



รายงานการวิจัย

การพัฒนาพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ในสังกะสีแบตเตอรี่แบบแข็ง
Development of Polymer Electrolyte for Zn Battery

ดร.มณัญญา โอฆวิไล

สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีงบประมาณ พ.ศ. 2562

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในการให้ทุนสนับสนุนเพื่อการดำเนินงานวิจัย
ขอขอบพระคุณอาจารย์ นักวิจัย นักวิทยาศาสตร์ นักวิจัยผู้ช่วย และเจ้าหน้าที่ทุกท่าน ที่
สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือ และอำนวยความสะดวก ใน
ระหว่างการดำเนินงานวิจัยมาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย สำหรับการวิเคราะห์ทดสอบตัวอย่าง

บทคัดย่อ

อุปกรณ์กักเก็บพลังงานยังเข้ามามีบทบาทสำคัญในวัสดุอัจฉริยะ (smart devices) ที่ได้เข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ไม่ว่าจะเป็นโทรศัพท์ (smart phone) นาฬิกา (smart watch) และอื่นๆ การแข่งขันของตลาดในการเป็นผู้นำด้านอุปกรณ์กักเก็บพลังงานนั้นรวมถึงการพัฒนากระบวนการที่สามารถกักเก็บพลังงานได้มาก ประจุไฟได้อย่างรวดเร็ว และมีความปลอดภัยสูง อุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดลิเทียมไอออนได้รับความนิยมในการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง และมีแนวโน้มที่จะขยายไปสู่การใช้งานในอนาคตได้ ซึ่งหนึ่งในองค์ประกอบที่สำคัญของแบตเตอรี่คืออิเล็กโทรไลต์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวกลางที่มีไอออนเคลื่อนที่ การรั่วไหลของอิเล็กโทรไลต์เป็นสาเหตุหนึ่งของการระเบิดของแบตเตอรี่ การพัฒนาพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ชนิดแข็งจะช่วยแก้ปัญหาดังกล่าว เนื่องจากเหตุผลด้านความปลอดภัยที่มีมากกว่าอิเล็กโทรไลต์ชนิดเหลวแบบดั้งเดิม [1, 2] และยังสามารถนำไปใช้งานในแบตเตอรี่ที่ต้องการความยืดหยุ่นสูงได้ พอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ของแข็งเป็นวัสดุที่เกิดจากการผสมเกลือของโลหะที่จะละลายได้ดีกับพอลิเมอร์ที่เหมาะสม โดยพอลิเมอร์เมตริกซ์จะทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายที่ไม่มีการเคลื่อนที่ และไอออนของโลหะจะเกิดการเคลื่อนที่โดยไม่อาศัยการพา (ต่างจากสารอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่นที่มักมีสถานะเป็นของเหลว) พอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ของแข็งมีข้อดีหลายประการ ได้แก่ มีความยืดหยุ่น มีเสถียรภาพทางรูปร่าง มีความสามารถในการลुकติดไฟต่ำ และขึ้นรูปได้ง่าย งานวิจัยนี้จึงมีจุดประสงค์เพื่อพัฒนาพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ชนิดแข็งสำหรับการใช้งานในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ในปัจจุบันอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าโดยใช้แบตเตอรี่ชนิดไอออนลิเธียมนั้น ได้รับความสนใจในการพัฒนาเป็นอย่างมากและมีแนวโน้มที่จะขยายการใช้งานในอนาคต แม้แบตเตอรี่ชนิดนี้จะได้รับความนิยมในปัจจุบัน แต่ด้วยต้นทุนการผลิตและความปลอดภัยของแบตเตอรี่ชนิดไอออนลิเธียมเป็นข้อจำกัดที่สำคัญ เนื่องจากแบตเตอรี่ชนิดไอออนลิเธียมใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดอินทรีย์ที่เป็นสารติดไฟได้ และลิเธียมยังเป็นธาตุที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับน้ำและออกซิเจน นอกจากนี้ลิเธียมมีปริมาณการผลิตน้อยและมีแหล่งผลิตจำกัดส่งผลให้มีราคาแพง ดังนั้นการผลิตเพื่อประยุกต์ใช้ในระบบขนาดใหญ่จึงยังไม่สามารถทำได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องพัฒนาแบตเตอรี่ซึ่งให้สมรรถนะสูง รอบอายุการใช้งานสูง โดยมีต้นทุนการผลิตต่ำและมีความปลอดภัยที่สูง ซึ่งในบรรดาเทคโนโลยีแบตเตอรี่ที่มีนั้นแบตเตอรี่สังกะสี ได้รับความสนใจจากนักวิจัยค่อนข้างมาก และมีแนวโน้มได้รับความนิยมในการผลิตเพื่อใช้งานในอุปกรณ์การกักเก็บพลังงานในอนาคต เนื่องจากแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีให้ความจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงและให้สมรรถนะที่ดี โดยมีข้อดีที่โดดเด่นกว่าวัสดุโลหะชนิดอื่น คือ มีค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ต่ำ มีความปลอดภัยกว่าลิเธียม มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ราคาถูก มีความสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ มีวงรอบการใช้งานค่อนข้างนาน และมีปริมาณที่มากเกินพอในประเทศไทย โดยเฉพาะที่ตอม่อแดง จ.ตาก ซึ่งเป็นแหล่งแร่สังกะสีทุติยภูมิแหล่งใหญ่แห่งหนึ่งของโลกและเป็นแหล่งใหญ่ที่สุดในทวีปเอเชียเท่าที่ค้นพบได้ มีปริมาณสำรองประมาณ 4.2 ล้านเมตริกตัน

การพัฒนาพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่ชนิดแข็งได้รับความสนใจมากขึ้น เนื่องจากเหตุผลด้านความปลอดภัยที่มีมากกว่าอิเล็กโทรไลต์ชนิดเหลวแบบดั้งเดิม [1, 2] พอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ของแข็งเป็นวัสดุที่เกิดจากการผสมเกลือของโลหะที่จะละลายได้ดีกับพอลิเมอร์ที่เหมาะสม โดยพอลิเมอร์เมตริกซ์จะทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายที่ไม่มีการเคลื่อนที่ และไอออนของโลหะจะเกิดการเคลื่อนที่โดยไม่อาศัยการพา (ต่างจากสารอิเล็กโทรไลต์ชนิดอื่นที่มักมีสถานะเป็นของเหลว) พอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ของแข็งมีข้อดีหลายประการ ได้แก่ มีความยืดหยุ่น มีเสถียรภาพทางรูปร่าง มีความสามารถในการลुकติดไฟต่ำ และขึ้นรูปได้ง่าย สมบัติเฉพาะและข้อดีของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์แสดงดังตารางที่ 1 [3]

ตารางที่ 1 สมบัติและข้อดีของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์

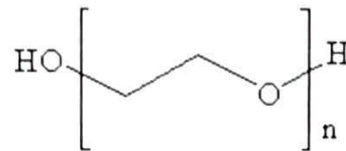
สมบัติเฉพาะ	ข้อดี
<ul style="list-style-type: none"> • มีน้ำหนักเบา • อายุการใช้งานนาน • สามารถดัดแปลงโครงสร้างได้อย่างหลากหลาย • ความหนาแน่นพลังงานสูง • เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม 	<ul style="list-style-type: none"> • สามารถพัฒนาวัสดุกักเก็บพลังงานให้มีขนาดเล็กและมีน้ำหนักเบาได้ • สามารถประจุไฟฟ้าได้หลายครั้งโดยยังคงประสิทธิภาพในการประจุและจ่ายไฟอยู่ • สามารถผลิตและออกแบบให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมต่อการใช้งานและขึ้นรูปได้ง่าย ไม่ต้องใช้ต้นทุนการผลิตและพลังงานสูง • สามารถผลิตให้มีขนาดเล็กและจ่ายไฟได้มาก • สามารถกำจัดได้ง่ายและมีราคาถูก

พอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการละลายไอออนของโลหะได้ดีนั้น ควรประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจน ไนโตรเจน หรือกำมะถันในโครงสร้าง เพราะสามารถเกิดปฏิกิริยากับไอออนบวก (cation) ทำให้โลหะเกิดการแตกตัวและนำไฟฟ้าได้ นอกจากนี้การพัฒนาพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ของแข็งสามารถทำได้โดยพิจารณาหลักดังนี้คือ

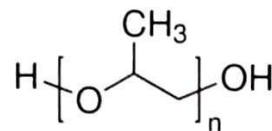
- ไอออนของโลหะต้องละลายได้ดีในพอลิเมอร์ที่เลือกใช้
- พอลิเมอร์ควรมีความเป็นผลึกต่ำคือมีโครงสร้างอสัณฐานสูง เนื่องจากการนำไฟฟ้าเกิดได้ดีกับพอลิเมอร์อสัณฐาน
- พอลิเมอร์ควรมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วต่ำ เพื่อให้ไอออนของโลหะสามารถแพร่ผ่านการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์ได้ (relaxation process)
- พอลิเมอร์ควรมีสมบัติทางกลแข็งแรงและมีเสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมีสูง

พอลิเมอร์ที่ได้รับความนิยมในการนำมาพัฒนาเป็นพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ชนิดแข็งสำหรับสังกะสีแบตเตอรี่ ตัวอย่างเช่นในระบบ พอลิเอทิลีนออกไซด์ (polyethylene oxide, PEO) (หรือพอลิเอทิลีนไกลคอล (polyethylene glycol, MW<100,000) หรือพอลิออกซีเอทิลีน (polyoxyethylene))-ZnCl₂ [4] พอลิไวนิลิดีน ฟลูออไรด์ (poly(vinylidene fluoride))-Zinc triflate [5] พอลิเอทิลีนไกลคอล (poly(ethylene glycol))-Zinc acetate [6] พอลิไวนิลคลอไรด์-พอลิเอทิลีนเมทาครีเลต (poly(vinyl

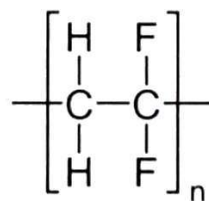
chloride)-poly(ethylmethacrylate))-Zinc triflate [7] และ พอลิเอทิลีนออกไซด์-พอลิเอทิลีนไกลคอล (poly(ethylene oxide)-poly(ethylene glycol))-Zinc triflate [8] เนื่องจากมีความสามารถในการละลายเกลือของโลหะ และมีค่าการนำไอออนสูง แต่ทั้งนี้โครงสร้างกิ่งผลึกในพอลิเมอร์จำกัดการเคลื่อนที่ของไอออน ซึ่งจะเคลื่อนที่ได้ดีในโครงสร้างอสัณฐาน พอลิเมอร์ที่จะสนับสนุนการเคลื่อนที่ของไอออนได้ดีนั้นจึงควรมีโครงสร้างส่วนที่เป็นอสัณฐานมากๆ



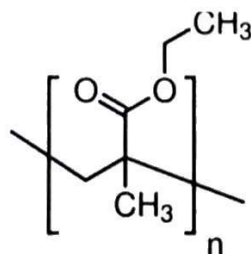
รูปที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิเอทิลีนออกไซด์



รูปที่ 2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิพรอพิลีนไกลคอล



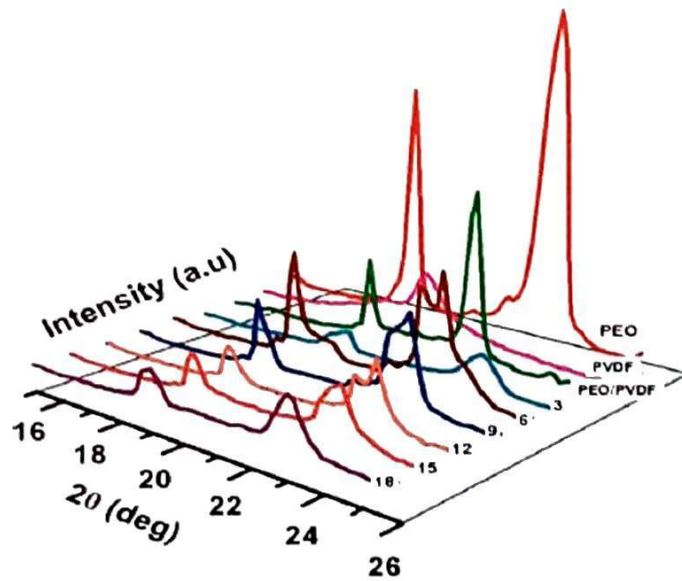
รูปที่ 3 โครงสร้างทางเคมีของพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์



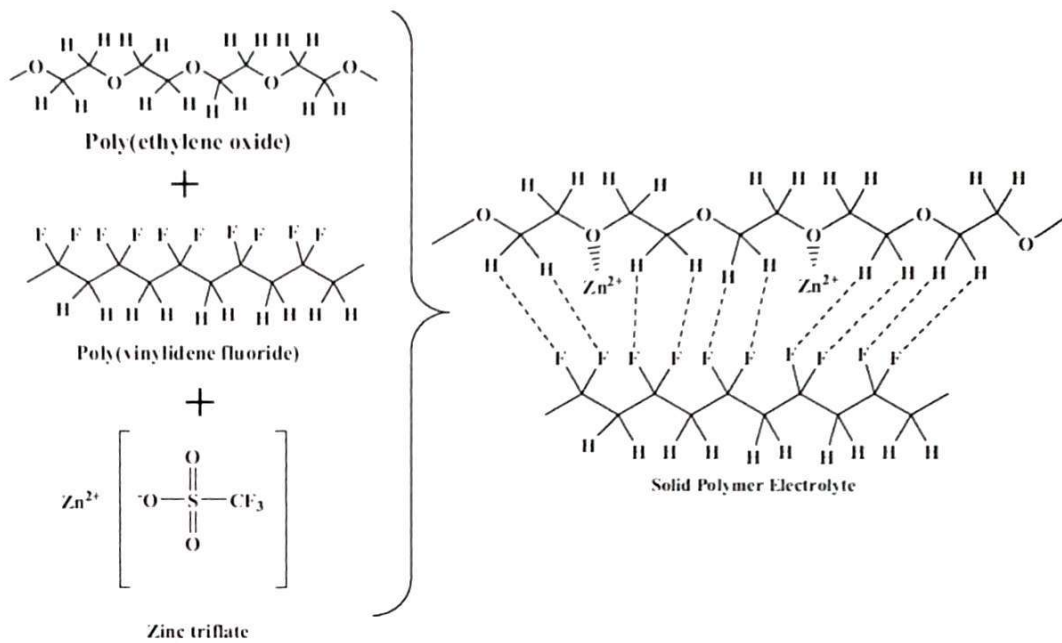
รูปที่ 4 โครงสร้างทางเคมีของพอลิเอทิลีนเมทาครีเลต

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Rathika et al (2018) [9] ได้พัฒนาพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์สำหรับสังกะสีไอออนแบตเตอรี่จากพอลิเมอร์ผสม (polymer blend) ของพอลิเอทิลีนออกไซด์ (poly(ethylene oxide), PEO) และพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (poly(vinylidene fluoride), PVdF) และศึกษาปริมาณการเติมซิงค์ไตรฟลูออโรมีเทนซัลโฟเนต (zinc trifluoromethane sulfonate or zine triflate, $Zn(CF_3SO_3)_2$) จากผล XRD พบลักษณะพอลิเมอร์ที่เป็นออสถฐานเพิ่มขึ้นในขณะที่โครงสร้างที่เป็นผลึกลดลง (2θ at 19.19° และ 23.5°) เมื่อเติม $Zn(CF_3SO_3)_2$ ปริมาณ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ใน PEO:PVdF ในอัตราส่วน 90:10 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูปที่ 5 และกลไกการเกิดพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์แสดงดังรูปที่ 6



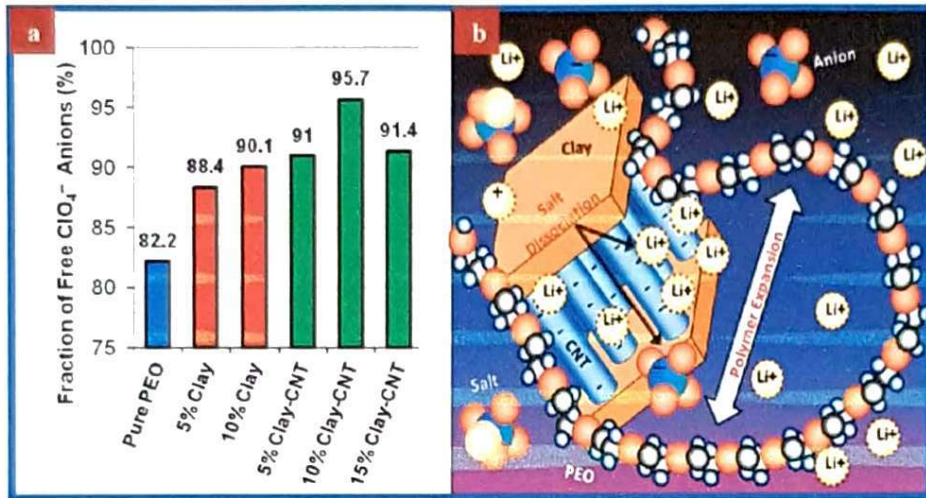
รูปที่ 5 XRD pattern ของ PEO:PVdF ที่ปริมาณการเติม $Zn(CF_3SO_3)_2$ ต่างๆ



รูปที่ 6 กลไกการเกิดพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ในระบบ PEO:PVdF ที่เติม $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

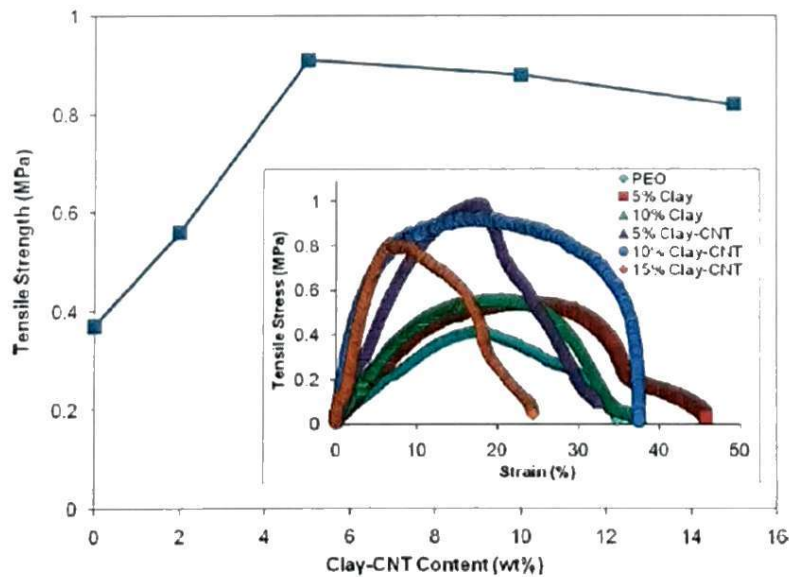
นอกจากนี้ยังพบว่าระบบพอลิเมอร์ผสมนี้มีค่าการนำไอออนสูงสุดที่อุณหภูมิห้องประมาณ 2.5×10^{-5} ซีเมนต์/เซนติเมตร

Tang et al. (2018) [10] ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์จาก poly(ethylene oxide) และท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotube, CNT) เพื่อสนับสนุนการเคลื่อนที่ของลิเทียมไอออน เนื่องจาก CNT สามารถสร้างหมอกอเล็กตรอนและจับกับลิเทียมไอออนที่มีประจุบวกได้ดี แต่ทั้งนี้ CNT มีค่าการนำไฟฟ้าสูง และสามารถทำให้เกิดการลัดวงจรได้ คณะวิจัยจึงเลือกศึกษาการปลูก CNT ลงบน clay เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว รูปที่ 7a แสดง ion-ion interaction ที่เกิดขึ้นวิเคราะห์จาก ClO_4^- free ion และ $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$ contact-ion pair ซึ่ง free ion เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของไอออนในพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสามารถเกิดเป็นทั้ง free ion และสามารถเกาะกับสายโซ่พอลิเมอร์ได้ สัมพันธ์กับความเข้มข้นของประจุและการนำไอออนที่เกิดขึ้น และ รูปที่ 7b แสดง interaction ภายในระบบที่เกิดขึ้น



รูปที่ 7 a) Fraction of dissociated salt ions จากผลการวิเคราะห์ FTIR ของ PEO และ PEO ที่เติม clay b) interactions ระหว่าง clay, CNT, PEO และไอออนเกลือของลิเธียม

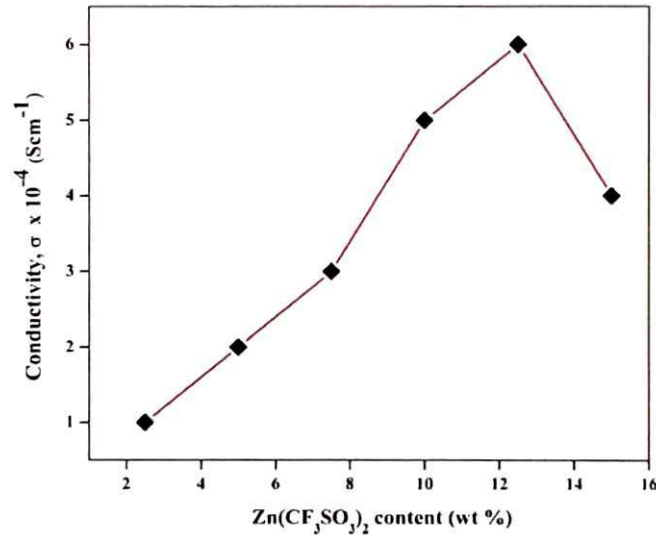
นอกจากนี้คณะวิจัยยังพบว่าการเติมอนุภาค hybrid ของ clay-CNT ยังช่วยปรับปรุงสมบัติทางกลของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ คือเสริมให้ค่าความแข็งแรงต่อแรงดึงเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเติมปริมาณ clay-CNT มากขึ้น และมีค่าสูงที่สุดเมื่อเติมอนุภาคปริมาณ 5% โดยน้ำหนัก แสดงดังรูปที่ 8



รูปที่ 8 สมบัติทางกลของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์จาก PEO ที่เติม Clay-CNT

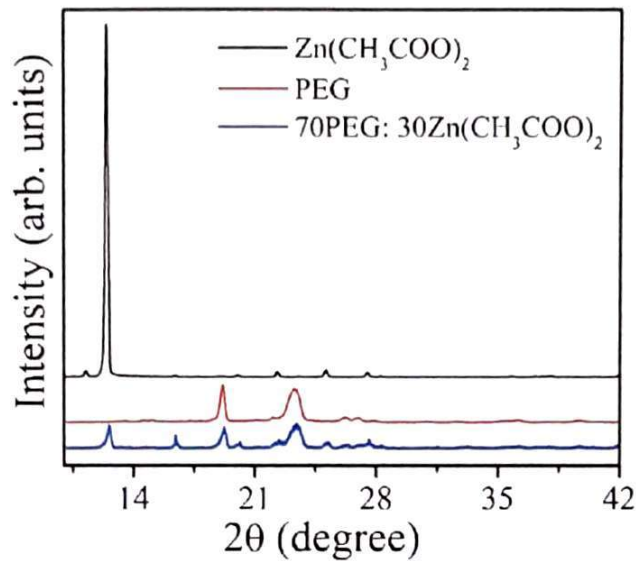
Nancy et al. (2016) [8] พัฒนาพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ในระบบสังกะสีแบตเตอรี่จาก polyethylene oxide (PEO) และ polypropylene glycol (PPG) โดยเลือกใช้สังกะสีไอออน ชนิด Zinc

triflate ศึกษาผลของอัตราส่วนของ PEO/PPG ต่างๆ ได้แก่ 98/2, 96/4, 94/6, 92/8 และ 90/10 โดยน้ำหนัก ในสารละลาย acetonitrile ร่วมกับการปั่นกวนที่ 40 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง แล้วนำไปขึ้นรูปโดยการปาดฟิล์มให้มีความหนา 80 ถึง 100 ไมโครเมตร จากผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่า PEO/PPG อัตราส่วน 90/10 ให้ค่าการนำไอออนสังกะสีที่สูงที่สุด จึงศึกษาผลของปริมาณ Zinc triflate พบว่าเมื่อเติม Zinc triflate มากขึ้นค่าการนำไอออนสูงขึ้น และมีค่าสูงสุดเมื่อเติม Zinc triflate ปริมาณ 12.5% โดยน้ำหนัก โดยมีค่าการนำไอออน 6.9×10^{-4} S/cm จากนั้นค่าการนำไอออนจึงลดลง แสดงดังรูปที่ 9



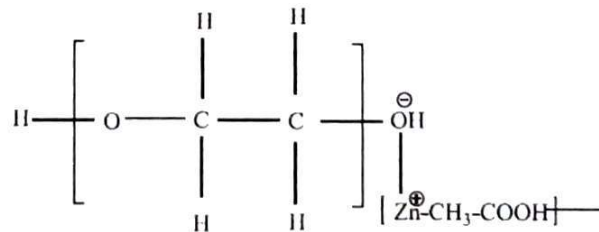
รูปที่ 9 ค่าการนำไอออนของระบบ PEO/PPG ที่ปริมาณการเติม Zinc triflate ต่างๆ

Polu et al. (2014) [6] ศึกษาการเคลื่อนที่ของไอออนสังกะสีจาก Zinc acetate ที่เติมใน polyethylene glycol พอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ สำหรับใช้ในแบตเตอรี่ โดยใช้ polyethylene glycol น้ำหนักโมเลกุล 4,000 โดยศึกษาอัตราส่วนของ polyethylene glycol ต่อ Zinc acetate ได้แก่ 90/10, 80/20, 70/30 และ 60/40 และขึ้นรูปด้วย solution blending และปั่นกวนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง



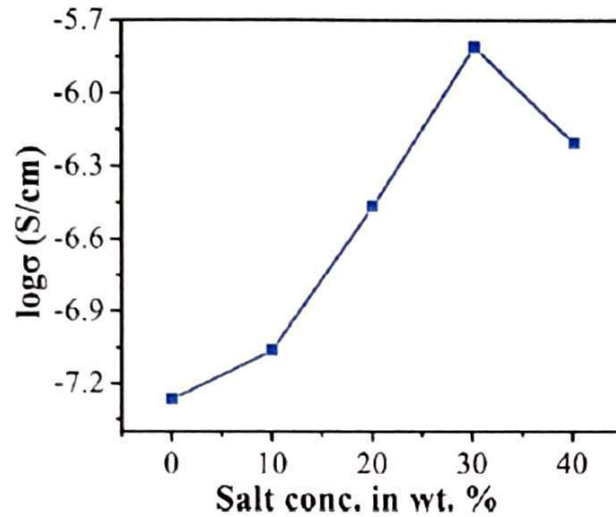
รูปที่ 10 X-ray pattern ของ PEG บริสุทธิ์ และ Zinc acetate และพอลิเมอร์ผสมของ PEG/ Zinc acetate ที่อัตราส่วน 70/30

จากรูปที่ 10 แสดงให้เห็นถึงความเป็นผลึกของ Zinc acetate และ PEG ซึ่งจะเห็นว่าเมื่อเติม Zinc acetate ใน PEG ความเป็นผลึกที่สังเกตจาก $2\theta=19.2^\circ$ และ 23.4° มีค่าลดลง แสดงถึงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของพอลิเมอร์และไอออน โดยกลไกการเกิดเสนอดังรูปที่ 11



รูปที่ 11 การสร้างพันธะของพอลิเอทิลีนไกลคอลกับ Zinc acetate

ผลการศึกษาค่าการนำไอออนของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ที่เติม Zinc acetate ที่ปริมาณต่างๆ ที่อุณหภูมิห้องแสดงดังรูปที่ 12 พบว่า พอลิเอทิลีนไกลคอลมีค่าการนำไอออนต่ำเพียง $5.41 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ เมื่อเติม Zinc acetate ปริมาณ 30% โดยน้ำหนัก พบว่าค่าการนำไอออนเพิ่มสูงขึ้นเป็น $1.55 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ แต่ทั้งนี้พบว่าเมื่อเติมปริมาณ Zinc acetate มากกว่า 30% โดยน้ำหนัก ค่าการนำไอออนกลับลดลง เนื่องจากเกิดการเกาะกลุ่มกันของไอออน ซึ่งจำกัดการเคลื่อนที่ของตัวนำประจุทั้งหมดของระบบ



รูปที่ 12 ค่าการนำไอออนของพอลิเอทิลีนไกลคอลที่เติม Zinc acetate ปริมาณต่างๆ

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างโคโคซานและพอลิเอทิลีนออกไซด์สำหรับพัฒนาเป็นพอลิเมอร์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดแข็งในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. เตรียมพอลิเอทิลีนออกไซด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 100,000 Da ร่วมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีโครงสร้างอสัณฐาน ตัวอย่างเช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ พอลิไวนิลลิตินฟลูออไรด์ พอลิพรอพิลีนไกลคอล และโคโคซานเป็นต้น ที่อัตราส่วนต่างๆ
2. วิเคราะห์ความสามารถในการละลายสารประกอบสังกะสีของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ได้แก่ zinc trifluoromethane sulfonate
3. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพที่เกี่ยวข้อง เช่น ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (physical appearance) ด้วยเครื่อง Scanning electron microscope
4. วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนที่เกี่ยวข้อง (thermal properties) ได้แก่ อุณหภูมิการหลอมเหลว (melting temperature) ด้วยเครื่อง Differential scanning calorimetry อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อน (degradation temperature) และปริมาณเถ้า (char residue) ด้วยเครื่อง thermogravimetric analyzer

5. วิเคราะห์สมบัติทางกล (mechanical properties) ได้แก่ ค่าความแข็งแรงต่อแรงดึง (tensile strength) ค่ามอดูลัสแรงดึง (tensile modulus) และระยะยืด ณ จุดขาด (elongation at break) ด้วยเครื่อง Universal testing machine
6. ประกอบเซลล์กระดุมชนิด CR2032 โดยใช้ Zn/Zn เป็นขั้วอิเล็กโทรด
7. วิเคราะห์เสถียรภาพในการอัดและคายประจุซ้ำ (charge-discharge) ด้วยเครื่อง battery tester

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

เข้าใจถึงสมบัติที่เกี่ยวข้องของวัสดุพอลิเมอร์ในการประยุกต์ใช้เป็นพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์สำหรับสังกะสีแบตเตอรี่ของแข็ง และศึกษาความเหมาะสมและความเป็นไปได้ในการนำมาใช้งานจริง พร้อมทั้งนำองค์ความรู้ที่ได้จากการศึกษาไปพัฒนาพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ต่อไป

บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 วัสดุดิบและสารเคมีที่ใช้

- พอลิเอธิลีนออกไซด์ (PEO)
- ไคโตซาน (CS)
- Zinc triflate

2.2 การเตรียมพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์

เตรียมพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์จาก PEO/CS ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยเริ่มจากละลาย PEO น้ำหนักโมเลกุล 600,000 Da ในน้ำ DI และละลาย CS ในกรดอะซิติกความเข้มข้น 1% ให้ได้ความเข้มข้นของสารละลายทั้งสองชนิด 1wt% ปั่นกวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นผสมสารละลาย PEO และสารละลาย CS ที่อัตราส่วน PEO/CS ต่างๆ ได้แก่ 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 และ 0/100 ปั่นกวนจนสารผสมเป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงขึ้นรูปฟิล์ม PEO/CS ด้วยเทคนิค solution casting ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 4 วัน จนได้แผ่นฟิล์มที่แห้งสนิท

2.3 การวิเคราะห์สมบัติที่เกี่ยวข้องของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมได้

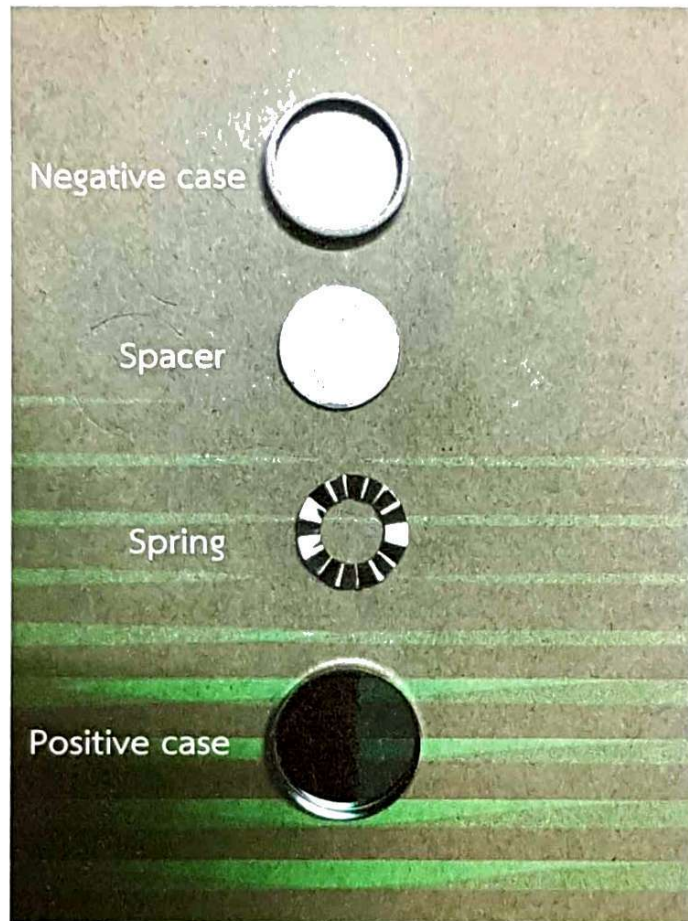
วิเคราะห์สมบัติทางกลของแผ่นฟิล์ม PEO/CS ที่อัตราส่วนต่างๆ ด้วยเครื่อง Universal testing machine ในโหมดแรงดึง (tensile test) ระยะเกจ 40 มิลลิเมตร ทดสอบด้วยอัตราดึง 5 มิลลิเมตร/นาที

วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจาก CS/PEO ด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeter ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จากอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสถึง 105 องศาเซลเซียส

วิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจาก CS/PEO ด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer ด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จากอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสถึง 650 องศาเซลเซียส

วิเคราะห์สมบัติทางสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง Scanning electron microscope

วิเคราะห์เสถียรภาพในการประจุและคายประจุของแบตเตอรี่เซลล์กระดุมชนิด CR2032 แบบ half cell โดยใช้ Zn foil เป็น electrode องค์ประกอบของ coin cell แสดงดังรูปที่ 13 ทดสอบด้วยเครื่อง battery tester



รูปที่ 13 แสดงองค์ประกอบของเซลล์กระดุมชนิด CR2032

บทที่ 3 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกล

ตารางที่ 2 แสดงค่าความแข็งแรงภายใต้แรงดึง (Tensile strength), ค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) และ เปอร์เซ็นต์การยืดตัว (Elongation at break) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างไคโตซาน (Chitosan, CS) และ พอลิเอทิลีนออกไซด์ (Polyethylene Oxide, PEO) ที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่างๆ

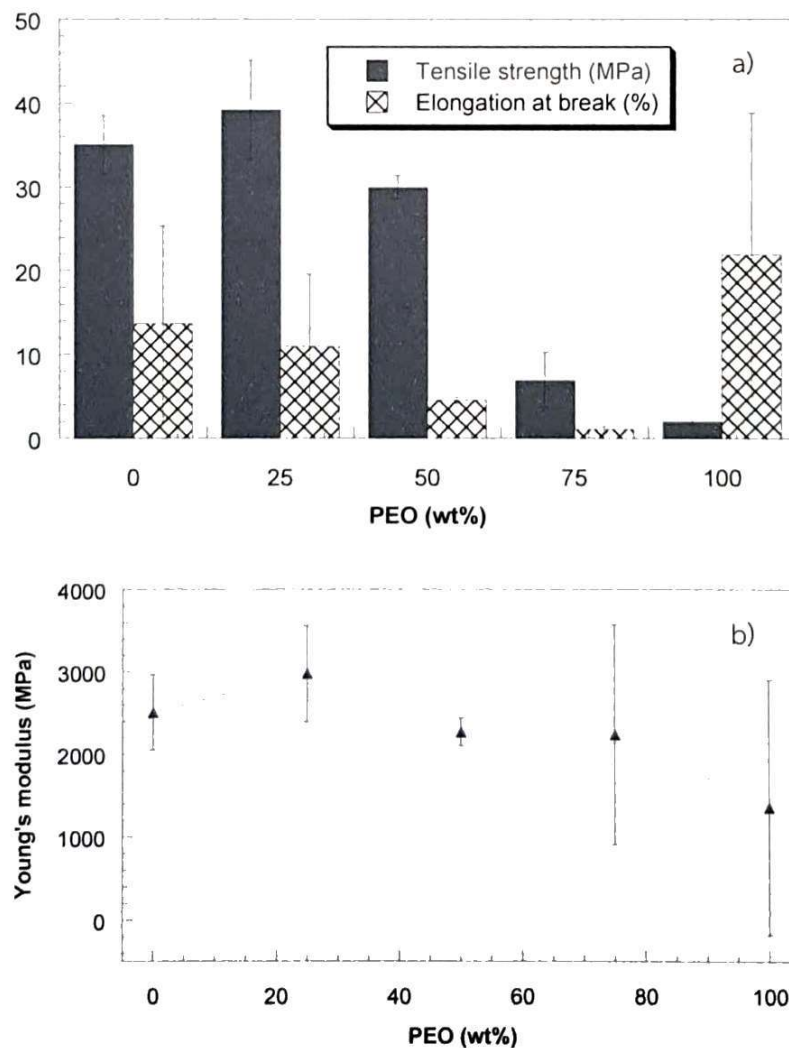
ตารางที่ 2 ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานแรงดึง (Tensile properties) ของ CS/PEO ที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่างๆ

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก CS/PEO (wt%)	ค่าความแข็งแรงภายใต้แรงดึง (Tensile strength, MPa)	ค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus, MPa)	การยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at break, %)
CS	35.06 ± 3.476	2,508.25 ± 456	13.67 ± 11.66
75/25	39.18 ± 5.919	2,978.95 ± 586	10.94 ± 8.655
50/50	29.91 ± 1.447	2,272.08 ± 168	4.553 ± 0.363
25/75	6.87 ± 3.362	2,240.31 ± 1,330	1.034 ± 0.384
PEO	2.05 ± 0.306	1,363.43 ± 1,540	21.92 ± 16.85

จากตารางที่ 2 และรูปที่ 14 พบว่าพอลิเมอร์ผสม CS/PEO มีค่าความแข็งแรงภายใต้แรงดึงและค่ามอดูลัสของยังสูงสุดที่ 39.18 ± 5.919 MPa และ 2,978.95 ± 586 MPa ที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก CS/PEO ที่ 75/25 ซึ่งมีค่าสูงกว่า 35.06 ± 3.476 MPa และ 2.05 ± 0.306 MPa ที่เป็นค่าความแข็งแรงภายใต้แรงดึง และค่ามอดูลัสของยังที่ 2,508.25 ± 456 และ 1,363.43 ± 1,540 MPa ของ CS และ PEO ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการผสม PEO และ CS สามารถช่วยปรับปรุงความแข็งแรงภายใต้แรงดึงและเพิ่มการทรงรูปของชิ้นงานได้ เนื่องจาก CS เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเปราะเพราะโครงสร้างที่เป็นสายโซ่ Rigid chain เมื่อเติม PEO ที่เป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างสายโซ่ที่ยืดหยุ่น (Flexible chain polymer) [11, 12] ที่ปริมาณการเติมที่ CS/PEO ที่ 75/25 wt% จะส่งผลให้สมบัติทางกลดีขึ้น เนื่องจากเป็นปริมาณการเติมที่เหมาะสมไม่ก่อให้เกิดการแยก phase แต่เมื่อเพิ่มปริมาณการเติม PEO สูงขึ้นส่งผลให้ค่าความแข็งแรงภายใต้แรงดึง

ลดลงเป็น 29.91 ± 1.447 และ 6.87 ± 3.362 MPa และค่ามอดูลัสของยังลดลงเป็น $2,272.08 \pm 168$ และ $2,240.31 \pm 1330$ MPa ที่เปอร์เซ็นต์การผสม CS/PEO ที่ 50/50 และ 25/75 ตามลำดับ

การยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at break) มีค่าสูงที่สุด 21.92 ± 16.85 % ดังตารางที่ 1 และรูปที่ 14 (a) เนื่องจาก PEO เป็นพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่แบบยืดหยุ่นจึงทำให้มีค่าการยืดตัว ณ จุดขาดสูงที่สุด แต่เมื่อผสมกับ CS จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณการเติม PEO เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ชิ้นงานมีการยืดตัวได้น้อยลง หรือมีความเปราะมากขึ้น อาจเกิดขึ้นจากความเป็นผลึกของ PEO ในเนื้อฟิล์มที่ผสมกับ CS ก่อให้เกิดการแยก phase เป็นสาเหตุให้ค่าการยืดตัว ณ จุดขาดมีค่าลดลงเมื่อปริมาณการเติม PEO เพิ่มขึ้น [13]



รูปที่ 14 (a) ค่าความแข็งแรงภายใต้แรงดึงและค่าการยืดตัว ณ จุดขาด (b) ค่ามอดูลัสของยัง ที่เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก CS/PEO ต่างๆ

3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน

วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจาก CS/PEO ด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeter จากตารางพบว่า PEO มีค่าอุณหภูมิการหลอมเหลวที่ 64.26 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าสูงกว่างานวิจัยของ Delgado Rosero และคณะ ที่มีค่าเท่ากับ 57 องศาเซลเซียส [14] และ CS มีค่าอุณหภูมิการหลอมเหลวที่สูงกว่า PEO คือ 98.94 องศาเซลเซียส การเติม PEO ลงในพอลิเมอร์ผสม CS/PEO ทำให้ค่าอุณหภูมิการหลอมเหลวมียกต่ำลง โดยมีค่า 63.31, 61.21 และ 58.67 องศาเซลเซียส เมื่อมีปริมาณ PEO เท่ากับ 25-75% ตามลำดับ

นอกจากนี้ผลจากการทดสอบด้วยเครื่อง DSC ยังสามารถนำมาวิเคราะห์หาค่าความเป็นผลึก (%crystallinity, X_c) ได้ดังสมการ

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100$$

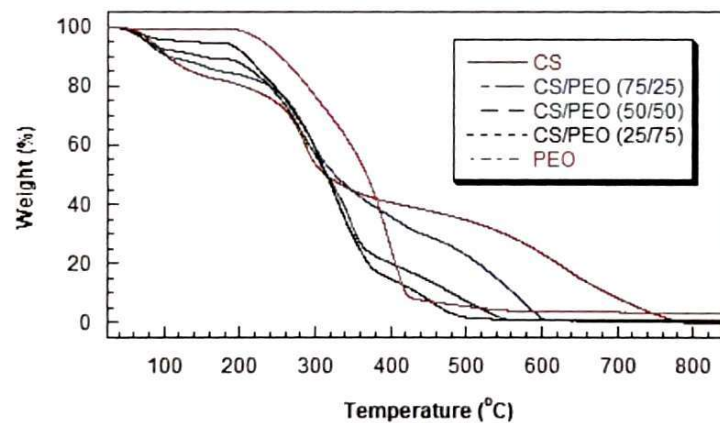
เมื่อ ΔH_f และ ΔH_f^0 คือ enthalpy และ standard enthalpy of fusion ของพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึก 100% ตามลำดับ โดย ΔH_f^0 ของ PEO มีค่า 203 จูลต่อกรัม [15]

จากตารางที่ 3 จะพบว่า %crystallinity ของ PEO/CS มีค่าลดต่ำลงเมื่อเติม PEO โดยมีค่าอยู่ในช่วง 36-50% แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม PEO/CS มีค่าความเป็นผลึกต่ำลง ซึ่งสนับสนุนการเคลื่อนที่ของสายโซ่และไอออน เพื่อให้ค่าการนำไอออนสูงขึ้นได้

ตารางที่ 3 สมบัติทางความร้อนของฟิล์ม PEO/CS

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก CS/PEO (wt%)	Peak (องศาเซลเซียส)	ΔH (จูลต่อกรัม)	%crystallinity
CS	98.94	270.02	-
75/25	63.31	81.50	40.15
50/50	61.21	74.05	36.48
25/75	58.67	102.41	50.45
PEO	64.26	263.57	55.71

วิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจาก CS/PEO ด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer จากรูปที่ 15 กราฟแสดงสมบัติทางความร้อนของระบบพอลิเมอร์ผสม CS/PEO ที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่างๆ สามารถสรุปค่าอุณหภูมิที่น้ำหนักของสารหายไป 10 wt% ($T_{d,10}$) ได้ดังตารางที่ 4 พบว่าการสลายตัวของโคโตซานอยู่ที่ 103 องศาเซลเซียส แสดงถึงการที่ CS มีสมบัติในการทนความร้อนได้ต่ำ และเมื่อผสม PEO ที่ อัตราส่วน CS/PEO ที่ 75/25 wt% พบว่ายังไม่ส่งผลต่อการเพิ่มของอุณหภูมิการสลายตัวได้อย่างมีนัยสำคัญ แต่เมื่อเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก CS/PEO อยู่ที่ 50/50 และ 25/75 wt% พบว่าค่า $T_{d,10}$ มีค่าสูงขึ้นเป็น 149 และ 208 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แสดงให้เห็นถึงการเติม PEO สามารถช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับพอลิเมอร์ผสมได้ เป็นไปได้ว่าแรงระหว่างโมเลกุลระหว่างพอลิเมอร์ผสมระหว่าง CS และ PEO สามารถปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมให้ดีขึ้นได้ [16]



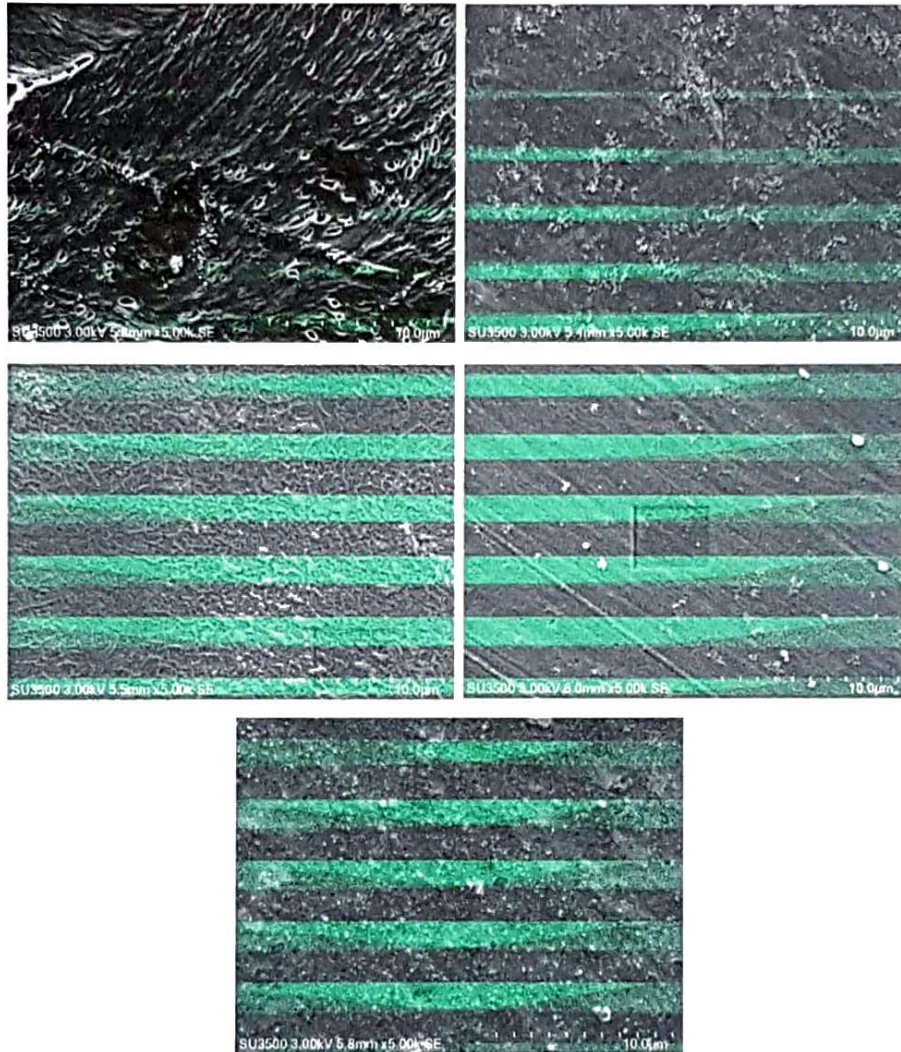
รูปที่ 15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารที่เหลือกับอุณหภูมิ ที่อัตราส่วน CS/PEO ที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่างๆ

ตารางที่ 4 อุณหภูมิที่น้ำหนักสารหายไป 10 wt% ที่อัตราส่วน CS/PEO ที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่างๆ

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก CS/PEO	อุณหภูมิที่น้ำหนักสารหายไป 10 wt% (°C)
CS	103
75/25	104
50/50	149
25/75	208
PEO	253

3.3 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

การศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์พอลิเอทรีนออกไซด์และไคโตซาน (PEO/CS) ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ถูกศึกษาเพื่อนำมาใช้ในการตรวจสอบ ดังแสดงในรูปที่ 16



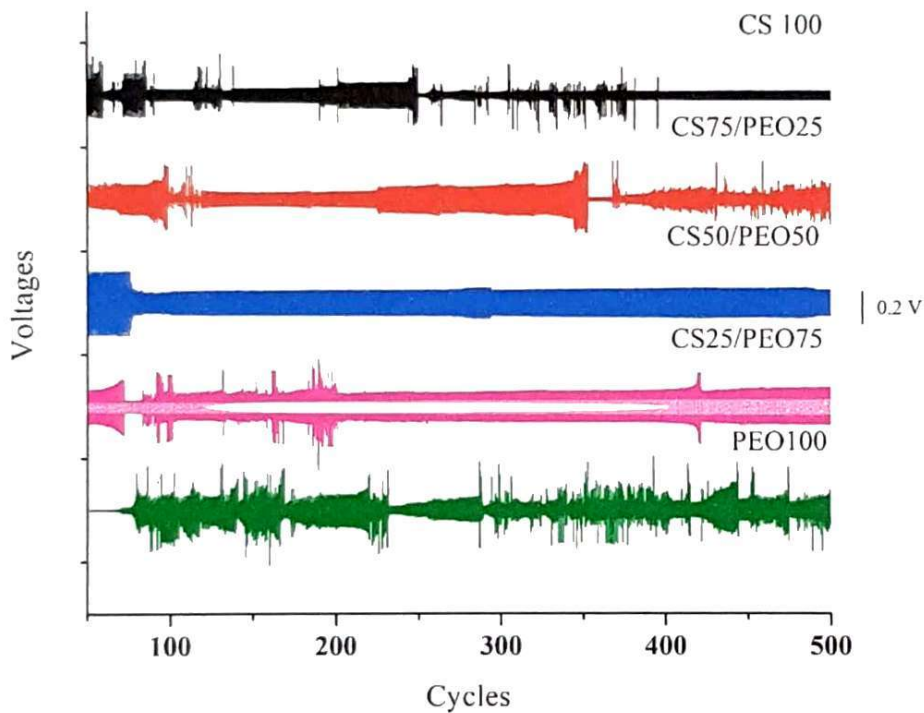
รูปที่ 16 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์พอลิเอทรีนออกไซด์และไคโตซานที่อัตราส่วนต่างๆ a) PEO 100 b) PEO/CS 75/25 c) PEO/CS 50/50 d) PEO/CS 25/75 e) CS 100

จากรูปจะเห็นได้ชัดว่าที่ปริมาณ พอลิเอทรีนออกไซด์ 100 % นั้นพื้นผิวฟิล์มที่ได้มีลักษณะหยาบ และมีความเป็นรูพรุนสูง และเมื่อเพิ่มปริมาณของไคโตซานมากขึ้นส่งผลให้ฟิล์มมีพื้นผิวที่เรียบมากขึ้น โดยที่อัตราส่วนพอลิเอทรีนออกไซด์และไคโตซาน 50/50 พบว่า ฟิล์มที่ได้มีโครงสร้างคล้ายเส้นใยเกิดขึ้นที่ผิว

และที่ปริมาณอัตราส่วนพอลิเอทิลีนออกไซด์และไคโตซาน 50/50 พิล์มที่ได้มีความเรียบและเป็นเนื้อเดียวกันอย่างชัดเจน

3.4 ผลการทดสอบประสิทธิภาพของพอลิเอทิลีนออกไซด์และไคโตซาน (PEO/CS) ในการใช้งานเป็นพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์

ในการทดสอบประสิทธิภาพการ Plating/stripping เพื่อดูประสิทธิภาพของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์สามารถทำได้โดยการขึ้นรูป cell battery เซลล์กระดุม 2032 แบบขั้วอิเล็กโทรดสมมาตร (symmetric cell) ในระบบของ Zn//Zn โดยใช้พอลิเอทิลีนออกไซด์และไคโตซาน (PEO/CS) ที่อัตราส่วนต่างๆ กัน เป็นเยื่อกั้นผ่าน ถูกแสดงดังรูปดังรูปที่ 17



รูปที่ 17 ประสิทธิภาพการ Plating/stripping ของเซลล์ Zn//Zn ที่การใช้พอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์พอลิเอทิลีนออกไซด์และไคโตซานอัตราส่วนต่าง ๆ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 mA cm^{-2}

จากผลพบว่าอิเล็กโทรด Zn//Zn ที่มีการใช้เยื่อกั้นผ่านพอลิเอทิลีนออกไซด์และไคโตซานที่อัตราส่วน 50:50 มีเสถียรภาพสูงที่การทดสอบถึง 500 รอบ โดยไม่เกิดการลัดวงจร (short circuit) และสามารถช่วยลดการเกิด overpotential ได้ในระยะรอบการใช้งานที่ยาวนาน ในขณะที่การใช้พอลิเอทิลีนออกไซด์ หรือไคโตซานเพียงอย่างเดียวเป็นเยื่อกั้นผ่านไม่สามารถคงเสถียรภาพในการใช้งานได้จริงจะเห็นได้

จากความไม่เสถียรภาพของศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างการ Plating/stripping แต่อย่างไรก็ตามพบว่าในช่วงแรกของการใช้พอลิเอทธิลีนออกไซด์และโคโคซานที่อัตราส่วน 50:50 นั้น ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการระหว่างการ plating และ stripping มีค่าสูงอย่างมีนัยสำคัญ และลดลงจนคงที่อย่างมีเสถียรภาพ ซึ่งอาจจะเกิดเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวของขั้ว Zn ในช่วงแรกที่เกิดจากความต้องการใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงในพอลิเอทธิลีนออกไซด์และโคโคซานที่อัตราส่วน 50:50 นอกจากนี้ยังพบว่าโดยพอลิเอทธิลีนออกไซด์และโคโคซานที่อัตราส่วน 50:50 สามารถช่วยลดการเกิด overpotential ระหว่างการ plating และ stripping ได้อย่างมีเสถียรภาพ (>500 รอบ)

บทที่ 4 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ผลการศึกษาสมบัติทางกลพบว่าฟิล์ม CS:PEO ที่อัตราส่วน 75:25 มีค่าความต้านทานแรงดึงและค่ามอดูลัสแรงดึงสูงที่สุด เมื่อเติม PEO มากขึ้นทำให้สมบัติทางกลลดลง เช่นเดียวกันกับสมบัติทางความร้อนซึ่งพบว่า เมื่อปริมาณ PEO มากขึ้น อุณหภูมิหลอมเหลวและค่าความเป็นผลึกมีค่าลดลง เมื่อพิจารณาเสถียรภาพทางความร้อนจะพบว่าอุณหภูมิการสลายตัวที่น้ำหนักของสารหายไป 5% มีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณการเติม PEO มากขึ้น เมื่อพิจารณาเสถียรภาพในการประจุและคายประจุซ้ำจะพบว่า อิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วน CS:PEO 50:50 เป็นอัตราส่วนที่ให้เสถียรภาพในการทดสอบซ้ำสูงที่สุดถึง 500 รอบ โดยไม่เกิดการลัดวงจร (short circuit) และยังสามารถช่วยลดการเกิด overpotential ได้อีกด้วย

จากผลการทดลองทั้งหมดจะเห็นว่าฟิล์มจากโคโตะซานและพอลิเอทธีลีนออกไซด์ที่อัตราส่วน 72:25 มีศักยภาพที่จะสามารถนำไปศึกษาพัฒนาเพิ่มเติม เพื่อใช้เป็นพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ในระบบแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออนที่มีจุดเด่นคือผลิตจากวัสดุชีวภาพ เช่น การศึกษาชนิดของสารประกอบสังกะสี และปริมาณที่เหมาะสมกับระบบแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน เป็นต้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] A. Perea, M. Dontigny, K. Zaghbi, *Journal of Power Sources*, 359 (2017) 182-185.
- [2] Q. Wang, W.-L. Song, L.-Z. Fan, Y. Song, *Journal of Membrane Science*, 486 (2015) 21-28.
- [3] P. Hovington, M. Lagace, A. Guerfi, P. Bouchard, A. Mauger, C.M. Julien, M. Armand, K. Zaghbi, *Nano letters*, 15 (2015) 2671-2678.
- [4] A.L. Abrantes TMA, Sequeira CAC, *Solid State Ionics*, 18&19 (1986) 315-320.
- [5] G. Kumar, *Solid State Ionics*, 160 (2003) 289-300.
- [6] A.R. Polu, R. Kumar, G.M. Joshi, *Ionics*, 20 (2013) 675-679.
- [7] C.M.S. Prasanna, S.A. Suthanthiraraj, *Ionics*, 22 (2015) 389-404.
- [8] A.C. Nancy, S.A. Suthanthiraraj, *Ionics*, 22 (2016) 2399-2408.
- [9] R. Rathika, O. Padmaraj, S.A. Suthanthiraraj, *Ionics*, 24 (2017) 243-255.
- [10] C. Tang, K. Hackenberg, Q. Fu, P.M. Ajayan, H. Ardebili, *Nano letters*, 12 (2012) 1152-1156.
- [11] V.L. Alexeev, E.A. Kelberg, G.A. Evmenenko, S.V. Bronnikov, *Polymer Engineering & Science*, 40 (2000) 1211-1215.
- [12] J.L. Svetiana Zivanovic, P. Michael Davidson, Kevin Kit, *Biomacromolecules*, 8 (2007) 1505-1510.
- [13] J. Li, S. Zivanovic, P.M. Davidson, K. Kit, *Carbohydrate polymers*, 79 (2010) 786-791.
- [14] M.I. Delgado Rosero, N.M. Jurado Meneses, R. Uribe Kaffure, *Materials*, 12 (2019).
- [15] X.-L. Wu, S. Xin, H.-H. Seo, J. Kim, Y.-G. Guo, J.-S. Lee, *Solid State Ionics*, 186 (2011) 1-6.
- [16] S. Bonardd, M. Schmidt, M. Saavedra-Torres, A. Leiva, D. Radic, C. Saldias, *Carbohydrate polymers*, 144 (2016) 315-329.



วันที่ DATE	รายการ T/C	ถอน WITHDRAWAL	ฝาก DEPOSIT	ยอดคง BALANCE	ยอดรวม M.T./D
24/05/19	CO	+++++++0.00	+++++++0.00	90810	
24/05/19	CD	+++++++500.00	+++++++500.00	32370	
27/05/19	QN	+++++++120,000.00	+++++++120,500.00	32380	
31/05/19	P2	-----10,500.00	+++++++110,000.00	CONDSD	
06/06/19	X2	-----6,176.00	+++++++103,824.00	60010	
25/06/19	IN	+++++++44.08	+++++++103,868.08	0000A	
31/08/19	P2	-----50,000.00	+++++++53,868.08	CONDSD	
25/12/19	IN	+++++++162.30	+++++++54,030.38	0000A	
10/03/20	X2	-----50,000.00	+++++++4,030.38	60013	

10
11

44.08 + 162.30 = 206.38

12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22

Should items be transactions excluded within the last of a passbook for over 1 month, the deposit and withdrawal transactions will be separately summarized and shown in the passbook on a monthly basis.

C C	Cash Deposit Withdrawal Notebook	IN TR	ฝากเงิน	Interest Tax	NR	ดอกเบี้ยเงินฝาก	Real Time Fund Transfer
CO CO	Cash Transfer Deposit New A/C	DD CO	ฝากเงิน	Cheque Deposit	PN PR	ฝากเงิน	Partic Cash Transfer Withdrawal
CD CD	Cash Deposit Withdrawal	WF	ถอนเงิน	Cheque Returned			
CC CC	Cash Transfer Close A/C	RT	ฝากเงิน	Cheque Returned	P*	เช็คที่นำกลับมาฝาก	Continued no bank deposits
CH CH	Cheque Deposit Notebook	VO	ถอนเงิน	Banknote New A/C		ฝากเงิน	
DO DO	Cheque Deposit New A/C	VO	ฝากเงิน	Banknote Deposit Withdrawal	P2	เช็คที่นำกลับมาฝาก	Continued no bank withdrawals
FP	Formal Cash Withdrawal	XB	ถอนเงิน	Banknote Transfer Deposit Notebook		ฝากเงิน	
EC	Error Correction	XJ	ฝากเงิน	Transfer Deposit Withdrawal Notebook			
FE	Fee	XD XB	ถอนเงิน	Transfer Deposit Withdrawal			

Manuscript Number:

Title: Properties enhancement of carboxymethyl cellulose with thermo-responsive polymer as solid polymer electrolyte for zinc ion battery

Article Type: Research Paper

Keywords: Solid polymer electrolyte
Carboxymethyl cellulose
Poly(N-isopropylacrylamide)
Mechanical and thermal properties
Electrochemical property

Corresponding Author: Dr. Manunya Okhawilai, D.Eng

Corresponding Author's Institution: Metallurgy and Materials Science Research Institute

First Author: Isala Dueramae

Order of Authors: Isala Dueramae; Manunya Okhawilai, D.Eng; Pornnapa Kasemsiri; Hiroshi Uyama; Rio Kita

Manuscript Region of Origin: THAILAND

Abstract: A novel polymer host from carboxymethyl cellulose/Poly(N-isopropylacrylamide) (CMC/PNiPAM) is developed for high safety solid polymer electrolyte in zinc ion battery. Effects of PNIPAM loading in the range of 0-40wt% on chemical, mechanical, thermal and morphological properties of the CMC/PNiPAM blended are symmetrically investigated. The obtained CMC/PNiPAM films are well compatibility blends. An incorporation of 20wt% of PNIPAM in the CMC/PNiPAM blend shows the greatest tensile strength and modulus of 37.9 MPa and 2.1 GPa, respectively. Moreover, the thermal degradation of CMC can be retarded by adding PNIPAM. The SEM micrograph of the CMC/PNiPAM having 20wt% PNIPAM illustrates porous structure which supports Zn²⁺ movement in the SPEs containing zinc triflate resulting in high Zn²⁺ ion transference number and ionic conductivity as high as 0.56 and 1.68×10^{-4} S cm⁻¹. Interestingly, the presence of PNIPAM in CMC/PNiPAM blended shows greater stability during charge-discharged cyclic test indicating the performance of PNIPAM to suppress dendrite formation causing short circuit. Such the developed CMC/PNiPAM based SPEs are promising materials for high ionic conductivity and stability in Zn ion battery.