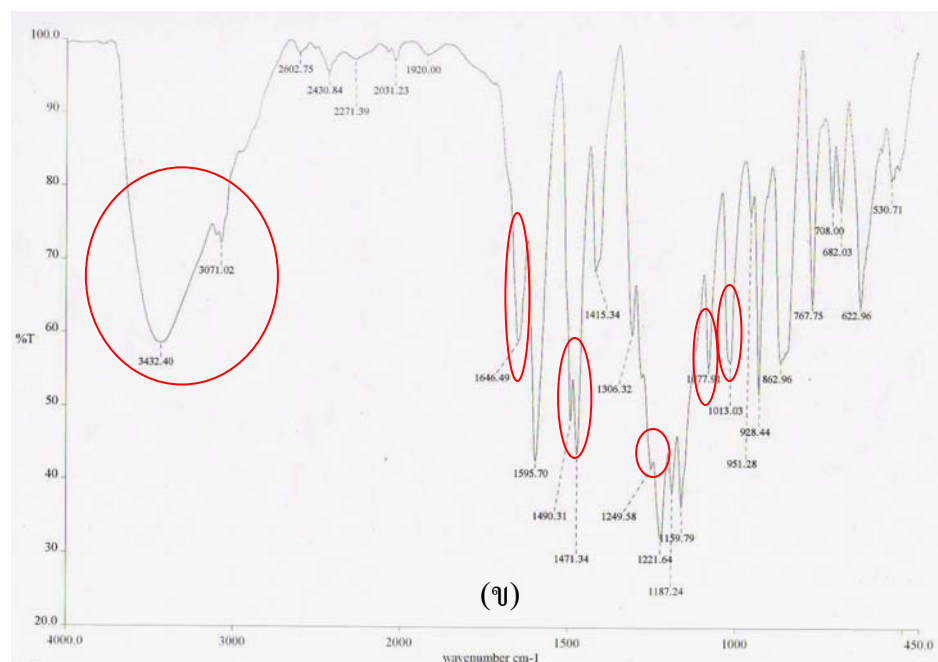
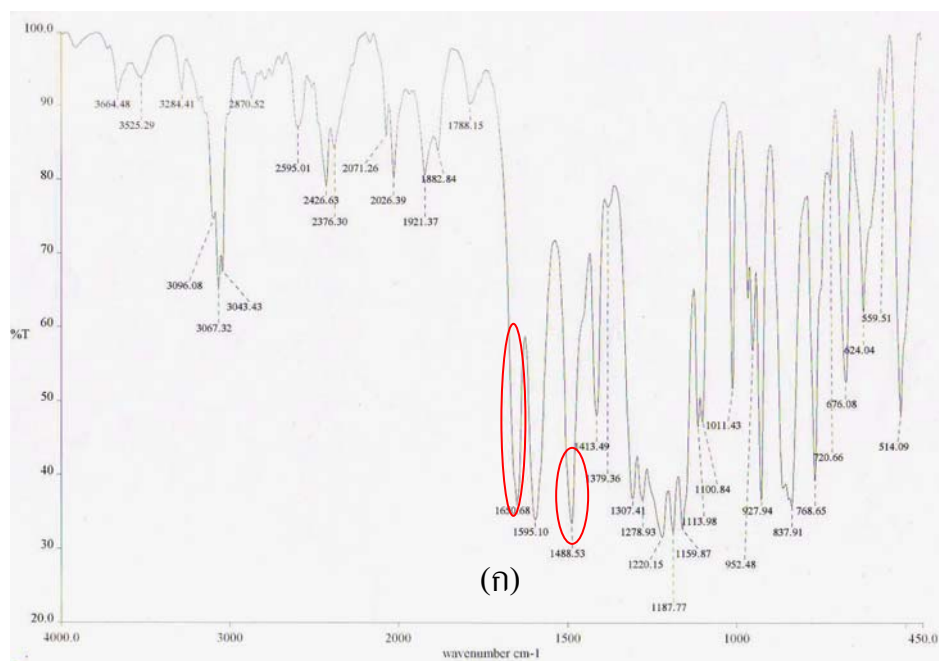
3. ผลการวิเคราะห์สมบัติเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK/Analcime

3.1 ผลการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของคอมโพสิตเมมเบรนด้วยเทคนิค FTIR

Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy มีประโยชน์มากสำหรับการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ทั้งที่เป็นของแข็ง ของเหลว และแก๊ส ในระบบ FTIR มีส่วนประกอบหลักด้วยกัน 3 ส่วน คือ แหล่งกำเนิดรังสี Interferometer และเครื่องตรวจวัด โดยมีหลักการทำงานคือรังสีอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิดจะถูกฉายไปยัง Interferometer ซึ่งประกอบด้วยกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ กระจกที่ตรึงอยู่กับที่ โดยทั้งสองตั้งฉากซึ่งกันและกัน และตัวแยกแสง ซึ่งเป็นอุปกรณ์กึ่งสะท้อนแสง ลำรังสีครึ่งหนึ่งจะทะลุผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ และอีกครึ่งหนึ่งจะสะท้อนไปยังกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ หลังจากนั้นลำรังสีก็จะสะท้อนจากกระจกกลับมาวมกันที่ตัวแยกแสงเกิดการแทรกสอดขึ้น หลังจากนั้นลำรังสีก็จะผ่านไปยังตัวอย่าง และในที่สุดก็จะตกลงบนเครื่องตรวจวัด เมื่อกระจกเคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่ความเข้มของสัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้จะมีลักษณะของ Interferogram เป็นรูปคลื่น sine โดยกราฟจะพล็อตระหว่าง การตอบสนองที่เครื่องตรวจวัดบันทึกได้และเวลาที่กระจกมีการเคลื่อนที่ ถ้าตัวอย่างเกิดการดูดกลืนรังสีที่ค่าความถี่นี้ขนาดของแอมพลิจูดจะลดลงโดยสัมพันธ์กับปริมาณของตัวอย่าง หลังจากนั้นใช้ Fourier Transform ซึ่งเป็นฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ในการแปลงผลที่ได้ (ขึ้นกับเวลา) ให้กลายเป็นค่าความเข้มกับความถี่

จากผลการเปรียบเทียบแถบแสง FTIR ของ PEEK และ SPEEK DS 0.64 แสดงในภาพที่ 39 พบว่าแถบกว้างที่ปรากฏที่ 3432 cm^{-1} ในภาพ (ข) แสดงถึงการสั่นของหมู่ O-H จากหมู่ของกรดซัลโฟนิกที่เกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของน้ำ จากการตรวจสอบแถบอะโรเมติก C-C ที่ 1488 cm^{-1} ของ PEEK (ภาพ ก) ถูกแยกออกเป็น 2 พีคที่ 1471 และ 1490 cm^{-1} ซึ่งปรากฏใน SPEEK (ภาพ ข) เนื่องจากเกิดการแทนที่ของหมู่กรดซัลโฟนิกในสายโซ่พอลิเมอร์ แถบดูดกลืนรังสีที่เกิดขึ้นใหม่ที่ 1249 , 1078 และประมาณ 1020 cm^{-1} แสดงถึงหมู่กรดซัลโฟนิกใน SPEEK (ภาพ ข) ที่มาจากการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน และที่แถบ 1651 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่คาบอนิลในสายโซ่หลักของ PEEK (ภาพ ก) จะมีค่าความเข้มสูงขึ้นตามค่า DS ของ SPEEK (ภาพ ข)

ผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของเมมเบรน SPEEK DS 0.64 และคอมโพสิตเมมเบรน SPEEK/35 wt% Analtime พบว่าได้แถบแสง FT-IR แบบเดียวกัน แสดงถึงไม่เกิดอันตรกิริยาระหว่างซีไอโอดีกับพอลิเมอร์เมมเบรน

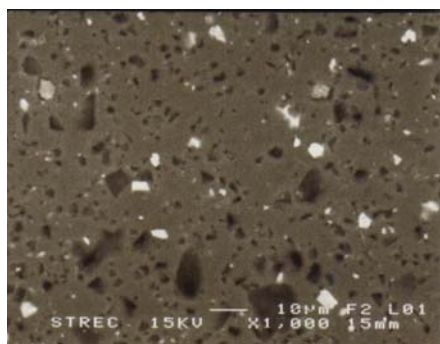


ภาพที่ 39 FT-IR แสดงหมู่ฟังก์ชันของ (ก) PEEK และ (ข) SPEEK DS 0.64

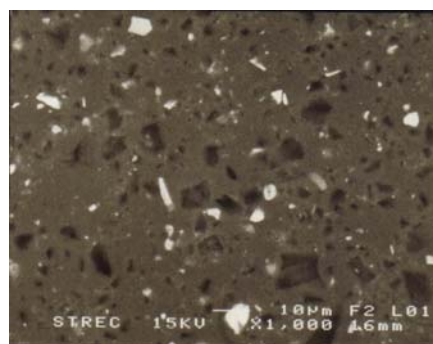
3.2 ผลการกระจายตัวของซีโอไลต์ในเมมเบรนคอมโพสิต

เมื่อนำเมมเบรนที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์ด้วย SEM เพื่อคุณลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคซีโอไลต์ชนิด Analcime ในเมทริกซ์พอลิเมอร์ โดยผสมในปริมาณ 5, 10, 15, 25 และ 35% โดยน้ำหนัก ภาพ SEM ที่ได้ (ภาพที่ 40) โดยจุดสีขาวแสดงถึงตำแหน่งของซีโอไลต์ในเมมเบรน จากผลการวิเคราะห์พบว่าเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK/Analcime ที่อัตราปริมาณการผสม 5, 10 และ 15% โดยน้ำหนัก มีการกระจายตัวของซีโอไลต์ที่ดี โดยดูจากตำแหน่งจุดสีขาว แต่ที่ 25 และ 35% โดยน้ำหนัก มีการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนของซิลิกอนในบางส่วน ซึ่งจากลักษณะที่ได้จะเห็นว่าการเติมซีโอไลต์ส่งผลให้เกิดการรวมกันแน่นอัดกันแน่นของเมทริกซ์ของเมมเบรนจึงน่าจะช่วยลดการซึมผ่านของก๊าซไฮโดรเจนได้ดี ซึ่งค่าการซึมผ่านของก๊าซไฮโดรเจนแสดงถึงประสิทธิภาพของเมมเบรน ถ้าการรั่วซึมของก๊าซไฮโดรเจนมีปริมาณต่ำ แสดงว่าเมมเบรนมีประสิทธิภาพดี เนื่องจากก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านเข้ามาทางด้านซ้ายแอโนดสามารถแตกตัวเป็นโปรตอน และอิเล็กตรอนได้อย่างเต็มที่ก่อนที่โปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโตรไลต์ไปที่ขั้วแคโทด และไม่เกิดการสูญเสียสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา เพื่อเป็นการยืนยันว่ามีซีโอไลต์กระจายตัวอยู่ในเมมเบรนคอมโพสิตจึงใช้ SEM/EDS เพื่อคุณลักษณะการกระจายตัวของธาตุซิลิกอนบนเมมเบรนคอมโพสิตที่ 35% โดยน้ำหนัก เนื่องจากซีโอไลต์มีธาตุซิลิกอนเป็นองค์ประกอบหลัก ดังนั้นการกระจายตัวของธาตุซิลิกอนจึงสามารถบอกถึงการกระจายตัวของซีโอไลต์ได้

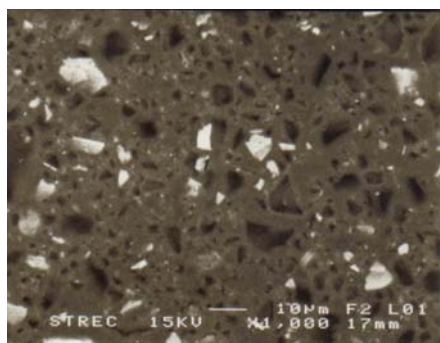
ในการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบ EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrophotometer) มีหลักการวิเคราะห์คือ เมื่อลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนในชั้นที่ได้รับพลังงานดังกล่าวมีพลังงานสูงขึ้นเกินพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ของชั้นโคจรจึงหลุดออกจากวงโคจรและทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นโคจร จากนั้นอะตอมที่อยู่ในสภาวะถูกกระตุ้นลดระดับพลังงานลงสู่สภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น (10^{-15} วินาที) โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรชั้นถัดออกไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรที่เกิดช่องว่างของอิเล็กตรอน ด้วยการปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปของรังสีเอกซ์ แล้วอิเล็กตรอนจะเข้ามาแทนที่ พลังงานส่วนเกินนี้มีพลังงานเท่ากับผลต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจรของอิเล็กตรอน และเฉพาะของธาตุนั้นๆ จึงมีค่าพลังงานเฉพาะค่า เรียกรังสีเอกซ์ชนิดนี้ว่า “รังสีเอกซ์เฉพาะตัว” ดังแสดงในภาพที่ 41



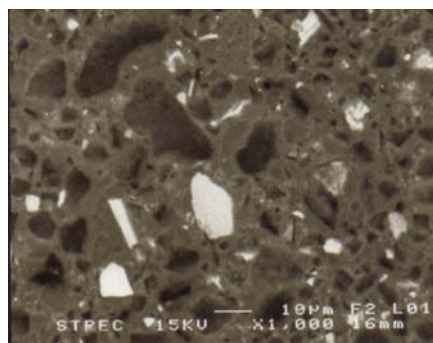
(ก) 5 wt%



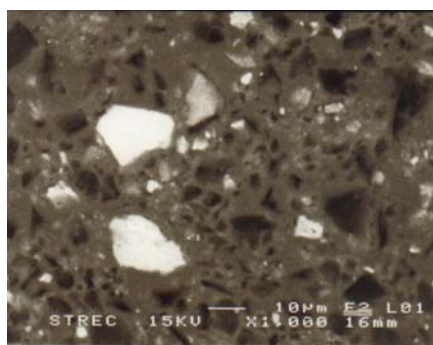
(ข) 10 wt%



(ค) 15 wt%



(ง) 25 wt%



(จ) 35 wt%

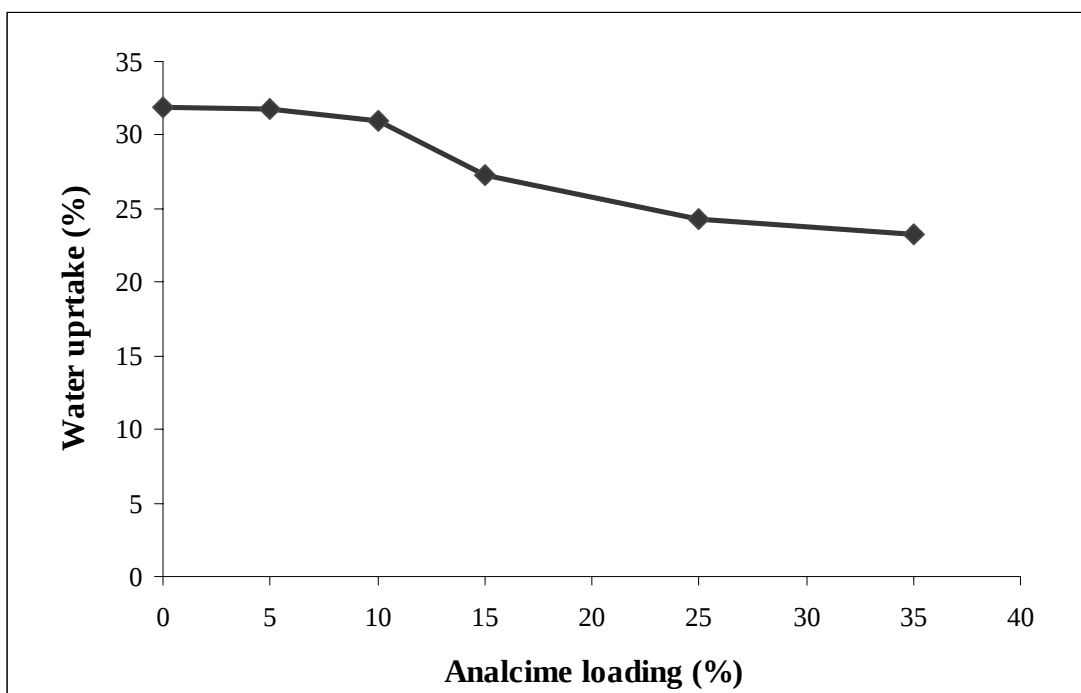
ภาพที่ 40 ภาพ SEM แสดงการกระจายตัวของซีโอไลด์ชนิด Analcime บนเมมเบรน SPEEK ที่ปริมาณการเติม 5, 10, 15, 25 และ 35% โดยน้ำหนักที่กำลังขยาย 1000 เท่า

ตารางที่ 6 ค่าความสามารถในการดูดซับน้ำของเมมเบรนแต่ละชนิด

ชนิดเมมเบรน	การดูดซับน้ำ (%)	การลดลง (เท่า) *
SPEEK DS 0.64	31.94	-
SPEEK/Analcime (5 wt%)	31.77	1.01
SPEEK/Analcime (10 wt%)	30.97	1.03
SPEEK/Analcime (15 wt%)	27.27	1.17
SPEEK/Analcime (25 wt%)	24.33	1.31
SPEEK/Analcime (35 wt%)	23.24	1.37

หมายเหตุ * เปรียบเทียบกับเมมเบรน SPEEK ที่มีค่า DS 0.64 และค่า IEC 1.86 meq/g

จากผลการทดลองพบว่า เมมเบรนที่ผสมซีโอไลต์มีความสามารถในการดูดซับน้ำต่ำกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้ผสมซีโอไลต์และมีค่าลดลงเมื่อปริมาณซีโอไลต์ที่เติมมากขึ้นแสดงดังภาพที่ 43 แสดงว่าการเติมซีโอไลต์มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับน้ำของเมมเบรนลดลง เนื่องจากเมมเบรน SPEEK มีหมู่ของกลุ่มซัลโฟนิก ($-SO_3H$) จึงมีความสามารถในการดูดซับน้ำสูง เมื่อเติมซีโอไลต์ซึ่งแม้เป็นสารที่มีขั้วและเป็นของแข็งที่สามารถยึดโมเลกุลของน้ำไว้ในโครงสร้างได้ดีแต่อาจดูดซับน้ำได้น้อยกว่าหมู่ของกลุ่มซัลโฟนิก ดังนั้นเมื่อเติมซีโอไลต์ในเมมเบรนคอมโพสิตสัดส่วนมากขึ้นจำนวนหมู่ของกลุ่มซัลโฟนิกจึงมีสัดส่วนน้อยลงในคอมโพสิตเมมเบรน จึงส่งผลให้ค่าการดูดซับน้ำของเมมเบรนต่ำลง แต่อีกนัยหนึ่งการเติมซีโอไลต์ปริมาณมากขึ้นจะช่วยเรื่องการบวมตัวของเมมเบรนคอมโพสิตที่น้อยลง



ภาพที่ 43 การดูดซับน้ำของเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK DS 0.64/Analtime ที่ปริมาณการผสมต่างกัน

3.4 ผลการวิเคราะห์ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน

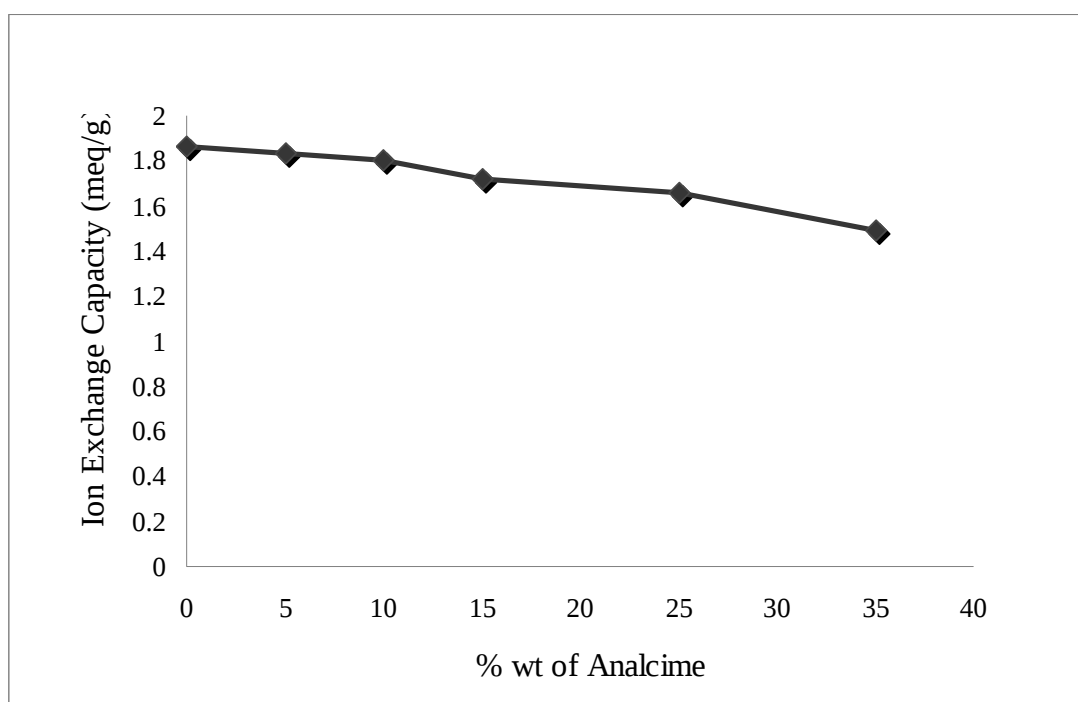
ในการทดสอบค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Capacity, IEC) ของเมมเบรนคอมโพสิตเทียบกับเมมเบรน SPEEK โดยคาดว่าจะการเติมซีโอไลต์จะช่วยเพิ่มความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนคอมโพสิตให้สูงขึ้น เนื่องจากซีโอไลต์ที่ใช้มี H^+ อยู่ในโพรงจึงพร้อมที่จะแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนอื่นๆ แต่จากผลการทดลองดังตารางที่ 7 พบว่าเมมเบรนที่ผสมซีโอไลต์มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนต่ำกว่าเมมเบรนที่ไม่ได้ผสมซีโอไลต์ และมีค่าลดลงเมื่อปริมาณซีโอไลต์ที่เติมมากขึ้น จึงได้มีการตรวจสอบค่าการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ด้วยวิธีเดียวกับที่ทดสอบเมมเบรนโดยนำซีโอไลต์มาแช่และปั่นกวลงในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนระหว่าง Na^+ ในสารละลายกับ H^+ ในซีโอไลต์พบว่า Anacime ให้ค่าการแลกเปลี่ยนไอออน 0.10 meq/g ซึ่งมีค่าต่ำกว่าเมมเบรน SPEEK ดังนั้นเมื่อเติมซีโอไลต์ในปริมาณมากขึ้นจึงมีผลทำให้ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนลดลง

ตารางที่ 7 ค่าการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนชนิดต่างๆ

ชนิดเมมเบรน	IEC (meq/g)	การลดลง (เท่า)*
SPEEK DS 0.64	1.86	-
SPEEK/Analcime (5 wt%)	1.83	1.01
SPEEK/Analcime (10 wt%)	1.80	1.03
SPEEK/Analcime (15 wt%)	1.72	1.08
SPEEK/Analcime (25 wt%)	1.66	1.12
SPEEK/Analcime (35 wt%)	1.49	1.25

หมายเหตุ * เปรียบเทียบกับเมมเบรน SPEEK ที่มีค่า DS 0.64 และค่า IEC 1.86 meq/g

จากภาพที่ 44 แสดงรูปแบบการเพิ่มค่าการแลกเปลี่ยนไอออนกับปริมาณของซีโอไลต์ที่เติม พบว่าการเพิ่มปริมาณซีโอไลต์ค่าการแลกเปลี่ยนไอออนจะลดแบบเป็นเส้นตรง



ภาพที่ 44 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK DS 0.64 / Analcime ที่ปริมาณการผสมต่างกัน

3.5 ผลการวิเคราะห์ค่าการนำโปรตอน

ความสามารถในการนำโปรตอนเป็นคุณสมบัติที่สำคัญที่สุดของเมมเบรนอิเล็กโตรไลต์ ในการทดลองนี้ได้ทำการทดลองเปรียบเทียบค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK/Analcime กับเมมเบรน SPEEK โดยคาดว่าเมมเบรนคอมโพสิตจะมีค่าการนำโปรตอนที่สูงกว่าเมมเบรน SPEEK และปริมาณการเติมซิลิกาไดออกไซด์ที่มากขึ้นจะส่งผลให้ค่าการนำโปรตอนเพิ่มขึ้น เนื่องจากซิลิกาไดออกไซด์ที่ใช้ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนให้อยู่ในรูปโปรตอน (มี H^+ อยู่ในโครงสร้างแทนที่ Na^+) จึงน่าจะช่วยในการนำโปรตอนของเมมเบรนได้ดีขึ้น นอกจากนั้น ซิลิกาไดออกไซด์ยังเป็นสารที่จับน้ำไว้ในช่องว่างของโครงสร้างได้ดี จึงน่าจะช่วยชะลอการสูญเสียน้ำในเมมเบรนที่อุณหภูมิสูงได้ ในทำนองเดียวกันเมื่อพิจารณาอัตราส่วนของ Si/Al ในโครงสร้างของ Analcime มีอัตราส่วนของ Si/Al สูงแสดงถึงมีความเป็นขี้ผึ้งมากจึงคาดว่าเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK/Analcime จะมีค่าการนำโปรตอนที่สูงกว่าเมมเบรน SPEEK

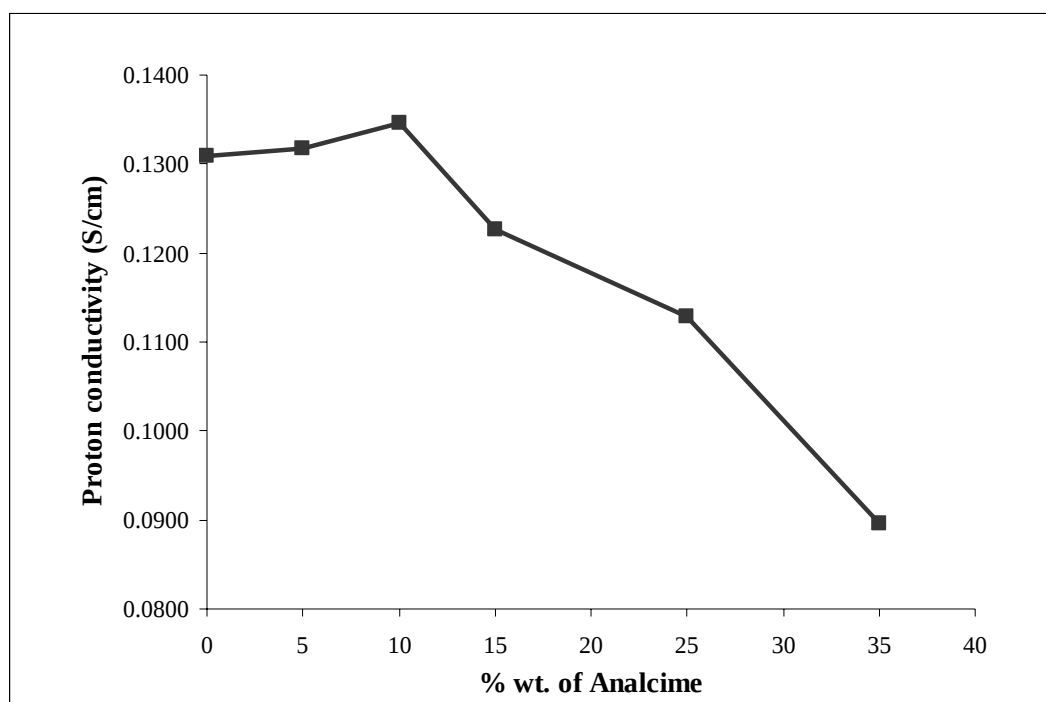
จากการทดลองเมื่อนำเมมเบรนคอมโพสิตไปทดสอบค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้อง (25 องศาเซลเซียส) ด้วยเครื่องนำโปรตอนชนิด Four-point probe ซึ่งทำการทดสอบตัวอย่างละ 5 นาที แล้วหาค่าเฉลี่ยผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 8 (ผลการทดลองโดยละเอียดและวิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก และ ข ตามลำดับ)

ตารางที่ 8 ค่าการนำโปรตอนโดยเฉลี่ยของเมมเบรนคอมโพสิตทดสอบที่อุณหภูมิห้อง

ชนิดของเมมเบรน	ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)	การเพิ่มขึ้น (เท่า)*
Nafion 115	0.0292	-
SPEEK DS 0.64	0.1309	4.48
SPEEK/Analcime (5 wt%)	0.1318	4.51
SPEEK/Analcime (10 wt%)	0.1347	4.61
SPEEK/Analcime (15 wt%)	0.1227	4.20
SPEEK/Analcime (25 wt%)	0.1129	3.87
SPEEK/Analcime (35 wt%)	0.0896	3.07

หมายเหตุ * เปรียบเทียบกับเมมเบรน Nafion 115

จากผลการทดลองที่ได้เมื่อนำมาสร้างกราฟเพื่อแสดงค่าแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของค่าการนำโปรตอนกับปริมาณการเติมซีโอไลต์ แสดงดังภาพที่ 45



ภาพที่ 45 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK DS 0.64/Analcime ที่ปริมาณการเติมซีโอไลต์ต่างๆ

จากกราฟและข้อมูลการทดลองการหาค่าการนำโปรตอนที่อุณหภูมิห้อง พบว่าการเติมซีโอไลต์มีผลต่อค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนคอมโพสิตแตกต่างกันตามปริมาณซีโอไลต์ที่เติม และเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนแนฟฟิออน พบว่าค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK/Analcime ที่ทุกปริมาณการเติมมีค่าสูงกว่าเมมเบรนแนฟฟิออนที่มีค่าเท่ากับ 0.0292 ซีเมนส์/เซนติเมตร ซึ่งข้อได้เปรียบที่มีเพิ่มเติมของเมมเบรนคอมโพสิตคือสามารถหล่อเป็นแผ่นฟิล์มได้ที่มีความหนาต่ำกว่าแนฟฟิออน (130 ไมโครเมตร) ส่วนเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK/Analcime มีความหนาโดยเฉลี่ย 40-60 ไมโครเมตร ซึ่งความหนาที่ต่ำกว่าจะช่วยลดความต้านทานในการเคลื่อนที่ของโปรตอนในเมมเบรน แต่เมื่อเปรียบเทียบระหว่างเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK/Analcime กับเมมเบรน SPEEK พบว่าที่ปริมาณการเติมซีโอไลต์ 5 และ 10% โดยน้ำหนัก มีค่าการนำโปรตอนสูงกว่าเมมเบรน SPEEK โดยที่ปริมาณการเติมซีโอไลต์เท่ากับ 10% โดยน้ำหนัก ให้ค่าการนำโปรตอนมีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.1347 ซีเมนส์/เซนติเมตร ซึ่งให้ค่าการนำโปรตอน

สูงกว่าเมมเบรนแนฟฟิออน 4.6 เท่า แต่เมื่อเติมซีโอไลต์สูงกว่า 15% โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ค่าการนำโปรตอนลดต่ำลง ซึ่งการลดลงของค่าการนำโปรตอนน่าจะมีสาเหตุมาจากการเกาะกลุ่มกันเองระหว่างอนุภาคของซีโอไลต์แล้วทำให้เกิดช่องว่างระหว่างอนุภาคซีโอไลต์กับพอลิเมอร์ จึงส่งผลให้ความต้านทานการนำโปรตอนโดยรวมของเมมเบรนมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลค่าการนำโปรตอนของ (ศิริประภา, 2549) ซึ่งเมมเบรนคอมโพสิตแนฟฟิออน/Analcime จะให้ค่าการนำโปรตอนสูงที่สุดที่การเติม Analcime 15% โดยน้ำหนัก แต่เมื่อเติมในปริมาณที่มากขึ้นจะส่งผลให้ค่าการนำโปรตอนลดต่ำลง

สรุปผลการทดลอง

1. การเตรียม Sulfonated poly(ether ether ketone), SPEEK พบว่าค่า Degree of Sulfonation, DS และค่าการแลกเปลี่ยนไอออนของพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิเท่ากันจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และสามารถนำพอลิเมอร์มาหล่อเป็นเมมเบรนคอมโพสิตได้ที่ความหนา 40-60 ไมโครเมตร

2. เมมเบรนคอมโพสิต SPEEK/Analtime มีค่าการดูดซับน้ำต่ำกว่าเมมเบรน SPEEK และ มีค่าลดลงตามปริมาณซีโอไลต์ที่เติมมากขึ้น เนื่องจากเมมเบรน SPEEK มีหมู่ของกลุ่มซัลโฟนิก ($-SO_3H$) จึงมีความสามารถในการดูดซับน้ำสูง เมื่อเติมซีโอไลต์ซึ่งแม้เป็นสารที่มีขั้วและเป็นของแข็งที่สามารถยึดโมเลกุลของน้ำไว้ในโครงสร้างได้ดีแต่อาจดูดซับน้ำได้น้อยกว่าหมู่ของกลุ่มซัลโฟนิก ดังนั้นเมื่อเติมในเมมเบรนคอมโพสิตสัดส่วนมากขึ้นจำนวนหมู่ของกลุ่มซัลโฟนิกในคอมโพสิตเมมเบรนจึงน้อยลงส่งผลให้มีค่าการดูดซับน้ำต่ำลง แต่อีกนัยหนึ่งการเติมซีโอไลต์ปริมาณมากขึ้นจะช่วยในเรื่องลดการบวมตัวของเมมเบรนคอมโพสิต

3. ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK/Analtime มีค่าลดลงตามปริมาณซีโอไลต์ที่เติมมากขึ้น เนื่องจาก Analtime ให้ค่าการแลกเปลี่ยนไอออน 0.10 meq/g ซึ่งมีค่าต่ำกว่าเมมเบรน SPEEK ที่มีค่าการแลกเปลี่ยนไอออน 1.86 meq/g เมื่อทดสอบโดยวิธีเดียวกัน

4. การกระจายตัวของซีโอไลต์ในเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK/Analtime ที่อัตราปริมาณการผสมไม่เกิน 15% โดยน้ำหนัก มีการกระจายตัวของซีโอไลต์ที่ดี แต่ที่ปริมาณการผสมตั้งแต่ 25% โดยน้ำหนักขึ้นไปมีการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนของซิลิกอนในบางส่วน ซึ่งจากการตรวจสอบสัญญาณวิทยาของเมมเบรนคอมโพสิตจะเห็นว่าการเติมซีโอไลต์ส่งผลให้เกิดการรวมกันแน่นอัดกันแน่นของเมทริกซ์ของเมมเบรนซึ่งน่าจะช่วยลดการข้ามผ่านของก๊าซไฮโดรเจนได้ดี

5. ค่าการนำโปรตอนเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK/Analtime มีค่าสูงกว่าเมมเบรนเนฟฟลอน 115 ตรวจสอบโดยใช้อุปกรณ์ทดสอบชุดเดียวกัน เมื่อเปรียบเทียบค่าการนำโปรตอนระหว่างเมมเบรนคอมโพสิต SPEEK/Analtime กับเมมเบรน SPEEK พบว่าที่ปริมาณการเติมซีโอไลต์ 5 และ 10% โดยน้ำหนัก มีค่าการนำโปรตอนสูงกว่าเมมเบรน SPEEK โดยที่ปริมาณการเติมซีโอไลต์

ที่ 10% โดยน้ำหนัก ให้ค่าการนำโปรตอนมีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.1347 ซีเมนส์/เซนติเมตร แต่เมื่อเติม ซีโอไลต์สูงกว่า 15% โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ค่าการนำโปรตอนลดต่ำลง

ข้อเสนอแนะ

1. ลดขนาดของ Analcime และมีการกระจายตัวของขนาดใกล้เคียงกัน
2. ทดลองเปลี่ยนชนิดของซีโอไลต์ในเมมเบรนคอมโพสิต
3. ปรับปรุงผิวหน้าของซีโอไลต์ให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์กับซีโอไลต์เพื่อลดความต้านทานในการนำโปรตอนที่เกิดขึ้นจากความแตกต่างระหว่างเฟส
4. ทดสอบค่าการนำโปรตอนโดยมีการปรับเปลี่ยนความชื้นสัมพัทธ์และอุณหภูมิที่ใช้
5. นำเมมเบรนคอมโพสิตไปทดสอบในเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

จำรัส ลิ้มตระกูล. 2540. เคมีของซีโอไลต์. วารสารวิทยาศาสตร์ของสมาคมวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทยฯ 51(6): 420-423.

นิพนธ์ เกตุจ้อย, วัฒนพงษ์ รัถยวิเชียร และ สุขฤดี นาคกรณกุล. 2549. เซลล์เชื้อเพลิง: เทคโนโลยีพลังงานสำหรับอนาคต. วารสารมหาวิทยาลัยนเรศวร 14(2): 35-45.

ปัทมาภรณ์ ธิมากุล และ ภาวดี อังค์วัฒนะ. 2550. ไฮโดรเจนและเซลล์เชื้อเพลิง: พลังงานทางเลือกใหม่สำหรับวันพรุ่งนี้. **Engineering Today** 5(51): 78-80.

ภัทรพร โล่ห์สุนทร. 2545. การจำแนกชนิดของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากเพอร์ไลต์และเถ้าแกลบ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

รสนา ธาณิรัตน์. 2545. การผลิตซีโอไลต์ชนิด Y จากเถ้าลอยของถ่านหินลิกไนต์และเถ้าแกลบ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

วารุณี ขงสกุลโรจน์. 2544. เคมีอินทรีย์ 1. มหาวิทยาลัยรามคำแหง, กรุงเทพฯ.

สุภาภรณ์ เทิดเทียมวงษ์ และคณะ. 2543. เซลล์เชื้อเพลิงแบบโพลีเมอร์ของแข็ง. การประชุมผู้เชี่ยวชาญเซลล์เชื้อเพลิง ครั้งที่ 1 สถาบันพัฒนาและฝึกอบรมโรงงานต้นแบบ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.

เสาวรส สังสุทธีวงศา. 2549. การสังเคราะห์เยื่อแผ่นเชิงประกอบแนฟฟิออน/ซีโอไลต์ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

ศิริประภา พิมพ์พร. 2549. การสังเคราะห์เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนคอมโพสิตแนฟฟิออน/**Analcime** และแนฟฟิออน/**Faujasite** สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

- Agnolucci, P. 2007. Economics and market prospects of portable fuel cells. **Hydrogen Energy**. 32: 4319-4328.
- Ahmad, M.I., S.M.J. Zaidi, S.U. Rahman and S. Ahmed. 2006a. Synthesis and proton conductivity of heteropolyacids loaded Y-zeolite as solid proton conductors for fuel cell applications. **Microporous and Mesoporous Materials**. 91: 296-304.
- Ahmad, M.I., S.M.J. Zaidi and S.U. Rahman. 2006b. Proton conductivity and characterization of novel composite membranes for medium-temperature fuel cells. **Desalination**. 193: 387-397.
- Baglio, V., A.D. Blasi, A.S. Arico, V. Antonucci, P.L. Antonucci, F. Nannetti and V. Tricoli. 2005. Investigation of the electrochemical behavior in DMFCs of chabazite and clinoptilolite-based composite membranes. **Electrochimica Acta**. 50: 5181-5188.
- Bhatia, S. 1990. **Zeolite Catalysis: Principles and Applications**. CRC Press, Inc., United States.
- Breck, D.W. 1974. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Bruce, P.G. 1995. **Solid State Electrochemistry**. Cambridge University Press.
- Chang, J.H., J.H. Park, G.G. Park, C.S. Kim and O.O. Park. 2003. Proton-conducting composite membranes derived from sulfonated hydrocarbon and inorganic materials. **Power Sources**. 124: 18-25.
- Cruciani, G. and A. Gualtieri 1999. Dehydration dynamics of analcime by in situ synchrotron powder diffraction. **American Mineralogist**. 84: 112-119.

Dyer, A. 1988. **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester.

Eco Car. 2008. **Archive for the 'General' Category**. Available Source: <http://www.ecocaronline.com>, September 4, 2008.

Energy Solutions Center. 2004. **4.4 Fuel Cells**. Available Source: <http://www.energysolutionscenter.org>, September 4, 2008.

FCTec. 2008. **Fuel Cell Basics**. Available Source: <http://www.fctec.com>, September 4, 2008.

He, R., Q. Li, G. Xiao and N. J. Bjerrum. 2003. Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors. **Membrane Science**. 226: 169-184.

He, R., Q. Li, A. Bach, J.O. Jensen and N.J. Bjerrum. 2006. Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membrane for fuel cells. **Membrane Science**. 277: 38-45.

Hogarth, W.H.J., J.C. Diniz da Costa and G.Q.(Max) Lu. 2005. Solid acid membranes for high temperature ($>140^{\circ}\text{C}$) proton exchange membrane fuel cells. **Power Sources**. 142: 223-237.

Honma, I., S. Nomura and H. Nakajima. 2001. Protonic conducting organic/inorganic nanocomposites for polymer electrolyte membrane. **Membrane Science**. 185: 83-94.

International Zeolite Association. 2000. **ANA Structure**. Available Source: <http://topaz.ethz.ch>, September 4, 2008.

Jang, M.Y. and Y. Yamazaki. 2005. Preparation and characterization of composite membranes composed of zirconium tricarboxybutylphosphonate and polybenzimidazole for intermediate temperature operation. **Power Sources**. 139: 2-8.

Kaliaguine, S., S.D. Mikhailenko, K.P. Wang, P. Xing, G. Robertson and M. Guiver. 2003. Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application. **Catalysis Today**. 82: 213-222.

Krishnan, P., J.S. Park, T.H. Yang, W.Y. Lee and C.S. Kim. 2006. Sulfonated poly(ether ether ketone)-based composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells. **Power Sources**. 163: 2-8.

Laminie, J. and A. Dicks. 2000. **Fuel Cell Systems Explained**. John Wiley and Sons, Inc., New York.

Lecture 12 Proton conduction, stoichiometry. Available Source:

<http://www.life.uiuc.edu/crofts/bioph354/lect12.html>, September 4, 2008.

Lee, H.C., H.S. Hong, Y.M. Kim, S.H. Choi, M.Z. Hong, H.S. Lee and K. Kim. 2004. Preparation and evaluation of sulfonated-fluorinated poly(arylene ether)s membranes for a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). **Electrochimica Acta**. 49: 2315-2323.

Li, L., J. Zhang and Y. Wang. 2003. Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell. **Membrane Science**. 226: 159-167.

Lin, H.H., C.H. Cheng, C.Y. Soong, F. Chen and W.M. Yan. 2006. Optimization of key parameters in the proton exchange membrane fuel cell. **Power Sources**. Article in press.

Lin, H.L., T.L. Yu, W.K. Chang, C.P. Cheng, C.R. Hu and G.B. Jung. 2007. Preparation of a low proton resistance PBI/PTFE composite membrane. **Power Sources**. 164: 481-487.

- Mehta, V. and J.S. Cooper. 2003. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. **Power Sources**. 114: 32-53.
- Othman, M.H.D., A.F. Ismail and A. Mustafa. 2007. Proton conducting composite membrane from sulfonated poly (ether ether ketone) and boron orthophosphate for direct methanol fuel cell application. **Membrane Science**. 299: 156-165.
- O'Hayre, R.P., S.W. Cha, W. Colella and F.B. Prinz. 2006. **Fuel Cell Fundamentals**. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Poltarzewski, Z., W. Wieczorek, J. Przyluski and V. Antonucci. 1999. Novel proton conducting composite electrolytes for application in methanol fuel cells. **Solid State Ionics**. 199: 301-304.
- Sancho, T., J. Soler and M.P. Pina. 2007. Conductivity in zeolite-polymer composite membranes for PEMFCs. **Power Sources**. 169: 92-97.
- Sambandam, S. and V. Ramani. 2007. SPEEK/functionalized silica composite membranes for polymer electrolyte fuel cells. **Power Sources**. 170: 259-267.
- Siuru, B. 2008. **How Hydrogen Fuel Cells Work**. Available Source: <http://www.greencar.com>, September 4, 2008.
- Smitha, B., S. Sridhar and A.A. Khan. 2005. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications –a review. **Membrane Science**. 259: 10-26.
- Song, C. 2002. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**. 77: 17-49.

- Staiti, P., F. Lufrano, A.S. Arico, E. Passalacqua and V. Antonucci. 2001. Sulfonated polybenzimidazole membranes-preparation and physico-chemical characterization. **Membrane Science**. 188: 71-78.
- Szostak, R. 1998. **Molecular Sieves Principle of Synthesis and Identification**. 3rd ed., Norstand Reinhold., Inc., New York.
- Tian, S.H., D. Shu, Y.L. Chen, M. Xiao and Y.Z. Meng. 2006. Preparation and properties of novel sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) based PEM for PEM fuel cell application. **Power Sources**. 158: 88-93.
- Ticona Engineering Polymer. 2008. **Fuel Cells**. Available Source: <http://www.ticona.com>. September 4, 2008.
- Treacy, 1996. **Collection of simulated XRD Power Patterns for zeolites** 3rd ed., J.B.Higgins, & R. von Ballmoos.
- Tricoli, V. and F. Nannetti. 2003. Zeolite-Nafion composites as ion conducting membrane materials. **Electrochimica Acta**. 48: 2625-2633.
- Ulbricht, M. 2006. Advanced functional polymer membranes. **Polymer**. 47: 2217-2262.
- Vishnyakov, V.M. 2006. Proton exchange membrane fuel cells. **Vacuum**. 80: 1053-1065.
- Wang, L., Y.Z. Meng, X.H. Li, M. Xiao, S.J. Wang and A.S. Hay. 2006. Oxidatively stable and highly proton conductive membrane from poly(arylene ether)s containing biphenyl moiety as pendent groups. **Membrane Science**. 280: 108-115.
- Xue, S. and G. Yin. 2006. Methanol permeability in sulfonated poly(etheretherketone) membranes: A comparison with Nafion membranes. **European Polymer**. 42: 776-785.

Zaidi, S.M.J. 2005. Preparation and characterization of composite membranes using blends of SPEEK/PBI with boron phosphate. **Electrochimica Acta**. 50: 4771-4777.

Zaidi, S.M.J. and M.I. Ahmad. 2006. Novel SPEEK/heteropolyacids loaded MCM-41 composite membranes for fuel cell applications. **Membrane Science**. 279: 548-557.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
ข้อมูลการทดลอง

ตารางผนวกที่ ก1 ค่าความต้านทานของเมมเบรนคอมโพสิตที่อุณหภูมิห้อง

ชนิดเมมเบรน	ตัวอย่างที่	Resistance (Ohm) ในแต่ละครั้ง					Average resistance (Ohm)
		1	2	3	4	5	
Nafion 115	1	2137	2178	2198	2236	2233	2196
SPEEK	1	1405	1401	1396	1396	1403	1400
SPEEK	2	1513	1517	1513	1511	1508	1512
5 wt% Analcime	1	1465	1469	1464	1459	1467	1465
5 wt% Analcime	2	1384	1388	1397	1386	1384	1388
10 wt% Analcime	1	1336	1334	1336	1342	1340	1338
10 wt% Analcime	2	1308	1309	1308	1307	1303	1307
15 wt% Analcime	1	1603	1603	1599	1605	1602	1602
15 wt% Analcime	2	1340	1342	1334	1340	1335	1338
25 wt% Analcime	1	1343	1346	1345	1344	1346	1345
25 wt% Analcime	2	1524	1519	1520	1521	1523	1521
35 wt% Analcime	1	1827	1822	1824	1821	1822	1823
35 wt% Analcime	2	1489	1488	1497	1497	1496	1493

ตารางผนวกที่ ก2 ค่าการนำโปรตอนของเมมเบรนคอมโพสิตที่อุณหภูมิห้อง

ชนิดเมมเบรน	ตัวอย่าง ที่	Average thickness (cm)	Average resistance (Ohm)	Proton conductivity (S/cm)	Average proton conductivity (S/cm)
Nafion 115	1	0.01300	2196	0.0292	0.0292
SPEEK	1	0.00467	1400	0.1275	0.1309
SPEEK	2	0.00410	1512	0.1344	
5 wt% Analcime	1	0.00434	1465	0.1311	0.1318
5 wt% Analcime	2	0.00453	1388	0.1326	
10 wt% Analcime	1	0.00463	1338	0.1345	0.1347
10 wt% Analcime	2	0.00473	1307	0.1348	
15 wt% Analcime	1	0.00432	1602	0.1204	0.1227
15 wt% Analcime	2	0.00498	1338	0.1250	
25 wt% Analcime	1	0.00537	1345	0.1154	0.1129
25 wt% Analcime	2	0.00496	1521	0.1104	
35 wt% Analcime	1	0.00529	1823	0.0864	0.0896
35 wt% Analcime	2	0.00602	1493	0.0927	

ตารางผนวกที่ ก3 ค่าร้อยละการดูดซับน้ำของเมมเบรนคอมโพสิตชนิดต่างๆ

ชนิดเมมเบรน	ตัวอย่าง ที่	น้ำหนักแห้ง (g)	น้ำหนักเปียก (g)	การดูดซับน้ำ (g)	การดูดซับน้ำ (%)
SPEEK	1	0.125	0.165	0.040	32.00
SPEEK	2	0.138	0.182	0.044	31.88
5 wt% Analcime	1	0.130	0.171	0.041	31.54
5 wt% Analcime	2	0.100	0.132	0.032	32.00
10 wt% Analcime	1	0.103	0.136	0.033	32.04
10 wt% Analcime	2	0.107	0.139	0.032	29.91
15 wt% Analcime	1	0.106	0.135	0.029	27.36
15 wt% Analcime	2	0.103	0.131	0.028	27.18
25 wt% Analcime	1	0.131	0.162	0.031	23.66
25 wt% Analcime	2	0.132	0.165	0.033	25.00
35 wt% Analcime	1	0.140	0.173	0.033	23.57
35 wt% Analcime	2	0.131	0.161	0.030	22.90

ตารางผนวกที่ ก4 ค่าการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนคอมโพสิตชนิดต่างๆ

ชนิดเมมเบรน	ตัวอย่าง ที่	น้ำหนักแห้ง (g)	ปริมาตรของ 0.1 M NaOH (ml)			IEC (meq/g)
			สุดท้าย	เริ่มต้น	ปริมาตรที่ใช้	
SPEEK	1	0.1000	37.00	35.15	1.85	1.85
SPEEK	2	0.0910	29.00	27.30	1.70	1.87
5 wt% Analcime	1	0.1040	27.30	25.40	1.90	1.83
5 wt% Analcime	2	0.0870	30.60	29.00	1.60	1.84
10 wt% Analcime	1	0.0910	28.95	27.30	1.65	1.81
10 wt% Analcime	2	0.0980	40.40	38.65	1.75	1.79
15 wt% Analcime	1	0.1010	43.50	41.70	1.80	1.78
15 wt% Analcime	2	0.1090	41.30	39.50	1.80	1.65
25 wt% Analcime	1	0.1055	42.15	40.40	1.75	1.66
25 wt% Analcime	2	0.1050	43.90	42.15	1.75	1.67
35 wt% Analcime	1	0.1350	47.10	45.10	2.00	1.48
35 wt% Analcime	2	0.1400	41.20	39.10	2.10	1.50

ภาคผนวก ข
ตัวอย่างการคำนวณ

1. การคำนวณร้อยละการดูดซับน้ำ

จากข้อมูลในตารางผนวกที่ ก3 ที่ 10 wt% Analcime

น้ำหนักเมมเบรนแห้ง = 0.103 กรัม

น้ำหนักเมมเบรนเปียก = 0.136 กรัม

$$\begin{aligned} \% \text{ water content} &= \frac{\text{weight}_{\text{wet}} - \text{weight}_{\text{dry}}}{\text{weight}_{\text{dry}}} \times 100 \\ &= \frac{(0.136 - 0.103) \times 100}{0.103} = 32.04 \end{aligned}$$

2. ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน

จากข้อมูลในตารางผนวกที่ ก4 เมมเบรนคอมโพสิต SPEEK/ 10 wt% Analcime

ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ = 0.1 โมลาร์

ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไทเทรต = 1.65 มิลลิลิตร

น้ำหนักของเมมเบรน = 0.091 กรัม

$$\begin{aligned} \text{Ion exchange capacity} &= \frac{\text{consumed ml NaOH} \times \text{molarity NaOH}}{\text{weighy dried SPEEK}} \\ &= \frac{1.65 \times 0.1}{0.091} = 1.81 \end{aligned}$$

3. ค่าการนำโปรตอน

จากข้อมูลในตารางผนวกที่ ก2 ที่ 10 wt% Analcime

ความหนาของเมมเบรน = 0.00463 เซนติเมตร

ความกว้างของเมมเบรน = 3 เซนติเมตร

ระยะห่างระหว่างลวดแพลตตินัม = 2.5 เซนติเมตร

$$\begin{aligned}\text{พื้นที่หน้าตัดของเมมเบรน (S)} &= \text{ความหนาของเมมเบรน} \times \text{ความกว้างของเมมเบรน} \\ &= 0.00463 \times 3 = 0.01389 \text{ ตารางเซนติเมตร}\end{aligned}$$

$$\sigma = \frac{l}{RS}$$

σ = ค่าการนำโปรตอน (ซีเมนส์/เซนติเมตร)

R = ความต้านทาน (โอห์ม)

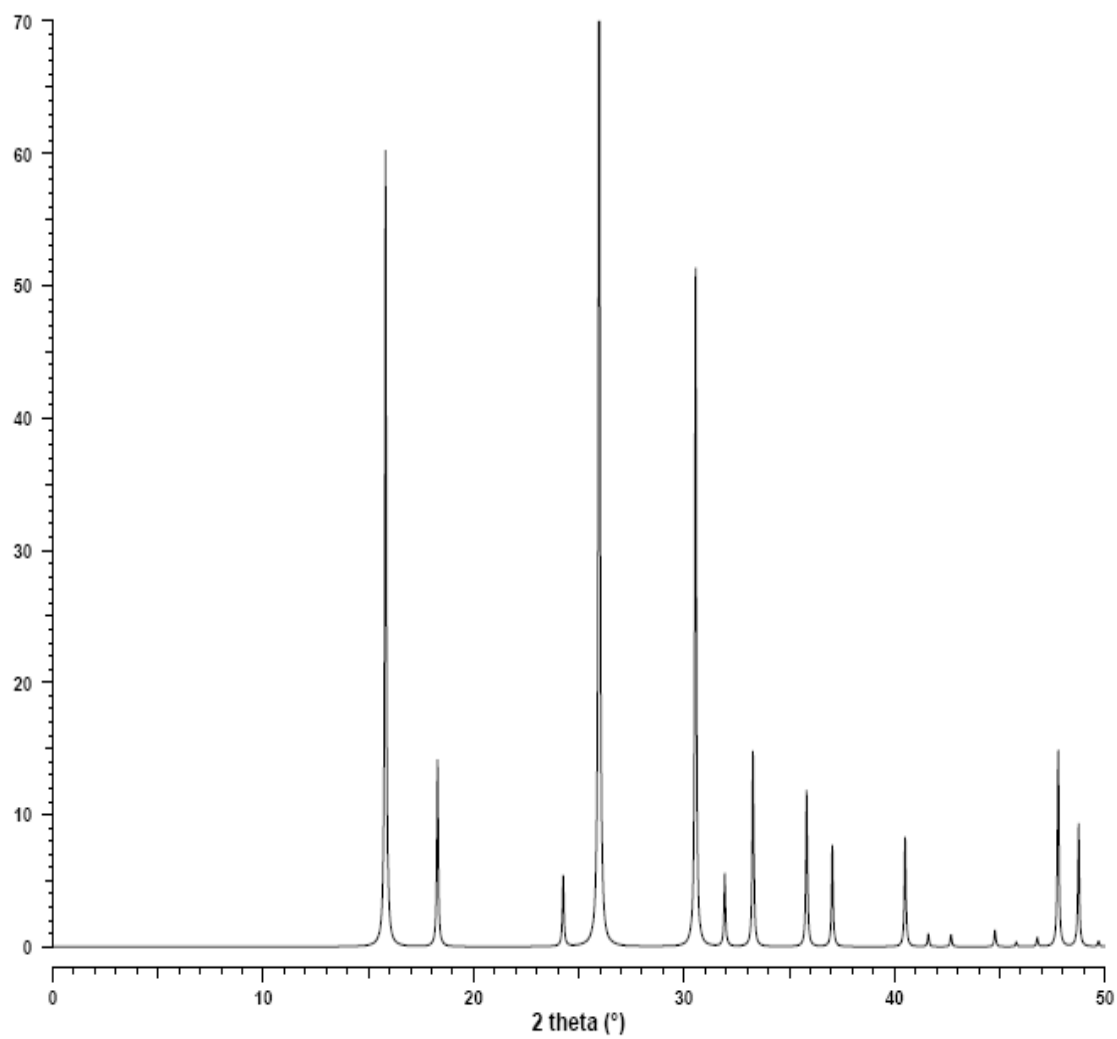
l = ระยะห่างระหว่างลวดแพลตตินัม Counter electrode
และ Working electrode (เซนติเมตร)

S = พื้นที่หน้าตัดของเมมเบรน (ตารางเซนติเมตร)

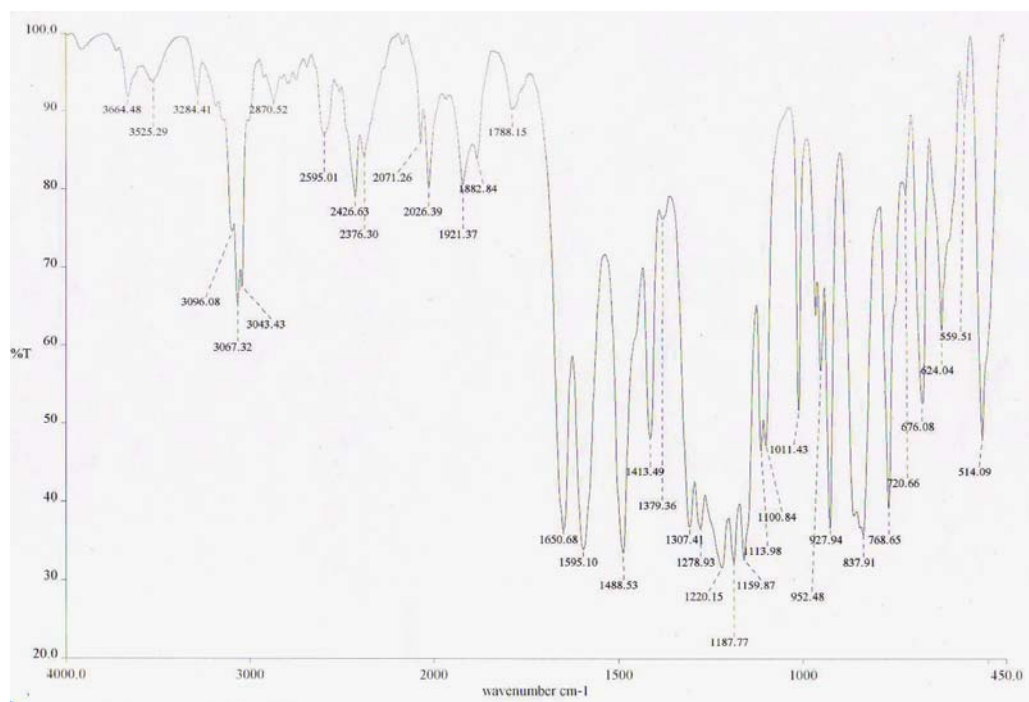
$$\sigma = \frac{2.5}{1338 \times 0.01389} = 0.1345 \text{ ซีเมนส์/เซนติเมตร}$$

ภาคผนวก ค

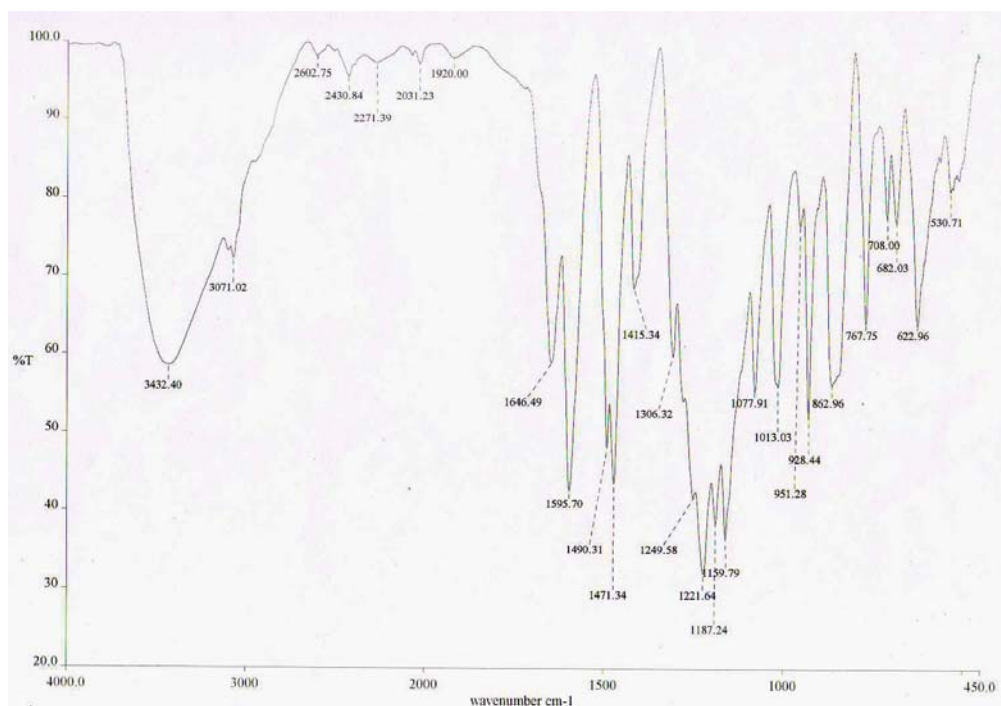
XRD pattern และ FT-IR Spectra



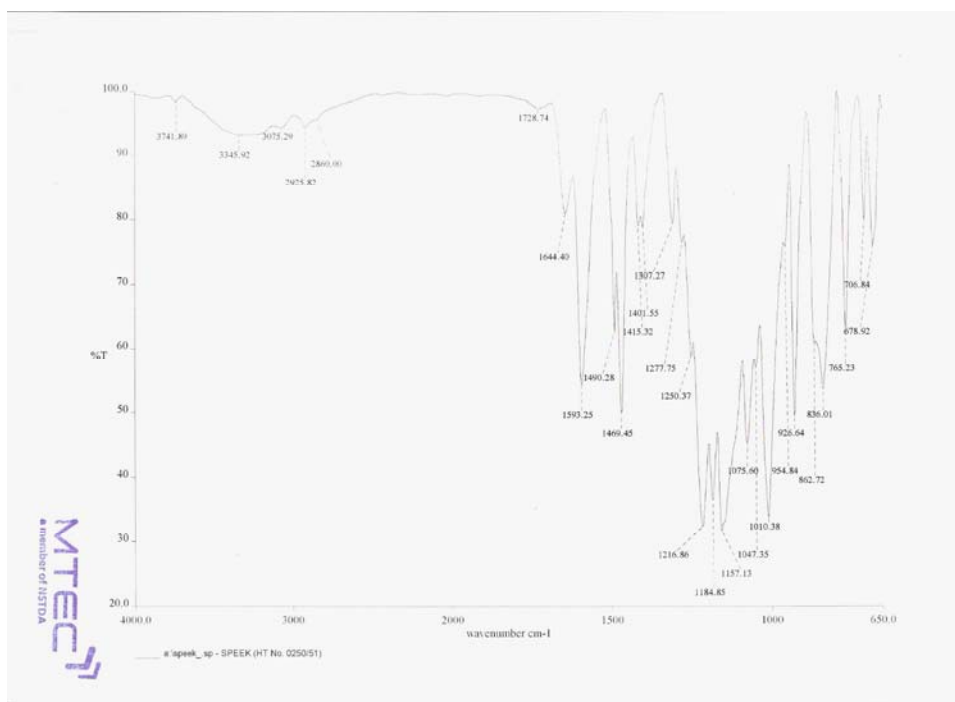
ภาพผนวกที่ ค1 XRD pattern มาตรฐานของซีโอไลต์ชนิด Analcime



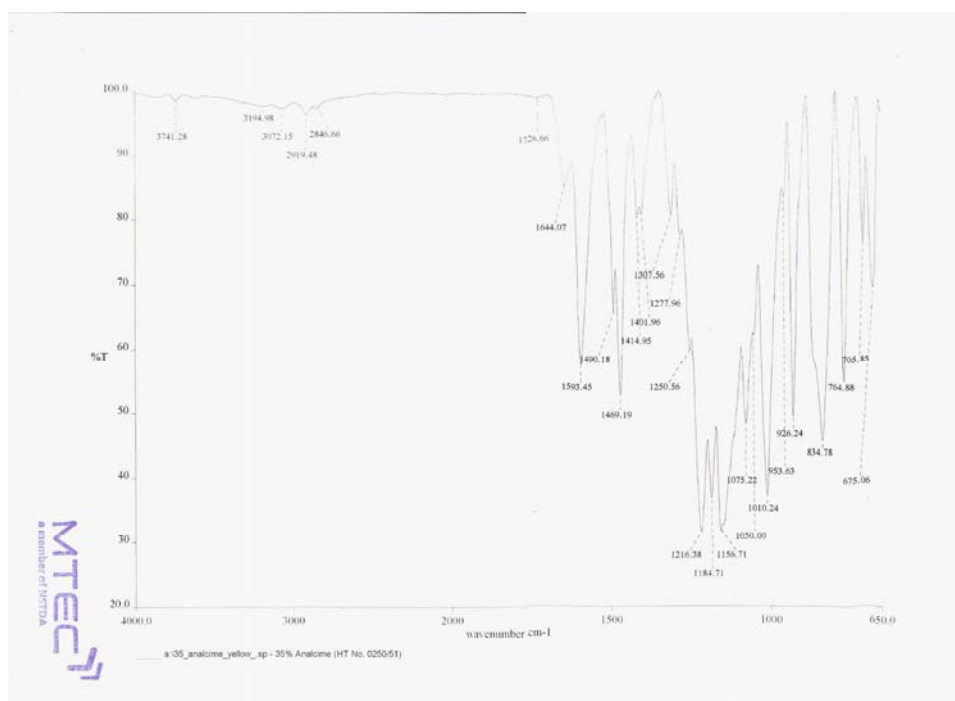
ภาพผนวกที่ ๒ FT-IR Spectra ของ Poly(ether ether ketone), PEEK



ภาพผนวกที่ ๓ FT-IR Spectra ของ Sulfonated Poly(ether ether ketone), SPEEK DS 0.64



ภาพผนวกที่ ค4 FT-IR Spectra ของ SPEEK DS 0.64 ในรูปแบบเมมเบรน



ภาพผนวกที่ ค5 FT-IR Spectra ของคอมโพสิตเมมเบรน SPEEK DS 0.64 กับ 35 wt% Analcime

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	นางสาวนวนนิตย์ อินทรประสิทธิ์
วัน เดือน ปี ที่เกิด	7 เดือนพฤศจิกายน พ.ศ. 2525
สถานที่เกิด	อำเภอเมือง จังหวัดสระบุรี
ประวัติการศึกษา	วท.บ. (เคมีอุตสาหกรรม) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ (พ.ศ.2546)
ตำแหน่งหน้าที่การงานปัจจุบัน	
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	
ผลงานดีเด่นและรางวัลทางวิชาการ	
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุนผู้ช่วยสอนจากโครงการพัฒนาระดับบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (2549) และทุนอุดหนุนการค้นคว้าและวิจัยประเภทวิทยานิพนธ์