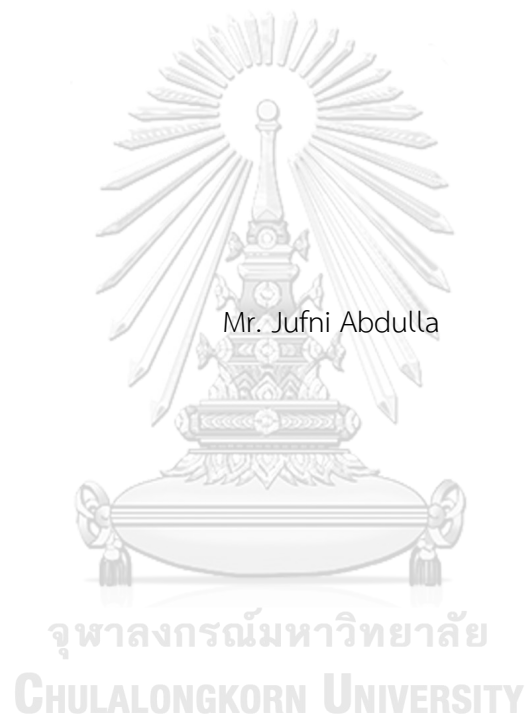


การยับยั้งการก่อตัวของเดนไดรต์ของข้าวส่างกะสีแอนโดโดยการเติมกราฟีนออกไซด์ในอิเล็กทรอนิกส์ไอออน
สำหรับแบตเตอรี่ที่ชาร์จไฟได้ชนิดซิงค์ไอออน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการและวัสดุ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2563
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Suppression of Dendrite Formation on Zinc Anode by Adding Graphene Oxide in
Electrolyte for Zinc Ion Battery



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Metallurgical and Materials Engineering

Department of Metallurgical Engineering

FACULTY OF ENGINEERING

Chulalongkorn University

Academic Year 2020

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การยับยั้งการก่อตัวของเดนไดรต์ของข้าวสังกะสีแอนโดโดย การเติมกราฟีนออกไซด์ในอิเล็กทรอนิกส์สำหรับแบตเตอรี่ที่ ชาร์จไฟได้ชนิดซิงค์ไอออน
โดย	นายจัฟนี่ อับดุลลา
สาขาวิชา	วิศวกรรมโลหการและวัสดุ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปัญญาวัชร ว่างยาว
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.เจียเชียน ฉิน

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.กอบบุญ หล่อทองคำ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปัญญาวัชร ว่างยาว)

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

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เสกศักดิ์ อัสวะวิสิทธิ์ชัย)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนพร โรจนทิรัฐสกุล)

จ้ฟนี่ อับดุลลา : การยับยั้งการก่อตัวของเดนไดรต์ของซิงค์แอโนดโดยการเติมกราฟีนออกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่ที่ชาร์จไฟได้ชนิดซิงค์ไอออน. (

Suppression of Dendrite Formation on Zinc Anode by Adding Graphene

Oxide in Electrolyte for Zinc Ion Battery) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ผศ. ดร.ปัญญาวัชร วัง

ยาว, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.เจียเชียน ฉิน

แบตเตอรี่ซิงค์-ไอออนแบบชาร์จไฟได้ (ZIBs) กำลังได้รับความสนใจมากขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากสังกะสีเป็นธาตุที่อุดมสมบูรณ์มาก ซึ่งกระจายไปทั่วโลกและมีราคาถูกกว่าธาตุอื่นๆ ที่ใช้เป็นอิเล็กโทรดในแบตเตอรี่ ทำให้ ZIB มีต้นทุนต่ำและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ปัญหาประการหนึ่งคือการก่อตัวของเดนไดรต์สังกะสี (Zinc dendrites) บนแอโนดของสังกะสีในระหว่างกระบวนการประจุ/การคายประจุ (Charge/discharge process) ด้วยเหตุนี้ ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่จึงลดลง นำไปสู่ปัญหาด้านความปลอดภัยที่ร้ายแรงเนื่องจากเกิดไฟฟ้าลัดวงจร วิทยานิพนธ์นี้อธิบายการเพิ่มอนุภาคกราฟีนออกไซด์ที่เป็นของแข็ง (GO) ลงในอิเล็กโทรไลต์ใน ZIB ทำหน้าที่เป็นสารเติมแต่งของแข็ง (Solid additive) เพื่อเพิ่มอายุการใช้งานอันเป็นผลมาจากการยับยั้งการโตของเดนไดรต์สังกะสีบนพื้นผิวแอโนดสังกะสี เมื่อทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้า (Voltage profiles) พบว่าความต่างศักย์เกิน (Overpotential) ของแบตเตอรี่ที่ไม่มีสารเติมแต่งของแข็ง GO นั้นสูงกว่าแบตเตอรี่ที่มีสารเติมแต่งของแข็ง GO และแบตเตอรี่ที่มีสารเติมแต่งของแข็ง GO ให้อายุการใช้งานที่เพิ่มขึ้นห้าเท่าภายใต้ความหนาแน่นกระแส 1 mA cm^{-2} หลังจากการใช้งานสามารถพบเดนไดรต์สังกะสีในแบตเตอรี่ที่ไม่มีสารเติมแต่ง GO เนื่องจากสนามไฟฟ้าในพื้นที่บนผิวแอโนดสังกะสี GO สามารถปรับปรุงประสิทธิภาพของแบตเตอรี่คูอมบิก (99.16%) ได้อย่างน่าทึ่ง ผ่านการทำให้ลักษณะการชุบ/ลอกสังกะสีมีเสถียรภาพ (Zn plating/stripping process) และส่งเสริมในการเกิดนิวเคลียสของ Zn^{2+} ดังนั้น แบตเตอรี่ที่มี GO แสดงการเพิ่มประสิทธิภาพที่โดดเด่นในด้านอัตราและความสามารถในการใช้งานเมื่อเทียบกับอิเล็กโทรไลต์ที่ปราศจากสารเติมแต่ง GO อิเล็กโทรไลต์ไฮบริดที่มีอนุภาคของแข็งจึงเป็นจุดเริ่มต้นของการออกแบบแบตเตอรี่ซิงค์ไอออนขั้นสูงต่อไปในอนาคต

สาขาวิชา วิศวกรรมโลหการและวัสดุ

ปีการศึกษา 2563

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6170122121 : MAJOR METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING

KEYWORD: Zn-ion battery, Zn anode, Battery Additive, Battery Energy Storage Systems, Graphene oxide, Electric field, Zinc dendrites

Jufni Abdulla : Suppression of Dendrite Formation on Zinc Anode by Adding Graphene Oxide in Electrolyte for Zinc Ion Battery. Advisor: Asst. Prof. PANYAWAT WANGYAO, Ph.D. Co-advisor: Jiaqian Qin, Ph.D.

Rechargeable zinc-ion batteries (ZIBs) are gaining more and more attention. This is due to the fact that zinc is a very abundant element, which is distributed throughout the world and is less expensive than many other elements used as battery electrode. Therefore, ZIBs are low-cost and environmentally friendly. One of the problems is the formation of zinc dendrites on the zinc anode during the charge/discharge process. As a result, the battery performance decreases even can lead to some serious safety problems due to the short circuits. This thesis describes the addition of solid graphene oxide particles (GO) to the electrolyte in ZIBs to increase their lifespan as a result of suppression of zinc dendrites on the zinc anode surface. The voltage profiles reveal that the overpotential of the battery without GO electrolyte solid additive is higher than that of the battery with GO electrolyte solid additive and the battery with GO electrolyte solid additive delivers a fivefold enhancement in lifespan under the current density of 1 mA cm^{-2} . After cycling, the zinc dendrites can be found for the battery without GO additive due to the local electric fields on the zinc anode surface. It is believed that the graphene oxide additive can improve the Coulombic efficiency (99.16%) of the batteries. The hybrid electrolyte containing solid particles opens a chapter for designing advanced and durable ZIBs.

Field of Study: Metallurgical and Materials Engineering Student's Signature

Academic Year: 2020

Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณอย่างสุดซึ้งต่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ของข้าพเจ้า ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปัญญวิชร์ ว่างยาวและอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. เจียเขียน ฉิน สำหรับการสนับสนุนและคำแนะนำอย่างต่อเนื่อง ที่ปรึกษาทั้งสองท่านคอยให้กำลังใจและชี้นำไปในทิศทางที่ถูกต้องเมื่อใดก็ตามที่ข้าพเจ้ามีปัญหาในการทดลองใดๆ และให้คำแนะนำในการเขียนวิทยานิพนธ์และวารสารงานวิจัยเป็นอย่างดี ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. กอบบุญ หล่อทองคำ ประธานกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ กรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. เสกศักดิ์ อัสวะวิสิทธิ์ชัยและผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธนพร โรจน์หิรัญสกุล สำหรับการรับฟังวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ และได้ให้ข้อเสนอแนะคำแนะนำและความคิดเห็นที่มีต่อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ในมุมมองที่แตกต่างออกไปและมีคุณประโยชน์อย่างสูง ขอขอบคุณนายวีรชัย ทาปลัด สำหรับคำอธิบายศาสตร์ทางด้านโลหะวิทยา ขอขอบคุณเพื่อนร่วมงานจากห้องปฏิบัติการทดลอง QIN'S LAB ที่ สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย นายณรวิชญ์ แก้วพลอย นางสาวกิตติมา โสลุพิมาน นายกอกฤษศ สงเมือง นายจิน เฉา และนางสาวทุงทุง จาง ที่ให้การสนับสนุนและให้ข้อเสนอแนะข้าพเจ้า ขอขอบคุณสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุสำหรับการเอื้อเฟื้อสถานที่และเครื่องมือในการทำการทดลองให้เป็นไปได้อย่างราบรื่นตลอดมา

จ้ฟนี่ อับดุลลา

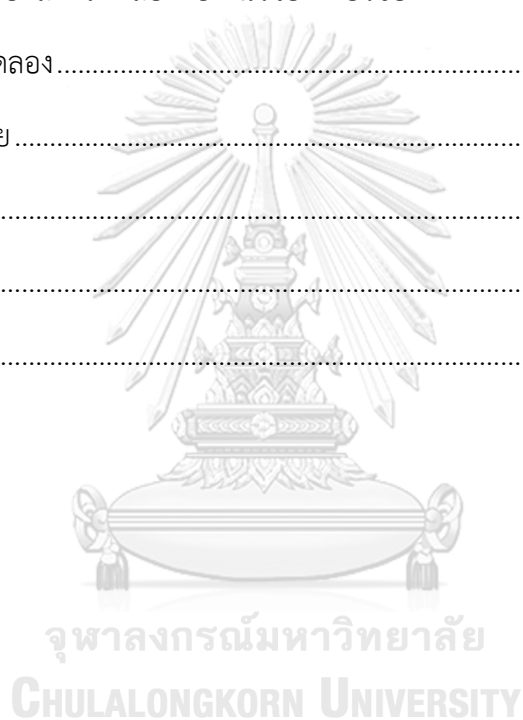
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ซ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์	8
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	8
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	8
บทที่ 2 การทบทวนวรรณกรรม.....	9
2.1 ประเภทของระบบกักเก็บพลังงาน (Types of energy storage system).....	9
2.2 แบตเตอรี่ปฐมภูมิและแบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Primary and secondary battery).....	10
2.2.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (Primary battery).....	10
2.2.2 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Secondary battery).....	10
2.2.2.1 ปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ของแบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Half-cell reactions of secondary battery).....	11
2.3 แบตเตอรี่ที่ชาร์จไฟได้ชนิดซิงค์ไอออน (Rechargeable zinc-ion batteries).....	11
2.3.1 วัสดุแคโทดสำหรับแบตเตอรี่แบบชาร์จไฟได้สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์.....	13
2.3.2 อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในแบตเตอรี่แบบชาร์จไฟได้สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์	15

2.4 ปัญหาการโตของเดนไดรต์สังกะสีบนผิวขั้วแอโนดที่เกิดขึ้นในแบตเตอรี่ที่ใช้สังกะสีเป็นหลัก	16
2.5 วิจัยที่เกี่ยวข้องกับการแก้ปัญหาการเกิดเดนไดรต์สังกะสีในแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน	17
2.5.1 วิจัยที่เกี่ยวข้องกับการแก้ปัญหาการเกิดเดนไดรต์สังกะสีโดยกรรมวิธีการดัดแปลงวัสดุขั้วแอโนด (Anode modification).....	17
2.5.2 วิจัยที่เกี่ยวข้องกับการแก้ปัญหาการเกิดเดนไดรต์สังกะสีโดยกรรมวิธีการดัดแปลงสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte modification).....	21
2.5.3 วิจัยที่เกี่ยวข้องกับการแก้ปัญหาการเกิดเดนไดรต์สังกะสีโดยกรรมวิธีการดัดแปลงตัวคั่น (Separator modification).....	25
2.6 วัสดุกราฟีนและกราฟีนออกไซด์.....	29
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	33
3.1 การเตรียมส่วนประกอบแบตเตอรี่.....	34
3.1.1 สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือและเครื่องทดสอบที่ใช้ในการทดลอง	34
3.1.2 ขั้นตอนการเตรียมอิเล็กโทรไลต์.....	36
3.1.3 ขั้นตอนการเตรียมแคโทด	37
3.1.4 ขั้นตอนการเตรียมตัวคั่น	38
3.2 การประกอบแบตเตอรี่.....	38
3.2.1 ขั้นตอนการประกอบ Zn Zn batteries	38
3.2.2 ขั้นตอนการประกอบ Zn Ti batteries	38
3.2.3 ขั้นตอนการประกอบ Zn MnO ₂ full batteries.....	39
3.3 การทดสอบแบตเตอรี่.....	39
3.3.1 การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn Zn batteries) ที่มีปริมาณกราฟีนออกไซด์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน	39
3.3.2 การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียม (Zn Ti batteries) ที่มีปริมาณกราฟีนออกไซด์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน	40

3.3.3 การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn MnO ₂ full batteries) ที่มีปริมาณกราฟีนออกไซด์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน	41
บทที่ 4 ผลการทดลอง.....	43
4.1 การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn Zn batteries)	43
4.2 การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียม (Zn Ti batteries)	63
4.3 การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn MnO ₂ full batteries)	66
4.4 การเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	75
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	76
5.1 สรุปผลการวิจัย	76
5.2 ข้อเสนอแนะ	78
บรรณานุกรม.....	80
ประวัติผู้เขียน	87



สารบัญตาราง

ตารางที่ 1.1	แสดงการเปรียบเทียบไอออนของประจุไฟฟ้าต่างๆ.....	4
ตารางที่ 2. 1	ภาพรวมของโครงสร้างและคุณสมบัติหลักของวัสดุที่มีกราฟีนเป็นหลัก.....	30
ตารางที่ 3. 1	สารเคมี/วัสดุ ที่ใช้สำหรับอิเล็กโทรไลต์.....	34
ตารางที่ 3. 2	ชื่อสารเคมี/วัสดุที่ใช้สำหรับแคโทด.....	34
ตารางที่ 3. 3	ชื่อสารเคมี/วัสดุที่ใช้สำหรับตัวคั่น.....	34
ตารางที่ 3. 4	ชื่อสารเคมี/วัสดุที่ใช้สำหรับแอโนด.....	35
ตารางที่ 3. 5	ชื่อเครื่องมือที่ใช้ในการผลิตอิเล็กโทรไลต์.....	35
ตารางที่ 3. 6	ชื่อเครื่องมือที่ใช้ในการผลิตวัสดุแคโทด.....	35
ตารางที่ 3. 7	ชื่อเครื่องมือที่ใช้ในการประกอบแบตเตอรี่.....	35
ตารางที่ 3. 8	ชื่อเครื่องทดสอบที่ใช้สำหรับงานวิจัย.....	36
ตารางที่ 3. 9	อนุภาคของแข็งกราฟีนออกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกันที่ใช้สำหรับงานวิจัย.....	36
ตารางที่ 3. 10	การทดสอบ Zn Zn batteries ที่มีอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน.....	40
ตารางที่ 3. 11	การทดสอบ Zn Ti batteries ที่มีอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน.....	41
ตารางที่ 3. 12	การทดสอบ Zn MnO ₂ batteries ที่มีอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน.....	42
ตารางที่ 4. 1	การตรวจสอบทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical investigation) ในชิ้นงานแบตเตอรี่ สังกะสีแบบสมมาตร (Zn Zn batteries) ที่มีกราฟีนออกไซด์ที่แตกต่างกัน ภายใต้ความหนาแน่น กระแสที่แตกต่างกัน (Current density).....	43

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 1.1 การใช้งานแบตเตอรี่.....	1
รูปที่ 1.2 ภาพส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน.....	3
รูปที่ 1.3 แสดงพล็อตแบบวราโกเนสำหรับวัสดุที่ทำหน้าที่เป็นวัสดุแคโทดเพื่อการกักเก็บ Zn^{2+}	4
รูปที่ 2.1 ประเภทของระบบกักเก็บพลังงาน.....	9
รูปที่ 2.2 แบบจำลองการอัด/คายประจุ (Charge/discharge process) ของแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน.....	12
รูปที่ 2.3 แบบจำลองกลไกการแทรกตัวของไอออน Zn^{2+} ภายในโพรงของ α - MnO_2	14
รูปที่ 2.4 ประสิทธิภาพการใช้งานวนซ้ำที่ C/5 ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ 2M $ZnSO_4$ ($1C=308 \text{ mA g}^{-1}$ โดยความจุขึ้นอยู่กับมวลของ MnO_2)	15
รูปที่ 2.5 ประสิทธิภาพในการวนซ้ำ (Cycling performance) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ 2M $ZnSO_4$ เทียบกับชิ้นงานที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ 2M $ZnSO_4$ มีสารเติมแต่งเป็น 0.1M $MnSO_4$	16
รูปที่ 2.6 แสดงภาพจำลองพฤติกรรมการพอกตัวของสังกะสีของ (ก) วัสดุแอโนดสังกะสีเปลือย และ (ข) วัสดุแอโนดสังกะสี/รีดิวซ์กราไฟท์ออกไซด์	18
รูปที่ 2.7 การทดสอบหาโปรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไปของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร ($Zn Zn$ batteries) ของชิ้นงานที่ใช้สังกะสีเปลือย (เส้นกราฟสีแดง) ชิ้นงานที่ใช้สังกะสี/รีดิวซ์กราไฟท์ออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ภายใต้การทดสอบที่ความหนาแน่นกระแส 1 mA cm^{-2} (stripping/plating capacity = 1 mAh cm^{-2})	18
รูปที่ 2.8 รูปภาพ SEM แสดงลักษณะสัญญาณ (ก) ชิ้นงานที่ใช้สังกะสีเปลือยและ (ข) ชิ้นงานที่ใช้สังกะสี/รีดิวซ์กราไฟท์ออกไซด์หลังจากใช้งานวนซ้ำไปแล้ว 250 รอบ ภายใต้ความหนาแน่นกระแส 0.2 mA cm^{-2} (stripping/plating capacity = 0.2 mAh cm^{-2}).....	19
รูปที่ 2.9 โปรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไปของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร ($Zn Zn$ batteries) ที่มีความหนาแน่นของชั้นเคลือบ (ก) $2 \mu\text{m}$ (ข) $14 \mu\text{m}$ (ค) $25 \mu\text{m}$ และภาพ SEM แสดงความหนาแน่นของชั้นเคลือบของขั้วแอโนดที่มีความหนาแน่น (ง) $2 \mu\text{m}$ (จ) $14 \mu\text{m}$ (ฉ) $25 \mu\text{m}$	20
รูปที่ 2. 10 แผนภาพแสดงการยับยั้งการละลายของ NVO และการก่อตัวของเดนไดรต์สังกะสีของสารเติมแต่ง Na_2SO_4	21

รูปที่ 2. 11 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของชิ้นงานที่ไม่มีสารเติมแต่ง Na₂SO₄..... 22

รูปที่ 2. 12 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของชิ้นงานที่มีสารเติมแต่ง Na₂SO₄ 22

รูปที่ 2. 13 โครงสร้างโมเลกุลของไทโอยูเรียและสารอนุพันธ์ของไทโอยูเรียต่างๆที่ใช้ในงานวิจัย..... 23

รูปที่ 2. 14 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของสังกะสีที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีสารเติมแต่ง (ปริมาณ 5 mmol/L)แตกต่างกัน (ก) ไม่มีสารเติมแต่ง (ข) ไทโอยูเรีย (TU) (ค) อัลลิลไทโอยูเรีย (ATU) (ง) เมทิลไทโอยูเรีย (MTU)..... 23

รูปที่ 2. 15 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ด้วยรังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอนของการพอกตัวสังกะสีที่ -1.43 V ของชิ้นงาน (ก) ไม่มีสารเติมแต่ง (ข) ไทโอยูเรีย (TU) (ค) อัลลิลไทโอยูเรีย (ATU) (ง) เมทิลไทโอยูเรีย (MTU)..... 24

รูปที่ 2. 16 แสดงภาพจำลองของแบตเตอรี่ที่มีกราฟีนออกไซด์เคลือบอยู่บนผิวของตัวคั่น 25

รูปที่ 2. 17 แสดงแบบจำลองการอัด/คายประจุ (ก) แบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนที่ไม่เคลือบกราฟีนออกไซด์บนผิวตัวคั่น (Separator) (ข) แบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนที่เคลือบกราฟีนออกไซด์บนผิวตัวคั่น (Separator)..... 26

รูปที่ 2. 18 การทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรที่มีตัวคั่นต่างกัน (ก) ใช้ตัวคั่น GF/GO1 (ข) ใช้ตัวคั่น GF โดยตั้งค่าการทดสอบเป็นแบบความหนาแน่นกระแส (Current densities) ไม่คงที่ (มีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ)..... 27

รูปที่ 2. 19 รูป SEM แสดงผิวของแอโนดสังกะสีหลังการใช้งานภายใต้ความหนาแน่นกระแส 2 mA cm⁻² (ก)(ข) แบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรที่ใช้ตัวคั่น GF/GO1 (ค)(ง) ใช้ตัวคั่น GF และรูป SEM แสดงผิวของแอโนดสังกะสีหลังการใช้งานภายใต้ความหนาแน่นกระแส 20 mA cm⁻² (ก)(ข) แบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรที่ใช้ตัวคั่น GF/GO1 (ค)(ง) ใช้ตัวคั่น GF 28

รูปที่ 2. 20 แลตทิซคาร์บอน (Carbon lattice) ของ (ก) กราฟีน (Graphene) (ข) กราฟีนออกไซด์ (Graphene oxide) (ค) รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Reduced graphene oxide)..... 30

รูปที่ 2. 21 กลยุทธ์ในการใช้กราฟีนออกไซด์เป็นตัวดูดซับเพื่อการกำจัดไอออนของโลหะออกจากสารละลายที่เป็นน้ำ..... 31

รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงวิธีการทดลอง..... 33

รูปที่ 3. 2 อิเล็กโทรไลต์ 2M ZnSO₄ ที่มีอนุภาคกราฟีนออกไซด์ปริมาณแตกต่างกัน 37

รูปที่ 4.1 โพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ ภายใต้ความหนาแน่นกระแส (Current density) 1 mA cm⁻²44

รูปที่ 4.2 โพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ที่เติมกราฟีนออกไซด์ปริมาณ 0.04 % โดยน้ำหนัก ภายใต้ความหนาแน่นกระแส (Current density) 1 mA cm⁻² 45

รูปที่ 4.3 โพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ที่เติมกราฟีนออกไซด์ปริมาณ 0.08 % โดยน้ำหนัก ภายใต้ความหนาแน่นกระแส (Current density) 1 mA cm⁻² 46

รูปที่ 4.4 โพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ที่เติมกราฟีนออกไซด์ปริมาณ 0.12 % โดยน้ำหนัก ภายใต้ความหนาแน่นกระแส (Current density) 1 mA cm⁻² 47

รูปที่ 4.5 โพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ที่เติมกราฟีนออกไซด์ปริมาณ 0.16 % โดยน้ำหนัก ภายใต้ความหนาแน่นกระแส (Current density) 1 mA cm⁻² 48

รูปที่ 4.6 เปรียบเทียบการทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ของชิ้นงานที่มีปริมาณกราฟีนออกไซด์ 0.12 % โดยน้ำหนัก (เส้นกราฟสีฟ้า) และ ชิ้นงานที่ปราศจากกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ภายใต้ความหนาแน่นกระแส (Current density) 1 mA cm⁻² 50

รูปที่ 4.7 เปรียบเทียบการทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ของชิ้นงานที่มีปริมาณกราฟีนออกไซด์ 0.12 % โดยน้ำหนัก (เส้นกราฟสีฟ้า) และ ชิ้นงานที่ปราศจากกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ภายใต้ความหนาแน่นกระแส (Current density) 5 mA cm⁻² 51

รูปที่ 4.8 เปรียบเทียบการทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ของชิ้นงานที่มีปริมาณกราฟีนออกไซด์ 0.12 % โดยน้ำหนัก (เส้นกราฟสีฟ้า) และ ชิ้นงานที่ปราศจากกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ภายใต้ความหนาแน่นกระแส (Current density) 10 mA cm⁻² 52

รูปที่ 4. 9 การเปรียบเทียบอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (EIS) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (The symmetric batteries (Zn||Zn)) ของชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) และชิ้นงานที่มีปริมาณกราฟีนออกไซด์ 0.12 % โดยน้ำหนัก (เส้นกราฟสีฟ้า)..... 53

รูปที่ 4. 10 (ก) สัณฐานของพื้นผิว และ (ข) รูปหน้าตัดขวางของแอโนดสังกะสีที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน 54

รูปที่ 4. 11 (ก) (ข) รูปภาพ SEM และ (ค) รูปหน้าตัดขวางของแอโนดสังกะสีของชิ้นงานที่ปราศจากการเติมกราฟีนออกไซด์หลังใช้งานไปแล้ว 200 รอบ (ง) (จ) รูปภาพ SEM และ (ฉ) รูปหน้าตัดขวางของแอโนดสังกะสีของชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ 0.12 % โดยน้ำหนักหลังใช้งานไปแล้ว 200 รอบ 55

รูปที่ 4. 12 กราฟแสดง XRD ของแอโนดสังกะสีก่อนและหลังการทดสอบการใช้งาน..... 56

รูปที่ 4.13 (ก) ทาเพลคิฟของแอโนดสังกะสีที่อิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน ที่อัตราสแกน 10 mV s⁻¹ (ข) โครโนแอมเพอโรแกรม (CAs) ของแอโนดสังกะสีที่อิเล็กโทรไลต์แตกต่างกันภายใต้ค่าความต่างศักย์เกิน -200 mV 56

รูปที่ 4. 14 O 1s XPS สเปกตรัมของกราฟีนออกไซด์ทั้งก่อนและหลังการแช่ในอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ 58

รูปที่ 4.15 กราฟแสดงหมู่ฟังก์ชันต่างๆบนผิวกราฟีนออกไซด์ (GO) ผ่านวิธีสเปกโทรสโกปีอินฟราเรดแปลงฟูเรียร์ (FTIR) 59

รูปที่ 4. 16 ศักย์ซีตาของอนุภาคกราฟีนออกไซด์ในน้ำ (pH=6)..... 60

รูปที่ 4. 17 ภาพของแอโนดสังกะสีก่อนและหลังการแช่ในอิเล็กโทรไลต์ที่มีกราฟีนออกไซด์ 61

รูปที่ 4. 18 ภาพสามมิติจากกล้องจุลทรรศน์แบบคอนโฟคอลชนิดที่ใช้เลเซอร์ในการสแกนของ (ก) แอโนดสังกะสีที่ไม่ผ่านการใช้งาน (ข) แอโนดสังกะสีจากชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ และ (ค) แอโนดสังกะสีจากชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ แบบจำลองการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าบนผิวของแอโนดสังกะสี (ง-ฉ) จากชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์และ (ช-ฉ) จากชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ (โดยสนามเวกเตอร์จะอธิบายทิศทางของสนามไฟฟ้า) 62

รูปที่ 4. 19 (ก) ประสิทธิภาพในการอัด-คาย ประจุ (Coulombic efficiency) ของแบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียม (ข) กัลวานอสแตติกชาร์จ/ดิสชาร์จ (GCD profiles) ของ แบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียมที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ (ค) แบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียมที่เติมกราฟีนออกไซด์ (ง) ไชคลิกโวลแทมเมตริ

(CV curves) ของแบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียมที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ (จ) แบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียมที่เติมกราฟีนออกไซด์..... 64

รูปที่ 4.20 แบบจำลองแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn|| MnO₂ full battery)..... 66

รูปที่ 4.21 ไซคลิกโวลแทมเมตริก (CV curves) ของ (ก) แบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn|| MnO₂ battery) ที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์และ (ข) แบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ ที่เติมกราฟีนออกไซด์ 67

รูปที่ 4. 22 การทดสอบอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีเชิงเคมีไฟฟ้า (EIS) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn|| MnO₂ battery) ที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์และแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่เติมกราฟีนออกไซด์..... 68

รูปที่ 4.23 การประเมินค่าประสิทธิภาพ (Rate performance) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ 2 แบบ ที่มีอิเล็กโทรไลต์แตกต่างกัน (Mass loading = 1.2 mg cm⁻²)..... 69

รูปที่ 4.24 ความสามารถในการวนซ้ำ (Cyclability) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ 2 แบบ ที่มีอิเล็กโทรไลต์แตกต่างกัน (Mass loading = 1.2 mg cm⁻²)..... 71

รูปที่ 4. 25 (ก) การประเมินค่าประสิทธิภาพ (Rate performance) และ (ข) ความสามารถในการวนซ้ำ (Cyclability) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ 2 แบบ ที่มีอิเล็กโทรไลต์แตกต่างกัน ภายใต้การนำหนักของวัสดุแคโทดที่สูงขึ้น (4 mg cm⁻²; 0.68 mAh cm⁻²)..... 72

รูปที่ 4. 26 กัลวานอสแตติกชาร์จ/ดิสชาร์จ (GCD profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ 2 แบบ ที่มีอิเล็กโทรไลต์แตกต่างกัน 73

รูปที่ 4. 27 อายุการใช้งานของแบตเตอรี่ภายใต้ความหนาแน่นกระแสต่างๆ (Current density) ของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการป้องกันการเกิดเดนไดรต์บนแอโนดสังกะสีด้วยกลยุทธ์ต่างๆ..... 75

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ประเด็นเรื่องปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม (Environmental issues) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน ซึ่งแบตเตอรี่ (Batteries) สามารถช่วยลดปัญหาทางด้านมลภาวะทางสภาพอากาศ (Air pollution) และภาวะโลกร้อน (Global warming) อันเป็นผลมาจากการใช้พลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil fuel energy) และพลังงานนิวเคลียร์ (Nuclear power) ซึ่งวัสดุสำหรับใช้ผลิตขึ้นส่วนในแบตเตอรี่สามารถรีไซเคิลได้ ในขณะที่พลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิลนั้นจะถูกเผาไหม้และสูญเสียนไป แบตเตอรี่สามารถที่จะกักเก็บพลังงานจากแหล่งพลังงานสะอาดและส่งพลังงานเหล่านั้นสู่ผู้บริโภคได้ นอกจากนี้แบตเตอรี่ยังมีความสำคัญต่อการขยายตัวของเศรษฐกิจและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพาอีกด้วย [1]



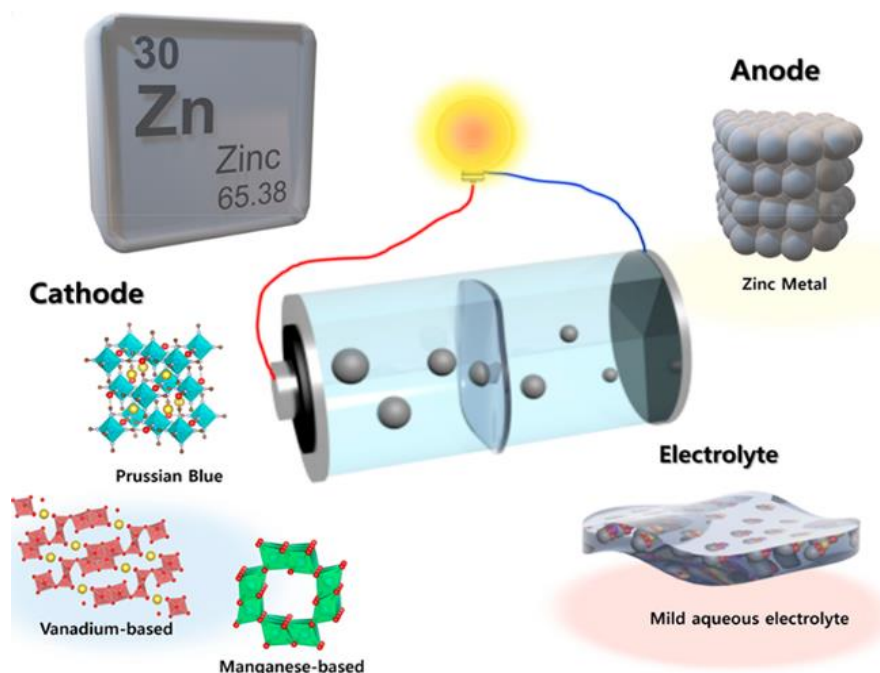
รูปที่ 1.1 การใช้งานแบตเตอรี่ [1]

ปัจจุบันนี้แหล่งพลังงานหมุนเวียน ซึ่งได้แก่ แสงอาทิตย์ ความร้อนใต้พิภพ กระแสน้ำ ลม ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลาย [2] อย่างไรก็ตามการส่องแสงจากดวงอาทิตย์สู่ผิวโลกเพียง 1 ใน 3 ในระยะเวลา 1 ปี อีกทั้งการพัดของลมไม่สามารถที่จะควบคุมได้ แบตเตอรี่จึงเป็นอุปกรณ์สำคัญที่จะกักเก็บพลังงานจากแหล่งพลังงานหมุนเวียนเหล่านี้เพื่อสามารถใช้พลังงานที่ได้รับมาจากแหล่งพลังงานหมุนเวียนเหล่านี้ได้ โดยเฉพาะในช่วงเวลาที่ขาดแคลนพลังงาน [3]

แบตเตอรี่เป็นอุปกรณ์จัดเก็บพลังงาน (Energy storage devices) ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายเป็นหนึ่งในอุปกรณ์จัดเก็บพลังงานที่ได้รับการพัฒนาอย่างมากเนื่องจากมีประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานที่ดีเยี่ยม [4] โดยแบตเตอรี่สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ แบตเตอรี่แบบปฐมภูมิ (Primary battery) และแบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Secondary battery) ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Electrochemical reactions) ของแบตเตอรี่แบบปฐมภูมิไม่สามารถย้อนกลับได้ (แบตเตอรี่แบบชาร์จไม่ได้) ในทางกลับกันปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่แบบทุติยภูมิ สามารถย้อนกลับได้ (แบตเตอรี่แบบชาร์จได้) [5]

แบตเตอรี่แบบทุติยภูมิ (Secondary battery) เป็นอุปกรณ์จัดเก็บพลังงานไฟฟ้าเคมีที่ได้รับความสนใจมากขึ้นเรื่อยๆ [6] ซึ่งแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (LIBs) ได้เข้าครองตลาดแบตเตอรี่แบบชาร์จไฟได้และเป็นตัวเลือกแรกของอุปกรณ์จัดเก็บพลังงานเนื่องจากมีค่าความจุ (Capacity) และความหนาแน่นพลังงานสูง (Energy density) อย่างไรก็ตามแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีปัญหาหลายประการ เช่น ทรัพยากรลิเทียมที่มีปริมาณน้อย มีข้อจำกัดทางด้านด้านความปลอดภัย ต้นทุนการผลิตที่สูง และความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมต่ำ ซึ่งปัญหาข้างต้นเหล่านี้เป็นอุปสรรคในการพัฒนาแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนอย่างที่เราจะเห็น [7]

นักวิจัยจึงพยายามที่จะวิจัยและค้นคว้าแบตเตอรี่ประเภทอื่นๆ เพื่อที่จะทดแทนการใช้แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน เช่น แบตเตอรี่โพแทสเซียมไอออน (Potassium-ion batteries) และโซเดียมไอออน (Sodium-ion batteries) เนื่องจากมีทรัพยากรธาตุปริมาณมากและมีต้นทุนการผลิตต่ำกว่าแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน [8] อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาทางเคมีของโซเดียมและโพแทสเซียมในปริมาณสูงที่เกิดขึ้นในแบตเตอรี่อาจทำให้เกิดความไม่ปลอดภัยได้หลายอย่าง [9] และหากมองดูในแบตเตอรี่ตะกั่วกรด (Lead-acid batteries) ซึ่งแบตเตอรี่ชนิดนี้ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสุขภาพเนื่องจากสารประกอบของตะกั่วที่เกิดขึ้นในแบตเตอรี่ [10]



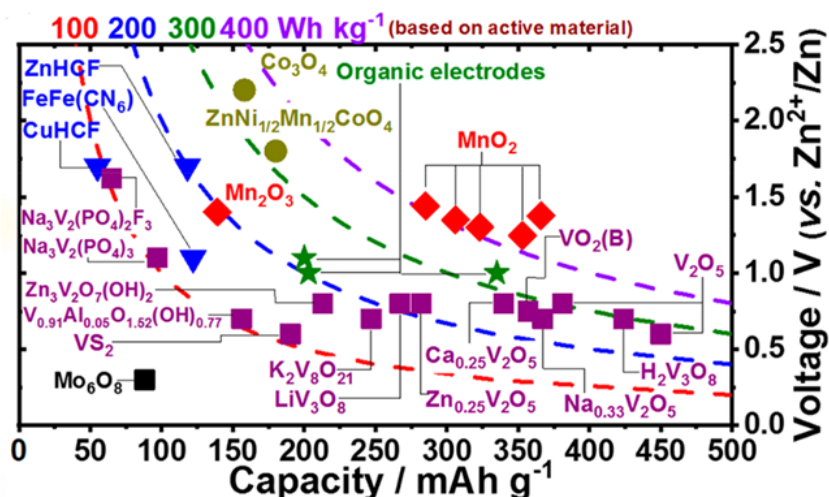
รูปที่ 1.2 ภาพส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน [11]

จากปัญหาของแบตเตอรี่หลายประเภทนักวิจัยหลายคนจึงได้ให้ความสนใจกับแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน (ZIBs) ซึ่งเป็นหนึ่งในแบตเตอรี่แบบชาร์จไฟได้ ที่มีต้นทุนการผลิตต่ำ, เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และทรัพยากรธาตุสังกะสีมีปริมาณมาก ความจุทฤษฎีทางทฤษฎี (Theoretical gravimetric capacity) สูงที่ 820 mAh g^{-1} ความจุเชิงปริมาตรทางทฤษฎี (Theoretical volumetric capacity) สูงที่ 5855 mAh cm^{-3} และข้อมูลที่เกี่ยวข้องเกี่ยวกับแบตเตอรี่แบบชาร์จไฟได้ค่าอื่นๆแสดงไว้ในตารางที่ 1.1 [11]

รูปที่ 1.2 แสดงส่วนประกอบในแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน ได้แก่ 1.) ตัวรับกระแสสองตัว (Current collectors) วัสดุที่ถูกนำมาใช้ทำหน้าที่เป็นตัวรับกระแส คือ ฟอยล์เหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel foils), คาร์บอนเคลือบบนเหล็ก (Carbon coated steel foils), ฟอยล์ไทเทเนียม (Titanium foils) และแผ่นกราไฟต์ (Graphite papers) 2.) วัสดุขั้วแคโทด (Cathode materials) วัสดุที่ถูกนำมาใช้ทำหน้าที่เป็นแคโทดคือ วัสดุที่ทำจากวานาเดียม (Vanadium-based materials), วัสดุที่ทำจากแมงกานีส (Manganese-based materials) และปรัสเซียนบลูอนาล็อก (Prussian blue analogs) 3.) วัสดุขั้วแอโนด (Anode materials) โดยในการใช้งานส่วนมากจะใช้ฟอยล์สังกะสี (Zinc foils) เป็นแผ่นสังกะสีแผ่นบางทำหน้าที่เป็นแอโนด 4.) ตัวคั่น (Separators) วัสดุที่ถูกนำมาใช้ทำหน้าที่เป็นตัวคั่น คือ กระจาดากรองไมโครไฟเบอร์ชนิดเส้นใยแก้ว (Glass fiber (GF) separators) 5.) อิเล็กโทรไลต์ (Electrolytes) สารละลายที่ถูกนำมาใช้ทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ คือ ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, ZnSO_4 และ ZnSO_4 ผสมกับ MnSO_4 ในน้ำ DI [12]

ตารางที่ 1.1 แสดงการเปรียบเทียบไอออนของประจุไฟฟ้าต่างๆ [11]

พาหะของประจุไฟฟ้า	ศักย์ของขั้วไฟฟ้ากับไฮโดรเจนอิเล็กโทรดมาตรฐาน [V]	รัศมีไอออนิกของ Shannon[Å]	ความจุร่วริมาตริกจำเพาะ [mAh g ⁻¹]	ความจุปริมาตรจำเพาะ [mAh cm ⁻³]
Li ⁺	-3.04	0.76	3862	2066
Na ⁺	-2.71	1.02	1166	1129
K ⁺	-2.93	1.38	685	586
Mg ²⁺	-2.37	0.72	2205	3832
Zn ²⁺	-0.76	0.74	820	5855
Al ³⁺	-1.66	0.535	2980	8046



รูปที่ 1.3 แสดงพล็อตแบบร่าโกเนสำหรับวัสดุที่ทำหน้าที่เป็นวัสดุแคโทดเพื่อการกักเก็บ Zn²⁺ [6]

รูปที่ 1.3 แสดงประเภทของวัสดุแคโทดสำหรับแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน จะเห็นได้ว่าวัสดุผสมสำหรับผลิตแคโทดที่ทำจากแมงกานีสถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางทั้งแบตเตอรี่ปฐมภูมิและทุติยภูมิ ดังเช่นข้อดีของวัสดุ MnO₂ ที่มีความจุทางทฤษฎีสูง (308 mAh g⁻¹ สำหรับสังกะสี ปริมาณ 0.5 โมล ใน MnO₂) ต้นทุนการผลิตต่ำและสามารถรับแรงดันไฟฟ้าได้สูงในการใช้งาน ดังนั้นการใช้ MnO₂ เป็นวัสดุแคโทดใน ZIBs เป็นทางเลือกที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก ยิ่งไปกว่านั้นวัสดุผสมที่ทำจากแมงกานีสยังสามารถสังเคราะห์ให้เป็นโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันได้โดยขึ้นอยู่กับกระบวนการสังเคราะห์ [11]

อย่างไรก็ตามเนื่องจากความเสียหายที่เกิดจากการเติบโตของเดนไดรต์สังกะสีบนผิววัสดุขั้วแอโนดสังกะสีทำให้แบตเตอรี่มีอายุการใช้งานที่สั้นลงกว่าที่ควรจะเป็น กล่าวคือเมื่อเดนไดรต์โตขึ้นจนทะลุตัวคั่นไปชนกับผิวขั้วแคโทด จะทำให้เกิดไฟฟ้าลัดวงจร [13-15] ดังนั้นแล้วสิ่งสำคัญคือการแก้ไขปัญหการเติบโตของเดนไดรต์สังกะสี เพื่อเพิ่มความปลอดภัยและประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน [16]

Feng Pan และคณะ [17] ศึกษาเกี่ยวกับการปรับเปลี่ยนพื้นผิวอิเล็กโทรดสังกะสี (Zinc electrode) โดยที่นำโพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) และโครงข่ายโลหะอินทรีย์เชื่อมด้วยไฟฟ้า (MOF) เคลือบบนอิเล็กโทรดสังกะสีทำหน้าที่เป็นชั้นป้องกันคอมโพสิตบางๆ โดยโครงสร้างรูพรุน (Porous structure) ของ MOF ซึ่งจะเก็บประจุเป็นผลมาจากความสามารถในการเปียก (Wettability) ในระดับนาโนโดยพอร์มตัวแบบลักษณะ Zincophilic สร้างส่วนประสานสังกะสีที่มีค่าความต้านทานการส่งผ่านอิเล็กตรอนระหว่างผิว (Electron transmission resistance) ที่ลดลงกว่าเดิม ด้วยเหตุนี้ประสิทธิภาพการใช้งานของแบตเตอรี่จึงมีอายุการใช้งานได้มากกว่า 500 รอบ เพราะไม่เกิดเดนไดรต์ เมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ที่ใช้สังกะสีเปลือย อีกทั้งขั้วแอโนดสังกะสีที่เคลือบแล้วจะแสดงประสิทธิภาพของอัตราความหนาแน่นกระแส (Current density) ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ที่ใช้สังกะสีเปลือย

Yonggang Wang และคณะ [16] ศึกษาขั้วแอโนดสังกะสีที่ปราศจากเดนไดรต์สำหรับแบตเตอรี่ที่สามารถชาร์จซ้ำได้เพื่อที่จะมีอายุการใช้งานยาวนานขึ้น อายุการใช้งานที่สั้นของแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนเกิดจากการเติบโตของโลหะสังกะสี จึงทดลองใช้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ในแอโนดโลหะสังกะสีแบบไฮบริด (Zn/rGO anode material) เนื่องจากคุณสมบัติเฉพาะ เช่น พื้นที่ผิวขนาดใหญ่ การนำไฟฟ้าที่ดี และเสถียรภาพเชิงกลที่มั่นคง ขั้วแอโนด Zn/rGO จึงสามารถยับยั้งการเติบโตของเดนไดรต์สังกะสีได้ และลดความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าในเฉพาะแห่ง (Local current density) ลงอย่างมาก ยับยั้งการพอกสังกะสี ณ บริเวณจุดเดิมบนยอดเดนไดรต์สังกะสี จึงทำให้วิธีนี้สามารถป้องกันการเติบโตของเดนไดรต์สังกะสีได้อย่างมีประสิทธิภาพ

Jin Cao และคณะ [13] ได้ใช้วิธีการตัดแปลงกระดาษกรองไมโครไฟเบอร์ชนิดเส้นใยแก้ว (GF) ที่ทำหน้าที่เป็นตัวคั่น โดยตัดแปดตัวคั่นด้วยกราฟีนออกไซด์ (Graphene oxide) โดยใช้วิธีการกรองแบบสุญญากาศ (Vacuum filtration) เรียกตัวคั่นชนิดนี้ว่า ตัวคั่น GF/GO จากการทดลองนี้แบตเตอรี่ที่ใช้ตัวคั่น GF/GO สามารถใช้งานได้อย่างเสถียรได้ถึง 500 รอบ และยังคงปราศจากเดนไดรต์สังกะสี ณ ความหนาแน่นกระแส (Current density) 20 mA cm^{-2} เมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้ตัวคั่นกระดาษกรองไมโครไฟเบอร์ชนิดเส้นใยแก้ว (GF) แบบเปลือย จะพบว่าเดนไดรต์สังกะสีเกิดขึ้นที่ผิวขั้วแอโนดสังกะสีและเกิดการลัดวงจรหลังจากผ่านไปเพียง 50 รอบเท่านั้น

Jiugang Hu และคณะ [18] ได้ศึกษาเกี่ยวกับประสิทธิภาพในการยับยั้งเดนไดรต์สังกะสีในระหว่างการพอกด้วยไฟฟ้า (Zinc electrodeposition) โดยใช้สารที่ได้มาจากไทโอยูเรีย (Thiourea derivatives) เป็นสารเติมแต่ง (Additives) ใน 20 g/L ของสารละลายในน้ำที่ประกอบด้วย $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 2 mol/L และ NH_4Cl ปริมาณ 4 mol/L ซึ่งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยไทโอยูเรีย (Thiourea), อัลลิลไทโอยูเรีย (Allylthiourea) และเมธิลไทโอยูเรีย (Methylthiourea) จะเป็นสารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมไว้ การทดลองนี้พบว่าไทโอยูเรียสามารถยับยั้งการสร้างเดนไดรต์สังกะสี อีกทั้งอัลลิลไทโอยูเรียและเมธิลไทโอยูเรียสามารถยับยั้งการก่อตัวของเดนไดรต์สังกะสีได้อย่างมีประสิทธิภาพกว่าและปรับเปลี่ยนการวางแนวและสัญญาณของผลึกโลหะสังกะสีได้

Haiyan Wang และคณะ [19] ได้พัฒนาแอโนดสังกะสีปราศจากเดนไดรต์แบบสามมิติโดยให้สังกะสี (วัสดุแอโนด) โตอยู่บนพื้นผิวตาข่ายทองแดง (วัสดุตัวรับกระแส) ซึ่งจะประสานกันระหว่างผิวของสารละลายของแข็งทองแดง-สังกะสี โดยใช้สารเติมแต่งอิเล็กโทรไลต์ในงานวิจัยนี้เป็นโพลีอะคริลาไมด์ (PAM) พบว่าทองแดงที่มีผิวลักษณะเป็นตาข่ายช่วยเสริมการเกิดของสังกะสี อีกทั้งโพลีอะคริลาไมด์ทำให้สังกะสีกระจายสม่ำเสมอในระหว่างกระบวนการเตรียมอิเล็กโทรด หลังจากใช้งานไป 10 รอบ พบว่าแอโนดสังกะสีในชิ้นงานที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีโพลีอะคริลาไมด์ (PAM) เป็นสารเติมแต่งพบว่าพื้นผิวแอโนดเรียบไม่พบเดนไดรต์ และเมื่อนำชิ้นงานที่ใช้อิเล็กโทรไลต์โพลีอะคริลาไมด์ (PAM) มาเปรียบเทียบกับอิเล็กโทรไลต์เปลือย พบว่าพื้นผิวขั้วแอโนดสังกะสีที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เปลือยจะเปลี่ยนเป็นพื้นผิวที่หยาบกว่าและพบเดนไดรต์ในขนาดต่างๆที่ความหนาแน่นกระแส (Current density) 0.2 mA cm^{-2} ชิ้นงานที่ใช้อิเล็กโทรไลต์โพลีอะคริลาไมด์ (PAM) ยังคงใช้งานได้มากกว่า 350 ชั่วโมง อีกทั้งเมื่อทดสอบในแบตเตอรี่ Zn / MnO_2 ยังให้อายุการใช้งานสูงถึง 600 รอบ (ความจุคงที่ 98.5% ที่ 1000 mA g^{-1}) กลยุทธ์ในงานนี้จึงมีประสิทธิภาพสูงในการยับยั้งการเติบโตของเดนไดรต์

หากพิจารณาจากงานวิจัยต่างๆที่ได้กล่าวมาข้างต้นแล้วนั้น จะพบได้ว่ามีทั้งงานวิจัยที่ได้ทำการดัดแปลงวัสดุขั้วแอโนด (Anode modification), งานวิจัยที่ได้ทำการดัดแปลงอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte modification) และงานวิจัยที่ได้ทำการดัดแปลงวัสดุตัวคั่น (Separator modification) ซึ่งกราฟีนออกไซด์ถูกใช้ดัดแปลงวัสดุโดยการเคลือบลงบนผิวตัวคั่นและเคลือบบนผิววัสดุแอโนดเพื่อบรรลุผลในเรื่องการยับยั้งการโตของเดนไดรต์สังกะสีได้ดีเยี่ยมและมีความโดดเด่นมากในการเพิ่มอายุการใช้งานแบตเตอรี่ จึงมีความน่าสนใจกับการที่จะดัดแปลงอิเล็กโทรไลต์โดยนำอนุภาคของแข็งกราฟีนออกไซด์มาทำหน้าที่เป็นสารเติมแต่งของแข็งในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เหลวที่ซึ่งอนุภาคกราฟีนออกไซด์มีน้ำหนักเบาและมีสมบัติการลอยตัวอยู่ในสารละลายของเหลวที่มีส่วนประกอบของน้ำได้ดี อีกทั้งยังไม่มีงานวิจัยใดทำมาก่อน

ดังแสดงในงานวิจัยก่อนหน้านี้ กราฟีนออกไซด์เป็นวัสดุถูกนำมาใช้เพื่อการแก้ไขปัญหาคาเกิดเดนไดรต์สังกะสีในแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนเนื่องจากกราฟีนออกไซด์นั้นเป็นวัสดุสองมิติ (2D materials), มีพื้นที่ผิวขนาดใหญ่ (Large surface area) ความสามารถในการเปียกได้ดี (Wettability), ความเสถียรทางเคมีที่ดี (Chemical stability) และที่สำคัญคือกราฟีนออกไซด์สามารถทำให้ผิวสัมผัสของโลหะมีการกระจายตัวของสนามไฟฟ้า (Electric field distribution) ซึ่งเป็นการแก้ไขปัญหาลึกของการยับยั้งเดนไดรต์สังกะสีได้อันเนื่องมาจากการเกิดการกระจุกตัวของสนามไฟฟ้าบนผิวโลหะ (Local electric field) ยิ่งไปกว่านั้นในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [13] ศึกษาวิธีการดัดแปลงตัวคั่น โดยดัดแปลงตัวคั่น GF ซึ่งใช้กราฟีนออกไซด์ ที่กระจายอย่างสม่ำเสมอบนตัวคั่น GF เรียกว่าตัวคั่น GF/GO เมื่อนำตัวอย่างที่ใช้ตัวคั่น GF/GO ไปใช้งานที่ 500 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 20 mA cm^{-2} พบว่าแบตเตอรี่ยังคงไม่พบเดนไดรต์สังกะสี เมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ใช้ตัวคั่น GF พบเดนไดรต์สังกะสีบนพื้นผิวของขั้วแอโนดสังกะสี อีกทั้งยังพบการลัดวงจรหลังจากใช้งานเพียง 50 รอบ

ในวิทยานิพนธ์นี้จะเติมอนุภาคของแข็งกราฟีนออกไซด์เข้าไปในอิเล็กโทรไลต์ (2M ZnSO_4 ในน้ำ DI) กราฟีนออกไซด์จะถูกนำมาใช้ในวิทยานิพนธ์นี้ทำหน้าที่เป็นสารเติมแต่งของแข็งเนื่องจากมีข้อดีหลายประการเช่น พื้นที่ผิวขนาดใหญ่, ความสามารถในการเปียกน้ำได้ดี และเสถียรภาพทางเคมีที่ดี ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [13] ได้พิสูจน์แล้วว่าแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนที่ใช้ตัวคั่น GF แบบดัดแปลงที่มีกราฟีนออกไซด์จะไม่มีส่วนที่ยื่นออกมาของระนาบผลึกของโลหะสังกะสี และไอออนของสังกะสีจะเดินทางในแบบที่กระจายตัวกันอย่างสม่ำเสมอในระหว่างกระบวนการอัด/คายประจุ (Charge/discharge process) ไปสู่ผิวแอโนดสังกะสีภายใต้ผลของการมีกราฟีนออกไซด์ ดังนั้นอนุภาคกราฟีนออกไซด์มีแนวโน้มที่จะเป็นตัวช่วยในอิเล็กโทรไลต์ เพื่อปรับปรุงปัญหาคาเกิดเดนไดรต์สังกะสีได้อย่างดีเยี่ยม

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาผลของการเติมกราฟีนออกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์ต่อสัณฐานของขั้วสังกะสี

1.2.2 เพื่อประกอบแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนที่มีการเติมกราฟีนออกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์ได้สำเร็จและสามารถยืดอายุการใช้งานได้มากขึ้น

1.2.3 เพื่อแก้ไขปรับปรุงประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนโดยการเติมกราฟีนออกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

แบตเตอรี่แบบสมมาตรชนิดสังกะสี ($\text{Zn}||\text{Zn}$ batteries), แบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียม ($\text{Zn}||\text{Ti}$ batteries) และแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ ($\text{Zn}||\text{MnO}_2$ full batteries) ที่ซึ่งมีการเติมกราฟีนออกไซด์ลงในอิเล็กโทรไลต์ (2M ZnSO_4) จะถูกประดิษฐ์ขึ้นในงานวิจัยนี้ ผลของการเติมกราฟีนออกไซด์ในปริมาณแตกต่างกันต่อโครงสร้างจุลภาคของขั้วสังกะสีจะถูกนำมาวิเคราะห์ ประสิทธิภาพเชิงไฟฟ้าเคมี, ความเสถียร และอายุการใช้งานของแบตเตอรี่แบบสมมาตรชนิดสังกะสี, แบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียม ($\text{Zn}||\text{Ti}$ batteries) และแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ ($\text{Zn}||\text{MnO}_2$ full batteries) จะถูกนำมาสืบหาวิจัยโดยการใช้เครื่องโพเทนชิออสแตท (Potentiostat), เครื่องทดสอบประสิทธิภาพแบตเตอรี่ (BTS battery tester), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และกล้องจุลทรรศน์แบบคอนโฟคอลชนิดที่ใช้เลเซอร์ในการสแกน (3D measuring laser microscope) จะถูกนำมาใช้เพื่อนำผลมาวิเคราะห์ผิวขั้วสังกะสีทั้งก่อนและหลังการใช้งานแบตเตอรี่ X-ray Diffractometer (XRD) จะถูกใช้ในการวิเคราะห์ผลึกที่เกิดขึ้นของแอโนดสังกะสีทั้งก่อนและหลังการใช้งาน

CHULALONGKORN UNIVERSITY

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

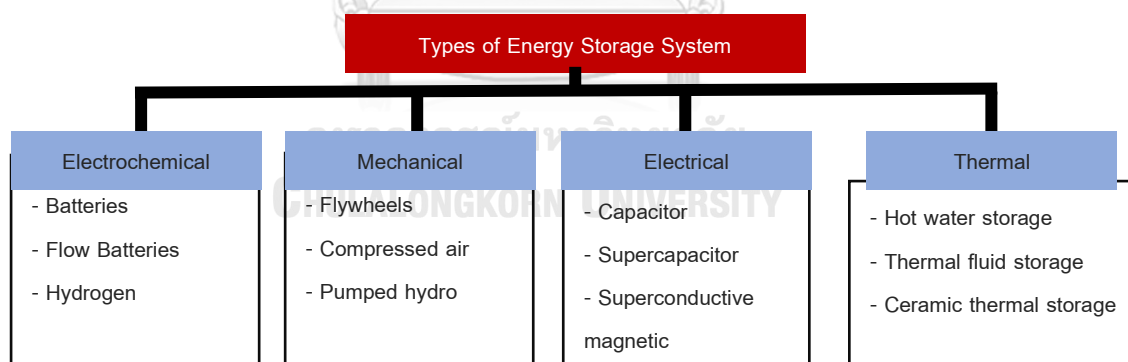
สามารถบรรลุผลในเรื่องการยับยั้งการโตของเดนไดรต์สังกะสีที่เกิดขึ้นบนผิวของแอโนดสังกะสีในแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน อีกทั้งในการยับยั้งการโตของเดนไดรต์สังกะสีนี้จะสามารถบรรลุผลในเรื่องของการเพิ่มอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนได้ ทำให้รู้กลไกการยับยั้งเดนไดรต์สังกะสีของกราฟีนออกไซด์ที่มีต่อแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน

บทที่ 2 การทบทวนวรรณกรรม

2.1 ประเภทของระบบกักเก็บพลังงาน (Types of energy storage system)

ระบบกักเก็บพลังงาน (Energy storage system) สามารถแบ่งประเภทออกเป็น 4 ประเภท ได้แก่ การจัดเก็บพลังงานไฟฟ้าเคมี (Electrochemical energy storage system), การจัดเก็บพลังงานกล (Mechanical energy storage system), การจัดเก็บพลังงานไฟฟ้า (Electrical energy storage system) และการจัดเก็บพลังงานความร้อน (Thermal energy storage system)

รูปที่ 2.1 แสดงการจัดประเภทอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน แบตเตอรี่ (Batteries) และไฮโดรเจน (Hydrogen) จัดเป็นแหล่งเก็บพลังงานไฟฟ้าเคมี ล้อตุ้มกำลัง (Flywheels), ระบบอากาศอัด (Compressed air) และการเก็บพลังงานโดยใช้การปั้มน้ำเก็บไว้ (Pumped hydro) จัดเป็นแหล่งกักเก็บพลังงานกล ตัวเก็บประจุ (Capacitor), ตัวเก็บประจูงยิ่งยวด (Supercapacitor) และแม่เหล็กตัวนำยิ่งยวด (Superconductive magnetic) จัดเป็นแหล่งเก็บพลังงานไฟฟ้า การกักเก็บน้ำร้อน (Hot water storage), การเก็บของเหลวร้อน (Thermal fluid storage) และการกักเก็บความร้อนเซรามิก (Ceramic thermal storage) จัดเป็นการจัดเก็บพลังงานความร้อน [20]



รูปที่ 2.1 ประเภทของระบบกักเก็บพลังงาน [20]

2.2 แบตเตอรี่ปฐมภูมิและแบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Primary and secondary battery)

แบตเตอรี่ถูกจัดประเภทเป็นแหล่งกักเก็บพลังงานไฟฟ้าเคมีซึ่งเป็นระบบจัดเก็บพลังงานประเภทหนึ่ง ซึ่งถ่ายโอนอิเล็กตรอนโดยอาศัยหลักการปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Electrochemical reactions) การกักเก็บพลังงานไฟฟ้าเคมีมาจากศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันของวัสดุ 2 ชนิด เพื่อสูญเสียหรือนำพาอิเล็กตรอนเมื่อวัสดุทั้งสองถูกแช่อยู่ในอิเล็กโทรไลต์เนื่องจากมีศักย์ในการปลดปล่อยอิเล็กตรอนที่ต่างกันความต่างศักย์จึงเกิดขึ้นระหว่างวัสดุทั้ง 2 ชนิด ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดแนวคิดของแบตเตอรี่ แบตเตอรี่สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือแบตเตอรี่ปฐมภูมิ (Primary battery) และหรือแบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Secondary battery) [21] จะกล่าวต่อไปในหัวข้อ 2.2.1 และ 2.2.2 ตามลำดับ

2.2.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (Primary battery)

แบตเตอรี่ปฐมภูมิถูกใช้งานอย่างกว้างขวางสำหรับการใช้งานในนาฬิกา รีโมตควบคุม เป็นต้น และเมื่อพลังงานหมด แบตเตอรี่นั้นๆก็จะถูกทิ้งทันทีเนื่องจากการชาร์จจะไม่สามารถทำได้ในแบตเตอรี่ประเภทนี้ แต่ถึงอย่างนั้นข้อดีของแบตเตอรี่ปฐมภูมิก็มีให้เห็นหลายอย่างด้วยกัน อาทิเช่น ความพร้อมใช้งานทันที (Instant readiness), ค่าพลังงานจำเพาะที่สูง (High specific energy), และอายุการใช้งานสูง (Long lifespan) ซึ่งเป็นข้อดีที่เหนือกว่าแหล่งพลังงานอื่นๆ [21]

2.2.2 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Secondary battery)

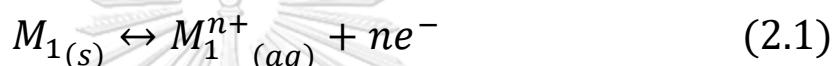
แบตเตอรี่ทุติยภูมิสามารถนำไปชาร์จใหม่ได้โดยอาศัยหลักการของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี การที่ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ทุติยภูมิสามารถย้อนกลับได้นั้นหมายความว่าแบตเตอรี่สามารถชาร์จใหม่ได้ [21]

แอโนด (Anode) คือวัสดุขั้วลบ (Negative electrode) โดยเลขออกซิเดชันของธาตุของแอโนดจะเพิ่มขึ้นระหว่างกระบวนการอัดประจุ (Charging process) ปฏิกิริยาในฝั่งของแอโนดนั้นเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างกระบวนการคายประจุ (Discharging process) และเป็นปฏิกิริยารีดักชันระหว่างกระบวนการอัดประจุ (Charging process) [5]

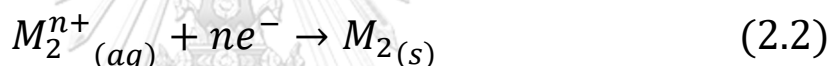
แคโทด (Cathode) คือวัสดุขั้วบวก (Positive electrode) โดยเลขออกซิเดชันของธาตุของแคโทดจะลดลงระหว่างกระบวนการคายประจุ (Discharging process) ปฏิกริยาในฝั่งของแคโทดนั้นเป็นปฏิกริยารีดักชันระหว่างกระบวนการคายประจุ (Discharging process) และเป็นปฏิกริยาออกซิเดชันระหว่างกระบวนการอัดประจุ (Charging process) [5]

2.2.2.1 ปฏิกริยาครึ่งเซลล์ของแบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Half-cell reactions of secondary battery)

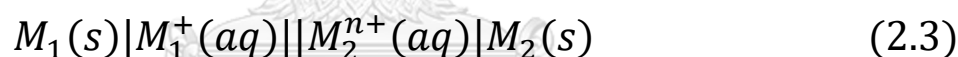
เมื่อแบตเตอรี่คายประจุ ขั้วหนึ่งในแบตเตอรี่จะออกซิไดซ์และกลายเป็นไอออน ดังสมการ 2.1 [21]



โดย $M_{1(s)}$ คือวัสดุรีดิวซ์ และ $M_{1^{n+}(aq)}$ คือ ไอออนที่ถูกออกซิไดซ์ ในขณะเดียวกันในเวลาเดียวกันนั้นปฏิกริยารีดักชันได้เกิดขึ้นที่อีกขั้วหนึ่ง (Counter electrode) ดังสมการ 2.2 [21]



ซึ่งแต่ละปฏิกริยาตามสมการ 2.1 และ 2.2 นั้น เรียกว่าปฏิกริยาครึ่งเซลล์ของแบตเตอรี่ทุติยภูมิ โดยแบตเตอรี่ 1 ก้อน ประกอบด้วย 2 ปฏิกริยาครึ่งเซลล์ สามารถเขียนได้ดังสมการ 2.3 [21]

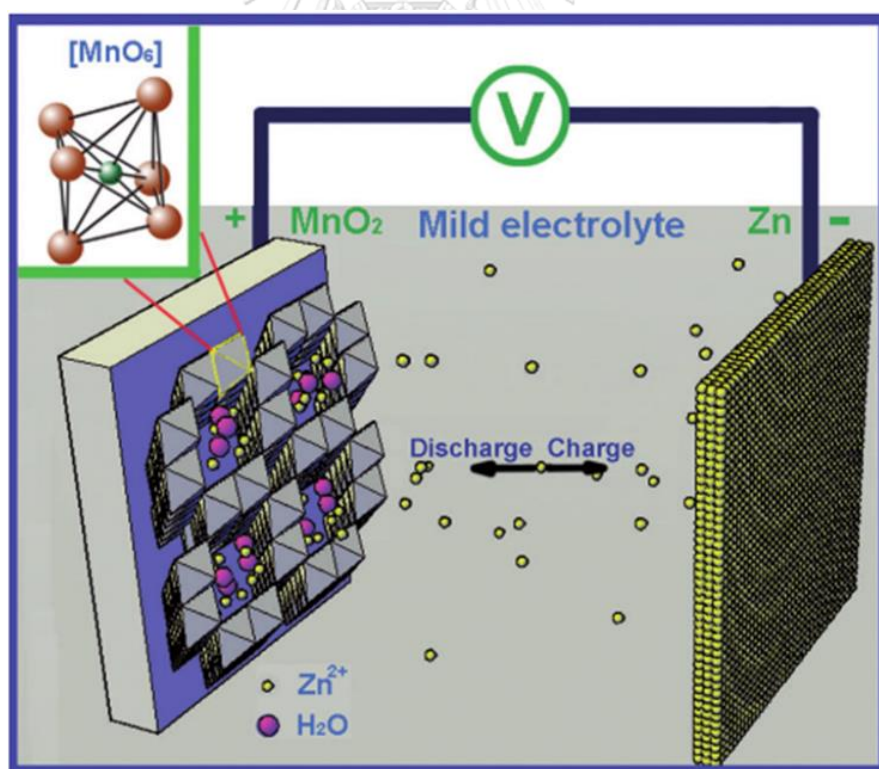


2.3 แบตเตอรี่ที่ชาร์จไฟได้ชนิดซิงค์ไอออน (Rechargeable zinc-ion batteries)

แบตเตอรี่ที่ชาร์จไฟได้ชนิดซิงค์ไอออนจัดเป็นแบตเตอรี่ทุติยภูมิ ซึ่งในปัจจุบันนี้แบตเตอรี่ที่ใช้สังกะสีเป็นหลัก (Zinc-based batteries) มี 3 แบบ คือ แบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน (Zinc-ion batteries), แบตเตอรี่นิกเกิล-สังกะสี (Ni-Zn batteries) และแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (Zn-air batteries) เป็นแบตเตอรี่ทางเลือกหนึ่งที่มีความสนใจอย่างมากเพราะธาตุสังกะสีเป็นธาตุที่มีปริมาณมากในโลก อีกทั้งราคาของธาตุสังกะสีที่ต่ำและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม จึงทำให้มีงานวิจัยเพื่อพัฒนาแบตเตอรี่ที่ใช้สังกะสีเป็นหลักอย่างต่อเนื่อง หากเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่แบบตะกั่ว-กรด (Lead-acid battery) ที่จะปรากฏพบเจอกับสารประกอบที่เกิดขึ้นระหว่างการใช้งานเนื่องจากปฏิกริยาภายในแบตเตอรี่ ความน่าสนใจในการพัฒนาแบตเตอรี่ที่ใช้สังกะสีเป็นหลักคือการพัฒนาวัสดุขั้วแอโนดที่ซึ่งเป็นข้อจำกัดที่ยังขัดขวางการใช้งานในอนาคตของแบตเตอรี่ที่ใช้สังกะสีเป็นหลักซึ่งมีทีม

นักวิจัยที่ยังคงปรับปรุงแก้ไขด้วยกลยุทธ์ต่างๆ เพื่อประสิทธิภาพที่ดีเยี่ยมขึ้นไปกว่าปัจจุบันนี้ของแบตเตอรี่ที่ใช้สังกะสีเป็นหลัก [12]

หากนำแอนโตนลิเทียมที่ใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน (LIBs) และแอนโตนสังกะสีที่ใช้ในแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน มาเปรียบเทียบกัน สังกะสีแสดงศักยภาพการเกิดออกซิเดชัน รีดอกซ์ (Redox potential) ที่ 0.76 V มีค่าความจุปริมาตร (Volumetric capacity) 5855 mAh cm^{-3} มีค่าความจุจำเพาะทางทฤษฎี 819 mAh g^{-1} [22-25] ถึงแม้ว่าแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนจะมีความหนาแน่นพลังงาน (Energy density) และประสิทธิภาพอื่นๆที่ยังคงต่ำกว่าแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน แต่ก็ยังสามารถที่จะพัฒนาให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นได้ ยิ่งไปกว่านั้นแล้วหากเราพิจารณาถึงข้อจำกัดของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์อินทรีย์ (Organic electrolytes) ที่สามารถติดไฟได้ง่าย และการประกอบแบตเตอรี่ที่ต้องในสภาวะแวดล้อมบริสุทธิ์สูงมากส่งผลให้มีความซับซ้อนของการผลิตสูงและต้นทุนการผลิตสูงขึ้นไปด้วย อีกทั้งราคาของธาตุลิเทียมที่สูงมากเมื่อเทียบกับธาตุสังกะสี ด้วยข้อจำกัดทั้งหมดนั้นเอง แบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนจึงอาจจะเป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานแห่งอนาคตที่น่าจับตามองอย่างยิ่ง [12]

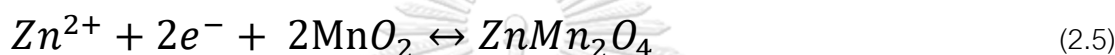


รูปที่ 2.2 แบบจำลองการอัด/คายประจุ (Charge/discharge process) ของแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน [26]

ดังที่แสดงในรูปที่ 2.2 จะพบแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนที่ใช้วัสดุแคโทดเป็น MnO_2 และอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ กระบวนการทางไฟฟ้าเคมีที่เกิดในแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนจะเกิด 2 กระบวนการ อย่างแรกแอนโอดสังกะสีบางส่วนจะละลายโดยไฟฟ้าเคมีกลายเป็น Zn^{2+} ซึ่งเป็นปฏิกิริยาแอนโอด (Anodic reaction) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้ ให้ความจุจำเพาะ (Specific capacity) 820 mAh g^{-1} (แสดงในสมการ (2.4))



อย่างที่สอง Zn^{2+} จะแทรกตัวไปอยู่โพรง (Tunnel structure) ของวัสดุแคโทด MnO_2 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาแคโทด (Cathodic reaction) ซึ่งมีความจุมากถึง 210 mAh g^{-1} (แสดงในสมการ (2.5))

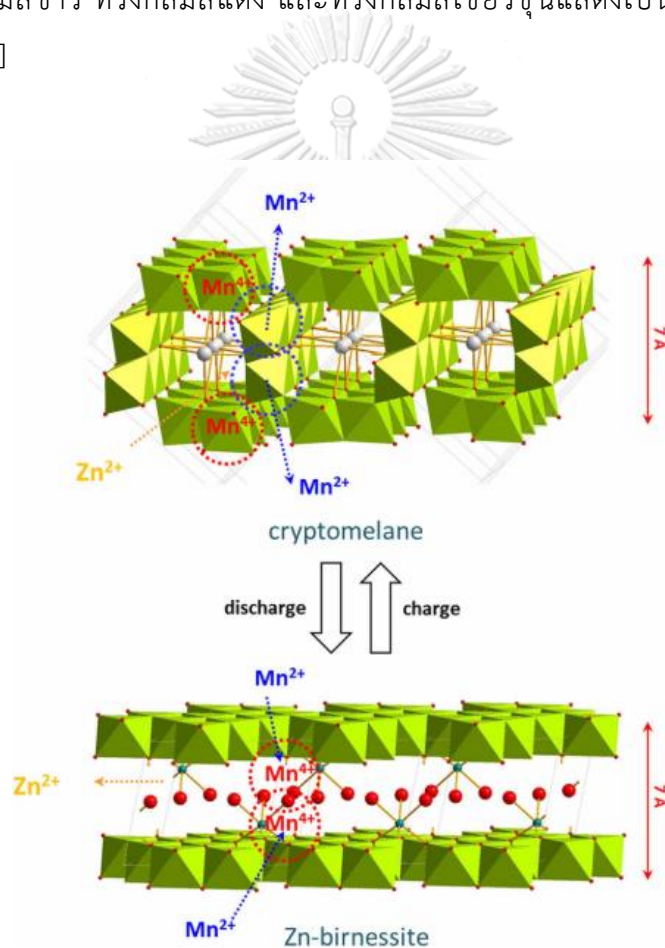


โดยหากพิจารณาถึงส่วนประกอบต่างๆ ในแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนมี 5 ส่วนประกอบหลัก คือ 1.) ตัวรับกระแสสองตัว (Current collectors) 2.) วัสดุขั้วแคโทด (Cathode materials) 3.) วัสดุขั้วแอนโอด (Anode materials) 4.) ตัวคั่น (Separators) 5.) อิเล็กโทรไลต์ (Electrolytes) [12]

2.3.1 วัสดุแคโทดสำหรับแบตเตอรี่แบบชาร์จไฟได้สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์

วัสดุแคโทดที่ใช้สำหรับในแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนชนิดใหม่ เป็นที่นิยมในการวิจัย โดยมีการศึกษาในเรื่อง ปรัสเซียนบลูอนาล็อก (Prussian blue analogs) , Mo_6S_8 , MnO_2 และ V_2O_5 เพื่อปรับปรุงแก้ไขในเรื่องของประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุขั้วแคโทด แต่ด้วยเหตุผลที่ว่าธาตุแมงกานีส (Mn) ที่มีเป็นปริมาณมากกระจายอยู่ทั่วโลก ราคาต้นทุนต่ำ และเป็นหนึ่งในวัสดุที่คุ้มค่าหากนำมาใช้เป็นวัสดุแคโทดเมื่อเทียบกับประสิทธิภาพที่ได้มาจากวัสดุประเภทนี้ วัสดุแคโทด MnO_2 ที่ใช้ในแบตเตอรี่แบบชาร์จไฟได้สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์จึงถูกพัฒนาต่อยอดให้ดียิ่งขึ้นไปอีกมากกว่าวัสดุแคโทดชนิดอื่นๆ [27] โดยกลไกการเก็บประจุหลักๆของวัสดุแคโทด MnO_2 ที่ใช้ในแบตเตอรี่แบบชาร์จไฟได้สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์คือกลไกการแทรกตัวของไอออน Zn^{2+} (Zn insertion mechanism) ในโครงร่างของวัสดุแคโทด MnO_2 [28]

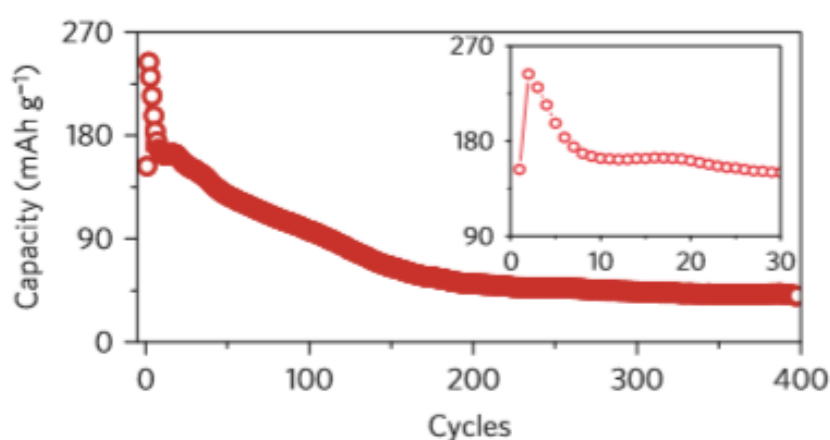
ผลึกพหุสัณฐาน (Crystallographic polymorphs) ของ MnO_2 คือ $\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$, $\delta\text{-MnO}_2$, $\epsilon\text{-MnO}_2$, $\lambda\text{-MnO}_2$ ความหลากหลายผลึกพหุสัณฐานแต่ละชนิดขึ้นอยู่กับประเภทของการเชื่อมโยงระหว่างฐานแปดด้าน (Octahedral) พื้นฐานของ MnO_6 [12] เนื่องด้วย ความเสถียรและโพรงที่มีขนาดใหญ่ของโครงร่าง $\alpha\text{-MnO}_2$ สามารถบรรจุไอออน Zn^{2+} ได้ดี [26] โพรงของ $\alpha\text{-MnO}_2$ ประกอบขึ้นด้วยโซ่คู่แบบแบ่งมุม (Corner-shared double chains) ซึ่งประกอบด้วย MnO_6 แปดเหลี่ยม มีไอออนบวกหรือไอออนประสานที่แตกต่างกันจึงสามารถที่จะทำให้อิออน Zn^{2+} อยู่ในโพรงของโครงร่าง $\alpha\text{-MnO}_2$ ได้ [12] ดังแสดงในรูปที่ 2.3 รูปแปดเหลี่ยมสีเขียว ทรงกลมสีขาว ทรงกลมสีแดง และทรงกลมสีเขียวขุ่นแสดงเป็น MnO_6 , K^+ , H_2O , Zn^{2+} ตามลำดับ [29]



รูปที่ 2.3 แบบจำลองกลไกการแทรกตัวของไอออน Zn^{2+} ภายในโพรงของ $\alpha\text{-MnO}_2$ [29]

2.3.2 อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในแบตเตอรี่แบบชาร์จไฟได้สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์

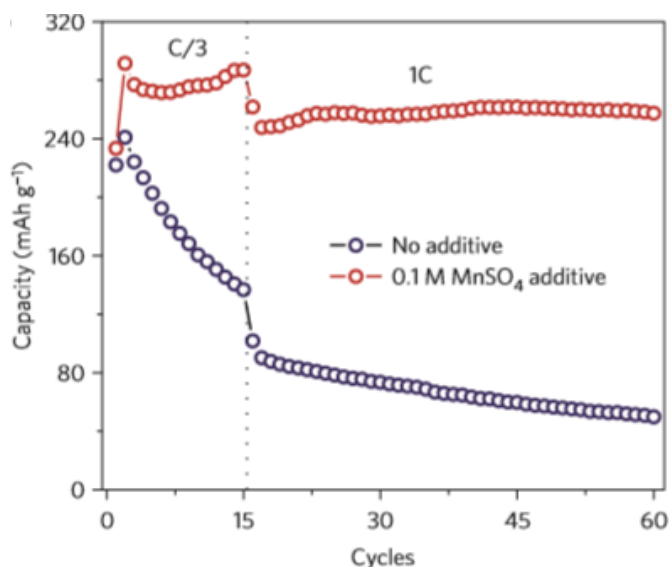
อิเล็กโทรไลต์เหลว $ZnSO_4$ โดยทั่วไปแล้วมักจะถูกใช้ในแบตเตอรี่แบบชาร์จไฟได้สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ และพบว่าแรงดันไฟฟ้าใช้งานเฉลี่ยมีค่า 1.44 V (เมื่อเทียบกับสังกะสี) หากดูไปที่การใช้งานไป 2 รอบ พบความจุ 210 และ 255 $mA\ g^{-1}$ [28] แต่อย่างไรก็ตาม จะเห็นได้ว่าความจุจำเพาะของแบตเตอรี่ลดลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งปรากฏขึ้นในกระบวนการใช้งานวนซ้ำ (Cycling process) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 [28]



รูปที่ 2.4 ประสิทธิภาพการใช้งานวนซ้ำที่ C/5 ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ $2M\ ZnSO_4$ ($1C=308\ mA\ g^{-1}$ โดยความจุขึ้นอยู่กับมวลของ MnO_2) [28]

ปัญหาความจุที่ลดลงอย่างต่อเนื่องเกิดขึ้นเพราะว่า ไอออน Mn^{2+} เกิดการละลายตัวอย่างช้าๆ ในอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ จึงไปเปลี่ยนสมดุลของการละลายของวัสดุแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์ และการละลายจะลดลงจนถึงจุดที่มีเสถียรภาพในตนเอง จึงเป็นเหตุผลว่าทำไมในช่วงแรกค่าความจุจำเพาะของแคโทดถึงลดลงอย่างรวดเร็ว แต่เมื่อถึงรอบการวนซ้ำที่เกิน 100 รอบ พบว่าอัตราการลดลงของความจุจึงน้อยมากๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 [28]

ประสิทธิภาพในการวนซ้ำ (Cycling performance) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ปรากฏชัดเจนถึงการปรับปรุงแก้ไขที่สามารถทำได้สำเร็จเมื่อทำการเติม $0.1M\ MnSO_4$ ลงไปในอิเล็กโทรไลต์ $2M\ ZnSO_4$ ความจุจำเพาะของวัสดุขั้วแคโทด MnO_2 ที่สูงขึ้นกว่าเดิมในทุกรอบใช้งานของการทดสอบเมื่อได้ทำการเติม $0.1M\ MnSO_4$ ที่ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์ เป็นเพราะว่า $0.1M\ MnSO_4$ ที่เติมลงไปนั้นทำให้เพิ่มความสมดุลที่เหมาะสมของการละลาย Mn^{2+} (ที่มาจากขั้วแคโทดสู่อิเล็กโทรไลต์) และการออกซิเดชันใหม่ของ Mn^{2+} ในอิเล็กโทรไลต์ ฉะนั้นแล้วการเติม $0.1M\ MnSO_4$ ลงไปในอิเล็กโทรไลต์ $2M\ ZnSO_4$ จะเพิ่มความเสถียรของขั้วและแก้ปัญหาลดลงของความจุที่เกิดขึ้นได้ [28]



รูปที่ 2.5 ประสิทธิภาพในการวนซ้ำ (Cycling performance) ของแคโทดที่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่ใช้ไอเล็กโทรไลต์ 2M ZnSO₄ เทียบกับชิ้นงานที่ใช้ไอเล็กโทรไลต์ 2M ZnSO₄ มีสารเติมแต่งเป็น 0.1M MnSO₄ [28]

2.4 ปัญหาการโตของเดนไดรต์สังกะสีบนผิวขั้วแอโนดที่เกิดขึ้นในแคโทดที่ใช้สังกะสีเป็นหลัก

การกำหนดค่าต่างๆ และการควบคุมการอัด/การคายประจุในแคโทดที่ใช้สังกะสีเป็นหลักมีความสำคัญอย่างมากสำหรับการแก้ไขปัญหาการโตของเดนไดรต์สังกะสีที่เกิดขึ้นในวัสดุแอโนดสังกะสี ปัญหาเดนไดรต์สังกะสีของแคโทดที่ใช้สังกะสีเป็นหลักส่งผลกระทบต่ออายุการใช้งานที่ลดลง (จาก 120 ชั่วโมงเหลือเพียง 1.2 ชั่วโมง) และค่าศักย์ไฟฟ้าเกิน (Overpotential) จาก 134 เป็น 380 mV เกิดขึ้นพร้อมกันกับความหนาแน่นกระแส (Current density) ที่เพิ่มขึ้น (จาก 1 เพิ่มเป็น 10 mA cm⁻²) เดนไดรต์สังกะสีเป็นปัญหาอย่างมากเมื่อใช้งานภายใต้ความหนาแน่นกระแสสูง (High current density) และ/หรือมีความจุที่สูง [30]

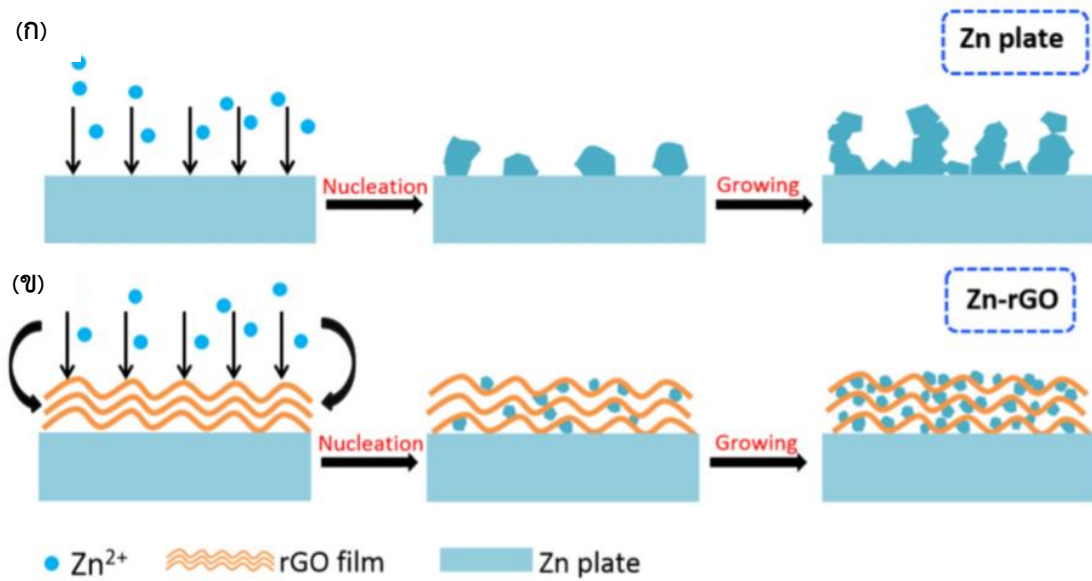
หากพูดถึงการแก้ปัญหาและปรับปรุงพัฒนาเรื่องเดนไดรต์สังกะสีที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวแอโนดสังกะสีที่พบเจอในแคโทดชนิดซิงค์ไอออนนั้น ได้มีทีมนักวิจัยหลายทีมได้ศึกษาแล้ว พบว่ามีวิธีแก้ปัญหาการเกิดของเดนไดรต์สังกะสีที่แตกต่างกัน สามารถแบ่งได้เป็น 3 กรรมวิธี ที่จะสามารถพัฒนาเพื่อแก้ไขปัญหาการเกิดเดนไดรต์สังกะสีในแคโทดชนิดซิงค์ไอออนคือ กรรมวิธีการดัดแปลงวัสดุขั้วแอโนด (Anode modification), กรรมวิธีการดัดแปลงตัวคั่น (Separator modification), กรรมวิธีการดัดแปลงสารละลายไอเล็กโทรไลต์ (Electrolyte modification) ซึ่งจะกล่าวอธิบายถึงรายละเอียดในหัวข้อ 2.5

2.5 วิจัยที่เกี่ยวข้องกับการแก้ปัญหาการเกิดเดนไดรต์สังกะสีในแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน

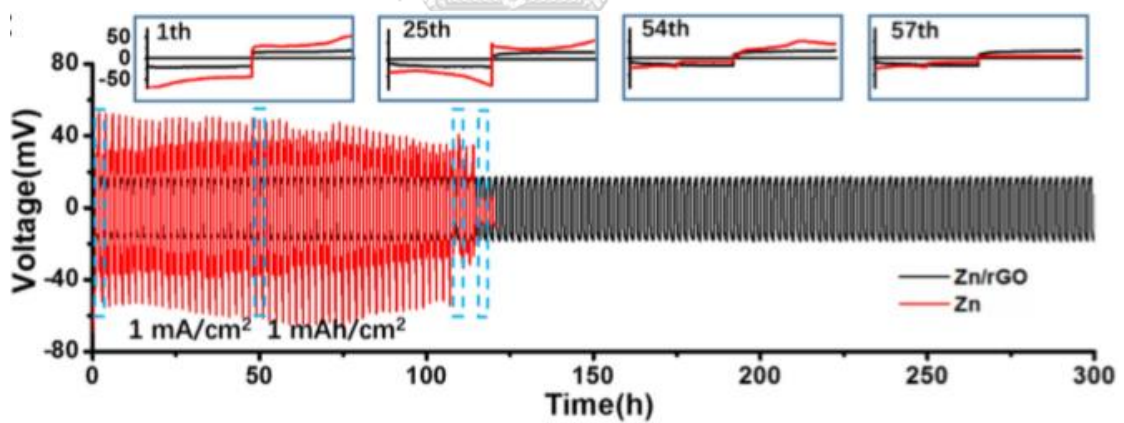
หากพูดถึงปัญหาที่เกิดขึ้นในแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน ปัญหาหนึ่งที่ถูกหยิบยกขึ้นมาถกเถียงกันมากมายคือเรื่องอายุใช้งานที่สั้นของแบตเตอรี่ประเภทนี้ อันเนื่องมาจากการก่อตัวของเดนไดรต์สังกะสีบนผิวแอโนดสังกะสี ซึ่งบริเวณที่เกิดเดนไดรต์สังกะสีนั้นเองจะเกิดบริเวณที่ไม่สามารถแสดงปฏิกิริยาใดๆ ได้ (Passive materials) กล่าวคือไม่สามารถคายประจุ/อัดประจุได้อีกต่อไป เมื่อเกิดเดนไดรต์มากขึ้นเรื่อยๆ บนผิวแอโนดสังกะสี จะทำให้แบตเตอรี่เสื่อมลงเรื่อยๆ จนกระทั่งเดนไดรต์โตขึ้นไปในแนวตั้งฉากจากผิวแอโนดและไปชนกับขั้วแคโทดในท้ายที่สุดก็เกิดไฟฟ้าลัดวงจร ด้วยปัญหาที่เกิดขึ้นนี้จึงทำให้เกิดการพัฒนาวัสดุในแบตเตอรี่เพื่อยับยั้งการเกิดเดนไดรต์สังกะสีบนผิวขั้วแอโนดสังกะสีในแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน สามารถแบ่งประเภทงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการยับยั้งการเกิดเดนไดรต์สังกะสีออกเป็น 3 กรรมวิธี คือ กรรมวิธีการดัดแปลงวัสดุขั้วแอโนด (Anode modification) [31-33] กรรมวิธีการดัดแปลงตัวคั่น (Separator modification) [13, 34, 35] กรรมวิธีการดัดแปลงสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte modification) [36-39]

2.5.1 วิจัยที่เกี่ยวข้องกับการแก้ปัญหาการเกิดเดนไดรต์สังกะสีโดยกรรมวิธีการดัดแปลงวัสดุขั้วแอโนด (Anode modification)

ในงานวิจัยของ Yonggang Wang และคณะ [16] ได้ศึกษาวิจัยเพื่อพัฒนาวัสดุแอโนดที่ปราศจากเดนไดรต์สังกะสีที่จะทำให้ แบตเตอรี่แบบชาร์จไฟได้ชนิดสังกะสี กล่าวคือการโตขึ้นของเดนไดรต์สังกะสีหากเกิดขึ้นแล้วในแบตเตอรี่แบบชาร์จไฟได้ชนิดสังกะสีจะทำให้ลดอายุการใช้งานลงอย่างมากนักวิจัยกลุ่มนี้จึงเล็งเห็นว่าต้องหาวิธีที่จะแก้ปัญหานี้ จึงได้เลือกใช้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) เพื่อทำให้เกิดวัสดุขั้วแอโนดสังกะสีแบบไฮบริดที่ซึ่งมีรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เป็นส่วนประกอบอยู่ด้วยนั่นเอง (Zn/rGO anode) เพราะว่าคุณสมบัติเฉพาะตัวอันโดดเด่นของกราฟีนออกไซด์ที่ว่า มีค่าพื้นที่ผิวสูง มีน้ำหนักเบาเหมาะสมแก่การบรรจุลงไปยังแบตเตอรี่ (น้ำหนักของแบตเตอรี่มีความสำคัญสูงอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมพลังงาน) อีกทั้งยังมีความเสถียรทางกลที่ดีเยี่ยม จึงเป็นผลทำให้การสร้างแอโนดชนิดใหม่ Zn/rGO ส่งผลให้ช่วยยับยั้งการโตของเดนไดรต์สังกะสีที่อาจจะทะลุตัวคั่น (Separator) แล้วไปชนกับขั้วแคโทดในแบตเตอรี่ส่งผลให้เกิดการลัดวงจรในที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.6 (ก) และ (ข) [16]

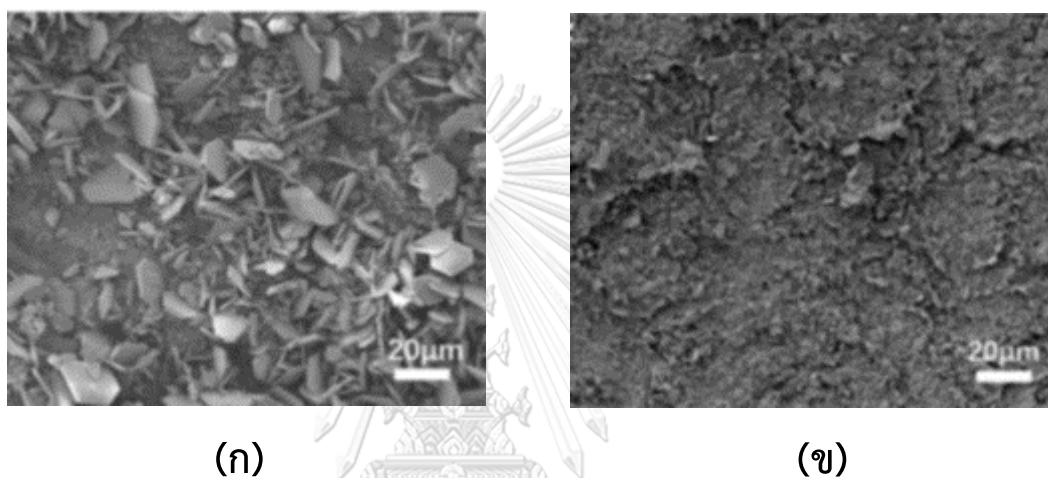


รูปที่ 2.6 แสดงภาพจำลองพฤติกรรมของการพอกตัวของสังกะสีของ (ก) วัสดุแอโนดสังกะสีเปลือย และ (ข) วัสดุแอโนดสังกะสี/รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ [16]



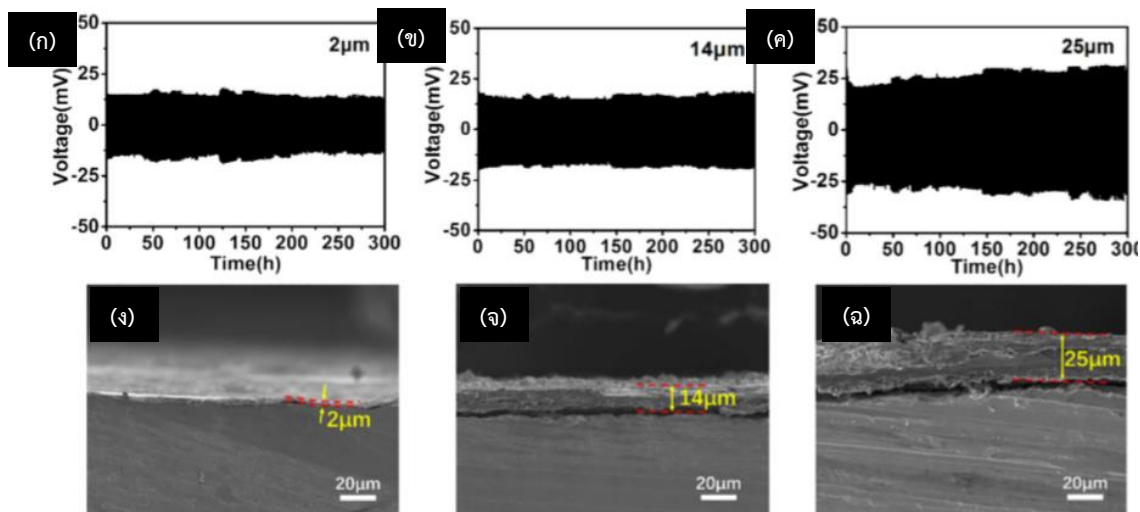
รูปที่ 2.7 การทดสอบหาโปรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไปของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ของชิ้นงานที่ใช้สังกะสีเปลือย (เส้นกราฟสีแดง) ชิ้นงานที่ใช้สังกะสี/รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ภายใต้การทดสอบที่ความหนาแน่นกระแส 1 mA cm^{-2} (stripping/plating capacity = 1 mAh cm^{-2}) [16]

หากดูในรูปที่ 2.7 จะเห็นได้ว่า ที่ความหนาแน่นกระแส 1 mA cm^{-2} รอบการใช้งานของ ชิ้นงานที่ใช้สังกะสี/รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ยังมีความเสถียรอยู่สังเกตได้จากค่า ศักย์ไฟฟ้าเกินที่ใกล้เคียงเดิมตลอดและมีค่าที่ต่ำ กล่าวคือสามารถดูได้จากความกว้างของกราฟตาม แกน y (Voltage (mV)) ที่ต่ำและใกล้เคียงกันในทุกๆ ช่วงเวลาที่ทดสอบตามแกน X (Time (h)) แต่ หากดูที่ชิ้นงานที่ใช้สังกะสีเปลือย (เส้นกราฟสีแดง) จะพบค่าศักย์ไฟฟ้าเกินที่มีค่าสูง และไม่มี ความเสถียรเนื่องจากการเกิดของเดนไดรต์สังกะสีและท้ายที่สุดก็เกิดไฟฟ้าลัดวงจรในที่สุดในรอบที่ 54 [16]



รูปที่ 2.8 รูปภาพ SEM แสดงลักษณะสัณฐาน (ก) ชิ้นงานที่ใช้สังกะสีเปลือยและ (ข) ชิ้นงานที่ใช้สังกะสี/รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์หลังจากใช้งานวนซ้ำไปแล้ว 250 รอบ ภายใต้ความหนาแน่นกระแส 0.2 mA cm^{-2} (stripping/plating capacity = 0.2 mAh cm^{-2}) [16]

เนื่องจากการโตขึ้นเรื่อยๆ ของเดนไดรต์สังกะสีบนผิวแอโนดสังกะสีที่ไม่ผ่านการดัดแปลงใดๆ หลังการใช้งาน 250 รอบ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 (ก) จะพบผิวที่หยาบกว่าและพบเดนไดรต์สังกะสีขนาด $10\text{-}20 \mu\text{m}$ ยิ่งไปกว่านั้นกลุ่มเดนไดรต์ที่พบประกอบไปด้วยหลายเกรนและบางอนุภาคเดนไดรต์สังกะสีมีความแหลมคมมากส่งผลให้ยังเพิ่มแนวโน้มที่จะสามารถโตขึ้นไปทะลุตัวคั่นและไปชนกับวัสดุแคโทดมากขึ้นในระหว่างการใช้งาน [16] แตกต่างจากชิ้นงานที่เคลือบรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (รูปที่ 2.8 (ข)) ที่ค่อนข้างเรียบ

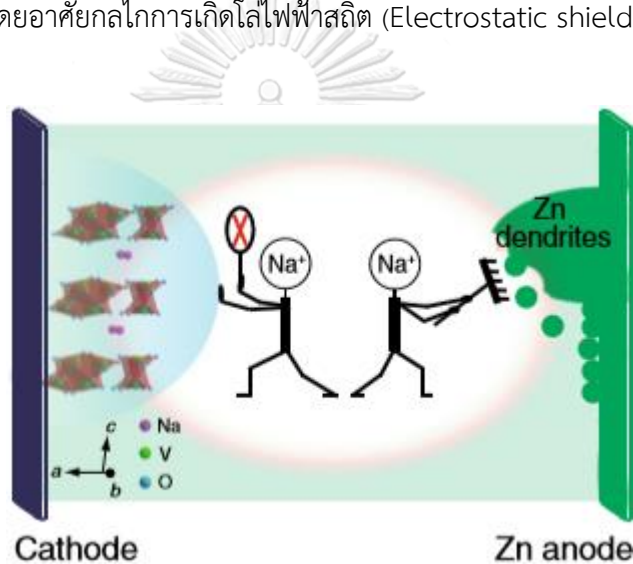


รูปที่ 2.9 โพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไปของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ที่มีความหนาของชั้นเคลือบ (ก) 2 μm (ข) 14 μm (ค) 25 μm และภาพ SEM แสดงความหนาชั้นเคลือบของขั้วแอโนดที่มีความหนา (ง) 2 μm (จ) 14 μm (ฉ) 25 μm

และด้วยข้อดีของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ที่เคลือบอยู่บนแอโนดสังกะสี ทีมนักวิจัยเรื่องนี้จึงเล็งเห็นที่จะศึกษาต่อไปอีกว่าความหนาของการเคลือบรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์บนแอโนดสังกะสีนั้นมีผลอย่างไร ดังแสดงในรูปที่ 2.9 พบว่าพื้นที่ผิวของขั้วแอโนดและความสามารถในการนำไอออน (ionic conductivity) ของอิเล็กโทรไลต์จะเพิ่มขึ้นเมื่อความหนาของการเคลือบรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์บนแอโนดสังกะสีนั้นเพิ่มมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามก็จะพบว่าความต้านทานผิวสัมผัสระหว่างชั้นเคลือบรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เพิ่มขึ้นและการนำไฟฟ้าของวัสดุแอโนดสังกะสี/รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ลดลงอย่างมากเพราะการนำไฟฟ้าที่ต่ำของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เมื่อเพิ่มความหนาของการเคลือบรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ซึ่งในความเป็นจริงแล้วนั้นค่าค่าศักย์ไฟฟ้าเกิน (คำนวณได้จากความกว้างของกราฟตามแกน Y) ควรจะลดลงถ้าความสามารถในการนำไอออน (ionic conductivity) ของอิเล็กโทรไลต์สูงขึ้น งานวิจัยนี้จึงสรุปได้อีก 1 ประเด็นว่าชั้นเคลือบรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่หนาขึ้นทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเกินมีค่าสูงขึ้น [16]

2.5.2 วิจัยที่เกี่ยวข้องกับการแก้ปัญหาการเกิดเดนไดรต์สังกะสีโดยกรรมวิธีการดัดแปลงสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte modification)

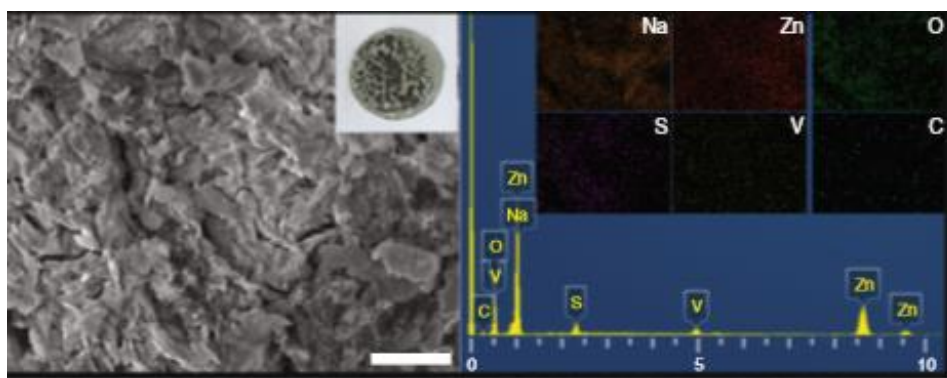
นักวิจัย Jun Chen และคณะ [39] ได้ทำการศึกษาวิจัยในเรื่องสารเติมแต่ง (Additive) ที่มีชื่อว่า Na_2SO_4 ที่เติมลงไปในการละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 พบว่าให้ผลในเรื่องการยับยั้งการโตของเดนไดรต์สังกะสี อย่างไรก็ตาม ในแบตเตอรี่แบบชาร์จไฟได้ชนิดสังกะสี-ไอออน จะใช้ $\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (NVO) ทำหน้าที่เป็นวัสดุขั้วแคโทด เรียกแบตเตอรี่ชนิดนี้ว่าแบตเตอรี่สังกะสี/โซเดียมวานาเดต และผลการวิจัยก็ได้บ่งบอกว่าสารเติมแต่ง Na_2SO_4 นั้นสามารถยับยั้งการโตของเดนไดรต์โลหะสังกะสีได้โดยอาศัยกลไกการเกิดโลไฟฟ้าสถิต (Electrostatic shield mechanism)



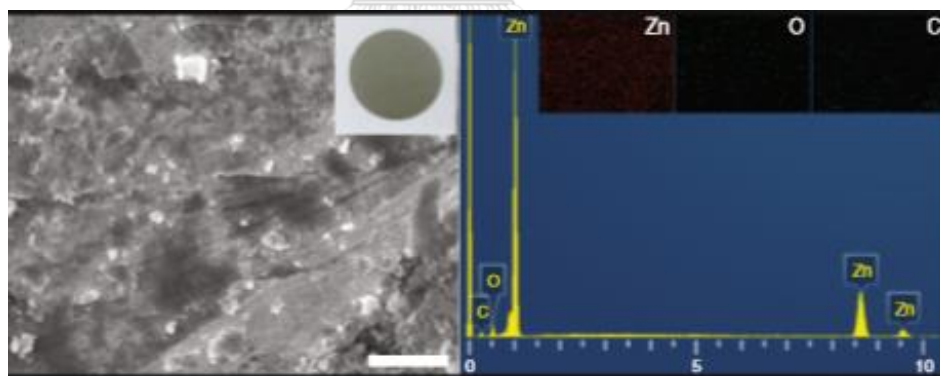
รูปที่ 2.10 แผนภาพแสดงการยับยั้งการละลายของ NVO และการก่อตัวของเดนไดรต์สังกะสีของสารเติมแต่ง Na_2SO_4 [39]

จากที่แสดงในรูปที่ 2.10 แสดงศักย์การเกิดรีดักชัน (Reduction potential) ของ Na^+ มีค่าต่ำกว่าศักย์การเกิดรีดักชันของ Zn^{2+} และกระบวนการแทรก/สกัด (Insertion/extraction process) H^+ และ Zn^{2+} ที่เกิดขึ้นพร้อมๆกันนั้นทำได้สำเร็จในระบบ $\text{Zn}/\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (NVO) ที่ย้อนกลับได้สูง (High reversibility) ของงานวิจัยนี้ ซึ่งหากเทียบกับแบตเตอรี่แบบชาร์จไฟได้ชนิดสังกะสี-ไอออนที่ไม่มีสารเติมแต่ง แบตเตอรี่จะมีกระบวนการแทรก/สกัด (Insertion/extraction process) เพียงแค่ไอออน Zn^{2+} และหากมองไปยังแบตเตอรี่ที่ใช้แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) ที่ซึ่งเป็นระบบ Zn/MnO_2 ในบางงานวิจัยจะมีเพียงแค่กระบวนการแทรก/สกัด H^+ หรือ $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ บ่งชี้ได้ว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ที่มีสารเติมแต่ง Na_2SO_4 สามารถยับยั้งการเกิดเดนไดรต์สังกะสีได้

และเมื่อดูรูปที่ 2.11 และ 2.12 จะเป็นการเปรียบเทียบระหว่างแอนโนดสังกะสีของชิ้นงานที่ไม่มีสารเติมแต่ง Na_2SO_4 ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 และแอนโนดสังกะสีของชิ้นงานที่มีสารเติมแต่ง Na_2SO_4 ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 พบว่าชิ้นงานที่ไม่มีสารเติมแต่ง Na_2SO_4 (รูปที่ 2.11) พบการก่อตัวของเดนไดรต์สังกะสีบนผิวของขั้วแอนโนดสังกะสี ซึ่งต่างจากชิ้นงานที่มีสารเติมแต่ง Na_2SO_4 (รูปที่ 2.12) ผิวของขั้วแอนโนดสังกะสีจะมีลักษณะที่ค่อนข้างเรียบและไม่พบการก่อตัวของเดนไดรต์สังกะสี [39]

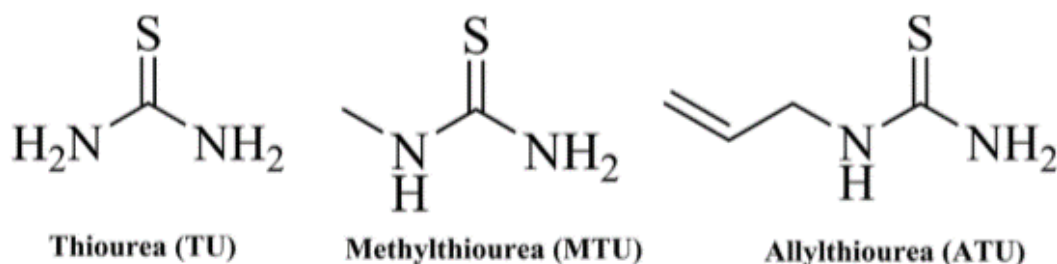


รูปที่ 2. 11 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของชิ้นงานที่ไม่มีสารเติมแต่ง Na_2SO_4 [39]

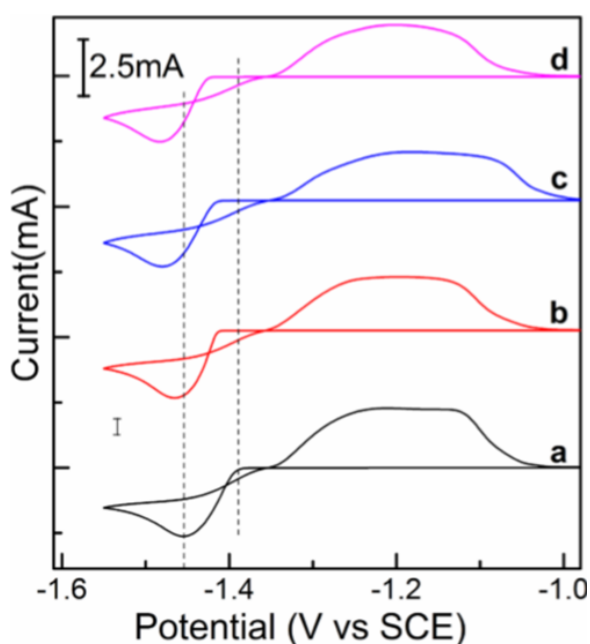


รูปที่ 2. 12 โครงสร้างจุลภาคจาก SEM ของชิ้นงานที่มีสารเติมแต่ง Na_2SO_4 [39]

Jiugang Hu และคณะ [18] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการยับยั้งการโตขึ้นของเดนไดรต์สังกะสีระหว่างการพอกพูนด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition) โดยใช้สารอนุพันธ์ไทโอยูเรียต่างๆ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เหลว ดังที่แสดงในรูปที่ 2.13 ซึ่งปริมาณของไทโอยูเรีย (TU), อัลลิลไทโอยูเรีย (ATU) และเมทิลไทโอยูเรีย (MTU) จะถูกละลายลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมไว้ ($2 \text{ mol/L NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ผสมกับ $4 \text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$ ในน้ำ DI) โดยใช้สารเติมแต่งอิเล็กโทรไลต์

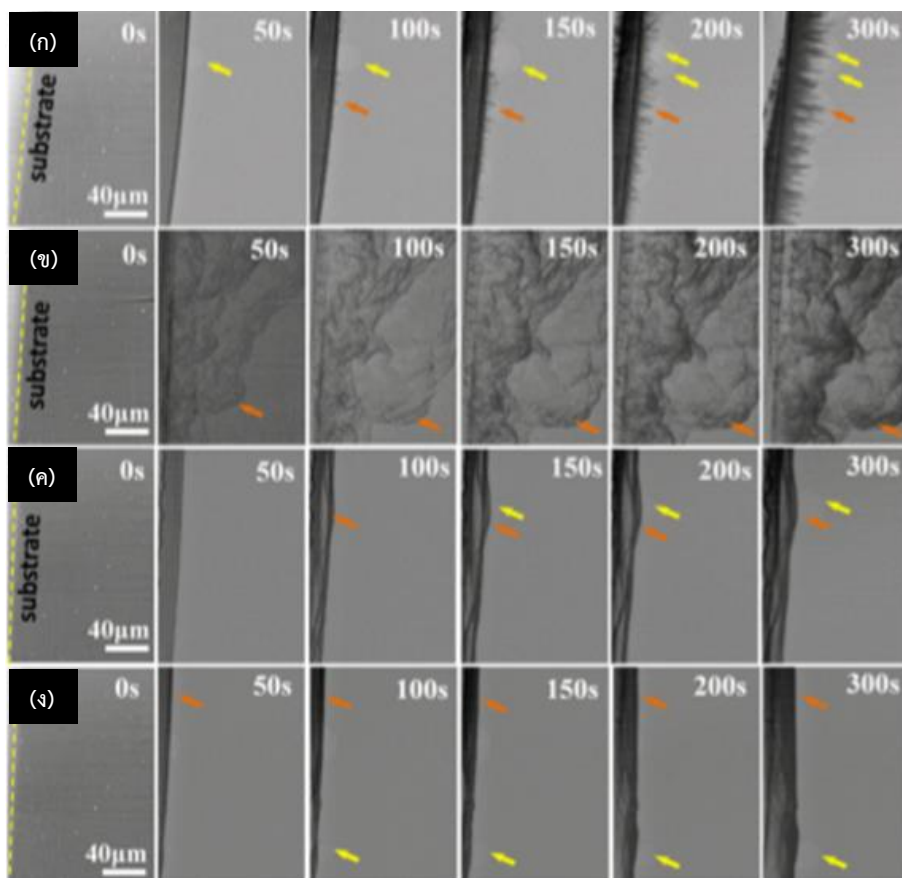


รูปที่ 2. 13 โครงสร้างโมเลกุลของไทโอยูเรียและสารอนุพันธ์ของไทโอยูเรียต่างๆที่ใช้ในงานวิจัย [18]



รูปที่ 2. 14 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสังกะสีที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีสารเติมแต่ง (ปริมาณ 5 mmol/L) แตกต่างกัน (ก) ไม่มีสารเติมแต่ง (ข) ไทโอยูเรีย (TU) (ค) อัลลิลไทโอยูเรีย (ATU) (ง) เมทิลไทโอยูเรีย (MTU) [18]

ดังที่แสดงในรูปที่ 2.14 ไทโอยูเรีย (TU), อัลลิลไทโอยูเรีย (ATU) และเมทิลไทโอยูเรีย (MTU) ที่ถูกเติมลงในอิเล็กโทรไลต์ เมื่อถูกทดสอบเพื่อหาพฤติกรรมของไซคลิกโวลแทมโมแกรมของสังกะสีที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีสารเติมแต่งแตกต่างกัน พบว่าศักย์แรกเริ่มของรีดักชันสังกะสีจะเลื่อนไปทางค่าลบอย่างชัดเจนหลังการเติมสารเติมแต่งเมื่อสังเกตจากรูปที่ 2.14 (ก) ที่ซึ่งไม่เติมสารเติมแต่งใดๆ เทียบกับ ซึ่ในงานที่เติมสารเติมแต่งดังที่แสดงในรูปที่ 2.14 (ข) (ค) และ (ง) อีกทั้งมีพิกัดของรีดักชันสังกะสีเลื่อนไปทางค่าลบอย่างเห็นได้ชัด และอาจกล่าวได้ว่าไทโอยูเรียและสารอนุพันธ์ของไทโอยูเรียต่าง ๆ นั้นแสดงให้เห็นถึงการยับยั้งการเกิดเดนไดรต์สังกะสี [18]



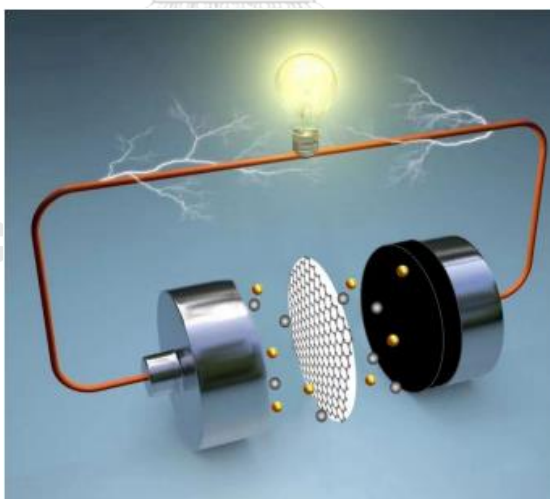
รูปที่ 2. 15 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์ด้วยรังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอนของการพอกตัวสังกะสี ที่ -1.43 V ของชิ้นงาน (ก) ไม่มีสารเติมแต่ง (ข) ไทโอยูเรีย (TU) (ค) อัลลิลไทโอยูเรีย (ATU) (ง) เมทิลไทโอยูเรีย (MTU) [18]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

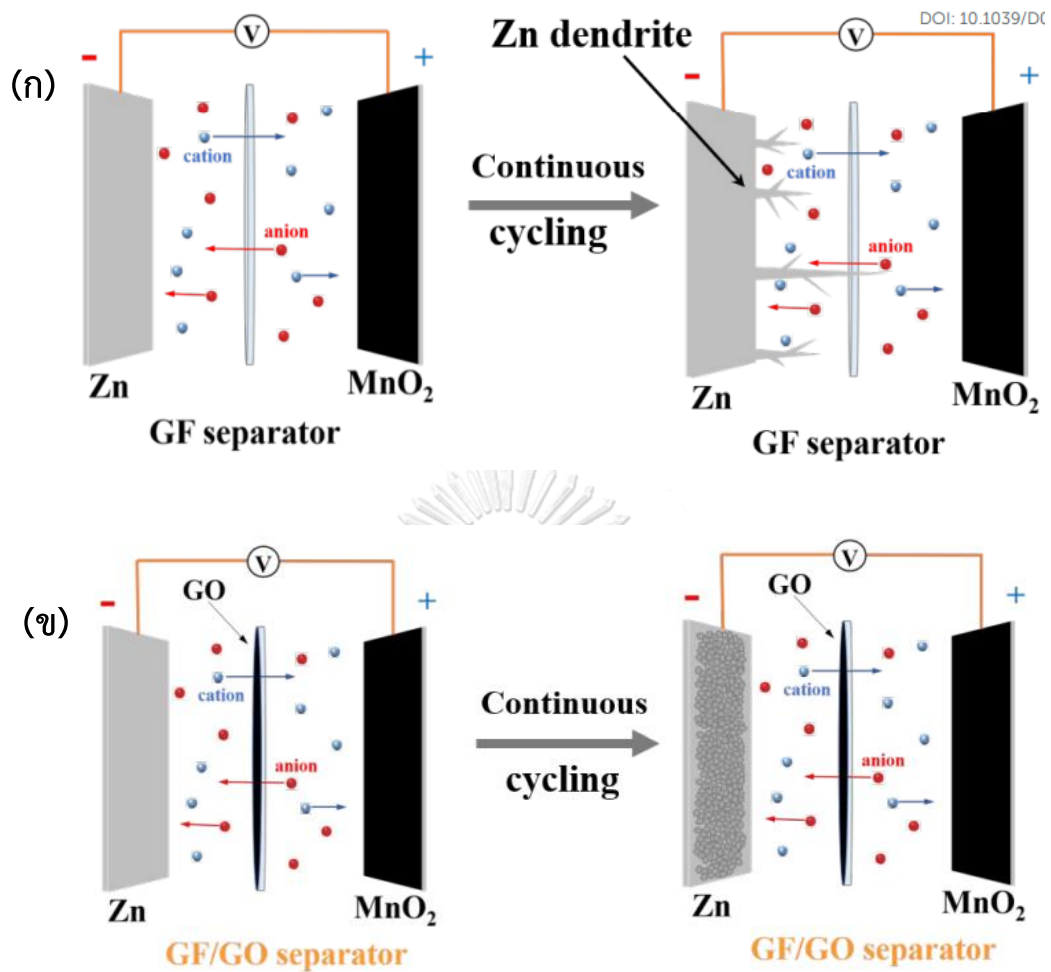
ดังที่แสดงในรูปที่ 2.15 (ก) ในระหว่างวินาทีที่ 50 และ 100 พบว่าเกิดเดนไดรต์สังกะสีขนาดเล็ก แต่เมื่อเวลาผ่านไปวินาทีที่ 300 เดนไดรต์สังกะสีก่อตัวอย่างยิ่งยวดเป็นทิศทางตั้งฉากกับพื้นผิวแผ่นขั้วอ้างอิง ในรูปที่ 2.15 (ข), (ค) และ (ง) และหากพิจารณาที่วินาทีที่ 50 พบว่าอัลลิลไทโอยูเรีย (ATU) และเมทิลไทโอยูเรีย (MTU) สามารถยับยั้งการเกิดเดนไดรต์สังกะสีได้ดีกว่าไทโอยูเรีย [18]

2.5.3 วิจัยที่เกี่ยวข้องกับการแก้ปัญหาการเกิดเดนไดรต์สังกะสีโดยกรรมวิธีการดัดแปลงตัวคั่น (Separator modification)

จากงานวิจัยก่อนหน้า มีทีมนักวิจัยบางกลุ่มที่ได้ดัดแปลงขั้วแอโนดสังกะสีโดยใช้กราฟีนออกไซด์เคลือบบนผิวขั้วแอโนดสังกะสี และให้ผลเรื่องอายุการใช้งานที่ยาวนานขึ้นของแบตเตอรี่ แต่ถึงอย่างไรก็ตามก็ยังไม่สามารถที่จะชี้วัดเพื่อเปรียบเทียบอย่างชัดเจนว่าแท้จริงแล้วหากนำกราฟีนออกไซด์มาใช้ดัดแปลงตัวคั่นจะให้ผลประสิทธิภาพแบตเตอรี่อย่างไร นั่นจึงเป็นเหตุผลที่มีทีมนักวิจัยกลุ่มหนึ่งเล็งเห็นถึงกรรมวิธีที่ยังไม่มีนักวิจัยทดลอง คือการดัดแปลงตัวคั่นโดยใช้กราฟีนออกไซด์ในการดัดแปลงสำหรับแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน (Separator modification) ด้วยคุณสมบัติเอกลักษณ์เฉพาะตัวของกราฟีนออกไซด์ที่สามารถเพิ่มอายุการใช้งาน และจากงานวิจัยก่อนหน้าที่มีผู้วิจัยได้เคลือบกราฟีนออกไซด์บนผิวแอโนดสังกะสี [16] จึงเกิดความคิดที่ว่าถ้ากราฟีนออกไซด์ถูกเคลือบบนผิวของตัวคั่น (Separator) จะทำให้แบตเตอรี่มีอายุการใช้งานที่ยาวขึ้นเช่นเดียวกันหรือไม่ และสามารถยับยั้งการเกิดเดนไดรต์ได้หรือไม่ อย่างไร จึงทำให้ Jin Cao และคณะ [13] ได้เริ่มทำงานวิจัยนี้เพื่อเป็นบทพิสูจน์อีกครั้งสำหรับประสิทธิภาพของกราฟีนออกไซด์ และแบบจำลองการอัด/คายประจุแสดงในรูปที่ 2.16

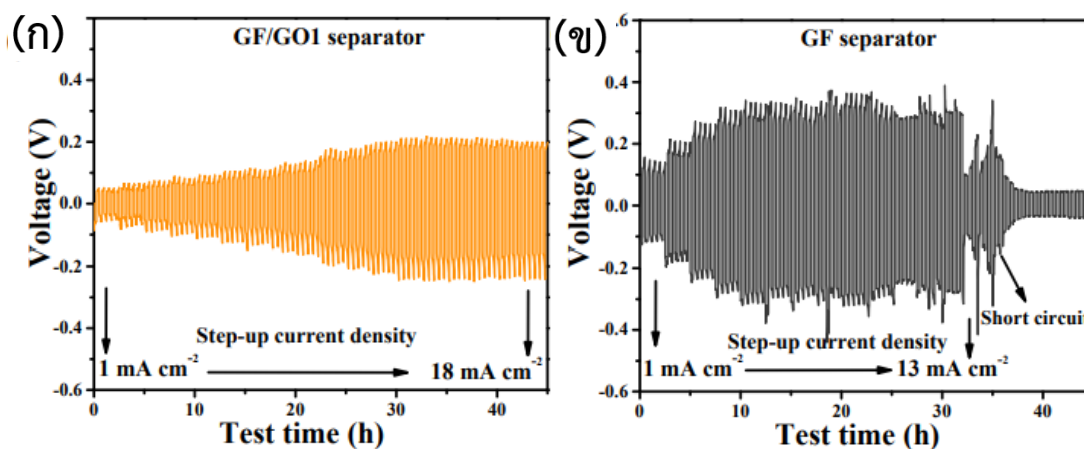


รูปที่ 2. 16 แสดงภาพจำลองของแบตเตอรี่ที่มีกราฟีนออกไซด์เคลือบอยู่บนผิวของตัวคั่น [13]



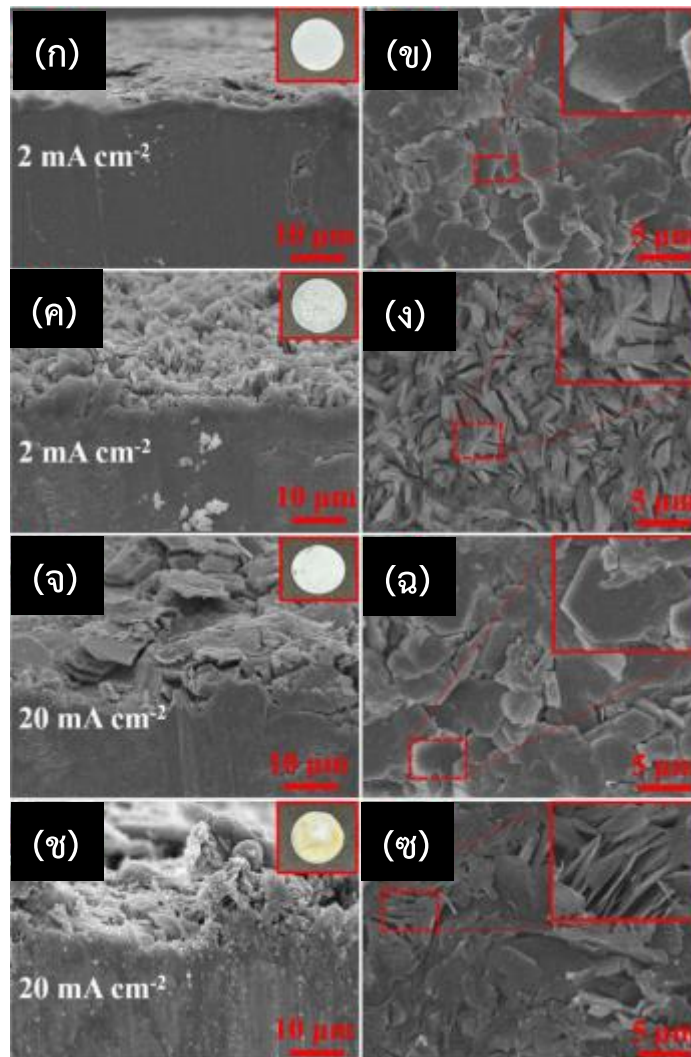
รูปที่ 2.17 แสดงแบบจำลองการอัด/คายประจุ (ก) แบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนที่ไม่เคลือบกราฟีน ออกไซด์บนผิวตัวคั่น (Separator) (ข) แบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนที่เคลือบกราฟีนออกไซด์บนผิวตัวคั่น (Separator) [13]

จากแบบจำลองแบบจำลองการอัด/คายประจุของแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนที่ไม่เคลือบกราฟีนออกไซด์บนผิวตัวคั่น (รูปที่ 2.17 ก) และของแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนที่เคลือบกราฟีนออกไซด์บนผิวตัวคั่น (รูปที่ 2.17 ข) พบว่าหลังใช้งานไประยะเวลาหนึ่ง แบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนที่ไม่เคลือบกราฟีนออกไซด์บนผิวตัวคั่นพบเดนไดรต์สังกะสีเป็นซึ่งหากใช้งานไปเป็นระยะเวลานาน แบตเตอรี่จะเสื่อมและเกิดไฟฟ้าลัดวงจรในท้ายที่สุด [13]



รูปที่ 2. 18 การทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรที่มีตัวคั่นต่างกัน (ก) ใช้ตัวคั่น GF/GO1 (ข) ใช้ตัวคั่น GF โดยตั้งค่าการทดสอบเป็นแบบความหนาแน่นกระแส (Current densities) 'ไม่คงที่' (มีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ) [13]

การทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้างแสดงในรูปที่ 2.18 เพื่อดูประสิทธิภาพการชุบ/การลอก (Plating/stripping performance) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร รูปที่ 2.18 (ก) แสดงให้เห็นว่าเมื่อความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นไปถึง 18 mA cm^{-2} เส้นกราฟแรงดันไฟฟ้าสังกะสีของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรใช้ตัวคั่น GF/GO1 (ตัวคั่นที่ถูกเคลือบด้วยกราฟีนออกไซด์ (GO)) ยังคงรักษาเสถียรภาพได้โดยมีค่าแรงดันไฟฟ้าที่ 0.2 V แต่อย่างไรก็ตามแบตเตอรี่ที่ใช้ตัวคั่น GF (ตัวคั่นที่ปราศจากการถูกเคลือบด้วยกราฟีนออกไซด์) ดังแสดงในรูปที่ 2.18 (ข) เกิดไฟฟ้าลัดวงจรที่ความหนาแน่นกระแส 13 mA cm^{-2} อีกทั้งค่าความต่างศักย์เกิน (Overpotential) ที่มีค่าเกือบ 2 เท่า เมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ที่ใช้ตัวคั่น GF/GO1 เป็นตัวชี้วัดได้ว่าแบตเตอรี่ที่ใช้ตัวคั่น GF มีค่าความต้านทานการถ่ายประจุที่สูงกว่า [13]



รูปที่ 2. 19 รูป SEM แสดงผิวของแอโนดสังกะสีหลังการใช้งานภายใต้ความหนาแน่นกระแส 2 mA cm⁻² (ก)(ข) แบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรที่ใช้ตัวคั่น GF/GO1 (ค)(ง) ใช้ตัวคั่น GF และรูป SEM แสดงผิวของแอโนดสังกะสีหลังการใช้งานภายใต้ความหนาแน่นกระแส 20 mA cm⁻² (จ)(ข) แบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรที่ใช้ตัวคั่น GF/GO1 (ค)(ง) ใช้ตัวคั่น GF [13]

หลังจากทดสอบการใช้งานเป็นระยะเวลา 500 รอบ ภายใต้ความหนาแน่นกระแส 2 mA cm⁻² ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรที่ใช้ตัวคั่น GF/GO1 (รูปที่ 2.19 (ก) และ (ข)) พบว่าการพอกตัวของสังกะสีบนแอโนดสังกะสีมีลักษณะเป็นแผ่นกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและเรียบ แต่ผิวของแอโนดสังกะสีที่พบในแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรที่ใช้ตัวคั่น GF (รูปที่ 2.19 (ค) และ (ง)) มีลักษณะของส่วนที่ยื่นออกมาจากผิวซึ่งระบุได้ว่าเป็นเกล็ดสังกะสีและเดนไดรต์สังกะสี แล้วยิ่งไปกว่านั้นเมื่อได้เพิ่มความหนาแน่นกระแสเป็น 20 mA cm⁻² ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรที่ใช้ตัวคั่น GF/GO1 (รูปที่ 2.19 (จ) และ (ฉ)) พบว่าการพอกตัวของสังกะสีบนแอโนดสังกะสีนั้นยังคงเป็นแผ่น

สม่ำเสมอและเรียบ แต่ผิวของแอโนดสังกะสีที่พบในแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรที่ใช้ตัวคั่น GF (รูปที่ 2.19 (ซ) และ (ข)) ยังคงมีลักษณะของส่วนที่ยื่นออกมาจากผิวซึ่งระบุได้ว่าเป็นเกล็ดสังกะสีและเดนไดรต์สังกะสีดังเช่นในการทดสอบภายใต้ความหนาแน่นกระแสต่ำ [13]

2.6 วัสดุกราฟีนและกราฟีนออกไซด์

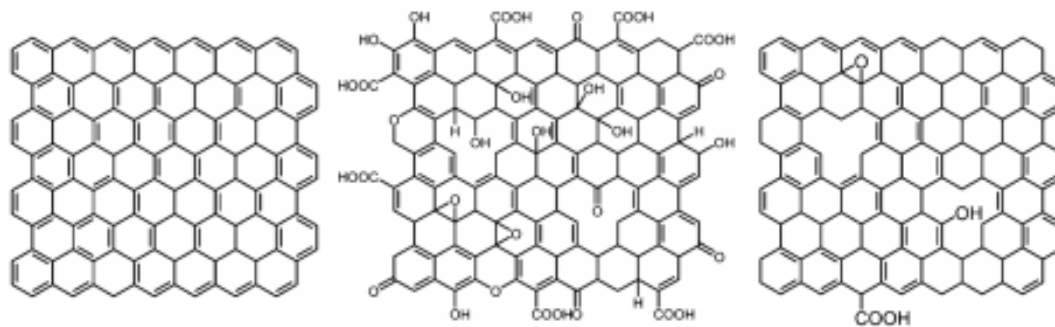
จากงานวิจัยที่ได้พัฒนาเรื่องการปรับปรุงแก้ไขปัญหาเดนไดรต์สังกะสีในแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน ทำให้ทราบได้ถึงอิทธิพลของกราฟีนออกไซด์ที่มีต่อเดนไดรต์สังกะสีทั้งในงานที่เคลือบรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์บนผิววัสดุขั้วสังกะสีแอโนด [16] และงานที่เคลือบกราฟีนออกไซด์ลงบนผิวของตัวคั่น [13] ล้วนให้ประสิทธิภาพทางด้านอายุการใช้งานที่มากขึ้นอันเนื่องมาจากสามารถยับยั้งการโตของเดนไดรต์สังกะสี

ใน 2 ทศวรรษที่ผ่านมา กราฟีนได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก [40] ด้วยคุณสมบัติของกราฟีนที่มีน้ำหนักที่เบามาก, มีพื้นที่ผิวจำเพาะเชิงทฤษฎีที่กว้าง (Theoretical specific surface area) $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, มีค่าความคล่องตัวของอิเล็กตรอนสูง (Electron mobility) $10000 - 50000 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ณ อุณหภูมิห้อง [41, 42], ค่ายังโมดูลัสสูง (Young's modulus) $\sim 1.0 \text{ Tpa}$ [43], การส่งผ่านแสง (Optical transmittance) $\sim 97.7\%$ และมีการนำไฟฟ้าที่ดี (มากกว่าโลหะทองแดง) จึงทำให้กราฟีนได้รับความสนใจที่จะนำไปใช้ในอุปกรณ์หลายๆประเภท [44]

ในแรกเริ่มของการค้นพบกราฟีน นักวิทยาศาสตร์ได้ทำการลองลอกด้วยสก็อตเทปเพื่อให้ได้กราฟีนออกมาสำเร็จ แต่มันก็ได้ผลผลิตที่น้อยเกินไปและรูปร่างไม่มีความสม่ำเสมอ นักวิทยาศาสตร์จึงต้องการที่จะควบคุมปัจจัยการผลิตทั้งหมดให้ได้ ทั้งขนาด รวมไปถึงโครงสร้างทางเคมีที่อาจส่งผลกับสมบัติและด้วยด้วยกรรมวิธีการผลิตกราฟีนโดยการเคลือบผิวด้วยไอเคมี (Chemical vapour deposition, CVD) ทำให้ได้วัสดุกราฟีนบริสุทธิ์ (Graphene) ที่สามารถกำหนดจำนวนชั้นของกราฟีนได้ การนำไฟฟ้าที่ดี จึงเหมาะสมอย่างยิ่งสำหรับด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ โดยโครงสร้างทางเคมีจะแสดงดังรูปที่ 2.20 (ก) [45]

อีกวิธีหนึ่ง คือการผลิตกราฟีนออกไซด์โดยใช้กระบวนการทางเคมี โดยเริ่มต้นจากการออกซิไดซ์แกรไฟต์ เพื่อให้แกรไฟต์เกิดหมู่ฟังก์ชันระหว่างชั้นของแกรไฟต์และทำให้ชั้นห่างออกจากกัน เรียกว่า Exfoliation ด้วยผลลัพท์ที่ได้ของวิธีนี้ยังคงเหลือออกซิเจนที่พัวพันอยู่กับคาร์บอน จึงทำให้เรียกผลผลิตที่ได้ว่ากราฟีนออกไซด์ (Graphene oxide) โดยโครงสร้างทางเคมีจะแสดงดังรูปที่ 2.20 (ข) ออกซิเจนที่ไปพัวพันอยู่นั้นส่งผลให้การนำไฟฟ้าที่น้อยลง จึงมีนักวิจัยได้ทำการลดหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนลง โดยทำปฏิกิริยารีดักชันเรียกว่ารีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Reduced graphene oxide) โดยโครงสร้างทางเคมีจะแสดงดังรูปที่ 2.20 (ค) ซึ่งจุดเด่นของวิธีที่ทำให้ได้ผลผลิตกราฟีน

ออกไซด์คือ สามารถผลิตได้ง่ายไม่ซับซ้อนและลดต้นทุนเวลา สามารถผลิตได้จำนวนมากๆภายใน 1 รอบการผลิต อีกทั้งมีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำกว่าวิธี CVD อย่างมาก [45]



รูปที่ 2. 20 แลตทิซคาร์บอน (Carbon lattice) ของ (ก) กราฟีน (Graphene) (ข) กราฟีนออกไซด์ (Graphene oxide) (ค) รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Reduced graphene oxide) [45]

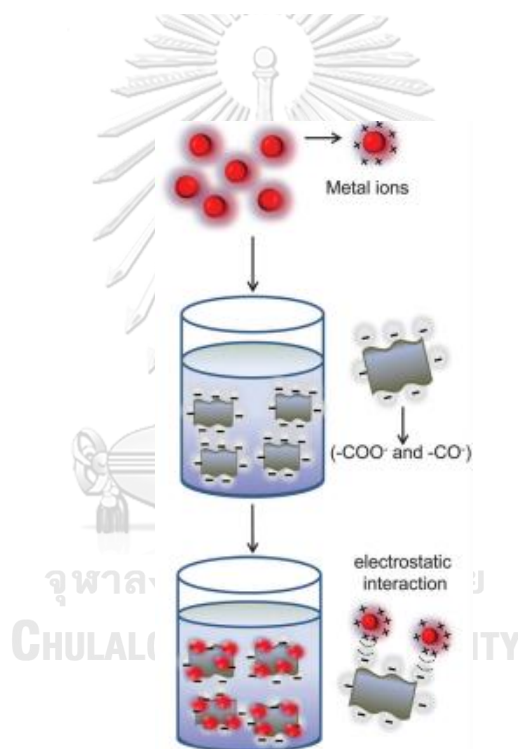
ตารางที่ 2. 1 ภาพรวมของโครงสร้างและคุณสมบัติหลักของวัสดุที่มีกราฟีนเป็นหลัก [43, 46-48]

Properties	Graphene	Graphene Oxide	Reduced Graphene Oxide
Synthesis	Chemical vapor deposition (CVD)	Oxidation and exfoliation of graphite	Reduction of graphene oxide
C:O ratio	No oxygen	2-4	8-246
Young's modulus (TPa)	1	0.2	0.25
Production cost	High	Lowest	Low

หนึ่งในแนวทางที่นิยมใช้กันมากที่สุดสำหรับการใช้จำพวกกราฟีนคือการใช้กราฟีนออกไซด์ เนื่องจากต้นทุนการผลิตที่ต่ำที่สุด, รวดเร็ว และความซับซ้อนในการผลิตต่ำที่สุด กราฟีนออกไซด์คือ รูปแบบของกราฟีนที่ถูกออกซิไดซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.20 (ข) แสดงให้เห็นถึงหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่หนาแน่น (คาร์บอกซิล, ไฮดรอกซิล, คาร์บอนิล, อีพอกซี) ในแลตทิซคาร์บอน กราฟีนออกไซด์สามารถผลิตได้ด้วยต้นทุนที่ต่ำ โดยทำให้เกิดออกซิเดชันทางเคมีของกราฟไฟท์เพื่อไปเป็นกราฟไฟท์ออกไซด์และจากนั้นขัดผิวด้วยเครื่องกำเนิดคลื่นความถี่สูง [49] การเกิดออกซิเดชันของโครงสร้างกราฟไฟท์จะเพิ่มระยะห่างระหว่างชั้นคาร์บอนจาก 0.34 นาโนเมตรเป็น 0.65 นาโนเมตร เป็นการลดพลังงานที่จำเป็นในการแยกชั้นกราฟีน [50] ลักษณะความชอบน้ำ (Hydrophilic) ของออกไซด์กราฟไฟท์ (Oxidized

graphite) จะทำให้น้ำสามารถดูดซับเข้าไปในโครงสร้างแผ่นได้ ทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นเพิ่มขึ้นเป็น 1.15 นาโนเมตร และหลุดออกเป็น 1 ชั้นอะตอมของแลตทิซคาร์บอนที่มีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจน เรียกว่ากราฟีนออกไซด์ [51]

การมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่หนาแน่น (คาร์บอกซิล, ไฮดรอกซิล, คาร์บอนิล, อีพอกซี) ในแลตทิซคาร์บอนของวัสดุกราฟีนหรือที่เรียกกันว่ากราฟีนออกไซด์นั้น ถึงแม้ว่าจะทำให้คุณสมบัติทางไฟฟ้าและทางกล (ตารางที่ 2.1) ต่ำกว่ากราฟีน แต่ก็ยังมีจุดที่น่าสนใจมากนอกเหนือจากต้นทุนการผลิตที่ต่ำที่สุด นั่นคือการที่กราฟีนออกไซด์มีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนในแลตทิซคาร์บอน ส่งผลให้กราฟีนออกไซด์มีคุณสมบัติความชอบน้ำ (Hydrophilic) มากกว่ากราฟีนหรือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ อีกทั้งในงานวิจัยพบว่าสามารถคงตัวเป็นแขวนลอยกระจายอย่างสม่ำเสมอและเสถียรได้ดีมากในน้ำ [49, 52]



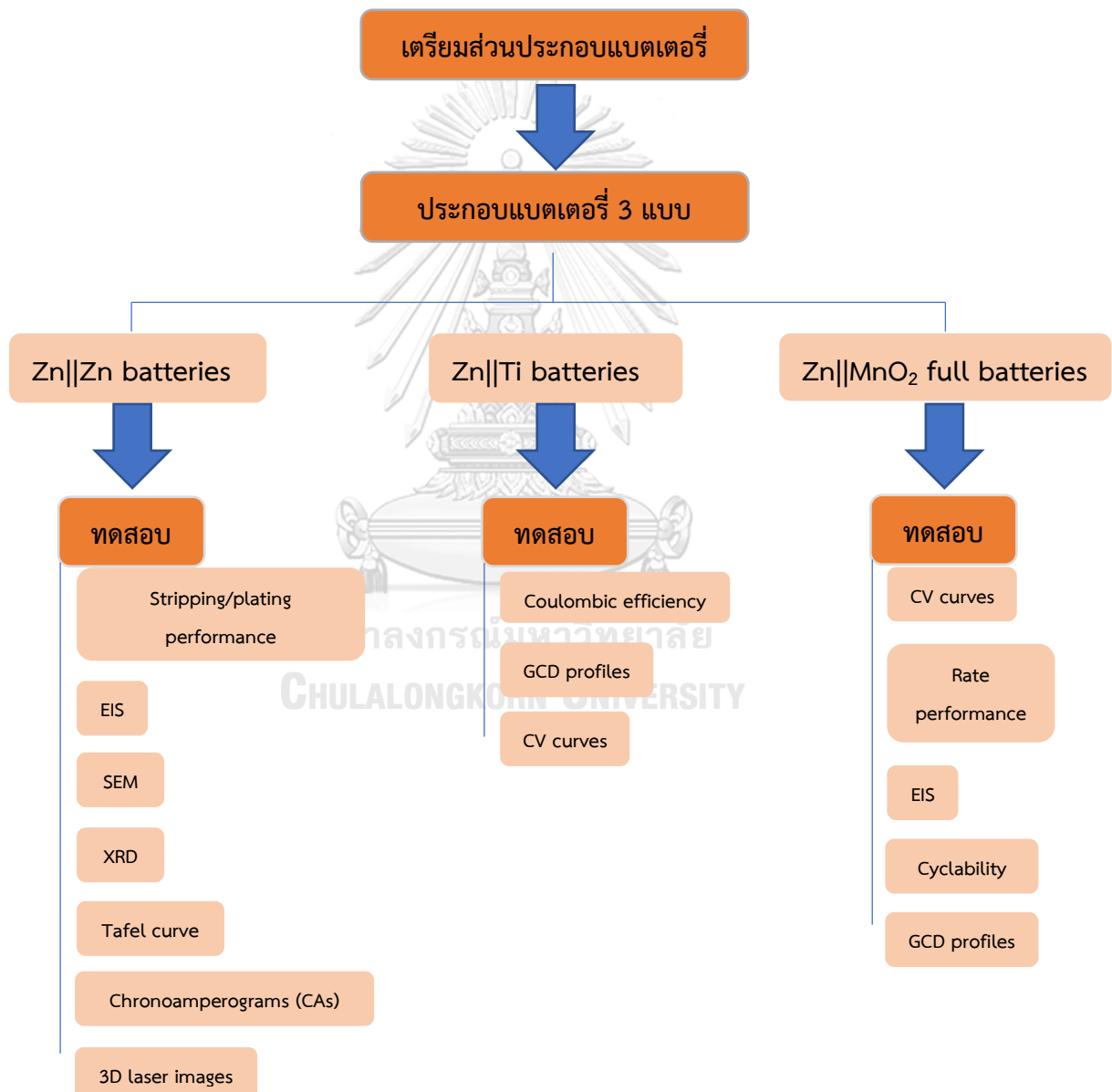
รูปที่ 2. 21 กลยุทธ์ในการใช้กราฟีนออกไซด์เป็นตัวดูดซับเพื่อการกำจัดไอออนของโลหะออกจากสารละลายที่เป็นน้ำ [53]

จากรูปที่ 2.21 แสดงการทดสอบความสามารถการดูดซับไอออนโลหะของแผ่นกราฟีนออกไซด์ที่กระจายตัวอยู่ในสารละลายที่เป็นน้ำ พบว่าเกิดการยึดกันด้วยแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิต (Electrostatic interaction) ของไอออนโลหะและกราฟีนออกไซด์ [53]

ด้วยลักษณะเฉพาะตัวของกราฟีนออกไซด์ที่อยู่ในสารละลายที่เป็นน้ำนี้เองจึงทำให้เกิดความคิดริเริ่มที่ว่า ในเมื่ออายุการใช้งานที่สั้นของแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนเกิดขึ้นจากการที่สนามไฟฟ้าที่กระจายตัวไม่สม่ำเสมอบนผิวแอโนด และจะส่งผลให้เกิดเดนไดรต์สังกะสีบนผิววัสดุขั้วแอโนดสังกะสีและการที่ Zn^{2+} ที่เดินทางกลับมาจากแคโทดไปยังแอโนดไม่สามารถกลับไปถึงได้เพราะได้ไปจับตัวกับอิเล็กโทรไลต์ หากนำอนุภาคกราฟีนออกไซด์ในสถานะของแข็งขนาดเล็กมาทำหน้าที่เป็นสารเติมแต่งของแข็งในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ มีแนวโน้มสูงกว่าการที่อนุภาคกราฟีนออกไซด์ที่กระจายตัวอยู่อย่างสม่ำเสมอเนื่องจากดังที่กล่าวไว้ก่อนหน้านี้ว่าการที่กราฟีนออกไซด์มีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนในแลตทิซคาร์บอน ส่งผลให้กราฟีนออกไซด์มีคุณสมบัติความชอบน้ำและกราฟีนออกไซด์มีพื้นที่ผิวที่กว้างมากๆ กล่าวคือสามารถคงตัวเป็นแขวนลอยกระจายอย่างสม่ำเสมอและเสถียรได้ดีมากในน้ำ อีกทั้งดังที่แสดงในรูปที่ 2.21 ที่แสดงให้เห็นว่ากราฟีนออกไซด์มีความสามารถในการดูดซับโลหะได้ดี [53] ซึ่งมีงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้ทดสอบโดยให้ Zn^{2+} เป็นตัวถูกดูดซับ (Absorbate) และให้กราฟีนออกไซด์เป็นตัวดูดซับ (Absorbent) เพื่อวัดค่าความจุการดูดซับสูงสุด (Maximum absorption capacity, Q_e ($mg\ g^{-1}$)) พบว่าค่า Q_e สูงถึง $246\ mg\ g^{-1}$ [54] และนั่นเองจึงเป็นจุดเริ่มต้นของความคิดที่จะนำกราฟีนออกไซด์มาใช้ในงานนี้เพื่อที่จะกระตุ้นให้ Zn^{2+} เดินทางไปยังแอโนดสังกะสีในระหว่างกระบวนการอัด/การคายประจุได้อย่างสม่ำเสมอและไม่กระจุกตัวกันเพราะมีกราฟีนออกไซด์กระจายตัวสม่ำเสมอในสารละลายอิเล็กโทรไลต์, Zn^{2+} เดินทางไปยังอิเล็กโทรดรวดเร็วขึ้น และความชอบน้ำของกราฟีนออกไซด์และพื้นที่ผิวสัมผัสของกราฟีนออกไซด์ที่มีต่ออิเล็กโทรไลต์นี้เองจึงทำให้ Zn^{2+} ที่อาศัยการเดินทางผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังแอโนดนั้นมีโอกาสสูงที่จะไปเกาะติดกับผิวอนุภาคกราฟีนออกไซด์ที่เสมือนพาหนะที่จะพา Zn^{2+} ไปยังผิวแอโนดอย่างไม่กระจุกตัวกัน ทำให้ลดโอกาสการเกิดของเดนไดรต์สังกะสีได้

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

บทนี้อธิบายถึงรายละเอียดของสารเคมี เครื่องมือต่างๆ แผนการทดลองตั้งแต่แรกเริ่มจนกระทั่งถึงขั้นตอนสุดท้าย รวมไปถึงวิธีที่ใช้ทดสอบแบตเตอรี่ทั้งหมด โดยก่อนที่จะเข้าสู่การอธิบายรายละเอียดในกระบวนการต่างๆ จะทำการสรุปภาพรวมของวิธีการทดลองเป็นแผนภาพดังรูปที่ 3.1 เพื่อให้เห็นภาพได้อย่างชัดเจนยิ่งขึ้น



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงวิธีการทดลอง

3.1 การเตรียมส่วนประกอบแบตเตอรี่

3.1.1 สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือและเครื่องทดสอบที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 3.1 สารเคมี/วัสดุ ที่ใช้สำหรับอิเล็กโทรไลต์

ชื่อสารเคมี/วัสดุ	สูตรเคมี	บริษัทที่เป็นผู้ผลิต
Zinc sulfate	ZnSO ₄	Carlo Erba Co. Ltd.
Graphene oxide (JCGO-99-1-50) (lateral size range: 500 nm~1 μm))	C ₁₄₀ H ₄₂ O ₂₀	Ji Cang Nano Technology Co. Ltd (Nanjing, China)
Deionized water	H ₂ O	

ตารางที่ 3.2 ชื่อสารเคมี/วัสดุที่ใช้สำหรับแคโทด

ชื่อสารเคมี/วัสดุ	สูตรเคมี	บริษัทที่เป็นผู้ผลิต
Poly-vinylidene fluoride (PVDF)	-(C ₂ H ₂ F ₂) _n -	Kynar
Conductive carbon	C	Kynar
Manganese dioxide	MnO ₂	Admas Technology Co. Ltd (Wuxi, China)
N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)	C ₅ H ₉ NO	QRèC
Graphite paper	C	Kynar

ตารางที่ 3.3 ชื่อสารเคมี/วัสดุที่ใช้สำหรับตัวคั่น

ชื่อสารเคมี/วัสดุ	สูตรเคมี	บริษัทที่เป็นผู้ผลิต
polypropylene microporous separator (GF/D 47 mm)	(C ₃ H ₆) _n	Whatman

ตารางที่ 3.4 ชื่อสารเคมี/วัสดุที่ใช้สำหรับแอโนด

ชื่อสารเคมี/วัสดุ	สูตรเคมี	บริษัทที่เป็นผู้ผลิต
Zn foil (thickness: 0.05 mm)	Zn	Guangdong Canrd New Energy Technology Co. Ltd.

ตารางที่ 3.5 ชื่อเครื่องมือที่ใช้ในการผลิตอิเล็กทรอนิกส์

ชื่อเครื่องมือ	บริษัทที่เป็นผู้ผลิต
Hotplate stirrer	LMS

ตารางที่ 3.6 ชื่อเครื่องมือที่ใช้ในการผลิตวัสดุแคโทด

ชื่อเครื่องมือ	บริษัทที่เป็นผู้ผลิต
Hotplate stirrer	LMS
Doctor blade	KJMTI
Vacuum oven	Penta calibration

ตารางที่ 3.7 ชื่อเครื่องมือที่ใช้ในการประกอบแบตเตอรี่

ชื่อเครื่องมือ	บริษัทที่เป็นผู้ผลิต
เครื่องอัด	KJMTI
Doctor blade	KJMTI

ตารางที่ 3.8 ชื่อเครื่องทดสอบที่ใช้สำหรับงานวิจัย

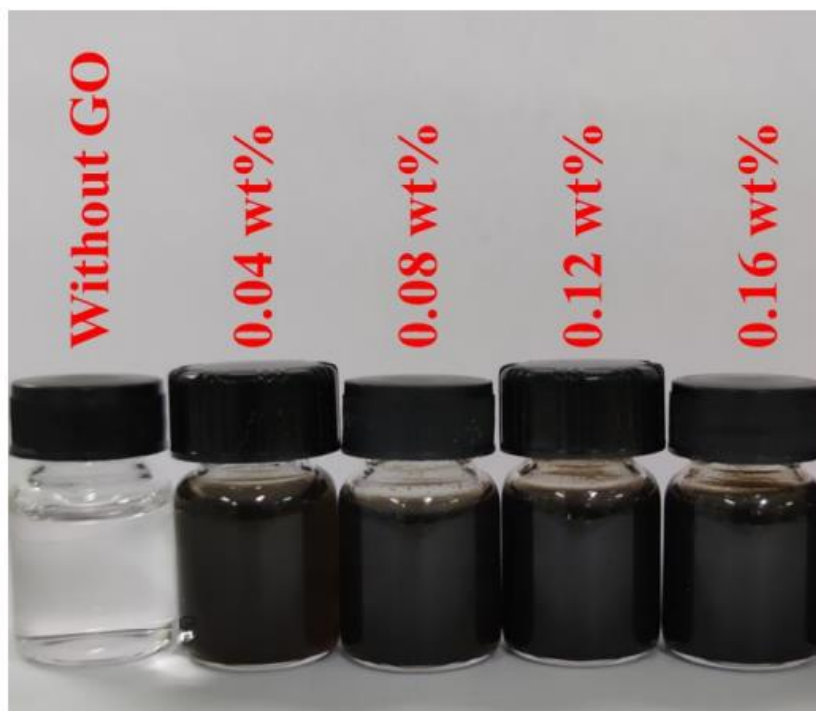
ชื่อเครื่องทดสอบ	บริษัทที่เป็นผู้ผลิตและรุ่นเครื่องทดสอบ
BTS battery tester	Neware, China
Scanning electron microscopy (SEM)	Hitachi S4800
3D measuring laser microscope	Olympus LEXT OLS5000
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	KRATOS AXIS SUPRA
Zeta potential	MALVERN ZSP
Potentiostat	CHI 660E (Chenhua, China)
X-ray Diffractometer (XRD)	BRUKER D8 DISCOVER

3.1.2 ขั้นตอนการเตรียมอิเล็กโทรไลต์

- เริ่มต้นด้วยการตวงน้ำปราศจากไอออน (DI water) ลงในบีกเกอร์
- หลังจากนั้นทำการเติม 2M ZnSO₄ ลงไปโดยการปั่นให้เข้ากันโดยใช้ Hotplate stirrer ณ อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 20 นาที หลังจากนั้นแบ่งอิเล็กโทรไลต์เป็น 5 บีกเกอร์
- เติมกราฟีนออกไซด์ลงไปบีกเกอร์ ในปริมาณแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 3.9
- จากนั้นนำไปเข้าเครื่อง Sonication เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง
- นำไปปั่นอีกครั้งด้วย Hotplate stirrer เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง
- บรรจุในขวดใสเพื่อนำไปใช้งาน ดังแสดงในรูปที่ 3.2

ตารางที่ 3.9 อนุภาคของแข็งกราฟีนออกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกันที่ใช้สำหรับงานวิจัย

อิเล็กโทรไลต์	Graphene oxide (GO) (wt%)
No.1	0
No.2	0.04
No.3	0.08
No.4	0.12
No.5	0.16



รูปที่ 3.2 อิเล็กโทรไลต์ 2M ZnSO₄ ที่มีอนุภาคกราฟีนออกไซด์ปริมาณแตกต่างกัน

3.1.3 ขั้นตอนการเตรียมแคโทด

- เริ่มต้นด้วยการชั่งน้ำหนักของ MnO₂, Conductive carbon และ PVDF ให้ได้อัตราส่วนน้ำหนัก 7:2:1 ตามลำดับ
- นำสารข้างต้นทั้งหมดไปกวนให้เข้ากันโดยใช้ Hotplate stirrer เป็นเวลา 25 นาที ณ อุณหภูมิห้อง
- จากนั้นนำแผ่นกราฟไฟต์ (Graphite paper) ซึ่งทำหน้าที่เป็น Current collector ในแบตเตอรี่มาวางไว้บนแท่นของเครื่อง Doctor blade แล้วกดปุ่ม Vacuum
- จากนั้นหยดสารที่ได้ทำการเตรียมไว้แล้วเป็นแนวขวางจากแผ่นกราฟไฟต์ 1 แนว บริเวณส่วนบนของแผ่นกราฟไฟต์ วางลูกรีดที่จะให้ขนาดความหนาของผิวหลังเคลือบอยู่ที่ 90 ไมครอน แล้วทำการรีดจะสามารถเห็นได้หลังการรีดว่าสารที่ถูกรีดไปนั้นมีความสม่ำเสมอจากลูกรีดที่เสถียรสูง
- หลังจากนั้นนำไปให้ความร้อนใน Dry vacuum oven ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- หลังจากนั้น ทำการตัดเป็นวงกลม เส้นผ่านศูนย์กลาง 14 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องตัดอิเล็กโทรด

3.1.4 ขั้นตอนการเตรียมตัวคั่น

- นำ polypropylene microporous separator (GF/D 47 mm) มาตัดด้วยเครื่องตัดทำ
ให้ได้เป็นตัวคั่นที่เป็นรูปร่างกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 19 มิลลิเมตร

3.2 การประกอบแบตเตอรี่

3.2.1 ขั้นตอนการประกอบ Zn||Zn batteries

- วาง Negative electrode case (CR2032) หงาย
- วาง Spring ลงใน Negative electrode case
- ตามด้วย Spacer ความหนา 1 มิลลิเมตร
- ตามด้วย Zn foil
- จากนั้นวางตัวคั่น (GF/D)
- หยด Electrolyte ที่เตรียมไว้ปริมาณ 200 ไมโครลิตร ลงบนตัวคั่น
- วางทับด้วย Zn foil อีกครั้ง
- นำ Positive electrode case มาปิด
- แล้วนำไปอัด ด้วยเครื่องอัดแบตเตอรี่

3.2.2 ขั้นตอนการประกอบ Zn||Ti batteries

- วาง Negative electrode case (CR2032) หงาย
- วาง Spring ลงใน Negative electrode case
- ตามด้วย Spacer ความหนา 1 มิลลิเมตร
- ตามด้วย Zn foil
- จากนั้นวางตัวคั่น (GF/D)
- หยด Electrolyte ที่เตรียมไว้ปริมาณ 200 ไมโครลิตร ลงบนตัวคั่น
- วางทับด้วย Ti foil
- นำ Positive electrode case มาปิด
- แล้วนำไปอัด ด้วยเครื่องอัดแบตเตอรี่

3.2.3 ขั้นตอนการประกอบ Zn||MnO₂ full batteries

- วาง Negative electrode case (CR2032) หาย
- วาง Spring ลงใน Negative electrode case
- ตามด้วย Spacer ความหนา 1 มิลลิเมตร
- ตามด้วย Zn foil
- หยด Electrolyte ที่เตรียมไว้ปริมาณ 200 ไมโครลิตร ลงบน Zn foil
- จากนั้นวางตัวคั่น (GF/D)
- วางทับด้วยแผ่นกราฟไฟต์ที่ถูกเคลือบผิวด้วย MnO₂ ที่ได้เตรียมไว้ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.1.3
- นำ Positive electrode case มาปิด
- นำไปอัด ด้วยเครื่องอัดแบตเตอรี่

3.3 การทดสอบแบตเตอรี่

3.3.1 การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ที่มีปริมาณกราฟไฟต์ออกไซด์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน

ทำการทดสอบแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรโดยมีการทดสอบทั้งหมด 7 การทดสอบเพื่อให้ได้ค่าต่างๆมาเปรียบเทียบกันในแบตเตอรี่แต่ละชั้น ตามจุดประสงค์ของการทำการทดสอบแต่ละการทดสอบ ดังตาราง 3.10

1.) Voltage profiles จะสามารถทำให้ทราบได้ว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกันส่งผลทำให้แบตเตอรี่ลัดวงจรเมื่อไหร่และแบตเตอรี่เสื่อมช้าหรือเร็วแค่ไหน ซึ่งสามารถดูได้จากเวลาที่แบตเตอรี่ลัดวงจร (Short circuit) และค่าความต่างศักย์เกิน (Overpotential) ของแต่ละแบตเตอรี่ โดยภายหลังที่ทราบผลการทดลองแล้วจะเลือกเฉพาะแบตเตอรี่ที่ให้ผลดีที่สุดเพื่อมาเทียบกับชิ้นที่ไม่เติมกราฟไฟต์ออกไซด์ ทดสอบ 2.) Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) ทำให้ทราบได้ว่าแบตเตอรี่นั้นๆมีค่าความต้านทานภายในเท่าไร 3.) Scanning electron microscope (SEM) ทำให้ทราบถึงความแตกต่างผิวของแอโนดสังกะสีที่เกิดจากการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน 4.) X-ray Diffractometer (XRD) ทำให้ทราบว่าภายหลังการทดสอบแล้วนั้น วัสดุแอโนดสังกะสีจะเกิดระนาบผลึกใหม่หรือไม่อย่างไร 5.) Tafel curve ทำให้ทราบว่าค่า กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion current) ของวัสดุแอโนดสังกะสีที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีกราฟไฟต์ออกไซด์และไม่มีการเติมกราฟไฟต์ออกไซด์นั้นแตกต่างกันอย่างไร 6.) Chronoamperograms (CAs) ทดสอบเพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของการสะสมสังกะสีบนพื้นผิวแอโนดสังกะสีในแต่ละชั้นงาน 7.) 3D laser images เพื่อศึกษารูปลักษณ์ภายนอกทางกายภาพของพื้นผิวแอโนดสังกะสีหลังการใช้งานของแบตเตอรี่

ตารางที่ 3.10 การทดสอบ Zn||Zn batteries ที่มีอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน

วิธีการวิเคราะห์	ชั้นงาน				
	0 wt% graphene oxide	0.04 wt% graphene oxide	0.08 wt% graphene oxide	0.12 wt% graphene oxide	0.16 wt% graphene oxide
Voltage profiles	✓	✓	✓	✓	✓
EIS	✓			✓	
SEM	✓			✓	
XRD	✓			✓	
Tafel curve	✓			✓	
Chronoamperograms (CAs)	✓			✓	
3D laser images	✓			✓	

3.3.2 การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียม (Zn||Ti batteries) ที่มีปริมาณกราฟีนออกไซด์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน

ทำการทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียม โดยมีการทดสอบทั้งหมด 3 การทดสอบเพื่อให้ได้ค่าต่างๆมาเปรียบเทียบกันในแต่ละชั้น ตามจุดประสงค์ของการทำการทดสอบแต่ละการทดสอบ ดังตาราง 3.11 โดย 1.) Coulombic efficiency เพื่อศึกษาอายุของแอโนดสังกะสีและการย้อนกลับของสังกะสี 2.) GCD profiles ทำให้ทราบได้ว่าชั้นงานใดเกิด Zn^{2+} มากกว่า และชั้นงานใดมีจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา (Reaction kinetics) ที่รวดเร็วกว่าบนผิวหน้าวัสดุสังกะสี 3.) CV curves ทำให้ทราบถึงอายุการใช้งานของแอโนดสังกะสี ที่เป็นผลมาจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 3.11 การทดสอบ Zn||Ti batteries ที่มีอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน

วิธีการวิเคราะห์	ชั้นงาน				
	0 wt% graphene oxide	0.04 wt% graphene oxide	0.08 wt% graphene oxide	0.12 wt% graphene oxide	0.16 wt% graphene oxide
Coulombic efficiency	✓			✓	
GCD profiles	✓			✓	
CV curves	✓			✓	

3.3.3 การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn|| MnO₂ full batteries) ที่มีปริมาณกราฟีนออกไซด์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน

ในงานวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จะทำการทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ โดยมีการทดสอบทั้งหมด 5 การทดสอบเพื่อให้ได้ค่าต่างๆมาเปรียบเทียบกันในแบตเตอรี่แต่ละชั้น ตามจุดประสงค์ของการทำการทดสอบแต่ละการทดสอบ ดังตาราง 3.12 1.) CV curves ทดสอบเพื่อดูปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันในแบตเตอรี่ 2.) Rate performance เพื่อวัดค่าความจุจำเพาะของแต่ละชั้นงาน 3.) Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) ทำให้ทราบได้ว่าแบตเตอรี่มีค่าความต้านทานเท่าไร ซึ่งส่งผลต่อการโอนถ่ายประจุและการแพร่ของไอออน 4.) Cyclability เพื่อเป็นค่าชี้วัดได้ว่าแบตเตอรี่ใด มีค่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ (Capacity retention) มากกว่ากัน 5.) GCD profiles สามารถบ่งบอกเรื่องความสามารถในการย้อนกลับของ Zn²⁺ ในแบตเตอรี่

ตารางที่ 3.12 การทดสอบ Zn|| MnO₂ batteries ที่มีอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน

วิธีการวิเคราะห์	ชิ้นงาน				
	0 wt% graphene oxide	0.04 wt% graphene oxide	0.08 wt% graphene oxide	0.12 wt% graphene oxide	0.16 wt% graphene oxide
CV curves	✓			✓	
Rate performance	✓			✓	
EIS	✓			✓	
Cyclability	✓			✓	
GCD profiles	✓			✓	

บทที่ 4 ผลการทดลอง

รายละเอียดเนื้อหาโดยรวมของบทนี้จะอธิบายให้ชัดแจ้งถึงอิทธิพลของกราฟีนออกไซด์ (GO) ที่เติมลงไปในการละลายอิเล็กโทรไลต์ 2M ZnSO₄ ว่าให้ผลที่แตกต่างจากแบตเตอรี่ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์เป็นสารเติมแต่งของแข็ง (Solid additive) อย่างไร

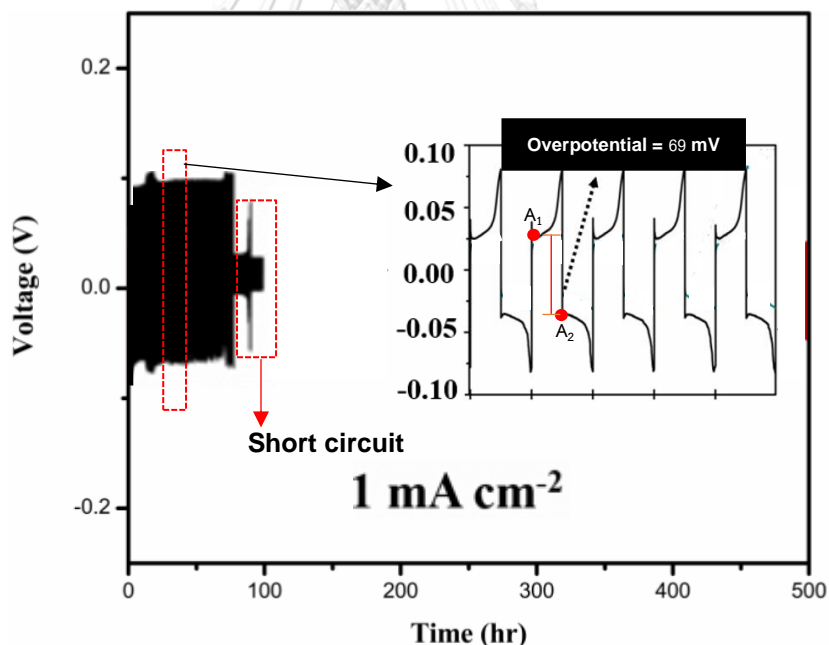
4.1 การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries)

เพื่อทดสอบว่าการทำงานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งได้มีการเติมกราฟีนออกไซด์ ในการใช้งานแบตเตอรี่เป็นระยะเวลานานๆจะส่งผลอย่างไรกับขั้วสังกะสี (Zinc anode) จึงต้องทำการทดสอบโดยการสร้างแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) เพื่อการตรวจสอบทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical investigation) ภายใต้การทดลองที่มีความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน (Current density) 3 การทดสอบ ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4. 1 การตรวจสอบทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical investigation) ในชิ้นงานแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ที่มีกราฟีนออกไซด์ที่แตกต่างกัน ภายใต้ความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน (Current density)

ชิ้นงาน	0 wt% graphene oxide	0.04 wt% graphene oxide	0.08 wt% graphene oxide	0.12 wt% graphene oxide	0.16 wt% graphene oxide
ความหนาแน่นกระแส (mA cm ⁻²)					
1	✓	✓	✓	✓	✓
5	✓			✓	
10	✓			✓	

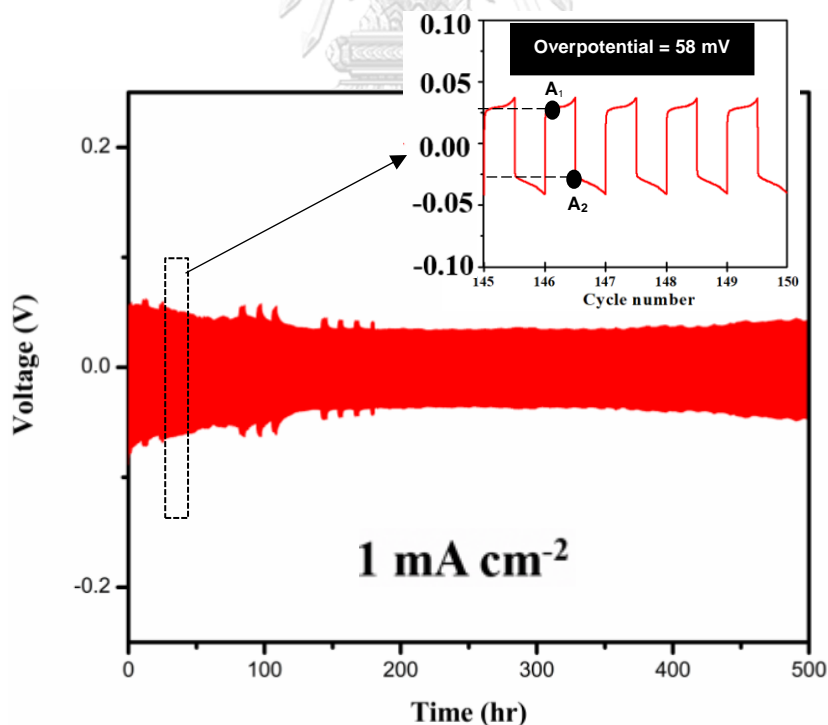
ฟอยล์สังกะสี (Zinc foil) ถูกใช้กันอย่างแพร่หลายในแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน ทำหน้าที่เป็นแอโนดเนื่องจากราคาถูก, หาได้ง่ายเนื่องจากมีปริมาณมากในโลก และประสิทธิภาพด้านความปลอดภัยสูงของสังกะสี อย่างไรก็ตามแอโนดสังกะสีมักพบกับปัญหาเรื่องความเสถียรต่ำอันเนื่องมาจากการเกิดของเดนไดรต์สังกะสีและปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ ด้วยปัญหาเหล่านั้นเองจึงเป็นสาเหตุที่ได้ทำการเติมอนุภาคกราฟีนออกไซด์ลงไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 เพื่อที่จะปรับปรุงปัญหาเรื่องความเสถียรของแอโนดสังกะสี และสามารถตรวจสอบการทำงานของกราฟีนออกไซด์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในแบตเตอรี่ จึงเป็นสิ่งที่จำเป็นอย่างยิ่งที่ผู้วิจัยจะต้องทำการทดสอบหาโปรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร ($\text{Zn}||\text{Zn}$ batteries) ที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ และแบบเติมกราฟีนออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ที่แตกต่างกัน เพื่อพิสูจน์ว่าเมื่อทดสอบแบบการใช้งานเป็นระยะเวลานานนั้นแต่ละชิ้นงานจะให้ผลการทดสอบอย่างไร และเป็นที่ทราบกันว่าในการใช้งานจริงนั้นแบตเตอรี่จะใช้ความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน และทางผู้วิจัยจึงได้แบ่งการทดสอบตรวจหาโปรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไปของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน 3 ค่า คือ 1, 5 และ 10 mA cm^{-2} ดังแสดงในตาราง 4.1



รูปที่ 4.1 โปรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร ($\text{Zn}||\text{Zn}$ batteries) ที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ ภายใต้ความหนาแน่นกระแส (Current density) 1 mA cm^{-2}

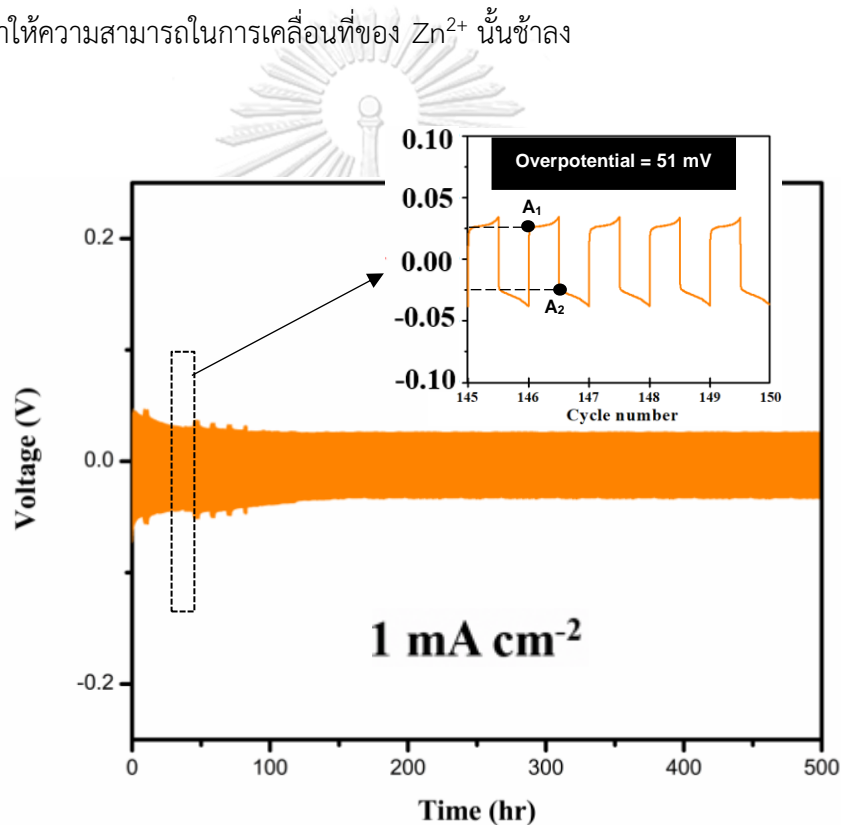
แบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร ที่มีอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 บริสุทธิ์ (ไม่มี GO) ดังที่แสดงในรูปที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าเกิดไฟฟ้าลัดวงจร (Short circuit) หลังจากผ่านการใช้งานไปเพียง 96 ชั่วโมง โดยมีค่าความต่างศักย์เกิน (Overpotential) สูงถึง 69 mV ซึ่งค่าความต่างศักย์เกินสามารถคำนวณได้จากระยะห่างตามแกน Y (Voltage (V)) ระหว่าง A_1 กับ A_2 (รูปที่ 4.1) ภายใต้การใช้งานด้วยความหนาแน่นกระแส 1 mA cm^{-2} อันเป็นผลมาจากการก่อตัวของเดนไดรต์สังกะสี [13]

ในแบตเตอรี่นั้น ค่าความต่างศักย์เกินคือ ความต่างศักย์ (หรือการวัดแรงดันไฟ) ระหว่างแรงดันที่กำหนดตามทฤษฎีหรือทางเทอร์โมไดนามิกส์กับแรงดันจริงภายใต้สภาวะการทำงาน [23] หากมีค่าความต่างศักย์เกินสูงจะมีความหมายว่า มีความต้านทานการถ่ายโอนประจุ (Charge transfer resistance) ที่สูง เนื่องจากค่าความต้านทานเป็นค่าที่เกี่ยวข้องอยู่กับค่าแรงดันไฟฟ้า (V) และกระแส (I) ซึ่งในการทดลองนี้ได้ตั้งค่ากระแสคงที่เพื่อเป็นตัวแปรควบคุมในการทดลอง (1 mA cm^{-2}) จึงพบว่าสาเหตุของค่าความต่างศักย์เกินที่คำนวณได้จากแกน Y ในรูปที่ 4.1 ที่สูงนั้นอาจมาจากความต้านทานการถ่ายโอนประจุที่สูงของชิ้นงาน ซึ่งจะสามารถยืนยันและเปรียบเทียบได้ชัดเจนเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ในการทดสอบต่อไปหลังจากนี้ (รูปที่ 4.2, 4.3, 4.4 และ 4.5)



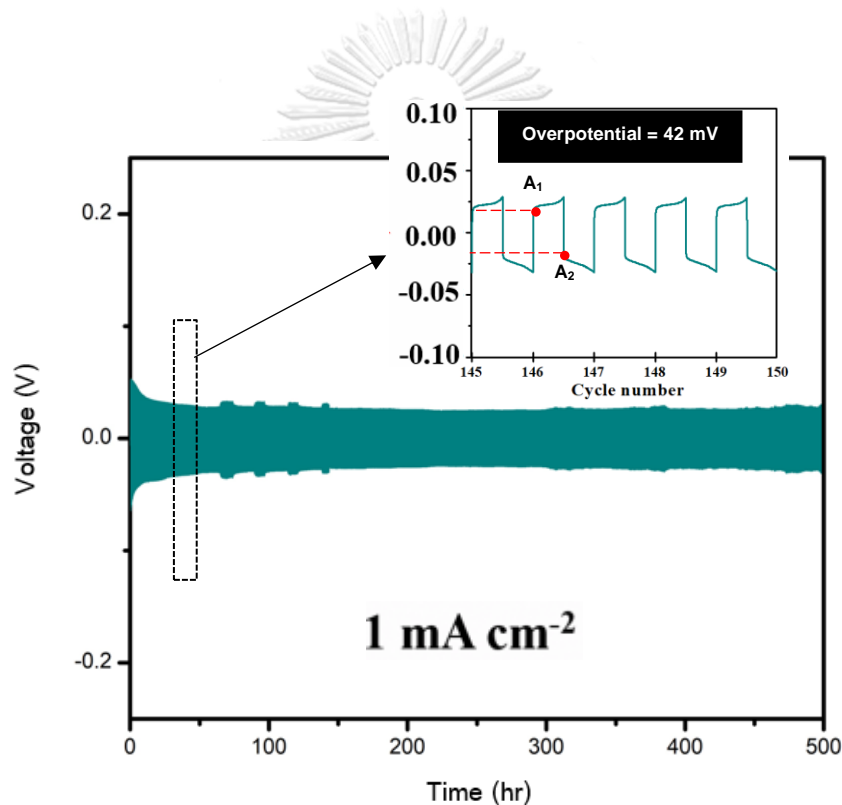
รูปที่ 4.2 โพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ที่เติมกราฟีนออกไซด์ปริมาณ 0.04 % โดยน้ำหนัก ภายใต้ความหนาแน่นกระแส (Current density) 1 mA cm^{-2}

แบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร ที่มีอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ได้เติมกราฟีนออกไซด์ปริมาณ 0.04% โดยน้ำหนัก ดังที่แสดงในรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าแบตเตอรี่ยังคงใช้งานได้มากถึง 500 ชั่วโมง โดยมีค่าความต่างศักย์เกิน ซึ่งคำนวณจากระยะห่างตามแกน Y ระหว่าง A_1 กับ A_2 (รูปที่ 4.2) 58 mV ที่ 1 mA cm^{-2} มีอายุมากกว่าชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ (รูปที่ 4.1) เป็นอย่างน้อย 5 เท่า เนื่องมาจากการเติมกราฟีนออกไซด์ลงไปยังอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งความต่างศักย์เกินที่น้อยกว่าชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ (รูปที่ 4.1) ที่พบในแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรที่เติมกราฟีนออกไซด์ปริมาณ 0.04 % โดยน้ำหนัก (รูปที่ 4.2) เป็นสิ่งที่สามารถพิสูจน์ได้ว่าการที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์นั้นส่งผลให้ความต่างศักย์เกินมีค่าที่สูงกว่า อันเนื่องมาจากมีความต้านทานการถ่ายโอนประจุที่สูงกว่า ซึ่งจะทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ของ Zn^{2+} นั้นช้าลง



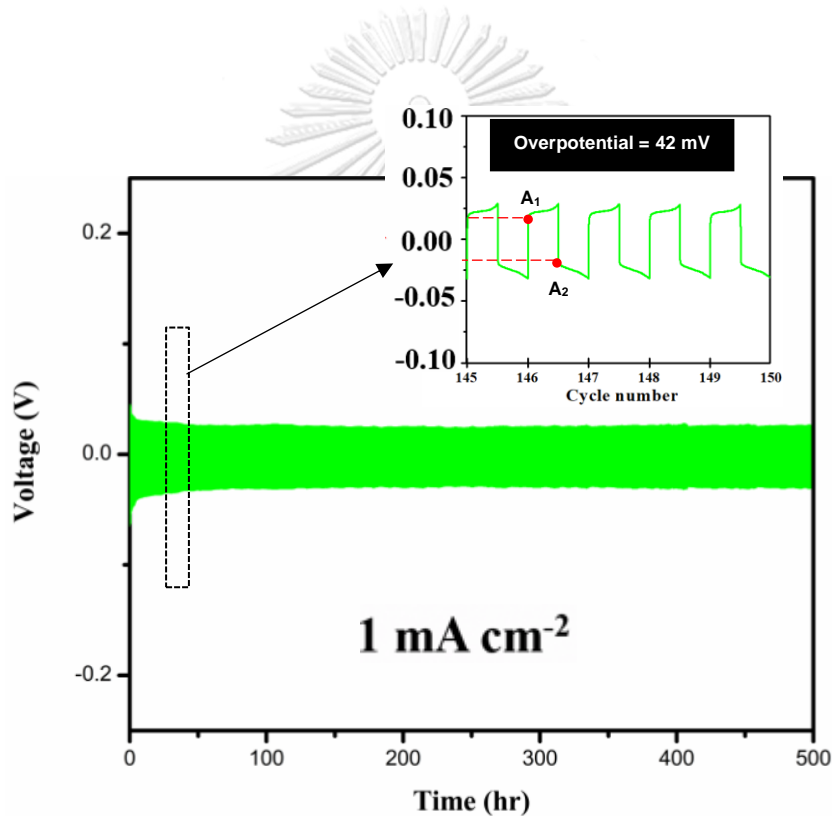
รูปที่ 4.3 โพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ที่เติมกราฟีนออกไซด์ปริมาณ 0.08 % โดยน้ำหนัก ภายใต้ความหนาแน่นกระแส (Current density) 1 mA cm^{-2}

แบตเตอรี่ Zn||Zn ที่มีอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ซึ่งได้เติมกราฟีนออกไซด์ในปริมาณ 0.08 % โดยน้ำหนัก ดังที่แสดงในรูปที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าแบตเตอรี่ยังคงใช้งานได้มากถึง 500 ชั่วโมงโดยมีค่าความต่างศักย์เกิน ซึ่งคำนวณจากระยะห่างตามแกน Y ระหว่าง A₁ กับ A₂ (รูปที่ 4.3) 51 mV ที่ 1 mA cm⁻² มีอายุมากกว่าชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ (รูปที่ 4.1) เป็นอย่างน้อย 5 เท่า เนื่องมาจากการเติมกราฟีนออกไซด์ลงไปยังอิเล็กโทรไลต์ อีกทั้งค่าความต่างศักย์เกินมีค่าน้อยกว่าชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ (รูปที่ 4.1) และ ชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ในปริมาณ 0.04 % โดยน้ำหนัก (รูปที่ 4.2) บ่งบอกได้ถึงความสามารถในการยับยั้งเดนไดรต์สังกะสีที่ดีกว่า เนื่องจากมีความต้านทานการถ่ายโอนประจุน้อยกว่า



รูปที่ 4.4 โปรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ที่เติมกราฟีนออกไซด์ปริมาณ 0.12 % โดยน้ำหนัก ภายใต้ความหนาแน่นกระแส (Current density) 1 mA cm⁻²

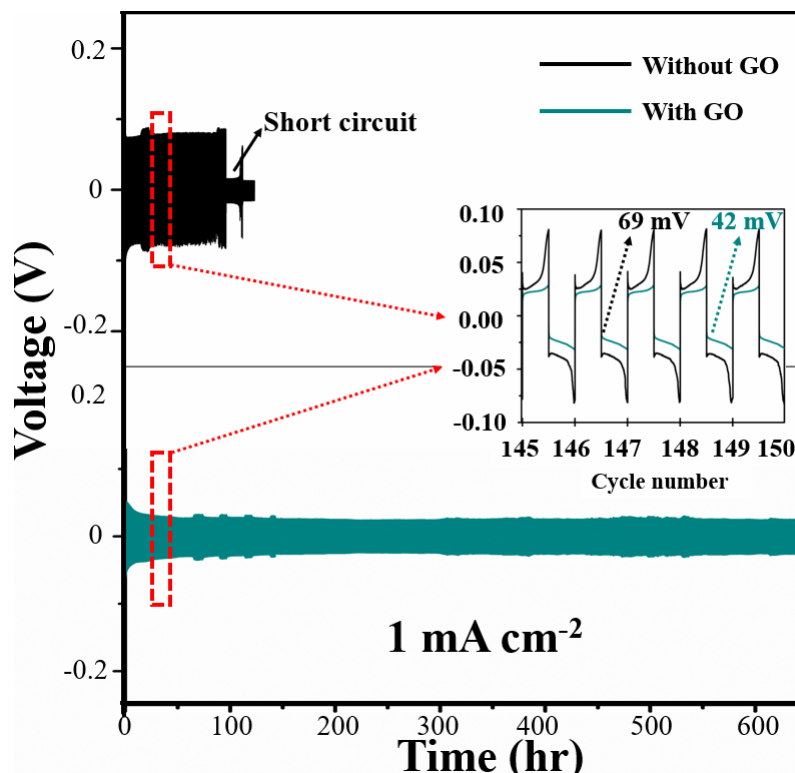
แบตเตอรี่ Zn||Zn ที่มีอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ซึ่งได้เติมกราฟีนออกไซด์ปริมาณ 0.12 % โดยน้ำหนัก ดังที่แสดงในรูปที่ 4.4 จะเห็นได้ว่าแบตเตอรี่ยังคงใช้งานได้มากถึง 500 ชั่วโมงโดยมีค่าความต่างศักย์เกิน ซึ่งคำนวณจากระยะห่างตามแกน Y ระหว่าง A_1 กับ A_2 (รูปที่ 4.4) 42 mV ที่ 1 mA cm^{-2} มีอายุมากกว่าชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ (รูปที่ 4.1) เป็นอย่างน้อย 5 เท่า เนื่องมาจากการเติมกราฟีนออกไซด์ลงไปยังอิเล็กโทรไลต์ อีกทั้งค่าความต่างศักย์เกินมีค่าน้อยกว่าชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ (รูปที่ 4.1) ชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ในปริมาณ 0.04% โดยน้ำหนัก (รูปที่ 4.2) และชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ในปริมาณ 0.08 % โดยน้ำหนัก (รูปที่ 4.3) บ่งบอกได้ถึงความสามารถในการยับยั้งเดนไดรต์สังกะสีที่ดีกว่า เนื่องจากมีความต้านทานการถ่ายโอนประจุน้อยกว่า



รูปที่ 4.5 โพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ที่เติมกราฟีนออกไซด์ปริมาณ 0.16 % โดยน้ำหนัก ภายใต้ความหนาแน่นกระแส (Current density) 1 mA cm^{-2}

แบตเตอรี่ Zn||Zn ที่มีอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ที่ทำการเติมกราฟีนออกไซด์ 0.16 % โดยน้ำหนัก ดังที่แสดงในรูปที่ 4.5 จะเห็นได้ว่าแบตเตอรี่ยังคงใช้งานได้มากถึง 500 ชั่วโมงโดยมีค่าความต่างศักย์เกินซึ่งคำนวณจากระยะห่างตามแกน Y ระหว่าง A_1 กับ A_2 (รูปที่ 4.5) 42 mV ที่ 1 mA cm^{-2}

ดังที่แสดงในรูป 4.2, 4.3, 4.4 และ 4.5 นั้นจะพบได้ว่าชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ลงไปโดยสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีประสิทธิภาพที่ดีกว่าชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ (รูปที่ 4.1) อย่างเห็นได้ชัด เนื่องด้วยอายุการใช้งานยาวนานอย่างมากที่เกิน 500 ชั่วโมงโดยมีค่าความต่างศักย์เกินค่อนข้างต่ำในระหว่างการตรวจหาโปรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไปของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร หมายความว่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุที่ต่ำกว่าเมื่อเติมกราฟีนออกไซด์ลงในอิเล็กโทรไลต์ และจะสังเกตได้ว่าค่าความต่างศักย์เกินของชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ 0.12% โดยน้ำหนัก (รูปที่ 4.4) และชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ 0.16% โดยน้ำหนัก (รูปที่ 4.5) มีค่าเท่ากัน คือ 42 mV และสามารถสรุปได้ว่าการเติมกราฟีนออกไซด์ในปริมาณ 0.12% โดยน้ำหนัก เป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สามารถให้ผลสูงสุดสำหรับการลดค่าความต่างศักย์เกินและเพิ่มอายุการใช้งานส่งผลไปยังเรื่องการยับยั้งการเกิดเดนไดรต์สังกะสีและประสิทธิภาพในเรื่องอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ด้วยวิธีในงานวิจัยนี้ กล่าวคือ ในการทดสอบอื่นๆ ในวิทยานิพนธ์นี้ ผู้จัดทำจะเลือกเพียงชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ปริมาณ 0.12% โดยน้ำหนัก มาทำการเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ทั้งหมดในงานทดสอบ



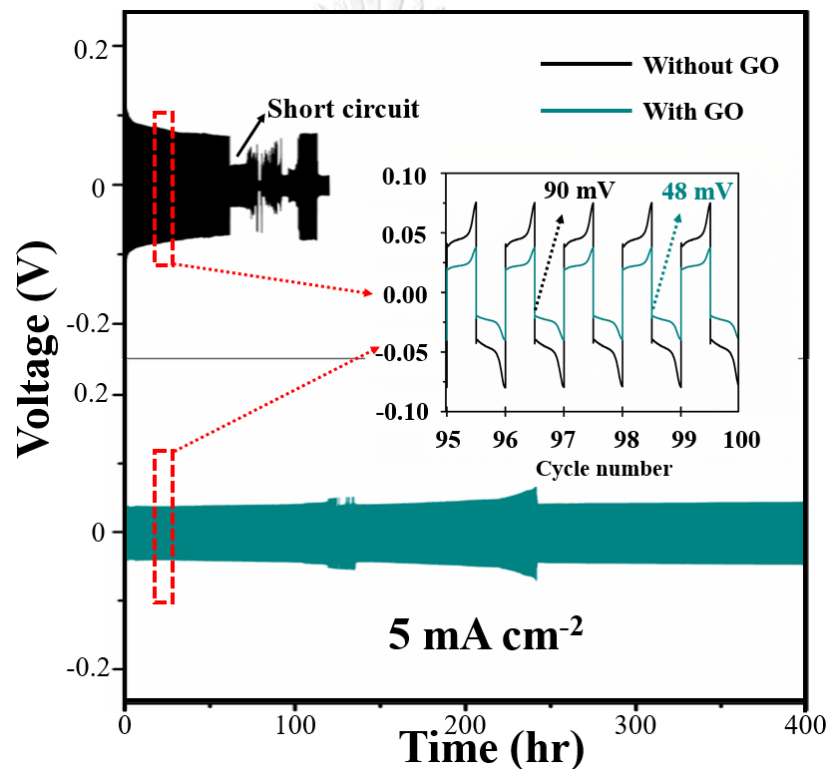
รูปที่ 4.6 เปรียบเทียบการทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ของชิ้นงานที่มีปริมาณกราฟีนออกไซด์ 0.12 % โดยน้ำหนัก (เส้นกราฟสีฟ้า) และ ชิ้นงานที่ปราศจากกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ภายใต้ความหนาแน่นกระแส (Current density) 1 mA cm^{-2}

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เพื่อให้เห็นถึงการเปรียบเทียบถึงประสิทธิภาพของกราฟีนออกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์อย่างชัดเจนที่สุดนั้น จึงจำเป็นที่จะต้องนำชิ้นงานมาทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสในหลายๆ ระดับ ตั้งแต่ค่าความหนาแน่นกระแสน้อยไปจนถึงสูงสุดที่ 1 mA cm^{-2} (รูปที่ 4.6), 5 mA cm^{-2} (รูปที่ 4.7) และ 10 mA cm^{-2} (รูปที่ 4.8) ตามลำดับ

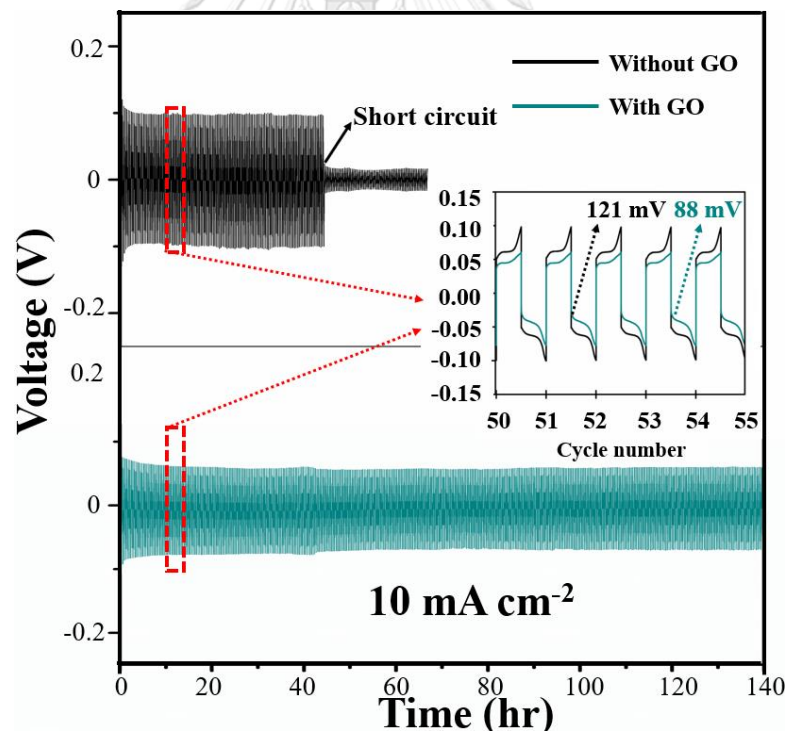
จากรูปที่ 4.6 ที่แสดงการเปรียบเทียบการทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไปของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรของชิ้นงานที่มีปริมาณกราฟีนออกไซด์ 0.12 % โดยน้ำหนัก (เส้นกราฟสีฟ้า) และชิ้นงานที่ปราศจากกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ภายใต้ความหนาแน่นกระแส 1 mA cm^{-2} พบได้ว่าแบตเตอรี่ Zn||Zn ที่มีอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ที่ทำการเติมกราฟีนออกไซด์ 0.12 % โดยน้ำหนัก (เส้นสีฟ้า) ยังคงใช้งานได้ตามปกติหลังจากผ่านการใช้งานไปมากกว่า 650 ชั่วโมง โดยมีค่าความต่างศักย์เกินที่ 42 mV ภายใต้ความหนาแน่นกระแส 1 mA cm^{-2} ซึ่งมีค่าต่ำกว่าชิ้นงานที่ปราศจากกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ที่มีค่าความต่างศักย์เกินมากถึง 69 mV ภายใต้ความ

หนาแน่นกระแส 1 mA cm^{-2} ซึ่งค่าความต่างศักย์เกินสามารถที่จะบ่งบอกถึงความต้านทานการถ่ายโอนประจุ (Charge transfer resistance) ของอิเล็กโทรไลต์ของแบตเตอรี่นั้นๆ ยังมีค่าความต่างศักย์เกินสูงหมายความว่าชิ้นงานนั้นมีอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุของอิเล็กโทรไลต์สูงเช่นเดียวกัน ส่งผลให้ค่าการนำไอออน (Ionic conductivity) ต่ำลง นำไปสู่การเกิดการพอกตัวของสังกะสีบนผิวของแอโนดสังกะสีทำให้เกิดเป็นเดนไดรต์สังกะสี ซึ่งไอออนสังกะสีบางส่วนไปจับตัวกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำให้แบตเตอรี่เสื่อมและลัดวงจรในที่สุด ดังเช่นที่แสดงในรูปที่ 4.6 ชิ้นงานที่ไม่ได้เติมกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ลัดวงจรเมื่อทดสอบไปจนถึง 97 ชั่วโมง



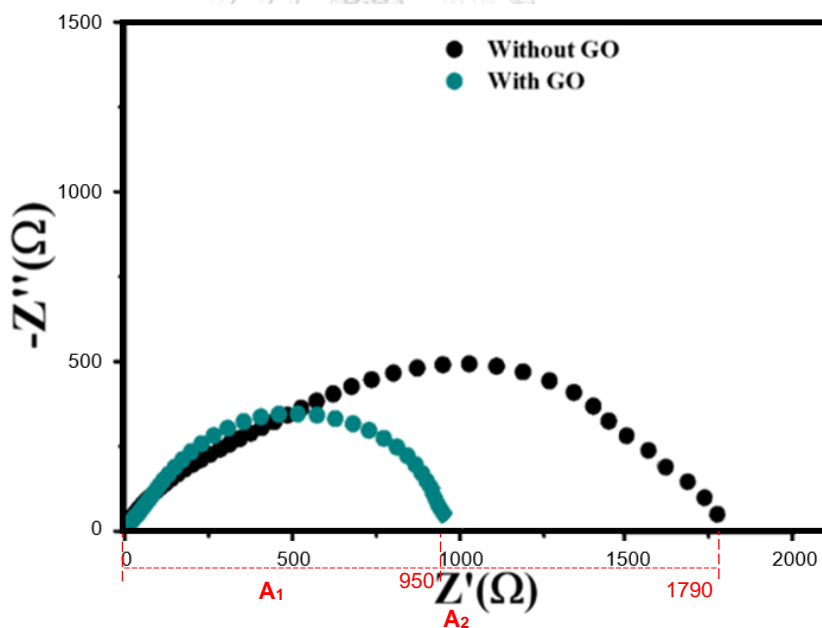
รูปที่ 4.7 เปรียบเทียบการทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ของชิ้นงานที่มีปริมาณกราฟีนออกไซด์ 0.12 % โดยน้ำหนัก (เส้นกราฟสีฟ้า) และ ชิ้นงานที่ปราศจากกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ภายใต้ความหนาแน่นกระแส (Current density) 5 mA cm^{-2}

จากรูปที่ 4.7 ที่แสดงการเปรียบเทียบการทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไปของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรของชิ้นงานที่มีปริมาณกราฟีนออกไซด์ 0.12 % โดยน้ำหนัก (เส้นกราฟสีฟ้า) และ ชิ้นงานที่ปราศจากกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ภายใต้ความหนาแน่นกระแส 5 mA cm⁻² นั้น พบได้ว่าแบตเตอรี่ Zn||Zn ที่มีอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ที่ทำการเติมกราฟีนออกไซด์ 0.12% โดยน้ำหนัก(เส้นสีฟ้า) ยังคงใช้งานได้ตามปกติหลังจากผ่านการใช้งานไปมากกว่า 400 ชั่วโมงโดยมีค่าความต่างศักย์เกินที่ 48 mV ภายใต้ความหนาแน่นกระแส 5 mA cm⁻² ซึ่งมีค่าต่ำกว่าชิ้นงานที่ปราศจากกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ที่มีค่าความต่างศักย์เกินมากถึง 90 mV ภายใต้ความหนาแน่นกระแส 5 mA cm⁻² ซึ่งค่าความต่างศักย์เกินบ่งบอกถึงความต้านทานการถ่ายโอนประจุของอิเล็กโทรไลต์ของแบตเตอรี่นั้นๆ ยังมีค่าสูงหมายความว่าชิ้นงานนั้นมีอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุของอิเล็กโทรไลต์สูง ส่งผลให้เกิดการพอกตัวของสังกะสีบนผิวของแอโนดสังกะสีทำให้เกิดเป็นเดนไดรต์สังกะสี และไอออนสังกะสีบางส่วนไปจับตัวกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำให้แบตเตอรี่เสื่อมและลัดวงจรในที่สุด ดังเช่นที่แสดงในรูปที่4.7 ชิ้นงานที่ไม่ได้เติมกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ลัดวงจรเมื่อทดสอบไปจนถึง 61 ชั่วโมง



รูปที่ 4.8 เปรียบเทียบการทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (Zn||Zn batteries) ของชิ้นงานที่มีปริมาณกราฟีนออกไซด์ 0.12 % โดยน้ำหนัก (เส้นกราฟสีฟ้า) และ ชิ้นงานที่ปราศจากกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ภายใต้ความหนาแน่นกระแส (Current density) 10 mA cm⁻²

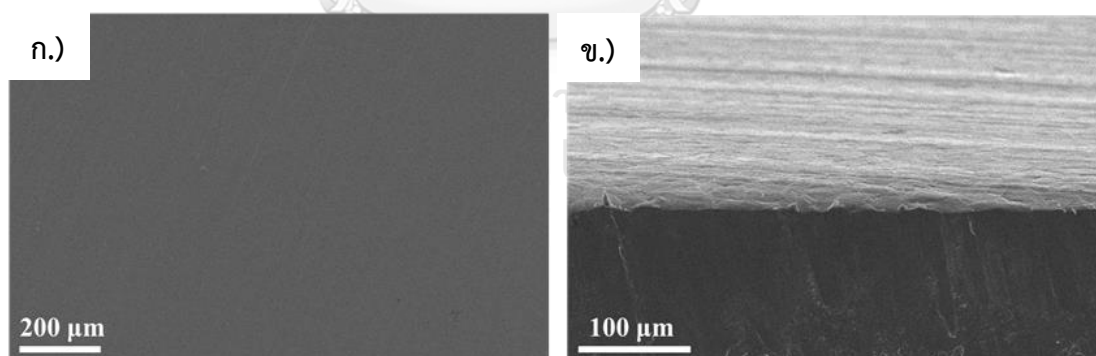
จากรูปที่ 4.8 ที่แสดงการเปรียบเทียบการทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไปของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร ของชิ้นงานที่มีปริมาณกราฟีนออกไซด์ 0.12 % โดยน้ำหนัก (เส้นกราฟสีฟ้า) และ ชิ้นงานที่ปราศจากกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ภายใต้ความหนาแน่นกระแส 10 mA cm^{-2} นั้น พบได้ว่าแบตเตอรี่ Zn||Zn ที่มีอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ที่ทำการเติมกราฟีนออกไซด์ 0.12% โดยน้ำหนัก(เส้นสีฟ้า) ยังคงใช้งานได้ตามปกติหลังจากผ่านการใช้งานไปมากกว่า 140 ชั่วโมงโดยมีค่าความต่างศักย์เกินที่ 88 mV ภายใต้ความหนาแน่นกระแส 10 mA cm^{-2} ซึ่งมีค่าต่ำกว่าชิ้นงานที่ปราศจากกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ที่มีค่าความต่างศักย์เกินมากถึง 121 mV ภายใต้ความหนาแน่นกระแส 10 mA cm^{-2} ซึ่งค่าความต่างศักย์เกินบ่งบอกถึงความต้านทานการถ่ายโอนประจุของอิเล็กโทรไลต์ของแบตเตอรี่นั้นๆ ยังมีค่าสูงหมายความว่าชิ้นงานนั้นมีอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุของอิเล็กโทรไลต์สูง ส่งผลให้เกิดการพอกตัวของสังกะสีบนผิวของแอโนดสังกะสีทำให้เกิดเป็นเดนไดรต์สังกะสี และไอออนสังกะสีบางส่วนไปจับตัวกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำให้แบตเตอรี่เสื่อมและลัดวงจรในที่สุด ดังเช่นที่แสดงในรูปที่ 4.8 ชิ้นงานที่ไม่ได้เติมกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) ลัดวงจรเมื่อทดสอบไปจนถึง 47 ชั่วโมง



รูปที่ 4.9 การเปรียบเทียบอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีเชิงเคมีไฟฟ้า (EIS) ของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร (The symmetric batteries (Zn||Zn)) ของชิ้นงานที่ไม่ได้เติมกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) และชิ้นงานที่มีปริมาณกราฟีนออกไซด์ 0.12 % โดยน้ำหนัก (เส้นกราฟสีฟ้า)

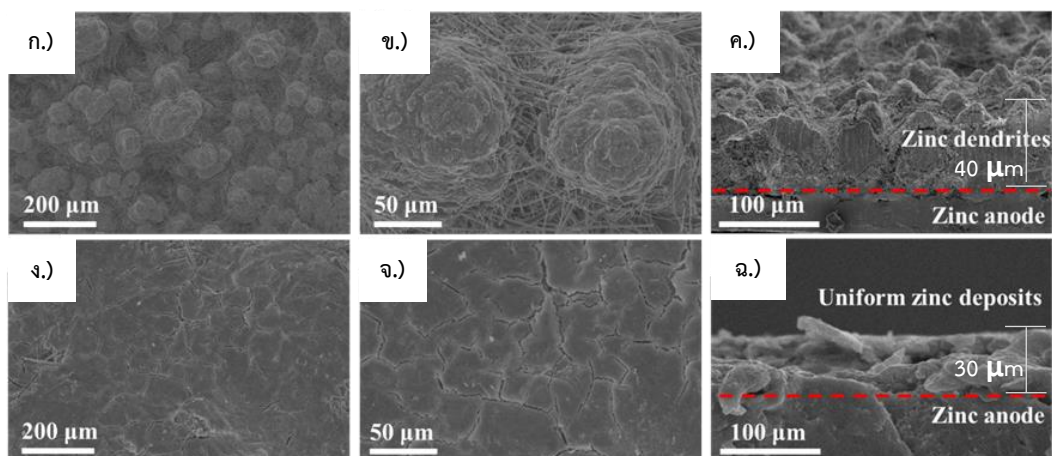
เพื่อเป็นการยืนยันถึงอิทธิพลของกราฟีนออกไซด์ที่ได้เติมลงไปยังอิเล็กทรอนิกส์นั้นส่งผลต่ออิเล็กทรอนิกส์ในชิ้นงานอย่างไร จึงได้ทำการทดสอบอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีเชิงเคมีไฟฟ้า (EIS) ดังแสดงในรูปที่ 4.9 ผลทดสอบ EIS สามารถยืนยันเพิ่มเติมได้ว่าความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า (R_{ct}) ของชิ้นงานที่มีการเติมกราฟีนออกไซด์ 0.12 % โดยน้ำหนัก (เส้น A_1 รูปที่ 4.9) ลดลงเหลือเพียง 950 Ω จาก 1790 Ω เมื่อเทียบกับชิ้นงานที่ปราศจากการเติมกราฟีนออกไซด์ (เส้น A_2 รูปที่ 4.9) โดยวัดจากจุดแรกและจุดสุดท้ายของที่ต่ำที่สุดในกราฟ ของแต่ละชิ้นงาน

ค่าความต้านทานทางเคมีไฟฟ้า (R_{ct}) เป็นค่าที่แสดงได้ถึงความสามารถในการถ่ายเทประจุของแบตเตอรี่ หากมีค่าความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าสูง จะยิ่งมีความสามารถในการถ่ายเทประจุที่ต่ำ ซึ่งจากผลการทดลองอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีเชิงเคมีไฟฟ้าจึงสามารถบอกได้ว่า ชิ้นงานที่มีการเติมกราฟีนออกไซด์ 0.12 % โดยน้ำหนัก (รูปที่ 4.9 สีฟ้า) ที่มีค่าความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าเพียง 950 Ω จะมีความสามารถในการถ่ายเทประจุที่สูงกว่าชิ้นงานที่ปราศจากการเติมกราฟีนออกไซด์ มีค่าความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าสูงถึง 1790 Ω อีกทั้งค่าความต้านทานทางเคมีไฟฟ้าที่พบในแบตเตอรี่ส่งผลให้สนามไฟฟ้าของบริเวณผิวแอโนดสังกะสีนั้นไม่เท่ากันในแต่ละบริเวณ ซึ่งบริเวณใดๆที่มีสนามไฟฟ้าสูงกว่าจะทำให้เกิดเดนไดรต์สังกะสี เนื่องจากเป็นเหมือนตำแหน่งอิเล็กทรอนิกส์พิเศษที่มีแนวโน้มที่จะลดพลังงานพื้นผิว (Surface energy) และเส้นทางการส่งผ่านไอออนที่สั้นลง (Transmission paths) ทำให้บริเวณที่สนามไฟฟ้าสูงกว่าจะเป็นบริเวณที่เกิดการพอกตัวของ Zn^{2+} กระจุกตัวกันที่บริเวณนี้ที่บวมกันอย่างต่อเนื่อง เมื่อใช้งานแบตเตอรี่ไปเรื่อยๆ [13]



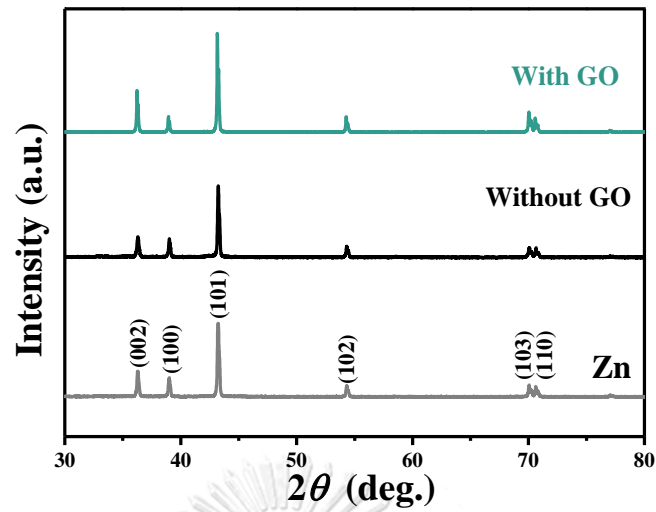
รูปที่ 4.10 (ก) พื้นผิวของขั้วแอโนด และ (ข) รูปหน้าตัดขวางของแอโนดสังกะสีที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน

เพื่อการเปรียบเทียบความเปลี่ยนแปลงให้เห็นอย่างชัดเจนของภาพลักษณะพื้นผิวของแอโนดสังกะสี จึงจำเป็นต้องใช้การทดสอบ SEM ดังแสดงในรูปที่ 4.10 (ก), (ข) แสดงให้เห็นถึงลักษณะของพอลิสังกะสีที่จะนำไปใช้ทำเป็นแอโนดสังกะสี ซึ่งในรูปที่ 4.10 (ก), (ข) เป็นภาพของพอลิสังกะสีที่ยังไม่ผ่านการใช้งานใดๆ มีความเรียบค่อนข้างมากและหนาแน่น



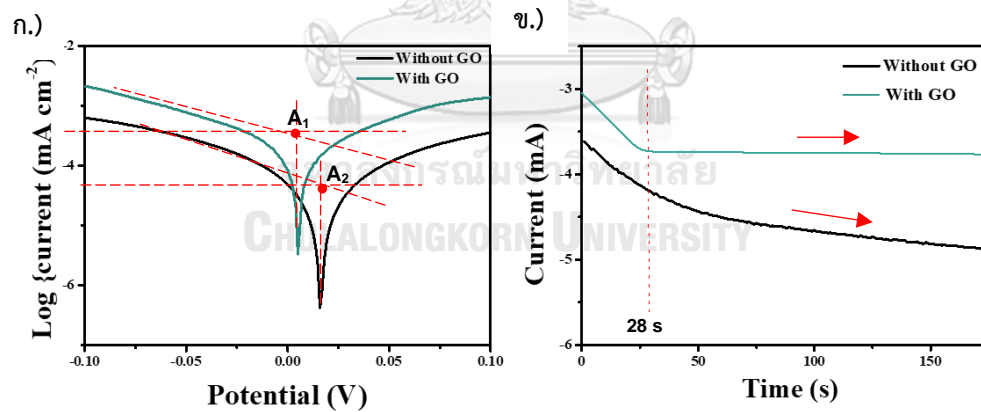
รูปที่ 4.11 (ก) (ข) รูปภาพ SEM และ (ค) รูปหน้าตัดขวางของแอโนดสังกะสีของชิ้นงานที่ปราศจากการเติมกราฟีนออกไซด์หลังใช้งานไปแล้ว 200 รอบ (ง) (จ) รูปภาพ SEM และ (ฉ) รูปหน้าตัดขวางของแอโนดสังกะสีของชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ 0.12 % โดยน้ำหนักหลังใช้งานไปแล้ว 200 รอบ

เมื่อนำชิ้นงานแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรที่ปราศจากการเติมกราฟีนออกไซด์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่ผ่านการใช้งานไปแล้ว 200 รอบ มาวิเคราะห์คุณสมบัติพื้นผิวของแอโนดสังกะสีในชิ้นงาน โดยรูปจาก SEM ที่ปรากฏในรูปที่ 4.11 (ก), (ข), (ค) พบว่าเกิดส่วนที่เดนไดรต์สังกะสีโตขึ้นสูงจากพื้นผิวแอโนดสังกะสีเป็นปริมาณมากซึ่งเกิดจากจากพอกตัวของสังกะสี (Zinc deposition) อันเนื่องมาจากกระบวนการชาร์จ/ดิสชาร์จ (Charge/discharge process) ของแบตเตอรี่ และความสูงของเดนไดรต์สังกะสีจากพื้นผิวเดิมของแอโนดสังกะสีนั้นมีความสูง 40 μm แตกต่างจากชิ้นงานแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร ที่เติมกราฟีนออกไซด์ปริมาณ 0.12 % โดยน้ำหนัก ดังแสดงในรูปจาก SEM ที่ปรากฏในรูปที่ 4.11 (ง), (จ), (ฉ) หลังผ่านการใช้งานไปแล้ว 200 รอบ พบว่ายังคงมีผิวที่เรียบอีกทั้งเห็นได้ชัดว่าการพอกตัวในระหว่างกระบวนการชาร์จ/ดิสชาร์จของแบตเตอรี่มีความสม่ำเสมออย่างมาก และความสูงของการพอกของสังกะสีจากพื้นผิวเดิมของแอโนดสังกะสีนั้นมีความสูงเพียง 30 μm และไม่มีส่วนหนึ่งส่วนใดที่โตขึ้นขึ้นในแนวตั้งฉากกับผิวแอโนดสังกะสีเลยดังเช่นเดนไดรต์ที่เกิดในชิ้นงานที่ปราศจากกราฟีนออกไซด์ ดังแสดงในรูป 4.11 (ก) (ข), (ค) วิวัฒนาการทางสัณฐานผิวแอโนดสังกะสีนี้เองจึงเผยให้เห็นสาเหตุของการเกิดไฟฟ้าลัดวงจรที่รวดเร็วของแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรที่ปราศจากสารเติมแต่งอนุภาคกราฟีนออกไซด์ ซึ่งเกิดจากค่าสนามไฟฟ้าสูงที่เกิดขึ้นบริเวณปลายเดนไดรต์ที่มากกว่าผิวแอโนดสังกะสีบริเวณอื่น [55]



รูปที่ 4.12 กราฟแสดง XRD ของแอโนดสังกะสีก่อนและหลังการทดสอบการใช้งาน

จากกราฟที่แสดงดังในรูปที่ 4.12 นั้น ชิ้นงานที่เติมและไม่เติมกราฟีนออกไซด์ไม่พบการวางแนวระนาบคริสตัลพิเศษใดๆ (Crystal plane orientation) นอกเหนือจากการพบแนวระนาบคริสตัลในแอโนดสังกะสีที่ยังไม่ผ่านการใช้งานใดๆ

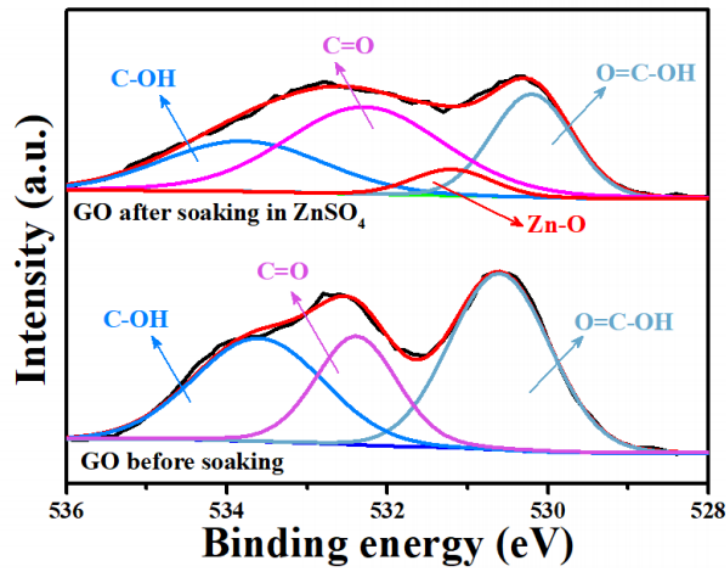


รูปที่ 4.13 (ก) ทาเพลเคิฟของแอโนดสังกะสีที่อิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน ที่อัตราสแกน 10 mV s^{-1}
 (ข) โครโนแอมเพอโรแกรม (CAs) ของแอโนดสังกะสีที่อิเล็กโทรไลต์แตกต่างกันภายใต้ค่าความต่าง

ศักย์เกิน -200 mV

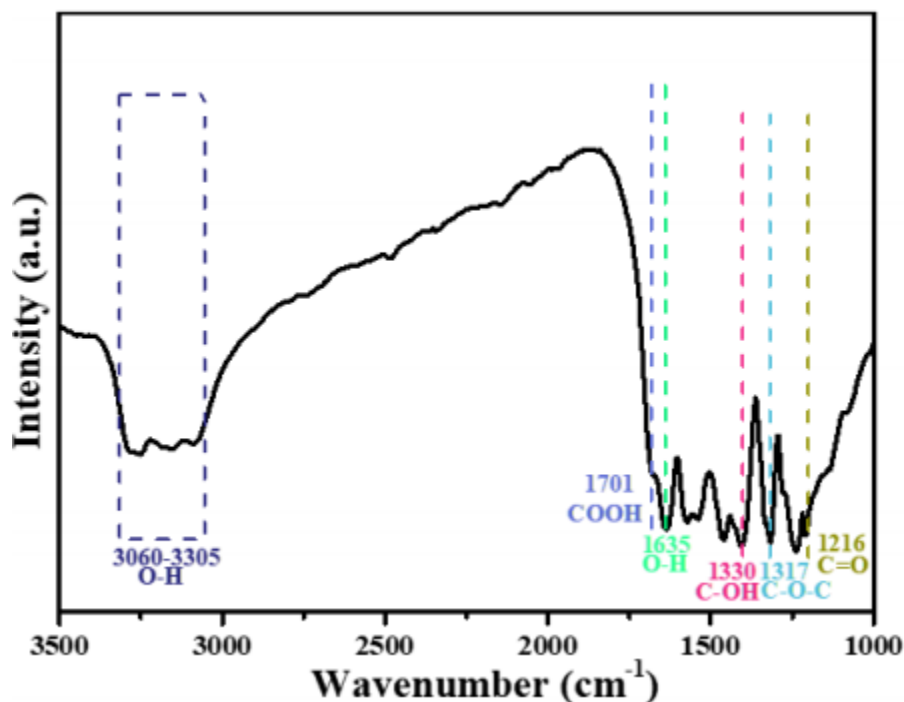
เพื่อที่จะทราบถึงกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion current) ของวัสดุแอโนดสังกะสีที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีกราฟีนออกไซด์และไม่มีกราฟีนออกไซด์นั้นแตกต่างกันอย่างไร จึงจำเป็นที่จะต้องทดสอบหาทาทาเฟลเคฟของแอโนดสังกะสีที่อิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 4.13 (ก) แสดงแปลงทาทาเฟล (Tafel plots) ของวัสดุแอโนดในแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตรที่มีอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน ซึ่งกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนที่ตรวจพบนี้ คือ กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในแบตเตอรี่ขณะที่แอโนดสังกะสีเกิดการกัดกร่อน หากตรวจพบในปริมาณมากจะทำให้ทราบได้ว่าแบตเตอรี่นั้นมีการกัดกร่อนของแอโนดสังกะสีเป็นปริมาณมาก ซึ่งจากผลการทดลองพบว่ากระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของแอโนดสังกะสีที่มีการเติมกราฟีนออกไซด์นั้น ลดลงจาก 4.21 (จุด A₂ รูปที่ 4.13 ก.) ไปเป็น 3.29 mA cm⁻² (จุด A₁ รูปที่ 4.13 ก.) นั่นจึงเป็นผลที่สามารถยืนยันได้ชัดเจนถึงอิทธิพลของการเติมกราฟีนออกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์ที่ทำให้กระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของแอโนดสังกะสีลดลง [13]

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการสะสมสังกะสีบนพื้นผิวแอโนดสังกะสี (Kinetics of zinc deposition) ในแต่ละชิ้นงานนั้นมีความจำเป็นที่จะต้องทดสอบด้วยวิธีโครโนแอมเพอโรแกรม (CAs) ดังแสดงในรูปที่ 4.13 (ข) จากการทดลองนี้ พบว่ากระแสของชิ้นงานที่ไม่มีการเติมกราฟีนออกไซด์ลงในอิเล็กโทรไลต์ (รูปที่ 4.13 (ข) สีดำ) เพิ่มขึ้นเกิน 175 วินาทีภายใต้ค่าความต่างศักย์เกิน -200 mV ซึ่งลักษณะของกราฟบ่งบอกได้ถึงการแพร่ของ Zn²⁺ ในอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์และกระบวนการพอกตัวที่ไม่สามารถควบคุมได้บนผิวของแอโนดสังกะสี และนำไปสู่การฟอร์มตัวสะสมของ Zn²⁺ บนปลายของเดนไดรต์สังกะสีที่เกิดขึ้นมาแล้วทำให้ยิ่งเกิดความไม่สม่ำเสมอของสนามไฟฟ้า และเมื่อเวลาผ่านไปเท่าไรก็ยิ่งเร่งให้เกิดเดนไดรต์มากขึ้นเท่านั้น แต่หากมาดูผลการทดลองของชิ้นที่เติมกราฟีนออกไซด์ จะพบว่าความเสถียรของกระแสนั้นพบได้ตั้งแต่วันที่ 28 และสามารถบ่งชี้ได้ถึงความเร็วและสม่ำเสมอของจลนพลศาสตร์การแพร่ (Kinetic diffusion) ของ Zn²⁺ ที่เกิดขึ้นจากการเติมกราฟีนออกไซด์



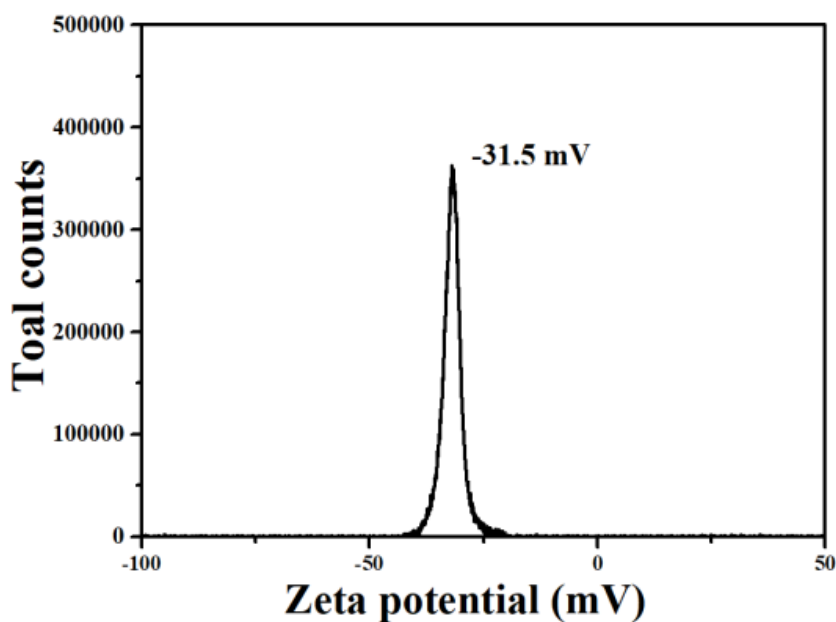
รูปที่ 4. 14 O 1s XPS สเปกตร้าของกราฟีนออกไซด์ทั้งก่อนและหลังการแช่ในอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4

สิ่งหนึ่งที่ต้องทราบเพื่อสามารถเป็นอีกเครื่องมือหนึ่งในการยืนยันถึงคุณสมบัติของกราฟีนออกไซด์ คือ การเข้าใจถึงปฏิสัมพันธ์ระหว่าง Zn^{2+} และกราฟีนออกไซด์ ด้วยเหตุผลนี้จึงทำให้ผู้จัดทำต้องใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy, XPS) โดยอนุภาคกราฟีนออกไซด์จะถูกสกัดออกจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีการเติมกราฟีนออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.14 เป็นที่น่าสังเกตว่าพันธะ Zn-O ถูกตรวจจับพบเพราะว่ากราฟีนออกไซด์ที่นำมาทดสอบนั้นมาจากการสกัดออกมาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2M ZnSO_4 บ่งชี้ได้ถึงปฏิสัมพันธ์ที่แข็งแรงระหว่าง Zn^{2+} และกลุ่มที่มีออกซิเจนของกราฟีนออกไซด์ (Oxygen-containing groups of GO) ที่ไอออนกระจายตัวอยู่ระหว่างผิว



รูปที่ 4.15 กราฟแสดงหมู่ฟังก์ชันต่างๆบนผิวกราฟีนออกไซด์ (GO) ผ่านวิธีสเปกโทรสโกปีอินฟราเรดแปลงฟูเรียร์ (FTIR)

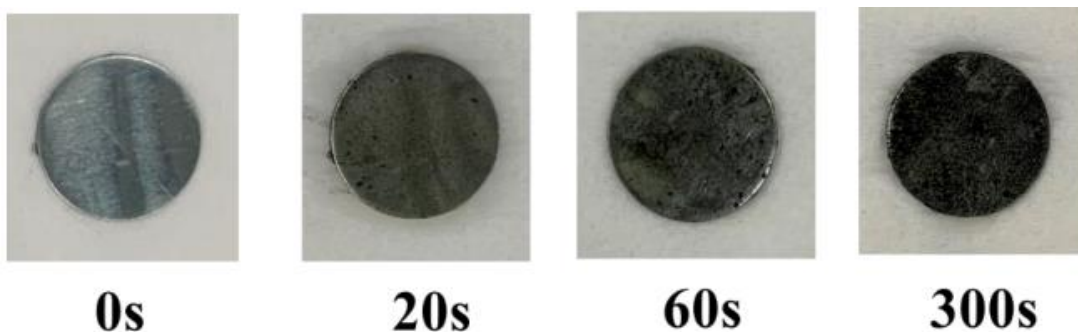
พิกัดต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.15 ที่ 1216, 1317, 1330, 1701, 3360-3605 cm^{-1} ถูกตรวจหาด้วยวิธีวิธีสเปกโทรสโกปีอินฟราเรดแปลงฟูเรียร์ (FTIR) ซึ่งเป็นพิกัดของ C=O, C-O-C, C-OH, COOH และ OH ตามลำดับ ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันมากมายที่พบบนผิวของกราฟีนออกไซด์ ซึ่งจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้พิสูจน์ว่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ของ -OH/Zn และ -O/Zn มีค่าเท่ากับ -7.64 และ -26.33 eV ตามลำดับ [56] และงานวิจัยนี้จึงเป็นสิ่งช่วยยืนยันถึงแนวโน้มในการเกาะติดกันที่ดีระหว่างกราฟีนออกไซด์กับพอลิเมอร์สังกะสี เนื่องจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยวจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ของ -OH/Zn และ -O/Zn ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันบนผิวกราฟีนออกไซด์ทำให้ทราบว่ามีการยึดติดกันที่แข็งแกร่งมากระหว่างอนุภาคกราฟีนออกไซด์และแอนโนดสังกะสี ซึ่งกลุ่ม “Zinc-Oriented-O” ที่มีอยู่ในปริมาณมากบนพื้นผิวของอนุภาคกราฟีนออกไซด์ทำหน้าที่เป็น “Seed point” ที่ต้องการสำหรับการเกิดนิวเคลียสที่สม่ำเสมอและกระตุ้นให้เกิดการสะสมของ Zn ควบคู่ไปกับการถ่ายโอนอิเล็กตรอนอย่างรวดเร็ว ซึ่งจะทำให้การเติบโตของ Zn dendrites ลดลง [56] อีกทั้งหมู่ที่มีขั้วต่างๆ เหล่านี้ (Polar groups) บนผิวของกราฟีนออกไซด์จะควบคุมและนำทาง Zn^{2+} ไปยังผิวขั้วที่เกิดปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการชาร์จ/ดิชาร์จได้อย่างกระจายตัวสม่ำเสมอมาก เนื่องจากอนุภาคกราฟีนออกไซด์จำนวนมากที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในอิเล็กโทรไลต์ และส่งผลให้การพอกตัวของ Zn^{2+} บนผิวแอนโนดสังกะสีนั้นสม่ำเสมอกว่าชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ [57]



รูปที่ 4. 16 ศักย์ซีตาของอนุภาคกราฟีนออกไซด์ในน้ำ (pH=6)

เพื่อยืนยันผลการทดลองให้หนักแน่นและเป็นเหตุเป็นผลสอดคล้องกันคือการหาปฏิสัมพันธ์เชิงไฟฟ้าสถิต (Electrostatic interaction) ของกราฟีนออกไซด์ที่กระจายตัวในน้ำ ดังแสดงในรูปที่ 4.16 ได้ค่าศักย์ซีตาของกราฟีนออกไซด์ -31.5 mV บ่งบอกได้ถึงอนุภาคกราฟีนออกไซด์มีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาทางไฟฟ้าสถิตกับโลหะสังกะสีและถูกดูดซับบนพื้นผิวของโลหะสังกะสี

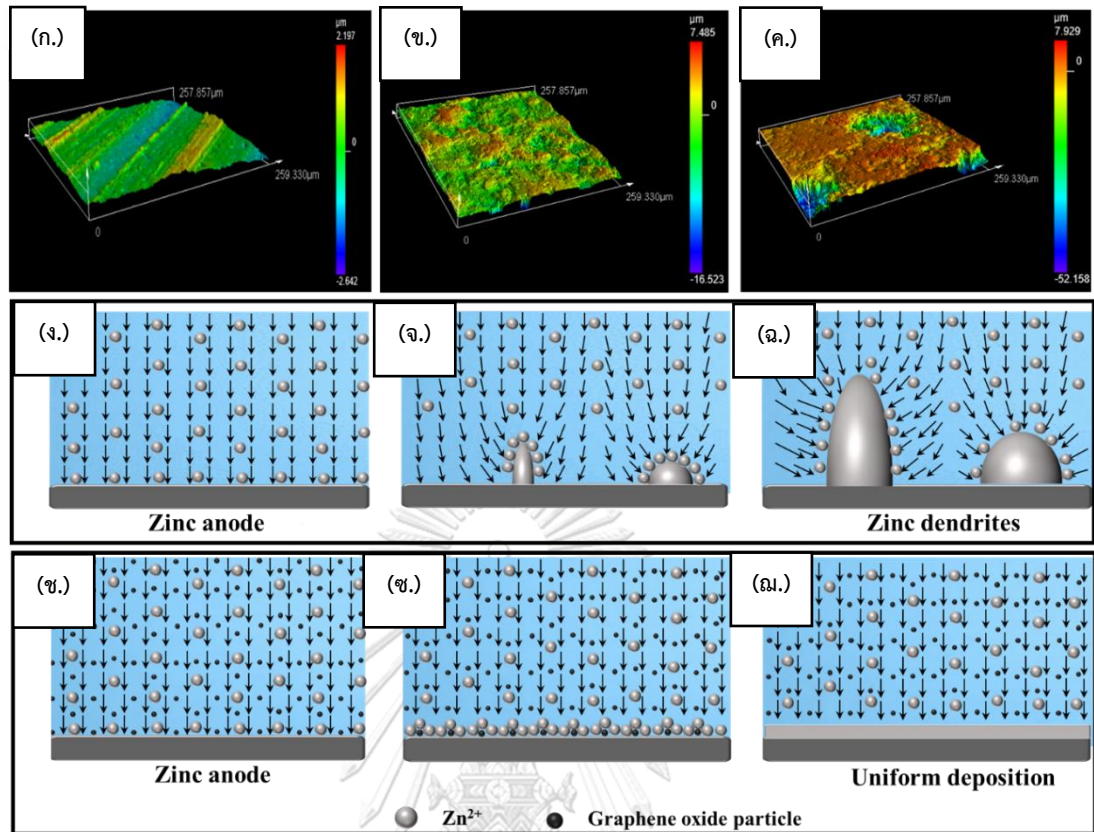
ศักย์ซีตา คือ ความแตกต่างของประจุไฟฟ้าระหว่างชั้นความหนาแน่นของไอออนที่อยู่รอบๆ อนุภาคและประจุในของเหลวที่อยู่ล้อมรอบ อนุภาคเกิดขึ้นในกระบวนการโคแอกกูเลชัน (Coagulation process) มีหน่วยเป็นมิลลิโวลต์ เป็นค่าที่ใช้เพื่อบอกแนวโน้มว่าอนุภาคจะมีการเกาะตัวกันเป็นก้อนหรือไม่ กล่าวคือ อนุภาคแขวนลอยจะเสถียรเมื่อศักย์ซีตามีค่ามากกว่า $+30$ mV หรือน้อยกว่า -30 mV ซึ่งจากผลทดสอบในรูปที่ 4.16 จะพบว่าศักย์ซีตาของอนุภาคกราฟีนออกไซด์ที่กระจายตัวในน้ำ มีค่า -31.5 mV ทำให้ทราบได้ว่าอนุภาคจะไม่มีเกาะตัวกันเป็นก้อน อีกทั้งเป็นอนุภาคแขวนลอยที่เสถียร [13]



รูปที่ 4. 17 ภาพของแอโนดสังกะสีก่อนและหลังการแช่ในอิเล็กโทรไลต์ที่มีกราฟีนออกไซด์

จากการทดสอบการดูดซับระหว่างกราฟีนออกไซด์และพอลิสังกะสีโดยการแช่แอโนดสังกะสีในอิเล็กโทรไลต์ที่มีกราฟีนออกไซด์กระจายตัวอยู่ ดังแสดงในรูปที่ 4.17 นั้น จะพบได้ว่าอนุภาคกราฟีนออกไซด์ถูกดูดซับและกระจายบนรบบพอลิสังกะสีหลังจากที่แช่พอลิสังกะสีเป็นเวลา 300 วินาที ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีอนุภาคกราฟีนออกไซด์กระจายตัวอยู่





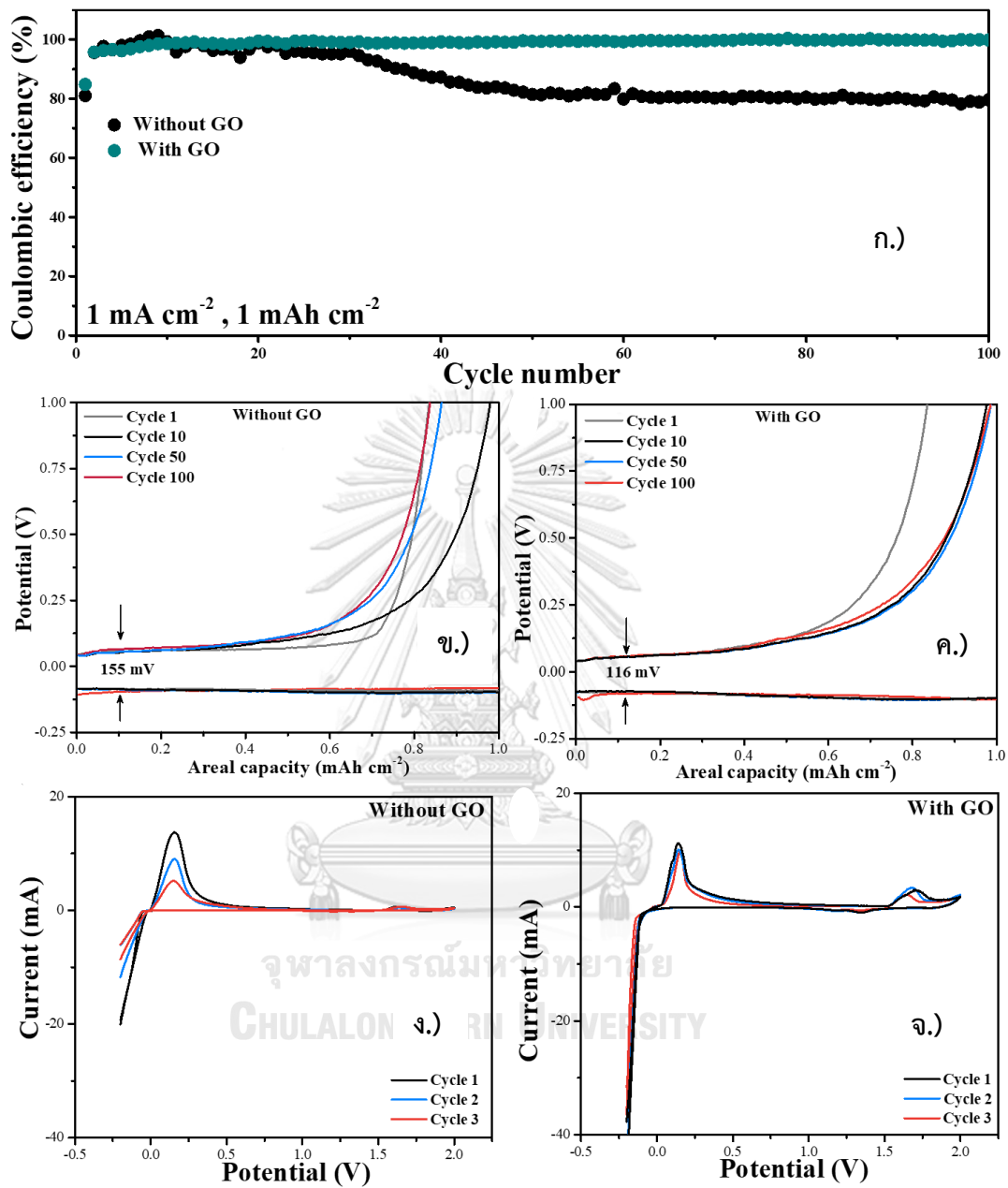
รูปที่ 4. 18 ภาพสามมิติจากกล้องจุลทรรศน์แบบคอนโฟคอลชนิดที่ใช้เลเซอร์ในการสแกนของ (ก) แอโนดสังกะสีที่ไม่ผ่านการใช้งาน (ข) แอโนดสังกะสีจากชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ และ (ค) แอโนดสังกะสีจากชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ แบบจำลองการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าบนผิวของแอโนดสังกะสี (ง-ฉ) จากชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์และ (ช-ณ) จากชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ (โดยสนามเวกเตอร์จะอธิบายทิศทางของสนามไฟฟ้า)

ภาพสามมิติจากกล้องจุลทรรศน์แบบคอนโฟคอลชนิดที่ใช้เลเซอร์ในการสแกน (Confocal laser scanning microscopy ; CLSM) ดังแสดงในรูปที่ 4.18 (ก-ค) จะถูกใช้เป็นผลทดสอบที่ช่วยยืนยันเพิ่มเติมที่สำคัญควบคู่ไปกับแบบจำลองการพอกตัวของ Zn^{2+} บนผิวแอโนดสังกะสี ดังแสดงในรูปที่ 4.18 (ง-ณ) จากรูปภาพสามมิติจากกล้องจุลทรรศน์แบบคอนโฟคอลชนิดที่ใช้เลเซอร์ในการสแกนดังแสดงในรูปที่ 4.18 (ก) แสดงถึงผิวของแอโนดสังกะสีที่ยังไม่ผ่านการใช้งานใดๆ ดังแบบจำลองในรูปที่ 4.18 (ง) และ (ข) แต่อย่างไรก็ตามสนามไฟฟ้า (Electric field) ที่แตกต่างกันบนผิวแอโนดสังกะสีแผ่นเดียวกันได้ถูกก่อตัวขึ้นเมื่อ Zn^{2+} เริ่มพอกตัวในบางพื้นที่บนผิวแอโนดสังกะสี และในงานวิจัยก่อนหน้าได้เผยว่าสนามไฟฟ้าเฉพาะแห่ง (Local electric field) ที่เกิดขึ้นบนปลาย

ของเดนไดรต์สังกะสีมีค่าเท่ากับ 2 เท่าของสนามไฟฟ้าของการพอกพูนด้วยไฟฟ้าเริ่มต้น (Initial electrodeposition) [55] และด้วยเหตุนี้เองจึงทำให้เกิดการก่อตัวกระจุกกัน ในจุดเดียวที่บริเวณปลายของเดนไดรต์สังกะสีของ Zn^{2+} (รูปที่ 4.18 (จ)) ดังเช่นที่ปรากฏในรูปที่ 4.18 (ข) ที่พบบริเวณสี่เหลี่ยมในรูป 3 มิติ มีลักษณะเป็นหย่อมๆ กระจายตัวไม่สม่ำเสมอ และยิ่งไปกว่านั้นแล้วความเข้มของสนามไฟฟ้าอาจมีค่ามากกว่าสนามไฟฟ้าแรกเริ่มถึง 3 เท่าหรือมากกว่านั้น เพราะการโตของเดนไดรต์ในรูปทรงที่แหลมและบางมากขึ้น (รูปที่ 4.18 (ฉ)) ผลกระทบของปลายเดนไดรต์ (Tip effect) จะเพิ่มขึ้นต่อเนื่องจนแบตเตอรี่เกิดไฟฟ้าลัดวงจรในที่สุด ยิ่งไปกว่านั้นการพอกตัวเป็นหย่อมๆ จะก่อให้เกิดเดนไดรต์สังกะสี ซึ่งจะเป็นเสมือนตำแหน่งอิเล็กโทรดพิเศษที่มีแนวโน้มที่จะลดพลังงานพื้นผิว (Surface energy) และเส้นทางการส่งผ่านไอออนที่สั้นลง (Transmission paths) และปัญหาต่างๆ เหล่านี้สามารถแก้ไขได้โดยการใช้กราฟีนออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นสารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเห็นได้ชัดจากรูปที่แสดงในรูปที่ 4.18 (ค) ปฏิสัมพันธ์ที่มีต่อกันระหว่างอนุภาคกราฟีนออกไซด์และโลหะสังกะสีไม่เพียงแต่สามารถยับยั้งการก่อตัวของสนามไฟฟ้าที่แตกต่างกันในแผ่นโลหะสังกะสีและกระตุ้นให้สนามไฟฟ้ากระจายตัวเท่ากันอย่างสม่ำเสมอแต่ยังคงนำทางและควบคุมให้ Zn^{2+} จำนวนมากในกระบวนการชาร์จ/ดิสชาร์จของแบตเตอรี่นั้นไปสู่แอโนดสังกะสีอย่างรวดเร็ว จึงเป็นเหตุผลที่สนับสนุนว่า แอโนดสังกะสีของชิ้นงานที่มีการเติมกราฟีนออกไซด์ มีชั้นการพอกตัวของ Zn^{2+} บนผิวแอโนดสังกะสีที่เรียบและสม่ำเสมอ [57]

4.2 การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียม ($Zn||Ti$ batteries)

การประกอบแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร เป็นวิธีหลักที่เราจะสามารถทราบถึงประสิทธิภาพของอิเล็กโทรไลต์ที่เราใช้ว่าเมื่อเรานำไปใช้งานจริงในแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ ($Zn||MnO_2$ full batteries) อิเล็กโทรไลต์ที่ได้ทดสอบและพัฒนาจะให้ผลดีหรือไม่ ซึ่งจากการทดสอบด้วยเครื่องมือต่างๆ ที่กล่าวมาก่อนหน้าที่ใช้ทดสอบสังกะสีแบบสมมาตร ให้ผลที่เห็นได้ชัดเจนว่าอนุภาคกราฟีนออกไซด์สามารถยืดอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ได้มากขึ้นอย่างชัดเจนซึ่งเป็นผลมาจากความสามารถในการยับยั้งเดนไดรต์สังกะสี แต่ถึงอย่างนั้นก็ยังมีอีก 1 วิธีที่จำเป็นที่สามารถยืนยันถึงประสิทธิภาพที่เยี่ยมยอดของกราฟีนออกไซด์ คือการทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียม ($Zn||Ti$ batteries) เพื่อตรวจหาความสามารถในการย้อนกลับได้ของ Zn^{2+} โดยจะเปรียบเทียบชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ 0.12 % โดยน้ำหนัก และชิ้นงานที่ปราศจากการเติมกราฟีนออกไซด์ เช่นเดียวกับที่ได้ทดสอบในแบตเตอรี่สังกะสีแบบสมมาตร



รูปที่ 4. 19 (ก) ประสิทธิภาพในการอัด-คาย ประจุ (Coulombic efficiency) ของแบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียม (ข) กัลวานอสแตติกชาร์จ/ดิสชาร์จ (GCD profiles) ของ แบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียมที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ (ค) แบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียมที่เติมกราฟีนออกไซด์ (ง) ไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV curves) ของแบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียมที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ (จ) แบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียมที่เติมกราฟีนออกไซด์

เพื่อที่จะทราบถึงการย้อนกลับได้ของไอออนสังกะสี จึงจำเป็นต้องทราบผลของการทดสอบประสิทธิภาพในการอัด/คายประจุ (Coulombic efficiency) ของแบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียม ดังแสดงในรูปที่ 4.19 (ก) พบว่าชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำให้ได้ค่า CE (Coulombic efficiency) 99.16% ในการทดสอบที่ 100 รอบ ในขณะที่หากใช้อิเล็กโทรไลต์ 2M ZnSO₄ ที่ปราศจากการเติมกราฟีนออกไซด์จะให้ค่า CE เพียง 90.34 % เพราะ Zn²⁺ ของแอนอดสังกะสีสูญเสียไปในอิเล็กโทรไลต์โดยเกิดจากการละลายไปจับตัวกันมากกว่าชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ นั่นจึงพิสูจน์ได้ว่าการเติมอนุภาคกราฟีนออกไซด์ลงไปยังสารละลายอิเล็กโทรไลต์ส่งผลให้เพิ่มความสามารถในการย้อนกลับได้ของไอออนสังกะสี

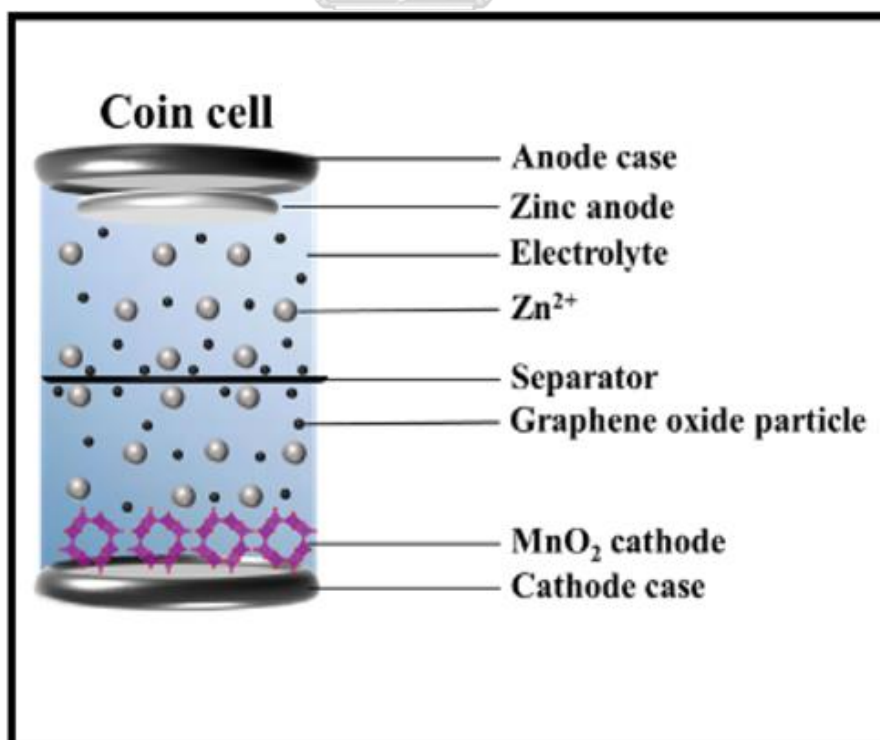
หากดูไปยังผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.19 (ข) ซึ่งแสดงผลกัลวาโนสแตติกชาร์จ/ดิสชาร์จ (GCD profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียมที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ จะทำให้เห็นว่าชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์แสดงค่าความต่างศักย์เกิน 155 mV ซึ่งมากกว่าแบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียมที่เติมกราฟีนออกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 4.19 (ค) ซึ่งมีค่าความต่างศักย์เกินเพียง 116 mV สะท้อนให้เห็นถึงการเกิด Zn²⁺ ที่มากกว่าและจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาที่เร็วกว่าของชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ และหากดูที่เส้นกราฟทั้งสองรูป (รูปที่ 4.19 (ข) และ (ค)) กราฟ Cycle 10 , Cycle 50 และ Cycle 100 ของทั้ง 2 กราฟมีความแตกต่างกัน กล่าวคือ หากดูรูปที่ 4.19 (ข) ซึ่งเป็นชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ กราฟ Cycle 10 , Cycle 50 และ Cycle 100 แสดงให้เห็นถึงความเสถียรที่ต่ำกว่าชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ กล่าวคือ เมื่อยิ่งใช้งานไปเรื่อยๆ ค่าความต่างศักย์เกินจาก 155 mV ก็จะมีสูงขึ้นกว่าเดิม สังเกตได้จากกราฟ (รูปที่ 4.19 (ข)) ที่เส้นกราฟจะค่อนข้างเบี่ยงไปในทางซ้ายมือเรื่อยๆเมื่อ Cycles เพิ่มขึ้น อันเนื่องมาจากมีความต้านทานการถ่ายโอนประจุมาก ซึ่งหากดูรูปที่ 4.19 (ค) ชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ กราฟ Cycle 10 , Cycle 50, Cycle 100 จะมีความเสถียรที่สูงเมื่อเทียบกับชิ้นงานที่ไม่ได้เติมกราฟีนออกไซด์ และความเสถียรที่สูงของกัลวาโนสแตติกชาร์จ/ดิสชาร์จของแบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียมที่เติมกราฟีนออกไซด์ยังสามารถบ่งชี้ได้ถึงความเสถียรของแอนอดสังกะสีได้อีกด้วย [31]

เพื่อที่จะยืนยันความเสถียรของแอนอดสังกะสีที่ได้กล่าวมาข้างต้นให้มากขึ้น จึงได้ทดสอบไซคลิกโวลแทมเมตริก (CV curves) เพื่อเพิ่มความเข้าใจเพิ่มเติมถึงความเสถียรของแอนอดสังกะสี ดังแสดงในรูปที่ 4.19 (ง) และ (จ) โดยทดสอบในช่วง -0.2 ถึง 2.0 V พบว่าแบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียมที่เติมกราฟีนออกไซด์ (รูปที่ 4.19 (จ)) ให้ขนาดและรูปร่างของพีคในกราฟที่คงเดิมที่ 3 รอบทดสอบ ในขณะที่แบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียมที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ (รูปที่ 4.19 (ง)) มีความเปลี่ยนแปลงรูปร่างและขนาดของพีคชัดเจนมาก ซึ่งความสูงของพีค (Current (mA)) ลดลงเนื่องจากความต้านทานการถ่ายโอนประจุที่มีในปริมาณมากของชิ้นงาน [13]

การทดสอบของแบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียมจึงเป็นสิ่งที่ยืนยันได้ถึงการปรับปรุงปัญหาอายุการใช้งานของแอโนดสังกะสีและประสิทธิภาพไฟฟ้าเคมีได้สำเร็จ ที่นำไปสู่การเกิด Zn^{2+} ที่สม่ำเสมอและลดค่าความต่างศักย์เกินลงได้

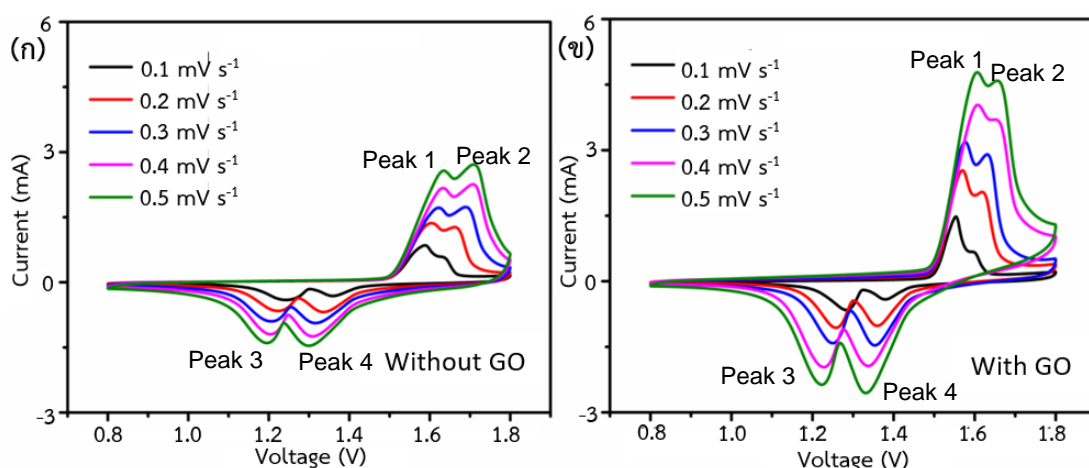
4.3 การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn|| MnO₂ full batteries)

ถึงแม้ว่าจะทราบถึงความสำเร็จในการปรับปรุงปัญหาอายุการใช้งานของแอโนดสังกะสีและประสิทธิภาพไฟฟ้าเคมี แต่ก็ยังมีความจำเป็นอย่างยิ่งว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2M ZnSO₄ ที่เติมกราฟีนออกไซด์ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จะสามารถทำงานได้ดีหรือไม่เมื่อนำไปประกอบกับชนิดซิงค์ไอออน (โดยการประกอบแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn|| MnO₂ full batteries)) กล่าวคืออิเล็กโทรไลต์ที่ได้พัฒนานี้จะสามารถใช้งานจริงได้หรือไม่ ผู้จัดทำจึงจำเป็นต้องทำการประกอบแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนโดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2M ZnSO₄ ที่เติมกราฟีนออกไซด์และนำมาเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2M ZnSO₄ ที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์



รูปที่ 4.20 แบบจำลองแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn|| MnO₂ full battery)

เพื่อเน้นย้ำถึงอิทธิพลเชิงบวกของสารเติมแต่งของแข็งกราฟีนออกไซด์ในการใช้งานจริงของแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนที่ซึ่งแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) ถูกใช้เป็นวัสดุแคโทดสำหรับแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน โดยส่วนประกอบของแบตเตอรี่ในแต่ละส่วนจะแสดงดังรูปที่ 4.20 โดยผลการทดสอบต่างๆจะถูกกล่าวต่อไป

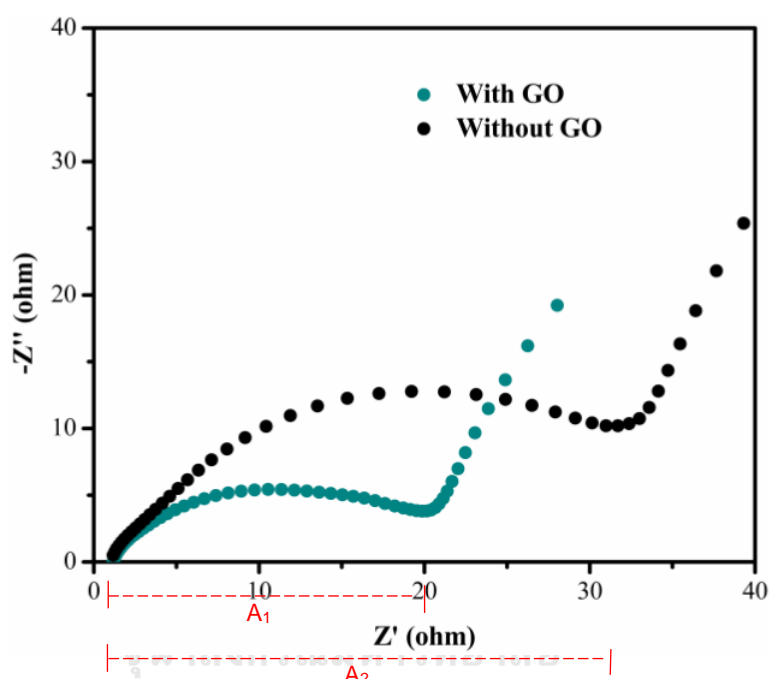


รูปที่ 4.21 ไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV curves) ของ (ก) แบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ ($\text{Zn}|| \text{MnO}_2$ battery) ที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์และ (ข) แบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ ที่เติมกราฟีนออกไซด์

การที่จะทราบได้ว่าแบตเตอรี่ที่ได้ประกอบใดๆ นั้นสามารถชาร์จได้หรือไม่ จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทดสอบชิ้นงานด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV curves) ดังแสดงในรูปที่ 4.21 (ก) และ (ข) ปรากฏพบรูปแบบลักษณะของไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV patterns) ที่แสดงพีครีดอกซ์ทั่วไป ซึ่งสอดคล้องกับกระบวนการออกซิเดชัน/รีดักชันแบบย้อนกลับ (Reverse oxidation/reduction process) [58]

รูปที่ 4.21 (ข) พบ Peak 3, Peak 4 ที่ 1.24 และ 1.34 V ตามลำดับ สอดคล้องกับการลดอิเล็กตรอนสองตัว จาก Mn^{4+} เป็น Mn^{2+} ขณะที่พบ Peak 1, Peak 2 ที่ 1.60 และ 1.65 V ตามลำดับ มาจากกระบวนการออกซิเดชันแบบย้อนกลับ เส้นโค้ง CV ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่เติมกราฟีนออกไซด์และเติมกราฟีนออกไซด์ ที่อัตราการสแกนที่แตกต่างกัน ใช้เพื่อระบุว่าพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีถูกควบคุมโดยพื้นผิวหรือการแพร่ [13]

จึงยืนยันได้ว่าแบตเตอรี่ทั้งสองแบบสามารถชาร์จและนำมาใช้ใหม่ได้ และความกว้างตามแกน Y (Current (mA)) ของกราฟทั้งสองในแต่ละ Scan rate (0.1 mV s^{-1} , 0.2 mV s^{-1} , 0.3 mV s^{-1} , 0.4 mV s^{-1} และ 0.5 mV s^{-1}) จะสังเกตเห็นว่าแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn|| MnO₂ battery) ที่เติมกราฟีนออกไซด์ (รูปที่ 4.21 (ข)) มีความกว้างกว่าและเมื่อ Scan rate เพิ่มขึ้น กราฟจะเบี่ยงไปทางที่มีแรงดันไฟฟ้ามากกว่าอย่างชัดเจน เป็นสาเหตุมาจากค่าการนำไอออนที่สูงกว่า จึงทำให้ Zn²⁺ reversibility สูงกว่าอย่างเห็นได้ชัด [13]



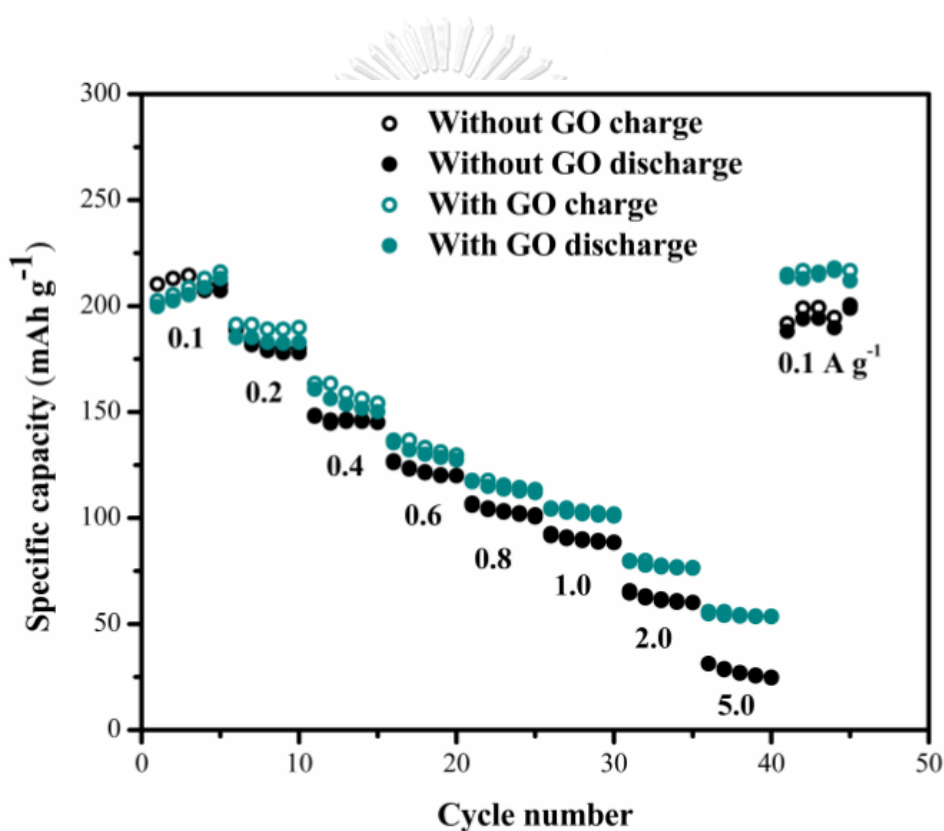
รูปที่ 4. 22 การทดสอบอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีเชิงเคมีไฟฟ้า (EIS) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn|| MnO₂ battery) ที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์และแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่เติมกราฟีนออกไซด์

เพื่อที่จะทราบถึงความต้านทานในแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนจึงต้องทำการทดสอบอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีเชิงเคมีไฟฟ้า (EIS) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ (สีดำ รูปที่ 4.22) และแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่เติมกราฟีนออกไซด์ (สีฟ้า รูปที่ 4.22) ปรากฏผลการทดสอบอีกครั้งเกี่ยวกับอิทธิพลของกราฟีนออกไซด์

ค่า R_{ct} (Charge transfer impedance) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ลดลงเมื่อเติมกราฟีนออกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์ จาก 32Ω (เส้น A₂) เป็น 21Ω (เส้น A₁) ทำให้

ความสามารถในการเปียก (Wettability), ความสามารถในการนำไอออน (ionic conductivity) สูง ทำให้ไปกระตุ้นการส่งประจุที่สูงกว่าการไม่เติมกราฟีนออกไซด์ [13]

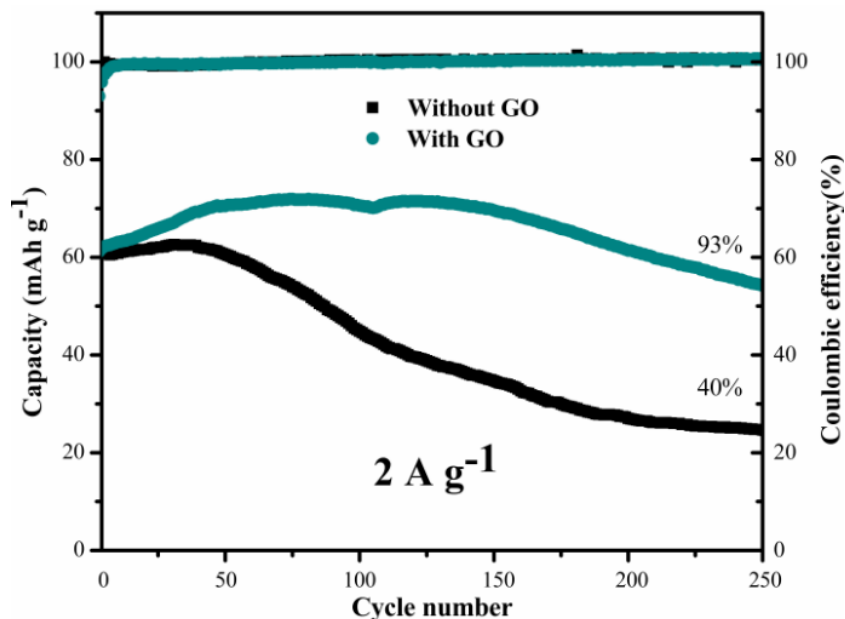
ทำให้ค่าความต้านทานของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่เติมกราฟีนออกไซด์ (A_1 รูปที่ 4.22) ต่ำกว่าชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ (A_2 รูปที่ 4.22) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการถ่ายโอนประจุและการแพร่ของไอออนที่ดีกว่าเนื่องมาจากค่าความต้านทานของแบตเตอรี่ที่ต่ำกว่ามากของชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีฟ้า) เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) [13]



รูปที่ 4.23 การประเมินค่าประสิทธิภาพ (Rate performance) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ 2 แบบ ที่มีอิเล็กโทรไลต์แตกต่างกัน (Mass loading = 1.2 mg cm^{-2})

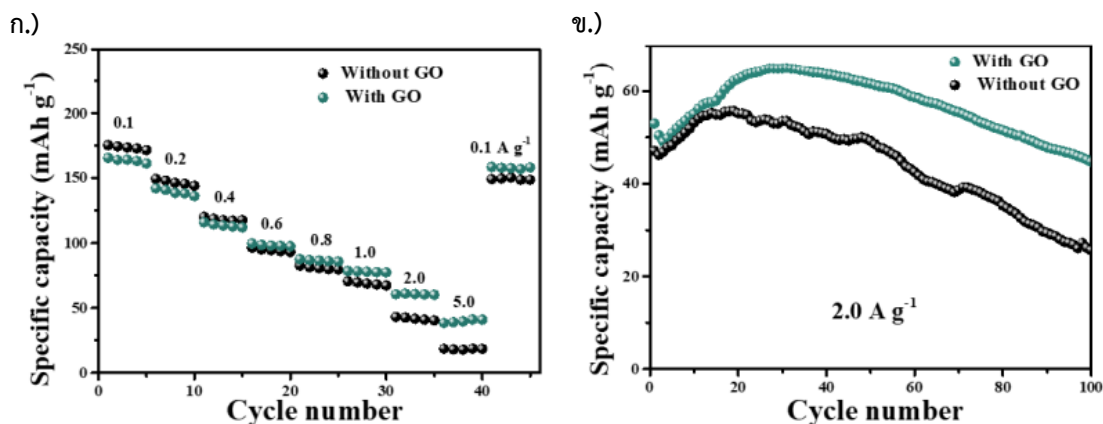
การทดสอบประเมินค่าประสิทธิภาพ (Rate performance) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.23 พบว่าแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่มีสารเติมแต่งกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีฟ้า รูปที่ 4.23) ได้ถูกวิเคราะห์จากผลทดสอบประเมินค่าประสิทธิภาพที่เกิดขึ้นว่าโดดเด่นกว่าแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่ไม่มีสารเติมแต่งกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ รูปที่ 4.23) โดยเฉพาะภายใต้ความหนาแน่นกระแสที่สูงขึ้น อาทิเช่น ภายใต้ความหนาแน่น

กระแสที่ 2 และ 5 A g^{-1} พบว่าแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่มีสารเติมแต่งกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีฟ้า รูปที่ 4.23) ให้ค่าความจุจำเพาะ (Specific capacity) 75 และ 57 mAh g^{-1} ตามลำดับ ซึ่งมีประสิทธิภาพที่ดีกว่าแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่มีสารไม่เติมแต่งกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ รูปที่ 4.23) ที่ให้ค่าความจุจำเพาะ 58 และ 35 mAh g^{-1} ภายใต้อุณหภูมิความหนาแน่นกระแสที่ 2 และ 5 A g^{-1} ตามลำดับ ซึ่งความจุจำเพาะของแบตเตอรี่ที่ไม่มีสารเติมแต่งกราฟีนออกไซด์กับแบตเตอรี่ที่มีสารเติมแต่งกราฟีนออกไซด์ 5 cycles แรก (0.1 A g^{-1} รูปที่ 4.23) จะพบว่ามีค่าใกล้เคียงกันเนื่องจากมีน้ำหนักแคโทดเท่ากันและเป็นชนิดเดียวกัน แต่เมื่อทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสที่สูงขึ้นเรื่อยๆ จะทำให้สนามไฟฟ้าที่บริเวณผิวแอโนดสังกะสีของชิ้นงานทั้งสองนั้นสูงขึ้น ข้อแตกต่างตรงนี้คือสนามไฟฟ้าของชิ้นที่เติมกราฟีนออกไซด์จะมีค่าสม่ำเสมอกระจายทั่วผิวส่งผลให้เมื่อ Zn^{2+} ในระหว่างกระบวนการอัดประจุ (Charging process) จะเดินทางไปพอกตัวบนผิวแอโนดสังกะสีทุกบริเวณผิวแอโนดทุกพื้นที่ไม่เกิดเดนไดรต์ ต่างจากชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ เมื่อทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสที่สูงขึ้นเรื่อยๆ จะทำให้สนามไฟฟ้าที่บริเวณผิวแอโนดสังกะสีของชิ้นงานยิ่งสูงขึ้นเฉพาะบางบริเวณ (Local electric field) ส่งผลให้เมื่อ Zn^{2+} ในระหว่างกระบวนการอัดประจุ (Charging process) จะเดินทางไปพอกตัวบนผิวแอโนดสังกะสีเฉพาะบริเวณผิวแอโนดที่มีค่าสนามไฟฟ้าที่สูงกว่า ทำให้สังกะสีพอกตัวขึ้นไปในแนวตั้งฉากเรื่อยๆ เกิดเป็นเดนไดรต์สังกะสีหลังจากที่เสร็จกระบวนการของการอัดประจุ เมื่อเริ่มการคายประจุ (Discharging process) จะทำให้บริเวณเดนไดรต์จะไม่มีการคาย Zn^{2+} อีกแล้วเนื่องจากเกิดเป็นสารประกอบอื่นๆไปแล้ว ทำให้แอโนดสูญเสีย Zn^{2+} สุทธิที่ควรจะคายออกไปให้แคโทดอันเนื่องมาจากเดนไดรต์เหล่านี้ จึงเป็นเหตุให้ความจุจำเพาะของแบตเตอรี่ที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์นั้นต่ำลงไปเรื่อยๆอย่างมีนัยสำคัญโดยเฉพาะเมื่อทดสอบภายใต้อุณหภูมิความหนาแน่นกระแสที่สูงขึ้น อีกทั้งเนื่องด้วยอิทธิพลของกราฟีนออกไซด์ที่สามารถทำให้เกิดจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา (Reaction kinetics) ที่เร็วกว่าของ Zn^{2+} ได้ ระหว่างกระบวนการชาร์จ/ดิสชาร์จของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ [13]



รูปที่ 4.24 ความสามารถในการวนซ้ำ (Cyclability) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ 2 แบบ ที่มีอิเล็กโทรไลต์แตกต่างกัน (Mass loading = 1.2 mg cm⁻²)

จากรูปที่ 4.24 แสดงความสามารถในการวนซ้ำ (Cyclability) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ 2 แบบ ที่มีอิเล็กโทรไลต์แตกต่างกัน (Mass loading = 1.2 mg cm⁻²) โดยเป็นการทดสอบแบตเตอรี่จะทำให้ทราบถึงค่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ (Capacity retention) ที่ถูกคำนวณจากค่าความจุสุดท้ายที่เป็นจุดอ้างอิงดังในรูปที่ 4.24 จุดอ้างอิงคือรอบที่ 250 ว่ายังคงเหลือความจุเท่าไรเมื่อเทียบกับค่าความจุแรกเริ่ม โดยคำนวณออกมาเป็นเปอร์เซ็นต์ ซึ่งจากการคำนวณนั้นพบว่าแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่เติมกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีฟ้า) มีค่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ 93% เมื่อใช้งานไป 250 รอบ หากเทียบกับแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่ปราศจากการเติมกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ) พบว่าแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่เติมกราฟีนออกไซด์สามารถยืดอายุการใช้งานได้อย่างมาก เพราะแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่ปราศจากการเติมกราฟีนออกไซด์ให้ค่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือเพียง 40% เมื่อใช้งานไป 250 รอบ เนื่องมาจากการเกิดเดนไดรต์บริเวณผิวของแอโนดสังกะสีจำนวนมากในระหว่างกระบวนการชาร์จ/ดิสชาร์จ ส่งผลให้ Zn²⁺ สูญเสียจากแรกเริ่มที่คายออกมานั้นสูญเสียไป เพราะการเกิดของเดนไดรต์ อีกทั้งค่าการนำไอออนของชั้นงานแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ที่ต่ำกว่า จึงส่งผลทำให้ Zn²⁺ บางส่วนละลายไปจับตัวกับ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2M ZnSO₄ และสูญเสียไปในอิเล็กโทรไลต์และไม่เดินทางกลับไปยังแอโนดสังกะสี [13]



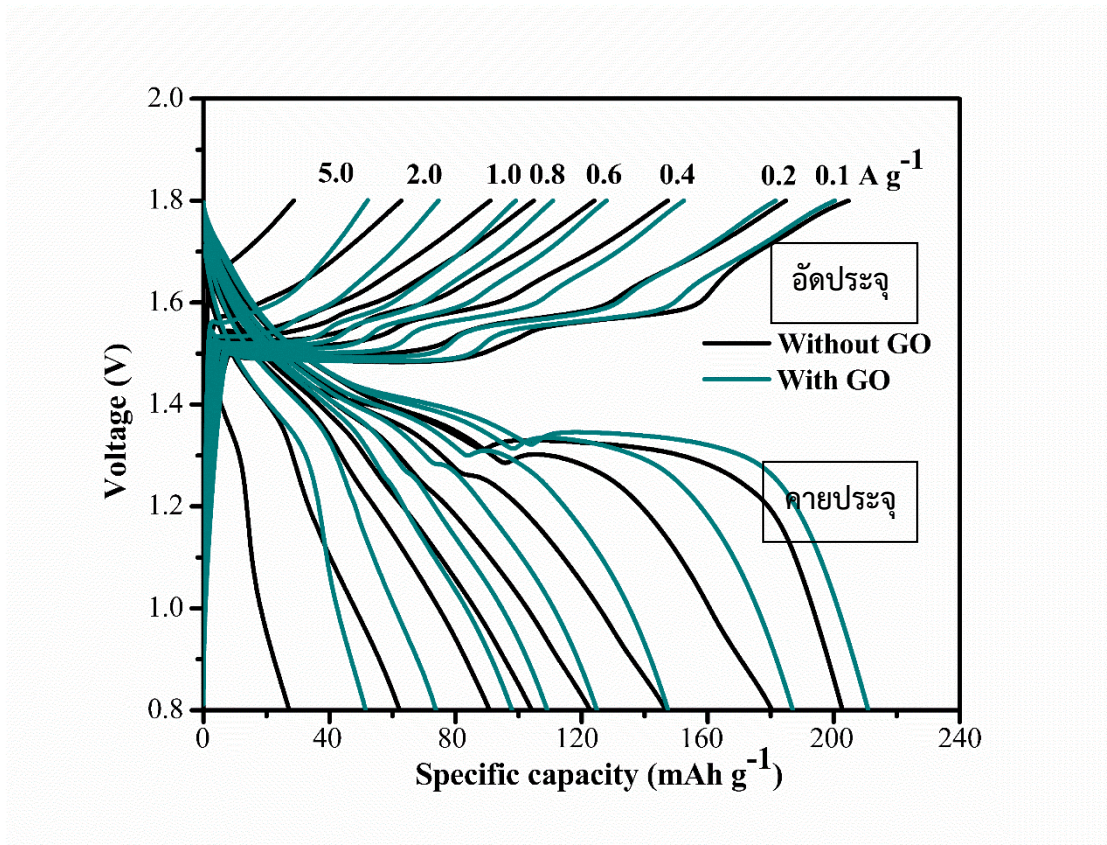
รูปที่ 4.25 (ก) การประเมินค่าประสิทธิภาพ (Rate performance) และ (ข) ความสามารถในการวนซ้ำ (Cyclability) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ 2 แบบ ที่มีอิเล็กโทรไลต์แตกต่างกัน ภายใต้การนำหนักของวัสดุแคโทดที่สูงขึ้น (4 mg cm^{-2} ; 0.68 mAh cm^{-2})

เพื่อทราบถึงอิทธิพลของกราฟีนออกไซด์ในแบตเตอรี่ จึงต้องทดสอบในหลายรูปแบบเพื่อให้เห็นข้อดีและข้อจำกัดของกราฟีนออกไซด์ในแบตเตอรี่ ซึ่งนั่นคือเหตุผลที่จำเป็นต้องทดสอบการประเมินค่าประสิทธิภาพ (Rate performance) และความสามารถในการวนซ้ำ (Cyclability) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ ทั้ง 2 แบบ ที่มีอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน ภายใต้การให้นำหนักของวัสดุแคโทดที่สูงขึ้น (Mass loading = 4 mg cm^{-2}) พบว่าแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่มีสารเติมแต่งกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีฟ้า รูปที่ 4.25 (ก)) ได้ถูกวิเคราะห์จากผลทดสอบประเมินค่าประสิทธิภาพที่เกิดขึ้นว่ายังคงโดดเด่นกว่าแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่มีสารไม่เติมแต่งกราฟีนออกไซด์ แม้ทดสอบภายใต้การให้นำหนักของวัสดุแคโทดที่สูงขึ้น (เส้นกราฟสีดำ รูปที่ 4.25 (ก)) อีกทั้งหากวิเคราะห์ผลความสามารถในการวนซ้ำ (Cyclability) ดังแสดงในรูปที่ 4.25 (ข) พบว่าแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่เติมกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีฟ้า รูปที่ 4.25 (ข)) มีค่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ (Capacity retention) ที่สูงกว่าแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่ปราศจากการเติมกราฟีนออกไซด์ (เส้นกราฟสีดำ รูปที่ 4.25 (ข)) แม้ทดสอบภายใต้การให้นำหนักของวัสดุแคโทดที่สูงขึ้น

จากที่ได้ทดสอบทั้งการประเมินค่าประสิทธิภาพ (Rate performance) และความสามารถในการวนซ้ำ (Cyclability) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ทั้ง 2 แบบ ที่มีอิเล็กโทรไลต์แตกต่างกันบ่งชี้ชัดได้ว่าการใช้อนุภาคกราฟีนออกไซด์เป็นสารเติมแต่งในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนนั้นสามารถยืดอายุการใช้งานได้และทำให้แบตเตอรี่มีค่าความจุจำเพาะที่สูงขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งภายใต้

ความหนาแน่นกระแสที่สูงขึ้นหากเทียบกับชิ้นงานที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ปราศจากสารเติมแต่งกราฟีนออกไซด์

อนุภาคราฟีนออกไซด์ที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในอิเล็กโทรไลต์จะไปกระตุ้นให้ Zn^{2+} ที่ซึ่งเดินทางมาจากวัสดุแคโทดเพื่อกลับไปสู่นิเวอโนดสังกะสีนั้นพอกตัวกระจายตัวกันอย่างสม่ำเสมออันเป็นผลให้สามารถหลีกเลี่ยงการเกิดเดนไดรต์สังกะสีได้ อีกทั้งยังสามารถปรับปรุงเรื่องการแพร่ของไอออน (Ion diffusion) ตลอดจนอัตราการส่งผ่านอิเล็กตรอนเพื่อเร่งความเร็วจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา (Reaction kinetics) บนนิเวอโนดสังกะสี



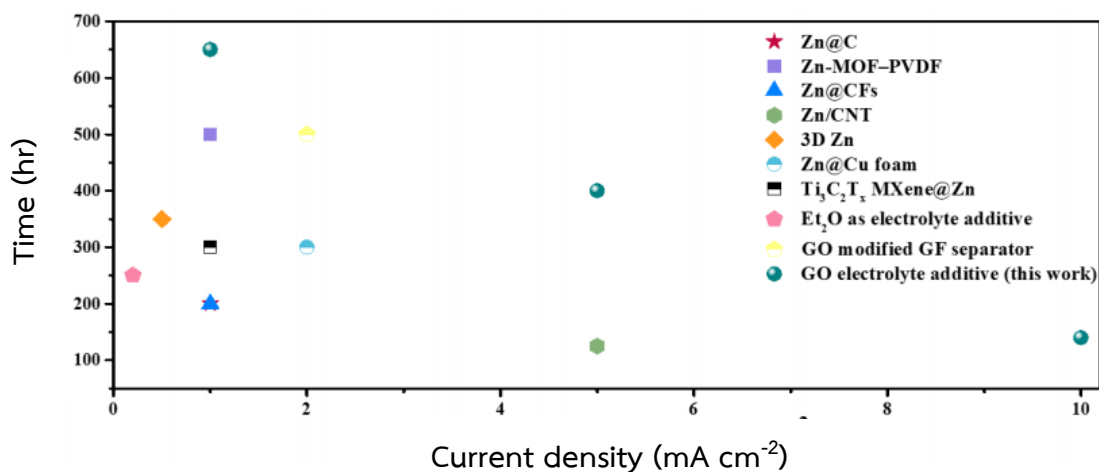
รูปที่ 4.26 กัลวานอสแตติกชาร์จ/ดิสชาร์จ (GCD profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ 2 แบบ ที่มีอิเล็กโทรไลต์แตกต่างกัน

รูปที่ 4.26 แสดงกัลวานอสแตติกชาร์จ/ดิสชาร์จ (GCD profiles) ของแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ 2 แบบ ที่มีอิเล็กโทรไลต์แตกต่างกัน โดยทำการทดสอบทั้งหมด 8 ความหนาแน่นกระแส (Current density) 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0 และ 5.0 $A g^{-1}$ โดยในกราฟจะแสดงเส้นโค้งการอัดประจุ (Charging curves (เส้นบน)) และเส้นโค้งการคายประจุ (Discharging

curves (เส้นล่าง)) ภายใต้ความหนาแน่นกระแสต่างๆ โดยที่ทั้งเส้นโค้งการคายประจุและเส้นโค้งการอัดประจุ จะแสดงที่บริเวณ Voltage plateaus ดังแสดงในรูปที่ 4.26 สอดคล้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์ อิเล็กตรอนสองตัว (Two electron redox reactions) ที่ซึ่งสามารถบ่งชี้ได้ถึงความสามารถในการที่ Zn^{2+} ในแบตเตอรี่นั้นสามารถกลับไปยังแอโนดสังกะสี และแทรกสอดไปเกาะอยู่ในวัสดุแคโทดได้ใน กระบวนการชาร์จ/ดิสชาร์จของแบตเตอรี่ ในทุกความหนาแน่นกระแส 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0 และ 5.0 A g^{-1} ที่ได้ทำการทดสอบซึ่งเป็นการทดสอบหนึ่งที่ทำให้ทราบว่าแบตเตอรี่นั้นชาร์จได้จริงหรือไม่และมีลักษณะของการชาร์จ/ดิสชาร์จอย่างไรในทุกช่วงแรงดันไฟฟ้า อีกทั้งในทุก กระบวนการคายประจุ (Discharging process) ที่แสดงในเส้นกราฟคายประจุทั้ง 16 เส้นนั้น ภายใต้ ทุกการทดสอบความหนาแน่นกระแส แบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่ใช้กราฟีนออกไซด์เป็น สารเติมแต่งจะให้ค่าความจุจำเพาะ (Specific capacity) ที่สูงกว่าในทุกความหนาแน่นกระแส [13]

เพราะว่าในทุกรอบการใช้งานนั้นแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่ใช้กราฟีนออกไซด์ จะสูญเสีย Zn^{2+} ให้กับการก่อตัวเดนไดรต์สังกะสีที่ซึ่งเป็นบริเวณที่ไม่สามารถคาย Zn^{2+} น้อยกว่าใน กระบวนการอัดประจุ ทำให้การอัดประจุครั้งถัดไปนั้น จะมี Zn^{2+} ที่เดินทางไปเกาะบนโครงสร้าง แคโทด ในปริมาณที่มากกว่าเนื่องมาจากค่าการนำไอออนที่สูงกว่าและความต้านทานการส่งผ่านประจุ ที่ต่ำกว่า [13]

4.4 การเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง



รูปที่ 4.27 อายุการใช้งานของแบตเตอรี่ภายใต้ความหนาแน่นกระแสต่างๆ (Current density) ของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการป้องกันการเกิดเดนไดรต์บนแอโนดสังกะสีด้วยกลยุทธ์ต่างๆ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้แสดงให้เห็นถึงความสำคัญของการยับยั้งเดนไดรต์สังกะสีและได้อธิบายถึงอิทธิพลของอนุภาคราฟีนออกไซด์ที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในอิเล็กโทรไลต์ต่ออายุการใช้งานของแบตเตอรี่ที่สูงขึ้น เมื่อได้เปรียบเทียบกับแบตเตอรี่ที่ปราศจากสารเติมแต่งอนุภาคราฟีนออกไซด์

เพื่อต่อยอดความสำเร็จนี้ผู้จัดทำวิทยานิพนธ์จึงเปรียบเทียบงานวิจัยที่ได้ทำขึ้นกับงานวิจัยจากกลุ่มผู้วิจัยท่านอื่นๆ ว่าประสิทธิภาพของราฟีนออกไซด์ให้ผลทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้าทั่วไป (Voltage profiles) ของแบตเตอรี่แบบสมมาตรชนิดสังกะสี (Zn||Zn batteries) ภายใต้ความหนาแน่นกระแสต่างๆอย่างไร จากรูปที่ 4.27 หากพิจารณาที่การทดสอบภายใต้ความหนาแน่นกระแส 1 mA cm⁻² จะพบว่าอายุการใช้งานของชิ้นงานที่ประดิษฐ์ขึ้นจากงานวิจัยครั้งนี้มีอายุที่ยาวนานกว่างานวิจัยก่อนหน้าทั้ง 4 งานวิจัย หากสังเกตที่การทดสอบภายใต้ความหนาแน่นกระแส 5 mA cm⁻² จะพบว่าอายุการใช้งานของชิ้นงานที่ประดิษฐ์ขึ้นจากงานวิจัยครั้งนี้มีอายุที่ยาวนานกว่างานวิจัยก่อนหน้าที่มีประสิทธิภาพสูงสุดแอโนดชนิดใหม่ที่ชื่อว่าแอโนด Zn/CNT

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ไม่เพียงแต่จะเป็นสิ่งที่ยืนยันได้ว่าราฟีนออกไซด์จะช่วยยับยั้งเดนไดรต์สังกะสีที่เกิดบนผิวแอโนดสังกะสี แต่จะเปิดโอกาสให้กับวัสดุออกไซด์กลุ่มอื่นๆที่อาจสามารถยับยั้งเดนไดรต์สังกะสีได้ โดยทำหน้าที่เป็นสารเติมแต่งของแข็งในอิเล็กโทรไลต์ดังเช่นวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการวิจัย

ในบทนี้จะทำการสรุปผลการทดลองที่ได้พัฒนาอิเล็กโทรไลต์ที่มีสารเติมแต่งของแข็ง (Solid additive) เพื่อที่จะทำให้วัสดุขั้วแอโนดสังกะสีที่มีความเสถียรทางกายภาพและทางเคมีที่สุด โดยอนุภาคราฟีนออกไซด์ขนาดเล็กๆ ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารเติมแต่งของแข็งในอิเล็กโทรไลต์กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ สามารถบรรลุผลสำเร็จในการทำให้วัสดุแอโนดสังกะสีมีความเสถียรสูงอีกทั้งไม่พบเดนไดรต์สังกะสีบนพื้นผิวขั้วแอโนดอีกด้วย โดยผลการทดลองที่มีอย่างครอบคลุมและการอภิปรายผลต่าง ๆ นั้น ชี้ชัดได้ว่าสารเติมแต่งของแข็งกราฟีนออกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์จะกระตุ้นให้เกิดการกระจายตัวของสนามไฟฟ้าอย่างสม่ำเสมอ (Electric field distribution) บนพื้นผิวสัมผัสของวัสดุขั้วแอโนดโลหะสังกะสี อีกทั้งพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ของ GO และ Zn^{2+} ที่มีค่าสูง ส่งผลให้พฤติกรรมการชุบ/การลอก (Plating/stripping behavior) ของ Zn^{2+} นั้นเป็นไปอย่างยอดเยี่ยมและมีการพอกตัวของวัสดุขั้วแอโนดสังกะสีที่เป็นไปอย่างสม่ำเสมอ อีกทั้งอนุภาคราฟีนออกไซด์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารเติมแต่งของแข็งในอิเล็กโทรไลต์นั้น ยังคงลดการเกิดศักย์ไฟฟ้าเกิน (Overpotential) ของ Zn^{2+} และลดความต้านทานการส่งถ่ายประจุ (Charge transfer resistance) อีกด้วย ดังนั้นกล่าวได้ว่ากราฟีนออกไซด์สามารถช่วยสนับสนุนการเกิดของจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา (Reaction kinetics) บนผิวหน้าวัสดุสังกะสีที่มากขึ้นและมากกว่าแบบชิ้นงานที่ปราศจากกราฟีนออกไซด์

ในการทดสอบเพื่อวิเคราะห์ถึงอิทธิพลของอนุภาคราฟีนออกไซด์ที่มีต่อแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออน จำเป็นต้องสร้างแบตเตอรี่ขึ้นมา 3 แบบ ที่มีสังกะสีเป็นอิเล็กโทรด ดังนี้

1.) แบตเตอรี่แบบสมมาตรชนิดสังกะสี ($Zn||Zn$ batteries) พบว่าชิ้นงานมีสารเติมแต่งของแข็งกราฟีนออกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ นั้นสามารถทำให้แบตเตอรี่มีอายุการใช้งานเพิ่มขึ้นถึง 5 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ดังเช่นการทดลองโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้า (Voltage profiles) รูปที่ 4.6, 4.7 และ 4.8 ที่ยังพบอีกว่าชิ้นงานไม่มีสารเติมแต่งของแข็งกราฟีนออกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์ มีค่าความต่างศักย์เกินสูงกว่าชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ทุกชิ้นงาน เพราะมีความต้านทานการส่งผ่านประจุภายในสูงกว่าส่งผลให้สนามไฟฟ้าบริเวณผิวแอโนดสังกะสีไม่เท่ากันทั่วทั้งผิวทำให้เกิดเดนไดรต์ที่โตขึ้นไปชนแคโทดและลัดวงจรอย่างรวดเร็วที่สุดในที่สุด

2.) แบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียม (Zn||Ti batteries) พบว่าชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ให้ค่าเฉลี่ยประสิทธิภาพในการอัด-คาย ประจุ (Coulombic efficiency) หลังการใช้งาน 100 รอบ อยู่ที่ 90.34 % และมีค่าศักย์ไฟฟ้าเกิน 155 mV ชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ให้ค่าเฉลี่ยประสิทธิภาพในการอัด-คาย ประจุ (Coulombic efficiency) หลังการใช้งาน 100 รอบ อยู่ที่ 99.16 % และมีค่าศักย์ไฟฟ้าเกิน 116 mV บ่งบอกได้ถึงความสามารถในการย้อนกลับได้ของสังกะสีในชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์ที่ดีกว่าชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์ กล่าวคือสะท้อนให้เห็นถึงกลไกของปฏิกิริยาที่เร็วกว่าของชิ้นงานที่เติมกราฟีนออกไซด์

3.) แบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn||MnO₂ batteries) เป็นการทดสอบเพื่อยืนยันว่าสามารถใช้งานได้จริงเป็นแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนภายหลังจากการตรวจสอบผลจากแบตเตอรี่แบบสมมาตรชนิดสังกะสีและแบตเตอรี่สังกะสี-ไทเทเนียม และผลที่ได้คือประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีที่ดีขึ้นกว่าเดิมภายหลังที่ได้เติมกราฟีนออกไซด์เป็นสารเติมแต่งของแข็ง ให้ค่าความจุจำเพาะ (Specific capacity) 57 mAh g⁻¹ ที่การทดสอบ 5 A g⁻¹ อีกทั้งมีค่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ (Capacity retention) 93% เมื่อใช้งานไป 250 รอบ หากเทียบกับแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่ปราศจากการเติมกราฟีนออกไซด์ พบว่าแบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่เติมกราฟีนออกไซด์สามารถยืดอายุการใช้งานได้อย่างมาก โดยที่แบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ที่ปราศจากการเติมกราฟีนออกไซด์ให้ค่าความจุจำเพาะ 35 mAh g⁻¹ ที่การทดสอบ 5 A g⁻¹ อีกทั้งให้ค่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ เพียง 40% เมื่อใช้งานไป 250 รอบ เนื่องจากข้อแตกต่างตรงนี้คือสนามไฟฟ้าของชิ้นที่เติมกราฟีนออกไซด์จะมีค่าสม่ำเสมอกระจายทั่วผิวส่งผลให้เมื่อ Zn²⁺ ในระหว่างกระบวนการอัดประจุ (Charging process) จะเดินทางไปพอกตัวบนผิวแอโนดสังกะสีทุกบริเวณผิวแอโนดทุกพื้นที่ไม่เกิดเดนไดรต์ ต่างจากชิ้นงานที่ไม่เติมกราฟีนออกไซด์เมื่อทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสที่สูงขึ้นเรื่อยๆ จะทำให้สนามไฟฟ้าที่บริเวณผิวแอโนดสังกะสีของชิ้นงานยิ่งสูงขึ้นเฉพาะบางบริเวณ (Local electric field) ส่งผลให้เมื่อ Zn²⁺ ในระหว่างกระบวนการอัดประจุ (Charging process) จะเดินทางไปพอกตัวบนผิวแอโนดสังกะสีเฉพาะบริเวณผิวแอโนดที่มีค่าสนามไฟฟ้าที่สูงกว่า ทำให้สังกะสีพอกตัวขึ้นไปในแนวตั้งฉากเรื่อยๆ เกิดเป็นเดนไดรต์สังกะสีบริเวณนี้จะไม่สามารถถ่ายโอน Zn²⁺ ไปยังระบบอีกต่อไป ทำให้ระบบสูญเสียปริมาณ Zn²⁺ สุทธิที่ควรจะได้ที่แท้จริง

ประสิทธิภาพที่เพิ่มขึ้นของแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนที่มีสารเติมแต่งของแข็งในอิเล็กโทรไลต์ เป็นอนุภาคราฟีนออกไซด์อาจจะเปิดโอกาสในอนาคตมากมายให้กับสารเติมแต่งอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งอื่น ๆ และปูแนวทางใหม่ๆในการพัฒนาแบตเตอรี่ชนิดซิงค์ไอออนต่อไป

5.2 ข้อเสนอแนะ

- ในการทดสอบโปรไฟล์แรงดันไฟฟ้า ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ทดสอบเพียงภายใต้ความหนาแน่นกระแส 1, 5 และ 10 mA cm⁻² จึงทำให้ยังไม่ทราบผลการทดลองภายใต้ความหนาแน่นกระแสที่มากกว่า 10 mA cm⁻² เพื่อให้ทราบเพิ่มเติมได้ว่าประสิทธิภาพแบตเตอรี่จะต่ำลงมากน้อยแค่ไหนหากรับความหนาแน่นกระแสที่สูงขึ้นไป
- ปริมาณกราฟีนออกไซด์ในการทดสอบที่มากกว่า 0.16 % โดยน้ำหนัก ยังไม่มีการแสดงผลการทดสอบเนื่องจากพบปริมาณสุทธิที่สามารถทำให้แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพสูงสุดแล้ว (0.12, 0.16 % โดยน้ำหนัก) แต่ก็ยังมีความน่าสนใจหากเพิ่มปริมาณกราฟีนออกไซด์ที่มากกว่า 0.16 % โดยน้ำหนัก เพื่อหาจุดอิ่มตัวของของแข็งในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เหลวที่ทำให้สารละลายเมื่อมีสถานะของแข็งมากเกินไป อาจทำให้ประสิทธิภาพลดลงอย่างเห็นได้ชัด (ปริมาณกราฟีนออกไซด์ใดๆ ที่ยังไม่ถูกวิจัย)



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บรรณานุกรม

- [1] EUROBAT, *Position Paper: EU battery industry is a critical and essential industry, guaranteeing life-saving infrastructure and services*. 2018.
- [2] G. Li, Y. Jin, M. Akram, and X. Chen, "Research and current status of the solar photovoltaic water pumping system—A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79, pp. 440-458, 2017.
- [3] S. Kelly-Richards, N. Silber-Coats, A. Crotoft, D. Tecklin, and C. Bauer, "Governing the transition to renewable energy: A review of impacts and policy issues in the small hydropower boom," *Energy Policy*, vol. 101, pp. 251-264, 2017, doi: 10.1016/j.enpol.2016.11.035.
- [4] S.-B. Lai *et al.*, "A promising energy storage system: rechargeable Ni–Zn battery," *Rare Metals*, vol. 36, no. 5, pp. 381-396, 2017.
- [5] O. S. Burheim, "Secondary Batteries," in *Engineering Energy Storage*, 2017, pp. 111-145.
- [6] M. A. a. J.-M. Tarascon, "Building better batteries," *Nature communications*, vol. 451, 2008.
- [7] a. M. A. J.-M. Tarascon, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature communications*, vol. 414, 2001.
- [8] M. D. Slater, D. Kim, E. Lee, and C. S. Johnson, "Sodium-Ion Batteries," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 8, pp. 947-958, 2013, doi: 10.1002/adfm.201200691.
- [9] J. C. Pramudita, D. Sehwat, D. Goonetilleke, and N. Sharma, "An initial review of the status of electrode materials for potassium-ion batteries," *Advanced energy materials*, vol. 7, no. 24, p. 1602911, 2017.
- [10] M. Winter and R. J. Brodd, "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?," ed: ACS Publications, 2004.
- [11] A. Konarov, N. Voronina, J. H. Jo, Z. Bakenov, Y.-K. Sun, and S.-T. Myung, "Present and future perspective on electrode materials for rechargeable zinc-ion batteries," *ACS Energy Letters*, vol. 3, no. 10, pp. 2620-2640, 2018.

- [12] G. Fang, J. Zhou, A. Pan, and S. Liang, "Recent advances in aqueous zinc-ion batteries," *ACS Energy Letters*, vol. 3, no. 10, pp. 2480-2501, 2018.
- [13] J. Cao, D. Zhang, X. Zhang, M. Sawangphruk, J. Qin, and R. Liu, "A universal and facile approach to suppress dendrite formation for a Zn and Li metal anode," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 8, no. 18, pp. 9331-9344, 2020.
- [14] F. Mo *et al.*, "A flexible rechargeable aqueous zinc manganese-dioxide battery working at -20° C," *Energy & Environmental Science*, vol. 12, no. 2, pp. 706-715, 2019.
- [15] F. Wang *et al.*, "Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries," *Nature materials*, vol. 17, no. 6, pp. 543-549, 2018.
- [16] A. Xia, X. Pu, Y. Tao, H. Liu, and 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*, vol. 481, pp. 852-859, 2019.
- [17] M. Liu *et al.*, "Artificial Solid-Electrolyte Interface Facilitating Dendrite-Free Zinc Metal Anodes via Nanowetting Effect," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 11, no. 35, pp. 32046-32051, 2019.
- [18] X. Yang *et al.*, "Effective inhibition of zinc dendrites during electrodeposition using thiourea derivatives as additives," *Journal of materials science*, vol. 54, no. 4, pp. 3536-3546, 2019.
- [19] Q. Zhang *et al.*, "The Three-Dimensional Dendrite-Free Zinc Anode on a Copper Mesh with a Zinc-Oriented Polyacrylamide Electrolyte Additive," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, no. 44, pp. 15841-15847, 2019.
- [20] M. Cheng, S. S. Sami, and J. Wu, "Benefits of using virtual energy storage system for power system frequency response," *Applied energy*, vol. 194, pp. 376-385, 2017.
- [21] F. Torabi and P. Ahmadi, *Simulation of Battery Systems: Fundamentals and Applications*. Academic Press, 2019.

- [22] Y. Jin *et al.*, "Stabilizing Zinc Anode Reactions by Polyethylene Oxide Polymer in Mild Aqueous Electrolytes," *Advanced Functional Materials*, vol. 30, no. 43, p. 2003932, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202003932>.
- [23] J. Abdulla, J. Cao, P. Wangyao, and J. Qin, "Review on the suppression of Zn dendrite for high performance of Zn ion battery," *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol. 30, no. 3, 09/29 2020. [Online]. Available: <http://jmmm.material.chula.ac.th/index.php/jmmm/article/view/900>.
- [24] J. Cao *et al.*, "Oxygen defect enriched (NH₄)₂V₁₀O₂₅·8H₂O nanosheets for superior aqueous zinc-ion batteries," *Nano Energy*, vol. 84, p. 105876, 2021/06/01/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105876>.
- [25] D. Zhang *et al.*, "Inhibition of Manganese Dissolution in Mn₂O₃ Cathode with Controllable Ni²⁺ Incorporation for High-Performance Zinc Ion Battery," *Advanced Functional Materials*, vol. 31, no. 14, p. 2009412, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202009412>.
- [26] C. Xu, B. Li, H. Du, and F. Kang, "Energetic zinc ion chemistry: the rechargeable zinc ion battery," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 4, pp. 933-935, 2012.
- [27] M. Chamoun, W. R. Brant, C.-W. Tai, G. Karlsson, and D. Noréus, "Rechargeability of aqueous sulfate Zn/MnO₂ batteries enhanced by accessible Mn²⁺ ions," *Energy Storage Materials*, vol. 15, pp. 351-360, 2018.
- [28] H. Pan *et al.*, "Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions," *Nature Energy*, vol. 1, no. 5, pp. 1-7, 2016.
- [29] B. Lee, C. S. Yoon, H. R. Lee, K. Y. Chung, B. W. Cho, and S. H. Oh, "Electrochemically-induced reversible transition from the tunneled to layered polymorphs of manganese dioxide," *Scientific reports*, vol. 4, no. 1, pp. 1-8, 2014.
- [30] Q. Yang *et al.*, "Do Zinc Dendrites Exist in Neutral Zinc Batteries: A Developed Electrohealing Strategy to In Situ Rescue In-Service Batteries," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 43, p. 1903778, 2019.

- [31] P. Liang *et al.*, "Highly Reversible Zn Anode Enabled by Controllable Formation of Nucleation Sites for Zn-Based Batteries," *Advanced Functional Materials*, vol. 30, p. 1908528, 02/13 2020, doi: 10.1002/adfm.201908528.
- [32] L. Dong *et al.*, "Flexible and conductive scaffold-stabilized zinc metal anodes for ultralong-life zinc-ion batteries and zinc-ion hybrid capacitors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 384, p. 123355, 2020.
- [33] L. Kang *et al.*, "Nanoporous CaCO₃ coatings enabled uniform Zn stripping/plating for long-life zinc rechargeable aqueous batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 25, p. 1801090, 2018.
- [34] Y. Qin *et al.*, "Advanced Filter Membrane Separator for Aqueous Zinc-Ion Batteries," *Small*, vol. 16, no. 39, p. 2003106, 2020.
- [35] Z. Cao, P. Zhuang, X. Zhang, M. Ye, J. Shen, and P. M. Ajayan, "Strategies for Dendrite-Free Anode in Aqueous Rechargeable Zinc Ion Batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 30, p. 2001599, 2020.
- [36] L. Cao, D. Li, T. Deng, Q. Li, and C. Wang, "Hydrophobic Organic-Electrolyte-Protected Zinc Anodes for Aqueous Zinc Batteries," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, no. 43, pp. 19292-19296, 2020.
- [37] H. Qiu *et al.*, "Zinc anode-compatible in-situ solid electrolyte interphase via cation solvation modulation," *Nature communications*, vol. 10, no. 1, pp. 1-12, 2019.
- [38] J. Zhao *et al.*, "“Water-in-deep eutectic solvent” electrolytes enable zinc metal anodes for rechargeable aqueous batteries," *Nano Energy*, vol. 57, pp. 625-634, 2019.
- [39] F. Wan, L. Zhang, X. Dai, X. Wang, Z. Niu, and J. Chen, "Aqueous rechargeable zinc/sodium vanadate batteries with enhanced performance from simultaneous insertion of dual carriers," *Nature communications*, vol. 9, no. 1, pp. 1-11, 2018.
- [40] Y. Zhu *et al.*, "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications," *Advanced materials*, vol. 22, no. 35, pp. 3906-3924, 2010.
- [41] K. I. Bolotin *et al.*, "Ultra-high electron mobility in suspended graphene," *Solid state communications*, vol. 146, no. 9-10, pp. 351-355, 2008.

- [42] S. Morozov *et al.*, "Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer," *Physical review letters*, vol. 100, no. 1, p. 016602, 2008.
- [43] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385-388, 2008.
- [44] W. Cai, Y. Zhu, X. Li, R. D. Piner, and R. S. Ruoff, "Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 12, p. 123115, 2009.
- [45] A. Kumar and C. H. Lee, "Synthesis and biomedical applications of graphene: present and future trends," *Advances in graphene science*, pp. 5772-5578, 2013.
- [46] S. Park and R. S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes," *Nature nanotechnology*, vol. 4, no. 4, pp. 217-224, 2009.
- [47] J. W. Suk, R. D. Piner, J. An, and R. S. Ruoff, "Mechanical properties of monolayer graphene oxide," *ACS nano*, vol. 4, no. 11, pp. 6557-6564, 2010.
- [48] T. Sreeprasad and V. Berry, "How do the electrical properties of graphene change with its functionalization?," *Small*, vol. 9, no. 3, pp. 341-350, 2013.
- [49] D. R. Dreyer, S. Murali, Y. Zhu, R. S. Ruoff, and C. W. Bielawski, "Reduction of graphite oxide using alcohols," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 10, pp. 3443-3447, 2011.
- [50] C. Hontoria-Lucas, A. López-Peinado, J. d. D. López-González, M. Rojas-Cervantes, and R. Martín-Aranda, "Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: physical and chemical characterization," *Carbon*, vol. 33, no. 11, pp. 1585-1592, 1995.
- [51] A. Lerf *et al.*, "Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, no. 5-6, pp. 1106-1110, 2006.
- [52] O. C. Compton and S. T. Nguyen, "Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials," *small*, vol. 6, no. 6, pp. 711-723, 2010.

- [53] F. Perreault, A. F. De Faria, and M. Elimelech, "Environmental applications of graphene-based nanomaterials," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 16, pp. 5861-5896, 2015.
- [54] H. Wang *et al.*, "Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn (II) removal from aqueous solution," *Applied Surface Science*, vol. 279, pp. 432-440, 2013.
- [55] A. Jana, S. I. Woo, K. S. N. Vikrant, and R. E. García, "Electrochemomechanics of lithium dendrite growth," *Energy & Environmental Science*, vol. 12, no. 12, pp. 3595-3607, 2019, doi: 10.1039/c9ee01864f.
- [56] C. Sun, C. Wu, X. Gu, C. Wang, and Q. Wang, "Interface Engineering via Ti3C2Tx MXene Electrolyte Additive toward Dendrite-Free Zinc Deposition," *Nano-Micro Letters*, vol. 13, 12/01 2021, doi: 10.1007/s40820-021-00612-8.
- [57] Z. Li *et al.*, "Uniformizing the electric field distribution and ion migration during zinc plating/stripping via a binary polymer blend artificial interphase," *Journal of Materials Chemistry A*, 10.1039/D0TA05253A vol. 8, no. 34, pp. 17725-17731, 2020, doi: 10.1039/D0TA05253A.
- [58] J. Cao *et al.*, "Mechanochemical Reactions of MnO₂ and Graphite Nanosheets as a Durable Zinc Ion Battery Cathode," *Applied Surface Science*, vol. 534, p. 147630, 08/01 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147630.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	จัฟนี อับดุลลา
วัน เดือน ปี เกิด	4 ตุลาคม 2537
สถานที่เกิด	ยะลา
วุฒิการศึกษา	จบการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้น ปีการศึกษา 2552 โรงเรียนจุฬาภรณราชวิทยาลัยสตูล จบการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย ปีการศึกษา 2555 โรงเรียนสาธิตมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ จบศึกษาระดับปริญญาบัณฑิต ปีการศึกษา 2560 ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ เข้าศึกษาระดับปริญญาโท ปีการศึกษา 2561 ภาควิชาวิศวกรรมโลหการและวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ปัจจุบัน	858/3 ถ.สีโรรส ต.สะเตง อ.เมือง จ.ยะลา 95000