

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiCoS สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ประจุไฟฟ้าได้



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF NiCoS CATALYSTS FOR RECHARGEABLE ZINC-AIR BATTERIES



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

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiCoS สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี- อากาศที่ประจุไฟฟ้าได้
โดย	นายณัฐสิทธิ์ ตั้งเอี่ยมสกุล
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตันทวีเชษฐ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของ
การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	
.....	ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตันทวีเชษฐ)	
.....	กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พงษ์อักษร)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุศรินทร์ เหมะปะบุตร)	

ณัฐสิทธิ์ ตั้งเอี่ยมสกุล : การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiCoS สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-
 อากาศที่ประจุไฟฟ้าได้. (PREPARATION OF NiCoS CATALYSTS FOR
 RECHARGEABLE ZINC-AIR BATTERIES) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.นิสิต ตันทวีเชษฐ

การสังเคราะห์นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCoS) บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและโซลโวเทอร์มอล เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสองหน้าที่สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (oxygen reduction, ORR) และออกซิเจนอีโวลูชัน (oxygen evolution, OER) เพื่อใช้งานกับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศชั้นทุติยภูมิ จากการทดลองพบว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (NiCo₂S₄/CB) โดยใช้ตัวทำละลายเป็นเอทิลีนไกลคอลมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชันได้ดีกว่าสังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายน้ำ นอกจากนี้ยังศึกษาผลของตัวรองรับคาร์บอน (CB) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่มีตัวรองรับคาร์บอน (NiCo₂S₄/CB) ให้ประสิทธิภาพดีกว่าที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน และยังสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอัตราส่วน นิกเกิล/โคบอลต์ อื่น ๆ พบว่า นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (NiCo₂S₄/CB) มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด ยังสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับคาร์บอน (NiCo₂O₄/CB) ที่นิยมใช้งานในปัจจุบัน เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (Pt/C) แม้ว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (NiCo₂S₄/CB) จะยังมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันดีน้อยกว่า แต่สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (Pt/C) มาก ในส่วนของการทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศพบว่าแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (Pt/C) ให้ศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นพลังงานสูงกว่าแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (NiCo₂S₄/CB) แต่เสถียรภาพและการนำกลับมาใช้งานซ้ำ มีจำนวนรอบที่ต่ำกว่า

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6072051523 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Oxygen evolution, Oxygen reduction, Zinc-air batteries, Nickel cobalt sulfide, NiCo₂S₄

Nuttasith Tangaemsakul : PREPARATION OF NiCoS CATALYSTS FOR RECHARGEABLE ZINC-AIR BATTERIES. Advisor: Assoc. Prof. NISIT TANTAVICHET, Ph.D.

Nickel cobalt sulfide nanoparticles were synthesized on carbon black (CB) through the hydrothermal and solvothermal methods as nonprecious bifunctional catalysts for the oxygen reduction and oxygen evolution reactions (ORR/OER) to use in rechargeable Zn-air batteries (ZAB). It was found that NiCo₂S₄/CB was more suitable to be synthesized using ethylene glycol as the dispersing agent than water and had the better ORR/OER electroactivities than NiCoS having the other Ni/Co ratios. NiCo₂S₄ shows significant enhancement in electrocatalytic activities when incorporated with CB to form NiCo₂S₄/CB. NiCo₂S₄/CB had superior ORR/OER electrocatalytic activities over NiCo₂O₄/CB. Despite having substantially inferior electrocatalytic activity for ORR compared to Pt/C, NiCo₂S₄/CB showed significantly superior electrocatalytic activity for OER over Pt/C, which indicated the better overall bifunctional electrocatalyst for ORR/OER. In terms of performance testing of Zn-air batteries found that the Zn-air batteries with platinum commercial catalysts on carbon support (Pt/C) to provide potential and energy density higher than zinc-air batteries using a nickel cobalt sulfide catalyst on carbon black (NiCo₂S₄/CB), but stability and re-usability have much lower. Overall, the nickel cobalt sulfide catalyst on a carbon supporter is a better bifunctional catalyst for ORR/OER than platinum commercial catalysts on carbon support.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature

Academic Year: 2019

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตัณฑวิเชฐ อาจารย์ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ เป็นอย่างสูง ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำ ชี้แนะแนวทางการดำเนินงานวิจัย ตลอดจนกระบวนการ คិวิเคราะห์ที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัย รวมถึงช่วยแก้ไขตรวจทานงานวิจัย ด้วยความเอาใจใส่อย่างดีเยี่ยม เพื่อให้สำเร็จลุล่วงด้วยดี ผู้ทำวิจัยมีความตระหนักถึงความตั้งใจจริง และความทุ่มเทของอาจารย์เป็นอย่างมาก

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการ สอบ วิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. เก้ววลี พลกษาท และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เขษปะ บุตร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ความรู้ ความคิดเห็น คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น รวมถึงขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ขอขอบพระคุณความอนุเคราะห์ทางการเงินสำหรับทำวิจัยจากศูนย์ความเป็นเลิศ ด้าน เทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวก ตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ เพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านสำหรับความ ช่วยเหลือและ กำลังใจงานวิจัยสำเร็จลุล่วงด้วยดี

และท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา กลุ่มเครือญาติที่อบอุ่นคอยเป็นกำลังใจ ความห่วงใย ความรัก ความปรารถนาดีและการสนับสนุน ช่วยเหลือในทุกๆด้านแก่ผู้วิจัยเสมอมา

ณัฐสิทธิ์ ตั้งเอี่ยมสกุล

ณัฐสิทธิ์ ตั้งเอี่ยมสกุล

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....	ฌ
สารบัญตาราง.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขั้นตอนงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ที่มาของแบตเตอรี่โลหะ-อากาศ.....	5
2.2 แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ	8
2.3 ปฏิกิริยาในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ.....	11
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเจน.....	15
2.5 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบครึ่งเซลล์	17
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	21
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีดำเนินงานวิจัย	23
3.1 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	23
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองในงานวิจัยนี้	23

3.3 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	24
3.4 ตัวแปรที่ต้องการศึกษา	25
3.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	25
3.6 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบครึ่งเซลล์.....	28
3.7 การทดสอบประสิทธิภาพการวนซ้ำแบบเตอริ่งกะสี-อากาศ.....	29
3.8 การทดสอบความจุไฟฟ้าของแบบเตอริ่งกะสี-อากาศ	30
3.9 การทดสอบ polarization ของแบบเตอริ่งกะสี-อากาศ	30
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	31
4.1 ผลของตัวทำละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (NiCo ₂ S ₄ /CB).....	31
4.2 ผลของตัวรองรับคาร์บอนที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์	43
4.3 สารประกอบ NiCoS/CB ที่อัตราส่วนนิกเกิลและโคบอลต์ต่าง ๆ.....	46
4.4 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ต่อปริมาณตัวรองรับคาร์บอน (Catalyst loading)	48
4.4 ผลของการเจือด้วยไนโตรเจนบนตัวรองรับปฏิกิริยา (Nitrogen doping)	54
4.5 การทดสอบ Polarization ของแบบเตอริ่งกะสี-อากาศ	60
4.6 การทดสอบความจุไฟฟ้าของแบบเตอริ่งกะสี-อากาศ	62
4.7 ทดสอบประสิทธิภาพการวนซ้ำของแบบเตอริ่งกะสี-อากาศ (Charge–discharge cyclic test).....	64
บทที่ 5 สรุปการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	66
5.1 สรุปผลการทดลอง	66
5.2 ข้อเสนอแนะ	69
ภาคผนวก ก.....	70
ก.1 ตัวอย่างการคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางพลศาสตร์ (i_k) และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (n).....	70

ก.2 กราฟ Linear-sweep voltammetry และ กราฟ Koutecky-Levich ของตัวเร่งปฏิกิริยา. 74	
ภาคผนวก ข.....	84
การถ่ายและประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบวนซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ.....	84
ภาคผนวก ค.....	85
ตัวอย่างการคำนวณน้ำหนักของนิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จาก	
การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (TGA)	
ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน.....	85
บรรณานุกรม.....	86
ประวัติผู้เขียน.....	89



สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 1.1 ปริมาณพลังงานที่ผลิตได้ในปีต่าง ๆ	1
รูปที่ 2.1 ความหนาแน่นพลังงานทางทฤษฎีและทางปฏิบัติของแบตเตอรี่ระบบต่าง ๆ รวมถึงประเภทของแบตเตอรี่โลหะอากาศ	5
รูปที่ 2.2 คุณสมบัติของโลหะสังกะสีเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะอื่น	7
รูปที่ 2.3 แผนผังการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ	8
รูปที่ 2.4 ส่วนประกอบขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ	10
รูปที่ 2.5 กราฟ polarization และความต่างศักย์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ	13
รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะการติดตั้งของ อุปกรณ์ขนาดทดสอบ Rotation disk electrode	18
รูปที่ 2.7 แสดงตัวอย่างกราฟของความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคขั้วไฟฟ้าแบบงานหมุนที่ความเร็วรอบต่าง ๆ	19
รูปที่ 2.8 แสดงตัวอย่างกราฟของความสัมพันธ์เชิงเส้นของสมการ Koutecky-Levich	20
รูปที่ 3.1 เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ บริษัท Neware battery รุ่น BTS4000-5V10mA(dual range)	25
รูปที่ 3.2 เซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ในการทดสอบ	30
รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X20,000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายต่างชนิดกัน (ก) น้ำ (ข) เอทิลีนไกลคอล (ค) แผ่นที่หลุดจากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS ของธาตุ นิกเกิล โคบอลต์ ซัลเฟอร์ และคาร์บอน ตามลำดับ ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ถูกสังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล	32
รูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (NiCo ₂ S ₄ /CB) ที่สังเคราะห์ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล (ความเข้มข้นของสารตั้งต้นนิกเกิลและโคบอลต์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ 0.3 และ 0.6 โมลาร์)	35
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน	

(NiCo₂S₄/CB) ที่สังเคราะห์ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล (ความเข้มข้นของสารตั้งต้นนิกเกิลและโคบอลต์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ 0.3 และ 0.6 โมลาร์) (ก) และแสดงพีครวมของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ (ข) นิกเกิล 2p (ค) โคบอลต์ 2p (ง) ซัลเฟอร์ 2p..... 37

รูปที่ 4.4 กราฟโวลแทมโพลแกรม (voltammograms) ของ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล (เส้นทึบ) และน้ำ (เส้นประ) สำหรับ (ก) ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน และ (ข) ปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน..... 40

รูปที่ 4.5 (ก) กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล..... 42

รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (X300,000) แสดงสัญญาณวิทยาของ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอล (ค) กราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน 43

รูปที่ 4.7 กราฟโวลแทมโพลแกรม (voltammograms) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (เส้นทึบ) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน (เส้นประ) สำหรับ (ก) ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน และ (ข) ปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน..... 45

รูปที่ 4.8 กราฟโวลแทมโพลแกรม (voltammograms) ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiCoS บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอล โดยใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ นิกเกิลอะซิเตตเฮกซะไฮเดรต (Ni(OAc)₂•6H₂O) ต่อโคบอลต์อะซิเตตเฮกซะไฮเดรต (Co(OAc)₂•6H₂O) ที่ 1 : 2 (NiCo₂S₄/CB) (เส้นทึบ), 2 : 1 (CoNi₂S₄/CB) (เส้นประ) และ 1 : 1 (NiCoS₄/CB) (เส้นจุด) ตามลำดับ สำหรับ (ก) ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน และ (ข) ปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน..... 47

รูปที่ 4.9 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ต่อน้ำหนักตัวรองรับคาร์บอนโดยใช้ปริมาณสารตั้งต้นนิกเกิล/โคบอลต์ เป็น (ก) 1/0.5 มิลลิโมล (เส้นประสีส้ม) (ข) 0.3/0.6 มิลลิโมล (เส้นทึบสีแดง) (ค) 0.1/0.2 มิลลิโมล (เส้นจุดสีเขียว) 49

รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (X300,000) แสดงสัญญาณวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนโดยใช้ปริมาณสารตั้งต้น นิกเกิล/โคบอลต์ เป็น (ก) 0.1/0.2 มิลลิโมล (ข) 0.5/1 มิลลิโมล และกราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดของ

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนโดยใช้ปริมาณสารตั้งต้น นิกเกิล/โคบอลต์ เป็น (ค) 0.1/0.2 มิลลิโมล (ง) 0.5/1 มิลลิโมล.....	51
รูปที่ 4.11 กราฟโวลแทมโปแกรม (voltammograms) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ต่อน้ำหนักตัวรองรับคาร์บอนโดยใช้ปริมาณสารตั้งต้น นิกเกิล/โคบอลต์ เป็น 0.5/0.1 มิลลิโมล (เส้นประสีส้ม), 0.3/0.6 มิลลิโมล (เส้นทึบสีแดง) และ 0.1/0.2 มิลลิโมล (เส้นจุดสีเขียว) สำหรับ (ก) ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน และ (ข) ปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน.....	53
รูปที่ 4.12 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ (XPS) (ก) แสดงพีครวมของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการเจือปนไนโตรเจน (ข) นิกเกิล 2p (ค) โคบอลต์ 2p (ง) ซัลเฟอร์ 2p (จ) ไนโตรเจน 1s.....	55
รูปที่ 4.13 กราฟโวลแทมโปแกรม (voltammograms) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (เส้นทึบสีแดง), ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ต่อน้ำหนักตัวรองรับคาร์บอนที่ถูกเจือปนไนโตรเจน (เส้นประผสมจุดสีน้ำเงิน), ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับคาร์บอน (เส้นสีประกว้างเขียว), ตัวรองรับคาร์บอน (เส้นประแคบสีม่วง) และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (เส้นสีดำ) สำหรับ (ก) ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน และ (ข) ปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน	57
รูปที่ 4.14 กราฟ Polarization ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (เส้นทึบสีแดง) และ (ข) แพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (เส้นจุดสีดำ).....	61
รูปที่ 4.15 กราฟแสดงการจ่ายกระแสไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (เส้นทึบสีแดง) และแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (เส้นจุดสีดำ) โดยพล็อตระหว่าง (ก) ความต่างศักย์ (โวลต์) vs เวลา (นาที) (ข) ความต่างศักย์ (โวลต์) vs ความจุไฟฟ้า (มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัมสังกะสี).....	63
รูปที่ 4.16 กราฟแสดงการจ่ายและประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบวนซ้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (เส้นทึบสีแดง) และแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (เส้นสีดำ) เป็นขั้วอากาศ.....	65

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของชนิดของขั้วโลหะในแบตเตอรี่โลหะอากาศ 6

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) แสดงอัตราส่วนธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนโดยโมล 34

ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณองค์ประกอบธาตุที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ (XPS) ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน..... 38

ตารางที่ 4.3 แสดงสัดส่วนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน 50

ตารางที่ 4.4 แสดงปริมาณองค์ประกอบธาตุที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน..... 56

ตารางที่ 4.5 แสดงจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางพลศาสตร์ที่ความต่างศักย์ -0.45 โวลต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ในสภาวะต่าง ๆ 60

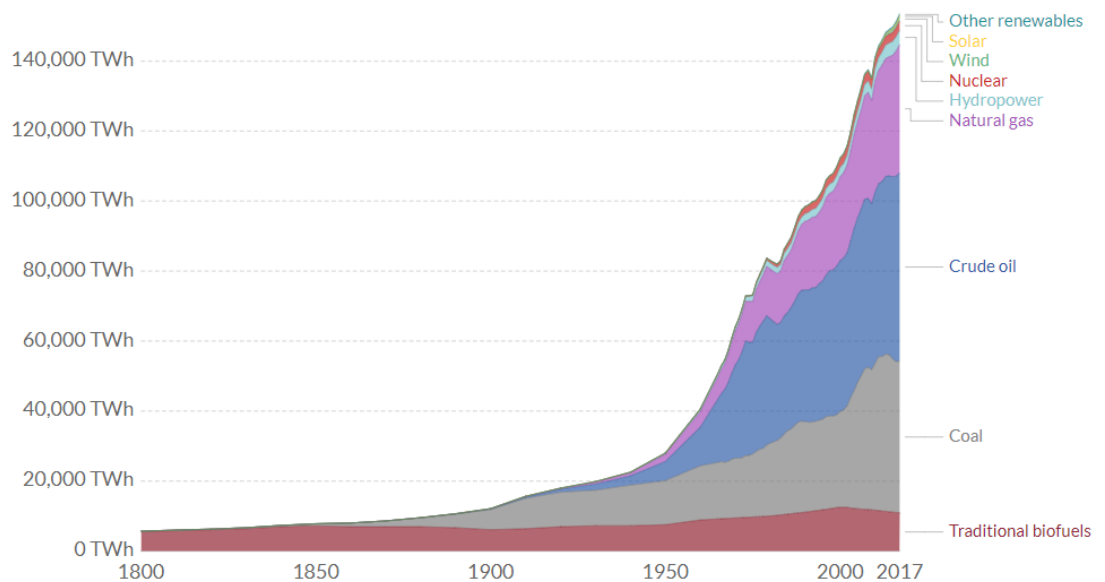
ตารางที่ 4.6 แสดงความจุไฟฟ้าและความหนาแน่นพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ..... 64

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

พลังงานเป็นหนึ่งในปัจจัยพื้นฐานในการดำรงชีวิตของมนุษย์ ไม่ว่าจะเป็นการสื่อสาร โทรคมนาคม เกษตรกรรม หรือแม้กระทั่งการศึกษาที่ต่างมีความจำเป็นต้องใช้พลังงานด้วยกันทั้งสิ้น จากรูปที่ 1.1 จะเห็นได้ว่าการเพิ่มขึ้นของประชากรและการเติบโตของอุตสาหกรรมอย่างต่อเนื่อง ในช่วงระยะเวลาหลายปีที่ผ่านมา ทำให้ความต้องการใช้พลังงานเพิ่มสูงขึ้น จึงต้องเพิ่มอัตราการผลิตพลังงานเพิ่มขึ้นในแต่ละปี แต่ในปัจจุบันพลังงานที่ใช้มากที่สุดคือพลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ เป็นต้น ซึ่งเป็นพลังงานที่ใช้แล้วหมดไปไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ อีกทั้งการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลจะทำให้เกิดก๊าซต่าง ๆ ที่ทำให้เกิดมลภาวะทางอากาศ ปัจจุบันมีการตระหนักถึงการพัฒนาการนำพลังงานหมุนเวียนมาใช้ทดแทนการใช้พลังงานจากฟอสซิล เช่น พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานน้ำ เป็นต้น แต่เนื่องจากพลังงานหมุนเวียนเหล่านี้มีอัตราการผลิตพลังงานไม่คงที่ขึ้นอยู่กับสภาพอากาศและสิ่งแวดล้อม จึงมีความจำเป็นต้องอาศัยแบตเตอรี่ เพื่อเป็นแหล่งกักเก็บพลังงานในช่วงเวลาที่มีอัตราการผลิตมากเกินไปและนำไปใช้ในช่วงเวลาที่มีความต้องการใช้สูง [1, 2]



รูปที่ 1.1 ปริมาณพลังงานที่ผลิตได้ในปีต่าง ๆ [3]

โดยทั่วไปนั้นแบตเตอรี่สามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มคือ กลุ่มแรกเป็นแบตเตอรี่ที่เมื่อผ่านการใช้แล้วไม่สามารถนำกลับมาชาร์จประจุเพื่อกลับมาใช้ใหม่ได้เรียกว่า แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (primary battery) กลุ่มที่สองเป็นแบตเตอรี่ที่เมื่อผ่านการใช้แล้วสามารถนำกลับมาชาร์จประจุเพื่อกลับมาใช้ใหม่ได้เรียกว่า แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (secondary battery) ด้วยความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้งของแบตเตอรี่ทุติยภูมิทำให้มีต้นทุนต่อพลังงานที่กักเก็บได้ต่ำกว่าแบตเตอรี่ปฐมภูมิ โดยแบตเตอรี่ทุติยภูมิที่นิยมใช้ในปัจจุบันมีหลายชนิด เช่น แบตเตอรี่ตะกั่ว-กรด แบตเตอรี่นิกเกิล-แคดเมียม (Ni-Cd battery) แบตเตอรี่โลหะ-ไอออน (metal-ion batteries) แบตเตอรี่โลหะ-อากาศ (metal-air batteries) เป็นต้น ซึ่งในจำนวนนี้ ลิเทียม-ไอออน แบตเตอรี่ (Li-ion battery) เป็นที่นิยมใช้มากในปัจจุบันเนื่องจากมีน้ำหนักเบาและให้สามารถกักเก็บพลังงานที่สูงแต่มีข้อเสียคือโลหะที่ใช้หายาก มีราคาสูงและมีปัญหาด้านความปลอดภัย

แบตเตอรี่โลหะ-อากาศเป็นหนึ่งในแบตเตอรี่ที่มีศักยภาพที่จะพัฒนาใช้ในเชิงพาณิชย์ในอนาคตเนื่องจาก มีความสามารถในการกักเก็บพลังงานต่อน้ำหนักที่สูง ทั้งยังใช้ออกซิเจนที่มีเป็นจำนวนมากในอากาศเป็นสารตั้งต้น [4] โดยประเภทของแบตเตอรี่โลหะอากาศจะแบ่งตามประเภทของชนิดโลหะที่นำมาใช้เป็นขั้วแอโนด เช่น แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (Zn-air battery) แบตเตอรี่ลิเทียม-อากาศ (Li-air battery) แบตเตอรี่แมกนีเซียม-อากาศ (Mg-air battery) เป็นต้น โดยแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (Zn-air battery) เป็นตัวเลือกที่น่าสนใจเนื่องจากโลหะสังกะสี หาง่าย ราคาถูก [5] และพบมากในประเทศไทย นอกจากนี้ยังมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง ไม่เกิดการระเบิดเมื่อทำปฏิกิริยากับอากาศ และมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาย้อนกลับได้สูง

อย่างไรก็ตามแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบอัดประจุกลับได้ยังไม่สามารถนำมาใช้งานในเชิงพาณิชย์ได้ในปัจจุบันเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของออกซิเจนที่ขั้วอากาศเกิดได้ช้า [6] จึงจำเป็นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสูงในปัจจุบันมักมีราคาสูง เช่น แพลทินัม (Pt) ใช้สำหรับเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (oxygen reduction reaction, ORR) อิริเดียมออกไซด์ (IrO_2) และรูบิเดียมออกไซด์ (Rb_2O) ใช้สำหรับเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน (oxygen evolution reaction, OER) เป็นต้น ซึ่งในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มาใช้งานกับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิจึงจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมารวมกัน ทำให้มีราคาสูงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ จึงจำเป็นต้องมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าแบบสองหน้าที่ (bifunctional catalyst) ที่สามารถเร่งทั้งปฏิกิริยารีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเดชันของออกซิเจนได้ดี และมีราคาถูกมาทดแทน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้

ทดแทนจะอยู่ในกลุ่มสารประกอบออกไซด์หรือซัลไฟด์ของโลหะทรานซิชันเนื่องจากมีราคาถูกและมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าที่ดี

สารประกอบนิกเกิลโคบอลต์ (Ni Co compound) เป็นอีกหนึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในกลุ่มสารประกอบออกไซด์หรือซัลไฟด์ของโลหะทรานซิชันที่มีราคาถูกและมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการออกซิเดชันของออกซิเจนที่ดีกว่าแพลทินัม แม้ว่าจะยังมีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ต่ำกว่าแพลทินัมก็ตาม แต่จากข้อได้เปรียบที่กล่าวมาข้างต้นทำให้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ มีศักยภาพที่จะสามารถพัฒนาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าของออกซิเจนแทนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพงเพื่อใช้ในเชิงพาณิชย์ได้ [7]

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) และวิธีโซลโวเทอร์มอล (solvothermal) หนึ่งขั้นตอน
- 2) ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่มีคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

1.3 ขั้นตอนงานวิจัย

- 1) ศึกษาทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องทางด้านโครงสร้างแบตเตอรี่สังกะสีโลหะ
- 2) ศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทางด้านขั้วแคโทดของสังกะสีโลหะ โดยค้นคว้าจากหนังสือและวารสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
- 3) ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) และ โซลโวเทอร์มอล (solvothermal) หนึ่งขั้นตอน ในสภาวะตัวแปรที่แตกต่างกัน
- 4) วิเคราะห์ลักษณะสัญญาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) และ Transmission electron microscopy (TEM)
- 5) วิเคราะห์ปริมาณธาตุโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS) และ X-Ray Photoemission spectroscopy (XPS)
- 6) วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV)

- 7) วิเคราะห์สัดส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อตัวรองรับคาร์บอนโดยใช้เทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)
- 8) ออกแบบและประกอบเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ เพื่อใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ได้
- 9) ทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเครื่องทดสอบแบตเตอรี่ (battery tester)
- 10) วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการทดลอง และจัดทำวิทยานิพนธ์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้สภาวะเหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันออกซิเจน เพื่อสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าสำหรับเซลล์ที่มีประสิทธิภาพในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

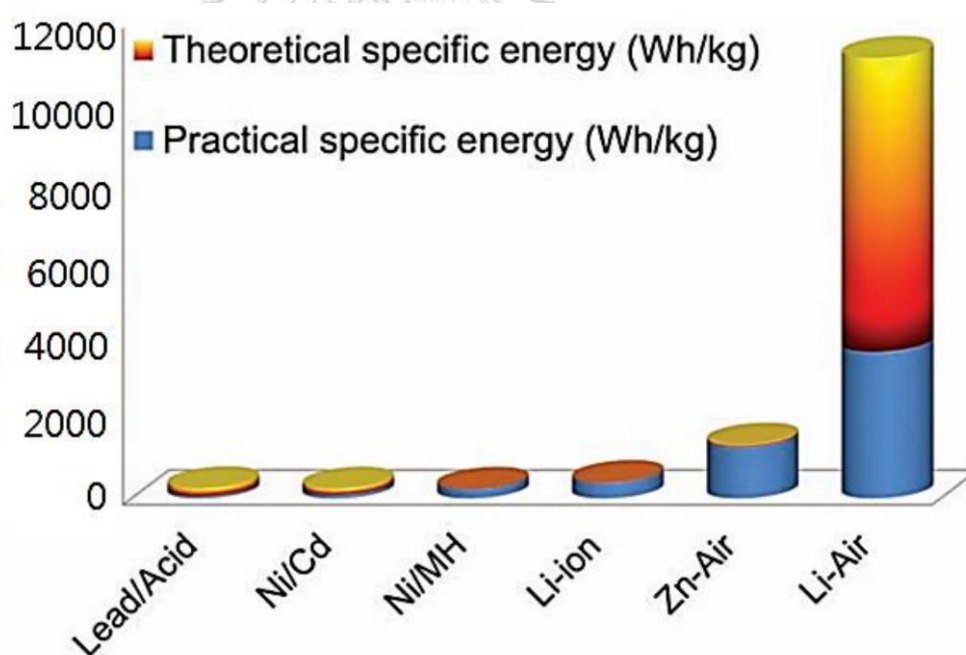


บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ที่มาของแบตเตอรี่โลหะ-อากาศ

แบตเตอรี่โลหะอากาศ ได้รับการคิดค้นเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1846 โดย Leclanche เป็นแบตเตอรี่ปฐมภูมิ โดยใช้แมงกานีสไดออกไซด์บนตัวรองรับคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วอากาศ จากนั้นแบตเตอรี่โลหะอากาศได้ถูกพัฒนามาอย่างต่อเนื่องจนมีความหนาแน่นพลังงาน (energy density) ที่สูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าเคมีชนิดอื่น ๆ ที่นิยมใช้งานในปัจจุบัน [8] ไม่ว่าจะเป็น แบตเตอรี่ตะกั่ว-กรด (lead acid battery) แบตเตอรี่นิกเกิล-แคดเมียม (nickel-cadmium battery) แบตเตอรี่นิกเกิล-เมทัลไฮไดรด์ (Nickel-metal hydride battery) หรือแม้กระทั่ง แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน (lithium-ion battery) ที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายในเชิงพาณิชย์ ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ความหนาแน่นพลังงานทางทฤษฎีและทางปฏิบัติของแบตเตอรี่ระบบต่าง ๆ รวมถึงประเภทของแบตเตอรี่โลหะอากาศ [8]

แบตเตอรี่โลหะ-อากาศมีความหนาแน่นพลังงานสูง เนื่องจากขั้วอากาศเป็นระบบเปิดเพื่อรับออกซิเจนจากอากาศเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี [9] โดยเฉพาะอย่างยิ่ง แบตเตอรี่ลิเทียม-อากาศที่มีความหนาแน่นพลังงานสูงถึง 12,000 Wh/kg ซึ่งสูงกว่าความหนาแน่น

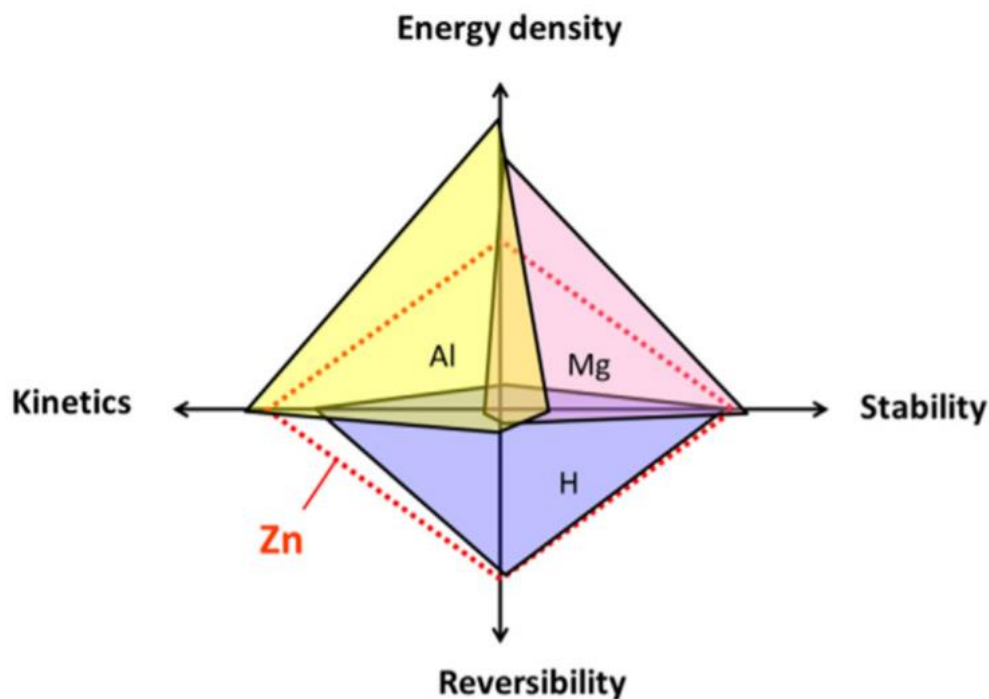
พลังงานทางทฤษฎีของน้ำมันเบนซิน [10] นอกจากนี้แบตเตอรี่โลหะ-อากาศยังมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน [10] วัสดุที่ใช้ประกอบมีราคาถูกและสามารถทำงานได้แม้มีความหนาแน่นอากาศน้อย [11] โดยชนิดของโลหะที่ขั้วแอโนดที่แตกต่างกัน จะให้ความหนาแน่นพลังงานในแบตเตอรี่โลหะอากาศที่แตกต่างกัน แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของชนิดของขั้วโลหะในแบตเตอรี่โลหะอากาศ [12]

ชนิด ขั้วโลหะ	Electrochemical equivalent of metal (Ahg ⁻¹)	ความต่าง ศักย์ไฟฟ้า ในทางทฤษฎี (V)	เลขออกซิเดชัน ที่เปลี่ยนไป	ความหนาแน่น พลังงานไฟฟ้า (kWh kg ⁻¹)	ความต่าง ศักย์ไฟฟ้า ในทางปฏิบัติ (V)
Li	3.86	3.4	1	13.0	2.4
Ca	1.34	3.4	2	4.6	2.0
Mg	2.20	3.1	2	6.8	1.2-1.4
Al	2.98	2.7	3	8.1	1.1-1.4
Zn	0.82	1.6	2	1.3	1.0-1.2
Fe	0.96	1.3	2	1.2	1.0

จากตารางที่ 2.1 แสดงให้เห็นว่าแบตเตอรี่ลิเทียม-อากาศ (Li-Air batteries) มีความหนาแน่นของพลังงานทั้งในทางทฤษฎีและทางปฏิบัติที่สูงที่สุด [8, 11] เนื่องจากสมบัติตามธรรมชาติของโลหะลิเทียม โดยโลหะลิเทียมมีความว่องไวในการเกิดออกซิเดชันในอากาศสูงกว่าโลหะชนิดอื่นๆ ซึ่งเปลี่ยนจากโลหะลิเทียมเป็นลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) กระบวนการนี้จะเกิดปฏิกิริยาที่รวดเร็วและรุนแรงจนทำให้ยากต่อการนำมาใช้งาน แม้ว่าการใช้โลหะลิเทียมเป็นขั้วแอโนดจะมีข้อดีมากมาย เช่น ให้แรงดันไฟฟ้าสูง ให้ความหนาแน่นพลังงานสูง แต่การนำแบตเตอรี่ลิเทียม-อากาศมาใช้ในเชิงพาณิชย์นั้นยังมีข้อจำกัดอยู่มากในด้านความปลอดภัยในกระบวนการผลิตและการใช้งาน อีกทั้งยังมีต้นทุนในการผลิตสูงเนื่องจากโลหะลิเทียมเป็นโลหะที่หายากและมีราคาสูง นักวิจัยส่วนใหญ่จึงหันมาศึกษาขั้วแอโนด ที่

ทำจากโลหะชนิดอื่น ๆ มากขึ้นเช่น แมงกานีส อลูมิเนียม สังกะสี เป็นต้น แต่ท่ามกลางโลหะเหล่านี้ คุณสมบัติของโลหะสังกะสีนั้นโดดเด่นที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.2



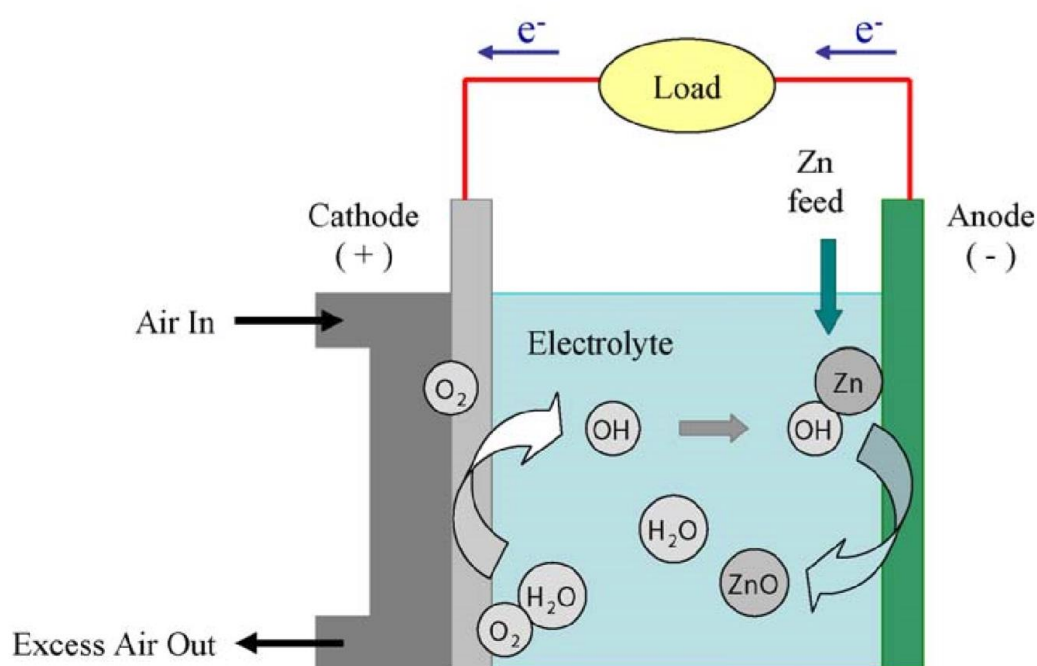
รูปที่ 2.2 คุณสมบัติของโลหะสังกะสีเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะอื่น [1]

จากรูปที่ 2.2 จะเห็นว่าคุณสมบัติของโลหะสังกะสีในข้อแวนอนั้นค่อนข้างสมดุลทั้งด้านความหนาแน่นพลังงานไฟฟ้าพลศาสตร์ มีความสามารถในการนำมาใช้ซ้ำได้ดี และเสถียรภาพในการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้สังกะสียังเสถียรภาพสูงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นเบส [13] ต้นทุนในการผลิตต่ำ มีมากในธรรมชาติ ทนทานต่อการกัดกร่อน มีการสลายตัวแบบสม่ำเสมอ (uniformity dissolution) ไม่เกิดปฏิกิริยารุนแรงและมีความปลอดภัยสูง [12] ดังนั้นแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศจึงมีศักยภาพที่จะนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์ได้ แต่ทั้งนี้แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศก็ยังคงจำเป็นต้องพัฒนาเพื่อแก้ไขข้อบกพร่องสำคัญบางประการก่อนที่จะนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ ได้แก่ ปัญหาการเกิดเดนไดรต์ (dendrite) ที่ขั้วสังกะสี ซึ่งเป็นการพอกพูนกลับของสังกะสีแบบกิ่งก้าน และความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของขั้วอากาศที่ช้าซึ่งจำเป็นต้องพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนเข้ามาช่วย

2.2 แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ

1) ส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

โดยทั่วไปแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศประกอบไปด้วย ขั้วแอโนดที่เป็นสังกะสี (zinc electrode) ตัวกั้นขั้ว (separator) และขั้วแคโทด (air electrode) และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) และมีแผนผังการทำงานดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แผนผังการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ [5]

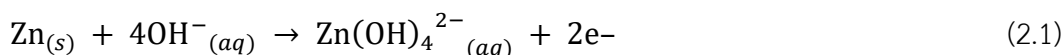
2) ขั้วแอโนดสังกะสี

นับตั้งแต่การคิดค้นแบตเตอรี่ครั้งแรก โลหะสังกะสีก็เป็นที่นิยมในการนำมาใช้เป็นขั้วแอโนด ในหลากหลายระบบ ได้แก่ สังกะสี-คาร์บอน สังกะสี-แมงกานีสออกไซด์, สังกะสี – นิกเกิล และ สังกะสี – อากาศ [12] เนื่องจากคุณสมบัติ ความหนาแน่นพลังงานค่อนข้างสูง และมีความเสถียรในอิเล็กโทรไลต์เบสโดยไมโดนกัดกร่อนอย่างรุนแรง

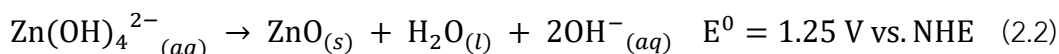
ในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ในระหว่างกระบวนการจ่ายกระแสไฟฟ้า สังกะสีจะทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออนและจ่ายอิเล็กตรอน แล้วเกิดเป็นสารละลายซิงค์เคตไอออน ($Zn(OH)_4^{2-}$) ดังสมการที่ (2.1) โดยกระบวนการเกิดต่อเนื่องจนกระทั่งอิเล็กโทรไลต์อิ่มตัวไปด้วยซิงค์เคตไอออน จากนั้นซิงค์เคตไอออนจะเกิดปฏิกิริยาเป็นซิงค์ออกไซด์ ดังสมการที่ (2.2) ซึ่งคุณสมบัติไม่ละลายน้ำจึงเป็นฉนวนทำให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อได้ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการให้พลังงานและความทนทานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศลดลง ส่วนในกระบวนการประจุกลับของแบตเตอรี่ขั้นตอน

ข้างต้นจะเกิดปฏิกิริยาผันกลับ ซึ่งค้อออกไซด์จะเกิดปฏิกิริยากับน้ำและไฮดรอกไซด์ เกิดเป็นโลหะสังกะสีพอกพูนกลับที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดอีกครั้ง

ปฏิกิริยาที่ขั้วสังกะสี



ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องได้ดังสมการที่ (2.2)



3) อิเล็กโทรไลต์

อิเล็กโทรไลต์ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการถ่ายโอนประจุ โดยระบบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศนิยมใช้อัลคาไลน์อิเล็กโทรไลต์เนื่องจากคุณสมบัติของสังกะสีมีความเสถียรและความสามารถในการผันกลับได้ (reversibility) ที่ดีในสารละลายเบส ชนิดของอัลคาไลน์ อิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศนั้น ได้แก่ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) [5] ซึ่งโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นที่นิยมใช้มากกว่าเนื่องจากสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีความหนืดต่ำกว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และมีการนำประจุบวกได้สูงกว่า ($73.50 \Omega^{-1}\text{cm}^2/\text{equiv}$) เมื่อเปรียบเทียบกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ($50.11 \Omega^{-1}\text{cm}^2/\text{equiv}$) [5] โดยความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์มีผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ โดยการเพิ่มความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์จะลดความต้านทานทางไฟฟ้า แต่จะทำให้สารละลายความหนืดเพิ่มมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้เกิดการฟอร์มตัวของสังกะสีออกไซด์ที่มากขึ้น ทำให้ความสามารถในการนำไฟฟ้าลดลง มีข้อมูลงานวิจัยว่าความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสมที่สุดอยู่ที่ 6 โมลลาร์ จะทำให้มีการนำประจุบวกได้สูงสุด [5]

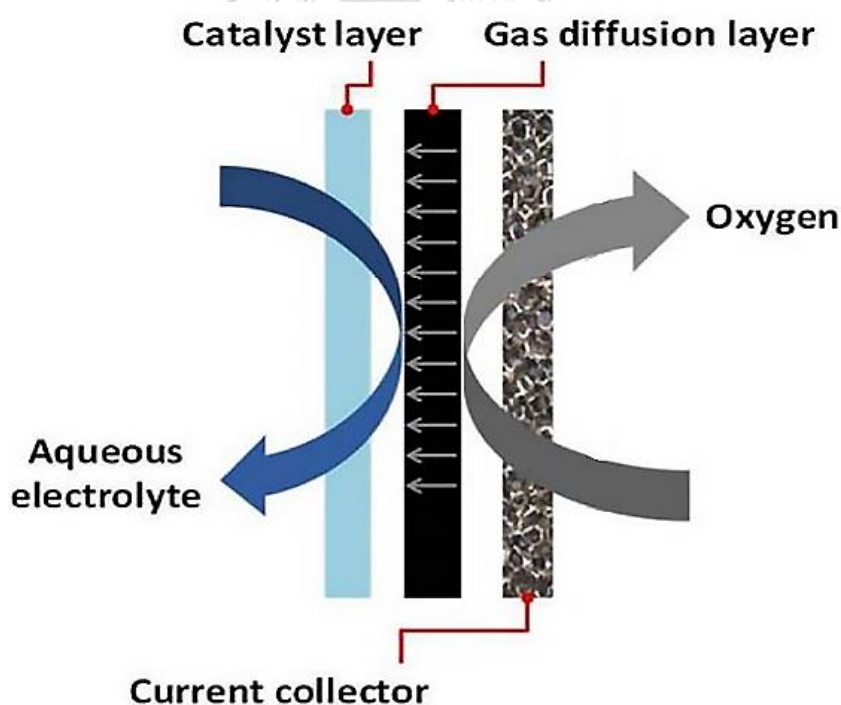
4) แผ่นกั้นระหว่างขั้ว (separator)

วัตถุประสงค์ของแผ่นกั้นระหว่างขั้วในระบบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศคือ เป็นตัวกั้นไม่ให้ขั้วแอโนดและขั้วแคโทดสัมผัสกัน ซึ่งจะทำให้เกิดการลัดวงจรภายในเซลล์แบตเตอรี่ ดังนั้นแผ่นกั้นระหว่างขั้วต้องมีคุณสมบัติไม่ให้อิเล็กตรอนผ่านแต่ยอมให้อิออนผ่านได้และควรมีความสามารถในการดูดซับอิเล็กโทรไลต์ได้ดี โดยขนาดรูพรุนที่เหมาะสมของแผ่นกั้นระหว่างขั้วควรมีความละเอียดมากพอที่จะจำกัดไม่ให้ซิงค์เคท (zincate ions) เคลื่อนที่จากขั้วแอโนดไปสู่ขั้วแคโทดได้ ซึ่งซิงค์เคทเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นที่ขั้วสังกะสีในกระบวนการจ่ายกระแส หากซิงค์เคทสามารถซึมผ่านแผ่นกั้นระหว่างขั้วได้จะทำให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วบวกและขั้วลบต่ำลง จะส่งผลให้แบตเตอรี่มีอายุการใช้งานสั้นลง นอกจากนี้แผ่นกั้นยังต้องมีคุณสมบัติในการไม่ตอบสนองต่อการออกซิเดชันในระหว่างการประจุและจ่ายกระแสไฟฟ้าได้ [8]

5) ชั้นแคโทดอากาศ

ชั้นแคโทดของแบตเตอรี่โลหะ-อากาศ จะแตกต่างจากแคโทดทั่วไป เนื่องจากชั้นแคโทดที่เป็นอากาศจะใช้ออกซิเจนจากอากาศรอบข้างเพื่อเป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งถือว่าเป็นจุดเด่นสำคัญของแบตเตอรี่โลหะ-อากาศ [11] ทำให้แคโทดประเภทนี้เป็นแบบระบบกึ่งเปิด (semi-open system) ดังนั้นเพื่อตอบสนองวัตถุประสงค์ดังกล่าว วัสดุที่ใช้ต้องมีความสามารถทำให้ออกซิเจนแพร่ผ่านได้ดีเพื่อให้ออกซิเจนจากอากาศเข้าไปเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันได้ง่าย แต่อย่างไรก็ตามโดยทั่วไปแก๊สออกซิเจนเป็นแก๊สที่ยากที่จะกระจายตัวเข้าไปในชั้นอากาศและละลายในของอิเล็กโทรไลต์ที่มีสถานะเป็นของเหลว ดังนั้นความสามารถในการแพร่ออกซิเจนจากอากาศจึงเป็นหนึ่งในปัจจัยที่สำคัญของชั้นแคโทดอากาศ

นอกจากนั้นชั้นอากาศยังต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจน โดยหน้าที่หลักของตัวเร่งปฏิกิริยาคือการลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาของออกซิเจน ทำให้ลดการใช้ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (overpotential) ในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนออกซิเดชัน



รูปที่ 2.4 ส่วนประกอบชั้นแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ [14]

จากรูปที่ 2.4 ชั้นอากาศของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศประกอบด้วย 3 ชั้นหลัก ชั้นแรกคือชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา และชั้นถัดมาคือชั้นแพร่ก๊าซ (gas diffusion layer, GDL) และสุดท้ายคือชั้นเก็บกระแส (current collector) ซึ่งต่อเข้ากับขั้วสังกะสีแอโนด ส่วนจรรยาภายนอกตั้งนั้นวัสดุที่นำมาใช้

เป็นชั้นเก็บประจุควรมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีและสามารถทนทานต่อการกัดกร่อนต่อสภาวะต่างๆในเซลล์แบตเตอรี่ได้ดี [2]

เนื่องจากชั้นแพร์ก้าซจะมีการสัมผัสด้านหนึ่งกับก๊าซออกซิเจนในอากาศและอีกด้านเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นวัสดุที่ใช้ต้องมีทั้งคุณสมบัติที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) ในด้านที่สัมผัสกับออกซิเจน เพื่อเป็นตัวกั้นไม่ให้อิเล็กโทรไลต์ซึมออกนอกเซลล์คลุมเป็นชั้นฟิล์มซึ่งจะกั้นไม่ให้ออกซิเจนเข้ามาทำปฏิกิริยาได้ และคุณสมบัติที่ชอบน้ำ (hydrophilicity) ในด้านที่สัมผัสสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เพื่อให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถเข้ามาเกิดปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบอยู่บนผิวของชั้นแพร์ก้าซได้ ยิ่งไปกว่านั้นวัสดุในชั้นแพร์ก้าซควรมีคุณสมบัติที่เป็นรูพรุนเพื่อนำพาออกซิเจนไปยังผิวตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วและเพื่อเพิ่มให้พื้นที่ผิว พื้นที่สัมผัสออกซิเจนและอิเล็กโทรไลต์สูง เนื่องจากคุณสมบัติเหล่านี้วัสดุที่ใช้จึงมักทำมาจากคาร์บอนที่มีความพรุนสูง [2]

จากปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ซึ่งความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาจะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการทำงานของแบตเตอรี่ แต่โดยปกติแล้วปฏิกิริยาทั้งสองนี้เกิดขึ้นได้ช้าจำเป็นต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถทำได้สองหน้าที่ (bifunctional catalyst) คือ สามารถเร่งได้ทั้งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน

วิธีการเตรียมชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าเคมี มีด้วยกันหลายวิธีได้แก่การพ่นเคลือบ (spray coating) การใช้แปรงทา (brush painting) และการปาดผิว (slurry covering) [8] โดยก่อนจะใช้วิธีเหล่านี้ ต้องมีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปของหมึกก่อน โดยจะนำตัวเร่งปฏิกิริยามาผสมกับสารยึดติด (binder) เช่น พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (polytetrafluoroethylene (PTFE)) หรือเนฟิออน (nafion) ผสมกับตัวทำละลาย เช่น เอทานอล (ethanol) ไอโซโพรพานอล (isopropanol) และ น้ำ

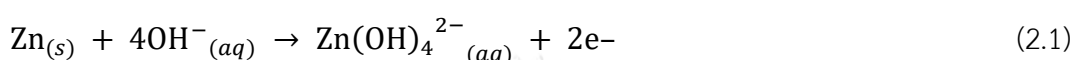
2.3 ปฏิกิริยาในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ

หลักการทำงานในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ จะแบ่งออกได้เป็น 2 กระบวนการ คือ กระบวนการจ่ายกระแสไฟฟ้า (discharge) และกระบวนการอัดประจุแบตเตอรี่ (charge) โดยรูปที่ 2.5 ได้แสดงปฏิกิริยา กราฟ polarization และความต่างศักย์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ทั้งขณะจ่ายไฟและอัดประจุกลับ

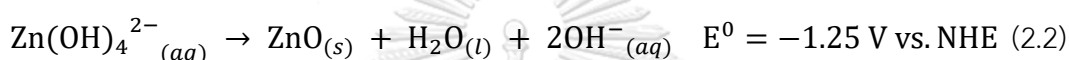
สำหรับกระบวนการจ่ายกระแสไฟฟ้า ที่ขั้วแอโนดสังกะสีทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออนและจ่ายอิเล็กตรอน แล้วเกิดเป็นสารละลายซิงค์เคตไอออน ($Zn(OH)_4^{2-}$) ดังสมการที่ (2.1) [2]

กระบวนการนี้จะเกิดจนกระทั่งสารละลายซิงค์เคตไอออนอิ่มตัวในอิเล็กโทรไลต์ หลังจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นสารประกอบสังกะสีออกไซด์ที่เป็นของแข็งที่ไม่ละลายน้ำอยู่ในอิเล็กโทรไลต์ ดังสมการที่ (2.2) สำหรับปฏิกิริยาที่ขั้วอากาศ ออกซิเจนในอากาศจะแพร่และถูกดูดซับที่ขั้วอากาศ จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (oxygen reduction reaction, ORR) โดยรับอิเล็กตรอน และทำปฏิกิริยากับน้ำ เกิดเป็นไฮดรอกไซด์ไอออน ดังสมการที่ (2.3) โดยปฏิกิริยารวมจะเกิดดังสมการที่ (2.4) ซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าที่ภาวะสมดุล (equilibrium potential) ที่ 1.65 V

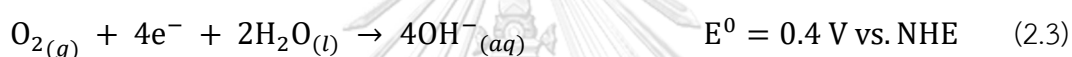
ปฏิกิริยาที่ขั้วสังกะสี



ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องได้ดังสมการที่ (2.2)



ปฏิกิริยาที่ขั้วอากาศ

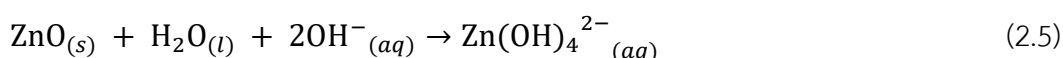


โดยเซลล์แบตเตอรี่ขณะจ่ายกระแสไฟฟ้าจะมีปฏิกิริยารวมดังสมการที่ (2.4)

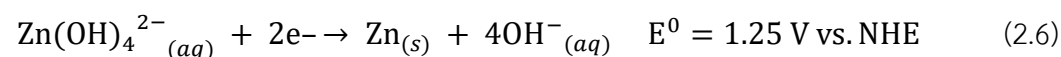


สำหรับกระบวนการอัดประจุแบตเตอรี่ จะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับโดย สังกะสีจะเกิดการพอกพูนกลับที่ขั้วโลหะ ดังสมการที่ (2.5, 2.6) และแก๊สออกซิเจนจะเกิดขึ้นที่ขั้วอากาศผ่านปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน (oxygen evolution, OER) ดังสมการที่ (2.7) โดยปฏิกิริยารวมจะเกิด ดังสมการที่ (2.8)

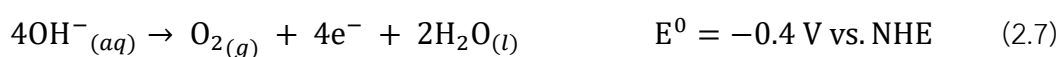
ปฏิกิริยาที่ขั้วสังกะสี



ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องได้ดังสมการที่ (2.6)



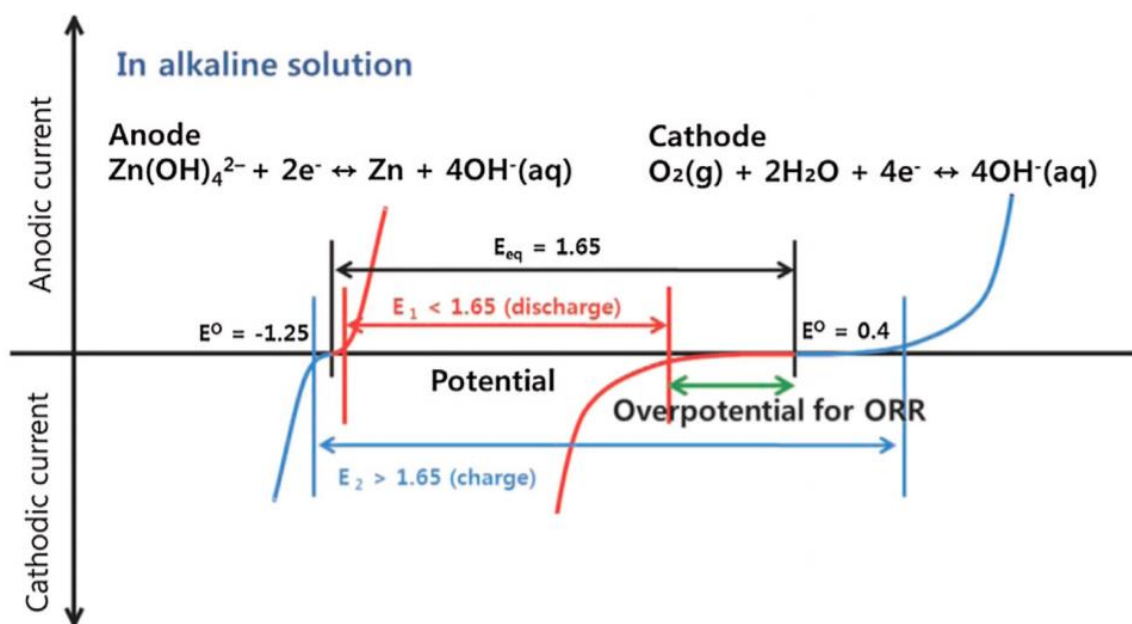
ปฏิกิริยาที่ขั้วอากาศ



โดยเซลล์แบตเตอรี่ขณะชาร์จไฟฟ้าจะมีปฏิกิริยารวมดังสมการที่



จากหลักการทำงานที่กล่าวมาจะเห็นว่าปฏิกิริยาที่สำคัญและเป็นตัวควบคุมความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาที่ขั้วออกซิเจน ทั้งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชัน ซึ่งปฏิกิริยาทั้งสองนี้เกิดขึ้นเองได้ช้าและจำเป็นต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (overpotential) สูงในการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ดังนั้นเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ เพื่อนำมาใช้งานในเชิงพาณิชย์ได้นั้น จำเป็นต้องพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีทั้งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชัน

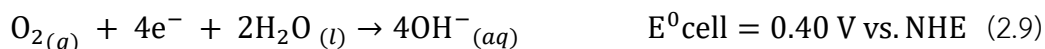


รูปที่ 2.5 กราฟ polarization และความต่างศักย์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ [1]

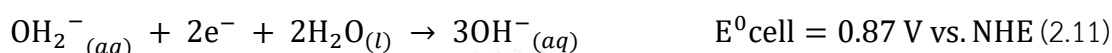
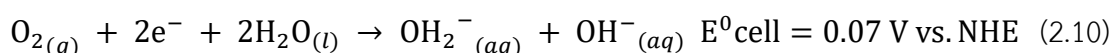
1) ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (oxygen reduction reaction, ORR)

จากที่กล่าวไปในข้างต้น ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชันเป็นปฏิกิริยาพื้นฐานขึ้นที่ขั้วอากาศในขณะที่คายและอัดประจุของแบตเตอรี่ตามลำดับ ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันสามารถอธิบายการเกิดเป็นขั้นตอนแบบละเอียดได้ดังนี้ ขั้นแรกออกซิเจนจากอากาศแพร่มาที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านชั้นแพร่ก๊าซมาดูดซับบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นพันธะออกซิเจนจะอ่อนแอลงและแตกออกได้เป็นอิเล็กตรอนที่ส่งผ่านมาจากขั้วแอโนด และไฮดรอกไซด์ไอออนที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเขียนขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้ดังสมการที่ (2.9) [1]

โดยกลไกการปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนสามารถเกิดได้ 2 รูปแบบ ขึ้นอยู่กับลักษณะการจับตัวกันระหว่างออกซิเจนและตำแหน่งการก่อกำมันต์ (active sites) ของตัวเร่งปฏิกิริยา [15] แบ่งเป็นรูปแบบแรกใช้ 4 อิเล็กตรอนในการเกิดปฏิกิริยา ดังสมการที่ (2.9) โดยโมเลกุลของออกซิเจนจับกับตำแหน่งก่อกำมันต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (bidentate O_2 adsorption)



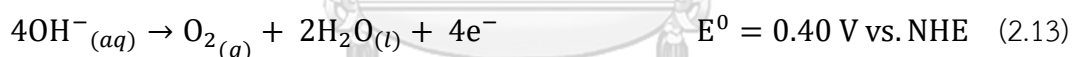
หรือรูปแบบใช้ 2 อิเล็กตรอนในการเกิดปฏิกิริยา ดังสมการที่ (2.10) ในกรณีของปฏิกิริยา 2 อิเล็กตรอนจะเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเปอร์ออกไซด์ โดยเปอร์ออกไซด์ที่เกิดจากกระบวนการนี้เป็นตัวกัดกร่อนและทำลายเสถียรภาพของแบตเตอรี่ โดยอาจเกิดปฏิกิริยารีดักชันของเปอร์ออกไซด์ [16, 17] ดังสมการที่ (2.11) หรืออาจเกิดปฏิกิริยาดิสโพรพอร์ชันเนชัน (disproportionation) ของไฮดรอกไซด์ ดังสมการที่ (2.12)



ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่กล่าวมานั้นจะเห็นว่าเป็นเพียงครึ่งปฏิกิริยาเท่านั้น จะต้องเกิดร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน จึงจะเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์

2) ปฏิกิริยานอกซิเจนอีโวลูชัน (oxygen evolution reaction, OER)

ปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันมีความสำคัญต่อแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมาก โดยปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน จะเกิดขึ้นขณะแบตเตอรี่ประจุไฟ กลไกการปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันมีความซับซ้อนเป็นอย่างมาก โดยมีปฏิกิริยารวมเป็นดังสมการ (2.13)



จากปฏิกิริยาที่กล่าวมาจะเกิดการจ่ายอิเล็กตรอนทั้งหมด 4 อิเล็กตรอน โดยจะเกิดผ่านขั้นตอนหลายขั้นตอน แต่ละขั้นตอนจะจ่าย 1 อิเล็กตรอน ดังนั้นเมื่อนำพลังงานที่ใช้ในแต่ละขั้นตอนจะพบว่าปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันใช้พลังงานสูงในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเข้ามาจะลดพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอน ซึ่งในแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกันไปในแต่ละขั้นตอน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มโลหะออกไซด์จะเร่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันได้ดีกว่าโลหะบริสุทธิ์ เนื่องจากอะตอมของออกซิเจนง่ายต่อการออกซิไดซ์จากโลหะออกไซด์มากกว่าจากโลหะบริสุทธิ์ เพราะการมีเลขออกซิเดชันได้หลายค่าของโลหะไอออน ซึ่งมีความจำเป็นในการเกิดปฏิกิริยาต่อสังกะสีและออกซิเจน [16] นอกจากนี้ขนาดของโลหะไอออนเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งในการเกิดปฏิกิริยา เพราะขนาดโลหะไอออนจะส่งผลต่อการลดค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในการเกิดปฏิกิริยา จะเห็นว่าการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมจะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเจน

เพื่อลดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินในการเกิดปฏิกิริยา (overpotentials) ทั้งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าเคมีต้องการความสามารถในการลดพลังงานกระตุ้นและเร่งความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจน

อย่างที่กล่าวข้างต้นความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ชั่ววอกมีน้อยกว่าชั่วสังกะสีมาก (รูปที่ 2.5) ขั้นตอนควบคุมความเร็วของปฏิกิริยาจึงขึ้นกับความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจน ไม่ว่าจะเป็นปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันหรือออกซิเจนอีโวลูชัน ดังนั้นหากต้องการที่จะเพิ่มประสิทธิภาพของแบตเตอรี่จึงจำเป็นต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ที่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ทั้งออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชัน

โดยทั่วไปชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าเคมีสำหรับเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนสามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่ (1) โลหะมีค่าสูง (precious metal-based materials) (2) โลหะทรานซิชัน (non-precious transition metal-based materials) (3) ตัวเร่งชนิดคาร์บอน (carbon materials) ในงานวิจัยนี้จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่สำหรับใช้กับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบอัดประจุได้

1) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะมีค่าสูง

โลหะแพลทินัม (Pt) เป็นหนึ่งในโลหะหายากที่มีราคาสูงและมีประสิทธิภาพสูงที่สุดสำหรับการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน ที่มีประสิทธิภาพเหนือกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นมาก ๆ ดังนั้นแพลทินัมจึงมักถูกใช้เป็นมาตรฐานในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน แต่อย่างไรก็ตามความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันของแพลทินัมต่ำมาก [11] จึงไม่เหมาะแก่การนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบอัดประจุได้

ปัจจุบันจากการศึกษาพบว่านอกจากโลหะแพลทินัมแล้ว โลหะอิริเดียม (iridium) มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันได้ [11] แต่อย่างไรก็ตามโลหะเหล่านี้ยังมีปัญหาสำคัญคือ หายาก และมีราคาแพง อีกทั้งยังไม่มีคุณสมบัติมากพอในการทำปฏิกิริยากับออกซิเจน นอกจากนั้นโลหะเหล่านี้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้เพียงหน้าที่เดียว คือสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน หรือ ออกซิเจนอีโวลูชัน อย่างใดอย่างหนึ่งเท่านั้น ด้วยปัญหาเหล่านี้ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะมีค่าสูง ไม่เหมาะสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่สามารถประจุไฟกลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้นหากต้องการให้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะมีค่าสูงสามารถเร่งปฏิกิริยาได้สองหน้าที่ จะต้องนำโลหะที่แตกต่างกันมาผสม เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติแบบสองหน้าที่ ตัวอย่างเช่นซัลโฟเล็กโทรด

อากาศที่ประกอบด้วยโลหะ แพลเลเดียม (palladium) เคลือบอยู่บนโลหะนิกเกิล (nickel) ที่มีรูพรุน มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีแต่จะมีความเสถียรต่ำ สามารถทำงานได้เพียง 50 รอบเท่านั้น เนื่องจากการสลายตัวของโลหะแพลเลเดียม (palladium)

นอกจากนี้ยังมีรายงานว่าออกไซด์ของโลหะมีค่า เช่น อิริเดียมออกไซด์ (IrO_2) โรเดียมออกไซด์ (RhO_2) และออกไซด์ของโลหะผสม เช่น นิกเกิลอิริเดียมออกไซด์ (NiIrO_3) โคบอลต์อิริเดียมออกไซด์ (CoIrO_3) มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสองหน้าที่และมีความเสถียรอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ [18] แต่อย่างไรก็ตามออกไซด์ของโลหะเหล่านี้ยังคงมีราคาสูง และหายาก ทำให้เป็นอุปสรรคในการผลิต เพื่อนำมาใช้งานอย่างกว้างขวาง [19]

2) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดคาร์บอน

คาร์บอนเป็นองค์ประกอบที่พบได้ทั่วไปทั้งในเซลล์เชื้อเพลิงและแบตเตอรี่โลหะ-อากาศ โดยใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นส่วนประกอบสำคัญสำหรับชั้นแพร่ก๊าซ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง และมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดี อย่างไรก็ตามโครงสร้างคาร์บอนมีความเสถียรต่ำในสภาวะที่เป็นเบสสูง โดยจะทำให้เกิดการถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนได้ง่ายจากปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน [20] ซึ่งจะทำให้เกิดการสลายตัวทางกายภาพของโครงสร้างที่ทำจากคาร์บอน [21] แต่ทั้งนี้การถูกออกซิไดซ์ของคาร์บอนจะเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น หากอยู่ภายใต้อุณหภูมิต่ำกว่า 70 องศาเซลเซียส ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศก็อยู่ในช่วงอุณหภูมินี้

3) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะทรานซิชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะทรานซิชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกพัฒนามาเพื่อเป็นทางเลือกแทนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะราคาสูง ด้วยข้อได้เปรียบทางด้านต้นทุนต่ำ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างง่าย และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะทรานซิชันมักจะอยู่ในรูปของออกไซด์ของโลหะเดี่ยว (single metal oxides) หรือออกไซด์ของโลหะผสม (mixed metal oxides) ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จะให้กระแสไฟฟ้าสูง มีความจุไฟฟ้าดี และยังมีเสถียรสูง โดยทั่วไปปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชัน เป็นปฏิกิริยาที่มีความอ่อนไหวต่อโครงสร้างพื้นผิวบนขั้วไฟฟ้า และปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นบริเวณตำแหน่งกำมันต์บนพื้นผิวออกไซด์ [11] ดังนั้นองค์ประกอบทางเคมีโครงสร้างผลึก ออกซิเดชันสเตต (oxidation state) และพื้นผิวของโลหะออกไซด์ ต้องมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่ดีตามที่ต้องการ

4) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์

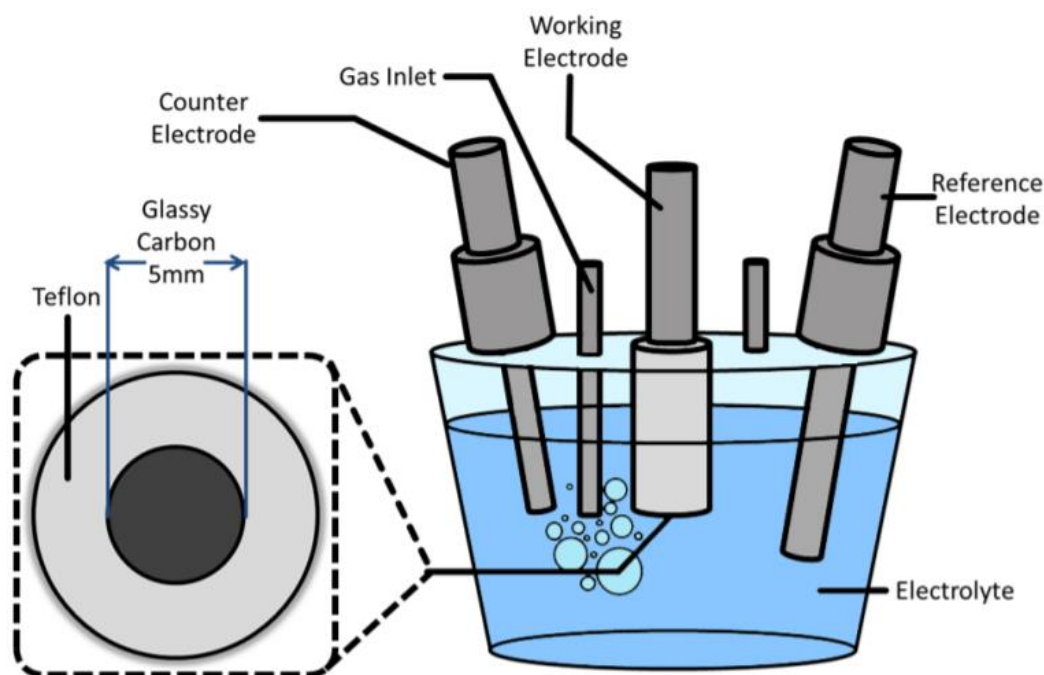
ปัจจุบันนี้สปีเนลของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCoS) ที่อยู่ในรูปแบบของ NiCo_2S_4 และ Ni_2CoS_4 ได้รับความสนใจและศึกษาอย่างกว้างขวางเพื่อใช้เป็นวัสดุทางเลือกสำหรับอุปกรณ์เก็บพลังงาน เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าค่อนข้างสูง มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนมากและโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ ช่วยเสริมประสิทธิภาพปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี เมื่อเทียบกับตัวที่มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่อ่อนกว่า นิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์ (NiCo_2O_4) คาดว่าสปีเนลนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCoS) จะมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่โดดเด่นมากกว่า ด้วยการแทนที่อะตอมของออกซิเจนด้วยซัลเฟอร์ทำให้ระยะห่างระหว่างพันธะเคมีเพิ่มขึ้นสามารถให้อิเล็กตรอนในโครงสร้างเคลื่อนที่ง่ายขึ้น ทำให้การนำไฟฟ้าดีขึ้น [12] ดังนั้นจึงคาดว่าสปีเนลนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCoS) น่าจะเหมาะสมสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์สูงๆ และสามารถเร่งปฏิกิริยาย้อนกลับได้ดีกว่า สปีเนลนิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์ (NiCoO)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ ($\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{S}_4$) บนตัวรองรับคาร์บอนแบล็ค (CB) ในรูปแบบของ $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$ และ $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{CB}$ ภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal) และโซลโวเทอร์มอล (solvothermal) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าเคมีแบบสองฟังก์ชัน (bifunctional catalyst) สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน และใช้เป็นขั้วอากาศสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ซึ่งองค์ประกอบนาโนคอมโพสิตของ NiCoS นั้นถูกควบคุมโดยการปรับปริมาณของสารประกอบตั้งต้นของนิกเกิลและโคบอลต์ที่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นสารประกอบ $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{S}_4$ นอกจากนั้นยังศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอน (catalyst loading) ผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าเคมี สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน และยังทำการทดสอบผลของการเจือด้วยไนโตรเจน (N-doping) ลงบนผิวตัวรองรับคาร์บอน (CB) โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{S}_4/\text{CB}$ ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำมาศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนโดยการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาแบบครึ่งเซลล์สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CB}$) ที่สังเคราะห์ขึ้นและตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (Pt/C) และสุดท้ายจะทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{S}_4/\text{CB}$ ในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

2.5 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบครึ่งเซลล์

ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถศึกษาโดยใช้ Rotation disk electrode (RDE) ร่วมกับเทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV) ซึ่งเป็นเทคนิคที่วัดค่า

กระแสไฟฟ้าที่ได้จากการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ไฟฟ้า โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) เป็น glassy carbon ที่ถูกเคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการทดสอบ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) เป็น Ag/AgCl และใช้ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) เป็นแท่งแพลทินัม ในการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน จะใช้ความเร็วรอบการหมุนของขั้วไฟฟ้าทำงาน 400, 600, 900, 1200, 1600, 2000 และ 2400 รอบต่อวินาทีโดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1M ที่อิ่มตัวไปด้วยออกซิเจน ส่วนการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน ใช้ความเร็วรอบการหมุนของขั้วไฟฟ้าทำงานที่ 1600 รอบ/วินาที โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1M ที่ไม่อิ่มตัวไปด้วยออกซิเจน เป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยลักษณะการติดตั้งของ voltammetry และ Rotation disk electrode เป็นดังรูปที่ 2.6

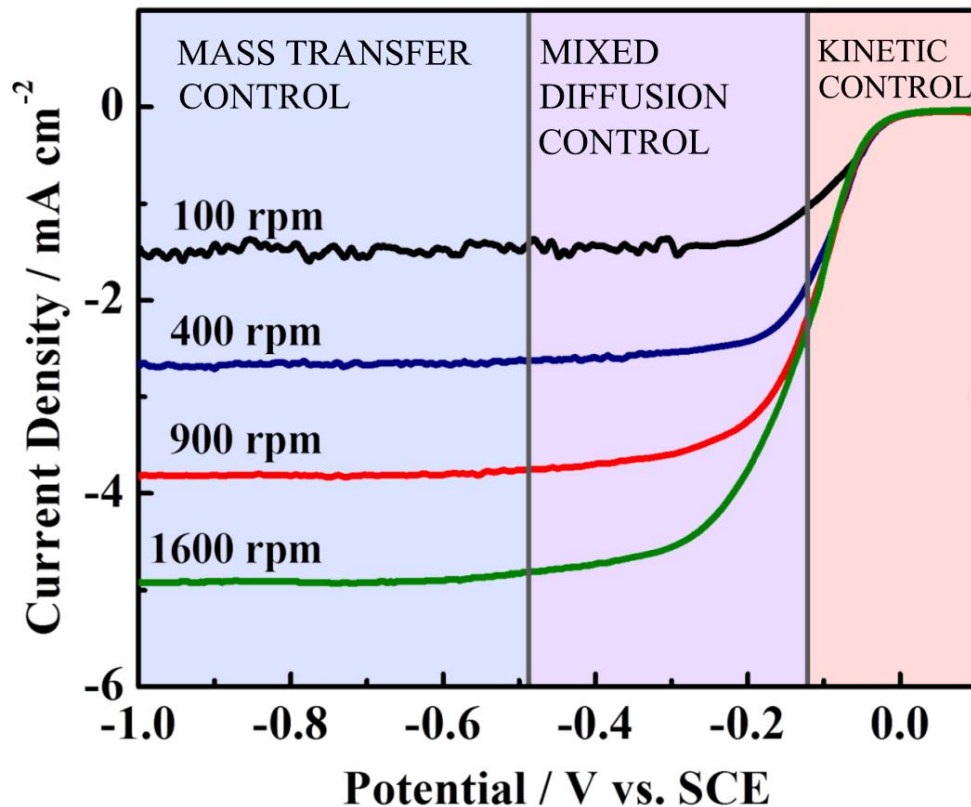


รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะการติดตั้งของ อุปกรณ์ขนาดทดสอบ Rotation disk electrode [17]

1) การวิเคราะห์ผลทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบครึ่งเซลล์

ลักษณะผลการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่จะเป็นดังรูปที่ 2.7 โดยจะเริ่มสแกนตั้งแต่ความต่างศักย์ค่าบวกไปจนถึงค่าลบ (0.1 ถึง -0.9 โวลต์) ผลการทดลองที่ได้จะอยู่ในรูป voltammogram ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็นสามช่วง ได้แก่ ช่วงแรกคือช่วงที่ควบคุมโดยพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา (kinetics control) เป็นขั้นตอนเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน ช่วงที่สองเป็นช่วงผสมระหว่างช่วงที่ถูกควบคุมโดยพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาร่วมกับการถ่ายโอน

มวลสาร (mixed kinetic mass transport control) ความชันของช่วงนี้จะขึ้นอยู่กับอัตราการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วงสุดท้ายจะเป็นช่วงที่ถูกกำหนดโดยการถ่ายโอนมวลสาร (mass transport control) อีกทั้งยังเป็นช่วงที่กำหนดกระแสสูงสุด (limiting current) อีกด้วย เนื่องจากความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามีค่ามากกว่าความว่องไวในการถ่ายโอนมวลมาก ซึ่งในการทดสอบความว่องไวในการถ่ายโอนมวลจะขึ้นอยู่กับอัตราเร็วในการหมุนของขั้วไฟฟ้าทำงาน



รูปที่ 2.7 แสดงตัวอย่างกราฟของความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคขั้วไฟฟ้าแบบจานหมุนที่ความเร็วรอบต่าง ๆ [17]

ผลจากกราฟโวลแทมโมแกรม (voltammograms) ของปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันยังสามารถนำไปคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและความหนาแน่นทางจลน์ได้อีกด้วย โดยใช้สมการของ Koutecky-Levich ดังสมการที่ 2.13

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{B\omega^{0.5}} \quad (2.13)$$

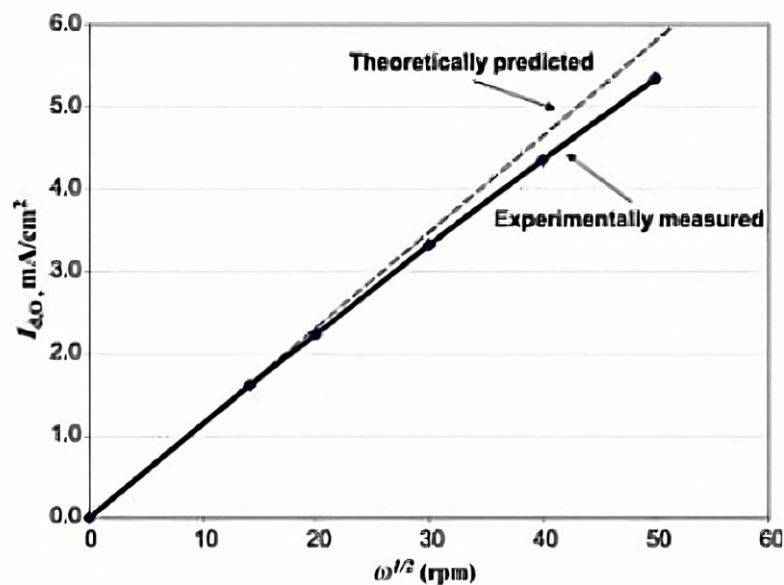
เมื่อกำหนดให้ $B = 0.62nFD_{O_2}^{2/3}C_{O_2}v^{-1/6}$ (Mass transport limiting current constant)

i คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ารวม (limiting current) (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

i_K คือ ความความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลน์ (kinetic current) (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)

- n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกถ่ายโอนต่อหนึ่งโมเลกุลของออกซิเจน
- F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96,485 คูลอมบ์ต่อโมล)
- C_{O_2} คือ ค่าความเข้มข้นสูงสุดของออกซิเจนที่ละลายในอิเล็กโทรไลต์ (1.1×10^{-6} โมลต่อลิตร)
- ν คือ ความหนืดไคเนมาติก (kinematic viscosity) ของสารละลาย (ตารางเซ็นติเมตรต่อวินาที)
- ω คือ อัตราเร็วการหมุนของขั้วไฟฟ้าทำงาน (เรเดียนต่อวินาที)

และเมื่อนำความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความเร็วรอบไปสร้างกราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $\frac{1}{i_K}$ และ $\frac{1}{\omega^{0.5}}$ ที่ศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งดังแสดงในรูปที่ 2.7 จะกราฟเส้นตรงที่จะมีความชันเท่ากับค่า $\frac{1}{B}$ และค่าความหนาแน่นทางไฟฟ้าทางพลศาสตร์สามารถคำนวณได้จากจุดตัดแกน Y [22]



รูปที่ 2.8 แสดงตัวอย่างกราฟของความสัมพันธ์เชิงเส้นของสมการ Koutecky-Levich [22]

จากที่กล่าวไปข้างต้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีควรทำให้เกิดจำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกถ่ายโอนต่อหนึ่งโมเลกุลของออกซิเจน (n) มีค่าเท่ากับ 4 เพื่อไม่ให้ผลิตภัณฑ์เป็นเปอร์ออกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันรูปแบบ 2 อิเล็กตรอน มาเป็นตัวกักร่อนและทำลายเสถียรภาพของแคโทดรีและกระแสของ Levich (i_L) มีค่าสูง เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น หมายความว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งให้ปฏิกิริยาได้ไว และลดการใช้ศักย์ไฟฟ้าในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยา (overpotential)

ส่วนในกรณีของการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันจะเป็นการเริ่มสแกนตั้งแต่ความต่างศักย์ค่าลบไปจนถึงค่าบวก (-0.1 ถึง 0.9 โวลต์) โดยจะสามารถตรวจสอบความต่างศักย์ที่เลื่อนตัวไปทางบวกได้

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Sönmez และคณะ [23] ศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) และนิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์ (NiCo_2O_4) ในอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โดยไม่มีตัวรองรับ เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดโดยไม่มีผลของตัวรองรับมาเกี่ยวข้อง จากการวัดด้วยเทคนิค Linear sweep voltammetry (LSV) พบว่านิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์ (NiCo_2O_4) มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันได้ดีกว่าโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) แต่มีประสิทธิภาพต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม (Pt Black) สามารถสรุปได้ว่านิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์ (NiCo_2O_4) สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันได้

Pletcher และคณะ [24] ศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนของโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) และนิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์ (NiCo_2O_4) โดยไม่มีตัวรองรับ โดยใช้ Rotation disk electrode (RDE) ร่วมกับเทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV) เมื่อพิจารณา ความต่างศักย์ที่เริ่มเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Onset potential) และความหนาแน่นจำกัดของกระแส (Limiting current density) พบว่านิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์ (NiCo_2O_4) มีประสิทธิภาพในการเร่งสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนที่ดีกว่าโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4)

Wang และคณะ [25] ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุยิ่งยวดของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCo_2S_4) ที่สัดส่วนองค์ประกอบนิกเกิลและโคบอลต์ต่าง ๆ ที่ 1:3, 1:2, 1:1, 2:1 และ 3:1 ตามลำดับ พบว่าที่สัดส่วนองค์ประกอบนิกเกิลและโคบอลต์ 2:1 มีค่าการเก็บประจุจำเพาะ (specific capacitance) และอัตราการเก็บประจุ (rate capability) สูงที่สุด และมีเสถียรภาพในการเก็บประจุหลังผ่านการใช้งาน 2000 ครั้ง เมื่อพิจารณาจากการวัดด้วยเทคนิค cyclic voltammetry (CV) สามารถสรุปได้ว่าองค์ประกอบนิกเกิลและโคบอลต์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุยิ่งยวด

Wu และคณะ [26] ศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Hydrothermal หนึ่งขั้นตอน โดยเทคนิค Linear sweep voltammetry (LSV) พบว่าในปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีประสิทธิภาพใน

การเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่านิกเกิลซัลไฟด์บนตัวรองรับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (NiS/rGO) โคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (CoS/rGO) และนิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (NiCo₂O₄/rGO) แต่มีประสิทธิภาพต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์แพลทินัม (commercial platinum) นอกจากนี้ยังศึกษาเสถียรภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันหลังด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry (CV) เป็นจำนวน 2000 รอบ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีเสถียรภาพในการทำงานดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์แพลทินัม



บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารตั้งต้นและสารเคมี

- 1) นิกเกิลอะซิเตตเฮกซะไฮเดรต (Nickel(II) acetate tetrahydrate, 98%) บริษัท Sigma-Aldrich
- 2) โคบอลต์อะซิเตตเฮกซะไฮเดรต (Cobalt(II) acetate tetrahydrate) เกรด Reagent บริษัท Sigma-Aldrich
- 3) ไทโอยูเรีย (Thiourea) เกรด reagent plus, $\geq 99.0\%$ บริษัท Sigma-Aldrich
- 4) ผงคาร์บอน (Carbon Vulcan XC-72)
- 5) กรดไนตริก (Nitric acid, 65%) บริษัท QRèC
- 6) กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, 98%) บริษัท QRèC
- 7) เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol) เกรด AR บริษัท QRèC
- 8) ยูเรีย (Urea) บริษัท Ajex
- 9) โพลีเอทิลีนออกไซด์ เกรด AR บริษัท Ajex
- 10) สารละลายเนฟลอน (Nafion 117, 5%wt) บริษัท Sigma-Aldrich
- 11) เอทานอล (etanol)
- 12) ไอโซโพรพานอล (Isopropanal) บริษัท QRèC
- 13) แก๊สออกซิเจน เกรดอุตสาหกรรม บริษัท บางกอกอินดัสเทรียลแก๊ส
- 14) น้ำกลั่น (Distilled water)
- 15) กระดาษคาร์บอน (Carbon paper)

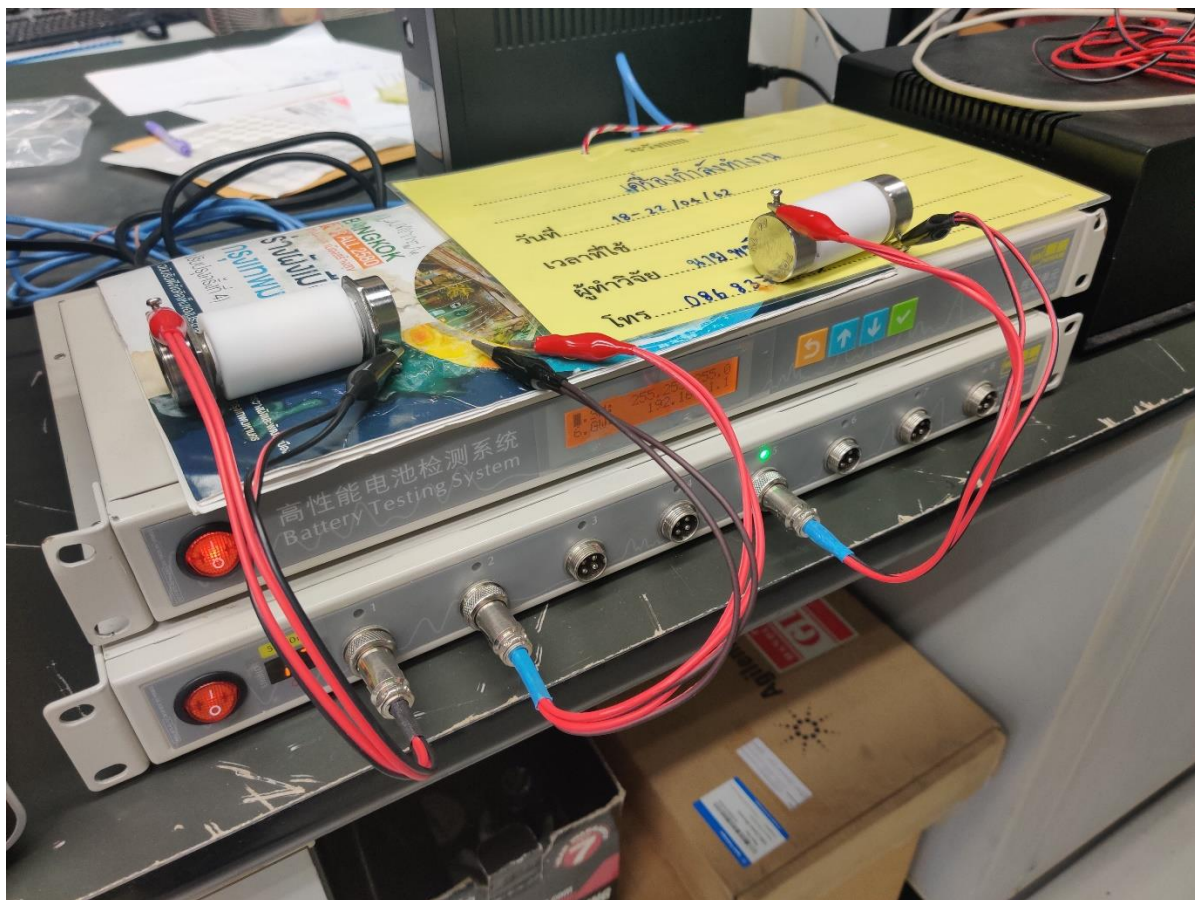
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองในงานวิจัยนี้

- 1) หม้ออบความดันเทฟลอน (Teflon autoclave) ขนาด 100 มิลลิลิตร
- 2) เครื่องกวนสารชนิดให้ความร้อน (Hot Plate Stirrer)
- 3) แท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar)
- 4) ตู้อบ (Oven)
- 5) เครื่องชั่งดิจิตอล ชั่งได้ละเอียดถึงทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance)
- 6) เครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum pump)
- 7) กระดาษกรอง (Filter Papers)

- 8) ไมโครปิเปต (Micropipette) ขนาด 1 มิลลิลิตร และ 10 ไมโครลิตร
- 9) โถดูดความชื้น (Desiccator)
- 10) กลาสซีคาร์บอน (Glassy carbon) บริษัท Metrohm
- 11) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl reference electrode) บริษัท Metrohm
- 12) ขั้วแพลทินัม (Platinum electrode) บริษัท Metrohm
- 13) ผงอลูมินา (Alumina Powder)
- 14) เครื่องแก้วอื่นๆในห้องปฏิบัติการ

3.3 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในการวิเคราะห์

- 1) เครื่อง Potentiostat/Galvanostat บริษัท AUTOLAB รุ่น PG STATO 30
- 2) เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ บริษัท Neware battery รุ่น BTS4000-5V10mA(dual range) (รูปที่ 3.1)
- 3) เครื่อง Scanning electron microscope (SEM) บริษัท JSM รุ่น 6610LV
- 4) เครื่อง Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) บริษัท JSM รุ่น 6610LV
- 5) เครื่อง X-ray diffractometer (XRD) บริษัท Bruker รุ่น AXS:D8-Discover
- 6) เครื่อง Transmission Electron Microscope บริษัท JEOL รุ่น JEM-1400Flash
- 7) เครื่อง X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) บริษัท Kratos รุ่น Axis ultra DLD
- 8) เครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA) บริษัท NETZSCH รุ่น TG 209 F3 Tarsus



รูปที่ 3.1 เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ บริษัท Neware battery รุ่น BTS4000-5V10mA(dual range)

3.4 ตัวแปรที่ต้องการศึกษา

- 1) ผลของตัวทำละลายในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง น้ำ (hydrothermal) และเอทิลีนไกลคอล (solvothermal)
- 2) ผลของอัตราส่วนสารตั้งต้นนิกเกิลอะซิเตตและโคบอลต์อะซิเตตที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อใช้ในการสังเคราะห์นิกเกิลต่อโคบอลต์ที่อัตราส่วน 1:2 , 1:1 และ 2:1 ตามลำดับ
- 3) ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพื้นที่ผิวของตัวรองรับ (Catalyst loading)
- 4) ผลของการปรับปรุงสภาพผิวด้วยไนโตรเจนบนตัวรองรับปฏิกิริยา (Nitrogen doping)

3.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.5.1 การปรับปรุงสภาพพื้นผิวของผงคาร์บอน

- 1) เตรียมสารละลายกรด โดยผสมกรดไนตริกและกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 12 โมลต่อลิตร ปริมาณ 30 มิลลิลิตร ในอัตราส่วน 1:1 ลงในขวดแก้วรูปخمพู่

- 2) ตวงผงคาร์บอนปริมาตร 70 มิลลิลิตร และเติมลงในสารละลายกรดที่เตรียมไว้ในข้อที่ จากนั้นปิดฝาขวดแก้วรูปชมพู่ด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์ที่เจาะรู
- 3) นำสารที่เตรียมได้ข้างต้น เขย่าด้วยเครื่องเขย่าที่ความเร็วรอบ 250 รอบต่อนาที เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- 4) จากนั้นล้างและกรองผงคาร์บอนด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายมีค่าความเป็นกรด-เบส เท่ากับน้ำกลั่น
- 5) นำผงคาร์บอนที่กรองได้ อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัด ความชื้นในผงคาร์บอนที่ถูกปรับสภาพผิวแล้ว
- 6) เก็บผงคาร์บอนที่ถูกปรับสภาพผิวแล้วไว้ในโถดูดความชื้น

3.5.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์

- 1) ชั่งตัวรองรับวัลแคนคาร์บอนหรือคาร์บอนที่ปรับสภาพพื้นผิวแล้ว 60 มิลลิกรัม นำมาละลาย กับตัวทำละลาย น้ำหรือเอทิลีนไกลคอล 60 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปโซนิคเคทเป็นเวลา 60 นาที
- 2) ชั่งสารตั้งต้น นิกเกิลอะซิเตตเตตระไฮเดรต (Nickel(II) acetate tetrahydrate ($\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)) และโคบอลต์อะซิเตตเตตระไฮเดรต (Cobalt(II) acetate tetrahydrate ($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)) เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วน Ni/Co โดยใช้อัตราส่วนสารตั้งต้น นิกเกิลต่อโคบอลต์ที่ 1:2 ($\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.3 มิลลิโมล และ $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.6 มิลลิโมล) , 1:1 ($\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.3 มิลลิโมล และ $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.3 มิลลิโมล) และ 2:1 ($\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.6 มิลลิโมล และ $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.3 มิลลิโมล) ตามลำดับ สำหรับการศึกษผลของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ ทำได้โดยการปรับน้ำหนักของสารตั้งต้นนิกเกิลอะซิเตตเตตระไฮเดรตและโคบอลต์อะซิเตตเตตระไฮเดรตโดยที่น้ำหนักของตัวรองรับคาร์บอนคงที่ จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ไปกวนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที
- 3) เติมไทโอยูเรีย (Thiourea) 1.8 มิลลิโมล ลงไปในสารละลาย และเทสารที่เตรียมได้ลงในหม้ออบความดันเทฟลอน (Teflon autoclave) ขนาด 100 มิลลิลิตร
- 4) นำไปอบที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นลงจนเท่ากับอุณหภูมิห้อง

- 5) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาล้างน้ำกลั่นและกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum pump) จากนั้นนำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.5.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์เพื่อเปรียบเทียบ

- 1) ชั่งตัวรองรับวัลแคนคาร์บอนหรือคาร์บอนที่ปรับสภาพพื้นผิวแล้ว 60 มิลลิกรัม นำมาละลายกับตัวทำละลาย น้ำหรือเอทิลีนไกลคอล 60 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปโซนิคเคทเป็นเวลา 60 นาที
- 2) ชั่งสารตั้งต้นนิกเกิลอะซิเตตเตตระไฮเดรต (Nickel(II) acetate tetrahydrate ($\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)) จำนวน 0.3 มิลลิโมล และโคบอลต์อะซิเตตเตตระไฮเดรต (Cobalt(II) acetate tetrahydrate ($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)) จำนวน 0.6 มิลลิโมล จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ไปกวนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที
- 3) เทสารที่เตรียมได้ลงในหม้ออบความดันเทฟลอน (Teflon autoclave) ขนาด 100 มิลลิลิตร และนำไปอบที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นลงจนเท่ากับอุณหภูมิห้อง
- 4) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาล้างน้ำกลั่นและกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum pump) จากนั้นนำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.5.4 การปรับปรุงสภาพผิวตัวรองรับด้วยไนโตรเจน

- 1) ชั่งตัวรองรับวัลแคนคาร์บอนหรือคาร์บอนที่ปรับสภาพพื้นผิวแล้ว 300 มิลลิกรัม และ นำมาละลายกับสารละลายยูเรีย 60 มิลลิลิตร (1 กรัมยูเรีย / 10 มิลลิลิตร) จากนั้นนำไปโซนิคเคทเป็นเวลา 60 นาที
- 2) เทสารละลายที่เตรียมได้ลงในหม้ออบความดันเทฟลอน (Teflon autoclave) ขนาด 100 มิลลิลิตร นำไปอบที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นลงจนเท่ากับอุณหภูมิห้อง
- 3) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาล้างน้ำกลั่นและกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum pump) จากนั้นนำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 4) เก็บตัวรองรับคาร์บอนที่ปรับปรุงสภาพผิวด้วยไนโตรเจนแล้วไว้ในโถดูดความชื้น เพื่อรอนำไปสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในลำดับถัดไป

3.6 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบครึ่งเซลล์

3.6.1 ขั้นตอนการเตรียมน้ำหมึกและขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอนที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

- 1) กลาสซีคาร์บอนที่ใช้ในงานวิจัยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร ซึ่งก่อนนำมาใช้งานจะทำความสะอาดผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรด ขัดผิวหน้าของขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน โดยใช้ผงอลูมินา (Alumina Powder) กับผ้าสักกะหลาดที่วางบนพื้นผิวกระจกเรียบ จนผิวหน้ากลาสซีคาร์บอนมีความมันวาว จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นให้สะอาด และเช็ดด้วยสารละลายไอโซโพรพานอล
- 2) เตรียมน้ำหมึกที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยา 6 มิลลิกรัม น้ำกลั่น 0.8 มิลลิลิตร เอทานอล 0.2 มิลลิลิตร และสารละลายแนฟฟิออน 0.1 มิลลิลิตร ผสมในขวดแก้วที่มีฝาปิดขนาดเล็ก หลังจากนั้นนำไป sonicated เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมเข้ากันเป็นเนื้อเดียว
- 3) นำน้ำหมึกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ 5 ไมโครลิตร หยดลงบนขั้วอิเล็กโทรดกลาสซีคาร์บอน (loading 1.39 mg/cm^2) และทิ้งไว้ให้แห้ง เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน

3.6.2 ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่อิมิตด้วยออกซิเจน โดยใช้ Rotation disk electrode (RDE) ร่วมกับเทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV) ในช่วงความต่างศักย์ 0.1 ถึง -0.9 โวลต์ โดยใช้ความเร็วรอบของขั้วไฟฟ้าทำงาน 400, 600, 900, 1200, 1600, 2000 และ 2400 รอบต่อวินาที

3.6.3 ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ Rotation disk electrode (RDE) ร่วมกับเทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV) ในช่วงความต่างศักย์ -0.1 ถึง 0.9 โวลต์ โดยใช้ความเร็วรอบของขั้วไฟฟ้าทำงาน 400, 600, 900, 1200, 1600, 2000 และ 2400 รอบต่อวินาที

3.6.4 ทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้ Rotation disk electrode (RDE) ร่วมกับ

เทคนิค Cyclic voltammetry (CV) ในช่วงความต่างศักย์ -0.9 ถึง 0 โวลต์ โดยเก็บข้อมูลผลการทดสอบ

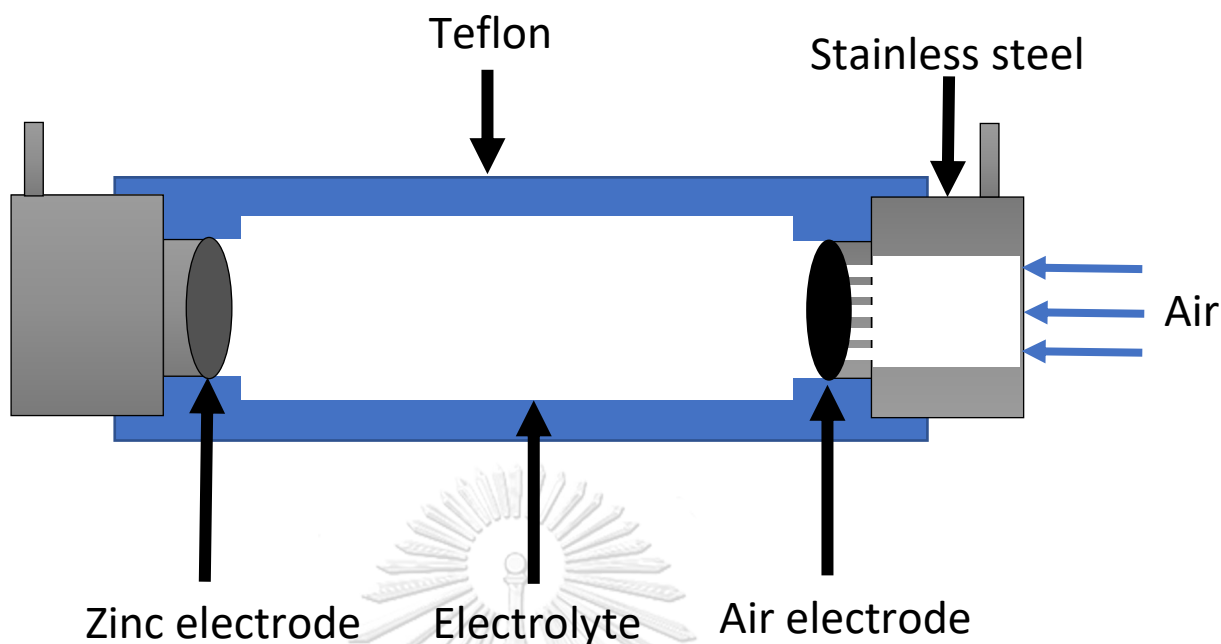
3.7 การทดสอบประสิทธิภาพการวนซ้ำแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

3.7.1 ขั้นตอนการเตรียมขั้วอิเล็กโทรดอากาศ

- 1) เตรียมน้ำหมึกที่ใช้ในการเคลือบผิวบนชั้นแลกเปลี่ยนก๊าซ (gas diffusion layer (GDL)) โดยชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ 50 มิลลิกรัม ผสมกับสารละลาย 5% เนฟิออน (nafion) 0.7 มิลลิลิตร และ เอลทานอล 0.2 มิลลิลิตร จากนั้นนำไป sonicated เป็นเวลา 30 นาที
- 2) ใช้พู่กันทาสีน้ำหมึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ลงบนกระดาษคาร์บอน (carbon paper) ที่ทำหน้าที่เป็นชั้นแลกเปลี่ยนก๊าซ (gas diffusion layer (GDL)) ให้ได้ความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

3.7.2 ประกอบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศตัวต้นแบบ โดยเตรียมอิเล็กโทรไลต์เป็นสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ใช้ขั้วอิเล็กโทรดอากาศที่เตรียมได้ และใช้แผ่นสังกะสี (zinc plate) เป็นขั้วแอโนด ลักษณะการประกอบแบตเตอรี่จะเป็นไปตามรูปที่ 3.2

3.7.3 ทดสอบประสิทธิภาพการวนซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยเทคนิคการวนซ้ำของแบตเตอรี่เต็มเซลล์ (Charge–discharge cyclic test) ทำการให้กระแสกับแบตเตอรี่และให้แบตเตอรี่จ่ายกระแส สลับกันไปเป็นวัฏจักร ด้วยเวลา 10 นาทีต่อ 1 รอบ (อัดประจุแบตเตอรี่ 5 นาที และ แบตเตอรี่จ่ายกระแส 5 นาที) โดยใช้ความหนาแน่นกระแส 10 มิลลิแอมต่อตารางเซนติเมตรของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.2 เซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ในการทดสอบ

3.8 การทดสอบความจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

3.8.1 เตรียมขั้วอิเล็กโทรดอากาศ และประกอบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเพื่อทดสอบ โดยมีขั้นตอนการเตรียมเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.6.1 - 3.6.2 ตามลำดับ

3.8.2 ทดสอบความจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ให้แบตเตอรี่จ่ายกระแสคงที่ที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรอย่างต่อเนื่อง โดยวัดค่าความต่างศักย์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ขณะจ่ายกระแสจนกว่าความต่างศักย์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ได้จะมีค่าเป็นศูนย์

3.9 การทดสอบ polarization ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

3.8.1 เตรียมขั้วอิเล็กโทรดอากาศ และประกอบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเพื่อทดสอบ โดยมีขั้นตอนการเตรียมเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.6.1 - 3.6.2 ตามลำดับ

3.8.2 ทดสอบประสิทธิภาพ polarization ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยให้แบตเตอรี่จ่ายกระแสเปลี่ยนไป เริ่มต้นที่ 0 มิลลิแอมป์ ใช้อัตราเร็วในการสแกน 0.1 มิลลิแอมป์ต่อวินาที โดยวัดค่าความต่างศักย์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ จนกว่าความต่างศักย์ที่ได้จะลดลงเป็นศูนย์

บทที่ 4

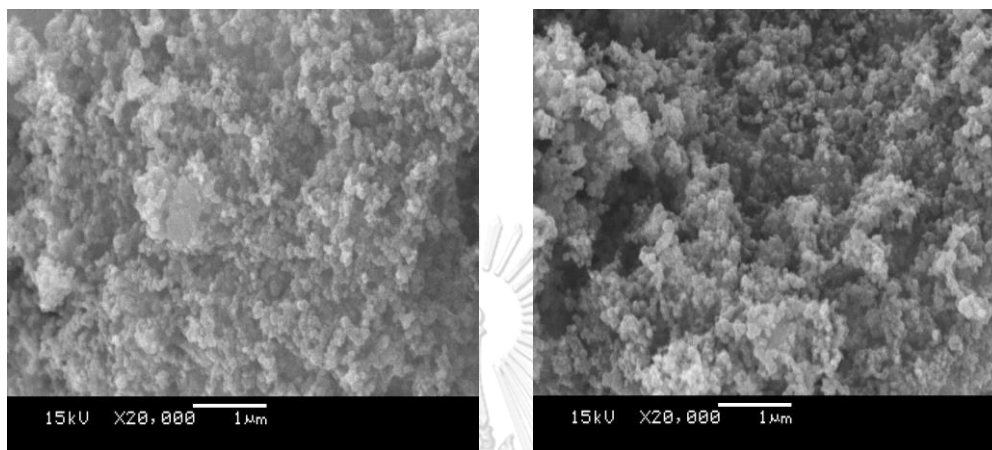
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน เพื่อใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน เพื่อใช้งานกับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยงานวิจัยนี้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมี ลักษณะทางกายภาพ และคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมไปถึงผลของตัวแปรต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ ตัวแปรแรกศึกษาผลของตัวทำละลายในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง น้ำ (hydrothermal) และเอทิลีนไกลคอล (solvothetmal) ตัวแปรต่อมาศึกษาผลของตัวรองรับคาร์บอน โดยสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์โดยมีและไม่มีตัวรองรับคาร์บอน จากนั้นศึกษาผลของอัตราส่วนสารตั้งต้นนิกเกิลอะซิเตตและโคบอลต์อะซิเตตที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการสังเคราะห์นิกเกิลต่อโคบอลต์ที่อัตราส่วน 1:2 , 1:1 และ 2:1 ตามลำดับ ตัวแปรถัดมาศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพื้นที่ผิวของตัวรองรับ (Catalyst loading) ตัวแปรสุดท้ายศึกษาผลของการปรับปรุงสภาพผิวด้วยการเจือด้วยไนโตรเจนบนตัวรองรับปฏิกิริยา (Nitrogen doping) อีกทั้งยังเปรียบประสิทธิภาพกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (Pt/C) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์ ($\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CB}$) โดยการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในงานวิจัยนี้สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน ส่วนแรกจะเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบครึ่งเซลล์ โดยใช้เทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV) ด้วยเครื่องมือ Potentiostat ในการทดสอบ ส่วนที่สองจะเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเต็มเซลล์ โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มาใช้เป็นขั้วอากาศเพื่อประกอบเป็นเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และทดสอบการวนซ้ำ และ polarization ด้วยเครื่องทดสอบแบตเตอรี่ (battery tester)

4.1 ผลของตัวทำละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$)

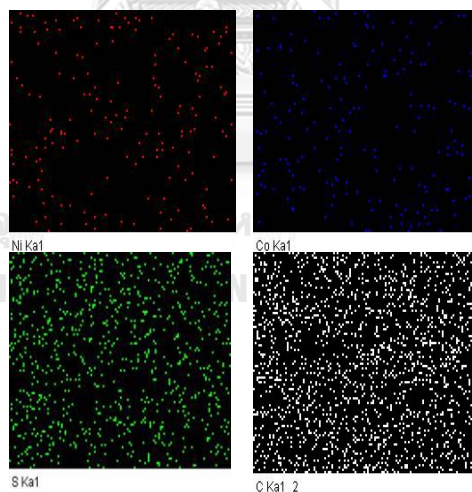
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) โดยใช้ 2 วิธีคือ วิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้น้ำเป็นตัวกลาง และวิธีโซลโวเทอร์มอลโดยใช้อีทิลีนไกลคอลเป็นตัวกลาง โดยควบคุมสัดส่วนสารตั้งต้นและปริมาณของตัวทำละลายเท่ากัน ดังนี้สารตั้งต้นนิกเกิลอะซิเตตเตตระไฮเดรต (Nickel(II) acetate tetrahydrate ($\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)) 0.3 มิลลิโมล โคบอลต์อะซิเตตเตตระไฮเดรต (Cobalt(II) acetate tetrahydrate ($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)) 0.6 มิลลิโมล และ

ไทโอยูเรีย (Thiourea) 1.8 มิลลิโมล ปริมาณของตัวทำละลายน้ำหรือเอทิลีนไกลคอล 60 มิลลิลิตร โดยผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์เคมีด้วยเทคนิค EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)



(ก) $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$ สังเคราะห์จาก
ตัวทำละลายน้ำ

(ข) $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$ สังเคราะห์จากตัวทำละลาย
เอทิลีนไกลคอล



(ค) EDS ของ $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$ สังเคราะห์จากตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล

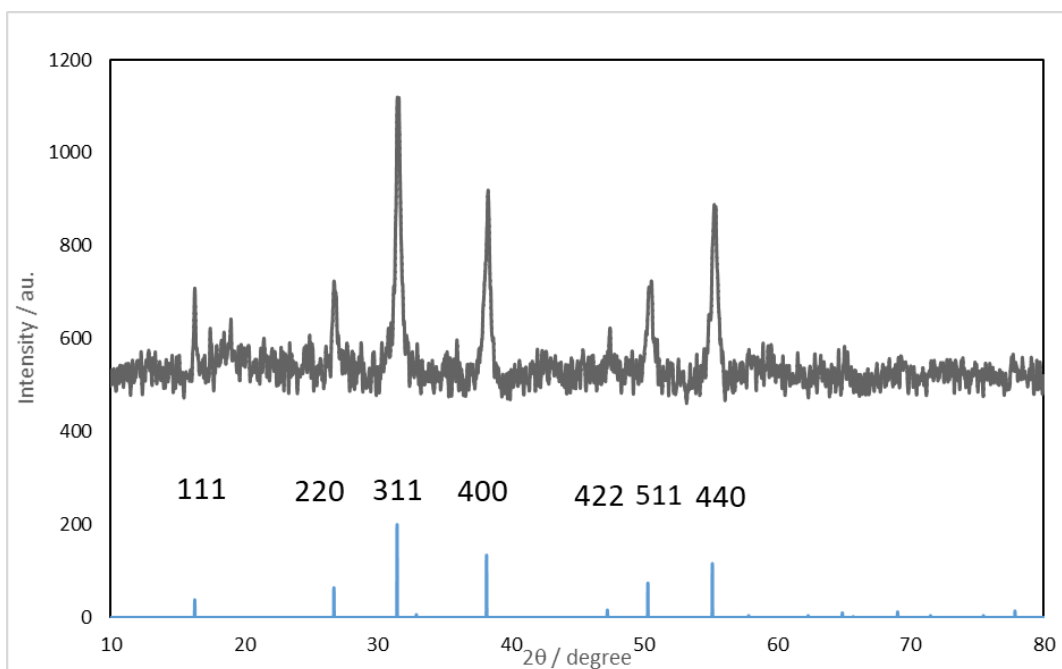
รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (X20,000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายต่างชนิดกัน (ก) น้ำ (ข) เอทิลีนไกลคอล (ค) แผนที่ธาตุจากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS ของธาตุ นิกเกิล โคบอลต์ ซัลเฟอร์ และคาร์บอน ตามลำดับ ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ถูกสังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล

จากรูปที่ 4.1 แสดงสมบัติเชิงสัณฐานวิทยาและองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) (รูปที่ 4.1ก) และวิธีโซลโวเทอร์มอล (solvothermal) (ตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล, รูปที่ 4.1ข) จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากทั้งสองวิธีมีรูปร่างและขนาดของอนุภาคที่คล้ายกัน แสดงให้เห็นว่าชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อสัณฐานวิทยาอย่างเห็นได้ชัด ดังรูปที่ 4.1ข แต่อย่างไรก็ตามหากวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนของด้วยเทคนิค EDS แสดงดังตารางที่ 4.1 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) ที่สังเคราะห์โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย มีอัตราส่วนซัลเฟอร์อยู่ที่ 3.1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ค่อนข้างเบี่ยงเบนไปจากทฤษฎีซึ่งอยู่ที่ 4 ขณะที่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่สังเคราะห์โดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายมีอัตราส่วนซัลเฟอร์อยู่ที่ 4.1 ซึ่งใกล้เคียงกับทฤษฎี และเป็นไปตามเลขสโตยจิโอเมทรี (stoichiometric) ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCo_2S_4) ถึงแม้ว่าจะมีบางงานวิจัยที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCo_2S_4) [26] แต่ก็มีรายงานวิจัย [27] ว่าตัวกลางสารประกอบโพลิออล มีความเหมาะสมที่จะใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCo_2S_4) มากกว่า ในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์แบบโซลโวเทอร์มอล เอทิลีนไกลคอลจะช่วยป้องกันการจับตัวกัน (agglomeration) ของอนุภาคโลหะ ทำให้ไอออนโลหะกระจายตัวได้ดี และยังช่วยให้อะตอมของซัลเฟอร์รวมตัวกับอะตอมของโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน ซึ่งช่วยเพิ่มการก่อดตัวของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ ในทางกลับกันหากใช้ตัวทำละลายน้ำ ในกระบวนการสังเคราะห์นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCo_2S_4) อาจเกิดไบเมทัลลิกออกไซด์หรือไบเมทัลลิกซัลไฟด์ (Ni-O , Co-O และคอมโพสิต Ni-Co-O) ขึ้นได้ [27] ทั้งนี้หากต้องการเพิ่มอะตอมซัลเฟอร์ในนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) ให้ใกล้เคียงกับอัตราส่วน 4 คาดว่าน่าจะสามารถทำได้โดยเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นไทโอยูเรียในการสังเคราะห์

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) แสดงอัตราส่วนธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน โดยโมล

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นนิกเกิลและโคบอลต์ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ (โมลลาร์)			อัตราส่วนธาตุ		
นิกเกิล	โคบอลต์	ตัวทำละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์	นิกเกิล	โคบอลต์	ซัลเฟอร์
0.3	0.6	น้ำ	1	1.8	3.1
0.3	0.6	เอทิลีนไกลคอล	1	1.9	4.1
0.6	0.3	เอทิลีนไกลคอล	1.9	1	3.7
0.3	0.3	เอทิลีนไกลคอล	1	1	3.2

รูปที่ 1ค แสดงแผนที่ธาตุ (elemental mapping) จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS ของ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) แสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอขององค์ประกอบ นิกเกิล (Ni), โคบอลต์ (Co) และซัลเฟอร์ (S) นอกจากนี้เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เพื่อยืนยันโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล แสดงดังรูปที่ 4.2

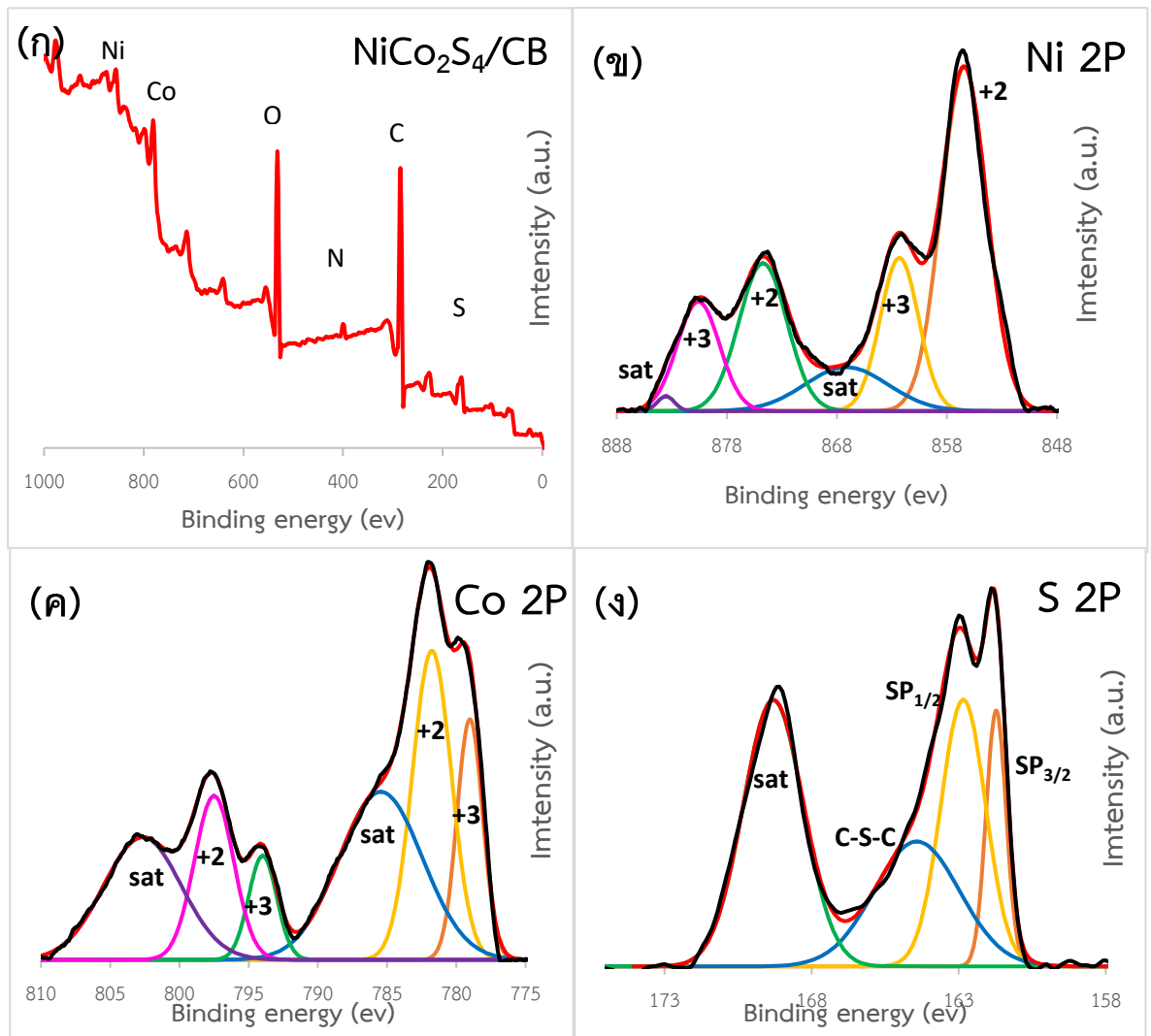


รูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) ที่สังเคราะห์ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล (ความเข้มข้นของสารตั้งต้นนิกเกิลและโคบอลต์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ 0.3 และ 0.6 โมลาร์)

รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบ XRD ของ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอล พบว่ายอดการเลี้ยวเบน (diffraction peaks) ขึ้นที่ 16.3° , 26.8° , 31.5° , 38.1° , 47.5° , 50.4° และ 55.2° แสดงให้เห็นว่าเกิดระนาบ (111), (220), (311), (400), (422), (511) และ (440) ซึ่งมีความสอดคล้องกับระนาบลูกบาศก์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCo_2S_4) [27] จึงบ่งชี้ได้ว่าการก่อตัวของสปีเนลนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCo_2S_4) ขึ้นจริง โดยมีการเกิดสัญญาณรบกวนเล็กน้อย เนื่องจากการยิงรังสีเอกซ์ (X-ray) เข้าไปในอนุภาคของโคบอลต์ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนและทำให้เกิดการแผ่รังสีฟลูออเรสเซนซ์ที่รุนแรง [27]

ผลจากการวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอน โดยรังสีเอกซ์ (XPS) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) แสดงดังรูปที่ 4.3ก ซึ่งจะสังเกตเห็นว่ามีพีคของ นิกเกิล โคบอลต์ ซัลเฟอร์ คาร์บอน และไนโตรเจนปรากฏ รูปที่ 4.3ข แสดงสเปกตรัมของนิกเกิลพบพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของนิกเกิล 2 พีคที่ตำแหน่ง 853.5 eV และ 875.5 eV ซึ่งสามารถแบ่งเป็นพีคย่อยได้ 6 พีคได้แก่ Ni^{2+} Ni^{3+} และ

shakeup satellites (Sat.) อย่างละ 2 พีค ส่วนสเปกตรัมของโคบอลต์ในรูปที่ 4.3ค แสดงให้เห็นพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของโคบอลต์ เช่นกันที่ตำแหน่ง 782.5 eV และ 798.7 eV สามารถแบ่งเป็นพีคย่อยได้ 6 พีคได้แก่ Co^{2+} Co^{3+} และ shakeup satellites (Sat.) อย่างละ 2 พีค รูปที่ 4.3ง และสเปกตรัมของซัลเฟอร์ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 4 พีคได้แก่ S 2p_{3/2}, S 2p_{1/2} C-S-C และ Sat. ที่ตำแหน่ง 161.9 eV 163.0 eV 165.2 eV และ 169.2 eV ตามลำดับ ซึ่งพีคที่เกิดขึ้นในตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นี้สอดคล้องกับพีคที่พบในนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ของงานวิจัยก่อนหน้านี้ [28, 29] บ่งบอกว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ประกอบไปด้วยเวเลนซ์ผสมของทั้งนิกเกิลและโคบอลต์ และสามารถวิเคราะห์อัตราส่วนของนิกเกิลต่อโคบอลต์ต่อซัลเฟอร์เป็น 1 : 1.93 : 3.93 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งสอดคล้องกับผล EDS ที่ได้อัตราส่วนของนิกเกิลต่อโคบอลต์ต่อซัลเฟอร์ใกล้เคียงกันที่ 1 : 1.9 : 4.1 เป็นไปตามเลขstöchiometric ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCo_2S_4) นอกจากนี้ผลจากการวิเคราะห์ยังพบไนโตรเจนร้อยละ 2.28 ในนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ซึ่งมีรายงานจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ว่าไทโอยูเรียที่ใช้เป็นแหล่งซัลเฟอร์เพื่อให้เกิด สารประกอบโลหะซัลไฟด์สามารถที่จะทำให้เกิดการเจือด้วยไนโตรเจนบนตัวรองรับเบสคาร์บอนได้ [27] จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ สามารถบอกได้ว่าเกิดโครงสร้างของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนได้จริง อีกทั้งตัวรองรับคาร์บอนที่ได้ถูกเจือที่ด้วยไนโตรเจนจากไทโอยูเรีย



รูปที่ 4.3 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ XPS ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (NiCo₂S₄/CB) ที่สังเคราะห์ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล (ความเข้มข้นของสารตั้งต้นนิกเกิลและโคบอลต์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ 0.3 และ 0.6 โมลาร์) (ก) และแสดงพีคความถี่ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ (ข) นิกเกิล 2p (ค) โคบอลต์ 2p (ง) ซัลเฟอร์ 2p

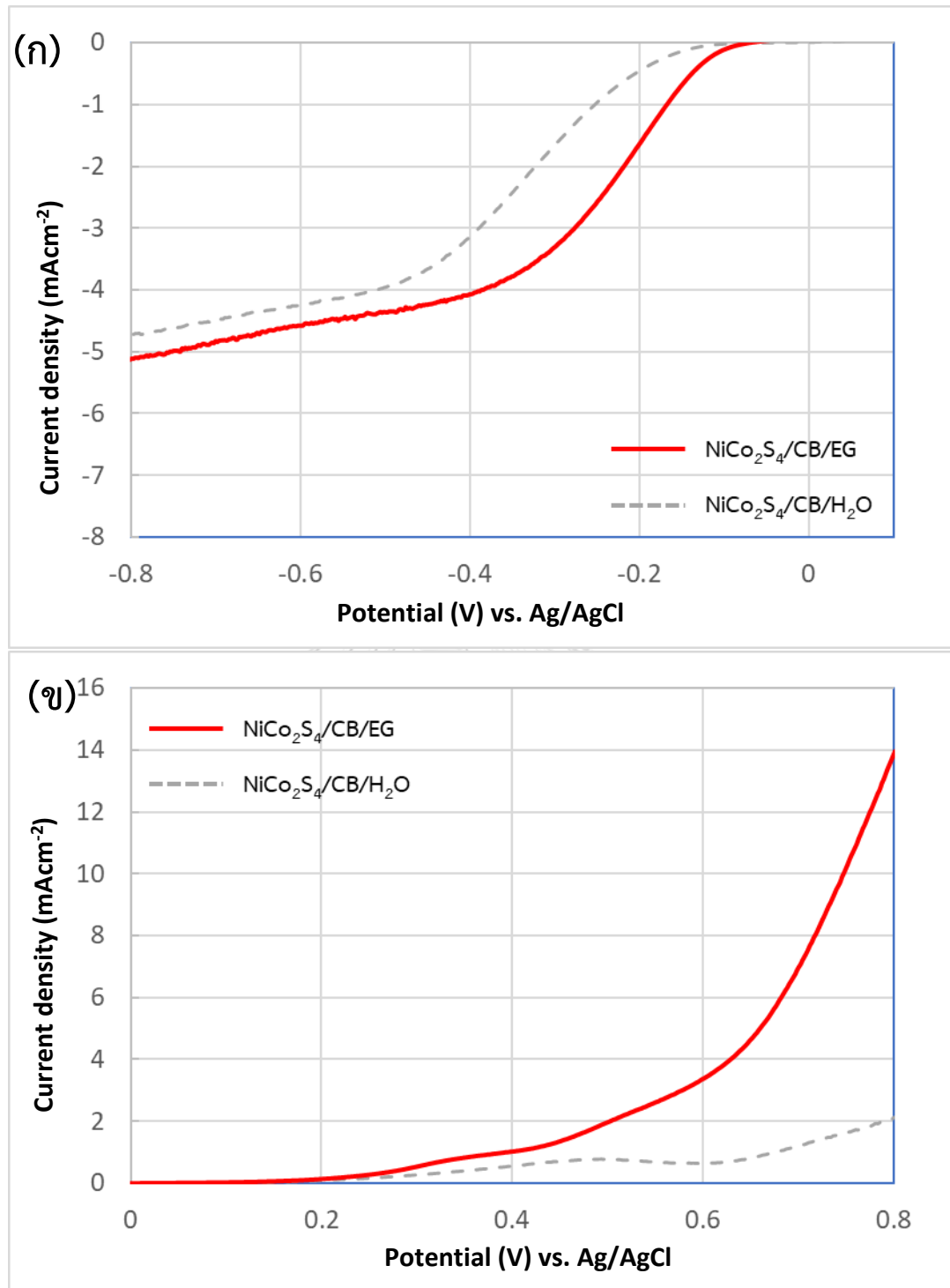
ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณองค์ประกอบธาตุที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ (XPS) ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน

ธาตุ	ตำแหน่งพีค	% อะตอม	อัตราส่วนต่อนิกเกิล
นิกเกิล	857	2.11	1.00
โคบอลต์	781	4.07	1.93
ซัลเฟอร์	169	8.30	3.93
คาร์บอน	285	83.25	-
ไนโตรเจน	400	2.28	-

การเปรียบเทียบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (the electrocatalytic activities) สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชันระหว่างนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอลและน้ำ แสดงดังรูปที่ 4.4กและขตามลำดับ สำหรับประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอลและน้ำ ถูกศึกษาด้วยเทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV) โดยลดค่าความต่างศักย์จาก 0.1 ถึง -0.9 โวลต์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่อิ่มตัวด้วยแก๊สออกซิเจน โดยอัตราเร็วในการสแกน 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และความเร็วยรอบ 1,600 รอบต่อวินาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.4กพบว่าในช่วงความต่างศักย์ 0.1 จนถึง -0.1 โวลต์ เส้นกราฟจะมีลักษณะเป็นเส้นตรงแนวราบโดยมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอยู่ที่ประมาณ 0 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร แสดงให้เห็นว่าในช่วงนี้ยังไม่เกิดปฏิกิริยาขึ้น หลังจากนั้นเมื่อลดความต่างศักย์ลง ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอลและน้ำ จะมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นแสดงว่ามีปฏิกิริยาเกิดขึ้น การเปรียบเทียบประสิทธิภาพสามารถสังเกตได้จากศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นเกิดปฏิกิริยา (onset potentials voltammograms) สำหรับนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล มีศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นอยู่ที่ -0.10 โวลต์ (vs. Ag/AgCl) ซึ่งมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในตัวทำละลายน้ำ ที่มีศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นอยู่ที่ -0.15 โวลต์ และเมื่อพิจารณาที่ความต่างศักย์ -0.8 โวลต์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอลมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า เท่ากับ -5.13 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ในขณะที่นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ในน้ำมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า เท่ากับ -4.72 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร แสดงให้เห็นประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของนิกเกิล

โคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอลสูงกว่าเมื่อเทียบกับที่สังเคราะห์ในน้ำ

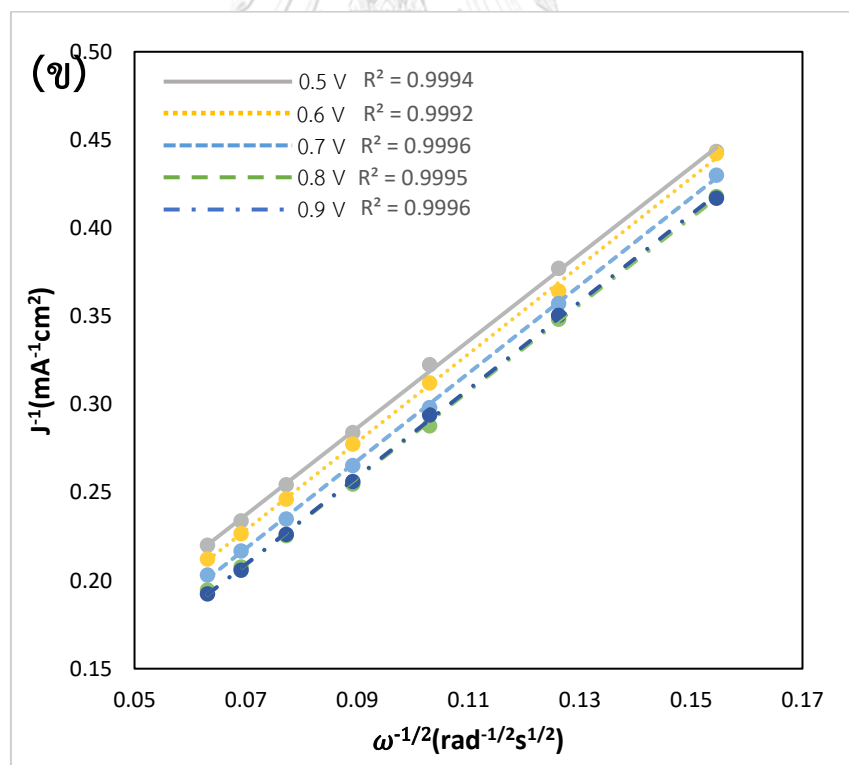
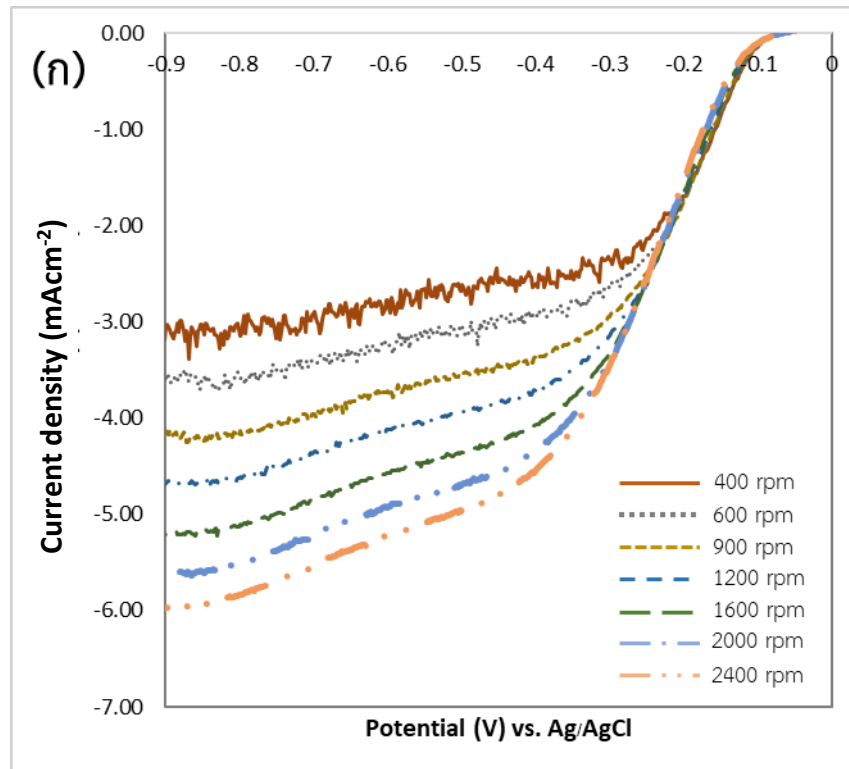
รูปที่ 4.4ข แสดง voltammograms ของปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอลและน้ำ โดยเพิ่มค่าความต่างศักย์จาก 0 ถึง 0.8 โวลต์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่อิมิตด้วยแก๊สออกซิเจน โดยอัตราเร็วในการสแกน 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และความเร็วยรอบ 400 รอบต่อวินาที ซึ่งจุดที่นิยมใช้ในการพิจารณาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน คือจุดที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความต่างศักย์ต่ำแสดงว่ามีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี [27] จากกราฟแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร มีค่าความต่างศักย์อยู่ที่ 0.75 โวลต์ เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายน้ำ ในช่วงความต่างศักย์ที่ทดสอบยังมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าไม่ถึง 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จากผลการทดลองดังที่กล่าวมานี้บ่งชี้ถึงตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอลมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันได้ดีกว่าน้ำมาก คาดว่าสาเหตุมาจากในกระบวนการสังเคราะห์ตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอลจะช่วยป้องกันการจับตัว ทำให้ไอออนโลหะกระจายตัวได้ดี [27] ช่วยให้โครงสร้างนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCo_2S_4) เป็นไปตามเลขสโตยจิโอเมทรี (stoichiometric) ต่างจากการสังเคราะห์โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ซึ่งได้อัตราส่วน นิกเกิล : โคบอลต์ : ซัลเฟอร์ อยู่ที่ 1 : 1.8 : 3.1 ไม่เป็นไปตามเลขสโตยจิโอเมทรี (stoichiometric)



รูปที่ 4.4 กราฟโวลแทมโพลแกรม (voltammograms) ของ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บน ตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล (เส้นทึบ) และน้ำ (เส้นประ) สำหรับ (ก) ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน และ (ข) ปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน

จากการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) ที่สังเคราะห์ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอลและน้ำ พบว่าไม่มีความแตกต่างอย่างชัดเจนในสัณฐานวิทยาของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ในตัวกลางทั้งสอง ดังแสดงในรูปที่ 4.1 จึงคาดการณ์ได้ว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชันของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอลน่าจะเกิดจากสมบัติทางเคมีของสารประกอบนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCo_2S_4) บนตัวรองรับคาร์บอน โดยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล มีแนวโน้มที่จะให้สารประกอบ NiCoS ที่มีอะตอมซัลเฟอร์เป็น 3 อะตอมแทนที่จะเป็น 4 อะตอมอย่างที่ต้องการ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้นั้นไม่มีความว่องไวสูงเช่นเดียวกับนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล ที่ได้ซัลเฟอร์ 4 อะตอมอย่างที่ต้องการ

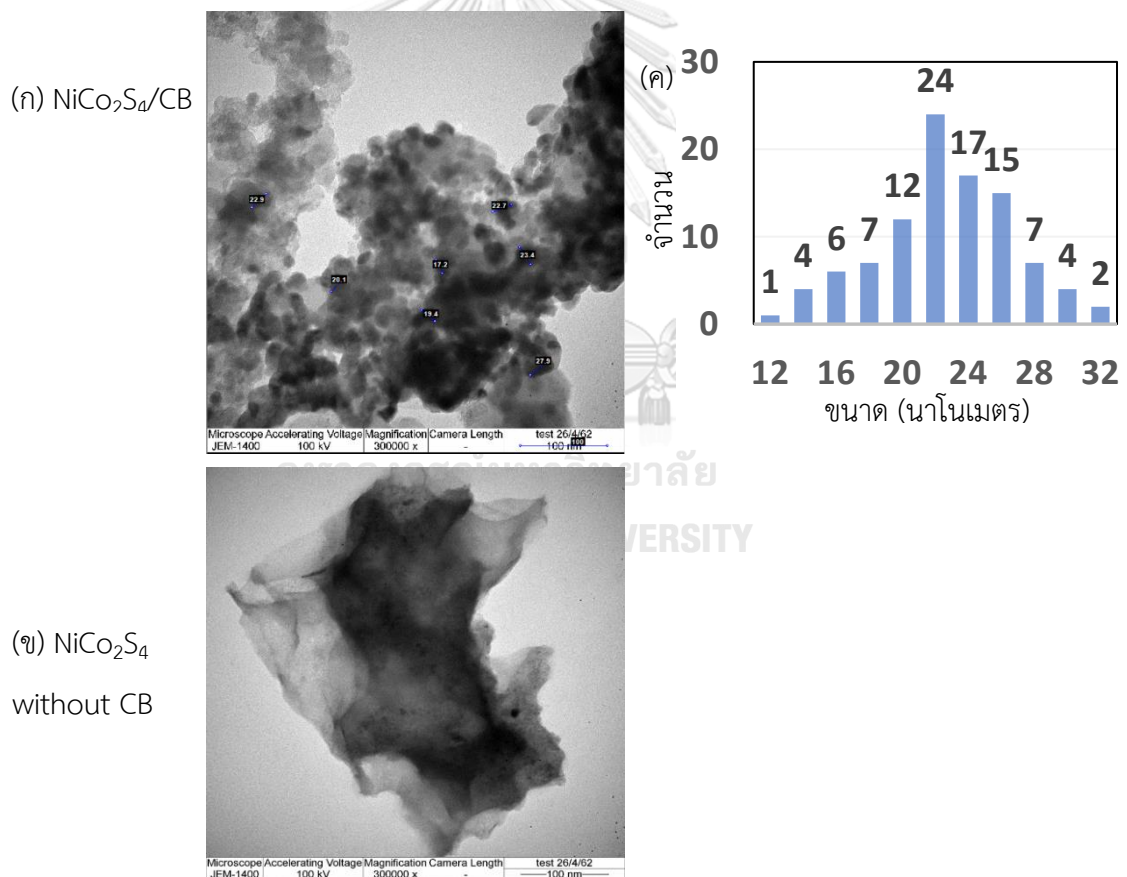
เพื่อศึกษากลไกและอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันจึงต้องใช้ทฤษฎี Koutecky-Levich ในการคำนวณเพื่อหาจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายโอนต่อหนึ่งโมเลกุลของออกซิเจน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ ได้จะถูวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Linear-sweep voltammetry เช่นเดียวกัน แต่จะวิเคราะห์โดยใช้ความเร็วรอบ 7 ค่า คือ 400 600 900 1,200 1,600 2,000 และ 2,400 รอบต่อวินาทีหลังจากนั้นนำผลที่ได้นี้ไปคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทต่อออกซิเจน 1 โมเลกุล (ทฤษฎีและวิธีการคำนวณเป็นไปตามหัวข้อ 2.5.1) ในรูปที่ 4.5ก ยกตัวอย่างกราฟ Linear-sweep voltammetry ที่ความเร็วรอบต่าง ๆ และรูปที่ 4.5ข กราฟ Koutecky-Levich ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอลมาแสดง และเมื่อคำนวณหาค่าจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทต่อออกซิเจน 1 โมเลกุลพบว่ามีค่าเป็น 3.95 แสดงว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เป็นแบบ 4 อิเล็กตรอน ซึ่งเป็นไปตามที่ต้องการ เมื่อคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางพลศาสตร์ที่คำนวณได้จากสมการของ Koutecky-Levich (สมการ (2.13)) จะได้ 15.09 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (ที่ความต่างศักย์ -0.45 โวลต์) เนื่องจากการสังเคราะห์นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนในเอทิลีนไกลคอลมีประสิทธิภาพดีกว่าในน้ำจึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวศึกษาในลำดับถัดไป



รูปที่ 4.5 (ก) กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิล โคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล

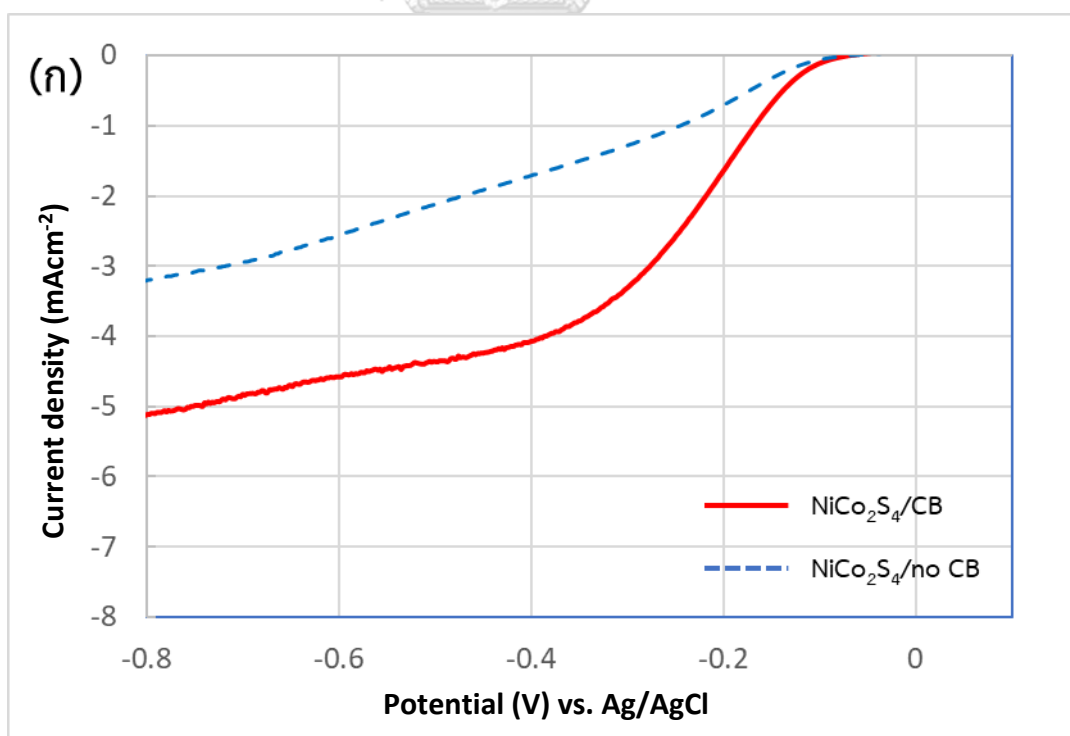
4.2 ผลของตัวรองรับคาร์บอนที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์

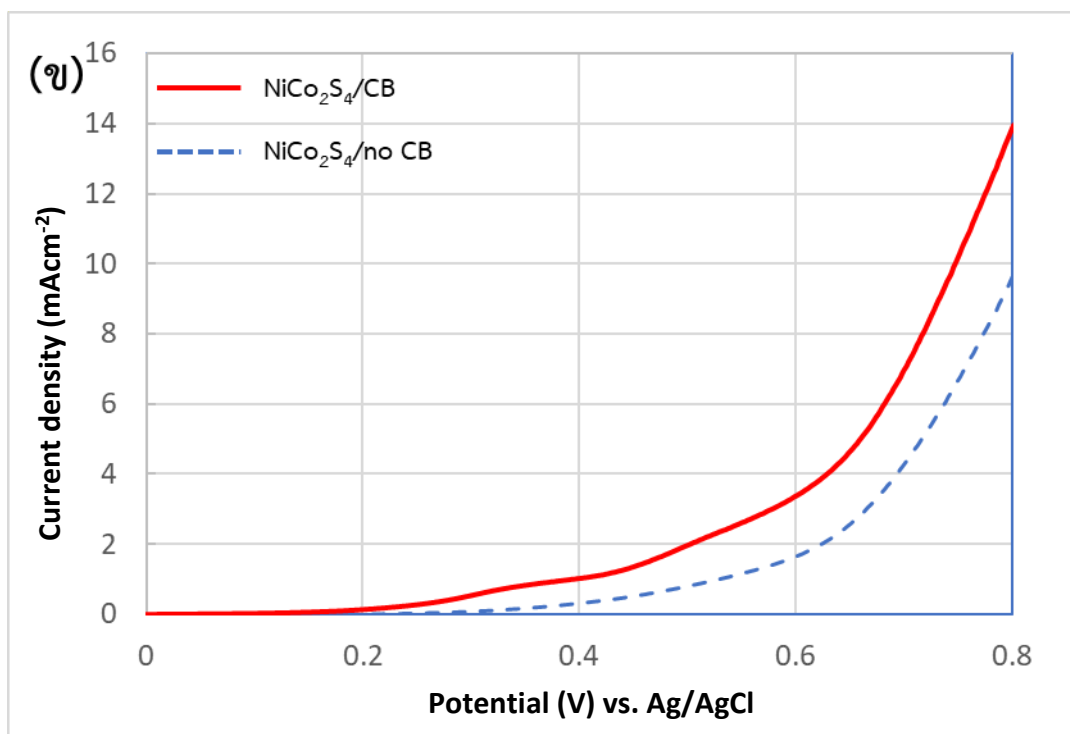
หลังจากที่ได้ศึกษาผลของตัวทำละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนไปแล้วในข้างต้น จึงได้ทำการศึกษาผลของตัวรองรับคาร์บอนโดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่มีและไม่มีตัวรองรับคาร์บอน โดยเลือกใช้วิธีการสังเคราะห์แบบโซลโวเทอร์มอลที่มีเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย โดยควบคุมปริมาณของสารตั้งต้นเท่าเดิม (ความเข้มข้นของสารตั้งต้นนิกเกิลและโคบอลต์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ 0.3 และ 0.6 โมลาร์) แตกต่างกันเพียงการใส่และไม่ใส่ตัวรองรับคาร์บอนในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน จากนั้นนำไปวิเคราะห์สัณฐานวิทยาโดย TEM ดังแสดงในรูปที่ 4.6 และเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน ดังแสดงในรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (X300,000) แสดงสัณฐานวิทยาของ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอล (ค) กราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน

จากรูปที่ 4.6ก ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ใช้กำลังขยายขนาด 300,000 เท่า แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์เกาะอยู่บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอล มีขนาดอนุภาคของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์อยู่ในช่วง 20-30 (เฉลี่ย 22.6 ± 7.1) นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.6ค ซึ่งมีกระจายตัวค่อนข้างสม่ำเสมอโดยจะมีจุดที่เกาะกลุ่มเล็กน้อยเป็นช่วง ๆ บนตัวรองรับคาร์บอน ซึ่งแตกต่างจากอนุภาคนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอลเช่นกัน ดังรูปที่ 4.6ข ซึ่งแสดงให้เห็นว่าหากไม่มีตัวรองรับคาร์บอนแล้วอนุภาคนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ขึ้นจะอยู่ในลักษณะคล้ายเกล็ด (Flake) มีขนาด 200-300 นาโนเมตร จากผลลัพธ์เหล่านี้แสดงให้เห็นถึงความสำคัญของตัวรองรับคาร์บอน ที่ช่วยทำให้อัตราการก่อผลึกนิวเคลียสของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์สามารถเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ซึ่งทำให้เกิดเป็นอนุภาคนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ขนาดเล็กที่สม่ำเสมอ บนตัวรองรับ นอกจากนี้ความแตกต่างในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่มีและไม่มีตัวรองรับคาร์บอน มีอิทธิพลอย่างมีนัยสำคัญในความไวในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน ดังแสดงในรูปที่ 4.7กและข ตามลำดับ





รูปที่ 4.7 กราฟโวลแทมโพลแกรม (voltammograms) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (เส้นทึบ) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน (เส้นประ) สำหรับ (ก) ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน และ (ข) ปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน

รูปที่ 4.7ก แสดงกราฟโวลแทมโพลแกรม (voltammograms) เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่มีตัวรองรับคาร์บอนและที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน เมื่อสังเกตจากค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นเกิดปฏิกิริยา (onset potentials) ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกัน ที่ -0.10 โวลต์ แต่เมื่อพิจารณาที่ความต่างศักย์ -0.8 โวลต์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนมีการเปลี่ยนแปลงที่สูง (ชัน) กว่าไม่มีตัวรองรับ โดยมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า เท่ากับ -5.13 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ขณะที่นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอนค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า เท่ากับ -3.2 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร แสดงให้เห็นประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่มีตัวรองรับคาร์บอนสูงกว่าเมื่อเทียบกับที่ไม่มีตัวรองรับอย่างเห็นได้ชัด

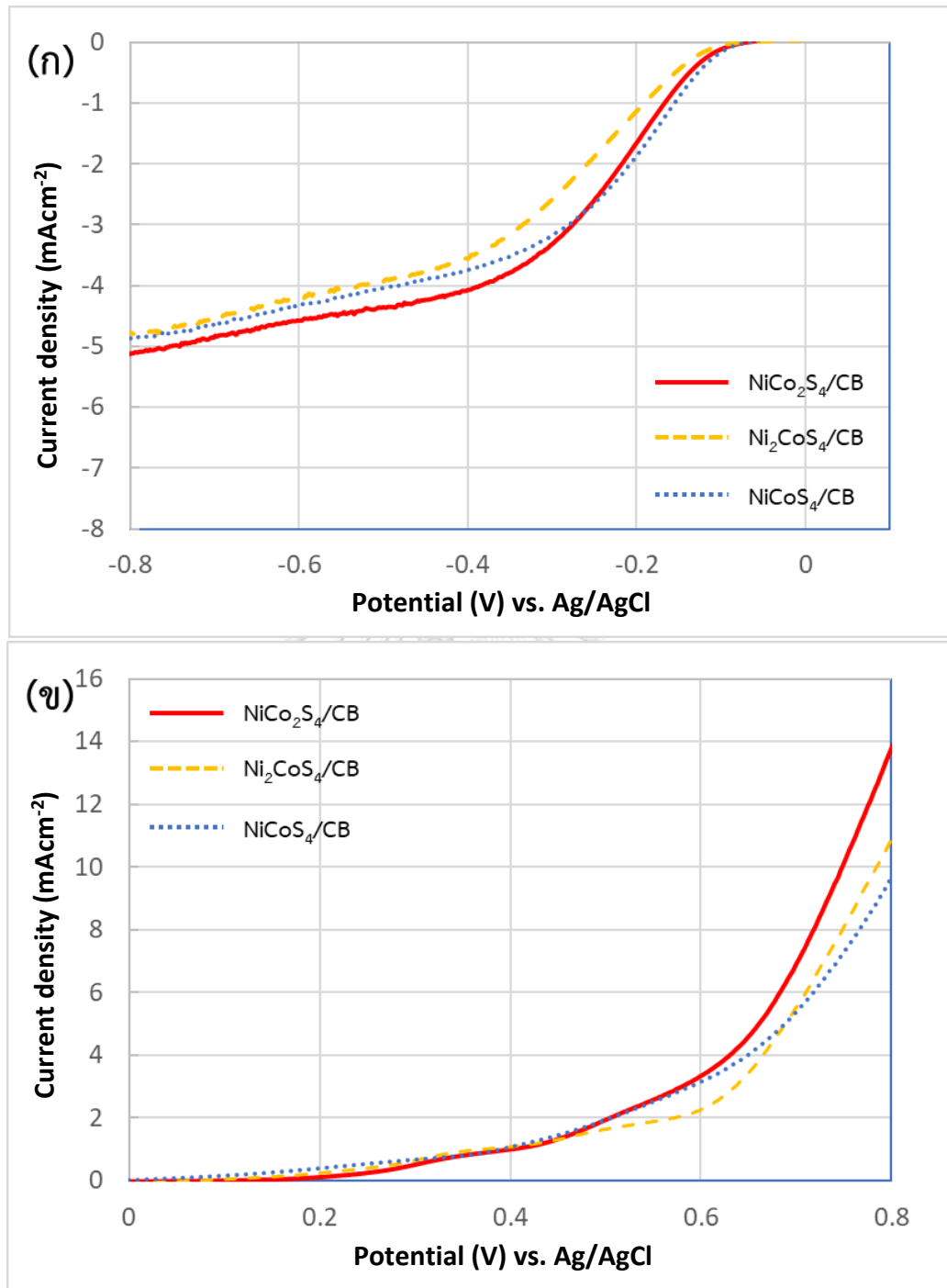
รูปที่ 4.7ข แสดงกราฟโวลแทมโพลแกรม (voltammograms) เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่มีตัวรองรับคาร์บอนและที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน เปรียบเทียบที่จุดที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน มีค่าความต่างศักย์อยู่ที่ 0.75 โวลต์ แต่

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน มีค่าความต่างศักย์อยู่ที่ 0.80 โวลต์ แสดงให้เห็นประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่มีตัวรองรับคาร์บอนสูงกว่าเมื่อเทียบกับที่ไม่มีตัวรองรับ

โดยการเพิ่มตัวรองรับคาร์บอนในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน คาดว่าเป็นผลมาจากอนุภาคนาโนขนาดเล็กของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนตัวรองรับคาร์บอน ทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น เมื่อเทียบกับโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายเกล็ด (Flake) ที่ค่อนข้างใหญ่ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ถูกสังเคราะห์ในกรณีที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน (รูปที่ 4.6ข)

4.3 สารประกอบ NiCoS/CB ที่อัตราส่วนนิกเกิลและโคบอลต์ต่าง ๆ

ในขั้นตอนนี้ทำการเปรียบเทียบผลของสัดส่วนนิกเกิล/โคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา NiCoS บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอล โดยใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์นิกเกิลอะซิเตตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ต่อโคบอลต์อะซิเตตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Co(OAc)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ที่ 1 : 2 ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$), 2 : 1 ($\text{CoNi}_2\text{S}_4/\text{CB}$) และ 1 : 1 (NiCoS_4/CB) ตามลำดับ หลังจากที่ได้สังเคราะห์ได้ นำตัวอย่างมาตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDS ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่าที่อัตราส่วน นิกเกิล/โคบอลต์ ที่ 1 : 2 และ 2 : 1 ได้สัดส่วนอะตอมของซัลเฟอร์เป็น 4 อะตอมแต่ที่อัตราส่วน นิกเกิล/โคบอลต์ ที่ 1 : 1 สารประกอบ NiCoS มีสัดส่วนอะตอมของซัลเฟอร์ 3 อะตอม แทนที่จะเป็น 4 อะตอมตามที่ต้องการ แสดงถึงการสะสมของโมโนเมทัลลิกออกไซด์หรือไบเมทัลลิกออกไซด์ (NiO_2 , CoO_2 , NiCo_2O_4 หรือ CoNi_2O_4) พร้อมกับสารประกอบ NiCoS จากนั้นนำมาตรวจสอบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชัน แสดงดังรูปที่ 4.8กและข ตามลำดับ



รูปที่ 4.8 กราฟโวลแทมโพลแกรม (voltammograms) ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiCoS บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ที่ในเอทิลีนไกลคอล โดยใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ นิกเกิลอะซีเตตเฮกซะไฮเดรต (Ni(OAc)₂•6H₂O) ต่อโคบอลต์อะซีเตตเฮกซะไฮเดรต (Co(OAc)₂•6H₂O) ที่ 1 : 2 (NiCo₂S₄/CB) (เส้นทึบ), 2 : 1 (CoNi₂S₄/CB) (เส้นประ) และ 1 : 1 (NiCoS₄/CB) (เส้นจุด) ตามลำดับ สำหรับ (ก) ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน และ (ข) ปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน

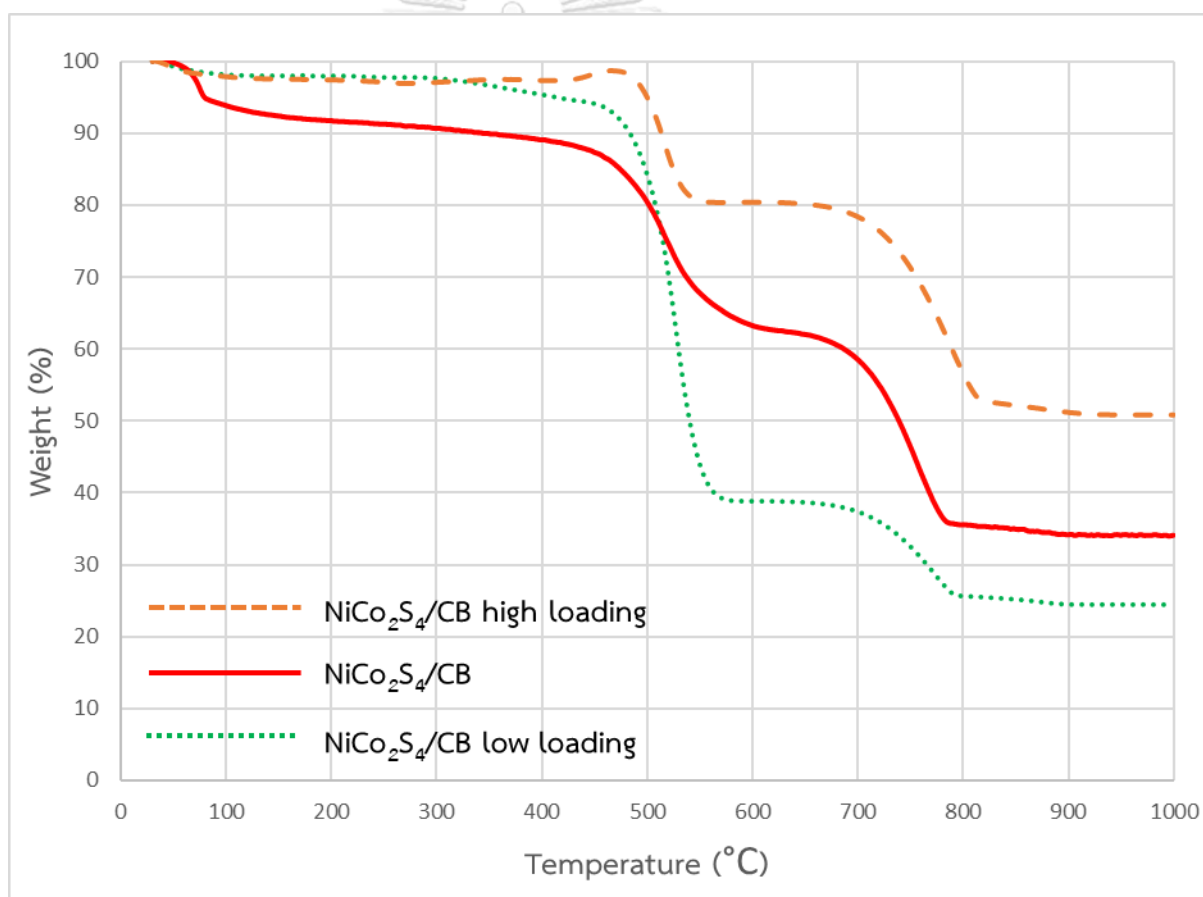
จากรูปที่ 4.8กและ4.8ข พบว่าสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามมีศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นใกล้เคียงกันคือที่ -0.1 โวลต์และ 0.4 โวลต์ ตามลำดับ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนหรือโคบอลต์สปีเนล ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) มีความชันสูงกว่าและให้กระแสสูงสุดมากกว่าด้วย แสดงให้เห็นว่าโคบอลต์สปีเนล ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่มากกว่านิกเกิลสปีเนล (หรือ $\text{CoNi}_2\text{S}_4/\text{CB}$) สำหรับทั้งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน โดยความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนธาตุโคบอลต์ในสารประกอบ NiCoS (อัตราส่วน Ni/Co ลดลงจาก 2: 1 เป็น 1: 1 และ 1: 2) ผลลัพธ์เหล่านี้ชี้ให้เห็นว่าอัตราส่วน นิกเกิล/โคบอลต์ ในสารประกอบ NiCoS ส่งผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจน โดยปกติแล้วสารประกอบโคบอลต์นิกเกิลซัลไฟด์ (CoNi_2S_4) จะได้รับการรายงานว่าเป็นวัสดุอิเล็กโทรแอคทีฟ (electroactive) สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitor) [25] แต่ในขณะเดียวกันสารประกอบนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCo_2S_4) ก็ได้รับความสนใจในการพัฒนานำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสองหน้าที่สำหรับสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน [6] [14] [27] โดยทั่วไปแล้ว ไบเมทัลลิกออกไซด์หรือไบเมทัลลิกซัลไฟด์มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เหนือกว่ากับโมโนเมทัลลิกออกไซด์เดียวหรือโมโนเมทัลลิกซัลไฟด์ โดยในบางงานวิจัยรายงานว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ซัลไฟด์ (Co_3S_4) มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลซัลไฟด์ (Ni_3S_4) อย่างมีนัยสำคัญ [30] ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCo_2S_4) ที่เกิดจากการเจือของนิกเกิล (Ni-doping) ในสารประกอบโคบอลต์ซัลไฟด์ (Co_3S_4) จึงควรเร่งการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์นิกเกิลซัลไฟด์ (CoNi_2S_4) ที่เกิดจากการเจือของโคบอลต์ (Co-doping) ในสารประกอบนิกเกิลซัลไฟด์ (Ni_3S_4) เนื่องจากสารประกอบ NiCoS ที่มีอัตราส่วน Ni/Co เท่ากับ 1: 2 แสดงการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ดีที่สุดสำหรับ ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนในรูป $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$ จึงถูกเลือกเพื่อทำการศึกษาต่อไป

4.4 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ต่อปริมาณตัวรองรับคาร์บอน

(Catalyst loading)

ในทดสอบผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ต่อน้ำหนักตัวรองรับคาร์บอน (Catalyst loading) ที่มีผลต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจน

รีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนไอโวลูชันโดยการทดสอบนี้จะกำหนดให้น้ำหนักของตัวรองรับคาร์บอนคงที่ และใช้ปริมาณของสารตั้งต้น นิกเกิลอะซิเตตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และโคบอลต์อะซิเตตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Co(OAc)}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เปลี่ยนไปเป็น 0.1/0.2 , 0.3/0.6 และ 0.5/1 มิลลิโมลตามลำดับ โดยน้ำหนักของสารประกอบนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ได้จริงใน ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน จะถูกการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) เพื่อวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน ดังแสดงในรูปที่ 4.9 พล็อตระหว่างร้อยละโดยมวลของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (wt%) และอุณหภูมิ และสัดส่วนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน แสดงดังตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.9 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ต่อน้ำหนักตัวรองรับคาร์บอนโดยใช้ปริมาณสารตั้งต้น นิกเกิล/โคบอลต์ เป็น (ก) 1/0.5 มิลลิโมล (เส้นประสีส้ม) (ข) 0.3/0.6 มิลลิโมล (เส้นทึบสีแดง) (ค) 0.1/0.2 มิลลิโมล (เส้นจุดสีเขียว)

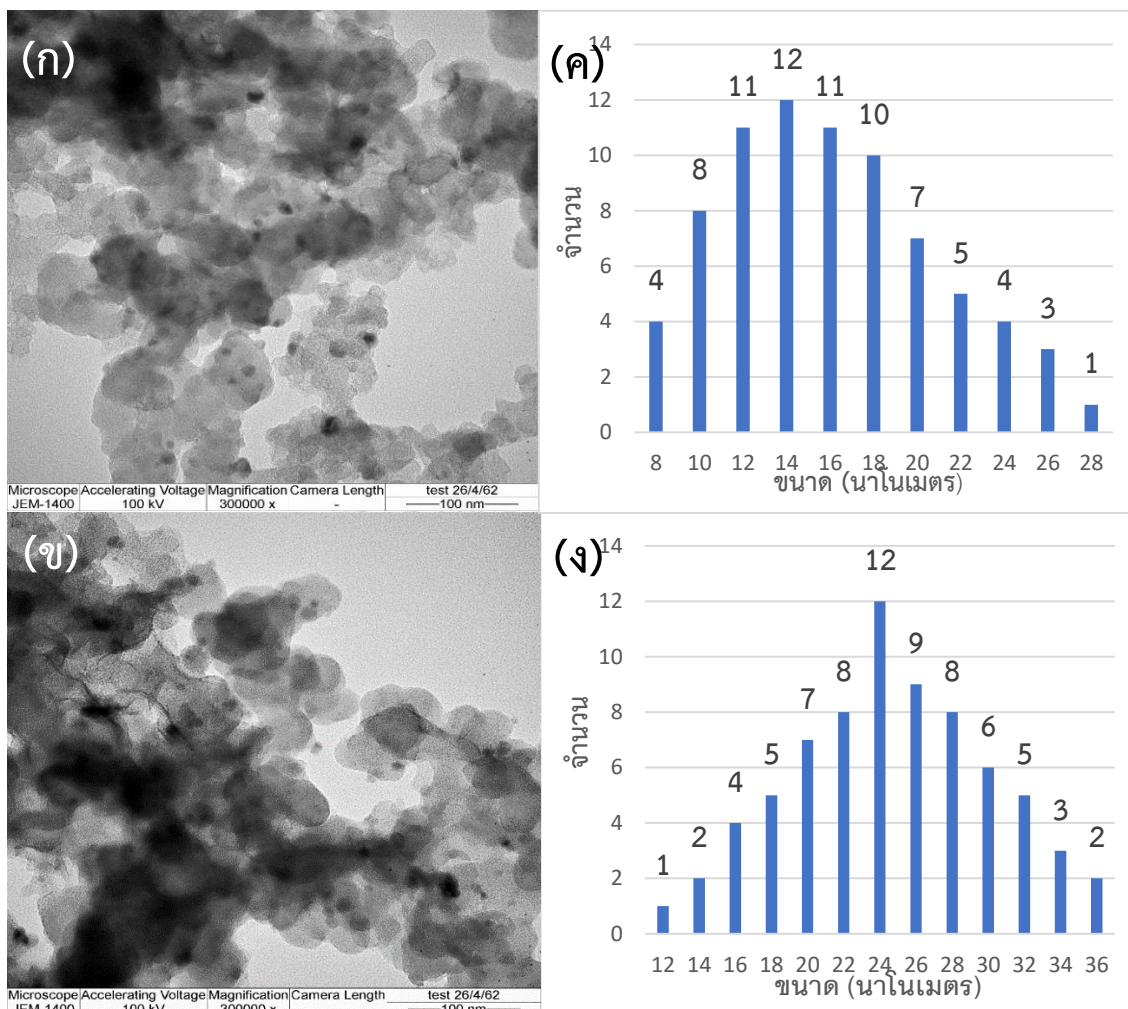
ตารางที่ 4.3 แสดงสัดส่วนของนิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน

	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ปริมาณสารตั้งต้น นิเกิล/โคบอลต์ (มิลลิโมล)		
	0.1/0.2	0.3/0.6	0.5/1
นิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (%)	39.8	66.7	83.5
ตัวรองรับคาร์บอน (%)	60.2	41.2	16.5

จากรูปที่ 4.9 จะสังเกตเห็นว่า น้ำหนักที่หายไปของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน สามารถแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ช่วงแรกเกิดขึ้นถึงอุณหภูมิประมาณ 450 องศาเซลเซียส คาดว่าจะเกิดขึ้นเนื่องจากการกำจัดความชื้นและคาร์บอนอสัณฐาน (amorphous carbons) [30] และกลุ่มไฮดรอกซี [31] ที่ถูกดูดซับในตัวรองรับคาร์บอนขั้นตอนการสังเคราะห์ของนิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ช่วงต่อมาเป็นการสูญเสียน้ำหนักในช่วงระหว่าง 450 ถึง 650 องศาเซลเซียส คาดว่าการสลายตัวของตัวรองรับคาร์บอน [30] [32] ส่วนการสูญเสียน้ำหนักครั้งสุดท้ายในช่วง 650 ถึง 800 องศาเซลเซียส เกิดจากการสลายตัวของนิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์เป็นนิเกิลออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งน้ำหนักที่เหลืออยู่หลัง 800 องศาเซลเซียสคาดว่าน่าจะเป็นนิเกิลออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ที่หลงเหลืออยู่ [32] โดยวิธีการคำนวณน้ำหนักแสดงในภาคผนวก ค. น้ำหนักของสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ที่ใช้ปริมาณของสารตั้งต้น นิเกิล/โคบอลต์ เป็น 0.1/0.2 มิลลิโมล จะมีน้ำหนักของนิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ ประมาณ 39.8%โดยมวล และเมื่อเพิ่มปริมาณสารตั้งต้น นิเกิล/โคบอลต์เป็น 0.3 /0.6 และ 0.5/1 มิลลิโมล จะมีน้ำหนักของนิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ 66.7 และ 83.5%โดยมวล ตามลำดับ จะเห็นว่าผลลัพธ์ที่ได้สอดคล้องการเพิ่มขึ้นของปริมาณสารตั้งต้นนิเกิล/โคบอลต์ ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน

สัญญาณวิทยาและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่โหลดต่ำและสูง ถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แสดงดังรูปที่ 4.10 และที่โหลดปานกลาง แสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่าเมื่อโหลดเพิ่มขึ้นจาก 39.8% เป็น 66.7% และ 83.5%โดยมวล ขนาดอนุภาคเฉลี่ยจะเพิ่มขึ้นเป็น 16.1 ± 4.9 เป็น 22.6 ± 7.1 และ 24.6 ± 5.83

นาโนเมตร ตามลำดับ จะเห็นว่าเมื่อโหนดเพิ่มขึ้นอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มที่จะจับตัวรวมกันมากขึ้น



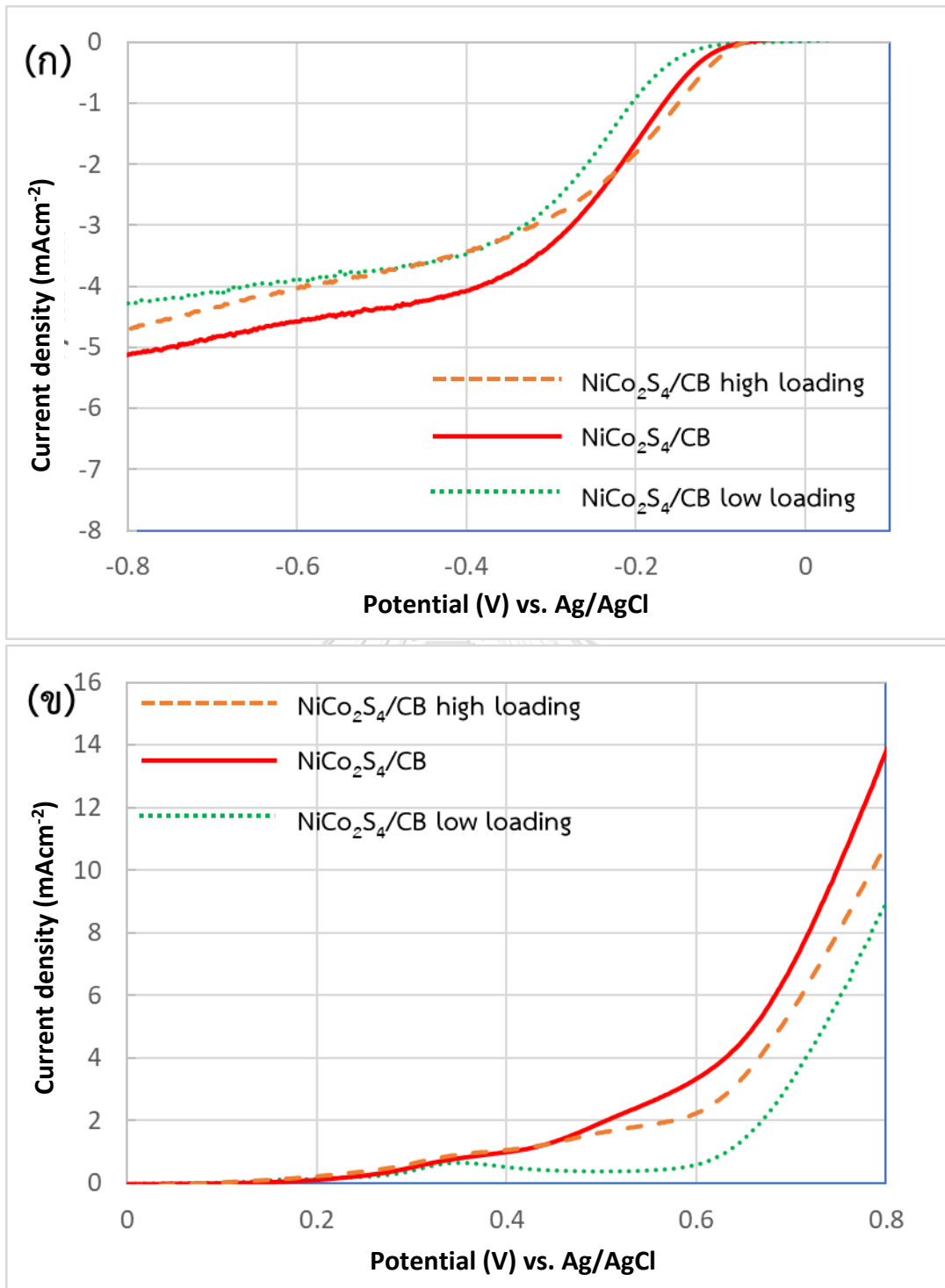
รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (X300,000) แสดงสัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนโดยใช้ปริมาณสารตั้งต้น นิกเกิล/โคบอลต์ เป็น (ก) 0.1/0.2 มิลลิโมล (ข) 0.5/1 มิลลิโมล และกราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนโดยใช้ปริมาณสารตั้งต้น นิกเกิล/โคบอลต์ เป็น (ค) 0.1/0.2 มิลลิโมล (ง) 0.5/1 มิลลิโมล

การเปรียบเทียบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ที่มีปริมาณของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (mass loading) ที่แตกต่างกัน แสดงรูปที่ 4.11ก จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์โหลด 66.7% และ 83.5% โดยมวล มีค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (onset potentials) ของปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน ค่อนข้างใกล้เคียงกันที่ประมาณ -0.1 โวลต์ แต่มีอัตรา

การเปลี่ยนแปลงที่แตกต่างกัน สังเกตจากกราฟจะเห็นว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์โหลด 66.7% โดยมวล มีความชันสูงสุด เมื่อพิจารณาที่ความต่างศักย์ -0.8 โวลต์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์โหลด 66.7% โดยมวล มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงสุด เท่ากับ -5.13 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์โหลด 83.5% และ 39.8% โดยมวล มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าลดลงมา เท่ากับ -4.70 และ -4.28 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ

สำหรับการเปรียบเทียบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน แสดงดังรูปที่ รูปที่ 4.11ข เมื่อพิจารณาจุดที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์โหลด 66.7% โดยมวล มีความต่างศักย์ต่ำที่สุดอยู่ที่ 0.75 โวลต์ ซึ่งแสดงถึงการมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันสูงสุด รองลงมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์โหลด 83.5% โดยมวล มีความต่างศักย์เพิ่มขึ้นเป็น 0.78 ลำดับสุดท้ายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์โหลด 39.8% โดยมวล ในช่วงความต่างศักย์ที่ทดสอบยังมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าไม่ถึง 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร

จากผลการทดลองดังที่กล่าวมานี้สามารถเรียงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเดชันได้ตามลำดับจากสูงไปต่ำของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่โหลดต่าง ๆ ดังนี้ 66.7%, 83.5% และ 39.8% โดยมวลตามลำดับ สามารถกล่าวได้ว่าเมื่อเพิ่มโหลดของสารประกอบนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ เป็นการเพิ่มตำแหน่งก่อกำเนิด (active sites) บนตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วยให้เพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชัน แต่เมื่อมีปริมาณของสารประกอบนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์มากเกินไป อนุภาคของสารประกอบจะรวมตัวกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ ทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง ยิ่งไปกว่านั้น การเพิ่มนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ จะเป็นการลดการนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาและลดประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนสำหรับทั้งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชัน จึงสามารถสรุปได้ว่า นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ที่โหลด 66.7% มีประสิทธิภาพดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชัน

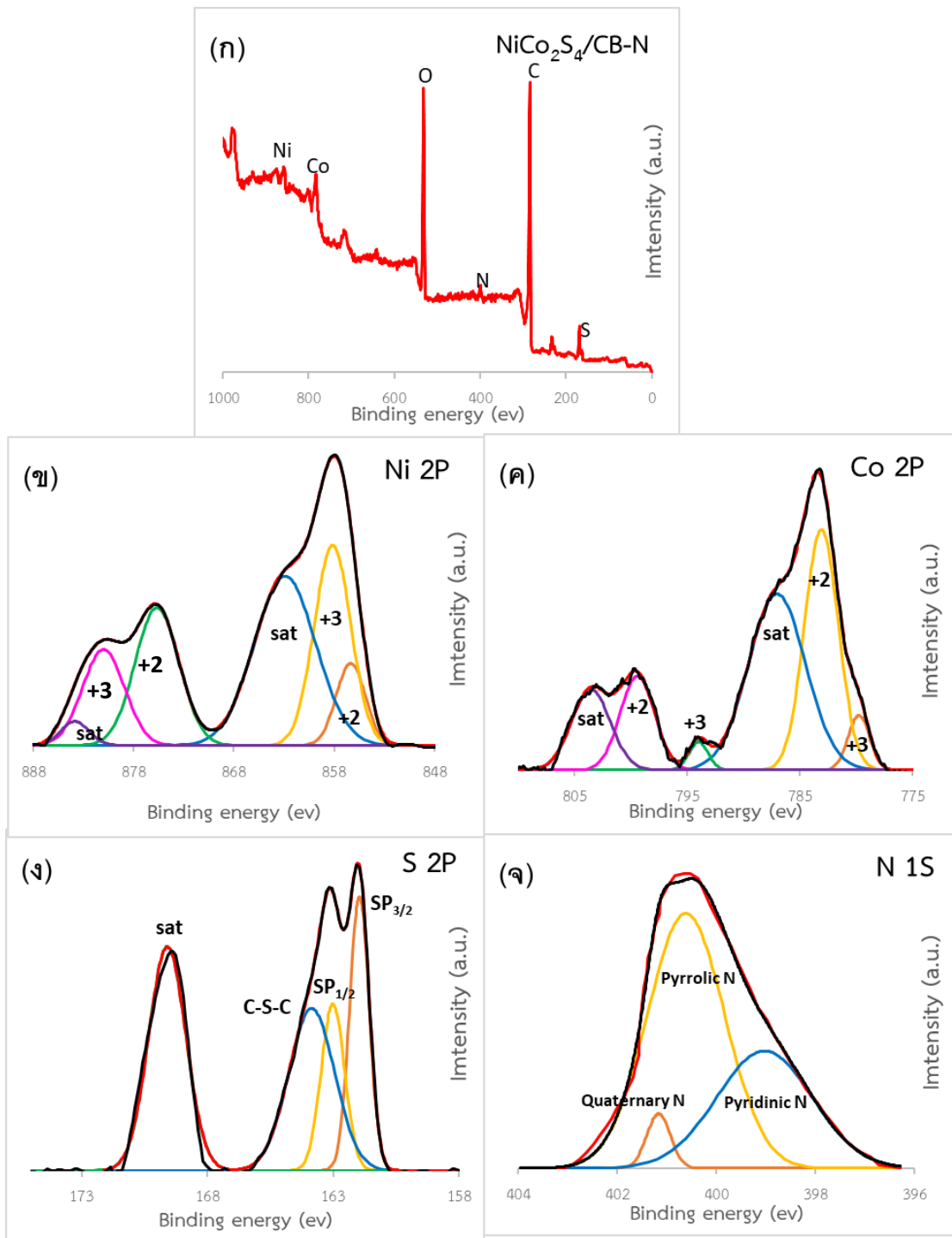


รูปที่ 4.11 กราฟโวลแทมโพลแกรม (voltammograms) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ต่อน้ำหนักตัวรองรับคาร์บอนโดยใช้ปริมาณสารตั้งต้น นิกเกิล/โคบอลต์ เป็น 0.5/0.1 มิลลิโมล (เส้นประสีส้ม), 0.3/0.6 มิลลิโมล (เส้นทึบสีแดง) และ 0.1/0.2 มิลลิโมล (เส้นจุดสีเขียว) สำหรับ (ก) ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน และ (ข) ปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน

4.4 ผลของการเจือด้วยไนโตรเจนบนตัวรองรับปฏิกิริยา (Nitrogen doping)

เพื่อการเพิ่มประสิทธิภาพความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชัน ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงได้ทดสอบโดยการเจือไนโตรเจนลงบนตัวรองรับคาร์บอนก่อนนำไปสังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจน สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) ดังแสดงดังรูปที่ 4.12

รูปที่ 4.12ก แสดงผลจากการวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจน ปรากฏพีคของ นิกเกิล โคบอลต์ ซัลเฟอร์ คาร์บอน ออกซิเจน และไนโตรเจน สเปกตรัมของนิกเกิลแสดงในรูปที่ รูปที่ 4.12ข แสดงสเปกตรัมของนิกเกิลพบพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของนิกเกิล 2 พีคที่ตำแหน่ง 853.5 eV และ 875.5 eV ซึ่งสามารถแบ่งเป็นพีคย่อยได้ 6 พีคได้แก่ Ni^{2+} Ni^{3+} และ shakeup satellites (Sat.) อย่างละ 2 พีค ส่วนสเปกตรัมของโคบอลต์ในรูปที่ 4.12ค แสดงให้เห็นพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของโคบอลต์ เช่นกันที่ตำแหน่ง 782.5 eV และ 798.7 eV สามารถแบ่งเป็นพีคย่อยได้ 6 พีคได้แก่ Co^{2+} Co^{3+} และ shakeup satellites (Sat.) อย่างละ 2 พีค รูปที่ 4.12ง และสเปกตรัมของซัลเฟอร์ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 4 พีคได้แก่ S 2p_{3/2}, S 2p_{1/2} C-S-C และ Sat. ที่ตำแหน่ง 161.9 eV 163.0 eV 165.2 eV และ 169.2 eV ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณ สามารถคำนวณอัตราส่วนของนิกเกิลต่อโคบอลต์ต่อซัลเฟอร์เป็น 1 : 1.98 : 3.87 และมีไนโตรเจนร้อยละ 4.2 ดังแสดงในตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.12จ แสดงสเปกตรัมของไนโตรเจนแบ่งเป็นพีคย่อย ได้ 3 พีค สอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันบนตัวรองรับคาร์บอนดังนี้ Pyridinic N ที่ 398.7 eV Pyrrolic N ที่ 400.0 eV และ Quaternary N ที่ 404.0 eV ซึ่งพีคที่เกิดขึ้นในตัวอย่างที่ได้สังเคราะห์ได้นี้สอดคล้องกับพีคที่พบในนิกเกิล โคบอลต์ซัลไฟด์ของงานวิจัยก่อนหน้า [32, 33] จากผลการวิเคราะห์นี้แสดงให้เห็นถึงความสำเร็จในการเจือไนโตรเจนลงบนตัวรองรับคาร์บอนและการสังเคราะห์นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ประกอบไปด้วยเวเลนซ์ผสมของทั้งนิกเกิลและโคบอลต์

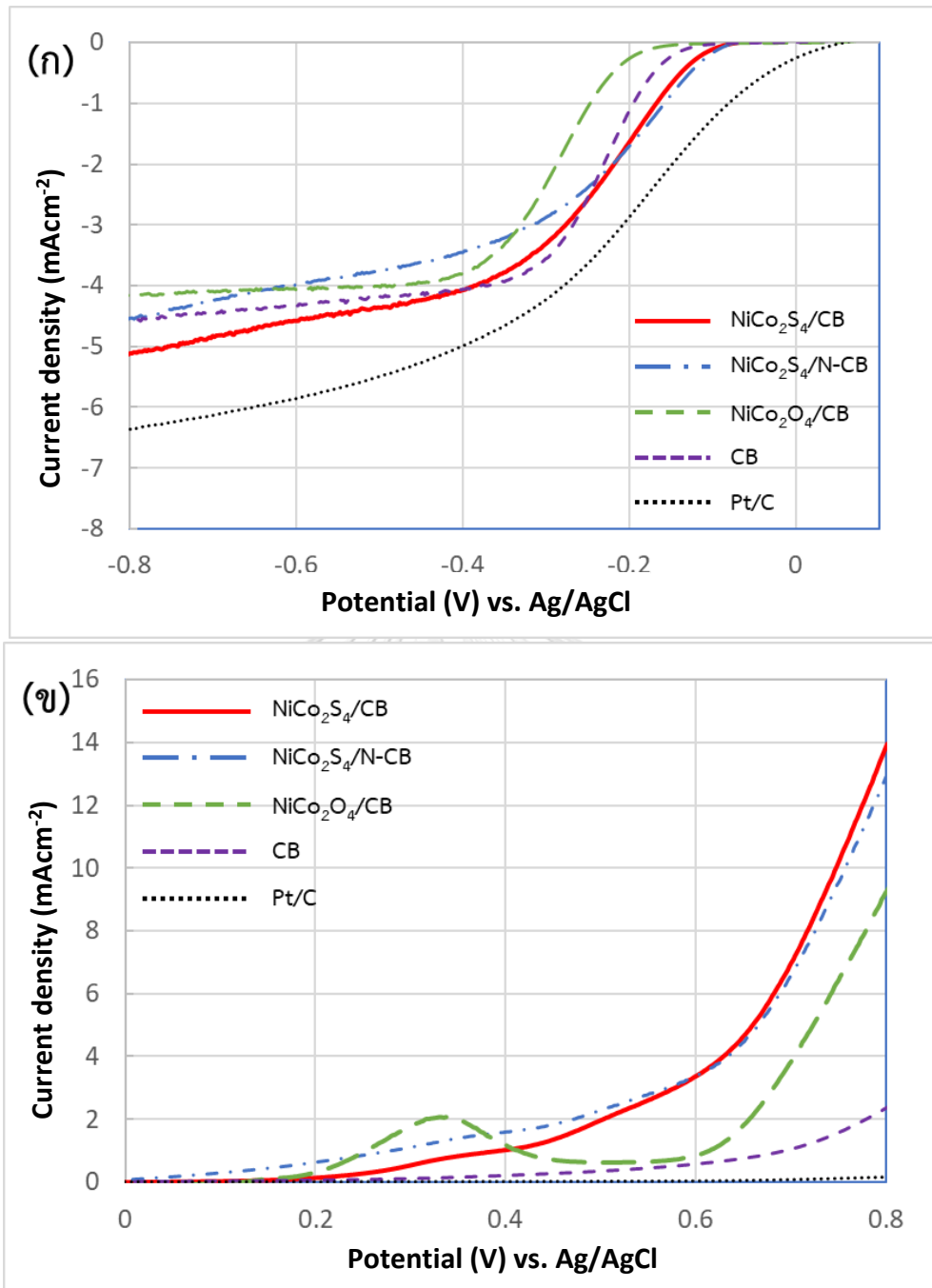


รูปที่ 4.12 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ (XPS) (ก) แสดงพีครวมของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจน (ข) นิกเกิล 2p (ค) โคบอลต์ 2p (ง) ซัลเฟอร์ 2p (จ) ไนโตรเจน 1s

ตารางที่ 4.4 แสดงปริมาณองค์ประกอบธาตุที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน

ธาตุ	ตำแหน่งพีค	% อะตอม	อัตราส่วนต่อนิกเกิล
นิกเกิล	857	1.66	1.00
โคบอลต์	781	3.29	1.98
ซัลเฟอร์	169	6.42	3.87
คาร์บอน	285	84.44	-
ไนโตรเจน	400	4.20	-

เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่เจือและไม่เจือไนโตรเจน เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์เอง และแพลทินัม สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชัน แสดงดังรูปที่ 4.13กและ4.13ข เมื่อเปรียบเทียบระหว่างนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนแบบเจือ ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{N-CB}$) และไม่เจือด้วยไนโตรเจน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) พบว่าเส้นกราฟทั้งสองมีลักษณะใกล้เคียงกันมากทั้งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชัน แตกต่างกันเพียงเล็กน้อยสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน ที่จุดความต่างศักย์ -0.8 โวลต์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนแบบเจือด้วยไนโตรเจน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{N-CB}$) มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ต่ำกว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่เจือด้วยไนโตรเจน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) เล็กน้อยอย่างไม่มีนัยสำคัญ คาดว่าเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) มีการเจือด้วยไนโตรเจนโดยสารตั้งต้นไทโอยูเรียที่ทำหน้าที่เป็นแหล่งซัลเฟอร์อยู่แล้ว โดยพบไนโตรเจนอยู่ร้อยละ 2.28 จากการตรวจโดยเครื่องมือ XPS แสดงดังตารางที่ 4.2 เมื่อทำการเจือตัวรองรับคาร์บอนด้วยยูเรียเพิ่มขึ้น สำหรับนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนแบบเจือด้วยไนโตรเจนอยู่ที่ร้อยละ 4.20 แสดงดังตารางที่ 4.4 ซึ่งมีธาตุไนโตรเจนเพิ่มเข้ามาเพียงร้อยละ 1.92 เมื่อเทียบกับตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) คาดว่าด้วยสัดส่วนปริมาณธาตุไนโตรเจนที่เจือเข้าไปนี้ไม่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชันอย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 4.13 กราฟโวลแทมโพลแกรม (voltammograms) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (เส้นทึบสีแดง), ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ต่อน้ำหนักตัวรองรับคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน (เส้นประผสมจุดสีน้ำเงิน), ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับคาร์บอน (เส้นสีประกว้างเขียว), ตัวรองรับคาร์บอน (เส้นประแคบสีม่วง) และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (เส้นสีดำ) สำหรับ (ก) ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน และ (ข) ปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน แสดงดังรูปที่ 4.13ก จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนมีศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่ -0.10 โวลต์ ซึ่งมากกว่าตัวรองรับคาร์บอนที่มีศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น -0.14 โวลต์ อย่างไรก็ตามสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนออกซิเดชัน แสดงดังรูปที่ 4.13ข พบว่าตัวรองรับคาร์บอน มีเส้นกราฟค่อนข้างแบน มีค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่สูงมาก ๆ และมีความหนาแน่นกระแสต่ำ จากผลการทดลองสามารถบอกได้ว่าตัวรองรับคาร์บอนมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันได้ดี แต่เร่งปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันได้ไม่ดี สอดคล้องกับผลการทดลองก่อนนี้ที่ทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันได้ไม่ดี แต่เร่งปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันได้พอสมควร (รูปที่ 4.13) ซึ่งการเพิ่มตัวรองรับคาร์บอนจะช่วยให้เพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น ช่วยเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีทั้งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน

เมื่อเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับคาร์บอน สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน แสดงดังรูปที่ 4.13ก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนมีศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (-0.10 โวลต์) และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่จุดศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.8 โวลต์ (-5.13 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร) ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับคาร์บอน (-0.20 โวลต์ และ -4.14 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ) สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน แสดงดังรูปที่ 4.13ข จากกราฟเมื่อเปรียบเทียบที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนมีค่าความต่างศักย์อยู่ที่ 0.75 โวลต์ ขณะที่นิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับคาร์บอน ในช่วงความต่างศักย์ที่ทดสอบยังมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าไม่ถึง 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จากผลการทดลองดังที่กล่าวมานี้บอกถึงตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอลมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและอีโวลูชันได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์ ซึ่งความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่มากกว่าออกไซด์ควรมาจากการมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (band gap energy) ที่ต่ำกว่า ทำให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดีกว่า [6] ด้วยคุณสมบัติเหล่านี้ทำให้การดูด

ซับและการคายซับจากออกซิเจนในอากาศทำได้ดีขึ้น และนอกจากนี้ยังช่วยให้อิเล็กทรอนิกส์ผ่านโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ได้ดี

นอกจากนั้นเมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน แสดงดังรูปที่ 4.13ก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนยังคงมีศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (-0.10 โวลต์) และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่จุดศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.8 โวลต์ (-5.13 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร) ที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (0.03 โวลต์ และ -4.15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ) อย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ยังคงสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์มีลักษณะกราฟค่อนข้างแบนและมีศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นที่สูงมาก ซึ่งสอดคล้องกับรายงานที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมคุณสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่ดีที่สุดแต่ด้อยเมื่อนำมาเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน [11] โดยภาพรวมแล้วตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนมีศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันที่ต่ำที่สุด และมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่ค่อนข้างดี ดังนั้นจะนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้มาศึกษาในขั้นตอนทดสอบแบตเตอรี่สังกะสีอากาศ

สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน การหาจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทต่อออกซิเจน 1 โมเลกุล และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางพลศาสตร์ สามารถคำนวณได้จากสมการ Koutecky-Levich แสดงดังตารางที่ 4.5 จากตารางจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่นำมาเปรียบเทียบมีจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทใกล้เคียง 4 (อาจมีบางค่าที่มากกว่า 4 อยู่เล็กน้อยเนื่องมาจากค่าสัญญาณรบกวนในระหว่างการทดสอบ) แสดงว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันเป็นแบบ 1 ขั้นตอน 4 อิเล็กตรอน เมื่อพิจารณาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางพลศาสตร์ จากตารางจะเห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางพลศาสตร์สูงที่สุดอยู่ที่ 30.82 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ต่อจากนั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (15.09 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนแบบเจือไนโตรเจน (12.09 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร) ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับ

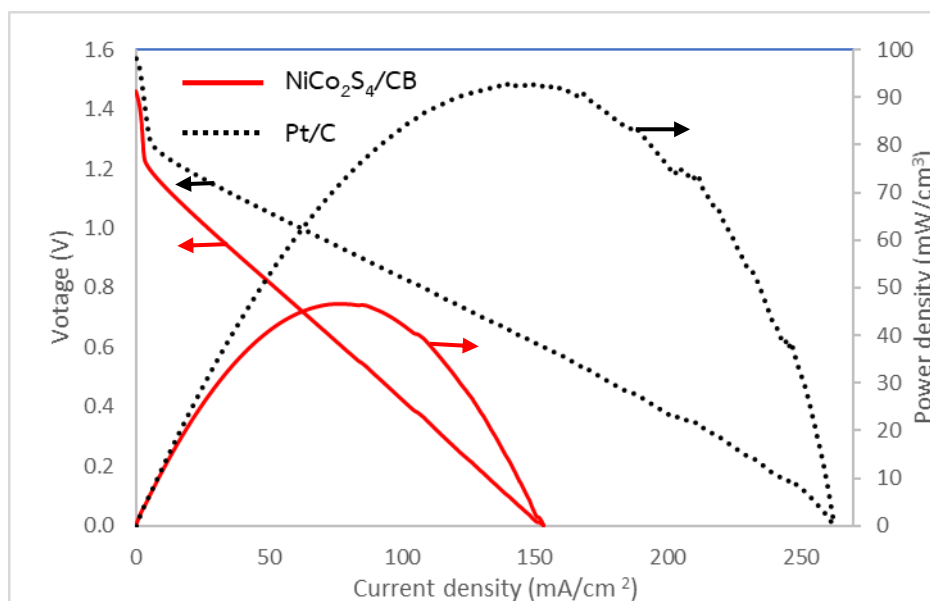
คาร์บอน (10.46 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร) ดังนั้นจากผลการทดลองนี้สามารถกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนมีศักยภาพที่จะนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนสำหรับขั้วอากาศในเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้จริง ซึ่งจะนำไปทดสอบในขั้นตอนต่อไป

ตารางที่ 4.5 แสดงจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางพลศาสตร์ที่ความต่างศักย์ -0.45 โวลต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ในสภาวะต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเท	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางพลศาสตร์ (mA/cm ²)
NiCo ₂ S ₄ /CB	3.95	15.09
NiCo ₂ S ₄ /N-CB	4.00	12.16
Pt/CB	4.45	30.82
NiCo ₂ O ₄ /CB	4.44	10.46

4.5 การทดสอบ Polarization ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

หลังจากที่ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักและอีโวลูชัน โดยใช้โดยใช้เทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV) ไปแล้วในหัวข้อก่อนหน้านี สำหรับหัวข้อนี้จะทำการทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศโดยใช้เทคนิค Polarization ด้วยเครื่องมือ Potentiostat โดยเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนและแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ เมื่อประกอบเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยให้แบตเตอรี่จ่ายกระแสเปลี่ยนไป เริ่มต้นที่ 0 มิลลิแอมป์ ใช้อัตราเร็วในการสแกน 0.1 มิลลิแอมป์ต่อวินาที จากนั้นวัดค่าความต่างศักย์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ จนกว่าความต่างศักย์ที่ได้จะลดลงเป็นศูนย์ ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.14

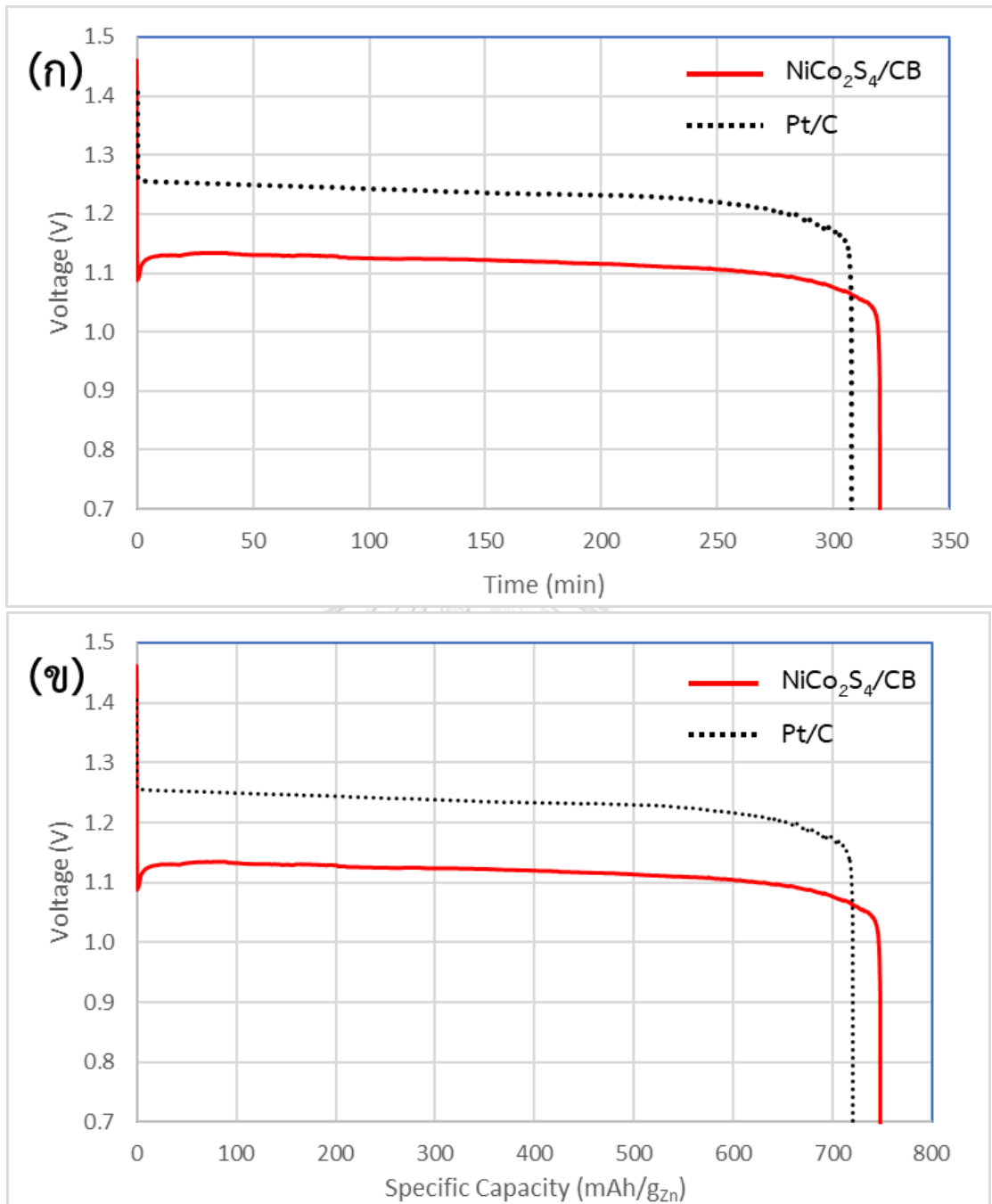


รูปที่ 4.14 กราฟ Polarization ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (เส้นทึบสีแดง) และ (ข) แพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (เส้นจุดสีดำ)

จากรูปที่ 4.14 เป็นกราฟ Polarization โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กราฟย่อย โดยพล็อตระหว่าง ความต่างศักย์ไฟฟ้า (โวลต์) vs ความหนาแน่นกระแส (มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร) และ ความหนาแน่นพลังงาน (มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร) เมื่อพิจารณาที่ศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (open circuit voltage) จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์มีค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (1.55 โวลต์) สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (1.44 โวลต์) เมื่อพิจารณาความหนาแน่นกระแสที่ศักย์ไฟฟ้า 1 โวลต์ ซึ่งเป็นจุดที่นิยมใช้ในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [29] ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (65 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร) สูงกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (26 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร) ค่อนข้างมาก นอกจากนี้ ความหนาแน่นพลังงานสูงสุดของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (93 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร) ก็ยังมีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (47 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร) จึงสามารถสรุปได้ว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการจ่ายกระแสไฟฟ้าสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ เนื่องจากในกระบวนการจ่ายกระแสไฟฟ้าสำหรับแบตเตอรี่-สังกะสีอากาศจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์เป็นที่ยอมรับโดยทั่วไปว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันสูงที่สุด

4.6 การทดสอบความจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

การทดสอบความจุไฟฟ้า (specific capacity) และความหนาแน่นพลังงาน (energy density) ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ สามารถทดสอบได้โดยใช้เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ (battery tester) โดยให้แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ จ่ายกระแสคงที่ที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรอย่างต่อเนื่อง และวัดค่าความต่างศักย์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ขณะจ่ายกระแสจนกว่าความต่างศักย์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ได้จะมีค่าเป็นศูนย์ ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.15ก พบว่าในการจ่ายกระแสไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนสามารถจ่ายกระแสไฟฟ้าได้นานกว่าแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์เล็กน้อย (308 นาที และ 320 นาที ตามลำดับ) โดยแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์มีความต่างศักย์ (1.25 โวลต์) สูงกว่า นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้ (1.12 โวลต์) และสามารถคำนวณค่าความจุไฟฟ้า (specific capacity) ได้จากนำค่ากระแสไฟฟ้ามาคูณกับเวลาต่อ 1 กรัมซังกะสี และคำนวณค่าความหนาแน่นพลังงาน (energy density) ได้จากนำความต่างศักย์มาคูณกับค่าความจุไฟฟ้า (specific capacity) โดยผลการคำนวณแสดงดังตารางที่ 4.6 จะเห็นว่าค่าความจุไฟฟ้าและความหนาแน่นพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์จะอยู่ที่ 748 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัมสังกะสีและ 832 มิลลิวัตต์ชั่วโมงต่อกรัมสังกะสี ส่วนค่าความจุไฟฟ้าและความหนาแน่นพลังงานของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์จะอยู่ที่ 721 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัมสังกะสีและ 835 มิลลิวัตต์ชั่วโมงต่อกรัมสังกะสี จากผลการทดลองนี้สามารถสรุปได้ว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์สำหรับกระบวนการจ่ายกระแสไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศยังคงสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนเนื่องจากให้ศักย์ไฟฟ้าสูงและมีความหนาแน่นพลังงานสูงกว่า



รูปที่ 4.15 กราฟแสดงการจ่ายกระแสไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (เส้นทึบสีแดง) และแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (เส้นจุดสีดำ) โดยพล็อตระหว่าง (ก) ความต่างศักย์ (โวลต์) vs เวลา (นาที) (ข) ความต่างศักย์ (โวลต์) vs ความจุไฟฟ้า (มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัมสังกะสี)

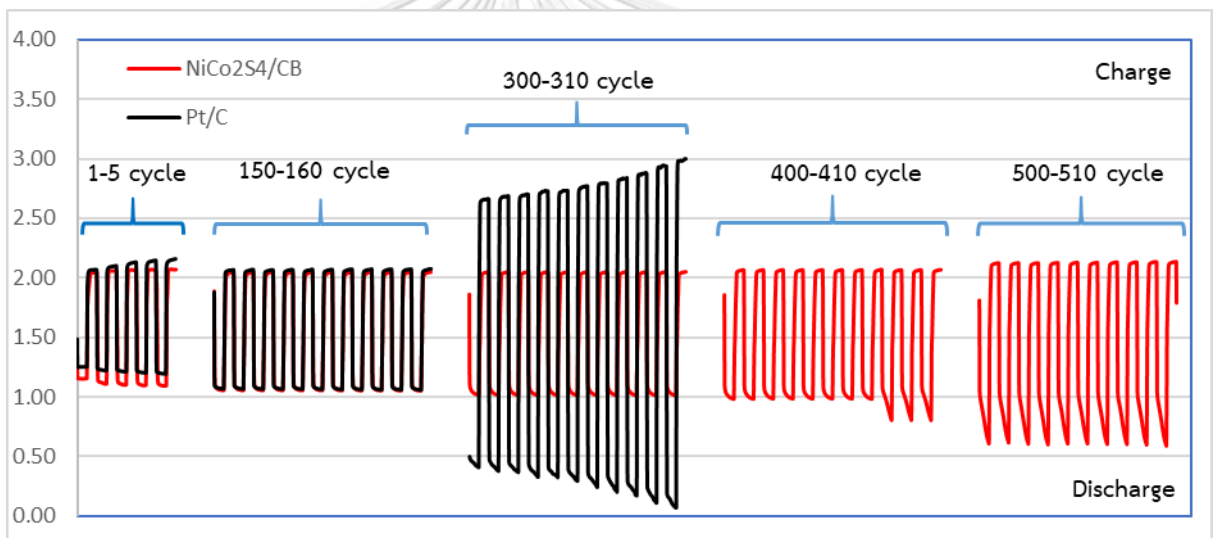
ตารางที่ 4.6 แสดงความจุไฟฟ้าและความหนาแน่นพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

ตัวเร่งปฏิกิริยาของขั้วอากาศ	ความจุไฟฟ้า (mAh/g _{Zn})	ความหนาแน่นพลังงาน (mWh/g _{Zn})
NiCo ₂ S ₄ /CB	748	832
Pt/C	721	885

4.7 ทดสอบประสิทธิภาพการวนซ้ำของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (Charge-discharge cyclic test)

ความสามารถในการใช้ซ้ำของแบตเตอรี่สามารถทดสอบได้จากประสิทธิภาพการวนซ้ำของแบตเตอรี่ โดยทำการให้กระแสกับแบตเตอรี่และให้แบตเตอรี่จ่ายกระแส สลับกันไปเป็นวัฏจักร ด้วยเวลา 10 นาทีต่อ 1 รอบ (อัดประจุแบตเตอรี่ 5 นาที และ แบตเตอรี่จ่ายกระแส 5 นาที) โดยใช้ความหนาแน่นกระแสคงที่ ที่ 10 มิลลิแอมต่อตารางเซนติเมตรของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแบตเตอรี่ที่มีประสิทธิภาพสูงควรมีค่าความต่างศักย์ระหว่างการคายประจุที่สูงขณะมีค่าความต่างศักย์ระหว่างประจุกลับที่ต่ำหรือมีความแตกต่างระหว่างศักย์ไฟฟ้าขณะประจุและจ่ายกระแสไฟฟ้าที่ต่ำ โดยผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.16 สำหรับช่วง 1-5 รอบแรกตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ให้ศักย์ไฟฟ้าขณะจ่ายกระแสอยู่ที่ 1.22 โวลต์ ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ให้ศักย์ไฟฟ้า 1.12 โวลต์ แต่ขณะประจุกระแสตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์กลับมีศักย์ไฟฟ้าที่สูงกว่าเล็กน้อย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันได้ไม่ดี หลังจากผ่านการทดสอบ 150 รอบพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีศักย์ไฟฟ้าเสถียรและค่อนข้างใกล้เคียงกันมาก ขณะประจุไฟอยู่ที่ 2.03 โวลต์ ขณะจ่ายกระแสอยู่ที่ 1.07 โวลต์ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเริ่มเสื่อมสภาพจึงให้ศักย์ไฟฟ้าขณะจ่ายกระแสลดลง สำหรับช่วง 300-310 รอบ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเกิดการเสื่อมสภาพอย่างเห็นได้ชัด สืบเนื่องจากความกว้างระหว่างศักย์ไฟฟ้าขณะประจุและจ่ายไฟฟ้าที่มีขนาดกว้างอย่างมากเทียบกับการทดสอบ และหยุดการทำงานไปในรอบที่ 310 เมื่อศักย์ไฟฟ้าอยู่ที่ 0 โวลต์ ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนยังมีศักย์ไฟฟ้าที่เสถียรโดยมีศักย์ไฟฟ้าขณะประจุและจ่ายกระแสไฟฟ้าค่อนข้างคงที่ ที่ 2.05 และ 1.01 โวลต์ตามลำดับ สำหรับรอบที่ 400-406 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนยังสามารถคง

เสถียรภาพไว้ได้ หลังจากรอบที่ 407 จะเห็นว่าศักย์ไฟฟ้าขณะจ่ายกระแสของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนลดลงมาอยู่ที่ 0.83 โวลต์ แต่ศักย์ไฟฟ้าขณะประจุไฟยังคงเสถียรภาพไว้ได้ โดยเมื่อสังเกตเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศขณะทดสอบ พบว่าด้านขั้วอากาศมีอิเล็กโทรไลต์รั่วซึมออกมาเล็กน้อย สาเหตุเนื่องจากในระบบเกิดความดันจากแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดจากปฏิกิริยาในขั้วสังกะสีเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดแรงผลักดันให้อิเล็กโทรไลต์รั่วซึมออกมาที่ขั้วอากาศ ซึ่งจะอิเล็กโทรไลต์ที่รั่วซึมออกมานี้จะไปเคลือบแผ่นกระตาศคาร์บอน ทำให้ออกซิเจนจากอากาศที่เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการแบตเตอรี่จ่ายกระแสเข้ามาทำปฏิกิริยาได้น้อยลง ทำให้ศักย์ไฟฟ้าขณะแบตเตอรี่จ่ายกระแสเกิดได้ เมื่อมาถึงรอบที่ 500-510 จะเห็นว่าศักย์ไฟฟ้าขณะแบตเตอรี่จ่ายกระแสลดลงอย่างมาก เนื่องจากการรั่วซึมของอิเล็กโทรไลต์มากยิ่งขึ้น โดยมีศักย์ไฟฟ้าที่เสถียรโดยมีศักย์ไฟฟ้าขณะประจุและจ่ายกระแสไฟฟ้าอยู่ที่ 2.10 แล 0.61 โวลต์ตามลำดับ



รูปที่ 4.16 กราฟแสดงการจ่ายและประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบวนซ้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน (เส้นทึบสีแดง) และแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (เส้นสีดำ) เป็นขั้วอากาศ

จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าแม้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจะให้ศักย์ไฟฟ้าไม่สูงมากเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ในช่วงแรก แต่มีเสถียรภาพในการนำกลับมาใช้ซ้ำได้สูงกว่าอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งหากต้องการเพิ่มจำนวนรอบในการใช้งานสามารถแก้ไขโดยการออกแบบเซลล์แบตเตอรี่ให้ป้องกันการรั่วซึมของอิเล็กโทรไลต์ได้ จึงสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่ได้ดีกว่าแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์

บทที่ 5

สรุปการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองหน้าที่สำหรับเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน สำหรับใช้งานกับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยศึกษาองค์ประกอบทางเคมีลักษณะทางกายภาพ และคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมไปถึงผลของตัวแปรต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นส่วนตัวต่าง ๆ ได้ดังนี้

ส่วนแรกศึกษาผลของของตัวทำละลายในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) ระหว่าง น้ำ (hydrothermal) และเอทิลีนไกลคอล (solvothermal) จากผลการทดลองพบว่าการสังเคราะห์โดยใช้เทคนิคโซลโวเทอร์มอลโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย จะได้อัตราส่วน นิกเกิล : โคบอลต์ : ซัลเฟอร์ ใกล้เคียงกับ 1 : 2 : 4 ขณะที่การสังเคราะห์โดยใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลได้อัตราส่วน นิกเกิล : โคบอลต์ : ซัลเฟอร์ อยู่ที่ 1 : 1.8 : 3.1 ซึ่งไม่เป็นไปตามเลขสโตยจิโอเมทรี (stoichiometric) ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCo_2S_4) ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้นั้นไม่มีความว่องไวสูงเทียบเท่ากับนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล

ส่วนที่สองศึกษาผลของของตัวรองรับคาร์บอน โดยสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์โดยมี ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) และไม่มีตัวรองรับคาร์บอน (NiCo_2S_4) จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์โดยมีตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) มีประสิทธิภาพในการเร่งทั้งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชันได้ดีกว่าไม่มีตัวรองรับคาร์บอน (NiCo_2S_4) เนื่องจากการเพิ่มตัวรองรับคาร์บอนจะช่วยให้เกิดการกระจายตัวของอนุภาคนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ และทำให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้น เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น

ส่วนต่อมาจากนั้นศึกษาผลของการสังเคราะห์ NiCoS บนตัวรองรับคาร์บอน โดยใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นนิกเกิลต่อโคบอลต์ เป็น 1:2 , 1:1 และ 2:1 ตามลำดับ เมื่อนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุพบว่า ที่อัตราส่วนสารตั้งต้นนิกเกิลต่อโคบอลต์ 1:2 และ 2:1 ให้โครงสร้างนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCo_2S_4) และโคบอลต์นิกเกิลซัลไฟด์ (Ni_2CoS_4) เป็นไปตามเลขสโตยจิโอเมทรี (stoichiometric) ต่างจากอัตราส่วนสารตั้งต้นนิกเกิลต่อโคบอลต์ 1:1 ให้อัตราส่วน

Ni:Co:S หลังสังเคราะห์เป็น 1 : 1 : 3.2 ซึ่งไม่เป็นไปตามเลขสโตยชิโอเมทรี (stoichiometric) เมื่อนำไปทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชันพบว่าที่อัตราส่วนนิกเกิลต่อโคบอลต์เท่ากับ 1: 2 แสดงการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ดีที่สุดสำหรับ ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (NiCo_2S_4) ที่เกิดจากการเจือของนิกเกิล (Ni-doping) ในสารประกอบโคบอลต์ซัลไฟด์ (Co_3S_4) เร่งการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์นิกเกิลซัลไฟด์ (CoNi_2S_4) ที่เกิดจากการเจือของโคบอลต์ (Co-doping)

ส่วนถัดมาศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพื้นที่ผิวของตัวรองรับ (Catalyst loading) โดยสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) โดยกำหนดให้ปริมาณสารตั้งต้นนิกเกิล/โคบอลต์ เป็น 0.1/0.2, 0.3/0.6 และ 0.5/1 มิลลิโมล ตามลำดับ โดยใช้ตัวรองรับคาร์บอนคิงที่ จากนั้นนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีได้สัดส่วนนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ 39.8, 66.7 และ 83.5%โดยมวล ตามลำดับ เมื่อนำไปทดสอบปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ ที่โหลด 66.7% มีประสิทธิภาพสูงที่สุด เนื่องจากเมื่อเพิ่มปริมาณของสารประกอบนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ เป็นการเพิ่มตำแหน่งก่อกัมมันต์ (active sites) บนตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วยให้เพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชัน แต่เมื่อมีปริมาณของสารประกอบนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์มากเกินไป อนุภาคของสารประกอบจะรวมตัวกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ ทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง ยิ่งไปกว่านั้นการเพิ่มนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ จะเป็นการลดการนำไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

ต่อมาเป็นการศึกษาผลของการปรับปรุงสภาพผิวด้วยการเจือด้วยไนโตรเจนบนตัวรองรับปฏิกิริยา (Nitrogen doping) โดยการเจือด้วยไนโตรเจนโดยใช้แหล่งจากสารตั้งต้นยูเรียลงบนตัวรองรับคาร์บอนก่อนนำมาสังเคราะห์สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{N-CB}$) แต่เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่เจือด้วยไนโตรเจน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีประสิทธิภาพในการเร่งทั้งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชันใกล้เคียงกัน ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ คาดว่าเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) มีการเจือด้วยไนโตรเจนโดยสารตั้งต้นไทโอยูเรียที่ทำหน้าที่เป็นแหล่งซัลเฟอร์อยู่แล้ว โดยมีไนโตรเจนอยู่ร้อยละ 2.28 เมื่อทำการเจือตัวรองรับคาร์บอนด้วยยูเรียเพิ่มขึ้น ทำให้มีไนโตรเจนเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 4.20 ซึ่งเพิ่มเข้ามา

เพียงร้อยละ 1.92 คาดว่าด้วยสัดส่วนปริมาณธาตุไนโตรเจนที่เจอเข้าไปนี้ไม่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชันมากนัก

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) และ ตัวรองรับคาร์บอน (CB) พบว่าตัวรองรับคาร์บอน (CB) มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันได้พอสมควรแม้ยังไม่ดีเท่า นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน แต่ตัวรองรับคาร์บอน (CB) มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันต่ำกว่ามาก

เมื่อเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CB}$) พบว่า นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชันได้ดีกว่า เนื่องจากมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (band gap energy) ที่ต่ำกว่า นิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) ทำให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดีกว่า ช่วยให้อิเล็กตรอนส่งผ่านโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ได้ดี

เมื่อเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) และ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (Pt/C) พบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ยังคงสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน แต่เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดีกว่าอย่างเห็นได้ชัดสามารถสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสองหน้าที่สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชันได้ดีกว่า

ส่วนสุดท้ายเป็นการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (Pt/C) สำหรับการใช้งานในแบตเตอรี่สังกะสีอากาศ พบว่าประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์ (Pt/C) ให้ศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นพลังงานสูงกว่าแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CB}$) แต่ความสามารถในการใช้งานซ้ำ มีจำนวนรอบที่ต่ำกว่า ทำให้โดยภาพรวม

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ออกซิเจนแบบสองหน้าที่ได้ดีกว่าแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1) ศึกษาผลของตัวรองรับชนิดต่าง ๆ เพิ่มขึ้น
- 2) ศึกษาผลของการเจือไนโตรเจนโดยเปลี่ยนแหล่งซัลเฟอร์ไทโอยูเรียเป็นแหล่งที่ซัลเฟอร์ไม่มีธาตุไนโตรเจนในโครงสร้าง
- 3) ศึกษาด้านการออกแบบเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ เพื่อป้องกันการรั่วซึมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ออกมาในชั่วอากาศ



ภาคผนวก ก

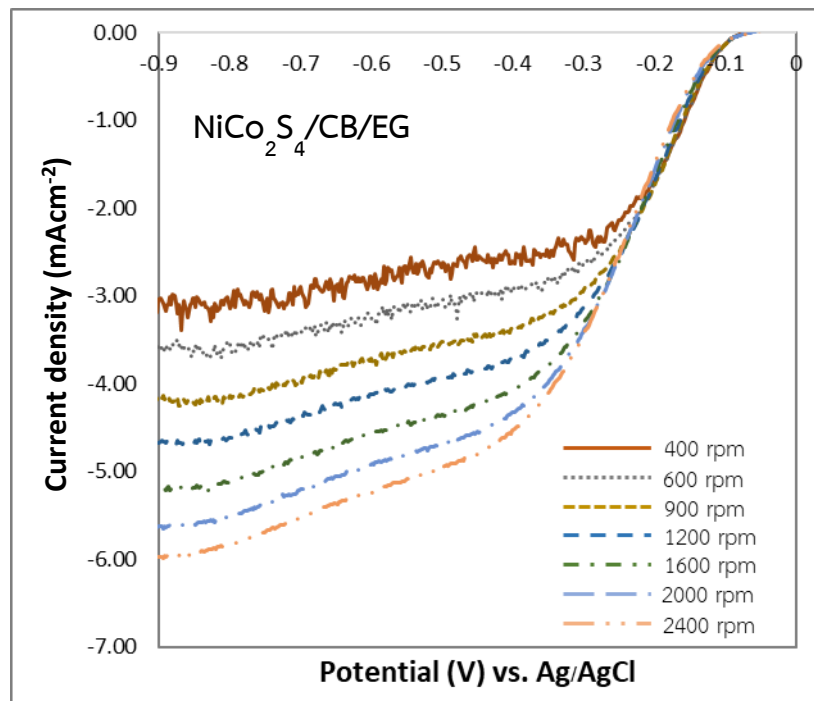
ก.1 ตัวอย่างการคำนวณหาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางพลศาสตร์ (i_k) และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (n)

การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจนเพื่อหาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางพลศาสตร์และจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยา โดยใช้เทคนิค Linear-sweep voltammetry แบบขั้วไฟฟ้าแผ่นหมุนที่ความเร็วรอบ 400 600 900 1200 1600 2000 2400 รอบต่อนาที ผลการทดลองแสดง ดังรูปที่ ก.1 หาค่าความสัมพันธ์จากสมการ Koutecky – Levich

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{B\omega^{0.5}}$$

โดยที่ $B = 0.62nFD_{O_2}^{2/3}C_{O_2}v^{-1/6}$ (Mass transport limiting current constant)

- i คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ารวม (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
- i_K คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลน์ (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
- n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกถ่ายโอนต่อหนึ่งโมเลกุลของออกซิเจน
- F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (96,485 คูลอมบ์ต่อโมล)
- C_{O_2} คือ ค่าความเข้มข้นสูงสุดของออกซิเจนที่ละลายในอิเล็กโทรไลต์ (1.1×10^{-6} โมลต่อลิตร)
- v คือ ความหนืดไคเนมาติก ของสารละลาย (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)
- ω คือ อัตราเร็วการหมุนของขั้วไฟฟ้าทำงาน (เรเดียนต่อวินาที)



รูปที่ ก.2 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลาย เอทิลีนไกลคอล

จากนั้นคำนวณเพื่อหาค่าความเร็วรอบเชิงมุม และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ และ

ไปสร้างกราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $\frac{1}{i_k}$ และ $\frac{1}{\omega^{0.5}}$

การเปลี่ยนความเร็วรอบต่อนาทีเป็นความเร็วเชิงมุมต่อวินาที

$$\text{ที่ความเร็วรอบ 400 รอบต่อวินาที } \omega = \left(400 \frac{\text{rev}}{\text{min}}\right) \left(2\pi \frac{\text{rad}}{\text{rev}}\right) \left(\frac{\text{min}}{60\text{s}}\right)$$

$$\omega = 41.9048 \text{ rad/s}$$

$$\omega^{0.5} = 6.473 \text{ rad}^{1/2}\text{s}^{-1/2}$$

$$\omega^{-0.5} = 0.1545 \text{ rad}^{-1/2}\text{s}^{-1/2}$$

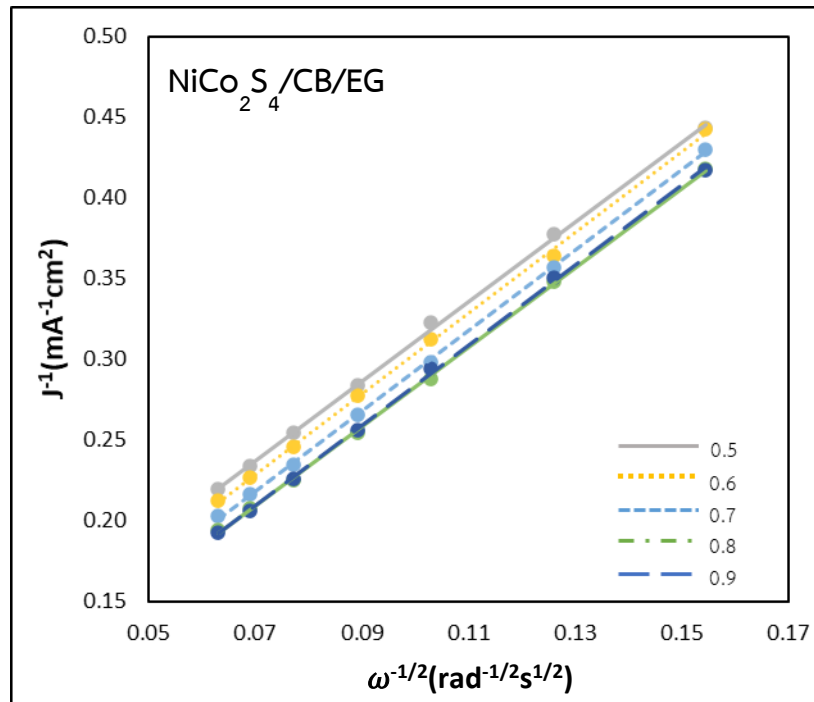
ตารางที่ ก.1 แสดงการเปลี่ยนความเร็วรอบต่อนาทีเป็นความเร็วเชิงมุมต่อวินาที

ความเร็วรอบ (รอบต่อนาที)	$\omega^{-0.5}$ ($\text{rad}^{-1/2}\text{s}^{-1/2}$)
400	0.1545
600	0.1262
900	0.1030
1200	0.0892
1600	0.0773
2000	0.0691
2400	0.063078313

ตารางที่ ก.2 ส่วนกลับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากศักย์ไฟฟ้าค่าต่าง ๆ

ศักย์ไฟฟ้า	1/i	1/i	1/i	1/i	1/i	1/i	1/i
	ความเร็ว	ความเร็ว	ความเร็ว	ความเร็ว	ความเร็ว	ความเร็ว	ความเร็ว
	รอบ 400	รอบ 600	รอบ 900	รอบ 1200	รอบ 1600	รอบ 2000	รอบ 2400
	rpm	rpm	rpm	rpm	rpm	rpm	rpm
0.5 V	0.44	0.38	0.32	0.28	0.25	0.23	0.22
0.6 V	0.44	0.36	0.31	0.28	0.25	0.23	0.21
0.7 V	0.43	0.36	0.30	0.27	0.23	0.22	0.20
0.8 V	0.42	0.35	0.29	0.25	0.23	0.21	0.19
0.9 V	0.42	0.35	0.29	0.26	0.23	0.21	0.19

นำความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้าค่าและความเร็วรอบไปสร้างกราฟความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $\frac{1}{i_K}$ และ $\frac{1}{\omega^{0.5}}$ ที่ศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งดังแสดงในรูปที่ ก.3 จะกราฟเส้นตรงที่จะมีความชันเท่ากับค่า $\frac{1}{B}$ และค่าความหนาแน่นทางไฟฟ้าทางพลศาสตร์สามารถคำนวณได้จากจุดตัดแกน Y



รูปที่ ก.3 กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล

การคำนวณหาค่า i_k ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.5 โวลต์

ความชันที่ได้จากกราฟ ก.3 ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.5 โวลต์ = 2.5899

โดยที่ ความชันคือ $\frac{1}{B}$ ฉะนั้นค่า $B = 0.3861$

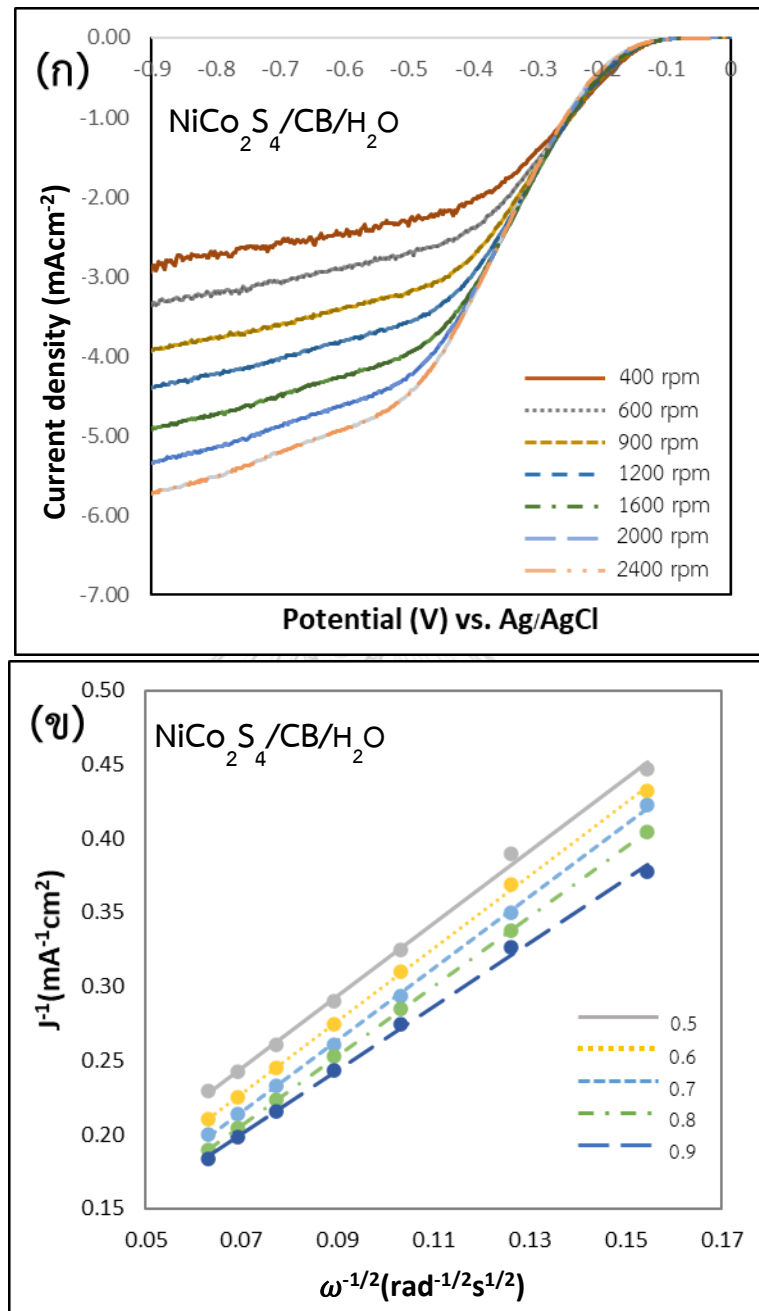
โดยที่ $B = 0.62nFD_{O_2}^{2/3}C_{O_2}v^{-1/6}$

จะได้ค่า $n = 3.83$ ปฏิกิริยานี้มีอิเล็กตรอนซึ่งใกล้เคียงกับ 4 อิเล็กตรอน

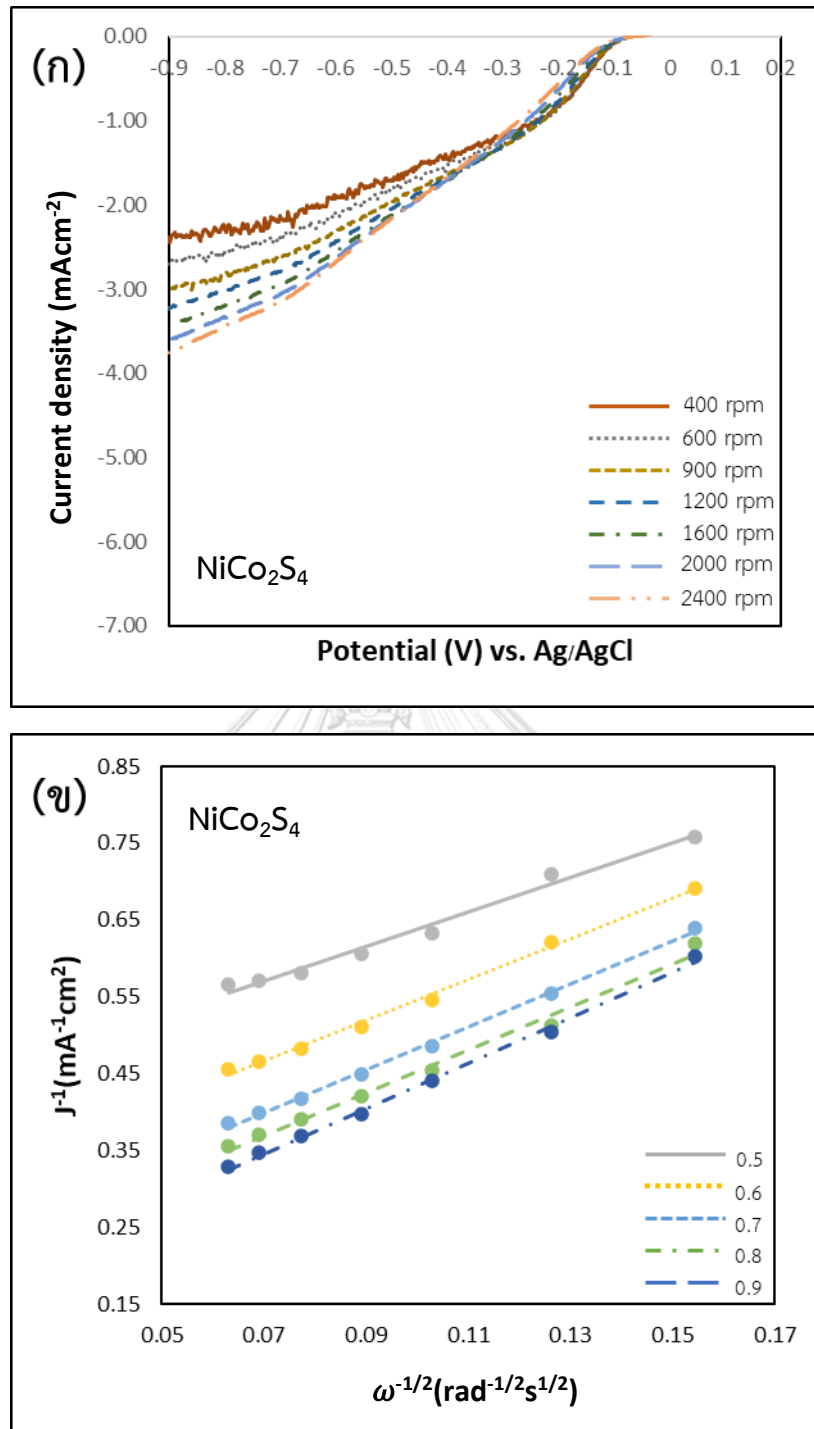
จุดตัดกราฟ เท่ากับ 0.0552 คือ $\frac{1}{i_k}$

ดังนั้น $i_k = 18.11$ มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร

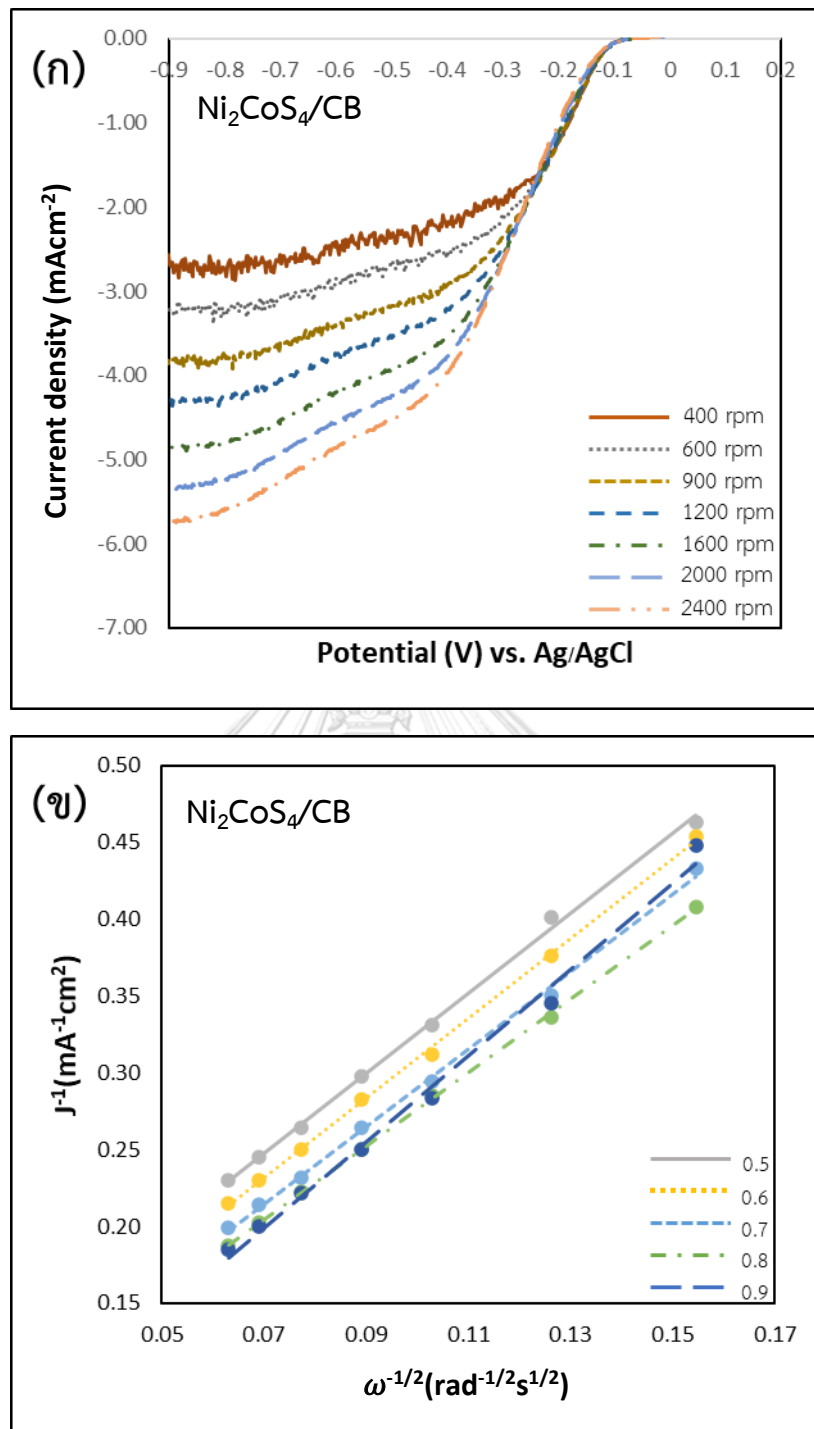
ก.2 กราฟ Linear-sweep voltammetry และ กราฟ Koutecky-Levich ของตัวเร่งปฏิกิริยา



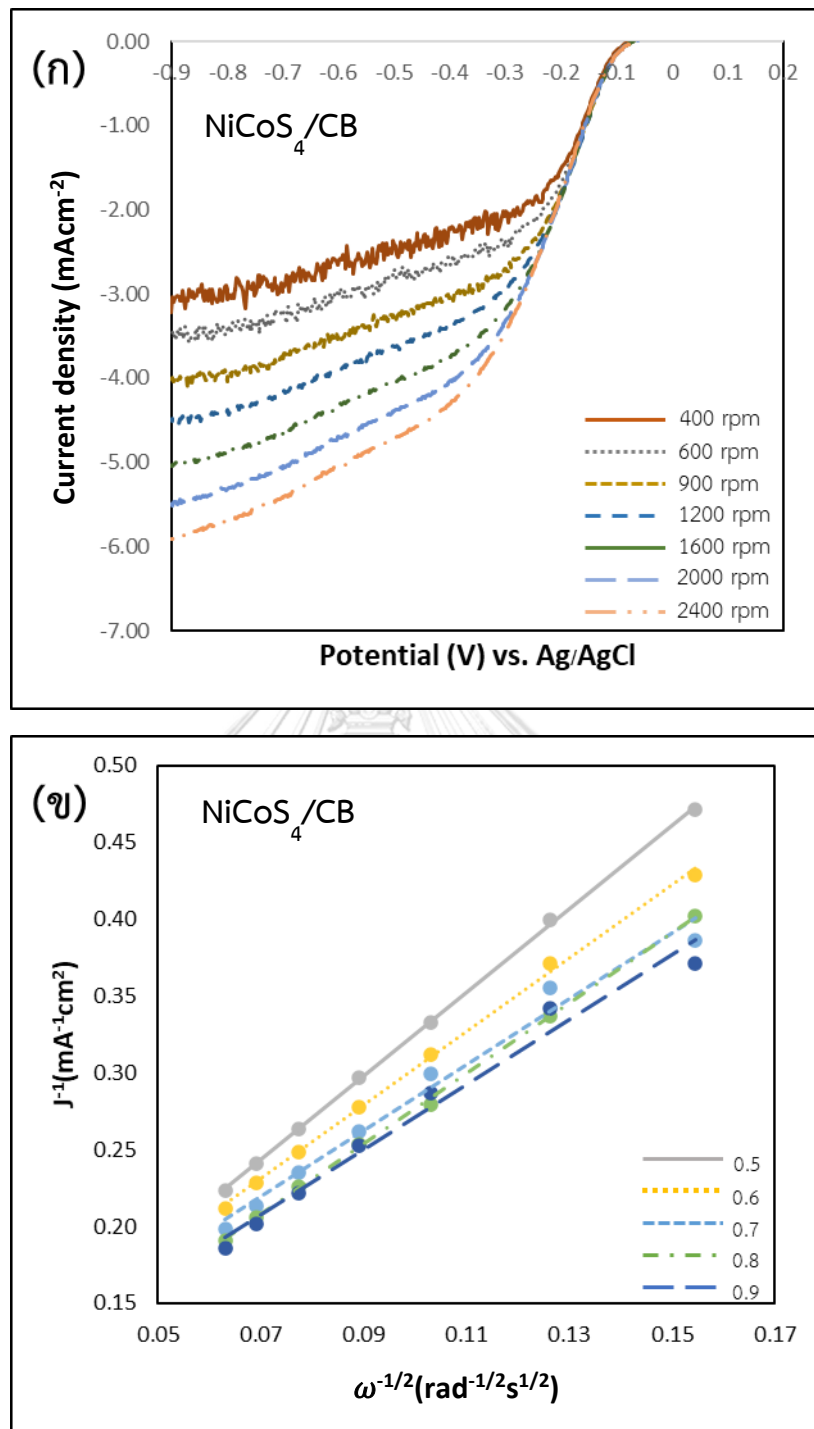
รูปที่ ก.4 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิกริยาการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิลโคบอลต์ ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ในตัวทำละลายน้ำ



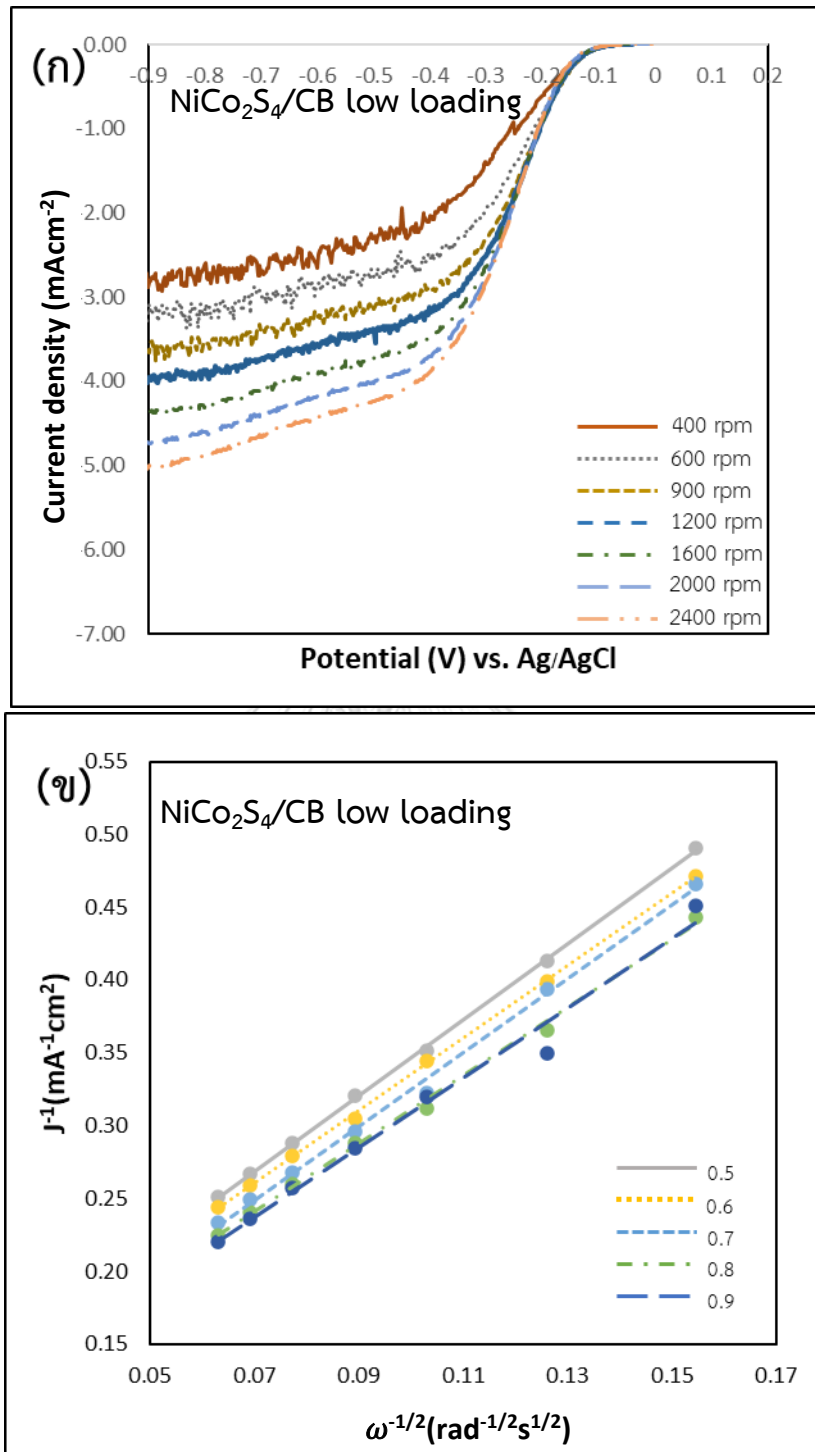
รูปที่ ก.5 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิกริยาการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิลโคบอลต์ ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับ



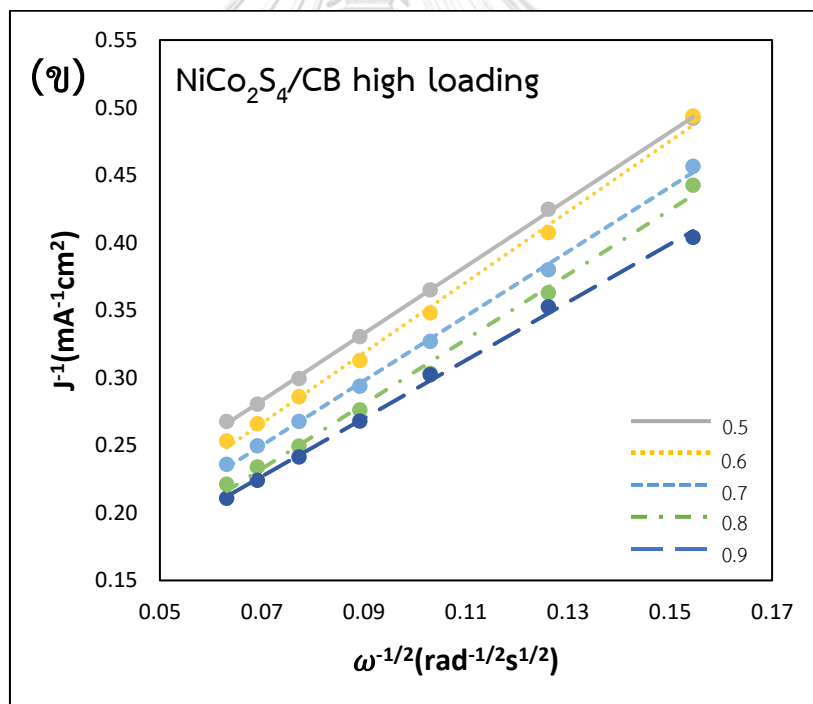
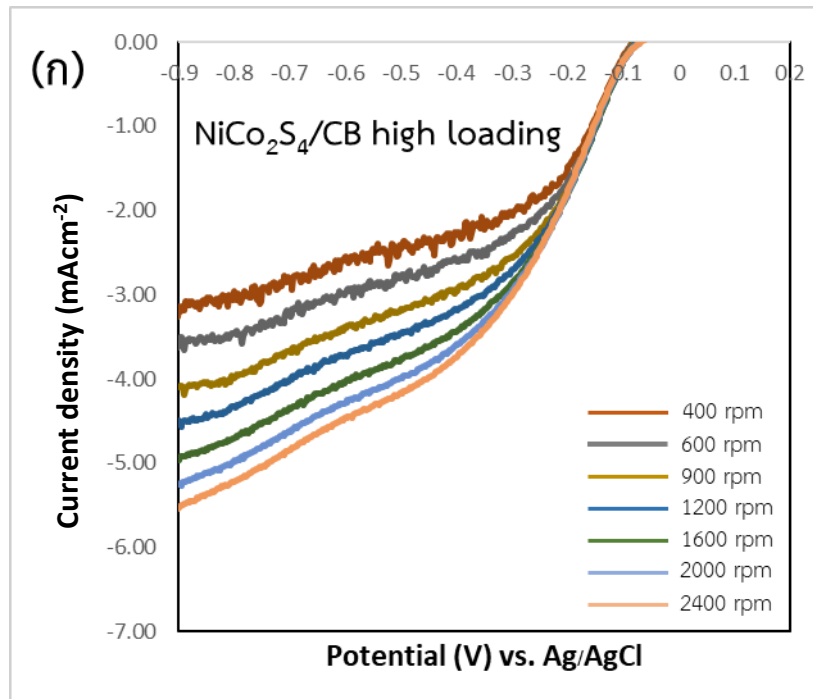
รูปที่ ก.6 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิกริยาการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิลโคบอลต์ ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน โดยใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้นนิกเกิล/โคบอลต์ 2 : 1



รูปที่ ก.7 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิกริยาการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิลโคบอลต์ ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน โดยใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้นนิกเกิล/โคบอลต์ 1 : 1

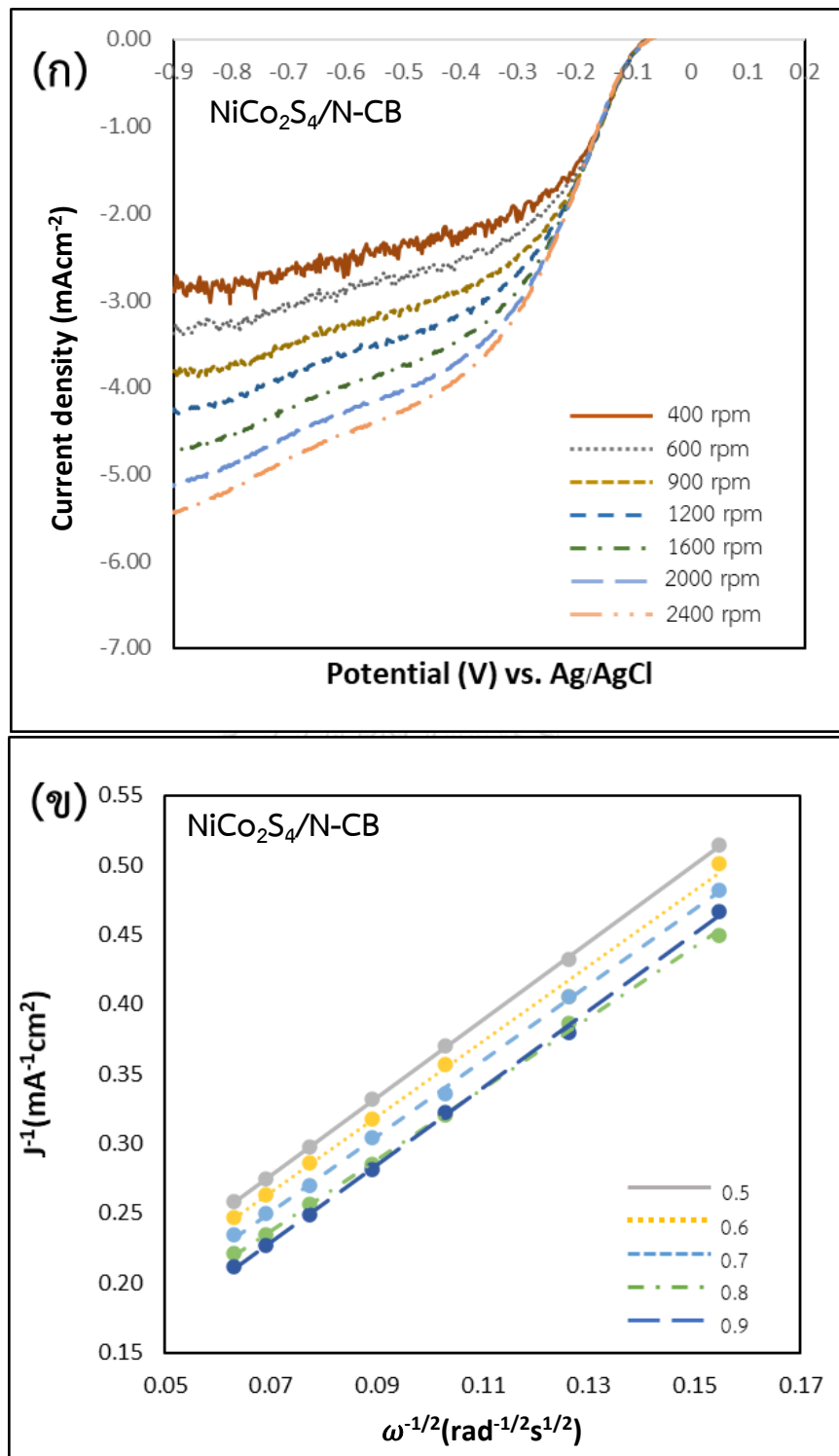


รูปที่ 8.8 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ต่อน้ำหนักตัวรองรับคาร์บอนโดยใช้ปริมาณสารตั้งต้น นิกเกิล/โคบอลต์ เป็น 0.1/0.2 มิลลิโมล

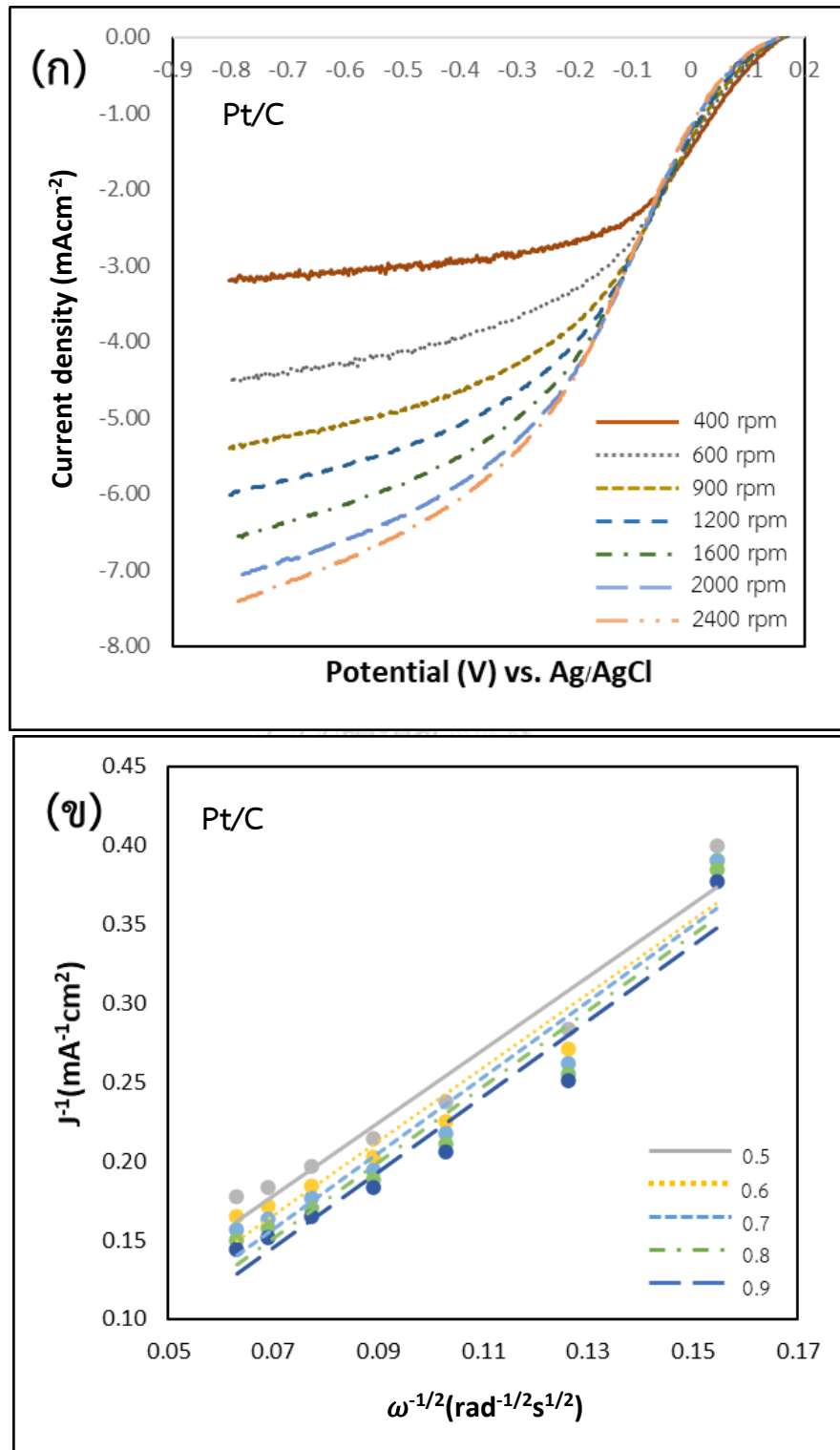


รูปที่ 9 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิกริยาการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ตัวเร่งปฏิกริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ต่อน้ำหนักตัวรองรับคาร์บอนโดยใช้ปริมาณสารตั้งต้น นิกเกิล/โคบอลต์ เป็น 0.5/1

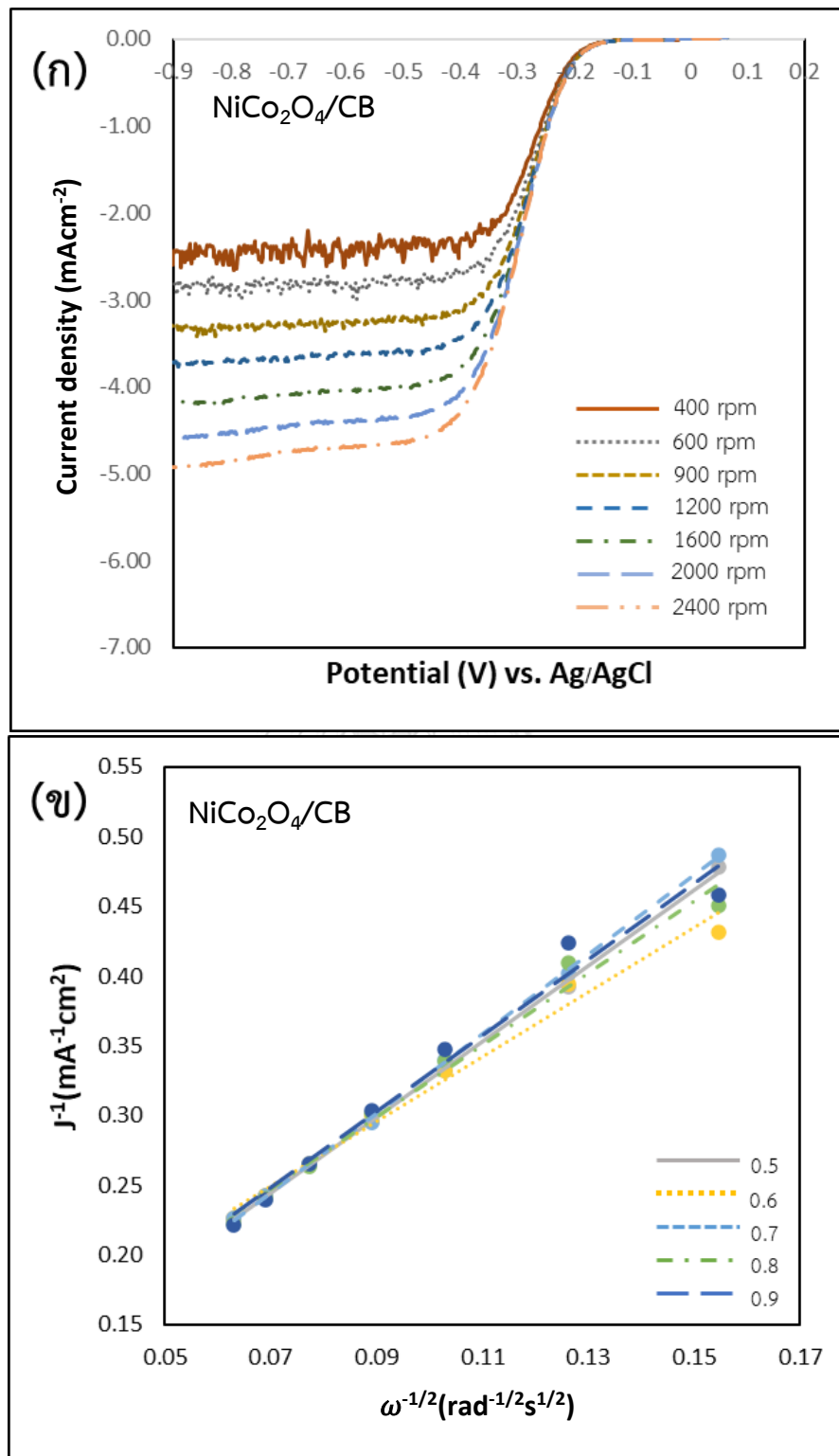
มิลลิโมล



รูปที่ ก.10 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิลโคบอลต์ ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจน



รูปที่ ก.11 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์



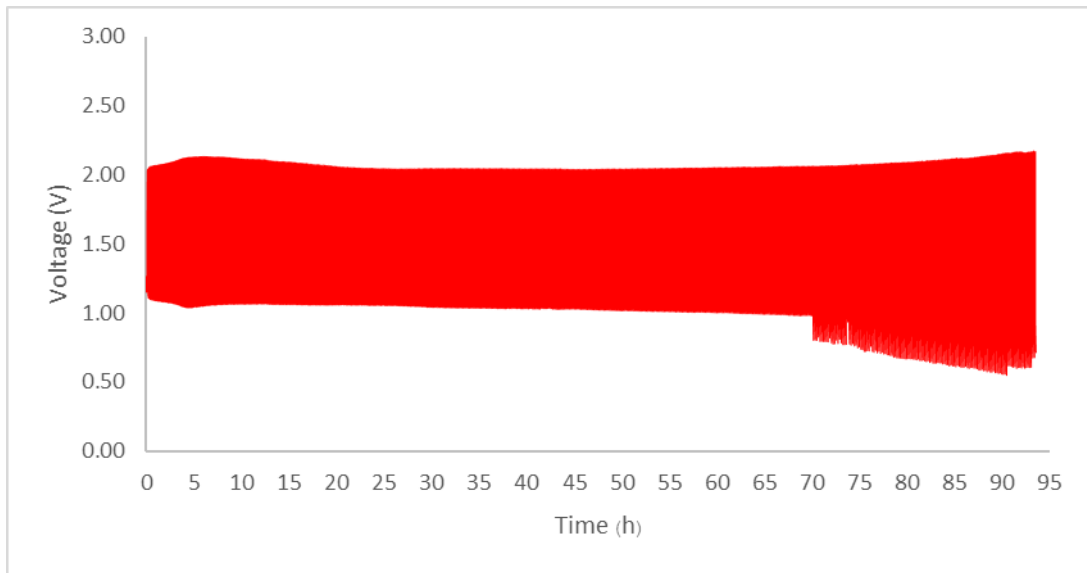
รูปที่ ก.12 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิลโคบอลต์ ออกไซด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล

ตารางที่ ก.3 แสดงจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางพลศาสตร์ที่ความต่างศักย์ -0.45 โวลต์ ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ในสภาวะต่าง ๆ

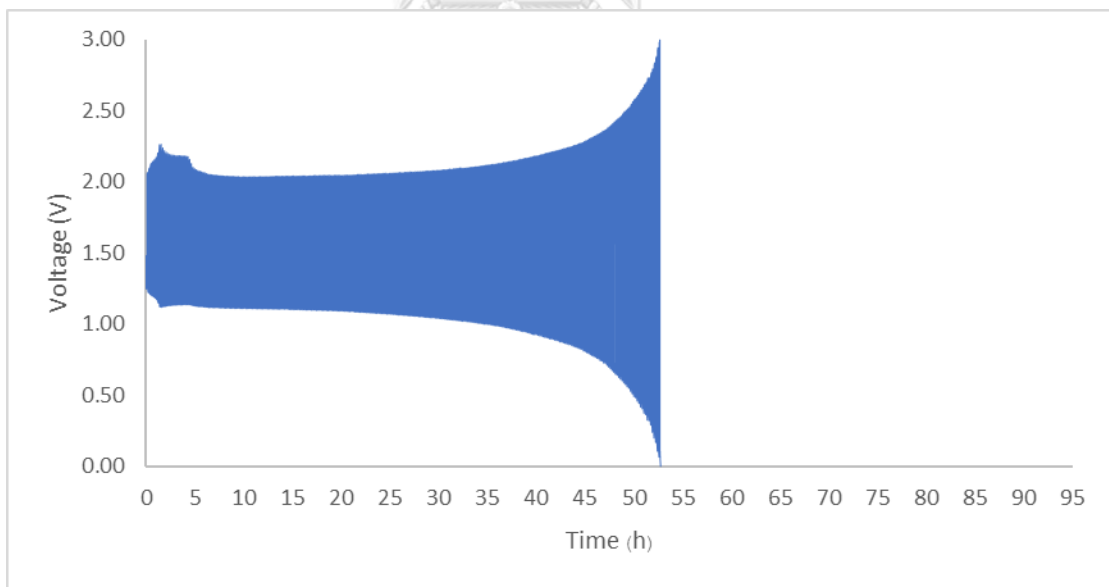
ตัวเร่งปฏิกิริยา	จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเท	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางพลศาสตร์ (mA/cm ²)	R-Squared
NiCo ₂ S ₄ /CB/H ₂ O	4.07	10.28	0.9978
NiCo ₂ S ₄ /CB/EG	3.95	15.09	0.9994
NiCo ₂ S ₄	3.95	2.18	0.9846
Ni ₂ CoS ₄ /CB	4.28	10.07	0.9981
NiCoS ₄ /CB	3.95	10.24	0.9996
NiCo ₂ S ₄ /CB low loading	3.65	11.94	0.9995
NiCo ₂ S ₄ /CB high loading	3.91	8.73	0.9997
NiCo ₂ S ₄ /N-CB	4.00	12.16	0.9998
Pt/CB	4.45	30.82	0.9478
NiCo ₂ O ₄ /CB	4.44	10.46	0.9990

ภาคผนวก ข

การจ่ายและประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบวนซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ



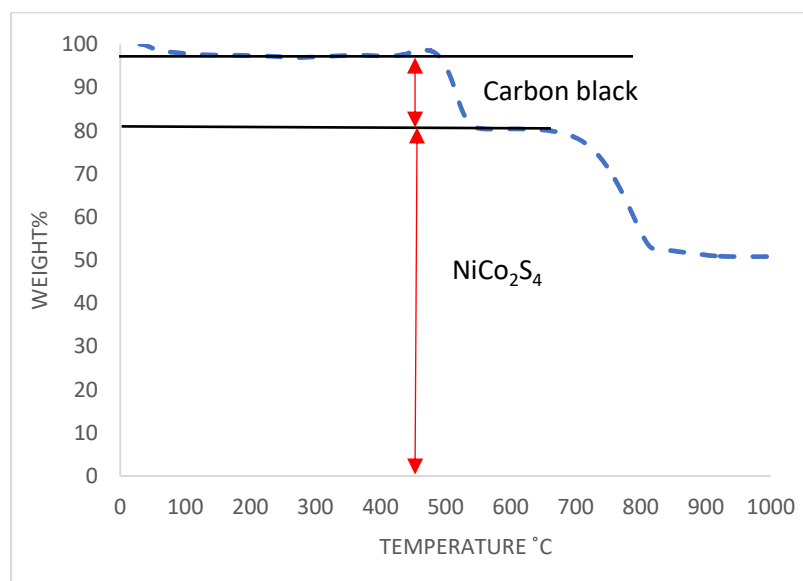
รูปที่ ข.1 กราฟแสดงการจ่ายและประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบวนซ้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน



รูปที่ ข.2 กราฟแสดงการจ่ายและประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบวนซ้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับคาร์บอนเชิงพาณิชย์

ภาคผนวก ค

ตัวอย่างการคำนวณน้ำหนักของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์ได้จากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (TGA) ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน



NiCo ₂ S ₄ High loading	
% Moisture	3.0
% NiCo ₂ S ₄	81.0
% Carbon black	16.0
% Total	100.0

รูปที่ ค.1 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (TGA) ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่โหลดสูง

$$\text{ร้อยละน้ำหนักของตัวอย่าง - ความชื้น} = 100.0 - 3.0 = 97.0$$

$$\text{ร้อยละน้ำหนักของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์} = (81.0 / 97.0) \times 100 = 83.5$$

บรรณานุกรม

1. Zhu, A. L.; Wilkinson, D. P.; Zhang, X.; Xing, Y.; Rozhin, A. G.; Kulinich, S. A., Zinc regeneration in rechargeable zinc-air fuel cells—A review. *Journal of Energy Storage* 2016, 8, 35-50.
2. Li, Y.; Dai, H., Recent advances in zinc-air batteries. *Chemical Society Reviews* 2014, 43 (15), 5257-5275.
3. Dudley, B., BP statistical review of world energy.
4. Li, Y.; Lu, J., Metal-air batteries: will they be the future electrochemical energy storage device of choice? *ACS Energy Letters* 2017, 2 (6), 1370-1377.
5. Sapkota, P.; Kim, H., Zinc-air fuel cell, a potential candidate for alternative energy. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2009, 15 (4), 445-450.
6. Liu, W.; Zhang, J.; Bai, Z.; Jiang, G.; Li, M.; Feng, K.; Yang, L.; Ding, Y.; Yu, T.; Chen, Z., Controllable urchin-like NiCo_2S_4 microsphere synergized with sulfur-doped graphene as bifunctional catalyst for superior rechargeable Zn-air battery. *Advanced Functional Materials* 2018, 28 (11), 1706675.
7. Jinlong, L.; Tongxiang, L.; Meng, Y.; Ken, S.; Hideo, M., Performance comparison of NiCo_2O_4 and NiCo_2S_4 formed on Ni foam for supercapacitor. *Composites Part B: Engineering* 2017, 123, 28-33.
8. Lee, J. S.; Tai Kim, S.; Cao, R.; Choi, N. S.; Liu, M.; Lee, K. T.; Cho, J., Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air. *Advanced Energy Materials* 2011, 1 (1), 34-50.
9. Peng, B.; Chen, J., Functional materials with high-efficiency energy storage and conversion for batteries and fuel cells. *Coordination Chemistry Reviews* 2009, 253 (23-24), 2805-2813.
10. Chen, G.; Delafuente, D. A.; Sarangapani, S.; Mallouk, T. E., Combinatorial discovery of bifunctional oxygen reduction—water oxidation electrocatalysts for regenerative fuel cells. *Catalysis Today* 2001, 67 (4), 341-355.
11. Cheng, F.; Chen, J., Metal-air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts. *Chemical Society Reviews* 2012, 41 (6), 2172-2192.

12. Linden, D.; Reddy, T., Handbook of Batteries. McGraw-Hill Education: 2001.
13. Kraysberg, A.; Ein-Eli, Y., Review on Li-air batteries—Opportunities, limitations and perspective. Journal of Power Sources 2011, 196 (3), 886-893.
14. Park, M. G. Spinel Oxides and Heteroatom-doped Carbon Nano-composite as Bi-functional Oxygen Electrocatalyst for Rechargeable Zinc-Air Battery. University of Waterloo, 2015.
15. Zhang, X. G. In SECONDARY BATTERIES@ ZINC SYSTEMS | Zinc Electrodes: Overview, 2009.
16. Abraham, K., A brief history of non-aqueous metal-air batteries. ECS Transactions 2008, 3 (42), 67.
17. Kim, B. Non-Precious Cathode Electrocatalytic Materials for Zinc-Air Battery. University of Waterloo, 2013.
18. Hadjipaschalis, I.; Poullikkas, A.; Efthimiou, V., Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. Renewable and sustainable energy reviews 2009, 13 (6-7), 1513-1522.
19. Jörissen, L., Bifunctional oxygen/air electrodes. Journal of Power Sources 2006, 155 (1), 23-32.
20. Watanabe, M.; Tomikawa, M.; Motoo, S., Experimental analysis of the reaction layer structure in a gas diffusion electrode. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry 1985, 195 (1), 81-93.
21. Bidault, F.; Brett, D.; Middleton, P.; Brandon, N., Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells. Journal of Power Sources 2009, 187 (1), 39-48.
22. Yin, G.; Zhang, J., Rotating electrode methods and oxygen reduction electrocatalysts. Elsevier: 2014.
23. Sönmez, T.; Thompson, S. J.; Price, S. W.; Pletcher, D.; Russell, A. E., Voltammetric studies of the mechanism of the oxygen reduction in alkaline media at the spinels Co_3O_4 and NiCo_2O_4 . Journal of The Electrochemical Society 2016, 163 (10), H884.
24. Pletcher, D.; Li, X.; Price, S. W.; Russell, A. E.; Sönmez, T.; Thompson, S. J., Comparison of the spinels Co_3O_4 and NiCo_2O_4 as bifunctional oxygen catalysts in alkaline media. Electrochimica Acta 2016, 188, 286-293.

25. Wang, S.; Li, W.; Xin, L.; Wu, M.; Lou, X., High-performance nickel cobalt sulfide materials via low-cost preparation for advanced asymmetric supercapacitors. *RSC advances* 2016, 6 (48), 42633-42642.
26. Wang, S.; Li, W.; Xin, L.; Wu, M.; Lou, X., High-performance nickel cobalt sulfide materials via low-cost preparation for advanced asymmetric supercapacitors. *RSC advances* 2016, 6 (48), 42633-42642.
27. Liu, Q.; Jin, J.; Zhang, J., NiCo₂S₄@ graphene as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions. *ACS applied materials & interfaces* 2013, 5 (11), 5002-5008.
28. Xia, J.; Zhang, L.; Fu, Y.; He, G.; Sun, X.; Wang, X., Nitrogen-doped carbon black supported NiCo₂S₄ catalyst for hydrogenation of nitrophenols under mild conditions. *Journal of materials science* 2018, 53 (6), 4467-4481.
29. Liang, Y.; Gong, Q.; Sun, X.; Xu, N.; Gong, P.; Qiao, J., Rational fabrication of thin-layered NiCo₂S₄ loaded graphene as bifunctional non-oxide catalyst for rechargeable zinc-air batteries. *Electrochimica Acta* 2020, 136108.
30. Han, X.; Wu, X.; Zhong, C.; Deng, Y.; Zhao, N.; Hu, W., NiCo₂S₄ nanocrystals anchored on nitrogen-doped carbon nanotubes as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc-air batteries. *Nano Energy* 2017, 31, 541-550.
31. An, T.; Ge, X.; Hor, T. A.; Goh, F. T.; Geng, D.; Du, G.; Zhan, Y.; Liu, Z.; Zong, Y., Co₃O₄ nanoparticles grown on N-doped Vulcan carbon as a scalable bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc-air batteries. *RSC advances* 2015, 5 (92), 75773-75780.
32. Wang, Y.; Zhong, J.; Ding, F.; Zhao, Q.; Zhang, Z.; Liu, X.; Liu, Y.; Rao, H.; Zou, P.; Wang, X., A bifunctional NiCo₂S₄/reduced graphene oxide@ polyaniline nanocomposite as a highly-efficient electrode for glucose and rutin detection. *New Journal of Chemistry* 2018, 42 (12), 9398-9409.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นายณัฐสิทธิ์ ตั้งเอี่ยมสกุล
วัน เดือน ปี เกิด	4/5/2537
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	วศ.บ. (ปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์), มหาวิทยาลัยศิลปากร, นครปฐม
ที่อยู่ปัจจุบัน	168/360 หมู่บ้านอรุณทอง6 ถนนเลียบบคลองภาษีเจริญฝั่งเหนือ แขวง/เขต หนองแขม กรุงเทพฯ 10160
ผลงานตีพิมพ์	บทความวิจัย. (นำเสนอโปสเตอร์). (7-9 ตุลาคม 2562). PREPARATION OF NiCoS CATALYSTS FOR RECHARGEABLE ZINC-AIR BATTERIES ในงานประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 45 (หน้า 525-528). เชียงราย: มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง