



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ วัสดุชนิดใหม่ที่ใช้เป็นขั้วสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน
Novel electrode materials for Zn-ion batteries

ชื่อนิสิต	นางสาววีชรวิพรรณ พายัพวัฒน์วงศ์	เลขประจำตัว	6032959923
	นายศุภกานต์ สมประสงค์	เลขประจำตัว	6032963323
ภาควิชา	เคมีเทคนิค		
ปีการศึกษา	2563		

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

ชื่อโครงการ	วัสดุชนิดใหม่ที่ใช้เป็นขั้วสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน		
	Novel electrode materials for Zn-ion batteries		
ชื่อนิติผู้ทำโครงการ	นางสาววัชรวิมล	พชัยพัฒน์วงษ์	6032959923
	นายศุภกานต์	สมประสงค์	6032963323
อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ	ดร. จิตติ เกษมชัยนันท์		
ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2563			

งานวิจัยนี้ศึกษาเกี่ยวกับแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน ซึ่งเป็นเทคโนโลยีการกักเก็บพลังงานรูปแบบใหม่ที่ได้รับ ความสนใจ เพราะราคาถูก ปลอดภัย และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสมบัติของวัสดุชนิดใหม่ ที่นำมาใช้ ทำขั้วไฟฟ้าสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบชาร์จไฟได้ เพื่อแก้ปัญหาค่าความไม่เสถียรของวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทดของ แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนในปัจจุบัน โดยจัดทำขั้วอิเล็กโทรดแบบคอมโพสิตซึ่งใช้อัตราส่วนผสมโดยมวลของสาร 3 ชนิด ระหว่างสารทำปฏิกิริยา (Active material)/ผงคาร์บอน (Carbon black)/สารยึดเกาะ (Binder) ศึกษาที่อัตราส่วนร้อยละ 80:10:10 ซึ่งสารทำปฏิกิริยาที่ใช้คือ แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเดลต้าและแบบแกมมาเป็น สารมาตรฐาน และแมงกานีสซัลไฟด์ (MnS) เป็นสารชนิดใหม่ที่ศึกษา โดยจะศึกษาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพของ เซลล์แบตเตอรี่ ค่าความจุเฉพาะของการกักเก็บพลังงาน จำนวนรอบการอัดประจุ (charge) และคายประจุ (discharge) สูงสุดของแบตเตอรี่ที่ยังคงมีความเสถียร การศึกษาจะทำการประกอบเป็นเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนอย่างง่าย แล้วนำไปทดสอบและวิเคราะห์ประสิทธิภาพโดยใช้เครื่อง Battery Performance Analyzer ผลการศึกษาพบว่าค่า ความสามารถในการเก็บประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้แมงกานีสซัลไฟด์ (MnS) เป็นสารทำปฏิกิริยามีค่าสูงที่สุด โดยอยู่ที่ประมาณ 139 mAh/g และสามารถรักษาอัตราค่าความจุของการกักเก็บพลังงานได้อย่างมีเสถียรภาพทางไฟฟ้า ได้ดีที่สุดโดยยังคงค่าประสิทธิภาพการชาร์จได้ถึงร้อยละ 94.42

คำสำคัญ : แบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบตัวทำละลายอินทรีย์, แมงกานีสซัลไฟด์, ขั้วอิเล็กโทรดคอมโพสิต

ภาควิชาเคมีเทคนิค

สาขาวิชา	เคมีวิศวกรรม	ลายมือชื่อนิติ	<u>วัชรวิมล พชัยพัฒน์วงษ์</u>
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเชื้อเพลิง	ลายมือชื่อนิติ	<u>ศุภกานต์ สมประสงค์</u>
ปีการศึกษา	2563	ลายมือชื่อ อ. ที่ปรึกษา	<u>จิตติ เกษมชัยนันท์</u>

Abstract

Title	Novel electrode materials for Zn-ion batteries	
Names of Students	Watchariwan Phayapwattanawong	6032959923
	Supakarn Somprasong	6032963323
Advisor	Dr. Jitti Kasemchainan	

Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University,
Academic Year 2020

This research project focusses on rechargeable Zinc-ion batteries which are among new and interesting energy storage technologies because of their low cost, safety, and environmentally friendliness. The main research purpose is to study the possibility of a novel material – MnS, that can be used as an active material for the positive electrode or cathode of the rechargeable Zinc-ion batteries. This novel material is expected to solve the problem of instability of the conventional one – MnO₂. It is necessary to verify the performance of MnS in comparison with MnO₂. Accordingly, each active material (AM) was mixed with carbon black (CB) and binder (B) via slurry tape casting to form composite positive electrode layer on aluminum current collector. The mixing ratio of the three components of AM:CB:B was 80:10:10 by mass. The composite electrode was assembled with electrolyte-soaked separator and Zinc metal, resulting in a Zn-ion battery test cell. Our scope is to study and compare the electrochemical performances of the battery cells: specific capacity of energy storage, the possible highest C-rate or current density and the maximum number of charge and discharge cycles that the cells remain stable by an instrument of Battery Performance Analyzer. The results showed that the zinc-manganese sulfide (MnS) battery has a highest capacity with approximately 139 mAh/g and has the best reversible stability while maintaining a 94.42% of capacity retention.

Keywords: Organic-based zinc-ion batteries, Manganese(II) sulfide, Compositated electrode

Department of Chemical Technology

Field of study Chemical Engineering

Student's signature วิษณุวีรณ พงษ์พวิศมพวงษ์

Field of study Fuel Technology

Student's signature ศุภกานต์ สมประสงค์

Academic Year 2020

Advisor's signature จิตติ เกษมชัยนันท์

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี เนื่องจากได้รับความกรุณาอย่างสูงจากอาจารย์ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่ได้สละเวลาอันมีค่าแก่คณะผู้จัดทำ เพื่อคอยให้คำแนะนำปรึกษา ตลอดจนปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความเอาใจใส่อย่างดียิ่ง ผู้จัดทำจึงตระหนักถึงความตั้งใจจริงและความทุ่มเทของอาจารย์ และขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณอาจารย์ภาควิชาวัสดุศาสตร์ ซึ่งเป็นผู้ที่ให้ความอนุเคราะห์สารทำปฏิกริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ รุ่นพี่ที่กำลังศึกษาระดับชั้นปริญญาโท ภาควิชาเคมีเทคนิคและภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่คอยให้ความรู้ ความช่วยเหลือ และคำแนะนำต่าง ๆ ที่เอื้อต่อการทำงานวิจัย จนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

อนึ่ง ผู้จัดทำหวังเป็นอย่างยิ่งว่า งานวิจัยฉบับนี้จะมีประโยชน์ไม่มากนักน้อย จึงขอมอบส่วนดีทั้งหมดนี้ให้แก่เหล่าคณาจารย์ ที่ได้ประสิทธิประสาทวิชาจนทำให้ผลงานวิจัยเป็นประโยชน์ต่อผู้ที่เกี่ยวข้อง สำหรับข้อบกพร่องต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นนั้น ผู้จัดทำยินดีรับฟังคำแนะนำจากทุกท่านที่ได้เข้ามาศึกษา เพื่อเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนางานวิจัยต่อไป

คณะผู้จัดทำ

สารบัญ

เรื่อง

บทคัดย่อ.....	2
Abstract.....	3
กิตติกรรมประกาศ.....	4
บทที่ 1 บทนำ	9
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	9
1.2 วัตถุประสงค์.....	10
1.3 สมมติฐาน.....	10
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	10
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	11
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	11
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	18
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	25
3.1 แผนภาพแสดงเซลล์แบตเตอรี่โดยรวม	25
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	25
3.3 วิธีการดำเนินการทดลอง.....	26
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล.....	29
4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ	29
4.2 การวิเคราะห์สมบัติไฟฟ้าเคมีด้วยการทดสอบเสถียรภาพต่อรอบ	33
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	35
5.1 สรุปผล	35

5.2 ข้อเสนอแนะ	35
เอกสารอ้างอิง.....	36

สารบัญรูปรูปภาพ

รูป	หน้า
รูป 2.1 โครงสร้างของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน.....	11
รูป 1.2 โครงสร้างผลึกของแมงกานีสไดออกไซด์.....	12
รูป 2.2 กลไก Intercalation ของ Zn^{2+} และ Deintercalation ของ H^+ ที่ขัดแย้งกันภายใน γ - MnO_2 และการเปลี่ยนเฟสทั่วไป ภาพประกอบแผนผังของวิถีปฏิกิริยาของการแทรก Zn ในแคโทด γ - MnO_2	13
รูป 2.3 การเปลี่ยนเฟสของ δ - MnO_2 และแมงกานีสออกไซด์ชนิดอื่น ๆ เมื่อเทียบกับการแทรกของ ไอออน Zn^{2+} (a) กราฟความต่างศักย์เทียบกับความจุของ δ - MnO_2 โดยใช้ไอเล็กโทรไลต์ AN-Zn (TFSI) 2 ที่ไม่ใช้น้ำ (b) กราฟหาคความต่างศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของ δ - MnO_2 โดยใช้ไอเล็กโทรไลต์แบบน้ำ 1 M $ZnSO_4$ (c) รูปแบบ Ex-situ XRD ของแคโทดที่กู้คืนจากเซลล์ Zn/ δ - MnO_2 หลังจากรอบการคายประจุครั้งแรกและครั้งที่ห้า (d) แผนผังการแทรกและการถอนตัวของไอออน Zn^{2+} ภายในขั้วแคโทด α - Mn_2O_3 และ (e) เส้นโค้งการปล่อยประจุไฟฟ้า.....	14
รูป 2.4 ผลของ Electrolyte ที่มีต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน (a) วัฏจักรกัลวานอสแตติกของเซลล์สมมาตร Zn / Zn ในสารละลายไอเล็กโทรไลต์ 3 M $ZnSO_4$ และ 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ และกราฟแรงดันไฟฟ้าของวัฏจักรรอบแรกและรอบที่ 25 (b) SO_4^{2-} และ (c) $CF_3SO_3^-$ (d) การเปรียบเทียบ Coulombic Efficiency ของไอเล็กโทรด $ZnMn_2O_4$ โดยใช้ไอเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นต่างกันของ $Zn(CF_3SO_3)_2$ (e) เส้นโค้งโพลาริซการจ่ายประจุ / คายประจุของไอเล็กโทรด $V_3O_7 \cdot H_2O$ ในไอเล็กโทรไลต์ที่ไม่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (f) การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวัฏจักรของไอเล็กโทรด α - MnO_2 ที่มีและไม่มีสารเติมแต่ง สารละลาย 0.1 M $MnSO_4$ ในสารละลายไอเล็กโทรไลต์ 2 M $ZnSO_4$ ที่ C/3 และ 1C ตามลำดับ (g) การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวัฏจักรของเซลล์ Zn / β - MnO_2 กับสารละลายไอเล็กโทรไลต์ 45 wt% KOH (ที่ 0.32C) สารละลายไอเล็กโทรไลต์ 3 M $ZnSO_4$ สารละลายไอเล็กโทรไลต์ 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ และ สารละลายไอเล็กโทรไลต์ 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ กับ สารละลาย 0.1 M $Mn(CF_3SO_3)_2$ สารเติมแต่งที่ 0.65 C ผลิตซ้ำโดยได้รับอนุญาต.....	16
รูป 2.5 ภาพประกอบแผนผังของขั้วคอมโพสิตในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน.....	18
รูป 2.6 รูปรูปภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน(TEM) แสดงโครงสร้างนาโนที่มีลักษณะแตกต่างกัน รูป (a–b) nanosheet (c–d) nanowire) และ (f–g) nanoplate.....	19

รูป 2.7 แสดงถึงประสิทธิทางไฟฟ้าเคมีของโครงสร้างทั้ง 3 ลักษณะ.....	20
รูป 2.8 (a) Cyclic Voltammogram ของ MnS ที่อัตรา 0.5 mV s ⁻¹ (b) Galvanostatic Cycling ของ MnS ที่ ความหนาแน่นกระแส 500 mA g ⁻¹	22
รูป 2.9 ex situ XRD ของ MnS ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน.....	22
รูป 2.10 ภาพ EDS ของสถานการณ์คายประจุอย่างเต็มที่ของ MnS.....	22
รูป 2.11 (a) กราฟความต่งศักย์เทียบกับความจุ (b) เส้นโค้ง dQ/dV ที่สอดคล้องกันและ (c) กราฟความจุเทียบกับ จำนวนวัฏจักรของเซลล์ Zn/ δ -MnO ₂ ที่อัตรา C/25 (d) กราฟความจุเทียบกับจำนวนวัฏจักรของ เซลล์ Zn / δ -MnO ₂ ที่อัตราความหนาแน่นกระแสต่างกัน.....	23
รูป 2.12 (a) สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ไฟฟ้าเคมีของเซลล์ Zn/ δ -MnO ₂ ที่ได้รับที่จุดของวัฏจักรที่ต่างกัน (ที่ อัตรา C/25) (b) แผนภาพวงจรเทียบเท่าที่ใช้สำหรับการติดตั้ง (c) ภาพขยายของสเปกตรัมอิมพีแดนซ์ที่ ติดตั้งวัฏจักรที่ 1 และ (d) ภาพขยายของสเปกตรัมอิมพีแดนซ์ที่ติดตั้งวัฏจักรที่ ตามวงจรที่เทียบเท่าจาก รูปที่ 2.13b.....	24
รูป 3.1 แบบจำลองของเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้ในการทดลอง	25
รูป 3.2 เครื่อง Battery Analyzer ที่ใช้ในการทดลอง.....	28
รูป 4.1 กราฟกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้เคลต้ามะกานีสไดออกไซด์ (δ - MnO ₂) เป็นสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทด.....	29
รูป 4.2 กราฟกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้แกมมาแมกนีสไดออกไซด์ (γ - MnO ₂) เป็นสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทด.....	30
รูป 4.3 กราฟกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้แมกนีสไดซัลไฟด์ (MnS) เป็น สารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทด.....	31
รูป 4.4 กราฟกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้สารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทดที่ แตกต่างกันที่ Cycle 30.....	32
รูป 4.5 แสดงค่าความจุของเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้สารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทดที่แตกต่าง ที่อัตราการ ชาร์จ 0.05C จำนวน 40 รอบ.....	33

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันความต้องการใช้พลังงานเพิ่มมากขึ้น ทำให้เราต้องการเทคโนโลยีการจัดเก็บพลังงานที่มีประสิทธิภาพ ปลอดภัย ราคาถูก เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ถึงแม้ว่าแบตเตอรี่ลิเธียม-ไอออนได้รับความนิยมและสามารถตอบสนองในเรื่องของการจัดเก็บพลังงานในปัจจุบัน อย่างไรก็ตามโลหะลิเธียมและโลหะองค์ประกอบอื่น ๆ เช่น โคบอลต์ หรือนิกเกิล เป็นวัสดุที่มีราคาสูง ไม่ใช่แร่ธาตุที่พบกระจายทั่วโลก มีความเป็นพิษ และไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม จึงกระตุ้นให้เกิดการพัฒนาทางเลือกอื่นของระบบการจัดเก็บพลังงาน อย่างเช่น แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน ซึ่งเป็นเทคโนโลยีการจัดเก็บพลังงานแบบใหม่และเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากสังกะสีเป็นแร่ธาตุที่พบมากในแหล่งธรรมชาติ ปลอดภัย ราคาถูกและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ลิเธียม-ไอออนที่ได้รับความนิยมในปัจจุบัน อย่างไรก็ตามทุกเทคโนโลยีใหม่ ๆ รวมทั้งแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนจะมีความท้าทายทางด้านพื้นฐานและการปฏิบัติจำนวนมากเพื่อต้องการให้เป็นผลิตภัณฑ์เชิงพาณิชย์ [1] แบตเตอรี่ฐานสังกะสี (Zinc-based batteries) เป็นเทคโนโลยีที่มีมานานแล้ว เช่น แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน และแบตเตอรี่อัลคาไลน์ ซึ่งใช้งานกันทั่วไปในรูปแบบถ่านไฟฉาย ในปัจจุบันแบตเตอรี่ชนิดนี้ได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากมีความเป็นไปได้ที่จะเปลี่ยนจากแบตเตอรี่ที่ใช้แล้วทิ้งเป็นแบตเตอรี่แบบประจุไฟฟ้าใหม่ได้ (Rechargeable batteries) ทุกวันนี้แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนถือเป็นหนึ่งในตัวเลือกที่มีแนวโน้มมากที่สุดสำหรับระบบจัดเก็บพลังงาน (ESS: Energy Storage System) และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์พกพา [2] ปัญหาที่เกิดขึ้นจากการใช้แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน คือ แรงดันไฟฟ้าที่ใช้งานต่ำ และความไม่เสถียรของวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทด เพราะเกิดการละลายของวัสดุลงไปในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ [3] และเมื่อเปรียบเทียบหลาย ๆ การวิจัยวัสดุขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนนั้นพบว่างานวิจัยและพัฒนา ยังไม่มีความหลากหลายในประเภทของวัสดุที่นำมาใช้เป็นขั้วแคโทด โดยมากยังจำกัดอยู่แค่สารประกอบออกไซด์ของแมงกานีส (MnO_2) หรือสารประกอบออกไซด์ของวานาเดียม (V_2O_5) นอกจากนี้แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนยังมีปัญหาที่ขั้วสังกะสีแอโนด สาเหตุเนื่องมาจากการก่อตัวของเดนไดรต์ การกัดกร่อนตัวเอง และการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถผันกลับได้ [4] จากปัญหาที่กล่าวมาผู้จัดทำจึงได้เห็นความสำคัญของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน ที่สามารถนำมาใช้งานกับอุปกรณ์ที่ใช้แรงดันไฟฟ้าและกักเก็บพลังงานในระดับปานกลาง ซึ่งมีมากในชีวิตประจำวัน และยังช่วยลดปริมาณขยะจากแบตเตอรี่ใช้แล้วทิ้ง

หรือที่ไม่สามารถประจุไฟฟ้าใหม่ได้ ซึ่งเป็นการช่วยรักษาสีสิ่งแวดล้อมและระบบนิเวศ ด้วยเหตุนี้จึงได้จัดทำโครงการวิจัยนี้ขึ้นเพื่อศึกษาหาวัสดุชนิดใหม่ที่นำมาใช้ทำขั้วของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน โดยจะศึกษาความเป็นไปได้ของ MnS ซึ่งเป็นวัสดุที่ใช้เป็นขั้วในแบตเตอรี่ฐานลิเทียม และมีโครงสร้างใกล้เคียงกับวัสดุประเภท MnO_2 หรือ V_2O_5 ที่ได้รับการวิจัยอย่างแพร่หลายตามที่กล่าวมาแล้ว ซึ่งจะนำมาใช้เป็นขั้วใหม่ของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 ศึกษาสมบัติของวัสดุชนิดใหม่ (MnS) ที่นำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้าเพื่อแก้ปัญหาปัจจุบันของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

1.2.2 ศึกษาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์แบตเตอรี่ที่ใช้แมงกานีสซัลไฟด์ (MnS) เป็นสารทำปฏิกิริยากับเซลล์แบตเตอรี่ที่ใช้แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) เป็นสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทด

1.3 สมมติฐาน

1.3.1 เซลล์แบตเตอรี่ที่ใช้แมงกานีสซัลไฟด์ (MnS) เป็นสารทำปฏิกิริยา ให้ค่าความจุจำเพาะของการกักเก็บพลังงานดีกว่าเซลล์แบตเตอรี่ที่ใช้แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) เป็นสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทด

1.3.2 เซลล์แบตเตอรี่ที่ใช้แมงกานีสซัลไฟด์ (MnS) เป็นสารทำปฏิกิริยา มีจำนวนรอบการอัดประจุ (charge) และคายประจุ (discharge) สูงสุดของแบตเตอรี่ที่ยังคงมีความเสถียรมากกว่าเซลล์แบตเตอรี่ที่ใช้แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) เป็นสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทด

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้ศึกษาผลของตัวแปรต่อการชาร์จและการจ่ายประจุ ความทนทานของแบตเตอรี่ และการขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าจากวัสดุชนิดใหม่ เพื่อแก้ไขปัญหาสิ่งแวดล้อมของแบตเตอรี่ใช้แล้วทิ้ง สร้างความคุ้มค่าและก่อให้เกิดประโยชน์สูงสุดในด้านการจัดเก็บพลังงาน

1.4.2 ได้เรียนรู้และฝึกฝนการวางแผนและออกแบบแผนดำเนินงานให้สำเร็จในระยะเวลาที่จำกัด สามารถประยุกต์ในระดับอุตสาหกรรมได้ รวมถึงศึกษาเครื่องมือที่ใช้ และวางแผนงานการปฏิบัติการได้อย่างครบถ้วน

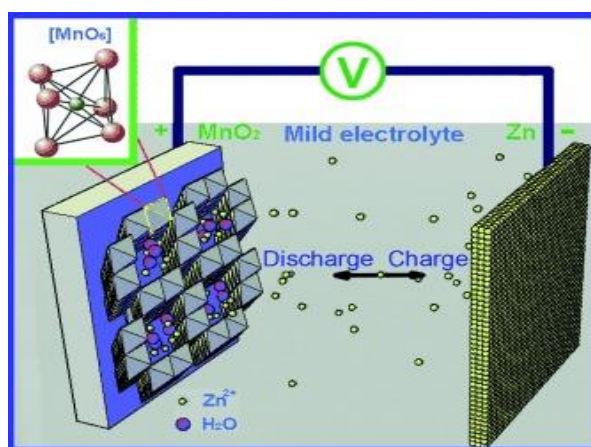
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1.1 แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

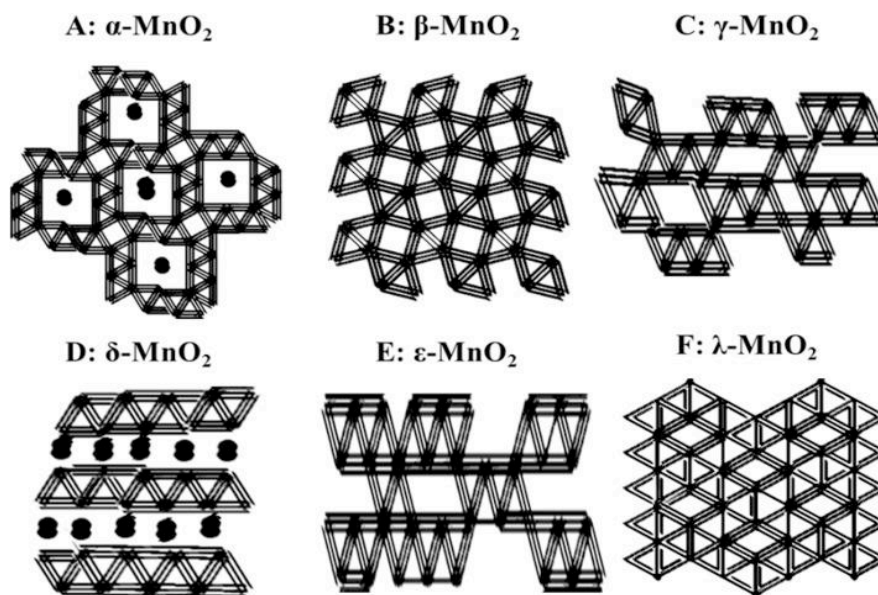
แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนประกอบไปด้วยขั้วลบซึ่งอาจเรียกได้ว่าขั้วแอโนด โลหะสังกะสี สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีเกลือของสังกะสีไอออน และขั้วบวกซึ่งอาจเรียกได้ว่าขั้วแคโทด ในปัจจุบันแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนกำลังได้รับความสนใจอย่างมากจากนักวิจัยทั่วโลก เพราะคุณสมบัติที่น่าสนใจดังต่อไปนี้ อย่างแรกคือเป็นแบตเตอรี่ที่รองรับความหลากหลายของอิเล็กโทรไลต์ทั้งแบบที่ใช้ น้ำเป็นตัวทำละลายและแบบที่ไม่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (ตัวทำละลายอินทรีย์) อย่างที่สองแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนมีค่าศักย์ภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันของสังกะสีที่สูง (-0.763 V เปรียบเทียบกับอิเล็กโทรดไฮโดรเจนมาตรฐาน) ซึ่งสามารถทำให้แบตเตอรี่ทำงานในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายได้ และอย่างที่สามคือแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนมีความเป็นพิษที่น้อยกว่าและมีความปลอดภัยมากกว่าเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน อย่างที่สี่คือแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนในอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเป็นกลางหรือเป็นกรดเล็กน้อย สามารถหลีกเลี่ยงการก่อตัวของสังกะสีเดนไดรต์และลดการเกิด ZnO ซึ่งแตกต่างจากกรณีของแบตเตอรี่สังกะสีอัลคาไลน์ทำให้มีวัฏจักรที่ยาวนาน และอย่างที่ห้าคือ มีความหนาแน่นของพลังงานเชิงปริมาตรที่สูง (5855 mAh·cm⁻³ เมื่อเทียบกับ 2061 mAh·cm⁻³ ของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน) และแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนยังเหมาะกับการใช้งานในอุปกรณ์ขนาดเล็กเช่นเซ็นเซอร์ขนาดเล็ก จากคุณสมบัติทั้งหมดที่กล่าวมาข้างต้นทำให้แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนเป็นที่นิยมและถูกทำให้เป็นสินค้าเชิงพาณิชย์ได้ในอนาคต [1]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน [1]

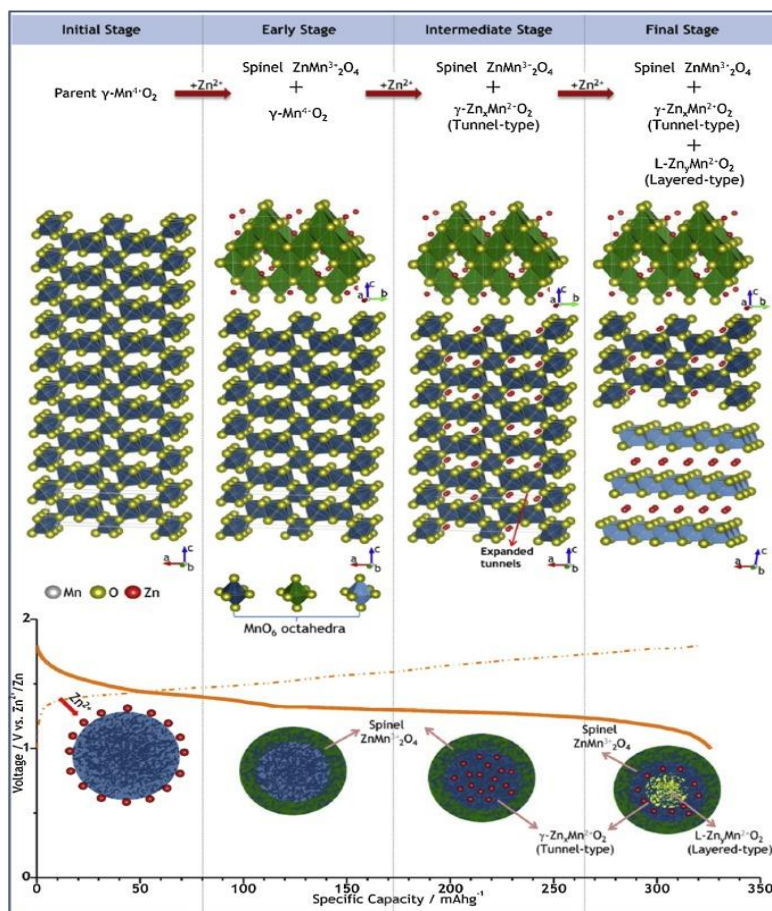
2.1.2 องค์ประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

2.1.2.1 ชั้นแคโทด MnO_2



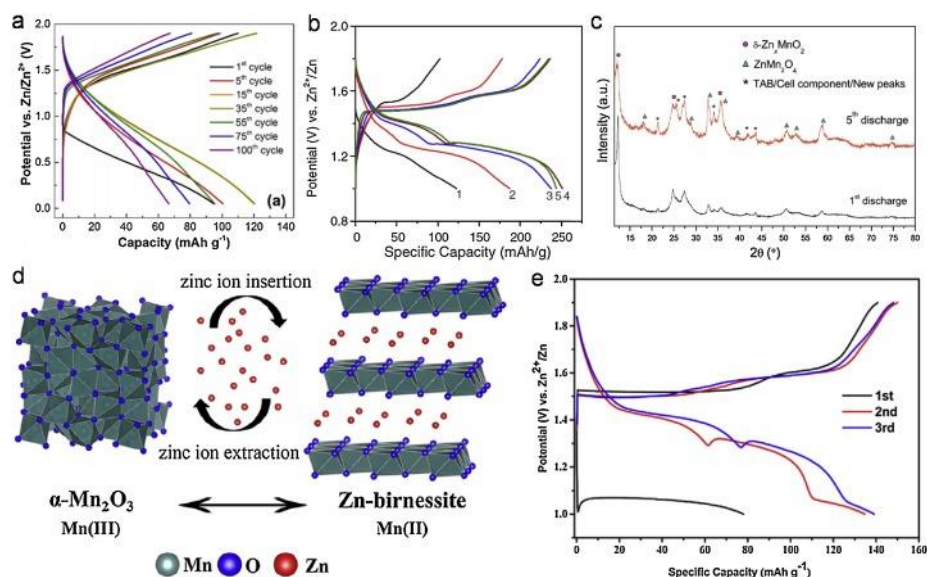
รูปที่ 13.2 โครงสร้างผลึกของแมงกานีสไดออกไซด์ [12]

ปัจจุบันชั้นแคโทดที่ศึกษาโดยทั่วไปสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน คือแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกที่หลากหลายและสถานะหลายเท่าของแมงกานีส โดยประสิทธิภาพและความเสถียรของชั้นแคโทด MnO_2 ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนนั้นขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกของ MnO_2 [1] โดยทั่วไป MnO_2 มีโครงสร้างผลึก 6 แบบคือ $\alpha\text{-MnO}_2$ $\beta\text{-MnO}_2$ $\gamma\text{-MnO}_2$ $\delta\text{-MnO}_2$ $\epsilon\text{-MnO}_2$ และ $\lambda\text{-MnO}_2$ ปัจจุบันในเทคโนโลยีของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนโครงสร้างผลึกแบบ $\delta\text{-MnO}_2$ เป็นโพลีเมอร์ที่ดีที่สุดสำหรับไอออน Zn^{2+} เนื่องจากโครงสร้างชั้นที่เป็นเอกลักษณ์ (ระยะห่างระหว่างชั้นมีค่าสูงถึง 7.0 อังสตรอม) เมื่อเปรียบเทียบกับ $\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$ และ $\gamma\text{-MnO}_2$ และข้อดีอีกอย่างหนึ่งของ $\delta\text{-MnO}_2$ คือไม่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่างการแทรกหรือการสกัดไอออน Zn^{2+} ซึ่งสามารถป้องกันการลดลงของการเก็บประจุอย่างมีประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตามโครงสร้างที่ไม่เสถียรที่เกิดขึ้นในระหว่างวัฏจักรการอัดประจุและคายประจุเป็นสิ่งที่จำกัดการใช้งาน [4] ด้วยสาเหตุนี้ผู้วิจัยจึงนำ $\delta\text{-MnO}_2$ และ $\gamma\text{-MnO}_2$ มาทำ Electrode เป็น Base Case เพื่อเทียบกับวัสดุชนิดใหม่อย่าง MnS

2.1.2.1.1 γ -MnO₂

รูปที่ 2.14 กลไก Intercalation ของ Zn^{2+} และ Deintercalation ของ H^+ ที่ขัดแย้งกันภายใน γ -MnO₂ และการเปลี่ยนเฟสทั่วไป ภาพประกอบแผนผังของวิถีปฏิกิริยาของการแทรก Zn ในแคโทด γ -MnO₂ [1]

แมงกานีสไดออกไซด์แบบแกมมาหรือแมงกานีสไดออกไซด์แบบ Nsutite เป็นแมงกานีสไดออกไซด์ชนิดแรกที่ใช้ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนในปี พ.ศ. 2546 มีรูปแบบโครงสร้างที่สามารถผันกลับได้และสามารถทำความจุได้สูง ถึง 285 mA h g⁻¹ อย่างไรก็ตาม แมงกานีสไดออกไซด์แบบแกมมามีประสิทธิภาพของวัฏจักรไม่ดี เนื่องจากการแลกเปลี่ยนระหว่าง Zn^{2+} หรือ H^+ ที่ขัดแย้งกัน อาจขึ้นอยู่กับโครงสร้างของผลึกซึ่งเป็นการเจริญเติบโตระหว่าง β -Mn⁴⁺O₂ และ R-MnO₂ แบบ ramsdellite โดยมีโครงสร้างเป็นแบบอุโมงค์ (tunnel) แบบ [1 × 2] และแบบ [2 × 2]

2.1.2.1.2 δ -MnO₂

รูปที่ 2.15 การเปลี่ยนเฟสของ δ -MnO₂ และแมงกานีสออกไซด์ชนิดอื่น ๆ เมื่อเทียบกับการแทรกของ ไอออน Zn²⁺ (a) กราฟความต่างศักย์เทียบกับความจุของ δ -MnO₂ โดยใช้อิเล็กโทรไลต์ AN-Zn (TFSI) 2 ที่ไม่ใช้น้ำ (b)กราฟหาคความต่างศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของ δ -MnO₂ โดยใช้อิเล็กโทรไลต์แบบน้ำ 1 M ZnSO₄ (c) รูปแบบ Ex-situ XRD ของแคโทดที่กู้คืนจากเซลล์ Zn/ δ -MnO₂ หลังจากรอบการคายประจุครั้งแรกและครั้งที่ห้า (d) แผนผังการแทรกและการถอนตัวของไอออน Zn²⁺ ภายในชั้นแคโทด α -Mn₂O₃ และ (e) เส้นโค้งการปล่อยประจุไฟฟ้า [1]

δ -MnO₂ เป็นชั้นแคโทดที่ไม่พบการแทรกของไอออน H⁺ ทำให้ไอออน Zn²⁺ สามารถแทรกระหว่างกันในโครงสร้างชั้นซึ่งคล้ายกับการแทรกของไอออน Li⁺ ใน Li-layered oxide cathodes (เช่น LiCoO₂) อย่างไรก็ตาม มีการสังเกตวิวัฒนาการของโครงสร้างที่แตกต่างกันเนื่องจากการแทรกของไอออน Zn²⁺ เกิดขึ้นเนื่องจากความหลากหลายของเฟส δ -MnO₂ (เช่น Chalcophanite, birnessite, busenite และ vernadite) ซึ่งนำไปสู่ไอออนบวกที่แตกต่างกันและจำนวนโมเลกุลของน้ำที่แตกต่างกันระหว่างชั้นภายใน ตัวอย่างเช่น ZnMn³⁺₂O₄ แบบ spinel (เช่น 2δ -Mn⁴⁺O₂ + Zn²⁺ + 2e⁻ → ZnMn³⁺₂O₄) เมื่อใช้ δ -MnO₂ แบบผงนาโน ในอิเล็กโทรไลต์แบบน้ำดังรูปที่ 4 ในขณะที่พบการแปรผกผันย้อนกลับของ MnO₂/ZnMnO₂ สำหรับ δ -MnO₂ แบบ hydrated (K_{0.11} Mn^{3.89+}O₂ · 0.7H₂O) ในอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (รูปที่ 4 b – c) ความจุของ δ -MnO₂ ในอิเล็กโทรไลต์แบบน้ำพบว่ามีค่าประมาณ 250 mAh · g⁻¹ ในขณะที่อิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย มีค่าประมาณ 120 mAh g⁻¹ เท่านั้น (รูปที่ 4 a – c) ซึ่งยืนยันถึงผลกระทบที่สำคัญของ ตัวทำละลายในแบตเตอรี่

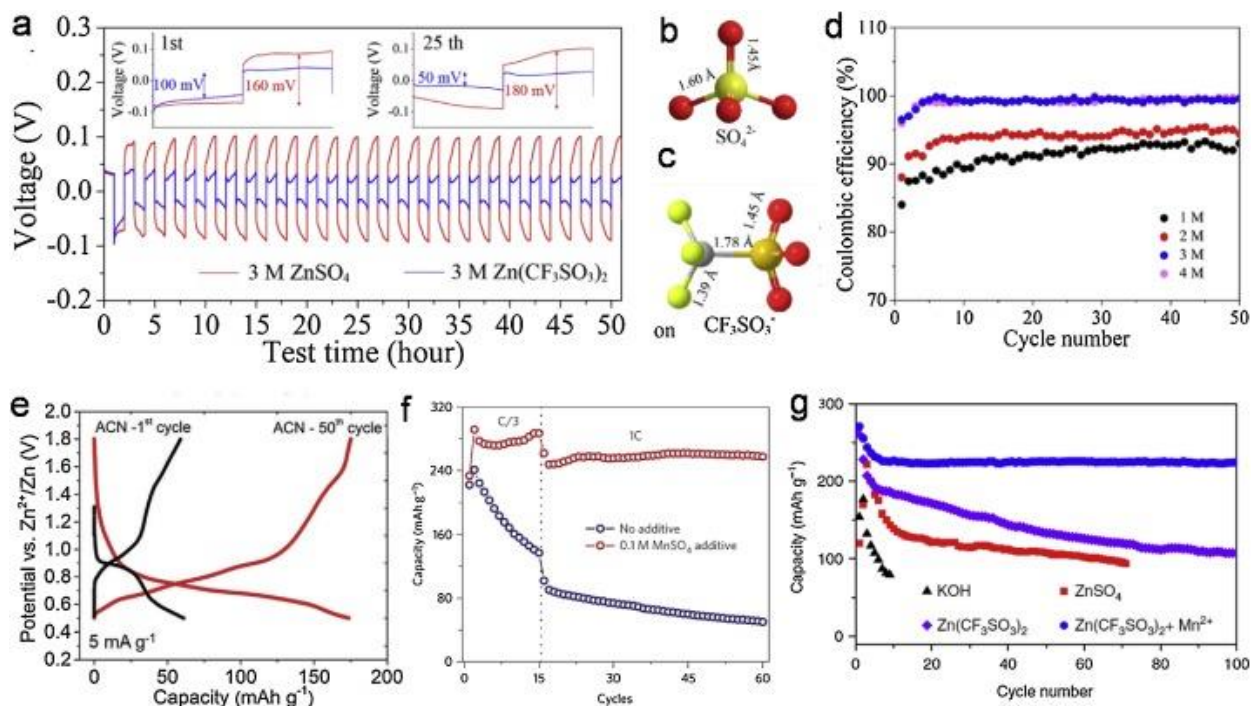
สังกะสี-ไอออนอย่างไรก็ตามความจุทั้งสองต่ำกว่าค่าทางทฤษฎีซึ่งแสดงให้เห็นถึงข้อจำกัดการใช้งานของ MnO_2 [1]

2.1.2.2 Electrolyte

สารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายเป็นที่นิยมในการวิจัยเกี่ยวกับแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนเนื่องจากปลอดภัยกว่าและราคาถูกกว่าและให้ความเสถียรที่ดีกว่าสำหรับทั้งขั้วบวกและแคโทด นอกจากนี้อิเล็กโทรไลต์แบบที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายที่เป็นกลางหรือเป็นกรดอ่อน ๆ เป็นที่ต้องการสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนเนื่องจากสังกะสีเดนไดรต์และ ZnO สามารถก่อตัวได้ง่ายกว่าในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นน้ำอัลคาไลน์ในขณะที่อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรดเข้มข้นสามารถกัดกร่อนขั้วแอโนดของสังกะสีและแผ่นเก็บกระแสได้ ปัจจุบันเกลือของสังกะสีไอออนที่นำมาใช้เป็นตัวถูกละลายได้แก่ ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ZnF_2 และ ZnCl_2 โดย ZnSO_4 และ $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ เป็นส่วนที่ใช้กันมากที่สุดเนื่องจากความเสถียรและความเข้ากันได้กับขั้วอิเล็กโทรด นอกเหนือจากการเลือกใช้ตัวทำละลายและเกลือแล้วยังมีปัจจัยอื่น ๆ ที่มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน ได้แก่ ปัจจัยจากเกลือเช่นความแตกต่างของพฤติกรรมการแตกตัว/การรวมตัว สำหรับเกลือที่แตกต่างกัน (เช่น ZnSO_4 และ $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$) ผลของความเข้มข้นโดยที่ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์อาจส่งผลต่อประสิทธิภาพของอิเล็กโทรด ผลของตัวทำละลายรวมถึงความสามารถในการละลายที่แตกต่างกันและประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่เป็นผลลัพธ์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายและไม่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย และผลจากสารเติมแต่งเป็นต้น

ในความแตกต่างระหว่าง ZnSO_4 และ $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ พบว่า $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ มีความสามารถในการผันกลับที่สูงและจลนศาสตร์ของการสะสม / การละลายของ Zn เกิดได้เร็วกว่า ประสิทธิภาพที่เหนือกว่าอาจเป็นผลมาจากแอนไอออน CF_3SO_3^- ที่มีขนาดใหญ่ (เทียบกับ SO_4^{2-} ที่มีประจุเป็นสองเท่า) ซึ่งจะลดจำนวนโมเลกุลของน้ำที่อยู่รอบ ๆ ไอออน Zn^{2+} และลดผลของ Solvation ซึ่งจะช่วยในการเคลื่อนที่ของไอออน Zn^{2+} และการถ่ายเทประจุ (รูปที่ 5 a-e). นอกจากนี้ความเข้มข้นของเกลืออาจส่งผลต่อประสิทธิภาพอย่างมากและสามารถปรับให้เหมาะสมได้ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติเฉพาะของอิเล็กโทรด (รูปที่ 5d) นอกจากนี้ผลของเกลือและความเข้มข้นแล้วยังสามารถสังเกตพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าที่แตกต่างกันได้ในอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายและไม่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ตัวอย่างเช่นแคโทด $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ให้ความจุสูงถึง $375 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ที่ 1C ในอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายที่มี $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ในกรณีในอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ใช้น้ำอย่าง AN เป็นตัวทำละลายมีความจุเพียง $60 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ และสาเหตุของความแตกต่างนี้อาจเป็นพลังงานการละลายตัวที่แตกต่างกันของ Zn^{2+} บนพื้นผิวอิเล็กโทรดซึ่งชนิด

และจำนวนโมเลกุลรอบ ๆ Zn^{2+} แตกต่างกัน อย่างไรก็ตามผลลัพธ์นี้ไม่ได้หมายความว่าอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย จะดีกว่าอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายเสมอไปเนื่องจากเราต้องพิจารณาการทำงานร่วมกันระหว่างอิเล็กโทรไลต์และอิเล็กโทรด [1]



รูปที่ 2.16 ผลของ Electrolyte ที่มีต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน (a) วัฏจักรกัลวานอสแตติกของเซลล์สมมาตร Zn / Zn ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 3 M $ZnSO_4$ และ 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ และกราฟแรงดันไฟฟ้าของวัฏจักรรอบแรกและรอบที่ 25 (b) SO_4^{2-} และ (c) $CF_3SO_3^-$ (d) การเปรียบเทียบ Coulombic Efficiency ของอิเล็กโทรด $ZnMn_2O_4$ โดยใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นต่างกันของ $Zn(CF_3SO_3)_2$ (e) เส้นโค้งโพลาริซชันการจ่ายประจุ / คายประจุของอิเล็กโทรด $V_2O_7 \cdot H_2O$ ในอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (f) การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวัฏจักรของอิเล็กโทรด α - MnO_2 ที่มีและไม่มีสารเติมแต่ง สารละลาย 0.1 M $MnSO_4$ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 2 M $ZnSO_4$ ที่ C/3 และ 1C ตามลำดับ (g) การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวัฏจักรของเซลล์ Zn / β - MnO_2 กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 45 wt% KOH (ที่ 0.32C) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 3 M $ZnSO_4$ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ และ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 3 M $Zn(CF_3SO_3)_2$ กับ สารละลาย 0.1 M $Mn(CF_3SO_3)_2$ สารเติมแต่งที่ 0.65 C ผลิตซ้ำโดยได้รับอนุญาต [1]

2.1.2.3 Zinc Anode Current Collector และ Separator

สำหรับขั้วแอโนดในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน นักวิจัยส่วนใหญ่ใช้แผ่นโลหะสังกะสีแบบบางหรือแผ่นฟอยล์โดยตรงในขณะที่การศึกษาบางส่วนได้ใช้ขั้วแอโนดสังกะสีแบบทำเอง นอกจากแผ่นฟอยล์สังกะสีทั่วไป

แล้วยังมีการใช้รูปแบบอื่น ๆ เช่นส่วนผสมระหว่าง สังกะสี คาร์บอนนำไฟฟ้า และสารยึดเกาะที่หล่อบนชั้นรองรับที่เป็นสื่อกระแสไฟฟ้า

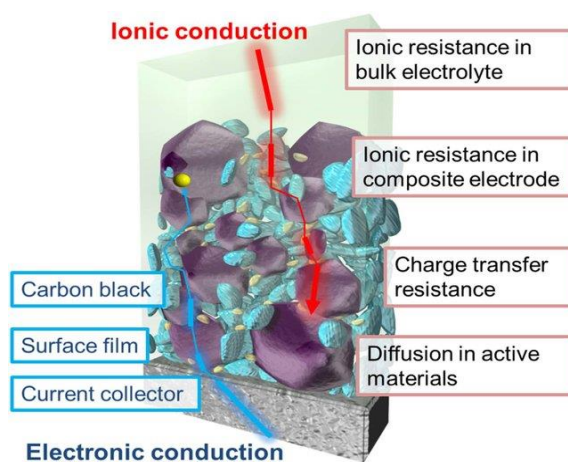
การเลือก ตัวกักเก็บกระแส (Current Collector) มีความสำคัญอย่างยิ่งสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน สำหรับการใช้งานจริงในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนแบบเชิงพาณิชย์ขั้วแคโทดและขั้วแอโนดสามารถหล่อบนแผ่นฟอยล์อลูมิเนียมและแผ่นฟอยล์ทองแดงที่ยืดหยุ่นได้ตามลำดับในการผลิตแบตเตอรี่ อย่างไรก็ตามตัวกักเก็บกระแสทั้งสองประเภทนี้ไม่เหมาะสมกับแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน เนื่องจากสภาพแวดล้อมที่เป็นกรดอ่อน ๆ ในอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นแผ่นฟอยล์หรือตาข่ายเหล็ก แผ่นฟอยล์หรือตาข่ายไทเทเนียม ตะแกรงนิกเกิลหรือโพลีคาร์บอน ผ้ายคาร์บอน กระจกคาร์บอน แผ่นอลูมิเนียมเคลือบคาร์บอน แผ่นเหล็กเคลือบคาร์บอน และแผ่นฟอยล์กราฟไฟต์ ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในปัจจุบัน

แผ่นกั้น (Separator) เป็นส่วนประกอบที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งในแบตเตอรี่เพื่อแยกอิเล็กโทรดและป้องกันการลัดวงจร แผ่นกั้นส่วนใหญ่จะเป็นใยแก้ว กระจกกรอง หรือพอลิเมอร์ [1]

2.1.3 Composite electrode

ขั้วไฟฟ้าคอมโพสิตที่มีสารทำปฏิกิริยา ผงคาร์บอน และสารยึดเกาะถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน เนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ในบริเวณที่มีอิเล็กตรอนและไอออนที่พื้นผิวของอนุภาคของสารทำปฏิกิริยา โดยทั่วไปสารทำปฏิกิริยาจะไม่สามารถนำอิเล็กตรอนหรือไอออนได้ดี หรือกล่าวได้ว่ามีความนำไฟฟ้าของทั้งอิเล็กตรอนและไอออนต่ำ ขั้วไฟฟ้าคอมโพสิตจะช่วยแก้ปัญหาดังกล่าวนี้ ขั้วไฟฟ้าแบบคอมโพสิตมีส่วนผสมคือสารทำปฏิกิริยา ผงคาร์บอนที่นำอิเล็กตรอนได้ดีและสารยึดเกาะที่ช่วยให้สารทั้งสองเกาะรวมกันได้ การเกาะกลุ่มของสารทั้งหมดนี้ทำให้ขั้วไฟฟ้ามีความพรุนเชิงโครงสร้าง ส่งผลให้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นตัวนำไอออนสามารถซึมผ่านได้ ดังนั้นขั้วไฟฟ้าคอมโพสิตจะสามารถนำอิเล็กตรอนและไอออนได้ดีขึ้น ค่าความนำไฟฟ้าโดยรวมของทั้งอิเล็กตรอนและไอออนจะสูงขึ้น ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจึงสามารถเกิดได้ทั่วทั้งขั้วคอมโพสิต ความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวของปฏิกิริยากับทิศทางเชิงลึกตามความหนาของขั้วและการนำไฟฟ้า/การนำไอออนในขั้วไฟฟ้าคอมโพสิตที่มีการเปลี่ยนแปลงตามลักษณะเชิงโครงสร้างของขั้ว เช่น ความหนาของขั้ว ฐานฐานวิทยาและความพรุนของขั้ว อัตราส่วนของสารองค์ประกอบของขั้ว และความสม่ำเสมอหรือความสมบูรณ์แบบของการผสมกันของสารองค์ประกอบในขั้ว

ในขั้วคอมโพสิตของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน อิเล็กตรอนและลิเทียมไอออนจะถูกส่งมาจากแผ่นกักเก็บกระแสและอิเล็กโทรไลต์ตามลำดับ ซึ่งการนำไฟฟ้าแปรผกผันกับความต้านทานภายในจำนวนหนึ่งในขั้วคอมโพสิต สัณฐานวิทยาของขั้วคอมโพสิตแปรผันกับการนำไฟฟ้า และการนำไอออนที่มีประสิทธิภาพในขั้วคอมโพสิต การนำไฟฟ้ายังได้รับอิทธิพลจากความต้านทานของแผ่นกักเก็บกระแสและฟิล์มบนพื้นผิว แผ่นกักเก็บกระแสอาจทำมาจากโลหะทองแดงสำหรับขั้วแอโนดหรืออะลูมิเนียมสำหรับขั้วแคโทด และความต้านทานของคาร์บอนและสารทำปฏิกิริยาที่ใช้ งาน การนำไอออนเกี่ยวข้องกับความต้านทานไอออนในอิเล็กโทรไลต์และการแพร่ของไอออนในสถานะของแข็งในสารทำปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเกิดขึ้นได้ดีกว่าในที่ ๆ มีความต้านทานต่ำ การกระจายของปฏิกิริยาที่ไม่ทั่วถึงอาจเกิดขึ้นภายในขั้วไฟฟ้าคอมโพสิตในทิศทางเชิงลึกโดยเฉพาะในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนขนาดใหญ่ที่มีความหนาของขั้วไฟฟ้ามาก [5]

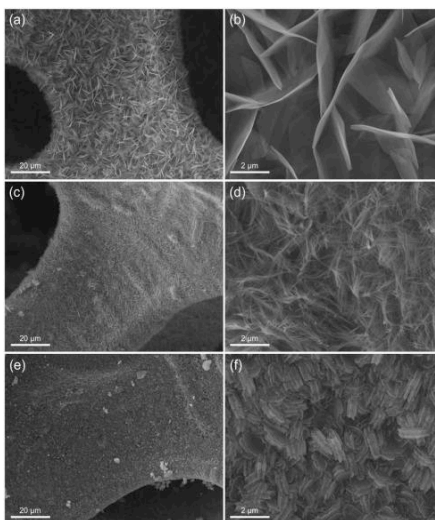


รูปที่ 2.17 ภาพประกอบแผนผังของขั้วคอมโพสิตในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน [5]

Wangwang Xu และคณะ [6] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการพัฒนาแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน วัสดุที่นำมาศึกษาใช้เป็นขั้วแคโทดคือ แมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) และวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) รวมไปถึงเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของการใช้อิเล็กโทรไลต์แบบมีน้ำเป็นองค์ประกอบและแบบไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ ผลการวิจัยพบว่าแมงกานีสออกไซด์มีแรงดันไฟฟ้าในการใช้งานสูงกว่าและมีประสิทธิภาพที่ยอมรับได้ แต่มีข้อจำกัดในเรื่องของอายุการใช้งานที่น้อย เนื่องจากเกิดการละลายของแมงกานีสไอออนในการประจุไฟ เมื่อเปรียบเทียบกับวานาเดียมออกไซด์ที่มีแรงดันไฟฟ้าที่ต่ำกว่า แต่มีประสิทธิภาพและอายุการใช้งานที่ยาวนานกว่าเนื่องจากมีความเสถียรของโครงสร้างและโมเลกุลของน้ำที่มีโครงสร้างของวานาเดียมเป็นฐาน ช่วยให้เกิดการแพร่ของสังกะสีไอออนอย่าง

รวดเร็ว และงานวิจัยพบว่าประจุลบและตัวทำละลายในอิเล็กโทรไลต์มีความสำคัญต่อการแพร่กระจายของประจุตัวพาและความเสถียรของขั้วไฟฟ้า ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนมักใช้สารละลาย $ZnSO_4$ และ $Zn(CF_3SO_3)_2$ เป็นอิเล็กโทรไลต์แบบมีน้ำเป็นองค์ประกอบเนื่องจากมีคุณสมบัติของเคมีไฟฟ้าที่ยอดเยี่ยม แต่ถ้ามีสถานะเป็นกรด อาจส่งผลต่อความเสถียรของขั้วสังกะสีแอโนดในระยะยาว เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้สารอินทรีย์เป็นอิเล็กโทรไลต์จะให้แรงดันไฟฟ้าที่สูงกว่า แต่มีประสิทธิภาพและอายุการใช้งานที่น้อยกว่ามากซึ่งเกิดจากสารอินทรีย์จะเกิดการแพร่อย่างรวดเร็ว และการละลายของโลหะในอิเล็กโทรไลต์มีความสามารถในการผันกลับได้สูง

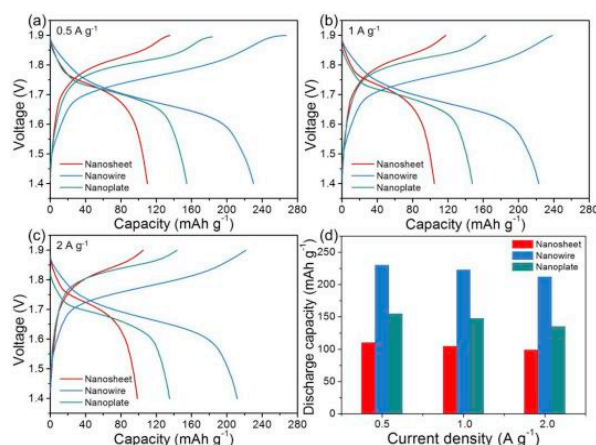
Wenxu Shang และคณะ [7] ได้ศึกษาการพัฒนาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสีโดยใช้วัสดุโคบอลต์สปีเนล มีกระบวนการดังนี้ ขั้นแรกคือสังเคราะห์โครงสร้างนาโนของขั้วไฟฟ้า $NiCo_2O_4$ โดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิแตกต่างกันจะได้โครงสร้างนาโน 3 ลักษณะคือ Nanosheet Nanowire และ Nanoplate ดังรูป



รูปที่ 2.18 รูปภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน(TEM) แสดงโครงสร้างนาโนที่มีลักษณะแตกต่างกันรูป (a-b) nanosheet (c-d) nanowire) และ (f-g) nanoplate [7]

จากนั้นนำมาวิเคราะห์สมบัติทางเคมีกายภาพ และทำการวัดและตรวจสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ ผลการวิจัยพบว่า ขั้วไฟฟ้าแบบ Nanowire มีประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีที่ดีที่สุดคิดเป็น 68.7% ของความจุไฟฟ้าทางทฤษฎีดังแสดงในรูปที่ 5 และเมื่อความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นแรงดันไฟฟ้าและความจุไฟฟ้าจะ

ค่อย ๆ ลดลง ในการทดลองเมื่อความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเพิ่มจาก $0.5-8 \text{ A g}^{-1}$ พบว่าอัตราการเก็บรักษาประจุมีค่ามากถึง 71.38%



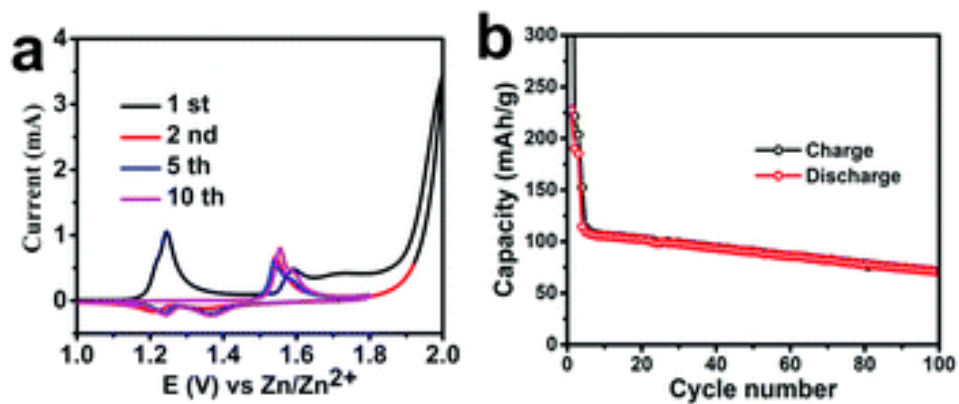
รูปที่ 2.19 แสดงถึงประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของโครงสร้างทั้ง 3 ลักษณะ [7]

Zhaoqiang Zhu [8] และคณะ ได้ศึกษาขั้วไฟฟ้า Ni,Zn-codoped MgCo_2O_4 สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบน้ำและแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบสามารถประจุไฟใหม่ได้ โดยมีกระบวนการดังนี้ ขั้นตอนแรกคือการสังเคราะห์ Ni,Zn-codoped MgCo_2O_4 ขั้นตอนที่สองคือการประดิษฐ์ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบอสมมาตร (Asymmetric supercapacitor: ASC) ขั้นตอนที่สามเป็นการประกอบแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบสามารถประจุไฟใหม่ได้ ผลการวิจัยพบว่าแบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วแคโทด Ni,Zn-codoped MgCo_2O_4 และขั้วแอโนด Zn มีความจุสูงมากถึง $1.93 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ และมีความผันกลับได้ในรอบของการอัดและการคายประจุทยอดเยี่ยม (ไม่มีการลดลงของค่าความจุเริ่มต้นก่อนจำนวนรอบการอัดและคายประจุที่ 30,000 รอบ) งานวิจัยนี้เป็นกลยุทธ์ใหม่ในการออกแบบและสร้างอิเล็กทรอนิกส์แบบสปิเนล ประสิทธิภาพสูงและปราศจากสารยึดเกาะสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดและแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุไฟใหม่ได้

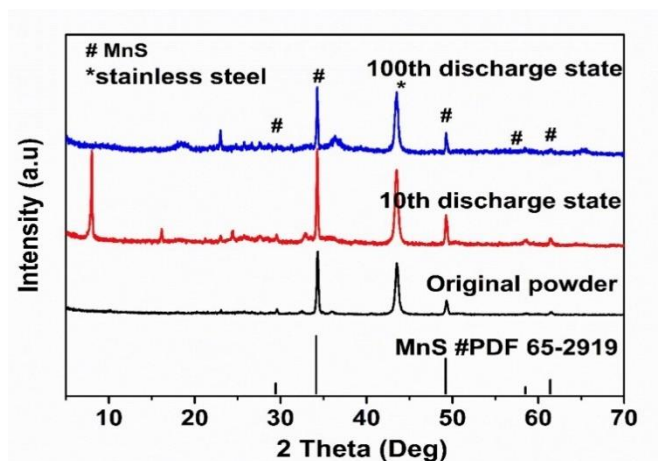
Wanwei Jiang [9] และคณะ ได้ศึกษาขั้วแคโทดที่ทนทานในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน โดยใช้วัสดุขั้วแคโทดแบบไฮบริดของ $\beta\text{-MnO}_2@C$ ที่มีประสิทธิภาพสูงที่ผ่านการ Plasma assisted milling เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ผลการวิจัยพบว่าอนุภาคไมโครไฮบริดที่มีรูพรุนจะประกอบด้วย MnO_2 Nanocrystallites ซึ่งรวมกันและห่อด้วยชั้นคาร์บอนบาง ๆ ซึ่งได้มาจากกราฟไฟต์ที่ขยายตัว ช่องว่างในอนุภาค $\beta\text{-MnO}_2@C$ ช่วยให้อิเล็กทรอนิกส์แทรกซึมระหว่างวัฏจักรการชาร์จและการจ่ายไฟแบบต่อเนื่อง ในขณะที่การผสมผสานกับคาร์บอนช่วยเพิ่มการนำไฟฟ้าของขั้วแคโทดแบบไฮบริดและช่วยลดการละลายของ MnO_2 ดังนั้น $\beta\text{-MnO}_2@C$ แบบไฮบริดให้ความเสถียร

ของรอบการชาร์จและการจ่ายไฟที่ยอดเยี่ยมโดยมีความจุสูงถึง 130 mAh/g สำหรับ 400 รอบ ที่กระแสไฟฟ้า 300 mA·g⁻¹ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(CF₃SO₃) ความสามารถในการเก็บประจุนี้เป็นค่าสูงสุดในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุแคโทดแบบ MnO₂ สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

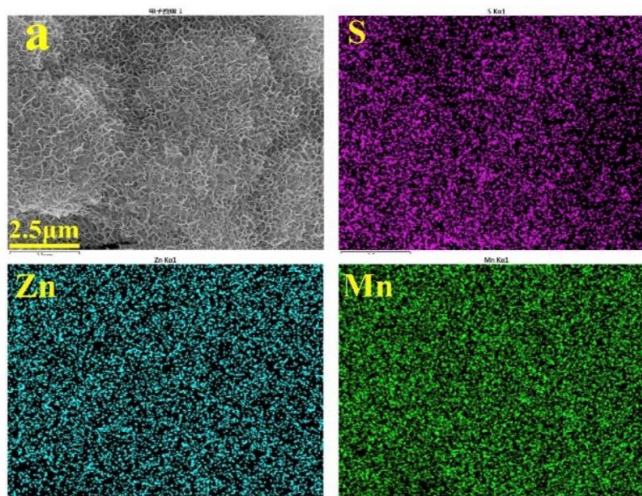
Wenbao Liu [10] และคณะได้ศึกษาการกักเก็บไอออนของ Zn บนโลหะซัลไฟด์อย่าง MnS ผลจากการศึกษากราฟ Cyclic Voltammogram ของ MnS แสดงในรูปที่ 2.9a จะเห็นได้ว่าในวัฏจักรรอบแรก ไม่มี Peak ของการ Reduction แต่มี Peak ของการ Oxidation สามจุดเกิดขึ้นที่ 1.25 V, 1.6 V และ 2.0 V และต่อมามีสอง Peak ของ Reduction ที่ 1.35 V และ 1.25 V และสอง Peak ของการ Oxidation ที่ 1.55 V และ 1.6 V ปรากฏในวัฏจักรที่ 2 วัฏจักรที่ 5 และวัฏจักรที่ 10 ตามลำดับ และจากการทดสอบ Galvanostatic Cycling ของ MnS ที่กระแสไฟฟ้าความหนาแน่น 100 mA g⁻¹ ในสองวัฏจักรแรกดำเนินการสำหรับการกระตุ้นด้วยไฟฟ้าเคมี จากนั้นขั้วไฟฟ้า MnS จะคายประจุและชาร์จประจุเป็น 100 วัฏจักรในช่วงศักย์ตั้งแต่ 1.0 V ถึง 1.8 V ที่ความหนาแน่นกระแส 500 mA g⁻¹ จากรูปที่ 2.10 ค่าความจุของการชาร์จประจุครั้งแรกคือ 663.5 mA h g⁻¹ และค่าความจุของการคายประจุครั้งแรกคือ 221 mA h g⁻¹ ที่ความหนาแน่นกระแส 100 mA g⁻¹ แสดงให้เห็นว่า MnS มีค่าความจุของการคายประจุของวัฏจักรอยู่ที่ 110 mA h g⁻¹ ที่ความหนาแน่นกระแส 500 mA g⁻¹ และมีค่าความจุของการคายประจุแบบผันกลับได้ 70 mA h g⁻¹ หลังผ่านไป 100 วัฏจักรซึ่งมีค่าประมาณ 63.6% ของค่าการคายประจุครั้งแรก แม้ว่า MnS อาจเสียหายจากการกระตุ้นทางเคมีไฟฟ้าที่ซับซ้อนในสามวัฏจักรแรกดังที่แสดงในรูปแบบ XRD ภายนอกของ ขั้วแคโทด MnS แคโทด ดังรูปที่ 2.10 หลังจากผ่านไปสามวัฏจักรเฟสของ MnS ยังคงค่อนข้างเสถียรซึ่งหมายความว่า MnS มีประสิทธิภาพการผันกลับที่สูงที่จำนวนวัฏจักรสูง สอดคล้องกับผลจากการทดสอบ Galvanostatic Cycling และพบว่ามีปริมาณสังกะสีสูงอยู่ในสถานะคายประจุอย่างเต็มที่ของแคโทด MnS ในภาพ EDS ดังรูปที่ 2.11 ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการกักเก็บไอออนของสังกะสี แสดงให้เห็นว่า MnS มีความจุสูงและมีความสามารถในการผันกลับได้สูงและประสิทธิภาพของวัฏจักรที่มั่นคงซึ่งบ่งชี้ว่า MnS สามารถเป็นวัสดุแคโทดชนิดใหม่ที่ดีสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน



รูปที่ 2.20 (a) Cyclic Voltammogram ของ MnS ที่อัตรา 0.5 mV s^{-1} (b) Galvanostatic Cycling ของ MnS ที่ ความหนาแน่นกระแส 500 mA g^{-1} [10]

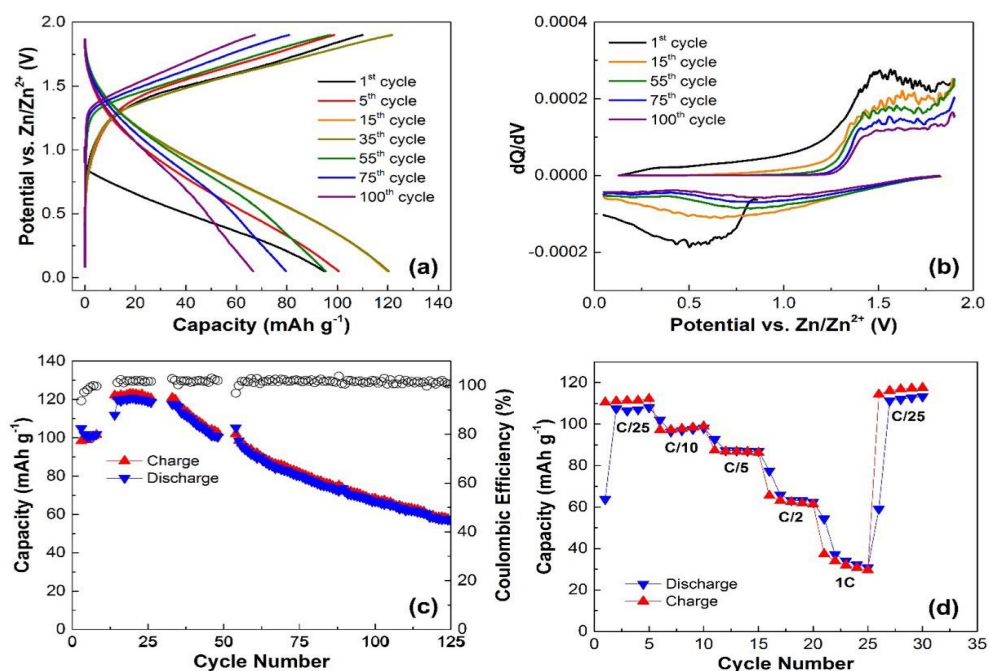


รูปที่ 2.21 ex situ XRD ของ MnS ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน [10]

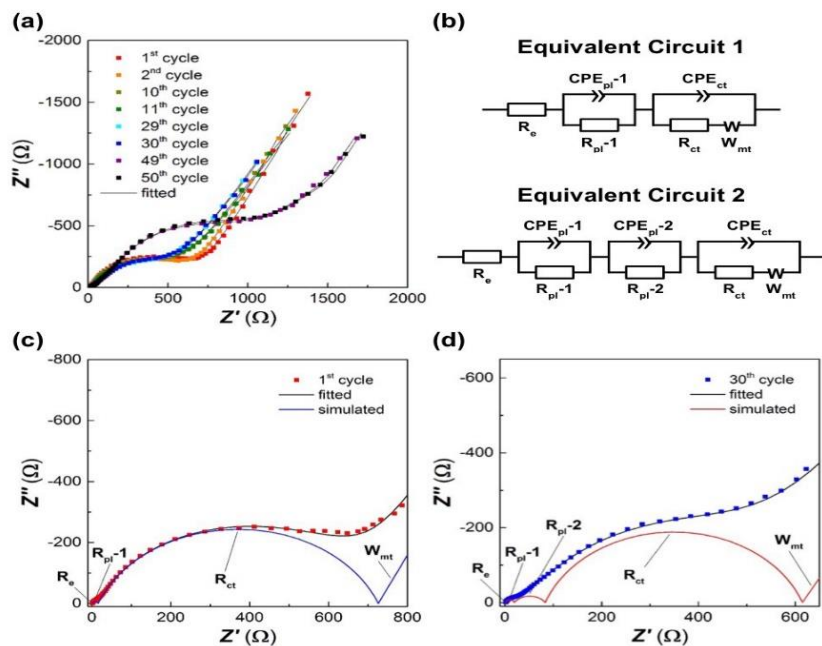


รูปที่ 2.22 ภาพ EDS ของสถานการณ์คายประจุอย่างเต็มที่ของ MnS [10]

Sang-Don Han [11] และคณะได้ทำการศึกษากลไกของการแทรกของ Zn ใน δ -MnO₂ ที่มีโครงสร้างแบบนาโนบนแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบตัวทำละลายอินทรีย์ ทดสอบโดยวิธี Galvanostatic Cycling .ใช้ δ -MnO₂ เป็นแคโทดและประกอบเซลล์แบตเตอรี่แบบถ่านนาฬิกา 2032 โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ 0.5 M Zn(TFSI)₂ ใน Acrylonitrile ทดสอบในช่วงความต่างศักย์ระหว่าง 0.05 ถึง 1.9 V อัตราการไหลของกระแส 0.04C ที่อุณหภูมิห้อง และทดสอบหาค่าความต้านทานทางไฟฟ้าโดยใช้เทคนิคการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อนจากสมบัติไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Impedance Spectroscopy: EIS) โดยวัดที่ความถี่ตั้งแต่ 100 kHz ถึง 8 mHz แอมพลิจูดแรงดันไฟฟ้า 10 mV ผลที่ได้พบว่า เซลล์แบตเตอรี่ Zn/ δ -MnO₂ มีประสิทธิภาพของวัฏจักรการคาย/ชาร์จประจุที่ดี ให้ค่าความจุสูงสุดที่ 123 mAh g⁻¹ ที่ความต่างศักย์ 1.25 V เปรียบเทียบกับเซลล์ Zn/Zn²⁺ และพบว่าการแทรกสอดของ Zn ใน δ -MnO₂ เป็นแบบผันกลับได้ในระบบที่เป็นแบบตัวทำละลายอินทรีย์และไม่มีการแทรกแซงจากไอออน H⁺ หรือโปรตอน เมื่อพิจารณาในวัฏจักรระยะยาวพบว่าค่าความต้านทานและค่าความจุลดลงอันเป็นผลมาจากประสิทธิภาพของอิเล็กโทรไลต์ที่ลดลง ผลจากปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นที่ทำให้เกิด ZnO บนพื้นผิว Electrode และผลจากการละลายตัวของ Mn เล็กน้อย



รูปที่ 2.23 (a) กราฟความต่างศักย์เทียบกับความจุ (b) เส้นโค้ง dQ/dV ที่สอดคล้องกันและ (c) กราฟความจุเทียบกับจำนวนวัฏจักรของเซลล์ Zn/ δ -MnO₂ ที่อัตรา C/25 (d) กราฟความจุเทียบกับจำนวนวัฏจักรของเซลล์ Zn / δ -MnO₂ ที่อัตราความหนาแน่นกระแสต่างกัน [11]

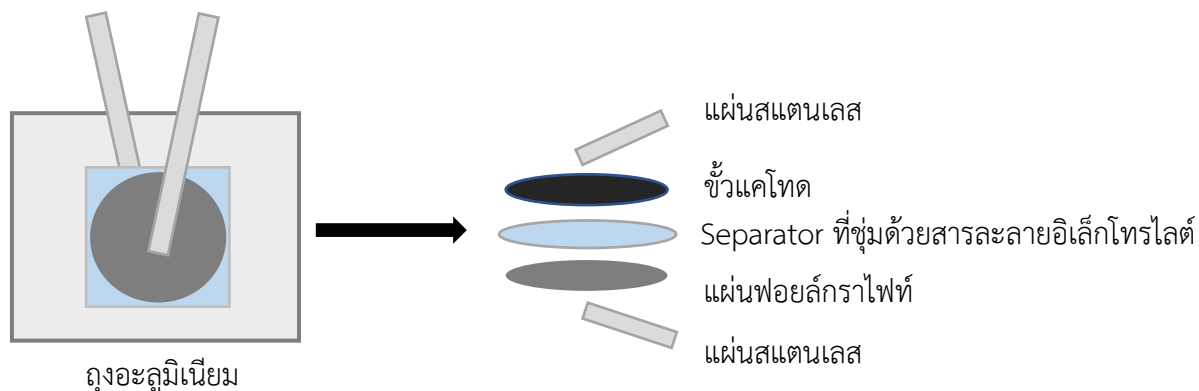


รูปที่ 2.24 (a) สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ไฟฟ้าเคมีของเซลล์ Zn/ δ -MnO₂ ที่ได้รับที่จุดของวัฏจักรที่ต่างกัน (ที่ อัตรา C/25) (b) แผนภาพวงจรเทียบเท่าที่ใช้สำหรับการติดตั้ง (c) ภาพขยายของสเปกตรัมอิมพีแดนซ์ที่ติดตั้งวัฏจักรที่ 1 และ (d) ภาพขยายของสเปกตรัมอิมพีแดนซ์ที่ติดตั้งวัฏจักรที่ ตามวงจรที่เทียบเท่าจากรูปที่ 2.13b [11]

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 แผนภาพแสดงเซลล์แบตเตอรี่โดยรวม



รูปที่ 3.1 แบบจำลองของเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้ในการทดลอง

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. Manganese Sulfide (MnS)
2. Delta-Manganese Dioxide ($\text{MnO}_2\text{-}\delta$)
3. Gamma- Manganese Dioxide ($\text{MnO}_2\text{-}\gamma$)
4. Zinc Trifluoromethanesulfonate ($\text{Zn}(\text{OTf})_2$)
5. Tetrahydrofuran (THF)
6. N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)
7. Polyvinylidene Fluoride (PVDF)
8. Carbon Black (C65)

3.2.2. วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

1. แผ่นฟอยล์กราฟไฟท์ (Graphite Foil)
2. แผ่นกั้นพอลิโพรพิลีน (Polypropylene separator)
3. ถังอะลูมิเนียม

4. ลวดทองแดง
5. แผ่นสังกะสี

3.2.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. แม่พิมพ์ขี้แคโทด
2. เครื่องซีลสุญญากาศ
3. เตาลวดให้ความร้อน
4. ตู้อบสาร
5. เครื่องแก้วอื่นๆ ในห้องปฏิบัติการ ได้แก่ ปีกเกอร์ กระจกบอทวง แท่งแก้วคน
6. เครื่องชั่งสารทศนิยม 4 ตำแหน่ง
7. ไมโครปิเปต
8. ครกบดสาร
9. แท่งแม่เหล็กกวนสาร
10. ซ้อนตักสาร
11. กระจกชั่งสาร
12. ขวดแก้วใส่สารขนาดเล็ก, ขวดสีชาขนาดเล็ก
13. ที่คีบพลาสติก

3.2.4 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

1. Battery Analyzer

3.3 วิธีการดำเนินการทดลอง

3.3.1 การเตรียมสารละลาย Binder (ความเข้มข้น 5% m/v ปริมาตร 2 mL)

1. ใช้กระจกบอทวงตวง NMP 2 mL ลงในขวดสีชา
2. ชั่ง PVDF 100 mg แล้วเทลงในขวดสีชาที่มี NMP
3. ใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารแล้วนำไปผสมบนเครื่องกวนสารจนกว่าสารจะละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

3.3.2 การเตรียม Slurry Mixture ของขี้แคโทด (โดยใช้อัตราส่วน Active Material/Carbon/Binder

Solution 80:10:10 โดยมวล ปริมาณรวมเท่ากับ 100 mg)

1. ชั่ง Active Materials (MnO_2 หรือ MnS) 80 mg โดยใช้กระดาษชั่งสาร
2. ชั่ง C65 10 mg โดยใช้กระดาษชั่งสาร
3. นำ Active Materials เทผสมกับ C65 ลงในขวดแก้ว
4. ตวงสารละลาย Binder ความเข้มข้น 5% m/v ปริมาตร 200 μL โดยใช้ไมโครปิเปตแล้วหยดลงบนของผสมในขวดแก้ว
5. ผสมสารทั้งสามให้เป็นเนื้อเดียวกันโดยใช้แท่งแม่เหล็กกวนสาร กวนประมาณ 3 ชั่วโมงเพื่อให้มั่นใจว่าสารผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้ดี (หาก Slurry Mixture มีความหนืดมากเกินไปให้ใช้ไมโครปิเปตเติม NMP เล็กน้อย)

3.3.3 การเตรียมสารละลาย Electrolyte (ความเข้มข้น 0.5 M $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ 10 mL โดยใช้ THF เป็นตัวทำละลาย)

1. ใช้กระบอกตวงตวง THF ปริมาตร 10 mL ในตู้ดูดควัน แล้วเทลงในขวดแก้ว
2. ชั่งน้ำหนัก $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ 1.8177 g โดยใช้กระดาษชั่งสาร แล้วเทลงในขวดแก้วที่มี THF
3. ใส่แท่งแม่เหล็กกวนสารแล้วนำไปผสมบนเครื่องกวนสารจนกว่าสารจะละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

3.3.4 การขึ้นรูปขั้วแคโทด

1. นำแผ่นฟอยล์กราไฟท์มาวางบนแผ่นเรียบแล้วเช็ดทำความสะอาดด้วยแอลกอฮอล์
2. นำ Slurry Mixture ที่ได้จากข้อ 3.3.2 มาเทลงบนแผ่นฟอยล์กราไฟท์ที่เตรียมไว้ จากนั้นเกลี่ย Slurry Mixture โดยใช้ใบมีด เกลี่ยให้เป็นแผ่นบางๆ
3. นำแผ่นแคโทดที่ได้วางบน Heater แล้วปรับอุณหภูมิประมาณ 70-80 $^{\circ}\text{C}$ เพื่อระเหย NMP ออก
4. นำแผ่นแคโทดที่แห้งแล้วมาตัดเป็นแผ่นวงกลมโดยใช้แม่พิมพ์และค้อน

3.3.5 การประกอบเซลล์แบตเตอรี่

1. ตัดถุงอะลูมิเนียมเป็นสี่เหลี่ยม ขนาด 5x5 cm^2
2. ตัดแผ่นสังกะสี ให้มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับแผ่นขั้วแคโทดโดยใช้แม่พิมพ์และค้อน
3. ตัดแผ่นสแตนเลสความยาว 5 cm จำนวน 2 เส้น
4. นำลวดแผ่นสแตนเลสและถุงอะลูมิเนียมไปซีลสุญญากาศ โดยให้ปลายด้านหนึ่งของแผ่นสแตนเลสยื่นออกด้านนอกของถุง และอีกปลายด้านหนึ่งอยู่ด้านในถุง
5. ตัดแผ่นกั้นโพลีโพรพิลีน (PP) เป็นสี่เหลี่ยมขนาด 1.5x1.5 cm^2 แล้วใช้ไมโครปิเปต

หดยดสารละลายอิเล็กโทรไลต์บดแผ่นกั้นพอลิโพรพิลีน ให้ชุ่มก่อนนำไปประกอบเซลล์ ตรวจสอบให้สารอิเล็กโทรไลต์ซึมผ่านทั้ง 2 ด้านเพราะแผ่นกั้นพอลิโพรพิลีน มีด้านที่ซึมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ช้ากว่าอีกด้านหนึ่ง

6. นำแผ่นขั้วแคโทดที่ตัดเป็นวงกลมแล้ว มาประกอบกับแผ่น separator ที่ชุ่มด้วยอิเล็กโทรไลต์ และแผ่นสังกะสี โดยให้แผ่นกั้นอยู่ตรงกลาง
7. ใช้ที่คีบพลาสติกเพื่อป้องกันไฟฟ้าลัดวงจร คีบแผ่นขั้วแคโทดให้สัมผัสกับแผ่นสแตนเลส 1 เส้น และคีบแผ่นสังกะสีให้สัมผัสกับแผ่นสแตนเลสอีก 1 เส้น โดยระมัดระวังไม่ให้แผ่นสแตนเลสทั้งสองฝั่งสัมผัสกันเพื่อป้องกันการเกิดไฟฟ้าลัดวงจร
8. ใช้ไมโครปิเปตหดยดสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มลงในถุงอะลูมิเนียมอีกเล็กน้อย จากนั้นนำไปซีลสุญญากาศปิดถุงทั้ง 4 ด้าน

3.3.6 การทดสอบเซลล์โดยใช้เครื่อง Battery Analyzer



รูปที่ 3.2 เครื่อง Battery Analyzer ที่ใช้ในการทดลอง

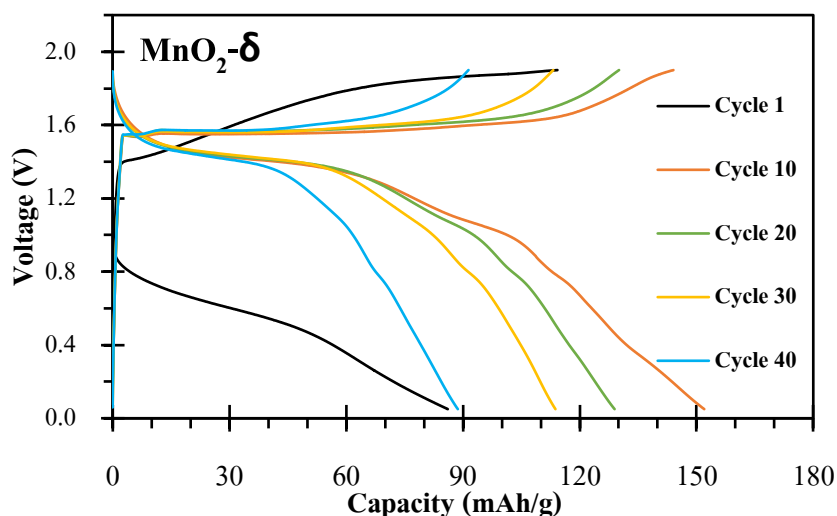
บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคการอัดและคายประจุด้วยกระแสคงที่

ในงานวิจัยนี้ได้นำเทคนิคการอัดและคายประจุด้วยกระแสคงที่ (Galvanostatic charge-discharge performance) มาใช้สำหรับวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบอินทรีย์ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร โดยใช้กระแสไฟฟ้าคงที่เพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงของแรงดันและความจุของแบตเตอรี่ โดยในการทดสอบจะกำหนดช่วงของแรงดันตอนอัดและคายประจุอยู่ระหว่าง 0.05 ถึง 1.9 โวลต์ และใช้อัตราการชาร์จที่ 0.05C ได้ผลการทดลองดังนี้

4.1.1 ผลการศึกษาความจุของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้เดลต้าแมงกานีสไดออกไซด์ ($\delta\text{-MnO}_2$) เป็นสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทด

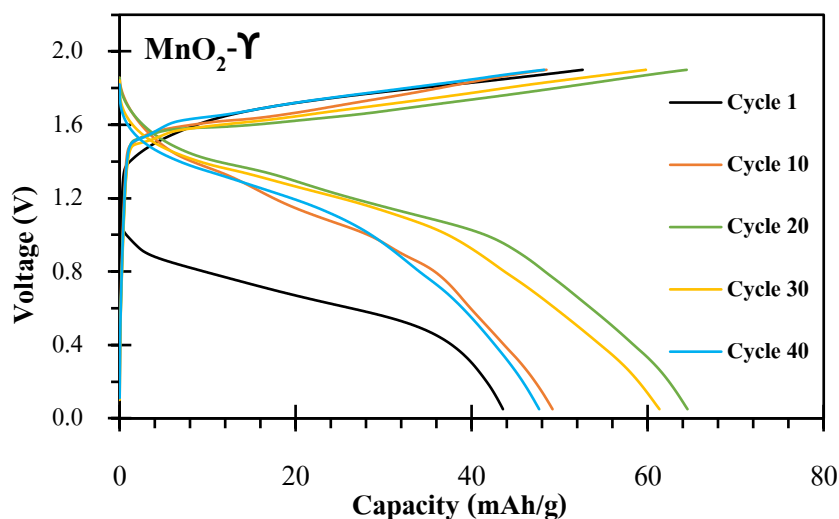


รูปที่ 4.1 กราฟกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้เดลต้าแมงกานีสไดออกไซด์ ($\delta\text{-MnO}_2$) เป็นสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทด

จากรูปที่ 4.1 พบว่าแบตเตอรี่ $\text{Zn}/\delta\text{-MnO}_2$ ที่ความหนาแน่นกระแส 15.43 mA/g (กำหนดให้ 1C = 308.65 mAh/g) มีความจุแบตเตอรี่ในตอนอัดและคายประจุครั้งแรก 114.27 mAh/g และ 86.09 mAh/g ตามลำดับ ดังนั้นมีความจุแบตเตอรี่ที่สูญเสียไปครั้งแรกคือ 28.18 mAh/g และเมื่อทดสอบการชาร์จและดิสชาร์จ

แบตเตอรี่จนถึง 40 รอบนั้นพบว่าเมื่อมีรอบการใช้มากขึ้นส่งผลให้แบตเตอรี่มีความจุไฟฟ้าลดลงซึ่งคงเหลือเท่ากับ (Capacity retention) 91.76 mAh/g หรือมีค่า 80.30%

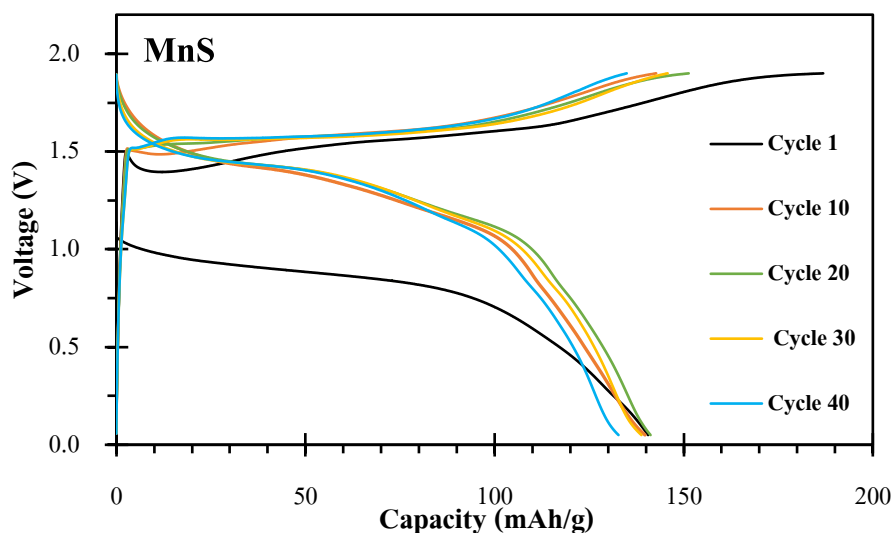
4.1.2 ผลการศึกษาความจุของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้แกมมาแมงกานีสไดออกไซด์ (γ - MnO_2) เป็นสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทด



รูปที่ 4.2 กราฟกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้แกมมาแมงกานีสไดออกไซด์ (γ - MnO_2) เป็นสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทด

จากรูปที่ 4.2 พบว่าแบตเตอรี่ $\text{Zn}/\gamma\text{-MnO}_2$ ที่ความหนาแน่นกระแส 12.54 mA/g (กำหนดให้ 1C = 251 mAh/g) มีความจุแบตเตอรี่ในตอนที่อัดและคายประจุครั้งแรก 52.61 mAh/g และ 43.55 mA/g ตามลำดับ ดังนั้นมีความจุแบตเตอรี่ที่สูญเสียไปครั้งแรกคือ 9.06 mAh/g และเมื่อทดสอบการชาร์จและดิสชาร์จแบตเตอรี่จนถึง 40 รอบนั้นพบว่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ (capacity retention) 45.04 mAh/g หรือมีค่า 85.61%

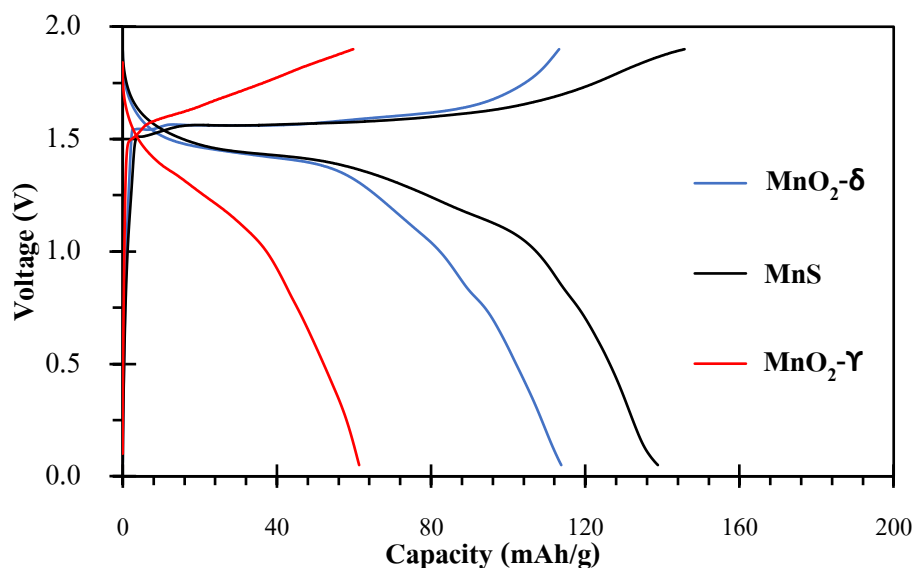
4.1.3 ผลการศึกษาความจุของแบตเตอรี่ที่ใช้แมงกานีสไดซัลไฟด์ (MnS) เป็นสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทด



รูปที่ 4.3 กราฟพล็อตวोलต์แอมป์ของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้แมงกานีสไดซัลไฟด์ (MnS) เป็นสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทด

จากรูปที่ 4.3 พบว่าแบตเตอรี่ Zn/MnS ที่ความหนาแน่นกระแส 16.70 mA/g (กำหนดให้ 1C = 334.08 mAh/g) มีความจุแบตเตอรี่ในตอนที่อัดและคายประจุครั้งแรก 186.87 mAh/g และ 140.58 mAh/g ตามลำดับ ดังนั้นมีความจุแบตเตอรี่ที่สูญเสียไปครั้งแรกคือ 46.29 mAh/g และเมื่อทดสอบการชาร์จและดีสชาร์จแบตเตอรี่จนถึง 40 รอบนั้นพบว่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ (capacity retention) 132.74 mAh/g หรือมีค่า 94.42%

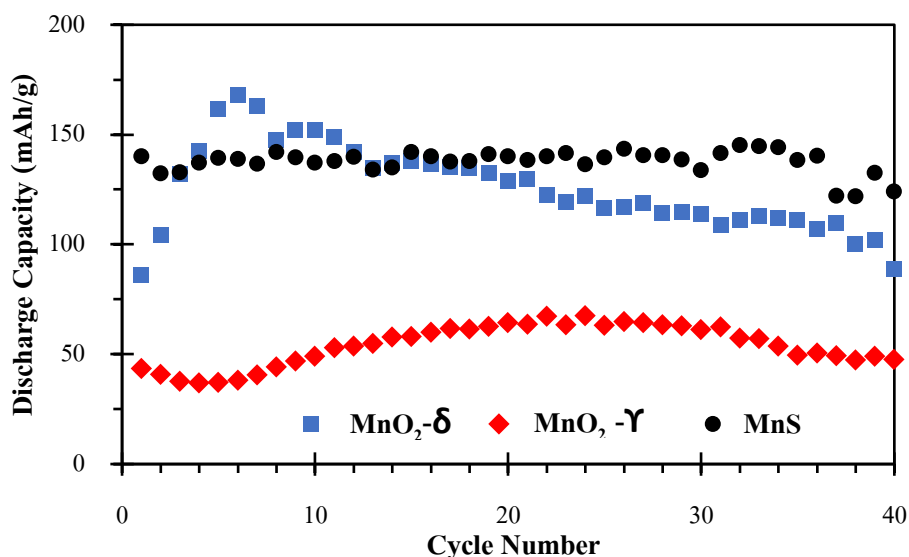
4.1.4 การเปรียบเทียบค่าความจุของแบตเตอรี่ที่ใช้สารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทดที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.4 กราฟัลบูวาโนสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้สารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทดที่ต่างกันที่ Cycle 30

จากรูปที่ 4.4 พบว่าแบตเตอรี่ที่ใช้สารทำปฏิกิริยาคือแกมมาแมงกานีสไดออกไซด์ (γ -MnO₂) เกล็ด้าแมงกานีสไดออกไซด์ (δ -MnO₂) และแมงกานีสซัลไฟด์ (MnS) เป็นขั้วแคโทดแสดงค่าความสามารถในการเก็บประจุโดยเฉลี่ยที่ 61 113 และ 139 mAh/g ตามลำดับจะเห็นได้ว่าแมงกานีสซัลไฟด์มีค่าความจุที่สูงสุดที่สุด

4.2 การวิเคราะห์สมบัติไฟฟ้าเคมีด้วยการทดสอบเสถียรภาพต่อรอบ



รูปที่ 4.5 แสดงค่าความจุของเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้สารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทดที่แตกต่าง ที่อัตราการชาร์จ 0.05C จำนวน 40 รอบ

จากรูปที่ 4.5 การวิเคราะห์สมบัติไฟฟ้าเคมีด้วยการทดสอบเสถียรภาพต่อรอบของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้แกมมาแมงกานีสไดออกไซด์ (γ -MnO₂) เดลต้าแมงกานีสไดออกไซด์ (δ -MnO₂) และแมงกานีสซัลไฟด์ (MnS) เป็นสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทดโดยวัดจากค่าความจุไฟฟ้าของการกักเก็บพลังงาน ที่อัตราการชาร์จที่ 0.05C จำนวน 40 รอบการอัดและคายประจุ พบว่าแมงกานีสซัลไฟด์ (MnS) สามารถรักษาอัตราค่าความจุไฟฟ้าในการกักเก็บพลังงานได้อย่างมีประสิทธิภาพทางไฟฟ้าได้ดีที่สุดและรักษาเสถียรภาพได้สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วแคโทดของแกมมาแมงกานีสไดออกไซด์ (γ -MnO₂) และเดลต้าแมงกานีสไดออกไซด์ (δ -MnO₂)

และจากผลการทดลอง 4.1 และ 4.2 เมื่อทำการเปรียบเทียบเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้แกมมาแมงกานีสไดออกไซด์ (γ -MnO₂) เดลต้าแมงกานีสไดออกไซด์ (δ -MnO₂) และแมงกานีสซัลไฟด์ (MnS) เป็นสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทด ทั้งสามเซลล์จะมีแนวโน้มที่เหมือนกันอย่างแรกคือในช่วงแรกจะมีค่าความจุไฟฟ้าต่ำอาจเนื่องมาจากสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทดนั้นยังไม่ถูกกระตุ้นและการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดได้น้อยและอย่างที่ที่สองคือเมื่อมีรอบการใช้งานที่มากขึ้นนั้นจะทำให้แบตเตอรี่มีความจุไฟฟ้าลดลง ซึ่งเกิดจากการที่แบตเตอรี่มีสภาพการนำไฟฟ้าที่แย่งหรืออาจจะเป็นผลมาจากประสิทธิภาพของอิเล็กโทรไลต์ที่ลดลง และพบว่าเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้แมงกานีสซัลไฟด์ (MnS) เป็นสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทด มี Capacity retention ที่สูงสุดอีกทั้งยังมี

เสถียรภาพจะเห็นได้จากรูปที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบวัฏจักรการอัดและคายประจุที่ 10 20 30 และ 40 มีการลดลงของค่าความจุค่อนข้างน้อยกว่าและเกาะกลุ่มมากกว่าแกมมาแมงกานีสไดออกไซด์ (γ -MnO₂) และเตลต้าแมงกานีสไดออกไซด์ (δ -MnO₂) เนื่องจากแมงกานีสซัลไฟด์ (MnS) มีเสถียรภาพทางเคมีสูงกว่าและเกิดการเสียรูปทางโครงสร้างได้น้อยกว่า

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผล

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสมบัติของวัสดุชนิดใหม่ที่ทำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้าเพื่อแก้ปัญหาปัจจุบันของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนและเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์แบตเตอรี่ที่ใช้แมงกานีสซัลไฟด์ (MnS) ซึ่งเป็นวัสดุชนิดใหม่ที่ทำมาศึกษากับเซลล์แบตเตอรี่ที่ใช้เตลต้าแมงกานีสไดออกไซด์ (δ -MnO₂) และแกมมาแมงกานีสไดออกไซด์ (γ -MnO₂) ซึ่งเป็นวัสดุชนิดเก่าที่ใช้เป็นสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทด โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบอินทรีย์ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร นำมาทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ด้วยการอัดและคายประจุแบบใช้กระแสไฟฟ้าคงที่ (Galvanostatic charge - discharge) โดยใช้อัตราการชาร์จที่ 0.05C จำนวนทั้งหมด 40 รอบ พบว่าเมื่อทำการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ในการอัดและคายพลังงานแก่แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้แกมมาแมงกานีสไดออกไซด์ (γ -MnO₂) เตลต้าแมงกานีสไดออกไซด์ (δ -MnO₂) และแมงกานีสซัลไฟด์ (MnS) เป็นสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทด แสดงค่าความสามารถในการเก็บประจุที่ประมาณ 61 113 และ 139 mAh/g ตามลำดับจะเห็นได้ว่าค่าความสามารถในการเก็บประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนที่ใช้แมงกานีสซัลไฟด์ (MnS) เป็นสารทำปฏิกิริยาในขั้วแคโทดมีค่าสูงที่สุดและเมื่อตรวจสอบเสถียรภาพต่อรอบของขั้วไฟฟ้าหลังการอัดและคายประจุจำนวน 40 รอบ พบว่าขั้วแคโทดที่ใช้แมงกานีสซัลไฟด์ (MnS) เป็นสารทำปฏิกิริยาสามารถรักษาอัตราค่าความจุของการกักเก็บพลังงานได้อย่างมีเสถียรภาพทางไฟฟ้าได้ดีที่สุด และยังคงค่าประสิทธิภาพการชาร์จได้ถึงร้อยละ 94.42 ซึ่งเป็นไปตามสมมติฐาน

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรมีการศึกษาวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทดก่อนและหลังทดสอบเซลล์แบตเตอรี่เพื่อนำมาอธิบายประกอบกับผลการทดลอง

5.2.2 ควรมีการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยวิธี Cyclic Voltammetry เพื่อหาพิกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน

เอกสารอ้างอิง

- [1] Ming, J., Guo, J., Xia, C., Wang, W., & Alshareef, H. N. (2019). Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 135, 58-84.
- [2] Konarov, A., Voronina, N., Jo, J. H., Bakenov, Z., Sun, Y.-K., & Myung, S.-T. (2018). Present and Future Perspective on Electrode Materials for Rechargeable Zinc-Ion Batteries. *ACS Energy Letters*, 3 (10), 2620-2640.
- [3] Li, W., Wang, K., Cheng, S., & Jiang, K. (2018). A long-life aqueous Zn-ion battery based on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ cathode. *Energy Storage Materials*, 15.
- [4] Zhang, W., Zhai, X., Zhang, Y., Wei, H., Ma, J., Wang, J., Liang, L., Liu, Y., Wang, G., Ren, F., & Wei, S. (2020). Application of Manganese-Based Materials in Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries [Mini Review]. *Frontiers in Energy Research*, 8 (195).
- [5] Orikasa, Y., Gogyo, Y., Yamashige, H., Katayama, M., Chen, K., Mori, T., Yamamoto, K., Masese, T., Masese, T., Inada, Y., Ohta, T., Siroma, Z., Kato, S., Kinoshita, H., Arai, H., Ogumi, Z., & Uchimoto, Y. (2016). Ionic Conduction in Lithium Ion Battery Composite Electrode Governs Cross-sectional Reaction Distribution. *Scientific reports*, 6, 26382.
- [6] Xu, W., & Wang, Y. (2019). Recent Progress on Zinc-Ion Rechargeable Batteries. *Nano-Micro Letters*, 11 (1), 90.
- [7] Shang, W., Yu, W., Tan, P., Chen, B., Xu, H., & Ni, M. (2019). A high-performance Zn battery based on self-assembled nanostructured NiCo_2O_4 electrode. *Journal of Power Sources*, 421, 6-13.
- [8] Zhu, Z., Zhang, R., Lin, J., Zhang, K., Li, N., Zhao, C., Chen, G., & Zhao, C. (2019). Ni,Zn-codoped MgCo_2O_4 electrodes for aqueous asymmetric supercapacitor and rechargeable Zn battery. *Journal of Power Sources*, 437, 226941.
- [9] Jiang, W., Xu, X., Liu, Y., Tan, L., Zhou, F., Xu, Z., & Hu, R. (2020). Facile plasma treated β - MnO_2 @C hybrids for durable cycling cathodes in aqueous Zn-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 827, 154273.

- [10] Liu, W., Hao, J., Xu, C., Mou, J., Dong, L., Jiang, F., Kang, Z., Wu, J., Jiang, B., & Kang, F. (2017). Investigation of zinc ion storage of transition metal oxides, sulfides, and borides in zinc ion battery systems [10.1039/C7CC01064H]. *Chemical Communications*, 53(51), 6872-6874.
- [11] Han, S.-D., Kim, S., Li, D., Petkov, V., Yoo, H. D., Phillips, P. J., Wang, H., Kim, J. J., More, K. L., Key, B., Klie, R. F., Cabana, J., Stamenkovic, V. R., Fister, T. T., Markovic, N. M., Burrell, A. K., Tepavcevic, S., & Vaughey, J. T. (2017). Mechanism of Zn Insertion into Nanostructured δ -MnO₂: A Nonaqueous Rechargeable Zn Metal Battery. *Chemistry of Materials*, 29 (11), 4874-4884.
- [12] Nawaz, F., Cao, H., Xie, Y., Xiao, J., Chen, Y., & Ghazi, Z. A. (2017). Selection of active phase of MnO₂ for catalytic ozonation of 4-nitrophenol. *Chemosphere*, 168, 1457-1466.