

แบบเตอร์สังกะสีไอออนแบบประจุกลับได้โดยใช้เอทิลีนคาร์บอนตเป็นสารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2563

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

RECHARGEABLE ZINC-ION BATTERIES USING ETHYLENE CARBONATE AS ELECTROLYTE
ADDITIVE



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology
Department of Chemical Technology
FACULTY OF SCIENCE
Chulalongkorn University
Academic Year 2020
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	แบคทีเรียสังกะสีไอออนแบบประจุกลับได้โดยใช้เอทิลีนคาร์บอเนตเป็นสารเติมแต่งในอิเล็กทรอนิกส์
โดย	น.ส.อภิญา วิจิตรรัตน์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตันทวีเชษฐ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์ ดร.เจียเชียน ฉิน

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตันทวีเชษฐ) วิทยาลัย

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์) CHULALONGKORN UNIVERSITY

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร.เจียเชียน ฉิน)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.แก้วลี พุกษาทร)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.พิมพ์ ลิ้มทองกุล)

อภิญา วิจิตรรัตน์ : แบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบประจุกลับได้โดยใช้เอทิลีนคาร์บอเนต เป็นสารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์. (RECHARGEABLE ZINC-ION BATTERIES USING ETHYLENE CARBONATE AS ELECTROLYTE ADDITIVE) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร. นิสิต ตันทวีเชษฐ, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์,ดร.เจียเขียน ฉิน

แบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบประจุกลับได้ฐานน้ำ (aqueous rechargeable zinc-ion batteries, ARZIBs) เป็นเทคโนโลยีกักเก็บพลังงานที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายเนื่องจากข้อดีที่ทำจากสังกะสีมีความจุพลังงานสูง มีความปลอดภัยในการใช้งานสูง เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และใช้สังกะสีเป็นวัตถุดิบที่ต้นทุนต่ำและพบง่ายในประเทศ อย่างไรก็ตาม การใช้งานจริงของแบตเตอรี่ประเภทนี้ยังมีข้อจำกัดของอายุการใช้งานที่สั้นและมีประสิทธิภาพในการคายประจุที่ต่ำ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นผลมาจากการเกิดการพอกพูนสังกะสีแบบกิ่งก้าน (zinc dendrites) บนขั้วแอโนด งานวิจัยนี้ศึกษาผลของสารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำต่อสมรรถนะและอายุการใช้งานของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบประจุกลับได้ จากการศึกษาผลของการเติมเอทิลีนคาร์บอเนต (ethylene carbonate, EC) ในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำโดยมี $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 2 โมลาร์และ $MnSO_4$ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์เป็นเกลือ พบว่าการเติมเอทิลีนคาร์บอเนต 6% น้ำหนัก/ปริมาตร เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุดที่ช่วยเพิ่มสมรรถนะของแบตเตอรี่ได้สูงที่สุด โดยในรอบแรกมีความจุในการคายประจุ 204.0 mA h/g และมีประสิทธิภาพความจุ 98.9% ที่ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.1 A/g และมีอัตราการอัดประจุย้อนกลับ (recovery rate) สูงถึง 99.0% หลังจากเปลี่ยนความหนาแน่นกระแสกลับจาก 5.0 A/g เป็น 0.1 A/g ซึ่งสูงกว่าอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่ปราศจากเอทิลีนคาร์บอเนตโดยมีความจุในการคายประจุในรอบแรก 111.5 mA h/g และประสิทธิภาพความจุ 97.8% ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 A/g และมีอัตราการอัดประจุย้อนกลับ 90.1% หลังจากเปลี่ยนจากความหนาแน่นกระแสกลับ 5.0 A/g เป็น 0.1 A/g และเมื่อทดสอบ แบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ (Zn/Zn symmetric cells) เพื่อศึกษาคุณสมบัติการพอกพูนและการละลายสังกะสีในอิเล็กโทรไลต์ พบว่าแบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอเนตมีอัตราการพอกพูนและละลายของสังกะสีที่เสถียรตลอดกระบวนการ ในขณะที่แบตเตอรี่ที่ปราศจากเอทิลีนคาร์บอเนตมีความไม่สม่ำเสมอของ

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2563

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6270168223 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Zinc-ion battery, ethylene carbonate, electrolyte additive, dendrite suppression

Apinya Wijitrat : RECHARGEABLE ZINC-ION BATTERIES USING ETHYLENE CARBONATE AS ELECTROLYTE ADDITIVE. Advisor: Assoc. Prof. Dr. NISIT TANTAVICHET Co-advisor: Dr. JITTI KASEMCHAINAN, Dr. Jiaqian Qin

Aqueous rechargeable zinc-ion batteries (ARZIBs) are attractive energy storage technology due to the merits of high capacity, high safety, environmental-friendliness, and low cost. However, their practical applications are still limited by their poor cycle life and inferior discharge performance, which mainly initiate from the growth of zinc dendrites on the anode. We investigated the use of ethylene carbonate (EC) as the electrolyte additive in ARZIBs. It was found that using 6% w/v EC in 2 M ZnSO₄ and 0.5 M MnSO₄ electrolyte provided the highest battery performance. The Zn-MnO₂ battery with 6% w/v EC delivered the reversible capacity of 204.0 mAh/g and the first cycle coulombic efficiency of 98.9% at 0.1 A/g with the recovery rate of 99.0% when the current density was switched back from 5.0 A/g to 0.1 A/g. In comparison, the battery without EC delivered only a capacity of 111.5 mAh/g and achieved 97.8% first cycle coulombic efficiency at the current density of 0.1 A/g with the recovery rate of 90.1% when the current density was switched back from 5.0 A/g to 0.1 A/g. Zn-symmetrical batteries, used to study the Zn plating/stripping performances of different electrolytes, showed that the cell with EC additive showed excellent stability and reversibility during the entire Zn plating/stripping processes, while the cell without EC showed a significant voltage fluctuation for Zn plating/stripping process. Ex-situ characterization results

of Zn anode after cvcling Zn plating/stripping test revealed that the presence of EC
Field of Study: Chemical Technology Student's Signature

Academic Year: 2020 Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลาย ๆ ฝ่าย ผู้จัดทำขอกราบขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตันทวิเชษฐ ภาควิชาเคมีเทคนิค อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก รวมถึงอาจารย์ ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์ และ ดร.เจียเชียน ฉิน อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่กรุณาให้คำแนะนำด้านวิชาการและข้อคิดเห็นต่าง ๆ ตลอดจนการแก้ไขปรับปรุงวิจัยฉบับนี้ให้สมบูรณ์มากขึ้น

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลิ พฤษภาทร และ ดร.พิมพ์ ลิ้มทองกุล ที่กรุณาเป็นกรรมการคุมสอบและให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาดเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ นายธีรบุรณ จรุงเสถียรพงศ์ นางสาวกิตติมา โล่ห์พิมาน นายจัฟนี่ อับดุลลา Jin Cao และ Dongdong Zhang รุ่นพี่ผู้ให้คำปรึกษา และให้ความช่วยเหลือในการทำวิจัยมาโดยตลอด รวมถึงรุ่นพี่และเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ให้ความสะดวกด้านอำนวยความสะดวก และประสานงานในการทำงานวิจัยให้ผู้เขียนตลอดมาจนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อำนวยความสะดวกในเรื่องสถานที่และอุปกรณ์ต่าง ๆ ในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณบริษัทโรเบิร์ต บ็อบ ออโตโมทีฟ เทคโนโลยี (ประเทศไทย) จำกัด ที่มอบทุนการศึกษาในระดับมหาบัณฑิตให้แก่ผู้เขียนตลอดจนสำเร็จการศึกษา

ท้ายนี้ผู้เขียนขอโน้มรำลึกถึงอำนาจบารมีของคุณพระศรีรัตนตรัย และสิ่งศักดิ์สิทธิ์ทั้งหลายที่อยู่ในสากลโลก อันเป็นที่พึ่งให้ผู้เขียนมีสติปัญญาในการจัดทำงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้เขียนขอให้เป็นกตเวทิตาแต่บิดา มารดา ครอบครัวของผู้เขียน ตลอดจนผู้เขียนหนังสือ และบทความต่าง ๆ ที่ให้ความรู้แก่ผู้เขียนจนสามารถทำงานวิจัยฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดี

อภิญา วิจิตรรัตน์

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	3
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 แบตเตอรี่.....	4
2.2 แบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn-MnO ₂ battery)	5
2.2.1 หลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน	5
2.2.2 หน้าที่และคุณสมบัติของอิเล็กโทรไลต์.....	6
2.2.3 อิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดสังกะสีไอออน.....	6
2.3 สารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน.....	7

2.3.1 สารเติมแต่งไอออนิก	7
2.3.2 สารเติมแต่งอินทรีย์.....	8
2.3.3 สารเติมแต่งอนินทรีย์.....	9
2.3.4 สารเติมแต่งโลหะ.....	10
2.4 ผลของสารเติมแต่งที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของอิเล็กทรอนิกส์.....	12
2.4.1 การเพิ่มคุณสมบัติการขนส่งไอออน	12
2.4.2 การปรับช่วงไฟฟ้าเคมี.....	14
2.4.3 การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติอื่นๆ	16
2.5 คุณลักษณะและคำจำกัดความของแบตเตอรี่.....	17
2.5.1 ค่าความต่างศักย์.....	17
2.5.2 กระแสไฟฟ้า.....	18
2.5.3 ค่าความจุของแบตเตอรี่.....	18
2.5.4 อัตราการคายประจุและอัตราการประจุกลับ	19
2.5.5 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เก็บ พลังงานจำเพาะ และกำลังจำเพาะ.....	19
2.5.6 ประสิทธิภาพของพลังงาน.....	20
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	21
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	24
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	24
3.1.1 การเตรียมขั้วแคโทด.....	24
3.1.2 การเตรียมขั้วแอโนด.....	24
3.1.3 การเตรียมอิเล็กทรอนิกส์.....	24
3.1.4 การเตรียมแผ่นกั้นขั้ว.....	24
3.1.5 การประกอบแบตเตอรี่.....	24

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	25
3.2.1 การเตรียมขั้วแคโทด.....	25
3.2.2 การเตรียมขั้วแอโนด.....	25
3.2.3 การเตรียมอิเล็กโทรไลต์.....	25
3.2.4 การเตรียมแผ่นกั้นขั้ว.....	26
3.2.5 การประกอบแบตเตอรี่.....	26
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	26
3.3.1 เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่.....	26
3.3.2 เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมี.....	27
3.3.3 เครื่อง X-ray diffractometer: XRD.....	27
3.3.4 เครื่อง Scanning electron microscope: SEM	28
3.3.5 เครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer: FTIR บริษัท Thermo Fisher รุ่น Spectrum One	29
3.3.6 เครื่อง Laser scanning confocal microscope: LSCM จาก Olympus รุ่น Fluoview FV10i	30
3.4 การเตรียมส่วนประกอบและการประกอบแบตเตอรี่.....	30
3.4.1 การเตรียมขั้วแคโทดจากแมงกานีสไดออกไซด์ที่เคลือบบนแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า.....	30
3.4.2 การเตรียมขั้วแอโนดจากแผ่นสังกะสี.....	31
3.4.3 การเตรียมแผ่นกั้นขั้ว.....	31
3.4.4 การเตรียมอิเล็กโทรไลต์.....	31
3.4.5 การประกอบแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ (Zn-MnO ₂ battery).....	32
3.4.6 การประกอบแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ (Zn-Zn battery).....	32
3.5 การทดสอบแบตเตอรี่.....	33

3.5.1	ทดสอบการประจุ/คายประจุของแบตเตอรี่ (Galvanostatic charge/discharge test) ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ	33
3.5.2	การทดสอบประสิทธิภาพอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ (long-term cycling performance test) ที่ความหนาแน่นกระแสคงที่	35
3.5.3	การทดสอบแบตเตอรี่โดยวิธี Cyclic voltammetry (CV)	35
3.5.4	การทดสอบแบตเตอรี่โดยวิธี Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)	36
3.5.5	การทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ (Zn-Zn symmetric cell).....	37
บทที่ 4	ผลการดำเนินการและวิเคราะห์ผลการทดลอง	38
4.1	สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของส่วนประกอบของแบตเตอรี่ก่อนผ่านการทดสอบ (structural and electrochemical characterizations of Zn-MnO ₂ batteries before cycling test).....	38
4.1.1	การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของขั้วแคโทด	38
4.1.2	การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของขั้วแอโนด	39
4.1.3	การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของอิเล็กโทรไลต์.....	40
4.2	ทดสอบการประจุ/คายประจุของแบตเตอรี่ (Galvanostatic charge/discharge test) ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ.....	43
4.3	คุณสมบัติเชิงไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ก่อนทดสอบการประจุ/คายประจุ (electrochemical characterizations of Zn/MnO ₂ full cell batteries before cycling) 45	
4.3.1	Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)	45
4.3.2	Cyclic voltammogram (CV).....	47
4.4	การทดสอบเสถียรภาพของการใช้งานของแบตเตอรี่ (long-term cycling performance test) ที่ความหนาแน่นกระแสคงที่	48

4.5 สมบัติเชิงกายภาพและเชิงไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์หลังทดสอบการประจุ/คายประจุ (structural and electrochemical characterizations of Zn/MnO ₂ batteries after cycling).....	50
4.5.1 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS).....	50
4.5.2 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของขั้วแคโทด	52
4.5.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของขั้วแอโนด	54
4.6 การทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ (cyclic plating / stripping processes of Zn-Zn symmetric cells).....	55
4.7 สมบัติเชิงกายภาพและเชิงไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์หลังทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสี (structural and electrochemical characterizations of Zn-Zn symmetric batteries after cycling).....	57
4.7.1 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS).....	57
4.7.2 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของสังกะสี	58
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานวิจัยและข้อเสนอแนะ	61
5.1 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย	61
5.2 ข้อเสนอแนะ	62
บรรณานุกรม	63
ภาคผนวก ก ข้อมูลการทดลอง	69
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณ และผลการคำนวณ	119
ประวัติผู้เขียน.....	125

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 สารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์และผลของการเติมในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน [15].	10
ตารางที่ 3.1 ขั้นตอนการทดสอบหาค่าความจุการคายประจุที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ.....	34
ตารางที่ 3.2 ขั้นตอนการทดสอบหาประสิทธิภาพอายุการใช้งานที่กระแสดังที่	35
ตารางที่ 3.3 การตั้งค่าพารามิเตอร์ของ Cyclic voltammetry.....	36
ตารางที่ 3.4 การตั้งค่าพารามิเตอร์ของ Electrochemical impedance spectroscopy	36
ตารางที่ 3.5 ขั้นตอนการทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่ครึ่งเซลล์.....	37
ตารางที่ 4.1 ค่า R_s และ R_{ct} ของแบตเตอรี่ Zn-MnO ₂ ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนต่อนทดสอบ ซึ่งได้มาจากการจำลองแบบเสมือนด้วยโปรแกรม ZView	46
ตารางที่ 4.2 ค่า R_s R_{sf} และ R_{ct} ของแบตเตอรี่ Zn-MnO ₂ ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนต่อนหลังทดสอบการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ซึ่งได้มาจากการจำลองแบบเสมือนด้วยโปรแกรม ZView	52
ตารางที่ 4.3 ค่า R_s R_{sf} และ R_{ct} ของแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนต่อนหลังทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสี จำนวน 500 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 mA/cm ² ซึ่งได้มาจากการจำลองแบบเสมือนด้วยโปรแกรม ZView	58

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 ภาพรวมการแบ่งประเภทของสารเติมแต่งในอิเล็กทรอนิกส์สำหรับแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน [7].....	7
รูปที่ 2.2 แผนผังระดับพลังงานของซิลิคอน, ซัลเฟอร์ไดออกไซด์และอิเล็กโทรไลต์ [49]	15
รูปที่ 2.3 พลังงานสูงในการกีดขวางน้ำที่ผ่านชั้น SDS ที่มีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ [28]	16
รูปที่ 2.4 ความจุและศักย์ไฟฟ้าในปฏิกิริยารีดักชันของซิลิคอนที่ทำจากโลหะชนิดต่าง ๆ [51]....	19
รูปที่ 2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานจำเพาะกับค่ากำลังจำเพาะของแบตเตอรี่ชนิดต่าง ๆ ที่อัตราการคายประจุ (a) 100 ชั่วโมง (b) 10 ชั่วโมง (c) 1 ชั่วโมง และ (d) 6 นาที [14].....	20
รูปที่ 3.1 เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ ยี่ห้อ Wuhan LAND รุ่น CT2001A ประเทศจีน.....	26
รูปที่ 3.2 เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ จาก Metrohm รุ่น PGSTAT30	27
รูปที่ 3.3 เครื่อง X-ray diffractometer บริษัท Bruker รุ่น D8 Advance	28
รูปที่ 3.4 เครื่อง scanning electron microscope บริษัท Hitachi รุ่น SU3500	29
รูปที่ 3.5 เครื่อง Fourier transform infrared spectrometer บริษัท Thermo Fisher รุ่น Spectrum One	29
รูปที่ 3.6 เครื่อง Laser scanning confocal microscope: LSCM จาก Olympus รุ่น Fluoview FV10i.....	30
รูปที่ 3.7 ลำดับส่วนประกอบของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์	32
รูปที่ 3.8 ลำดับส่วนประกอบของแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์	33
รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของ (a) γ - MnO_2 เทียบกับรูปแบบมาตรฐาน (JCPDS 14-0644) และ (b) γ - MnO_2 เคลือบบนกระดาษแกรไฟต์ เปรียบเทียบกับผง γ - MnO_2 และกระดาษแกรไฟต์ก่อนเคลือบ	38
รูปที่ 4.2 ภาพ SEM ของ γ - MnO_2 บนกระดาษแกรไฟต์ ที่กำลังขยาย 3,000 เท่า	39
รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของสังกะสีเทียบกับรูปแบบมาตรฐาน (JCPDS 03-065-5973).....	39

รูปที่ 4.4 ภาพสัณฐานวิทยาของสังกะสีจากเทคนิค (a) SEM ที่กำลังขยาย 3,000 เท่า และ (b) LSCM ที่กำลังขยาย 20 เท่า 40

รูปที่ 4.5 FTIR สเปกตรัมของตัวทำละลายที่ประกอบด้วยน้ำ (เส้นสีดำ) และน้ำผสมเอทิลีนคาร์บอนเนต 6% w/v (เส้นสีแดง) ที่ช่วงความยาวคลื่น (a) 500-3800 cm^{-1} และ (b) 3200-3600 cm^{-1} โดยมีเส้นโค้งบ่งบอกถึงสถานะของโมเลกุลของน้ำ คือ network water (เส้นประสีแดง) intermediate water (เส้นประสีน้ำเงิน) และ multimer water (เส้นประสีเขียว)..... 41

รูปที่ 4.6 ระดับพลังงาน LUMO และ HOMO ของเอทิลีนคาร์บอนเนต [59] 42

รูปที่ 4.7 ภาพจำลองการเกิดฟิล์มบริเวณผิวขั้วแอโนด กำหนดให้ สีฟ้าแทนอะตอมคาร์บอน สีขาวแทนอะตอมไฮโดรเจน สีแดงแทนอะตอมออกซิเจน สีม่วงแทน Zn^{2+} และวงกลมสีน้ำเงินวงใหญ่แทนอิเล็กตรอน [58]..... 43

รูปที่ 4.8 ค่าความจุของ (a) การประจุ และ(b) การคายประจุ ของแบตเตอรี่ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนตที่สัดส่วน 5%, 6%, 7% และ 8% w/v ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ..... 44

รูปที่ 4.9 ผลการทดสอบการประจุ/คายประจุของแบตเตอรี่แบบ (a) ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนเนต และ (b) มีเอทิลีนคาร์บอนเนตที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 A/g จำนวนสามรอบการใช้งานแรก..... 45

รูปที่ 4.10 (a) EIS ของแบตเตอรี่ Zn-MnO_2 ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนตก่อนทดสอบการประจุ/คายประจุและ (b) วงจรสมมูล..... 46

รูปที่ 4.11 รูปแบบ CV ของแบตเตอรี่ Zn-MnO_2 ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนตก่อนทดสอบการประจุ/คายประจุ (รอบการสแกนที่ 4) ที่อัตราการสแกน 0.1 mV/s 48

รูปที่ 4.12 ผลการทดสอบเสถียรภาพของการใช้งานของแบตเตอรี่ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนต โดยทดสอบการประจุ/คายประจุที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 A/g 49

รูปที่ 4.13 ผลการทดสอบเสถียรภาพของการใช้งานของแบตเตอรี่ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนต โดยทดสอบการประจุ/คายประจุที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g 50

รูปที่ 4.14 (a), (b) และ (c) EIS ของแบตเตอรี่ Zn-MnO_2 ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนตหลังทดสอบการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และวงจรสมมูลของแบตเตอรี่ที่ (d) ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนเนต และ (e) มีเอทิลีนคาร์บอนเนต..... 51

รูปที่ 4.15 รูปแบบ XRD ของขั้วแคโทดก่อนและหลังผ่านการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ในแบตเตอรี่แบบไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนต..... 53

รูปที่ 4.16 ภาพ SEM ของขั้วแคโทดหลังผ่านการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ในแบตเตอรี่แบบ (a) ไม่มีและ (b) มีเอทิลีนคาร์บอนเนต.....	53
รูปที่ 4.17 รูปแบบ XRD ของขั้วแอโนดก่อนและหลังผ่านการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ในแบตเตอรี่แบบไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนต.....	54
รูปที่ 4.18 ภาพ LSCM ของขั้วแอโนดหลังผ่านการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ในแบตเตอรี่แบบ (a) ไม่มีและ (b) มีเอทิลีนคาร์บอนเนต.....	55
รูปที่ 4.19 ผลการทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ที่เติมสารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอนเนต (เส้นสีแดง) และไม่เติมเอทิลีนคาร์บอนเนต (เส้นสีดำ)	56
รูปที่ 4.20 รูปแบบศักย์ไฟฟ้าที่มาตรฐานส่วนต่าง ๆ ของสังกะสีในแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ที่ (a), (b) ไม่เติมเอทิลีนคาร์บอนเนต และ (c), (d) เติมสารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอนเนต	56
รูปที่ 4.21 (a) EIS ของแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนตหลังทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสี จำนวน 500 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 mA/cm ² และวงจรมูลของแบตเตอรี่ที่ (b) ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนเนต และ (c) มีเอทิลีนคาร์บอนเนต	58
รูปที่ 4.22 ภาพ LSCM ของสังกะสีหลังทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสี จำนวน 500 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 mA/cm ² ในแบตเตอรี่แบบ (a) ไม่มีและ (b) มีเอทิลีนคาร์บอนเนต	59
รูปที่ 4.23 ภาพ SEM ของสังกะสี (a) ก่อนทดสอบ และหลังทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสี จำนวน 500 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 mA/cm ² ในแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ที่ (b), (c) ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนเนต และ (d), (e) มีเอทิลีนคาร์บอนเนต.....	60

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันเทคโนโลยีแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (Li-ion batteries, LIBs) มีการใช้งานอย่างแพร่หลายใน คอมพิวเตอร์พกพา โทรศัพท์มือถือและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อื่น ๆ เนื่องจากมีความหนาแน่นพลังงาน (energy density) ที่สูง มีน้ำหนักเบาและการกักเก็บพลังงานได้มาก อย่างไรก็ตาม แบตเตอรี่ชนิดนี้มีข้อเสียคือโลหะที่ใช้หายาก มีราคาสูงและมีปัญหาความปลอดภัยระหว่างการใช้งาน [1] จากความต้องการใช้แบตเตอรี่ที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง นำไปสู่การพัฒนาแบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดอื่น ๆ เพื่อเป็นทางเลือกเช่น แบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน (aqueous rechargeable zinc-ion battery, ARZIB) เนื่องจากข้อดีที่ทำจากสังกะสีมีความจุเชิงปริมาตร (volumetric capacity) เท่ากับ 5,851 mAh/mL และเชิงน้ำหนัก (gravimetric capacity) เท่ากับ 820 mAh/g ซึ่งสูงกว่าแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนแบบขั้วที่ทำจากแกรไฟต์ที่ให้ค่าเท่ากับ 756 mAh/mL และ 372 mAh/g ตามลำดับ แสดงให้เห็นถึงโอกาสที่จะเป็นอุปกรณ์เก็บกักพลังงานที่เบาและเล็กลงได้ นอกจากนี้สังกะสียังเป็นวัสดุุดิบต้นทุนต่ำ มีความปลอดภัยในการใช้งานสูงและมีอยู่มากมายในธรรมชาติ [2-5] ด้วยคุณสมบัติทั้งหมดนี้ แบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดสังกะสีไอออนจึงได้รับความสนใจในอุตสาหกรรมแบตเตอรี่อย่างรวดเร็ว

อย่างไรก็ตาม แบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดสังกะสีไอออนในระบบอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำยังมีข้อจำกัดอยู่หลายประการ เช่น การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงของน้ำ (water-induced side reactions) เช่น การเกิดแก๊สไฮโดรเจนของอิเล็กโทรไลต์ได้ง่าย โดยปฏิกิริยา ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$) มีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -0.83 V ซึ่งใกล้เคียงกับการพอกพูนสังกะสีระหว่างการอัดประจุกลับ ($\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$) ซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้า -0.76 V ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนได้ง่ายระหว่างการประจุแบตเตอรี่ [4] การสลายตัวของน้ำนอกจากจะทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนแล้ว ยังส่งผลให้ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) เพิ่มขึ้นซึ่งก่อให้เกิดการสร้าง Zn hydroxides หรือ zincates หรือที่เรียกว่าการเกิดการกัดกร่อนนั่นเอง นอกจากนี้ยังเกิดการพอกพูนสังกะสีแบบกิ่งก้าน (dendrite) เป็นผลมาจากประสิทธิภาพการพอกพูนและละลาย (plating/stripping efficiency) สังกะสีในอิเล็กโทรไลต์ต่ำ [3, 5, 6] ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้เกิดการเสื่อมลงอย่างรวดเร็วของขั้วและอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ที่สั้นลง

เพื่อแก้ปัญหาข้อจำกัดเหล่านี้ การปรับเปลี่ยนพื้นผิวบนขั้วสังกะสีถือเป็นวิธีที่ง่ายในการทำให้ขั้วแอโนดมีเสถียรภาพในการควบคุมการเกิดปฏิกิริยาเคมีบริเวณพื้นผิว จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ อิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นสูง เช่น 1 โมลาร์ $\text{Zn}(\text{TFSI})_2 + 20$ โมลาร์ LiTFSI และอิเล็กโทรไลต์ยูเท

คติกแบบลึก (deep eutectic) เช่น 4.2 โมลาร์ $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ ในอะเซตาไมด์ที่ไม่เป็นของแข็งได้รับการยืนยันว่าสามารถสร้างชั้นของประจุลบที่พื้นผิวอิเล็กโทรไลต์ระหว่างของแข็ง-อิเล็กโทรไลต์ (anion-derived solid electrolyte interphase, SEI) บนขั้วแอโนด ซึ่ง SEI นี้ช่วยปิดกั้นตัวทำละลายไม่ให้แทรกเข้ามายังขั้วแอโนดและป้องกันอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ ทั้งยังยับยั้งปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดจากน้ำอีกด้วย อย่างไรก็ตามการเพิ่มความเข้มข้นของเกลือที่ใช้ให้สูงขึ้นมากหรือการเปลี่ยนอิเล็กโทรไลต์จากน้ำเป็นสารอื่น ก่อให้เกิดค่าใช้จ่ายที่สูงขึ้น ความสามารถในการนำไอออนที่ลดลงและความหนืดของอิเล็กโทรไลต์ที่เพิ่มขึ้น จึงทำให้เกิดความกังวลอย่างมากต่อใช้งานได้จริง [2, 3, 7]

จากปัญหาที่กล่าวมาข้างต้นจึงเป็นที่มาของวิทยานิพนธ์นี้ที่มุ่งเน้นการศึกษาและพัฒนาอิเล็กโทรไลต์จากอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำโดยใส่สารเติมแต่ง (additive) ประเภทคาร์บอนेटเพื่อใช้ในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออนเนื่องจากคุณสมบัติเฉพาะของคาร์บอนेटที่มีความเสถียรในการใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์และไม่ก่อให้เกิดการกัดกร่อนขั้ว น่าจะส่งผลให้มีรอบการใช้งานมากขึ้น โดยคาดว่าตัวทำละลายหมู่คาร์บอนेटในเอทิลีนคาร์บอนेट (ethylene carbonate, EC) ที่มีคุณสมบัติในการช่วยสร้างชั้นของสารประกอบที่พื้นผิวอิเล็กโทรไลต์ระหว่างของแข็ง-อิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน [8, 9] น่าจะส่งผลเช่นเดียวกันในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน ถึงแม้เอทิลีนคาร์บอนेटจะเป็นสารอินทรีย์ที่มีจุดวาบไฟสูงอาจทำให้มีข้อจำกัดด้านความปลอดภัยในการใช้งาน และด้วยความหนืดที่มากที่ส่งผลเสียต่อการพาไอออนระหว่างขั้ว [9, 10] จึงจำเป็นต้องใช้ร่วมกับตัวทำละลายตัวอื่นเช่นน้ำในรูปแบบสารเติมแต่งเพื่อลดความหนืดและเพิ่มความสามารถในการพาไอออนของอิเล็กโทรไลต์ให้สูงขึ้น ทั้งยังช่วยลดจุดหลอมเหลวเพื่อคงสถานะของอิเล็กโทรไลต์ให้เป็นของเหลว ดังนั้นในวิทยานิพนธ์นี้จึงควรค่าแก่การศึกษาและพัฒนาแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออนในระบบอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำโดยใช้เอทิลีนคาร์บอนेटเป็นสารเติมแต่ง

1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 พัฒนาอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่มีสมบัติเหมาะสมต่อการนำไปใช้ในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้
- 1.2.2 ศึกษาผลของสารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอนेट (ethylene carbonate, EC) ในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ ต่อสมบัติและประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- 1.3.1 เป็นการวิจัยด้วยการทดลองในห้องปฏิบัติการ (laboratory experiment) โดยยึดการใช้กฎของตัวแปรเดียว (law of single variable) กล่าวคือพยายามควบคุมหรือขจัดตัวแปรที่ไม่ต้องการศึกษาให้หมดไป ให้เหลือแต่ตัวแปรอิสระที่ต้องการศึกษาเพียงตัวเดียวเท่านั้น ในที่นี้คือการเติมเอทิลีนคาร์บอนเนต ทำการทดลองเพื่อวัดผลที่ ตัวแปรตาม ในที่นี้คือคุณสมบัติทางกายภาพ ทางไฟฟ้าเคมี สมรรถนะและอายุการใช้งานของแบตเตอรี่
- 1.3.2 เป็นการทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ Zn-MnO₂ ที่กระแสต่าง ๆ ในช่วงความต่างศักย์ 0.8 – 1.8 โวลต์ การประกอบแบตเตอรี่ใช้รูปแบบเหรียญ (coin cell battery) และทดสอบในสภาพแวดล้อมที่อุณหภูมิห้อง

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1.4.1 จัดเตรียมอุปกรณ์ ส่วนประกอบและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย
- 1.4.2 ดำเนินการขอใช้ห้องปฏิบัติการของสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- 1.4.3 เตรียมส่วนประกอบของแบตเตอรี่ ประกอบด้วยขั้วแคโทด ขั้วแอโนด และอิเล็กโทรไลต์ พร้อมศึกษาการใช้งานเครื่องมือขึ้นรูปขั้วและประกอบแบตเตอรี่เซลล์แบบเหรียญและเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบแบตเตอรี่
- 1.4.4 ทดสอบประสิทธิภาพแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ของแบตเตอรี่ที่เตรียมจากอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ใส่และใส่สารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอนเนตที่อัตราส่วนต่าง ๆ
- 1.4.5 ทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีและประสิทธิภาพแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ของแบตเตอรี่ที่เตรียมจากอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ใส่และใส่สารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอนเนตที่อัตราส่วนต่าง ๆ
- 1.4.6 วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของส่วนประกอบภายในแบตเตอรี่ก่อนและหลังการใช้งานวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) วิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) วิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาในระดับ 3 มิติด้วยเทคนิค laser scanning confocal microscope (LSCM) วิเคราะห์ชนิดของพันธะเคมีและปริมาณขององค์ประกอบด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)
- 1.4.7 รวบรวม วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

องค์ความรู้ของอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมสำหรับแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออนแบบประจุกลับได้ และได้แบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออนที่มีสมรรถภาพดีขึ้น

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แบตเตอรี่ [11, 12]

แบตเตอรี่เป็นอุปกรณ์ทางไฟฟ้าเคมีเพื่อใช้ในการเก็บกักพลังงานไฟฟ้า (energy storage device) โดยแปลงพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าผ่านปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (electrochemical reaction) แบตเตอรี่จัดเป็นเซลล์กัลวานิก (galvanic cell) กล่าวคือเป็นปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้เอง ไม่จำเป็นต้องใส่พลังงานเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาขึ้น ในทางตรงข้ามกลับได้พลังงานจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในรูปของพลังงานไฟฟ้า โดยทั่วไปแบตเตอรี่ใช้ในการขับเคลื่อนอุปกรณ์ไฟฟ้า ใช้ในการสตาร์ทและขับเคลื่อนยานพาหนะประเภทต่าง ๆ เช่น รถยนต์ รถจักรยานยนต์ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ เช่น โทรศัพท์มือถือ โน้ตบุ๊ก รวมถึงใช้เพื่อการกักเก็บพลังงานทางเลือกต่าง ๆ เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม แบตเตอรี่จึงเป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญในชีวิตประจำวันของเรา แบตเตอรี่สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

บทที่ 1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (primary batteries) คือแบตเตอรี่ที่เมื่อจ่ายกระแสไฟฟ้าไปจนหมดแล้วหรือหลังจากเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเพื่อแปลงพลังงานเคมีเป็นกระแสไฟฟ้า (discharging) จนหมดแล้ว จะไม่สามารถนำมาประจุไฟฟ้าเคมีเพื่อนำกลับมาใช้ได้อีก เนื่องจากปฏิกิริยาไม่สามารถย้อนกลับได้ ตัวอย่างของแบตเตอรี่ประเภทนี้ได้แก่ แบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์ (alkaline battery) เซลล์ลอคลังเช (LeClanche cell) และเซลล์ปรอท (mercury cell) เป็นต้น

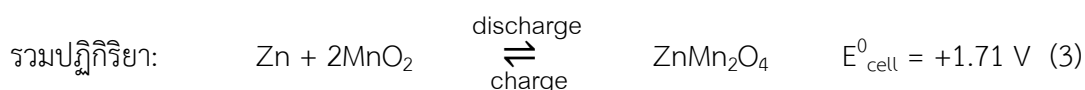
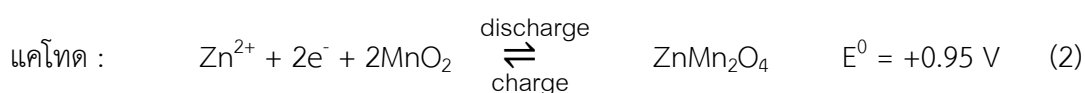
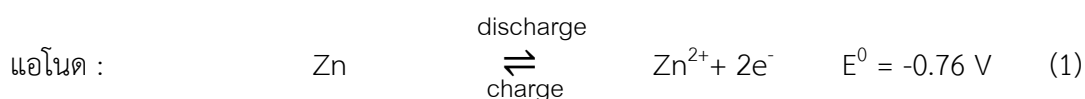
บทที่ 2 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (secondary batteries) คือแบตเตอรี่ที่การจ่ายกระแสไฟฟ้าเกิดจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีแบบผันกลับได้ โดยสามารถประจุไฟฟ้า (charging) เข้าไปให้แบตเตอรี่หลังการใช้งานหรือคายประจุ (discharging) เพื่อให้แบตเตอรี่สามารถนำกลับมาใช้ได้ ตัวอย่างของแบตเตอรี่ประเภทนี้ได้แก่ แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน (lithium-ion batteries) แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนแบบพอลิเมอร์ (lithium-ion polymer battery) แบตเตอรี่ชนิดนิกเกิล-แคดเมียมแบตเตอรี่ (nickel-cadmium battery) แบตเตอรี่ชนิดตะกั่ว-กรด (lead – acid Battery) และแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน (zinc-ion battery) อย่างไรก็ตามการประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่ทุติยภูมิมีข้อจำกัดเนื่องจากในขบวนการประจุไฟฟ้ากลับในแบตเตอรี่แต่ละครั้ง แบตเตอรี่จะมีการสูญเสียอิเล็กตรอนคุณสมบัติของอิเล็กโทรดแต่ละขั้วก็มีการเปลี่ยนแปลง รวมถึงการกัดกร่อนของอิเล็กโทรด ซึ่งทำให้แบตเตอรี่ไม่สามารถคงคุณสมบัติเหมือนเดิมเมื่อเทียบกับตอนก่อนนำมาใช้งาน จึงทำให้แบตเตอรี่ทุติยภูมิมีอายุการใช้งานที่จำกัด ซึ่งสามารถวัดได้เป็นจำนวนรอบในการจ่ายและบรรจุประจุ (charging/discharging cycles) ถึงแม้ว่าแบตเตอรี่ชนิดนี้จะนำกลับมาใช้งานได้ก็ก็ตาม

2.2 แบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn-MnO₂ battery)

แบตเตอรี่ทุติยภูมิแต่ละชนิดเหมาะกับการใช้งานที่แตกต่างกันตามลักษณะการใช้งานและข้อจำกัดอื่น ๆ เช่น ขนาดและน้ำหนักของแบตเตอรี่ ตลอดจนรูปแบบการจ่ายกระแสไฟฟ้าของแบตเตอรี่แต่ละชนิดที่สอดคล้องกับอุปกรณ์ไฟฟ้าชนิดนั้น ๆ แบตเตอรี่ทุติยภูมิที่จัดได้ว่าได้รับความสนใจสูงคือ แบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน (aqueous rechargeable zinc-ion battery, ARZIB) เนื่องจากขั้วที่ทำจากสังกะสีมีความจุเชิงปริมาตร (volumetric capacity) เท่ากับ 5,851 mAh/mL และเชิงน้ำหนัก (gravimetric capacity) เท่ากับ 820 mAh/g ซึ่งสูงกว่าแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนขั้วที่ทำจากแกรไฟต์ที่ให้ค่าเท่ากับ 756 mAh/mL และ 372 mAh/g ตามลำดับ แสดงให้เห็นถึงโอกาสที่จะเป็นแหล่งเก็บพลังงานที่เบาและเล็กลงได้ นอกจากนี้สังกะสียังเป็นวัสดุุดิบต้นทุนต่ำ มีอยู่มากมายในธรรมชาติ และมีความปลอดภัยในการใช้งานสูง [2-5] ด้วยคุณสมบัติทั้งหมดนี้ แบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดสังกะสีไอออนจึงได้รับความสนใจในอุตสาหกรรมแบตเตอรี่เป็นอย่างสูง

2.2.1 หลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน [13, 14]

หลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบประจุกลับได้ประกอบไปด้วย 2 กระบวนการคือ กระบวนการจ่ายไฟฟ้า (discharge) และกระบวนการประจุไฟฟ้า (charge) ในกระบวนการจ่ายไฟฟ้า ที่ขั้วแอโนดสังกะสีจะจ่ายอิเล็กตรอนและละลายออก (Zn dissolution) เกิดเป็นสังกะสีไอออนอยู่ในอิเล็กโทรไลต์ ดังสมการที่ (1) ในขณะที่เดียวกันที่ขั้วแคโทดซึ่งเป็นแมงกานีสไดออกไซด์จะรับอิเล็กตรอนและสังกะสีไอออนจากอิเล็กโทรไลต์ เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า ซิงค์ไอออนอินเตอร์แคลชัน (Zn-ion intercalation) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ไอออนสังกะสีแทรกตัวเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์ ดังสมการที่ (2) ในทางกลับกันกระบวนการประจุไฟฟ้าที่ขั้วแมงกานีสไดออกไซด์จะจ่ายอิเล็กตรอนและทำให้สังกะสีไอออนถูกดึงออกจากโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์ (Zn-ion deintercalation) ไปสู่อิเล็กโทรไลต์ ดังปฏิกิริยาผันกลับของสมการที่ (2) เคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์และถูกใช้ในปฏิกิริยารีดักชันที่ขั้วแอโนดและพอกพูน (Zn deposition) กลับคืนเป็นโลหะสังกะสีบนขั้วแอโนดเช่นเดิม ดังปฏิกิริยาผันกลับของสมการเคมีที่ (1)



2.2.2 หน้าที่และคุณสมบัติของอิเล็กโทรไลต์

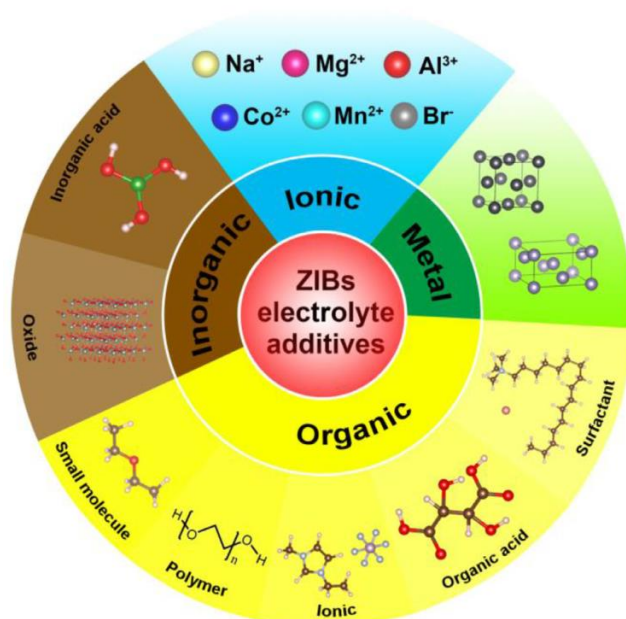
อิเล็กโทรไลต์เป็นอีกหนึ่งส่วนประกอบสำคัญของแบตเตอรี่ โดยในกระบวนการจ่ายไฟฟ้า สังกะสี-ไอออนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเคลื่อนที่จากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดผ่านอิเล็กโทรไลต์ ในขณะที่อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นที่ขั้วแอโนดจะเคลื่อนที่ผ่านวงจรภายนอก (external circuit) ไปยังขั้วแคโทดเกิดเป็นกระแสไฟฟ้าที่ให้พลังงานกับอุปกรณ์ไฟฟ้าที่เชื่อมต่อ [12] อิเล็กโทรไลต์ที่ดีควรมีคุณสมบัติในการนำไอออนที่ดีโดยยอมให้ไอออนผ่านได้ดีแต่ไม่ยอมให้อิเล็กตรอนผ่านได้ มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของการพอกพูนและละลายออกของสังกะสีได้ดีเพื่อไม่ก่อให้เกิดการก่อตัวของกิ่งก้านของสังกะสี ไม่ทำปฏิกิริยากับขั้วแบตเตอรี่ที่ส่งผลให้เกิดการเสื่อมสภาพของเซลล์แบตเตอรี่ เช่นการกัดกร่อนหรือการก่อให้เกิดแก๊สที่ขั้วทั้งสองและมีความปลอดภัยในการใช้งาน ปัจจุบันแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนนิยมใช้อิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำซึ่งมักพบปัญหาการก่อตัวของกิ่งก้านและการกัดกร่อนของขั้วสังกะสี และการเกิดแก๊สไฮโดรเจนในเซลล์แบตเตอรี่ การพัฒนาอิเล็กโทรไลต์ เช่นการใช้สารเติมแต่งอิเล็กโทรไลต์ประเภทคาร์บอนเนตจึงน่าจะช่วยแก้ปัญหาเหล่านี้ได้ [13, 15]

2.2.3 อิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดสังกะสีไอออน

ในปัจจุบันระบบอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออนแบ่งออกเป็น 3 ประเภทหลัก ๆ คืออิเล็กโทรไลต์สถานะของแข็ง (solid state electrolyte) อิเล็กโทรไลต์สถานะเจล (gel state electrolyte) และอิเล็กโทรไลต์สถานะของเหลว (fluid state electrolyte) โดยในอิเล็กโทรไลต์สถานะของเหลวยังแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มย่อยคือฐานน้ำ (aqueous) และฐานอินทรีย์ (non-aqueous) ซึ่งในบรรดาอิเล็กโทรไลต์ที่กล่าวมานี้ อิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำได้รับความสนใจในอุตสาหกรรมแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออนสูงสุด [7] อย่างไรก็ตาม แบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดสังกะสีไอออนในระบบอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำมีข้อจำกัดอยู่หลายประการ เช่น การละลายของขั้วแคโทด เสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมีของอิเล็กโทรไลต์ที่ต่ำ การเกิดแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนด และการเกิดการพอกพูนสังกะสีแบบกิ่งก้าน เป็นต้น การศึกษาเพื่อพัฒนาคุณภาพของแบตเตอรี่ประเภทนี้จึงยังมีมาจนถึงปัจจุบัน [16]

2.3 สารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน

การใส่สารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์มีบทบาทสำคัญในการแก้ไขปัญหาข้อจำกัดของแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออนในระบบอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ ปัจจุบันสารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ สามารถแบ่งได้เป็น 4 ประเภทหลัก ได้แก่ สารเติมแต่งไอออนิก (ionic additives) สารเติมแต่งอินทรีย์ (organic additives) สารเติมแต่งอนินทรีย์ (inorganic additives) และสารเติมแต่งโลหะ (metal additives) ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ภาพรวมการแบ่งประเภทของสารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน [7]

2.3.1 สารเติมแต่งไอออนิก (ionic additives)

สารเติมแต่งไอออนิกเป็นกระบวนการที่เรียบง่ายแต่มีประสิทธิภาพสูง มีคุณสมบัติในการใช้งานที่หลากหลาย ไม่เพียงแต่สามารถเปลี่ยนกลไกการเกิดปฏิกิริยาและเพิ่มประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของแคโทดเท่านั้น [7] แต่ยังสามารถเพิ่มการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์และยับยั้งการพอกพูนสังกะสีแบบกึ่งก้านของขั้วแอโนด ตัวอย่างความสามารถของสารเติมแต่งต่าง ๆ เช่น Co^{2+} [17] และ Mn^{2+} [18] สามารถป้องกันขั้วแคโทดโดยการปรับปรุงปฏิกิริยาสมดุลการละลายที่ด้านขั้วแคโทด Na^+ [19] Mg^{2+} [20] และ Al^{3+} [21] เป็นสารเติมแต่งไฮบริดอินเตอร์แคลเซชัน (hybrid Intercalation) สามารถเปลี่ยนความจุของขั้วแคโทดและคุณสมบัติแรงดันไฟฟ้าได้ Pb^{2+} [22] Bi^{3+} [23] Ni^{2+} Cu^{2+} [24] และ In^{3+} [25] สามารถควบคุมกระบวนการพอกพูนและละลายของสังกะสี Br^- สามารถเพิ่มความจุของแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออนได้โดยการเพิ่มอัตราส่วนการใช้งานของสารตั้งต้น [26] สรุป

ได้ว่าความสามารถของสารเติมแต่งไอออนิกสามารถปรับเปลี่ยนได้ตามชนิดและขนาดของประจุ ไอออน โครงสร้างการละลายของไอออนและตัวทำละลายน้ำ พลังงานพันธะระหว่างไอออนกับอิเล็กโทรไลต์หรือขั้วไฟฟ้า ความเสถียรทางเคมีไฟฟ้าของไอออนและโครงสร้างชั้นของประจุที่พื้นผิวอิเล็กโทรดระหว่างของแข็ง-อิเล็กโทรไลต์ เป็นต้น ที่สำคัญกว่านั้นคือความสามารถในการช่วยเพิ่มการนำไฟฟ้าของไอออน (ionic conductivity) และการเตรียมที่ง่าย ทำให้มีการใช้งานได้จริงในปัจจุบัน

2.3.2 สารเติมแต่งอินทรีย์ (organic additives)

สารเติมแต่งในรูปอินทรีย์เป็นที่นิยมในการวิจัยเพื่อพัฒนาอิเล็กโทรไลต์ ชนิดของสารเติมแต่งอินทรีย์มีความหลากหลายมาก สามารถแบ่งได้เป็น 5 ประเภท ได้แก่ โมเลกุลขนาดเล็ก พอลิเมอร์ ไอออนิก กรดอินทรีย์และสารลดแรงตึงผิว [27-29]

- 1) โมเลกุลขนาดเล็ก (small molecules) เช่น อีเทอร์ (ether) ไทโอยูเรีย (thiourea, TU) เบนซาลแอซีโตน (benzalacetone, BA) อิมิดาโซล (imidazole) แนฟทาลีน (naphthalene) คลอโรเบนซิล (chlorobenzyl) คลอโรเบนซีน (chlorobenzene) เอทานอล (ethanol) อนิลีน (aniline) และยูเรีย (urea) เป็นต้น ส่วนใหญ่ของสารเติมแต่งอินทรีย์ประเภทนี้มีบทบาทในการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาของพื้นผิว (surface morphology) และจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา (reaction kinetics) ของขั้วแอโนด [3, 30-33]
- 2) พอลิเมอร์ (polymers) โดยหลัก ๆ แล้วได้แก่ พอลิเอทิลีนไกลคอล (polyethylene glycol, PEG) พอลิอะคริลาไมด์ (polyacrylamide, PAM) พอลิเอทิลีนอิมีน (polyethyleneimine, PEI) พอลิเอทิลีนอิมีนโครงสร้างแบบกิ่ง (branched polyethyleneimine, BPEI) และกาว (glue) เป็นต้น บทบาทหลักของสารเติมแต่งอินทรีย์ประเภทนี้คือการเปลี่ยนความต่างศักย์เกิน (overpotential) ของปฏิกิริยาการพอกพูนกลับของขั้วสังกะสี ยับยั้งการพอกพูนสังกะสีแบบกิ่งก้าน และยับยั้งการกัดกร่อน [34, 35]
- 3) ไอออนิก (ionic) ส่วนใหญ่หมายถึงของเหลวไอออนิกอิมิดาโซล (imidazole ionic liquids) เช่น 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (EMI-PF6) EMI-Cl EMI-TFSA และ EMI-DCA สารเติมแต่งอินทรีย์ประเภทนี้ส่วนใหญ่มีผลต่อค่าความต่างศักย์เกินของการเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation overpotential) ของขั้วแอโนดระดับของโพลาริไซซ์ ซึ่งสามารถควบคุมได้โดยการปรับประเภทของไอออนลบ [36]

- 4) กรดอินทรีย์ (organic acids) ส่วนใหญ่ได้แก่ กรดทาร์ตาริก (tartaric acid) กรดซัคซินิก (succinic acid) และกรดซิตริก (citric acid) เป็นต้น สารเติมแต่งอินทรีย์ประเภทนี้สามารถช่วยเพิ่มค่าความต่างศักย์เกินของไฮโดรเจนและป้องกันการพอกพูนสังกะสีแบบกึ่งก้าน [37]
- 5) สารลดแรงตึงผิว (surfactants) แบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ (i) สารลดแรงตึงผิวประจุบวกเช่น เตตระบิวทิลแอมโมเนียมซัลเฟต (tetrabutylammonium sulfate, TBA_2SO_4) ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethyl ammonium bromide, CTAB) มีคุณสมบัติในการทำให้การสะสมของสังกะสีหนาแน่นขึ้นและยับยั้งการเกิดการพอกพูนสังกะสีแบบกึ่งก้าน (ii) สารลดแรงตึงผิวประจุลบ เช่น โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (dodecyl sulfate, SDS) และโซเดียมโดเดซิลเบนซีนซัลโฟเนต (sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS) สามารถเพิ่มความสามารถในการคายประจุของขั้วแอโนดและยับยั้งการเกิดพาสซีเวชัน (passivation) ของพื้นผิว และ (iii) สารลดแรงตึงผิวที่ไม่ใช่ไอออนิก เช่น Triton X-100 มีคุณสมบัติในการยับยั้งการพอกพูนสังกะสีแบบกึ่งก้าน [28, 30, 38]

จากที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่าสารเติมแต่งอินทรีย์สามารถส่งผลต่อคุณสมบัติของแอโนด แคโทด และอิเล็กโทรไลต์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารลดแรงตึงผิวสามารถดูดซับได้ง่ายบนพื้นผิวบริเวณระหว่างอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์เนื่องจากอิทธิพลของแรงตึงผิว ส่งผลต่อกำแพงพลังงาน (energy barrier) ที่บริเวณสัมผัสระหว่างตัวโมเลกุลของน้ำและอิเล็กโทรด กระบวนการละลายของตัวถูกละลายและ กระบวนการพอกพูนของสังกะสี

2.3.3 สารเติมแต่งอนินทรีย์ (inorganic additives) [23, 25, 39]

สารเติมแต่งอนินทรีย์ส่วนใหญ่แบ่งออกเป็นสองประเภท ได้แก่ ออกไซด์ (oxides) และกรดอินทรีย์ สารเติมแต่งประเภทออกไซด์ (inorganic acid) โดยทั่วไป ได้แก่ วาเนเดียมออกไซด์ (vanadium oxide) สังกะสีออกไซด์ (zinc oxide) ตะกั่วออกไซด์ (lead oxide) ดีบุกออกไซด์ (tin oxide) บิสมัทออกไซด์ (bismuth oxide) เป็นต้น สารเติมแต่งประเภทกรดอนินทรีย์ได้แก่ กรดบอริก (bismuth oxide) และกรดฟอสฟอริก (phosphoric acid) ซึ่งสารเติมแต่งอนินทรีย์นี้สามารถช่วยปรับสัณฐานวิทยาของขั้วสังกะสี ซึ่งส่งผลต่อการเกิดการพอกพูนสังกะสีแบบกึ่งก้าน การเกิดพาสซีเวชันของขั้วแอโนดและความจุในการจ่ายกระแส

2.3.4 สารเติมแต่งโลหะ (metal additives) [22]

สารเติมแต่งโลหะส่วนใหญ่มักอยู่ในรูปตะกั่ว (lead) และดีบุก (tin) ซึ่งมีหน้าที่หลักในการเปลี่ยนพฤติกรรมการสะสมของสังกะสีและส่งผลต่อการเติบโตของพื้นผิว

สารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์ประเภทต่าง ๆ เหล่านี้ได้ถูกคิดค้นและพัฒนาอย่างแพร่หลายเพื่อใช้งานในด้านต่าง ๆ ของแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออนฐานน้ำ ดังตัวอย่างที่แสดงในตารางที่ 2.1 เพื่อให้ได้มาซึ่งแบตเตอรี่ที่มีประสิทธิภาพดี อายุการใช้งานนาน ปลอดภัยทั้งต่อผู้ใช้และสิ่งแวดล้อม รวมถึงราคาประหยัด

ตารางที่ 2.1 สารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์และผลของการเติมในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน [15]

ประเภท	สารเติมแต่ง	ผลที่เกิด	อ้างอิง
	Na_2SO_4	การละลายของ $\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ จากเกาะที่เกิดจากไฟฟ้าสถิตที่ขั้วแอโนด ยับยั้งการละลายของ $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$ และเพิ่มเสถียรภาพของ $\text{Na}_{0.56}\text{V}_2\text{O}_5$	[19]
	MgSO_4	ขัดขวางการละลายของ $\text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ และปรับปรุงค่าความจุ	[20]
	MnSO_4	เพิ่มคุณสมบัติการขนส่งไอออน ปรับสมดุลการละลายของ Mn^{2+} ปรับเสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมี สร้างฟิล์มป้องกันขั้วแคโทด เพิ่มความเข้ากันได้ของผิวหน้าที่อยู่ระหว่างขั้วกับอิเล็กโทรไลต์ พัฒนาความเสถียรในการทำงาน เพิ่มความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับปรับปรุงการรักษากำลังการผลิต	[18, 27]
ไอออนิก	CoSO_4	การละลาย Co ของ $\text{Co(III) rich-Co}_3\text{O}_4$	[17]
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	เสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมี พัฒนาความต่างศักย์ของการทำงาน	[21]
	Ni(TfO)_2	ามเสถียรของขั้วสังกะสี	[40]
	PbSO_4	การเกิดการพอกพูนสังกะสีแบบกึ่งก้าน เกิดการสะสมร่วม Pb^{2+}	[24]
	NiSO_4	การเกิดการพอกพูนสังกะสีแบบกึ่งก้าน เกิดการสะสมร่วม Ni^{2+}	[24]
	CuSO_4	รพอกพูนสังกะสีแบบกึ่งก้านที่เกาะติดไม่หนาแน่น	[26]
	ZnBr_2	รุกรการใช้สารตั้งต้นให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น	[25]

ตารางที่ 2.1 สารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์และผลของการเติมในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน (ต่อ)

ภาพ	สารเติมแต่ง	ผลที่เกิด	อ้างอิง
ยี่	SDS	ปรับเสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมี ปรับปรุงคุณสมบัติของผลึกสังกะสี	[28, 29]
	SDBS	ยับยั้งการเกิดพาสซีเวชัน เพิ่มความเข้ากันได้ของบริเวณผิวขี้	[41]
	Diethyl ether	สร้างเกาะที่เกิดจากไฟฟ้าสถิตที่ขี้แอโนด	[3]
	CTAB	เพิ่มค่าความต่างศักย์เกินของการเกิดนิวเคลียสของผลึกสังกะสี ปรับปรุงคุณสมบัติของผลึกสังกะสี เพิ่มอัตราการกัดกร่อน	[41]
	EMI-Cl	เพิ่มค่าความต่างศักย์เกินของการเกิดนิวเคลียสของผลึกสังกะสี	[36]
	EMI-PF ₆	เพิ่มค่าความต่างศักย์เกินของการเกิดนิวเคลียสของผลึกสังกะสี	[36]
	EMI-DCA	เพิ่มค่าความต่างศักย์เกินของการเกิดนิวเคลียสของผลึกสังกะสี	[36]
	PEI	ยับยั้งการเกิดการพอกพูนสังกะสีแบบกิ่งก้าน	[15]
	BPEI	เปลี่ยนสัณฐานของสังกะสี เปลี่ยนจลนพลศาสตร์การสะสม ประจุ	[42]
	(NH ₄) ₂ CS	ลดการเกิดการกัดกร่อน ปรับปรุงคุณสมบัติของผลึกสังกะสี ส่งผลต่อสัณฐานของสังกะสี ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพ	[29, 39]
	Ethanol	ลดการเกิดการกัดกร่อนและการเกิดพาสซีเวชัน	[31]
	Naphthalene	ลดอัตราการเกิดการกัดกร่อน ลดการเกิดกิ่งก้าน	[30]
	Triton X-100	เพิ่มความจุกระแสไฟฟ้า ยับยั้งการเกิดการพอกพูนแบบกิ่งก้าน	[38]
	Glue	รักษาประสิทธิภาพของกระแสไฟฟ้าสูง	[43]
	Imidazole	ลดการเกิดการกัดกร่อนของสังกะสี	[32]
	PEG	ลดการเกิดการกัดกร่อนของสังกะสี ปรับปรุงคุณสมบัติของผลึก สังกะสี ยับยั้งการเกิดการพอกพูนสังกะสีแบบกิ่งก้าน	[29, 35]
	PEG200	จำกัดการแพร่ Zn ²⁺ ในลักษณะสองมิติ ยับยั้งการเกิดการพอก พูนสังกะสีแบบกิ่งก้าน	[44]
	Tartaric acid	เพิ่มค่าความต่างศักย์เกินของไฮโดรเจน	[37]
	TBA ₂ SO ₄	จำกัดการแพร่ Zn ²⁺ ในลักษณะสองมิติ ปรับตำแหน่งการสะสม ประจุกลับให้เป็นระเบียบมากขึ้น	[45]
	Citric acid	เพิ่มค่าความต่างศักย์เกินของไฮโดรเจน	[37]
Urea	ปรับโครงสร้างของตัวทำละลาย	[46]	
PAM	ควบคุมการสะสมประจุกลับให้เป็นระเบียบมากขึ้น	[47]	

ตารางที่ 2.1 สารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์และผลของการเติมในแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน (ต่อ)

เท	สารเติมแต่ง	ผลที่เกิด	อ้างอิง
	V ₂ O ₅	กระตุ้นการเกิดการกัดกร่อนของสังกะสี	[39]
	ZnO	ลดการเกิดการกัดกร่อนของสังกะสี	[23]
	SnO	ยับยั้งการเกิดและเติบโตของการพอกพูนสังกะสีแบบกึ่ง ก้าน พัฒนาการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของวงจรถูกให้ดีขึ้น	[23, 24]
รีย	Bi ₂ O ₃	ยับยั้งการเกิดการพอกพูนสังกะสีแบบกึ่งก้าน พัฒนาการ เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของวงจรถูกให้ดีขึ้น	[24]
	Boric acid	ส่งผลกระทบต่อสัญญาณของสังกะสี	[25]
	Tin oxide	ส่งผลกระทบต่อสัญญาณของสังกะสี	[25]
	Phosphoric acid	เพิ่มความต่างศักย์เกินของไฮโดรเจน	[37]
	Pb	เพิ่มค่าความต่างศักย์เกินของการเกิดนิวเคลียสของผลึก สังกะสี ส่งผลกระทบต่อสัญญาณของสังกะสี	[22]
	Sn	ส่งผลกระทบต่อสัญญาณของสังกะสี	[22]

2.4 ผลของสารเติมแต่งที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของอิเล็กโทรไลต์

อย่างที่เราทราบกันดีว่าอิเล็กโทรไลต์ซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของแบตเตอรี่มีความสำคัญอย่างยิ่ง อย่างไรก็ตามการวิจัยเกี่ยวกับอิเล็กโทรไลต์เป็นงานที่ซับซ้อนและยาก ในงานวิจัยนี้จะพูดถึงผลกระทบของสารเติมแต่งที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของอิเล็กโทรไลต์ระบบน้ำเท่านั้น

2.4.1 การเพิ่มคุณสมบัติการขนส่งไอออน (ion transport)

คุณสมบัติการขนส่งไอออนเป็นคุณสมบัติพื้นฐานที่สุดอย่างหนึ่งของอิเล็กโทรไลต์ การนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์แสดงให้เห็นถึงลักษณะความสามารถของไอออนในการขนส่งในอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ ในระบบอิเล็กโทรไลต์ของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนการนำไอออนที่ไม่ดียังคงเป็นปัญหาสำคัญสำหรับระบบอิเล็กโทรไลต์ระบบอินทรีย์ เจลและของแข็ง ดังนั้นความจุในการคายประจุของอิเล็กโทรไลต์เหล่านี้โดยทั่วไปจึงไม่ดีเท่ากับอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ นอกจากนี้การนำไอออนที่ไม่ดียังเป็นอุปสรรคต่อการใช้งานแบตเตอรี่เมื่ออุณหภูมิต่ำและการประจุหรือจ่ายกระแสอย่างรวดเร็ว [7, 19]

ความสามารถในการนำไอออนโดยทั่วไปเกี่ยวข้องกับชนิดของตัวทำละลาย ชนิดและปริมาณของไอออนที่ถูกละลาย สารเติมแต่งอิเล็กโทรไลต์เป็นที่ยอมรับว่ามีบทบาทสำคัญในการปรับปรุง

สภาพการนำไอออนิก ตัวอย่างเช่นในระบบอิเล็กโทรไลต์แก่ (strong electrolyte) ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นต่ำจะเป็นไปตาม กฎของ Kohlrausch (Kohlrausch's Law) ดังแสดงในสมการที่ (2.1)

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K\sqrt{c} \quad (2.1)$$

เมื่อ Λ_m คือ ค่าโมลการนำไฟฟ้าของสารละลาย (molar conductivity) ซึ่งเป็นอัตราส่วนระหว่างค่าการนำไฟฟ้า (K) ต่อ ความเข้มข้น (C)

Λ_m^0 คือ ค่าโมลการนำไฟฟ้าของสารละลายที่มีความเจือจางถึงขั้นสุด (limiting molar conductivity)

K คือ ค่าคงที่ที่ได้จากการทดลอง (empirical constant)

C คือ ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ หน่วย โมลาร์

ดังนั้นค่าการนำไฟฟ้าสามารถหาได้จากสมการที่ (2.2)

$$K = C(\Lambda_m^0 - K\sqrt{c}) \quad (2.2)$$

จะสังเกตว่าเมื่อความสามารถในการละลายของอิเล็กโทรไลต์ค่อนข้างต่ำจะสามารถละลายได้ ($\sqrt{c} = 0$) ดังนั้นสำหรับอิเล็กโทรไลต์แก่ ค่าการนำไอออนจึงเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้น นอกจากนี้จากการเติมประจุบวกและประจุลบจะส่งผลต่อค่าโมลการนำไฟฟ้าของสารละลายที่มีความเจือจางถึงขั้นสุด ตามกฎของ Kohlrausch ดังสมการที่ (2.3) และความสามารถในการนำไฟฟ้าสามารถแสดงเพิ่มเติมได้ดังสมการที่ (2.4)

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \quad (2.3)$$

$$K = C(\nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0) \quad (2.4)$$

เมื่อ ν_+ และ ν_- คือ จำนวนโมลของประจุบวกและประจุลบที่แยกตัวออกโดยการละลายอิเล็กโทรไลต์ 1 โมลตามลำดับ

λ_+^0 และ λ_-^0 คือค่าโมลการนำไฟฟ้าของสารละลายที่มีความเจือจางถึงขั้นสุดของประจุบวกและประจุลบตามลำดับ

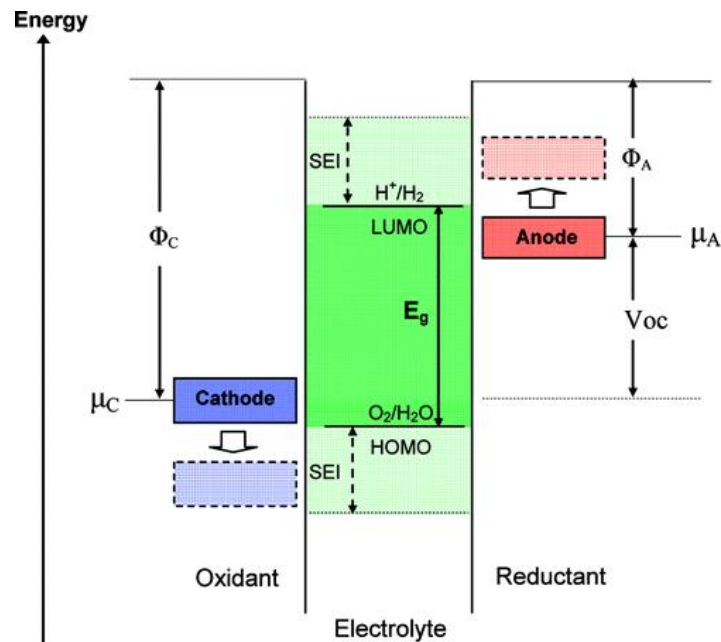
จากสมการที่ (2.4) จะเห็นได้ว่า การนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ไม่เพียงแต่เกี่ยวข้องกับความสามารถในการละลายเท่านั้น แต่ยังรวมถึงประเภของประจุลบและประจุบวกด้วย ดังนั้นการ

ปรับความสามารถในการละลายของไอออนและการปรับประเภทของไอออนสามารถเปลี่ยนค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ได้ [48]

ดังนั้นจากทฤษฎีข้างต้นโดยทั่วไปสารเติมแต่งใด ๆ ที่ช่วยเพิ่มความเข้มข้นของไอออนและความสามารถในการละลายของไอออนเช่น Na^+ Mg^{2+} Cl^- ClO_4^- เป็นต้น จึงสามารถเอื้อต่อการปรับปรุงสภาพการนำไอออนิกของอิเล็กโทรไลต์ [19, 20] แต่อย่างไรก็ตามการเติมไอออนไม่ได้ช่วยเพิ่มค่าการนำไอออนเสมอไป กล่าวคือไม่ใช่ว่าการผสมไอออนทุกชนิดจะช่วยเพิ่มความสามารถในการนำไอออนได้ ตัวอย่างเช่นการรวมกันของ Ca^{2+} และ SO_4^{2-} จะลดการนำไฟฟ้า ดังนั้นจำเป็นต้องพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างไอออนกับอิเล็กโทรไลต์เมื่อเตรียมอิเล็กโทรไลต์ใหม่ด้วย

2.4.2 การปรับช่วงไฟฟ้าเคมี (electrochemical window)

ปัจจุบันแบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดสังกะสีไอออนในระบบอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำยังไม่สามารถนำไปใช้งานในการจัดเก็บพลังงานขนาดใหญ่ที่มีความหนาแน่นพลังงานสูงเนื่องจากข้อจำกัดของช่วงความต่างศักย์ ช่วงเสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical stability window, ESW) ที่แคบของอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำซึ่งส่งผลให้แรงดันไฟฟ้าในการทำงานและความหนาแน่นของพลังงานไม่เพียงพอต่อการใช้งาน โดยทั่วไป ESW ได้รับอิทธิพลจากสองด้าน ด้านแรกคือชั้นระดับพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) หรือแถบการนำไฟฟ้า (conduction band, CB) และระดับพลังงานสูงที่สุดที่มีอิเล็กตรอนอยู่ (highest occupied molecular orbital, HOMO) หรือแถบวาเลนซ์ (valence band, VB) ของอิเล็กโทรไลต์ และอีกด้านคือศักย์ทางเคมีของขั้วแคโทด (chemical potential of cathode, μ_C) และศักย์ทางเคมีของขั้วแอโนด (chemical potential of anode, μ_A) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 โดยช่วงว่าง (band gap, E_g) ระหว่างระดับพลังงาน LUMO และ HOMO ของอิเล็กโทรไลต์คือช่วงเสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมีของอิเล็กโทรไลต์ และค่าแรงดันเปิดวงจร (open circuit voltage, V_{oc}) ระหว่าง μ_C และ μ_A ถูกเรียกว่าแรงเคลื่อนไฟฟ้า (electromotive force) ของแบตเตอรี่ [49]

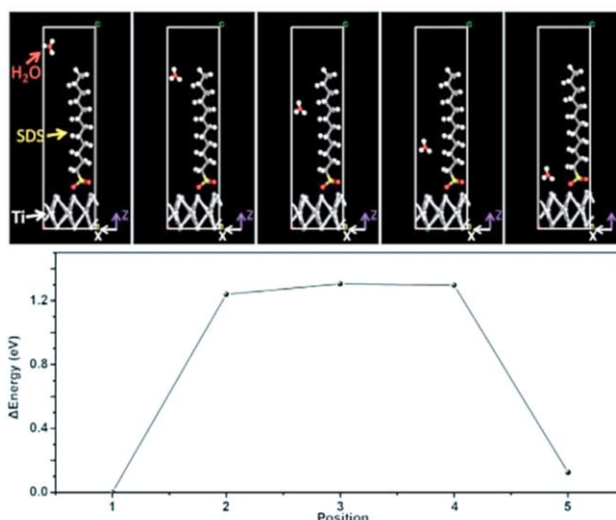


รูปที่ 2.2 แผนผังระดับพลังงานของขั้วแคโทด ขั้วแอโนดและอิเล็กโทรไลต์ [49]

การสร้างระบบแบตเตอรี่ที่มีเสถียรทางอุณหพลศาสตร์จำเป็นต้องมีค่า $\mu_A < \text{LUMO}$ และ $\mu_C > \text{HOMO}$ ซึ่งสามารถอธิบายความสัมพันธ์ได้จากสมการที่ (2.5)

$$eV_{oc} = \mu_A - \mu_C \leq E_g \quad (2.5)$$

ซึ่งการจะขยายช่วงความต่างศักย์ของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนฐานน้ำสามารถทำได้ 2 วิธีคือลดระดับพลังงานสูงที่สุดที่มีอิเล็กตรอนอยู่ของน้ำ และเพิ่มระดับพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ของน้ำ ตัวอย่างการเพิ่มช่วงความต่างศักย์ เช่น การใส่สารเติมแต่ง SDS ลงในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่มี Na_2SO_4 1 โมลลาร์ และ ZnSO_4 1 โมลลาร์เป็นเกลือ โดยใช้ $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ เป็นขั้วแคโทดและสังกะสีเป็นขั้วแอโนดช่วยเพิ่มช่วงเสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมีถึง 2.5 V โดยสารเติมแต่ง SDS สามารถสร้างชั้นฟิล์มที่ไม่ชอบน้ำบริเวณผิวสัมผัสระหว่างขั้วและอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งน้ำต้องใช้พลังงานสูงในการเคลื่อนที่ผ่านชั้นฟิล์มนี้ ดังนั้นจึงยากที่น้ำจะสร้างออกซิเจนออกมา ดังแสดงในรูปที่ 2.3 มากไปกว่านั้นกลไกการแยกน้ำออกนี่ยังป้องกันการสัมผัสกันระหว่างน้ำและขั้ว จึงช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมีของน้ำ ป้องกันการเกิดการพอกพูนสังกะสีแบบกึ่งก้าน และพัฒนาประสิทธิภาพในการอัด-คายประจุ (Coulombic efficiency) [28]



รูปที่ 2.3 พลังงานสูงในการกิดขวางน้ำที่ผ่านชั้น SDS ที่มีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ [28]

สำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออนฐานน้ำนั้น ปัญหาจากอิเล็กโทรไลต์เป็นปัญหาที่พบบ่อยครั้ง โดยเฉพาะอย่างยิ่งบริเวณส่วนเชื่อมต่อบริเวณขั้วและอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งอาจเกิดทั้งปัญหาการสลายตัวของน้ำ และการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น การก่อตัวของ $(Zn(OH)_2)_3(ZnSO_4)(H_2O)_3$ การเติมสารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์สามารถช่วยเปลี่ยนโครงสร้างบริเวณผิวขั้วและคุณสมบัติของอิเล็กโทรไลต์ได้ คุณสมบัติของอิเล็กโทรไลต์ที่เปลี่ยนไปนี้สามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ประเภทแรกคือแยกการสัมผัสระหว่างน้ำและอิเล็กโทรไลต์ เช่นการสร้างชั้นฟิล์มที่ไม่ชอบน้ำขึ้น ประเภทที่สองคือการเปลี่ยนโครงสร้างการละลายของน้ำเช่นจาก $Zn(H_2O)_6$ เป็น $Al(H_2O)_6$ และประเภทสุดท้ายคือการสร้างปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีอื่นเพื่อแข่งขันและลดปฏิกิริยาข้างเคียงของน้ำ เช่น การเกิดปฏิกิริยาพอกพูนของ Mn^{2+} เป็นต้น [7]

2.4.3 การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติอื่น ๆ

สารเติมแต่งอิเล็กโทรไลต์สามารถปรับปรุงลักษณะเฉพาะของอิเล็กโทรไลต์อื่น ๆ ตัวอย่างเช่น ประสิทธิภาพการทำงานที่อุณหภูมิสูงหรือต่ำ และเมื่อความต่างศักย์สูง เป็นต้น ซึ่งมีความสำคัญอย่างมากสำหรับการใช้งานแบตเตอรี่

ในกรณีที่แบตเตอรี่ทำงานในสภาวะอุณหภูมิต่ำ การขนส่งไอออนและการนำไอออนเป็นสิ่งที่จะต้องพิจารณาเป็นพิเศษ วิธีที่มีประสิทธิภาพในการส่งเสริมการส่งไอออนจำนวนมากคือการลดจุดเยือกแข็งของระบบอิเล็กโทรไลต์ จากกฎของ Blagden (Blagden's Law) การลดจุดเยือกแข็งเป็นไปตามสมการที่ 2.6

$$\Delta T_F = K_F \cdot b \quad (2.6)$$

เมื่อ ΔT_F คือ การลดลงของอุณหภูมิจุดเยือกแข็ง (freezing point depression)

K_f คือ ค่าคงที่จุดเยือกแข็ง (cryoscopic constant)

b คือ โมลาลิตี (molality)

จากสมการที่ 2.6 จะเห็นได้ว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายสามารถลดจุดเยือกแข็ง ดังนั้นเมื่อเราใส่สารเติมแต่งลงในอิเล็กโทรไลต์จะช่วยลดจุดเยือกแข็งของอิเล็กโทรไลต์ได้ นอกจากนี้ช่วยเพิ่มคุณสมบัติการขนส่งไอออน ดังนั้นการใส่สารเติมแต่งจึงตอบโจทย์อย่างมากในการปรับปรุงลักษณะของอิเล็กโทรไลต์ให้ทำงานได้ดีในอุณหภูมิต่ำ [50]

ในกรณีที่แบตเตอรี่อยู่ในสถานะอุณหภูมิสูงและเกิดปฏิกิริยารุนแรงเนื่องจากศักย์ไฟฟ้าที่สูง การเกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงจะมาพร้อมกับปฏิกิริยาข้างเคียงที่รุนแรง เช่น การแตกตัวของอิเล็กโทรไลต์ และการกัดกร่อนของขั้วแอโนด เพื่อบรรเทาสถานการณ์ที่ไม่พึงประสงค์นี้ การเติมสารเติมแต่งอิเล็กโทรไลต์ที่สามารถสร้างฟิล์มบริเวณพื้นผิวสัมผัสระหว่างขั้วและอิเล็กโทรไลต์ เช่น ฟิล์ม $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เป็นหนึ่งในทางเลือกที่ดีที่ช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ได้ เพราะฟิล์มเหล่านี้มีคุณสมบัติยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ป้องกันการแตกตัวของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งประพุดตัวเสมือนเป็นฉนวนป้องกันไม่ให้ไอออนเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ ลดโอกาสการเกิดการลัดวงจรและลดความเสียหายของแบตเตอรี่ได้ [7]

2.5 คุณลักษณะและคำจำกัดความของแบตเตอรี่

2.5.1 ค่าความต่างศักย์ (voltage, V) [13, 14]

ค่าความต่างศักย์ คือ ความแตกต่างของพลังงานไฟฟ้าระหว่างจุดสองจุด ซึ่งทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น โดยกระแสไฟฟ้าจะไหลจากจุดที่มีระดับพลังงานไฟฟ้าสูงหรือที่เรียกว่าศักย์ไฟฟ้าสูงไปยังจุดที่มีระดับพลังงานไฟฟ้าต่ำกว่าหรือที่เรียกว่าศักย์ไฟฟ้าต่ำ และจะหยุดไหลเมื่อศักย์ไฟฟ้าทั้งสองจุดเท่ากัน

ค่าความต่างศักย์ของแบตเตอรี่จะขึ้นอยู่กับประเภทของปฏิกิริยาเคมีของแบตเตอรี่แต่ละชนิด จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ ระดับการปลดปล่อยและประจุกลับ อุณหภูมิและอื่น ๆ ค่าความต่างศักย์ของแบตเตอรี่สามารถหาได้จากสมการ 2.7

$$V = E^0 - |\eta_A| - |\eta_C| - IR_{\text{cell}} \quad (2.7)$$

เมื่อ V คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า หน่วย โวลต์

E^0 คือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานไฮโดรเจน หน่วย โวลต์

$|\eta_A|$ คือ ศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีของขั้วแคโทดและขั้วแอโนด หน่วย โวลต์

$|\eta_C|$ คือ ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (over potential) หน่วย โวลต์

IR_{cell} คือ ศักย์ไฟฟ้าเนื่องจากความต้านทานภายในเซลล์ หน่วย โวลต์

2.5.2 กระแสไฟฟ้า (current) [13]

กระแสไฟฟ้า คือ การไหลของประจุไฟฟ้าผ่านวงจร กระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นจากการไหลของอิเล็กตรอนผ่านจุดหนึ่งไปยังอีกจุดหนึ่งผ่านวัสดุตัวนำ นั่นคือการถ่ายโอนประจุไฟฟ้าซึ่งก็คืออิเล็กตรอน โดยกระแสไฟฟ้าจะเคลื่อนที่หรือไหลจากจุดที่มีศักย์ไฟฟ้าสูงไปยังจุดที่มีศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่า โดยสามารถคำนวณได้จากผลรวมของประจุไฟฟ้าที่เคลื่อนที่ผ่านหน้าตัดจุดหนึ่ง ๆ ของตัวนำในหนึ่งหน่วยเวลา สามารถเขียนเป็นสูตรการคำนวณปริมาณกระแสไฟฟ้าได้ดังสมการที่ 2.8

$$I = Q/t \quad (2.8)$$

เมื่อ I คือ กระแสไฟฟ้า หน่วย แอมแปร์ (A)

Q คือ ผลรวมของประจุไฟฟ้า หน่วย คูลอมป์ (C)

t คือ เวลา หน่วย วินาที (s)

2.5.3 ค่าความจุของแบตเตอรี่ (capacity of battery)

ความจุของแบตเตอรี่ คือ ประจุไฟฟ้าที่ได้รับจากแบตเตอรี่ ค่าความจุของแบตเตอรี่จะขึ้นอยู่กับชนิดและขนาดของแบตเตอรี่ การคำนวณค่าความจุของขั้วไฟฟ้าสามารถคำนวณได้จากกฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) แสดงดังสมการที่ 2.9

$$C = nF/M \quad (2.9)$$

เมื่อ C คือ ค่าความจุของแบตเตอรี่ หน่วย คูลอมป์ หรือ แอมแปร์-ชั่วโมง

W คือ น้ำหนักวัสดุขั้วไฟฟ้า หน่วย กรัม

n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ให้ในปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี หน่วย equiv./mol

F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ หรือเท่ากับ 96,480 คูลอมป์

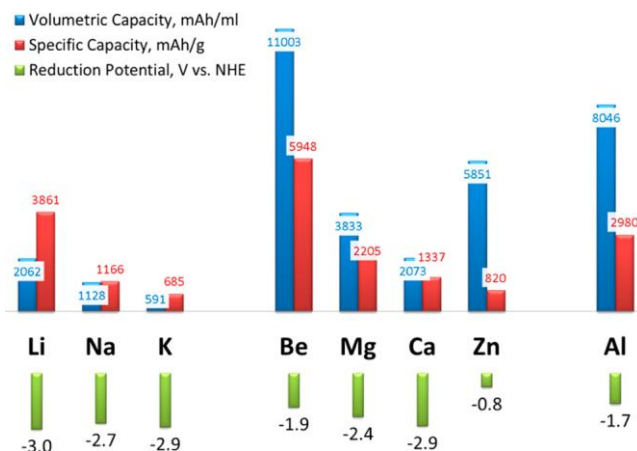
M คือ มวลโมเลกุลของวัสดุขั้วไฟฟ้า หน่วย กรัม/โมล

นอกจากนี้การหาค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ได้จริงสามารถหาได้จากการทดสอบ โดยกำหนดค่ากระแสไฟฟ้าที่จ่ายหรือปลดปล่อยออกระหว่างการคายประจุ หารระยะเวลาที่ทำให้ค่าความต่างศักย์ลดลงจนถึงค่าที่กำหนดหรือจุดตัดความต่างศักย์ไฟฟ้า (charge cut-off voltage) โดยค่าความจุของแบตเตอรี่สามารถหาได้จากสมการ 2.10 และ 2.11

$$C = \int_0^t I(t) dt \quad (2.10)$$

$$C = I \Delta t \quad (2.11)$$

สำหรับการหาค่าความจุในการคายประจุของแบตเตอรี่นั้น ค่าความต่างศักย์ที่ใช้ในการกำหนดจุดตัดมีค่าต่างกันขึ้นอยู่กับอัตราเร็วในการคายประจุที่ใช้ทดสอบแบตเตอรี่ ตัวอย่างค่าความจุของแบตเตอรี่ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดและขนาดของแบตเตอรี่แสดงในรูปที่ 2.4 [51]



รูปที่ 2.4 ความจุและศักย์ไฟฟ้าในปฏิกิริยารีดักชันของขั้วแอโนดที่ทำจากโลหะชนิดต่าง ๆ [51]

2.5.4 อัตราการคายประจุและอัตราการประจุกลับ

อัตราการคายประจุและประจุกลับจะใช้การเปรียบเทียบค่ากระแสที่ถูกใช้ในการประจุแบตเตอรี่และขึ้นกับค่าความจุของแบตเตอรี่ ซึ่งจะแสดงเป็นจำนวนชั่วโมง เช่น อัตรา 10 ชั่วโมง เป็นต้น กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการทดสอบที่อัตราการคายและอัตราการประจุกลับต่าง ๆ สามารถคำนวณจากค่าความจุที่แบตเตอรี่สามารถคายประจุได้ ทารด้วยจำนวนชั่วโมงดังแสดงในสมการที่ 2.12 [13, 14]

$$\text{rate (charge/discharge)} = C / t \quad (2.12)$$

เมื่อ rate คือ กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการคายประจุหรือประจุกลับ หน่วย แอมแปร์

C คือ ค่าความจุของแบตเตอรี่ หน่วย แอมแปร์-ชั่วโมง

t คือ เวลาที่ใช้ในการคายประจุหรือประจุกลับ หน่วย ชั่วโมง

ตัวอย่างเช่น C/10 หรืออัตรา 10 ชั่วโมง (10 hour rate) หมายถึง ค่ากระแสเทียบเท่า rate capacity ในหน่วยแอมแปร์-ชั่วโมง ทารด้วย 10

2.5.5 ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เก็บ พลังงานจำเพาะ และกำลังจำเพาะ (electricity storage density, specific energy and specific power)

ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เก็บ (electricity storage density) พลังงานจำเพาะ (specific energy) และกำลังจำเพาะ (specific power) เป็นค่าที่บ่งบอกถึงสมรรถนะของแบตเตอรี่ สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{electricity storage density} = C / W \quad (2.13)$$

$$\text{specific energy} = t'IV_{\text{ave}} / W \quad (2.14)$$

$$\text{specific power} = IV_{\text{ave}} / W \quad (2.15)$$

เมื่อ electricity storage density คือ ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เก็บ
หน่วย แอมแปร์-ชั่วโมง / กิโลกรัม

specific energy คือ พลังงานจำเพาะ หน่วย กิโลวัตต์-ชั่วโมง / กิโลกรัม

specific power คือ กำลังจำเพาะ หน่วย กิโลวัตต์ / กิโลกรัม

C คือ ค่าความจุของแบตเตอรี่ หน่วย แอมแปร์-ชั่วโมง

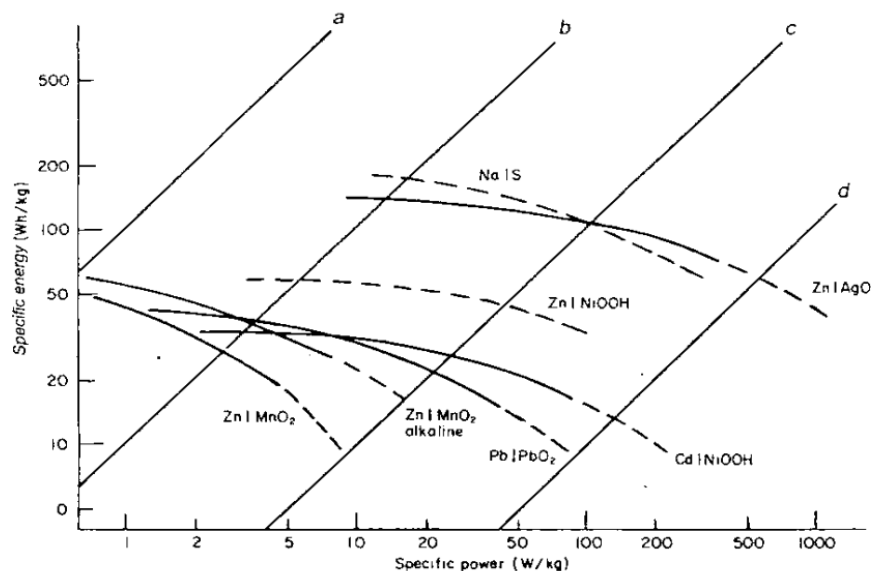
W คือ น้ำหนักของแบตเตอรี่ หน่วย กิโลกรัม

I คือ กระแสไฟฟ้า หน่วย แอมแปร์

t' คือ เวลา หน่วย ชั่วโมง

V_{ave} คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า หน่วย โวลต์

ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานจำเพาะกับกำลังจำเพาะของแบตเตอรี่ชนิดต่าง ๆ สามารถแสดงได้ดัง รูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานจำเพาะกับค่ากำลังจำเพาะของแบตเตอรี่ชนิดต่าง ๆ ที่อัตราการคายประจุ (a) 100 ชั่วโมง (b) 10 ชั่วโมง (c) 1 ชั่วโมง และ (d) 6 นาที [14]

2.5.6 ประสิทธิภาพของพลังงาน (power efficiency)

ประสิทธิภาพของพลังงานไฟฟ้า (power efficiency) สามารถคำนวณได้จากพลังงานของการอัด-คายประจุในหน่วย วัตต์-ชั่วโมง หรือ กิโลวัตต์-ชั่วโมง จากสมการที่ 2.16

$$\text{Power efficiency (\%)} = \frac{\text{power of discharge}}{\text{power of charge}} \times 100 \quad (2.16)$$

ค่าความจุของแบตเตอรี่นอกจากจะสามารถวัดได้ในหน่วยของแอมแปร์-ชั่วโมง แล้วยังสามารถวัดได้ในรูปของประสิทธิภาพของการอัดประจุ (charge efficiency) หรือที่เรียกว่าประสิทธิภาพของแอมแปร์-ชั่วโมง (Ah efficiency) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.17 [13, 14]

$$\text{Ah efficiency} = \frac{\text{capacity of discharge}}{\text{capacity of charge}} \times 100 \quad (2.17)$$

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Zenonas และคณะ [1] ศึกษากระบวนการการแตกตัวของอิเล็กโทรไลต์ที่บริเวณผิวหน้าระหว่างอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (lithium ion batteries, LIBs) แบบมีอิเล็กโทรไลต์ฐานเอทิลีนคาร์บอเนต (ethylene carbonate, EC) ที่มี LiPF_6 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเกลือ และมีขั้วแคโทดคือ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) จากการทดสอบอิเล็กโทรไลต์ที่มีความต่างศักย์มากกว่า 5.5 V พบว่าไม่เกิดแก๊สไฮโดรเจน (H_2) ขึ้นและเกิดแก๊สคาร์บอนไดร็อกไซด์ (CO_2) เล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าเอทิลีนคาร์บอเนตเกิดการสลายตัว (decomposition) ได้ยากซึ่งอาจเป็นผลมาจากคุณสมบัติเฉพาะของสารที่มีความหนืดสูงรวมถึงอาจเป็นผลมาจากการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาจากส่วนประกอบของขั้วแคโทด

Weina และคณะ [3] ศึกษาการใช้สารเติมแต่งไดเอทิลอีเทอร์ (diethyl ether) ในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดยมีซิงไตรฟลูออโรเมเทนซัลโฟเนต ($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$) และแมงกานีสไตรฟลูออโรเมเทนซัลโฟเนต ($\text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$) เป็นเกลือและมีขั้วแคโทดคือ $\alpha\text{-MnO}_2$ จากการศึกษาพบว่า การเติมไดเอทิลอีเทอร์ปริมาณ 2% โดยปริมาตร ให้ค่าความต่างศักย์เกินของการกัดกร่อน (corrosion overpotential) สูงที่สุดเมื่อเทียบกับการเติมที่ปริมาณอื่น เซลล์แบตเตอรี่นี้ให้ความจุพลังงาน 286.9 mAh/g ที่ 0.1 A/g แสดงให้เห็นถึงอัตราการเก็บประจุ (rate capability) ที่โดดเด่น ทั้งยังมีรอบการใช้งานมากกว่า 4,000 รอบที่ 5 A/g บ่งบอกถึงประสิทธิภาพของใช้งานที่เสถียรและมีรอบการใช้งานที่นาน จากการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) ของขั้วสังกะสีหลังจากผ่านการทดสอบแบบครึ่งเซลล์ 125 รอบ พบว่ามีลักษณะที่เรียบและเกิดกิ่งก้านน้อยกว่าเมื่อเทียบกับไม่ได้ใส่สารเติมแต่งไดเอทิลอีเทอร์ แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการยับยั้งการเกิดกิ่งก้านบนสังกะสีซึ่งส่งผลให้เกิดการเสื่อมสภาพของขั้วที่ช้าลง

Huang และคณะ [13] ศึกษาการนำโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) มาเติมในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดยมีซิงซัลเฟต (ZnSO_4) เป็นเกลือและมีขั้วแคโทดคือ 1,4,5,8-

naphthalene diimide ผลการทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่พบว่าเซลล์แบตเตอรี่มีความจุพลังงาน 200 mAh/g มีรอบการใช้งานมากกว่า 5,000 รอบที่ความหนาแน่นกระแส 3 A/g ซึ่งเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผันกลับได้ของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลจากซัลโฟเนต นอกจากนี้ยังพบว่าซัลโฟเนตที่มีหมู่ที่เรียบแสดงให้เห็นว่าโซเดียมซัลเฟตมีส่วนช่วยให้เกิดการพอกพูนสังกะสีที่กระจายตัวได้สม่ำเสมอมากยิ่งขึ้น

Liu และคณะ [28] ศึกษาการใส่สารเติมแต่ง SDS ลงในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่มี Na_2SO_4 1 โมลลาร์ และ ZnSO_4 1 โมลลาร์เป็นเกลือ โดยใช้ $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ เป็นขั้วแคโทดและสังกะสีเป็นขั้วแอโนดช่วยเพิ่มช่วงเสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมีถึง 2.5 V โดยสารเติมแต่ง SDS สามารถสร้างชั้นฟิล์มที่ไม่ชอบน้ำบริเวณผิวสัมผัสระหว่างขั้วและอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งชั้นฟิล์มนี้มีพลังงานสูงในการกีดขวางน้ำเมื่อเคลื่อนที่ผ่านชั้นฟิล์ม ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะเกิดออกซิเจนออกมา มากไปกว่านั้นกลไกการแยกน้ำออกนี้ยังป้องกันการสัมผัสกันระหว่างโมเลกุลของน้ำและขั้ว จึงช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมีของน้ำ ป้องกันการเกิดการพอกพูนสังกะสีแบบกึ่งก้าน และพัฒนาประสิทธิภาพของคูมบิกของแบตเตอรี่

Chen และคณะ [48] ศึกษาการเติมสารเติมแต่ง $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ลงในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่มี $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ความเข้มข้น 3 โมลลาร์เป็นเกลือ สำหรับแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ Mn^{2+} จาก 0 โมลลาร์เป็น 0.1 โมลลาร์ ค่าการนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นจาก 4 S/m เป็น 6 S/m ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มไอออนลงในสารละลายสามารถช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์ นอกจากนี้ผลการทดลองยังบ่งชี้ให้เห็นอีกว่าการใช้เกลือชนิด CF_3SO_3 ในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำสามารถช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับการใช้เกลือชนิดซัลเฟต (SO_4^{2-}) ในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ แสดงให้เห็นว่า ชนิดของไอออนที่ใช้เป็นสารเติมแต่งนั้นมีผลต่อค่าการขนส่งไอออนของอิเล็กโทรไลต์

Dong และคณะ [52] ศึกษาผลของการเติมไดเมทิลคาร์บอเนต (dimethyl carbonate) ลงในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่มีซิงไตรฟลูออโรเมเทนซัลโฟเนต ($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$) ความเข้มข้น 2 โมลลาร์เป็นเกลือสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน ผลการวิจัยพบว่าเมื่อ Zn^{2+} กระจายตัวอยู่ในตัวทำละลายร่วมกับ DMC และ CF_3SO_3^- จะสนับสนุนให้เกิดการสร้างฟิล์ม ZnF_2 และ ZnCO_3 บริเวณพื้นผิวของขั้วสังกะสี ผลลัพธ์การทดสอบแบตเตอรี่ที่ใส่สารเติมแต่งนี้แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพคูมบิกของการพอกพูนและละลายสังกะสีที่สูงคือ 98% ที่ความจุ 2.5 mAh/g และปราศจากการก่อตัวแบบกึ่งก้านในช่วง 1000 รอบแรก มากไปกว่านั้น การใส่สารเติมแต่ง DMC ในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่มีสังกะสีเป็นขั้วแอโนดนี้ยังสามารถใช้ได้กับขั้วแคโทดที่หลากหลายชนิด เช่น วานาเดียมเพนทอกไซด์ (V_2O_5) แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) และซิงเฮกซาไฮดรอกไซด์ (ZnHCF)

Cao และคณะ [53] ศึกษาการดัดแปลงแผ่นกั้นขั้ว (separator) โดยเติมแกรฟีนออกไซด์ (graphene oxide, GO) ลงในใยแก้ว (glass fiber, GF) ด้วยวิธีกรองสุญญากาศ (vacuum filtration method) สำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน ผลการทดลองพบว่า ในการทดสอบแบตเตอรี่แบบเซลล์ Zn//Zn สมมาตรไม่พบการก่อตัวแบบกิ่งก้านใน 500 รอบแรก และเมื่อทดสอบแบตเตอรี่ Zn//MnO₂ ที่ใช้แผ่นกั้นขั้วแบบดัดแปลง (GF/GO1) จะให้ความจุพลังงาน 126 mAh/g ที่ 0.1 A/g ให้ความหนาแน่นพลังงานเท่ากับ 327.5 Wh/kg และความหนาแน่นกำลังเท่ากับ 20.8 kW/kg แสดงให้เห็นถึงการช่วยเพิ่มสมรรถนะของแบตเตอรี่อย่างชัดเจน ในขณะเดียวกัน แบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออนที่ใช้แผ่นกั้นขั้วแบบดัดแปลงมีความเสถียรในการใช้งานสูง โดยความจุลดลงน้อยกว่า 25% หลังการใช้งานไปมากกว่า 500 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 A/g มากไปกว่านั้น การใช้แผ่นกั้นขั้วแบบดัดแปลงนี้ยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้งาน และประสิทธิภาพของอัตราของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมได้อีกด้วย



บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 การเตรียมขั้วแคโทด

- (1) แมงกานีสไดออกไซด์เพสแกรมม่า (γ -manganese dioxide, γ -MnO₂) ความบริสุทธิ์ > 99.0% จาก Wuxi Admas Technology Co. Ltd.
- (2) โพลีไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (polyvinylidene fluoride, PVDF) \geq 99.5% ความบริสุทธิ์ จาก Kynar
- (3) อะเซทิลีนแบล็ค (acetylene black) ความบริสุทธิ์ > 99.0% จาก Wuxi Admas Technology Co. Ltd.
- (4) ไดเมทิลฟอร์มามายด์ (dimethylformamide, DMF) ความบริสุทธิ์ > 99.9% จาก Carlo Erba Co. Ltd.
- (5) แผ่นแกรไฟต์ (Graphite foil) ความหนา < 20 ไมโครเมตร
- (6) น้ำปราศจากไอออน (deionized water)
- (7) เอทานอล

3.1.2 การเตรียมขั้วแอโนด

แผ่นสังกะสี (Zinc foil) ความหนา 0.1 มิลลิเมตร

3.1.3 การเตรียมอิเล็กโทรไลต์

- (1) เอทิลีนคาร์บอนเนต (EC) ความบริสุทธิ์ > 98.0% จาก Merck
- (2) แมงกานีสซัลเฟต (MnSO₄) ความบริสุทธิ์ > 99.0% จาก Carlo Erba Co. Ltd.
- (3) ซิงซัลเฟต (ZnSO₄) ความบริสุทธิ์ > 99.0% จาก Carlo Erba Co. Ltd.
- (4) น้ำปราศจากไอออน (deionized water)

3.1.4 การเตรียมแผ่นกั้นขั้ว

กระดาษกรองใยแก้ว (GF/D) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 47 มิลลิเมตร จาก Whatman

3.1.5 การประกอบแบตเตอรี่

- (1) ปลอกแบตเตอรี่แบบเหรียญ (coin cell battery case) ขนาด CR2032
- (2) เอทานอล

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 การเตรียมขั้วแคโทด

- (1) บีกเกอร์ขนาด 25, 50 และ 100 มิลลิลิตร (beaker)
- (2) ไมโครปิเปต (Micropipettes) ขนาด 100 ไมโครลิตร
- (3) เครื่องชั่งสาร
- (4) ซ้อนตักสาร (spectular)
- (5) แท่งคนสาร (stirring rod)
- (6) เครื่องบดแบบลูกบอล (ball mill)
- (7) เครื่องกวนสารแบบให้ความร้อน (hot plate stirrer)
- (8) แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
- (9) โถดูดความชื้น (desiccator)
- (10) ตู้อบสูญญากาศ (vacuum oven)
- (11) เครื่องเคลือบแบบด็อกเตอร์เบลต (doctor blade) จาก Xiamen Tmax
- (12) ตู้ดูดควัน (hood)
- (13) เครื่องตัดแผ่นเซลล์แบบเหรียญ (coin cell punching machine) จาก Tmax Equipments
- (14) กระดาษชั่งสาร (weighing paper)
- (16) โกร่งบดสาร (mortar and pestle)

3.2.2 การเตรียมขั้วแอโนด

- (1) เครื่องตัดแผ่นเซลล์แบบเหรียญ (coin cell punching machine)
- (2) กรรไกร (scissors)
- (3) กระดาษเช็ดทำความสะอาด (wipers)

3.2.3 การเตรียมอิเล็กโทรไลต์

- (1) บีกเกอร์ขนาด 25, 50, 100 และ 250 มิลลิลิตร (beaker)
- (2) กระดาษชั่งสาร (weighing paper)
- (3) กระบอกตวงขนาด 100 มิลลิลิตร (graduated cylinder)
- (4) ขวดแก้วพร้อมฝาขนาด 250 มิลลิลิตร
- (5) ซ้อนตักสาร (spectular)
- (6) เครื่องกวนแม่เหล็ก (magnetic stirrer)
- (7) แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)

(8) แท่งคนสาร (stiring rod)

(9) เครื่องชั่งสาร

3.2.4 การเตรียมแผ่นกั้นขั้ว

(1) กระดาษชั่งสาร (weighing paper)

(2) เครื่องตัดแผ่นเซลล์แบบเหรียญ (coin cell punching machine) จาก Tmax Equipments

3.2.5 การประกอบแบตเตอรี่

(1) เครื่องประกอบแบตเตอรี่แบบเหรียญ (hydraulic coin cell crimping machine) จาก Zhengzhou TCH Instrument Co., Ltd.

(2) คีมหนีบ (tweezers)

(3) เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath)

(4) ตู้อบ (oven)

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

3.3.1 เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ จาก Wuhan LAND รุ่น CT2001A

เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ เป็นเครื่องวิเคราะห์แบตเตอรี่แปดช่องสัญญาณเพื่อวิเคราะห์เซลล์เหรียญขนาดเล็กที่มีช่วงกระแส 0-50 mAh แรงดันไฟฟ้า 0-5 V แต่ละช่องของเครื่องวิเคราะห์มีแหล่งจ่ายกระแสคงที่และแรงดันคงที่อิสระซึ่งสามารถตั้งค่าในโปรแกรมและควบคุมได้โดยซอฟต์แวร์คอมพิวเตอร์ ระบบทดสอบเซลล์แบบเหรียญนี้มีการใช้งานส่วนใหญ่ในด้านการทดสอบแบตเตอรี่ เช่น การวิจัยวัสดุอิเล็กโทรด การทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ การสร้างแบตเตอรี่ขนาดเล็ก เป็นต้น เครื่องทดสอบเซลล์แบบเหรียญเหมาะสำหรับแบตเตอรี่เซลล์แบบเหรียญทุกชนิด เช่น แบตเตอรี่ลิเทียม แบตเตอรี่ NI-MH และแบตเตอรี่ Zn-Mn [54]



รูปที่ 3.1 เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ ยี่ห้อ Wuhan LAND รุ่น CT2001A ประเทศจีน

3.3.2 เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมี (Potentiostat) จาก Metrohm รุ่น PGSTAT30

เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ ประกอบด้วยฟังก์ชันดิจิทัลที่รวดเร็ว ตรวจจับข้อมูลความเร็วสูง โพลเทนซิโอสแตท (potentiostat) และกัลป์วานอสแตท (galvaostat) ด้วยความเสถียรและความแม่นยำสูงของฮาร์ดแวร์ขั้นสูงและซอฟต์แวร์ที่ใช้งานได้ดีจึงเป็นแพลตฟอร์มการวิจัยที่ครอบคลุมสำหรับการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมี การกักกรองของแบตเตอรี่ วิทยาศาสตร์ชีวภาพ และเคมีเพื่อสิ่งแวดล้อม เป็นต้น

ความสามารถที่โดดเด่นของเทคโนโลยีนี้ คือการวัดค่าต้านทาน (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) ซึ่งสามารถแสดงผลของศักย์ภาพวงจรเปิดได้ ณ เวลาจริง การวัดศักย์ไฟฟ้า (voltammetry) สามารถทำได้หลายวิธี เช่น Linear Sweep Voltammetry (LSV), Cyclic Voltammetry (CV), Staircase Cyclic Voltammetry (SCV), Square wave voltammetry (SWV), Differential Pulse Voltammetry (DPV), Normal Pulse Voltammetry (NPV), AC voltammetry (ACV), Stripping voltammetry เป็นต้น รวมถึงการคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟ ความสูงของพีค และการวิเคราะห์เส้นโค้งมาตรฐาน [54]



รูปที่ 3.2 เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ จาก Metrohm รุ่น PGSTAT30

3.3.3 เครื่อง X-ray diffractometer: XRD บริษัท Bruker รุ่น D8 Advance

เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยสามารถทำการวิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง ผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิดจะมีขนาด Unit cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ออกมาไม่

เท่ากัน จึงทำให้สามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่าง ๆ กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะทำให้ทราบว่าในตัวอย่างนั้น ๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง เครื่อง XRD นั้นเป็นเครื่องมือวิเคราะห์เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในผลึกของตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการของ Bragg's law หรือ $2d\sin\theta = n\lambda$ ในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ยังผ่านชั้นผลึกที่อยู่ในตัวอย่าง โดยจะใช้ Detector รับความเข้มของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่าง ๆ ของการทดสอบ^[54]



รูปที่ 3.3 เครื่อง X-ray diffractometer บริษัท Bruker รุ่น D8 Advance

3.3.4 เครื่อง Scanning electron microscope: SEM บริษัท Hitachi รุ่น SU3500

เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด หรือ scanning electron microscope (SEM) ศึกษาสมบัติทางกายภาพของวัสดุโดยใช้การกวาดลำอิเล็กตรอนบนผิววัสดุนั้น แล้วนำสัญญาณที่ได้ เช่น สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิและสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับไปสร้างเป็นภาพ [32]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมีกำลังขยายได้สูงสุดถึง 30,000 เท่า ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับนาโนเมตรถึงไมโครเมตร สามารถถ่ายภาพตัวอย่างได้หลากหลายโดยไม่มีควมจำเป็นต้องเคลือบผิวด้วยสารตัวนำไฟฟ้าก่อนการถ่ายภาพ โดยเลือกระบบสุญญากาศในห้องใส่ตัวอย่างที่เหมาะสมสำหรับตัวอย่างแต่ละประเภท ได้แก่ [54]

1. ระบบสุญญากาศระดับสูง สำหรับตัวอย่างประเภทเป็นของแข็ง แข็ง และนำไฟฟ้า
2. ระบบสุญญากาศระดับต่ำ สำหรับตัวอย่างประเภทเป็นของแข็ง แข็ง และไม่นำไฟฟ้า
3. ระบบสุญญากาศระดับสภาวะแวดล้อม ที่สามารถทำงานที่ความดัน 10-2600 Pa เหมาะกับตัวอย่างที่มีความชื้น มีน้ำเป็นองค์ประกอบ และสามารถวัดตัวอย่างที่มีอุณหภูมิต่ำได้



รูปที่ 3.4 เครื่อง scanning electron microscope บริษัท Hitachi รุ่น SU3500

3.3.5 เครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer: FTIR บริษัท Thermo Fisher รุ่น Spectrum One

เทคนิคด้าน Infrared (IR) Spectroscopy เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ชนิดของพันธะเคมีและปริมาณขององค์ประกอบของโมเลกุลของสาร โดยอาศัยหลักการเกี่ยวกับการสั่น (vibration) ของโมเลกุลแสงอินฟราเรดช่วงกลาง ($2.5\text{-}25\ \mu\text{m}$) มีความถี่ตรงกับความถี่การสั่นของพันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุลของสาร เมื่อตัวอย่างได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรดที่พอเหมาะ จะเกิดการสั่นของโมเลกุลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ของโมเลกุล ทำให้โมเลกุลเกิดการดูดกลืนแสงแล้ววัดแสงที่ส่งผ่านออกมาแสดงผล เป็นความสัมพันธ์ของความถี่หรือ Wave Number กับค่าการส่งผ่านของแสงเรียกว่า IR Spectrum ซึ่งลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารแต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติเฉพาะโมเลกุลของสาร จึงสามารถดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ที่ความถี่ที่แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของพันธะและน้ำหนักอะตอมของหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลนั้น ๆ



รูปที่ 3.5 เครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer บริษัท Thermo Fisher รุ่น Spectrum One

3.3.6 เครื่อง Laser scanning confocal microscope: LSCM จาก Olympus รุ่น

Fluoview FV10i

เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์คอนโฟคอลชนิดที่ใช้เลเซอร์ในการส่องกราด หรือ laser scanning confocal microscope (LSCM) ใช้สำหรับงานที่ต้องการภาพความละเอียดสูงและสามารถเลือกชั้นความลึกที่ต้องการเก็บภาพ ซึ่งคุณสมบัติหลักของกล้องจุลทรรศน์ชนิดนี้คือ ความสามารถเก็บภาพเฉพาะบริเวณจุดโฟกัสโดยสามารถเลือกระดับความลึกได้ ซึ่งกระบวนการนี้เรียกว่า การตัดด้วยแสง (optical sectioning) การบันทึกภาพของกล้องชนิดนี้เป็นการเก็บสัญญาณแสงจากจุดโฟกัสที่ละจุดแล้วนำสัญญาณทั้งหมดมาสร้างเป็นภาพด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ ด้วยกระบวนการดังกล่าวทำให้สามารถสร้างภาพ 3 มิติ ของวัตถุที่ซับซ้อนขึ้นมา ภาพที่ได้จากระดับความลึกที่ต้องการนี้จะไม่ถูกซ้อนทับโดยภาพที่ระดับความลึกอื่น จึงแตกต่างจากภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์แบบธรรมดาที่ภาพเป็นแสงสะท้อนทั้งหมดจากทุกชั้นความลึกที่แสงสามารถทะลุผ่านลงไปได้ [55]



รูปที่ 3.6 เครื่อง Laser scanning confocal microscope: LSCM จาก Olympus รุ่น Fluoview FV10i

3.4 การเตรียมส่วนประกอบและการประกอบแบตเตอรี่

3.4.1 การเตรียมขั้วแคโทดจากแมงกานีสไดออกไซด์ที่เคลือบบนแผ่นสะสมกระแสไฟฟ้า

- (1) บดผงแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยเครื่องบดแบบลูกบอล (ball mill) และล่อนผ่านตะแกรงให้ได้ขนาด ≤ 10 ไมโครเมตร
- (2) ชั่ง PVDF 2.5 กรัม ใส่ลงใน DMF 97.5 มิลลิลิตร ให้ความร้อนบนเครื่องกวนสารแบบให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส กวน 30 นาที

- (3) นำแมงกานีสไดออกไซด์จากข้อ (1) 0.17 กรัม ผสมกับอะเซทิลีนแบล็ค 0.05 กรัม และพีเวตสารละลาย PVDF จากข้อ (2) ใส่ 750 ไมโครลิตร หรือเทียบเป็นอัตราส่วน $\text{MnO}_2 : \text{acetylene black} : \text{PVDF}$ เท่ากับ 7:2:1 โดยน้ำหนัก จากนั้นปีเปตตัวทำละลาย DMF เพิ่มอีก 500 ไมโครลิตร กวนให้เป็นเนื้อเดียวกัน
- (4) ทำความสะอาดกระดาษแกรไฟต์ด้วยเอทานอล เทสารละลายผสมแมงกานีสไดออกไซด์ที่เตรียมได้จากข้อ (3) บนแผ่นกระดาษแกรไฟต์ ทาเคลือบด้วยเครื่องตัดเตอร์เบลด (doctor blade) ให้ได้ความหนา 120 ไมโครเมตร
- (5) นำแผ่นขั้วที่เคลือบแมงกานีสไดออกไซด์ที่เตรียมได้เข้าตู้อบสุญญากาศ (vacuum oven) ใช้ความร้อน 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8 ชั่วโมง เพื่อระเหยตัวทำละลาย
- (6) ตัดให้เป็นวงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.4 เซนติเมตรด้วยเครื่องตัดแผ่นเซลล์แบบเหรียญ
- (7) การเก็บรักษา ควรเก็บในโถดูดความชื้นและควรนำไปอบที่ความร้อน 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาทีก่อนนำมาใช้งาน

3.4.2 การเตรียมขั้วแอโนดจากแผ่นสังกะสี

ทำความสะอาดแผ่นสังกะสีหนา 0.1 มิลลิเมตรด้วยกระดาษเช็ดทำความสะอาด ก่อนตัดให้เป็นวงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.4 เซนติเมตร

3.4.3 การเตรียมแผ่นกั้นขั้ว

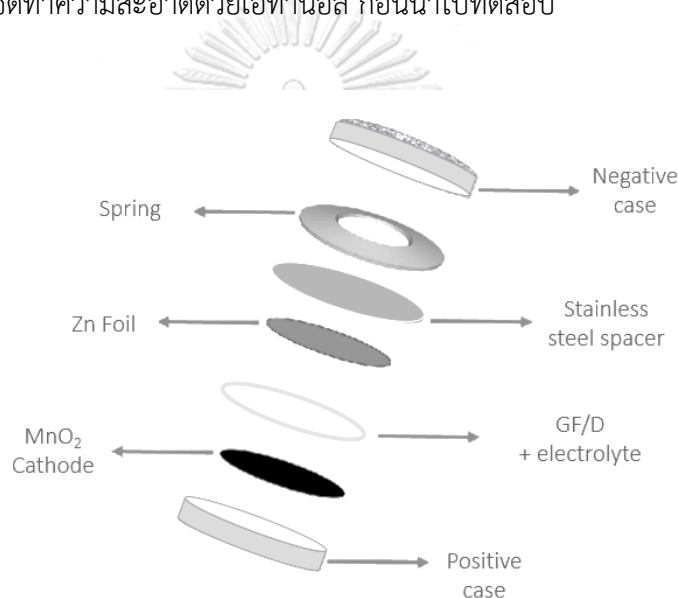
- (1) ตัดกระดาษกรองใยแก้ว (GF/D) เป็นวงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.9 เซนติเมตร
- (2) ก่อนนำไปประกอบเป็นแบตเตอรี่ แช่แผ่นกั้นขั้วในอิเล็กโทรไลต์ 5 นาที

3.4.4 การเตรียมอิเล็กโทรไลต์

- (1) เตรียมอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำโดยเติมเกลือ ZnSO_4 ความเข้มข้น 2 โมลาร์และ MnSO_4 ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ลงในน้ำปราศจากไอออน กวนจนเกลือละลายตัวทั้งหมด
- (2) ในการเตรียมอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่มีสารเติมแต่ง EC จะเริ่มจากตวงอิเล็กโทรไลต์จากข้อ (1) ปริมาณ 100 มิลลิลิตร จากนั้นเติม EC ตามน้ำหนักที่ต้องการทดสอบ และกวนจน EC ละลายทั้งหมด

3.4.5 การประกอบแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ (Zn-MnO₂ battery)

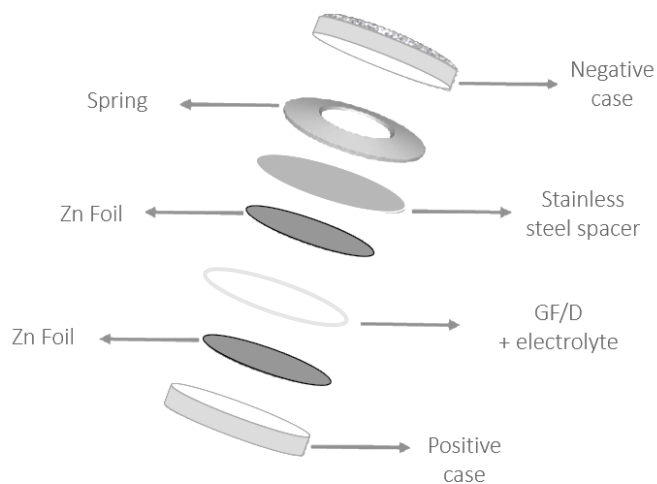
- (1) ชั่งน้ำหนักขี้แมงกานีสไดออกไซด์ จดค่าเก็บไว้
- (2) ทำความสะอาดปลอกแบตเตอรี่แบบเหรียญและสปริง โดยใส่ปลอกลงในเอทานอล และนำเข้าเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- (3) อับปลอกแบตเตอรี่ครึ่งชั่วโมงหรือจนกว่าปลอกจะแห้งสนิท
- (4) ประกอบแบตเตอรี่โดยเรียงลำดับส่วนประกอบที่เตรียมไว้ในข้อ 3.4.1 – 3.4.4 ตามรูปที่ 3.7 โดยในส่วนแผ่นกั้นขี้จะหยดอิเล็กโทรไลต์เพิ่มอีก 100 ไมโครลิตร
- (5) อัดเซลล์ที่ประกอบได้จากข้อ (4) ด้วยความดัน 80 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร
- (6) เช็ดทำความสะอาดด้วยเอทานอล ก่อนนำไปทดสอบ



รูปที่ 3.7 ลำดับส่วนประกอบของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์

3.4.6 การประกอบแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ (Zn-Zn battery)

- (1) ทำความสะอาดปลอกแบตเตอรี่แบบเหรียญและสปริง โดยใส่ปลอกลงในเอทานอล และนำเข้าเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- (2) อับปลอกแบตเตอรี่ครึ่งชั่วโมงหรือจนกว่าปลอกจะแห้งสนิท
- (3) ประกอบแบตเตอรี่โดยเรียงลำดับส่วนประกอบที่เตรียมไว้ในข้อ 3.4.2 – 3.4.4 ตามรูปที่ 3.8 โดยในส่วนแผ่นกั้นขี้จะหยดอิเล็กโทรไลต์เพิ่มอีก 100 ไมโครลิตร
- (4) อัดเซลล์ที่ประกอบได้จากข้อ (3) ด้วยความดัน 80 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร
- (5) เช็ดทำความสะอาดด้วยเอทานอล ก่อนนำไปทดสอบ



รูปที่ 3.8 ลำดับส่วนประกอบของแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์

3.5 การทดสอบแบตเตอรี่

3.5.1 ทดสอบการประจุ/คายประจุของแบตเตอรี่ (Galvanostatic charge/discharge test) ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ

- (1) ต่อขั้วจากเครื่องวิเคราะห์แบตเตอรี่เข้ากับแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ที่เตรียมได้จาก 3.4.5
- (2) ตรวจสอบศักย์ไฟฟ้าเบื้องต้นได้ที่โปรแกรมซอฟต์แวร์ของเครื่อง ค่าไม่ควรน้อยกว่า 1.3 โวลต์
- (3) คำนวณน้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์ที่มีอยู่ในขั้วแคโทดที่เตรียมจากสูตร 3.1

$$W_{\text{MnO}_2} = (W_{\text{cathode}} - W_{\text{graphite foil}}) \times 0.7 \quad (3.1)$$

เมื่อ W_{cathode} คือ น้ำหนักของขั้วแมงกานีสไดออกไซด์ที่ชั่งได้ หน่วย กรัม

$W_{\text{graphite foil}}$ คือ น้ำหนักของกระดาษแกรไฟต์เปล่าที่ชั่งได้ หน่วย กรัม

0.7 คือ ค่าที่ได้จากสัดส่วนการผสม MnO_2 ในสารละลายก่อนเคลือบคิดเป็น 70%

W_{MnO_2} คือ น้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์จริงที่มีอยู่ในขั้วแคโทด หน่วย กรัม

- (4) ตั้งค่าโปรแกรมซอฟต์แวร์ของเครื่องตามตารางที่ 3.1 แล้วกดเริ่มทดสอบ
- (5) เมื่อทดสอบเสร็จ บันทึกผล ค่าความจุต้องหารด้วย W_{MnO_2} ก่อนนำไปวิเคราะห์ต่อไป

ตารางที่ 3.1 ขั้นตอนการทดสอบหาค่าความจุการคายประจุที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ

ลำดับ	ขั้นตอน	ศักย์ไฟฟ้า (V)	กระแส (A)	คำอธิบายเพิ่มเติม
1	จ่ายประจุ	0.8	$0.1 \times W_{MnO_2}$	จ่ายประจุที่ตกค้างออก
2	อัดประจุ	1.8	$0.1 \times W_{MnO_2}$	ทดสอบที่กระแส 0.1 A
3	จ่ายประจุ	0.8	$0.1 \times W_{MnO_2}$	5 ครั้งแรกเพื่อวอร์ม
4	ทำซ้ำลำดับที่ 2-3 10 ครั้ง			แบตเตอรี่ ทำซ้ำ 5 ครั้ง
5	อัดประจุ	1.8	$0.2 \times W_{MnO_2}$	ทดสอบที่กระแส 0.2 A
6	จ่ายประจุ	0.8	$0.2 \times W_{MnO_2}$	ทำซ้ำ 5 ครั้ง
7	ทำซ้ำลำดับที่ 5-6 5 ครั้ง			
8	อัดประจุ	1.8	$0.4 \times W_{MnO_2}$	ทดสอบที่กระแส 0.4 A
9	จ่ายประจุ	0.8	$0.4 \times W_{MnO_2}$	ทำซ้ำ 5 ครั้ง
10	ทำซ้ำลำดับที่ 8-9 5 ครั้ง			
11	อัดประจุ	1.8	$0.6 \times W_{MnO_2}$	ทดสอบที่กระแส 0.6 A
12	จ่ายประจุ	0.8	$0.6 \times W_{MnO_2}$	ทำซ้ำ 5 ครั้ง
13	ทำซ้ำลำดับที่ 11-12 5 ครั้ง			
14	อัดประจุ	1.8	$0.8 \times W_{MnO_2}$	ทดสอบที่กระแส 0.8 A
15	จ่ายประจุ	0.8	$0.8 \times W_{MnO_2}$	ทำซ้ำ 5 ครั้ง
16	ทำซ้ำลำดับที่ 14-15 5 ครั้ง			
17	อัดประจุ	1.8	$1.0 \times W_{MnO_2}$	ทดสอบที่กระแส 1.0 A
18	จ่ายประจุ	0.8	$1.0 \times W_{MnO_2}$	ทำซ้ำ 5 ครั้ง
19	ทำซ้ำลำดับที่ 17-18 5 ครั้ง			
20	อัดประจุ	1.8	$2.0 \times W_{MnO_2}$	ทดสอบที่กระแส 2.0 A
21	จ่ายประจุ	0.8	$2.0 \times W_{MnO_2}$	ทำซ้ำ 5 ครั้ง
22	ทำซ้ำลำดับที่ 20-21 5 ครั้ง			
23	อัดประจุ	1.8	$5.0 \times W_{MnO_2}$	ทดสอบที่กระแส 5.0 A
24	จ่ายประจุ	0.8	$5.0 \times W_{MnO_2}$	ทำซ้ำ 5 ครั้ง
25	ทำซ้ำลำดับที่ 23-24 5 ครั้ง			
26	อัดประจุ	1.8	$0.1 \times W_{MnO_2}$	ทดสอบที่กระแส 0.1 A
27	จ่ายประจุ	0.8	$0.1 \times W_{MnO_2}$	ทำซ้ำ 5 ครั้ง
28	ทำซ้ำลำดับที่ 26-27 5 ครั้ง			

3.5.2 การทดสอบประสิทธิภาพอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ (long-term cycling performance test) ที่ความหนาแน่นกระแสคงที่

- (1) ต่อดีจากเครื่องวิเคราะห์แบตเตอรี่เข้ากับแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ที่เตรียมได้จาก 3.4.5
- (2) ตรวจสอบศักย์ไฟฟ้าเบื้องต้นได้ที่โปรแกรมซอฟต์แวร์ของเครื่องทดสอบประสิทธิภาพแบตเตอรี่
- (3) คำนวณน้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์ที่มีอยู่ในขั้วแคโทดที่เตรียมจากสูตร 3.1
- (4) ตั้งค่าโปรแกรมซอฟต์แวร์ของเครื่องตามตารางที่ 3.2 แล้วกดเริ่มทดสอบ
- (5) เมื่อทดสอบเสร็จ บันทึกผล ค่าความจุต้องการด้วย W_{MnO_2} ก่อนนำไปวิเคราะห์ต่อไป

ตารางที่ 3.2 ขั้นตอนการทดสอบหาประสิทธิภาพอายุการใช้งานที่กระแสคงที่

ลำดับ	ขั้นตอน	ศักย์ไฟฟ้า (V)	กระแส (A)	คำอธิบายเพิ่มเติม
1	พักแบตเตอรี่ 30 นาที			
2	จ่ายประจุ	0.8	$I^* \times W_{MnO_2}$	จ่ายประจุที่ตกค้างออก
3	อัดประจุ	1.8	$I^* \times W_{MnO_2}$	โดย I^* คือความหนาแน่น
4	จ่ายประจุ	0.8	$I^* \times W_{MnO_2}$	กระแสที่ทดสอบ ในที่นี้
5	ทำซ้ำลำดับที่ 3-4 ไปเรื่อย ๆ			คือ 0.1 และ 1 A/g

3.5.3 การทดสอบแบตเตอรี่โดยวิธี Cyclic voltammetry (CV)

- (1) ต่อดีจากเครื่องทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีเข้ากับแบตเตอรี่ที่เตรียมได้จาก 3.4.5
- (2) ตั้งค่าโปรแกรมซอฟต์แวร์ของเครื่องตามตารางที่ 3.3 แล้วกดเริ่มทดสอบ
- (3) ผลที่ใช้ในการวิเคราะห์คือรอบที่ 4
- (4) เมื่อทดสอบเสร็จ บันทึกผล เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

ตารางที่ 3.3 การตั้งค่าพารามิเตอร์ของ Cyclic voltammetry

พารามิเตอร์	ค่าที่ตั้ง	หน่วย
ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Init E)	0.8	V
ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุด (High E)	1.8	V
ค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำสุด (Low E)	0.8	V
ค่าศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย (Final E)	0.8	V
ขั้วที่เริ่มสแกน (Initial Scan Polarity)	Positive	
อัตราการสแกน (Scan rate)	0.0001	V/s
จำนวนส่วนในการกวาด (Sweep Segment)	8	
ช่วงห่างของตัวอย่าง (Sample Interval)	0.001	V
ความไว (Sensitivity)	0.001	AV

3.5.4 การทดสอบแบบเตอริโดยวิธี Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

(1) ต่อขั้วจากเครื่องทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีเข้ากับแบบเตอริที่เตรียมได้จาก

3.4.5

(2) ตั้งค่าโปรแกรมซอฟต์แวร์ของเครื่องตามตารางที่ 3.4 แล้วกดเริ่มทดสอบ

(3) เมื่อทดสอบเสร็จ บันทึกผล เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

ตารางที่ 3.4 การตั้งค่าพารามิเตอร์ของ Electrochemical impedance spectroscopy

พารามิเตอร์	ค่าที่ตั้ง	หน่วย
ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Init E)	0	V
ความถี่สูงสุด (High Frequency)	100000	Hz
ความถี่ต่ำสุด (Low Frequency)	0.01	Hz
ขนาดของคลื่น (Amplitude)	0.005	V
เวลาสงบ (Quiet time)	2	sec
การตั้งค่ามาตราส่วนความไว (Sensitivity Scale Setting)	Automatic	
การวัดค่าเมื่อความถี่มากกว่า 100 Hz (Measurement Mode above 100 Hz)	Single Freq.	

3.5.5 การทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ (Zn-Zn symmetric cell)

(1) ต่อดีจากเครื่องวิเคราะห์แบตเตอรี่เข้ากับแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ที่เตรียมได้จาก

3.4.6

(2) คำนวณกระแสที่ใช้ทดสอบจากสูตร 3.2

$$I_{\text{test}} = i_{\text{test}} \times \pi r_{\text{electrode}}^2 \quad (3.2)$$

เมื่อ I_{test} คือ กระแสที่ใช้ในการทดสอบ หน่วย A

i_{test} คือ ความหนาแน่นกระแสที่ต้องการจะทดสอบ หน่วย A/cm²

$r_{\text{electrode}}$ คือ รัศมีของขั้วสังกะสี หน่วย cm

(3) ตั้งค่าโปรแกรมซอฟต์แวร์ของเครื่องตามตารางที่ 3.5 แล้วกดเริ่มทดสอบ

(4) เมื่อทดสอบเสร็จ บันทึกผล เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

ตารางที่ 3.5 ขั้นตอนการทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่ครึ่งเซลล์

ลำดับ	ขั้นตอน	กระแส (A)
1	พักแบตเตอรี่ 30 นาที	
2	อัดประจุ	0.000308
3	จ่ายประจุ	0.000308
4	ทำซ้ำลำดับที่ 2-3 ไปเรื่อย ๆ	

การทดสอบแบตเตอรี่ทั้งหมดที่กล่าวมาข้างต้นมีหลายวิธี โดยในแต่ละการทดสอบจะได้ผลลัพธ์เพื่อนำไปวิเคราะห์ถึงคุณสมบัติที่แตกต่างกันออกไป การทดสอบแบตเตอรี่ในที่นี่จึงจำเป็นต้องทดสอบทั้งในแบตเตอรี่ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่มีเกลือ ZnSO₄ ความเข้มข้น 2 โมลาร์และ MnSO₄ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ และอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่เติมเอทิลีนคาร์บอนเนตเป็นสารเติมแต่งเพิ่ม เพื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติและสมรรถภาพของแบตเตอรี่ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ทั้ง 2 แบบ เพื่อนำไปสู่การวิเคราะห์และสรุปผลต่อไป

บทที่ 4

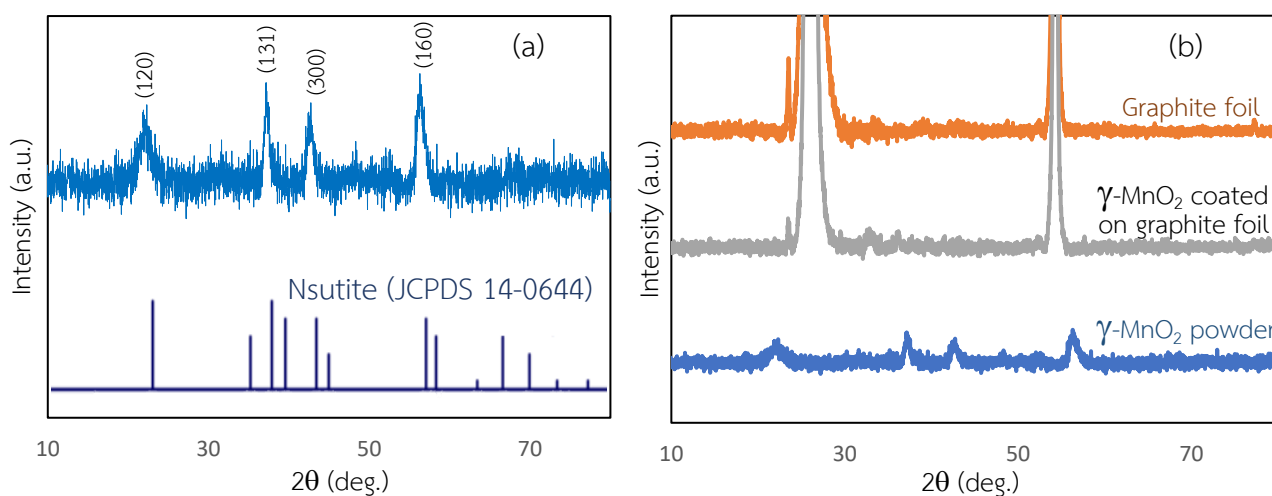
ผลการดำเนินการและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของส่วนประกอบของแบตเตอรี่ก่อนผ่านการทดสอบ

(structural and electrochemical characterizations of Zn-MnO₂ batteries before cycling test)

4.1.1 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของขั้วแคโทด

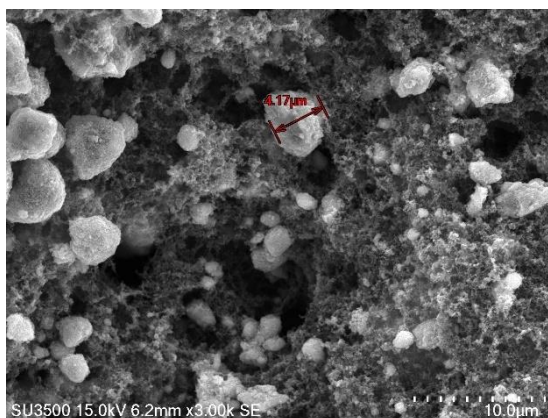
รูปที่ 4.1a แสดงการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) ของแมงกานีสไดออกไซด์ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงรูปแบบยอดสัญญาณที่ตรงกับลักษณะเชิงโครงสร้างผลึกมาตรฐาน JCPDS card no.14-0644 [56] บ่งบอกให้รู้ว่าแมงกานีสไดออกไซด์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นเฟสแกมมา (γ -MnO₂) และจากรูปที่ 4.1b แสดงให้เห็นว่าเมื่อนำแมงกานีสไดออกไซด์เคลือบบนกระดาษแกรไฟต์ จะแสดงยอดสัญญาณของ γ -MnO₂ ได้น้อยกว่ายอดสัญญาณของแกรไฟต์



รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของ (a) γ -MnO₂ เทียบกับรูปแบบมาตรฐาน (JCPDS 14-0644) และ (b) γ -MnO₂ เคลือบบนกระดาษแกรไฟต์ เปรียบเทียบกับผง γ -MnO₂ และกระดาษแกรไฟต์ก่อนเคลือบ

รูปที่ 4.2 แสดงภาพถ่ายด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) ของแมงกานีสไดออกไซด์เคลือบบนแผ่นแกรไฟต์ที่กำลังขยาย 3,000 เท่า พบว่าอนุภาคของแมงกานีสไดออกไซด์มีขนาดประมาณ 3-10 ไมโครเมตรและกระจายตัวอย่างทั่วถึงอยู่กับอะเซทิลีนแบล็ค (acetylene black) จึงคาดว่าในการนำแมงกานีสไดออกไซด์ที่เคลือบบนแผ่น

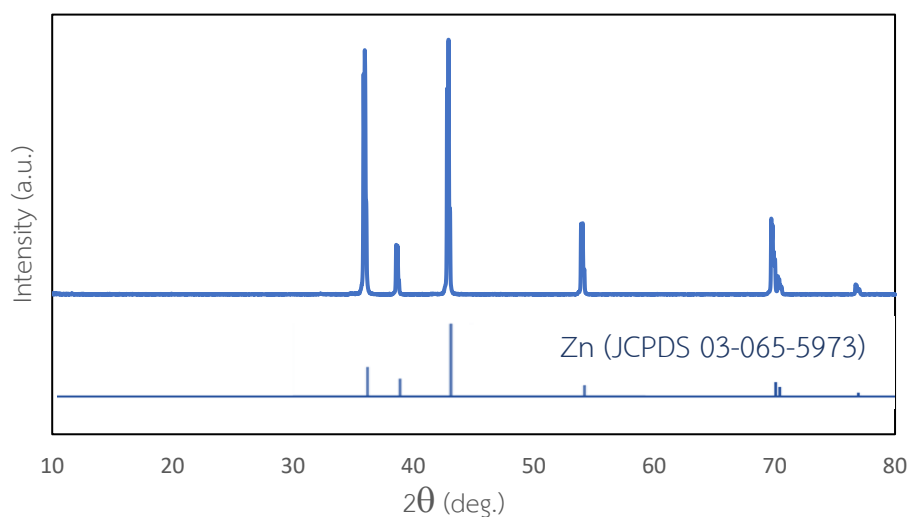
แกรไฟต์นี้ไปใช้เป็นขั้วแคโทดจะสามารถดึงศักยภาพของแมงกานีสไดออกไซด์ที่เป็นสารตั้งต้นออกมาได้อย่างเต็มที่ เพราะอะเซทิลีนแบล็คมีสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ช่วยให้กระแสไฟฟ้าไหลได้ดี



รูปที่ 4.2 ภาพ SEM ของ γ - MnO_2 บนกระดาษแกรไฟต์ที่กำลังขยาย 3,000 เท่า

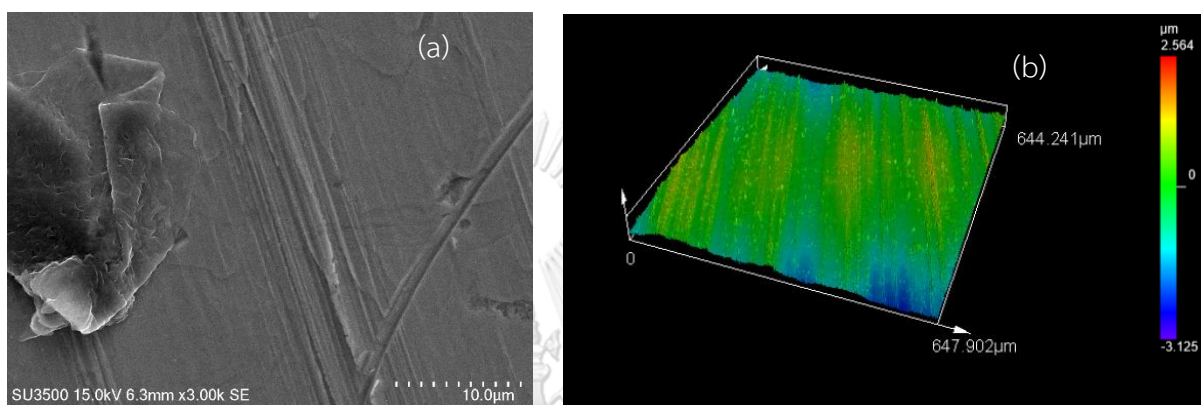
4.1.2 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของขั้วแอโนด

รูปการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแผ่นสังกะสีที่ใช้เป็นขั้วแอโนด แสดงในรูป 4.3 มีรูปแบบยอดสัญญาณตรงกับลักษณะโครงสร้างผลึกสังกะสีแบบหกเหลี่ยม (JCPDS card no.03-065-5973) [57] เนื่องจากมียอดสัญญาณที่ 2θ เท่ากับ 36.2° , 38.9° , 43.1° และ 54.2° ซึ่งสัมพันธ์กับ (002), (100), (101) และ (102) ตามลำดับ และไม่พบเฟสออกไซด์ปรากฏ



รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของสังกะสีเทียบกับรูปแบบมาตรฐาน (JCPDS 03-065-5973)

นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์สมบัติทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 3,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.4a สังเกตได้ว่ามีร่องและรอยขนบ้างเล็กน้อยอันเกิดจากกระบวนการผลิต แต่เมื่อพิจารณารูปที่ 4.4b ซึ่งเป็นเทคนิคกล้องจุลทรรศน์คอนโฟคอลชนิดที่ใช้เลเซอร์ในการส่องกราด (laser scanning confocal microscope, LSCM) ที่กำลังขยาย 20 เท่า พบว่าร่องรอยนี้แทบจะไม่มี ความแตกต่างทางความลึกและความนูน หรืออาจกล่าวได้ว่าพื้นผิวของสังกะสีที่ใช้เป็นขั้วแอโนดค่อนข้างเรียบสม่ำเสมอ

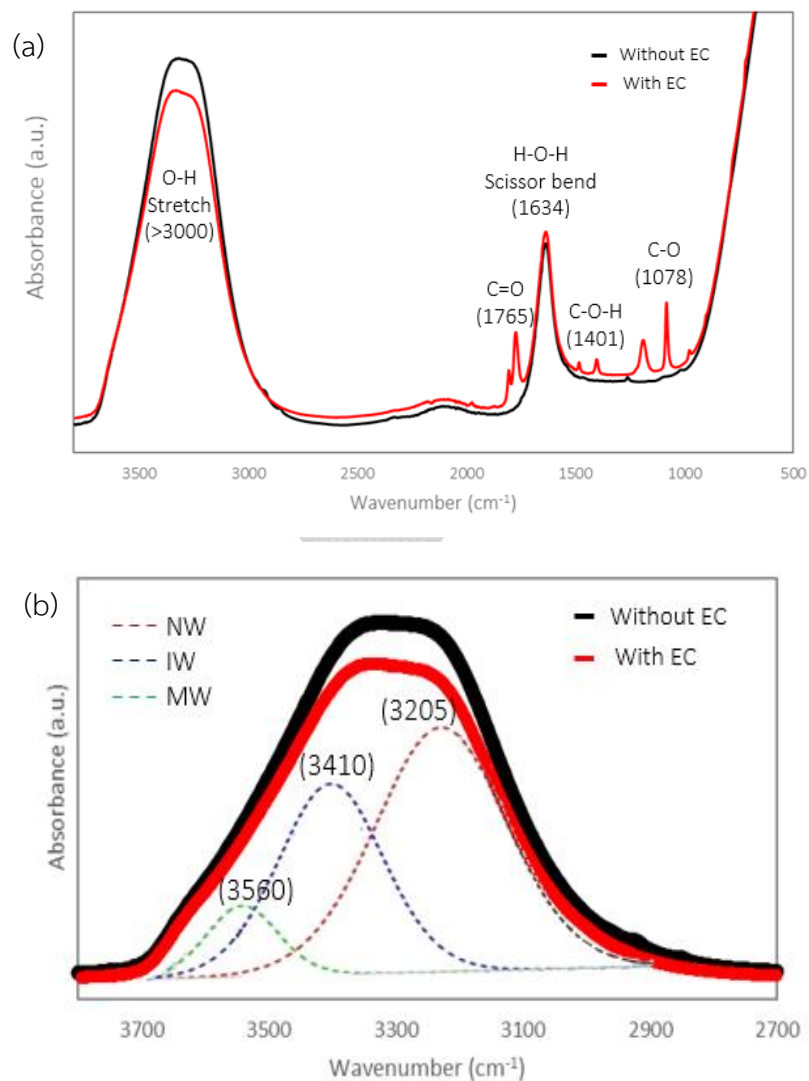


รูปที่ 4.4 ภาพสัณฐานวิทยาของสังกะสีจากเทคนิค (a) SEM ที่กำลังขยาย 3,000 เท่า และ (b) LSCM ที่กำลังขยาย 20 เท่า

4.1.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของอิเล็กโทรไลต์

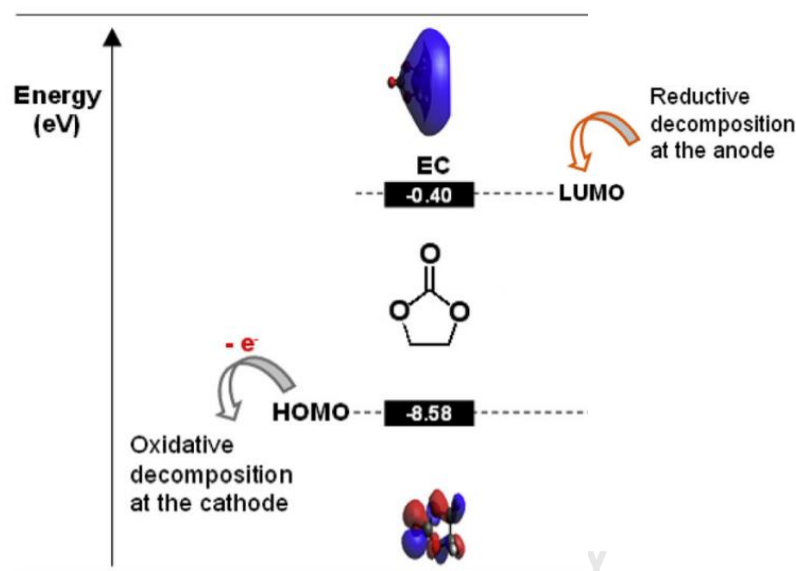
โครงสร้างการละลายของอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วย น้ำเป็นตัวทำละลายและ $ZnSO_4$ กับ $MnSO_4$ เป็นเกลือโดยไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนेट ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มสเปกโทรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) ดังแสดงในรูปที่ 4.5 เพื่อวิเคราะห์ชนิดของพันธะเคมีขององค์ประกอบ สำหรับช่วงความยาวคลื่น $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ ดังแสดงในรูป 4.5b ซึ่งเป็นบริเวณการสั่นของพันธะ O-H ความกว้างของแถบนี้สามารถระบุถึงโมเลกุลของน้ำทั้งสามสถานะโดยใช้ฟังก์ชันเกาส์เซียน (Gaussian function) [63] คือ (i) network water (NW) (เส้นปะแดง) ที่ความยาวคลื่น $\sim 3,205\text{ cm}^{-1}$ เกี่ยวข้องกับโมเลกุลของน้ำที่เป็นพันธะไฮโดรเจนแบบโคออร์ดิเนชัน (H-bond coordination) ที่แข็งแรง คือมีเลขโคออร์ดิเนชันใกล้เคียง 4 (ii) intermediate water (IW) (เส้นปะสีน้ำเงิน) ที่ความยาวคลื่น $\sim 3,410\text{ cm}^{-1}$ เกี่ยวข้องกับโมเลกุลของน้ำที่พันธะไฮโดรเจนผิดปกติและบางครั้งสร้างพันธะกับโมเลกุลของน้ำอื่นแม้จะไม่ใช่พันธะที่สมบูรณ์ และ (iii) multimer water (MW) (เส้นปะสีเขียว) ที่ความยาวคลื่น $\sim 3,560\text{ cm}^{-1}$ เกี่ยวข้องกับโมเลกุลของน้ำที่เป็นโมโนเมอร์อิสระ (free monomer) หรือโมเลกุลที่ประกอบด้วย

หน่วยย่อยมอนอเมอร์ 2 หน่วย (dimer) หรือ โมเลกุลที่ประกอบด้วยหน่วยย่อยมอนอเมอร์ 3 หน่วย (trimer) และเชื่อมต่อกับสิ่งแวดล้อมไม่ดี ผลการทดสอบพบว่าหลังจากอิเล็กโทรไลต์ถูกเติมด้วยเอทิลีนคาร์บอนเตต ยอดสัญญาณมีความสูงลดลงกว่าอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่เติมสารเติมแต่ง บ่งบอกได้ว่าเอทิลีนคาร์บอนเตตช่วยลดเครือข่ายของพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงในน้ำซึ่งส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของสังกะสีไอออนเพราะทำให้สังกะสีไอออนเคลื่อนที่ในอิเล็กโทรไลต์ได้คล่องตัวมากยิ่งขึ้น [52]

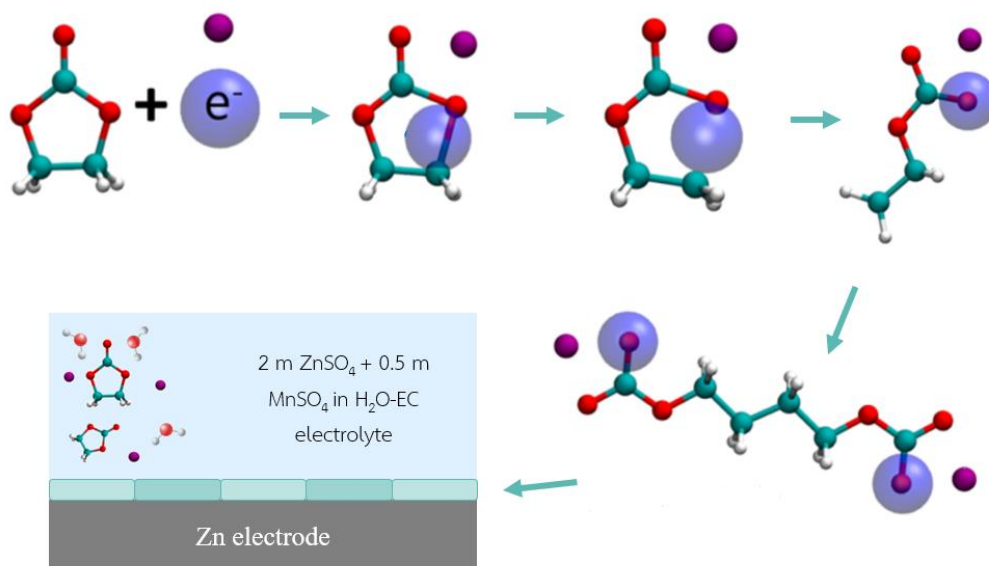


รูปที่ 4.5 FTIR สเปกตรัมของตัวทำละลายที่ประกอบด้วยน้ำ (เส้นสีดำ) และน้ำผสมเอทิลีนคาร์บอนเตต 6% w/v (เส้นสีแดง) ที่ช่วงความยาวคลื่น (a) 500-3800 cm^{-1} และ (b) 3200-3600 cm^{-1} โดยมีเส้นโค้งบ่งบอกถึงสถานะของโมเลกุลของน้ำ คือ network water (เส้นประสีแดง) intermediate water (เส้นประน้ำเงิน) และ multimer water (เส้นประเขียว)

นอกจากนี้เราเชื่อว่าการเติมเอทิลีนคาร์บอนेटส่งผลให้เกิดชั้นฟิล์มบริเวณผิวขั้วแอโนด เนื่องจากการเกิดชั้นฟิล์มนี้มีความสัมพันธ์กับระดับพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) ของสารเติมแต่งอิเล็กโทรไลต์ กล่าวคือเมื่อสารเติมแต่งอิเล็กโทรไลต์มีค่า LUMO ต่ำกว่าศักย์ทางเคมีของขั้วแอโนด (chemical potential of anode, μ_A) สารเติมแต่งนี้จะรับอิเล็กตรอน (reduction) และสลายตัว (decompose) ไปสร้างเป็นชั้นฟิล์มบริเวณผิวขั้วแอโนดได้ง่าย [58] ซึ่งเมื่อพิจารณาค่า LUMO ของเอทิลีนคาร์บอนेटมีค่าเพียง -0.40 eV [59] ทำให้อิเล็กตรอนสามารถถ่ายเทไปยังตัวทำละลาย EC ได้ง่าย ซึ่งอาจก่อให้เกิดการสร้างพันธะระหว่างประจุบวกกับตัวทำละลาย (cation-solvent) เป็นผลให้เกิด Zn^{2+} -EC [52] จึงคาดว่า การเติมเอทิลีนคาร์บอนेटสามารถทำให้เกิดชั้นฟิล์มที่มีคุณสมบัติต้องการอิเล็กตรอน (reduction film) บริเวณผิวขั้วแอโนดได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.6 ระดับพลังงาน LUMO และ HOMO ของเอทิลีนคาร์บอนेट [59]

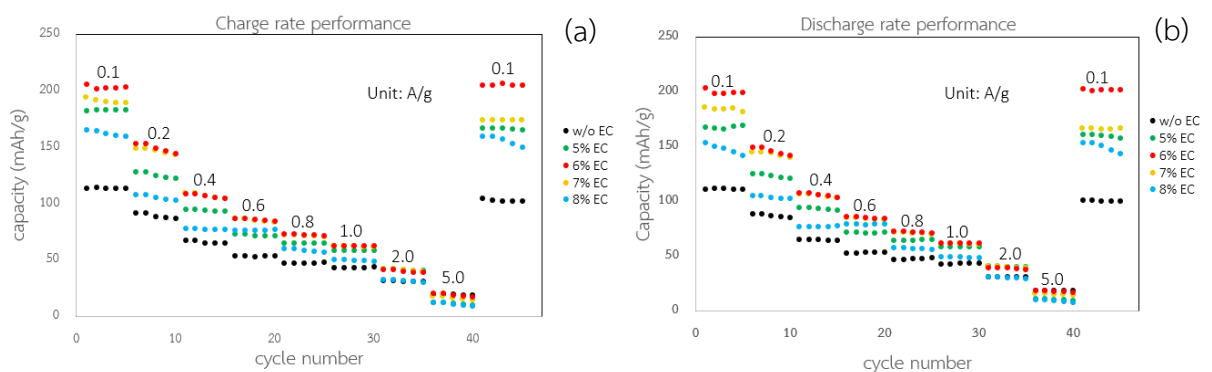


รูปที่ 4.7 ภาพจำลองการเกิดฟิล์มบริเวณผิวขั้วแอโนด กำหนดให้ สีฟ้าแทนอะตอมคาร์บอน สีขาวแทนอะตอมไฮโดรเจน สีแดงแทนอะตอมออกซิเจน สีม่วงแทน Zn^{2+} และวงกลมสีน้ำเงินวงใหญ่แทนอิเล็กตรอน [58]

4.2 ทดสอบการประจุ/คายประจุของแบตเตอรี่ (Galvanostatic charge/discharge test) ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ

เพื่อศึกษาผลของการเติมเอทิลีนคาร์บอนในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำโดยมี $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 2 โมลาร์และ $MnSO_4$ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์เป็นเกลือ ต่อสมรรถนะของแบตเตอรี่ การประจุ/คายประจุของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ จึงถูกทดสอบ จากผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.8 พบว่าแบตเตอรี่ที่ไม่ใส่สารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอนให้ประสิทธิภาพคุลอมบิกในรอบแรก 97.8% ความจุในการคายประจุ 111.5 mA h/g ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 A/g และค่าความจุในการคายประจุเท่ากับ 19.2 mA h/g ที่ความหนาแน่นกระแส 5 A/g และหลังจากเปลี่ยนจากความหนาแน่นกระแสกลับจาก 5.0 A/g เป็น 0.1 A/g มีอัตราการอัดประจย้อนกลับ (recovery rate) เท่ากับ 90.1% ต่อมาเมื่อเติมสารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอน สัดส่วนไม่เกิน 6 กรัมต่ออิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ 100 มิลลิลิตร (น้อยกว่า 6% น้ำหนัก/ปริมาตร) ความจุในการประจุ/คายประจุเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ที่ไม่ใส่สารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอน ในขณะที่เมื่อเติมสารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอน สัดส่วนมากกว่า 6 กรัมต่ออิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ 100 มิลลิลิตร ความจุในการประจุ/คายประจุมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ที่ใส่สารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอน สัดส่วน 6 กรัมต่ออิเล็กโทรไลต์ 100 มิลลิลิตร จากผลการทดลองทำให้ทราบว่า การใส่สารเติมแต่งเอทิลีน

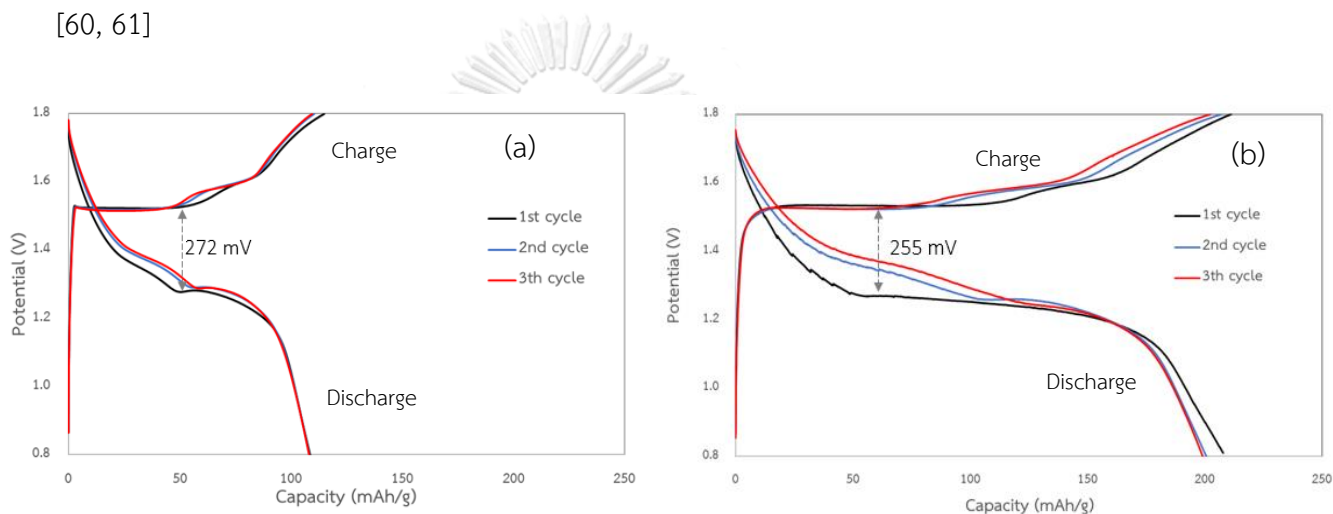
คาร์บอนเนต ที่สัดส่วน 6% น้ำหนัก/ปริมาตร ช่วยเพิ่มค่าความจุในการประจุ/คายประจุได้สูงสุด โดยในรอบการทดสอบแรกแบตเตอรี่ที่มีสารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอนเนตมีประสิทธิภาพคุลอมบิก 98.9% และความจุในการคายประจุ 204.0 mA h/g เมื่อความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.1 A/g เมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสเป็น 5 A/g ค่าความจุในการคายประจุมีค่า 19.2 mA h/g และมีอัตราการอัดประจุย้อนกลับสูงถึง 99.0% หลังจากเปลี่ยนความหนาแน่นกระแสกลับจาก 5.0 A/g เป็น 0.1 A/g ซึ่งสูงกว่าอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่ปราศจากเอทิลีนคาร์บอนเนต ผลการทดลองที่กล่าวมาข้างต้นเป็นผลมาจากเอทิลีนคาร์บอนเนตช่วยทำลายเครือข่ายของพันธะไฮโดรเจนในน้ำส่งผลให้สังกะสีไอออนเคลื่อนที่ในอิเล็กโทรไลต์ได้คล่องตัวมากยิ่งขึ้นแล้ว [54] นอกจากนี้ยังทำให้เชื่อว่าการเติมเอทิลีนคาร์บอนเนตทำให้เกิดชั้นฟิล์มบริเวณระหว่างผิวขั้วกับอิเล็กโทรไลต์ซึ่งที่สัดส่วน 6% น้ำหนัก/ปริมาตร คาดว่าช่วยสร้างชั้นฟิล์มที่มีความหนาเหมาะสมที่สุดสำหรับการถ่ายโอนไอออนบริเวณขั้วและอิเล็กโทรไลต์ ในขณะที่เมื่อเติมเอทิลีนในปริมาณที่มากเกินไป (มากกว่า 6% น้ำหนัก/ปริมาตร) อาจทำให้ชั้นฟิล์มมีความหนาเกินไป ความต้านทานบริเวณผิวขั้วมากทำให้สังกะสีไอออนเคลื่อนที่ผ่านฟิล์มได้ยากขึ้น ประสิทธิภาพในการประจุและคายประจุของแบตเตอรี่จึงน้อยลง ดังนั้นการเติมสารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอนเนตที่สัดส่วน 6% น้ำหนัก/ปริมาตร จึงถูกใช้เป็นตัวอย่างมาตรฐานในงานวิจัยนี้



รูปที่ 4.8 ค่าความจุของ (a) การประจุ และ(b) การคายประจุ ของแบตเตอรี่ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนตที่สัดส่วน 5%, 6%, 7% และ 8% w/v ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาผลทดสอบการประจุ/คายประจุของแบตเตอรี่แบบไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนตที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 A/g จำนวนสามรอบการใช้งานแรก แสดงดังรูปที่ 4.9 พบว่าแบตเตอรี่ทั้งแบบไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนตมีช่วงโค้งของความต่างศักย์ระหว่างการคายประจุของรอบแรกและรอบที่สองแตกต่างกัน เป็นผลมาจากปัจจัยเกี่ยวกับอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic) เช่น ปริมาณและการเปลี่ยนแปลงของพลังงานพื้นผิวของขั้วแมงกานีสไดออกไซด์หลังจากผ่านการประจุกลับ โดยที่รอบการใช้งานแรก แบตเตอรี่ที่ปราศจากเอทิลีนคาร์บอนเนตมีศักย์ไฟฟ้าเกิน

(overpotential) เท่ากับ 272 มิลลิโวลต์และมีค่าความจุในการคายประจุในสามรอบแรกเท่ากับ 109.2, 108.2 และ 108.1 mAh/g ตามลำดับ ในขณะที่เมื่อเติมสารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอนेट ศักย์ไฟฟ้าเกินมีค่าลดลงเหลือ 255 มิลลิโวลต์ และค่าความจุในการคายประจุในสามรอบแรกมีค่า 204.0, 200.6 และ 199.1 mAh/g ตามลำดับ ซึ่งมากกว่าค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ปราศจากเอทิลีนคาร์บอนेटอย่างมีนัยสำคัญ และมีค่าใกล้เคียงค่าความจุเฉพาะทางทฤษฎีของ MnO_2 308 mAh/g เมื่อเทียบกับการถ่ายเทอิเล็กตรอนเดี่ยว [3] การลดลงของศักย์ไฟฟ้าเกินหลังการเติมสารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอนेट บ่งบอกได้ว่าการเติมสารเติมแต่งนี้ช่วยลดการสูญเสียศักย์ไฟฟ้า (ohmic overpotential) ซึ่งเกิดจากความต้านทานการนำประจุผ่านอิเล็กโทรไลต์ ขั้วและแผ่นสะสมกระแส [60, 61]



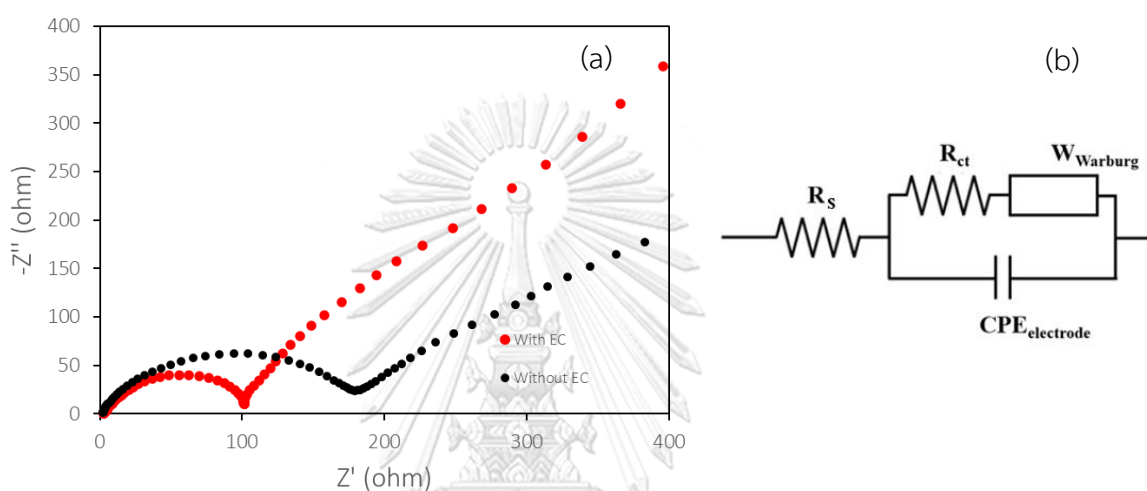
รูปที่ 4.9 ผลการทดสอบการประจุ/คายประจุของแบตเตอรี่แบบ (a) ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนेट และ (b) มีเอทิลีนคาร์บอนेटที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 A/g จำนวนสามรอบการใช้งานแรก

4.3 คุณสมบัติเชิงไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ก่อนทดสอบการประจุ/คายประจุ (electrochemical characterizations of Zn/ MnO_2 full cell batteries before cycling)

4.3.1 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

การวิเคราะห์สมบัติเชิงไฟฟ้าเคมีโดยวิธี electrochemical impedance spectroscopy (EIS) แสดงในรูปที่ 4.10a ถูกทดสอบเพื่อศึกษาขั้นตอนการเคลื่อนที่ของประจุที่บริเวณผิวขั้วกับอิเล็กโทรไลต์เมื่อแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ที่มีอิเล็กโทรไลต์แตกต่างกัน โดยแสดงผลในรูปแบบ Nyquist plots และสามารถเขียนในรูปแบบวงจรถัดรูปที่ 4.10b โดยกำหนดให้ R_s คือความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte resistance) ซึ่งแสดงได้ด้วยค่าจุดตัดแรกของเส้นโค้งบนแกนเอ็กซ์และ R_{ct} คือ ความต้านทานการถ่ายเทของประจุ (charge-transfer resistance) ที่บริเวณผิวขั้วกับอิเล็กโทรไลต์ จากผลการทดสอบแสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่า ความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ของแบตเตอรี่ที่

เติมเอทิลีนคาร์บอนเตมีค่าใกล้เคียงกับแบตเตอรี่ที่ปราศจากสารเติมแต่งโดยมีค่า 2.3 และ 2.1 Ω ตามลำดับ ในขณะที่แบตเตอรี่ที่เติมเอทิลีนคาร์บอนเตมีความต้านทานการถ่ายเทของประจุ เท่ากับ 108.5 Ω ซึ่งน้อยกว่าแบตเตอรี่ที่ปราศจากสารเติมแต่งซึ่งมีค่า 181.4 Ω อย่างมีนัยสำคัญ บ่งบอกได้ว่าการเติมสารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอนเตช่วยส่งเสริมการถ่ายเทประจุบริเวณผิวขั้วกับอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งส่งผลให้แบตเตอรี่แบบมีสารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอนเตมีความจุของการคายประจุมากกว่าแบตเตอรี่แบบปราศจากสารเติมแต่ง



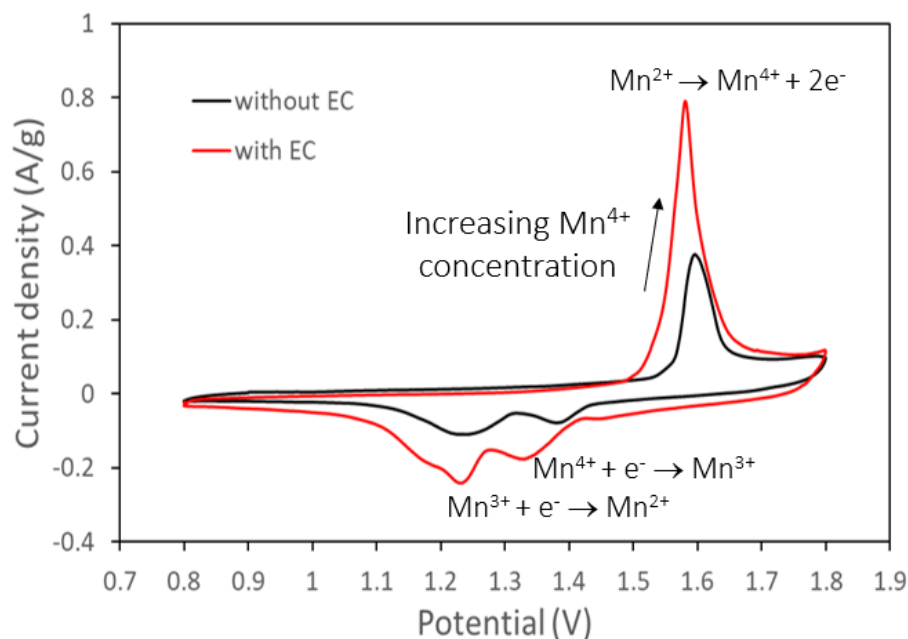
รูปที่ 4.10 (a) EIS ของแบตเตอรี่ Zn-MnO₂ ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเตก่อนทดสอบการประจุ/คายประจุและ (b) วงจรสมมูล

ตารางที่ 4.1 ค่า R_s และ R_{ct} ของแบตเตอรี่ Zn-MnO₂ ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเตก่อนทดสอบ ซึ่งได้มาจากการจำลองแบบเสมือนด้วยโปรแกรม ZView

Type of electrolyte	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)
Without EC	2.1	181.4
With EC	2.3	108.5

4.3.2 Cyclic voltammogram (CV)

การวิเคราะห์สมบัติเชิงไฟฟ้าเคมีโดยวิธี cyclic voltammogram (CV) แสดงในรูปที่ 4.11 ถูกทดสอบเพื่อวิเคราะห์ถึงผลกระทบของการใส่สารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอนเนตต่อปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นภายในแบตเตอรี่ จากผลการทดสอบพบว่าเกิดยอดสัญญาณปรากฏในตำแหน่งที่คล้ายคลึงกันและไม่มียอดสัญญาณเพิ่มขึ้นจากที่ไม่ได้เติมเอทิลีนคาร์บอนเนต บ่งบอกได้ว่าเอทิลีนคาร์บอนเนตไม่ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยารีดอกซ์ของซัลเฟอร์แคโทด โดยยอดสัญญาณรีดักชัน (reduction peak) ทั้งสองอาจเป็นผลมาจากการกระตุ้นของวัสดุแคโทด ยอดสัญญาณที่ ~ 1.24 โวลต์ และ $1.34-1.39$ โวลต์ แสดงถึงการเปลี่ยนจาก Mn^{4+} ไปเป็น Mn^{3+} และ Mn^{2+} ซึ่งเป็นผลมาจากการแลกเปลี่ยนไอออนกับสังกะสี (zinc-ion intercalation) และในส่วนของยอดสัญญาณออกซิเดชัน (oxidation peak) ที่ ~ 1.60 V แสดงถึงการออกซิเดชันของ Mn^{2+} อย่างไรก็ตามแม้ว่ายอดสัญญาณจะปรากฏในตำแหน่งที่คล้ายคลึงกันแต่แบตเตอรี่ที่เติมเอทิลีนคาร์บอนเนตมียอดสัญญาณสูงชันกว่าอย่างชัดเจน โดยยอดสัญญาณออกซิเดชันของแบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนเนตมีค่าความหนาแน่นกระแสสูงกว่า และยอดสัญญาณรีดักชันมีค่าต่ำกว่าแบบไม่มีสารเติมแต่ง (~ 0.4 A/g และ ~ 0.1 A/g ตามลำดับ) ผลการทดสอบนี้แสดงให้เห็นว่าเอทิลีนคาร์บอนเนตช่วยส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดียิ่งขึ้น และเมื่อพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟของครึ่งปฏิกิริยา พบว่าแบตเตอรี่ที่เติมเอทิลีนคาร์บอนเนตมีพื้นที่ใต้กราฟฝั่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเท่ากับ 402.2 ตารางหน่วย และพื้นที่ใต้กราฟฝั่งปฏิกิริยารีดักชันมีค่าเท่ากับ 421.9 ตารางหน่วย ซึ่งมากกว่าพื้นที่ใต้กราฟของครึ่งปฏิกิริยาของแบตเตอรี่ที่ไม่มีสารเติมแต่งซึ่งฝั่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเท่ากับ 184.6 ตารางหน่วย และฝั่งปฏิกิริยารีดักชันเท่ากับ 216.7 ตารางหน่วย บ่งบอกว่าแบตเตอรี่ที่เติมเอทิลีนคาร์บอนเนตเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้มากกว่า นอกจากนี้พื้นที่ใต้กราฟของครึ่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกันมากกว่าพื้นที่ใต้กราฟของครึ่งปฏิกิริยาของแบตเตอรี่ที่ไม่มีสารเติมแต่ง ความใกล้เคียงกันของพื้นที่ใต้กราฟเมื่อเติมเอทิลีนคาร์บอนเนต บ่งบอกได้ว่าการเติมเอทิลีนคาร์บอนเนตช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการคายประจุของแบตเตอรี่ให้สมดุลกับการประจุ และเพราะเหตุนี้ประสิทธิภาพคูลอมบิกของแบตเตอรี่ที่เติมเอทิลีนคาร์บอนเนตจึงมีค่ามากกว่าแบตเตอรี่ที่ไม่เติมเอทิลีนคาร์บอนเนต

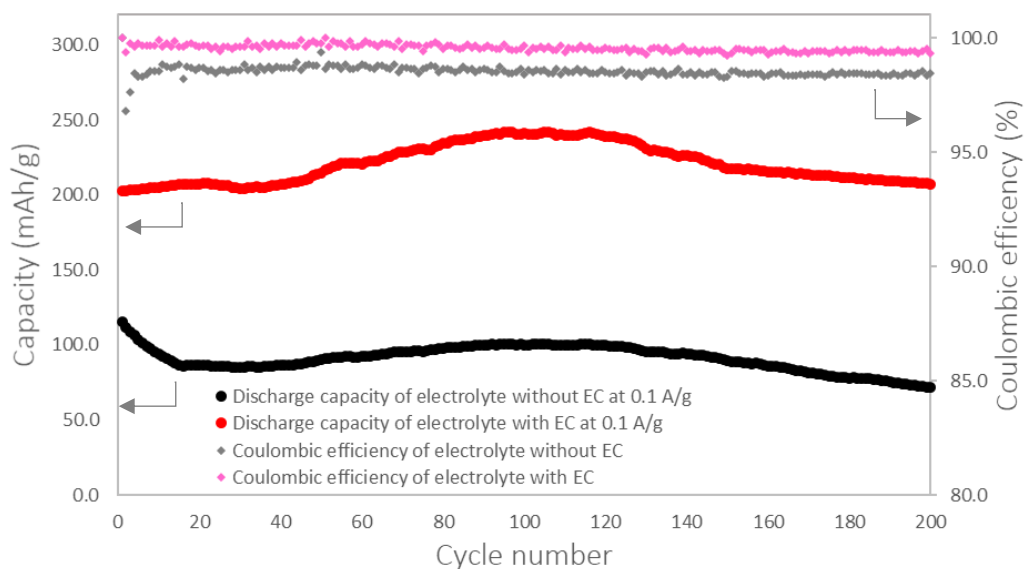


รูปที่ 4.11 รูปแบบ CV ของแบตเตอรี่ Zn-MnO₂ ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนेटก่อนทดสอบการประจุ/คายประจุ (รอบการสแกนที่ 4) ที่อัตราการสแกน 0.1 mV/s

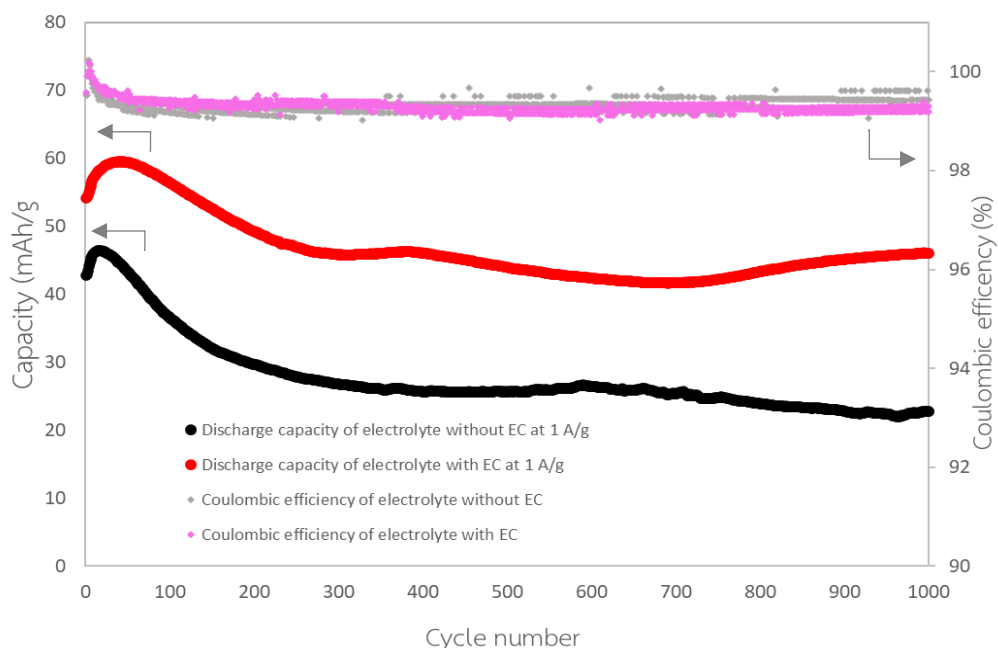
4.4 การทดสอบเสถียรภาพของการทำงานของแบตเตอรี่ (long-term cycling performance test) ที่ความหนาแน่นกระแสคงที่

การทดสอบเสถียรภาพของการทำงานของแบตเตอรี่ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนेट โดยทดสอบการประจุ/คายประจุที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 A/g จำนวน 200 รอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.12 พบว่าแบตเตอรี่ที่ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนेटมีความจุในการคายประจุเริ่มต้นเท่ากับ 115.1 mA h/g และที่รอบการใช้งาน 50, 100, 150 และ 200 รอบ มีค่าความจุเท่ากับ 90.4, 100.1, 89.2, 71.7 mA h/g ตามลำดับ ซึ่งความจุที่รอบการใช้งาน 200 คิดเป็น 79.3 % ของรอบการใช้งานที่ 50 และมีประสิทธิภาพโคลอมบิก 98.4 % ในขณะที่แบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนेटมีความจุในการคายประจุเริ่มต้นคือ 202.5 mA h/g และความจุเท่ากับ 214.5, 240.8, 217.8 และ 207.1 mA h/g ที่รอบการใช้งาน 50, 100, 150 และ 200 รอบ ตามลำดับ ซึ่งความจุที่รอบการใช้งาน 200 คิดเป็น 96.6 % ของรอบการใช้งานที่ 50 และมีประสิทธิภาพโคลอมบิก 99.4 % ต่อมาเมื่อทดสอบที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g จำนวน 1,000 รอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.13 แบตเตอรี่ที่ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนेटมีความจุในการคายประจุเริ่มต้นเท่ากับ 42.8 mA h/g และที่รอบการใช้งาน 50, 100, 500 และ 1,000 รอบ มีค่าความจุเท่ากับ 43.3, 36.6, 25.7, 22.7 mA h/g ตามลำดับ ซึ่งความจุที่รอบการใช้งาน 1,000 คิดเป็น 52.4% ของรอบการใช้งานที่ 50 ในขณะที่แบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนेटมีความจุในการคาย

ประจุเริ่มต้นคือ 54.1 mA h/g และความจุเท่ากับ 59.4, 56.4, 43.9 และ 46.1 mA h/g ที่รอบการใช้งาน 50, 100, 500 และ 1,000 รอบ ตามลำดับ ความจุที่รอบการใช้งาน 1,000 คิดเป็น 77.6 % ของรอบการใช้งานที่ 50 และมีประสิทธิภาพ Coulombic 99.3 % จึงบ่งบอกได้ว่าการเติมเอทิลีนคาร์บอนในอิเล็กโทรไลต์ของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนช่วยเพิ่มเสถียรภาพของรอบการใช้งาน ซึ่งเป็นผลจากการที่เอทิลีนคาร์บอนช่วยส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ให้ดีมากยิ่งขึ้น (ดังแสดงในผลการวิเคราะห์ cyclic voltammogram รูปที่ 4.11) ทั้งยังคาดว่าเป็นผลมาจากการเกิดชั้นฟิล์มบริเวณผิวขั้วแอโนดเป็นผลให้ฟิล์มนี้ช่วยลดการสัมผัสกันโดยตรงของขั้วแอโนดกับอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ช่วยลดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่พึงประสงค์จากน้ำ เช่น การเกิดการกัดกร่อน ทั้งยังช่วยกระจายการพอกพูนของสังกะสี จึงช่วยลดโอกาสการเกิดกระแสลัดวงจรในแบตเตอรี่ นอกจากนี้จากผลการทดสอบทั้งสองจะสังเกตได้ว่าความจุในการคายประจุมีค่าเพิ่มขึ้นในรอบการใช้งานหลัง เป็นผลมาจากในช่วงเริ่มต้น แมงกานีสไดออกไซด์บนขั้วแคโทดยังไม่ได้ถูกใช้ในการทำปฏิกิริยาทั้งหมด หลังจากผ่านการใช้งานเสมือนเป็นการอุ่นเครื่องให้กับแบตเตอรี่ ปริมาณของอนุภาคแมงกานีสไดออกไซด์จะถูกใช้เป็นส่วนตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น นำไปสู่ความจุที่มากขึ้น [5] และด้วยเหตุนี้เองในงานวิจัยนี้จึงใช้ค่าความจุในรอบการใช้งานที่ 50 เพื่อเปรียบเทียบเสถียรภาพกับรอบสุดท้ายของการทดสอบ ด้วยสมมติฐานที่ว่าอนุภาคแมงกานีสไดออกไซด์ถูกใช้เป็นส่วนตั้งต้นของปฏิกิริยาทั้งหมดแล้ว



รูปที่ 4.12 ผลการทดสอบเสถียรภาพของการใช้งานของแบตเตอรี่ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอน โดยทดสอบการประจุ/คายประจุที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 A/g



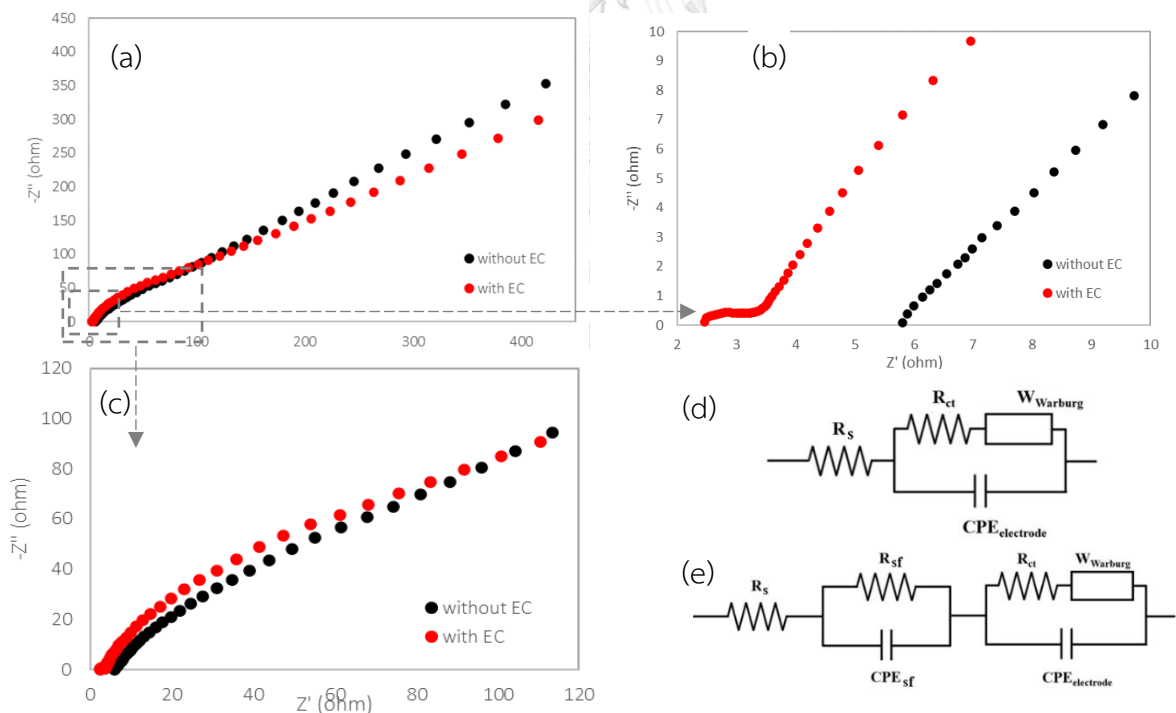
รูปที่ 4.13 ผลการทดสอบเสถียรภาพของการใช้งานของแบตเตอรี่ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนต โดยทดสอบการประจุ/คายประจุที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g

4.5 สมบัติเชิงกายภาพและเชิงไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์หลังทดสอบการประจุ/คายประจุ (structural and electrochemical characterizations of Zn/MnO₂ batteries after cycling)

4.5.1 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

รูปที่ 4.14a, b และ c เป็นการวิเคราะห์ Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) เพื่อศึกษาลักษณะการเคลื่อนที่ของประจุที่บริเวณผิวขั้วกับอิเล็กโทรไลต์ของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ที่มีอิเล็กโทรไลต์แตกต่างกันภายหลังจากผ่านการใช้งานจำนวน 200 รอบที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g โดยแสดงผลในรูปแบบ Nyquist plots ผลการทดสอบพบว่าสามารถเขียนรูปแบบวงจรที่เหมาะสมกับแบตเตอรี่ที่ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนเนตได้ดังรูปที่ 4.14d ซึ่งเป็นวงจรเดียวกับแบตเตอรี่ก่อนการใช้งาน (รูปที่ 4.10b) ขณะที่พบว่าวงจรที่เหมาะสมกับแบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนเนตเป็นดังรูปที่ 4.14e ซึ่งแตกต่างจากวงจรของแบตเตอรี่ก่อนการใช้งาน โดยกำหนดให้ R_s คือความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte resistance) R_{sf} คือความต้านทานบริเวณพื้นผิว (interface impedance) และ R_{ct} คือความต้านทานการถ่ายเทของประจุ (charge-transfer impedance) ที่บริเวณผิวขั้วกับอิเล็กโทรไลต์ จะเห็นว่าผลการทดสอบของแบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนเนตสัมพันธ์กับวงจรจำลองที่มีความต้านทานบริเวณผิวขั้ว-อิเล็กโทรไลต์เกิดขึ้น ซึ่งแตกต่างจากแบตเตอรี่ที่ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนเนต ซึ่งเชื่อได้ว่าความต้านทานในส่วนนี้เป็นผลมาจากการเกิดขึ้นฟิล์มที่พื้นผิวขั้วแอโนด

จากรูป 4.14b แบทเตอรีที่ไม่มีสารเติมแต่งมีค่าความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 5.8Ω ในขณะที่แบทเตอรีที่มีเอทิลีนคาร์บอนเนตมีความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 2.4Ω ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับแบทเตอรีแบบมีและไม่มีสารเติมแต่งก่อนทดสอบการประจุ/คายประจุซึ่งมีความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ประมาณ 2.2Ω จะเห็นได้ว่าแบทเตอรีที่ไม่มีสารเติมแต่งหลังทดสอบการประจุ/คายประจุมีค่าความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้นหลังการใช้งาน ซึ่งอาจเป็นผลได้จากหลายสาเหตุ เช่นอิเล็กโทรไลต์มีการเสียดสภาพเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาที่ไม่พึงประสงค์ เช่นกระบวนการสลายตัวของน้ำทำให้ออออนในอิเล็กโทรไลต์เคลื่อนที่ช้าลง ส่งผลให้ความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ที่ปราศจากเอทิลีนคาร์บอนเนตเปลี่ยนแปลงไปจากก่อนการทดสอบมาก ในขณะที่เมื่อพิจารณาความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ของแบทเตอรีที่มีเอทิลีนคาร์บอนเนตหลังทดสอบการประจุ/คายประจุ มีค่าใกล้เคียงกับก่อนการทดสอบ บ่งบอกได้ถึงคุณสมบัติของอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งคาดว่า เป็นผลมาจากการเกิดชั้นฟิล์มบริเวณระหว่างผิวขั้วกับอิเล็กโทรไลต์โดยฟิล์มนี้ช่วยลดการสัมผัสกันโดยตรงของขั้วแอโนดกับน้ำของอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ช่วยลดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่พึงประสงค์ ดังนั้นการที่แบทเตอรีที่มีเอทิลีนคาร์บอนเนตมีความต้านทานบริเวณพื้นผิว (1.0Ω) แตกต่างจากแบทเตอรีที่ไม่มีสารเติมแต่งที่ไม่มีมีความต้านทานในส่วนนี้ จึงเชื่อว่าเป็นผลมาจากชั้นฟิล์มนี้นั่นเอง



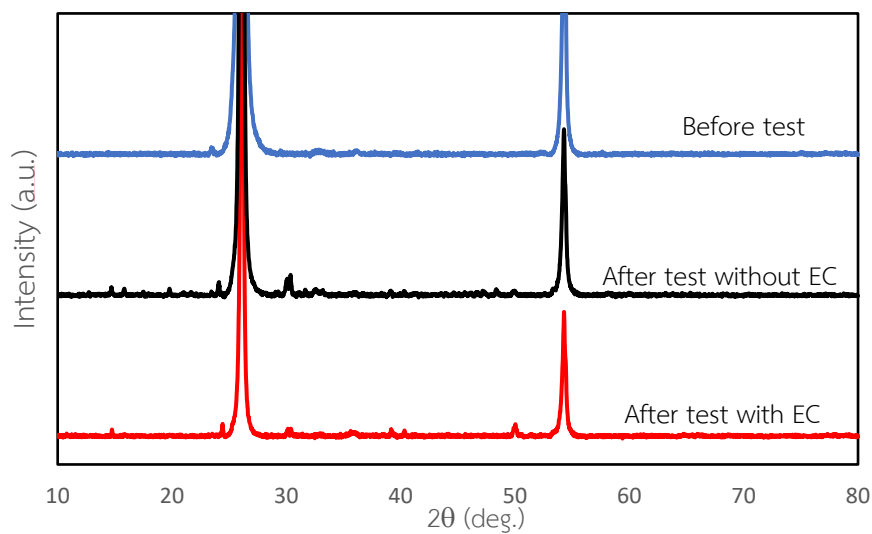
รูปที่ 4.14 (a), (b) และ (c) EIS ของแบทเตอรี Zn-MnO₂ ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนตหลังทดสอบการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และวงจรสมมูลของแบทเตอรีที่ (d) ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนเนต และ (e) มีเอทิลีนคาร์บอนเนต

ตารางที่ 4.2 ค่า R_s , R_{sf} และ R_{ct} ของแบตเตอรี่ Zn-MnO₂ ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนาทหลังทดสอบ การประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ซึ่งได้มาจากการจำลองแบบ เสมือนด้วยโปรแกรม ZView

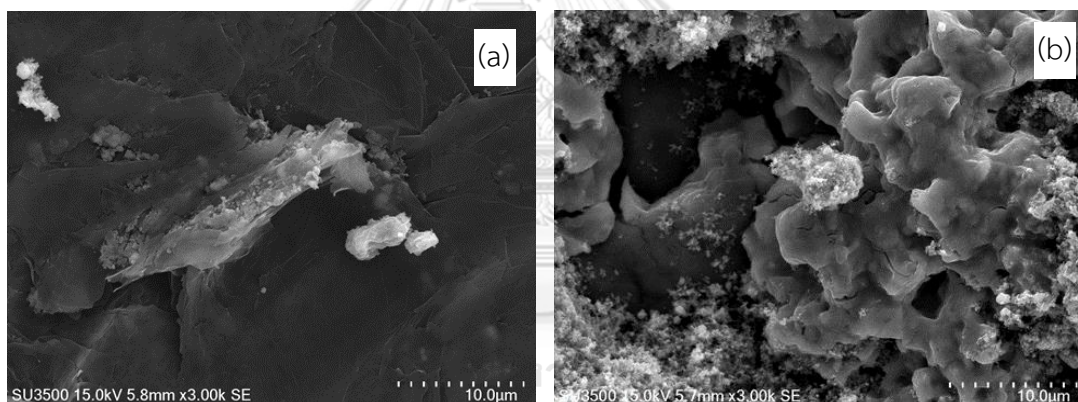
Type of electrolyte	R_s (Ω)	R_{sf} (Ω)	R_{ct} (Ω)
Without EC	5.8	-	83.6
With EC	2.4	1.0	83.6

4.5.2 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของขั้วแคโทด

ดังแสดงในรูปที่ 4.15 จากการศึกษาขั้วแคโทดหลังผ่านการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่ารูปแบบของยอดสัญญาณ ของแบตเตอรี่ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนาทมีลักษณะใกล้เคียงกับลักษณะยอดสัญญาณก่อนการ ประจุ/คายประจุมาก โดยยอดสัญญาณเพิ่มเติมของขั้วแมงกานีสไดออกไซด์หลังการใช้งาน เป็น ยอดสัญญาณของอิเล็กโทรไลต์ที่คงเหลืออยู่บนขั้ว และเมื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพของขั้วแคโทด ด้วยเทคนิคภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังแสดงในรูปที่ 4.16 พบว่า สัณฐานวิทยาของแมงกานีสไดออกไซด์ของแบตเตอรี่ทั้งสองมีความแตกต่างกันซึ่งไม่สามารถสรุปได้ แน่ชัดว่าเป็นเพราะเหตุใด เนื่องจากในกระบวนการเตรียมขั้วแคโทด ต้องลอกแผ่นกั้นขั้วออกจาก ขั้วแคโทด จึงอาจส่งผลให้เกิดความไม่เรียบของผิวขั้ว อย่างไรก็ตามสังเกตได้ว่าแมงกานีสไดออกไซด์มี การจับตัวกันแน่นหลังการใช้งาน ผลการวิเคราะห์ที่กล่าวมาข้างต้นนี้จึงสามารถสรุปได้ว่า ถึงแม้ว่าการเติมเอทิลีนคาร์บอนาทจะช่วยส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ให้ดีขึ้น (ดังแสดงในผลการ วิเคราะห์ cyclic voltammogram รูปที่ 4.11) แต่ไม่ทำให้โครงสร้างของขั้วแคโทดในทางเคมีและ ทางกายภาพเปลี่ยนแปลงไปหลังการใช้งาน



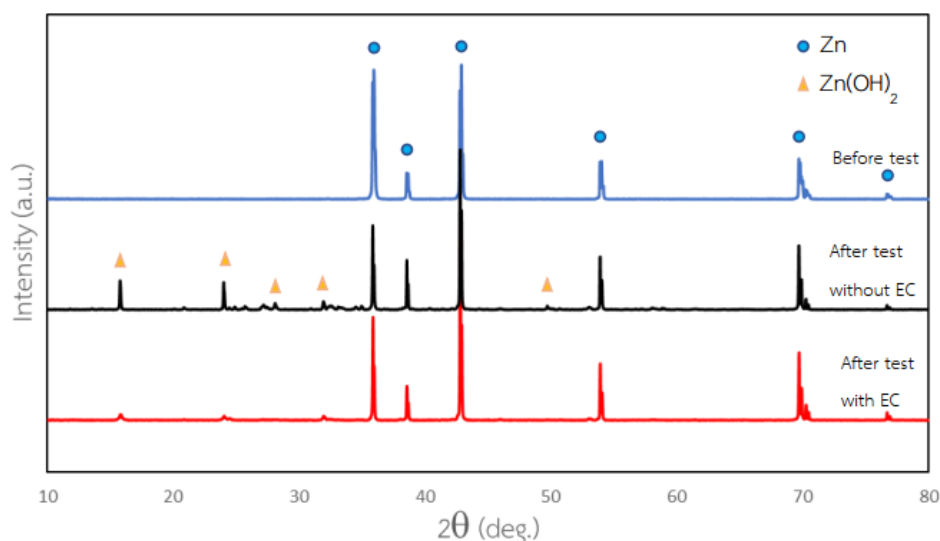
รูปที่ 4.15 รูปแบบ XRD ของขั้วแคโทดก่อนและหลังผ่านการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ในแบตเตอรี่แบบไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนต



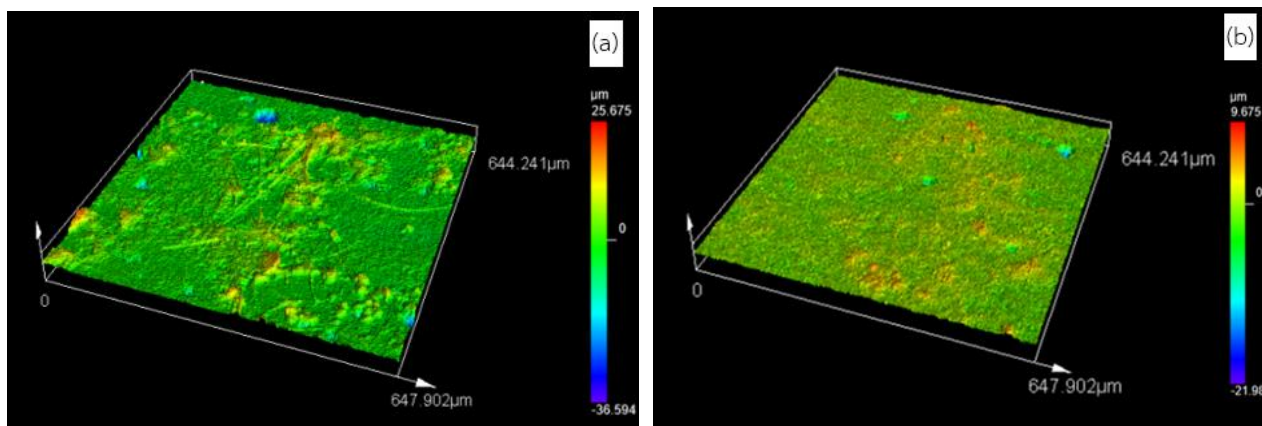
รูปที่ 4.16 ภาพ SEM ของขั้วแคโทดหลังผ่านการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ในแบตเตอรี่แบบ (a) ไม่มีและ (b) มีเอทิลีนคาร์บอนเนต

4.5.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของซั้วแอโนด

จากรูปที่ 4.17 แสดงการศึกษาซั้วแอโนดหลังผ่านการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าแบตเตอรี่ทั้งสองปรากฏยอดสัญญาณของซิงค์ไฮดรอกไซด์ (Zn(OH)_2) ขึ้น เป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้จากการเกิดปฏิกิริยาการกัดกร่อน ($\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_2(\text{s})$) โดยรูปแบบยอดสัญญาณตรงกับลักษณะโครงสร้างผลึกเฟสแลมบ์ดา (JCPDS card no.01-089-0138) [62] แต่แบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนเนตมีปริมาณน้อยกว่าแบตเตอรี่ที่ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนเนตอย่างมีนัยสำคัญ จึงกล่าวได้ว่าการเติมเอทิลีนคาร์บอนเนตในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำช่วยลดการเกิดซิงค์ไฮดรอกไซด์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่พึงประสงค์ได้ และดังแสดงในรูปที่ 4.18 เมื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพของซั้วแคโทดด้วยเทคนิคภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์คอนโฟคอลชนิดที่ใช้เลเซอร์แบบส่องกราด พบว่าสัญญาณวิทยาของซั้วสังกะสีในแบตเตอรี่ที่เติมเอทิลีนคาร์บอนเนตมีความสูงของสังกะสีสม่ำเสมอและเป็นระเบียบกว่าซั้วสังกะสีในแบตเตอรี่ที่ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนเนต บ่งบอกได้ว่าเอทิลีนคาร์บอนเนตช่วยให้การพอกพูนกลับของสังกะสีไอออนมีความกระจายตัวมากยิ่งขึ้น การลดลงของการเกิดซิงค์ไฮดรอกไซด์และการพอกพูนของสังกะสีมีความเป็นระเบียบนี้ คาดว่าเป็นผลมาจากการเกิดชั้นฟิล์มบริเวณระหว่างผิวซั้วสังกะสีขณะประจุกลับโดยฟิล์มนี้ช่วยลดการสัมผัสกันโดยตรงของซั้วแอโนดกับน้ำของอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ช่วยลดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่พึงประสงค์จากนั้นเช่นการเกิดซิงค์ไฮดรอกไซด์ ทั้งยังช่วยให้กระจายการพอกพูนของซั้วแอโนดไม่ให้สะสมเฉพาะบริเวณจนเกิดเป็นการพอกพูนแบบกึ่งก้าน ซึ่งเป็นเหตุให้สังกะสีมีความสูงไม่สม่ำเสมอ



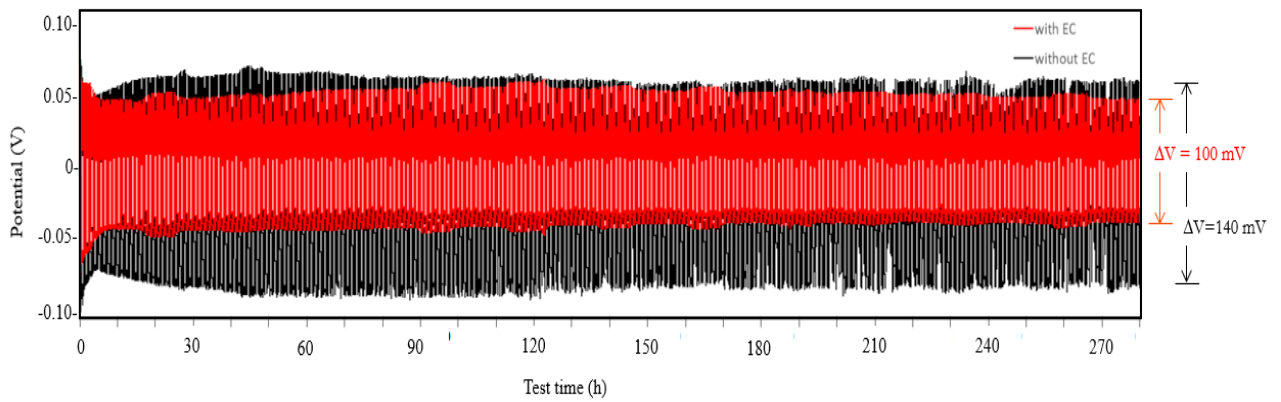
รูปที่ 4.17 รูปแบบ XRD ของซั้วแอโนดก่อนและหลังผ่านการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ในแบตเตอรี่แบบไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนต



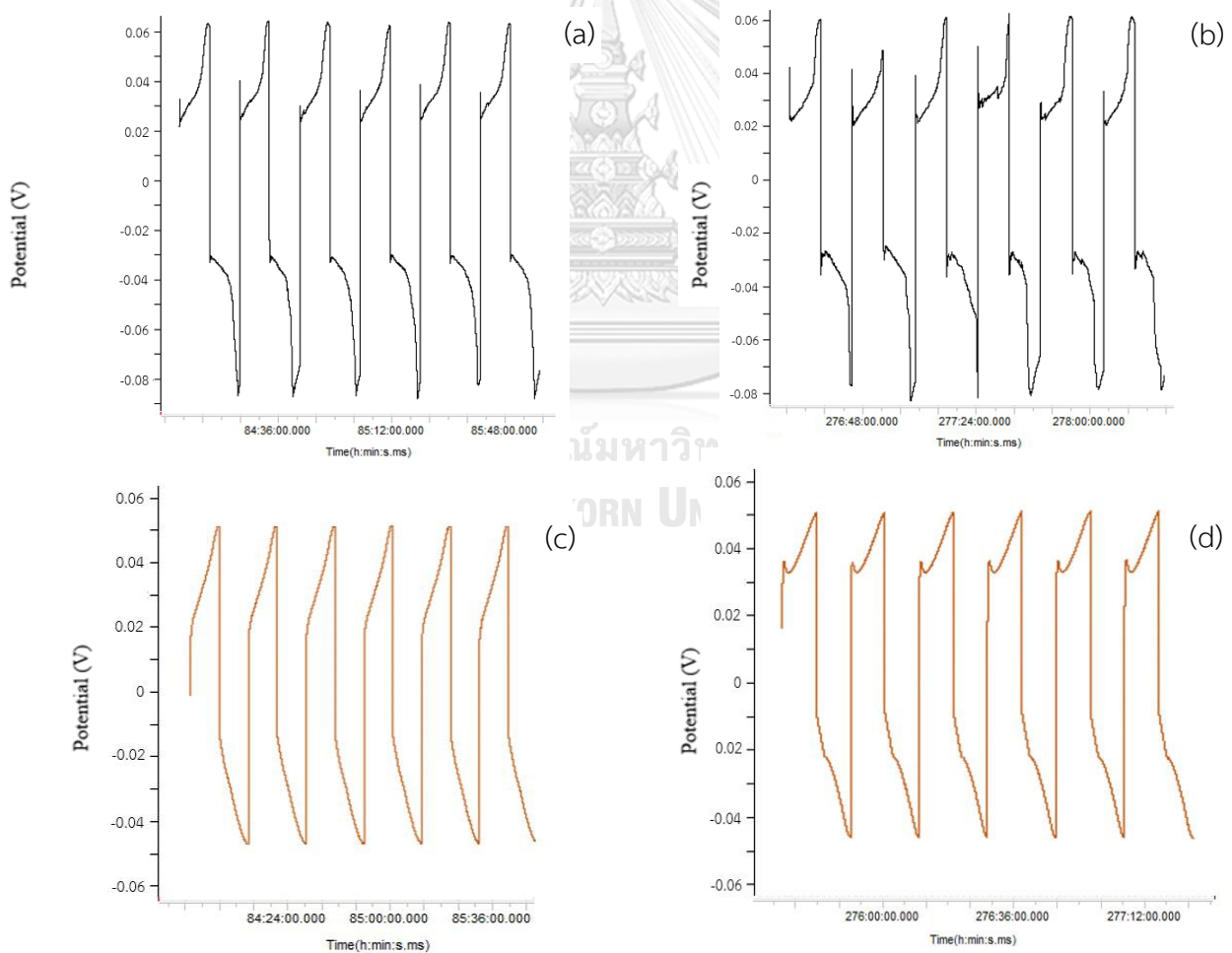
รูปที่ 4.18 ภาพ LSCM ของขั้วแอโนดหลังผ่านการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ในแบตเตอรี่แบบ (a) ไม่มีและ (b) มีเอทิลีนคาร์บอนเนต

4.6 การทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ (cyclic plating / stripping processes of Zn-Zn symmetric cells)

รูปที่ 4.19 แสดงการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ที่มีความหนาแน่นกระแส 0.2 mA/cm^2 เพื่อยืนยันสมมติฐานที่ว่า การเติมเอทิลีนคาร์บอนเนตในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำช่วยป้องกันการเกิดการพอกพูนแบบกิ่งก้านของสังกะสีเปรียบเทียบกับอิเล็กโทรไลต์ที่ปราศจากสารเติมแต่งนี้ ผลการทดสอบพบว่า แบตเตอรี่ที่ปราศจากเอทิลีนคาร์บอนเนตมีค่าโพลาไรเซชัน (polarization) หลังจากผ่านไป 5 ชั่วโมงมีความเสถียรในช่วงแรก ดังแสดงในรูป 4.20a แต่เมื่อทดสอบเป็นเวลานาน พบความไม่สม่ำเสมอของศักย์ไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 4.20b ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากการเกิดการพอกพูนแบบกิ่งก้านของสังกะสีสะสม ทำให้การพอกพูนและละลายสังกะสีมีประสิทธิภาพไม่ดีเท่าในช่วงแรกของการทดสอบ ในขณะที่แบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนเนตหลังจากผ่านไป 7 ชั่วโมง ค่าโพลาไรเซชัน ลดลงจาก $\sim 60 \text{ mV}$ ไปเป็น $\sim 50 \text{ mV}$ และคงที่อย่างสม่ำเสมออยู่ที่ค่าโพลาไรเซชันนี้ตลอด 280 ชั่วโมงในการทดสอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.20c และ 4.20d และเมื่อพิจารณาตลอดทั้งการทดสอบพบว่าค่าโพลาไรเซชันของแบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนเนต ($\Delta V = 100 \text{ mV}$) มีค่าน้อยกว่าแบตเตอรี่ที่ไม่มีสารเติมแต่ง ($\Delta V = 140 \text{ mV}$) แสดงให้เห็นว่าแบตเตอรี่ที่เติมเอทิลีนมีเสถียรภาพในการใช้งาน และมีความสามารถในการพอกพูนกลับดียิ่งขึ้นในกระบวนการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากการเกิดฟิล์มบริเวณผิวขั้วแอโนดช่วยให้กระจายการพอกพูนของขั้วแอโนดให้ไม่สะสมเฉพาะบริเวณจนเกิดเป็นกิ่งก้านของสังกะสี



รูปที่ 4.19 ผลการทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ที่เติมสารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอนเนต (เส้นสีแดง) และไม่เติมเอทิลีนคาร์บอนเนต (เส้นสีดำ)

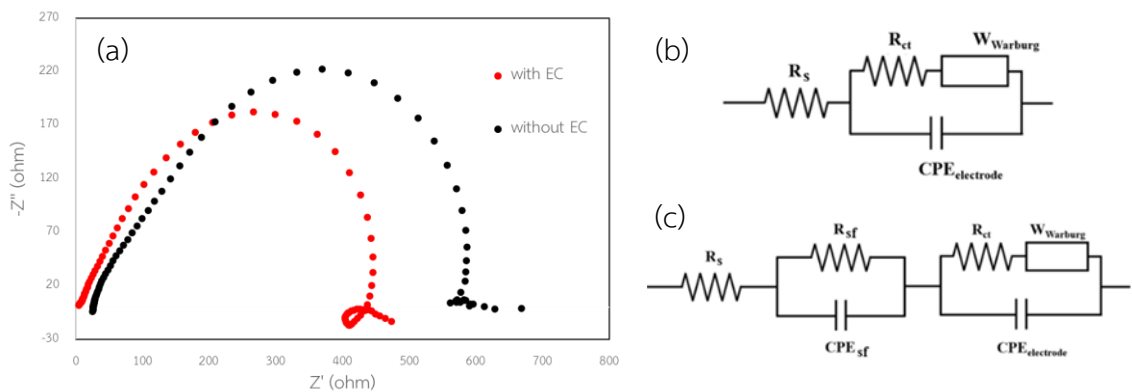


รูปที่ 4.20 รูปแบบศักย์ไฟฟ้าที่มาตรฐานส่วนต่าง ๆ ของสังกะสีในแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ที่ (a), (b) ไม่เติมเอทิลีนคาร์บอนเนต และ (c), (d) เติมสารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอนเนต

4.7 สมบัติเชิงกายภาพและเชิงไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์หลังทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสี (structural and electrochemical characterizations of Zn-Zn symmetric batteries after cycling)

4.7.1 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

รูปที่ 4.21a แสดงผลการวิเคราะห์ Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) เพื่อศึกษาการเคลื่อนที่ของประจุภายหลังจากผ่านการทดสอบที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 mA/cm^2 จำนวน 500 รอบ เมื่อแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์มีอิเล็กโทรไลต์แตกต่างกัน ผลการทดสอบพบว่าสามารถเขียนในรูปแบบวงจรที่เหมาะสมกับแบตเตอรี่ที่ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนเตได้ดังรูปที่ 4.21b ซึ่งเป็นวงจรเดียวกันกับแบตเตอรี่ก่อนการใช้งาน และวงจรที่เหมาะสมกับแบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนเตได้ดังรูปที่ 4.21c ซึ่งแตกต่างจากแบตเตอรี่ก่อนการใช้งาน จะเห็นว่าผลการทดสอบของแบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนเตสัมพันธ์กับวงจรจำลองที่มีความต้านทานบริเวณผิวขั้ว-อิเล็กโทรไลต์ ซึ่งแตกต่างจากแบตเตอรี่ที่ไม่เติมเอทิลีนคาร์บอนเต ซึ่งเชื่อได้ว่าความต้านทานในส่วนนี้เป็นผลมาจากการมีอยู่ของชั้นฟิล์มที่พื้นผิวขั้วสังกะสี ซึ่งแบตเตอรี่ที่ไม่มีสารเติมแต่งมีความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ (R_s) เท่ากับ 24.4Ω ในขณะที่แบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนเตที่มีค่าเท่ากับ 4.7Ω ซึ่งอาจเกิดได้จากหลายสาเหตุเช่นอิเล็กโทรไลต์ของแบตเตอรี่ที่ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนเตเสียสภาพเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาที่ไม่พึงประสงค์เช่น กระบวนการสลายตัวของน้ำ ในขณะที่แบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนเตมีชั้นฟิล์มบริเวณผิวขั้วที่ช่วยป้องกันการเกิดปฏิกิริยาเหล่านี้ ความต้านทานของแบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนเตหลังการทดสอบจึงมีค่าน้อยกว่า และเชื่อว่าความต้านทานบริเวณพื้นผิวขั้ว (R_{sf}) ของแบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนเตที่มีค่า 37.4Ω มาจากการเกิดชั้นฟิล์มนั่นเอง ซึ่งแตกต่างจากแบตเตอรี่ที่ไม่มีสารเติมแต่งซึ่งเชื่อว่าไม่เกิดชั้นฟิล์มขึ้นจึงไม่มีความต้านทานในส่วนนี้ ต่อมาเมื่อพิจารณาความต้านทานการถ่ายเทประจุ (R_{ct}) แบตเตอรี่ที่ไม่มีสารเติมแต่งมีค่า 569.0Ω ในขณะที่แบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนเตมีค่า 412.6Ω บ่งบอกว่าการเติมสารเติมแต่งเอทิลีนคาร์บอนเตช่วยส่งเสริมการถ่ายเทประจุบริเวณผิวขั้วกับอิเล็กโทรไลต์



รูปที่ 4.21 (a) EIS ของแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนेटหลังทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสี จำนวน 500 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 mA/cm^2 และวงจรสมมูลของแบตเตอรี่ที่ (b) ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนेट และ (c) มีเอทิลีนคาร์บอนेट

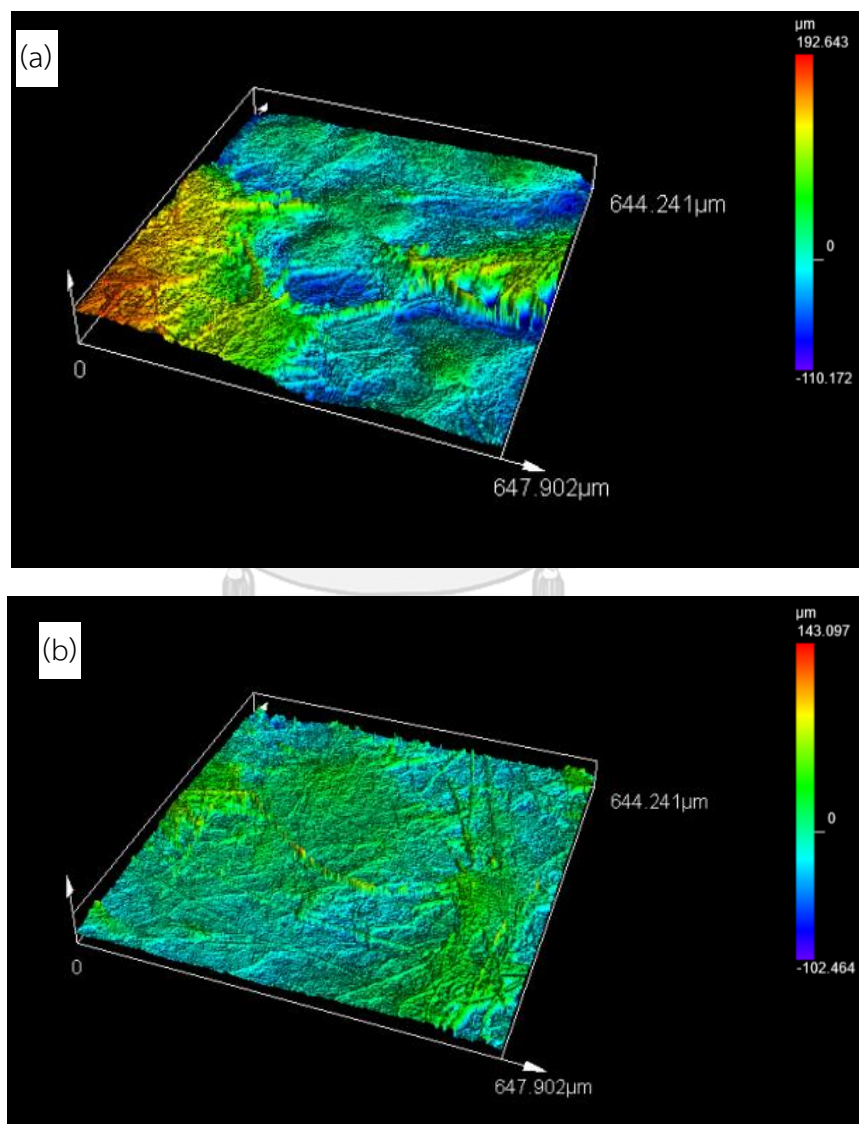
ตารางที่ 4.3 ค่า R_s R_{sf} และ R_{ct} ของแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนेटหลังทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสี จำนวน 500 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 mA/cm^2 ซึ่งได้มาจากการจำลองแบบเสมือนด้วยโปรแกรม ZView

Type of electrolyte	R_s (Ω)	R_{sf} (Ω)	R_{ct} (Ω)
Without EC	24.4	-	569.0
With EC	4.7	37.4	412.6

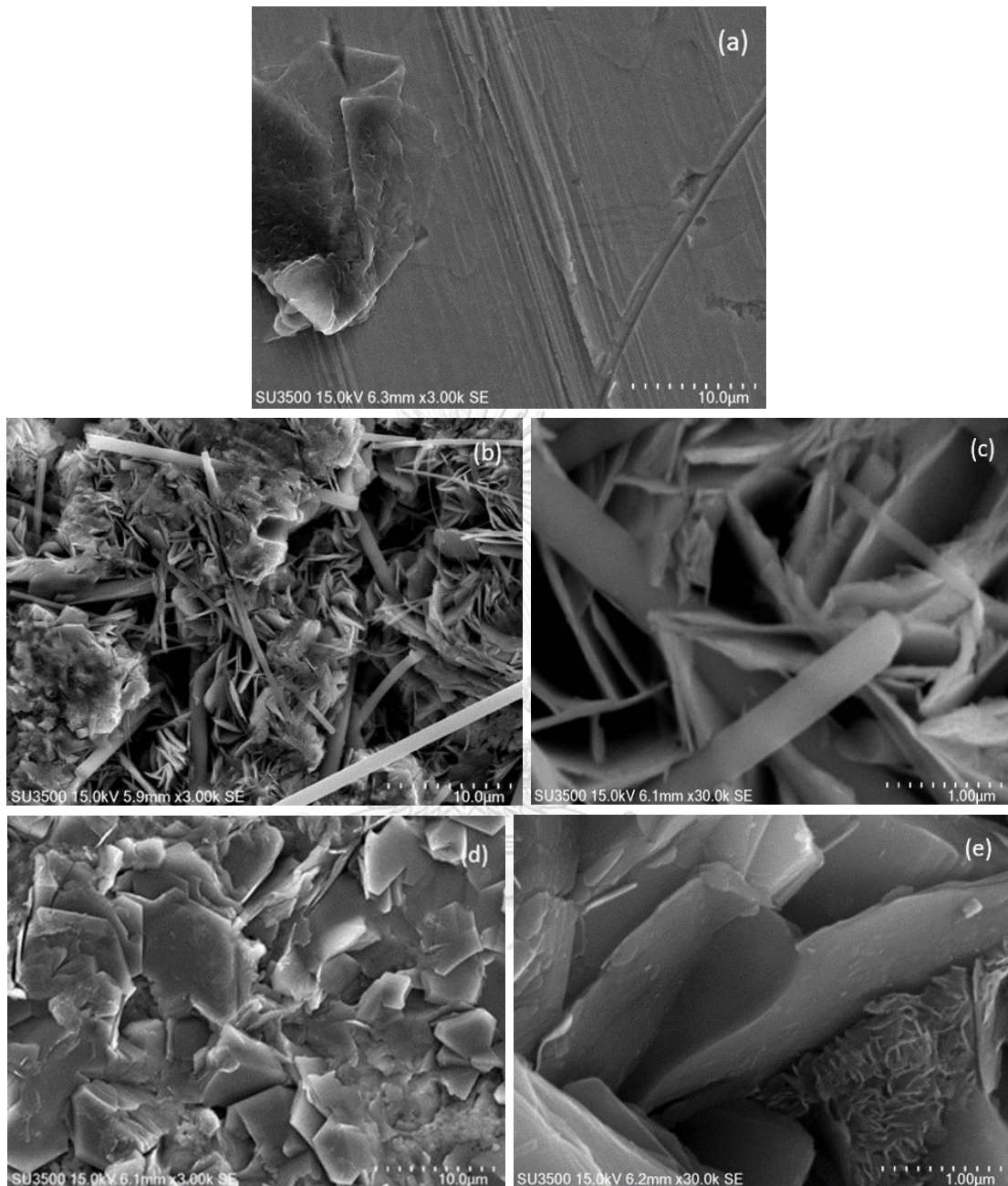
4.7.2 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของสังกะสี

ลักษณะทางกายภาพของสังกะสีหลังผ่านการทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 mA/cm^2 จำนวน 500 รอบถูกศึกษาด้วยเทคนิคภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์คอนโฟคอลชนิดที่ใช้เลเซอร์ในการส่องกราด แสดงในรูปที่ 4.22 และเทคนิคภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงในรูปที่ 4.23 ผลการศึกษาพบว่าสังกะสีในแบตเตอรี่ที่ปราศจากเอทิลีนคาร์บอนेट พบการก่อตัวแบบกิ่งก้านของสังกะสีจำนวนมากและมีความสูงที่ไม่สม่ำเสมอ ซึ่งนำไปสู่การเติบโตของกิ่งก้านทะลุผ่านแผ่นกั้นขั้วและสัมผัสกับขั้วแคโทด เป็นเหตุให้เกิดการลัดวงจรของแบตเตอรี่ ทำให้อายุการใช้งานสั้นลง ในขณะที่แบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนेट ปรากฏการพอกพูนสังกะสีที่เรียบกว่า มีความสูงสม่ำเสมอ และมีลักษณะคล้ายหกลเหลี่ยมซึ่งช่วยยับยั้งการเกิดการทะลุผ่านแผ่นกั้นขั้ว นำไปสู่การลดโอกาสการเกิดลัดวงจรในแบตเตอรี่ และการพอกพูนของสังกะสีที่เป็นระเบียบนี้ยังช่วยให้คงประสิทธิภาพการ

ประจุและคายประจุให้มีเสถียรภาพในการใช้งานอีกด้วย ผลการทดลองข้างต้นนี้ทำให้เชื่อได้ว่าการเติมเอทิลีนคาร์บอนทำให้เกิดชั้นฟิล์มบริเวณผิวขั้วแอโนด ชั้นฟิล์มนี้ช่วยให้กระจายการพอกพูนของสังกะสีไม่สะสมเฉพาะบริเวณ เพราะโดยปกติแล้ว การพอกพูนของสังกะสีในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำมักอยู่ในรูปแบบกิ่งก้านเนื่องจากประจุลบในขั้วแอโนดไปสะสมอยู่บริเวณกิ่งก้านจำนวนมาก ทำให้ประจุบวก Zn^{2+} เคลื่อนที่เข้ามาและเกิดการเติบโตแบบกิ่งก้านพอกพูนสะสมขึ้นอีก ซึ่งฟิล์มที่คาดว่าจะเกิดขึ้นนี้มีคุณสมบัติต้องการอิเล็กตรอน (reduction film) จึงช่วยไปเคลือบบริเวณที่มีอิเล็กตรอนสะสมอยู่ ส่งผลให้ช่วยยับยั้งการเกิดการพอกพูนแบบกิ่งก้านนั่นเอง



รูปที่ 4.22 ภาพ LSCM ของสังกะสีหลังทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสี จำนวน 500 รอบ ที่ ความหนาแน่นกระแส 0.2 mA/cm² ในแบตเตอรี่แบบ (a) ไม่มีและ (b) มีเอทิลีนคาร์บอน



รูปที่ 4.23 ภาพ SEM ของสังกะสี (a) ก่อนทดสอบ และหลังทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสี จำนวน 500 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 mA/cm^2 ในแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ที่ (b), (c) ไม่มี เอทีสคาร์บอน และ (d), (e) มีเอทีสคาร์บอน

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของสารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำต่อสมรรถนะและอายุการใช้งานของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบประจุกลับได้ จากการศึกษาผลของการเติมเอทิลีนคาร์บอเนต (ethylene carbonate, EC) ในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำโดยมี $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 2 โมลาร์และ $MnSO_4$ ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์เป็นเกลือ พบว่าการเติมเอทิลีนคาร์บอเนต 6 กรัมในอิเล็กโทรไลต์ 100 มิลลิลิตรหรือ 6% น้ำหนัก/ปริมาตร เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุดที่ช่วยเพิ่มสมรรถนะของแบตเตอรี่ได้สูงที่สุด ซึ่งเป็นผลมาจากเอทิลีนคาร์บอเนตช่วยลดเครือข่ายของพันธะไฮโดรเจนในน้ำ ส่งผลให้ค่าความต้านของอิเล็กโทรไลต์ลดลง ดังแสดงในผลการทดสอบ EIS รูปที่ 4.10 สังกะสีไอออนจึงเคลื่อนที่ในอิเล็กโทรไลต์ได้คล่องตัวมากยิ่งขึ้น มากกว่านั้นจากผลการทดสอบ CV ดังแสดงในรูปที่ 4.11 เอทิลีนคาร์บอเนตช่วยส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของซั้วแคโทดได้ดียิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังคาดว่ามีการเกิดฟิล์มที่มีคุณสมบัติต้องการอิเล็กตรอน (reduction film) บริเวณผิวซั้วแอโนดในแบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอเนต ซึ่งการมีอยู่ของชั้นฟิล์มนี้สอดคล้องกับผลการทดสอบคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของสังกะสีหลังการทดสอบการประจุ/คายประจุ ที่ช่วยยับยั้งการเกิด $Zn(OH)_2$ รวมถึงช่วยให้การพอกพูนของสังกะสีเป็นระเบียบมากขึ้น โดยในรอบแรกแบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอเนตมีประสิทธิภาพโคลอมบิก 98.9% และความจุในการคายประจุ 204.0 mA h/g ที่ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 0.1 A/g และมีอัตราการอัดประจูนกลับ (recovery rate) สูงถึง 99.0% หลังจากเปลี่ยนความหนาแน่นกระแสกลับจาก 5.0 A/g เป็น 0.1 A/g สอดคล้องกับผลการศึกษา CV ที่บ่งชี้ว่าเอทิลีนคาร์บอเนตช่วยส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่สมดุลกับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมากขึ้น เปรียบเทียบกับอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำที่ปราศจากเอทิลีนคาร์บอเนตที่ให้ประสิทธิภาพโคลอมบิกในรอบแรก 97.8% ความจุในการคายประจุ 111.5 mA h/g ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 A/g และมีอัตราการอัดประจูนกลับ 90.1% หลังจากเปลี่ยนจากความหนาแน่นกระแสกลับ 5.0 A/g เป็น 0.1 A/g และเมื่อเพิ่มจำนวนรอบการประจุ/คายประจุของแบตเตอรี่ พบว่าการเติมเอทิลีนคาร์บอเนตในอิเล็กโทรไลต์ช่วยเพิ่มเสถียรภาพของรอบการใช้งานเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ที่ไม่มีสารเติมแต่ง ซึ่งเชื่อว่าเป็นผลจากการที่ชั้นฟิล์มที่ผิวแอโนดช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่พึงประสงค์ที่รบกวนการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์หลักและช่วยให้การพอกพูนของสังกะสีเป็นมีความกระจายตัวสม่ำเสมอขึ้น ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกับผลทดสอบแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ (Zn/Zn symmetric cells) เพื่อศึกษาผลของการเติมเอทิลีนคาร์บอเนตต่อคุณสมบัติการพอกพูนและการละลายสังกะสี โดย

พบว่าโพลาไรเซชัน (polarization) ของแบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนจะต่ำกว่าอิเล็กโทรไลต์ที่ปราศจากเอทิลีนคาร์บอน และมีอัตราการพอกพูนและละลายของสังกะสีที่เสถียรตลอดกระบวนการ ประกอบกับลักษณะทางสัณฐานของขั้วสังกะสีหลังผ่านการทดสอบ แสดงให้เห็นว่าเอทิลีนคาร์บอนสามารถยับยั้งการเกิดการพอกพูนสังกะสีแบบแบบกิ่งก้านได้ดี นำไปสู่การลดโอกาสการเกิดการลัดวงจรในแบตเตอรี่และช่วยให้คงประสิทธิภาพการประจุและคายประจุให้มีเสถียรภาพในการใช้งานอีกด้วย

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 เนื่องจากในช่วงการทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่เป็นช่วงเดียวกับการเกิดโรคระบาดใหญ่คือโควิด-19 ส่งผลให้ศูนย์เครื่องมือทดสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีปิดทำการเป็นระยะเวลานาน ส่งผลให้ไม่สามารถตรวจสอบชิ้นงานได้ครบตามที่ตั้งเป้าหมายไว้ เช่น การวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) ซึ่งจะช่วยให้งานวิจัยนี้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

5.2.2 งานวิจัยนี้เป็นการวิจัยด้วยการทดลองในห้องปฏิบัติการ ซึ่งการตรวจสอบสมบัติบางประการที่เกิดขึ้นขณะทดลองไม่สามารถทำได้เนื่องจากข้อจำกัดของอุปกรณ์ เช่น การตรวจสอบการเกิดขึ้นฟิล์มบริเวณระหว่างขั้วแอโนดกับอิเล็กโทรไลต์ จึงสามารถตรวจสอบได้เพียงผลพลอยได้ของการเกิดฟิล์มเท่านั้น หากงานวิจัยนี้ได้รับการต่อยอดให้เกิดการศึกษาในระดับการจำลองแบบเสมือนด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ เช่นการจำลองโมเลกุลพลวัต (molecular dynamics simulation, MD) จะช่วยให้สามารถยืนยันสมมติฐานได้เป็นอย่างดี

บรรณานุกรม

1. Jusys, Z., et al., *A novel DEMS approach for studying gas evolution at battery-type electrode|electrolyte interfaces: High-voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode in ethylene and dimethyl carbonate electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 2019. 314: p. 188-201.
2. Chengsi Pan, R.Z., Ralph G. Nuzzo,* and Andrew A. Gewirth, *Zn_{Nix}M_{nx}Co_{2-2x}O₄ Spinel as a High-Voltage and High-Capacity Cathode Material for Nonaqueous Zn-Ion Batteries*. *Advanced Energy Materials*, 2018. 8: p. 1800589.
3. Xu, W., et al., *Diethyl ether as self-healing electrolyte additive enabled long-life rechargeable aqueous zinc ion batteries*. *Nano Energy*, 2019. 62: p. 275-281.
4. Wang, L., et al., *Conductive graphite fiber as a stable host for zinc metal anodes*. *Electrochimica Acta*, 2017. 244: p. 172-177.
5. Li, C., et al., *Spatially homogeneous copper foam as surface dendrite-free host for zinc metal anode*. *Chemical Engineering Journal*, 2020. 379: p. 122248.
6. Chae, M.S., et al., *Organic electrolyte-based rechargeable zinc-ion batteries using potassium nickel hexacyanoferrate as a cathode material*. *Journal of Power Sources*, 2017. 337: p. 204-211.
7. Guo, S., et al., *Fundamentals and perspectives of electrolyte additives for aqueous zinc-ion batteries*. *Energy Storage Materials*, 2021. 34: p. 545-562.
8. Hirata, K., et al., *A carbonate-free electrolyte for lithium-ion batteries based on lithium bis(fluorosulfonyl)imide and 2-methylglutaronitrile enabling graphite negative electrodes*. *Electrochimica Acta*, 2019. 303: p. 49-55.
9. Le, L.T.M., et al., *Mixing ionic liquids and ethylene carbonate as safe electrolytes for lithium-ion batteries*. *Journal of Molecular Liquids*, 2018. 271: p. 769-777.
10. Zhou, H., Z. Fang, and J. Li, *LiPF₆ and lithium difluoro(oxalato)borate/ethylene carbonate + dimethyl carbonate + ethyl(methyl)carbonate electrolyte for Li₄Ti₅O₁₂ anode*. *Journal of Power Sources*, 2013. 230: p. 148-154.
11. Thomas, B.R., *Linden's Handbook of Batteries, Fourth Edition*. 4th ed. ed. 2011,

New York: McGraw-Hill Education.

12. Berndt, D., *Maintenance-free batteries : lead-acid, nickel/cadmium, nickel/metal hydride : a handbook of battery technology*. 1997, Somerset, England; New York: Research Studies Press ; John Wiley & Sons.
13. Jia, H., et al., *Recent advances in zinc anodes for high-performance aqueous Zn-ion batteries*. *Nano Energy*, 2020. 70: p. 104523.
14. Xu, C., et al., *Energetic zinc ion chemistry: the rechargeable zinc ion battery*. *Angewandte Chemie*, 2012. 51 4: p. 933-5.
15. Banik, S.J. and R. Akolkar, *Suppressing Dendritic Growth during Alkaline Zinc Electrodeposition using Polyethylenimine Additive*. *Electrochimica Acta*, 2015. 179: p. 475-481.
16. Huang, K., et al., *Electrolyte formulation to enable ultra-stable aqueous Zn-organic batteries*. *Journal of Power Sources*, 2021. 482: p. 228904.
17. Ma, L., Chen, S., Li, H., Ruan, Z., Tang, Z., Liu, Z., Wang, Z., Huang, Y., Pei, Z., Zapien, J.A., C. Zhi, , *Initiating a mild aqueous electrolyte Co₃O₄/Zn battery with 2.2V-high voltage and 5000-cycle lifespan by a Co(III) rich-electrode*. *Energy & Environmental Science*, 2018. 11: p. 2521–2530
18. Liu, J., et al., *Initiating a wide-temperature-window yarn zinc ion battery by a highly conductive iongel*. *Materials Today Energy*, 2020. 16: p. 100372.
19. Wan, F., et al., *Aqueous rechargeable zinc/sodium vanadate batteries with enhanced performance from simultaneous insertion of dual carriers*. *Nature Communications*, 2018. 9(1): p. 1656.
20. Zhang, Y., et al., *Rechargeable Aqueous Zinc-Ion Batteries in MgSO₄/ZnSO₄ Hybrid Electrolytes*. *Nano-Micro Letters*, 2020. 12.
21. Li, N., et al., *Bi-Cation Electrolyte for a 1.7 V Aqueous Zn Ion Battery*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020. 12(12): p. 13790-13796.
22. Otani, T., Y. Fukunaka, and T. Homma, *Effect of lead and tin additives on surface morphology evolution of electrodeposited zinc*. *Electrochimica Acta*, 2017. 242.
23. Kim, H.-I. and H.-C. Shin, *SnO additive for dendritic growth suppression of*

- electrolytic zinc*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. 645: p. 7-10.
24. Chang, G.-W., et al., *Inhibition Role of Trace Metal Ion Additives on Zinc Dendrites during Plating and Stripping Processes*. Advanced Materials Interfaces, 2019. 6: p. 1901358.
 25. Sun, K.E.K., et al., *Highly Sustainable Zinc Anodes for a Rechargeable Hybrid Aqueous Battery*. Chemistry, 2018. 24(7): p. 1667-1673.
 26. Weng, G.-M., et al., *Unlocking the capacity of iodide for high-energy-density zinc/polyiodide and lithium/polyiodide redox flow batteries*. Energy and Environmental Science, 2017. 10: p. 735-741.
 27. Soundharajan, V., et al., *The dominant role of Mn²⁺ additive on the electrochemical reaction in ZnMn₂O₄ cathode for aqueous zinc-ion batteries*. Energy Storage Materials, 2020. 28: p. 407-417.
 28. Hou, Z., et al., *Surfactant widens the electrochemical window of an aqueous electrolyte for better rechargeable aqueous sodium/zinc battery*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. 5(2): p. 730-738.
 29. Sun, K.E.K., et al., *Suppression of Dendrite Formation and Corrosion on Zinc Anode of Secondary Aqueous Batteries*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017. 9(11): p. 9681-9687.
 30. Ghavami, R.K. and Z. Rafiei, *Performance improvements of alkaline batteries by studying the effects of different kinds of surfactant and different derivatives of benzene on the electrochemical properties of electrolytic zinc*. Journal of Power Sources, 2006. 162(2): p. 893-899.
 31. Hosseini, S., et al., *Ethanol as an electrolyte additive for alkaline zinc-air flow batteries*. Scientific Reports, 2018. 8(1): p. 11273.
 32. Zhou, H., et al., *Investigation on synergism of composite additives for zinc corrosion inhibition in alkaline solution*. Materials Chemistry and Physics, 2011. 128(1): p. 214-219.
 33. Li, M., et al., *Effect of Additives on Electrodeposition of Nanocrystalline Zinc from Acidic Sulfate Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, 2007. 154(11): p.

- D567.
34. Tang, B., et al., *Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries*. Energy & Environmental Science, 2019. 12(11): p. 3288-3304.
 35. Banik, S.J. and R. Akolkar, *Suppressing Dendrite Growth during Zinc Electrodeposition by PEG-200 Additive*. Journal of The Electrochemical Society, 2013. 160(11): p. D519-D523.
 36. Song, Y., et al., *Real-Time X-ray Imaging Reveals Interfacial Growth, Suppression, and Dissolution of Zinc Dendrites Dependent on Anions of Ionic Liquid Additives for Rechargeable Battery Applications*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. 8(46): p. 32031-32040.
 37. Lee, C.W., et al., *Novel electrochemical behavior of zinc anodes in zinc/air batteries in the presence of additives*. Journal of Power Sources, 2006. 159(2): p. 1474-1477.
 38. Kan, J., H. Xue, and S. Mu, *Effect of inhibitors on Zn-dendrite formation for zinc-polyaniline secondary battery*. Journal of Power Sources, 1998. 74(1): p. 113-116.
 39. Shivkumar, R., G. Paruthimal Kalaignan, and T. Vasudevan, *Effect of additives on zinc electrodes in alkaline battery systems*. Journal of Power Sources, 1995. 55(1): p. 53-62.
 40. Liu, Z., et al., *Dendrite-Free Nanocrystalline Zinc Electrodeposition from an Ionic Liquid Containing Nickel Triflate for Rechargeable Zn-Based Batteries*. Angewandte Chemie International Edition, 2016. 55(8): p. 2889-2893.
 41. Yang, H., et al., *Improved discharge capacity and suppressed surface passivation of zinc anode in dilute alkaline solution using surfactant additives*. Journal of Power Sources, 2004. 128(1): p. 97-101.
 42. Bani Hashemi, A., G. Kasiri, and F. La Mantia, *The effect of polyethyleneimine as an electrolyte additive on zinc electrodeposition mechanism in aqueous zinc-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2017. 258: p. 703-708.
 43. Mackinnon, D.J., J.M. Brannen, and P.L. Fenn, *Characterization of impurity effects in zinc electrowinning from industrial acid sulphate electrolyte*. Journal of Applied

- Electrochemistry, 1987. 17(6): p. 1129-1143.
44. Mitha, A., et al., *Surface Adsorption of Polyethylene Glycol to Suppress Dendrite Formation on Zinc Anodes in Rechargeable Aqueous Batteries*. ChemElectroChem, 2018. 5(17): p. 2409-2418.
 45. Bayaguud, A., et al., *Cationic Surfactant-Type Electrolyte Additive Enables Three-Dimensional Dendrite-Free Zinc Anode for Stable Zinc-Ion Batteries*. ACS Energy Letters, 2020. 5(9): p. 3012-3020.
 46. Hou, Z., et al., *A High-Energy and Long-Life Aqueous Zn/Birnessite Battery via Reversible Water and Zn²⁺ Coinsertion*. Small, 2020. 16(26): p. 2001228.
 47. Zhang, Q., et al., *The Three-Dimensional Dendrite-Free Zinc Anode on a Copper Mesh with a Zinc-Oriented Polyacrylamide Electrolyte Additive*. Angewandte Chemie International Edition, 2019. 58(44): p. 15841-15847.
 48. Zhang, N., et al., *Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities*. Nature Communications, 2017. 8(1): p. 405.
 49. Xu, L., et al., *Interfaces in Solid-State Lithium Batteries*. Joule, 2018. 2(10): p. 1991-2015.
 50. Li, Y., et al., *Improvement of Lithium-Ion Battery Performance at Low Temperature by Adopting Ionic Liquid-Decorated PMMA Nanoparticles as Electrolyte Component*. ACS Applied Energy Materials, 2018. 1.
 51. Muldoon, J., C.B. Bucur, and T. Gregory, *Quest for Nonaqueous Multivalent Secondary Batteries: Magnesium and Beyond*. Chemical Reviews, 2014. 114(23): p. 11683-11720.
 52. Dong, Y., et al., *Non-concentrated aqueous electrolytes with organic solvent additives for stable zinc batteries*. Chemical Science, 2021. 12(16): p. 5843-5852.
 53. Cao, J., et al., *A universal and facile approach to suppress dendrite formation for a Zn and Li metal anode*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. 8(18): p. 9331-9344.
 54. Hishra, S., *Battery test equipment*. 2016, Batteries In A Portable World.
 55. Pawley, J.B., *Confocal laser scanning microscopy; LSCM*. 3 ed. 2006, Handbook of Biological Confocal Microscopy Springer.

56. Wang, C., et al., γ -MnO₂ nanorods/graphene composite as efficient cathode for advanced rechargeable aqueous zinc-ion battery. *Journal of Energy Chemistry*, 2020. 43: p. 182-187.
57. Mai, N.T., et al., Chemical synthesis of blue-emitting metallic zinc nano-hexagons. *CrytEngComm*, 2013. 15(33): p. 6606-6610.
58. Islam, M.M. and A.C.T. van Duin, Reductive Decomposition Reactions of Ethylene Carbonate by Explicit Electron Transfer from Lithium: An eReaxFF Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016. 120(48): p. 27128-27134.
59. Son, H.B., et al., Effect of reductive cyclic carbonate additives and linear carbonate co-solvents on fast chargeability of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂/graphite cells. *Journal of Power Sources*, 2018. 400: p. 147-156.
60. Petrovic, S., *Overpotential*. 2021. p. 59-64.
61. Gadkari, S., et al., Microbial electrosynthesis: is it sustainable for bioproduction of acetic acid? *RSC Advances*, 2021. 11(17): p. 9921-9932.
62. Podlogar, M., et al., The role of hydrothermal pathways in the evolution of the morphology of ZnO crystals. *Ceramics International*, 2016. 42(14): p. 15358-15366.

ภาคผนวก ก
ข้อมูลการทดลอง

ตารางที่ ก.1 ค่าความจุของการประจุ (charge) ของแบตเตอรี่ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนตที่สัดส่วน 5, 6, 7 และ 8 กรัมต่ออิเล็กโทรไลต์ 100 มิลลิลิตร ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ

Current density(A/g)	Cycle number	Without EC (mAh/g)	5g EC (mAh/g)	6g EC (mAh/g)	7g EC (mAh/g)	8g EC (mAh/g)
0.1	1	114.0	182.5	206.2	194.2	165.8
	2	114.3	183.6	202.3	191.9	165.2
	3	114.2	183.5	202.9	190.2	162.4
	4	113.8	183.3	203.0	189.6	160.5
	5	113.4	183.3	203.4	189.2	160.1
0.2	6	91.6	128.2	153.6	148.9	108.2
	7	91.7	127.6	152.7	148.9	107.9
	8	89.1	125.3	149.6	147.2	105.9
	9	87.8	123.8	146.7	145.2	104.5
	10	87.0	122.6	144.5	143.1	103.6
0.4	11	67.5	95.2	109.3	109.1	78.1
	12	66.9	95.1	109.2	109.1	78.2
	13	65.5	94.3	107.5	107.1	77.7
	14	65.3	93.5	106.1	105.6	77.7
	15	65.3	93.9	104.8	104.3	77.6
0.6	16	53.9	73.4	86.9	86.5	76.5
	17	53.9	73.3	86.9	86.4	76.5
	18	53.4	71.8	85.9	85.3	76.6
	19	53.6	71.3	85.4	84.3	76.2
	20	53.7	71.9	84.6	83.6	77.0

Current density(A/g)	Cycle number	Without EC (mAh/g)	5g EC (mAh/g)	6g EC (mAh/g)	7g EC (mAh/g)	8g EC (mAh/g)
0.8	21	47.6	64.9	73.2	72.3	60.6
	22	47.6	64.7	73.3	72.3	60.6
	23	47.4	65.1	72.6	71.5	59.0
	24	47.8	65.3	72.2	71.2	57.9
	25	48.1	65.4	71.6	70.8	57.3
1.0	26	43.6	59.1	62.9	62.6	50.4
	27	43.6	59.3	62.9	62.6	50.4
	28	43.3	58.8	62.8	62.0	49.9
	29	43.6	58.7	62.7	61.5	49.7
	30	43.8	58.7	62.7	61.3	49.4
2.0	31	31.6	42.4	41.5	42.2	33.1
	32	31.5	42.4	41.5	42.3	33.2
	33	31.2	41.5	40.2	40.9	31.8
	34	31.0	41.1	39.5	40.2	31.1
	35	31.0	40.7	38.9	39.7	30.6
5.0	36	20.2	12.6	20.7	18.0	12.6
	37	20.2	12.79	20.7	18.0	12.6
	38	19.4	11.5	19.4	16.4	10.8
	39	19.3	10.8	18.5	15.6	9.7
	40	18.9	10.4	17.8	14.8	8.9
0.1	41	104.8	167.6	205.1	174.1	160.0
	42	102.9	167.8	205.5	174.1	160.0
	43	102.3	167.5	206.8	174.1	157.4
	44	102.2	166.7	205.2	173.8	153.8
	45	102.7	165.5	205.3	174.4	150.3

ตารางที่ ก.2 ค่าความจุของการคายประจุ (discharge) ของแบตเตอรี่ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนेटที่ สัดส่วน 5%, 6%, 7% และ 8% w/v ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ

Current density(A/g)	Cycle number	Without EC (mAh/g)	5g EC (mAh/g)	6g EC (mAh/g)	7g EC (mAh/g)	8g EC (mAh/g)
0.1	1	111.5	167.9	203.9	186.0	153.5
	2	111.9	166.8	198.5	184.0	150.2
	3	111.9	166.5	198.9	184.1	149.1
	4	111.6	168.7	199.1	184.5	145.7
	5	111.1	169.1	199.1	181.4	142.3
0.2	6	88.4	125.2	149.2	145.1	105.4
	7	87.8	125.1	149.2	145.1	105.3
	8	87.2	123.5	146.2	143.9	104.1
	9	86.3	122.2	143.9	142.0	103.2
	10	85.7	121.1	141.9	139.9	103.2
0.4	11	65.3	94.5	107.6	106.9	77.1
	12	65.3	94.5	107.5	106.8	77.1
	13	65.1	93.7	106.5	105.6	77.4
	14	65.1	92.9	105.2	104.4	77.5
	15	65.0	92.1	104.1	103.2	77.6
0.6	16	53.4	72.2	86.1	85.3	79.6
	17	53.4	72.2	86.1	85.2	79.5
	18	53.6	70.9	85.6	84.5	79.1
	19	53.6	71.4	85.0	83.7	79.4
	20	54.0	72.4	84.2	83.1	79.7
0.8	21	47.4	64.7	72.6	71.5	58.0
	22	47.4	64.6	72.8	71.5	58.0
	23	47.8	65.1	72.3	71.1	57.3
	24	48.2	65.2	71.9	70.7	56.8
	25	48.4	65.3	71.3	70.4	56.5

Current density(A/g)	Cycle number	Without EC (mAh/g)	5g EC (mAh/g)	6g EC (mAh/g)	7g EC (mAh/g)	8g EC (mAh/g)
1.0	26	43.4	58.6	62.5	61.9	49.6
	27	43.4	58.6	62.5	61.9	49.6
	28	43.6	58.5	62.5	61.5	49.4
	29	43.9	58.6	62.5	61.1	49.2
	30	44.1	58.7	62.4	60.9	49.0
2.0	31	31.2	41.1	40.0	40.6	31.5
	32	31.2	41.1	40.1	40.6	31.4
	33	31.1	40.7	39.3	39.9	30.8
	34	31.1	40.4	38.8	39.5	30.4
	35	31.1	40.2	38.4	39.1	30.0
5.0	36	19.2	11.3	19.2	16.4	10.9
	37	19.0	11.2	19.1	16.0	10.3
	38	18.9	10.8	18.4	15.5	9.9
	39	18.8	10.2	17.7	14.8	8.9
	40	18.7	10.0	17.2	14.3	8.4
0.1	41	100.1	161.1	202.9	166.8	153.5
	42	101.5	161.2	200.9	166.87	153.6
	43	100.8	160.7	201.9	166.0	151.0
	44	100.5	159.1	201.5	165.3	147.4
	45	100.4	157.9	201.6	166.3	143.7

ตารางที่ ก.3 EIS ของแบตเตอรี่ Zn-MnO₂ ที่ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนเนตก่อนทดสอบการประจุ/คายประจุ

Z'(ohm)	-Z''(ohm)	Z'(ohm)	-Z''(ohm)	Z'(ohm)	-Z''(ohm)
2.123	1.5	93.93	62.16	248.8	82.88
2.225	1.977	104.1	61.91	261.3	92.32
2.355	2.51	114.1	60.61	277.6	102.6
2.523	3.094	123.7	58.32	292.4	112.4
2.727	3.744	132.6	55.3	303.1	121.6
2.98	4.477	140.5	51.84	314.9	131.1
3.287	5.308	147.6	47.92	328.6	141.2
3.664	6.254	154.1	43.45	344.8	152.2
4.123	7.334	159.6	38.96	362.8	164.3
4.681	8.555	164.4	34.89	383	177.5
5.356	9.936	168.3	31.52	405.1	191.7
6.168	11.49	171.2	28.95	429.3	207.1
7.19	13.29	173.7	26.87	456	222.2
8.453	15.35	175.7	25.3	484.6	239.5
9.946	17.64	177.4	24.27	521	260.6
11.71	20.17	179	23.88	560.3	282.7
13.79	22.89	180.8	24.13	593.9	300.9
16.26	25.81	182.7	24.99	630.5	322.2
19.19	29.01	185	26.43	668.3	342.1
22.65	32.44	187.6	28.37	713.8	368.6
26.7	36.07	190.5	30.79	759.5	392.5
31.34	39.82	193.7	33.68	812.2	420.6
36.63	43.64	197.9	37.67	874.9	434.6
42.63	47.42	202.5	42.17	949.4	468.8
49.44	51.05	207	46.72	1038	545.5
57.02	54.41	212.1	51.95	1094	610.7
65.31	57.36	218.4	58.11	1110	675

ตารางที่ ก.4 EIS ของแบตเตอรี่ Zn-MnO₂ ที่มีเอทิลีนคาร์บอนต่อนทดสอบการประจุ/คายประจุ

Z'(ohm)	-Z''(ohm)	Z'(ohm)	-Z''(ohm)	Z'(ohm)	-Z''(ohm)
2.329	0.1893	20.04	24.76	108.3	29.1
2.401	0.3927	23.22	27.57	111.7	34.59
2.489	0.5912	27.02	30.45	115.7	40.59
2.584	0.776	31.5	33.27	119.8	47.04
2.688	0.9571	36.65	35.86	123.7	54.09
2.802	1.14	42.27	38	128.3	62.01
2.925	1.33	48.68	39.57	133.9	70.82
3.058	1.531	55.62	40.28	140.7	80.46
3.203	1.751	62.6	40.06	148.5	90.86
3.359	1.99	69.88	38.91	157.5	102.1
3.53	2.254	76.62	37.04	169.8	115.6
3.716	2.549	82.32	34.62	182.8	129.5
3.937	2.88	87.29	31.64	194.6	142.7
4.191	3.258	91.44	28.29	208.6	157.1
4.462	3.697	94.84	24.77	227	174
4.756	4.205	97.46	21.32	247.9	192
5.079	4.789	99.33	18.14	268.1	210.9
5.447	5.458	100.5	15.36	289.6	232.5
5.873	6.22	101.2	13.03	313.3	257.4
6.37	7.091	101.5	11.27	339	286.2
6.953	8.089	101.5	10.21	366.2	319.7
7.631	9.218	101.4	9.773	396.2	358.9
8.425	10.5	101.3	9.951	428.2	403.7
9.359	11.94	101.2	10.73	461.6	453.6
10.46	13.56	101.2	12.12	496.9	508.7
11.75	15.36	103.4	20.08	537.6	573.4
17.4	22.09	105.4	24.18	585.4	649.2

ตารางที่ ก.5 ผลการทดสอบการประจุ/คายประจุของการใช้งานของแบตเตอรี่ที่ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนเนต ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 A/g

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
1	115.1	115.1	100.0	27	86.8	85.5	98.5
2	115.3	111.6	96.8	28	86.6	85.4	98.6
3	111.2	108.5	97.6	29	86.4	85.2	98.6
4	107.9	106.3	98.5	30	86.2	85.0	98.6
5	105.7	103.9	98.3	31	86.4	85.4	98.8
6	103.2	101.5	98.3	32	86.7	85.5	98.6
7	100.9	99.3	98.4	33	86.8	85.6	98.7
8	98.8	97.4	98.5	34	86.6	85.3	98.5
9	96.8	95.4	98.6	35	86.5	85.4	98.8
10	95.0	93.6	98.5	36	86.8	85.6	98.6
11	93.5	92.4	98.8	37	87.0	85.9	98.8
12	92.2	91.0	98.7	38	87.1	85.9	98.6
13	90.8	89.7	98.7	39	87.4	86.3	98.8
14	89.3	88.2	98.8	40	87.5	86.3	98.7
15	87.9	86.9	98.8	41	87.7	86.5	98.7
16	87.6	86.0	98.2	42	88.0	86.8	98.7
17	87.3	86.3	98.8	43	88.0	86.8	98.7
18	87.5	86.3	98.7	44	88.3	87.4	98.9
19	87.6	86.3	98.6	45	88.8	87.6	98.6
20	87.6	86.5	98.7	46	89.1	88.0	98.8
21	87.7	86.5	98.7	47	89.7	88.6	98.8
22	87.6	86.3	98.5	48	90.2	89.1	98.8
23	87.4	86.2	98.6	49	90.5	89.4	98.8
24	87.3	86.0	98.4	50	91.0	90.4	99.4
25	87.1	85.9	98.6	51	91.9	90.6	98.6
26	87.1	85.8	98.6	52	92.2	91.2	98.8

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
53	92.7	91.5	98.8	82	100.0	98.5	98.6
54	93.2	92.0	98.8	83	100.3	98.8	98.5
55	93.3	92.0	98.6	84	100.0	98.5	98.6
56	93.3	92.2	98.8	85	100.3	99.0	98.7
57	93.6	92.3	98.6	86	100.5	99.0	98.6
58	93.4	92.1	98.6	87	100.8	99.5	98.7
59	93.2	92.0	98.7	88	101.2	99.7	98.5
60	93.4	92.4	98.8	89	101.3	99.9	98.6
61	93.9	92.8	98.8	90	101.4	100.0	98.7
62	94.0	92.8	98.7	91	101.7	100.2	98.6
63	94.2	92.9	98.6	92	101.9	100.4	98.5
64	94.6	93.4	98.8	93	101.7	100.2	98.5
65	95.1	93.9	98.8	94	101.9	100.6	98.7
66	95.3	94.1	98.7	95	102.4	100.9	98.5
67	96.0	94.7	98.6	96	102.3	100.7	98.5
68	96.3	95.2	98.9	97	101.9	100.3	98.4
69	96.7	95.2	98.5	98	101.7	100.2	98.5
70	96.6	95.4	98.7	99	101.7	100.4	98.7
71	96.9	95.6	98.7	100	101.8	100.1	98.4
72	97.1	95.8	98.6	101	101.7	100.2	98.6
73	97.6	96.3	98.6	102	101.8	100.3	98.5
74	97.6	96.0	98.4	103	101.9	100.5	98.6
75	97.0	95.7	98.6	104	102.2	100.7	98.5
76	97.2	96.0	98.7	105	102.1	100.7	98.6
77	97.9	96.7	98.8	106	102.0	100.4	98.4
78	98.4	97.2	98.7	107	101.6	100.0	98.4
79	99.1	97.6	98.5	108	101.5	100.1	98.7
80	99.2	97.9	98.6	109	101.7	100.0	98.4
81	99.5	98.2	98.6	110	101.4	100.0	98.6

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
111	101.4	99.9	98.5	140	95.5	94.0	98.4
112	101.3	99.8	98.5	141	95.3	93.9	98.5
113	101.4	100.1	98.7	142	95.1	93.5	98.3
114	101.9	100.4	98.5	143	94.6	93.2	98.5
115	102.1	100.6	98.6	144	94.4	92.9	98.4
116	102.1	100.6	98.5	145	93.7	92.2	98.4
117	101.7	100.1	98.4	146	93.2	91.7	98.5
118	101.3	99.7	98.4	147	93.2	91.7	98.5
119	101.0	99.5	98.6	148	92.6	91.0	98.3
120	101.1	99.6	98.5	149	91.8	90.2	98.2
121	101.0	99.5	98.4	150	90.8	89.2	98.3
122	100.7	99.1	98.4	151	89.8	88.5	98.5
123	100.4	98.9	98.5	152	89.9	88.5	98.5
124	100.5	99.0	98.6	153	89.9	88.5	98.5
125	100.3	98.6	98.4	154	89.8	88.4	98.5
126	99.7	98.2	98.5	155	89.5	88.1	98.4
127	99.3	97.7	98.4	156	89.0	87.6	98.4
128	98.5	97.0	98.4	157	89.1	87.7	98.4
129	97.9	96.3	98.3	158	88.7	87.4	98.4
130	97.0	95.6	98.5	159	88.3	86.7	98.3
131	97.1	95.7	98.6	160	87.6	86.1	98.4
132	97.0	95.6	98.6	161	87.0	85.6	98.4
133	96.8	95.3	98.4	162	86.9	85.6	98.4
134	96.7	95.3	98.6	163	86.6	85.4	98.5
135	96.5	94.9	98.3	164	86.7	85.3	98.4
136	95.8	94.2	98.4	165	85.8	84.4	98.3
137	95.3	93.9	98.5	166	85.1	83.7	98.3
138	95.5	94.2	98.6	167	84.5	83.1	98.3
139	95.9	94.4	98.4	168	83.9	82.6	98.4

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
169	83.6	82.2	98.3	185	78.7	77.4	98.4
170	82.9	81.6	98.4	186	78.5	77.2	98.4
171	82.4	81.0	98.4	187	78.1	76.9	98.5
172	82.0	80.7	98.4	188	77.7	76.4	98.4
173	81.7	80.4	98.4	189	77.2	75.9	98.4
174	81.3	79.9	98.3	190	76.7	75.5	98.4
175	80.4	79.1	98.4	191	76.3	75.1	98.4
176	80.0	78.8	98.5	192	76.0	74.8	98.4
177	79.9	78.6	98.4	193	75.6	74.3	98.4
178	79.6	78.3	98.5	194	75.1	73.9	98.4
179	79.5	78.2	98.4	195	74.8	73.6	98.4
180	79.1	77.9	98.5	196	74.4	73.2	98.3
181	79.3	78.1	98.5	197	73.8	72.6	98.4
182	79.2	78.0	98.5	198	73.5	72.4	98.5
183	79.0	77.8	98.5	199	73.2	72.0	98.3
184	78.9	77.6	98.4	200	72.8	71.7	98.4

ตารางที่ ก.6 ผลการทดสอบการประจุ/คายประจุของการทำงานของแบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนเนต
ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 A/g

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
1	202.5	202.5	100.0	27	206.8	206.0	99.6
2	204.4	203.0	99.4	28	206.2	205.2	99.5
3	205.7	203.2	98.8	29	205.7	204.8	99.6
4	206.4	203.6	98.6	30	205.3	204.5	99.6
5	207.0	203.8	98.5	31	204.8	204.0	99.6
6	207.9	204.3	98.3	32	205.2	204.8	99.8
7	208.0	204.5	98.3	33	206.0	205.2	99.6
8	208.0	204.7	98.4	34	206.2	205.5	99.7
9	207.9	204.8	98.5	35	205.7	204.7	99.5
10	208.2	205.2	98.6	36	205.5	205.0	99.8
11	208.6	205.6	98.5	37	206.3	205.5	99.6
12	208.2	205.7	98.8	38	206.7	206.2	99.8
13	209.0	206.3	98.7	39	207.0	206.2	99.6
14	209.4	206.6	98.7	40	207.7	207.2	99.8
15	209.4	206.8	98.8	41	207.8	207.2	99.7
16	209.5	207.0	98.8	42	208.3	207.7	99.7
17	208.6	206.9	99.2	43	209.0	208.3	99.7
18	207.5	207.0	99.8	44	209.0	208.3	99.7
19	207.8	207.2	99.7	45	209.8	209.7	99.9
20	208.0	207.2	99.6	46	211.0	210.2	99.6
21	208.2	207.5	99.7	47	211.7	211.2	99.8
22	208.3	207.7	99.7	48	213.0	212.7	99.8
23	208.2	207.2	99.5	49	214.3	213.8	99.8
24	207.7	206.8	99.6	50	215.0	214.5	99.8
25	207.5	206.3	99.4	51	217.0	217.0	100.0
26	207.0	206.2	99.6	52	218.3	217.5	99.6

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
53	219.2	218.8	99.8	82	236.5	235.7	99.6
54	220.2	219.7	99.8	83	237.5	236.5	99.6
55	221.3	220.8	99.8	84	238.2	237.0	99.5
56	221.7	220.8	99.6	85	237.5	236.5	99.6
57	221.7	221.3	99.8	86	238.3	237.7	99.7
58	222.3	221.5	99.6	87	238.7	237.7	99.6
59	221.8	221.0	99.6	88	239.5	238.7	99.7
60	221.3	220.7	99.7	89	240.3	239.2	99.5
61	222.0	221.7	99.8	90	240.7	239.7	99.6
62	223.2	222.7	99.8	91	240.8	240.0	99.7
63	223.3	222.7	99.7	92	241.5	240.5	99.6
64	223.8	223.0	99.6	93	242.0	240.8	99.5
65	224.7	224.2	99.8	94	241.7	240.5	99.5
66	225.8	225.3	99.8	95	242.2	241.5	99.7
67	226.5	225.8	99.7	96	243.3	242.2	99.5
68	228.0	227.2	99.6	97	243.0	241.7	99.5
69	228.8	228.5	99.9	98	242.0	240.7	99.4
70	229.7	228.5	99.5	99	241.7	240.5	99.5
71	229.5	228.8	99.7	100	241.7	240.8	99.7
72	230.2	229.5	99.7	101	241.8	240.3	99.4
73	230.7	229.8	99.6	102	241.5	240.5	99.6
74	231.8	231.0	99.6	103	241.8	240.7	99.5
75	231.8	230.5	99.4	104	242.2	241.2	99.6
76	230.5	229.7	99.6	105	242.8	241.7	99.5
77	231.0	230.3	99.7	106	242.7	241.7	99.6
78	232.5	232.0	99.8	107	242.3	241.0	99.4
79	233.8	233.2	99.7	108	241.3	240.0	99.4
80	235.3	234.2	99.5	109	241.2	240.3	99.7
81	235.7	234.8	99.6	110	241.5	240.0	99.4

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
111	241.0	240.0	99.6	140	227.8	226.5	99.4
112	241.0	239.8	99.5	141	226.8	225.5	99.4
113	240.7	239.5	99.5	142	226.5	225.3	99.5
114	241.0	240.2	99.7	143	226.0	224.5	99.3
115	242.0	240.8	99.5	144	224.8	223.7	99.5
116	242.5	241.5	99.6	145	224.2	222.8	99.4
117	242.7	241.3	99.5	146	222.7	221.3	99.4
118	241.7	240.3	99.4	147	221.3	220.2	99.5
119	240.7	239.3	99.4	148	221.3	220.2	99.5
120	239.8	238.8	99.6	149	220.0	218.5	99.3
121	240.2	239.0	99.5	150	219.5	217.8	99.2
122	240.0	238.7	99.4	151	219.3	217.8	99.3
123	239.2	237.8	99.4	152	218.5	217.5	99.5
124	238.5	237.3	99.5	153	218.2	217.2	99.5
125	238.7	237.7	99.6	154	218.0	216.8	99.5
126	238.2	236.7	99.4	155	218.4	217.2	99.5
127	236.8	235.7	99.5	156	218.2	216.8	99.4
128	235.8	234.5	99.4	157	217.7	216.5	99.4
129	234.0	232.7	99.4	158	217.1	215.9	99.4
130	232.7	231.0	99.3	159	217.1	215.9	99.4
131	230.5	229.3	99.5	160	217.1	215.6	99.3
132	230.7	229.7	99.6	161	217.0	215.6	99.4
133	230.5	229.5	99.6	162	216.5	215.3	99.4
134	230.0	228.7	99.4	163	216.2	215.0	99.4
135	229.7	228.7	99.6	164	215.7	214.6	99.5
136	229.2	227.7	99.3	165	216.4	215.0	99.4
137	227.5	226.2	99.4	166	216.1	214.6	99.3
138	226.5	225.3	99.5	167	215.4	214.0	99.3
139	226.8	226.0	99.6	168	215.8	214.3	99.3

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
169	215.3	214.0	99.4	185	211.9	210.6	99.4
170	215.1	213.7	99.3	186	211.6	210.2	99.4
171	214.7	213.4	99.4	187	211.6	210.2	99.4
172	214.4	213.1	99.4	188	211.1	209.9	99.5
173	214.4	213.1	99.4	189	210.9	209.6	99.4
174	214.0	212.8	99.4	190	211.0	209.6	99.4
175	214.2	212.8	99.3	191	210.6	209.3	99.4
176	213.4	212.1	99.4	192	210.5	209.3	99.4
177	213.3	212.1	99.5	193	210.0	208.7	99.4
178	213.1	211.8	99.4	194	210.0	208.7	99.4
179	212.9	211.8	99.5	195	209.8	208.7	99.4
180	212.8	211.5	99.4	196	209.8	208.7	99.4
181	212.6	211.5	99.5	197	209.4	208.0	99.3
182	212.3	211.2	99.5	198	209.2	208.0	99.4
183	211.7	210.6	99.5	199	208.7	207.7	99.5
184	211.4	210.2	99.5	200	208.8	207.4	99.3

ตารางที่ ก.7 ผลการทดสอบการประจุ/คายประจุของการใช้งานของแบตเตอรี่ที่ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนเนต ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
1	43.0	42.8	99.5	31	45.9	45.6	99.3
2	43.2	43.0	99.5	32	45.8	45.5	99.4
3	43.3	43.4	100.2	33	45.7	45.4	99.3
4	44.0	44.1	100.2	34	45.6	45.3	99.3
5	44.6	44.7	100.1	35	45.5	45.2	99.3
6	45.1	45.1	99.9	36	45.4	45.1	99.3
7	45.5	45.4	99.8	37	45.3	45.0	99.3
8	45.8	45.7	99.8	38	45.2	44.9	99.3
9	46.0	45.8	99.7	39	45.0	44.7	99.3
10	46.1	46.0	99.7	40	44.9	44.6	99.4
11	46.3	46.1	99.6	41	44.8	44.5	99.3
12	46.4	46.2	99.6	42	44.7	44.4	99.3
13	46.5	46.3	99.6	43	44.6	44.3	99.3
14	46.6	46.4	99.5	44	44.5	44.1	99.2
15	46.6	46.4	99.6	45	44.3	43.9	99.2
16	46.6	46.4	99.4	46	44.2	43.9	99.3
17	46.6	46.4	99.5	47	44.0	43.7	99.3
18	46.6	46.4	99.5	48	43.9	43.6	99.3
19	46.6	46.4	99.4	49	43.8	43.5	99.2
20	46.5	46.3	99.5	50	43.6	43.3	99.2
21	46.5	46.3	99.4	51	43.5	43.2	99.3
22	46.5	46.2	99.4	52	43.3	43.0	99.3
23	46.5	46.2	99.5	53	43.2	42.9	99.3
24	46.4	46.1	99.4	54	43.1	42.8	99.3
25	46.3	46.1	99.4	55	43.0	42.6	99.2
26	46.3	46.0	99.4	56	42.8	42.5	99.3
27	46.2	45.9	99.3	57	42.6	42.3	99.3
28	46.1	45.8	99.4	58	42.5	42.2	99.2
29	46.1	45.8	99.3	59	42.3	42.0	99.3
30	46.0	45.7	99.4	60	42.2	41.9	99.3

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
61	42.1	41.8	99.3	94	37.5	37.2	99.2
62	42.0	41.6	99.2	95	37.3	37.0	99.2
63	41.8	41.5	99.3	96	37.2	36.9	99.2
64	41.7	41.4	99.3	97	37.2	36.9	99.2
65	41.5	41.2	99.3	98	37.0	36.7	99.2
66	41.4	41.0	99.2	99	36.9	36.6	99.3
67	41.2	40.9	99.3	100	36.9	36.6	99.2
68	41.1	40.8	99.3	101	36.8	36.5	99.2
69	41.0	40.7	99.2	102	36.6	36.3	99.2
70	40.8	40.5	99.3	103	36.6	36.3	99.2
71	40.7	40.3	99.1	104	36.5	36.2	99.2
72	40.5	40.2	99.3	105	36.3	36.0	99.2
73	40.3	40.0	99.1	106	36.3	36.0	99.2
74	40.1	39.8	99.2	107	36.1	35.9	99.3
75	40.0	39.7	99.4	108	36.1	35.8	99.2
76	39.9	39.6	99.1	109	36.0	35.6	99.2
77	39.8	39.5	99.2	110	35.9	35.6	99.2
78	39.6	39.3	99.2	111	35.7	35.5	99.3
79	39.5	39.2	99.2	112	35.6	35.3	99.2
80	39.4	39.1	99.2	113	35.6	35.3	99.1
81	39.2	38.8	99.1	114	35.4	35.2	99.3
82	39.0	38.7	99.2	115	35.3	35.0	99.1
83	38.9	38.6	99.2	116	35.2	35.0	99.3
84	38.7	38.4	99.2	117	35.1	34.8	99.1
85	38.5	38.2	99.2	118	35.0	34.7	99.1
86	38.4	38.1	99.2	119	34.9	34.6	99.3
87	38.3	38.0	99.2	120	34.8	34.5	99.1
88	38.2	37.9	99.2	121	34.7	34.4	99.3
89	38.0	37.7	99.3	122	34.6	34.4	99.3
90	37.9	37.6	99.2	123	34.5	34.2	99.1
91	37.8	37.5	99.2	124	34.4	34.2	99.2
92	37.7	37.4	99.2	125	34.4	34.1	99.2
93	37.6	37.3	99.2	126	34.3	34.0	99.1

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
127	34.2	33.9	99.2	160	31.7	31.5	99.3
128	34.1	33.8	99.2	161	31.7	31.4	99.2
129	34.0	33.7	99.1	162	31.6	31.4	99.2
130	34.0	33.7	99.2	163	31.6	31.3	99.2
131	33.9	33.6	99.1	164	31.5	31.2	99.2
132	33.7	33.5	99.2	165	31.5	31.2	99.3
133	33.7	33.4	99.2	166	31.5	31.2	99.2
134	33.6	33.3	99.1	167	31.4	31.1	99.2
135	33.5	33.2	99.2	168	31.3	31.0	99.2
136	33.4	33.1	99.2	169	31.2	31.0	99.2
137	33.3	33.1	99.2	170	31.2	31.0	99.3
138	33.2	33.0	99.2	171	31.2	30.9	99.2
139	33.1	32.9	99.2	172	31.1	30.9	99.2
140	33.1	32.8	99.2	173	31.1	30.9	99.3
141	33.0	32.8	99.2	174	31.0	30.8	99.2
142	32.9	32.7	99.2	175	31.0	30.7	99.2
143	32.9	32.6	99.2	176	30.9	30.7	99.3
144	32.8	32.5	99.1	177	30.9	30.6	99.2
145	32.7	32.4	99.2	178	30.8	30.5	99.2
146	32.6	32.3	99.2	179	30.8	30.5	99.3
147	32.5	32.2	99.2	180	30.7	30.5	99.2
148	32.5	32.2	99.2	181	30.7	30.4	99.2
149	32.4	32.1	99.2	182	30.6	30.4	99.3
150	32.3	32.1	99.2	183	30.6	30.3	99.2
151	32.3	32.0	99.1	184	30.5	30.3	99.3
152	32.1	31.9	99.2	185	30.5	30.2	99.1
153	32.1	31.8	99.2	186	30.5	30.2	99.3
154	32.1	31.8	99.2	187	30.5	30.2	99.1
155	32.0	31.7	99.2	188	30.4	30.2	99.3
156	31.9	31.7	99.3	189	30.4	30.1	99.1
157	31.8	31.6	99.2	190	30.3	30.1	99.1
158	31.8	31.5	99.2	191	30.2	30.0	99.3
159	31.7	31.5	99.2	192	30.2	30.0	99.3

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
193	30.2	29.9	99.1	226	29.0	28.7	99.3
194	30.1	29.9	99.3	227	28.9	28.6	99.1
195	30.1	29.9	99.1	228	28.9	28.6	99.3
196	30.0	29.8	99.3	229	28.8	28.6	99.3
197	30.0	29.8	99.1	230	28.8	28.6	99.2
198	29.9	29.7	99.1	231	28.8	28.5	99.1
199	29.9	29.7	99.3	232	28.7	28.5	99.2
200	29.9	29.6	99.1	233	28.7	28.5	99.2
201	29.9	29.6	99.3	234	28.6	28.4	99.2
202	29.9	29.6	99.1	235	28.6	28.4	99.2
203	29.8	29.6	99.3	236	28.6	28.4	99.2
204	29.8	29.5	99.1	237	28.6	28.3	99.1
205	29.7	29.5	99.3	238	28.5	28.3	99.2
206	29.7	29.5	99.3	239	28.4	28.2	99.2
207	29.7	29.4	99.1	240	28.4	28.2	99.2
208	29.6	29.4	99.3	241	28.4	28.2	99.2
209	29.6	29.3	99.1	242	28.4	28.1	99.1
210	29.5	29.3	99.1	243	28.3	28.1	99.2
211	29.5	29.3	99.3	244	28.3	28.0	99.2
212	29.4	29.2	99.3	245	28.2	28.0	99.4
213	29.4	29.2	99.1	246	28.2	28.0	99.2
214	29.3	29.1	99.3	247	28.2	27.9	99.1
215	29.3	29.1	99.3	248	28.1	27.9	99.2
216	29.3	29.0	99.1	249	28.1	27.9	99.2
217	29.3	29.0	99.1	250	28.0	27.8	99.2
218	29.2	29.0	99.3	251	28.0	27.9	99.4
219	29.2	29.0	99.3	252	28.0	27.8	99.2
220	29.1	28.9	99.3	253	28.0	27.8	99.2
221	29.1	28.8	99.1	254	28.0	27.7	99.2
222	29.0	28.8	99.3	255	27.9	27.7	99.2
223	29.0	28.8	99.3	256	27.9	27.7	99.2
224	29.0	28.8	99.1	257	27.9	27.7	99.2
225	29.0	28.8	99.1	258	27.8	27.6	99.2

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
259	27.8	27.6	99.2	292	27.1	27.0	99.4
260	27.8	27.6	99.2	293	27.1	26.9	99.2
261	27.7	27.5	99.2	294	27.1	26.9	99.2
262	27.7	27.5	99.4	295	27.0	26.9	99.4
263	27.7	27.5	99.2	296	27.1	26.9	99.2
264	27.7	27.5	99.2	297	27.0	26.8	99.2
265	27.7	27.5	99.2	298	27.0	26.8	99.4
266	27.7	27.4	99.2	299	27.0	26.8	99.2
267	27.7	27.4	99.2	300	27.0	26.8	99.4
268	27.7	27.5	99.4	301	27.0	26.8	99.2
269	27.7	27.4	99.2	302	27.0	26.7	99.2
270	27.6	27.4	99.2	303	27.0	26.7	99.2
271	27.6	27.4	99.2	304	26.9	26.7	99.4
272	27.6	27.4	99.2	305	26.9	26.7	99.2
273	27.6	27.4	99.2	306	26.9	26.7	99.2
274	27.5	27.3	99.2	307	26.8	26.7	99.4
275	27.5	27.4	99.4	308	26.9	26.7	99.2
276	27.5	27.3	99.2	309	26.8	26.7	99.4
277	27.5	27.3	99.1	310	26.8	26.6	99.2
278	27.4	27.2	99.2	311	26.8	26.6	99.4
279	27.4	27.2	99.2	312	26.8	26.6	99.2
280	27.4	27.2	99.2	313	26.8	26.6	99.2
281	27.4	27.2	99.2	314	26.7	26.6	99.4
282	27.4	27.1	99.2	315	26.7	26.5	99.2
283	27.3	27.1	99.4	316	26.7	26.5	99.4
284	27.4	27.1	99.2	317	26.7	26.5	99.2
285	27.3	27.1	99.2	318	26.7	26.5	99.4
286	27.3	27.0	99.2	319	26.7	26.4	99.2
287	27.2	27.0	99.4	320	26.7	26.5	99.4
288	27.3	27.0	99.2	321	26.7	26.4	99.2
289	27.2	27.0	99.2	322	26.6	26.4	99.3
290	27.2	27.0	99.4	323	26.6	26.4	99.2
291	27.2	27.0	99.2	324	26.6	26.4	99.3

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
325	26.6	26.4	99.2	358	26.2	26.0	99.2
326	26.6	26.4	99.3	359	26.1	26.0	99.3
327	26.6	26.4	99.3	360	26.2	26.1	99.5
328	26.6	26.4	99.0	361	26.2	26.0	99.2
329	26.5	26.3	99.2	362	26.2	26.1	99.3
330	26.5	26.3	99.3	363	26.3	26.1	99.3
331	26.4	26.3	99.3	364	26.3	26.1	99.3
332	26.4	26.2	99.2	365	26.3	26.1	99.3
333	26.4	26.2	99.3	366	26.3	26.1	99.2
334	26.4	26.2	99.2	367	26.3	26.1	99.3
335	26.4	26.2	99.3	368	26.3	26.1	99.3
336	26.4	26.2	99.3	369	26.3	26.1	99.2
337	26.4	26.1	99.2	370	26.3	26.1	99.3
338	26.3	26.1	99.3	371	26.3	26.1	99.3
339	26.3	26.1	99.3	372	26.3	26.1	99.3
340	26.3	26.1	99.2	373	26.3	26.1	99.5
341	26.3	26.1	99.3	374	26.3	26.1	99.2
342	26.3	26.1	99.3	375	26.3	26.1	99.3
343	26.3	26.1	99.3	376	26.3	26.1	99.2
344	26.3	26.1	99.3	377	26.2	26.1	99.3
345	26.3	26.1	99.3	378	26.2	26.1	99.3
346	26.3	26.1	99.3	379	26.2	26.0	99.3
347	26.3	26.1	99.3	380	26.1	26.0	99.3
348	26.3	26.1	99.2	381	26.1	25.9	99.2
349	26.3	26.1	99.3	382	26.1	25.9	99.3
350	26.3	26.1	99.2	383	26.1	25.9	99.3
351	26.2	26.0	99.2	384	26.0	25.8	99.3
352	26.2	26.0	99.2	385	26.0	25.8	99.3
353	26.1	25.9	99.3	386	26.0	25.8	99.3
354	26.1	25.9	99.2	387	26.0	25.8	99.3
355	26.1	25.9	99.3	388	26.0	25.8	99.3
356	26.1	25.9	99.3	389	26.0	25.8	99.3
357	26.1	25.9	99.5	390	26.0	25.8	99.2

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
391	25.9	25.8	99.3	424	25.8	25.7	99.5
392	25.9	25.8	99.3	425	25.9	25.7	99.2
393	25.9	25.7	99.3	426	25.9	25.7	99.3
394	25.9	25.7	99.3	427	25.8	25.7	99.3
395	25.9	25.7	99.3	428	25.8	25.7	99.3
396	25.9	25.7	99.3	429	25.8	25.7	99.3
397	25.9	25.7	99.3	430	25.8	25.7	99.3
398	25.9	25.7	99.3	431	25.8	25.6	99.3
399	25.9	25.7	99.3	432	25.8	25.6	99.3
400	25.8	25.7	99.3	433	25.8	25.6	99.3
401	25.8	25.7	99.3	434	25.8	25.6	99.3
402	25.8	25.7	99.3	435	25.8	25.6	99.3
403	25.8	25.7	99.3	436	25.8	25.6	99.5
404	25.8	25.7	99.3	437	25.8	25.7	99.3
405	25.9	25.7	99.3	438	25.8	25.6	99.3
406	25.9	25.8	99.3	439	25.8	25.6	99.3
407	25.9	25.8	99.3	440	25.8	25.6	99.3
408	25.9	25.8	99.3	441	25.8	25.6	99.3
409	26.0	25.8	99.3	442	25.8	25.6	99.3
410	26.0	25.8	99.3	443	25.8	25.6	99.3
411	26.0	25.8	99.2	444	25.8	25.6	99.3
412	26.0	25.8	99.3	445	25.8	25.6	99.3
413	26.0	25.8	99.3	446	25.8	25.6	99.3
414	26.0	25.8	99.3	447	25.8	25.6	99.3
415	26.0	25.8	99.3	448	25.8	25.7	99.3
416	25.9	25.8	99.3	449	25.8	25.7	99.3
417	25.9	25.8	99.3	450	25.8	25.7	99.3
418	25.9	25.8	99.3	451	25.8	25.7	99.3
419	25.9	25.8	99.3	452	25.9	25.7	99.2
420	25.9	25.7	99.3	453	25.8	25.7	99.3
421	25.9	25.7	99.2	454	25.8	25.7	99.3
422	25.9	25.7	99.3	455	25.8	25.7	99.7
423	25.8	25.7	99.3	456	25.8	25.6	99.3

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
457	25.8	25.6	99.3	490	25.9	25.7	99.3
458	25.8	25.6	99.3	491	25.9	25.7	99.3
459	25.8	25.6	99.3	492	26.0	25.8	99.2
460	25.8	25.6	99.3	493	25.9	25.7	99.2
461	25.8	25.6	99.3	494	25.9	25.7	99.3
462	25.8	25.7	99.5	495	25.8	25.7	99.3
463	25.8	25.6	99.2	496	25.9	25.7	99.3
464	25.8	25.6	99.3	497	25.8	25.7	99.3
465	25.8	25.6	99.3	498	25.8	25.7	99.3
466	25.8	25.6	99.3	499	25.9	25.7	99.3
467	25.8	25.6	99.3	500	25.8	25.7	99.3
468	25.8	25.7	99.5	501	25.8	25.6	99.3
469	25.8	25.7	99.3	502	25.8	25.6	99.3
470	25.9	25.7	99.3	503	25.8	25.7	99.5
471	25.9	25.7	99.3	504	25.9	25.7	99.3
472	25.9	25.7	99.3	505	25.9	25.7	99.3
473	25.9	25.7	99.2	506	25.8	25.7	99.3
474	25.8	25.7	99.3	507	25.8	25.7	99.3
475	25.8	25.7	99.3	508	25.9	25.7	99.3
476	25.8	25.7	99.3	509	25.9	25.8	99.5
477	25.8	25.6	99.3	510	26.0	25.8	99.3
478	25.8	25.6	99.3	511	26.0	25.8	99.3
479	25.8	25.7	99.3	512	25.9	25.8	99.5
480	25.8	25.7	99.3	513	25.8	25.6	99.3
481	25.8	25.7	99.3	514	25.8	25.6	99.3
482	25.8	25.7	99.3	515	25.8	25.6	99.5
483	25.8	25.7	99.3	516	25.8	25.6	99.3
484	25.9	25.7	99.3	517	25.8	25.6	99.2
485	25.9	25.7	99.3	518	25.8	25.6	99.3
486	25.9	25.7	99.3	519	25.8	25.7	99.3
487	25.9	25.7	99.3	520	25.8	25.7	99.5
488	25.9	25.7	99.3	521	25.9	25.7	99.3
489	25.9	25.7	99.3	522	25.9	25.7	99.3

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
523	25.8	25.7	99.3	556	26.2	26.1	99.3
524	25.8	25.7	99.3	557	26.3	26.1	99.2
525	25.8	25.7	99.3	558	26.3	26.1	99.3
526	25.9	25.8	99.5	559	26.3	26.1	99.3
527	26.0	25.8	99.2	560	26.3	26.1	99.3
528	26.0	25.8	99.5	561	26.3	26.1	99.3
529	26.0	25.8	99.3	562	26.3	26.1	99.3
530	26.1	25.9	99.3	563	26.4	26.2	99.3
531	26.1	25.9	99.3	564	26.4	26.2	99.3
532	26.1	25.9	99.3	565	26.4	26.2	99.3
533	26.1	26.0	99.3	566	26.4	26.2	99.3
534	26.1	26.0	99.5	567	26.4	26.2	99.3
535	26.1	26.0	99.3	568	26.4	26.2	99.3
536	26.1	26.0	99.3	569	26.4	26.2	99.3
537	26.1	25.9	99.2	570	26.4	26.2	99.3
538	26.1	26.0	99.5	571	26.4	26.2	99.3
539	26.1	25.9	99.2	572	26.3	26.1	99.3
540	26.1	26.0	99.5	573	26.3	26.1	99.3
541	26.1	26.0	99.3	574	26.3	26.1	99.3
542	26.1	25.9	99.3	575	26.4	26.2	99.3
543	26.1	25.9	99.3	576	26.4	26.2	99.3
544	26.1	25.9	99.3	577	26.4	26.2	99.3
545	26.1	25.9	99.3	578	26.4	26.3	99.3
546	26.1	26.0	99.3	579	26.4	26.3	99.3
547	26.2	26.0	99.2	580	26.5	26.3	99.2
548	26.1	25.9	99.3	581	26.5	26.4	99.3
549	26.1	25.9	99.3	582	26.6	26.4	99.3
550	26.1	25.9	99.3	583	26.7	26.5	99.4
551	26.1	25.9	99.3	584	26.7	26.5	99.4
552	26.1	25.9	99.3	585	26.7	26.5	99.4
553	26.1	25.9	99.3	586	26.7	26.5	99.2
554	26.1	25.9	99.3	587	26.7	26.5	99.4
555	26.2	26.1	99.5	588	26.7	26.6	99.4

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
589	26.8	26.6	99.4	622	26.2	26.1	99.3
590	26.8	26.6	99.4	623	26.2	26.0	99.3
591	26.8	26.6	99.2	624	26.2	26.0	99.3
592	26.7	26.6	99.4	625	26.2	26.0	99.3
593	26.7	26.5	99.4	626	26.2	26.0	99.3
594	26.7	26.5	99.4	627	26.2	26.1	99.5
595	26.7	26.5	99.4	628	26.2	26.0	99.3
596	26.7	26.4	99.2	629	26.2	26.0	99.2
597	26.6	26.5	99.7	630	26.1	25.9	99.3
598	26.6	26.4	99.2	631	26.1	25.9	99.5
599	26.6	26.4	99.3	632	26.1	25.9	99.3
600	26.6	26.4	99.3	633	26.1	25.9	99.3
601	26.6	26.4	99.3	634	26.1	25.9	99.3
602	26.6	26.4	99.3	635	26.2	26.1	99.5
603	26.6	26.4	99.4	636	26.3	26.1	99.3
604	26.6	26.4	99.4	637	26.2	26.0	99.2
605	26.6	26.4	99.3	638	26.1	25.9	99.3
606	26.5	26.4	99.3	639	26.0	25.8	99.3
607	26.5	26.3	99.3	640	26.0	25.8	99.3
608	26.4	26.3	99.3	641	26.0	25.8	99.5
609	26.5	26.3	99.3	642	26.1	25.9	99.3
610	26.4	26.3	99.3	643	26.1	25.9	99.3
611	26.5	26.3	99.3	644	26.1	25.9	99.3
612	26.5	26.3	99.2	645	26.1	25.9	99.3
613	26.5	26.3	99.3	646	26.1	25.9	99.3
614	26.4	26.3	99.3	647	26.1	25.9	99.3
615	26.4	26.3	99.3	648	26.0	25.8	99.5
616	26.4	26.2	99.3	649	26.1	25.9	99.3
617	26.5	26.3	99.3	650	26.1	25.9	99.3
618	26.4	26.3	99.3	651	26.1	25.9	99.3
619	26.4	26.2	99.3	652	26.1	25.9	99.3
620	26.3	26.1	99.3	653	26.1	25.9	99.3
621	26.3	26.1	99.3	654	26.2	26.1	99.5

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
655	26.3	26.1	99.2	688	25.5	25.3	99.3
656	26.2	26.1	99.3	689	25.4	25.2	99.5
657	26.2	26.0	99.3	690	25.3	25.2	99.5
658	26.2	26.1	99.3	691	25.4	25.2	99.5
659	26.3	26.1	99.3	692	25.5	25.3	99.3
660	26.4	26.1	99.2	693	25.4	25.3	99.5
661	26.3	26.1	99.3	694	25.5	25.4	99.5
662	26.3	26.1	99.3	695	25.5	25.4	99.3
663	26.4	26.2	99.2	696	25.6	25.5	99.5
664	26.3	26.1	99.3	697	25.7	25.5	99.2
665	26.2	26.0	99.2	698	25.5	25.3	99.3
666	26.1	26.0	99.5	699	25.4	25.3	99.5
667	26.1	25.9	99.3	700	25.5	25.3	99.3
668	26.1	25.9	99.3	701	25.5	25.4	99.3
669	26.1	25.9	99.3	702	25.6	25.5	99.5
670	26.1	25.9	99.3	703	25.6	25.5	99.3
671	26.1	25.9	99.3	704	25.8	25.5	99.2
672	26.1	25.9	99.3	705	25.8	25.7	99.5
673	26.0	25.8	99.2	706	25.8	25.5	99.2
674	25.9	25.8	99.5	707	25.6	25.5	99.5
675	25.9	25.7	99.3	708	25.7	25.6	99.5
676	25.8	25.7	99.3	709	25.9	25.7	99.2
677	25.8	25.6	99.3	710	25.7	25.5	99.3
678	25.7	25.5	99.3	711	25.6	25.4	99.3
679	25.6	25.5	99.5	712	25.5	25.3	99.3
680	25.6	25.5	99.3	713	25.2	25.1	99.3
681	25.6	25.4	99.3	714	25.2	25.1	99.5
682	25.6	25.5	99.7	715	25.3	25.1	99.3
683	25.7	25.5	99.3	716	25.4	25.2	99.5
684	25.7	25.6	99.5	717	25.5	25.3	99.2
685	25.8	25.6	99.2	718	25.3	25.1	99.3
686	25.7	25.5	99.5	719	25.2	25.0	99.3
687	25.7	25.5	99.2	720	25.2	25.0	99.3

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
721	25.2	25.1	99.5	754	25.1	24.9	99.3
722	25.2	25.1	99.3	755	25.1	24.8	99.1
723	25.3	25.1	99.3	756	25.0	24.8	99.3
724	25.4	25.2	99.3	757	25.0	24.8	99.3
725	25.4	25.1	99.1	758	25.0	24.8	99.3
726	25.2	25.0	99.1	759	24.9	24.8	99.3
727	25.1	24.9	99.3	760	24.8	24.7	99.3
728	25.0	24.8	99.3	761	24.8	24.6	99.3
729	24.9	24.7	99.3	762	24.8	24.6	99.3
730	24.8	24.7	99.5	763	24.7	24.6	99.5
731	24.9	24.7	99.3	764	24.8	24.6	99.3
732	24.9	24.7	99.3	765	24.7	24.5	99.3
733	24.8	24.6	99.3	766	24.7	24.5	99.3
734	24.7	24.6	99.5	767	24.6	24.5	99.3
735	24.8	24.6	99.3	768	24.6	24.5	99.5
736	24.8	24.6	99.3	769	24.6	24.4	99.3
737	24.7	24.6	99.5	770	24.5	24.4	99.5
738	24.8	24.6	99.3	771	24.5	24.4	99.3
739	24.8	24.6	99.3	772	24.5	24.4	99.3
740	24.9	24.7	99.1	773	24.5	24.3	99.3
741	24.8	24.7	99.3	774	24.5	24.3	99.3
742	24.8	24.7	99.5	775	24.4	24.3	99.5
743	24.8	24.6	99.1	776	24.5	24.3	99.5
744	24.8	24.7	99.5	777	24.5	24.3	99.3
745	24.9	24.7	99.3	778	24.4	24.2	99.3
746	24.9	24.8	99.3	779	24.4	24.2	99.3
747	24.9	24.8	99.3	780	24.4	24.2	99.5
748	25.0	24.8	99.1	781	24.4	24.2	99.3
749	25.0	24.8	99.3	782	24.3	24.2	99.5
750	25.0	24.8	99.3	783	24.4	24.2	99.3
751	25.0	24.8	99.3	784	24.4	24.2	99.3
752	25.0	24.8	99.3	785	24.3	24.2	99.5
753	25.1	24.9	99.3	786	24.3	24.2	99.3

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
787	24.3	24.1	99.3	820	23.9	23.6	99.1
788	24.2	24.1	99.5	821	23.7	23.5	99.3
789	24.2	24.1	99.3	822	23.7	23.5	99.5
790	24.2	24.1	99.5	823	23.7	23.5	99.5
791	24.2	24.0	99.3	824	23.7	23.5	99.3
792	24.2	24.1	99.5	825	23.6	23.5	99.5
793	24.2	24.0	99.3	826	23.6	23.5	99.5
794	24.2	24.0	99.5	827	23.7	23.5	99.5
795	24.2	24.0	99.3	828	23.6	23.5	99.3
796	24.2	24.0	99.5	829	23.6	23.5	99.5
797	24.1	23.9	99.3	830	23.6	23.5	99.5
798	24.1	23.9	99.3	831	23.6	23.5	99.5
799	24.1	23.9	99.5	832	23.6	23.4	99.3
800	24.1	23.9	99.3	833	23.5	23.4	99.4
801	24.0	23.9	99.5	834	23.5	23.4	99.3
802	24.0	23.9	99.5	835	23.5	23.4	99.4
803	24.0	23.9	99.3	836	23.5	23.4	99.4
804	24.0	23.9	99.3	837	23.6	23.4	99.3
805	24.0	23.9	99.5	838	23.6	23.5	99.5
806	24.0	23.8	99.3	839	23.6	23.5	99.5
807	23.9	23.8	99.5	840	23.6	23.5	99.5
808	23.9	23.8	99.5	841	23.6	23.5	99.3
809	23.9	23.8	99.3	842	23.6	23.5	99.5
810	23.9	23.8	99.5	843	23.5	23.4	99.4
811	23.9	23.7	99.3	844	23.5	23.4	99.3
812	23.9	23.7	99.5	845	23.5	23.4	99.4
813	23.9	23.7	99.5	846	23.5	23.4	99.4
814	23.9	23.7	99.3	847	23.5	23.4	99.4
815	23.8	23.7	99.5	848	23.5	23.4	99.3
816	23.8	23.6	99.3	849	23.5	23.3	99.4
817	23.7	23.6	99.5	850	23.5	23.3	99.4
818	23.7	23.6	99.6	851	23.5	23.3	99.4
819	23.8	23.6	99.5	852	23.5	23.3	99.4

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
853	23.5	23.3	99.3	886	23.2	23.0	99.4
854	23.4	23.3	99.4	887	23.2	23.1	99.4
855	23.4	23.3	99.4	888	23.2	23.1	99.4
856	23.4	23.2	99.3	889	23.2	23.0	99.3
857	23.4	23.2	99.4	890	23.1	23.0	99.4
858	23.4	23.2	99.4	891	23.1	23.0	99.4
859	23.4	23.2	99.4	892	23.1	22.9	99.4
860	23.4	23.2	99.3	893	23.1	22.9	99.4
861	23.3	23.2	99.4	894	23.1	22.9	99.4
862	23.4	23.2	99.4	895	23.0	22.9	99.2
863	23.4	23.2	99.4	896	22.9	22.9	99.6
864	23.4	23.2	99.4	897	23.0	22.9	99.4
865	23.4	23.2	99.3	898	23.0	22.9	99.4
866	23.4	23.2	99.4	899	22.9	22.8	99.2
867	23.4	23.2	99.4	900	22.9	22.8	99.4
868	23.4	23.2	99.4	901	22.9	22.8	99.6
869	23.3	23.2	99.4	902	22.9	22.8	99.4
870	23.3	23.2	99.4	903	22.9	22.7	99.2
871	23.4	23.2	99.4	904	22.8	22.6	99.4
872	23.3	23.2	99.3	905	22.7	22.6	99.4
873	23.3	23.2	99.4	906	22.8	22.6	99.2
874	23.3	23.2	99.4	907	22.7	22.6	99.6
875	23.3	23.2	99.4	908	22.7	22.6	99.4
876	23.3	23.1	99.3	909	22.7	22.6	99.4
877	23.2	23.1	99.4	910	22.6	22.5	99.4
878	23.2	23.1	99.4	911	22.6	22.5	99.4
879	23.2	23.1	99.4	912	22.6	22.5	99.6
880	23.2	23.0	99.3	913	22.6	22.5	99.4
881	23.2	23.0	99.4	914	22.6	22.5	99.4
882	23.2	23.0	99.4	915	22.6	22.5	99.4
883	23.2	23.1	99.3	916	22.6	22.4	99.4
884	23.2	23.0	99.4	917	22.6	22.4	99.4
885	23.2	23.0	99.4	918	22.5	22.4	99.4

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
919	22.6	22.4	99.4	952	22.5	22.3	99.4
920	22.6	22.5	99.6	953	22.4	22.3	99.4
921	22.6	22.5	99.4	954	22.4	22.3	99.6
922	22.6	22.5	99.4	955	22.4	22.3	99.4
923	22.7	22.6	99.4	956	22.4	22.3	99.4
924	22.7	22.6	99.4	957	22.3	22.1	99.4
925	22.8	22.6	99.4	958	22.3	22.1	99.4
926	22.8	22.7	99.4	959	22.2	22.1	99.6
927	22.9	22.7	99.4	960	22.1	22.0	99.6
928	22.9	22.7	99.1	961	22.2	22.0	99.4
929	22.8	22.7	99.4	962	22.1	22.0	99.4
930	22.8	22.6	99.4	963	22.1	22.0	99.6
931	22.8	22.6	99.4	964	22.1	22.0	99.4
932	22.7	22.6	99.4	965	22.1	22.0	99.6
933	22.7	22.6	99.4	966	22.2	22.0	99.4
934	22.7	22.6	99.4	967	22.3	22.2	99.6
935	22.6	22.6	99.6	968	22.3	22.1	99.4
936	22.6	22.5	99.4	969	22.3	22.1	99.4
937	22.6	22.6	99.6	970	22.3	22.2	99.4
938	22.6	22.5	99.4	971	22.3	22.2	99.6
939	22.6	22.5	99.4	972	22.4	22.3	99.4
940	22.6	22.5	99.4	973	22.4	22.3	99.6
941	22.6	22.4	99.4	974	22.5	22.3	99.2
942	22.6	22.5	99.6	975	22.6	22.5	99.6
943	22.6	22.5	99.4	976	22.6	22.4	99.2
944	22.6	22.5	99.2	977	22.6	22.5	99.6
945	22.6	22.5	99.4	978	22.6	22.5	99.4
946	22.5	22.4	99.4	979	22.6	22.5	99.4
947	22.5	22.4	99.4	980	22.7	22.6	99.4
948	22.5	22.4	99.6	981	22.7	22.6	99.4
949	22.5	22.4	99.6	982	22.7	22.6	99.2
950	22.5	22.3	99.4	983	22.7	22.6	99.6
951	22.5	22.3	99.4	984	22.7	22.5	99.2

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
985	22.6	22.6	99.6	993	22.9	22.8	99.4
986	22.7	22.6	99.4	994	22.9	22.8	99.4
987	22.7	22.6	99.2	995	22.9	22.8	99.4
988	22.7	22.6	99.6	996	22.9	22.7	99.2
989	22.8	22.7	99.4	997	22.9	22.7	99.4
990	22.9	22.7	99.2	998	22.8	22.7	99.6
991	22.8	22.7	99.4	999	22.9	22.7	99.4
992	22.9	22.7	99.4	1000	22.9	22.7	99.4



ตารางที่ ก.8 ผลการทดสอบการประจุ/คายประจุของการใช้งานของแบตเตอรี่ที่มีเอทิลีนคาร์บอนเนต
ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
1	54.3	54.1	99.6	31	59.6	59.3	99.5
2	54.3	54.2	99.9	32	59.6	59.4	99.5
3	54.5	54.5	100.0	33	59.6	59.4	99.5
4	54.9	55.0	100.2	34	59.6	59.4	99.6
5	55.4	55.5	100.2	35	59.7	59.4	99.5
6	55.9	55.9	100.0	36	59.7	59.4	99.5
7	56.3	56.3	100.0	37	59.7	59.4	99.5
8	56.7	56.7	99.9	38	59.8	59.5	99.5
9	57.0	56.9	99.8	39	59.8	59.5	99.5
10	57.3	57.2	99.8	40	59.8	59.5	99.5
11	57.5	57.4	99.8	41	59.8	59.5	99.5
12	57.7	57.6	99.8	42	59.8	59.4	99.5
13	57.9	57.8	99.8	43	59.8	59.5	99.5
14	58.1	57.9	99.7	44	59.8	59.5	99.5
15	58.2	58.1	99.7	45	59.8	59.5	99.5
16	58.3	58.1	99.7	46	59.8	59.4	99.5
17	58.5	58.3	99.7	47	59.8	59.4	99.5
18	58.6	58.4	99.6	48	59.7	59.4	99.5
19	58.7	58.5	99.7	49	59.7	59.4	99.5
20	58.8	58.6	99.7	50	59.7	59.4	99.6
21	58.9	58.7	99.6	51	59.7	59.4	99.4
22	59.0	58.8	99.7	52	59.6	59.3	99.5
23	59.1	58.8	99.6	53	59.6	59.4	99.5
24	59.2	59.0	99.7	54	59.6	59.3	99.5
25	59.3	59.0	99.5	55	59.6	59.3	99.5
26	59.3	59.1	99.6	56	59.5	59.2	99.5
27	59.4	59.1	99.6	57	59.5	59.2	99.5
28	59.4	59.2	99.5	58	59.5	59.1	99.4
29	59.4	59.2	99.6	59	59.4	59.1	99.5
30	59.5	59.2	99.5	60	59.4	59.0	99.4

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
61	59.3	58.9	99.5	94	57.2	56.9	99.4
62	59.3	58.9	99.5	95	57.1	56.8	99.4
63	59.2	58.9	99.5	96	57.1	56.7	99.4
64	59.3	58.8	99.2	97	57.0	56.6	99.4
65	59.1	58.7	99.5	98	56.9	56.6	99.4
66	59.1	58.7	99.5	99	56.9	56.4	99.3
67	59.0	58.7	99.4	100	56.7	56.4	99.4
68	58.9	58.6	99.5	101	56.7	56.3	99.3
69	58.9	58.5	99.4	102	56.6	56.2	99.4
70	58.8	58.5	99.4	103	56.5	56.2	99.3
71	58.7	58.4	99.4	104	56.4	56.1	99.3
72	58.7	58.4	99.4	105	56.3	56.0	99.3
73	58.7	58.3	99.4	106	56.2	55.9	99.4
74	58.6	58.2	99.4	107	56.2	55.8	99.3
75	58.5	58.2	99.4	108	56.1	55.7	99.3
76	58.5	58.1	99.4	109	56.0	55.7	99.4
77	58.4	58.0	99.4	110	56.0	55.6	99.3
78	58.3	58.0	99.4	111	55.9	55.5	99.3
79	58.2	57.9	99.4	112	55.8	55.5	99.4
80	58.2	57.9	99.4	113	55.7	55.4	99.3
81	58.1	57.8	99.4	114	55.6	55.3	99.3
82	58.1	57.7	99.4	115	55.6	55.2	99.3
83	58.0	57.6	99.4	116	55.5	55.1	99.3
84	57.9	57.5	99.4	117	55.4	55.0	99.4
85	57.8	57.5	99.4	118	55.3	55.0	99.4
86	57.8	57.5	99.4	119	55.3	54.9	99.3
87	57.7	57.4	99.4	120	55.1	54.8	99.4
88	57.6	57.3	99.4	121	55.1	54.7	99.2
89	57.5	57.2	99.4	122	55.0	54.6	99.4
90	57.5	57.1	99.4	123	55.0	54.6	99.3
91	57.4	57.0	99.4	124	54.9	54.5	99.4
92	57.3	57.0	99.4	125	54.8	54.5	99.4
93	57.3	56.9	99.4	126	54.8	54.4	99.2

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
127	54.6	54.3	99.4	160	52.2	51.9	99.4
128	54.6	54.2	99.3	161	52.1	51.8	99.4
129	54.5	54.1	99.2	162	52.0	51.7	99.3
130	54.4	54.1	99.5	163	51.9	51.6	99.4
131	54.4	53.9	99.2	164	51.9	51.5	99.3
132	54.2	53.9	99.4	165	51.8	51.4	99.3
133	54.2	53.8	99.3	166	51.7	51.4	99.4
134	54.1	53.7	99.4	167	51.7	51.3	99.4
135	54.0	53.7	99.4	168	51.6	51.3	99.4
136	54.0	53.6	99.3	169	51.5	51.2	99.3
137	53.9	53.5	99.3	170	51.4	51.1	99.4
138	53.8	53.5	99.4	171	51.4	51.0	99.2
139	53.7	53.4	99.3	172	51.3	51.0	99.4
140	53.7	53.3	99.4	173	51.2	50.9	99.4
141	53.6	53.2	99.3	174	51.2	50.8	99.3
142	53.5	53.1	99.4	175	51.1	50.7	99.4
143	53.5	53.1	99.3	176	51.0	50.7	99.4
144	53.4	53.1	99.4	177	51.0	50.6	99.4
145	53.3	52.9	99.3	178	50.9	50.6	99.5
146	53.2	52.9	99.4	179	50.9	50.6	99.3
147	53.1	52.8	99.3	180	50.8	50.5	99.4
148	53.1	52.7	99.4	181	50.7	50.4	99.4
149	53.0	52.6	99.3	182	50.7	50.3	99.3
150	52.9	52.6	99.4	183	50.6	50.3	99.3
151	52.9	52.5	99.4	184	50.5	50.2	99.4
152	52.8	52.5	99.3	185	50.5	50.1	99.4
153	52.7	52.4	99.3	186	50.4	50.1	99.4
154	52.6	52.3	99.4	187	50.4	50.0	99.4
155	52.5	52.2	99.4	188	50.3	50.0	99.4
156	52.5	52.1	99.3	189	50.2	49.9	99.4
157	52.4	52.1	99.4	190	50.2	49.9	99.4
158	52.4	52.0	99.3	191	50.1	49.8	99.4
159	52.3	51.9	99.3	192	50.0	49.7	99.3

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
193	50.0	49.6	99.3	226	48.1	47.8	99.3
194	49.9	49.5	99.4	227	48.1	47.8	99.4
195	49.8	49.5	99.3	228	48.1	47.8	99.3
196	49.8	49.4	99.3	229	48.1	47.7	99.3
197	49.8	49.4	99.3	230	48.0	47.6	99.3
198	49.6	49.3	99.3	231	47.9	47.5	99.1
199	49.6	49.3	99.4	232	47.7	47.4	99.4
200	49.6	49.2	99.3	233	47.6	47.4	99.4
201	49.5	49.2	99.4	234	47.6	47.4	99.4
202	49.4	49.1	99.3	235	47.7	47.4	99.4
203	49.4	49.0	99.3	236	47.7	47.4	99.3
204	49.3	49.1	99.5	237	47.6	47.4	99.4
205	49.3	48.9	99.2	238	47.6	47.4	99.4
206	49.2	48.9	99.4	239	47.6	47.4	99.4
207	49.2	48.8	99.3	240	47.6	47.3	99.4
208	49.1	48.7	99.3	241	47.6	47.3	99.3
209	49.0	48.7	99.3	242	47.5	47.2	99.3
210	49.0	48.7	99.3	243	47.5	47.2	99.4
211	48.9	48.6	99.3	244	47.5	47.2	99.4
212	48.8	48.5	99.3	245	47.5	47.2	99.4
213	48.8	48.5	99.4	246	47.5	47.1	99.3
214	48.7	48.4	99.2	247	47.4	47.1	99.3
215	48.7	48.4	99.4	248	47.3	47.0	99.3
216	48.7	48.3	99.3	249	47.3	46.9	99.3
217	48.6	48.2	99.3	250	47.2	46.9	99.4
218	48.5	48.2	99.3	251	47.2	46.9	99.3
219	48.5	48.2	99.4	252	47.1	46.9	99.4
220	48.4	48.1	99.3	253	47.1	46.9	99.4
221	48.4	48.1	99.3	254	47.1	46.8	99.3
222	48.3	48.0	99.3	255	47.0	46.8	99.4
223	48.2	47.9	99.3	256	47.0	46.7	99.4
224	48.2	47.9	99.3	257	47.0	46.7	99.4
225	48.1	47.9	99.5	258	46.9	46.7	99.4

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
259	46.9	46.6	99.3	292	46.2	45.9	99.4
260	46.9	46.6	99.3	293	46.2	45.9	99.4
261	46.9	46.6	99.4	294	46.2	45.9	99.3
262	46.8	46.5	99.3	295	46.2	45.9	99.4
263	46.8	46.5	99.4	296	46.2	45.9	99.4
264	46.8	46.5	99.4	297	46.2	45.9	99.4
265	46.7	46.4	99.3	298	46.2	45.8	99.3
266	46.7	46.3	99.3	299	46.1	45.8	99.4
267	46.6	46.3	99.4	300	46.2	45.8	99.2
268	46.6	46.3	99.3	301	46.1	45.8	99.4
269	46.6	46.3	99.4	302	46.1	45.8	99.4
270	46.5	46.2	99.4	303	46.1	45.8	99.4
271	46.5	46.2	99.3	304	46.1	45.8	99.3
272	46.5	46.2	99.4	305	46.1	45.8	99.4
273	46.5	46.2	99.4	306	46.1	45.8	99.4
274	46.5	46.2	99.4	307	46.1	45.8	99.4
275	46.4	46.1	99.3	308	46.1	45.8	99.3
276	46.4	46.2	99.4	309	46.1	45.8	99.4
277	46.5	46.2	99.3	310	46.1	45.8	99.4
278	46.4	46.1	99.3	311	46.1	45.8	99.4
279	46.3	46.0	99.3	312	46.1	45.8	99.3
280	46.3	46.0	99.4	313	46.1	45.8	99.4
281	46.3	46.0	99.4	314	46.1	45.8	99.3
282	46.3	46.1	99.5	315	46.1	45.8	99.4
283	46.3	46.1	99.5	316	46.1	45.7	99.3
284	46.3	46.0	99.4	317	46.1	45.8	99.4
285	46.3	46.0	99.4	318	46.1	45.8	99.4
286	46.3	46.0	99.4	319	46.1	45.8	99.4
287	46.3	46.0	99.4	320	46.1	45.8	99.4
288	46.3	46.0	99.4	321	46.2	45.8	99.3
289	46.3	46.0	99.3	322	46.1	45.8	99.4
290	46.2	46.0	99.4	323	46.2	45.8	99.3
291	46.2	45.9	99.3	324	46.2	45.9	99.4

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
325	46.2	45.9	99.3	358	46.4	46.1	99.3
326	46.2	45.8	99.3	359	46.4	46.1	99.3
327	46.2	45.9	99.4	360	46.4	46.1	99.3
328	46.2	45.8	99.3	361	46.4	46.1	99.3
329	46.2	45.9	99.4	362	46.5	46.2	99.3
330	46.2	45.9	99.3	363	46.5	46.2	99.3
331	46.2	45.9	99.4	364	46.5	46.2	99.3
332	46.2	45.9	99.3	365	46.5	46.2	99.3
333	46.2	45.9	99.4	366	46.5	46.2	99.3
334	46.2	45.9	99.3	367	46.5	46.2	99.3
335	46.2	45.9	99.4	368	46.5	46.2	99.3
336	46.2	45.9	99.3	369	46.5	46.2	99.3
337	46.2	46.0	99.4	370	46.6	46.2	99.2
338	46.2	45.9	99.2	371	46.5	46.3	99.4
339	46.2	45.9	99.4	372	46.6	46.2	99.2
340	46.3	45.9	99.3	373	46.6	46.3	99.3
341	46.2	45.9	99.4	374	46.6	46.3	99.3
342	46.3	46.0	99.4	375	46.6	46.2	99.2
343	46.3	45.9	99.2	376	46.6	46.3	99.3
344	46.3	46.0	99.4	377	46.6	46.3	99.3
345	46.3	45.9	99.3	378	46.6	46.3	99.3
346	46.3	46.0	99.4	379	46.6	46.3	99.2
347	46.3	46.0	99.3	380	46.6	46.3	99.3
348	46.3	46.0	99.3	381	46.6	46.3	99.2
349	46.3	46.0	99.4	382	46.6	46.3	99.3
350	46.3	46.0	99.3	383	46.6	46.3	99.3
351	46.3	46.0	99.3	384	46.6	46.3	99.3
352	46.3	46.0	99.3	385	46.6	46.3	99.2
353	46.3	46.0	99.3	386	46.6	46.3	99.2
354	46.3	46.0	99.3	387	46.6	46.3	99.3
355	46.3	46.1	99.4	388	46.6	46.2	99.2
356	46.4	46.1	99.3	389	46.5	46.2	99.3
357	46.4	46.1	99.3	390	46.6	46.2	99.2

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
391	46.5	46.2	99.2	424	45.9	45.6	99.3
392	46.5	46.2	99.2	425	45.9	45.6	99.3
393	46.5	46.2	99.3	426	45.9	45.5	99.1
394	46.5	46.1	99.2	427	45.8	45.5	99.3
395	46.5	46.2	99.3	428	45.8	45.5	99.2
396	46.5	46.1	99.2	429	45.8	45.5	99.2
397	46.4	46.1	99.2	430	45.8	45.4	99.2
398	46.4	46.1	99.3	431	45.8	45.5	99.3
399	46.4	46.0	99.1	432	45.8	45.4	99.2
400	46.4	46.1	99.3	433	45.8	45.4	99.2
401	46.4	46.1	99.3	434	45.8	45.4	99.2
402	46.4	46.0	99.2	435	45.7	45.4	99.3
403	46.4	46.0	99.2	436	45.7	45.4	99.2
404	46.4	46.0	99.3	437	45.8	45.3	99.1
405	46.4	46.0	99.2	438	45.7	45.3	99.2
406	46.4	46.0	99.2	439	45.7	45.3	99.2
407	46.3	45.9	99.2	440	45.6	45.2	99.2
408	46.3	45.9	99.3	441	45.6	45.2	99.2
409	46.3	45.9	99.1	442	45.6	45.2	99.2
410	46.2	45.8	99.2	443	45.6	45.2	99.1
411	46.2	45.8	99.3	444	45.5	45.2	99.3
412	46.2	45.8	99.2	445	45.5	45.1	99.2
413	46.2	45.8	99.2	446	45.5	45.1	99.2
414	46.1	45.8	99.2	447	45.5	45.1	99.2
415	46.1	45.7	99.2	448	45.4	45.1	99.2
416	46.1	45.7	99.2	449	45.4	45.1	99.2
417	46.0	45.7	99.2	450	45.4	45.1	99.3
418	46.0	45.7	99.3	451	45.4	45.1	99.2
419	46.0	45.7	99.2	452	45.4	45.0	99.2
420	46.0	45.7	99.2	453	45.3	45.0	99.2
421	46.0	45.6	99.2	454	45.3	45.0	99.2
422	45.9	45.6	99.3	455	45.3	44.9	99.2
423	46.0	45.6	99.1	456	45.3	44.9	99.2

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
457	45.2	44.9	99.3	490	44.5	44.2	99.2
458	45.2	44.9	99.2	491	44.5	44.2	99.2
459	45.2	44.9	99.2	492	44.5	44.1	99.2
460	45.2	44.8	99.2	493	44.5	44.1	99.2
461	45.2	44.8	99.2	494	44.4	44.1	99.3
462	45.1	44.8	99.2	495	44.5	44.1	99.2
463	45.1	44.7	99.2	496	44.4	44.0	99.2
464	45.1	44.7	99.2	497	44.4	44.0	99.3
465	45.1	44.7	99.3	498	44.3	43.9	99.2
466	45.1	44.7	99.2	499	44.3	44.0	99.3
467	45.1	44.7	99.2	500	44.3	43.9	99.2
468	45.0	44.6	99.2	501	44.3	43.9	99.3
469	45.0	44.6	99.2	502	44.3	43.9	99.2
470	45.0	44.6	99.3	503	44.2	43.8	99.1
471	45.0	44.6	99.2	504	44.2	43.8	99.2
472	44.9	44.5	99.2	505	44.2	43.8	99.2
473	44.9	44.5	99.2	506	44.1	43.8	99.2
474	44.9	44.5	99.2	507	44.1	43.8	99.3
475	44.8	44.5	99.3	508	44.1	43.8	99.2
476	44.8	44.4	99.2	509	44.1	43.8	99.3
477	44.8	44.4	99.2	510	44.1	43.8	99.3
478	44.8	44.4	99.2	511	44.1	43.7	99.2
479	44.7	44.4	99.3	512	44.1	43.8	99.3
480	44.7	44.4	99.2	513	44.1	43.7	99.2
481	44.7	44.4	99.2	514	44.0	43.7	99.2
482	44.7	44.3	99.2	515	44.0	43.6	99.2
483	44.6	44.3	99.3	516	43.9	43.6	99.3
484	44.7	44.3	99.2	517	43.9	43.6	99.2
485	44.6	44.3	99.2	518	43.9	43.6	99.3
486	44.6	44.2	99.2	519	43.9	43.6	99.2
487	44.6	44.3	99.3	520	43.9	43.6	99.3
488	44.6	44.2	99.2	521	43.9	43.5	99.1
489	44.5	44.2	99.3	522	43.8	43.5	99.3

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
523	43.9	43.6	99.3	556	43.2	42.9	99.2
524	43.9	43.5	99.1	557	43.2	42.9	99.2
525	43.8	43.5	99.1	558	43.2	42.9	99.2
526	43.8	43.5	99.3	559	43.2	42.9	99.2
527	43.8	43.4	99.1	560	43.2	42.9	99.1
528	43.8	43.4	99.3	561	43.2	42.9	99.2
529	43.8	43.4	99.1	562	43.2	42.9	99.2
530	43.8	43.4	99.2	563	43.2	42.9	99.2
531	43.7	43.4	99.3	564	43.2	42.8	99.1
532	43.7	43.4	99.3	565	43.2	42.8	99.1
533	43.7	43.3	99.1	566	43.1	42.8	99.2
534	43.7	43.3	99.3	567	43.1	42.7	99.1
535	43.7	43.3	99.1	568	43.1	42.7	99.2
536	43.6	43.3	99.2	569	43.1	42.7	99.2
537	43.6	43.3	99.3	570	43.1	42.7	99.2
538	43.6	43.2	99.1	571	43.1	42.7	99.1
539	43.6	43.2	99.1	572	43.0	42.7	99.2
540	43.6	43.2	99.3	573	43.0	42.7	99.2
541	43.6	43.2	99.1	574	43.0	42.7	99.2
542	43.5	43.2	99.3	575	43.0	42.6	99.1
543	43.5	43.2	99.1	576	43.0	42.6	99.2
544	43.5	43.1	99.2	577	43.0	42.6	99.2
545	43.5	43.1	99.3	578	43.0	42.6	99.1
546	43.5	43.1	99.1	579	42.9	42.6	99.2
547	43.4	43.1	99.2	580	42.9	42.6	99.2
548	43.4	43.1	99.1	581	42.9	42.6	99.2
549	43.4	43.1	99.2	582	42.9	42.6	99.2
550	43.4	43.0	99.1	583	42.9	42.6	99.2
551	43.3	43.0	99.2	584	42.9	42.5	99.1
552	43.3	43.0	99.1	585	42.9	42.5	99.2
553	43.3	43.0	99.2	586	42.9	42.5	99.2
554	43.3	43.0	99.2	587	42.9	42.5	99.2
555	43.3	42.9	99.1	588	42.9	42.5	99.1

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
589	42.8	42.5	99.2	622	42.5	42.1	99.2
590	42.8	42.5	99.2	623	42.5	42.1	99.1
591	42.8	42.5	99.2	624	42.4	42.1	99.3
592	42.8	42.5	99.2	625	42.4	42.1	99.2
593	42.8	42.5	99.1	626	42.5	42.1	99.1
594	42.8	42.5	99.2	627	42.4	42.0	99.1
595	42.8	42.5	99.2	628	42.4	42.0	99.2
596	42.7	42.4	99.2	629	42.4	42.0	99.2
597	42.8	42.4	99.1	630	42.3	42.0	99.2
598	42.7	42.4	99.2	631	42.3	42.0	99.2
599	42.7	42.4	99.2	632	42.3	42.0	99.2
600	42.7	42.3	99.1	633	42.3	42.0	99.2
601	42.6	42.3	99.2	634	42.3	41.9	99.2
602	42.6	42.3	99.2	635	42.3	41.9	99.2
603	42.6	42.3	99.2	636	42.3	42.0	99.3
604	42.6	42.3	99.1	637	42.3	42.0	99.2
605	42.6	42.3	99.3	638	42.3	41.9	99.2
606	42.6	42.2	99.1	639	42.3	41.9	99.2
607	42.5	42.3	99.3	640	42.3	41.9	99.2
608	42.6	42.3	99.2	641	42.2	41.9	99.2
609	42.6	42.3	99.2	642	42.2	41.9	99.2
610	42.6	42.2	99.0	643	42.2	41.9	99.2
611	42.5	42.2	99.2	644	42.2	41.9	99.2
612	42.5	42.2	99.2	645	42.2	41.9	99.2
613	42.5	42.2	99.2	646	42.2	41.9	99.3
614	42.5	42.2	99.2	647	42.2	41.9	99.2
615	42.5	42.2	99.2	648	42.2	41.9	99.2
616	42.5	42.2	99.2	649	42.2	41.9	99.2
617	42.5	42.2	99.2	650	42.1	41.8	99.1
618	42.5	42.2	99.2	651	42.1	41.8	99.3
619	42.5	42.1	99.1	652	42.1	41.8	99.2
620	42.4	42.1	99.3	653	42.1	41.8	99.2
621	42.5	42.1	99.2	654	42.1	41.8	99.2

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
655	42.1	41.8	99.2	688	41.9	41.6	99.2
656	42.1	41.8	99.2	689	41.9	41.6	99.2
657	42.0	41.8	99.3	690	41.9	41.6	99.2
658	42.1	41.8	99.2	691	41.9	41.6	99.3
659	42.1	41.7	99.1	692	41.9	41.6	99.2
660	42.0	41.7	99.3	693	41.9	41.6	99.2
661	42.0	41.7	99.2	694	41.9	41.6	99.3
662	42.0	41.7	99.2	695	41.9	41.6	99.2
663	42.0	41.7	99.3	696	41.9	41.6	99.3
664	42.0	41.7	99.2	697	41.9	41.6	99.2
665	42.0	41.7	99.2	698	42.0	41.7	99.2
666	42.0	41.7	99.2	699	42.0	41.7	99.2
667	42.0	41.7	99.2	700	41.9	41.6	99.2
668	41.9	41.6	99.2	701	41.9	41.6	99.2
669	41.9	41.7	99.3	702	41.9	41.7	99.3
670	42.0	41.7	99.2	703	41.9	41.7	99.3
671	41.9	41.6	99.2	704	42.0	41.7	99.2
672	42.0	41.6	99.1	705	42.0	41.7	99.2
673	41.9	41.6	99.2	706	42.0	41.7	99.2
674	41.9	41.6	99.3	707	42.0	41.7	99.3
675	41.9	41.6	99.2	708	42.0	41.7	99.3
676	41.9	41.6	99.2	709	42.0	41.7	99.2
677	41.9	41.6	99.3	710	42.0	41.7	99.2
678	41.9	41.6	99.2	711	42.0	41.8	99.3
679	41.9	41.6	99.2	712	42.0	41.7	99.2
680	41.9	41.6	99.3	713	42.0	41.7	99.2
681	41.9	41.6	99.2	714	42.0	41.7	99.2
682	41.9	41.6	99.2	715	42.0	41.8	99.3
683	41.9	41.6	99.2	716	42.0	41.7	99.2
684	41.9	41.6	99.3	717	42.0	41.8	99.3
685	41.9	41.6	99.2	718	42.1	41.8	99.2
686	41.9	41.6	99.2	719	42.1	41.8	99.3
687	41.9	41.6	99.3	720	42.1	41.7	99.1

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
721	42.0	41.8	99.3	754	42.6	42.2	99.1
722	42.1	41.8	99.2	755	42.5	42.3	99.3
723	42.0	41.8	99.3	756	42.6	42.3	99.2
724	42.1	41.8	99.1	757	42.6	42.3	99.2
725	42.1	41.8	99.2	758	42.6	42.4	99.3
726	42.1	41.8	99.2	759	42.7	42.4	99.2
727	42.1	41.8	99.3	760	42.7	42.4	99.3
728	42.1	41.8	99.2	761	42.7	42.4	99.2
729	42.1	41.9	99.3	762	42.7	42.4	99.2
730	42.1	41.9	99.3	763	42.8	42.5	99.3
731	42.2	41.9	99.2	764	42.8	42.5	99.1
732	42.2	41.9	99.2	765	42.8	42.5	99.3
733	42.2	41.9	99.3	766	42.8	42.5	99.2
734	42.2	41.9	99.2	767	42.8	42.5	99.3
735	42.2	41.9	99.2	768	42.9	42.5	99.2
736	42.2	41.9	99.2	769	42.9	42.5	99.1
737	42.2	41.9	99.3	770	42.9	42.6	99.3
738	42.3	41.9	99.2	771	42.9	42.6	99.2
739	42.3	41.9	99.2	772	43.0	42.7	99.3
740	42.3	42.0	99.3	773	43.0	42.7	99.2
741	42.3	42.0	99.2	774	43.0	42.7	99.2
742	42.3	42.0	99.3	775	43.0	42.7	99.2
743	42.4	42.1	99.3	776	43.1	42.8	99.4
744	42.4	42.1	99.2	777	43.1	42.8	99.2
745	42.4	42.1	99.3	778	43.1	42.8	99.2
746	42.5	42.1	99.2	779	43.1	42.8	99.2
747	42.5	42.1	99.2	780	43.2	42.8	99.2
748	42.5	42.1	99.2	781	43.2	42.9	99.4
749	42.5	42.2	99.3	782	43.2	42.9	99.2
750	42.5	42.2	99.2	783	43.2	42.9	99.2
751	42.5	42.2	99.1	784	43.3	43.0	99.2
752	42.5	42.2	99.3	785	43.3	43.0	99.2
753	42.5	42.2	99.2	786	43.3	43.0	99.2

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
787	43.3	43.0	99.2	820	44.1	43.8	99.3
788	43.3	43.0	99.2	821	44.1	43.7	99.2
789	43.3	43.0	99.2	822	44.1	43.8	99.3
790	43.4	43.1	99.4	823	44.1	43.8	99.3
791	43.5	43.1	99.2	824	44.1	43.8	99.3
792	43.5	43.2	99.2	825	44.2	43.8	99.3
793	43.5	43.1	99.2	826	44.2	43.9	99.3
794	43.5	43.2	99.2	827	44.2	43.9	99.3
795	43.6	43.2	99.2	828	44.3	43.9	99.3
796	43.6	43.2	99.3	829	44.3	43.9	99.2
797	43.6	43.3	99.3	830	44.3	44.0	99.3
798	43.6	43.3	99.2	831	44.3	44.0	99.3
799	43.7	43.3	99.2	832	44.4	44.0	99.3
800	43.7	43.3	99.2	833	44.4	44.0	99.2
801	43.7	43.4	99.3	834	44.4	44.1	99.3
802	43.7	43.3	99.1	835	44.4	44.1	99.3
803	43.7	43.4	99.4	836	44.5	44.1	99.3
804	43.8	43.4	99.1	837	44.5	44.1	99.2
805	43.8	43.5	99.4	838	44.5	44.2	99.3
806	43.8	43.5	99.1	839	44.5	44.2	99.3
807	43.8	43.5	99.3	840	44.6	44.2	99.2
808	43.9	43.5	99.1	841	44.5	44.2	99.3
809	43.8	43.5	99.3	842	44.6	44.2	99.2
810	43.9	43.6	99.3	843	44.6	44.3	99.2
811	43.9	43.6	99.3	844	44.6	44.3	99.2
812	43.9	43.6	99.3	845	44.6	44.3	99.3
813	44.0	43.7	99.3	846	44.6	44.3	99.3
814	44.0	43.6	99.1	847	44.7	44.3	99.2
815	44.0	43.7	99.3	848	44.7	44.4	99.3
816	44.0	43.7	99.3	849	44.7	44.4	99.3
817	44.0	43.7	99.2	850	44.7	44.4	99.3
818	44.0	43.7	99.3	851	44.8	44.4	99.2
819	44.0	43.7	99.3	852	44.8	44.4	99.3

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
853	44.8	44.4	99.2	886	45.3	45.0	99.2
854	44.8	44.4	99.3	887	45.3	44.9	99.2
855	44.8	44.4	99.2	888	45.3	45.0	99.3
856	44.8	44.5	99.3	889	45.3	45.0	99.2
857	44.9	44.5	99.2	890	45.3	45.0	99.3
858	44.9	44.5	99.3	891	45.4	45.0	99.3
859	44.9	44.6	99.3	892	45.4	45.0	99.2
860	44.9	44.5	99.2	893	45.4	45.0	99.2
861	44.9	44.6	99.3	894	45.4	45.0	99.3
862	45.0	44.6	99.2	895	45.4	45.0	99.2
863	45.0	44.6	99.2	896	45.4	45.1	99.3
864	44.9	44.6	99.3	897	45.5	45.1	99.2
865	45.0	44.6	99.3	898	45.4	45.0	99.2
866	45.0	44.6	99.2	899	45.4	45.1	99.3
867	45.0	44.7	99.3	900	45.5	45.1	99.2
868	45.1	44.7	99.2	901	45.5	45.1	99.3
869	45.0	44.7	99.3	902	45.5	45.1	99.2
870	45.1	44.7	99.2	903	45.5	45.2	99.3
871	45.1	44.7	99.3	904	45.5	45.1	99.2
872	45.1	44.7	99.2	905	45.5	45.2	99.3
873	45.1	44.7	99.2	906	45.6	45.2	99.2
874	45.1	44.8	99.3	907	45.6	45.2	99.2
875	45.1	44.8	99.3	908	45.6	45.2	99.3
876	45.2	44.9	99.3	909	45.6	45.2	99.2
877	45.1	44.8	99.3	910	45.6	45.2	99.2
878	45.2	44.8	99.2	911	45.6	45.2	99.3
879	45.2	44.8	99.2	912	45.6	45.3	99.3
880	45.2	44.9	99.3	913	45.7	45.3	99.2
881	45.2	44.9	99.2	914	45.7	45.3	99.3
882	45.2	44.9	99.3	915	45.7	45.3	99.2
883	45.2	44.9	99.2	916	45.7	45.3	99.3
884	45.2	44.9	99.3	917	45.7	45.3	99.2
885	45.3	45.0	99.3	918	45.7	45.3	99.2

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
919	45.7	45.3	99.3	952	46.0	45.7	99.3
920	45.7	45.3	99.2	953	46.1	45.7	99.2
921	45.7	45.4	99.3	954	46.1	45.7	99.3
922	45.7	45.4	99.2	955	46.1	45.7	99.2
923	45.7	45.4	99.3	956	46.1	45.7	99.3
924	45.7	45.4	99.2	957	46.1	45.7	99.2
925	45.7	45.4	99.3	958	46.1	45.8	99.3
926	45.8	45.5	99.3	959	46.1	45.7	99.2
927	45.8	45.5	99.2	960	46.1	45.8	99.3
928	45.8	45.5	99.2	961	46.2	45.8	99.2
929	45.8	45.5	99.3	962	46.1	45.8	99.3
930	45.8	45.5	99.2	963	46.2	45.8	99.2
931	45.8	45.5	99.3	964	46.1	45.8	99.3
932	45.8	45.5	99.2	965	46.2	45.8	99.3
933	45.8	45.5	99.2	966	46.2	45.8	99.2
934	45.8	45.5	99.3	967	46.2	45.9	99.3
935	45.9	45.5	99.2	968	46.2	45.8	99.2
936	45.9	45.6	99.3	969	46.2	45.9	99.3
937	45.9	45.6	99.3	970	46.3	45.9	99.2
938	45.9	45.6	99.2	971	46.2	45.9	99.3
939	45.9	45.6	99.2	972	46.3	45.9	99.2
940	45.9	45.6	99.3	973	46.3	45.9	99.3
941	45.9	45.6	99.2	974	46.3	45.9	99.2
942	45.9	45.6	99.3	975	46.3	45.9	99.3
943	45.9	45.6	99.2	976	46.3	45.9	99.2
944	45.9	45.6	99.3	977	46.3	45.9	99.3
945	46.0	45.6	99.2	978	46.3	45.9	99.2
946	46.0	45.7	99.3	979	46.3	45.9	99.3
947	46.0	45.7	99.2	980	46.3	45.9	99.2
948	46.0	45.6	99.3	981	46.3	45.9	99.3
949	46.0	45.7	99.2	982	46.3	45.9	99.2
950	46.0	45.7	99.2	983	46.3	45.9	99.3
951	46.0	45.7	99.3	984	46.3	46.0	99.3

Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)	Cycle number	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
985	46.3	46.0	99.2	993	46.3	46.0	99.3
986	46.3	46.0	99.3	994	46.4	46.1	99.4
987	46.3	46.0	99.3	995	46.4	46.1	99.3
988	46.3	46.0	99.2	996	46.4	46.0	99.2
989	46.3	46.0	99.2	997	46.4	46.1	99.3
990	46.3	46.0	99.3	998	46.4	46.1	99.3
991	46.3	46.0	99.3	999	46.4	46.1	99.2
992	46.4	46.0	99.2	1000	46.4	46.1	99.3



ตารางที่ ก.9 EIS ของแบตเตอรี่ Zn-MnO₂ ที่ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนेटหลังทดสอบการประจุ/คายประจุ
จำนวน 200 รอบ ความหนาแน่นกระแส 1 A/g

Z'(ohm)	-Z''(ohm)	Z'(ohm)	-Z''(ohm)	Z'(ohm)	-Z''(ohm)
5.52	-0.8346	12.07	11.61	128.50	106.9
5.63	-0.6193	13.19	13.16	134.10	111.80
5.71	-0.429	14.49	14.87	140.10	117.20
5.76	-0.09	15.99	16.76	146.00	121.60
5.80	0.09	17.71	18.83	153.40	128.20
5.89	0.38	19.69	21.09	161.30	135.40
5.99	0.66	21.95	23.54	169.20	143.80
6.14	0.95	24.56	26.22	178.50	150.60
6.27	1.20	27.56	29.14	186.30	157.10
6.38	1.43	30.92	32.26	194.00	163.50
6.55	1.75	34.71	35.65	201.60	167.0
6.74	2.08	38.92	39.26	209.10	176.40
6.87	2.29	43.85	43.42	217.60	183.20
6.99	2.60	49.39	48.03	226.00	190.90
7.15	2.98	55.18	52.44	235.40	199.40
7.41	3.40	61.43	56.74	245.50	207.90
7.71	3.87	67.83	60.80	268.00	227.10
8.03	4.50	74.27	64.93	293.40	247.90
8.37	5.21	81.07	69.63	321.30	270.50
8.74	5.97	88.27	74.87	352.00	295.00
9.19	6.84	95.98	80.65	385.80	321.90
9.73	7.83	104.30	87.17	423.00	352.70
10.36	8.95	113.40	94.55	464.90	387.30
11.12	10.20	123.30	102.80	511.80	425.50

ตารางที่ ก.10 EIS ของแบตเตอรี่ Zn-MnO₂ ที่มีเอทิลีนคาร์บอนหลังทดสอบการประจุ/คายประจุ
จำนวน 200 รอบ ความหนาแน่นกระแส 1 A/g

Z'(ohm)	-Z''(ohm)	Z'(ohm)	-Z''(ohm)	Z'(ohm)	-Z''(ohm)
2.46	-0.8346	3.53	0.7681	30.94	39.63
2.44	-0.6193	3.55	0.8684	35.86	44.05
2.45	-0.429	3.59	0.9907	41.43	48.84
2.44	-0.09	3.65	1.138	47.46	53.38
2.45	0.09763	3.72	1.316	54.14	57.77
2.48	0.2345	3.80	1.526	61.12	61.82
2.54	0.2899	3.87	1.767	68.22	65.8
2.59	0.334	3.96	2.062	75.69	70.08
2.65	0.3636	4.07	2.4	83.55	74.67
2.70	0.3941	4.20	2.786	91.90	79.68
2.75	0.4167	4.37	3.299	100.80	85.09
2.81	0.4326	4.57	3.883	110.40	90.93
2.87	0.4277	4.79	4.517	120.60	97.33
2.94	0.4126	5.06	5.263	131.50	104.3
3.00	0.4038	5.39	6.131	143.40	112
3.05	0.4015	5.81	7.149	156.20	120.4
3.10	0.4046	6.32	8.325	172.50	130.9
3.14	0.4096	6.95	9.676	189.90	141.8
3.19	0.4157	7.73	11.21	205.80	152.2
3.23	0.4231	8.67	12.94	223.00	163.8
3.27	0.4331	9.81	14.9	241.90	177
3.31	0.4467	11.17	17.1	263.40	192
3.34	0.4657	12.80	19.55	287.60	208.8
3.38	0.4915	14.74	22.26	314.80	227.7
3.41	0.524	17.05	25.23	345.10	248.6
3.44	0.5651	19.79	28.48	378.50	272
3.47	0.6181	22.99	31.95	416.20	298.6
3.50	0.685	26.70	35.69	458.60	329

ตารางที่ ก.11 EIS ของแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ที่ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนหลังทดสอบการพอกพูนและ
ละลายสังกะสี จำนวน 500 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 mA/cm²

Z'(ohm)	-Z''(ohm)	Z'(ohm)	-Z''(ohm)	Z'(ohm)	-Z''(ohm)
25.59	-4.235	60.78	47.77	584.60	71.68
25.70	-3.04	65.99	52.59	586.30	56.07
25.85	-1.97	71.73	57.72	586.20	43.31
26.00	-1.046	78.00	63.26	585.30	33.08
26.17	-0.222	84.84	69.25	583.50	24.16
26.35	0.5314	92.17	75.73	577.40	14.13
26.55	1.25	99.85	82.61	572.00	7.15
26.77	1.956	108.50	90.56	571.40	5.114
27.02	2.677	118.40	99.09	571.20	4.673
27.30	3.427	129.20	108.2	571.40	5.016
27.63	4.226	142.20	119.7	570.90	5.276
27.98	5.09	156.30	132.2	570.40	5.638
28.38	6.037	171.10	145	570.30	6.017
28.85	7.089	188.70	158.7	565.20	4.948
29.40	8.266	209.40	173	561.60	3.879
30.06	9.59	234.00	187.5	569.25	4.181
30.84	11.08	262.60	200.9	576.90	4.481
31.76	12.76	295.30	212.2	586.25	3.785
32.84	14.65	331.30	219.7	595.60	3.089
34.14	16.77	369.70	222.5	590.80	1.262
35.67	19.15	409.00	219.2	585.10	6.111
37.46	21.78	447.40	209.9	584.20	6.422
39.56	24.69	482.50	195.4	582.50	6.812
42.01	27.88	513.00	176.8	581.90	7.159
44.84	31.3	538.00	155.4	581.00	6.031
48.08	34.94	557.30	132.9	592.00	3.087
51.80	38.9	571.00	110.7	612.4	0.278
56.02	43.18	579.70	90.06	628.30	-1.636

ตารางที่ ก.12 EIS ของแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์ที่มีเอทิลีนคาร์บอนหลังทดสอบการพอกพูนและ
ละลายสังกะสี จำนวน 500 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 mA/cm²

Z'(ohm)	-Z''(ohm)	Z'(ohm)	-Z''(ohm)	Z'(ohm)	-Z''(ohm)
4.66	1.736	40.17	47.69	437.00	2.437
5.02	2.233	44.81	53.19	432.20	-3.383
5.43	2.695	50.01	59.37	426.90	-7.467
5.87	3.103	55.88	66.33	422.10	-10.5
6.33	3.473	62.58	74.17	417.90	-13.24
6.81	3.813	70.23	82.9	414.50	-15.58
7.28	4.144	78.83	92.3	411.60	-16.75
7.75	4.486	89.41	103.1	409.10	-16.77
8.20	4.863	102.20	114.5	407.20	-15.95
8.66	5.288	117.10	126.1	405.60	-14.68
9.12	5.789	136.00	139.4	404.50	-13.07
9.59	6.381	157.00	152.2	403.90	-11.33
10.09	7.081	179.50	163.3	404.00	-9.578
10.64	7.905	205.40	172.7	405.00	-7.9
11.25	8.873	234.50	179.3	406.90	-6.327
11.94	10	266.30	182.2	408.20	-5.285
12.73	11.31	299.30	180.4	409.70	-5.212
13.63	12.82	331.90	173.5	412.80	-3.261
14.69	14.53	362.30	161.5	417.00	-2.911
15.93	16.49	389.00	145.3	421.80	-1.721
17.37	18.7	410.80	125.9	426.10	-1.664
19.04	21.17	427.00	104.8	431.10	-2.108
20.99	23.94	437.40	83.79	434.80	-2.815
23.25	27.02	443.10	64.25	438.80	-2.359
25.87	30.4	445.50	47.07	443.90	-3.644
28.85	34.08	445.60	32.43	449.00	-6.61
32.21	38.15	444.00	20.23	456.20	-8.172
35.97	42.67	441.00	10.32	464.50	-10.65

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณ และผลการคำนวณ

การคำนวณน้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์ที่มีอยู่ในขั้วแคโทด

$$W_{\text{MnO}_2} = (W_{\text{cathode}} - W_{\text{graphite foil}}) \times 0.7 \quad (\text{สมการที่ ข.1})$$

โดย W_{cathode} คือ น้ำหนักของขั้วแมงกานีสไดออกไซด์ที่ชั่งได้ หน่วย g

$W_{\text{graphite foil}}$ คือ น้ำหนักของกระดาษแกรไฟต์เปล่าที่ชั่งได้ หน่วย g

0.7 คือ ค่าที่ได้จากสัดส่วนการผสม MnO_2 ในสารละลายก่อนเคลือบคิดเป็น 70%

W_{MnO_2} คือ น้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์จริงที่มีอยู่ในขั้วแคโทด หน่วย g

ตัวอย่าง เมื่อ น้ำหนักของกระดาษแกรไฟต์เปล่าชั่งได้ 0.02977 กรัม

น้ำหนักของขั้วแมงกานีสไดออกไซด์ชั่งได้ 0.03180 กรัม

$$\begin{aligned} W_{\text{MnO}_2} &= (W_{\text{cathode}} - W_{\text{graphite foil}}) \times 0.7 \\ &= (0.03180 - 0.02977) \times 0.7 \\ &= 0.001421 \text{ g} \end{aligned}$$

การคำนวณกระแสที่ใช้ในการทดสอบแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์

$$I = i \times W_{\text{MnO}_2} \quad (\text{สมการที่ ข.2})$$

โดย i คือ ค่ากระแสกระแสที่ใช้ในการทดสอบ หน่วย A

I คือ ความหนาแน่นกระแสที่ต้องการทดสอบ หน่วย A/g

W_{MnO_2} คือ น้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์จริงที่มีอยู่ในขั้วแคโทด หน่วย g

ตัวอย่าง กำหนดให้ ความหนาแน่นกระแสที่ต้องการทดสอบคือ 0.1 A/g

$$\begin{aligned} i &= I \times W_{\text{MnO}_2} \\ &= 0.1 \times 0.001421 \\ &= 0.0001421 \text{ A} \end{aligned}$$

การคำนวณกระแสที่ใช้ในการทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบครึ่งเซลล์

$$I_{\text{test}} = i_{\text{test}} \times \pi r_{\text{electrode}}^2 \quad (\text{สมการที่ ข.3})$$

โดย I_{test} คือ กระแสที่ใช้ในการทดสอบ หน่วย A

i_{test} คือ ความหนาแน่นกระแสที่ต้องการจะทดสอบ หน่วย A/cm^2

$r_{\text{electrode}}$ คือ รัศมีของขั้วสังกะสี หน่วย cm^2

ตัวอย่าง ในงานวิจัยนี้ใช้ขั้วสังกะสีรัศมี 0.7 cm และทดสอบที่กระแส 0.2 mA/cm^2

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } I_{\text{test}} &= 0.0002 \times \pi \times 0.7^2 \\ &= 0.000308 \text{ A} \end{aligned}$$

การคำนวณหาประสิทธิภาพคูลอมบิก (coulombic efficiency)

$$\text{CE} = \frac{\text{capacity of discharge}}{\text{capacity of charge}} \times 100 \quad (\text{สมการที่ ข.4})$$

โดย CE คือ ประสิทธิภาพคูลอมบิก หน่วย %

capacity of discharge คือ ความจุในการคายประจุของแบตเตอรี่ หน่วย mAh หรือ mAh/g

capacity of charge คือ ความจุในการประจุของแบตเตอรี่ หน่วย mAh หรือ mAh/g

ตัวอย่าง เมื่อ ความจุในการประจุของแบตเตอรี่ที่ทดสอบได้มีค่าเท่ากับ 115.3 mAh/g

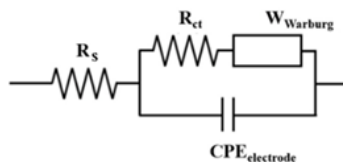
ความจุในการคายประจุของแบตเตอรี่ที่ทดสอบได้มีค่าเท่ากับ 111.6 mAh/g

$$\begin{aligned} \text{CE} &= \frac{111.6}{115.3} \times 100 \\ &= 96.8 \% \end{aligned}$$

การหาค่า R_s , R_{sf} และ R_{ct}

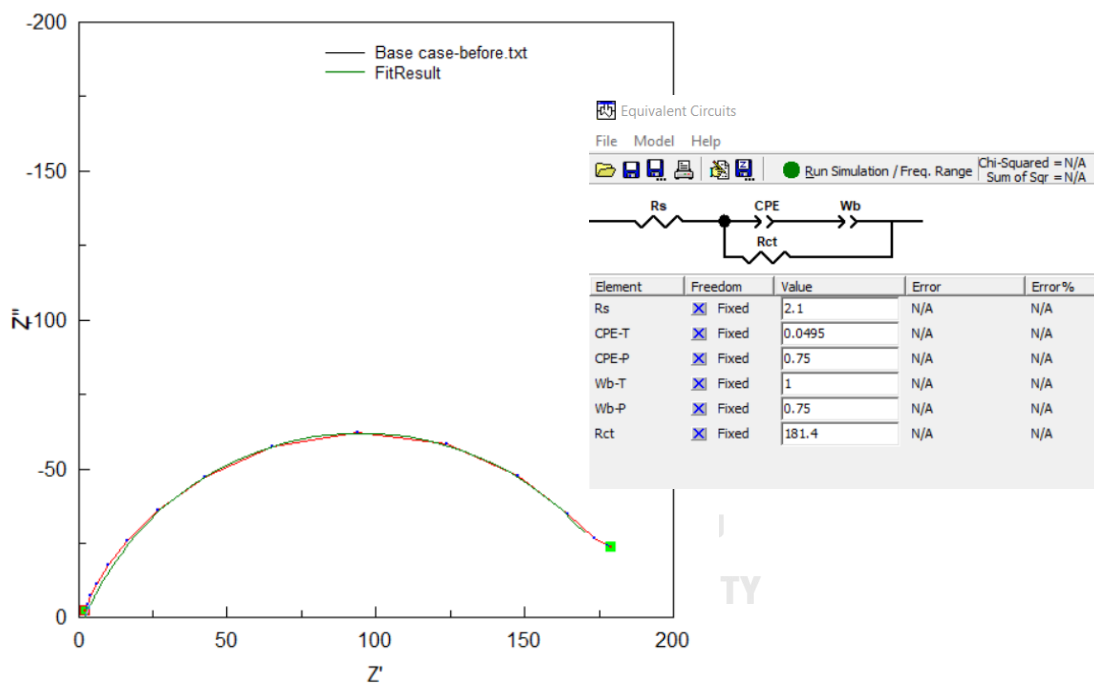
ค่าความต้านทานส่วนต่าง ๆ ของแบตเตอรี่ได้มาจากการจำลองวงจรกระแสด้วยโปรแกรม ZView โดยเริ่มต้นจากการใช้แบบจำลองวงจรกระแสดังรูป

วงจรสมมูลแบบที่ 1 ;



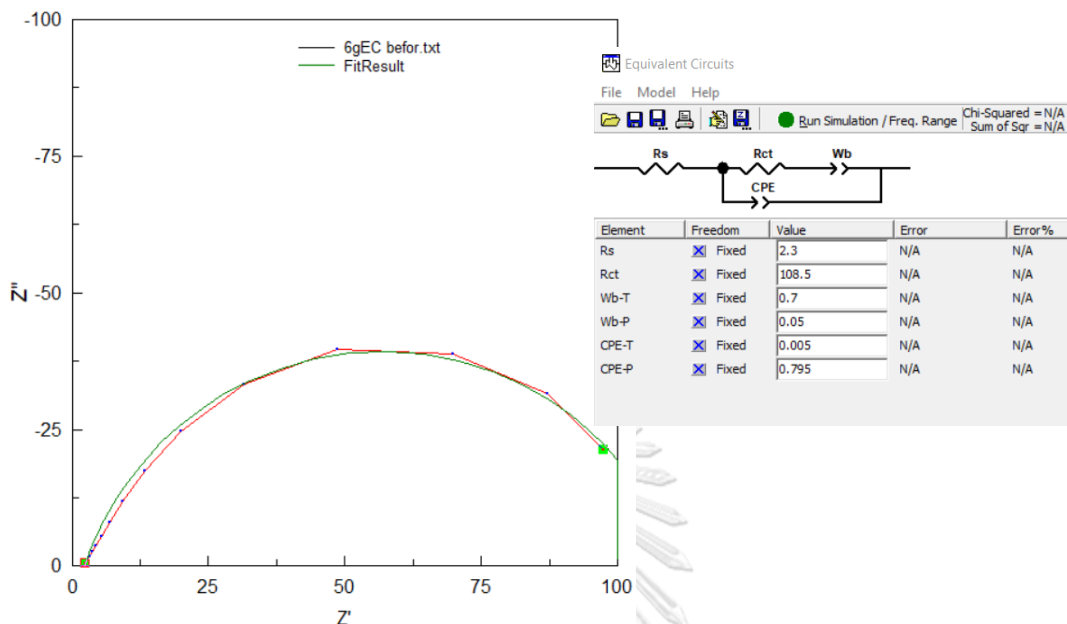
สำหรับแบตเตอรี่แบบเติมเซลล์ก่อนทดสอบการประจุ/คายประจุ

การใช้แบบจำลองวงจรสมมูลแบบที่ 1 ในแบตเตอรี่แบบเติมเซลล์ที่ปราศจากเอทิลีนคาร์บอนเตก่อนทดสอบการประจุ/คายประจุ ผลที่ได้เป็นไปดังรูปที่ ข.1



รูปที่ ข.1 การใช้แบบจำลองวงจรกระแสที่มี R_s และ R_{sf} กับผลการทดสอบ EIS ของแบตเตอรี่ Zn-MnO₂ ที่ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนเตก่อนผ่านการใช้งาน ด้วยโปรแกรม ZView โดยผลการทดสอบคือเส้นสีแดงและผลการจำลองคือเส้นสีเขียว

การใช้แบบจำลองวงจรสมมูลแบบที่ 1 ในแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ที่มีเอทิลีนคาร์บอนเนต ผลที่ได้เป็นไปดังรูปที่ ข.2

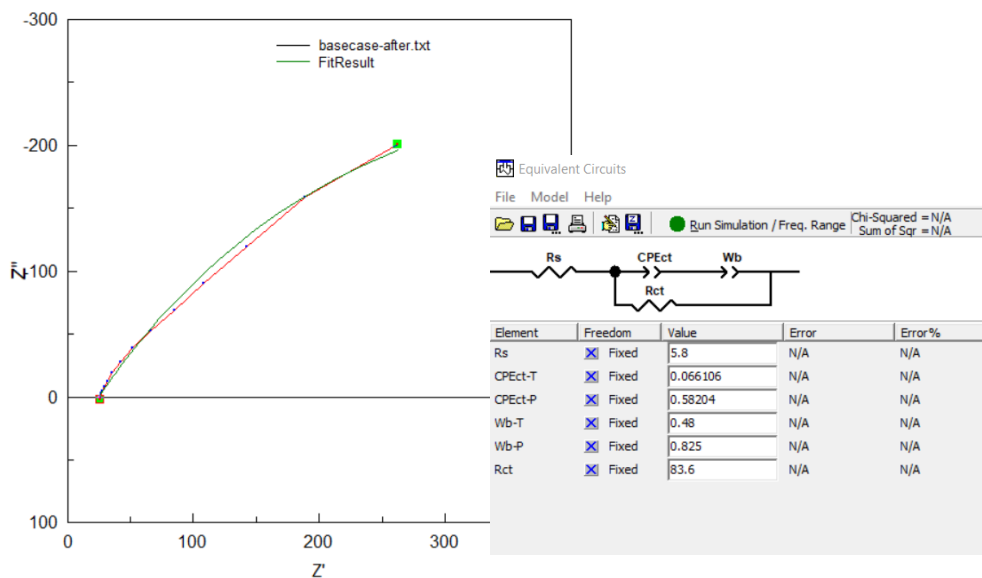


รูปที่ ข.2 การใช้แบบจำลองวงจรกระแสที่มี R_s และ R_{sf} กับผลการทดสอบ EIS ของแบตเตอรี่ Zn-MnO₂ ที่มีเอทิลีนคาร์บอนเนตก่อนผ่านการใช้งาน ด้วยโปรแกรม ZView โดยผลการทดสอบคือเส้นสีแดงและผลการจำลองคือเส้นสีเขียว

จะเห็นได้ว่าวงจรสมมูลแบบที่ 1 เหมาะสมกับผลการทดสอบ EIS ของแบตเตอรี่ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนต จึงใช้วงจรนี้เป็นตัวแทนของผลการทดลอง EIS ของแบตเตอรี่ Zn-MnO₂ ที่ไม่มีและมีเอทิลีนคาร์บอนเนตก่อนผ่านการใช้งาน และค่าความต้านทานเป็นไปตามการปรับให้ผลจำลองเข้าใกล้ผลการทดสอบสูงสุด

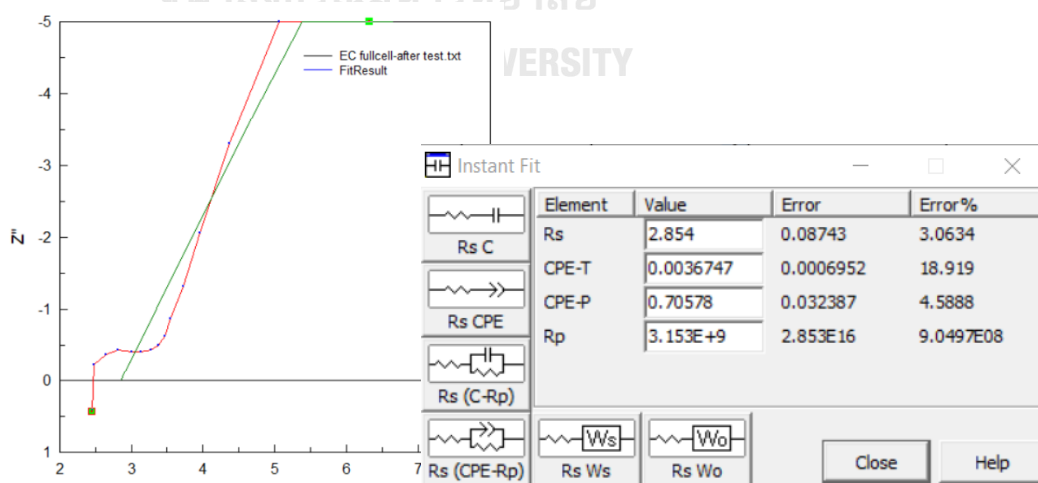
สำหรับแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์หลังทดสอบการประจุ/คายประจุ

การใช้แบบจำลองวงจรสมมูลแบบที่ 1 ในแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ที่ปราศจากเอทิลีนคาร์บอนेटหลังผ่านการทดสอบการประจุ/คายประจุ ผลที่ได้เป็นไปดังรูปที่ ข.3



รูปที่ ข.3 การใช้แบบจำลองวงจรกระแสที่มี R_s และ R_{sf} กับผลการทดสอบ EIS ของแบตเตอรี่ Zn-MnO₂ ที่ไม่มีเอทิลีนคาร์บอนेटหลังการใช้งาน ด้วยโปรแกรม ZView โดยผลการทดสอบคือเส้นสีแดงและผลการจำลองคือเส้นสีเขียว

การใช้แบบจำลองวงจรสมมูลแบบที่ 1 ในแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ที่มีเอทิลีนคาร์บอนेटหลังผ่านการทดสอบการประจุ/คายประจุ ผลที่ได้เป็นไปดังรูปที่ ข.4

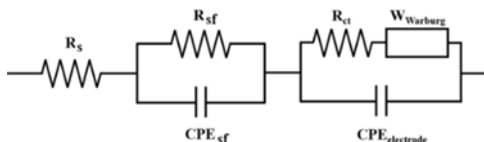


รูปที่ ข.4 การใช้แบบจำลองวงจรกระแสที่มี R_s และ R_{sf} กับผลการทดสอบ EIS ของแบตเตอรี่ Zn-MnO₂ ที่มีเอทิลีนคาร์บอนेटหลังการใช้งาน ด้วยโปรแกรม ZView โดยผลการทดสอบคือเส้นสีแดงและผลการจำลองคือเส้นสีเขียว

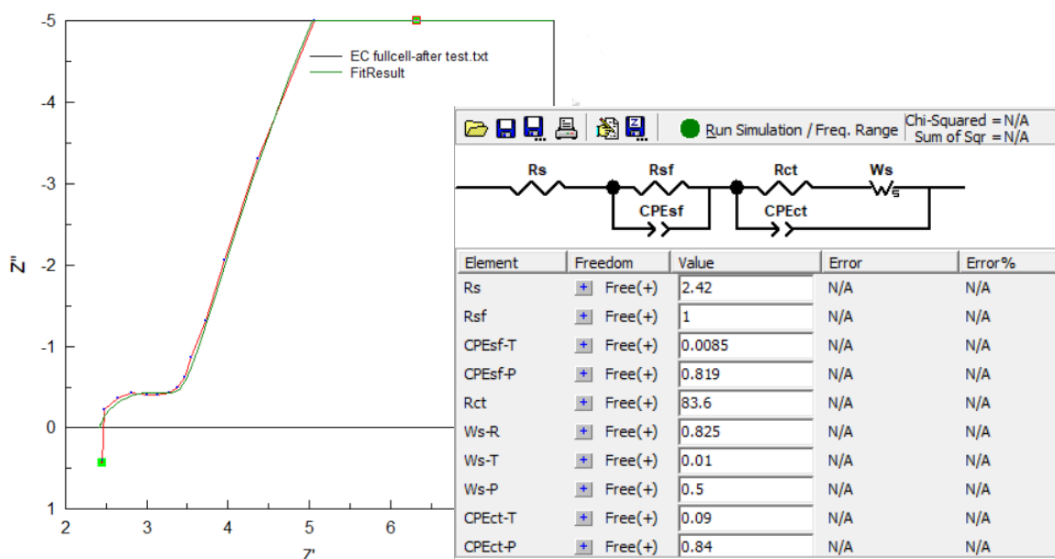
จะเห็นว่าผลการจำลอง (เส้นสีเขียว) มีค่าความคลาดเคลื่อนจากผลการทดสอบ (เส้นสีแดง) ค่อนข้างมากจึงจำเป็นต้องหาแบบจำลองใหม่ที่เหมาะสมกับผลการทดลองนี้

ต่อมาใช้แบบจำลองวงจรกระแสดังรูป

วงจรสมมูลแบบที่ 2 :



ผลที่ได้เป็นไปดังรูปที่ ข.2



รูปที่ ข.1 การใช้แบบจำลองวงจรกระแสที่มี R_s และ R_{sf} กับผลการทดสอบ EIS ของแบตเตอรี่ Zn-MnO₂ ที่มีเอทิลีนคาร์บอนेटหลังการใช้งาน ด้วยโปรแกรม ZView โดยผลการทดสอบคือเส้นสีแดงและผลการจำลองคือเส้นสีเขียว

จะเห็นว่าผลการจำลอง (เส้นสีเขียว) มีความเหมาะสมกับผลการทดสอบ (เส้นสีแดง) มากขึ้นจึงใช้แบบจำลองนี้เป็นตัวแทนของผลการทดลอง EIS ของแบตเตอรี่ Zn-MnO₂ ที่มีเอทิลีนคาร์บอนेटหลังการใช้งาน และค่าความต้านทานเป็นไปตามการปรับให้ผลจำลองเข้าใกล้ผลการทดสอบสูงที่สุด

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	Apinya Wijitrat
วัน เดือน ปี เกิด	21 June 1996
สถานที่เกิด	Bamrasnaradura hospital
วุฒิการศึกษา	
ที่อยู่ปัจจุบัน	41/132 Moo.6 Bangtalad subdistrict, Pakkrat district, Nonthaburi 11120
ผลงานตีพิมพ์	The 30th TIChE Conference (TIChE2021)



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY