

คาร์บอนรูพรุนจากเปลือกข้าวโพดเป็นวัสดุแคโทดสำหรับแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมประจุไฟฟ้า
ได้



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

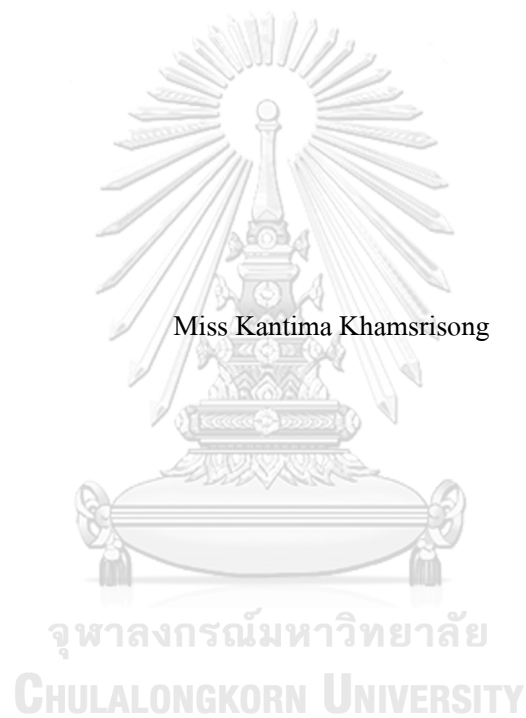
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2561

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Porous carbon from corn husk as a cathode material for rechargeable aluminium-ion battery



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2018

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	คาร์บอนรูพรุนจากเปลือกข้าวโพดเป็นวัสดุแคโทดสำหรับ
	แบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมประจุไฟซ้ำได้
โดย	น.ส.กัณทิมา จำศรีทรง
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐพร โทณานนท์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.สุรเทพ เขียวหอม

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ประธานกรรมการ
.....	(ศาสตราจารย์ ดร.สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์)
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐพร โทณานนท์)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุรเทพ เขียวหอม)	
.....	กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล กิตติสุขกร)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรชัย บำรุงศรี)	

กัณทิมา ขำศรีทรง : คาร์บอนรูพรุนจากเปลือกข้าวโพดเป็นวัสดุแคโทดสำหรับ
 แบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมประจุไฟฟ้าได้. (Porous carbon from corn husk as a
 cathode material for rechargeable aluminium-ion battery) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ผศ. ดร.
 ณัฐพร โทณานนท์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : รศ. ดร.สุรเทพ เขียวหอม

ในปัจจุบันแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมซึ่งอัดประจุไฟฟ้าได้ ได้รับความสนใจมากขึ้น
 เนื่องจากแบตเตอรี่ชนิดนี้มีต้นทุนต่ำ อัตราการคาย/อัดประจุสูง และปลอดภัย แบตเตอรี่ประเภท
 นี้ใช้ขั้วแอโนดอะลูมิเนียมซึ่งต้นทุนต่ำและใช้วัสดุคาร์บอนในกลุ่มกราไฟต์เป็นขั้วแคโทดแบบ
 แทรกตัว โดยกราไฟต์ธรรมชาติเป็นขั้วแคโทดซึ่งให้สมรรถนะสูง แม้ว่ากราไฟต์ธรรมชาติจะ
 ราคาต่ำแต่กราไฟต์ธรรมชาติเป็นทรัพยากรที่ไม่สามารถทดแทนได้ การสังเคราะห์วัสดุ
 คาร์บอนกราไฟต์ซึ่งมีรูพรุนจากการคาร์บอนในชีวมวลจึงมีศักยภาพสูงในการนำมาใช้เป็นวัสดุ
 แคโทดทางเลือก ในงานวิจัยนี้เปลือกข้าวโพดถูกใช้เพื่อเตรียมวัสดุคาร์บอนรูพรุน โดย
 กระบวนการคาร์บอนในชีวมวลในบรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 550-850 องศาเซลเซียส ด้วยตัวเร่ง
 ปฏิกิริยาเฟอร์ริกไนเตรต ในที่นี้การจำแนกสมบัติของคาร์บอนรูพรุนที่ได้แสดงให้เห็นกราไฟต์ที่
 มีรูพรุนในช่วงมีโซพอร์และไมโครพอร์ ซึ่งวัสดุดังกล่าวสามารถใช้เป็นวัสดุเจ้าภาพสำหรับ
 แบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมได้ นอกจากนี้ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าวัสดุคาร์บอนที่มี
 โครงสร้างที่มีความพรุนขนาดเล็กและขนาดกลางนั้นส่งผลกระทบต่อการถ่ายโอนไอออน วัสดุ
 คาร์บอนที่มีรูพรุนถูกใช้เป็นวัสดุแคโทดและประยุกต์ใช้ในเซลล์แบตเตอรี่ CR2032 แบตเตอรี่ซึ่ง
 ใช้วัสดุคาร์บอนซึ่งเตรียมจากเปลือกข้าวโพดแสดงความสามารถจำเพาะสูงสุด 52 มิลลิแอมป์
 ชั่วโมงต่อกรัมกราไฟต์ที่ความหนาแน่นกระแส 50 มิลลิแอมป์ต่อกรัมกราไฟต์ ในขณะที่
 แบตเตอรี่ซึ่งใช้กราไฟต์เชิงการค้าแสดงความสามารถจำเพาะสูงสุด 65 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัม
 กราไฟต์ที่ความหนาแน่นกระแสเดียวกันและที่อุณหภูมิ 25-30 องศาเซลเซียส

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2561

ลายมือชื่อนิติกร

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6070115721 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD: porous carbon, corn husk, Aluminium ion battery, Ionic liquids, mesopore

Kantima Khamsrisong : Porous carbon from corn husk as a cathode material for rechargeable aluminium-ion battery. Advisor: Asst. Prof. Nattaporn Tonanon, D.Eng.

Co-advisor: Assoc. Prof. Soorathep Kheawhom, Ph.D.

Rechargeable aluminum-ion batteries (AIBs) have received increasing attention in recent years because of their low-cost, high charge/discharge rate capability, and safety. This type of battery uses a cost-effective aluminum anode and an intercalation cathode made of graphitic carbon materials. Natural graphite was reported as the highest performance cathode for AIBs. Though natural graphite is inexpensive, it is a non-renewable resource. Thus, porous graphitic carbon material derived from carbonized biomass shows high potential as an alternative cathode material. In this work, corn husk is used to prepare porous carbon material through carbonization in N_2 atmosphere at 550-850°C with ferric (III) nitrate catalyst. Herein, the characterization of as-prepared porous carbon reveals microporous and mesoporous graphite features, which can be used as a host material for AIBs. Besides, the results show that microporous and mesoporous structures of the carbon material affected ions transfer. The porous carbon material is used as a cathode material and applies in a CR2032 battery cell. The battery using carbon material, derived from the corn husk, exhibits the maximum specific capacity of $52 \text{ mAh g}^{-1}_{\text{graphite}}$ at a current density of $50 \text{ mA g}^{-1}_{\text{graphite}}$, whilst the battery using commercial graphite shows the maximum specific capacity of $65 \text{ mAh g}^{-1}_{\text{graphite}}$ at the same current density and room temperature (25-30 °C).

Field of Study: Chemical Engineering

Student's Signature

Academic Year: 2018

Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี เนื่องด้วยงานวิจัยนี้ได้รับความอนุเคราะห์จากหลายฝ่ายด้วยกัน ผู้เขียนขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณัฐพร โทณานนท์ อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก และรองศาสตราจารย์ ดร. สุรเทพ เจียวหอม อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ให้ความกรุณาให้ความรู้ คำปรึกษา คำแนะนำรวมถึงข้อเสนอแนะต่างๆในระหว่างจัดทำงานวิจัย ตลอดจนแก้ไขเล่มวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์ ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์ เป็นอย่างสูงที่กรุณาได้รับเป็นประธานสอบวิทยานิพนธ์ รวมทั้งให้คำแนะนำในการแก้ไขเล่มวิทยานิพนธ์นี้

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ไพศาล กิตติสุขกร เป็นอย่างสูงที่กรุณาได้รับเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รวมทั้งให้คำแนะนำในการแก้ไขเล่มวิทยานิพนธ์นี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรชัย บำรุงศรี เป็นอย่างสูงที่กรุณาได้รับเป็นกรรมการภายนอกสอบวิทยานิพนธ์ รวมทั้งให้คำแนะนำในการแก้ไขเล่มวิทยานิพนธ์นี้

ขอขอบพระคุณ คุณวรัญญา เก้าเอี้ยน ที่ให้ความรู้และทักษะในการใช้เครื่องมือและในการปฏิบัติ รวมถึงคำแนะนำและคำปรึกษามาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อำนวยความสะดวกในการใช้สถานที่ เครื่องมือ อุปกรณ์และสารเคมีต่างๆ

และขอบคุณ นางสาวสกลสุภา คำดิบ ที่ได้อนุเคราะห์ในเรื่องการเตรียมวัสดุคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

กัณทิมา ขำศรีทรง

สารบัญ

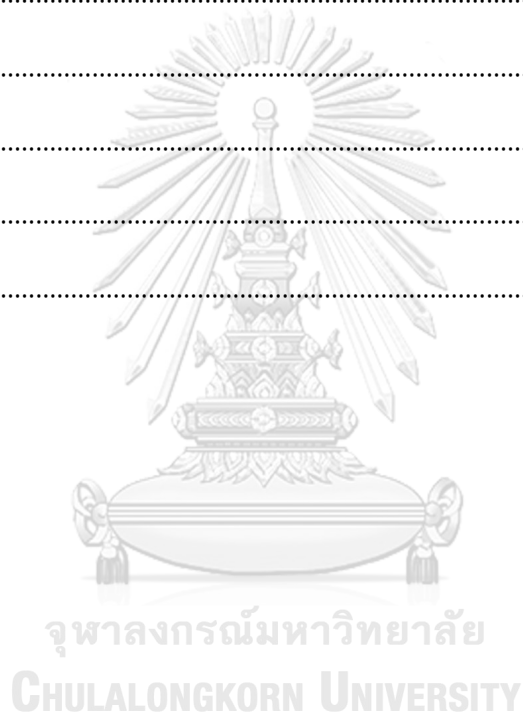
หน้า

.....	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญรูปภาพ	ฎ
บทที่ 1	1
บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตการทดลอง.....	3
1.4 ตารางแผนงาน	5
บทที่ 2	7
ทฤษฎี.....	7
2.1 แบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียม (Al-ion batteries (AIBs)).....	7
2.1.1 ขั้วอะลูมิเนียม	7
2.1.2 ของเหลวไอออนิก (Ionic liquids)	8
2.1.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยา.....	9
2.1.4 ขั้วแคโทด	10

2.1.4.1 คาร์บอนกราฟไฟต์ (Graphitic carbon)	10
2.2 เครื่องมือและเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	11
2.2.1 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry).....	11
2.2.2 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD)	12
2.2.3 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer).....	12
2.2.4 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (Surface Area and Porosity Analyzer (BET))	13
2.2.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope (SEM))	13
2.2.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy (TEM)).....	13
2.3 เอกสารสำรวจ (Literature review).....	13
2.3.1 เปรียบเทียบผลของระบบแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมและประสิทธิภาพทางไฟฟ้า..	13
2.3.2 เปรียบเทียบวัสดุคาร์บอนที่ใช้เป็นขั้วแคโทด	14
บทที่ 3	26
การทดลอง.....	26
3.1 วัตถุประสงค์	26
3.2 วัสดุและสารเคมีที่ใช้	26
3.3 อุปกรณ์	26
3.4 การเตรียมคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพด	27
3.5 เตรียมแบตเตอรี่	27
3.5.1 การเตรียมขั้วแคโทด.....	27
3.5.2 การเตรียมอิเล็กโทรไลต์	27
3.5.3 การเตรียมถ่านกระดุม.....	27
3.6 เครื่องมือที่ใช้ทดสอบและวิเคราะห์	28

3.6.1 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer).....	28
3.6.2 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer).....	28
3.6.3 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (Nitrogen adsorption-desorption apparatus)	28
3.6.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)..	29
3.6.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)	29
3.6.6 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า	29
3.6.6.1 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry)	29
3.6.6.2 เทคนิคกัลวานอสแตติก (Galvanostatic).....	29
3.6.6.3 เทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)	29
บทที่ 4	31
ผลการทดลอง	31
4.1 ผลการวิเคราะห์วัสดุคาร์บอนจากเปลือกข้าวโพดหลังการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization)	32
4.1.1 ผลของอุณหภูมิสำหรับการคาร์บอนไนเซชันและสารละลายเฟอร์ริกไนเตรตต่อ คุณลักษณะความเป็นกราฟไฟต์ของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน.....	32
4.1.2 ผลของอุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชันและสารละลายเฟอร์ริกไนเตรตต่อการปรับปรุง พื้นที่ผิวจำเพาะและการปรับปรุงโครงสร้างรูพรุนของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน.....	34
4.1.3 ผลศึกษาโครงสร้างจุลภาค สัมพันธภาพของอนุภาค โครงสร้างผลึก รวมถึงองค์ประกอบ ทางเคมีของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุนที่มาจากเปลือกข้าวโพด	36
4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical properties).....	39
4.2.1 ผลการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกและเทคนิคไซคลิกโวลแทม เมตรี	39
4.2.2 ผลการวิเคราะห์เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (EIS).....	44

4.2.3 ผลการวิเคราะห์การเสื่อมของขั้วแคโทดโดยใช้รามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy).....	46
บทที่ 5	48
สรุปผลการทดลอง	48
5.1 ผลการวิเคราะห์วัสดุคาร์บอนจากเปลือกข้าวโพด	48
5.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical properties).....	48
5.3 ข้อเสนอแนะ	49
ภาคผนวก ก.....	50
ภาคผนวก ข.....	53
บรรณานุกรม.....	56
ประวัติผู้เขียน	65



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1 แผนงานของวิทยานิพนธ์	6
ตารางที่ 2 แสดงการเปรียบเทียบผลของระบบแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมและประสิทธิภาพทางไฟฟ้า	16
ตารางที่ 3 แสดงการเปรียบเทียบวัสดุที่ใช้คาร์บอนเป็นขั้วแคโทด	18
ตารางที่ 4 เปรียบเทียบการเตรียมและคุณสมบัติของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน	19
ตารางที่ 5 แสดงข้อมูลของวัสดุและสารเคมี	26
ตารางที่ 6 ชนิดของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพด	32
ตารางที่ 7 แสดงชนิดไอโซเทอร์มของกระบวนการดูดซับและการคายซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของคาร์บอน	35
ตารางที่ 8 ชนิดของขั้วแคโทดที่ใช้ในการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า	39
ตารางที่ 9 แสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ผ่านซอฟต์แวร์ ZSimpWin	45
ตารางที่ 10 แบตเตอรี่ที่ยังไม่ทดสอบ (As-prepared) โมเดลที่ใช้ในการทดสอบ R(CR)(CR)(QR)53	
ตารางที่ 11 แบตเตอรี่รอบการใช้งานที่ 35 รอบ (35 th cycle) โมเดลที่ใช้ในการทดสอบ R(CR)(CR)(CR)(QR)	53
ตารางที่ 12 แบตเตอรี่รอบการใช้งานที่ 75 รอบ (75 th cycle) โมเดลที่ใช้ในการทดสอบ R(CR)(CR)(CR)(QR)	54
ตารางที่ 13 แบตเตอรี่รอบการใช้งานที่ 100 รอบ (100 th cycle) โมเดลที่ใช้ในการทดสอบ R(RC)(RC)(RC)(RQ)	54
ตารางที่ 14 แบตเตอรี่รอบการใช้งานที่ 155 รอบ (155 th cycle) โมเดลที่ใช้ในการทดสอบ R(CR)(QR)(CR)(CR)	55

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 1 แผนภูมิสรุปขอบเขตงานวิจัย.....	5
รูปที่ 2 แผนภาพของการประจุไฟ (Charging) ของแบตเตอรี่	9
รูปที่ 3 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรม.....	12
รูปที่ 4 แสดงส่วนประกอบของถ่านกระดุม CR2032	27
รูปที่ 5 (ก) ผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันแสดงการก่อตัวของกราฟไฟต์ และ (ข) รามานสเปกตรัมของวัสดุคาร์บอนที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันไม่รวม-ร่วมกับสารละลายเฟอริกไนเตรตโดยกำหนดอุณหภูมิในช่วง 550-850 °C.....	32
รูปที่ 6 (ก) การดูดซับและการคายซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K และ (ข) การกระจายตัวของรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous distribution) ของ CH1-650 CH1-750 และ CH1-850.....	35
รูปที่ 7 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 8000 เท่า (x8000) (ก) แสดงลักษณะพื้นผิวของเปลือกข้าวโพดที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่ 850 °C (CH0-850) และ (ข) แสดงลักษณะพื้นผิวของเปลือกข้าวโพดที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันร่วมกับสารละลายเฟอริกไนเตรตที่ 850°C (CH1-850)	37
รูปที่ 8 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) (ก)-(ค) แสดงเปลือกข้าวโพดที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันร่วมกับสารละลายเฟอริกไนเตรตที่ 850°C (CH1-850) และ (ง) แสดงเปลือกข้าวโพดที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่ 850°C (CH0-850).....	38
รูปที่ 9 (ก) กราฟแสดงกัลวานอสแตติก (Galvanostatic) เพื่อเปรียบเทียบสัดส่วนที่เหมาะสมสำหรับการใช้ในการเตรียมขั้วแคโทดและ (ข) กราฟแสดงกัลวานอสแตติก (Galvanostatic) เปรียบเทียบการใช้วัสดุในการเตรียมขั้วแคโทดได้แก่ กราไฟต์สังเคราะห์ CH1-850 และ CH0-850.....	40
รูปที่ 10 (ก) กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic Voltammogram) ของขั้วแคโทดที่มาจากวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน (CH1-850) โดยกำหนดอัตราการสแกน (Scan rate) ที่ 1 mV/s และบนช่วงแรงดันระหว่าง 0.3-2.4 V และ (ข) แสดงพฤติกรรมกราฟโวลตาโมแกรมของความจุเทียบกับความหนาแน่นกระแส (Rate capability) ของแบตเตอรี่ซึ่งใช้ CH1-850 เป็นวัสดุในการเตรียมขั้วแคโทดและกำหนดความหนาแน่นกระแสในช่วง 50-200 mA g ⁻¹	43

รูปที่ 11 แสดงผลกราฟไนควิสต์ (Nyquist plots) จากการทดสอบ EIS และ equivalent circuit model ของตัวอย่าง CH1-850 ที่รอบต่างๆ.....44

รูปที่ 12 แสดงผลรามานสเปกตรัมของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน (CH1-850) ที่ผ่านรอบการใช้งานรอบตอนต้น (As-prepared) รอบที่ 20 และรอบที่ 200.....46



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

เชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil fuel) เป็นเชื้อเพลิงซึ่งใช้แล้วหมดไป อีกทั้งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิลเป็นตัวการสำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (Greenhouse effect) จากปัญหาดังกล่าวทำให้เทคโนโลยีพลังงานหมุนเวียน (Renewable energy) ได้รับการพัฒนาและเข้ามามีบทบาทเพิ่มขึ้นทั้งนี้เพื่อบรรเทาปัญหาผลกระทบที่เกิดขึ้น อย่างไรก็ตามพลังงานหมุนเวียนมีความแปรปรวนสูงและความเชื่อถือได้ต่ำ การผลิตไฟฟ้าจากพลังงานหมุนเวียนจึงต้องใช้ควบคู่กับระบบกักเก็บพลังงาน (Energy storage) โดยระบบกักเก็บพลังงานที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบันคือแบตเตอรี่ โดยเฉพาะอย่างยิ่งแบตเตอรี่ไอออนลิเทียม (Lithium-ion battery) ซึ่งมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง แบตเตอรี่ชนิดนี้มีจุดเด่นคือมีความหนาแน่นกระแสและความหนาแน่นพลังงานที่สูงเพียงพอต่อการประยุกต์ใช้งานในหลากหลายด้าน มีวงจรการใช้งานยาวนานและไม่ต้องการการดูแลรักษามาก ด้วยเหตุนี้แบตเตอรี่ไอออนลิเทียมจึงได้รับความสนใจมาใช้ในอุปกรณ์ไฟฟ้าที่สามารถพกพาได้และยานยนต์ไฟฟ้า แต่อย่างไรก็ตามแบตเตอรี่ไอออนลิเทียม (Lithium-ion battery) มีข้อด้อยที่สำคัญคือต้นทุนที่สูงและปัญหาด้านความปลอดภัยเนื่องจากแบตเตอรี่ไอออนลิเทียมใช้อิเล็กโทรไลต์สารอินทรีย์ซึ่งสามารถลุกติดไฟได้ ส่งผลให้แบตเตอรี่ไอออนลิเทียมไม่เหมาะสมจะนำมาใช้งานในระบบขนาดใหญ่ เพื่อแก้ไขข้อบกพร่องของระบบแบตเตอรี่ไอออนลิเทียม จึงได้มีการคิดค้นแบตเตอรี่ระบบใหม่ เช่น แบตเตอรี่ไอออนโซเดียม [1] แบตเตอรี่ไอออนแมกนีเซียม [2] แบตเตอรี่ไอออนสังกะสี [3] และแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมเป็นต้น [4, 5]

แบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียม (Aluminium-ion battery, AIB) เป็นระบบแบตเตอรี่ที่ได้รับความสนใจเนื่องจากอะลูมิเนียมเป็นธาตุที่มีอยู่ในปริมาณมากในธรรมชาติ มีปริมาณการผลิตสูง ราคาต่ำ ปลอดภัย และไม่ไวต่อความชื้นและออกซิเจนในอากาศ นอกจากนี้อะลูมิเนียมยังเป็นโลหะที่มีความจุไฟฟ้าจำเพาะเชิงปริมาตรสูงจึงมีศักยภาพสูงในการนำมาประยุกต์ใช้ในแบตเตอรี่ อย่างไรก็ตามปัจจุบันแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมยังคงมีปัญหในเรื่องอายุการใช้งานที่สั้นเนื่องจากวัสดุแคโทดที่ใช้เกิดการสลายตัวและมีแรงดันไฟฟ้าของเซลล์ต่ำ การแก้ปัญหาดังกล่าวสามารถทำได้โดยการเลือกวัสดุที่ใช้เป็นขั้วแคโทดและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมเพื่อให้อนุพันธ์

ไอออนอะลูมิเนียมสามารถแทรกตัวในขั้วแคโทดและผกกลับได้ ซึ่งจะช่วยพัฒนาสมรรถนะและอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ [6]

ในส่วนของขั้วแคโทดนั้นมีรายงานว่ากราฟไฟต์เป็นตัวเลือกที่ดีสำหรับใช้เป็นวัสดุขั้วแคโทดของแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียม เนื่องจากกราฟไฟต์ประกอบด้วยโครงสร้างของชั้นกราฟีนซึ่งซ้อนทับกันและยึดกันไว้ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van de Waals force) ทำให้สามารถคัดแปรช่องว่างระหว่างชั้นกราฟีนได้ ส่งผลให้กราฟไฟต์สามารถยอมให้ไอออนลบสามารถแทรกตัวเข้าไปอยู่ระหว่างชั้นกราฟีนได้ ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงส่งผลให้แบตเตอรี่มีจำนวนรอบการใช้งานสูงในขณะที่ให้ความหนาแน่นพลังงานจำเพาะสูงเพียงพอและกำลังไฟฟ้า อย่างไรก็ตาม แม้ว่ากราฟไฟต์จะมีศักยภาพสูงในการใช้เป็นขั้วแคโทดสำหรับแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียม เนื่องจากให้สมรรถนะที่ดีและราคาต่ำ แต่กราฟไฟต์ธรรมชาตินั้นเป็นวัสดุที่ใช้แล้วหมดไปไม่สามารถทดแทนได้ การใช้กราฟไฟต์ซึ่งผลิตจากชีวมวลจึงเป็นแนวทางที่สำคัญในการทดแทนกราฟไฟต์ธรรมชาติ

ข้าวโพดเป็นพืชเศรษฐกิจที่เกษตรกรให้ความสนใจและนิยมปลูกเป็นจำนวนมาก อีกทั้งในทุกๆปีพบว่าแนวโน้มของการปลูกข้าวโพดจะยังคงเพิ่มขึ้นตามลำดับซึ่งหลังจากช่วงเวลาของการเก็บเกี่ยวจะประสบกับปัญหาซึ่งเกี่ยวข้องกับการกำจัดวัสดุเหลือทิ้งจากข้าวโพด การกำจัดวัสดุเหลือทิ้งที่นิยมทำกันคือการนำไปใช้เป็นอาหารสัตว์ ใช้ทำปุ๋ยชีวภาพหรือนำไปเผาทิ้งซึ่งการเผาทำให้เกิดปัญหามลพิษทางอากาศตามมา ข้าวโพดมีองค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulosic) ดังนั้นข้าวโพดจึงมีทั้งเซลลูโลส (Cellulose) เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) และลิกนิน (Lignin) ซึ่งเป็นแหล่งของคาร์บอนจำนวนมาก [7] ด้วยเหตุดังกล่าวทำให้งานวิจัยนี้สนใจนำเปลือกข้าวโพดนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อผลิตวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน (porous carbon material) และพัฒนาวัสดุดังกล่าวเพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดของแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียม โดยปกติการผลิตกราฟไฟต์จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการผลิตซึ่งในทางปฏิบัติจะใช้อุณหภูมิสูงถึง 3000 °C แต่ในงานวิจัยนี้เลือกใช้เฟอร์ริกไนเตรต ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสนับสนุนให้เกิดการปรับปรุงวัสดุคาร์บอนกราฟไฟต์มีรูพรุน (porous graphitic carbon material) โดยมีความเป็นรูพรุนสูงขึ้น และเหนี่ยวนำให้เกิดกราฟไฟต์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังช่วยให้การนำไฟฟ้าสูงขึ้นด้วยและสามารถลดอุณหภูมิที่ใช้ในการผลิตคาร์บอนกราฟไฟต์ลง ด้วยเหตุดังกล่าวจึงมีความเป็นไปได้สูงที่วัสดุคาร์บอนมีรูพรุนจะสามารถนำมาใช้เป็นขั้วแคโทดสำหรับแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียม [8, 9]

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อสร้างแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมโดยใช้แคโทดจากคาร์บอนมีรูพรุนที่เตรียมจากเปลือกข้าวโพด

1.2.2 ศึกษาการปรับปรุงวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน (porous graphitic carbon material) จากเปลือกข้าวโพดเพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียม

1.2.3 ศึกษาผลของคาร์บอนที่สังเคราะห์จากเปลือกข้าวโพดที่มีต่อการทำงานของแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียม

1.3 ขอบเขตการทดลอง

ส่วนที่ 1 การเตรียมคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพดด้วยการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (Nitrogen) โดยใช้อุณหภูมิในช่วง 550 ถึง 850°C และความเข้มข้นของสารละลายเฟอริกไนเตรต 0-0.1 M

ส่วนที่ 2 การเตรียมแบตเตอรี่

อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็นของผสมระหว่างอะลูมิเนียมคลอไรด์ ($AlCl_3$) กับยูเรีย (Urea) และการเตรียมขั้วแคโทดประกอบด้วยคาร์บอน คาร์บอนแบล็ค (BP2000) และสารยึดเกาะ (Binder) โดยกำหนดสัดส่วน 90:0:10, 80:10:10 และ 80:5:15 ร้อยละโดยน้ำหนัก

ส่วนที่ 3 การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีและสมบัติทางกายภาพ

1. เทคนิคกัลวานอสแตติก (Galvanostatic)

กำหนดช่วงของแรงดันไฟฟ้าและใช้ความหนาแน่นกระแสคงที่เพื่อศึกษาพฤติกรรมการประจุไฟฟ้า (Charge) และการคายประจุไฟฟ้า (Discharge) พฤติกรรมของแบตเตอรี่เมื่อแรงดันไฟฟ้าเปลี่ยนและทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่ (Cycling performance) รวมถึงประสิทธิภาพความทนทาน (Rate capability) ของแบตเตอรี่เมื่อเปลี่ยนความหนาแน่นกระแส โดยกำหนดให้ความหนาแน่นกระแสเป็น 50-200 mA/g การทดสอบจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้อง

2. Cyclic voltammetry (CV)

ช่วงของแรงดันไฟฟ้าในการทดสอบ 0.5 V ถึง 2.4 V โดยใช้อัตราการสแกน (Scan rate) เท่ากับ 1 mV/s เป็นจำนวนทั้งหมด 4 รอบและการทดสอบจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้อง (28-30°C)

3. การวิเคราะห์

3.1 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer : XRD)

เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและความเป็นกราฟไฟต์ของคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพด

3.2 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer)

เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบและโครงสร้างของคาร์บอนรวมถึงตรวจสอบความเป็นกราฟไฟต์ของคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพด อีกทั้งเพื่อศึกษากระบวนการเกิดสปีชีส์ใหม่ (speciation) และการเสื่อมลงของข้อบกพร่องในช่วงการประจุไฟและการคายประจุไฟ

3.3 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (Nitrogen adsorption-desorption apparatus)

เป็นเทคนิคการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว (Surface area) และขนาดรูพรุนของคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพด โดยเทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวหรือรูพรุนด้วยก๊าซไนโตรเจน

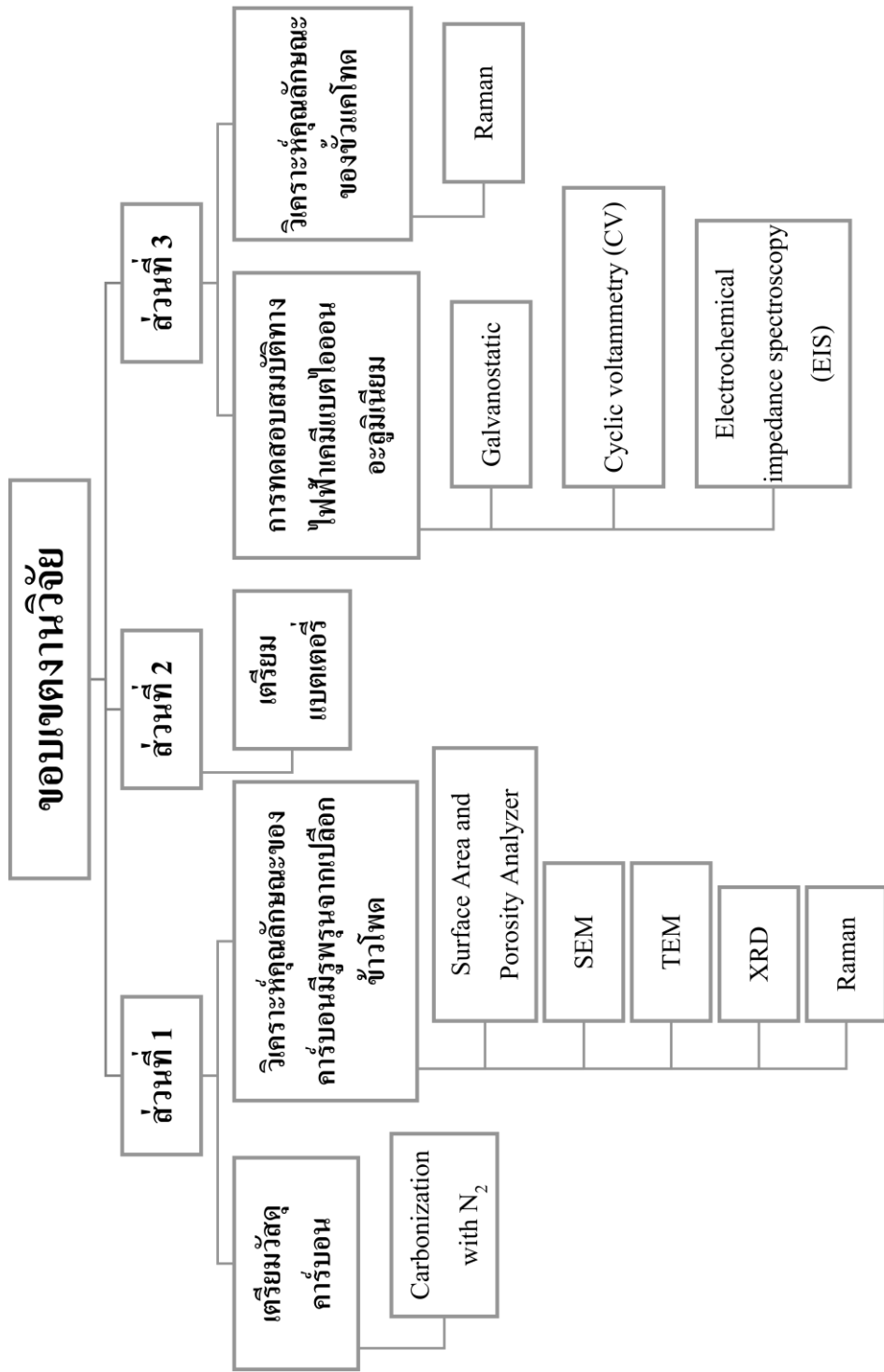
3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

เพื่อวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพดในระดับไมโครเมตร

3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

เพื่อวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพดในระดับนาโนเมตร

รูปที่ 1 แผนภูมิสรุปขอบเขตงานวิจัย



1.4 ตารางแผนงาน

ตารางที่ 1 แผนงานของวิทยานิพนธ์

ลำดับ	กิจกรรม	แผนงานปีพ.ศ. 2561 - 2562						
		มิ.ย. - ก.ค.	ส.ค. - ก.ย.	ต.ค. - พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค. - ก.พ.	ม.ค. - ม.ย.	พ.ค.
1	ศึกษาและรวบรวมข้อมูลงานวิจัย - แบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียม - คาร์บอนจากชีวมวล							
2	การเลือกและเตรียมอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ที่เหมาะสม							
3	การเลือกและเตรียมตัวรองรับ (substrate) สำหรับเป็นขั้วแคโทดที่ เหมาะสม							
4	การเลือกสารยึดเกาะ (binder) ที่ เหมาะสม							
5	การเตรียมคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือก ข้าวโพด							
6	การทดสอบขั้วแคโทดสำหรับ แบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมที่เป็น คาร์บอนเกรดอุตสาหกรรม							
7	การทดสอบขั้วแคโทดสำหรับ แบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมที่ได้จาก คาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพด							
8	รวบรวมข้อมูลและเขียนวิทยานิพนธ์							

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 แบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียม (Al-ion batteries (AIBs))

2.1.1 ขั้วอะลูมิเนียม

แบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมเป็นเซลล์ทุติยภูมิ (Secondary cell) ซึ่งสามารถประจุไฟฟ้าและนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยการส่งกระแสผ่านวงจรในทิศทางตรงข้ามกับกระแสในระหว่างการปลดปล่อย [10] อะลูมิเนียมเป็นธาตุที่สามารถค้นพบบนเปลือกโลกและมีปริมาณมากเป็นอันดับ 3 รองจากธาตุออกซิเจนและธาตุซิลิกอน โดยอะลูมิเนียมได้รับความสนใจอย่างมากเพื่อใช้เป็นโลหะในขั้วแอโนด (Anode) สำหรับระบบไฟฟ้าเคมีอะลูมิเนียม [11] เนื่องจากอะลูมิเนียมเป็นโลหะที่มีราคาต้นทุนต่ำ ปลอดภัย และมีความสามารถในการประจุไฟสูงเมื่อนำไปใช้เป็นขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ส่งผลต่ออายุการใช้งานที่ยาวนานซึ่งเป็นที่ต้องการ โดยแบตเตอรี่ดังกล่าวสามารถนำไปใช้กับงานระบบกักเก็บพลังงาน (energy storage) นอกจากนี้อะลูมิเนียมแสดงค่าความหนาแน่นสูงถึง 2.7 g cm^{-3} ควบคู่กับความสามารถในการให้ 3 อิเล็กตรอนในปฏิกิริยารีดอกซ์ส่งผลให้ไอออนสามารถแทรกตัวเข้าในระหว่างขั้วแคโทดกับขั้วแอโนดได้ซึ่งแสดงถึงพลังงานและความจุสูง อีกทั้งยังสามารถเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่ชนิดอื่นที่ใช้อย่างแพร่หลายในปัจจุบันได้แก่ แบตเตอรี่ไอออนลิเทียม (Li-ion batteries) ที่แสดงความสามารถในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเพียงหนึ่งตัว (Li-ion battery: $0.406 \text{ kW h kg}^{-1}$, Al-ion battery: $1.06 \text{ kW h kg}^{-1}$) และความจุทางทฤษฎีเชิงปริมาตรต่ำกว่า แบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียม (ค่าความจุเชิงปริมาตร 2045 mAh cm^{-1} และ 8040 mAh cm^{-3} สำหรับแบตเตอรี่ไอออนลิเทียมและอะลูมิเนียม ตามลำดับ) [12] เมื่อพิจารณาจากความจุเชิงปริมาตรสูงของแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมจึงสามารถนำมาใช้ในอุปกรณ์หรือระบบที่มีขนาดเล็กสำหรับใช้เป็นระบบกักเก็บพลังงาน เช่น อุปกรณ์ทางไฟฟ้าที่สามารถพกพาได้, ยานพาหนะทางไฟฟ้า (EVs) และเทคโนโลยีการสำรองไฟฟ้าสำหรับโครงข่ายไฟฟ้า (grid-scale storage) [11]

อย่างไรก็ตาม แบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมยังคงประสบปัญหาอายุการใช้งานค่อนข้างต่ำ (น้อยกว่า 100 รอบ) ประกอบกับความจุที่ลดลงอย่างรวดเร็วลดลง 26-85% หลังใช้งานแบตเตอรี่มากกว่า 100 รอบ [13] แสดงความสามารถในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของอะลูมิเนียมที่ลดลง วัสดุแคโทดเกิด

การสลายตัวและแรงดันไฟฟ้าการคายประจุต่ำ (voltage discharge) ปัญหาดังกล่าวมีผลโดยตรงกับการหาวัสดุแคโทดที่เหมาะสมซึ่งมีผลทำให้การถ่ายโอนของอนุพันธ์ไอออนสามารถเกิดขึ้นและทำให้เกิดกระบวนการที่ผันกลับได้ [5]

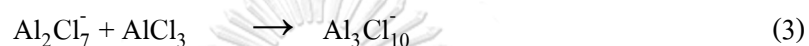
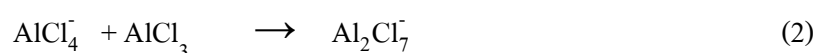
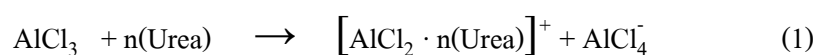
2.1.2 ของเหลวไอออนิก (Ionic liquids)

ของเหลวไอออนิก (Ionic liquids) เป็นของเหลวที่เติมไปด้วยไอออนโดยเกิดจากสาร 2 ตัวที่เป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง เมื่อสารดังกล่าวผสมกันจะแสดงจุดหลอมเหลวต่ำกว่า $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทำให้สารผสมเปลี่ยนจากสถานะของแข็งเป็นของเหลวซึ่งเรียกว่าของเหลวไอออนิกที่อุณหภูมิห้อง (Room temperature ionic liquid (RTIL)) ของเหลวไอออนิกประกอบด้วยไอออนบวกอินทรีย์และไอออนลบอินทรีย์หรืออนินทรีย์ อีกทั้งเป็นสารละลายที่ไม่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (Non-aqueous) [14] ข้อดีของของเหลวไอออนิกคือมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูง ปฏิกริยาให้และรับอิเล็กตรอนมีความเสถียรและมีศักย์ไฟฟ้าของการสลายตัวของอิเล็กโทรไลต์สูงดังนั้นอิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้จึงเหมาะสมสำหรับแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมที่สามารถประจุไฟฟ้าได้ [15] การใช้ไอออนบวกอินทรีย์โดยส่วนใหญ่เป็นสารประกอบไนโตรเจน ในยุคแรกของการศึกษาของเหลวไอออนิกแหล่งของไอออนบวกจะมาจากสารควอเทอร์นารีแอมโมเนียม (quaternary ammonium) เช่น ไอออนบวกเป็นอิมิดาโซเลียม (imidazolium) และไพริดีเนียม (pyridinium) คลอไรด์ พบว่ารูปแบบของกลุ่มไอออนลบของอะลูมิเนียมประกอบด้วย AlCl_4^- และ Al_2Cl_7^- [16] สารประกอบเชิงซ้อนไอออนลบ (anions) ประกอบด้วยสารประกอบเชิงซ้อนฮาโลอะลูมิเนต (haloaluminate complex ions) เช่น $[\text{AlX}_4]^-$ และกลุ่มกรดลิวอิส (Lewis acidic species) เช่น $[\text{Al}_2\text{X}_7]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) โดยจะสามารถแทรกตัวเข้าไปในวัสดุเจ้าภาพ (Host material) โดยใช้วิธีการทางไฟฟ้าเคมี [17]

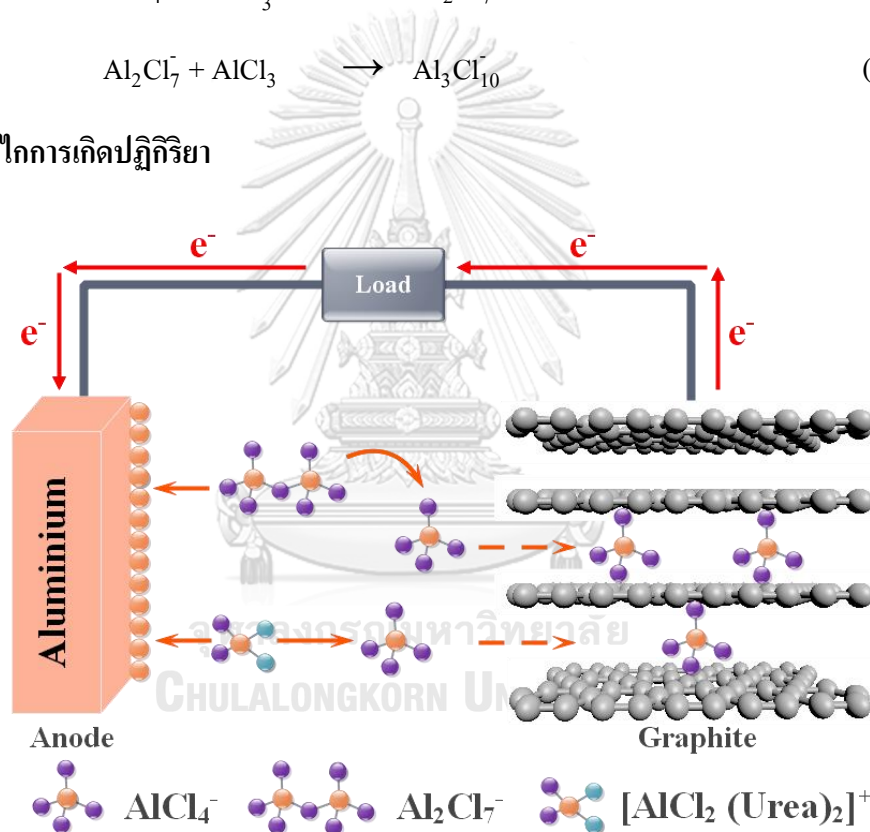
ของเหลวไอออนิกแอนะล็อก (Ionic liquid analogs)

เนื่องจากของเหลวไอออนิกชนิดไอออนบวกใช้ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม ซึ่งเป็นตัวเลือกที่มีราคาต้นทุนสูงจึงมีอิเล็กโทรไลต์ชนิดใหม่ขึ้นมาทดแทนโดยใช้ของเหลวไอออนิกแอนะล็อก (ionic liquid analogs (ILAs)) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า deep eutectic solvents ซึ่งเป็นของเหลวไอออนิกที่เกิดโดยสารผสมระหว่างกรดลิวอิสกลุ่มเฮไลด์ (strongly Lewis acidic metal halide) และลิวอิสลิแกนด์เบส (Lewis basic ligand) Michael Angell และคณะได้รายงานผลการศึกษาศึกษาของเหลวไอออนิกแอนะล็อกซึ่งเป็นของผสมระหว่างอะลูมิเนียมคลอไรด์และยูเรีย ซึ่งต่อมาของเหลวไอออนิกแอนะล็อกดังกล่าวได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีโดยสามารถใช้เป็น

อิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมซึ่งมีต้นทุนการผลิตต่ำกว่าของเหลวไอออนิกแอนะล็อกระบบอื่น อีกทั้งยังลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเนื่องจากเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้องและติดไฟยาก [18] ของเหลวไอออนิกแอนะล็อกนิยมใช้ในระบบของเหลวไอออนิกอะลูมิเนียม [16] โดยปฏิกิริยาที่สามารถเป็นไปได้สำหรับระบบอะลูมิเนียมคลอไรด์/ยูเรีย ($\text{AlCl}_3/\text{Urea}$) ถูกนำมาแสดงดังต่อไปนี้



2.1.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยา

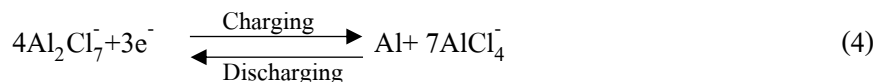


รูปที่ 2 แผนภาพของการประจุไฟ (Charging) ของแบตเตอรี่

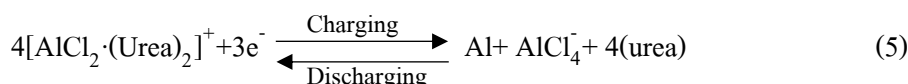
Michael Angell และคณะได้กล่าวไว้ว่าอิเล็กโทรไลต์ของเหลวไอออนิกแอนะล็อกหรือจะเรียกว่า deep eutectic solvents เกิดจากสารผสมของอะลูมิเนียมคลอไรด์ (AlCl_3) กับลิแกนด์เอไมด์ที่เป็นตัวให้ออกซิเจน (oxygen donor amide ligand) เช่น ยูเรียหรืออะเซตาไมด์ อิเล็กโทรไลต์ในระบบอะลูมิเนียมคลอไรด์/ยูเรีย ($\text{AlCl}_3/\text{Urea}$) พบว่าไอออนของอะลูมิเนียมคลอไรด์ (AlCl_3) เกิดการแตกพันธะให้อิออนพันธ์ไอออนลบได้แก่ AlCl_4^- และ Al_2Cl_7^- อีกทั้งให้ไอออนบวก

$[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{Urea})_n]^+$ ซึ่งการดำเนินไปของปฏิกิริยาการประจุไฟ-คายประจุ (charging-discharging) แสดงตามปฏิกิริยา (4)-(6)

ปฏิกิริยาขั้วแอโนด (ขั้วลบ) เส้นทางที่ 1:



ปฏิกิริยาขั้วแอโนด (ขั้วลบ) เส้นทางที่ 2:



ปฏิกิริยาขั้วแคโทด (ขั้วบวก):



โดยที่ x แสดงถึงจำนวนคาร์บอนอะตอมต่อไอออนลบที่แทรกเข้ากราไฟต์ (intercalated anion) [18]

2.1.4 ขั้วแคโทด

วัสดุเข้าภาพเป็นวัสดุส่วนที่เกิดการแทรกเข้าและการแทรกออก (Intercalation/Deintercalation) ของอะลูมิเนียมไอออน ซึ่งได้มีความพยายามที่จะทดลองเพื่อหาวัสดุใหม่ที่ใช้เป็นแคโทดได้สำเร็จโดยเป็นวัสดุที่ให้ความจุจำเพาะสูง (specific capacity) ได้แก่ วานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5 , 273 mA h g^{-1}) อนาโทส (TiO_2 , 75 mA h g^{-1}) นิกเกิลซัลไฟด์บนคาร์บอน ($\text{Ni}_3\text{S}_2 @ \text{carbon}$, 60 mA h g^{-1}) และคอปเปอร์ซัลไฟด์ ($\text{CuS} @ \text{carbon}$, 90 mA h g^{-1}) แต่ออกไซด์ (oxide) และซัลไฟด์ (sulfide) ของขั้วแคโทดเหล่านี้ก่อให้เกิดผลกระทบต่อประสิทธิภาพของ ความจุอย่างรวดเร็ว เมื่อรอบการใช้งานแบตเตอรี่มากขึ้นซึ่งทำให้อายุการใช้สั้นลง [12] อย่างไรก็ตามเมื่อใช้งานขั้วแคโทดดังกล่าวยังคงพบว่าจะแสดงการสลายตัวของวัสดุขั้วแคโทด แรงดันไฟฟ้า ในการคายประจุของเซลล์ต่ำ รอบการใช้งานต่ำ (น้อยกว่า 100 รอบ) และความจุลดลงอย่างรวดเร็ว (หลังจาก 100 รอบใช้งานพบว่าความจุลดลง 26-58%) [19]

2.1.4.1 คาร์บอนกราไฟต์ (Graphitic carbon)

กราไฟต์ (graphite) คือวัสดุที่เป็นตัวเลือกที่ดีสำหรับการใช้เป็นวัสดุขั้วแคโทดซึ่งไอออน สามารถเกิดการแทรกตัวเข้า (intercalation) ระหว่างชั้นกราฟีน สำหรับในงานแบตเตอรี่ที่สามารถ ประจุไฟได้ มีการศึกษาปฏิกิริยาการแทรกเข้า (intercalation) และส่วนประกอบต่างๆ รวมถึง ความสามารถในการเก็บประจุของกราไฟต์จะสัมพันธ์กับจำนวนของอนุพันธ์ไอออนที่แทรกตัว โดยถูกจำกัดด้วยขนาดของอนุพันธ์ไอออน อีกทั้งยังขึ้นกับโครงสร้างและลักษณะพื้นฐานวิทยาของ

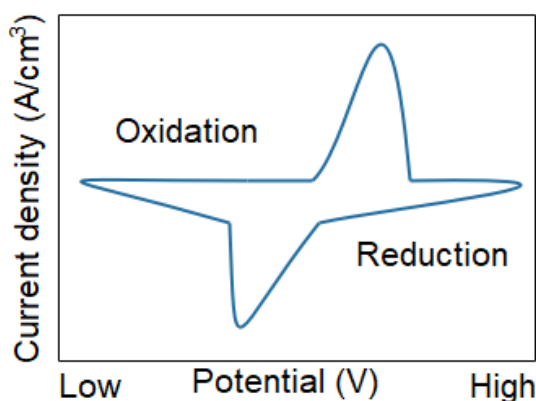
วัสดุกราฟไฟต์ [20] ในกรณีของคาร์บอนอสัณฐาน (amorphous carbon) สามารถส่งผลให้ประสิทธิภาพการแทรกตัวของอนุพันธ์ไอออนสูงแต่ความสามารถในช่วงของการแทรกตัวออกต่ำ โดยอนุภาคกราฟไฟต์จะแสดงขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าและดีกรีความเป็นผลึกของสาร (Degree of Crystallinity) สูงกว่าคาร์บอนอสัณฐานซึ่งเหมาะสมต่อการแทรกตัวเข้าไปในวัสดุกราฟไฟต์ของไอออนลบ โดยที่ความสมบูรณ์ของโครงสร้างกราฟไฟต์ถูกคงสภาพไว้อย่างดี [4]

นอกจากกราฟไฟต์ที่พบในธรรมชาติ (Natural graphite) ยังมีกราฟไฟต์สังเคราะห์ที่สามารถผลิตได้จากสารอินทรีย์ เป็นสารตั้งต้นที่มีองค์ประกอบคาร์บอนซึ่งใช้ในการผลิตกราฟไฟต์ ขณะที่ในภาคของอุตสาหกรรม กราฟไฟต์ได้จากสารตั้งต้นที่ไม่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบผลิตได้โดยใช้อุณหภูมิสูงถึง 3000°C ภายใต้ก๊าซเฉื่อย [8] ต่อมาได้มีการปรับปรุงวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน (porous carbon materials) เพื่อให้ความเป็นกราฟไฟต์เพิ่มขึ้นโดยได้มีการพัฒนาคาร์บอนกราฟไฟต์แบบลำดับชั้น (hierarchical graphitic carbons) ด้วยวิธีการใช้สารประกอบเหล็กโดยเลือกเฟอริกไนเตรด ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) มาทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสนับสนุนให้สามารถผลิตวัสดุคาร์บอนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000°C อีกทั้งทำให้สามารถควบคุมโครงสร้างผลึก มีความเป็นรูพรุนสูง ค่าการนำไฟฟ้าสูง และมีเสถียรภาพทางเคมีและไฟฟ้าเคมี [9, 21]

2.2 เครื่องมือและเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์

2.2.1 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry)

วิธีการบ่อนความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็นวิธีที่นิยมใช้เพื่อศึกษาพฤติกรรมของขั้วไฟฟ้าซึ่งจะกำหนดช่วงความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ซึ่งผลที่ได้จะแสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของอนุพันธ์ไอออนที่ว่องไวทางไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์และวิเคราะห์เสถียรภาพของแบตเตอรี่ได้โดยจะแสดงถึงไอออนที่แทรกตัวเข้าและออกจากขั้วแคโทด โดยที่พีคของไอออนที่เกิดการแทรกตัวเข้าไปในขั้วแคโทดจะปรากฏขึ้นเมื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ในขณะที่พีคของการแทรกตัวออกของไอออนจะแสดงเมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทั้งนี้จะเป็นการวิเคราะห์กลไกปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าเพื่อระบุอนุพันธ์ไอออนอะลูมิเนียมในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งวัดได้ 2 พารามิเตอร์โดยแสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (i) กับศักย์ไฟฟ้า (E) เรียกว่า “ไซคลิกโวลแทมโมแกรม” [22, 23]



รูปที่ 3 แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรม

2.2.2 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่ใช้กันมากที่สุดตัวหนึ่งที่ใช้ในทางเคมี ฟิสิกส์ แร่วิทยา และวัสดุศาสตร์ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เมื่อผ่านชั้นต่างๆของอะตอมหรือโมเลกุลภายในวัสดุหรือสารตัวอย่างนั้น แล้วทำการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมต่างๆ ข้อมูลที่ตรวจวัดได้เมื่อผ่านการแปรผลแล้ว ทำให้สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ (identification) โครงสร้างผลึกของวัสดุหรือสารตัวอย่าง อีกทั้งการวิเคราะห์เทคนิคนี้ถูกใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุคาร์บอน โดยจะสามารถวิเคราะห์โครงสร้างที่เป็นผลึก คาร์บอนอสัณฐาน (Amorphous carbon) รวมถึงโครงสร้างที่เป็นกราฟไฟต์ [24-26]

2.2.3 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer)

เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy) ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของคาร์บอนในระดับโครงสร้างอะตอมและการแสดงความเป็นกราฟไฟต์ ผลของรามานสเปกตรัมเกิดจากการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาภายในของโฟตอนร่วมกับการสั่นของพันธะเคมี [27] เทคนิครามานอาศัยเทคนิควัดการกระเจิงแสงและสามารถตรวจสอบตัวอย่างได้ในสถานะที่บรรจุซึ่งทำให้ไม่ต้องนำตัวอย่างออกจากภาชนะบรรจุเพื่อลดการปนเปื้อนของตัวอย่างได้ นอกจากนี้ยังสามารถตรวจวัดลักษณะเฉพาะ เช่น ลักษณะโครงสร้างผลึก ลักษณะการแยกวัฏภาคและลักษณะการจับตัวกันในโครงสร้างได้ เทคนิครามานสเปกโตรสโคปีดังกล่าวนิยมใช้สำหรับโดยวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างกราฟไฟต์ในช่วงการประจุไฟและการคายประจุของแบตเตอรี่ที่แรงดันไฟฟ้าต่างๆ อีกทั้งรามานสเปกตรัมสามารถยืนยันการแทรกตัวของไอออนลบเข้าชั้นกราฟไฟต์โดยจะแสดงเป็นพีค G และ 2D [20, 26]

2.2.4 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (Surface Area and Porosity Analyzer (BET))

เป็นเครื่องมือที่ใช้เทคนิคการดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) โดยอาศัยเทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวหรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจนด้วยวิธีบีอีที (Brunauer, Emmett and Teller, BET method)

2.2.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope (SEM))

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนได้ทำการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ถูกส่องกราดบนพื้นผิวของตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งจะสามารถตรวจสอบลักษณะพื้นผิวและการเรียงตัวของผลึกด้วยระบบการรับสัญญาณเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนและถูกกระเจิงกลับ (Back Scattered Electron) ระบบจะตรวจจับสัญญาณและทำการประมวลผลแสดงบนจอภาพ โดยสัญญาณที่เกิดมีอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron, SE) บอกลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างแสดงเป็นภาพสามมิติและอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back scattered electrons, BSE) โดยจะแสดงองค์ประกอบของตัวอย่างเป็นภาพสองมิติ [28]

2.2.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy (TEM))

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับศึกษาโครงสร้างจุลภาค สัณฐานของอนุภาค โครงสร้างผลึกโดยใช้แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบเทอร์มิออนิกชนิด LaB₆ ทำงานที่ความต่างศักย์ 200 keV โดยจะยิงอิเล็กตรอนทะลุผ่านชิ้นงานบางและอิเล็กตรอนดังกล่าวจะประพาดตัวเหมือนประจุลบที่วิ่งไปทั่วชิ้นงาน ดังนั้นเทคนิคดังกล่าวจะช่วยทำให้เพิ่มความเข้าใจในเรื่องการเปลี่ยนแปลงและผลจากการคาร์บอนในเซชัน รวมถึงยังสามารถช่วยตรวจสอบความเป็นกราฟไฟต์ของวัสดุคาร์บอน [29, 30]

2.3 เอกสารสำรวจ (Literature review)

2.3.1 เปรียบเทียบผลของระบบแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมและประสิทธิภาพทางไฟฟ้า

การปรับปรุงวัสดุขั้วแคโทดสำหรับแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมเริ่มต้นขึ้นในปี 2015 โดย Meng-Chang Lin และคณะได้ทำการศึกษาแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมโดยใช้อะลูมิเนียมฟอสเฟตเป็นขั้วแอโนด, อิเล็กโทรไลต์เป็นของเหลวไอออนิก ประกอบด้วยของผสมระหว่างอะลูมิเนียมคลอไรด์ และ 1-เอทิล-3-อิมิดาโซเลียมคลอไรด์ ([EMIm]Cl) อีกทั้งมีการปรับปรุงขั้วแคโทดโดยใช้วัสดุขั้วแคโทด

ชนิดใหม่จากการทำให้กราฟไฟต์เกิดบนนิกเกิลโพลีเมอร์ซึ่งพบว่าในช่วงแรงดันไฟฟ้า 0.5-2.42 V แสดงค่าความจุจำเพาะสูงถึง 70 mAh/g ที่ความหนาแน่นกระแส 4000 mA/g และรอบการใช้งานสูงถึง 7500 รอบ ซึ่งเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับกราฟไฟต์ธรรมชาติ (Natural graphite) พบว่าวัสดุแคโทดชนิดใหม่นี้ให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าเนื่องจากหลังการประจุไฟ-คายประจุ ลักษณะของพื้นผิวชั้นแคโทดจากกราฟไฟต์ธรรมชาติเกิดการเปลี่ยนรูปร่างไปอย่างมาก ซึ่งเป็นเหตุให้ประสิทธิภาพการใช้งานต่ำลงเมื่อเทียบกับกราฟไฟต์เกิดบนนิกเกิลโพลีเมอร์ซึ่งเป็นวัสดุแคโทดชนิดใหม่ ต่อมาได้มีการเปลี่ยนแปลงวัสดุชั้นแคโทดและเมื่อพิจารณาถึงต้นทุนอิเล็กโทรไลต์ $AlCl_3/[EMIm]Cl$ ที่ใช้สำหรับแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมพบว่าปัญหาเรื่องต้นทุนสูงทำให้ยากต่อการใช้งานในระดับที่ใหญ่ ดังนั้นการลดต้นทุนจึงเป็นความท้าทายหนึ่งสำหรับการเลือกใช้อิเล็กโทรไลต์ อีกทั้งได้มีการเปลี่ยนแปลงชนิดของอิเล็กโทรไลต์โดยใช้เป็นของผสมระหว่างอะลูมิเนียมคลอไรด์และยูเรีย ซึ่งจากผลของการทดสอบคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้กราฟไฟต์ธรรมชาติเป็นวัสดุชั้นแคโทด พบว่าแสดงค่าความจุจำเพาะ 73 mAh/g ที่ความหนาแน่นกระแส 100 mA/g โดยมีรอบการใช้งานถึง 200 รอบ แม้ว่าคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมสำหรับอิเล็กโทรไลต์ระบบ $AlCl_3/Urea$ จะต่ำกว่าอิเล็กโทรไลต์ระบบ $AlCl_3/[EMIm]Cl$ เล็กน้อยแต่สำหรับอิเล็กโทรไลต์ระบบ $AlCl_3/Urea$ กลับมีต้นทุนการผลิตที่น้อยกว่าถึง 50% [18] โดยในตารางที่ 2 ได้แสดงผลจากการเปลี่ยนวัสดุแคโทดและการเปลี่ยนแปลงอิเล็กโทรไลต์เป็น $AlCl_3/Urea$

2.3.2 เปรียบเทียบวัสดุคาร์บอนที่ใช้เป็นชั้นแคโทด

ชั้นแคโทดจากวัสดุคาร์บอนที่ได้รับมาจากชีวมวล เช่น วัสดุคาร์บอนจากเปลือกเรปซิด แสดงทั้งมีโซพอร์และไมโครพอร์ [31] วัสดุคาร์บอนไมโครพอร์จากไม้ไผ่ [32] และวัสดุคาร์บอนไมโครพอร์จากเปลือกอัลมอนต์ [33] เมื่อนำวัสดุดังกล่าวมาใช้เป็นชั้นแคโทดโดยมีความหนาแน่นกระแสเท่ากันจะแสดงค่าของความจุและรอบการใช้งานที่แตกต่างกันซึ่งที่ความหนาแน่นกระแส 800 mA/g ในกรณีที่พิจารณาค่าความจุพบว่าวัสดุคาร์บอนไมโครพอร์จากไม้ไผ่จะมีความจุสูงถึง 550 mAh/g แต่ถ้าพิจารณารอบการใช้งานพบว่าวัสดุคาร์บอนจากเปลือกเรปซิดที่แสดงทั้งมีโซพอร์และไมโครพอร์จะให้รอบการใช้งานที่มากถึง 500 รอบ ซึ่งเป็นผลมาจากการที่วัสดุคาร์บอนรูพรุนหลายขนาดรวมกัน โดยที่โครงสร้างมีโซพอร์จะช่วยให้การเคลื่อนที่ไอออนของโลหะ (M^+) เป็นไปอย่างสะดวก ในขณะที่เดียวกันเมื่อนำวัสดุไมโครพอร์มาใช้เป็นวัสดุชั้นแคโทดจะทำให้เกิดการกักเก็บไอออนไว้ได้นานและชะลอการเสื่อมของวัสดุชั้นแคโทด ด้วยเหตุนี้การมีขนาดรูพรุนหลายขนาดจึงช่วยในการปรับปรุงประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ได้ ซึ่งในตารางที่ 3 จะแสดงการ

เปรียบเทียบวัสดุคาร์บอนที่นำมาใช้เป็นขั้วแคโทดในแบตเตอรี่และในตารางที่ 4 จะแสดงการเปรียบเทียบวิธีการเตรียมและคุณสมบัติของวัสดุคาร์บอน



ตารางที่ 2 แสดงการเปรียบเทียบผลของระบบแบตเตอรี่ได้ออนอะลูมิเนียมและประสิทธิภาพทางไฟฟ้า

ขั้วแอโนด	ขั้วแคโทด	สารละลายอิเล็กโทรไลต์	ช่วงแรงดันไฟฟ้า (V)	ความจุเฉพาะ (mAh/g)	ความหนาแน่นกระแส (mA/g)	รอบการใช้งาน	อ้างอิง
Al foil	graphitic foam	AlCl ₃ /EMIm]Cl (1.3:1)	0.5 – 2.42	70	~4000	>7500	[13]
	pyrolytic graphite		0.01 – 2.45	60–66	66	>200	
Al foil	3D graphitic foam	AlCl ₃ /EMIm]Cl (1.3:1)	0.4 – 2.45	~60	12000	4000	[34]
Al foil	graphene nanosheet	AlCl ₃ /EMIm]Cl (1.3:1)	0.4 – 2.45	~100	50 (0.5C)	9700	[12]
Al foil	natural graphite flake	AlCl ₃ /EMIm]Cl (1.3:1)	0.5 – 2.45	110	99 (0.9C)	>6000	[20]
Al foil	carbon paper	AlCl ₃ /EMIm]Cl (1.3:1)	0.4 – 2.35	69.92	100	>100	[35]
Al foil	graphite paper	AlCl ₃ /EMIm]Cl (1.3:1)	0.3 – 2.50	43	75	<=650	[36]
Al foil	a-C/GP	AlCl ₃ /EMIm]Cl (1.3:1)	0.3 – 2.50	48	75	>650	[36]
Al foil	VO ₂ nanorod	AlCl ₃ /BMIM]Cl (1:1)	0.01 – 0.90	116	50	after 100	[37]
Al foil	graphite powder	AlCl ₃ /Urea (1.3:1)	1.0 – 2.20	~73	100 (1.4C)	200	[18]
Al alloy foil	pyrolyzed graphite	AlCl ₃ /Urea (1.5 :1) at 130 °C	0.4 – 2.18	105	100	N/A	[38]
				~92.48	150	N/A	
				~87.72	200	N/A	

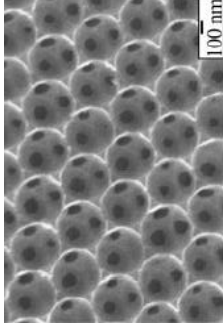
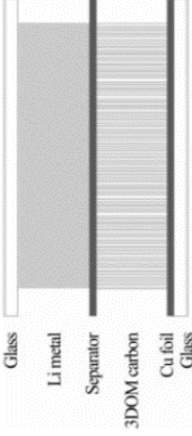

ตารางที่ 2 แสดงการเปรียบเทียบผลของระบบแบตเตอรี่ไดอะออกไซด์เชิงอินทรีย์และประสิทธิภาพทางไฟฟ้า (ต่อ)

ขั้วแอโนด	ขั้วแคโทด	สารละลายอิเล็กโทรไลต์	ช่วงแรงดันไฟฟ้า (V)	ความจุจำเพาะ (mAh/g)	ความหนาแน่นกระแส (mA/g)	รอบการใช้งาน	อ้างอิง
Al pure	carbon paper	AlCl ₃ /Urea (1.5 :1) at 120 °C	0.5 – 2.2	93	100	N/A	[6]
				75	200	500	
				78	1000	N/A	
Al metal	Graphite commercial	AlCl ₃ /Urea (1.3:1) at 28-30 °C	1.0-2.0	40	100	>200	This work
Al metal	Carbon from corn husk (under N ₂)	AlCl ₃ /Urea (1.3:1) at 28-30 °C	0.8-2.2	52	50	>50	

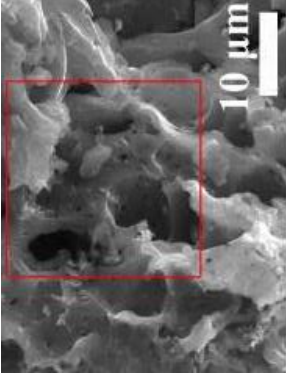
ตารางที่ 3 แสดงการเปรียบเทียบวัสดุที่ใช้คาร์บอนเป็นขั้วแคโทด

ขั้วแคโทด	ขั้วแอโนด	พื้นที่ผิว (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุน (cm^3/g)	ความจุ เริ่มต้น (mAh/g)	การคงสภาพของ ความจุ (mAh/g)	ความหนาแน่น กระแส (mA/g)	รอบการ ใช้งาน	อ้างอิง
3D ordered macroporous (3DOM)	Li foil	10-400	N/A	700	300	15.2	N/A	[39]
Rice husk derived carbon (RC)	Li	N/A	N/A	950	240	0.5 C	300	[40]
Meso/microporous carbon from rapeseed shell	Li	2090	1.28	942	486	800	500	[31]
Microporous carbon from bamboo	Li	791.8	0.38	961	550	800	150	[32]
Microporous carbon from almond shell	Li	967	0.49	916	760	100	100	[33]
				N/A	400	400	N/A	
				N/A	300	800	N/A	
Micro/mesoporous carbon from coconut shells	Li	2258.7	2.246	1233	929	200	100	[41]

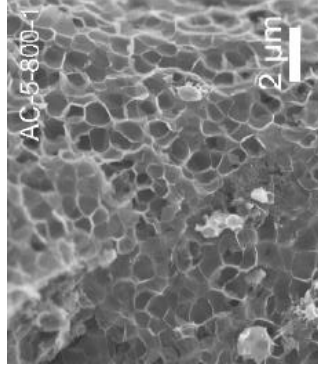
ตารางที่ 4 เปรียบเทียบการเตรียมและคุณสมบัติของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน

วัสดุคาร์บอน	วิธีการเตรียม	คุณสมบัติ	ภาพถ่าย SEM	อ้างอิง
3D ordered macroporous (3DOM)	สังเคราะห์ โดยผ่านกระบวนการปฏิกิริยาโซลเจลของการสังเคราะห์รีโซซินอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ (อาร์-เอฟ) เจลซึ่งใช้แม่แบบเป็นคอลลอยด์โพลิมิลเมทาคริเลต poly(methyl methacrylate)	3DOM สำหรับเป็นขั้วในแบตเตอรี่มีโครงสร้างที่มีรูพรุน และมีผนังเชื่อมต่อกัน มีข้อดีคือ 1. ระยะในการแพร่ของไอออนสั้นกว่าอนุภาคเกรต อุตสาหกรรมและเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง ทำให้สามารถเพิ่มโอกาสการถ่ายโอนประจุได้สูง 2. สามารถนำไฟฟ้าได้ดีเนื่องจากมีโครงสร้างที่เชื่อมต่อกัน ทำให้อิเล็กทรอนิกส์ได้อย่างต่อเนื่องเกิดเป็นสภาพการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) ที่เหมาะสม 3. ไม่จำเป็นต้องใช้สารยึดเกาะ (Binder) เนื่องจากหลังการสังเคราะห์ได้วัสดุคาร์บอน โมโนลิทประกอบด้วยโครงสร้างรูพรุนขนาดแมคโครพอร์ ซึ่งนำไปใช้เป็นขั้วและประกอบแบตเตอรี่ลักษณะคล้ายแซนวิช	 <p>ภาพถ่าย SEM โดยการใช้แม่แบบ 3DOM โดยการใช้อิมเมจ</p>  <p>ภาพนำวัสดุคาร์บอน โมโนลิทมาประกอบแบตเตอรี่</p>	[39]
		 <p>ภาพถ่ายวัสดุคาร์บอน โมโนลิท</p>		

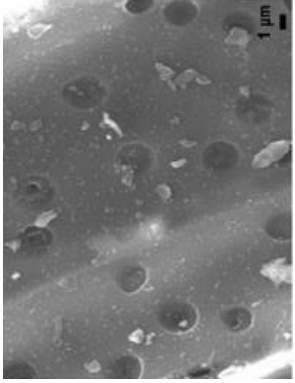
ตารางที่ 4 เปรียบเทียบการเตรียมและคุณสมบัติของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน (ต่อ)

วัสดุคาร์บอน	วิธีการเตรียม	คุณสมบัติ	ภาพถ่าย SEM	อ้างอิง
Rice husk derived carbon (RC)	เพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะของคาร์บอนจากเปลือกข้าว (RC) โดยนำเปลือกข้าวไปคาร์บอไนเซชันที่ 500°C ในเตาเผาชนิดท่อหลังจากนั้นนำไปผสมกับ KOH (1:4) และแอคติเวชันที่ 850 °C นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปล้างด้วย HCl และน้ำปราศจากไอออน	คาร์บอนจากเปลือกข้าว (Rice husk) เป็นวิธีที่ง่ายและราคาถูก การเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะของ คาร์บอนจากเปลือกข้าวทำโดยผ่านกระบวนการ แอคติเวชัน จะถูกใช้สำหรับเป็นขั้วแคโทดซัลเฟอร์ (sulfur cathode) ซึ่งโครงสร้างมีรูพรุนของเปลือกข้าว (RC) สามารถเป็นที่อยู่ของทั้งซัลเฟอร์และลิเทียม, ซิลิกอน ไดออกไซด์ (SiO ₂) อีกทั้งประกอบด้วยฟลูออรีน (F) เป็นตัวช่วยในการควบคุมการสะสม การใช้ขั้วแคโทดจากซัลเฟอร์มีค่าความจุเฉพาะที่สูงและราคาถูก	 <p>ภาพวัสดุคาร์บอนจากเปลือกข้าว</p>	[40]

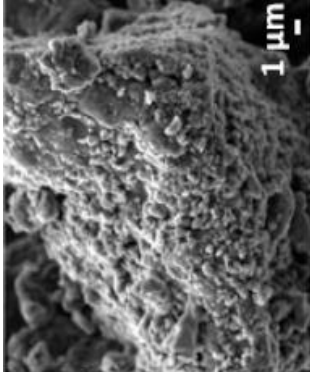
ตารางที่ 4 เปรียบเทียบการเตรียมและคุณสมบัติของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน (ต่อ)

วัสดุคาร์บอน	วิธีการเตรียม	คุณสมบัติ	ภาพถ่าย SEM	อ้างอิง
Meso/microporous carbon form rapeseed shell	เตรียมโดยนำเปลือกเรปซิดแช่ใน 5%wt KOH 12h นำมากรองและอบที่ 90°C จากนั้น ทำการแอคติเวชันที่ 800°C ในอาร์กอนเป็นเวลา 1h หลังจากนั้นนำมาปรับด้วย 1M HCl จนมี pH เป็น 7 ต่อมาล้างน้ำปราศจากไอออนและอบที่ 80°C	วัสดุคาร์บอนมีรูพรุน " ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)" แสดงถึงกะโหลกที่ผิวจำเพาะสูง ปริมาตรรูพรุนสูง และขนาดอนุภาคนาโนเล็ก ซึ่งทำให้มีแนวโน้มที่จะสามารถเป็นขั้วแคโทดได้ สำหรับวัสดุคาร์บอนมีรูพรุนที่ผ่านการการแอคติเวชันด้วย KOH ซึ่งมีหน้าที่เหนี่ยวนำให้เกิดรูพรุนโดยพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือ 5%wt KOH /800 °C/1 h. แสดงถึงรูพรุนระดับนาโนจำนวนมากซึ่งมีประโยชน์สำหรับการกระจายตัวของวัสดุที่ขั้วใช้เป็นขั้วแคโทดและแสดงการเกิดมีอยู่ของไมโครพอร์และมีเมโซพอร์ (เล็กน้อย) ด้วยเหตุนี้จึงทำให้แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะและมีปริมาตรรูพรุนสูง	 <p>ภาพวัสดุคาร์บอนจากเปลือกเรปซิด</p>	[31]

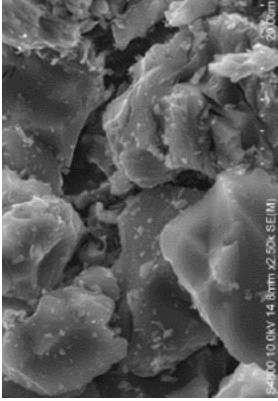
ตารางที่ 4 เปรียบเทียบการเตรียมและคุณสมบัติของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน (ต่อ)

วัสดุคาร์บอน	วิธีการเตรียม	คุณสมบัติ	ภาพถ่าย SEM	อ้างอิง
Microporous carbon from bamboo	ทำการแอคติเวชันไม้ไผ่ไปเป็นคาร์บอน (B_BC) โดยแช่ใน 8 M KOH หลังจากนั้นนำมาอบและห ล อ ม (annealed) ที่ 700°C ภายใต้อาร์กอน จะได้คาร์บอนมีรูพรุน (T_BC) นำไปล้างด้วย IMHCl และนำไปปราศจากไ อ อ น ทำการอบสุญญากาศที่ 60 °C	กระบวนการแอคติเวชัน (Activation) มีบทบาทสำคัญซึ่งพบว่าช่วยให้แมคโครพอร์เปิดออกและเพิ่มการเกิดโครงสร้างไมโครพอร์ซึ่งช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสูงถึง 14 เท่าและปริมาตรรูพรุนเกือบ 8 เท่า เมื่อเทียบกับคาร์บอนจากไม้ไผ่ในตอนต้น อีกทั้งยังมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดีเนื่องจากโครงสร้างที่มีผนังโครงสร้างเชื่อมติดกันและในกรณีใช้เป็นวัสดุขั้วแคโทดทำให้อิเล็กโทรไลต์แทรกซึมรวมถึงกระจายตัวได้สะดวกในโครงสร้างคาร์บอน	 <p>วัสดุคาร์บอนจากไม้ไผ่</p>	[32]

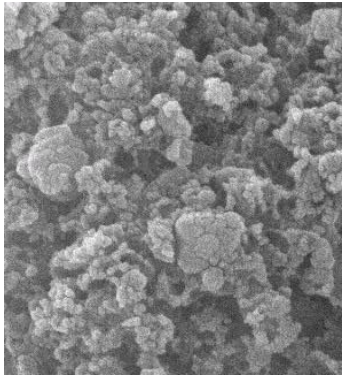
ตารางที่ 4 เปรียบเทียบการเตรียมและคุณสมบัติของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน (ต่อ)

วัสดุคาร์บอน	วิธีการเตรียม	คุณสมบัติ	ภาพถ่าย SEM	อ้างอิง
Microporous carbon from almond shell	เปลือกอัลมอนด์ (AS) บด และ แช่ ใน กรด ฟอสฟอริก (H_3PO_4) ที่ 85 °C และอบที่ 120 °C ทำ การคาร์บอนในเซชันที่ อุณหภูมิ 900 °C เป็น เวลา 4 hr และมีอัตราการ ให้ ความ ร้อน ที่ 10 °C/min ห้ ตั้ง จาก นั้น นำมาล้างน้ำปราศจาก ไอออนและอบที่ 120 °C	การคาร์บอนในเซชันนี้ทำให้ได้โครงสร้างไมโครพอร์ ของคาร์บอน โดยที่การใช้ H_3PO_4 ทำให้แสดง โครงสร้างไมโครพอร์และสามารถกำจัดธาตุที่เป็น สิ่งเจือปนไปได้ โครงสร้างไมโครพอร์ ของคาร์บอนจากเปลือกอัล มอนด์ทำหน้าที่เหมือนอ่างเก็บ ซึ่งสามารถดูดซับ วัสดุที่ใช้เป็นขั้วแคโทดไว้ได้อย่างมีประสิทธิภาพซึ่ง สามารถยับยั้งการถูกละลายลงในอิเล็กโทรไลต์ได้	 <p>ภาพถ่าย SEM วัสดุคาร์บอนจากเปลือก อัลมอนต์</p>	[33]

ตารางที่ 4 เปรียบเทียบการเตรียมและคุณสมบัติของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน (ต่อ)

วัสดุคาร์บอน	วิธีการเตรียม	คุณสมบัติ	ภาพถ่าย SEM	อ้างอิง
Micro/mesoporous carbon from coconut shells	การแยกผิวชั้นของคาร์บอนที่ได้จากเปลือกมะพร้าวโดยนำเปลือกมะพร้าวมาทุบและอบ 120 °C หลังจากนั้นทำการคาร์บอนไนเซชันที่ 350 °C ภายใต้นิวโตรเจนเป็นเวลา 2hr จากนั้นผสมวัสดุที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันร่วมกับ KOH (1:4) ให้ความร้อนในเตาเผาที่ 300 °C เป็น เวลา 30 min หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 750 °C เป็น เวลา 1hr ภายใต้นิวโตรเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำมาล้างน้ำกลั่นจนมี pH เป็น 7 และนำไปอบแห้ง	<p>การรวมกันระหว่างไมโครพอร์กับมีโซพอร์พบว่าไอออนของโลหะ (M⁺) สามารถเคลื่อนที่ผ่านโดยง่ายในช่วงการประจุไฟและการคายประจุ</p> <ul style="list-style-type: none"> ● มีโซพอร์ทำให้ระบบมีการเคลื่อนที่ของ ไอออนของโลหะ (M⁺) ง่ายขึ้นและมีประสิทธิภาพของการใช้งานดี แต่พบปัญหาของการดูดซับไม่แข็งแรง ● ไมโครพอร์ พบว่ามีปริมาตรรูพรุนสูงและความสามารถในการดูดซับแข็งแรงแต่พบว่าอิเล็กโทรไลต์มีการแทรกซึมที่ไม่ดีซึ่งยังเกิดการเคลื่อนที่ของไอออนของโลหะ (M⁺) 	 <p>ภาพวัสดุคาร์บอนจากเปลือกมะพร้าว</p>	[41]

ตารางที่ 4 เปรียบเทียบการเตรียมและคุณสมบัติของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน (ต่อ)

วัสดุคาร์บอน	วิธีการเตรียม	คุณสมบัติ	ภาพถ่าย SEM	อ้างอิง
Porous carbon from corn husk	นำเปลือกข้าวโพดตัดเป็นชิ้นและนำไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนนำไปแช่ในสารละลายฟอริกในเตรตและอบแห้งภายใต้ความดันบรรยากาศ 1 คืนที่อุณหภูมิ 80°C หลังจากนั้นทำการคาร์บอนในเซชัน (Carbonization) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 2h โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (Heating rate) ที่ 10°C/min และอัตราการไหลของแก๊ส (Flow rate) ที่ 100cm ³ /min	วัสดุคาร์บอนจากเปลือกข้าวโพดที่ผ่านการคาร์บอนในเซชันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนพบว่าแสดงผลองค์ประกอบหลักคือธาตุคาร์บอนมากถึง 80.40% ในขณะที่วัสดุคาร์บอนจากเปลือกข้าวโพดที่ผ่านการแอดดิเวชันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์แสดงองค์ประกอบหลักคือธาตุคาร์บอนอยู่ที่ 65.23% อีกทั้งผลจากการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะและโครงสร้างรูพรุนของวัสดุคาร์บอนจากเปลือกข้าวโพดที่ผ่านการคาร์บอนในเซชันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 275 m ² /g และการแอดดิเวชันภายใต้คาร์บอนไดออกไซด์มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 303 m ² /g อีกทั้งวัสดุคาร์บอนทั้งสองชนิดแสดงถึงโครงสร้างรูพรุนทั้งชนิดไมโครพอร์และเมโซพอร์โดยตรงสร้างรูพรุนมีไซพอร์จะพบมากในกระบวนการแอดดิเวชันภายใต้คาร์บอนไดออกไซด์		This work

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 วัตถุดิบ

เปลือกข้าวโพด (Corn husk) สุ่มตัวอย่างจากสวนในอำเภอป่าซาง จังหวัดลำพูน เป็นจำนวน 3 kg. และทำการสุ่มเก็บตัวอย่างในวันที่ 7 พฤษภาคม พ.ศ. 2561 อีกทั้งได้รับการอนุเคราะห์ในเรื่องการเตรียมและการวิเคราะห์วัสดุคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพดโดยนางสาวสกลสุภา คำดิบ และจากห้องปฏิบัติการวิจัยด้านการบำบัดมลพิษและวัสดุสิ่งแวดล้อม (Pollution treatment and Environmental material, PTEM) ของผู้ช่วยศาสตราจารย์.ดร.อดิศักดิ์ ไสยสุข

3.2 วัสดุและสารเคมีที่ใช้

ตารางที่ 5 แสดงข้อมูลของวัสดุและสารเคมี

วัสดุและสารเคมี	สูตรเคมี	มวลโมเลกุล (g/mol)	บริษัทผู้ผลิต
Nitrogen gas	N_2	28.01	Thai industrial gas (TIG)
Ferric (III) nitrate nonahydrate	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$	241.90	Ajax Finechem
Aluminium chloride	$AlCl_3$	133.34	TCI Chemical
Urea	NH_2CONH_2	60.06	Kemas
Polyvinylidene difluoride (PVDF)	$(CH_2CF_2)_n$	~180,000 (by GPC)	Sigma-Aldrich
N,N-Dimethylformamide (DMF)	C_3H_7NO	73.09	Fisher Scientific

3.3 อุปกรณ์

เตาเผาอับอากาศ เครื่องกวนสาร (Magnetic Stirrer) เครื่องตัดขั้วแคโทด (Coin Cell Electrode Disc Cutter) เครื่องอัดถ่านกระดุม (Hydraulic Coin Cell Crimping Machine) กล่องถุงมือ (Glove Box) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและเครื่องเคลือบ (Heat Coating Machine)

3.4 การเตรียมคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพด

1. นำเปลือกข้าวโพดมาตัดเป็นชิ้นและนำไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน
2. หลังจากนั้นนำเปลือกข้าวโพดแช่ในสารละลายเฟอร์ริกไนเตรด ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)
3. อบแห้งที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 hr.
4. นำเปลือกข้าวโพดผ่านกระบวนการคาร์บอนไนซ์ (Carbonization) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ $550\text{-}850^\circ\text{C}$ โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (Heating rate) ที่ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ และอัตราการไหลของแก๊ส (Flow rate) ที่ $100\text{ cm}^3/\text{min}$

3.5 เตรียมแบตเตอรี่

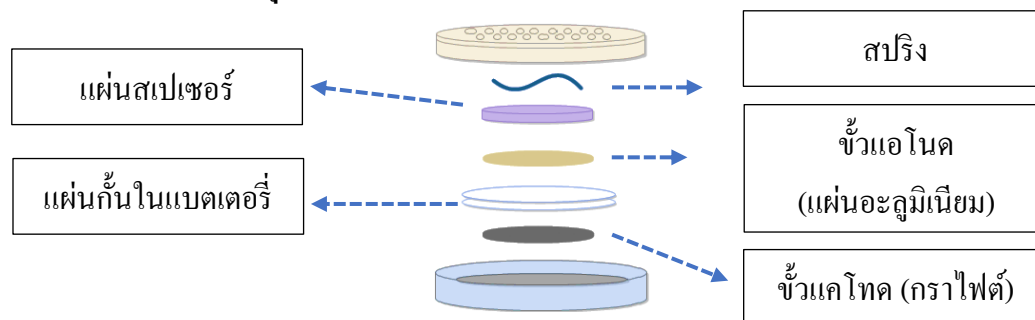
3.5.1 การเตรียมขั้วแคโทด

เตรียมหมึกประกอบด้วยคาร์บอน (เกรดอุตสาหกรรมหรือคาร์บอนจากเปลือกข้าวโพด) คาร์บอนแบล็ค (BP2000) และสารยึดเกาะ (PVDF 10%wt ใน DMF) ที่สัดส่วน 90:0:10 80:10:10 และ 80:5:15 ร้อยละโดยน้ำหนัก นำหมึกเคลือบบนกราฟไฟต์แผ่น (Grafoil) กำหนดความหนาของหมึกอยู่ที่ประมาณ $25\text{ }\mu\text{m}$ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150°C โดยใช้เวลา 15-20 min หลังจากนั้นตัดตามขนาดขั้วแคโทดโดยมีรัศมี 1.5 cm และตัดขั้วแคโทดโดยใช้เครื่องตัดขั้วแคโทด

3.5.2 การเตรียมอิเล็กโทรไลต์

สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นของผสมระหว่างอะลูมิเนียมคลอไรด์ (AlCl_3) กับยูเรีย (Urea) ซึ่งต้องเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในกล่องถุงมือภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยให้อะลูมิเนียมคลอไรด์กับยูเรียผสมกันอย่างช้าๆ การผสมเกิดขึ้นโดยใช้เครื่องกวนสารที่อุณหภูมิ 70°C

3.5.3 การเตรียมถ่านกระดุม



รูปที่ 4 แสดงส่วนประกอบของถ่านกระดุม CR2032

การเตรียมถ่านกระตุ้นจะทำในกล่องถุงมือภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

- วางขั้วแคโทด (กราไฟต์) ไว้บริเวณตรงกลาง ตามด้วยแผ่นกั้นในเบตเตอร์ (Glass microfiber) 2 ชั้น
- หยดอิเล็กโทรไลต์ 12-15 หยด
- วางขั้วแอโนด (แผ่นอะลูมิเนียม 99.99%) ตามด้วยแผ่นสเปเซอร์และสปริงตามลำดับ
- ประกอบเป็นถ่านกระตุ้นตามรูปที่ 4 แล้วนำชิ้นส่วนทั้งหมดไปอัดด้วยเครื่องอัดถ่านกระตุ้น หลังจากนั้นนำออกจากกล่องถุงมือสุญญากาศ

3.6 เครื่องมือที่ใช้ทดสอบและวิเคราะห์

3.6.1 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer)

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ รุ่น D8 Advance, Bruker เป็นการวิเคราะห์ความเป็นกราฟไฟต์ของคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพด ซึ่งใช้ทองแดงเป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ Cu K α 1 ที่มีความยาวคลื่น 1.545 Å และกำหนดช่วงมุมวิเคราะห์ 2 θ ที่ 10° ถึง 80°

3.6.2 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer)

เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น Jobin-Yvon T64000, HORIBA และ Thermo scientific DXR ใช้วิเคราะห์การมีอยู่ของกราฟไฟต์ที่ได้จากนำเปลือกข้าวโพดไปผ่านกระบวนการคาร์บอนไนซ์ และวิเคราะห์กราฟไฟต์ขั้วแคโทดที่เปลี่ยนแปลงไปในช่วงการประจุไฟและการคายประจุระหว่างที่เบตเตอร์ดำเนินการ โดยสามารถยืนยันการแทรกตัวของไอออนลบเข้าในชั้นกราฟไฟต์ ตรวจสอบลักษณะโครงสร้างผลึก และลักษณะการแยกวัฏภาค สำหรับการทดสอบขั้วแคโทดหลังจากการใช้งานจะนำขั้วแคโทดล้างด้วยเอทานอล (Ethanol)

3.6.3 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (Nitrogen adsorption-desorption apparatus)

เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (Nitrogen adsorption-desorption apparatus) รุ่น Autosorb-1-MP, QuantaChrome ใช้วิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพด โดยวิเคราะห์เป็นการดูดซับและการคายซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K

3.6.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JSM-6335 F, JEOL และเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานด้วยรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) ใช้วิเคราะห์พื้นผิวและสัญญาณวิทยาของคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพดซึ่งแสดงเป็นภาพสามมิติ

3.6.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน รุ่น JEOL (JEM-2010) ใช้เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบภายในของคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพดที่ใช้เป็นขั้วแคโทดเทคนิคนี้เป็นการศึกษาวัสดุคาร์บอนในระดับนาโนเมตรซึ่งภาพที่ได้รับเป็นภาพขาว-ดำสองมิติ เกิดจากการฉายภาพตัวอย่างโดยใช้แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบเทอร์มิออนิก ชนิด LaB₆ ทำงานที่ความต่างศักย์ 200 keV

3.6.6 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

3.6.6.1 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry)

เครื่องมือ VersaSTAT ซอฟต์แวร์ VersaStudio ใช้วิเคราะห์เป็นการศึกษาพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของแบตเตอรี่โดยทดสอบในช่วงของแรงดันไฟฟ้าที่ 0.3 ถึง 2.4 V โดยใช้อัตราการสแกน (Scan rate) เท่ากับ 1 mV/s การทดสอบจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้อง (~25-30 °C)

3.6.6.2 เทคนิคกัลวานอสแตติก (Galvanostatic)

เครื่องมือ NEWARE ซอฟต์แวร์ BTS7.6.0 ใช้วิเคราะห์ประสิทธิภาพของการประจุไฟและการคายประจุไฟของแบตเตอรี่ โดยจะทดสอบกำหนดให้ความหนาแน่นกระแสคงที่และกำหนดช่วงของแรงดันไฟฟ้า อีกทั้งการทดสอบจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้องซึ่งจะศึกษาพฤติกรรมของแบตเตอรี่โดยพิจารณาที่แรงดันไฟฟ้าต่างๆเทียบกับเวลาที่เปลี่ยนไป ประสิทธิภาพความทนทานของแบตเตอรี่เมื่อกำหนดให้กระแสเปลี่ยนในช่วง 50 ถึง 200 mA/g และศึกษาผลของอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ได้โดยพิจารณาจากรอบการใช้งานของแบตเตอรี่ที่ให้กระแสคงที่

3.6.6.3 เทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

เครื่องมือ VersaSTAT ซอฟต์แวร์ VersaStudio ใช้ในการวิเคราะห์ค่าการนำไอออน (Ionic conductivity) การนำของอิเล็กตรอน (Electronic conductivity) และสามารถวิเคราะห์การเสื่อมของ

วัสดุคาร์บอนที่ใช้สำหรับขั้วแคโทด โดยศึกษาในช่วงความถี่ 100 kHz - 0.01 Hz อีกทั้งยังมีการวิเคราะห์ผลการวัดอิมพีแดนซ์โดยใช้รูปแบบจำลองวงจรไฟฟ้าเทียบเท่า (Equivalent electrical circuit model) ใช้กับซอฟต์แวร์ ZSimpWin



บทที่ 4

ผลการทดลอง

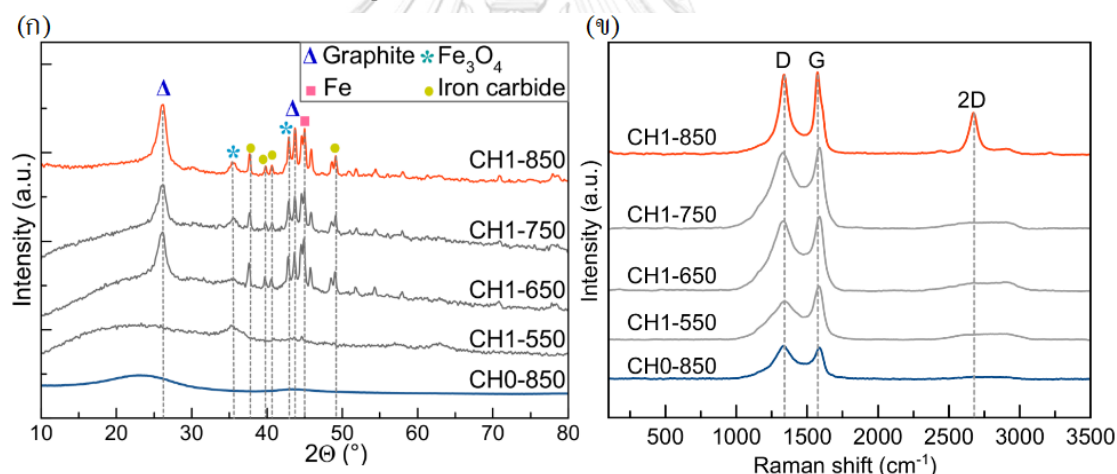
งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนกราฟต์มีรูพรุน (porous graphitic carbon material) จากเปลือกข้าวโพดโดยผ่านกระบวนการคาร์บอนไนซ์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน รวมทั้งมีการใช้สารละลายเฟอร์ริกไนเตรด ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสนับสนุนการปรับปรุงวัสดุคาร์บอนกราฟต์มีรูพรุนให้มีรูพรุนเพิ่มขึ้นและสามารถแสดงคุณลักษณะเป็นคาร์บอนกราฟต์ซึ่งมีความสามารถในการนำไฟฟ้า ด้วยเหตุนี้จึงนำไปใช้เป็นวัสดุของขั้วแคโทดสำหรับแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียม โดยในส่วนแรกเป็นการศึกษาการเตรียมวัสดุคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพดโดยผ่านกระบวนการคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 550-850 °C และใช้สารละลายเฟอร์ริกไนเตรดที่ความเข้มข้น 0-0.1 M ซึ่งวัสดุคาร์บอนมีรูพรุนที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปตรวจสอบคุณลักษณะความเป็นกราฟต์ พื้นที่ผิวจำเพาะและการกระจายตัวโครงสร้างรูพรุน รวมถึงศึกษาโครงสร้างจุลภาค สัณฐานของอนุภาค โครงสร้างผลึกและองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน สำหรับส่วนที่สองเป็นการนำวัสดุคาร์บอนมีรูพรุนที่สังเคราะห์ไปใช้เป็นวัสดุทำปฏิกิริยา (Active material) ของขั้วแคโทดสำหรับแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียม ซึ่งได้มีการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่ (Cycling performance) ทดสอบพฤติกรรมการโพลาไรเซชันของความจุเทียบกับความหนาแน่นกระแส (Rate capability) ของแบตเตอรี่ โดยเปลี่ยนความหนาแน่นกระแสรวมไปถึงทดสอบความเสื่อมของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุนที่ใช้เป็นขั้วแคโทดของแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียม ซึ่งผลที่ได้จากการศึกษาจะแสดงดังต่อไปนี้

4.1 ผลการวิเคราะห์วัสดุคาร์บอนจากเปลือกข้าวโพดหลังการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization)

ตารางที่ 6 ชนิดของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพด

ตัวอย่าง	การเตรียมตัวอย่าง	อุณหภูมิคาร์บอนไนเซชัน (°C)
CH0-850	เปลือกข้าวโพดที่ไม่ใช่สารละลายเฟอร์ริกไนเตรต	850
CH1-550	เปลือกข้าวโพดที่ใช่สารละลายเฟอร์ริกไนเตรต เข้มข้น 0.1 M	550
CH1-650		650
CH1-750		750
CH1-850		850

4.1.1 ผลของอุณหภูมิสำหรับการคาร์บอนไนเซชันและสารละลายเฟอร์ริกไนเตรตต่อคุณลักษณะความเป็นกราฟต์ของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน



รูปที่ 5 (ก) ผลเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแสดงการก่อตัวของกราฟต์ และ (ข) รามานสเปกตรัมของวัสดุคาร์บอนที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันไม่รวม-ร่วมกับสารละลายเฟอร์ริกไนเตรตโดยกำหนดอุณหภูมิในช่วง 550-850 °C

จากการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของวัสดุคาร์บอนจากเปลือกข้าวโพด โดยกระบวนการคาร์บอนไนเซชันในช่วงอุณหภูมิ 550-850 °C และใช้สารละลายเฟอร์ริกไนเตรต 0-0.1 M รูปแบบเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของวัสดุคาร์บอนแสดงในรูปที่ 5 (ก) รูปแบบดังกล่าวจะปรากฏพีกที่มีความกว้าง (broad peak) ของ CH0-850 แสดงให้เห็นว่าวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์โดยไม่ใช่สารละลายเฟอร์ริกไนเตรตร่วมกับกระบวนการคาร์บอนไนเซชันทำให้วัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์มีลักษณะเป็นคาร์บอนอสัณฐาน (Amorphous carbon) [9, 25] ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิของ

การคาร์บอนในเซชันปรากฏฟิสิกประมาณที่ 26.26° สูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (002) โดยแสดงเป็นวัฏภาคของกราไฟต์ (Graphite phase) เปรียบเทียบตามข้อมูลมาตรฐาน JCPDS:00-003-0401 ฟิสิกดังกล่าวสามารถคำนวณหาความหนาแน่นระหว่างชั้นกราไฟต์ประมาณ 3.401 \AA โดยอาศัยหลักการคำนวณของ Bragg's law นอกจากนี้รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของ CH1-650, CH1-750 และ CH1-850 ยังปรากฏวัฏภาคของเหล็ก (Iron, JCPDS:65-4899) เหล็กคาร์ไบด์ (Fe_3C , JCPDS:03-065-2411) และเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3 , JCPDS:00-019-0629) รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของวัสดุคาร์บอนดังกล่าวแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่ามีการเพิ่มขึ้นของกราไฟต์ ในขณะที่เหล็กและเหล็กคาร์ไบด์ค่อยๆ ลดลง ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่าทั้งเหล็กและเหล็กคาร์ไบด์อาจเป็นตัวกลางที่มีส่วนช่วยในการเกิดเป็นวัฏภาคกราไฟต์ [42, 43] จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการมีตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กไม่เพียงแต่จะสนับสนุนการเกิดวัฏภาคกราไฟต์แต่ยังสามารถสนับสนุนให้เกิดเหล็ก เหล็กคาร์ไบด์ และเหล็กออกไซด์ นอกจากนี้จากผล XRD ดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Xiangdong Zhu และคณะซึ่งรายงานผลการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กกับคาร์บอนเมทริกซ์ (Carbon matrix) โดยจะแสดงกลไกของปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ตามสมการดังต่อไปนี้



ไอออนเหล็ก (Fe^{3+}) ถูกไฮโดรไลซ์ไปเป็นสารประกอบเหล็กอสัณฐาน (Amorphous Fe-species) ซึ่งประกอบด้วยเหล็กไฮดรอกไซด์ (Iron (III) hydroxide; $\text{Fe}(\text{OH})_3$) และสารประกอบเหล็กออกไซด์ ($\text{FeO}(\text{OH})$) โดยที่สารประกอบเหล็กเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนแปลงไปเป็นเฟอร์ริกออกไซด์ (Ferric oxide; Fe_2O_3) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400°C เมื่ออุณหภูมิในการคาร์บอนในเซชันสูงถึงช่วง $500\text{-}700^\circ\text{C}$ เฟอร์ริกออกไซด์ (Fe_2O_3) จะสามารถถูกรีดิวซ์ไปเป็นแมกนีไทต์ (Magnetite; Fe_3O_4) ได้ โดยส่วนประกอบที่รีดิวซ์ (Reducing components) เช่น คาร์บอนอสัณฐาน (Amorphous carbon) และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) นอกจากนี้เฟอร์ริกออกไซด์ (Fe_2O_3) และแมกนีไทต์ (Magnetite; Fe_3O_4) อาจถูกรีดิวซ์อีกได้โดยคาร์บอนอสัณฐาน (Amorphous carbon) ซึ่งส่งผลให้เกิดการก่อตัวของโลหะเหล็ก (Metallic Fe) อีกทั้งจากสมการ (3)-(5) ยังมีส่วนช่วยในการสนับสนุนให้เกิดการปรับปรุงความเป็นรูพรุนของตัวอย่างได้อีกด้วย [44] นอกจากนี้ยังคงปรากฏงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับกลไกการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก โดยกลไกของปฏิกิริยา

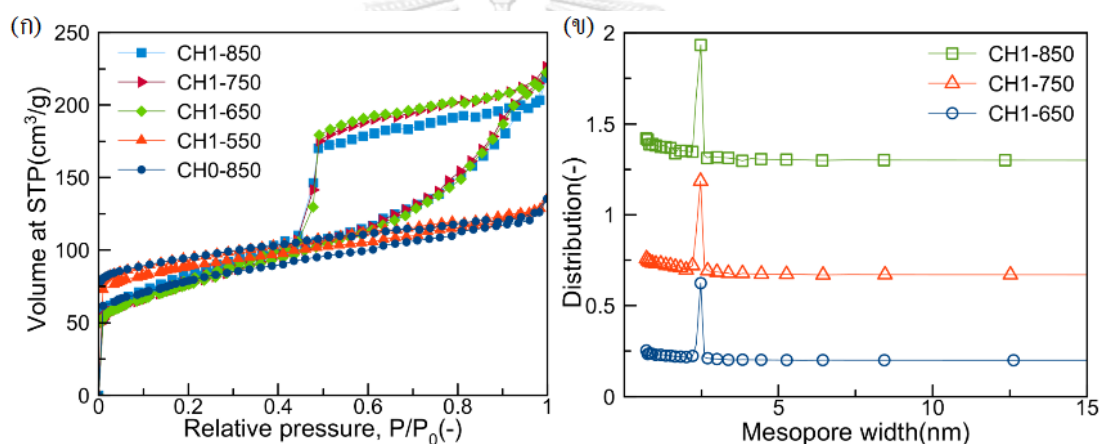
ได้รับการรายงานว่าช่วงอุณหภูมิการคาร์บอนในเซชันที่ 600-800 °C เป็นช่วงที่แมกนีไทต์ (Fe_3O_4) ถูกรีดิวซ์ผ่านเฟอร์ริกออกไซด์ (Fe_2O_3) ซึ่งถูกเปลี่ยนเป็นวัฏภาคเหล็ก [45, 46] ดังนั้นสามารถอนุมานได้ว่าผลิตภัณฑ์จากการคาร์บอนในเซชันเปลือกข้าวโพดร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กได้แก่ วัฏภาค กราไฟต์ เหล็กคาร์ไบด์ แมกนีไทต์ และวัฏภาคเหล็ก

ในส่วนของรามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy) เป็นอีกเทคนิคที่มีความไวต่อคุณลักษณะโครงสร้างของกราฟไฟต์ (รูปที่ 5 ข) รามานสเปกตรัมที่แสดงอยู่ในทุกตัวอย่างคือ D-band (1334 cm^{-1}) และ G-band (1574 cm^{-1}) D-band แสดงถึงโครงสร้างที่มีข้อบกพร่อง (Defect) ของกราฟไฟต์และโครงสร้างที่ขบของกราฟไฟต์ไม่เป็นระเบียบ (Disorder) [9, 47] โดย D-band เกิดจากโหมดการสั่น (Breathing mode) ของพันธะอะตอมคาร์บอนแบบ sp^2 ในวงแหวนอะโรมาติก [48] ในขณะที่ส่วนของ G-band แสดงถึงคุณลักษณะของกราฟไฟต์ซึ่งความถี่ที่แสดงเป็น G-band โดยได้รับมาจากการสั่นในโหมด E_{2g} (E_{2g} mode) ซึ่งเป็นการสั่นของพันธะที่อยู่ในระนาบ โดยการสั่นดังกล่าวเป็นไฮบริดไฮเซชันแบบ sp^2 (sp^2 hybridization) ของอะตอมคาร์บอน [24, 43, 47] สำหรับการสั่นในโหมด E_{2g} ไม่จำเป็นจะต้องเกิดขึ้นเฉพาะในวงแหวนเท่านั้นแต่สามารถเกิดได้เมื่อมีตำแหน่งไฮบริดไฮเซชันแบบ sp^2 [49] ในกรณีที่ความเข้มของ D-band ที่สูงขึ้นแสดงถึงพันธะไพ (π bond) ของไฮบริดไฮเซชันแบบ sp^2 ของอะตอมคาร์บอนถูกแทนที่ด้วยพันธะซิกมา (σ bond) ซึ่งเป็นไฮบริดไฮเซชันแบบ sp^3 ของคาร์บอน-ออกซิเจนและ/หรือคาร์บอน-คาร์บอน โดยจะนำไปสู่การเกิดโครงสร้างที่บกพร่อง (Structural defect) ไปจากกราฟไฟต์/กราฟีนที่สมบูรณ์แบบ [9, 48, 50] มากไปกว่านั้นวัสดุคาร์บอน CH1-850 ยังปรากฏพีก 2D-band แสดงที่ความถี่ 2664 cm^{-1} โดยพีก 2D-band ดังกล่าวเป็นอีกพีกที่จะสามารถยืนยันการมีอยู่ของคุณลักษณะของกราฟไฟต์ในตัวอย่างสำหรับพีก 2D-band ถูกตรวจพบได้เนื่องจากเป็นความถี่ที่ไวต่อชั้นกราฟไฟต์ที่ซ้อนกัน [45] ด้วยเหตุนี้จึงทำให้พีก 2D-band ปรากฏอยู่ในผลของรามานสเปกตรัม [51, 52] จากผลรามานสเปกตรัมแสดงถึงความเป็กราฟไฟต์ของวัสดุคาร์บอน โดยจะสอดคล้องกับกราฟไฟต์ที่ตรวจพบในผล XRD อย่างเห็นได้ชัด

4.1.2 ผลของอุณหภูมิการคาร์บอนในเซชันและสารละลายเฟอร์ริกในเตรตต่อการปรับปรุงพื้นที่ผิวจำเพาะและการปรับปรุงโครงสร้างรูพรุนของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน

ตารางที่ 7 แสดงชนิดไอโซเทอร์มของกระบวนการดูดซับและการคายซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของคาร์บอน

ตัวอย่าง	ชนิดของไอโซเทอร์ม	S_{BET} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
CH0-850	I	278.00	0.11	-
CH1-550	I	325.00	0.13	-
CH1-650	I+IV	254.00	0.10	0.35
CH1-750	I+IV	252.00	0.10	0.35
CH1-850	I+IV	275.00	0.12	0.30



รูปที่ 6 (ก) การดูดซับและการคายซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K และ (ข) การกระจายตัวของรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous distribution) ของ CH1-650 CH1-750 และ CH1-850

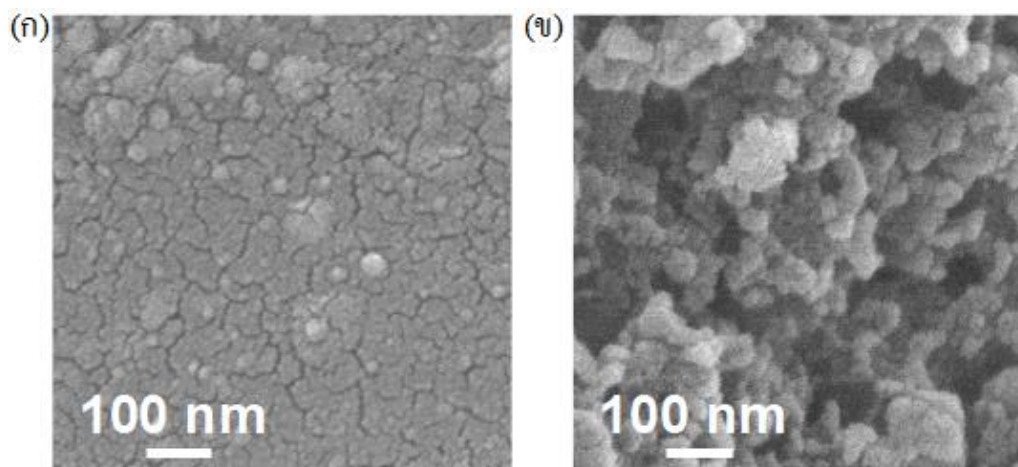
ไอโซเทอมการดูดซับและการคายซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K สำหรับผลิตภัณฑ์จากการคาร์บอนในเซชันแสดงในรูปที่ 6 (ก) ไอโซเทอมของ CH1-550 และ CH0-850 เผยให้เห็นไอโซเทอมแบบ I โดยจะบ่งบอกถึงลักษณะของไมโครพอร์ (Micropore) ซึ่งแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของการดูดซับไนโตรเจนที่เกี่ยวกับการปรับปรุงรูพรุนซึ่งเกิดขึ้นบนผิวของแมคโครพอร์ (Macroporous) โดยการดูดซับแบบปกติจะดูดซับไนโตรเจนแบบชั้นเดียวจนเต็มไมโครพอร์และจะเกิดขึ้นในพื้นที่ผิวของแมคโครพอร์ [53] จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ที่บริเวณช่วงความดันสัมพัทธ์ $0.43 < P/P_0 < 0.95$ ปรากฏวงวนฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) สำหรับวัสดุคาร์บอน CH1-650, CH1-750 และ CH1-850 ซึ่งแสดงการมีอยู่ของโครงสร้างรูพรุนชนิดมีโซพอร์ (Mesopore) ในขณะเดียวกันทั้งสามตัวอย่างก็ยังคงแสดง

ลักษณะรูพรุนของไมโครพอร์ด้วย จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า CH1-650, CH1-750 และ CH1-850 แสดงการรวมกันของสองไอโซเทอมได้แก่ ไอโซเทอมแบบ I และแบบ IV ซึ่งจากการจัดประเภทตาม IUPAC แสดงโครงสร้างรูพรุนสองชนิดคือไมโครพอร์และมีโซพอร์ จากผลดังกล่าว ยืนยันการมีอยู่ของมีโซพอร์โดยวิเคราะห์การกระจายตัวของขนาดรูพรุน (Pore size distribution) ที่ประมาณ 2.60 nm สำหรับวัสดุคาร์บอน CH1-850, CH1-750 และ CH1-650 (รูปที่ 6 ข) นอกจากนี้ การคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 850 °C โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (CH0-850) แสดงเพียงโครงสร้างที่เป็นไมโครพอร์เท่านั้น ผลการทดลองนี้เป็นหลักฐานที่สามารถยืนยันอิทธิพลของสารละลายเฟอร์ริกไนเตรตที่มีต่อการก่อตัวของมีโซพอร์ จากตารางที่ 7 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ (S_{BET}) ของ CH1-650, CH1-750 และ CH1-850 อยู่ที่ 254, 252 และ 275 $m^2 g^{-1}$ ตามลำดับ ปริมาตรของมีโซพอร์ (V_{meso}) แสดง 0.35, 0.35 และ 0.30 $cm^3 g^{-1}$ ตามลำดับ นอกจากนี้ยังแสดงการเพิ่มขึ้นของปริมาตรไมโครพอร์ (V_{micro}) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการคาร์บอนในเซชัน โดยจะแสดงปริมาตรของไมโครพอร์ประมาณ 0.10, 0.10 และ 0.12 $cm^3 g^{-1}$ สำหรับวัสดุคาร์บอน CH1-650, CH1-750 และ CH1-850 ตามลำดับ จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงอิทธิพลการมีอยู่ของสารละลายเฟอร์ริกไนเตรตร่วมกับการคาร์บอนในเซชันในช่วงอุณหภูมิ 650-850 °C มีผลต่อการเกิดก่อตัวของทั้งไมโครพอร์และมีโซพอร์

4.1.3 ผลศึกษาโครงสร้างจุลภาค ต้นฐานของอนุภาค โครงสร้างผลึก รวมถึงองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุนที่มาจากเปลือกข้าวโพด

ในส่วนของการศึกษาโครงสร้างจุลภาค ต้นฐานของอนุภาค โครงสร้างผลึก รวมถึงองค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างจะใช้เทคนิคทางจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron Microscopy Techniques) ซึ่งใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM)

จากการศึกษาต้นฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของวัสดุคาร์บอน CH0-850 และ CH1-850 โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จากภาพ SEM พบว่า CH0-850 (รูปที่ 7 ก) ปรากฏลักษณะของพื้นผิวที่เรียบและไม่มีความเป็นรูพรุนซึ่งตรงกันข้ามกับ CH1-850 (รูปที่ 7 ข) แสดงพื้นผิวที่มีความขรุขระและมีลักษณะกลุ่มก้อนติดอยู่บนพื้นผิวซึ่งส่วนนี้แสดงถึงการรวมกลุ่มกันของอนุภาคที่ไม่สม่ำเสมอ จากภาพ SEM ดังกล่าวอาจเป็นผลมาจากต้นฐานของพื้นผิวที่ได้รับหลังจากการคาร์บอนในเซชันของลิกโนเซลลูโลส (เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และ ลิกนิน) ที่เป็นองค์ประกอบหลักของชีวมวล สำหรับต้นฐานของพื้นผิวจากผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังการคาร์บอนในเซชันเซลลูโลสจะแสดงในลักษณะการรวมกันของไมโครสเฟียร์ (Microspheres) [54]

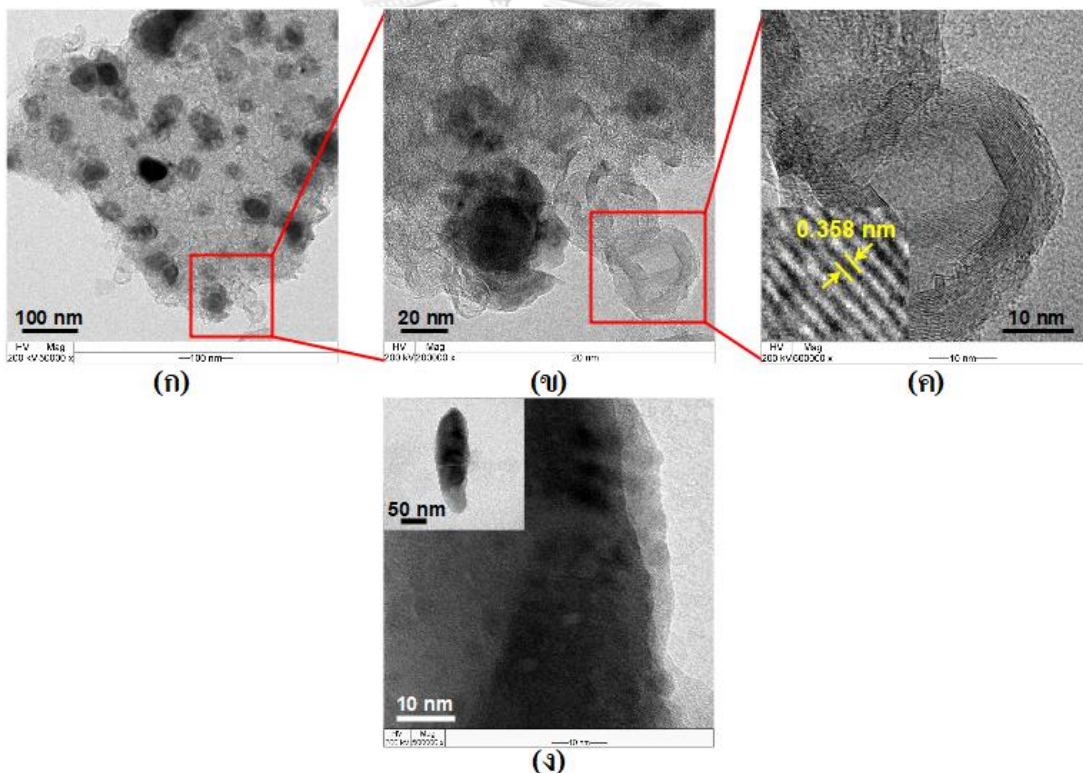


รูปที่ 7 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 8000 เท่า (x8000) (ก) แสดงลักษณะพื้นผิวของเปลือกว่าวโพล์ที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่ 850 °C (CH0-850) และ (ข) แสดงลักษณะพื้นผิวของเปลือกว่าวโพล์ที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันร่วมกับสารละลายเฟอร์ริกในเตรดที่ 850°C (CH1-850)

ในขณะที่เดียวกันเฮมิเซลลูโลสหลังการคาร์บอนไนเซชันจะแสดงลักษณะของกลุ่มก้อนอนุภาคทรงกลม [55] และในส่วนของลิกนินแสดงการก่อตัวในลักษณะเป็นเม็ดที่ไม่ปกติโดยจะมีพื้นผิวขรุขระและมีรูพรุนเล็กน้อย [56] อีกทั้งได้มีการวิเคราะห์เชิงปริมาณขององค์ประกอบธาตุทางเคมีซึ่งแสดงเป็นร้อยละโดยน้ำหนักและร้อยละโดยอะตอม การวิเคราะห์จะเกิดขึ้นกับตัวอย่างทั้ง CH0-850 และ CH1-850 สำหรับตัวอย่าง CH0-850 คือเปลือกว่าวโพล์ที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก จากการวิเคราะห์พบองค์ประกอบหลักคือธาตุคาร์บอน (C) รองลงมาคือธาตุออกซิเจน (O) โดยแสดงร้อยละโดยน้ำหนักเป็น 88.78 และ 11.22 และร้อยละโดยอะตอมเป็น 91.33 และ 8.67 ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาตัวอย่าง CH1-850 ที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กร่วมกับการคาร์บอนไนเซชันพบว่าปริมาณของธาตุที่ปรากฏคือธาตุคาร์บอน (C) ธาตุออกซิเจน (O) และธาตุเหล็ก (Fe) ประมาณ 62.92 14.92 และ 22.16 ร้อยละโดยน้ำหนักและแสดงร้อยละโดยอะตอมเป็น 79.76 14.20 และ 6.04 ตามลำดับ

กลุ่มวิจัยของ Thompson [42] และกลุ่มวิจัยของ Hoekstra [45] รายงานว่าได้มีการตกตะกอนของอะตอมคาร์บอนรอบๆอนุภาคนาโนของเหล็ก (Iron nanoparticles) เช่น เหล็ก (Iron) และเหล็กคาร์ไบด์ (Iron carbide) ซึ่งแสดงถึงการก่อตัวของคาร์บอนกราฟไฟต์ (Graphitic carbon) เนื่องจากอนุภาคนาโนของเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Active catalyst) โดยสามารถกล่าวได้ว่าอนุภาคนาโนของเหล็กแสดงบทบาทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเกิดโครงสร้างกราฟไฟต์ [43, 54]

ดังแสดงในภาพ TEM ของ CH1-850 (รูปที่ 8 ก-ค) สามารถยืนยันโครงสร้างของกราฟไฟต์ที่เป็นระเบียบและสามารถวัดความกว้างระหว่างชั้นกราฟไฟต์ที่ประมาณ 3.58 Å โดยใช้โปรแกรม ImageJ นอกจากนี้ในรูปที่ 8 (ก) แสดงอนุภาคของเหล็กมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ โดยมีอนุภาคที่มีสีเข้มซึ่งเป็นอนุภาคนาโนของเหล็กที่อาจจะประกอบด้วยเหล็ก เหล็กคาร์ไบด์ หรือเหล็กออกไซด์ซึ่งอนุภาคนาโนของเหล็กดังกล่าวถูกห่อหุ้มด้วยชั้นของกราฟไฟต์ ซึ่งเป็นที่ชัดเจนว่าอนุภาคนาโนของเหล็กดังกล่าวสามารถสนับสนุนการเกิดคุณลักษณะของกราฟไฟต์สำหรับวัสดุคาร์บอนที่ได้รับมาจากเปลือกข้าวโพด [55] อีกทั้งยังมีความสอดคล้องกับผลที่ได้จาก XRD และ Raman จากรูปที่ 8 (ง) สามารถยืนยันการมีอยู่ของกราฟไฟต์แต่แสดงในลักษณะของการรวมกลุ่มของผลึกอนุภาคนาโน (Crystalline nanoparticles) ในปริมาณน้อยและผลึกอนุภาคนาโนดังกล่าวกระจายตัวในเมทริกซ์อสัณฐาน (Amorphous matrix) [56]



รูปที่ 8 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) (ก)-(ค) แสดงเปลือกข้าวโพดที่ผ่านการคาร์บอนในเซชันร่วมกับสารละลายเฟอริกไนเตรตที่ 850°C (CH1-850) และ (ง) แสดงเปลือกข้าวโพดที่ผ่านการคาร์บอนในเซชันที่ 850°C (CH0-850)

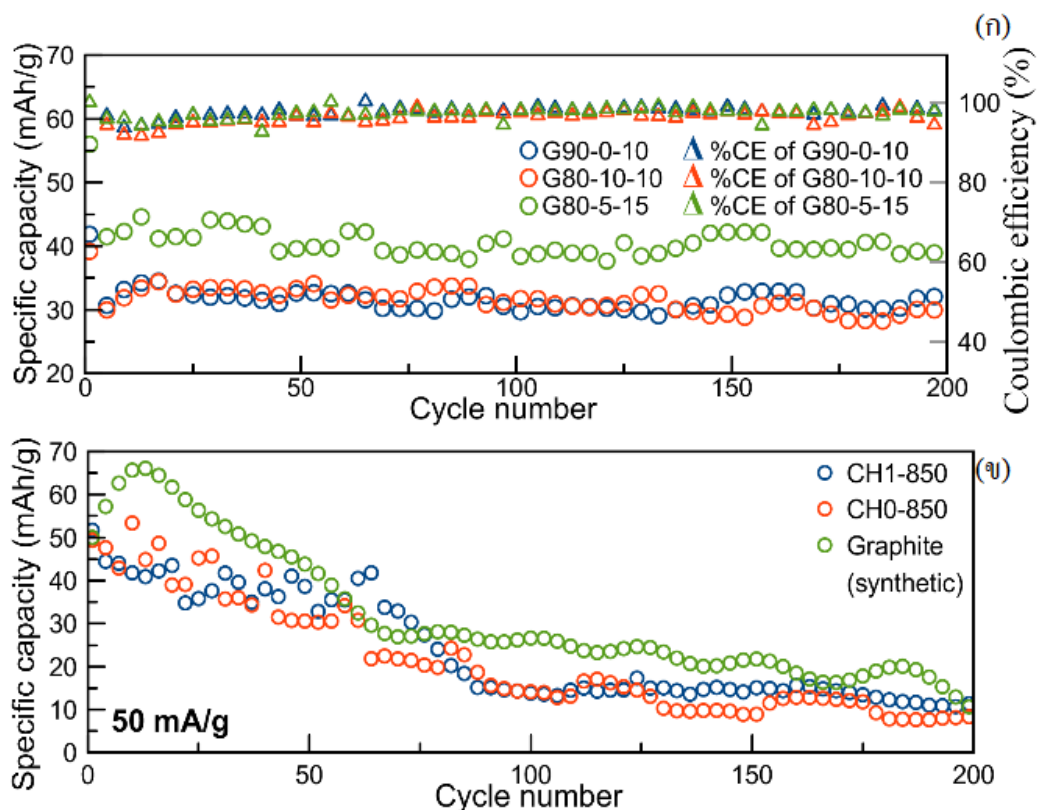
4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical properties)

ตารางที่ 8 ชนิดของขั้วแคโทดที่ใช้ในการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

ตัวอย่าง	อัตราส่วนการเตรียมตัวอย่าง (ร้อยละโดยน้ำหนัก, %wt.)		
	กราฟต์เกรดอุตสาหกรรม	คาร์บอนแบล็ค (BP2000)	สารยึดเกาะ (PVDF)
G90-0-10	90	0	10
G80-10-10	80	10	10
G80-5-15	80	5	15
CH1-850	80	5	15
CH0-850	80	5	15

4.2.1 ผลการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกและเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

รูปที่ 9 (ก) แสดงการเปรียบเทียบเพื่อหาสัดส่วนที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นขั้วแคโทดสำหรับแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมจากผลการทดสอบกัลวานอสแตติก (Galvanostatic) ที่ความหนาแน่นกระแส 100 mA/g และกำหนดช่วงการทดสอบที่ 1.0-2.0 V โดยขั้วแคโทดที่ใช้มีอัตราส่วนของผสมระหว่างวัสดุทำปฏิกิริยา (Active Material) คาร์บอนแบล็ค (BP2000) และสารยึดเกาะ (Binder) ตามลำดับ ซึ่งพบว่าอัตราส่วนกราฟต์เกรดอุตสาหกรรมซึ่งเป็นกราฟต์สังเคราะห์ (Synthetic graphite) และสารยึดเกาะ (G90-0-10) แสดงความจุของการคายประจุ (Discharge capacity) อยู่ที่ประมาณ 30 mAh g⁻¹ นอกจากนี้พบว่ามีรายงานวิจัยของ Sinan Aladinli และคณะซึ่งได้รายงานผลของคาร์บอนแบล็คที่สามารถช่วยในเรื่องของการนำไฟฟ้า (Conductivity) ระหว่างอนุภาคที่อยู่บนขั้วอิเล็กโทรด อีกทั้งยังช่วยบรรเทาการลดลงของค่าความจุ (Capacity fading) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปหลายรอบการใช้งาน [57]



รูปที่ 9 (ก) กราฟแสดงกัลวานอสแตติก (Galvanostatic) เพื่อเปรียบเทียบสัดส่วนที่เหมาะสมสำหรับการใช้ในการเตรียมขั้วแคโทดและ (ข) กราฟแสดงกัลวานอสแตติก (Galvanostatic) เปรียบเทียบการใช้วัสดุในการเตรียมขั้วแคโทดได้แก่ กราฟไฟต์สังเคราะห์ CH1-850 และ CH0-850

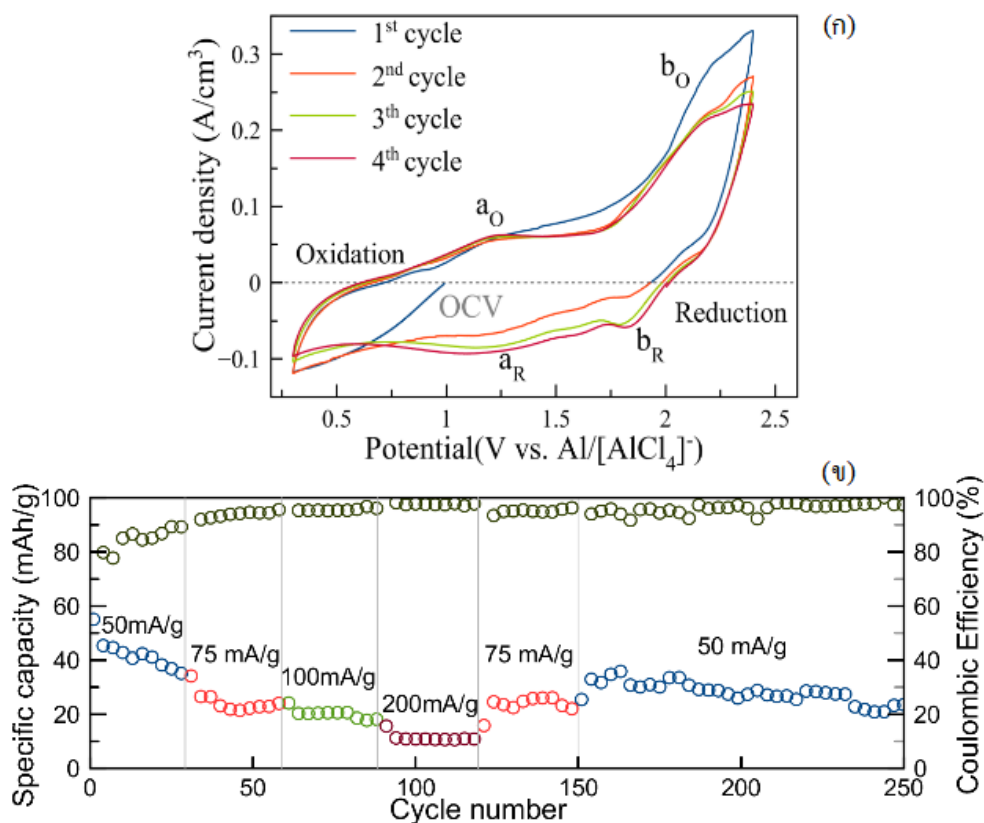
ด้วยเหตุนี้งานวิจัยนี้จึงได้มีการเตรียมขั้วแคโทดโดยมีการนำคาร์บอนแบล็กมาใช้เป็นหนึ่งในองค์ประกอบในขั้นตอนการเตรียมขั้วแคโทด ได้แก่ ตัวอย่าง G80-10-10 และ G80-5-15 เมื่อนำไปทดสอบกัลวานอสแตติกตัวอย่าง G80-10-10 แสดงค่าความจุของการคายประจุที่ใกล้เคียงกับตัวอย่าง G90-0-10 ในขณะที่เมื่อพิจารณาตัวอย่าง G80-5-15 พบว่าสามารถแสดงค่าความจุที่สูงกว่าตัวอย่างอื่นๆ โดยจะมีค่าที่ประมาณ 40 mAh g^{-1} ซึ่งจากผลการทดลองดังกล่าวอาจกล่าวได้ว่าปริมาณของคาร์บอนแบล็กที่มากจะส่งผลให้มีพื้นที่ที่สามารถรองรับไอออนในระบบได้มากจึงอาจก่อตัวเป็นชั้นฟิล์มบางบนขั้วแคโทด (Solid electrolyte interface; SEI) ประกอบกับการพิจารณาประสิทธิภาพในการประจุไฟ-คายประจุ (Coulombic efficiency) จะสามารถสังเกตได้ว่าประสิทธิภาพในการประจุไฟ-คายประจุของ G80-5-15 มีค่าที่ใกล้เคียงกัน โดยอยู่ที่ประมาณ 98% ตลอดรอบการใช้งาน 200 รอบ จากผลประสิทธิภาพในการประจุไฟ-คายประจุที่มีค่าเกือบ 100% และเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่นจะพบว่า G80-5-15 มีค่าประสิทธิภาพในการประจุไฟ-คายประจุที่มีความคงที่ตลอดการทดสอบโดยแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการประจุไฟและการคายประจุไฟ

ที่เท่ากันตลอดการใช้งาน ซึ่งทำให้แบตเตอรี่สามารถใช้งานได้ยาวนานขึ้น จากผลดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าขั้วแคโทดที่เตรียมจากวัสดุคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพดจะถูกเตรียมด้วยอัตราส่วนของ 80 wt.% ของวัสดุทำปฏิกิริยา 5 wt.% ของคาร์บอนแบล็คและ 15 wt.% ของสารยึดเกาะ ตามลำดับ

การทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่ (Cycling performance) แสดงในรูปที่ 9 (ข) โดยจะเปรียบเทียบแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมที่ใช้วัสดุทำปฏิกิริยาแตกต่างกันได้แก่วัสดุคาร์บอนจากเปลือกข้าวโพด (CH1-850 และ CH0-850) และกราไฟต์สังเคราะห์ โดยจากผลการทดสอบพบว่าแบตเตอรี่ที่ใช้กราไฟต์สังเคราะห์เป็นวัสดุขั้วแคโทดแสดงค่าความจุจำเพาะสูงสุดประมาณ 65 mAh g^{-1} อีกทั้งในการใช้งาน 10 รอบแรกของแบตเตอรี่แสดงการเพิ่มขึ้นของความจุจำเพาะ (Specific capacity) อย่างรวดเร็วอาจเป็นผลจากการที่อิเล็กโทรไลต์ยังเข้าไปในโครงสร้างของอิเล็กโทรดได้ไม่เต็มที่ โดยที่ขั้วอิเล็กโทรดเกิดการขยายตัวเนื่องจากการแทรกตัวของอนุพันธ์ไอออนลบเข้าไปในชั้นของกราไฟต์จึงแสดงค่าความจุจำเพาะที่น้อยในตอนต้นของการใช้งาน [36, 58] โดยที่หลังจากนั้นค่าความจุจำเพาะมีการลดลงอย่างต่อเนื่อง ซึ่งอาจเกิดขึ้นเป็นผลมาจากการที่ขนาดของอนุพันธ์ไอออนที่ทำการแทรกเข้า-แทรกออกในระหว่างชั้นกราฟต์มีขนาดใหญ่และอาจนำไปสู่การเสื่อมของขั้วแคโทดเนื่องจากอาจเกิดการลอกออกของชั้นกราฟต์หรืออาจเกิดชั้นฟิล์มบนผิวของอนุภาคบนอิเล็กโทรด [59, 60] สำหรับแบตเตอรี่ที่ใช้วัสดุคาร์บอนมีรูพรุนจากเปลือกข้าวโพด (CH1-850 และ CH0-850) จากผลการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (รูปที่ 5 ก) ของตัวอย่างพบว่าวัสดุทำปฏิกิริยาขั้วแคโทด CH0-850 ปรากฏลักษณะคาร์บอนอสัณฐาน ในขณะที่วัสดุทำปฏิกิริยาขั้วแคโทด CH1-850 ปรากฏคุณลักษณะของกราไฟต์ (Graphite feature) ซึ่งเป็นคุณลักษณะที่เหมาะสมสำหรับขั้วแคโทด เนื่องจากชั้นกราฟต์สามารถขยายเพื่อให้อนุพันธ์ไอออนลบในอิเล็กโทรไลต์สามารถเกิดการแทรกตัวเข้าและออกในระหว่างชั้นของกราไฟต์ [61] ผลการทดสอบแบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วแคโทดเป็น CH1-850 และ CH0-850 พบว่ามีความจุจำเพาะที่ใกล้เคียงกัน แต่เนื่องจาก CH0-850 มีลักษณะเป็นคาร์บอนอสัณฐานและจากรูป TEM สามารถยืนยันการมีอยู่ของกราไฟต์ที่เป็นอนุภาคนาโน (Graphite Nanoparticles) ซึ่งมีอยู่ในปริมาณน้อยทำให้ขีดความสามารถในการกักเก็บประจุต่ำ [62] ประกอบกับรูพรุนที่มีขนาดเล็กในระดับไมโครพอร์ซึ่งส่งผลให้การถ่ายโอนของไอออนถูกจำกัด [63] จึงเป็นสาเหตุให้ตัวอย่าง CH0-850 มีการลดต่ำลงของความจุจำเพาะอย่างต่อเนื่องตามรอบการทดสอบกัลวานอสแตติก อย่างไรก็ตามหากพิจารณาเปรียบเทียบกับผลการทดสอบตัวอย่าง CH1-850 ซึ่งแสดงคุณสมบัติการเป็นกราไฟต์ที่มากกว่า พบว่ามีความจุจำเพาะเริ่มต้นที่ 50 mAh/g และคงตัวอยู่ที่ 40 mAh/g ในระหว่างช่วง 64 รอบแรก แต่ในระหว่างช่วงรอบที่ 65-90 ค่าความจุจำเพาะมีการลดลงอย่างรวดเร็ว โดยอาจเป็นผลจากความ

เป็นกราฟไฟต์ที่มีโครงสร้างบางส่วนไม่เป็นระเบียบซึ่งทำให้เกิดการก่อดั้วของชั้นฟิล์มบนพื้นผิวจากการก่อดั้วเป็นชั้นฟิล์มดังกล่าวซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง ส่งผลให้ค่าความจุจำเพาะลดลง [64] จากผลการวิเคราะห์โดยใช้วิธี XRD พบว่าเหล็กและเหล็กออกไซด์อาจเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เกิดการลดลงของค่าความจุจำเพาะ (Capacity fading) อย่างรวดเร็ว เนื่องจากเป็นสารตั้งต้นที่แสดงบทบาทเป็นตัวเร่งให้เกิดการก่อดั้วของชั้นฟิล์มบนพื้นผิวอิเล็กโทรด ซึ่งทำให้การแทรกเข้าและแทรกออกของอนุพันธ์ไอออนลบเกิดขึ้น ได้ยาก อีกทั้งยังผลให้ประสิทธิภาพการประจุไฟ-คายประจุในช่วงต้นมีค่าต่ำอีกด้วย [65, 66] หลังจากการใช้งานแบบเตอรีรอบที่ 90-200 ค่าความจุจำเพาะค่อนข้างคงที่ประมาณ 15 mAh g^{-1} ซึ่งเสถียรภาพของค่าความจุอาจเป็นผลจากการที่ชั้นฟิล์มบนพื้นผิวอิเล็กโทรดเกิดการแตกออกและก่อดั้วขึ้นใหม่ในช่วงที่ปฏิกิริยาดำเนินไป ทั้งนี้ขั้วแคโทดจะเกิดการปรับปริมาตรในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้อนุพันธ์ไอออนลบสามารถเกิดการแทรกตัวเข้าและออกจากขั้วแคโทดจึงส่งผลให้ค่าความจุลดลงแต่ยังคงแสดงความเสถียรตลอดรอบการใช้งาน [67]

จากการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV) เพื่อศึกษาคุณลักษณะการถ่ายโอนอนุพันธ์ไอออนในวัสดุคาร์บอนมีรูพรุนซึ่งใช้เป็นขั้วแคโทดในอิเล็กโทรไลต์ระบบ $\text{AlCl}_3/\text{Urea}$ และกำหนดอัตราการสแกน (Scan rate) ที่ 1 mV/s แสดงในรูปที่ 10 (ก) กราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีในรอบแรกแสดงเส้นกราฟที่แตกต่างจากรอบอื่นๆ ซึ่งอาจเป็นผลจากการปรับปริมาตรของวัสดุแคโทดและปฏิกิริยาข้างเคียง [35] นอกจากนี้กราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีในรอบที่ 2-4 แสดงกราฟที่มีลักษณะคล้ายคลึงกันซึ่งสามารถบ่งบอกถึงความสม่ำเสมอของรอบการใช้งาน สังเกตได้จากเส้นกราฟที่เกือบจะซ้อนทับกัน ผลของการทดสอบ CV โดยแบบเตอรีชนิดถ่วงกระดุมซึ่งมี 2 ขั้วอิเล็กโทรดที่ประกอบด้วยขั้วอะลูมิเนียมใช้เป็นขั้วแอโนดและวัสดุคาร์บอนมีรูพรุนเป็นขั้วแคโทด โดยปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) แสดงถึงการแทรกออก (De-intercalation) ของอนุพันธ์ไอออนที่เป็นสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Coordination ion) เข้าไปในวัสดุเจ้าภาพ (host material) ที่ในช่วงแรงดันไฟฟ้าที่ $0.8\text{-}1.3\text{V}$ (a_R) และ 1.81V (b_R) อีกทั้งเมื่อพิจารณาปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) จะปรากฏ 2 พีคซึ่งแสดงถึงการแทรกเข้า (Intercalation) ของอนุพันธ์ไอออนดังกล่าวที่ $0.8\text{-}1.5\text{V}$ (a_O) และ $1.66\text{-}2.26\text{V}$ (b_O) ทั้งนี้สามารถสรุปได้ว่าการแทรกเข้าและการแทรกออกของอนุพันธ์ไอออนอะลูมิเนียมอาจเกิดขึ้นโดย AlCl_4^- และ Al_2Cl_7^- [11, 18]

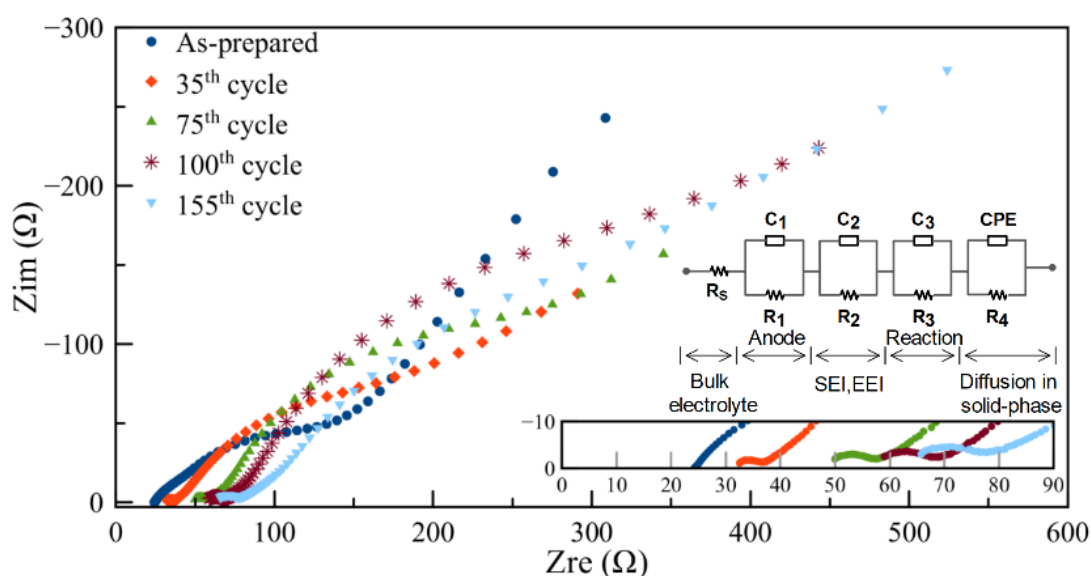


รูปที่ 10 (ก) กราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic Voltammogram) ของขั้วแคโทดที่มาจากวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน (CH1-850) โดยกำหนดอัตราการสแกน (Scan rate) ที่ 1 mV/s และบนช่วงแรงดันระหว่าง 0.3-2.4 V และ (ข) แสดงพฤติกรรมกราฟโวลตาไรเซชันของความจุเทียบกับความหนาแน่นกระแส (Rate capability) ของแบตเตอรี่ซึ่งใช้ CH1-850 เป็นวัสดุในการเตรียมขั้วแคโทดและกำหนดความหนาแน่นกระแสในช่วง 50-200 mA g⁻¹

พฤติกรรมกราฟโวลตาไรเซชันของความจุเทียบกับความหนาแน่นกระแส (Rate capability) ของแบตเตอรี่แสดงในรูปที่ 10 (ข) ซึ่งจะดำเนินการทดสอบโดยใช้ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกันในช่วง 50-200 mA g⁻¹ เซลล์แสดงค่าความจุจำเพาะประมาณ 40, 25, 20 และ 10 mAh g⁻¹ สำหรับความหนาแน่นกระแส 50, 75, 100 และ 200 mA g⁻¹ ตามลำดับ เมื่อความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นพบว่าประสิทธิภาพคูลอมบ์มีการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องและมากกว่า 99% ในขณะที่ค่าความจุจำเพาะมีแนวโน้มลดลง โดยแสดงประสิทธิภาพที่ลดลงอย่างชัดเจนในช่วงการทดสอบแบตเตอรี่ 10 รอบแรก อาจเป็นผลจากการที่ อิเล็กโทรไลต์เข้าไปในขั้วแคโทดได้ไม่เต็มที่และอาจเป็นผลจากของเหลวไอออนิกที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ (Ionic liquid electrolyte) สามารถกัดกร่อน โลหะอะลูมิเนียมที่ฝังขั้วแอโนด [11, 38, 68] หลังทำการปรับค่าความหนาแน่นกระแสเป็นค่าในตอนเริ่มการทดสอบคือ 50 mA g⁻¹ พบว่าค่าความจุจำเพาะที่กลับมาอยู่ที่ประมาณ 30 mAh g⁻¹ ผลดังกล่าว

แสดงค่าความจุจำเพาะที่ค่อนข้างน้อยกว่าค่าความจุจำเพาะในการทดสอบตอนต้นเพียงเล็กน้อยซึ่งอาจเป็นผลจากโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซพอร์ โดยมีโซพอร์อาจเปิดเส้นทางการแทรกซึมของอิเล็กโทรไลต์เข้าไปในวัสดุขั้วแคโทดโดยทำให้เส้นทางการแพร่สำหรับการถ่ายโอนอนุพันธ์ไอออนสั้นลงและยังช่วยให้การถ่ายโอนอิเล็กตรอนในกระบวนการประจุไฟ-คายประจุเกิดขึ้นได้รวดเร็ว [58] จากผลข้างต้นแสดงถึงประสิทธิภาพดีในการทำงานร่วมกันระหว่างอิเล็กโทรดกับอิเล็กโทรไลต์ [19]

4.2.2 ผลการวิเคราะห์เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (EIS)



รูปที่ 11 แสดงผลกราฟไนควิสต์ (Nyquist plots) จากการทดสอบ EIS และ equivalent circuit model ของตัวอย่าง CH1-850 ที่รอบต่างๆ

การทดสอบ Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) ใช้เพื่อศึกษาการเสื่อมของขั้วแคโทดที่ผ่านไปในรอบต่างๆของการทดสอบกัลวานอสแตติก (Galvanostatic) โดยศึกษาขั้วแคโทดรอบที่ยังไม่ทำปฏิกิริยา รวมถึงขั้วแคโทดหลังทำปฏิกิริยาในรอบที่ 35 รอบที่ 75 รอบที่ 100 และรอบที่ 155 ซึ่งจะใช้ความถี่ในการทดสอบแต่ละครั้งที่ช่วงความถี่ 100 kHz ถึง 0.01 Hz สเปกตรัมเหล่านี้ถูกวิเคราะห์ผ่านแบบจำลองวงจรไฟฟ้าสมมูล (Equivalent circuit model) โดยใช้ซอฟต์แวร์ ZSimpWin โดยผลกราฟไนควิสต์ (Nyquist plots) (รูปที่ 11) จะตอบสนองต่อความถี่ที่ใช้ในการทดสอบเป็นค่าอิมพีแดนซ์ (Impedance) ที่แตกต่างกันซึ่งจะสอดคล้องกับแบบจำลองวงจรสมมูลซึ่งแสดงในรูปที่ 13 แบบจำลองวงจรสมมูลดังกล่าวแสดงความต้านทานของสารละลาย (R_s) ในช่วงความถี่สูง ในช่วงความถี่ปานกลางความต้านทาน (Resistance) และค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance)

ของอะลูมิเนียมที่เป็นขั้วแอโนดถูกแสดงโดย R_1 และ C_1 นอกจากนี้ในส่วนของอนุพันธ์ไอออนอะลูมิเนียมได้ทำการถ่ายโอนผ่านชั้นฟิล์มหรืออิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งซึ่งเกิดขึ้นบนพื้นผิวของด้านขั้วแอโนด (Solid electrolyte interface; SEI) และ/หรือด้านขั้วแคโทด (Electrode electrolyte interface; EEI) โดยถูกแสดงด้วย R_2 และ C_2 สำหรับความต้านทานและค่าความจุไฟฟ้าของฟิล์ม SEI/EEI ที่เกิดขึ้นบนขั้วอิเล็กโทรด สำหรับความต้านทานการถ่ายโอนอนุพันธ์ไอออนที่เกิดขึ้นเกิดปฏิกิริยา (R_3) และค่าความจุไฟฟ้า (C_3) ที่เกิดขึ้นบนขั้วแคโทด ในช่วงของความถี่ต่ำแสดงการแพร่ของอนุพันธ์ไอออนเข้าไปยังตัวรับกระแส (current collector) หรือเข้าไปยังรูพรุนซึ่งแสดงเป็นค่าความต้านทานในการถ่ายโอนอนุพันธ์ไอออน (R_4) และค่าความจุไฟฟ้า (constant phase element, CPE) [11, 69-71]

ตารางที่ 9 แสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ผ่านซอฟต์แวร์ ZSimpWin

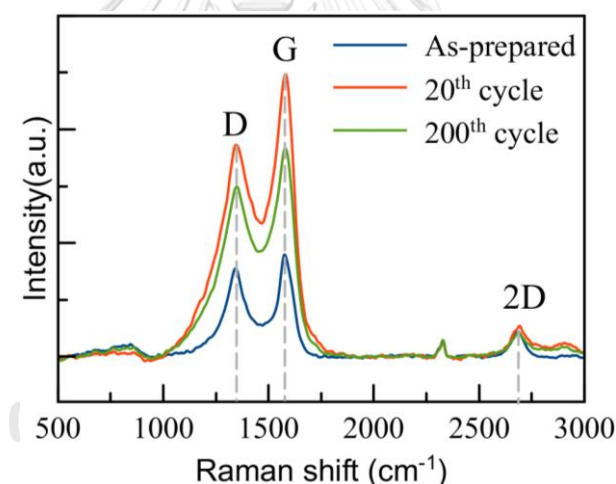
พารามิเตอร์	ก่อนเกิดปฏิกิริยา	รอบที่ 35	รอบที่ 75	รอบที่ 100	รอบที่ 155
R_s	23.88	33.91	52.67	59.30	65.51
R_1	178.10	82.04	129.80	167.60	142.80
R_2	-	3.31	4.49	7.94	9.75
R_3	42.38	43.19	63.85	76.03	90.11
R_4	571.90	199.40	289.90	388.00	429.90

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากผลการวิเคราะห์แบบจำลองวงจรไฟฟ้าสมมูล (Equivalent circuit model) ผ่านซอฟต์แวร์ ZSimpWin แสดงในตารางที่ 9 หลังจากเกิดปฏิกิริยาพบว่ามีการเพิ่มขึ้นของความต้านทานของสารละลาย (R_s) แสดงถึงรอบการใช้งานมากขึ้นทำให้ความสามารถในการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ลดลงซึ่งอาจเป็นผลจากการเสื่อมสภาพขององค์ประกอบของขั้วแคโทด [72, 73] การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทาน R_1 สัมพันธ์กับความต้านทานบริเวณรอยต่อระหว่างอิเล็กโทรดกับอิเล็กโทรไลต์ โดยการเปลี่ยนแปลงค่า R_1 อาจแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับพื้นผิวอะลูมิเนียมและยังสามารถแสดงถึงความสามารถในการถ่ายโอนไอออนข้ามรอยต่อระหว่างอิเล็กโทรดกับอิเล็กโทรไลต์ซึ่งเกิดขึ้นที่ด้านขั้วแอโนด [70, 71] เมื่อพิจารณารอบการใช้งานที่ 155 แสดงค่าความต้านทาน R_1 ลดลง อาจเป็นผลมาจากชั้นฟิล์มที่เกิดขึ้นบนโลหะอะลูมิเนียมขั้วแอโนดสามารถถูกละลายโดยอิเล็กโทรไลต์ทำให้การถ่ายโอนอนุพันธ์ไอออนเกิดได้สะดวกขึ้น [74] นอกจากนี้ความต้านทานการถ่ายโอนอนุพันธ์ไอออนที่เกิดปฏิกิริยา (R_3) บนขั้วแคโทดมีแนวโน้ม

เพิ่มขึ้นหลังจากรอบการใช้งานเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงถึงความสามารถในการแทรกเข้าและออกของอนุพันธ์ไอออนบนวัสดุทำปฏิกิริยา (Active Material) ที่ขั้วแคโทด สำหรับการเพิ่มขึ้นของค่า R_2 และ R_4 แสดงถึงความสามารถในการแพร่ของอนุพันธ์ไอออนลดลงเนื่องจากผลของการเกิดชั้นฟิล์ม SEI และ/หรือ EEI บนขั้วอิเล็กโทด [75] ทั้งนี้ผลดังกล่าวอาจเกิดจากการสร้างฟิล์ม (Passivation) บนโลหะอะลูมิเนียม และ/หรือเกิดการชะลอกของกระบวนการการแทรกเข้าและการแทรกออกของอนุพันธ์ไอออนบนขั้วแคโทดในช่วงของการประจุไฟ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์เหล่านี้อาจทำให้อนุมาณได้ว่าการก่อตัววัฏภาคของแข็งหรือชั้นฟิล์มบนอิเล็กโทดก่อให้เกิดปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ (Irreversible reaction) สำหรับการแทรกเข้าและการแทรกออกของอนุพันธ์ไอออนอะลูมิเนียม โดยเกิดขึ้นบนขั้วแคโทดที่เตรียมจากวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน สำหรับปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้จะนำไปสู่การลดลงของค่าความจุของแบตเตอรี่ซึ่งจะสอดคล้องกับผลจากการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่ (Cycling performance) ที่แสดงในรูปที่ 9 (ข) [3]

4.2.3 ผลการวิเคราะห์การเลื่อมของขั้วแคโทดโดยใช้รามานสเปกโทรสโคปี (Raman Spectroscopy)



รูปที่ 12 แสดงผลรามานสเปกตรัมของวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน (CH1-850) ที่ผ่านรอบการใช้งานรอบตอนต้น (As-prepared) รอบที่ 20 และรอบที่ 200

เทคนิครามานสเปกโทรสโคปี (Raman Spectroscopy) ถูกใช้สำหรับตรวจสอบขั้วแคโทด CH1-850 ที่รอบการใช้งานต่างๆ จากผลของรามานสเปกตรัม (รูปที่ 12) ยืนยันการมีอยู่ของโครงสร้างที่เป็นระเบียบและไม่เป็นระเบียบ (Order/disorder structures) รวมถึงแสดงโครงสร้างที่บกพร่องของขั้วแคโทดหลังจากรอบการใช้งานแบตเตอรี่รอบที่ 20 และ 200 โดยเปรียบเทียบกับขั้วแคโทดในตอนต้น (As-prepared) จากรามานสเปกตรัมของรอบการใช้งานแบตเตอรี่ที่ 20 รอบ ได้แสดงการเพิ่มขึ้นของ D-band ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) G-band ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) และ 2D-band ($\sim 2690 \text{ cm}^{-1}$)

ความเข้มที่สูงขึ้นของ G-band และ D-band อาจเป็นผลจากการแทรกเข้าและแทรกออกของอนุพันธ์ ไอออนอะลูมิเนียมซึ่งส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างของขั้วแคโทด สำหรับการที่ G-band มีความเข้มสูงแสดงถึงการลดลงของโครงสร้างที่บกพร่องและ โครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบของขั้วแคโทด อย่างไรก็ตามการปรากฏ D-band ยังคงแสดงถึงโครงสร้างที่มีความบกพร่องและโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ แม้ว่าจะมีการแทรกเข้าและแทรกออกของอนุพันธ์ไอออนอะลูมิเนียมแล้วก็ตาม [38, 76] ในทางกลับกันเมื่อพิจารณาการใช้งานแบตเตอรี่ที่ 200 รอบ พิคเหล่านี้มีแนวโน้มลดลงซึ่งอาจเป็นเพราะคุณลักษณะความเป็นกราฟต์ลดลง อันเนื่องมาจากการแทรกเข้าและแทรกออกของไอออน [77] หรืออาจเป็นผลจากการก่อตัวของ SEI/EEI โดยจะสอดคล้องกับผลจากการทำนายแบบจำลองวงจรสมมูล (Equivalent circuit model) ในขณะที่ 2D-band ที่ปรากฏสามารถยืนยันคุณลักษณะความเป็นกราฟต์ [75] โดยหลังการใช้งานที่รอบต่างๆแสดงการเปลี่ยนแปลงของ 2D-band อย่างไม่มีนัยสำคัญ จากผลเหล่านี้ได้สอดคล้องกับค่าความเป็นกราฟต์ ซึ่งถูกรายงานเป็นอัตราส่วน I_D/I_G มีค่า 0.86 0.75 และ 0.82 สำหรับการทดสอบในรอบการใช้งานที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา (As-prepared) รอบที่ 20 และรอบที่ 200 ตามลำดับ จากอัตราส่วนดังกล่าวสามารถอนุมานได้ว่าปฏิกิริยาการแทรกเข้าและการแทรกออกที่รอบต่างกันมีผลต่อ โครงสร้างกราฟต์ของ CH1-850 ที่ใช้เป็นขั้วแคโทดสำหรับแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียม อาจอนุมานได้ว่าค่าความจุที่ลดลงของแบตเตอรี่เป็นผลมาจากปฏิกิริยาข้างเคียงคือการสลายตัวของอิเล็กโทรไลต์ เพื่อก่อตัวเป็นวัฏภาคของแข็งหรือชั้นฟิล์มบนขั้วอิเล็กโทรดหลังผ่านการใช้งาน

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 ผลการวิเคราะห์วัสดุคาร์บอนจากเปลือกข้าวโพด

ผลการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนโดยกระบวนการคาร์บอนไนเซชันเปลือกข้าวโพดร่วมกับเฟอร์ริกไนเตรตภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนในช่วงอุณหภูมิ 550-850 °C สามารถสรุปได้ว่า

1) การคาร์บอนไนเซชันที่ 550-850 °C เปลือกข้าวโพดที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันโดยที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กจะเปลี่ยนเป็นคาร์บอนอสัณฐาน (Amorphous carbon) ในขณะที่เมื่อการคาร์บอนไนเซชันร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 650-850 °C จะปรากฏคุณลักษณะของกราฟไฟต์

2) ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กช่วยปรับปรุงวัฏภาคของคาร์บอนอสัณฐาน โดยจะสนับสนุนให้เกิดคุณลักษณะของกราฟไฟต์ที่อุณหภูมิต่ำลง

3) การคาร์บอนไนเซชันเปลือกข้าวโพดร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กจะสามารถปรับปรุงความเป็นรูพรุนซึ่งจะสนับสนุนให้เกิดรูพรุน 2 ชนิดคือมีโซพอร์และไมโครพอร์

5.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical properties)

ผลการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้เทคนิคกัลวานอสแตติก เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้าสำหรับแบตเตอรี่ไอออนอะลูมิเนียมโดยใช้วัสดุทำปฏิกิริยา (Active Material) ในขั้วแคโทดจากวัสดุคาร์บอนมีรูพรุนสามารถสรุปได้ว่า

1) จากการวิเคราะห์เปรียบเทียบสัดส่วนที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมขั้วแคโทดพบว่าสัดส่วนที่เหมาะสมได้แก่วัสดุทำปฏิกิริยา 80 wt.% คาร์บอนแบล็ค (BP2000) 5 wt.% และใช้สารยึดเกาะ 15 wt.% เนื่องจากแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่สูงที่สุดที่ประมาณ 40 mAh g⁻¹ ประกอบกับแสดงประสิทธิภาพในการประจุไฟ-คายประจุอยู่ที่ 98% ตลอดการทดสอบ

2) จากการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่ โดยเปรียบเทียบวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน ได้แก่ CH1-850 และ CH0-850 ผลจากการทดสอบแสดงอย่างชัดเจนว่าวัสดุคาร์บอนมีรูพรุนที่มีคุณลักษณะกราฟไฟต์ (CH1-850) ให้ค่าความจุของแบตเตอรี่ใกล้เคียงกับวัสดุคาร์บอนมีรูพรุนที่มีคุณลักษณะคาร์บอนอสัณฐาน (CH0-850) แต่เนื่องจากคุณลักษณะกราฟไฟต์ที่ปรากฏในวัสดุคาร์บอนมีรูพรุน CH1-850 จึงทำให้แสดงเสถียรภาพของรอบการใช้งานดีกว่า CH0-850

3) จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้าทำให้สามารถอนุมานได้ว่าการลดลงของค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วแคโทดเป็น CH1-850 เป็นผลจากการก่อตัวของชั้นฟิล์มของแข็งบนขั้วอิเล็กโทรดซึ่งชั้นฟิล์มดังกล่าวจะก่อตัวเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนรอบการใช้งานเพิ่มขึ้น ส่งผลต่อการแพร่ของไอออนเข้าและออกจากอิเล็กโทรดเป็นไปได้อย่างยากขึ้นซึ่งจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาที่ไม่สามารถผันกลับได้ ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าการเกิดชั้นฟิล์มมีผลทำให้กระบวนการแทรกตัวเข้าและแทรกออกของไอออนลบเกิดขึ้นได้ยากและส่งผลให้ค่าความจุของแบตเตอรี่ลดลง

5.3 ข้อเสนอแนะ

- ปัญหาการเสื่อมลงของขั้วแคโทดที่อาจเกิดจากสารยึดเกาะ เนื่องจากสารยึดเกาะอาจจะสามารถร่วมทำปฏิกิริยาในอิเล็กโทรไลต์ระหว่างประจุไฟ-คายประจุของแบตเตอรี่ ดังนั้นการเลือกใช้สารยึดเกาะจึงต้องคำนึงถึงหลายปัจจัย ได้แก่ ความสามารถในการซึมผ่าน ความแข็งแรงเชิงกล และความทนทานต่ออิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นจึงมีการพิจารณาการขึ้นรูปขั้วแคโทดโดยที่ปราศจากการใช้สารยึดเกาะเพื่อลดปัญหาที่อาจเกิดจากสารยึดเกาะ

- การทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่ ประสพปัญหาการลดลงของค่าความจุของแบตเตอรี่ ดังนั้นอาจทำการกำหนดช่วงแรงดันไฟฟ้าให้แคบลงจากเดิมทำการทดสอบที่ช่วงแรงดัน 0.8-2.2 V เพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชัน โดยมีอนุพันธ์ไอออนลบ $AlCl_4^-$ เป็นตัวถ่ายโอนประจุเพียงชนิดเดียวเท่านั้น ทั้งนี้อาจจะมีส่วนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพและจำนวนรอบของการประจุไฟซ้ำ

ภาคผนวก ก

การคำนวณ

1. การคำนวณ

1.1 การคำนวณสำหรับเตรียมอิเล็กโทรไลต์

ตัวอย่างการคำนวณเพื่อเตรียมอิเล็กโทรไลต์

จำนวนอิเล็กโทรไลต์ที่ต้องการเตรียม	20	g
อัตราส่วนของอะลูมิเนียมคลอไรด์ต่อยูเรียที่ต้องการ	1.3:1	
น้ำหนักโมเลกุลของอะลูมิเนียมคลอไรด์ (MW_A)	133.34	g/mol
น้ำหนักโมเลกุลของยูเรีย (MW_U)	60.06	g/mol

วิธีคำนวณ

จากสมการ

$$A+U = 20 \quad (1)$$

$$\left(\frac{A}{MW_A}\right) / \left(\frac{U}{MW_U}\right) = 1.3/1 \quad (2)$$

แทนค่า

$$\begin{aligned} A+U &= 20 \\ \left(\frac{A}{133.34}\right) / \left(\frac{U}{60.06}\right) &= 1.3/1 \end{aligned}$$

$$\text{ดังนั้น อะลูมิเนียมคลอไรด์ (A) = 14.8535 \quad g}$$

$$\text{ยูเรีย (U) = 5.1464 \quad g}$$

1.2 การคำนวณค่าความจุจำเพาะ (Specific capacity, mAh/g)

ตัวอย่างการคำนวณค่าความจุจำเพาะ

ขี้แค้นโทคมือถือประกอบด้วย 80%wt. กราไฟต์ 5%wt. BP2000 และ 15%wt. สารยึดเกาะ

น้ำหนักของขี้แค้นโทค 0.0231 g

น้ำหนักของตัวรองรับ (substrate)	0.0140	g
น้ำหนักของวัสดุที่เคลือบบนตัวรองรับ	0.0091	g
= (น้ำหนักของขั้วแคโทด) – (น้ำหนักของตัวรองรับ)		
น้ำหนักของวัสดุคาร์บอนที่ 80%wt.	0.0073	g
= (น้ำหนักของวัสดุที่เคลือบบนตัวรองรับ) * 0.8		
ค่ากระแสที่ใช้ในการทดสอบ (ที่ความหนาแน่นกระแส 100 mA/g)	0.7280	mA

1.3 การคำนวณประสิทธิภาพในการประจุไฟ-คายประจุ (Coulombic efficiency, %CE)

$$\text{ประสิทธิภาพในการประจุไฟ-คายประจุ} = \frac{\text{ค่าความจุการคายประจุ}}{\text{ค่าความจุการประจุ}} \times 100\%$$

1.4 การคำนวณระยะห่างระหว่างชั้นกราฟิต์จาก Bragg's law

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

โดยที่ λ = ความยาวคลื่น (wavelength, $\lambda = 1.545 \text{ \AA}$)

d = ความยาวระหว่างชั้นกราฟิต์

θ = มุมตกกระทบ

n = เลขจำนวนเต็ม (โดยปกติ $n = 1$)

ตัวอย่างการคำนวณระยะห่างระหว่างชั้นกราฟิต์

พิจารณาผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของวัสดุคาร์บอนจากเปลือกข้าวโพดโดยใช้กระบวนการคาร์บอนในเซชันร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน 850 °C ปรากฏว่าเกิดการกราฟิต์โดยพีคขึ้นที่มุมตกกระทบ $2\theta = 26.26^\circ$ ซึ่งคำนวณระยะห่างระหว่างชั้นกราฟิต์

วิธีคำนวณ จากสมการ Bragg's law

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

$$\lambda = 1.545 \text{ \AA}$$

$$\theta = 26.26^\circ / 2 = 13.13^\circ$$

$$n = 1$$

แทนค่า

$$\begin{aligned}(1) \times (1.545 \text{ \AA}) &= 2 \times (d) \times \sin(13.13^\circ) \\ d &= 3.4007 \text{ \AA}\end{aligned}$$

ดังนั้น ระยะห่างระหว่างชั้นกราฟิต์ของวัสดุคาร์บอนจากเปลือกข้าวโพดเป็น 3.4007 Å



ภาคผนวก ข

ผลการทดลอง

1. แสดงผลการวิเคราะห์เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (EIS) โดยใช้โปรแกรม ZSimpWin 3.60

1.1 แบตเตอรี่ที่ยังไม่ทดสอบ (As-prepared)

ตารางที่ 10 แบตเตอรี่ที่ยังไม่ทดสอบ (As-prepared) โมเดลที่ใช้ในการทดสอบ R(CR)(CR)(QR)

Index	Fixed	Parameter	Start	End	rel.std.error (%)
1	0	R	2.39E+01	2.39E+01	0.450
2	0	C	5.45E-02	5.45E-02	14.750
3	1	R	4.24E+01	4.24E+01	0.000
4	0	C	2.09E-02	2.09E-02	1.719
5	0	R	5.72E+02	5.72E+02	5.762
6	0	Q-Yo	1.60E-03	1.60E-03	2.678
7	0	Q-n	8.00E-01	5.44E-01	0.908
8	0	R	1.78E+02	1.78E+02	2.192

1.2 แบตเตอรี่รอบการใช้งานที่ 35 รอบ (35th cycle)

ตารางที่ 11 แบตเตอรี่รอบการใช้งานที่ 35 รอบ (35th cycle) โมเดลที่ใช้ในการทดสอบ

R(CR)(CR)(CR)(QR)

Index	Fixed	Parameter	Start	End	rel.std.error (%)
1	0	R	3.39E+01	3.39E+01	0.686
2	1	C	1.00E-05	1.00E-05	0.000
3	0	R	3.31E+02	3.31E+00	11.870
4	0	C	9.30E-03	9.30E-03	3.880
5	0	R	8.20E+01	8.20E+01	3.606
6	0	C	5.33E-02	5.33E-02	4.887
7	0	R	1.99E+02	1.99E+02	3.942

8	0	Q-Yo	5.99E-03	5.99E-03	7.474
9	0	Q-n	6.07E-01	6.07E-01	3.868
10	1	R	4.32E+01	4.32E+01	0.000

1.3 แบบทดสอบการใช้งานที่ 75 รอบ (75th cycle)

ตารางที่ 12 แบบทดสอบการใช้งานที่ 75 รอบ (75th cycle) โมเดลที่ใช้ในการทดสอบ

R(CR)(CR)(CR)(QR)

Index	Fixed	Parameter	Start	End	rel.std.error (%)
1	0	R	5.27E+01	5.27E+01	0.628
2	0	C	5.94E-02	5.93E-02	5.333
3	0	R	2.90E+02	2.90E+02	4.956
4	1	C	1.00E-05	1.00E-05	0.000
5	0	R	4.49E+00	4.49E+00	13.940
6	0	C	1.01E-02	1.01E-02	4.024
7	0	R	1.30E+02	1.30E+02	3.555
8	0	Q-Yo	8.86E-02	8.86E-03	7.066
9	0	Q-n	4.98E-01	4.98E-01	5.666
10	1	R	6.39E+01	6.39E+01	0.000

1.4 แบบทดสอบการใช้งานที่ 100 รอบ (100th cycle)

ตารางที่ 13 แบบทดสอบการใช้งานที่ 100 รอบ (100th cycle) โมเดลที่ใช้ในการทดสอบ

R(RC)(RC)(RC)(RQ)

Index	Fixed	Parameter	Start	End	rel.std.error (%)
1	0	R	5.93E+01	5.93E+01	0.790
2	0	R	1.68E+02	1.68E+02	3.615
3	0	C	1.11E-02	1.11E-02	2.575
4	0	R	7.94E+00	7.94E+00	6.948
5	0	C	1.46E-04	1.46E-06	15.870
6	0	R	3.88E+02	3.88E+02	3.539

7	0	C	4.54E-02	4.54E-02	4.799
8	1	R	7.60E+01	7.60E+01	0.000
9	0	Q-Yo	8.94E-03	8.94E-03	4.553
10	0	Q-n	4.70E-01	4.70E-01	3.690

1.5 แบบเตอรีรอบการใช้งานที่ 155 รอบ (155th cycle)

ตารางที่ 14 แบบเตอรีรอบการใช้งานที่ 155 รอบ (155th cycle) โมเดลที่ใช้ในการทดสอบ R(CR)(QR)(CR)(CR)

Index	Fixed	Parameter	Start	End	rel.std.error (%)
1	0	R	6.55E+01	6.55E+01	1.266
2	0	C	9.79E-03	9.79E-03	4.664
3	0	R	1.43E+02	1.43E+02	5.660
4	0	Q-Yo	5.69E-03	5.69E-03	6.332
5	0	Q-n	4.42E-01	4.42E-01	5.123
6	1	R	9.01E+01	9.01E+01	0.000
7	0	C	1.05E-06	1.05E-06	23.110
8	0	R	9.76E+02	9.75E+00	10.780
9	0	C	3.41E-02	3.41E-02	5.883
10	0	R	4.30E+02	4.30E+02	4.238

บรรณานุกรม

- [1] Y. Kondo, T. Fukutsuka, K. Miyazaki, Y. Miyahara, and T. Abe, "Investigation of Electrochemical Sodium-Ion Intercalation Behavior into Graphite-Based Electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 3, pp. A5323-A5327, January 1, 2019, doi: 10.1149/2.0431903jes.
- [2] D.-M. Kim *et al.*, "Cointercalation of Mg^{2+} Ions into Graphite for Magnesium-Ion Batteries," *Chemistry of Materials*, vol. 30, no. 10, pp. 3199-3203, 2018/05/22 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b00288.
- [3] J. Fan, Q. Xiao, Y. Fang, L. Li, and W. Yuan, "A rechargeable Zn/graphite dual-ion battery with an ionic liquid-based electrolyte," *Ionics*, journal article vol. 25, no. 3, pp. 1303-1313, March 01 2019, doi: 10.1007/s11581-018-2644-x.
- [4] I. A. Rodríguez-Pérez and X. Ji, "Anion Hosting Cathodes in Dual-Ion Batteries," *ACS Energy Letters*, vol. 2, no. 8, pp. 1762-1770, 2017, doi: 10.1021/acsenerylett.7b00321.
- [5] S. C. Jung, Y.-J. Kang, D.-J. Yoo, J. W. Choi, and Y.-K. Han, "Flexible Few-Layered Graphene for the Ultrafast Rechargeable Aluminum-Ion Battery," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 25, pp. 13384-13389, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b03657.
- [6] H. Jiao, C. Wang, J. Tu, D. Tian, and S. Jiao, "A rechargeable Al-ion battery: Al/molten $AlCl_3$ -urea/graphite," *Chem Commun (Camb)*, vol. 53, no. 15, pp. 2331-2334, Feb 16 2017, doi: 10.1039/c6cc09825h.
- [7] Q. Jiang, Z. Zhang, S. Yin, Z. Guo, S. Wang, and C. Feng, "Biomass carbon micro/nano-structures derived from ramie fibers and corncobs as anode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries," *Applied Surface Science*, vol. 379, pp. 73-82, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.03.204.
- [8] E. Charon, J. N. Rouzaud, and J. Aléon, "Graphitization at low temperatures (600–1200°C) in the presence of iron implications in planetology," *Carbon*, vol. 66, pp. 178-190, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2013.08.056.
- [9] A. Siyasukh, Y. Chimupala, and N. Tonanon, "Preparation of magnetic hierarchical porous carbon spheres with graphitic features for high methyl orange adsorption capacity," *Carbon*, vol. 134, pp. 207-221, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.03.093.

- [10] M. S. Guney and Y. Tepe, "Classification and assessment of energy storage systems," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 75, pp. 1187-1197, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.102.
- [11] J. Tu, S. Wang, S. Li, C. Wang, D. Sun, and S. Jiao, "The Effects of Anions Behaviors on Electrochemical Properties of Al/Graphite Rechargeable Aluminum-Ion Battery via Molten AlCl_3 -NaCl Liquid Electrolyte," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 13, pp. A3292-A3302, 2017, doi: 10.1149/2.1761713jes.
- [12] P. Wang *et al.*, "Dense graphene papers: Toward stable and recoverable Al-ion battery cathodes with high volumetric and areal energy and power density," *Energy Storage Materials*, vol. 13, pp. 103-111, 2018, doi: 10.1016/j.ensm.2018.01.001.
- [13] M. C. Lin *et al.*, "An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery," *Nature*, vol. 520, no. 7547, pp. 325-8, Apr 16 2015, doi: 10.1038/nature14340.
- [14] D. Gelman *et al.*, "An aluminum – ionic liquid interface sustaining a durable Al-air battery," *Journal of Power Sources*, vol. 364, pp. 110-120, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.014.
- [15] Q. Li and N. J. Bjerrum, "Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review," *Journal of Power Sources*, vol. 110, no. 1, pp. 1-10, 2002/07/20/ 2002.
- [16] H. M. Abood, A. P. Abbott, A. D. Ballantyne, and K. S. Ryder, "Do all ionic liquids need organic cations? Characterisation of $[\text{AlCl}_2, n\text{Amide}]^+ \text{AlCl}_4^-$ and comparison with imidazolium based systems," *Chem Commun (Camb)*, vol. 47, no. 12, pp. 3523-5, Mar 28 2011, doi: 10.1039/c0cc04989a.
- [17] C. Y. Chen, T. Tsuda, S. Kuwabata, and C. L. Hussey, "Rechargeable aluminum batteries utilizing a chloroaluminate inorganic ionic liquid electrolyte," *Chem Commun (Camb)*, vol. 54, no. 33, pp. 4164-4167, Apr 19 2018, doi: 10.1039/c8cc00113h.
- [18] M. Angell *et al.*, "High Coulombic efficiency aluminum-ion battery using an AlCl_3 -urea ionic liquid analog electrolyte," *Proc Natl Acad Sci U S A*, vol. 114, no. 5, pp. 834-839, Jan 31 2017, doi: 10.1073/pnas.1619795114.
- [19] Y. Song *et al.*, "A long-life rechargeable Al ion battery based on molten salts," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 3, pp. 1282-1291, 2017, doi: 10.1039/c6ta09829k.
- [20] D. Y. Wang *et al.*, "Advanced rechargeable aluminium ion battery with a high-quality

- natural graphite cathode," *Nat Commun*, vol. 8, p. 14283, Feb 13 2017, doi: 10.1038/ncomms14283.
- [21] S. Li, F. Li, J. Wang, L. Tian, H. Zhang, and S. Zhang, "Preparation of Hierarchically Porous Graphitic Carbon Spheres and Their Applications in Supercapacitors and Dye Adsorption," *Nanomaterials (Basel)*, vol. 8, no. 8, Aug 17 2018, doi: 10.3390/nano8080625.
- [22] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, 2 ed. (Electrochemistry). John Wiley & Sons, 1980.
- [23] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry," *Journal of Chemical Education*, vol. 95, no. 2, pp. 197-206, 2017, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [24] K. Barbera *et al.*, "Low-temperature graphitization of amorphous carbon nanospheres," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, no. 6, pp. 869-876, 2014/06/01/ 2014.
- [25] J. D. Atkinson, M. E. Fortunato, S. A. Dastgheib, M. Rostam-Abadi, M. J. Rood, and K. S. Suslick, "Synthesis and characterization of iron-impregnated porous carbon spheres prepared by ultrasonic spray pyrolysis," *Carbon*, vol. 49, no. 2, pp. 587-598, 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2010.10.001.
- [26] M. Zhang, X. Song, X. Ou, and Y. Tang, "Rechargeable batteries based on anion intercalation graphite cathodes," *Energy Storage Materials*, vol. 16, pp. 65-84, 2019, doi: 10.1016/j.ensm.2018.04.023.
- [27] C. M. A. B. a. A. M. O. Brett., *Electrochemistry: principles, methods, and applications*. United States by Oxford University Press Inc., New York, 1994.
- [28] Joseph Goldstein and H. Yakowitz, *Practical scanning electron microscopy: electron and ion microprobe analysis*, 1st edition 1975 ed. New York: Plenum Press, 1975.
- [29] C. Y. Tang and Z. Yang, "Chapter 8 - Transmission Electron Microscopy (TEM)," in *Membrane Characterization*, N. Hilal, A. F. Ismail, T. Matsuura, and D. Oatley-Radcliffe Eds.: Elsevier, 2017, pp. 145-159.
- [30] S. Bonnamy and A. Oberlin, "Chapter 4 - Transmission Electron Microscopy," in *Materials Science and Engineering of Carbon*, M. Inagaki and F. Kang Eds.: Butterworth-Heinemann, 2016, pp. 45-70.

- [31] M. Zheng, Q. Hu, S. Zhang, H. Tang, L. Li, and H. Pang, "Macroporous Activated Carbon Derived from Rapeseed Shell for Lithium–Sulfur Batteries," *Applied Sciences*, vol. 7, no. 10, 2017, doi: 10.3390/app7101036.
- [32] X. Gu *et al.*, "Microporous bamboo biochar for lithium-sulfur batteries," *Nano Research*, vol. 8, no. 1, pp. 129-139, 2014, doi: 10.1007/s12274-014-0601-1.
- [33] A. Benitez, M. Gonzalez-Tejero, A. Caballero, and J. Morales, "Almond Shell as a Microporous Carbon Source for Sustainable Cathodes in Lithium(-)Sulfur Batteries," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 8, Aug 14 2018, doi: 10.3390/ma11081428.
- [34] Yingpeng Wu *et al.*, "3D Graphitic Foams Derived from Chloroaluminate Anion Intercalation for Ultrafast Aluminum-Ion Battery," *Adv. Mater.*, vol. 28, pp. 9218–9222, August 29, 2016 2016, doi: 10.1002/adma.201602958.
- [35] H. Sun, W. Wang, Z. Yu, Y. Yuan, S. Wang, and S. Jiao, "A new aluminium-ion battery with high voltage, high safety and low cost," *Chem Commun (Camb)*, vol. 51, no. 59, pp. 11892-5, Jul 28 2015, doi: 10.1039/c5cc00542f.
- [36] J. Wei, W. Chen, D. Chen, and K. Yang, "An amorphous carbon-graphite composite cathode for long cycle life rechargeable aluminum ion batteries," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 34, no. 6, pp. 983-989, 2018, doi: 10.1016/j.jmst.2017.06.012.
- [37] W. Wang *et al.*, "A new cathode material for super-valent battery based on aluminium ion intercalation and deintercalation," *Sci Rep*, vol. 3, p. 3383, Nov 29 2013, doi: 10.1038/srep03383.
- [38] C. Wang, J. Li, H. Jiao, J. Tu, and S. Jiao, "The electrochemical behavior of an aluminum alloy anode for rechargeable Al-ion batteries using an AlCl₃-urea liquid electrolyte," *RSC Advances*, vol. 7, no. 51, pp. 32288-32293, 2017, doi: 10.1039/c7ra05860h.
- [39] K. T. Lee, J. C. Lytle, N. S. Ergang, S. M. Oh, and A. Stein, "Synthesis and Rate Performance of Monolithic Macroporous Carbon Electrodes for Lithium-Ion Secondary Batteries," *Advanced Functional Materials*, vol. 15, no. 4, pp. 547-556, 2005, doi: 10.1002/adfm.200400186.
- [40] C. Jin *et al.*, "Sustainable, inexpensive, naturally multi-functionalized biomass carbon for both Li metal anode and sulfur cathode," *Energy Storage Materials*, vol. 15, pp. 218-225, 2018, doi: 10.1016/j.ensm.2018.04.001.

- [41] M. Liu *et al.*, *Biomass-derived Activated Carbon for Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries*. 2014.
- [42] E. Thompson, A. E. Danks, L. Bourgeois, and Z. Schnepf, "Iron-catalyzed graphitization of biomass," *Green Chemistry*, vol. 17, no. 1, pp. 551-556, 2015, doi: 10.1039/c4gc01673d.
- [43] C. Wang, D. Ma, and X. Bao, "Transformation of Biomass into Porous Graphitic Carbon Nanostructures by Microwave Irradiation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 45, pp. 17596-17602, 2008/11/13 2008, doi: 10.1021/jp805113y.
- [44] X. Zhu *et al.*, "Controllable synthesis of magnetic carbon composites with high porosity and strong acid resistance from hydrochar for efficient removal of organic pollutants: An overlooked influence," *Carbon*, vol. 99, pp. 338-347, 2016/04/01/ 2016.
- [45] J. Hoekstra *et al.*, "The effect of iron catalyzed graphitization on the textural properties of carbonized cellulose: Magnetically separable graphitic carbon bodies for catalysis and remediation," *Carbon*, vol. 107, pp. 248-260, 2016/10/01/ 2016.
- [46] J. Hoekstra, M. Versluijs-Helder, E. J. Vlietstra, J. W. Geus, and L. W. Jenneskens, "Carbon-Supported Base Metal Nanoparticles: Cellulose at Work," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 6, pp. 985-989, 2015, doi: 10.1002/cssc.201403364.
- [47] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon," *Physical Review B*, vol. 61, no. 20, pp. 14095-14107, 05/15/ 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [48] M. Mohandoss, S. S. Gupta, A. Nelleri, T. Pradeep, and S. M. Maliyekkal, "Solar mediated reduction of graphene oxide," *RSC Advances*, 10.1039/C6RA24696F vol. 7, no. 2, pp. 957-963, 2017, doi: 10.1039/C6RA24696F.
- [49] P. K. Chu and L. Li, "Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 96, no. 2, pp. 253-277, 2006/04/10/ 2006.
- [50] A. Lazzarini *et al.*, "Graphitization of Activated Carbons: A Molecular-level Investigation by INS, DRIFT, XRD and Raman Techniques," *Physics Procedia*, vol. 85, pp. 20-26, 2016/01/01/ 2016.
- [51] A. C. Ferrari *et al.*, "Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers," *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 18, p. 187401, 10/30/ 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [52] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, and Eklund, "Raman Scattering from High-

- Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films," *Nano Letters*, vol. 6, no. 12, pp. 2667-2673, 2006/12/01 2006, doi: 10.1021/nl061420a.
- [53] Y. Liu, B. Huang, X. Lin, and Z. Xie, "Biomass-derived hierarchical porous carbons: boosting the energy density of supercapacitors via an ionothermal approach," *Journal of Materials Chemistry A*, 10.1039/C7TA03639F vol. 5, no. 25, pp. 13009-13018, 2017, doi: 10.1039/C7TA03639F.
- [54] S. T. Neeli and H. Ramsurn, "Synthesis and formation mechanism of iron nanoparticles in graphitized carbon matrices using biochar from biomass model compounds as a support," *Carbon*, vol. 134, pp. 480-490, 2018/08/01/ 2018.
- [55] M. Sevilla and A. B. Fuertes, "Graphitic carbon nanostructures from cellulose," *Chemical Physics Letters*, vol. 490, no. 1-3, pp. 63-68, 2010, doi: 10.1016/j.cplett.2010.03.011.
- [56] H. Tsukasaki, S. Mori, H. Morimoto, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "Direct observation of a non-crystalline state of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ solid electrolytes," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 4142, 2017/06/23 2017, doi: 10.1038/s41598-017-04030-y.
- [57] S. Aladinli, F. Bordet, K. Ahlbrecht, J. Tübke, and M. Holzapfel, "Compositional graphitic cathode investigation and structural characterization tests for Na-based dual-ion battery applications using ethylene carbonate:ethyl methyl carbonate-based electrolyte," *Electrochimica Acta*, vol. 228, pp. 503-512, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.01.037.
- [58] Z. A. Zafar *et al.*, "A super-long life rechargeable aluminum battery," *Solid State Ionics*, vol. 320, pp. 70-75, 2018, doi: 10.1016/j.ssi.2018.02.037.
- [59] E. M. Erickson *et al.*, "Review—Development of Advanced Rechargeable Batteries: A Continuous Challenge in the Choice of Suitable Electrolyte Solutions," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 14, pp. A2424-A2438, January 1, 2015 2015, doi: 10.1149/2.0051514jes.
- [60] S. D. Beattie *et al.*, "Understanding capacity fade in silicon based electrodes for lithium-ion batteries using three electrode cells and upper cut-off voltage studies," *Journal of Power Sources*, vol. 302, pp. 426-430, 2016/01/20/ 2016.
- [61] O. Tanaiki and M. Inagaki, "Degradation of carbon materials by intercalation," *Carbon*, vol. 37, no. 11, pp. 1759-1769, 1999/01/01/ 1999.
- [62] L. Tao *et al.*, "Porous carbon nanofiber derived from a waste biomass as anode material in

- lithium-ion batteries," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 95, pp. 217-226, 2019/02/01/ 2019.
- [63] T. E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, and G. Q. Lu, "A comparative study of chemical treatment by FeCl_3 , MgCl_2 , and ZnCl_2 on microstructure, surface chemistry, and double-layer capacitance of carbons from waste biomass," *Journal of Materials Research*, vol. 25, no. 08, pp. 1451-1459, 2011, doi: 10.1557/jmr.2010.0186.
- [64] R. Kostecki and F. McLarnon, "Microprobe study of the effect of Li intercalation on the structure of graphite," *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 550-554, 2003/06/01/ 2003.
- [65] V. K. Varadan *et al.*, "Study of the electrochemical properties of magnetite, maghemite and hematite nanoparticles for their applications in lithium ion batteries," presented at the Nanosensors, Biosensors, and Info-Tech Sensors and Systems 2013, 2013.
- [66] Y. Lai *et al.*, "Influence of Fe (II) Species in Electrolyte on Performance of Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, no. 12, pp. A1961-A1966, 2012, doi: 10.1149/2.044212jes.
- [67] C. He, S. Wu, N. Zhao, C. Shi, E. Liu, and J. Li, "Carbon-Encapsulated Fe_3O_4 Nanoparticles as a High-Rate Lithium Ion Battery Anode Material," *ACS Nano*, vol. 7, no. 5, pp. 4459-4469, 2013/05/28 2013, doi: 10.1021/nn401059h.
- [68] Z. Li, J. Liu, B. Niu, J. Li, and F. Kang, "A Novel Graphite-Graphite Dual Ion Battery Using an AlCl_3 -[EMIm]Cl Liquid Electrolyte," *Small*, vol. 14, no. 28, p. e1800745, Jul 2018, doi: 10.1002/smll.201800745.
- [69] U. Westerhoff, K. Kurbach, F. Lienesch, and M. Kurrat, "Analysis of Lithium-Ion Battery Models Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Energy Technology*, vol. 4, no. 12, pp. 1620-1630, 2016, doi: 10.1002/ente.201600154.
- [70] J. Kang, J. Wen, S. H. Jayaram, A. Yu, and X. Wang, "Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with distinct electrolytes," *Electrochimica Acta*, vol. 115, pp. 587-598, 2014/01/01/ 2014.
- [71] H. D. Yoo, J. H. Jang, J. H. Ryu, Y. Park, and S. M. Oh, "Impedance analysis of porous carbon electrodes to predict rate capability of electric double-layer capacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 267, pp. 411-420, 2014/12/01/ 2014.

- [72] W. Kao-ian, R. Pornprasertsuk, P. Thamyongkit, T. Maiyalagan, and S. Kheawhom, "Rechargeable Zinc-Ion Battery Based on Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 6, pp. A1063-A1069, January 1, 2019, doi: 10.1149/2.0641906jes.
- [73] H. Wang *et al.*, "Binder-free V_2O_5 cathode for greener rechargeable aluminum battery," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 7, no. 1, pp. 80-4, Jan 14 2015, doi: 10.1021/am508001h.
- [74] S. Choi, H. Go, G. Lee, and Y. Tak, "Electrochemical properties of an aluminum anode in an ionic liquid electrolyte for rechargeable aluminum-ion batteries," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 19, no. 13, pp. 8653-8656, Mar 29 2017, doi: 10.1039/c6cp08776k.
- [75] S. Wang *et al.*, "A novel dual-graphite aluminum-ion battery," *Energy Storage Materials*, vol. 12, pp. 119-127, 2018, doi: 10.1016/j.ensm.2017.12.010.
- [76] J. Li, J. Tu, H. Jiao, C. Wang, and S. Jiao, "Ternary $AlCl_3$ -Urea-[EMIm]Cl Ionic Liquid Electrolyte for Rechargeable Aluminum-Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 13, pp. A3093-A3100, 2017, doi: 10.1149/2.0811713jes.
- [77] H. Lei, J. Tu, Z. Yu, and S. Jiao, "Exfoliation Mechanism of Graphite Cathode in Ionic Liquids," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 42, pp. 36702-36707, Oct 25 2017, doi: 10.1021/acsami.7b03306.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	กัณทิมา ขำศรีทรง
วัน เดือน ปี เกิด	28 พฤศจิกายน 2537
สถานที่เกิด	นครสวรรค์
วุฒิการศึกษา	วิทยาศาสตรบัณฑิต (B.S.) สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ที่อยู่ปัจจุบัน	24 หมู่ 2 ตำบลบางมะฝ่อ อ.โกรกพระ จ.นครสวรรค์



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY