

ผลของสารเติมแต่งข้าวสังกะสีต่อสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2563

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF ZINC ELECTRODE ADDITIVES ON PERFORMANCE OF RECHARGEABLE ZN-ION
BATTERIES



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

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของสารเติมแต่งข้าวสังกะสีต่อสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้
โดย	นายธีรบูรณ์ จรุงเสถียรพงศ์
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเชื้อเพลิง
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตันทวีเชษฐ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	
.....	ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ใหญ่ชिरะนันท์)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตันทวีเชษฐ)	
.....	กรรมการ
(ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปวีณา ประไพწყานินา)	

ธีรบุรณ จรุงฤทธิรพวงศ์ : ผลของสารเติมแต่งขั้วสังกะสีต่อสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้. (EFFECT OF ZINC ELECTRODE ADDITIVES ON PERFORMANCE OF RECHARGEABLE ZN-ION BATTERIES) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.นิสิต ตัณฑวิเชษฐ

แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบกลับประจุได้ถือเป็นแบตเตอรี่ทางเลือกชนิดหนึ่งที่ค่อนข้างได้รับความนิยมในปัจจุบันเนื่องจากขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ทำมาจากสังกะสีซึ่งเป็น ธาตุที่สามารถหาได้ง่าย มีราคาถูก และมีความปลอดภัยในการใช้งานที่สูง แต่แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนยังคงมีข้อจำกัดในเรื่องของค่าความจุของแบตเตอรี่และจำนวนรอบการใช้งานต่ำ เกินกว่าจะพัฒนาเป็นแบตเตอรี่เชิงพาณิชย์ ซึ่งข้อจำกัดดังกล่าวมีสาเหตุจากขั้วสังกะสีที่เป็นแผ่นสังกะสีส่งผลให้มีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่จำกัด นอกเหนือจากนั้นยังมีปัญหาเรื่องของการเกิดสังกะสีรูปแบบกิ่งก้านซึ่งเมื่อใช้งานแบตเตอรี่หลายครั้งจะมีโอกาสทำให้แบตเตอรี่เกิดการลัดวงจรและส่งผลให้แบตเตอรี่เสียหาย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงพัฒนาขั้วผงสังกะสีเป็นขั้วแอโนดเพื่อแทนที่ขั้วแผ่นสังกะสี นอกจากนี้ยังทำการศึกษาผลของสารเติมแต่ง ได้แก่ คาร์บอนแบล็คและบิสมัทออกไซด์ที่เติมลงไป ในขั้วพร้อมกับผงสังกะสีซึ่ง พบว่า ขั้วคาร์บอนแบล็คและบิสมัทออกไซด์จะแสดงความสามารถในการละลาย/พอกพูนของสังกะสีที่สูงขึ้นซึ่งจะแสดงค่า ΔV ประมาณ 0.03 V นอกจากนี้ยังแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ค่อยๆเพิ่มสูงขึ้นจนมากกว่าขั้วแผ่นสังกะสีซึ่งจะมีค่าสูงสุดที่ 400 mAh g^{-1} ที่ความหนาแน่นไฟฟ้า 0.1 A g^{-1} และ 140 mAh g^{-1} ที่ความหนาแน่นไฟฟ้า 1 A g^{-1} และแสดงจำนวนรอบการใช้งานที่สูงมากขึ้นเมื่อใช้กับความหนาแน่นไฟฟ้า 1 A g^{-1} นอกจากนี้ขั้วยังมีคุณสมบัติในการยับยั้งการเกิดสังกะสีรูปแบบกิ่งก้านและมีค่าความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนที่ต่ำลงซึ่งส่งผลให้แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

สาขาวิชา เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

ปีการศึกษา 2563

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6171973023 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORD: Zn-ion battery, Zn anode, Dendrite, Carbon additive, Bismuth oxide additive

Theeraboon Jaroonsteanpong : EFFECT OF ZINC ELECTRODE ADDITIVES ON PERFORMANCE OF RECHARGEABLE ZN-ION BATTERIES. Advisor: Assoc. Prof. Dr. NISIT TANTAVICHET

Rechargeable Zn-ion battery (RZIB) is potentially one of future alternative secondary batteries due to abundance of Zn world resources, its low cost, and high safety. Despite its high potential, RZIB still has some limitations, such as a poor cycle life and inferior discharge performance, to approach the commercial scale. These limitations are mainly initiated from a planar zinc anode which has a small active area for electrochemical reaction to proceed and Zn dendrite formation, which takes place during the battery recharging process, leading to short circuit and thus battery failure. This work, we tried to improve the Zn powder as the Zn anode fabrication instead of the planar zinc. The influence of various additives, such as carbon black and bismuth oxide (Bi_2O_3), to form the Zn porous anode on Zn plating/stripping behaviors and the battery performance was studied. The results show that the RZIB fabricated from Zn powder with carbon black and Bi_2O_3 exhibited a better discharge capacity (400 mAh g^{-1} at 0.1 A g^{-1} and 140 mAh g^{-1} at 1 A g^{-1}) and more cyclability than that fabricated from the Zn plate (80 mAh g^{-1} at 0.1 A g^{-1} and 16 at 1 A g^{-1}). Moreover, they show the suppression of the Zn dendrite formation and low charge transfer resistance which lead to the better battery performance.

Field of Study: Fuel Technology

Student's Signature

Academic Year: 2020

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ได้ด้วยดีเพราะได้รับความกรุณา ชี้แนะและให้ความช่วยเหลืออย่างดียิ่งตลอดการทำวิจัย จาก รองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตัณฑวิเชษฐ อาจารย์ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ ในการให้ความรู้ ให้คำแนะนำการศึกษาค้นคว้าและชี้แนะแนวทางการแก้ไขปัญหา ตลอดจนช่วยตรวจสอบและแก้ไขข้อบกพร่องมาโดยตลอด ตั้งแต่เริ่มต้นจนสำเร็จ ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้รับความถูกต้อง สำเร็จสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น ผู้ทำวิจัยขอกราบขอบพระคุณด้วยความเคารพอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอกราบขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร. นพิตา หิณชี่ระนันท์ ประธานกรรมการสอบ วิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร. จิตติ เกษมชัยนันท์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปวีณา ประไพწყานา ผู้ทรงคุณวุฒิสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้ความกรุณาในการตอบรับเชิญเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ อีกทั้งยังคอยให้คำแนะนำและตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่อง ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความถูกต้อง สมบูรณ์ยิ่งขึ้น รวมถึง ขอขอบพระคุณท่านคณาจารย์ภาควิชาเคมีเทคนิค ที่คอยให้คำแนะนำ และตั้งข้อสังเกตถึงปัญหาต่างๆในงานวิจัย ทำให้ผู้วิจัยได้ตระหนักถึงการแก้ปัญหา การค้นคว้าหาเหตุผล เพื่อต่อยอดให้งานวิจัยมีประโยชน์ สำเร็จสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณนักวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน สำหรับการอำนวยความสะดวก ในการใช้สถานที่ทำวิจัย และคอยให้คำแนะนำแก่ผู้วิจัยให้สามารถดำเนินงานวิจัยได้อย่างปลอดภัย อีกทั้งยังคอยให้คำแนะนำและอบรมการใช้งานเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ สำหรับการตรวจสอบ วิเคราะห์ผล และวัดผลในงานวิจัย ทำให้ผู้วิจัยสามารถใช้งานเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ได้อย่างถูกต้องและมีประสิทธิภาพ รวมถึงขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่สำนักงาน ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ในการอำนวยความสะดวกการดำเนินงานด้านเอกสารต่างๆ ให้มีความเข้าใจถูกต้องและรวดเร็วมากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และทุกคนในครอบครัว ที่คอยสนับสนุนและเป็นกำลังใจสำคัญ ที่ทำให้การศึกษาวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยมีความซาบซึ้งในความกรุณาของทุกท่าน ทั้งที่ได้กล่าวถึงและผู้ที่ไม่ได้เอ่ยนาม ในที่นี้ ที่ได้มีส่วนช่วยเหลือในการสนับสนุน ให้กำลังใจด้วยดีตลอดเสมอมา ตั้งแต่เริ่มต้นจนสำเร็จ สมบูรณ์ ผู้ทำวิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณทุกท่าน จากใจจริง ด้วยความเคารพอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ธีรบูรณ์ จรุงเสถียรพงศ์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญภาพ	1
สารบัญตาราง.....	4
บทที่ 1 บทนำ	5
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	5
1.2 จุดประสงค์	7
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	8
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	9
2.1 ประวัติความเป็นมาของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน (History of rechargeable Zn-ion battery).....	9
2.2 หลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้.....	11
2.3 ขั้วแอโนด (สังกะสี)	12
2.3.1 ผลกระทบจากปฏิกิริยาข้างเคียงของขั้วสังกะสี [16, 17]	13
2.3.2 การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของขั้วสังกะสี.....	14
2.4 การเกิดก๊าซไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction; HER)	16
2.5.1 ความจุของแบตเตอรี่ (capacity of battery)	17
2.5.2 ประสิทธิภาพของพลังงานไฟฟ้า (coulombic efficiency)	18
2.6 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry) [24].....	18

2.7 เทคนิคอิเล็กโทรเคมีคอลอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี (electrochemical impedance spectroscopy) [24]	20
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	25
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	25
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง ขึ้นรูป และวิเคราะห์การทดลอง	26
3.3 การเตรียมขั้วของแบตเตอรี่.....	26
3.3.1 การเตรียมขั้วสังกะสี.....	26
3.3.2 การเตรียมขั้วแมงกานีสไดออกไซด์	28
3.4 การประกอบเซลล์แบตเตอรี่.....	28
3.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะของขั้ว.....	29
3.5.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray diffractometer, XRD).....	29
3.5.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope, SEM).....	30
3.5.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่.....	31
3.5.3.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry)	31
3.5.3.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอิเล็กโทรเคมีคอลอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS).....	31
3.5.4 การวิเคราะห์การอัด-คายประจุของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์	32
3.5.4.1 การวิเคราะห์ความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ (Double c-rate performance).....	32
3.5.4.2 การวิเคราะห์เสถียรภาพการใช้งานของแบตเตอรี่ระยะยาว (Long cycle test)	34
3.5.5 การวิเคราะห์ปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนสังกะสีของเซลล์สมมาตร (Symmetric cells cycling).....	34

บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง	35
4.1 การศึกษาผลของสารเติมแต่งต่อปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีด้วยแบตเตอรี่ชนิด เซลล์สมมาตร	35
4.2 การศึกษาผลของสารเติมแต่งต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ชนิดเต็มเซลล์	38
4.2.1 การวิเคราะห์ความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆด้วยการทดสอบ แบตเตอรี่เต็มเซลล์	38
4.2.2 การวิเคราะห์เสถียรภาพการใช้งานของแบตเตอรี่ด้วยการทดสอบแบตเตอรี่เต็มเซลล์	43
4.3 การศึกษาผลของสารเติมแต่งต่อคุณสมบัติของขั้วก่อน/หลังการทดสอบด้วยแบตเตอรี่ชนิด เซลล์สมมาตร	48
4.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของขั้วสังกะสีก่อน/หลังการทดสอบ.....	48
4.3.2 ลักษณะสัญญาณวิทยาการของขั้วสังกะสีชนิดต่างๆหลังการทดสอบเซลล์สมมาตร	50
4.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้ว $Zn+CB+Bi_2O_3$	54
4.4.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry.....	54
4.4.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy	55
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	60
ภาคผนวก.....	61
บรรณานุกรม.....	64
ประวัติผู้เขียน.....	69

สารบัญภาพ

ภาพที่ 2. 1 (ก.) ส่วนประกอบของโพลีเอทิลีน และ (ข.) เซลล์ไฟฟ้าเคมีโวลทานิคโพค [7].....	10
ภาพที่ 2. 2 แผนภาพประวัติความเป็นมาของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน [8].....	11
ภาพที่ 2. 3 แผนภาพหลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน [10].....	12
ภาพที่ 2. 4 แผนภาพแสดงปัญหาที่เกิดขึ้นกับขั้วสังกะสีในแบตเตอรี่ทุติยภูมิ [16].....	13
ภาพที่ 2. 5 สันฐานวิทยาของปฏิกิริยาพอกพูนสังกะสีในรูปแบบต่างๆ [18].....	15
ภาพที่ 2.6 กระบวนการเกิดกิ่งก้านของสังกะสีกับการลัดวงจรของแบตเตอรี่ [20].....	15
ภาพที่ 2. 7 แผนภาพอธิบายหลักการทำงานของไซคลิกโวลเทมเมทรี [24].....	19
ภาพที่ 2. 8 กราฟไซคลิกโวลเทมเมทรี [25].....	19
ภาพที่ 2. 9 (ก) วงจร Randles (ข) กราฟ Nyquist ของวงจร [24].....	21
ภาพที่ 3. 1 ขั้นตอนการเตรียมขั้วสังกะสีสำหรับแบตเตอรี่ สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์.....	27
ภาพที่ 3. 2 ส่วนประกอบของ (ก) แบตเตอรี่ชนิดเต็มเซลล์ (ข) แบตเตอรี่ชนิดเซลล์สมมาตร.....	28
ภาพที่ 3. 3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์.....	29
ภาพที่ 3. 4 การวิเคราะห์สันฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	30
ภาพที่ 3. 5 การทดสอบสมบัติไฟฟ้าเคมีโดยใช้เครื่อง Potentiostat/Galvanostat.....	31
ภาพที่ 3. 6 แบบจำลองโมเดลสำหรับ Curve fitting ด้วยโปรแกรม Gamry Echem Analyst.....	32
ภาพที่ 3.7 การวิเคราะห์การอัด-คายประจุของแบตเตอรี่ด้วยเครื่องทดสอบแบตเตอรี่.....	33
ภาพที่ 4. 1 (ก) กราฟความต่างศักย์ไฟฟ้าเปรียบเทียบระหว่างขั้ว Zn foil และขั้ว Zn powder และ ภาพขยายรอบที่ (ข) 95-100 (ค) 110-115 (ง) 150-155 (จ) 0-56.....	36
ภาพที่ 4. 2 (ก) กราฟความต่างศักย์ไฟฟ้าเปรียบเทียบระหว่างขั้ว Zn foil และขั้วที่เติมสารเติมแต่ง และภาพขยายรอบที่ (ข) 95-100 (ค) 110-115 (ง) 150-155.....	37
ภาพที่ 4. 3 กราฟความต่างศักย์ไฟฟ้าเปรียบเทียบอัตราส่วนของบิสมัทออกไซด์ที่เติมร่วม.....	38

ภาพที่ 4. 4 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆเพื่อเปรียบเทียบข้อสังเกตจากสารเติมแต่งชนิดต่างๆด้วยการทดสอบแบตเตอรี่เต็มเซลล์	39
ภาพที่ 4. 5 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆเปรียบเทียบระหว่างขั้ว Zn foil และขั้ว Zn powder (ก) รอบที่ 1 (ข) รอบที่ 2	41
ภาพที่ 4. 6 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆเปรียบเทียบระหว่างขั้ว Zn foil และขั้วที่เติมสารเติมแต่ง (ก) รอบที่ 1 (ข) รอบที่ 2.....	42
ภาพที่ 4. 7 (ก) กราฟ galvanostatic charge-discharge รอบที่ 0-3 และ กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ (ข) รอบที่ 0-3 (ค) รอบที่ 0-250 ที่ 0.1 A g ⁻¹	45
ภาพที่ 4. 8 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่เปรียบเทียบกับเวลาที่ 0.1 A g ⁻¹	45
ภาพที่ 4. 9 (ก) กราฟ galvanostatic charge-discharge รอบที่ 0-3 และ กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ (ข) รอบที่ 0-3 (ค) รอบที่ 0-250 ที่ 1 A g ⁻¹	47
ภาพที่ 4. 10 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่เปรียบเทียบกับเวลาที่ 1 A g ⁻¹	47
ภาพที่ 4. 11 ผล XRD แสดงโครงสร้างผลึกของขั้ว Zn foil ก่อนและหลังการทดสอบเซลล์สมมาตร ชั่วโมงที่ 80 ที่ 0.2 mA cm ⁻² จำนวน 0.1 mAh cm ⁻²	49
ภาพที่ 4. 12 ผล XRD แสดงโครงสร้างผลึกของขั้ว Zn powder ก่อนและหลังการทดสอบเซลล์สมมาตร ชั่วโมงที่ 80 ที่ 0.2 mA cm ⁻² จำนวน 0.1 mAh cm ⁻²	49
ภาพที่ 4. 13 ผล XRD แสดงกราฟโครงสร้างผลึกของขั้ว Zn+CB ก่อนและหลังการทดสอบเซลล์สมมาตร ชั่วโมงที่ 80 ที่ 0.2 mA cm ⁻² จำนวน 0.1 mAh cm ⁻²	50
ภาพที่ 4. 14 ผล XRD แสดงกราฟโครงสร้างผลึกของขั้ว Zn+CB+Bi ₂ O ₃ ก่อนและหลังการทดสอบเซลล์สมมาตร ชั่วโมงที่ 80 ที่ 0.2 mA cm ⁻² จำนวน 0.1 mAh cm ⁻²	50
ภาพที่ 4. 15 ลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้ว Zn foil (ก) ก่อนและ (ข) หลังการทดสอบเซลล์สมมาตร ชั่วโมงที่ 60 ที่กำลังขยาย X2,000 และ X10,000.....	52
ภาพที่ 4. 16 ลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้ว Zn powder (ก) ก่อนและ (ข) หลังการทดสอบเซลล์สมมาตร ชั่วโมงที่ 60 ที่กำลังขยาย X2,000 และ X10,000	52
ภาพที่ 4. 17 ลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้ว Zn+CB (ก) ก่อนและ (ข) หลังการทดสอบเซลล์สมมาตร ชั่วโมงที่ 60 ที่กำลังขยาย X2,000 และ X10,000.....	52

ภาพที่ 4. 18 ลักษณะสัญญาณวิทยาของขั้ว Zn+CB+Bi ₂ O ₃ (ก) ก่อนและ (ข) หลังการทดสอบเซลล์ สมมาตร ขั้วโม่งที่ 60 ที่กำลังขยาย X2,000 และ X10,000	53
ภาพที่ 4. 19 กราฟ Cyclic voltammetry (CV) ที่อัตราการตรวจวัด 0.1 mV s ⁻¹ ในช่วง 0.8-1.8 V รอบที่ 4 ด้วยการทดสอบแบตเตอรี่เต็มเซลล์.....	54
ภาพที่ 4. 20 กราฟ Nyquist ก่อน/หลังการทดสอบของแบตเตอรี่เซลล์สมมาตรที่ความถี่ 0.01-10 ⁵ Hz ของ ขั้ว Zn foil	56
ภาพที่ 4. 21 (ก) กราฟ Nyquist ก่อน/หลังการทดสอบของแบตเตอรี่เซลล์สมมาตรที่ความถี่ 0.01- 10 ⁵ Hz ของ ขั้ว Zn+CB+Bi ₂ O ₃ และ (ข) ภาพขยายก่อน/หลังการทดสอบของแบตเตอรี่เซลล์ สมมาตรของขั้ว Zn+CB+Bi ₂ O ₃	56
ภาพที่ 4. 22 กราฟ Nyquist ก่อน/หลังการทดสอบของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ที่ความถี่ 0.01-10 ⁵ Hz ของ ขั้ว Zn foil.....	58
ภาพที่ 4. 23 (ก) กราฟ Nyquist ก่อน/หลังการทดสอบของแบตเตอรี่เต็มเซลล์ที่ความถี่ 0.01-10 ⁵ Hz ของ ขั้ว Zn+CB+Bi ₂ O ₃ และ (ข) ภาพขยายก่อน/หลังการทดสอบของแบตเตอรี่เต็มเซลล์ของขั้ว Zn+CB+Bi ₂ O ₃	58
ภาพที่ ก. 1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของขั้ว Zn+CB+Bi ₂ O ₃ ก่อนใช้งานที่อัตราส่วนต่างๆ	61
ภาพที่ ก. 2 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆของขั้ว Zn foil	61
ภาพที่ ก. 3 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆของขั้ว Zn powder	62
ภาพที่ ก. 4 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆของขั้ว Zn+CB	62
ภาพที่ ก. 5 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆของขั้ว Zn+CB+Bi ₂ O ₃	63

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1. 1 ตารางเปรียบเทียบเชิงเทคนิคของแบตเตอรี่ชนิดต่างๆ [1-4].....	6
ตารางที่ 3. 1 อัตราส่วนของขั้วแอโนด.....	27
ตารางที่ 4. 1 ความต้านทานของขั้วชนิดต่างๆของแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร	57
ตารางที่ 4. 2 ความต้านทานของขั้วชนิดต่างๆของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์	59



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

แบตเตอรี่เป็นส่วนประกอบสำคัญสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์มากมาย เช่น คอมพิวเตอร์-พกพา โทรศัพท์มือถือ รวมถึงรถยนต์ไฟฟ้า อีกทั้งปัจจุบันมีการตระหนักถึงการนำพลังงานหมุนเวียนมาใช้ทดแทนการใช้พลังงานจากฟอสซิล เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม แต่พลังงานหมุนเวียนเหล่านี้มีอัตราการผลิตพลังงานไม่คงที่ ขึ้นอยู่กับสภาพอากาศและสิ่งแวดล้อม จึงต้องอาศัยแบตเตอรี่เพื่อเป็นแหล่งกักเก็บพลังงานในช่วงเวลาที่มีอัตราการผลิตมากเกินพอและนำไปใช้ในช่วงเวลาที่มีความต้องการใช้พลังงานที่สูง โดยแบตเตอรี่จะแบ่งเป็นสองกลุ่มใหญ่ด้วยกัน กลุ่มแรกเป็นแบตเตอรี่ที่เมื่อผ่านการใช้แล้วไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ เรียกว่า แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (primary battery หรือ disposable battery) กลุ่มที่สองเป็นแบตเตอรี่ที่เมื่อผ่านการใช้แล้วสามารถนำกลับมาประจุเพื่อใช้ใหม่ได้ เรียกว่า แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (secondary battery หรือ rechargeable battery) ด้วยความสามารถในการประจุไฟฟ้าเพื่อกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้งของแบตเตอรี่ทุติยภูมิ ทำให้มีต้นทุนที่กักเก็บพลังงานได้ต่ำ โดยแบตเตอรี่ทุติยภูมิที่นิยมใช้ในปัจจุบันมีหลายชนิด เช่น แบตเตอรี่ตะกั่ว-กรด (lead acid batteries), แบตเตอรี่นิกเกิล-แคดเมียม (nickel-cadmium batteries), แบตเตอรี่นิกเกิล-เมทัลไฮไดรด์ (nickel-metal hydride batteries), แบตเตอรี่โลหะ-อากาศ (metal-air batteries) และแบตเตอรี่โลหะ-ไอออน (metal-ion batteries) เป็นต้น ดังที่แสดงในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1. 1 ตารางเปรียบเทียบเชิงเทคนิคของแบตเตอรี่ชนิดต่างๆ [1-4]

	Zn ion	Zn-air	Pb acid	Ni-Cd	Ni-MH	Li ion
แอโนด	Zn	Zn	Pb	Cd	MH (M=Metal)	C
แคโทด	MnO ₂	Air	PbO ₂	Ni	NiOOH	LiCoO ₂
อิเล็กโทรไลต์	ZnSO ₄	Alkaline	Acid	Alkaline	Alkaline	Organic
ประสิทธิภาพ (%, โดยเฉลี่ย)	>95	50	75-90	65-90	70	>95
ความหนาแน่น ของพลังงาน (Wh/kg)	60-120	180-200	30-50	10-75	60-90	140-170
จำนวนรอบ การใช้งาน (รอบ)	2000 (1C)	200 (C/15)	200-1500	300-2500	300-600	>1000
ราคา (\$/kWh)	200-500	10-400	200-700	400-1500	400	500-2500

ซึ่งแบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดสังกะสี-ไอออน เป็นแบตเตอรี่อีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากมีความหนาแน่นของพลังงานและประสิทธิภาพสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ แบตเตอรี่ตะกั่ว-กรด แบตเตอรี่นิกเกิล-แคดเมียม และแบตเตอรี่นิกเกิล-เมทัลไฮไดรด์ แม้ว่าแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนจะให้ความหนาแน่นของพลังงานสูงกว่าแต่ยังไม่ตอบโจทย์ในเรื่องของราคา ความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และความปลอดภัยในการใช้งานต่างจากแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่มีความปลอดภัยในการใช้งานสูง โดยอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายในแบตเตอรี่ จะทำให้แบตเตอรี่มีราคาถูกและมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ (organic electrolyte) [5] และนอกจากนั้นข้อดีแอโนดที่เป็นสังกะสีมีคุณสมบัติที่เหมาะสมต่อการนำมาใช้อีกหลายประการ อาทิเช่น สามารถให้ความจุแบตเตอรี่ทางทฤษฎีที่สูง (820 mAh.g⁻¹ หรือ 5854 mAh.cm⁻³) [6] และมีความเหมาะสมกับปฏิกิริยารีดอกซ์เพราะมีค่าแรงดันไฟฟ้าที่ต่ำ (-0.76 V

vs SHE) [6] อย่างไรก็ตามแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศ ยังไม่ได้ความนิยมในการใช้งานอย่างแพร่หลายเนื่องจากประสิทธิภาพที่ยังน้อยของแบตเตอรี่ชนิดนี้

ปัญหาสำคัญของขั้วสังกะสีของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่มักพบคือ การเกิดกิ่งก้านสังกะสี (Zn dendrites) ที่พอกพูนขึ้นที่ขั้วแอโนดระหว่างการใช้งานแบตเตอรี่ (กระบวนการประจุไฟฟ้า) และการก่อตัวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ (เช่น ZnO) บนผิวของขั้วแอโนด นอกจากนี้ยังมีปัญหาการเกิดก๊าซไฮโดรเจน (hydrogen evolution side reaction) ทั้งหมดนี้ส่งผลให้เกิดประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลงและมีอายุการใช้งานที่สั้นลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเกิดกิ่งก้านของสังกะสีที่เติบโตขึ้นอย่างรวดเร็วในระหว่างการใช้งานแบตเตอรี่จนสามารถแทงทะลุแผ่นกั้นขั้ว ส่งผลให้เกิดการลัดวงจรของแบตเตอรี่ งานวิจัยนี้มุ่งหมายที่จะพัฒนาขั้วสังกะสีที่มีสมบัติเหมาะสมต่อการนำไปใช้ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนและมุ่งเน้นในการลดการเกิดกิ่งก้านของสังกะสีโดยใช้สารเติมแต่ง เช่น คาร์บอนแบล็ค (carbon black) และบิสมาทออกไซด์ (Bi_2O_3) ร่วมกับผงสังกะสี (zinc powder) และนำมาเคลือบบนแผ่นโลหะนำไฟฟ้า (current collector) ในการขึ้นรูปขั้วแอโนดเพื่อช่วยให้ขั้วแอโนดมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงขึ้นและลดการเกิดกิ่งก้านของสังกะสี ซึ่งทำให้ได้แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่มีประสิทธิภาพสูงและมีอายุการใช้งานที่นานขึ้น

1.2 จุดประสงค์

1.2.1. เพื่อพัฒนาขั้วสังกะสีที่มีสมบัติเหมาะสมต่อการนำไปใช้ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้

1.2.2. เพื่อศึกษาผลของการเติมสารเติมแต่งในการเตรียมขั้วสังกะสีต่อสมบัติและประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1. การศึกษาผลของสารเติมแต่งต่อปฏิบัติการการละลาย/พอกพูนของสังกะสีด้วย
แบตเตอรี่ชนิดเซลล์สมมาตร

1.3.2. การศึกษาผลของสารเติมแต่งต่อคุณสมบัติของขั้วก่อน/หลังการทดสอบด้วยแบตเตอรี่
ชนิดเซลล์สมมาตร

1.3.3. การศึกษาผลของสารเติมแต่งต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ชนิดเต็มเซลล์

1.3.4. การศึกษาผลการเติมร่วมกันของขั้วสังกะสีระหว่างบิสมัทออกไซด์และคาร์บอนแบล็ค



บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ประวัติความเป็นมาของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน (History of rechargeable Zn-ion battery)

แบตเตอรี่เป็นอุปกรณ์ที่ประกอบด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมีอย่างน้อยหนึ่งเซลล์ที่มีการเชื่อมต่อกันเพื่อให้กำลังไฟฟ้าแก่อุปกรณ์ไฟฟ้าและทดแทนการใช้งานไฟฟ้าในช่วงเวลาที่ไม่สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ โดยแบตเตอรี่อันแรกของโลก เริ่มต้นขึ้น ในปี ค.ศ.1749 Benjamin Franklin [7] ได้แสดง Leyden jars (ภาพที่ 2.1 (ก)) ซึ่งประกอบด้วยแผ่นดีบุกอยู่ที่ชั้นนอกและชั้นในของแก้วในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นน้ำ ต่อเข้ากับเครื่องกำเนิดไฟฟ้าแบบไฟฟ้าสถิต (static electricity generator) ซึ่ง Leyden jars สามารถเก็บไฟฟ้าได้ด้วยสมบัติไดอิเล็กทริก (dielectric material) ของแผ่นดีบุก ต่อมาในปี ค.ศ.1883 Alessandro Volta [7] ได้สร้าง voltaic pile (ภาพที่ 2.1 (ข)) ซึ่งเป็นแบตเตอรี่ไฟฟ้าเคมีตัวแรก โดยจะมีลักษณะเป็นจานกลมของแผ่นทองแดงและแผ่นสังกะสีซ้อนกันหลายชั้น ซึ่งจะถูกคั่นด้วยจานกระดาษที่ชุ่มด้วยน้ำเกลือ

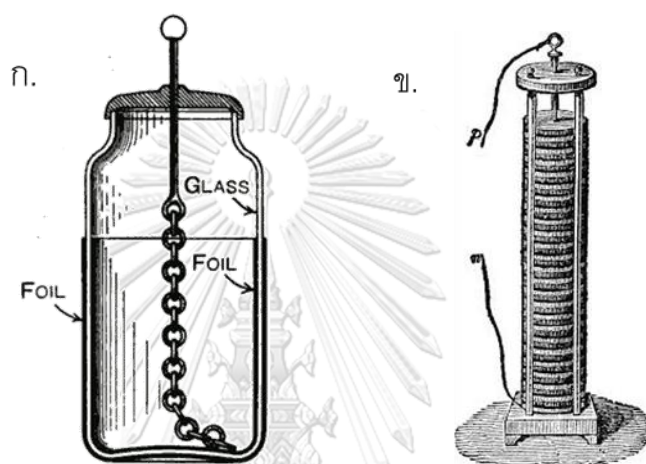
ตั้งแต่ปี ค.ศ.1899 จนถึงปี ค.ศ. 1970 [7, 8] (ภาพที่ 2.2) ได้มีการค้นพบแบตเตอรี่เพิ่มขึ้นหลากหลายชนิด ได้แก่ แบตเตอรี่สังกะสี-นิคเกิลไฮดรอกไซด์ ($Zn-Ni(OH)_2$) แบตเตอรี่สังกะสี-ซิลเวอร์ออกไซด์ ($Zn-Ag_2O$) และแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ ($Zn-MnO_2$) โดยแบตเตอรี่ $Zn-MnO_2$ ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นเบสแก่จึงส่งผลให้เกิดปัญหาแบตเตอรี่รั่วซึมเนื่องจากปฏิกิริยาเคมีของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่เกิดขึ้นเข้าไปกัดกร่อนโลหะบริเวณเปลือกหุ้มแบตเตอรี่และทำให้ภายในของแบตเตอรี่เกิดก๊าซและเกิดแรงดัน ดันให้อิเล็กโทรไลต์ไหลออกมาจากแบตเตอรี่

Yamamoto และคณะ [9] ได้นำเสนอแบตเตอรี่ สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์แบบใหม่ ในปี ค.ศ. 1986 โดยมีการทดสอบในอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH เป็นกรดและกลางหลายชนิด ได้แก่ $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, $ZnNO_3$, $ZnBF_4$ และ $ZnSiF_6$ ซึ่งพบว่าในอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ มีประสิทธิภาพฟาราเดย์ (faraday efficiency) สูงที่สุด

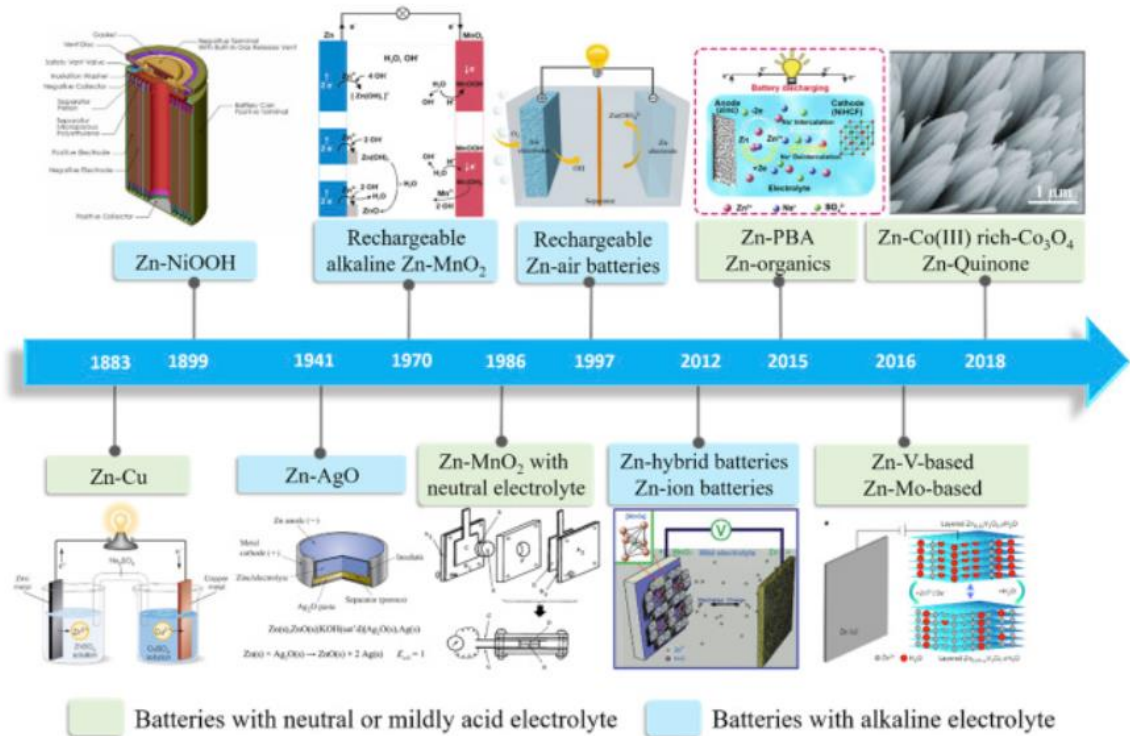
ต่อมาเริ่มมีการศึกษากลไกการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนโดยในปี ค.ศ.2012 Kang และคณะ [10] ได้มีการเปรียบเทียบการใช้งานระหว่างแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์อัลคาไลน์ (alkaline) เทียบกับอิเล็กโทรไลต์ที่เป็น $ZnSO_4$ อีกครั้งพบว่า อิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH เป็นกลางทำให้สามารถเก็บแบตเตอรี่ได้ยาวนานขึ้นและแก้ปัญหาการรั่วซึมของแบตเตอรี่ อัลคาไลน์ดั้งเดิม เนื่องจากสามารถลดการกัดกร่อนของซิลโลหะบริเวณเปลือกหุ้มแบตเตอรี่ อีกทั้งยังทำ

ให้แบตเตอรี่ชนิดใหม่สามารถประจุไฟใหม่ได้ จากผลการศึกษาดังกล่าวทำให้แบตเตอรี่สังกะสีไอออนได้รับความนิยมมากขึ้น

และในเวลาต่อมาได้มีการพัฒนาขั้วแคโทดอีกหลายประเภทที่นอกเหนือจากแมงกานีสไดออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ อาทิเช่น กลุ่มปรัสเซียนบลูอนาล็อก (Prussian blue analogues-base) กลุ่มวานาเดียม (V-base) กลุ่มโมลิบดีนัม (Mo-base) และกลุ่มควิโนน (quinone-base) เป็นต้น [11-13]



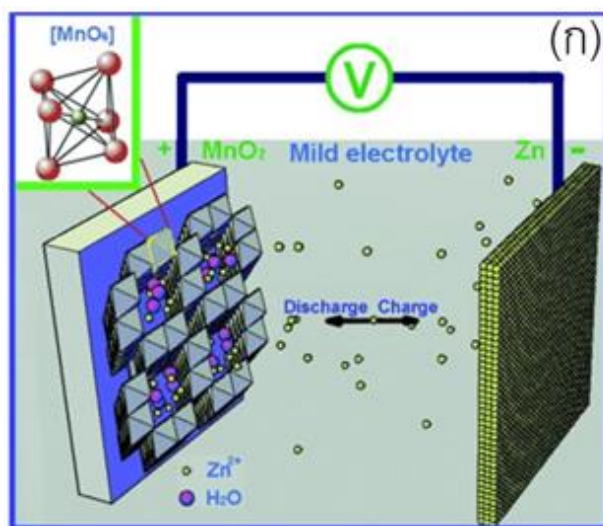
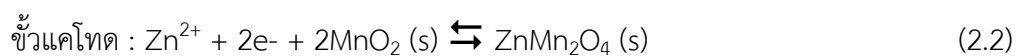
ภาพที่ 2. 1 (ก.) ส่วนประกอบของโกลีย์เดน และ (ข.) เซลล์ไฟฟ้าเคมีโวลตานิคไพค์ [7]



ภาพที่ 2. 2 แผนภาพประวัติความเป็นมาของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน [8]

2.2 หลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้

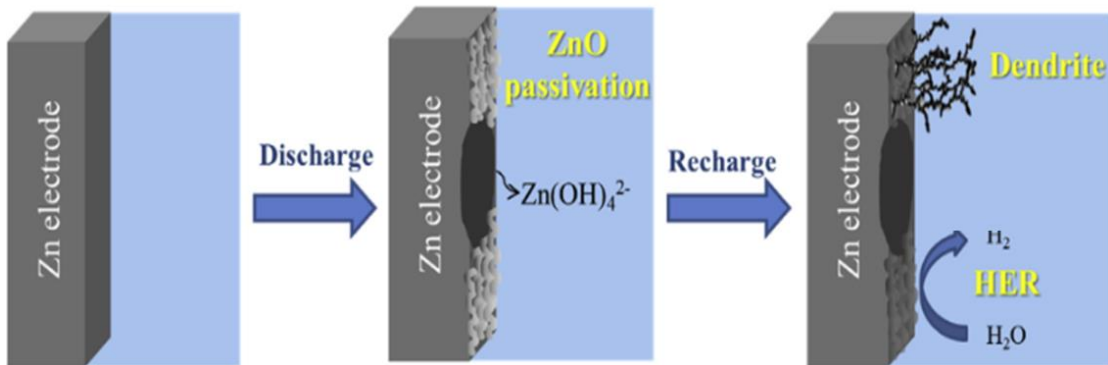
หลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้ จะเกิดจากปฏิกิริยาสำคัญที่เรียกว่า ซิงค์อินเตอร์แคลเซชัน (zinc intercalation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากไอออนสังกะสี (Zn²⁺) แทรกตัวและแยกออกจากโครงสร้างของ MnO₂ [10, 14, 15] ซึ่ง Kang และคณะ [10] ได้อธิบายหลักการทำงานเบื้องต้นของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน (ภาพที่ 2.3) โดยเริ่มต้นจากกระบวนการจ่ายไฟฟ้า (discharge) ที่ขั้วแอโนด สังกะสีจะจ่ายอิเล็กตรอนแล้วเกิดเป็นไอออนสังกะสี (Zn²⁺) อยู่ในอิเล็กโทรไลต์ สมการที่ 2.1 ในขณะที่ขั้วแคโทดซึ่งเป็นแมงกานีสไดออกไซด์จะรับอิเล็กตรอนและไอออนสังกะสีจากอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเป็นกระบวนการที่ไอออนสังกะสี แทรกตัวเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์ สมการที่ 2.2 ในทางกลับกันกระบวนการประจุไฟฟ้า (charge) ที่ขั้วแคโทดจะจ่ายอิเล็กตรอนทำให้ไอออนสังกะสีถูกดึงออกจากโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์ไปสู่อิเล็กโทรไลต์ (ปฏิกิริยาผันกลับของสมการที่ 2.2 ไปรวมกับอิเล็กตรอนทางฝั่งขั้วแอโนดและกลับคืนเป็นโลหะสังกะสีเช่นเดิม (ปฏิกิริยาผันกลับของสมการที่ 2.1))



ภาพที่ 2. 3 แผนภาพหลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน [10]

2.3 ขั้วแอโนด (สังกะสี)

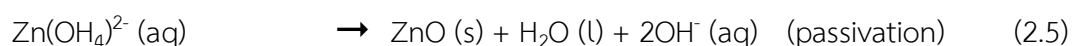
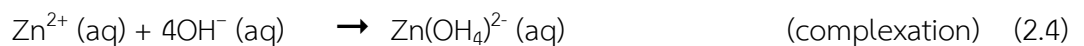
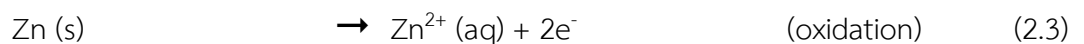
ภาพที่ 2.4 Wu และคณะ [16] ได้แสดงปัญหาที่สำคัญของขั้วสังกะสีในแบตเตอรี่ชนิดต่างๆ ได้แก่ การก่อตัวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ (เช่น ZnO) บนผิวของขั้วแอโนด การเกิดกิ้งก้านสังกะสีที่พอกพูนขึ้นที่ขั้วแอโนดระหว่างการใช้งานแบตเตอรี่ (กระบวนการประจุไฟฟ้า) และการเกิดก๊าซไฮโดรเจน (H_2 evolution side reaction) ทั้งหมดนี้ส่งผลให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลง และในระยะยาวจะทำให้แบตเตอรี่เสียหายซึ่งจะนำมาอธิบายในลำดับถัดไป



ภาพที่ 2. 4 แผนภาพแสดงปัญหาที่เกิดขึ้นกับขั้วสังกะสีในแบตเตอรี่ทุติยภูมิ [16]

2.3.1 ผลกระทบจากปฏิกิริยาข้างเคียงของขั้วสังกะสี [16, 17]

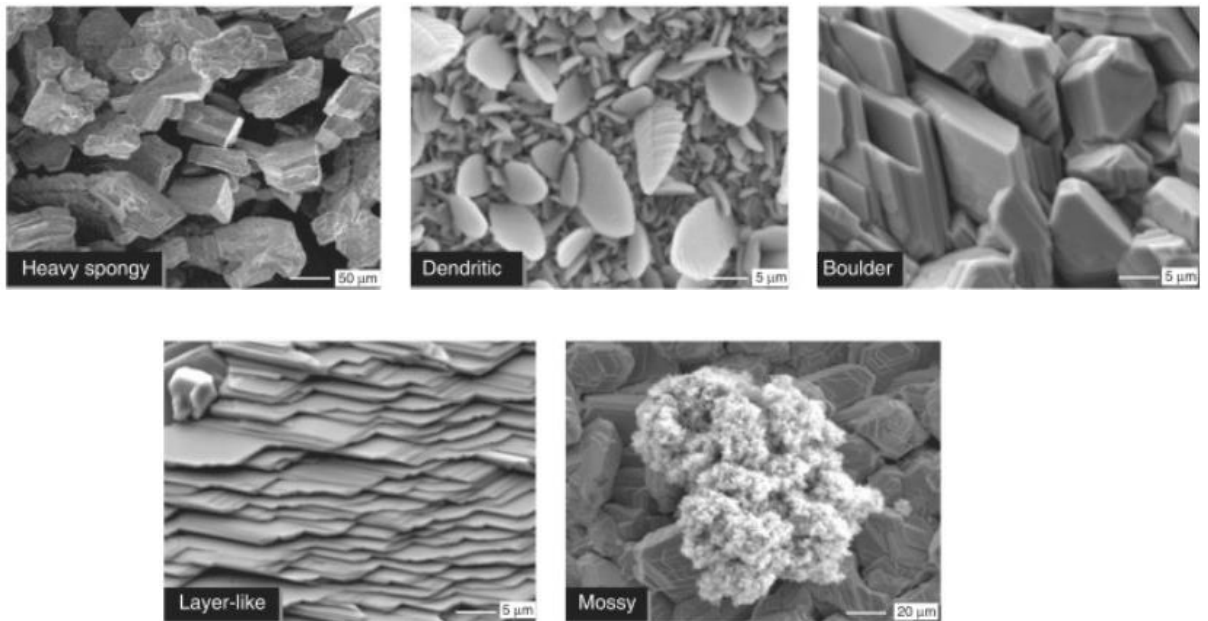
ปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ของขั้วสังกะสี ถือเป็นปัญหาสำคัญของแบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วสังกะสีเป็นขั้วแอโนด โดยเฉพาะอย่างยิ่งแบตเตอรี่สังกะสีในระบบที่เป็นอัลคาไลน์ (alkaline Zn-based batteries) โดยการก่อตัวของสังกะสีออกไซด์ (ZnO) บนขั้วแอโนด สังกะสีจะปกคลุมเป็นชั้นฟิล์มและปิดกั้นขั้วสังกะสี ทำให้สังกะสีมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาลดลงและส่งผลให้ขั้วเสื่อมสภาพในที่สุด โดยในขณะที่แบตเตอรี่ทำงาน ขั้วสังกะสีจะถูกออกซิไดซ์ (oxidized) เกิดเป็นไอออนสังกะสีซึ่งจะไปรวมตัวกับไอออนไฮดรอกไซด์ (OH^-) เกิดเป็นอนุภาคซิงค์แคท (zincate : $\text{Zn}(\text{OH}_4)^{2-}$) ก่อตัวปกคลุมขั้วสังกะสี (passivation) ซึ่งสะสมกันจนอิมิตัวและเกิดการตกตะกอนและการคายน้ำ (precipitation and dehydration) กลายเป็นสังกะสีออกไซด์ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่สามารถย้อนกลับได้บนผิวของขั้วแอโนด ดังสมการที่ 2.3-2.5



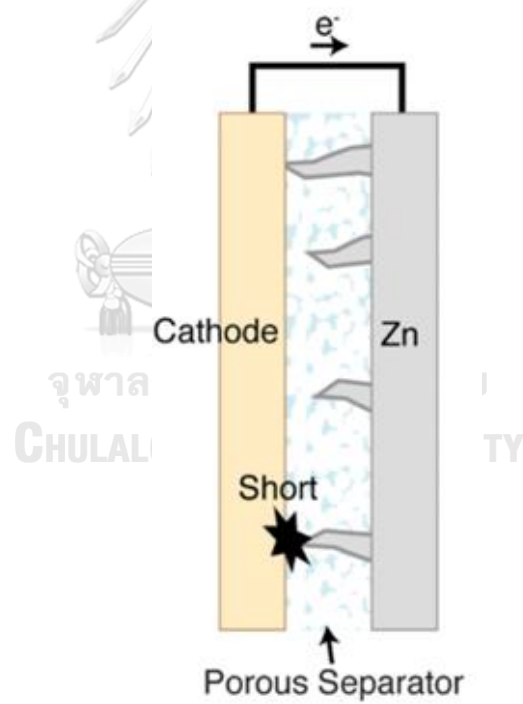
2.3.2 การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของขั้วสังกะสี

อย่างที่กล่าวไปข้างต้น เมื่อแบตเตอรี่มีการใช้งาน จะเกิดการละลาย/พอกพูนหลายๆครั้งบนขั้วสังกะสี จนทำให้ขั้วสังกะสีเกิดความไม่สม่ำเสมอ (ภาพที่ 2.5) แสดงให้เห็นสัณฐานวิทยา (morphology) ของสังกะสีจากการพอกพูนของสังกะสี (electrodeposition) ที่สามารถเกิดขึ้นได้หลากหลายรูปแบบ [18] อาทิเช่น หนุ่ยมอส (mossy) กิ่งก้าน (dendrite) ก้อนหิน (boulder) ฟองน้ำขนาดใหญ่ (heavy spongy) และชั้นเลเยอร์ (layer) โดย Sonneveld และ คณะ [19] ได้นำสังกะสีมาทำปฏิกิริยาพอกพูนในอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่มีความหนาแน่นของกระแสแตกต่างกัน โดยที่หากมีความหนาแน่นของกระแสน้อยสังกะสีจะเกิดขึ้นเป็นลักษณะหนุ่ยมอส ความหนาแน่นของกระแสเป็นปานกลางสังกะสีจะเกิดขึ้นเป็นชั้นเลเยอร์ และเมื่อความหนาแน่นของกระแสสูงสังกะสีจะสามารถเกิดเป็น ก้อนหิน กิ่งก้าน และฟองน้ำขนาดใหญ่ได้

ภาพที่ 2.6 แสดงความเป็นอันตรายของสัณฐานวิทยาของสังกะสีรูปแบบกิ่งก้าน โดยรูปแบบนี้จะส่งผลต่อการใช้งานของแบตเตอรี่ในระยะยาวมากที่สุด เนื่องจากในระหว่างการใช้งานอนุภาคสังกะสีเลือกที่จะเรียงตัวขึ้นมาตามกึ่ง (tip) ซึ่งการเรียงตัวในลักษณะดังกล่าวจะใช้พลังงานในการเกิดน้อยกว่า [19, 20] เป็นผลให้เกิดการสะสมตัวของสังกะสีรูปแบบกิ่งก้าน เมื่อมีการสะสมตัวมากขึ้นสังกะสีรูปแบบกิ่งก้านจะทำให้ขั้วแอโนดและแคโทดของแบตเตอรี่เชื่อมถึงกัน ซึ่งอาจจะทำให้แบตเตอรี่เสียหายและนำไปสู่การลัดวงจรของแบตเตอรี่ (short circuits) ได้ในที่สุด



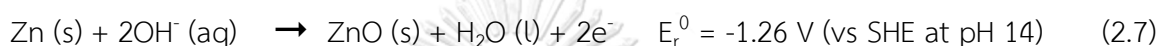
ภาพที่ 2.5 สัณฐานวิทยาของปฏิกิริยาพอกพูนสังกะสีในรูปแบบต่างๆ [18]



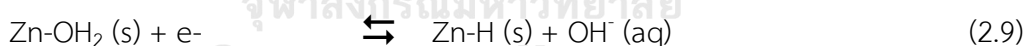
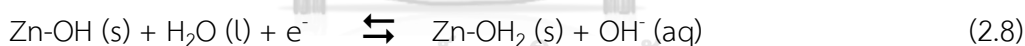
ภาพที่ 2.6 กระบวนการเกิดกิ่งก้านของสังกะสีกับการลัดวงจรของแบตเตอรี่ [20]

2.4 การเกิดก๊าซไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction; HER)

กระบวนการของการเกิดก๊าซไฮโดรเจนเป็นกระบวนการที่มีความซับซ้อน ซึ่งเกิดจากการที่ศักย์ไฟฟ้า (E_r^0) การเกิดปฏิกิริยาของซิงค์สังกะสี (Zn/ZnO) มีค่าติดลบมากกว่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดปฏิกิริยาของก๊าซไฮโดรเจนจึงทำให้เกิดการแย่งรับอิเล็กตรอนจากซิงค์สังกะสีและเกิดก๊าซไฮโดรเจนขึ้นในที่สุด [16] ดังสมการที่ 2.6-2.7



นอกจากนี้ Trisovic และคณะ [21] ได้มีการศึกษาการเกิด HER ในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกลางพบว่าใน 1 โมลาร์ในโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) ทำการทดลองโดยควบคุมให้ค่า pH อยู่ในช่วงประมาณ 4.4-10 โดยได้เสนอกระบวนการของการเกิด HER ซึ่งปฏิกิริยาจะเริ่มต้นจากที่ผิวของสังกะสีถูกปกคลุมด้วยไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) และเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าทำให้ชั้นผิวของสังกะสีเปลี่ยนไปเป็นชั้นของ Zn-H ซึ่งทำให้เมื่อขั้วเจอน้ำจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซไฮโดรเจนออกมาจากขั้ว ดังสมการที่ 2.8-2.10



จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยา HER ของซิงค์สังกะสีสามารถอธิบายได้อย่างหลากหลายและมีกระบวนการที่ค่อนข้างซับซ้อน ซึ่งถือเป็นปัญหาสำคัญของแบตเตอรี่ที่เกิดจากขั้วแอโนดสังกะสีโดยจะสังเกตได้ว่าหากมีการใช้น้ำเป็นส่วนประกอบในการเกิดปฏิกิริยา จะส่งผลให้ปริมาณน้ำในอิเล็กโทรไลต์ลดลงเมื่อใช้งานแบตเตอรี่ นอกจากนี้เมื่อเวลาผ่านไปอาจจะทำให้อิเล็กโทรไลต์แห้งซึ่งจะส่งผลให้แบตเตอรี่มีอายุการใช้งานที่สั้นลง

2.5 คำจำกัดความและคุณลักษณะต่างๆของแบตเตอรี่ [22-24]

2.5.1 ความจุของแบตเตอรี่ (capacity of battery)

ความจุของแบตเตอรี่ คือ ประจุไฟฟ้าที่คาดว่าจะได้รับจากแบตเตอรี่ซึ่งจะอยู่ในหน่วย (แอมแปร์ชั่วโมง (Ah)) โดยทั่วไปเราสามารถคำนวณความจุแบตเตอรี่โดยใช้สมการของฟาราเดย์ (Faraday's law) เพื่อหาได้ความจุทางทฤษฎีได้ ดังสมการที่ 2.7

$$C = \frac{WnF}{M} \quad (2.7)$$

โดย C หมายถึง ค่าความจุของแบตเตอรี่ (c หรือ Ah)

W หมายถึง น้ำหนักวัสดุของไว (g)

n หมายถึง จำนวนอิเล็กตรอนที่ใช้ในปฏิกิริยาเคมี (equiv mol⁻¹)

F หมายถึง ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96,480 C mol⁻¹)

M หมายถึง มวลโมเลกุลของสาร (g mol⁻¹)

ซึ่งสำหรับความจุจริงนั้นจะสามารถหาได้จากการทดสอบโดยกำหนดกระแสไฟฟ้าที่จะจ่ายเข้าหรือจ่ายออกสำหรับการอัดหรือคายประจุ และวัดระยะเวลาที่ทำให้ค่าความต่างศักย์ลดลงจนถึงค่าที่กำหนด (cut-off voltage) โดยความจุของแบตเตอรี่จะสามารถได้จากสมการ 2.8 และ 2.9

$$C = \int_0^t i(t) dt \quad (2.8)$$

$$C = i\Delta t \quad (2.9)$$

โดย i หมายถึง กระแสไฟฟ้าที่ใช้จ่ายหรือรับจริง (A)

Δt หมายถึง เวลาที่ใช้จ่ายหรือรับกระแส (hr)

2.5.2 ประสิทธิภาพของพลังงานไฟฟ้า (coulombic efficiency)

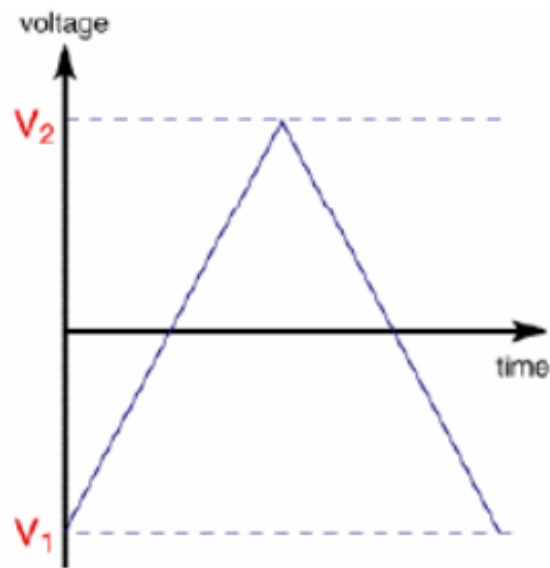
เพียงความจุของแบตเตอรี่อาจยังไม่สามารถบอกข้อมูลได้เพียงพอสำหรับ ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ ต้องอาศัยประสิทธิภาพของพลังงานไฟฟ้าเพื่อเปรียบเทียบ ระหว่างพลังงานที่จ่ายกับแบตเตอรี่และพลังงานที่รับจากแบตเตอรี่ซึ่งจะสามารถคำนวณได้จากสมการ (2.10) [22, 23]

$$\text{Coulombic efficiency} = \frac{\text{capacity of discharge}}{\text{capacity of charge}} \times 100 \quad (2.10)$$

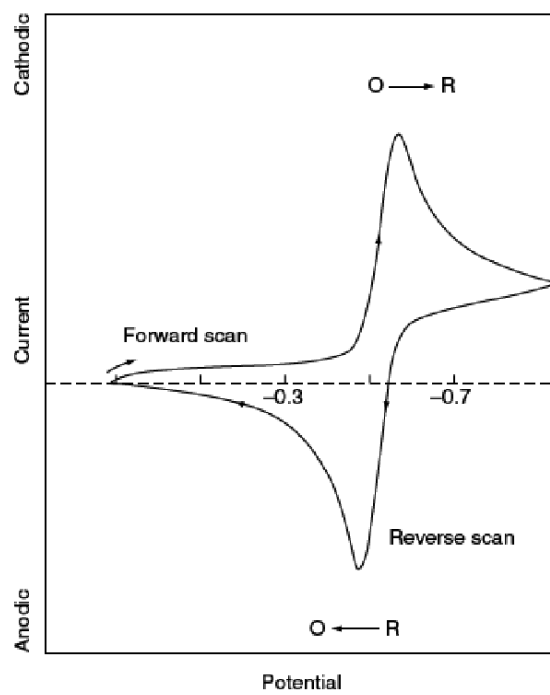
2.6 เทคนิคไซคลิกโวลเทมเมทรี (cyclic voltammetry) [24]

การวิเคราะห์ไฟฟ้าเคมี เป็นการนำหลักการทางเคมีไฟฟ้ามาประยุกต์ใช้ในการ วิเคราะห์ทั้งทางคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยการตอบสนองทางไฟฟ้าของสารตัวอย่าง เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารนั้น โดยทั่วไปอุปกรณ์และเครื่องมือในการ วิเคราะห์ไฟฟ้าเคมี คือ เครื่อง potentiostat ซึ่งจะประกอบด้วย 3 ขั้วไฟฟ้า ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ขั้วไฟฟ้าตรงข้าม (counter electrode) และ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) โดยจะมีเทคนิคการวิเคราะห์ที่หลากหลายแต่ในที่นี้ จะขอกล่าวถึงแค่ไซคลิกโวลเทมเมทรี

ดังภาพที่ 2.7 ไซคลิกโวลเทมเมทรี จะเป็นการควบคุมศักย์ไฟฟ้าของวงจรให้ เปลี่ยนจากศักย์เริ่มต้น (V_1) เพิ่มขึ้นจนถึงศักย์อีกค่าหนึ่ง (V_2) และย้อนกลับทำให้ศักย์ (V_2) ลดลงจนถึงศักย์เริ่มต้น (V_1) โดยจะมีอัตราเร็ว (scan rate) เป็นค่าเดียวกัน ทั้งไป-กลับ ซึ่งจะ ทำให้ได้กราฟ ดังภาพที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (current) และศักย์ไฟฟ้า (potential) ของการทำงานของสารเคมีบนขั้ว working electrode นั้นๆ โดยเมื่อเพิ่ม ศักย์ไฟฟ้าไปข้างหน้า (forward scan) จะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) บนขั้ว working electrode และเมื่อลดศักย์ไฟฟ้าไปย้อนกลับ (reverse scan) จะทำให้เกิด ปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) บนขั้ว working electrode



ภาพที่ 2. 7 แผนภาพอธิบายหลักการทำงานของไซคลิกโวลเทมเมทรี [24]



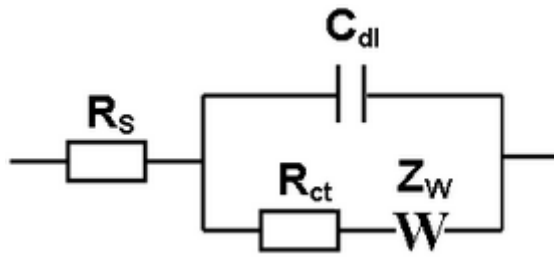
ภาพที่ 2. 8 กราฟไซคลิกโวลเทมเมทรี [25]

2.7 เทคนิคอิเล็กโทรเคมีคอลอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโคปี (electrochemical impedance spectroscopy) [24]

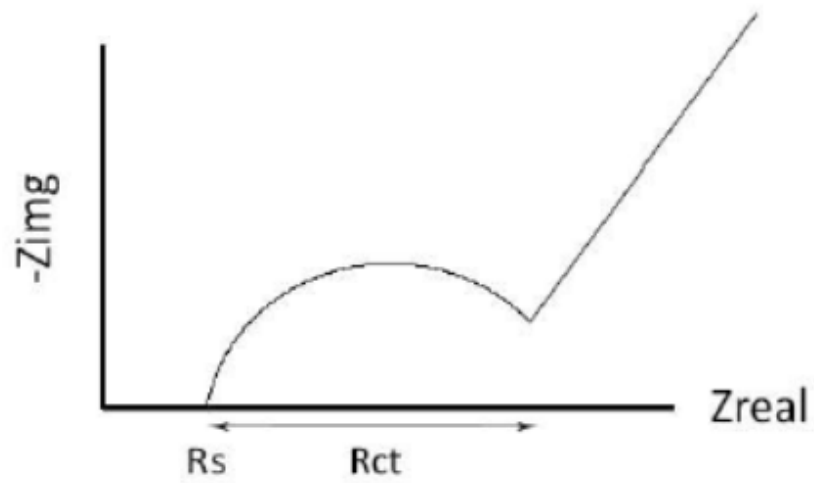
เป็นเทคนิคที่ใช้วัดความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อน (Z) โดยใช้ไฟฟ้ากระแสสลับซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าเป็นคลื่นรูปไซน์มาจ่ายให้เซลล์ไฟฟ้าเคมีซึ่งจะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่านเซลล์ โดยความต้านทานเชิงซ้อนที่ได้จากการวิเคราะห์วงจรเซลล์ไฟฟ้าเคมีโดยทั่วไป จะประกอบด้วยความต้านทาน 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนจริง (Z_{real}) และส่วนจินตภาพ (Z_{img}) ในหน่วยโอห์ม (Ω) ซึ่งจะสอดคล้องกับความถี่ (f) ของไฟฟ้ากระแสสลับที่จ่ายให้กับระบบ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ออกมาในรูปแบบของกราฟได้ 2 ประเภท คือ กราฟ Bode และ กราฟ Nyquist โดยกราฟ Bode จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $|Z|$, ความถี่ และ Φ ในมาตราส่วนลอการิทึม ส่วนกราฟ Nyquist จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Z_{real} และ $-Z_{img}$ โดยเทคนิค EIS เป็นการวิเคราะห์ความต้านทานภายในของแบตเตอรี่ซึ่งความต้านทานนี้เป็นผลมาจากกระบวนการจลนศาสตร์และการแพร่ ซึ่งสามารถนำมาสร้างแบบจำลองเป็นโมเดลทางคณิตศาสตร์ได้หลากหลายเพื่อใช้ทำนายความต้านทานภายในของแบตเตอรี่ในรูปแบบต่างๆ ซึ่งจะขอยกตัวอย่าง วงจรแรนเดล (Randle's circuit) เป็นวงจรพื้นฐานที่นิยมนำมาทำนายความต้านทานภายในของระบบ

ดังภาพที่ 2.8 (ก) จะแสดงการออกแบบความต้านทานภายในของวงจรนี้ในทางคณิตศาสตร์ ซึ่งจะมีตัวแปรต่างๆที่ช่วยให้กราฟมีลักษณะครึ่งวงกลมและมีหางยาวทำมุม 45 องศา โดยจะมีความต้านทานหลักๆอยู่ 2 ชนิด ได้แก่ ความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ (R_s : solution resistance) และ ความต้านทานการถ่ายโอนประจุ (R_{ct} : charge transfer resistance) และเมื่อนำตัวแปรต่างๆสร้างเป็นกราฟคณิตศาสตร์ ดังภาพที่ 2.8 (ข) จะทำให้ได้กราฟที่มีลักษณะครึ่งวงกลมโดยจะสามารถระบุค่าของ R_s และ R_{ct} ได้โดย ค่า R_s จะเป็นค่าที่จุดเริ่มต้นของครึ่งวงกลมที่ตัดกับแกน X ส่วนค่า R_{ct} จะเป็นขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของครึ่งวงกลม

ก



ข



ภาพที่ 2. 9 (ก) วงจร Randles (ข) กราฟ Nyquist ของวงจร [24]

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ahmed และคณะ [26] ศึกษาขั้วแอโนดสังกะสีที่เป็นรูพรุน (porous anodes) เพื่อประยุกต์ใช้ในแบตเตอรี่แบบไฮบริดลิเทียม-สังกะสี (aqueous hybrid Li-Zn batteries) โดยการเตรียมขั้วแอโนดที่มีการเติมสารเติมแต่งบิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) และตะกั่วออกไซด์ (PbO) ร่วมกับผงสังกะสี แล้วทาลงบนขั้วทองเหลืองเพื่อลดการเกิดการฟิล์มพาสซีเวชันของสังกะสี (zinc passivation) ลดการละลายของสังกะสีไอออนสู่อิเล็กโทรไลต์และลดการเกิดกิ่งก้านสังกะสีที่ขั้วแอโนด และนำขั้วที่ได้มาขึ้นรูปร่วมกับขั้วแคโทดลิเทียมแมงกานีสออกไซด์ (LiMn_2O_4) เพื่อประกอบเป็นเซลล์แบตเตอรี่แบบกระดุมและพบว่าแบตเตอรี่ที่ถูกเตรียมด้วยขั้วแอโนดที่มีลักษณะเป็นรูพรุนมีความจุในขณะกระบวนการจ่ายไฟฟ้า (discharge capacity) ที่มากกว่าขั้วแอโนดสังกะสีบริสุทธิ์แบบเรียบ (planar anode) และแม้ว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของขั้วสังกะสีแบบรูพรุนยังคงมีลักษณะเป็นกิ่งก้านหรือทรงเข็ม (needle shape) แต่ความเป็นกิ่งก้านของสังกะสีก็มีขนาดเล็กกว่าขั้วแอโนดสังกะสีบริสุทธิ์แบบเรียบอย่างเห็นได้ชัด

Park และคณะ [27] ศึกษาขั้วแอโนดสังกะสีสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ที่มีการเติมสารเติมแต่งบิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) ผสมกับผงสังกะสี และเคลือบลงบนขั้วแอโนดนิคเกิลโดยศึกษาการเติมบิสมัทออกไซด์ลงในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ และทำการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของการเกิดโครงสร้างแบบกิ่งก้าน โดยพบว่า การเติมบิสมัทออกไซด์ในอัตราส่วนที่เหมาะสมในอิเล็กโทรไลต์ที่ร้อยละ 1 บิสมัทออกไซด์ (5.2×10^{-5} M) ทำให้ลักษณะสัณฐานวิทยาเปลี่ยนไปจากทรงเข็ม (needle shape) เป็นรูปทรงกลมมน (round shape) และเมื่อศึกษาอัตราส่วนของขั้วแอโนดที่มีการเติมสารเติมแต่งร่วมกับผงสังกะสี พบว่าบิสมัทออกไซด์ร้อยละ 3 มีส่วนช่วยในการลดการเกิดโครงสร้างแบบกิ่งก้านได้มากที่สุดซึ่งทำให้เสถียรภาพทางไฟฟ้าของแบตเตอรี่ดีขึ้น

Kang และคณะ [28] ศึกษาขั้วแอโนดสังกะสีสำหรับใช้ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนโดยการนำแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) และอะเซทิลีนแบล็ค (Acetylene black) มาเคลือบลงบนแผ่นสังกะสีเพื่อช่วยลดการสะสมของสังกะสีบนพื้นผิวขั้วแอโนดในขณะประจุไฟฟ้าซึ่งสามารถช่วยลดการเกิดโครงสร้างกิ่งก้าน และเมื่อนำมาทดสอบประสิทธิภาพแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรและแบบเต็มเซลล์ พบว่าขั้วแอโนดสังกะสีที่ถูกเคลือบด้วยสารทั้งสามชนิด มีความเสถียรมากกว่าสังกะสีที่ไม่ถูกเคลือบและยังพบอีกว่าขั้วแอโนดที่ถูกเคลือบด้วยซิลิกอนไดออกไซด์ มี

ความสามารถในการรักษาความจุแบตเตอรี่ลดลง เนื่องจากโครงสร้างของซิลิกอนไดออกไซด์เกิดการแตกตัว (cracking) ในขณะที่ขั้วแอโนดที่ถูกเคลือบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตมีการเพิ่มขึ้นของความจุของแบตเตอรี่ในการจ่ายไฟฟ้าในรอบการใช้งานแรก (1st cycle of discharge capacity)

Xia และคณะ [29] ศึกษาขั้วแอโนดสังกะสีเพื่อใช้ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนโดยการใช้วิธีการนำแผ่นสังกะสีมาจุ่มในสารละลายกราฟีนออกไซด์ (graphene oxide) และนำมารีดิวซ์ให้กลายเป็นฟิล์มรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (reduced graphene oxide) เคลือบบนแผ่นสังกะสีเพื่อช่วยลดการสะสมของสังกะสีบนพื้นผิวขั้วแอโนดในขณะประจุไฟฟ้าโดยการสร้างชั้นผิวรูพรุนมาเคลือบบนขั้วสังกะสีจะช่วยลดการเกิดโครงสร้างกิ่งก้านของสังกะสีโดยจะกำหนดความหนาของชั้นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ตามเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ คือ 0.5, 1.5 และ 3 ชั่วโมง ซึ่งจะได้ความหนาของฟิล์มรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ 2 ไมโครเมตร 14 ไมโครเมตร และ 25 ไมโครเมตร ตามลำดับ หลังจากนั้นนำมาประกอบแบตเตอรี่แบบกระดุม พบว่าที่ความหนา 14 ไมโครเมตร เมื่อนำมาทดสอบประสิทธิภาพแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรและแบบเต็มเซลล์ ยังให้ขนาดของความต่างศักย์ (voltage hysteresis) และความสามารถในการเก็บประจุของแบตเตอรี่ (capacity retention) ที่มีความเสถียรมากที่สุด

Mohamad และคณะ [30] ศึกษาขั้วแอโนดสังกะสีเพื่อใช้ในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยการนำผงสังกะสีมาผสมกับผงคาร์บอนซูเปอร์ พี (super p carbon powder) เคลือบบนแผ่นนิคเกิลขึ้นรูปเป็นขั้วไฟฟ้าด้วยอัตราส่วนคาร์บอนระหว่างร้อยละ 1-4 เพื่อเป็นตัวนำไฟฟ้า (conductive additive) และช่วยลดความต้านทานไฟฟ้าภายในของขั้ว (internal resistance) โดยพบว่า ที่อัตราส่วนคาร์บอนสูง ร้อยละ 3 และ 4 จะส่งผลให้ discharge capacity ลดลง และ ที่อัตราส่วนคาร์บอนร้อยละ 2 จะช่วยให้แบตเตอรี่มี discharge capacity ที่เพิ่มขึ้นมากที่สุดโดยจากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่า ที่คาร์บอน ร้อยละ 2 ผงคาร์บอนจะช่วยเป็นสะพานเชื่อมต่ออนุภาคสังกะสีและคาร์บอนโดยจะมีการกระจายตัวของคาร์บอนอย่างสม่ำเสมอ

Tao และคณะ [31] ศึกษาขั้วแอโนดสังกะสีเพื่อใช้ในแบตเตอรี่แบบไฮบริดลิเทียม-สังกะสี โดยการนำผงสังกะสีมาผสมกับผงคาร์บอนชนิดต่างๆ ได้แก่ อะเซทิลีนแบล็ค (acetylene black), ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotube) และแอคติเวตเต็ดคาร์บอน (activated carbon) ขึ้นรูปเป็นขั้วไฟฟ้าด้วยอัตราส่วนร้อยละ 10 เคลือบบนกระดาษคาร์บอน (black paper) พบว่า การเติมผงคาร์บอนทั้งสามชนิดจะช่วยให้แบตเตอรี่มี discharge capacity ที่ค่อยๆ ลดลงช้ากว่าแบบไม่เติมโดยขั้วที่ผสมแอคติเวตเต็ดคาร์บอน จะพบว่ามี การลดลงที่ช้าที่สุดโดยการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์

อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าการเติมผงสังกะสีร่วมกับผงคาร์บอนชนิดอะเซทิลีนแบล็คและ
แอกทิเวตเตตคาร์บอน หลังผ่านการใช้งานจะยังคงลักษณะสัณฐานวิทยาของกิ่งก้านสังกะสีเช่นเดิม
ในขณะที่ที่อนาโนคาร์บอนจะแสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของกิ่งก้านสังกะสีลดลง



บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP; เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ $\geq 99.5\%$) บริษัท Sigma-Aldrich

3.1.2 Polyvinylidene fluoride (PVDF; เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ $\geq 99.5\%$) บริษัท Sigma-Aldrich

3.1.3 ผงสังกะสี (Zn powder; เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ $\geq 99.5\%$) บริษัท Sigma-Aldrich

3.1.4 บิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3 ; เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ $\geq 99.9\%$) บริษัท Sigma-Aldrich

3.1.5 คาร์บอนแบล็ค (Vulcan XC 72; เกรดวิเคราะห์)

3.1.6 แมงกานีสซัลเฟตมอนอไฮเดรต ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ $\geq 99\%$) บริษัท UNIVAR

3.1.7 ซิงค์ซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ $\geq 99\%$) บริษัท KEMAUS

3.1.8 แกมมา-แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2 ; เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ $\geq 99.9\%$)

3.1.9 อะเซทิลีนแบล็ค (Acetylene black; เกรดการค้า) บริษัท Wuxi Admas Technology

3.1.10 กระดาษกรองใยแก้ว (GF/C; ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 47 มิลลิเมตร) บริษัท Whatman

3.1.11 แผ่นแกรไฟต์ (Graphite foil; ความหนา 20 ไมโครเมตร)

3.1.12 แผ่นสังกะสี (Zinc foil; ความหนา 0.1 มิลลิเมตร)

3.1.13 ชุดทดสอบแบตเตอรี่ประกอบขึ้นเอง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 17 มิลลิเมตร

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง ขึ้นรูป และวิเคราะห์การทดลอง

3.2.1 เครื่องกวนสารแบบให้ความร้อน (Hot plate stirrer) ยี่ห้อ IKA รุ่น C-MAG HS7 ประเทศเยอรมัน

3.2.2 เครื่องชั่งดิจิทัล (Digital balance) ทศนิยมสี่ตำแหน่ง ยี่ห้อ OHAUS รุ่น PA214 ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.3.3 ตู้อบความร้อน (Oven) ยี่ห้อ Binder รุ่น RD56 ประเทศเยอรมัน

3.3.4 ตู้ดูดควัน (Fume hood) ยี่ห้อ Intel Inter Marketing ประเทศไทย

3.3.5 เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ (Battery testing machine) ยี่ห้อ Newere ประเทศจีน

3.3.6 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance ประเทศอังกฤษ

3.3.7 เครื่องทดสอบสมบัติไฟฟ้าเคมี (Autolab Potentiostat/Galvanostat) ยี่ห้อ Gamry Instruments รุ่น Interface 1010E ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.3.8 เครื่องอัดขึ้นรูป (Compression molding machine) ยี่ห้อ LAB TECH รุ่น LP-20M ประเทศไทย

3.3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6610LV ประเทศญี่ปุ่น

3.3 การเตรียมขั้วของแบตเตอรี่

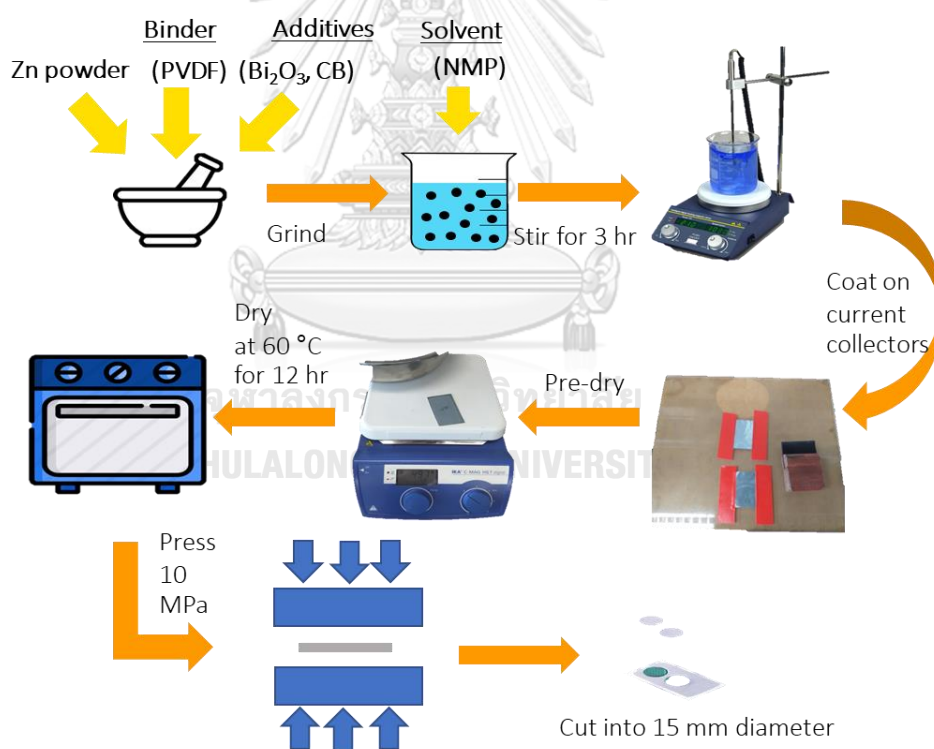
3.3.1 การเตรียมขั้วสังกะสี

ดังภาพที่ 3.1 การเตรียมขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ โดยเริ่มจากเตรียม ผงสังกะสี PVDF และสารเติมแต่ง ในอัตราส่วนที่แตกต่างกันตาม ตารางที่ 3.1 จากนั้นนำผงสังกะสี และสารเติมแต่งที่ถูกชั่งน้ำหนักแล้วมาผสมเข้าด้วยกันก่อนจะเติม NMP และกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จนสารละลายกลายเป็น slurry ก่อนที่จะนำมาปาดลงบนแผ่นแกรไฟต์โดยใช้มีดปาดให้ได้ความหนาประมาณ 0.25 mm และน้ำหนักประมาณ 60 mg cm^{-2} หลังจากปาดลงบนแผ่นแกรไฟต์แล้ว นำไประเหย NMP จึงจะนำไปอบในตู้อบ 60 องศา เป็นเวลาข้ามคืน

หลังจากนั้นแผ่นขี้จะถูทาบด้วยเครื่องอัดขึ้นรูปด้วยแรงดัน 10 MPa และถูกตัดเป็นแผ่นวงกลม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 cm

ตารางที่ 3. 1 อัตราส่วนของขี้แอโนด

ชนิด	สารเติมแต่ง (โดยมวล%)		
	ผงสังกะสี	คาร์บอนแบล็ค	บิสมัทออกไซด์
Zn foil	-	-	-
Zn powder	95	-	-
Zn+CB	93	2	-
Zn+CB+Bi ₂ O ₃	92	2	1



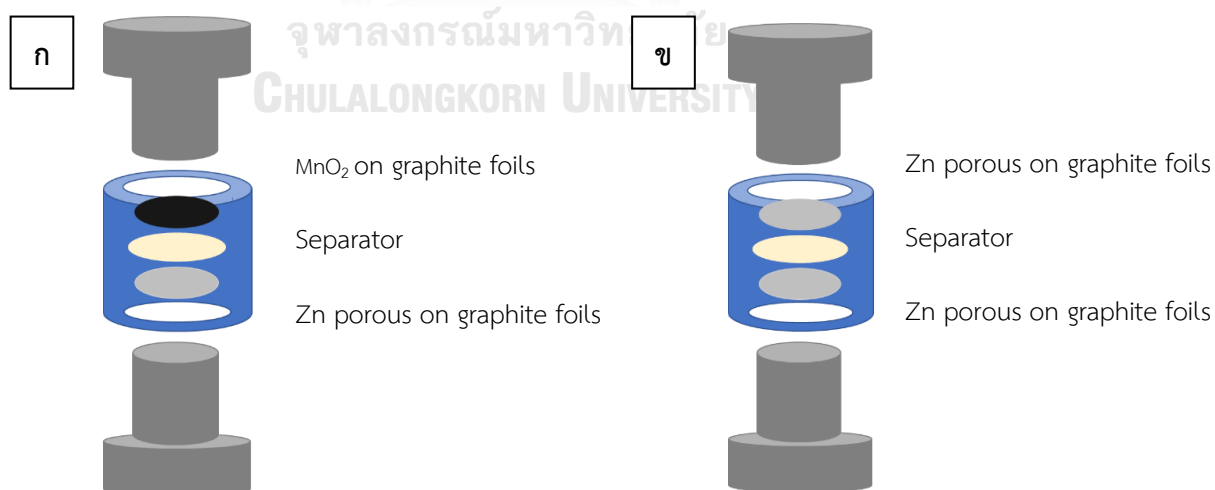
ภาพที่ 3. 1 ขั้นตอนการเตรียมขี้สังกะสีสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์

3.3.2 การเตรียมขั้วแมงกานีสไดออกไซด์

ขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์จะถูกเตรียมด้วยวิธีการเดียวกับขั้วแอโนด โดยเริ่มจากการผสมแมงกานีสไดออกไซด์ PVDF และ acetylene black ในอัตราส่วน 7:1:2 ในตัวทำละลาย NMP ก่อนจะกวนจนเป็น slurry และปาดลงบนแผ่นแกรไฟต์ ให้ได้น้ำหนักโดยประมาณ 2 mg cm^{-2} นำไปอบและอัดจนได้ขั้วและนำมาตัดเป็นแผ่นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 cm

3.4 การประกอบเซลล์แบตเตอรี่

ขั้นตอนแรกทำการเตรียมกระดาษกรองใยแก้วและโดยตัดกระดาษกรองใยแก้วรัศมี 17 มิลลิเมตร 1 แผ่น แช่ในสารละลายซิงค์ซัลเฟตเข้มข้น 2 โมลาร์ และแมงกานีสไดออกไซด์ 0.5 โมลาร์ เป็นเวลา 10 นาที ก่อนนำมาประกอบกับส่วนประกอบอื่น ๆ ตามลำดับดังนี้ สลักเกลียว ขั้วสังกะสี กระดาษกรองใยแก้วที่ถูกแช่ด้วยอิเล็กโทรไลต์แล้วลงไป ตามด้วยแผ่นขั้วแมงกานีสไดออกไซด์ (สำหรับแบตเตอรี่ชนิดเต็มเซลล์) ตามภาพที่ 3.2 (ก.) หรือแผ่นขั้วสังกะสี (สำหรับชนิดเซลล์สมมาตร) ตามรูปที่ 3.2 (ข.) และปิดด้วยสลักเกลียวอีกครั้ง จึงนำมาพักไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที ก่อนนำมาทดสอบขั้วไฟฟ้าต่อไป



ภาพที่ 3. 2 ส่วนประกอบของ (ก) แบตเตอรี่ชนิดเต็มเซลล์ (ข) แบตเตอรี่ชนิดเซลล์สมมาตร

3.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะของข้าว

3.5.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray diffractometer, XRD)

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจะวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray diffractometer) ที่แสดงดังภาพที่ 3.3 มีวัตถุประสงค์เพื่อยืนยันรูปแบบโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์และศึกษาโครงสร้างของข้าวสังกะสีแบบต่างๆทั้งก่อนและหลังการทดสอบแบตเตอรี่ชนิดเซลล์สมมาตรและชนิดเต็มเซลล์ โดยการนำข้าวที่ต้องการวิเคราะห์ไปผ่านรังสี $\text{Cu K}\alpha$ ความต่างศักย์ 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ และความยาวคลื่น 0.15406 นาโนเมตร วิเคราะห์ในช่วง 10 ถึง 80 องศา และอัตราการตรวจวัด 5 องศาต่อนาที



ภาพที่ 3. 3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

3.5.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาจะวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy) ที่แสดงดังภาพที่ 3.4 เพื่อศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแมงกานีสไดออกไซด์และข้าวสังกะสีแบบต่างๆทั้งก่อนและหลังการทดสอบแบตเตอรี่ชนิดเซลล์สมมาตร โดยนำข้าวตัวอย่างที่ต้องการทดสอบไปเคลือบด้วยทองด้วยเครื่องสปัตเตอร์ (sputter-coater) เพื่อให้สารตัวอย่างสามารถนำไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้น จากนั้นนำเข้าเครื่องวิเคราะห์เพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่างโดยศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทดสอบอยู่ที่ 15 กิโลโวลต์ ที่ขนาดกำลังขยาย x2000 และ x10000



ภาพที่ 3. 4 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.5.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่

3.5.3.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry)

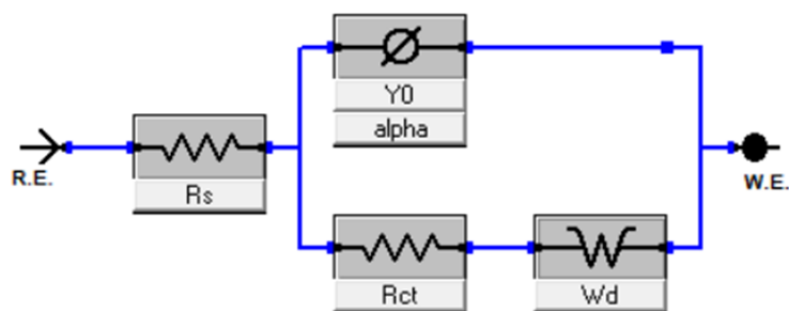
การวิเคราะห์การทำงานของแบตเตอรี่จะวิเคราะห์ด้วยเครื่องทดสอบสมบัติไฟฟ้าเคมี ดังภาพที่ 3.5 เพื่อศึกษาพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีของฝั่งขั้วแอโนดและแคโทดโดยจะนำแบตเตอรี่ชนิดเต็มเซลล์ มาผ่านศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 0.8 โวลต์ ถึง 1.8 โวลต์ เป็นจำนวน 4 รอบ ด้วยอัตราการตรวจวัด (scan rate) 0.1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที



ภาพที่ 3. 5 การทดสอบสมบัติไฟฟ้าเคมีโดยใช้เครื่อง Potentiostat/Galvanostat

3.5.3.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)

EIS สามารถใช้ในการวิเคราะห์ความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อนด้วยเครื่อง Potentiostat/Galvanostat เช่นเดียวกับ หัวข้อที่ 5.1 เพื่อทดสอบความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อนของรูปแบบต่างๆในแบตเตอรี่โดยจะนำแบตเตอรี่ชนิดเต็มเซลล์ (ทั้งก่อนและหลังการทดสอบแบตเตอรี่) มาผ่านไฟฟ้ากระแสสลับด้วยความถี่ตั้งแต่ 0.01 ถึง 100,000 เฮิรตซ์ โดยจะทำ Curve fitting ด้วยโปรแกรม Gamry Echem Analyst ดังภาพที่ 3.6



ภาพที่ 3. 6 แบบจำลองโมเดลสำหรับ Curve fitting ด้วยโปรแกรม Gamry Echem Analyst

3.5.4 การวิเคราะห์การอัด-คายประจุของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์

3.5.4.1 การวิเคราะห์ความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ (Double c-rate performance)

การวิเคราะห์ความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ จะวิเคราะห์ด้วยเครื่องทดสอบแบตเตอรี่ ดังภาพที่ 3.6 มีวัตถุประสงค์เพื่อทดสอบความจุของแบตเตอรี่ที่อัตราการประจุไฟฟ้าที่แตกต่างกัน (rate capacity of battery) โดยจะทดสอบโดยการนำแบตเตอรี่ชนิดเต็มเซลล์มาอัด-คายประจุด้วยอัตราแบบขั้นบันได เริ่มจากที่อัตรา 0.1 แอมป์ต่อกรัม จำนวน 10 รอบ และ 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 5 แอมป์ต่อกรัม อัตราละ 5 รอบ และกลับมาอีกครั้งที่อัตรา 0.1 แอมป์ต่อกรัม เป็นจำนวน 20 รอบ หลังจากนั้นจะทำการอัด-คายประจุที่ 0.2-5 แอมป์ต่อกรัม อีกครั้งก่อนจะกลับมาที่อัตรา 0.1 แอมป์ต่อกรัม เป็นจำนวน 5 รอบ ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 การทดสอบความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นของกระแสต่างๆ

ลำดับที่	อัตราที่ใช้ (A g-1)	จำนวนรอบ
1	0.1	10
2	0.2	5
3	0.4	5
4	0.6	5
5	0.8	5
6	1	5
7	2	5
8	5	5
9	0.1	20
10	0.2	5
11	0.4	5
12	0.6	5
13	0.8	5
14	1	5
15	2	5
16	5	5
17	0.1	10

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



ภาพที่ 3.7 การวิเคราะห์การอัด-คายประจุของแบตเตอรี่ด้วยเครื่องทดสอบแบตเตอรี่

3.5.4.2 การวิเคราะห์เสถียรภาพการใช้งานของแบตเตอรี่ระยะยาว (Long cycle test)

การวิเคราะห์ด้วย เสถียรภาพการใช้งานของแบตเตอรี่ระยะยาวจะวิเคราะห์ด้วยเครื่องทดสอบแบตเตอรี่ เพื่อทดสอบการใช้งานของแบตเตอรี่ในระยะยาวโดยจะนำแบตเตอรี่ชนิดเต็มเซลล์มาอัด-คายประจุด้วยอัตรา 0.1 แอมป์ต่อกรัม จำนวน 200 รอบ และ 1 แอมป์ต่อกรัม จำนวน 5,000 รอบ

3.5.5 การวิเคราะห์ปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนสังกะสีของเซลล์สมมาตร (Symmetric cells cycling)

การวิเคราะห์การละลาย/พอกพูนสังกะสีบนขั้วด้วยการทดสอบเซลล์สมมาตรจะทดสอบด้วยเครื่องทดสอบแบตเตอรี่เช่นเดียวกับ หัวข้อที่ 5.2 เพื่อทดสอบความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนสังกะสี (zinc dissolution/deposition) โดยจะนำแบตเตอรี่ชนิดเซลล์สมมาตรมาจ่ายและรับกระแสไฟฟ้าด้วยความหนาแน่น 0.2 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และ 0.1 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 180 รอบ

บทที่ 4

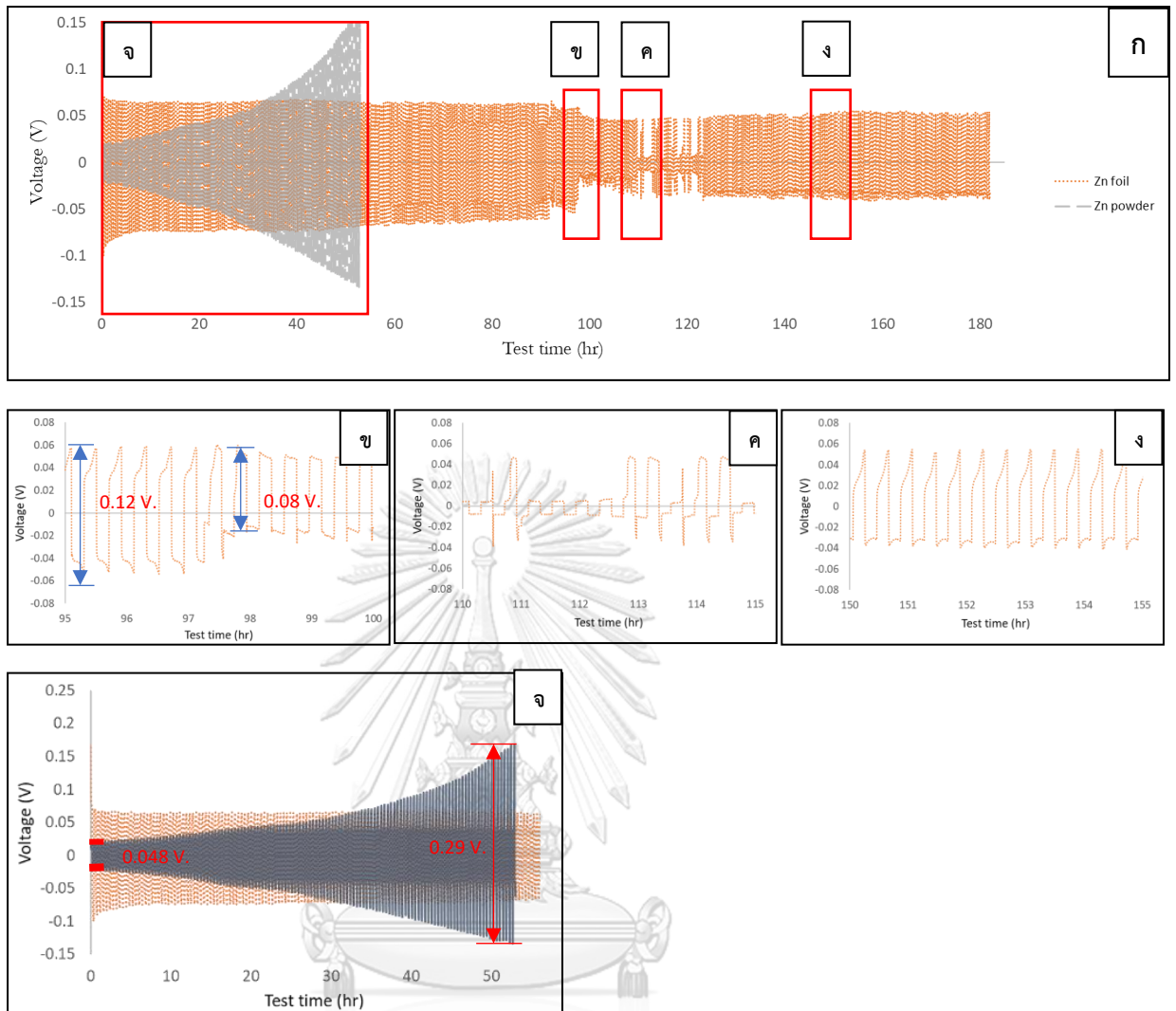
ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองจะแบ่งเนื้อหาออกเป็น 4 ส่วนได้แก่ 4.1 การศึกษาผลของสารเติมแต่งต่อปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีด้วยแบตเตอรี่ชนิดเซลล์สมมาตร 4.2 การศึกษาผลของสารเติมแต่งต่อคุณสมบัติของขั้วก่อน/หลังการทดสอบด้วยแบตเตอรี่ชนิดเซลล์สมมาตร 4.3 การศึกษาผลของสารเติมแต่งต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ชนิดเต็มเซลล์ 4.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้ว $Zn+CB+Bi_2O_3$

4.1 การศึกษาผลของสารเติมแต่งต่อปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีด้วยแบตเตอรี่ชนิดเซลล์สมมาตร

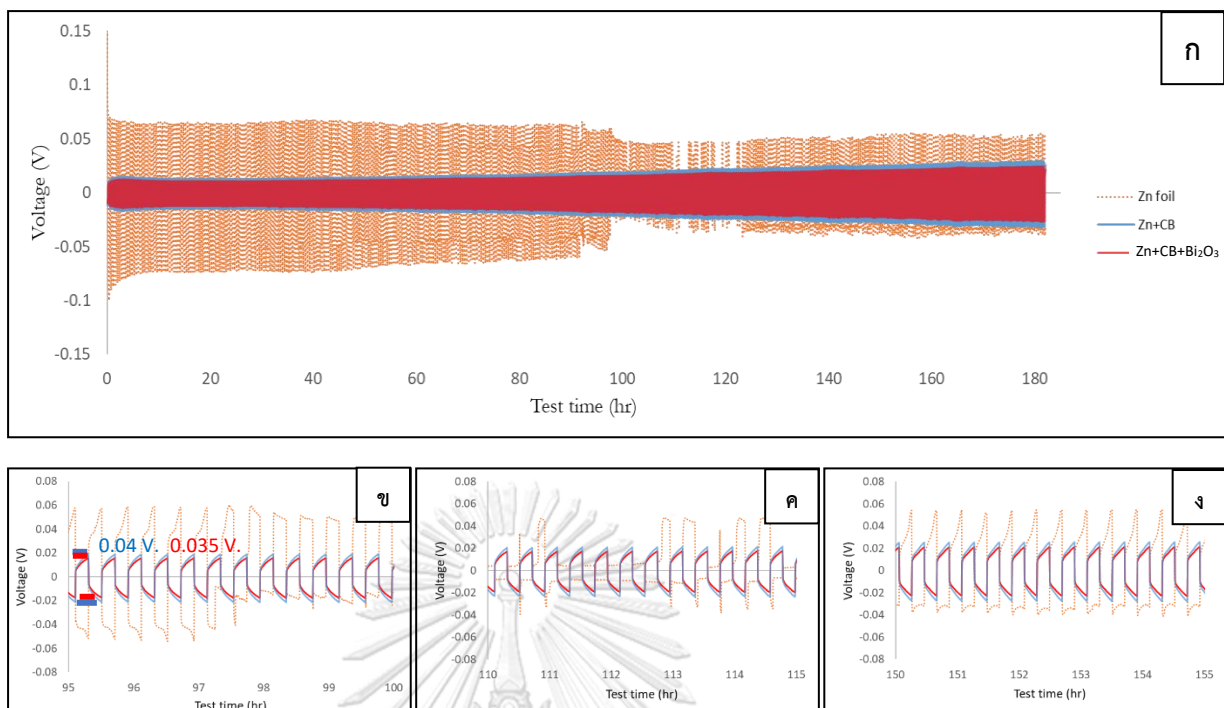
การศึกษาในขั้นตอนนี้จะพิจารณาจากค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ต่างกันระหว่างการละลายและพอกพูนของสังกะสี (voltage hysteresis; ΔV) ซึ่งแสดงให้เห็นพฤติกรรมการละลาย/พอกพูนของสังกะสีโดยที่ ΔV มีค่าน้อยจะหมายถึงขั้วมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาละลาย/พอกพูนของสังกะสีที่ดี ซึ่งจะแบ่งการพิจารณาออกเป็นคู่ได้ดังนี้

ภาพที่ 4.1 (ก) จะแสดงการเปรียบเทียบระหว่างขั้ว Zn foil และขั้ว Zn powder โดยในช่วงเริ่มต้นขั้ว Zn foil แสดงค่า ΔV ได้ประมาณ 0.12 V จนสังเกตพบว่าเมื่อเริ่มชั่วโมงที่ 98 และชั่วโมงที่ 110 ดังภาพที่ 4.1 (ข) และ (ค) รูปลักษณ์ของกราฟศักย์ไฟฟ้าของขั้ว Zn foil มีขนาดเล็กลงอย่างกะทันหัน ซึ่งบ่งชี้ว่าปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของ ขั้ว Zn foil ไม่เสถียรต่อการใช้งานในระยะยาว จนถึงชั่วโมงที่ 180 ดังภาพที่ 4.1 (ง) พบว่ารูปลักษณ์ของกราฟไม่สามารถกลับมาเป็นเช่นเดิมได้อีก แต่เมื่อเปลี่ยนจาก Zn foil ที่มีลักษณะแผ่นเรียบเป็น Zn powder ที่มีลักษณะเป็นผงสังกะสีจะได้กราฟ ดังภาพที่ 4.1 (จ) โดยขั้ว Zn powder ในช่วงเริ่มต้น ΔV จะต่ำกว่าขั้ว Zn foil (0.048 V เทียบกับ 0.12 V ของ Zn foil) แต่ค่อยๆเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง (ขยายออก) จนมากกว่า Zn foil หลังผ่านไปประมาณ 30 ชั่วโมง ซึ่งบ่งชี้ว่าขั้วต้องการพลังงานที่มากขึ้นในการเกิดปฏิกิริยาพอกพูน/ละลายของขั้วสังกะสี



ภาพที่ 4. 1 (ก) กราฟความต่างศักย์ไฟฟ้าเปรียบเทียบระหว่างขั้ว Zn foil และขั้ว Zn powder และภาพขยายรอบที่ (ข) 95-100 (ค) 110-115 (ง) 150-155 (จ) 0-56

ภาพที่ 4.2 (ก) แสดงผลการทดสอบของขั้วที่มีการเติมคาร์บอนแบล็คร่วมกับ Zn powder ซึ่งพบว่า ภาพที่ 4.2 (ข) ช่วงเริ่มต้นมี ΔV น้อย (0.04 V) ใกล้เคียงกับ Zn powder แต่จะเสถียรมากกว่าและไม่ขยายออกมา (หรือเล็กน้อย) ในขณะที่ถ้าไม่เติมจะบานออกโดยยังคงมี ΔV ที่น้อยกว่า ของขั้ว Zn foil ตลอดช่วง และเมื่อเติม Bi_2O_3 ลงไปเพิ่มในขั้ว Zn powder+CB พบว่า ΔV จะมีค่าลดลงจากขั้วสังกะสีที่ไม่เติม Bi_2O_3 เล็กน้อย (รูป 4.2 ข-ง) แสดงว่าการเติม Bi_2O_3 ลงไปในร่วมกับ CB จะทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาละลาย/พอกพูนของขั้วเพิ่มขึ้น

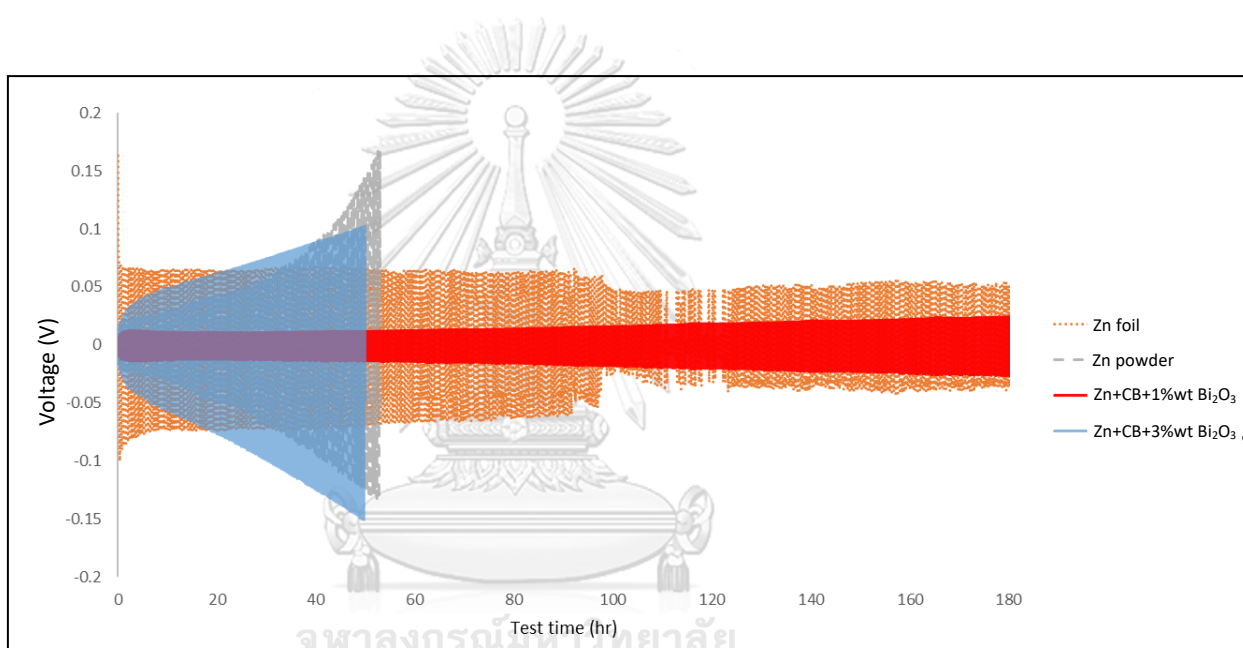


ภาพที่ 4. 2 (ก) กราฟความต่างศักย์ไฟฟ้าเปรียบเทียบระหว่างขั้ว Zn foil และขั้วที่เติมสารเติมแต่ง และภาพขยายรอบที่ (ข) 95-100 (ค) 110-115 (ง) 150-155

จากผลการทดลองข้างต้น เมื่อพิจารณาจากค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ต่างกันจากปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีจากสารเติมแต่งทั้งหมดโดยสรุป จะพบว่าสามารถเรียงลำดับจากขั้วที่มีความสามารถแยกที่ดีที่สุดไปขั้วที่ตีที่สุด คือ Zn powder Zn foil Zn+CB และ Zn+CB+Bi₂O₃ ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นข้อดีของการเติม CB และ Bi₂O₃ ร่วมกันในผงสังกะสี โดยมีความเป็นไปได้ว่าผลของขั้ว Zn powder ที่แย่อาจจะเกิดจากการ passivation [30] ที่ผิวของอนุภาคสังกะสี เนื่องจากอนุภาคสังกะสีอาจจะมียางจุดที่สัมผัสกันไม่ทั่วถึงส่งผลให้ขั้วไม่อาจนำไฟฟ้าได้ทั่วในทุกลูกอนุภาคสังกะสี ซึ่งเมื่อเติมคาร์บอนแบล็คลงไปในขั้วจะมีส่วนช่วยให้อนุภาคสังกะสีมีพื้นที่สัมผัสกันมากขึ้นและในขณะเดียวกันช่วยให้ขั้วนำไฟฟ้าได้ดีมากยิ่งขึ้น

หลังจากนั้นจึงศึกษาอัตราส่วนของบิสมัทออกไซด์ที่เติมร่วมกับคาร์บอนแบล็คด้วยการทดสอบแบตเตอรี่เซลล์สมมาตร ดังภาพที่ 4.3 จะแสดงผลของอัตราส่วนของบิสมัทออกไซด์ที่ร้อยละ 1 และร้อยละ 3 เปรียบเทียบกับขั้วผงสังกะสีและขั้วแผ่นสังกะสี พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของบิสมัทออกไซด์ในขั้ว จากร้อยละ 1 เป็นร้อยละ 3 , ค่า ΔV ของขั้วในช่วงเริ่มต้นมีค่าที่ต่ำอยู่ในช่วงเดียวกับ

ขั้ว Zn+CB+1%wt Bi₂O₃ แต่เมื่อเวลาผ่านไปขั้ว Zn+CB+3%wt Bi₂O₃ จะแสดง ΔV ที่ค่อยๆบานมากขึ้นอย่างต่อเนื่องจนมีค่าประมาณ 0.25 V ซึ่งคล้ายกับลักษณะกราฟของขั้ว Zn powder โดยการเพิ่มปริมาณของบิสมาทออกไซด์ในขั้วอาจจะส่งผลให้เกิดการเคลือบเป็นชั้นฟิล์มบนผิวสังกะสี [27] และคาดว่าชั้นฟิล์มที่เกิดขึ้นอาจจะมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ต่ำซึ่งเมื่อเคลือบอนุภาคของสังกะสีมากเกินไปจนความจำเป็นจึงทำให้การนำไฟฟ้าระหว่างอนุภาคลดลงเช่นเดียวกับขั้ว Zn powder ด้วยเหตุนี้จึงนำขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃ ที่ร้อยละ 1 ไปวิเคราะห์ค่าความจุของแบตเตอรี่ในลำดับถัดไป



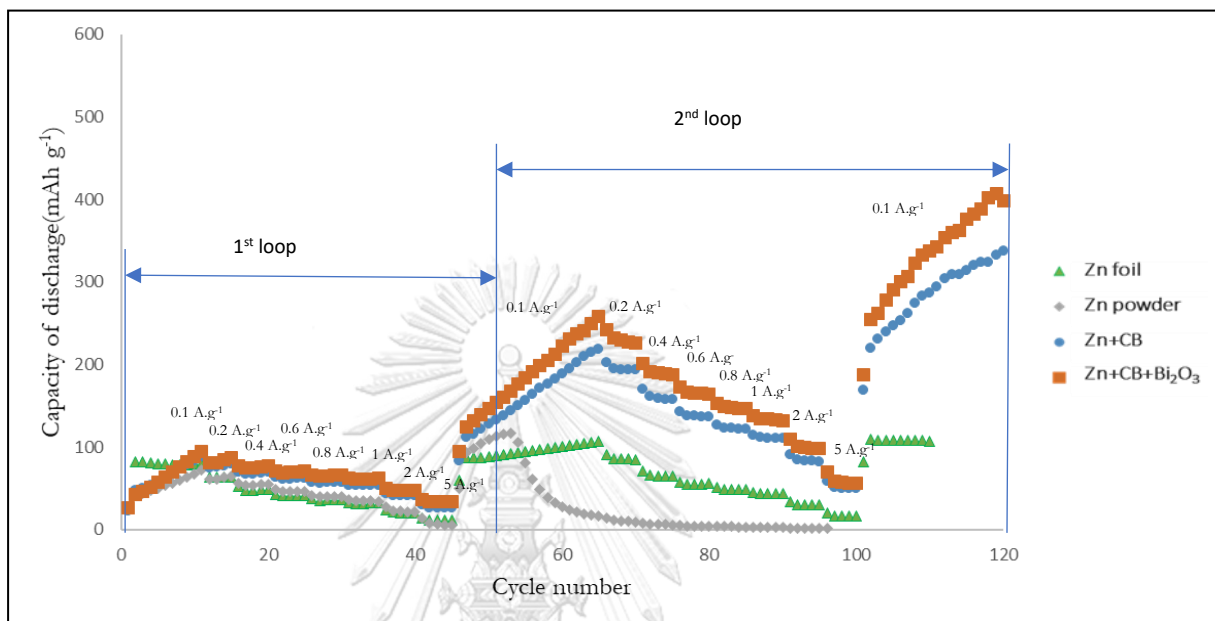
ภาพที่ 4. 3 กราฟความต่างศักย์ไฟฟ้าเปรียบเทียบอัตราส่วนของบิสมาทออกไซด์ที่เติมรวมในขั้ว Zn + CB

4.2 การศึกษาผลของสารเติมแต่งต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ชนิดเติมเซลล์

4.2.1 การวิเคราะห์ความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆด้วยการทดสอบแบตเตอรี่เติมเซลล์

จากภาพที่ 4.4 แสดงให้เห็นค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ โดยเปรียบเทียบขั้วสังกะสีชนิดต่างๆ ซึ่งจะแบ่งการพิจารณาเป็น 2 รอบ คือ ค่าความจุของ

แบตเตอรี่รอบที่ 1 (รอบที่ 1-50) และค่าความจุของแบตเตอรี่รอบที่ 2 (รอบที่ 50-120) โดยจะแบ่งการพิจารณาออกเป็นคู่ ดังภาพขยายที่ 4.5 และ 4.6 ได้ดังนี้

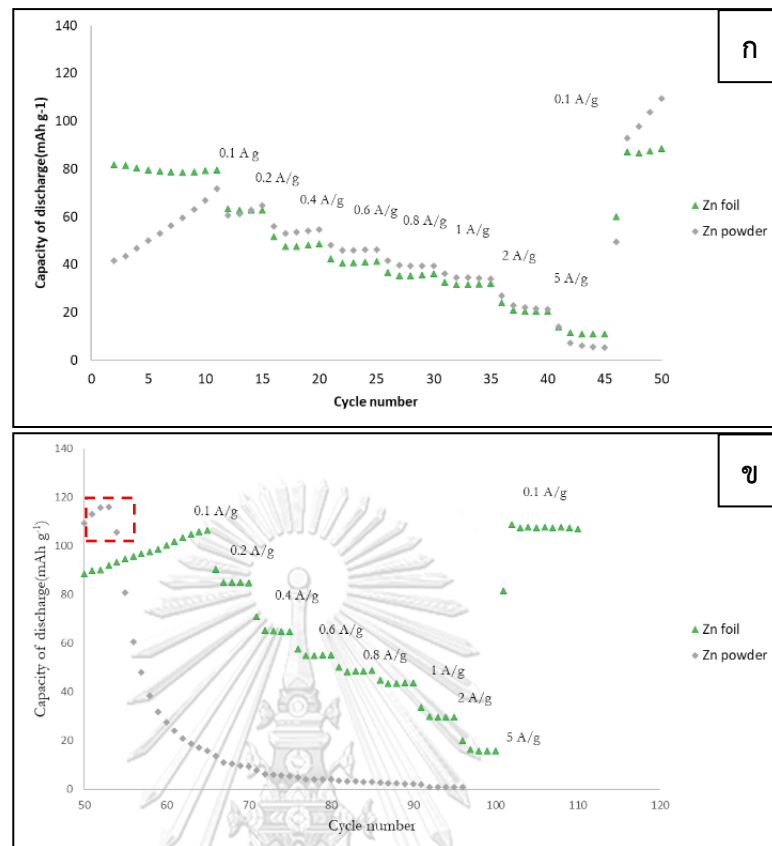


ภาพที่ 4. 4 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆเพื่อเปรียบเทียบข้อสังเกตได้จากสารเติมแต่งชนิดต่างๆด้วยการทดสอบแบตเตอรี่เต็มเซลล์

ดังภาพที่ 4.5 (ก) จะแสดงการเปรียบเทียบระหว่างขั้ว Zn foil และขั้ว Zn powder โดยจะพบว่า ในรอบที่ 1 ค่าความจุของแบตเตอรี่ของขั้ว Zn foil อยู่ที่ประมาณ 80 (ที่ 0.1 A g^{-1}), 60 (ที่ 0.2 A g^{-1}), 40 (ที่ 0.4 A g^{-1}), 35 (ที่ 0.6 A g^{-1}), 30 (ที่ 0.8 A g^{-1}), 25 (ที่ 1 A g^{-1}), 20 (ที่ 2 A g^{-1}), 15 (ที่ 5 A g^{-1}) mAh g^{-1} และ 80 (ที่ 0.1 A g^{-1}) mAh g^{-1} สังเกตได้ว่าการคืนตัวของค่าความจุของแบตเตอรี่หลังจากกระแสนอนกลับมาที่ 0.1 A g^{-1} มีค่าความจุของแบตเตอรี่ ($\sim 80 \text{ mAh g}^{-1}$) ใกล้เคียงกับค่าเริ่มต้น ซึ่งหมายถึงแบตเตอรี่มีเสถียรภาพและความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ซึ่งเมื่อพิจารณาขั้ว Zn powder จะพบว่า ค่าเริ่มต้นของความจุของแบตเตอรี่ที่ 0.1 A g^{-1} จะมีค่าความจุน้อยกว่า Zn foil อย่างเห็นได้ชัด โดยอยู่ที่ประมาณ 40 mAh g^{-1} แต่จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจน มีค่า 78 mAh g^{-1} ซึ่งแตกต่างจากขั้ว Zn foil ซึ่งมีค่าค่อนข้างคงที่ และเมื่อเวลาผ่านไป ค่าความจุของแบตเตอรี่จะเริ่มเท่ากับหรือมากกว่าขั้ว Zn foil และเมื่อ

ให้กระแสกลับไปที่ 0.1 A g^{-1} อีกครั้ง ขั้ว Zn foil จะได้ค่าใกล้เคียงกับค่าเริ่มต้น ในขณะที่ขั้ว Zn powder จะมีค่าความจุที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องและจะมีค่าความจุมากกว่าขั้ว Zn foil อย่างเห็นได้ชัด และถือเป็นคุณสมบัติพิเศษของขั้วจากผงสังกะสีซึ่งแตกต่างจากขั้ว Zn foil ซึ่งมีค่าค่อนข้างคงที่ ก่อนหน้านี้ Li และคณะ [32] ศึกษาขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน (lithium-ion battery) โดยได้ศึกษาการเตรียม $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method) ที่ 2 รูปทรง ได้แก่ แบบแผ่นนาโน (nano sheets) และ แบบอนุภาคนาโน (nano particles) โดยทำการปาดลงบนแผ่นแกรไฟต์ (graphite foil) พบว่า $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ แบบแผ่นนาโน จะแสดงลักษณะค่าความจุแบตเตอรี่ที่ค่อยๆ เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ แบบอนุภาคนาโน จะแสดงลักษณะการคืนตัวที่คงที่หรือลดลง โดยผลการวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิว (surface area and pore size analyzer) พบว่าแบบแผ่นนาโนจะแสดงพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) และ ปริมาตรของรูพรุน (pore volume) มากกว่าแบบอนุภาคนาโนอย่างเห็นได้ชัด จากการรายงานดังกล่าว จึงอาจจะช่วยยืนยันได้ว่าพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นเช่นกันของขั้วผงสังกะสีส่งผลให้ขั้วมีค่าความจุที่ค่อยๆ เพิ่มขึ้นยิ่งขึ้น

ในการอัด/คายประจุ รอบที่ 2 ดังภาพที่ 4.5 (ข) ขั้ว Zn foil ยังคงสามารถทำงานได้อยู่และแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนสูงสุดที่ 110 mAh g^{-1} (ย้อนกลับที่ 0.1 A g^{-1} หรือ รอบที่ 110) ในขณะที่ขั้ว Zn powder ยังคงแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนสูงสุดที่ 120 mAh g^{-1} (ที่ 0.1 A g^{-1} หรือ รอบที่ 56) ซึ่งจะ เป็นช่วงเดียวของขั้ว Zn powder ที่จะมีค่าความจุของแบตเตอรี่สูงกว่าขั้ว Zn foil ก่อนจะแสดงค่าความจุที่แยลงจนลดลงเข้าใกล้ศูนย์และทำงานไม่ได้ซึ่งผลที่แยดังกล่าวแสดงแนวโน้ม ในทางเดียวกันกับผลการทดสอบใน symmetric cell ที่ Zn powder (ภาพที่ 4.1) จะมีค่า ΔV เริ่มต้นที่ต่ำกว่า ขั้ว Zn foil แต่จะมี ΔV ที่ขยายออกอย่างชัดเจนเมื่อเวลาผ่านไป

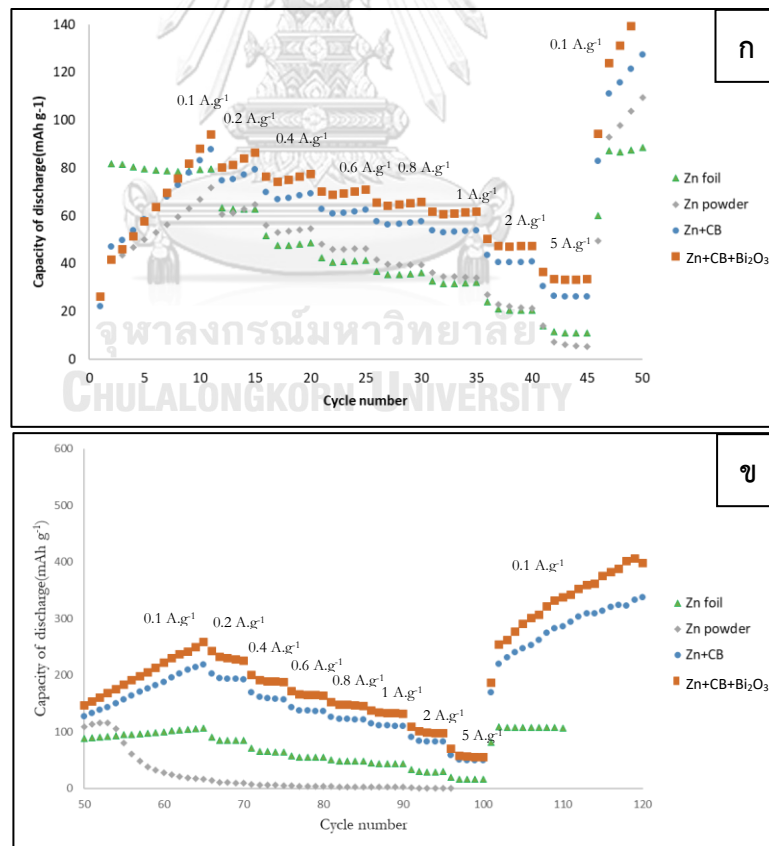


ภาพที่ 4. 5 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆเปรียบเทียบระหว่างขั้ว Zn foil และขั้ว Zn powder (ก) รอบที่ 1 (ข) รอบที่ 2

ดังภาพที่ 4.6 (ก) จะแสดงผลการทดสอบของขั้วที่มีการเติมคาร์บอนแบล็คร่วมเปรียบเทียบกับขั้ว Zn foil และ Zn powder จะพบว่า ขั้ว Zn+CB จะแสดงค่าเริ่มต้นของความจุของแบตเตอรี่ที่ 0.1 A g⁻¹ โดยอยู่ที่ประมาณ 42 mAh g⁻¹ ซึ่งใกล้เคียงกับขั้ว Zn powder ที่ไม่ได้ใส่ CB และต่ำกว่าขั้ว Zn foil และจะค่อยๆเพิ่มมากขึ้นจนมีค่าความจุมากกว่าขั้ว Zn foil และมีค่าความจุมากกว่าตอนประจรรอบแรกที่กระแสเดียวกัน (0.1 A g⁻¹) ซึ่งจะยังคงมีแนวโน้มที่สูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ซึ่งต่างกับขั้ว Zn foil ที่มีแนวโน้มที่คงที่มากกว่า

ภาพที่ 4.6 (ข) ในรอบที่ 2 ที่ 0.1 A g⁻¹ ขั้ว Zn+CB ยังคงแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องและไม่มีท่าทีที่จะคงที่หรือลดลงโดยจะเพิ่มขึ้นถึง 210 mAh g⁻¹ โดยยังมีค่าความจุที่สูงกว่าขั้ว Zn foil ในทุกกระแส ซึ่งแตกต่างจากค่าความจุของขั้ว Zn powder ที่มีค่าความจุลดลงอย่างต่อเนื่องจนเข้าใกล้ศูนย์ และเมื่อเข้าสู่การคืนตัวในรอบที่ 2 ขั้ว Zn+CB จะแสดงการคืนตัวที่สูงมากยิ่งขึ้นโดยจะส่งผลให้แบตเตอรี่มีค่าความจุสุดท้ายอยู่

ที่ 350 mAh g^{-1} และเมื่อเติมบิสมัทออกไซด์ลงไปในช่วงร่วมกับคาร์บอนแบล็ค พบว่า $\text{Zn}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ จะแสดงแนวโน้มค่าความจุเดียวกันกับ $\text{Zn}+\text{CB}$ แต่มีค่าเพิ่มมากขึ้นกว่า $\text{Zn}+\text{CB}$ เล็กน้อย โดย Zn จะแสดงค่าเริ่มต้นของความจุของแบตเตอรี่ที่ 0.1 A g^{-1} โดยอยู่ที่ประมาณ 40 mAh g^{-1} และจะค่อยๆเพิ่มมากขึ้นจนมีค่า 95 mAh g^{-1} และเมื่อเวลาผ่านไปค่าความจุของแบตเตอรี่จะมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ Zn ชนิดอื่นๆ และเมื่อกลับมาที่ 0.1 A g^{-1} อีกครั้ง $\text{Zn}+\text{CB}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ ยังคงแสดงพฤติกรรมการคืนตัวของค่าความจุของแบตเตอรี่ที่มากขึ้นเช่นเดียวกับ Zn ผงสังกะสีชนิดอื่นๆ และเมื่อใช้งานเพิ่มขึ้น ในรอบที่ 2 ที่ 0.1 A g^{-1} $\text{Zn}+\text{CB}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ จะยังคงแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องคล้ายกับ $\text{Zn}+\text{CB}$ โดยมีค่ามากกว่าเล็กน้อยและจะเพิ่มขึ้นสูงสุดที่ 265 mAh g^{-1} และเมื่อเข้าสู่การคืนตัวในรอบที่ 2 $\text{Zn}+\text{CB}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ จะแสดงการมีค่าความจุของแบตเตอรี่ที่สูงที่สุด สูดท้ายอยู่ที่ 400 mAh g^{-1}



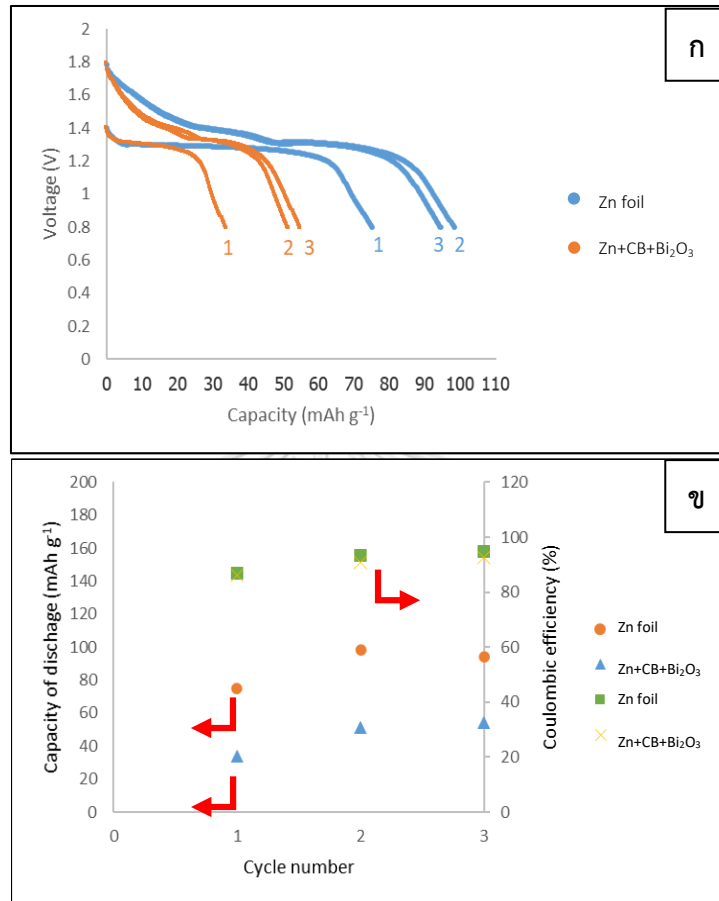
ภาพที่ 4. 6 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆเปรียบเทียบระหว่าง Zn foil และ Zn ที่เติมสารเติมแต่ง (ก) รอบที่ 1 (ข) รอบที่ 2

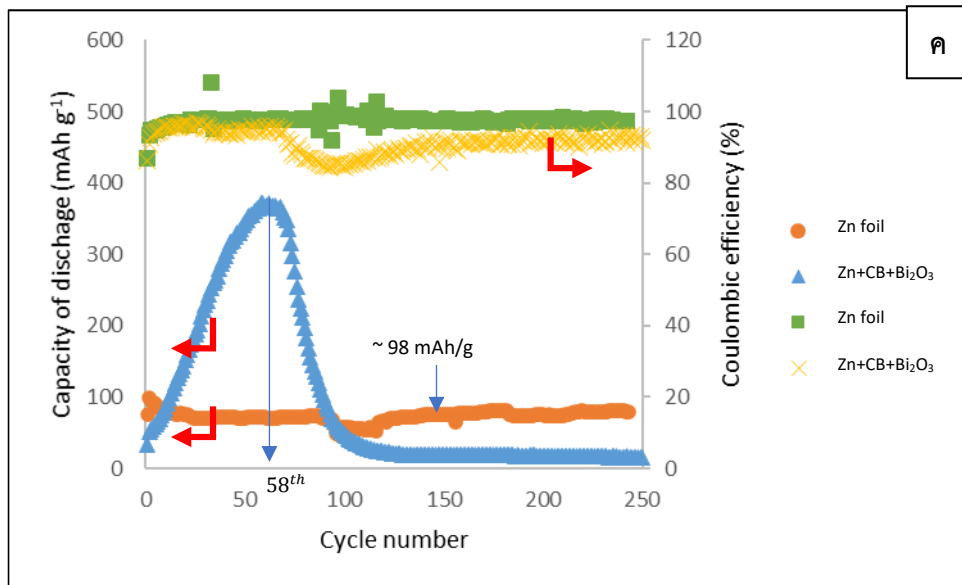
โดยอาจจะกล่าวได้ว่าการที่ขั้ว Zn powder แ่ลงเมื่อมีการใช้งานอย่างต่อเนื่องเป็นผลมาจากความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาละลาย/พอกพูนของขั้วสังกะสีที่ลดลงจนทำให้ต้องใช้พลังงานในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นจนส่งผลให้ขั้วเสื่อมสภาพ ซึ่งเมื่อเติมคาร์บอนแบล็คลงไปขั้วจะส่งผลใช้พลังงานในการเกิดปฏิกิริยาละลาย/พอกพูนของขั้วสังกะสีลดลงและส่งผลให้แบตเตอรี่มีความจุที่เพิ่มมากขึ้นและเมื่อเติมบิสมัทออกไซด์เพิ่มเข้าไปจะส่งผลในแนวโน้มนเดียวกันโดนจะได้ค่าความจุที่สูงยิ่งขึ้น

4.2.2 การวิเคราะห์เสถียรภาพการใช้งานของแบตเตอรี่ด้วยการทดสอบแบตเตอรี่เต็มเซลล์

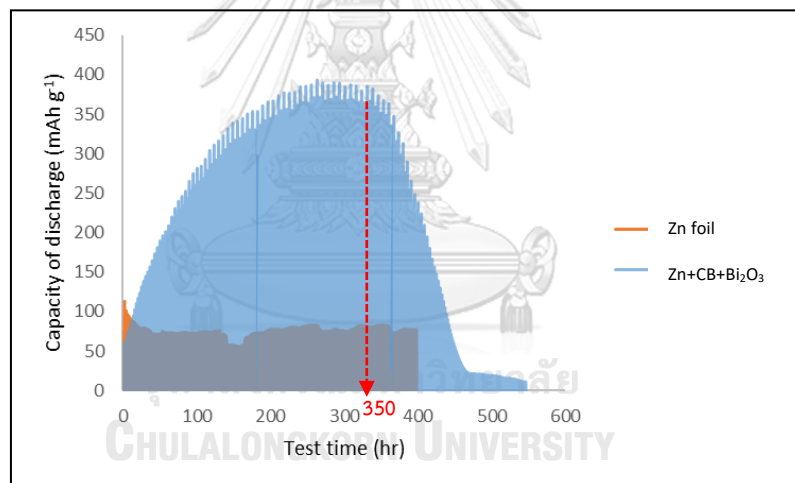
ภาพที่ 4.7 (ก) และ (ข) แสดงค่าความจุแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นไฟฟ้าคงที่ 0.1 A g^{-1} เปรียบเทียบระหว่างขั้ว $\text{Zn}+\text{CB}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ กับขั้ว Zn foil พบว่า รอบแรกของการทดสอบขั้ว Zn foil แสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ 80 mAh g^{-1} และเพิ่มขึ้นในรอบที่ 2 เป็น 108 mAh g^{-1} โดยมีประสิทธิภาพของพลังงานไฟฟ้าที่ร้อยละ 95.5 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับขั้ว $\text{Zn}+\text{CB}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ แสดงค่าความจुरอบแรกน้อยกว่าขั้ว Zn foil ที่ 35 mAh g^{-1} และรอบสองที่ 54 mAh g^{-1} และมีประสิทธิภาพของพลังงานไฟฟ้าที่ร้อยละ 95 ซึ่งจะน้อยกว่าขั้ว Zn foil เล็กน้อย

เมื่อทำการทดสอบต่อไป ภาพที่ 4.7 (ค) พบว่า ขั้ว Zn foil มีความจุที่ค่อนข้างคงที่ (ช่วง $80\text{-}100 \text{ mAh g}^{-1}$) ตลอดทั้งการทดสอบ ขณะที่ขั้ว $\text{Zn}+\text{CB}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ จะมีค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ค่อยๆเพิ่มมากขึ้นอย่างต่อเนื่องคล้ายกับหัวข้อที่ 4.2. ถึงค่าความจุที่ 360 mAh g^{-1} ก่อนที่จะลดลงอย่างรวดเร็วเข้าใกล้ค่าศูนย์ซึ่งแสดงว่าขั้ว $\text{Zn}+\text{CB}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ สามารถใช้งานที่ความหนาแน่นไฟฟ้าคงที่ที่ 0.1 A g^{-1} ได้นานประมาณ 350 ชั่วโมง (ภาพที่ 4.8) ก่อนที่แบตเตอรี่จะเข้าสู่การเสื่อมสภาพ





ภาพที่ 4. 7 (ก) กราฟ galvanostatic charge-discharge รอบที่ 0-3 และ กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ (ข) รอบที่ 0-3 (ค) รอบที่ 0-250 ที่ 0.1 A g^{-1}

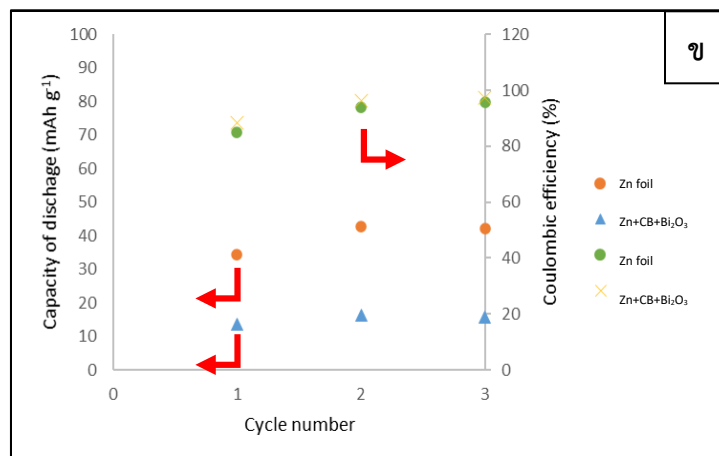
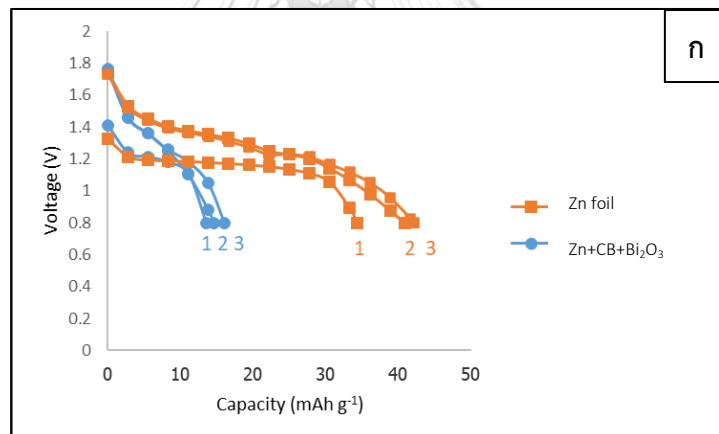


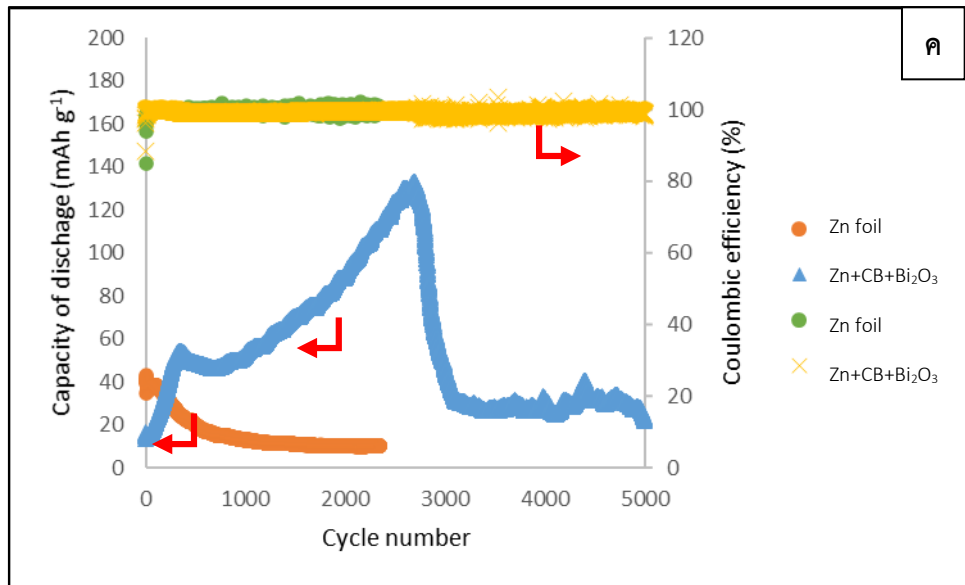
ภาพที่ 4. 8 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่เปรียบเทียบกับเวลาที่ 0.1 A g^{-1}

ภาพที่ 4.9 (ก) และ (ข) แสดงค่าความจุแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นไฟฟ้าคงที่ 1 A g^{-1} เปรียบเทียบระหว่างขั้ว $\text{Zn+CB+Bi}_2\text{O}_3$ กับขั้ว Zn foil พบว่า รอบแรกของการทดสอบขั้ว Zn foil แสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ 34 mAh g^{-1} และเพิ่มขึ้นในรอบที่ 2 เป็น 44 mAh g^{-1} โดยมีประสิทธิภาพของพลังงานไฟฟ้าที่ร้อยละ 95.5 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับขั้ว $\text{Zn+CB+Bi}_2\text{O}_3$ ยังแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่เริ่มต้นที่ต่ำกว่าขั้ว Zn foil ที่ 14 mAh g^{-1} และรอบสอง ที่

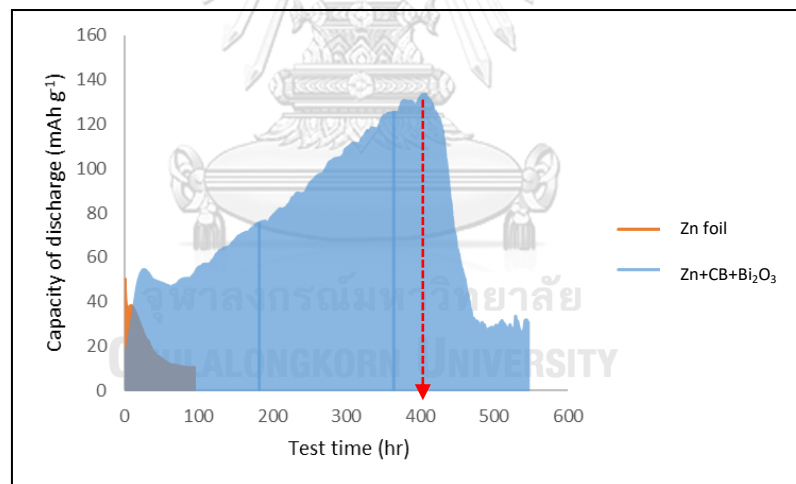
16 mAh g⁻¹ และมีประสิทธิภาพของพลังงานไฟฟ้าที่ร้อยละ 95 ซึ่งจะมากกว่าขั้ว Zn foil เล็กน้อย

เมื่อทำการทดสอบต่อไป ภาพที่ 4.9 (ค) พบว่า ที่ 1 A g⁻¹ กราฟของค่าความจุของแบตเตอรี่ของขั้ว Zn foil จะค่อยๆลดลงจนมีค่าประมาณ 16 mAh g⁻¹ ซึ่งมีค่าน้อยมากจนทำให้เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ไม่สามารถทดสอบต่อไปได้ สำหรับขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃ จะแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ค่อยๆเพิ่มมากขึ้นเช่นเคยโดยขั้วจะมีค่าความจุเพิ่มขึ้นสูงสุดอยู่ที่ 138 mAh g⁻¹ ก่อนที่จะค่อยๆลดลงจนเข้าใกล้ค่าศูนย์แสดงถึงขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃ สามารถใช้งานที่ความหนาแน่นไฟฟ้าคงที่ ที่ 1 A g⁻¹ ได้นานประมาณ 400 ชั่วโมง (ภาพที่ 4.10) และจะแสดงจำนวนชั่วโมงที่มากกว่าขั้วสังกะสีอย่างชัดเจนส่งผลให้อาจจะสรุปได้ว่าขั้วผงสังกะสีที่มีการเติมร่วมกันระหว่างคาร์บอนแบล็คและบิสมัทออกไซด์จะมีคุณสมบัติที่เหมาะสมมากกว่าขั้วแผ่นสังกะสีแบบมาตรฐานเมื่อใช้งานที่ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่สูง (1 A g⁻¹)





ภาพที่ 4. 9 (ก) กราฟ galvanostatic charge-discharge รอบที่ 0-3 และ กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ (ข) รอบที่ 0-3 (ค) รอบที่ 0-250 ที่ 1 A g^{-1}



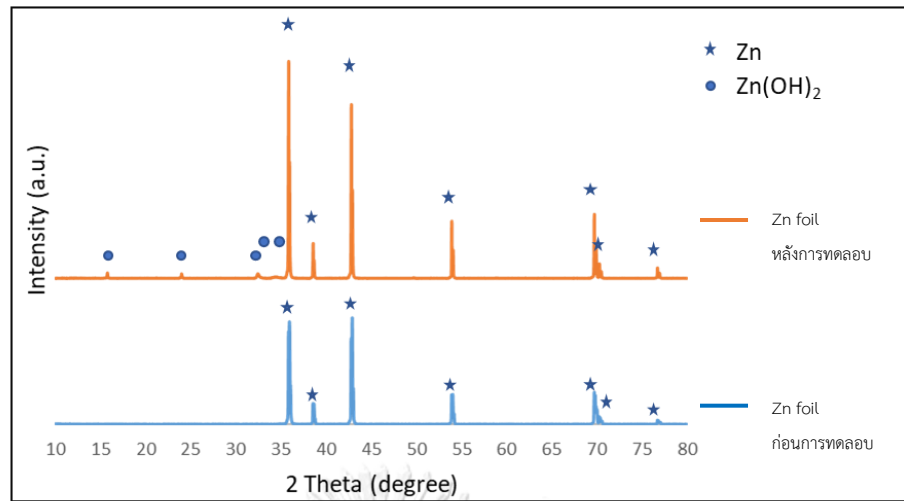
ภาพที่ 4. 10 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่เปรียบเทียบกับเวลาที่ 1 A g^{-1}

4.3 การศึกษาผลของสารเติมแต่งต่อคุณสมบัติของขั้วก่อน/หลังการทดสอบด้วยแบตเตอรี่ชนิดเซลล์สมมาตร

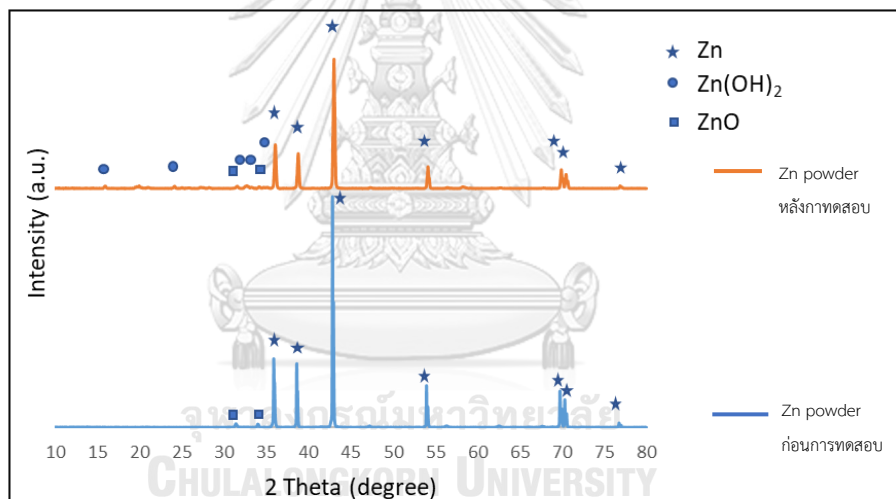
4.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของขั้วสังกะสีก่อน/หลังการทดสอบ

ภาพที่ 4.11-4.14 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของขั้วสังกะสีก่อน/หลังการทดสอบเซลล์สมมาตร พบว่า ก่อนการทดสอบเซลล์สมมาตรขั้ว Zn foil , Zn powder, Zn+CB และ Zn+CB+Bi₂O₃ จะปรากฏจุดยอดขึ้นองศาที่ 35.5^o, 38^o, 43^o, 54^o, 70^o, 71^o และ 77^o ที่คล้ายกันซึ่งเป็นข้อยืนยันว่าขั้วสังกะสีทุกชนิดเป็นธาตุสังกะสี (Zn) (JCPD 04-0831) [33] และสำหรับขั้วที่มีผงสังกะสีเป็นองค์ประกอบจะพบจุดยอดของ สังกะสีออกไซด์ (ZnO) (JCPDS 36-1451) [33] เกิดขึ้นเล็กน้อยขึ้นที่ตำแหน่ง 32^o, 34^o, 35.5^o, 54^o, 70^o, 77^o ซึ่งอาจจะเกิดจากคุณภาพของผงสังกะสีที่นำมาใช้งาน และมีข้อสังเกตเพิ่มเติมว่า ขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃ ก่อนการทดสอบเซลล์สมมาตรไม่ปรากฏจุดยอดของคาร์บอนแบล็ค (CB) [34] และบิส്മัทออกไซด์ (Bi₂O₃) (JCPDS 76-1730) [35] ทั้งกรณีที่เติมบิส്മัทออกไซด์เข้าไป ที่ร้อยละ 1 (ภาพที่ 4.9) และร้อยละ 3 (ภาคผนวก ภาพที่ ก.1) ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นเพราะปริมาณ CB และ Bi₂O₃ ที่เติมลงไปมีจำนวนน้อยเกินไปจน XRD ไม่สามารถตรวจวัดจุดยอดของธาตุบิส്മัทออกไซด์ได้

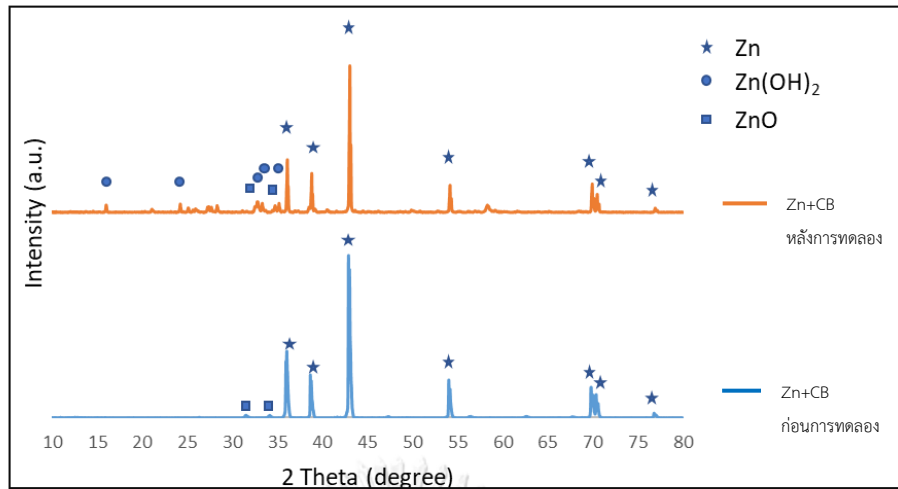
เมื่อตรวจวัดขั้วสังกะสีชนิดต่างๆหลังการทดสอบเซลล์สมมาตร พบว่า ในขั้วทุกชนิดเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นสังกะสีไฮดรอกไซด์ (Zn(OH)₂) (JCPDS 12-0142) [33] ซึ่งการเกิดสังกะสีไฮดรอกไซด์ช่วยยืนยันสมมุติฐานของการเกิด passivation บนขั้วสังกะสีมากยิ่งขึ้นโดยจะเริ่มจากการปกคลุมตัวด้วย Zn(OH)₂ และเมื่อเวลาผ่านไปจึงค่อยๆกลายเป็นผลิตภัณฑ์สังกะสีออกไซด์ [16, 33] นอกจากนี้มีข้อสังเกตเพิ่มเติมว่าขนาดความสูง ขั้ว Zn+CB และ Zn+CB+Bi₂O₃ จะแสดงการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าเมื่อเทียบกับขั้ว Zn foil และขั้ว Zn powder ซึ่งอาจจะบ่งชี้ได้ว่าการเติมคาร์บอนแบล็คลงไปในช่วงไฟฟ้าจะช่วยให้ขั้วมีเสถียรภาพที่เพิ่มมากขึ้น



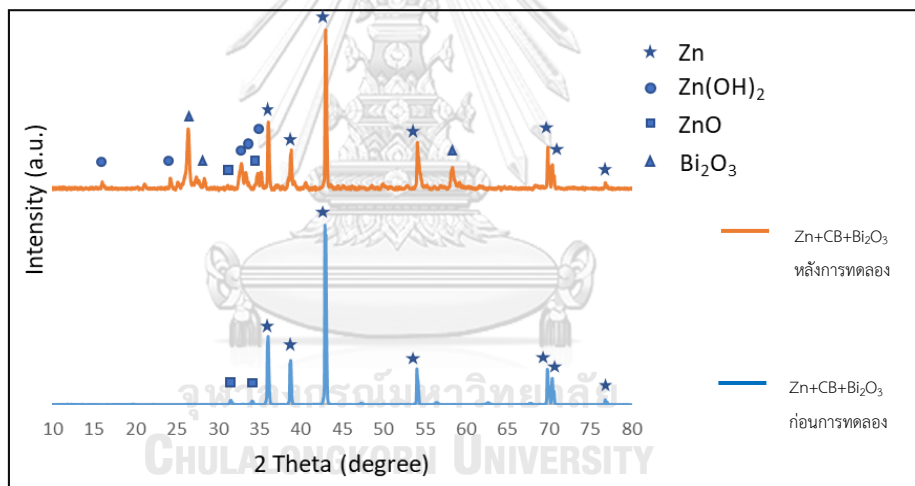
ภาพที่ 4. 11 ผล XRD แสดงโครงสร้างผลึกของขั้ว Zn foil ก่อนและหลังการทดสอบเซลล์สมมาตร ชั่วโมงที่ 80 ที่ 0.2 mA cm^{-2} จำนวน 0.1 mAh cm^{-2}



ภาพที่ 4. 12 ผล XRD แสดงโครงสร้างผลึกของขั้ว Zn powder ก่อนและหลังการทดสอบเซลล์สมมาตร ชั่วโมงที่ 80 ที่ 0.2 mA cm^{-2} จำนวน 0.1 mAh cm^{-2}



ภาพที่ 4. 13 ผล XRD แสดงกราฟโครงร่างผลึกของขั้ว Zn+CB ก่อนและหลังการทดสอบเซลล์สมมาตร ชั่วโมงที่ 80 ที่ 0.2 mA cm^{-2} จำนวน 0.1 mAh cm^{-2}

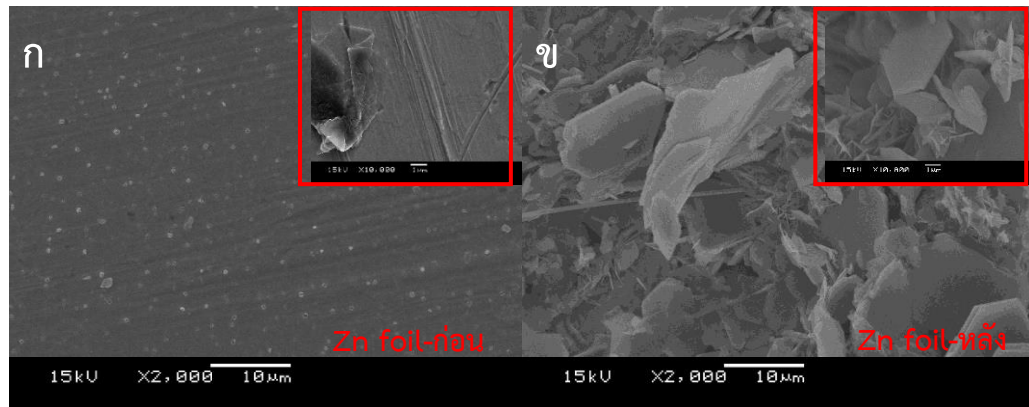


ภาพที่ 4. 14 ผล XRD แสดงกราฟโครงร่างผลึกของขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃ ก่อนและหลังการทดสอบเซลล์สมมาตร ชั่วโมงที่ 80 ที่ 0.2 mA cm^{-2} จำนวน 0.1 mAh cm^{-2}

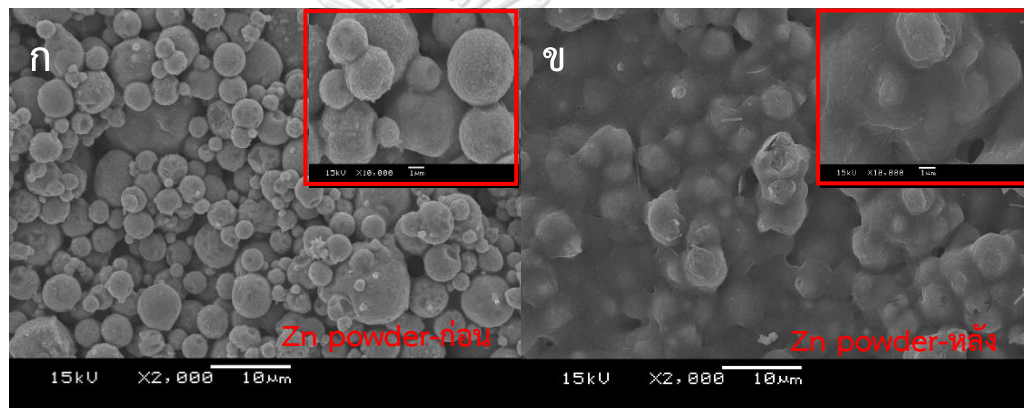
4.3.2 ลักษณะสัณฐานวิทยาการของขั้วสังกะสีชนิดต่างๆหลังการทดสอบเซลล์สมมาตร

ภาพที่ 4.15-4.18 แสดงภาพลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้วสังกะสีก่อน/หลังการทดสอบเซลล์สมมาตร พบว่า ก่อนการทดสอบเซลล์สมมาตรขั้ว Zn foil จะมีลักษณะเป็นแผ่นเรียบ และขั้วที่มีผงสังกะสีจะแสดงลักษณะคล้ายคลึงกันโดยมีลักษณะเป็นขั้วที่มีรูพรุนที่เกิด

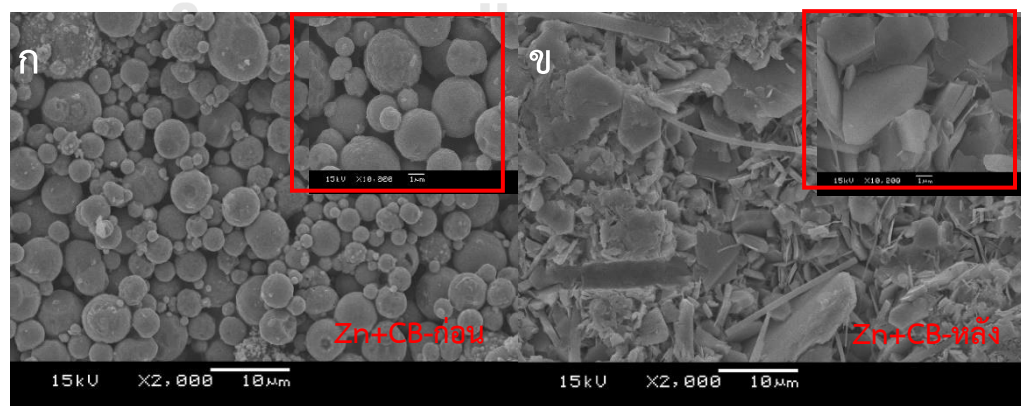
จากอนุภาคของสังกะสีที่เป็นองค์ประกอบและมีความหลากหลายของขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน หลังการทดสอบเซลล์สมมาตร พบว่า ชั้น Zn foil จะแสดงลักษณะสัญญาณวิทยาเปลี่ยนไปจากแผ่นเรียบเป็นแผ่นที่มีกิ่งก้านขนาดใหญ่ซึ่งจะตรงกับที่เคยได้รับการรายงานจากหลายแหล่งว่า จะเกิดสังกะสีรูปแบบกิ่งก้านขึ้นบนชั้นสังกะสีเมื่อทำการละลาย/พอกพูนของสังกะสีซ้ำๆในอิเล็กโทรไลต์ซิงค์ซัลเฟต 2 โมลาร์ [36-38] และสำหรับชั้นสังกะสีทั้งสามชนิดจะมีการแสดงลักษณะสัญญาณวิทยาที่แตกต่างกันโดยพบว่า ชั้น Zn powder แสดงลักษณะสัญญาณวิทยาที่ไม่ชัดเจนว่าเป็นสังกะสีรูปแบบใด [18] แต่ชั้นจะแสดงลักษณะการเชื่อมรวมตัวของอนุภาคสังกะสีถึงกันมากขึ้นและไม่ปรากฏลักษณะของสังกะสีรูปแบบกิ่งก้านเมื่อเทียบกับชั้น Zn foil ซึ่งคาดว่าอาจจะเกิดจากชั้นมีทำงานที่ลดลงเนื่องจากมีความต้านทานในการละลาย/พอกพูนของสังกะสีเพิ่มสูง (ค่า ΔV มีเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง) แต่เมื่อเติมคาร์บอนแบล็คลงไปชั้นพบว่า ชั้น Zn+CB จะกลับมาแสดงลักษณะสัญญาณวิทยาของสังกะสีรูปแบบแผ่นอีกครั้งคล้ายกับที่เกิดขึ้นในชั้น Zn foil ซึ่งต่างกับก่อนการทดสอบและในกรณีที่ไม่เติมคาร์บอนแบล็คอย่างสิ้นเชิง แต่เมื่อเติมบิสมัทออกไซด์ลงไปชั้นร่วมกับคาร์บอนแบล็ค พบว่า ชั้น Zn+CB+Bi₂O₃ หลังการทดสอบเซลล์สมมาตร ชั้นสังกะสีจะแสดงลักษณะสัญญาณวิทยาของสังกะสีเป็นแผ่นเรียบซึ่งแตกต่างจากชั้น Zn foil และชั้น Zn+CB อย่างชัดเจน ซึ่งอาจจะสรุปได้ว่าการเติมคาร์บอนแบล็ค ลงไปในชั้นไฟฟ้าช่วยให้อนุภาคของสังกะสีมีการสัมผัสกันมากขึ้นแต่ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะสัญญาณวิทยาของชั้นสังกะสี แต่เมื่อเติมบิสมัทออกไซด์ร่วมด้วยในชั้นอาจส่งผลเป็นไปได้ 2 กรณี คือ บิสมัทออกไซด์อาจละลายจากชั้นลงไปในอิเล็กโทรไลต์และเคลือบกลับเป็นชั้นฟิล์มบนผิวของสังกะสีที่กระจายตัวอย่างทั่วถึง [26-27] ส่งผลให้เกิดการพอกพูนที่ราบเรียบซึ่งจะสามารถตรวจจับบิสมัทออกไซด์หลังการทดสอบได้จากผล XRD หรือ บิสมัทออกไซด์ที่เติมลงไปชั้นอาจจะเพียงช่วยให้ชั้นมีสนามไฟฟ้าที่มีความเป็นระเบียบมากขึ้นจึงส่งผลให้อนุภาคสังกะสีเข้ามาทำปฏิกิริยาพอกพูนกับชั้นสังกะสีอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งอธิบายผล XRD ที่ตรวจจับหลังการทดลองว่า มีเพียงอนุภาคสังกะสีเท่านั้นที่เกิดการละลายออกจากชั้นลงไปในอิเล็กโทรไลต์และเมื่อเกิดการละลายอย่างต่อเนื่องจึงปรากฏบิสมัทออกไซด์ให้สามารถตรวจจับได้โดย XRD แต่ไม่ว่าด้วยเหตุผลข้อใดการเติมบิสมัทออกไซด์ลงไปชั้นแสดงให้เห็นถึงผลทางลักษณะสัญญาณวิทยาของชั้นสังกะสีที่เปลี่ยนแปลงไปโดยเห็นได้ว่าสามารถช่วยลดการเกิดกิ่งก้านสังกะสีได้



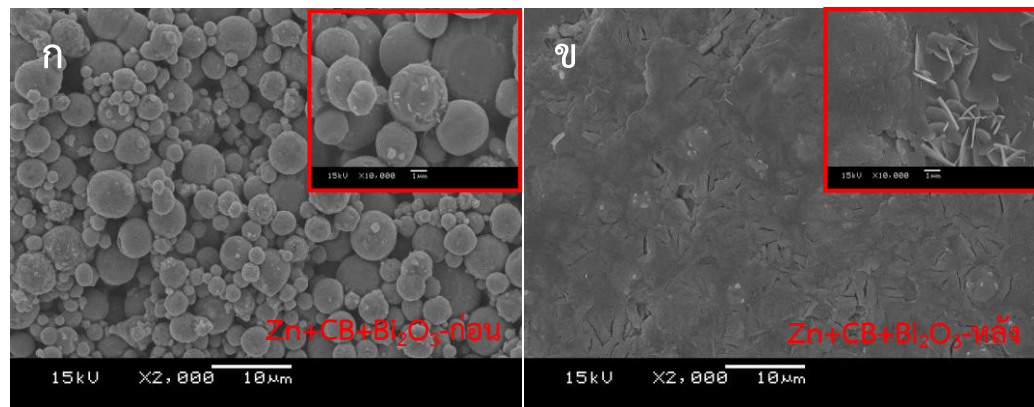
ภาพที่ 4. 15 ลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้ว Zn foil (ก) ก่อนและ (ข) หลังการทดสอบเซลล์สมมาตร ชั่วโมงที่ 60 ที่กำลังขยาย X2,000 และ X10,000



ภาพที่ 4. 16 ลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้ว Zn powder (ก) ก่อนและ (ข) หลังการทดสอบเซลล์สมมาตร ชั่วโมงที่ 60 ที่กำลังขยาย X2,000 และ X10,000



ภาพที่ 4. 17 ลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้ว Zn+CB (ก) ก่อนและ (ข) หลังการทดสอบเซลล์สมมาตร ชั่วโมงที่ 60 ที่กำลังขยาย X2,000 และ X10,000



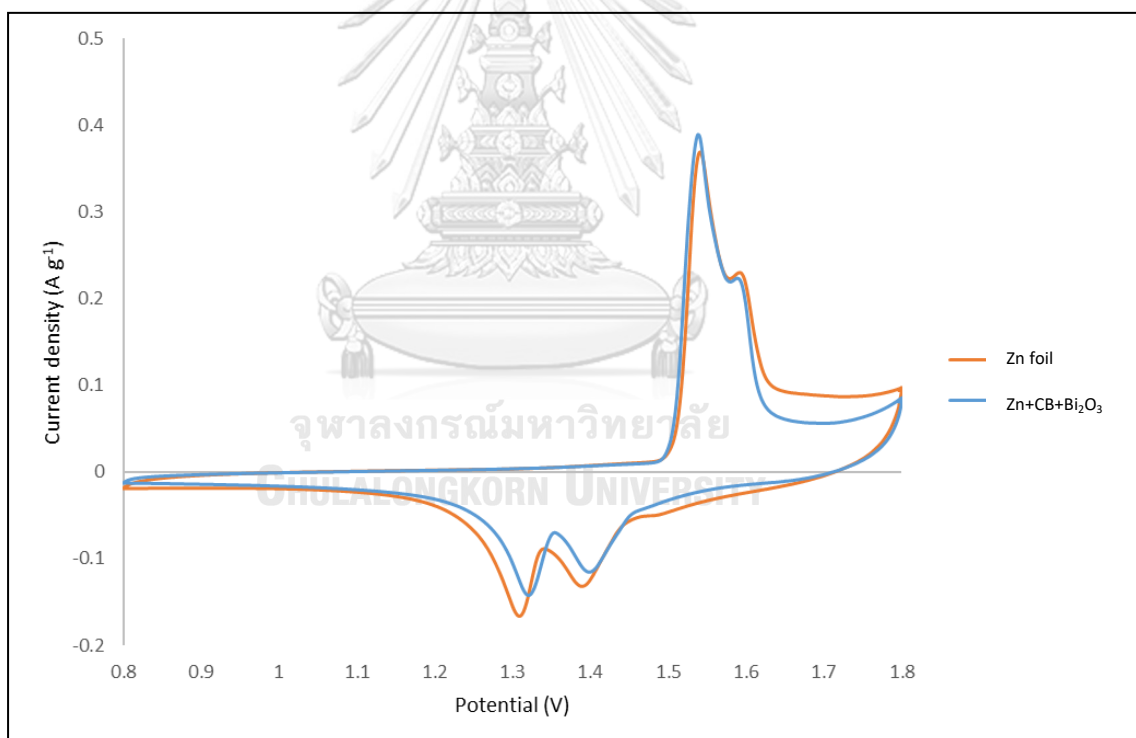
ภาพที่ 4. 18 ลักษณะสัณฐานวิทยาของขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃ (ก) ก่อนและ (ข) หลังการทดสอบเซลล์สมมาตร ชั่วโมงที่ 60 ที่กำลังขยาย X2,000 และ X10,000



4.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃

4.4.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry

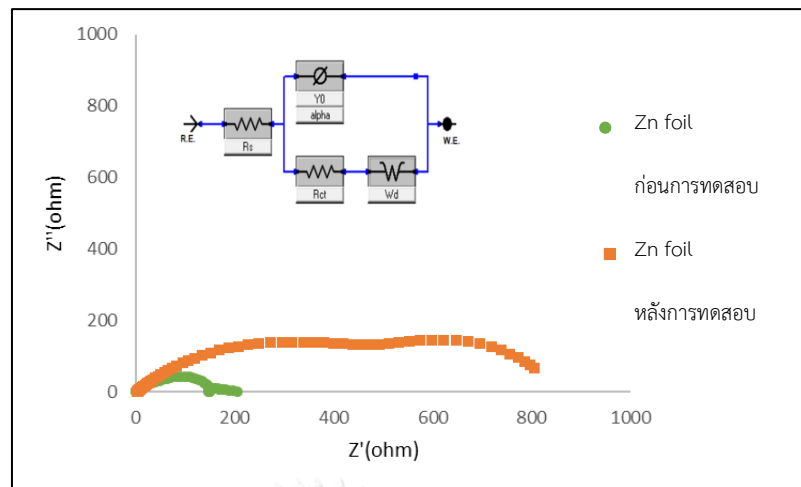
ภาพที่ 4.19 แสดงกราฟ Cyclic voltammetry (CV) การเปรียบเทียบระหว่างขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃ และขั้ว Zn foil เพื่อศึกษาปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่เต็มเซลล์และเพื่อยืนยันการทำงานของแบตเตอรี่ที่เกิดขึ้น พบว่า ขั้วทั้งสองจะมีคู่ของปฏิกิริยารีดอกซ์ที่คล้ายกัน โดยการตรวจวัดแสดงจุดยอด 2 จุด ที่ 1.31 V และ 1.4 V ซึ่งจะแสดงปฏิกิริยา Mn⁴⁺ ไปเป็น Mn³⁺ และ Mn²⁺ และแสดงจุดยอดที่ 1.54 V และ 1.58 จะแสดงปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Mn²⁺ ไปเป็น Mn⁴⁺ ซึ่งแสดงถึงการที่ไอออนสังกะสีแทรกเข้า/ออกไปในโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์ [10, 39] ซึ่งหมายความว่า การเติม CB และ Bi₂O₃ ร่วมกันในขั้วไม่ก่อให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้น



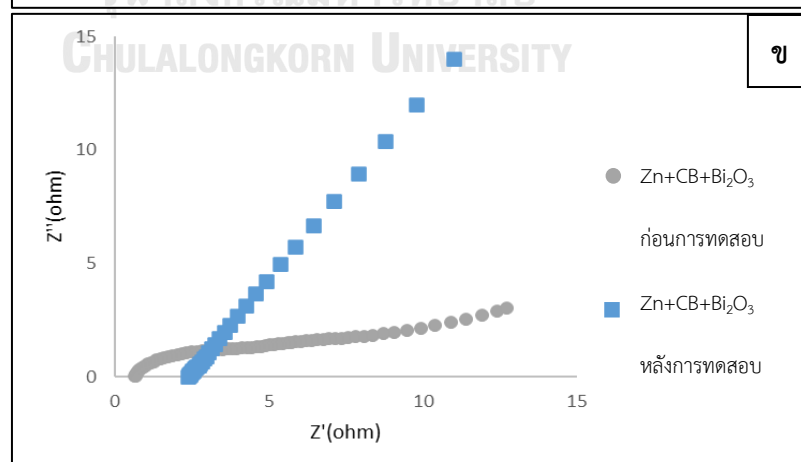
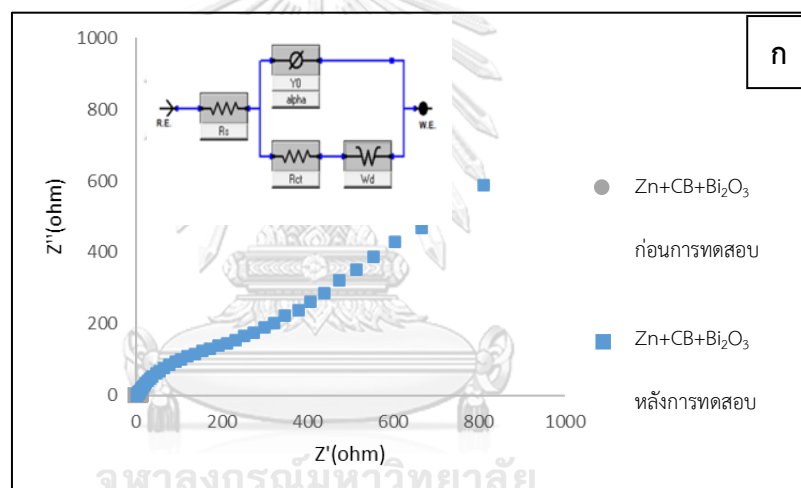
ภาพที่ 4. 19 กราฟ Cyclic voltammetry (CV) ที่อัตราการตรวจวัด 0.1 mV s⁻¹ ในช่วง 0.8-1.8 V รอบที่ 4 ด้วยการทดสอบแบตเตอรี่เต็มเซลล์

4.4.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy

ภาพที่ 4.20 และ 4.21 แสดงการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EIS ก่อน/หลังการทดสอบแบตเตอรี่เซลล์สมมาตรของขั้ว Zn foil และ Zn+CB+Bi₂O₃ โดยใช้วงจรสมมูล (equivalent circuit) ที่แสดงในรูปวงจรถ่ายโอนประจุ (R_s : solution resistance) และ ความต้านทานการถ่ายโอนประจุ (R_{ct} : charge transfer resistance) ดังตารางที่ 4.1 พบว่า ก่อนการทดสอบขั้ว Zn foil จะแสดงค่า R_s ที่ 1.003 Ω , R_{ct} ที่ 143.90 Ω และหลังการทดสอบขั้ว Zn foil จะสังเกตได้ว่าขนาดของครึ่งวงกลมมีขนาดที่เปลี่ยนแปลงไปโดยจะแสดงค่า R_s ที่ 3.974 Ω และ R_{ct} ที่ 555.60 Ω ซึ่งค่าทั้งสองจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับก่อนการทดสอบซึ่งอาจเกิดจากประสิทธิภาพของขั้วที่ลดลงเนื่องจากการใช้งานของขั้วสังกะสี และภาพที่ 4.21 (ก) จะแสดงการเปรียบเทียบก่อน/หลังการทดสอบแบตเตอรี่เซลล์สมมาตรของขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃ โดยภาพขยายที่ 4.21 (ข) จะช่วยแสดงถึงขนาดของครึ่งวงกลมที่เล็กมากเมื่อเปรียบเทียบขั้วชนิดเดียวกันหลังการทดสอบ ซึ่งจะแสดงค่า R_s ก่อนการทดสอบที่ 0.67 Ω , R_{ct} ที่ 5.42 Ω และหลังการทดสอบจะแสดง R_s ที่ 3.34 Ω และ R_{ct} ที่ 193.35 Ω ซึ่งจากการสังเกตเมื่อเปรียบเทียบค่า R_s และ R_{ct} ระหว่างขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃ และขั้ว Zn foil พบว่า ค่า R_s ที่แสดงของขั้วทั้งสองจะมีค่าที่แตกต่างกันเล็กน้อยแต่ ค่า R_{ct} ของทั้งสองขั้ว จะแสดงความแตกต่างค่อนข้างมากโดยพบว่าขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃ จะแสดง ค่า R_{ct} ที่น้อยกว่าอย่างเห็นได้ชัดซึ่งอาจจะให้เหตุผลได้ว่า ขั้วผงสังกะสีที่เติมบิสมัทออกไซด์ร่วมกับคาร์บอนแบล็คจะให้ขั้วที่มีลักษณะเป็นรูพรุนซึ่งจะสัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์และมีการนำไฟฟ้าที่มากกว่าขั้วแผ่นสังกะสีธรรมดา [40]



ภาพที่ 4. 20 กราฟ Nyquist ก่อนและหลังการทดสอบของแบตเตอรี่เซลล์สมมาตรที่ความถี่ $0.01-10^5$ Hz ของ ขั้ว Zn foil



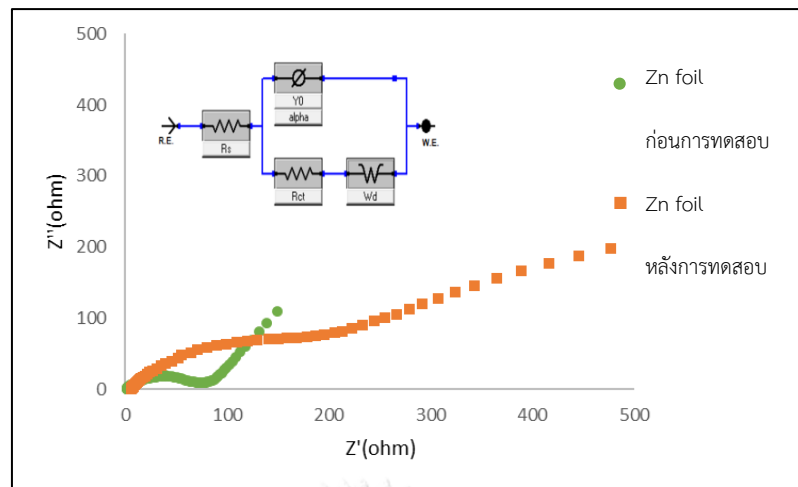
ภาพที่ 4. 21 (ก) กราฟ Nyquist ก่อนและหลังการทดสอบของแบตเตอรี่เซลล์สมมาตรที่ความถี่ $0.01-10^5$ Hz ของ ขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃ และ (ข) ภาพขยายก่อน/หลังการทดสอบของแบตเตอรี่เซลล์สมมาตรของขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃

ตารางที่ 4. 1 ความต้านทานของขั้วชนิดต่างๆของแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร

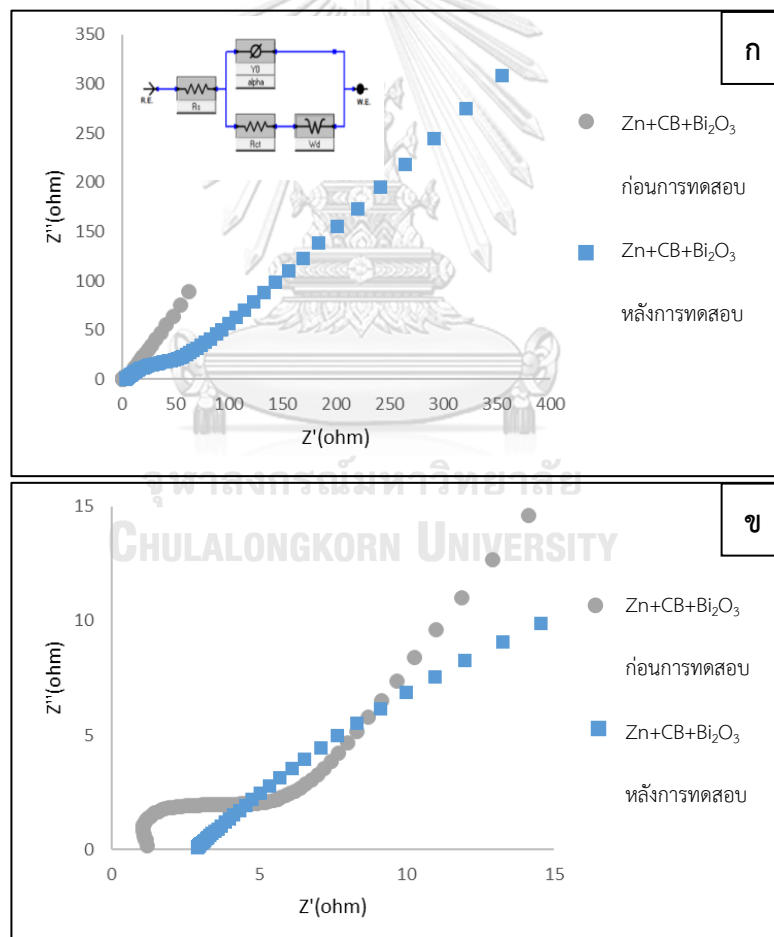
Zn // Zn batteries	Before		After	
	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)
Zn foil	1.003	143.90	3.974	555.60
Zn+CB+Bi ₂ O ₃	0.67	5.42	3.34	193.30

ภาพที่ 4.22 แสดงการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EIS ก่อน/หลังการทดสอบแบตเตอรี่เต็มเซลล์ของขั้ว Zn foil และขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃ โดยจะแสดงความต้านทาน R_s และ R_{ct} ดังตารางที่ 4.2 พบว่า ก่อนการทดสอบจะแสดงค่า R_s ก่อน/หลังการทดสอบแบตเตอรี่เต็มเซลล์ของขั้ว Zn foil ที่ 0.976 , R_{ct} ที่ 65.99 และหลังการทดสอบค่า R_s ที่ 5.53 Ω และ R_{ct} ที่ 208.5 Ω และภาพที่ 4.23 (ก) และ (ข) จะแสดงการเปรียบเทียบก่อน/หลังการทดสอบแบตเตอรี่เต็มเซลล์ของขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃ ซึ่งจะแสดงค่า R_s ก่อนการทดสอบที่ 1.08 , R_{ct} ที่ 4.14 และหลังการทดสอบจะแสดง R_s ที่ 2.889 Ω และ R_{ct} ที่ 43.92 Ω ซึ่งสังเกตได้ว่า ค่าความต้านทานทั้งสองชนิดจะมีค่าน้อยกว่าขั้ว Zn foil ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลการทดสอบในแบตเตอรี่เซลล์สมมาตร

ผลการทดสอบทั้งสองในแบตเตอรี่ทั้งเซลล์สมมาตรและเต็มเซลล์ข้างต้นจะช่วยยืนยันว่าขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃ เป็นขั้วที่มีประสิทธิภาพเหมาะสมกับการใช้งานภายในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้มากกว่าขั้ว Zn foil อย่างชัดเจน



ภาพที่ 4. 22 กราฟ Nyquist ก่อนและหลังการทดสอบของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ที่มีความถี่ 0.01-10⁵ Hz ของ ขั้ว Zn foil



ภาพที่ 4. 23 (ก) กราฟ Nyquist ก่อนและหลังการทดสอบของแบตเตอรี่เต็มเซลล์ที่มีความถี่ 0.01-10⁵ Hz ของ ขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃ และ (ข) ภาพขยายก่อน/หลังการทดสอบของ แบตเตอรี่เต็มเซลล์ของขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃

ตารางที่ 4. 2 ความต้านทานของขั้วชนิดต่างๆของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์

Zn // MnO ₂ batteries	Before		After	
	R _s (ohm)	R _{ct} (ohm)	R _s (ohm)	R _{ct} (ohm)
Zn foil	0.976	65.99	5.53	208.5
Zn+CB+Bi ₂ O ₃	1.08	4.14	2.889	43.92



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

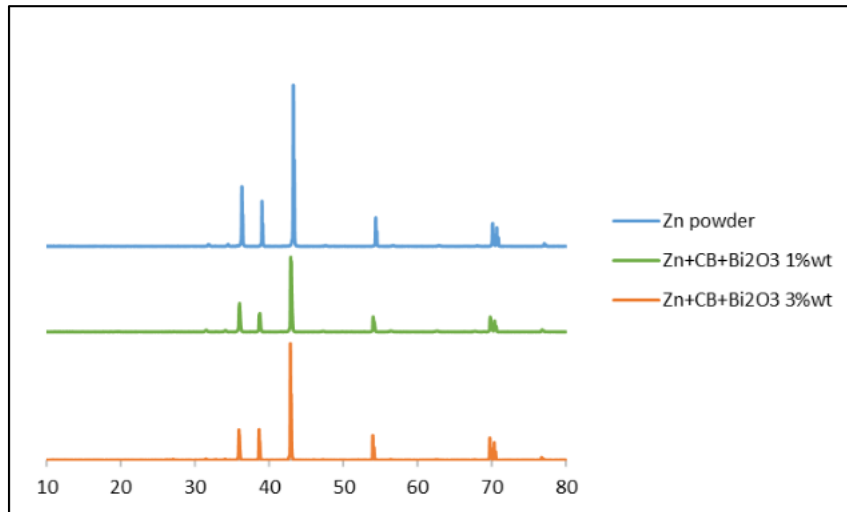
ในงานวิจัยนี้เรามุ่งเน้นการพัฒนาขั้วสังกะสีที่มีลักษณะเป็นรูพรุนและสามารถขึ้นรูปได้ง่าย โดยการใช้ผงสังกะสี (Zn powder) ร่วมกับการใช้คาร์บอนแบล็ค (CB) และบิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) นำไปปาดขึ้นรูปบนแผ่นแกรไฟต์ซึ่งสำหรับขั้ว Zn powder พบว่าในแบตเตอรี่เซลล์สมมาตร ความสามารถในการละลาย/พอกพูนของขั้วจะค่อยๆ แล่งจนทำให้แบตเตอรี่เต็มเซลล์ไม่สามารถใช้งานได้เป็นเวลานาน แต่เมื่อเติมคาร์บอนแบล็คพร้อมกับบิสมัทออกไซด์ ร้อยละ 1 ลงไปจะพบว่าขั้วมีคุณสมบัติการละลาย/พอกพูนดีขึ้นและสามารถทำงานได้เป็นแบตเตอรี่คล้ายกับขั้ว Zn foil ชนิดเดิม อีกทั้งยังทำให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่เพิ่มมากขึ้นโดยจะทำให้ค่าความจุค่อยๆ เพิ่มขึ้นถึง 400 mAh g^{-1} ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 A g^{-1} และ 138 mAh g^{-1} ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 A g^{-1} ซึ่งพบเพิ่มเติมว่าขั้ว Zn+CB+ Bi_2O_3 มีคุณสมบัติในการยับยั้งการเกิดกิ่งก้านสังกะสีนอกจากนี้ยังแสดงความต้านทานเชิงซ้อนของขั้วที่น้อยมากอย่างชัดเจนใน R_{ct} เมื่อเปรียบเทียบกับขั้ว Zn foil ชนิดเดิม อย่างไรก็ตามแบตเตอรี่ยังไม่สามารถใช้งานในลักษณะที่ยาวนานได้เนื่องจากแบตเตอรี่จะเสียสภาพหลังจากใช้งานไป 350 ชั่วโมง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

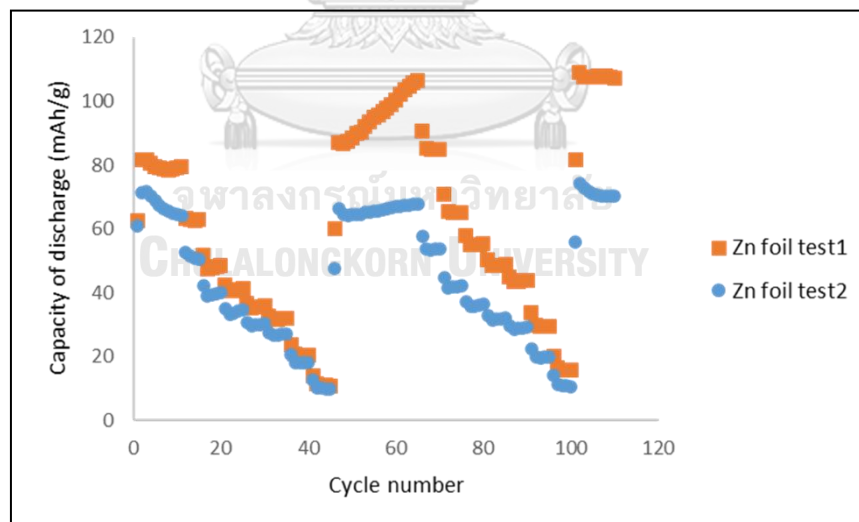
5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการทดลองพบว่า เมื่อนำขั้วที่เติมบิสมัทออกไซด์ลงไปผสมไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (XRD) จะไม่ปรากฏจุดยอดของคาร์บอนแบล็คและบิสมัทออกไซด์ซึ่งทำให้ไม่สามารถยืนยันองค์ประกอบในขั้วได้ ซึ่งควรจะทำ EDS ทั้งก่อนและหลังการทดสอบแบตเตอรี่เพื่อยืนยันว่ามีคาร์บอนแบล็คและบิสมัทออกไซด์ในขั้ว นอกจากนี้ถึงแม้ว่าขั้ว Zn+CB+ Bi_2O_3 จะแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่สูงมากขึ้นแต่ยังคงมีรอบการใช้งานที่ต่ำอยู่ จึงควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อพัฒนาให้ได้อายุการใช้งานที่ยาวนานขึ้น

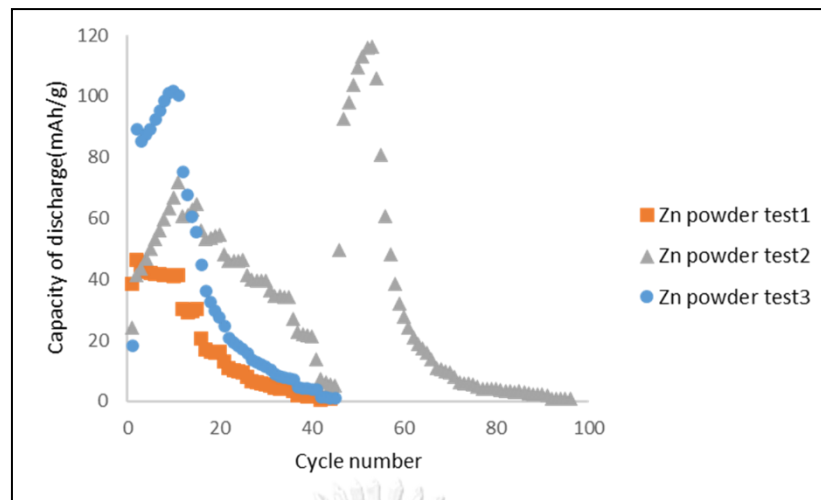
ภาคผนวก



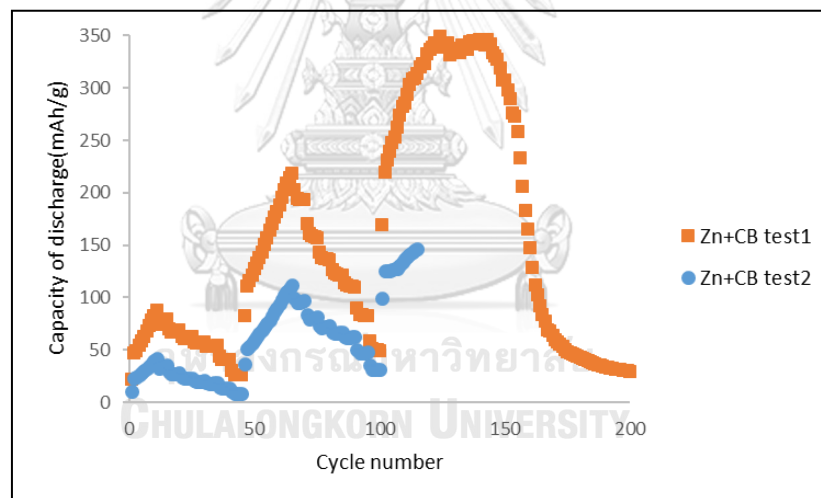
ภาพที่ ก. 1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃ ก่อนใช้งานที่อัตราส่วนต่างๆ



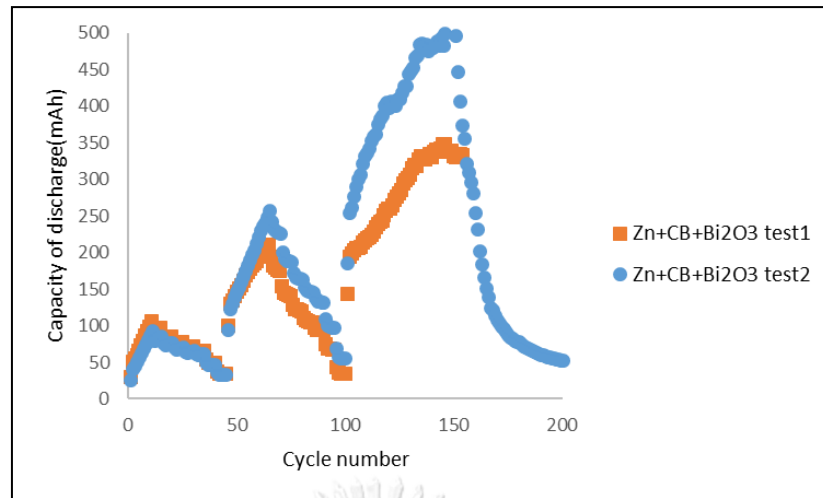
ภาพที่ ก. 2 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆของขั้ว Zn foil



ภาพที่ ก. 3 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆของขั้ว Zn powder



ภาพที่ ก. 4 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆของขั้ว Zn+CB



ภาพที่ ก. 5 กราฟแสดงค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆของขั้ว Zn+CB+Bi₂O₃



บรรณานุกรม

- [1] H. Jia, Z. Wang, B. Tawiah, Y. Wang, C.-Y. Chan, B. Fei, F. Pan, Recent advances in zinc anodes for high-performance aqueous Zn-ion batteries, *Nano Energy* 70 (2020) 104523.
- [2] W. Fang, J. Zhao, W. Zhang, P. Chen, Z. Bai, M. Wu, Recent progress and future perspectives of flexible Zn-Air batteries, *Journal of Alloys and Compounds* 869 (2021) 158918.
- [3] S. Mandal, S. Thangarasu, P.T. Thong, S.-C. Kim, J.-Y. Shim, H.-Y. Jung, Positive electrode active material development opportunities through carbon addition in the lead-acid batteries: A recent progress, *Journal of Power Sources* 485 (2021) 229336.
- [4] L. Ouyang, J. Huang, H. Wang, J. Liu, M. Zhu, Progress of hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable power batteries in electric vehicles: A review, *Materials Chemistry and Physics* 200 (2017) 164-178.
- [5] M. Ghosh, V. Vijayakumar, S. Kurungot, Dendrite growth suppression by Zn²⁺-integrated nafion ionomer membranes: beyond porous separators toward aqueous Zn/V₂O₅ batteries with extended cycle life, *Energy Technology* 7(9) (2019) 1900442.
- [6] P. Oberholzer, E. Tervoort, A. Bouzid, A. Pasquarello, D. Kundu, Oxide versus nonoxide cathode materials for aqueous Zn batteries: an insight into the charge storage mechanism and consequences thereof, *ACS applied materials & interfaces* 11(1) (2018) 674-682.
- [7] Alkaline battery, 2021. https://en.wikipedia.org/wiki/Alkaline_battery.
- [8] C. Han, W. Li, H.K. Liu, S. Dou, J. Wang, Principals and strategies for constructing a highly reversible zinc metal anode in aqueous batteries, *Nano Energy* 74 (2020) 104880.
- [9] T. Shoji, M. Hishinuma, T. Yamamoto, Zinc-manganese dioxide galvanic cell using zinc sulphate as electrolyte. Rechargeability of the cell, *Journal of Applied Electrochemistry* 18(4) (1988) 521-526.
- [10] C. Xu, B. Li, H. Du, F. Kang, Energetic zinc ion chemistry: the rechargeable zinc ion battery, *Angewandte Chemie* 124(4) (2012) 957-959.
- [11] Q. Zhang, Y. Zhang, L. Fu, S. Liu, H. Yang, A novel and improved hydrophilic

- vanadium oxide-based cathode for aqueous Zn-ion batteries, *Electrochimica Acta* 354 (2020) 136721.
- [12] H. Li, Q. Yang, F. Mo, G. Liang, Z. Liu, Z. Tang, L. Ma, J. Liu, Z. Shi, C. Zhi, MoS₂ nanosheets with expanded interlayer spacing for rechargeable aqueous Zn-ion batteries, *Energy Storage Materials* 19 (2019) 94-101.
- [13] P. Cai, G. Wang, K. Chen, Z. Wen, Reversible Zn-quinone battery with harvesting electrochemical neutralization energy, *Journal of Power Sources* 428 (2019) 37-43.
- [14] M. Huang, Y. Mai, L. Zhao, X. Liang, Z. Fang, X. Jie, Tuning the Kinetics of Zinc Ion in MoS₂ by Polyaniline Intercalation, *Electrochimica Acta* (2021) 138624.
- [15] T. Xue, H.J. Fan, From aqueous Zn-ion battery to Zn-MnO₂ flow battery: A brief story, *Journal of Energy Chemistry* 54 (2021) 194-201.
- [16] T.-H. Wu, Y. Zhang, Z.D. Althouse, N. Liu, Nanoscale design of zinc anodes for high-energy aqueous rechargeable batteries, *Materials Today Nano* 6 (2019) 100032.
- [17] M.B. Liu, G. Cook, N. Yao, Passivation of zinc anodes in KOH electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society* 128(8) (1981) 1663.
- [18] X. Zhang, SECONDARY BATTERIES@ ZINC SYSTEMS | Zinc Electrodes: Overview, 2009.
- [19] P. Sonneveld, W. Visscher, E. Barendrecht, Nucleation and growth of zinc on a glassy carbon electrode from a zincate solution, *Electrochimica Acta* 37(7) (1992) 1199-1205.
- [20] G. Wranglen, Dendrites and growth layers in the electrocrystallization of metals, *Electrochimica Acta* 2(1-3) (1960) 130-143.
- [21] T. Trišović, L. Gajić Krstajić, N. Krstajić, M. Vojnović, On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on zinc in sulfate solutions, *Journal of the Serbian Chemical Society* 66(11-12) (2001) 811-823.
- [22] D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial electrochemistry*, Springer Science & Business Media 2012.
- [23] C. Brett, *Fundamentals of Electrochemistry*, in: A. Arnau Vives (Ed.), *Piezoelectric Transducers and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004, pp. 185-194.
- [24] T. Tantichanakul, Effects of additive in gel electrolyte on performance of valve-

regulated lead-acid battery, Chemical Technology, Chulalongkorn University, 2009.

[25] F. Kurniawan, New analytical applications of gold nanoparticles, 2009.

[26] M. Ahmed, A. Mitha, P. Chen, Scalable porous zinc anode to improve the cycling performance of aqueous lithium energy storage systems, *Journal of Energy Storage* 21 (2019) 481-488.

[27] D.-J. Park, E.O. Aremu, K.-S. Ryu, Bismuth oxide as an excellent anode additive for inhibiting dendrite formation in zinc-air secondary batteries, *Applied Surface Science* 456 (2018) 507-514.

[28] L. Kang, M. Cui, F. Jiang, Y. Gao, H. Luo, J. Liu, W. Liang, C. Zhi, Nanoporous CaCO₃ Coatings Enabled Uniform Zn Stripping/Plating for Long-Life Zinc Rechargeable Aqueous Batteries, *Advanced Energy Materials* 8(25) (2018) 1801090.

[29] A. Xia, X. Pu, Y. Tao, H. Liu, Y. Wang, Graphene oxide spontaneous reduction and self-assembly on the zinc metal surface enabling a dendrite-free anode for long-life zinc rechargeable aqueous batteries, *Applied Surface Science* 481 (2019) 852-859.

[30] M.N. Masri, A.A. Mohamad, Effect of Adding Carbon Black to a Porous Zinc Anode in a Zinc-Air Battery, *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013) A715-A721.

[31] H. Tao, X. Tong, L. Gan, S. Zhang, X. Zhang, X. Liu, Effect of adding various carbon additives to porous zinc anode in rechargeable hybrid aqueous battery, *Journal of Alloys and Compounds* 658 (2016) 119-124.

[32] L.-H. Gan, D. Deng, Y. Zhang, G. Li, X. Wang, L. Jiang, C.-R. Wang, Zn₃V₂O₈ hexagon nanosheets: a high-performance anode material for lithium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A* 2(8) (2014) 2461-2466.

[33] W. Guo, Z. Cong, Z. Guo, C. Chang, X. Liang, Y. Liu, W. Hu, X. Pu, Dendrite-free Zn anode with dual channel 3D porous frameworks for rechargeable Zn batteries, *Energy Storage Materials* 30 (2020) 104-112.

[34] R.F.K. Gunnewiek, P.M. Souto, R.H.G.A. Kiminami, Synthesis of Nanocrystalline Boron Carbide by Direct Microwave Carbothermal Reduction of Boric Acid, *Journal of Nanomaterials* 2017 (2017) 3983468.

[35] S. Sindhu, α -Bi₂O₃ photoanode in DSSC and study of the electrode–electrolyte interface, *RSC advances* 5(95) (2015) 78299-78305.

- [36] Y. Zhang, G. Wang, F. Yu, G. Xu, Z. Li, M. Zhu, Z. Yue, M. Wu, H.-K. Liu, S.-X. Dou, C. Wu, Highly reversible and dendrite-free Zn electrodeposition enabled by a thin metallic interfacial layer in aqueous batteries, *Chemical Engineering Journal* 416 (2021) 128062.
- [37] Z. Cao, X. Zhu, D. Xu, P. Dong, M.O.L. Chee, X. Li, K. Zhu, M. Ye, J. Shen, Eliminating Zn dendrites by commercial cyanoacrylate adhesive for zinc ion battery, *Energy Storage Materials* 36 (2021) 132-138.
- [38] W. Xu, K. Zhao, W. Huo, Y. Wang, G. Yao, X. Gu, H. Cheng, L. Mai, C. Hu, X. Wang, Diethyl ether as self-healing electrolyte additive enabled long-life rechargeable aqueous zinc ion batteries, *Nano Energy* 62 (2019) 275-281.
- [39] S. Islam, M.H. Alfaruqi, V. Mathew, J. Song, S. Kim, S. Kim, J. Jo, J.P. Baboo, D.T. Pham, D.Y. Putro, Facile synthesis and the exploration of the zinc storage mechanism of β -MnO₂ nanorods with exposed (101) planes as a novel cathode material for high performance eco-friendly zinc-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A* 5(44) (2017) 23299-23309.
- [40] F. Moulai, T. Hadjersi, A. Achour, The effect of zinc shape on its corrosion mitigation as an anode in aqueous Zn/MnO₂ battery, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 886 (2021) 115140.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ธีรบุรณ จรุญเสถียรพงศ์
วัน เดือน ปี เกิด	16 มกราคม 2539
สถานที่เกิด	นนทบุรี ประเทศไทย
วุฒิการศึกษา	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
ที่อยู่ปัจจุบัน	39/15 ซ.บางกรวย-ไทรน้อย 13/1 ต.บางกรวย อ.บางกรวย 11130
ผลงานตีพิมพ์	-
รางวัลที่ได้รับ	-



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY