

การปรับปรุงการวนซ้ำของข้อโนดของแบตเตอรีสังกะสีอากาศ

โดยใช้อนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริก



นางสาวกฤตพร วงศ์รุจิไพโรจน์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR) are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2559

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

IMPROVED CYCLABILITY OF ZINC-AIR BATTERY ANODE  
USING CITRIC ACID COATED ZINC PARTICLES

Miss Krittaporn Wongrujipairoj



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2016

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การปรับปรุงการวนซ้ำของข้อผิดพลาดของแบตเตอรี่  
สังกะสีอากาศโดยใช้อนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซ  
ตริก

โดย

นางสาวกฤตพร วงศ์จุฬิไพโรจน์

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. สุรเทพ เขียวหอม

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น  
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. สุรเทพ เขียวหอม)

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร. ชุตินิพนธ์ สิริพิพัฒน์กุล)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประกร รามกุล)

กฤตพร วงศ์รุจิไพโรจน์ : การปรับปรุงการวนซ้ำของขั้วแอโนดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศโดยใช้อนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซิตริก (IMPROVED CYCLABILITY OF ZINC-AIR BATTERY ANODE USING CITRIC ACID COATED ZINC PARTICLES)  
 อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. สุรเทพ เขียวหอม, 57 หน้า.

แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีศักยภาพสูงในการประยุกต์ใช้ในอนาคต เนื่องจากมีความหนาแน่นพลังงานสูง ต้นทุนต่ำ ปลอดภัยและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตามแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ประจุไฟซ้ำได้หรือเซลล์ทุติยภูมินั้น ในปัจจุบันยังคงมีปัญหาซึ่งเกี่ยวข้องกับการลอกและสะสมอนุภาคสังกะสีบนขั้วแอโนดระหว่างวงจรการจ่ายประจุไฟฟ้า ได้แก่ การเปลี่ยนรูปร่างของอนุภาคสังกะสี และการเกิดโครงสร้างกิ่งหรือที่เรียกว่าเดนไดรต์ การเกิดเดนไดรต์จะค่อยๆลดสมรรถนะของแบตเตอรี่หรือทำให้แบตเตอรี่ลัดวงจร ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาการปรับปรุงการวนซ้ำของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยการเคลือบสังกะสีด้วยกรดซิตริกและการใช้คาร์โบพอลเจลเพื่อลดการเกิดเดนไดรต์ที่ขั้วแอโนด จากผลการทดลองปริมาณกรดซิตริกที่เหมาะสมเท่ากับร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักและปริมาณคาร์โบพอลที่ร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนักให้สมรรถนะของแบตเตอรี่ที่ดีที่สุด หลังจากการวนซ้ำ 50 รอบ จ่ายประจุที่ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและประจุไฟซ้ำ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยความลึกของการคายประจুর้อยละ 10 สมรรถนะของแบตเตอรี่มีค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำลงเล็กน้อย นอกจากนี้อนุภาคของสังกะสีที่สะสมลงบนขั้วแอโนดมีลักษณะโครงสร้างแบบหกเหลี่ยม (hexagonal) เมื่อจ่ายประจุที่ความหนาแน่นของกระแสสูงขึ้น สังกะสีจะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นแบบมอส (mossy) โดยมีขนาดอนุภาคของสังกะสีเล็กลง เมื่อประจุไฟซ้ำที่ความหนาแน่นของกระแสสูงขึ้น ขนาดอนุภาคสังกะสีจะมีขนาดเล็กลง และ ไม่พบการก่อตัวของสังกะสีลักษณะเดนไดรต์บนผิวของขั้วแอโนด

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ปีการศึกษา 2559

# # 5870106521 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: ZINC-AIR BATTERY / DENDRITE FORMATION / CITRIC ACID COATED ZINC PARTICLES

KRITTAPORN WONGRUJIPAHOJ: IMPROVED CYCLABILITY OF ZINC-AIR BATTERY ANODE USING CITRIC ACID COATED ZINC PARTICLES. ADVISOR: ASSOC. PROF. SOORATHEP KHEAWHOM, Ph.D., 57 pp.

Zinc-air battery has high potential for future energy applications due to its high energy density, low cost, safe and environmental-friendly. However, secondary zinc-air battery or rechargeable zinc-air battery has problems related to stripping and depositing of zinc on the anode during cycling such as shape change of zinc particles and dendrite formation. Dendrite formation gradually reduces the battery performance, or makes battery short circuit. Thus, this research investigates on improvement of cyclability of zinc-air batteries by mean of coating zinc particles with citric acid and using carbopol gel to prevent dendrite formation on the zinc anode. According to the results, 0.5 %wt citric acid and 1.8%wt carbopol provided the highest performance of batteries. After 50 cycles, at 1 mA/cm<sup>2</sup> discharge and 10 mA/cm<sup>2</sup> recharge with 10% depths of discharge, the battery performance slightly decreased. The surface morphology of deposited zinc particles was hexagonal. When discharged at higher current density, zinc particles changed the structure into mossy. At the higher discharged current density, the smaller size of mossy zinc particles was observed. When higher charging current density was applied, the smaller size of zinc particles were observed. Moreover, dendrite formation was not observed on the zinc anode.

Department: Chemical Engineering      Student's Signature .....

Field of Study: Chemical Engineering      Advisor's Signature .....

Academic Year: 2016

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความสามารถจากอาจารย์ รศ.ดร.สุรเทพ เขียวหอม อาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัยที่ได้ให้คำแนะนำ แนวคิด ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆมาโดยตลอด จนงานวิจัยนี้เสร็จสมบูรณ์ จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ที่ให้คำปรึกษาในเรื่องต่างๆ รวมทั้งเป็นกำลังใจที่ดีเสมอมา และขอขอบคุณ นาย วรรณัทธ์ เล้าอติมาน และ นาย วรัญญู แก้วเขียน สำหรับคำปรึกษาที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้

น.ส.กฤตพร วงศ์รุจิไพโรจน์



## สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย .....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ .....	ช
สารบัญรูปภาพ .....	1
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ .....	1
1.2 จุดประสงค์.....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย .....	3
1.4 แผนการวิจัย.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎี.....	6
2.1 แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ .....	6
2.2 ขั้วแอโนด (สังกะสี) .....	7
2.3 การเปลี่ยนรูปร่างของสังกะสีและการก่อตัวของเดนไดรต์ .....	7
2.4 กลไกการละลายและการสะสมของสังกะสี .....	11
2.5 อิเล็กโทรไลต์ .....	12
2.6 ขั้วแคโทด (อากาศ) .....	12
2.7 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ .....	12
2.7.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) .....	12
2.7.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน (FESEM).....	13
2.7.3 แบตเตอรี่เมตริก .....	13
2.7.4 สเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS).....	14

2.7.5 อิเลคโตรเคมีคัล อิมพีแดนซ์ สเปคโตรสโคปี (EIS) .....	14
บทที่ 3 การทบทวนวรรณกรรม.....	17
บทที่ 4 วิธีการทดลอง .....	21
4.1 วัสดุที่ใช้ในการประดิษฐ์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ .....	21
4.2 การประดิษฐ์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ .....	21
4.3 การอธิบายลักษณะ .....	23
บทที่ 5 ผลการทดลอง.....	24
5.1 การเคลือบสังกะสีด้วยกรดซัลฟิวริก .....	24
5.2 สมบัติการโพลาไรซ์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ.....	26
5.3 ความจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ .....	28
5.4 ผลกระทบของคาร์บอนพอลิเมอร์ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์อิเล็กโทรไลต์.....	29
5.5 ผลกระทบของปริมาณกรดซัลฟิวริกที่เคลือบบนผิวของอนุภาคสังกะสี .....	31
5.5.1 ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่เคลือบบนผิวของอนุภาคสังกะสีที่เติมคาร์บอนพอลิเมอร์ร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนักสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์.....	31
5.5.2 ผลกระทบของการเคลือบอนุภาคสังกะสีด้วยกรดซัลฟิวริก โดยใช้สารละลาย โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ .....	35
5.6 ผลกระทบของความหนาแน่นของกระแสต่อการวนซ้ำแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ .....	36
5.6.1 ผลกระทบของการประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นของกระแสต่างกัน .....	36
5.6.2 ผลของการจ่ายประจุที่ความหนาแน่นของกระแสต่างกัน.....	43
5.7 สมบัติการโพลาไรซ์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ หลังจากการวนซ้ำ 50 รอบ .....	50
บทที่ 6 สรุปผลการทดลอง .....	52
6.1 สรุปผลการทดลอง .....	52
6.2 ข้อเสนอแนะ .....	52



รายการอ้างอิง..... 53

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์..... 57



## สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 2.1 หลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ .....	6
รูปที่ 2.2 การสะสมของสังกะสี ลักษณะเดนไดรต์ (dendrite) , หกเหลี่ยม (hexagonal) และ มอส(mossy) ตามลำดับ.....	8
รูปที่ 2.3 ภาพแสดงระหว่างเฟสของพื้นผิวสังกะสีและซิงค์เคทไอออนเมื่อความหนาแน่นของ กระแสไม่เท่ากัน.....	9
รูปที่ 2.4 พื้นผิวสังกะสีที่ถูกดูดซับด้วยกรดอินทรีย์ คือ กรดซิตริก ซึ่งดูดซับพื้นผิวสังกะสี สร้าง เป็นฟิล์มอินเทอร์เฟซอิเล็กทรอนิกส์ของแข็ง (Solid electrolyte interface หรือ SEI film) .....	10
รูปที่ 2.5 ก) วงจรของแรนเดล (Randles circuit) ข) กราฟไนควิสต์ (Nyquist plot) ของวงจร ก).....	15
รูปที่ 4.1 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ .....	22
รูปที่ 5.1 อนุภาคของสังกะสีที่เคลือบด้วยกรดซิตริกที่ปริมาณต่างๆ ก) กรดซิตริกร้อยละ 0 โดย น้ำหนัก ข) กรดซิตริก ร้อยละ 0.25 โดยน้ำหนัก ค) กรดซิตริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก และ ง) กรดซิตริกร้อยละ 0.75 โดยน้ำหนัก.....	24
รูปที่ 5.2 ผลการวิเคราะห์ XPS ของ ก) สังกะสี ข) สังกะสีที่เคลือบกรดซิตริก ค) สังกะสี หลังการวนซ้ำ 50 รอบ และ ง) สังกะสีที่เคลือบกรดซิตริกหลังการวนซ้ำ 50 รอบ .....	25
รูปที่ 5.3 สมบัติการโพลาไรซ์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ปริมาณของคาร์บอนร้อยละ 1.8, 1.4, 1 และ 0 โดยน้ำหนัก .....	26
รูปที่ 5.4 สมบัติการโพลาไรซ์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งใช้อนุภาคสังกะสีเคลือบด้วย กรดซิตริกร้อยละ 0.75, 0.5, 0.25 โดยน้ำหนัก โดยใช้ปริมาณของคาร์บอนร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก .....	27
รูปที่ 5.5 ความจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ .....	28
รูปที่ 5.6 โปรไฟล์การวนซ้ำของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งเติมปริมาณของคาร์บอนร้อยละ 1.8, 0 โดยน้ำหนัก ลงในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เมื่อจ่ายประจุเท่ากับ	

- 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยที่ความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ..... 29
- รูปที่ 5.7 กราฟ XRD วิเคราะห์ที่ขั้วแอโนดหลังการวนซ้ำ 1 และ 50 รอบ โดยใช้คาร์โบพอล ร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เมื่อจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและประจุไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรโดยที่ ความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ..... 30
- รูปที่ 5.8 โพรไฟล์การวนซ้ำของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งใช้อุณหภูมิสังกะสีเคลือบด้วย กรดซัลฟิวริกร้อยละ ก) 0, ข) 0.25, ค) 0.5 และ ง) 0.75 โดยน้ำหนักตามลำดับ โดยใช้ปริมาณ ของคาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุ เท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตาราง เซนติเมตร โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ..... 33
- รูปที่ 5.9 กราฟ XRD วิเคราะห์ที่ขั้วแอโนดหลังการวนซ้ำ 1 และ 50 รอบ โดยใช้สังกะสีเคลือบ กรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก และใช้คาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลาย โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เมื่อจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและ ประจุไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรโดยที่ความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ..... 34
- รูปที่ 5.10 อุณหภูมิของสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกซึ่งใช้สร้างขั้วแอโนด โดยใช้ สารละลาย โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และ ประจุไฟ ฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ก) ก่อนการวนซ้ำของสังกะสี ข) สังกะสีหลังจากวนซ้ำ 15 รอบ ค) สังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักวนซ้ำ 11 รอบ ..... 35
- รูปที่ 5.11 โพรไฟล์การวนซ้ำของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งใช้อุณหภูมิสังกะสีเคลือบด้วยกรด ซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก โดยใช้ปริมาณของคาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และประจุไฟฟ้าเท่ากับ ก) 5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ข) 10 มิลลิแอมป์ต่อตาราง เซนติเมตรและ ค) 15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ โดยความลึกของการคาย ประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ..... 37

รูปที่ 5.12 กราฟไนควิสต์ (Nyquist plot) ของแบบเตอรีสังกะสี-อากาศซึ่งใช้อุณหภูมิสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักสร้างขั้วแอโนด โดยใช้ปริมาณคาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และประจุไฟฟ้าเท่ากับ 15,10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร และวนซ้ำ 50 รอบ ..... 38

รูปที่ 5.13 พื้นผิวของขั้วแอโนดซึ่งสร้างด้วยอุณหภูมิสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก โดยใช้คาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ก) แบบเตอริก่อนการวนซ้ำ และ ประจุไฟฟ้าเท่ากับ ข) 5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ค) 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและ ง) 15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ ภาพหลังการวนซ้ำ 50 รอบ โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ..... 41

รูปที่ 5.14 อุณหภูมิสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักซึ่งใช้สร้างขั้วแอโนด โดยใช้คาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ภาพหลังการวนซ้ำแบบเตอรี 50 รอบ โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร จ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และประจุไฟฟ้าเท่ากับ ก) 5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ข) 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และ ค) 15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ..... 42

รูปที่ 5.15 โพรไฟล์การวนซ้ำของแบบเตอรีสังกะสี-อากาศซึ่งขั้วแอโนดสร้างด้วยอุณหภูมิสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก โดยใช้คาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ ก) 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ข) 0.5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและ ค) 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ และ ประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ..... 44

รูปที่ 5.16 กราฟไนควิสต์ (Nyquist plot) ของแบบเตอรีสังกะสี-อากาศซึ่งใช้อุณหภูมิสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักสร้างขั้วแอโนด โดยใช้ปริมาณของคาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1, 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และประจุไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร

- ตามลำดับ โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร และ  
วนซ้ำ 50 รอบ ..... 45
- รูปที่ 5.17 พื้นผิวของขั้วแอโนดซึ่งสร้างด้วยอนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5  
โดยน้ำหนัก โดยใช้คาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์  
ก) แบตเตอรี่ก่อนการวนซ้ำ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ ข) 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร  
ค) 0.5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และ ง) 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร  
ตามลำดับ และประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ภาพหลังการวนซ้ำ  
แบตเตอรี่ 50 รอบ โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตาราง  
เซนติเมตร..... 47
- รูปที่ 5.18 อนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักซึ่งใช้สร้างขั้วแอโนด  
โดยใช้คาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ภาพหลัง  
การวนซ้ำแบตเตอรี่ 50 รอบ โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตาราง  
เซนติเมตร จ่ายประจุเท่ากับ ก) 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ข) 0.5 มิลลิแอมป์ต่อตาราง  
เซนติเมตร และ ค) 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ และประจุไฟฟ้าเท่ากับ  
10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ..... 48
- รูปที่ 5.19 สมบัติการโพลาไรซ์ก่อน-หลังการวนซ้ำ 50 รอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่  
อนุภาคสังกะสีเคลือบกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก โดยใช้ปริมาณของคาร์โบพอลร้อยละ  
1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อ  
ตารางเซนติเมตร และประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยความลึกของ  
การคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ..... 50
- รูปที่ 5.20 กราฟไนควิสต์ (Nyquist plot) ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งใช้อนุภาคสังกะสี  
เคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักสร้างขั้วแอโนด โดยใช้ปริมาณของคาร์โบพอล  
ร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิ  
แอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และประจุไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ  
โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร  
และวนซ้ำ 50 รอบ ..... 51

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

แบตเตอรี่เป็นอุปกรณ์ที่ใช้เก็บพลังงานสำหรับอุปกรณ์พกพาขนาดเล็กจำนวนมาก เช่น โทรศัพท์มือถือ แท็บเล็ต กล้องถ่ายรูป อุปกรณ์ช่วยฟัง เป็นต้น ในปัจจุบันความต้องการแบตเตอรี่จึงเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง แต่แบตเตอรี่ที่ใช้อยู่ในปัจจุบันยังคงมีปัญหาด้านความปลอดภัยและสิ่งแวดล้อม ยกตัวอย่างเช่น แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่นิยมใช้ในปัจจุบันเป็นแบตเตอรี่ที่สามารถถูกติดไฟได้ แบตเตอรี่ตะกั่วกรดก็มีความเป็นพิษสูง ในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมาแบตเตอรี่โลหะอากาศได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศถือเป็นแบตเตอรี่ที่ตอบโจทย์ด้านความปลอดภัยสำหรับการประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์ในอนาคต และยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ในตารางที่ 1.1 แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (Zn-air) มีความหนาแน่นของพลังงานสูงกว่าแบตเตอรี่เหล็ก-อากาศ (Fe-air) และ โพแทสเซียม-อากาศ (K-air) ขณะที่แบตเตอรี่แมกนีเซียม-อากาศ (Mg-air) และ ลิเทียม-อากาศ (Li-air) มีความหนาแน่นของพลังงานสูงกว่าแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (Zn-air) อย่างไรก็ตามแบตเตอรี่แมกนีเซียม-อากาศ (Mg-air) และ ลิเทียม-อากาศ (Li-air) ยังไม่ตอบโจทย์ด้านความปลอดภัยและมีต้นทุนที่สูงกว่า ดังนั้นแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศจึงมีศักยภาพสูงในการประยุกต์ใช้ในอนาคต

ตารางที่ 1.1 ตารางเปรียบเทียบแบตเตอรี่โลหะอากาศ

ชนิดของแบตเตอรี่โลหะอากาศ	Fe-air	K-air	Zn-air	Mg-air	Li-air
ความหนาแน่นของพลังงานตามทฤษฎี (Wh/kg)	763	935	1,086	2,840	3,458
ความหนาแน่นของพลังงานจากการทดลอง (Wh/kg)	60-80	n/a	350-500	400-700	45-80
ต้นทุนของโลหะ (\$)	0.40	20	1.85	2.75	68

แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ประกอบด้วย ขั้วแอโนด และ ขั้วแคโทด โดยขั้วแอโนดประกอบด้วยโลหะสังกะสี ขั้วแคโทดประกอบด้วย ชั้นแพร่ของอากาศ ตัวเร่งปฏิกิริยา และตามด้วย แผ่นกั้นขั้ว

แบตเตอรี่ (separator) โดยเทคนิคการพิมพ์เป็นวิธีที่ใช้ขึ้นรูปอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ง่ายและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งเทคนิคการพิมพ์ถูกนำมาใช้ในการขึ้นรูปแบบแบตเตอรี่ประเภทต่างๆ เช่น แบตเตอรี่ ลิเธียม-แมงกานีสออกไซด์ [1] , แบตเตอรี่ลิเธียมไอออน และแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ [2, 3]

แม้ว่าแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีจุดเด่นในหลายๆด้านเช่น ต้นทุนต่ำ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ความหนาแน่นของพลังงานสูง [3-7] แต่ทว่าในปัจจุบันมีการพัฒนาเฉพาะเซลล์ปฐมภูมิเท่านั้น เนื่องจากแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ประจุไฟเข้าได้หรือเซลล์ทุติยภูมินั้นในปัจจุบันยังคงมีปัญหาซึ่งเกี่ยวข้องกับการลอกและสะสมอนุภาคสังกะสีบนขั้วแอโนด ยกตัวอย่างเช่น การเปลี่ยนรูปร่างของสังกะสีและการเกิดโครงสร้างกิ่งหรือที่เรียกว่าเดนไดรต์ การเกิดเดนไดรต์ส่งผลร้ายแรง ทำให้แบตเตอรี่ลัดวงจรเนื่องจากเดนไดรต์จะทำลายแผ่นกั้นขั้วแบตเตอรี่ (separator) ซึ่งกลไกการเกิดเดนไดรต์ที่ยอมรับกันนั้นเริ่มเกิดจากความไม่สม่ำเสมอของความหนาแน่นของกระแสบนผิวของแอโนด ขณะประจุไฟเข้าจะส่งผลให้ซิงค์แคโทดไอออนเกิดการสะสมบนผิวของแอโนดอย่างไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องพัฒนาวิธีการป้องกันการเกิดเดนไดรต์เพื่อป้องกันการลัดวงจรของแบตเตอรี่ จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ Lee Chang Woo et al.[8] เสนอว่าโมเลกุลของสารอินทรีย์บางชนิดที่มีขั้วสามารถยับยั้งการก่อตัวของเดนไดรต์ในแบตเตอรี่ได้ และได้ทดลองเติมสารเติมแต่งกรดอินทรีย์ลงในอิเล็กโทรไลต์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ประจุไฟเข้าเพื่อช่วยลดปัญหาการก่อตัวของเดนไดรต์ในแบตเตอรี่ จากผลการทดลองพบว่ากรดซิตริกซึ่งประกอบด้วย 3 หมู่คาร์บอกซิล และ 1 หมู่ไฮดรอกซิล ช่วยลดปัญหาการก่อตัวของเดนไดรต์ในแบตเตอรี่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลดูดซับบนพื้นผิวของสังกะสีโดยส่วนขั้วจะดูดซับบนผิวของสังกะสีในขณะที่ส่วนไม่มีขั้วจะหันทิศทางตรงกันข้าม เพื่อทำหน้าที่เป็นฟิล์มซึ่งช่วยควบคุมอัตราการแพร่ของซิงค์แคโทดไอออนบริเวณผิวของสังกะสีให้คงที่เมื่อซิงค์แคโทดไอออนถูกรีดิวซ์เป็นสังกะสีและเกิดการสะสมบนผิวของอิเล็กโทรดพื้นผิวสังกะสีที่เกิดขึ้นจะมีความสม่ำเสมอ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการปรับปรุงการรวมตัวของขั้วแอโนดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศโดยใช้การเคลือบอนุภาคสังกะสีด้วยกรดซิตริกทั้งนี้เพื่อหาวิธีการลดการก่อตัวของเดนไดรต์บนแอโนดในระหว่างการประจุไฟเข้า พารามิเตอร์ที่ศึกษาคือปริมาณกรดซิตริกที่ใช้เคลือบอนุภาคสังกะสี ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวสังกะสีบนขั้วแอโนดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และปริมาณคาร์บอนพอลิเมอร์ละลายในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์อิเล็กโทรไลต์

## 1.2 จุดประสงค์

1. เพื่อพัฒนาข้อไขว้แอนโดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ
2. เพื่อลดปัญหาการเกิดเดนไดรต์ที่ข้อไขว้แอนโดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิในระหว่างการประจุไฟฟ้า
3. เพื่อพัฒนาการวนซ้ำของข้อไขว้แอนโดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาผลของความเข้มข้นคาร์โบพอลร้อยละ 1.0, 1.4, 1.8 โดยน้ำหนักสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์อิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้น 9 โมลาร์
2. ศึกษาอนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.25, 0.5, 0.75 โดยน้ำหนัก
3. ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาพื้นผิวสังกะสีบนข้อไขว้แอนโดและพารามิเตอร์ทางไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับการวนซ้ำ
4. ศึกษาผลของความเข้มข้นของคาร์โบพอลที่มีต่อสมบัติการโพลาไรซ์และโปรไฟล์การวนซ้ำของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นของกระแสต่างๆ



ตารางที่ 1.2 แสดงส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

ส่วนประกอบ	วัสดุ
แผ่นนำกระแสไฟฟ้าแอโนด	แผ่นโพลีอิมายด์ (polyimide) ที่ฉาบด้วยทองแดง
แผ่นนำกระแสไฟฟ้าแคโทด	แผ่นเยื่อไนลอนเมมเบรน (0.1 $\mu\text{m}$ ) ซึ่งพิมพ์ด้วยหมึกเงินนำไฟฟ้า
แผ่นกั้นขั้วแบตเตอรี่	แผ่นเยื่อไนลอนเมมเบรน (10.0 $\mu\text{m}$ )
ขั้วไฟฟ้าแอโนด	หมึกสังกะสีซึ่งประกอบด้วย อนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซิดริก
อิเล็กโทรไลต์	สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ผสมคาร์โบพอลเจล
ขั้วไฟฟ้าแคโทด	ออกซิเจนในอากาศ
ชั้นแพร่ของก๊าซและชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา	หมึกซึ่งประกอบด้วยกราฟไฟท์ / พอลิเททระฟลูออโรเอทีลีน (PTFE) / ซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ )

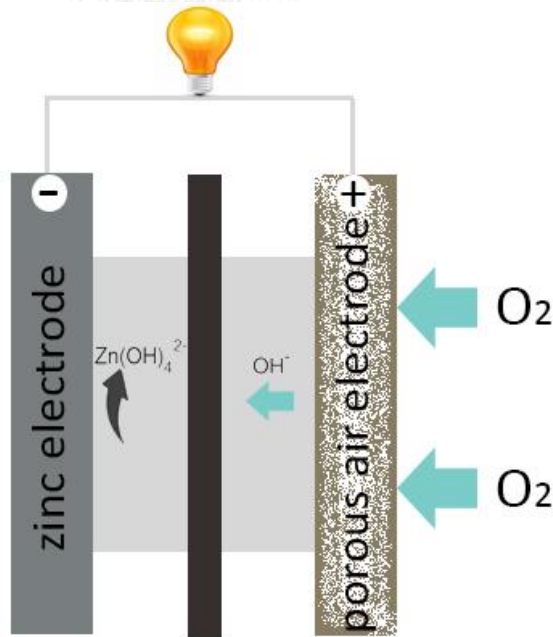


## บทที่ 2

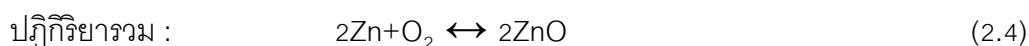
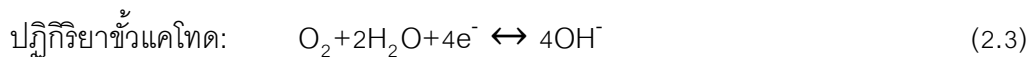
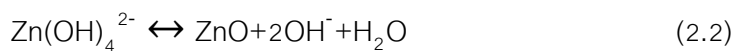
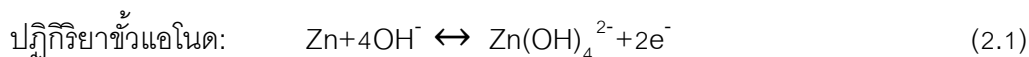
### ทฤษฎี

#### 2.1 แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศประกอบด้วยสังกะสีซึ่งใช้เป็นขั้วแอโนด แผ่นเยื่อกั้นขั้วแบตเตอรี่ และขั้วแคโทด โดยมีอิเล็กโทรไลต์ทำหน้าที่แลกเปลี่ยนประจุ แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีหลักการทำงานโดยสังกะสีจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน หรือ รีดอกซ์กับออกซิเจน ที่ขั้วแอโนดสังกะสี จะจ่ายอิเล็กตรอนผ่านวงจรภายนอกไปยังขั้วแคโทด ออกซิเจนจะรับอิเล็กตรอนและเกิดเป็นไฮดรอกไซด์ดังรูปที่ 2.1 ขณะจ่ายประจุสังกะสีจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดเป็นซิงค์เคทไอออน เมื่อถึงจุดอิ่มตัวของซิงค์เคทไอออนในอิเล็กโทรไลต์ ซิงค์เคทไอออนเปลี่ยนไปเป็นซิงค์ออกไซด์ และเมื่อประจุไฟฟ้าซิงค์เคทไอออนทำปฏิกิริยารีดักชันเป็นสังกะสี โดยแบตเตอรี่ชนิดนี้มีความหนาแน่นของพลังงานสูง (1,084 วัตต์ชั่วโมงต่อกิโลกรัม) [9] นอกจากนี้แบตเตอรี่มีศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเท่ากับ 1.65 โวลต์ตามทฤษฎี [10]



รูปที่ 2.1 หลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ



## 2.2 ซั้วแอโนด (สังกะสี)

ที่ซั้วแอโนดสังกะสีจะถูกออกซิไดซ์ด้วยไฮดรอกไซด์ไอออนเปลี่ยนเป็นซิงค์เคทไอออน ตามสมการ (2.1) ซิงค์เคทไอออนจะละลายอยู่ในอิเล็กโทรไลต์จนถึงจุดอิ่มตัวและเปลี่ยนเป็นซิงค์ออกไซด์ และน้ำตามสมการ (2.2) เมื่อประจุไฟฟ้าซิงค์เคทไอออนจะถูกเปลี่ยนกลับเป็นสังกะสีโดยสังกะสีจะสะสมที่พื้นผิวของซั้วแอโนดซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปร่างของสังกะสี ซึ่งการเปลี่ยนรูปร่างของสังกะสีทำให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลงหรืออาจทำให้แบตเตอรี่ลัดวงจร [9]

## 2.3 การเปลี่ยนรูปร่างของสังกะสีและการก่อตัวของเดนไดรต์

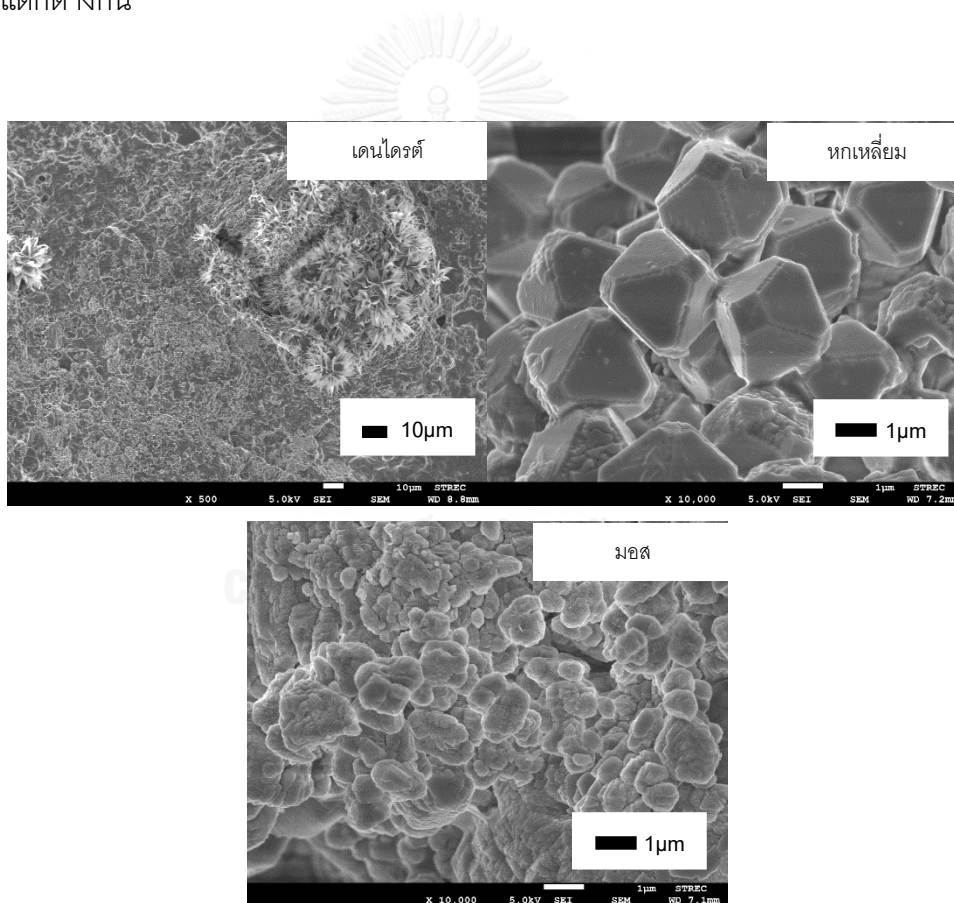
การเปลี่ยนรูปร่างของสังกะสีเกิดจากการย้ายตำแหน่งของสังกะสีบนซั้วแอโนดซึ่งส่งผลต่อการกระจายตัวของสังกะสีและสังกะสีออกไซด์ทำให้เกิดการสูญเสียพื้นที่ผิวบางส่วนไป ก่อนแบตเตอรี่จ่ายประจุสังกะสีมีลักษณะกลม เมื่อประจุไฟฟ้าสังกะสีจะมีลักษณะที่แตกต่างกันไปตามความหนาแน่นของกระแสและเวลาในการสะสม ดังต่อไปนี้ มอส (mossy), ชั้นทับกัน (layer-like), หกเหลี่ยม (hexagonal), กิ่ง(dendrite), ฟองน้ำ (heavy spongy) [11]

ลักษณะโครงสร้างต่างๆของสังกะสีที่สะสมลงบนซั้วแอโนดที่ได้จากโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ที่พบในงานวิจัย มีอยู่ 5 ประเภทคือ

1. ลักษณะมอส (mossy) เกิดเมื่อประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นของกระแสต่ำ
2. ลักษณะชั้นทับกัน (layer-like) เกิดเมื่อประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นของกระแสกลาง
3. ลักษณะหกเหลี่ยม (hexagonal), กิ่ง(dendrite), และ ฟองน้ำ (heavy spongy) เกิดเมื่อประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นของกระแสสูง

ลักษณะสังกะสีโครงสร้างกิ่งหรือเดนไดรต์ (dendrite) ,หกเหลี่ยม (hexagonal) และ มอส (mossy) แสดงดังรูปที่ 2.1

การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของสังกะสีเกี่ยวข้องกับการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของสังกะสี โดย P.J.Sonneveld et al. [12] เสนอว่าขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางอนุภาคสังกะสีเป็นฟังก์ชันของเวลา และเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรง จากการสะสมของสังกะสี ตั้งแต่ 0 ถึง 400 วินาที สังกะสีมีลักษณะหกเหลี่ยม (hexagonal) หลังจากจ่ายกระแสเพิ่มขึ้นขนาดของอนุภาคใหญ่ขึ้นตามเวลาและหลังจากเวลา 600 วินาทีจะเห็นว่ามี การเติบโตของสังกะสีลักษณะมอส (mossy) และหลังจากเวลา 720 วินาที สังกะสีลักษณะมอสปกคลุมอนุภาคที่มีลักษณะหกเหลี่ยม (hexagonal) และอนุภาคสังกะสีมีขนาดแตกต่างกัน

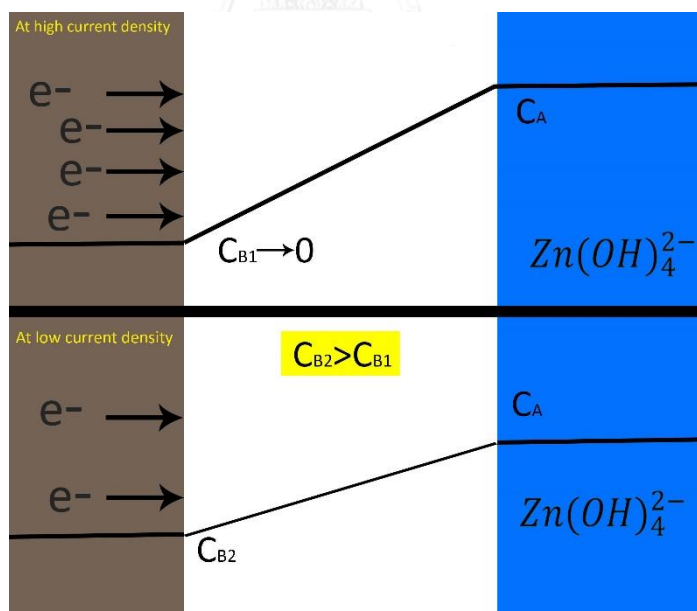


รูปที่ 2.2 การสะสมของสังกะสี ลักษณะเดนไดรต์ (dendrite) , หกเหลี่ยม (hexagonal) และ มอส(mossy) ตามลำดับ

การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของสังกะสี มีปัจจัยที่เกี่ยวข้อง 2 ส่วน คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของไฟฟ้าเคมีในอิเล็กโทรไลต์ และ ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ส่งผลต่อความสามารถในการละลายซิงค์เคทไอออน

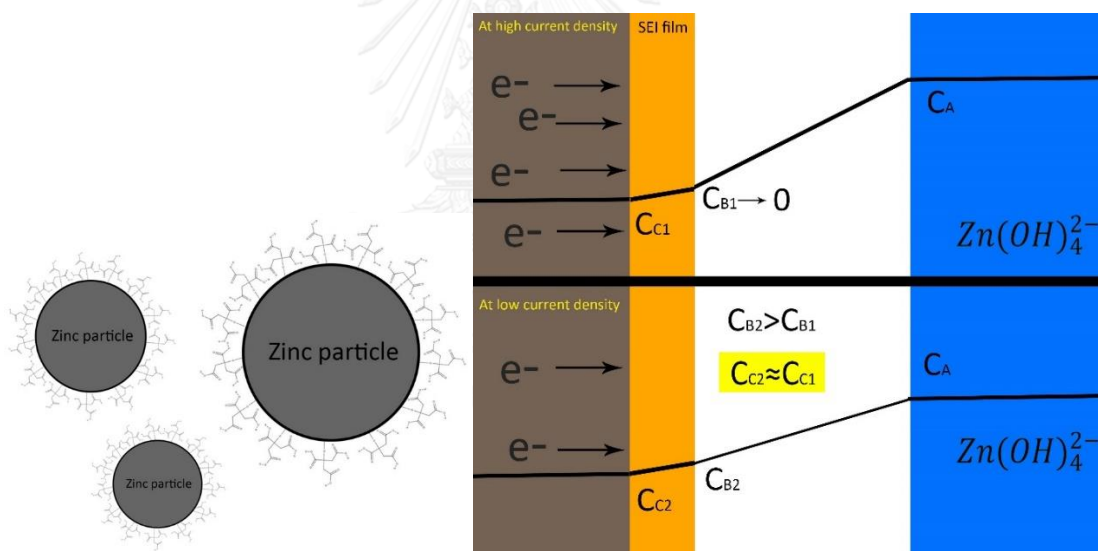
ขณะประจุไฟฟ้าเกิดการกระจายของความหนาแน่นของกระแสที่แตกต่างกันในแต่ละพื้นที่ของขั้วแอโนด โดยบริเวณที่มีความหนาแน่นของกระแสต่ำ การสะสมของสังกะสีจะถูกควบคุมโดยการกระตุ้น (activation-controlled) เนื่องจากซิงค์แคโทไดออนถูกกระตุ้นด้วยพลังงานทำให้เปลี่ยนเป็นอะตอมสังกะสีและบริเวณที่มีความหนาแน่นของกระแสสูง การสะสมของสังกะสีจะถูกควบคุมโดยการแพร่ (diffusion-controlled) เมื่ออัตราการประจุไฟฟ้าสูงจะสนับสนุนการสะสมของสังกะสีเร็วขึ้น ส่งผลต่อเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของสังกะสีที่ขั้วแอโนด ทำให้เข้าใกล้ข้อจำกัดอัตราการถ่ายเทมวล (mass transport limited rate) เป็นผลให้การสะสมของสังกะสีมีลักษณะเดนไดรต์ (dendrite)

เมื่อเกิดการกระจายตัวของความหนาแน่นของกระแสต่างกันในขั้วแอโนด บริเวณที่มีความหนาแน่นของกระแสสูง ความเข้มข้นของซิงค์แคโทไดออนจะถูกใช้ไปมากกว่าบริเวณที่มีความหนาแน่นของกระแสต่ำ ทำให้บริเวณนี้จะถูกควบคุมโดยการแพร่ (diffusion-controlled) ดังรูปที่ 2.3 และซิงค์แคโทไดออนสะสมเป็นสังกะสีได้เร็ว ทำให้พื้นผิวของขั้วแอโนดบริเวณนี้ไม่สม่ำเสมอและบริเวณที่มีสังกะสีสะสมสูงกว่าจะเกิดการถ่ายเทมวลได้มากกว่า เนื่องจากมีการแพร่ในแกนรัศมี ( $r$ ) ด้วย



รูปที่ 2.3 ภาพแสดงระหว่างเฟสของพื้นผิวสังกะสีและซิงค์แคโทไดออนเมื่อความหนาแน่นของกระแสไม่เท่ากัน

สารลดแรงตึงผิวเป็นสารเติมแต่งที่มีประสิทธิภาพยับยั้งการสะสมของสังกะสีที่มีลักษณะเดนไดรต์ (dendrite) ในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ โดยสารลดแรงตึงผิวประกอบด้วยสองส่วนคือกลุ่มที่มีขั้วและไม่มีขั้ว โดยกลุ่มที่มีขั้วจะดูดซับบนพื้นผิวของอนุภาคสังกะสีในขณะที่กลุ่มที่ไม่ใช่ขั้วจะหันทิศทางตรงกันข้ามจากพื้นผิวสร้างชั้นฟิล์มป้องกัน [13, 14] ตัวอย่างเช่น perfluorosurfactant ใช้เป็นสารเติมแต่งที่มีประสิทธิภาพยับยั้งการสะสมของสังกะสีที่มีลักษณะแบบเดนไดรต์ (dendrite) [15, 16] Lee, Chang Woo et al. [8] เสนอว่าโมเลกุลกรดอินทรีย์บางชนิดที่มีหมู่ที่เป็นขั้วจำนวนมากจะไปสร้างฟิล์มอินเทอร์เฟซอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง (Solid electrolyte interface หรือ SEI film) โดยทิศของขั้วจะดูดซับบนผิว ในขณะที่ฝั่งไม่มีขั้วจะหันทิศทางตรงกันข้ามจากพื้นผิวของอนุภาคสังกะสี ถึงแม้ว่าความหนาแน่นของกระแสจะต่างกัน แต่การถ่ายเทมวลของซิงค์เคทไอออนคงที่ จึงไปช่วยควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของซิงค์เคทไอออนที่จะสะสมลงผิวของขั้วแอโนดและยับยั้งการสะสมของสังกะสีที่มีลักษณะแบบเดนไดรต์ (dendrite) ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 พื้นผิวสังกะสีที่ถูกดูดซับด้วยกรดอินทรีย์ คือ กรดซิตริก ซึ่งดูดซับพื้นผิวสังกะสี สร้างเป็นฟิล์มอินเทอร์เฟซอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง (Solid electrolyte interface หรือ SEI film)

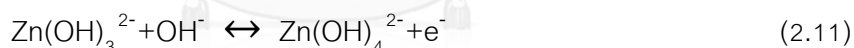
## 2.4 กลไกการละลายและการสะสมของสังกะสี

ความสามารถในการละลายของสังกะสีในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นเบสเป็นปัจจัยหนึ่งในแบบเตอริแบบสังกะสี-อากาศชนิดทุติยภูมิ ซึ่งการอิมิตัวของซิงค์แคโทดไอออนที่มีส่วนเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของรูปร่างสังกะสีและการเจริญเติบโตของเดนไดรต์

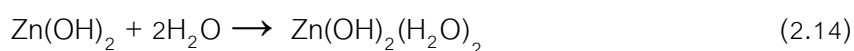
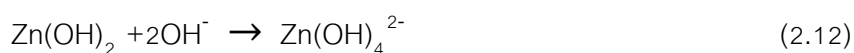
การสะสมของสังกะสีเกิดขึ้นจากซิงค์แคโทดไอออน Cachet et al. [17, 18] เสนอสะสมของสังกะสีบนพื้นผิวขั้วแอโนดในขณะที่การละลายของสังกะสียังไม่เกิดขึ้นแบบเป็นไปตามสมการ (2.6) - (2.7) โดย  $Zn^*$  หมายถึง monovalent intermediate เช่น  $ZnOH$  และ  $Zn(OH)_4$



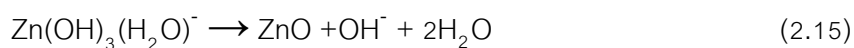
ในทางกลับกัน Bockris et al. [19] อธิบายว่ากลไกการละลายสังกะสีในอิเล็กโทรไลต์ตามปฏิกิริยาแสดงในสมการ (2.8) - (2.11)



Sharma and Reed [22] เห็นว่าทั้ง  $(OH)^-$  และ  $H_2O$  ให้ลิแกนด์กับสังกะสีใน  $Zn(OH)_2$  ดังนั้นจึงสามารถละลายได้ 3 ชนิดคือ  $Zn(OH)_2(H_2O)_2$ ,  $Zn(OH)_3(H_2O)^-$  และ  $Zn(OH)_4^{2-}$  ตามสมการ (2.12) - (2.14)



ทั้ง  $Zn(OH)_3(H_2O)^-$  และ  $Zn(OH)_2(H_2O)_2$  ค่อยๆตกตะกอนและเกิดปฏิกิริยาตามสมการ (2.15) - (2.16)





## 2.5 อิเล็กโทรไลต์

แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศทำงานในอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเป็นเบส เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ในงานวิจัยแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมักนิยมใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) มากกว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เนื่องจากโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีความสามารถการนำไอออน (ionic conductivity) สูงกว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งส่วนใหญ่มักใช้ความเข้มข้นที่ 7 ถึง 9 โมลาร์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มักถูกใช้ในการวิจัยเนื่องจากการนำการนำไอออนที่ดี [9]

## 2.6 ขั้วแคโทด (อากาศ)

ขั้วแคโทดประกอบด้วยชั้นกระจายก๊าซ (GDL) และชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ขั้วแคโทดออกซิเจนจากอากาศและน้ำเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ไฮดรอกไซด์ไอออนตามสมการ (2.3) ซึ่งเป็นปฏิกิริยา 3 เฟสเกิดที่สถานะ ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ [9] โดยขั้วแคโทดมีส่วนประกอบของดังกิ้งกราฟไฟต์, พอลิเทตระฟลูออโรเอทีลีน (PTFE) และตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ ) หรือแมงกานีสออกไซด์ ( $\text{MnO}_2$ )

## 2.7 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ

ในส่วนนี้ได้นำเสนอพื้นฐานของเครื่องมือทดลองที่จำเป็นในงานวิจัยนี้ ได้แก่ เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน (FESEM), แบตเตอรี่เมตริก, สเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) และ อิเล็กโตรเคมีคัล อิมพีแดนซ์ สเปกโตรสโคปี (EIS) ตามลำดับ

### 2.7.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) เป็นเครื่องมือระบุลักษณะของสารเคมีที่เป็นผลึกที่ไม่ทราบในสาขาเคมีและสาขาวัสดุศาสตร์ เช่น แร่ธาตุและสารประกอบอินทรีย์ เครื่องมือนี้ใช้การปฏิสัมพันธ์ของรังสีที่เกิดขึ้นกับตัวอย่างเพื่อหาโครงสร้างอะตอมและโมเลกุลของวัสดุที่ไม่ทราบ โดยในงานวิจัยนี้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใช้สำหรับตรวจสอบสารเคมีที่เป็นผลึกที่เกิดขึ้นหลังจากการวนซ้ำที่ขั้วแอโนดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

ในงานวิจัยนี้จะวิเคราะห์ข้อผิดพลาดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งประกอบด้วย

- สังกะสี จุดยอดที่ 20 มีค่า 36.5, 39, 43.2, 54.2, 70, 70.6 และ 77.1 องศา
- สังกะสีออกไซด์ จุดยอดที่ 20 มีค่า 31.8, 34.3, 36.2, 47.5, 56.5, 62.7, 66.3, 67.9, 69, 72.3 และ 76.8 องศา
- กราไฟต์ จุดยอดที่ 20 มีค่า 26.7, 43.4, 46.2, 54.8, 56.5, 63.6 และ 77.6 องศา

### 2.7.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิล์มมิสชัน (FESEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิล์มมิสชัน (FESEM) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของโมเลกุล FESEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีการขยายได้ถึง 1,000,000 เท่า ในงานวิจัยนี้ใช้ FESEM ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาพื้นผิวของสังกะสีที่ข้อผิดพลาดหลังจากการวนซ้ำแบตเตอรี่

### 2.7.3 แบตเตอรี่เมตริก

แบตเตอรี่เมตริกใช้วัดการแสดงผลของแบตเตอรี่ เช่น แรงดันไฟฟ้าของแบตเตอรี่, พลังงานของแบตเตอรี่, วัดกระแสไฟฟ้าการจ่ายประจุและการประจุไฟฟ้าตามเวลา โดยแบตเตอรี่เมตริกจะเชื่อมโยงกับโปรแกรม BA500WIN เพื่อใช้ในการจัดการและรวบรวมข้อมูลจากแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ

วิธีการวัดสมรรถนะของแบตเตอรี่ มี 2 วิธี ได้แก่ กระแสคงที่ (Constant current) และกำลังคงที่ (Constant Power) ซึ่งการวิเคราะห์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศในงานวิจัยนี้จะใช้วิธีวนซ้ำที่กระแสคงที่ (Constant current) เนื่องจากต้องการศึกษาผลของความหนาแน่นของกระแสต่างๆ ที่มีผลต่อการเปลี่ยนรูปร่างของสังกะสีบนข้อผิดพลาด ซึ่งระบบจะวนซ้ำโดยให้กระแสคงที่ และจะตัดการจ่ายประจุ เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.1 โวลต์ (Discharge voltage cut off) หรือเมื่อค่าความลึกของการคายประจुर้อยละ 10 โดยความลึกของการคายประจุ หมายถึง ระดับของการจ่ายประจุในหน่วย มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งการประจุไฟฟ้าจะให้ความหนาแน่นกระแสคงที่และประจุไฟฟ้าเท่ากับค่าความลึกร้อยละ 10 เช่นกัน เมื่อนำผลที่ได้มาพล็อตกราฟระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับเวลาจะได้โปรไฟล์การวนซ้ำของแบตเตอรี่

#### 2.7.4 สเปคโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS)

สเปคโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางเคมีที่พื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ชนิดพันธะเคมี , โครงสร้างทางเคมี และ สถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้ XPS ใช้วิเคราะห์ข้อผิดพลาดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเพื่อวิเคราะห์พื้นผิวของสังกะสีที่ถูกเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกทั้งก่อนจ่ายประจุและหลังประจุไฟฟ้าเทียบกับพื้นผิวของสังกะสีที่ทั้งก่อนจ่ายประจุและหลังประจุไฟฟ้าที่ข้อผิดพลาดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

#### 2.7.5 อิเล็กโตรเคมีคัล อิมพีแดนซ์ สเปคโตรสโคปี (EIS)

อิเล็กโตรเคมีคัล อิมพีแดนซ์ สเปคโตรสโคปี (EIS) เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพเพื่อวิเคราะห์ปฏิกิริยาและกระบวนการขนส่งที่เกิดขึ้นในช่วงเวลาที่แตกต่างกันภายในเซลล์ไฟฟ้า เช่น การถ่ายเทประจุและการแพร่กระจาย และการกัดกร่อนของโลหะ เป็นต้น

สำหรับการวัด EIS โดยปกติจะใช้ไฟฟ้ากระแสสลับซึ่งมีศักย์ไฟฟ้าเป็นคลื่นรูปไซน์มากระตุ้นเซลล์ไฟฟ้าเคมี ซึ่งจะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่านเซลล์ โดยศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการกระตุ้น ,  $E_{AC}(t)$  , แสดงโดยสมการ (2.17)

$$E_{AC}(t) = E_{AC}^{Amp} \sin(2\pi ft + \phi) \quad (2.17)$$

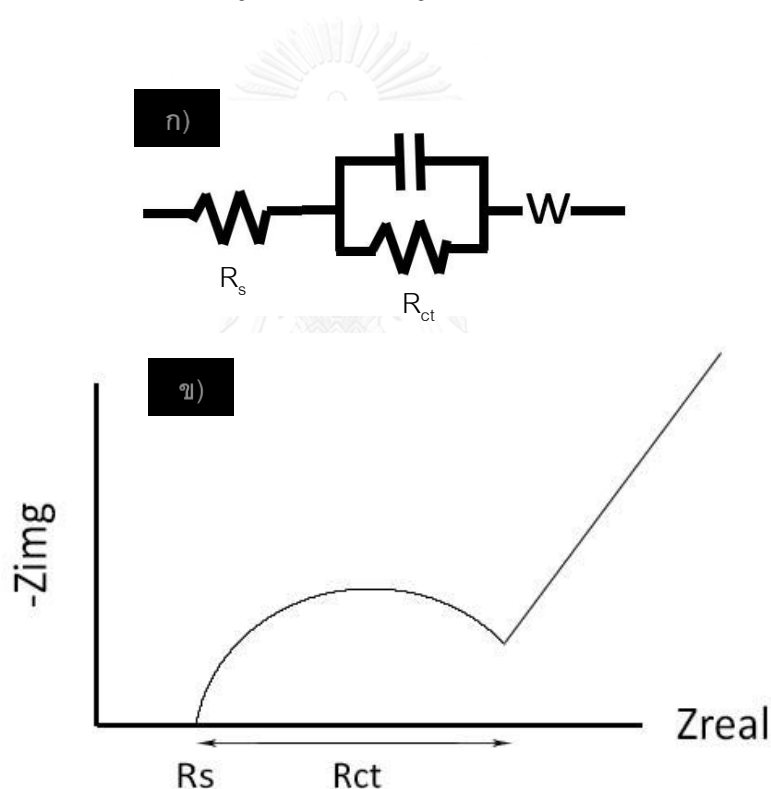
$E_{AC}^{Amp}$  หมายถึง ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุดหรือแอมพลิจูดของค่าศักย์ไฟฟ้า โดยความหนาแน่นกระแส,  $i_{AC}(t)$ , แสดงโดยสมการ (2.18)

$$i_{AC}(t) = i_{AC}^{Amp} \sin(2\pi ft) \quad (2.18)$$

$i_{AC}^{Amp}$  หมายถึง ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดหรือแอมพลิจูดของความหนาแน่นกระแส ซึ่งในการวัดไม่ควรให้แอมพลิจูดมีค่าสูงเกินไปเนื่องจากไม่ต้องการให้มีการตอบสนองที่รุนแรงในระบบ โดยอิมพีแดนซ์ (Z) คือ อัตราส่วนระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความหนาแน่นของกระแสตามสมการ (2.19)

$$Z(f) = \frac{E_{AC}^{Amp}}{I_{AC}^{Amp}} \cdot e^{j\phi} \quad (2.19)$$

อิมพีแดนซ์ (Z) ใช้สำหรับวิเคราะห์ความต้านทานที่ซับซ้อนของเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยที่อิมพีแดนซ์ (Z) เป็นจำนวนเชิงซ้อนที่ประกอบด้วย ส่วนจริง ( $Z_{real}$ ) และจินตภาพ ( $Z_{imag}$ ) ในหน่วยโอห์ม ( $\Omega$ ) นอกจากนี้ อิมพีแดนซ์ (Z) เป็นฟังก์ชันของความถี่ของคลื่นไซน์ โดยความถี่ (f) มีตั้งแต่ 1 mHz ถึง 1 MHz สำหรับการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมีมีกราฟที่ใช้วิเคราะห์ EIS ได้แก่ กราฟโบด (Bode) และกราฟไนควิสต์ (Nyquist) โดยกราฟโบดแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $|Z|$  และความถี่ (f) และ ระหว่าง  $\phi$  กับ ความถี่ (f) ในสเกลลอการิทึม ในขณะที่กราฟไนควิสต์แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $Z_{real}$  และ  $Z_{imag}$  โดยแสดง  $Z_{imag}$  ที่เป็นลบในแกน y ในทิศทางขึ้น



รูปที่ 2.5 ก) วงจรของแรนเดิล (Randles circuit) ข) กราฟไนควิสต์ (Nyquist plot) ของวงจร ก)

อิเล็กโทรเคมีคัล อิมพีแดนซ์ สเปคโตรสโคปี (EIS) เป็นการวิเคราะห์ความต้านทานภายในของแบตเตอรี่ซึ่งความต้านทานนี้เป็นผลจากกระบวนการจลนศาสตร์และการแพร่ โดยองค์ประกอบของความต้านทานแสดงด้วยรูปที่ 2.5 ก) เรียกวงจรนี้ว่าวงจรของแรนเดิล (Randles circuit) วงจรนี้ใช้เป็นตัวแทนของกระบวนการจลนศาสตร์และการแพร่ที่ขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ซึ่งในกรณีของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศสามารถนำวงจรรูปแบบนี้มาวิเคราะห์ห่องค์ประกอบของความต้านทานได้ด้วยเช่นกัน โดยตัวแปรต่าง ๆ จากเทคนิค EIS มีดังนี้

$R_s$  คือ ความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ (Solution resistance)

$R_{ct}$  คือ ความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออน (Charge transfer resistance หรือ Electrode-electrolyte resistance)

$W$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (Warburg impedance)

สามารถเขียนย่อเป็นตัวอักษรของไฟฟ้าเทียบเท่าได้โดยกำหนดให้

วงเล็บ ( ) แทนวงจรไฟฟ้าเทียบเท่าแบบขนาน

ปีกกา [ ] แทนวงจรไฟฟ้าเทียบเท่าแบบอนุกรม

ตัวอักษรเขียนต่อกันโดยไม่มี ( ) หรือ [ ] แทนวงจรไฟฟ้าเทียบเท่าแบบอนุกรม จากภาพ 2.5 ก)

เขียนเป็นอักษรย่อได้ว่า  $R_s(CR_{ct})W$

ในงานวิจัยนี้วิเคราะห์อิเล็กโทรเคมีด้วย อิมพีแดนซ์ สเปคโตรสโคปี โดยใช้โหมด potentiostat EIS ในโปรแกรม AMETEK, VersaSTAT3A ซึ่งเป็นการควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าระหว่างรอบการจ่ายประจุของแบตเตอรี่ให้คงที่ โดยงานวิจัยนี้ใช้ไฟฟ้ากระแสสลับที่มีขนาดของค่าศักย์ไฟฟ้าเฉลี่ยกำลังสอง ( $V_{rms}$ ) เท่ากับ 10 มิลลิโวลต์ และความถี่ระหว่าง 1 ถึง 200,000 เฮิรตซ์ เพื่อใช้ในการกระตุ้นแบตเตอรี่

### บทที่ 3

#### การทบทวนวรรณกรรม

Lee, Chang Woo et al. [8] ศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของซิงค์ออกไซด์ที่ขั้วสังกะสีที่เติมสารเติมแต่งได้แก่ กรดฟอสฟอริก, กรดทาร์ทริก, กรดซัคซินิก และกรดซิตริก ลงในสายละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 8.5 โมลาร์ จากผลการทดลองในการยับยั้งการสะสมของสังกะสีที่มีลักษณะแบบเดนไดรต์ (dendrite) พบว่าสารเติมแต่งที่มีประสิทธิภาพในการยับยั้งการเกิดเดนไดรต์ สามารถเรียงลำดับประสิทธิภาพได้ดังนี้ กรดซิตริก > กรดซัคซินิก > กรดทาร์ทริก > กรดฟอสฟอริก ซึ่งกรดซิตริกเป็นสารเติมแต่งที่มีประสิทธิผลมากที่สุด เนื่องจากไม่พบการสะสมของสังกะสีลักษณะเดนไดรต์และมีพื้นผิวสม่ำเสมอมากขึ้น

N. Shaigan et al. [20] ศึกษาพฤติกรรมขั้วแคโทดของการชุบด้วยไฟฟ้าของสังกะสีโดยศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 4, 6 และ 9 โมลาร์ ที่มีซิงค์เคทไอออน โดยขั้วแอโนดเป็นสังกะสีบริสุทธิ์ที่ประกอบอยู่กับตาข่ายไทเทเนียม นำชิ้นงานที่ได้ไปจุ่มในสารละลายข้างต้น แล้วศึกษาการสะสมของสังกะสีในบีกเกอร์และลักษณะทางสัณฐานวิทยาพื้นผิวของขั้วแอโนด โดยลักษณะการสะสมของสังกะสีที่ความเข้มข้นต่างๆของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และที่ความหนาแน่นของกระแสต่างๆ มีดังนี้

- การสะสมของสังกะสีที่มีลักษณะแบบมอส (mossy)

พบที่ ความเข้มข้น 4, 6 โมลาร์ ที่ 5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร

- การสะสมของสังกะสีที่มีลักษณะแบบมอส (mossy) และ แบบหกเหลี่ยม (hexagonal)

พบที่ ความเข้มข้น 4 โมลาร์ ที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร

- การสะสมของสังกะสีที่มีลักษณะแบบหกเหลี่ยม (hexagonal)

พบที่ความเข้มข้น 6 โมลาร์ ที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และ ความเข้มข้น 9 โมลาร์ ที่ 5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร

- การสะสมของสังกะสีที่มีลักษณะแบบกิ่ง (dendrite)

พบที่ ความเข้มข้น 9 โมลาร์ ที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร

Hilder et al. [21, 22] ประดิษฐ์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งใช้กระดาษและแผ่นโพลีเอทิลีนแนฟทาเลต (PEN) โดยการพิมพ์สังกะสี คาร์บอน และพอลิเมอร์บนขั้วแอโนดและพิมพ์ 3, 4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟีน (PEDOT) บนขั้วแคโทด ซึ่งใช้โซเดียมซัลไฟด์เป็นตัวประสานและใช้ลิเทียมคลอไรด์เป็นอิเล็กโทรไลต์โดยขึ้นรูปด้วยการพิมพ์อิงค์เจ็ท ซึ่งพบว่าแบตเตอรี่ที่ประดิษฐ์ขึ้นมีค่าแรงดันเปิดวงจร (open circuit voltage) เท่ากับ 1.2 โวลต์ และมีความจุ 0.5 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร

S. Suren et al. [3] ประดิษฐ์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบฟิล์มบางที่มีความยืดหยุ่นและความหนาโดยรวมประมาณ 350 ไมโครเมตร และมีค่าแรงดันเปิดวงจร (open circuit voltage) เท่ากับ 1.45 โวลต์ แบตเตอรี่ที่ประดิษฐ์ขึ้นถูกนำมาวัดประสิทธิภาพเมื่อมีการโค้งงอ ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าแบตเตอรี่สามารถใช้งานได้แม้อยู่ในสภาพโค้งงอ โดยยังมีสมรรถนะที่ดี นอกจากนี้แบตเตอรี่ยังใช้วัสดุที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและต้นทุนต่ำ

S. Suren et al. [1] ศึกษาประพจน์ตัวของโลหะออกไซด์บนขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ แมงกานีสออกไซด์ ( $MnO_2$ ) และ ซีเรียมออกไซด์ ( $CeO_2$ ) ผสมกับคาร์บอนแบล็คที่ขั้วแคโทด แบตเตอรี่ที่มีซีเรียมออกไซด์ ( $CeO_2$ ) มีแรงดันเปิดวงจร (open circuit voltage) 1.6 โวลต์ เนื่องจากมีความบางและเป็นรูพรุนของชั้นกระจายก๊าซ (GDL) และชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาที่จลนศาสตร์ของ อากาศ อิเล็กโทรไลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพมากขึ้น จากผลการทดลองพบว่าซีเรียมออกไซด์ ( $CeO_2$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าแมงกานีสออกไซด์ ( $MnO_2$ )

Gaikwad et al. [1] พัฒนาแบตเตอรี่ซิงค์ออกไซด์-แมงกานีสออกไซด์ ซึ่งใช้เทคนิคการพิมพ์ขั้วแอโนดและแคโทด หมึกขั้วแอโนดประกอบด้วยแมงกานีสออกไซด์และแกรไฟต์ ใช้สไตรีน-บิวทอะไดอีนเป็นตัวประสานและน้ำเป็นตัวทำละลาย หมึกขั้วแคโทดประกอบด้วยสังกะสีซิงค์ออกไซด์ บิสฟีนอลเอ ออกไซด์ ใช้สไตรีน-บิวทอะไดอีนเป็นตัวประสานและเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย ขั้วแอโนดและแคโทดใช้หมึกสีเงินเป็นแผ่นนำกระแสไฟฟ้า ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยแบตเตอรี่มีความหนาเพียง 0.5 มิลลิเมตรและพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าอยู่ที่ 1.4 โวลต์

Lan et al. [17] ใช้สังกะสี-อะลูมิเนียมเป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิและสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยแบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วแอโนดเป็นสังกะสี-อะลูมิเนียมมีแรงดันเปิดวงจร (open circuit voltage) เท่ากับ 1.54 - 1.56 โวลต์ มีความจุเท่ากับ 750 - 800 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัม และแบตเตอรี่ที่ใช้สังกะสีเป็นขั้วแอโนดมีค่าแรงดันเปิดวงจร (open circuit voltage) เท่ากับ 1.40 โวลต์และมีความจุเท่ากับ 430 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัม เมื่อแบตเตอรี่จ่ายประจุเท่ากับ 200 มิลลิแอมป์ แบตเตอรี่ที่มีขั้วแอโนดเป็นสังกะสี-อะลูมิเนียมมีความจุที่มากกว่า

Stephen et al. [25] ศึกษาขั้วแอโนดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ โดยใช้โพลีเอทิลีนมีน (PEI) เป็นสารเติมแต่งเติมลงในอิเล็กโทรไลต์เพื่อยับยั้งการสะสมของสังกะสีที่มีลักษณะเดนไดรต์ ซึ่ง PEI จะสร้างอินเตอร์เฟซอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง (SEI film) โดยการดูดซับอยู่บนพื้นผิวของอนุภาคสังกะสี จากการทดลองประสิทธิภาพการยับยั้งการสะสมของสังกะสีที่มีลักษณะเดนไดรต์ เป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นของ PEI ในอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งประกอบด้วย 0.1 โมลาร์ ซิงค์ออกไซด์ และ 4.0 โมลาร์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์อิเล็กโทรไลต์ และความเข้มข้น PEI ต่างกันคือ 0 ppm , 10 ppm , 50 ppm และ 100 ppm ตามลำดับ โดยพบการสะสมของสังกะสีลักษณะเดนไดรต์ที่ 0 ppm และ 10 ppm

P.J.Sonneveld et al. [12] ศึกษาการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของสังกะสีบนกลาสซีคาร์บอนอิเล็กโทรด (GCE) จากสารละลายซิงค์เคท ประกอบด้วย 0.25 โมลาร์ ซิงค์เคทไอออน และ 6 โมลาร์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้เทคนิคโวลแทมเมตรีซึ่งได้ทำการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาขนาดอนุภาคและจำนวนอนุภาคของสังกะสีด้วย SEM จากภาพ SEM พบว่าเมื่อวัดที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -1.38 โวลต์ ขนาดอนุภาคเป็นฟังก์ชันกับเวลาและเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงและหลังการสะสมของสังกะสี 400 วินาทีสังกะสีจะมีลักษณะหกเหลี่ยม (hexagonal) หลังจากจ่ายกระแสเพิ่มขึ้นขนาดของอนุภาคใหญ่ขึ้นตามเวลา โดยหลังเวลา 600 วินาทีเกิดสังกะสีในลักษณะมอส (mossy) และหลังเวลา 720 วินาที มอสปกคลุมอนุภาคสังกะสีที่มีลักษณะหกเหลี่ยม (hexagonal) และเมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ - 1.401 โวลต์ หลังจากการสะสมของสังกะสี 100 วินาที เกิดความแตกต่างของขนาดของอนุภาคสังกะสี



SH. Lee et al. [26] ทดลองโดยใช้โคพอลิเมอร์อะคริลาไมด์-กรดอะคริลิก (polyacrylamide-co-acrylic acid) เป็นอิเล็กโทรไลต์เจลในแบตเตอรี่นิกเกิล-สังกะสีแบบทุติยภูมิ ซึ่งอิเล็กโทรไลต์เจลประกอบด้วย สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ และ ลิเทียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้โคพอลิเมอร์อะคริลาไมด์-กรดอะคริลิกเติมลงในสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ข้างต้น และได้ศึกษาลักษณะพื้นฐานนิทยาของขั้วแอโนด และทดลองการวนซ้ำของ แบตเตอรี่นิกเกิล-สังกะสีโดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์และอิเล็กโทรไลต์เจล จากผลการทดลอง วนซ้ำแบตเตอรี่ที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีค่าความจุลดลงเมื่อรอบการวนซ้ำมากขึ้น เนื่องจากการเกิดสังกะสีลักษณะเดนไดรต์, การเปลี่ยนรูปของสังกะสี แต่แบตเตอรี่ที่ใช้ อิเล็กโทรไลต์เจลมีค่าความจุมากกว่าแบตเตอรี่ที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ และเมื่อทดลองวนซ้ำ แบตเตอรี่จ่ายประจุได้ความจุลดลงที่ละน้อยเมื่อรอบการวนซ้ำมากขึ้น นอกจากนี้เมื่อใช้ สารละลายอิเล็กโทรไลต์พบการสะสมสังกะสีที่มีลักษณะเดนไดรต์ แต่เมื่อใช้อิเล็กโทรไลต์เจลไม่ พบการสะสมสังกะสีลักษณะเดนไดรต์ เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์เจลช่วยลดความสามารถในการ ละลายของสังกะสีในอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นการใช้อิเล็กโทรไลต์เจลสามารถยับยั้งการสะสมของ สังกะสีลักษณะเดนไดรต์

J. Zhu et al. [27] ศึกษาการใช้ฟิล์มไอโอโนเมอร์-สังกะสีที่ขั้วแอโนดของแบตเตอรี่สังกะสี เพื่อยับยั้งการละลายของผลิตภัณฑ์จากการจ่ายประจุของสังกะสี ซึ่งไอโอโนเมอร์-สังกะสีคือ พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยสังกะสีไอออน โดยนำขั้วสังกะสีไปจุ่มสารละลายไอโอโนเมอร์เพื่อให้ ไอโอโนเมอร์-สังกะสีเคลือบขั้วสังกะสี จากผลการทดลองปริมาณการละลายของผลิตภัณฑ์จาก การจ่ายประจุของสังกะสีลดลงเมื่อไอโอโนเมอร์-สังกะสีเคลือบอยู่บนขั้วสังกะสี ซึ่งส่งผลให้อัตรา การเปลี่ยนรูปร่างของสังกะสีลดลง และหลังจากการวนซ้ำ 50 รอบไม่พบการสะสมสังกะสีลักษณะ เดนไดรต์

C. Iwakura et al. [28] ทดลองการใช้โพลีอะคริลิกแอซิดแบบร่างแห (Cross-linking polyacrylic acid) เติมลงในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 6 โมลาร์ เพื่อใช้ เป็นอิเล็กโทรไลต์เจลในแบตเตอรี่นิกเกิล-เมทัล-ไฮไดรด์ โดยพอลิเมอร์จะไปดูดซับโพแทสเซียมไฮ ดรอกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์เจล เมื่อความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์สูงทำให้สมบัติการนำ ไฟฟ้าลดลงเพราะเจลจะไปจำกัดการเคลื่อนที่ไอออน นอกจากนี้อิเล็กโทรไลต์เจลยังช่วยลดการ สูญเสียน้ำซึ่งช่วยให้ปฏิกิริยาการวนซ้ำของแบตเตอรี่ดีขึ้น จากผลการทดลองแบตเตอรี่นิกเกิล- เมทัล-ไฮไดรด์ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เจลมีสมรรถนะใกล้เคียงกับแบตเตอรี่ที่ใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์

## บทที่ 4

### วิธีการทดลอง

#### 4.1 วัสดุที่ใช้ในการประดิษฐ์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ

วัสดุที่ใช้ในการประดิษฐ์แบตเตอรี่สังกะสีอากาศ ประกอบด้วย แผ่นโพลีโอมายด์ที่ฉาบด้วยทองแดงจาก Complex Plastics Llc. หมึกนำไฟฟ้านาโนซิลเวอร์จาก NovaCentrix อนุภาคสังกะสี ( $10\ \mu\text{m}$ ) และกรดซัลฟิวริกจาก Univer โซเดียมซิลิเกต ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) จาก Applichem พอลิเทตระฟลูออโรเอทิลีน ( $40\ \mu\text{m}$ ) แกรไฟต์ ( $20\ \mu\text{m}$ ) และซีเรียมออกไซด์ ( $5\ \mu\text{m}$ ) จาก Sigma Aldrich สเปรย์กาวจาก 3M Super77 สเปรย์นาโนกันน้ำจาก Bewell แผ่นเยื่อไนลอนเมมเบรน ( $0.1\ \mu\text{m}$ ,  $10\ \mu\text{m}$ ) จาก Sterlitech โฟแทสเซียมไฮดรอกไซด์และคาร์โบพอล 940 จาก QRAc

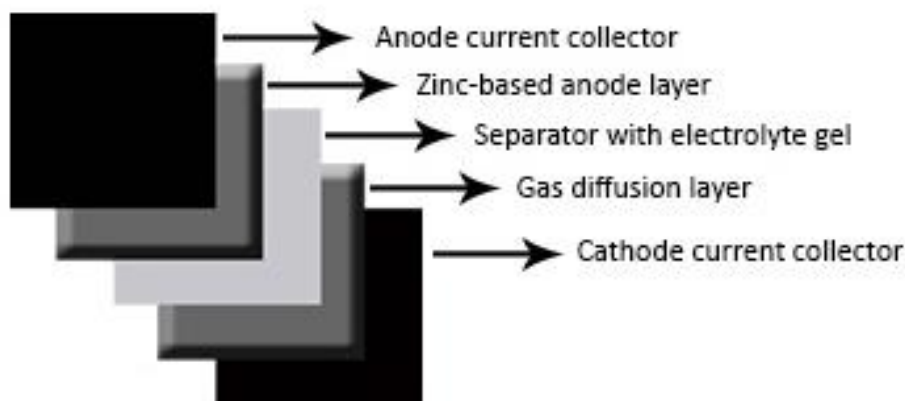
#### 4.2 การประดิษฐ์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ

แผ่นนำกระแสไฟฟ้าแอโนดและแคโทดขนาด  $4 \times 5$  ซม. ใช้แผ่นโพลีโอมายด์ที่ฉาบด้วยทองแดง และแผ่นเยื่อไนลอนเมมเบรน ขนาด  $4 \times 5$  ซม. ( $0.1\ \mu\text{m}$ ) หลังจากนั้นพิมพ์หมึกนำไฟฟ้านาโนซิลเวอร์ ลงบนแผ่นเยื่อไนลอนเมมเบรน ( $0.1\ \mu\text{m}$ ) ที่ขั้วแคโทดและนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 นาที

หมึกขั้วแอโนดประกอบด้วยสังกะสี ร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก ( $10\ \mu\text{m}$ ) นำมาเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกโดย นำสังกะสีเติมกรดซัลฟิวริก ร้อยละ 0.25, 0.5, 0.75 โดยน้ำหนักและเติมน้ำกลั่นและกวนเป็นเวลา 10 นาที ก่อนที่จะอบที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 นาที ขั้นตอนต่อไปเติมกราฟไฟต์ลงในส่วนผสมร้อยละ 29 โดยน้ำหนัก ( $20\ \mu\text{m}$ ) และโซเดียมซิลิเกตร้อยละ 1 โดยน้ำหนักใช้เป็นตัวประสาน จากนั้นผสมหมึกขั้วแคโทดซึ่งประกอบด้วยกราฟไฟต์ ( $20\ \mu\text{m}$ ) ร้อยละ 79 โดยน้ำหนัก, พอลิเทตระฟลูออโรเอทิลีน ( $1\ \mu\text{m}$ ) ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก, ซีเรียมออกไซด์ ( $5\ \mu\text{m}$ ) ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก และโซเดียมซิลิเกตร้อยละ 1 โดยน้ำหนักใช้เป็นตัวประสาน นอกจากนี้ อิเล็กโทรไลต์เจลเตรียมโดยเติมคาร์โบพอลร้อยละ 1.0, 1.4, 1.8 โดยน้ำหนักสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 9 โมลาร์ กวน 700 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 1 วัน

นำหมึกขั้วแอโนดและแคโทดพิมพ์ลงบนแผ่นโพลิไอมายด์ที่ฉาบด้วยทองแดงและแผ่นเยื่อไนลอนเมมเบรน ( $10\ \mu\text{m}$ ) ตามลำดับ นำไปอบที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 นาที ซึ่งวิธีการประกอบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเริ่มจากนำแผ่นเยื่อไนลอนเมมเบรน ( $0.1\ \mu\text{m}$ ) ที่พิมพ์ด้วยหมึกนำไฟฟ้านาโนซิลเวอร์และนำมาพันสเปรย์กันน้ำอีกด้านหนึ่งเพื่อลดการซึมผ่านของน้ำทิ้งไว้เป็นเวลา 2 ชม. และนำด้านที่พิมพ์ด้วยหมึกนำไฟฟ้านาโนซิลเวอร์มาพันกาวและต่อเข้ากับสายไฟขนาดขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร หลังจากนั้นนำแผ่นเยื่อไนลอนเมมเบรน ( $10\ \mu\text{m}$ ) ด้านที่พิมพ์หมึกแคโทดประกบเข้ากับแผ่นเยื่อไนลอนเมมเบรน ( $0.1\ \mu\text{m}$ ) ด้านที่พิมพ์ด้วยหมึกนำไฟฟ้านาโนซิลเวอร์ จากนั้นนำแผ่นโพลิไอมายด์ที่ฉาบด้วยทองแดงซึ่งพิมพ์หมึกแอโนดแล้วมาพันกาวสเปรย์ จากนั้นหยดโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์คาร์โบพอลเจลอิเล็กโทรไลต์ 1 มิลลิลิตรลงที่ขั้วแอโนด และประกบเข้ากับแผ่นเยื่อไนลอนเมมเบรน ( $10\ \mu\text{m}$ ) ที่ประกอบไว้ข้างต้น

หลังจากนั้น 15 นาทีทดลองวัดการวนซ้ำของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศโดยส่วนประกอบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเรียงลำดับเป็นดังนี้ แผ่นนำกระแสไฟฟ้าแอโนด หมึกแอโนด แผ่นกันขั้วแบตเตอรี่และอิเล็กโทรไลต์ ชั้นแพร่ของก๊าซและชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา แผ่นนำกระแสไฟฟ้าแคโทดตามลำดับ ดังรูปที่ 4.1 [32, 33]



รูปที่ 4.1 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

#### 4.3 การอธิบายลักษณะ

การวัดการจ่ายประจุและการประจุไฟฟ้าตามเวลาของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศโดยใช้แบตเตอรี่เมตริก (MC2020 series) ที่เชื่อมโยงกับซอฟต์แวร์ BA500WIN ซึ่งได้บันทึกค่าศักย์ไฟฟ้าพลังงานและกระแสไฟฟ้าของแบตเตอรี่ตามเวลา และตรวจสอบโครงสร้างผลึกของขั้วแอโนดด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) นอกจากนี้ศึกษาสภาพทางเคมีของผิวที่เปลี่ยนของขั้วแอโนดด้วยสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) และตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวด้านขั้วแอโนดก่อนและหลังการวนซ้ำวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิชัน (FESEM) รุ่น JSM-7610F (JEOL) และวิเคราะห์ความต้านทานการเคลื่อนที่ไอออนด้วย อิเล็กโตรเคมีคัล อิมพีแดนซ์ สเปกโตรสโคปี (EIS)

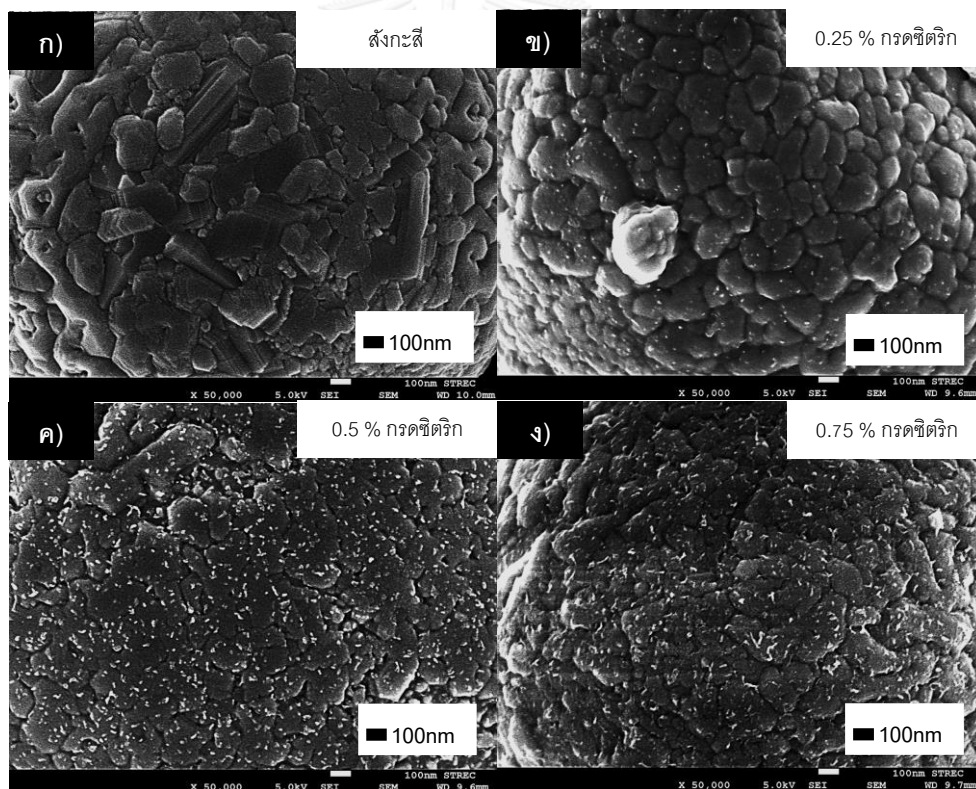


## บทที่ 5

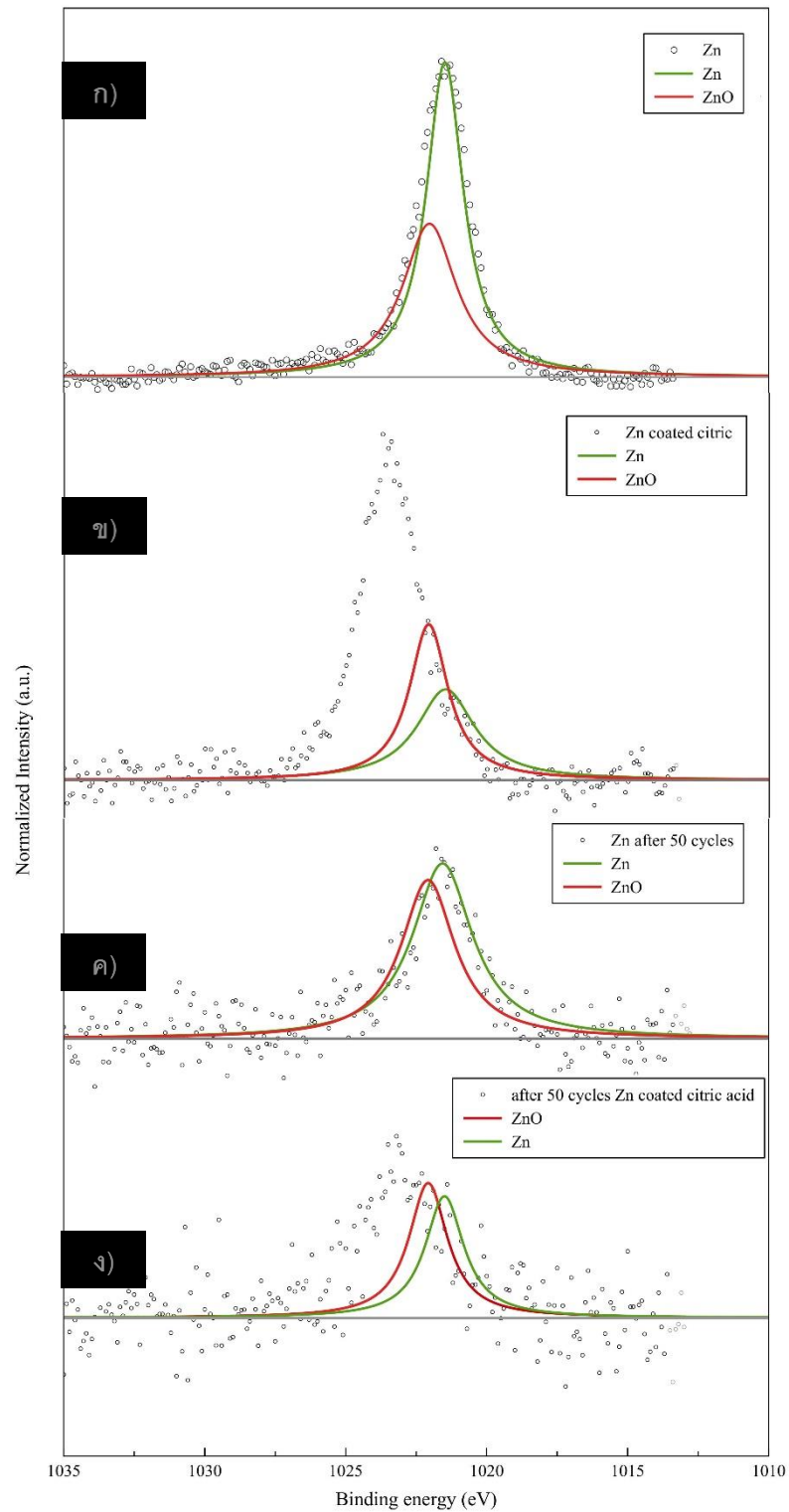
### ผลการทดลอง

#### 5.1 การเคลือบสังกะสีด้วยกรดซिटริก

เพื่อให้ได้ผลยืนยันว่ากรดซิทริกดูดซับบนพื้นผิวของสังกะสีจริง จึงนำมาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน (FESEM) และ สเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) จากการทดลอง รูปที่ 5.1 แสดงอนุภาคของสังกะสีที่เคลือบด้วยกรดซิทริกร้อยละ ก) 0, ข) 0.25, ค) 0.5 และ ง) 0.75 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จะเห็นว่า ก) พื้นผิวของสังกะสีจะไม่พบโมเลกุลของกรดซิทริกแตกต่างจากภาพ ข), ค) และ ง) ที่พบว่าโมเลกุลกรดซิทริกดูดซับอยู่ที่ผิวของอนุภาคสังกะสี



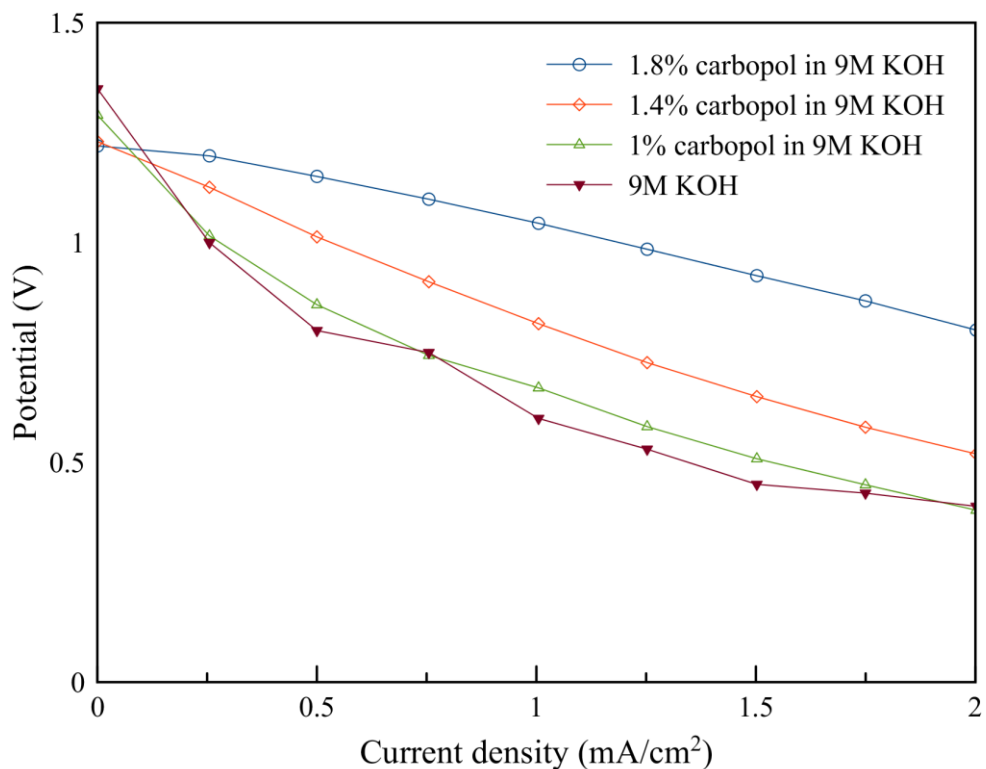
รูปที่ 5.1 อนุภาคของสังกะสีที่เคลือบด้วยกรดซิทริกที่ปริมาณต่างๆ ก) กรดซิทริกร้อยละ 0 โดยน้ำหนัก ข) กรดซิทริก ร้อยละ 0.25 โดยน้ำหนัก ค) กรดซิทริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก และ ง) กรดซิทริกร้อยละ 0.75 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 5.2 ผลการวิเคราะห์ XPS ของ ก) สังกะสี ข) สังกะสีที่เคลือบกรดซิตริก ค) สังกะสี หลังการวนซ้ำ 50 รอบ และ ง) สังกะสีที่เคลือบกรดซิตริกหลังการวนซ้ำ 50 รอบ

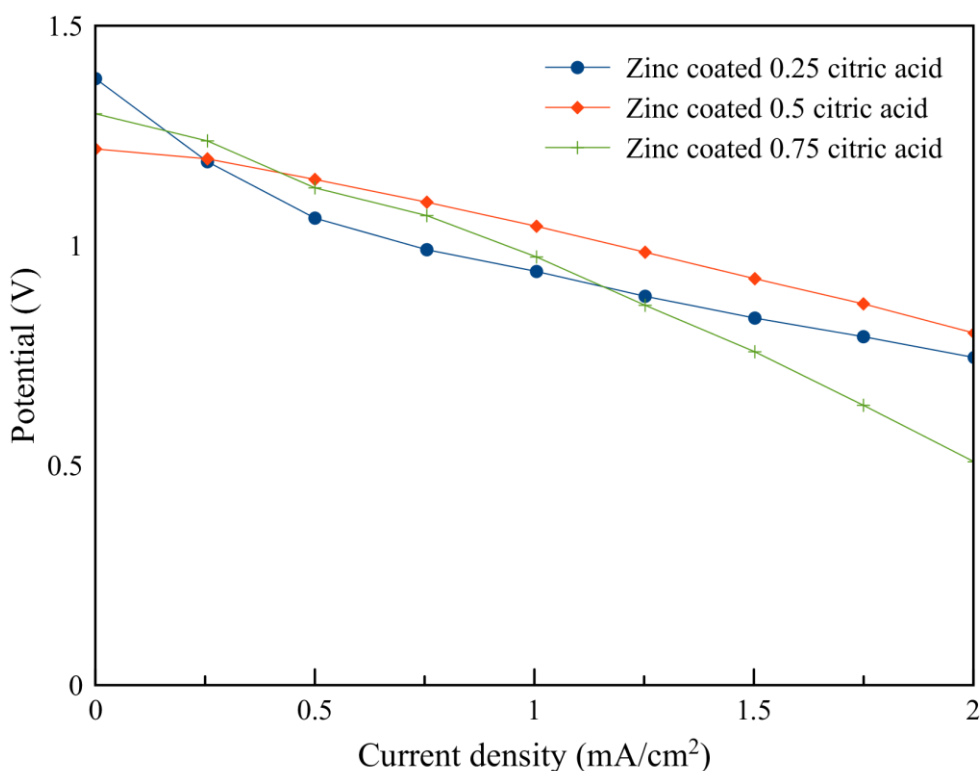
จากรูปที่ 5.2 ผลการวิเคราะห์สเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) ของสังกะสีที่ออกซิเดชันสเตทที่ 2p ของ ก) สังกะสี ข) สังกะสีที่เคลือบกรดซัลฟิวริก ค) สังกะสีหลังการจุ่ม 50 รอบ และ ง) สังกะสีที่เคลือบกรดซัลฟิวริกหลังการจุ่ม 50 รอบ ซึ่งชี้ให้เห็นว่า ข) สังกะสีที่เคลือบกรดซัลฟิวริกใช้พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding Energy) สูงกว่าของสังกะสี และจาก ง) สังกะสีที่เคลือบกรดซัลฟิวริกหลังการจุ่ม 50 รอบ ซึ่งชี้ให้เห็นว่ากรดซัลฟิวริกยังคงดูดซับอยู่บนผิวของสังกะสีในระหว่างรอบการจุ่มแบตเตอรี่ ดังนั้นยืนยันได้ว่ามีกรดซัลฟิวริกดูดซับอยู่ที่ผิวของสังกะสีจริง

## 5.2 สมบัติการโพลาริไซซ์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ



รูปที่ 5.3 สมบัติการโพลาริไซซ์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ปริมาณของคาร์โบพอลร้อยละ 1.8, 1.4, 1 และ 0 โดยน้ำหนัก

จากรูปที่ 5.3 สมบัติการโพลารไรซ์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ปริมาณของคาร์โบพอลร้อยละ 1.8, 1.4, 1 และ 0 โดยน้ำหนักจะเห็นว่าการเติมคาร์โบพอลร้อยละ 1.8, 1.4, 1 และ 0 โดยน้ำหนักมีค่าแรงดันเปิดวงจร (open circuit voltage) เท่ากับ 1.22, 1.23, 1.29 และ 1.35 โวลต์ตามลำดับ เมื่อความหนาแน่นของกระแสเพิ่มขึ้นค่าศักย์ไฟฟ้าลดลง ดังนั้นปริมาณคาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนักนำมาใช้ในการวิจัยขั้นต่อไป

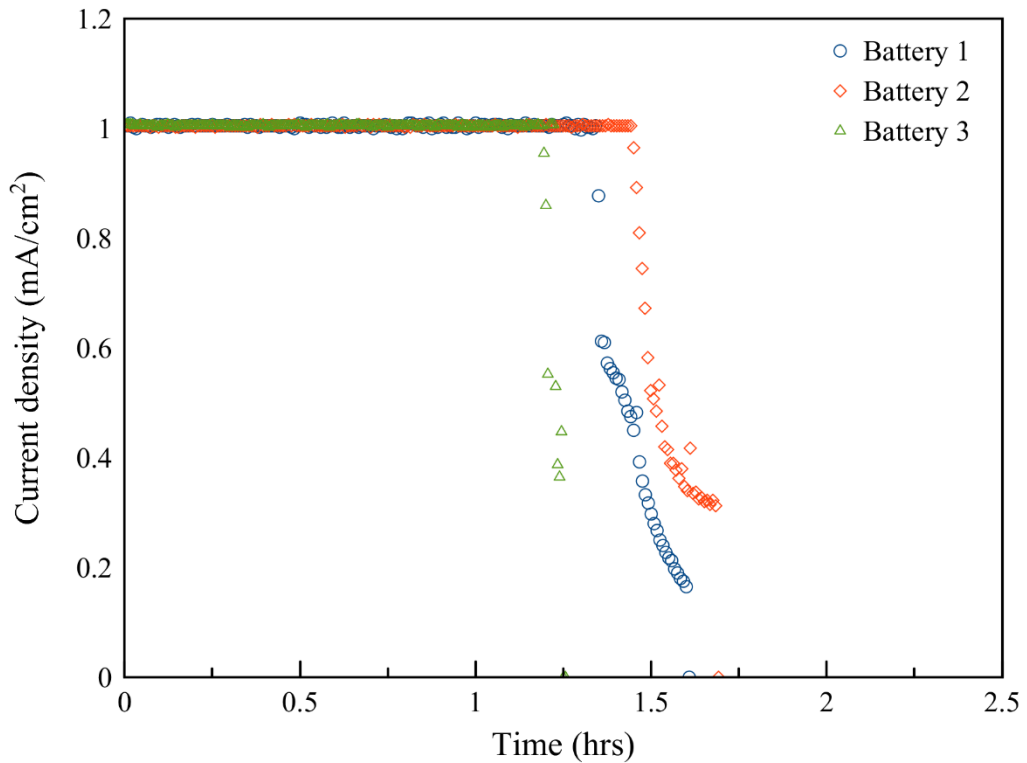


รูปที่ 5.4 สมบัติการโพลารไรซ์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งใช้อุณหภูมิสังกะสีเคลือบด้วยกรดซิตริกร้อยละ 0.75, 0.5, 0.25 โดยน้ำหนัก โดยใช้ปริมาณของคาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก

จากรูปที่ 5.4 สมบัติการโพลารไรซ์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งใช้อุณหภูมิสังกะสีเคลือบด้วยกรดซิตริกร้อยละ 0.75, 0.5, 0.25 โดยน้ำหนัก ซึ่งใช้ปริมาณของคาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก แบตเตอรี่มีค่าแรงดันเปิดวงจร (open circuit voltage) เท่ากับ 1.30, 1.22, 1.38 โวลต์ตามลำดับ โดยที่ความหนาแน่นของกระแสเดียวกันและใช้ปริมาณกรดซิตริกเคลือบอนุภาคสังกะสีต่างกันให้ค่าศักย์ไฟฟ้าใกล้เคียงกัน ดังนั้นการใช้ปริมาณกรดซิตริกเคลือบอนุภาคสังกะสีต่างกันไม่มีผลต่อค่าศักย์ไฟฟ้าอย่างมีนัยยะสำคัญ



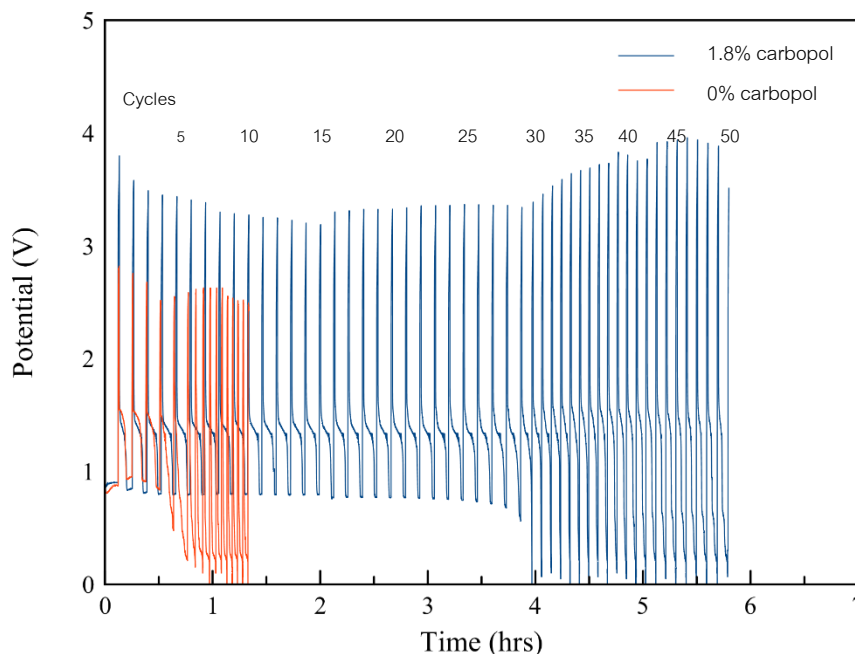
### 5.3 ความจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ



รูปที่ 5.5 ความจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

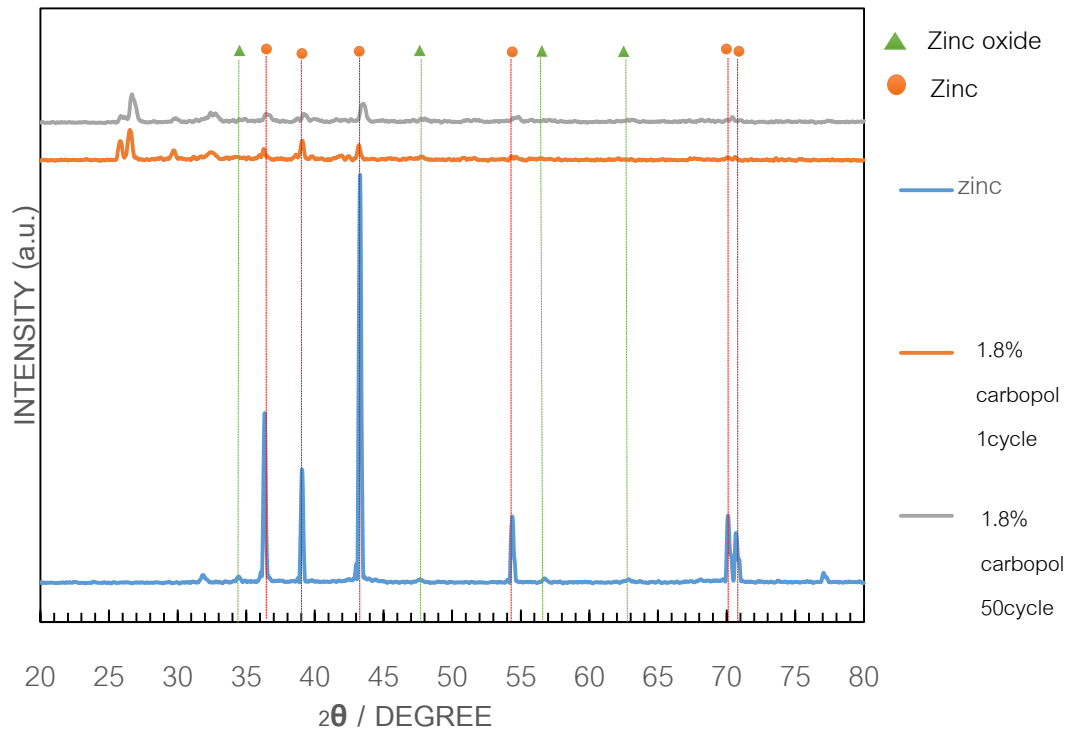
จากรูปที่ 5.5 แสดงผลการทดลองหาความจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งหาได้จากพื้นที่ใต้กราฟระหว่างความหนาแน่นของกระแสและเวลา โดยจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จากผลการทดลองแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศจำนวน 3 เซลล์มีค่าความจุ 1.51, 1.68, 1.81 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ ซึ่งมีค่าความจุเฉลี่ยเท่ากับ 1.67 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ดังนั้นเมื่อทดลองการวนซ้ำจึงกำหนดความลึกของการคายประจรร้อยละ 10 หรือเท่ากับ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร

#### 5.4 ผลกระทบของคาร์โบพอลในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์อิเล็กโทรไลต์



รูปที่ 5.6 โพรไฟล์การวนซ้ำของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งเติมปริมาณของคาร์โบพอลร้อยละ 1.8, 0 โดยน้ำหนัก ลงในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เมื่อจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และประจุไฟเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยที่ความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร

จากผลการทดลองโพรไฟล์การวนซ้ำของแบตเตอรี่ดังรูปที่ 5.6 แบตเตอรี่ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เจลโดยการเติมคาร์โบพอล ร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก ลงในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ พบว่าแบตเตอรี่สามารถวนซ้ำได้ 30 รอบ แต่แบตเตอรี่ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ สามารถวนซ้ำได้ 5 รอบ แสดงให้เห็นว่าการใช้อิเล็กโทรไลต์เจลส่งผลต่อการเปลี่ยนรูปร่างของสังกะสี ซึ่งจากทฤษฎีมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ 2 แบบคือ พอลิเมอร์ทำปฏิกิริยากับสังกะสีไอออนเกิดเป็นไอโอโนเมอร์ ซึ่งไอโอโนเมอร์จะลดความสามารถในการละลายของสังกะสีจึงส่งผลต่อการเปลี่ยนรูปร่างของสังกะสีและการสะสมของสังกะสีลักษณะเดนไดรต์ [27] หรือพอลิเมอร์จะไปดูดซับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในอิเล็กโทรไลต์เจล เมื่อความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์สูงเจลจะไปจำกัดการเคลื่อนที่ไอออน [28] ดังนั้นการใช้อิเล็กโทรไลต์เจลจึงเหมาะกับแบตเตอรี่ชนิดทุติยภูมิเท่านั้น และอิเล็กโทรไลต์เจลช่วยยับยั้งการสะสมสังกะสีลักษณะเดนไดรต์



รูปที่ 5.7 กราฟ XRD วิเคราะห์ที่ขั้วแอโนดหลังการวนซ้ำ 1 และ 50 รอบ โดยใช้คาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เมื่อจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและประจุไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรโดยที่ความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร

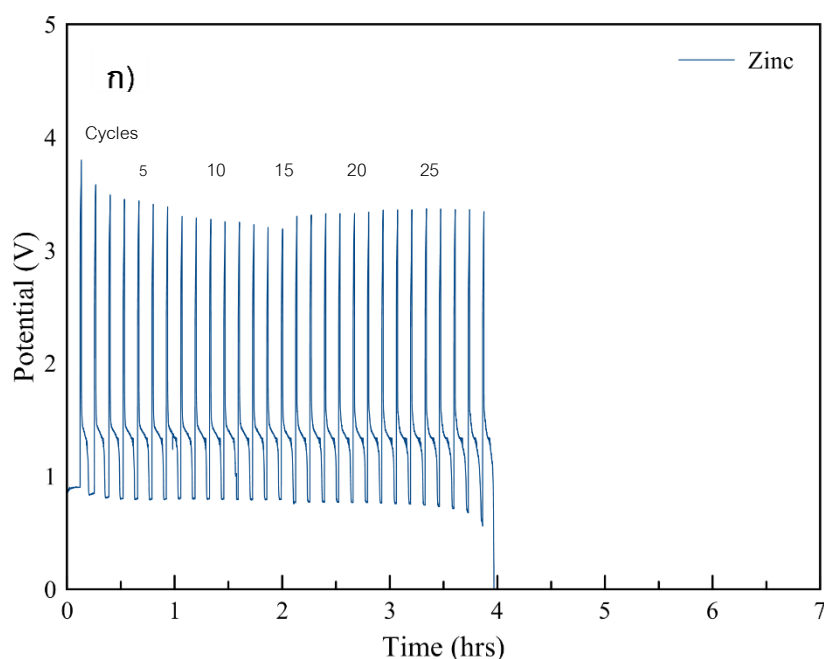
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

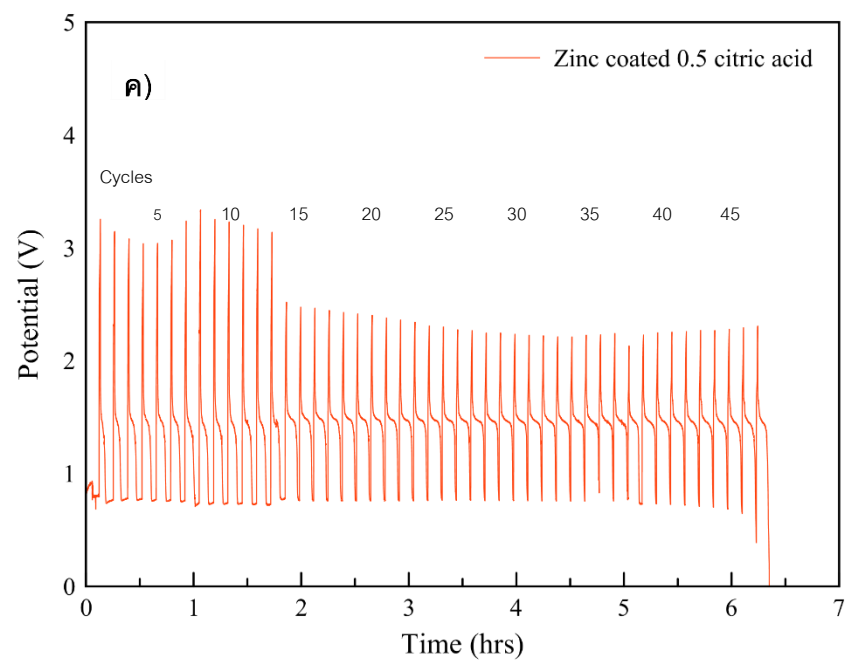
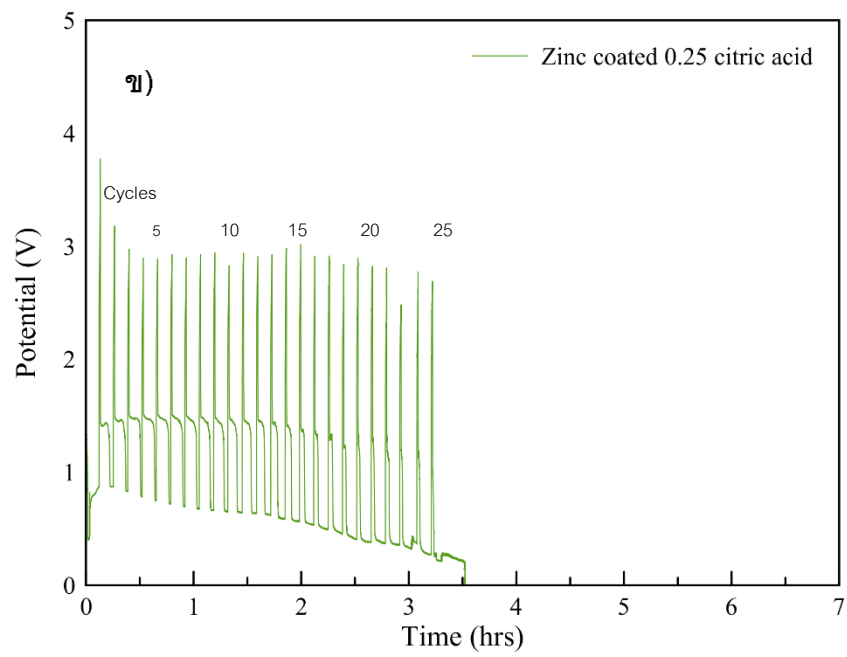
จากการวิเคราะห์ XRD เพื่อยืนยันว่าสามารถเกิดปฏิกิริยารวนซ้ำของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้เมื่อเติมคาร์โบพอลลงในอิเล็กโทรไลต์จึงวิเคราะห์ XRD ที่ขั้วแอโนดหลังการวนซ้ำ 1 รอบ และ 50 รอบเกิดจุดยอดของสังกะสีที่ 36.30, 38.99, 43.23, 54.34, 70.06 และ 70.66 องศา และเกิดจุดยอดของซิงค์ออกไซด์ที่ 34.43, 47.55, 62.87 และ 76.99 องศา ดังนั้นจึงยืนยันได้ว่าการเติมคาร์โบพอลลงในอิเล็กโทรไลต์สามารถเกิดปฏิกิริยารวนซ้ำที่ขั้วแอโนดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งประกอบด้วย สังกะสี และ ซิงค์ออกไซด์

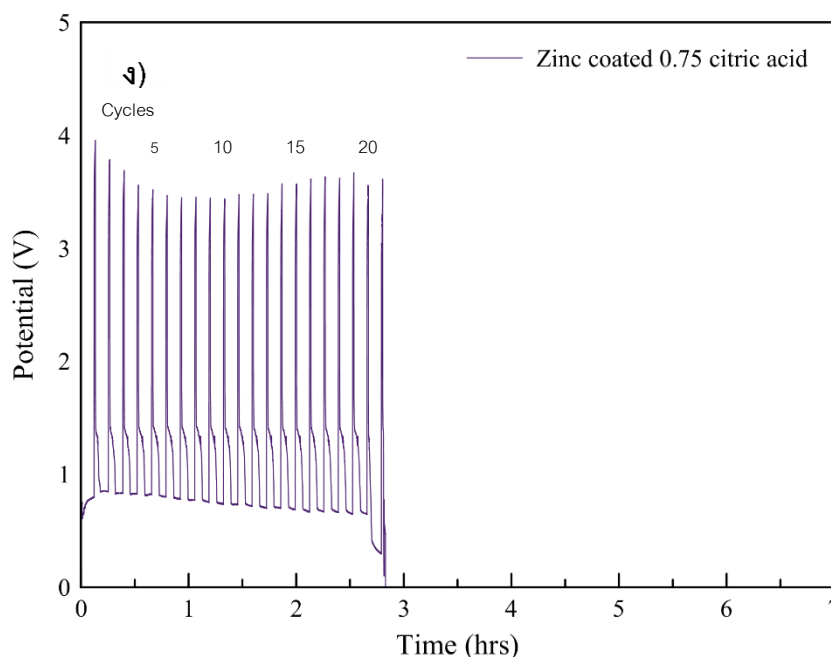
## 5.5 ผลกระทบของปริมาณกรดซัลฟริกที่เคลือบบนผิวของอนุภาคสังกะสี

### 5.5.1 ปริมาณกรดซัลฟริกที่เคลือบบนผิวของอนุภาคสังกะสีที่เติมคาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนักสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

การทดลองการวนซ้ำหนึ่งรอบเริ่มจากจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อความจุที่จ่ายประจุเท่ากับความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร หรือ ค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.1 โวลต์ (Discharge voltage cut off) แบตเตอรี่เมตริกจะตัดการจ่ายประจุและเปลี่ยนเป็นประจุไฟซ้ำทันที โดยที่ประจุไฟซ้ำด้วยความหนาแน่นของกระแสเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และความลึกของการประจุไฟซ้ำเท่ากับ 0.15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรเช่นกัน โดยในงานวิจัยได้ทดลองการวนซ้ำของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งใช้อุณหภูมิสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟริกร้อยละ 0, 0.25, 0.5 และ 0.75 โดยน้ำหนัก โดยใช้น้ำหนักคาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและประจุไฟซ้ำเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรจะได้โพรไฟล์การวนซ้ำดังรูปที่ 5.8



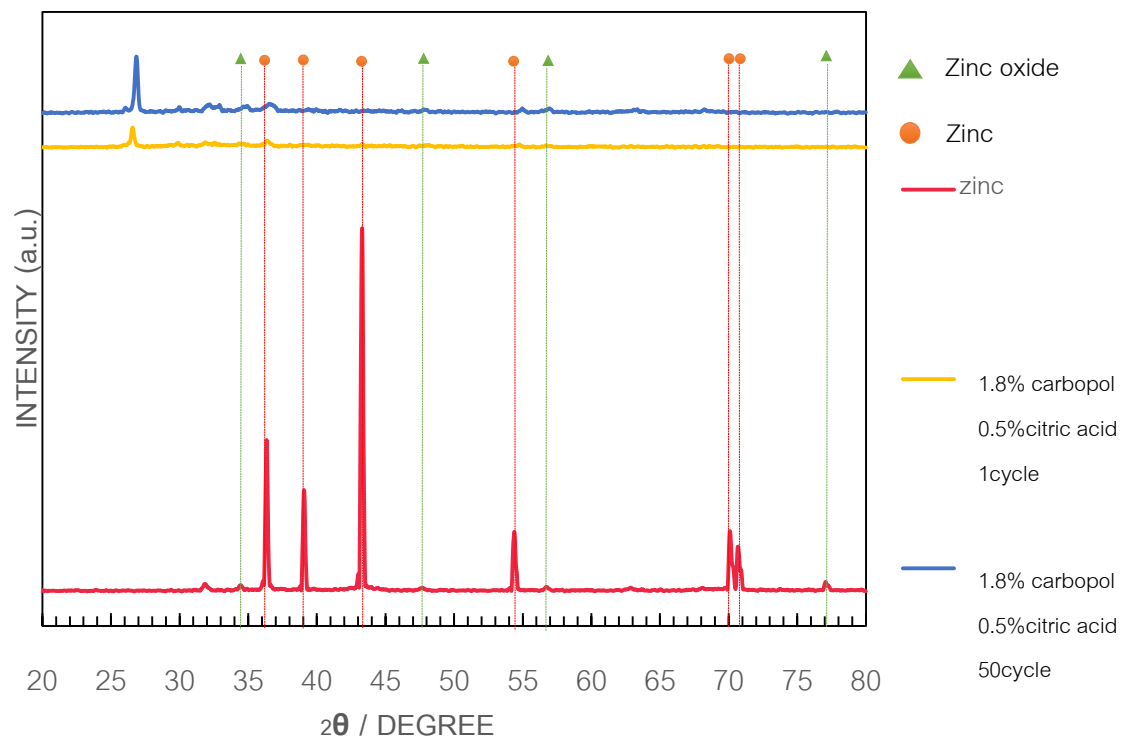




รูปที่ 5.8 โพรไฟล์การรบกวนซ้ำของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งใช้อุณหภูมิสังกะสีเคลือบด้วยกรดซิตริกร้อยละ ก) 0, ข) 0.25, ค) 0.5 และ ง) 0.75 โดยน้ำหนักตามลำดับ โดยใช้ปริมาณของคาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

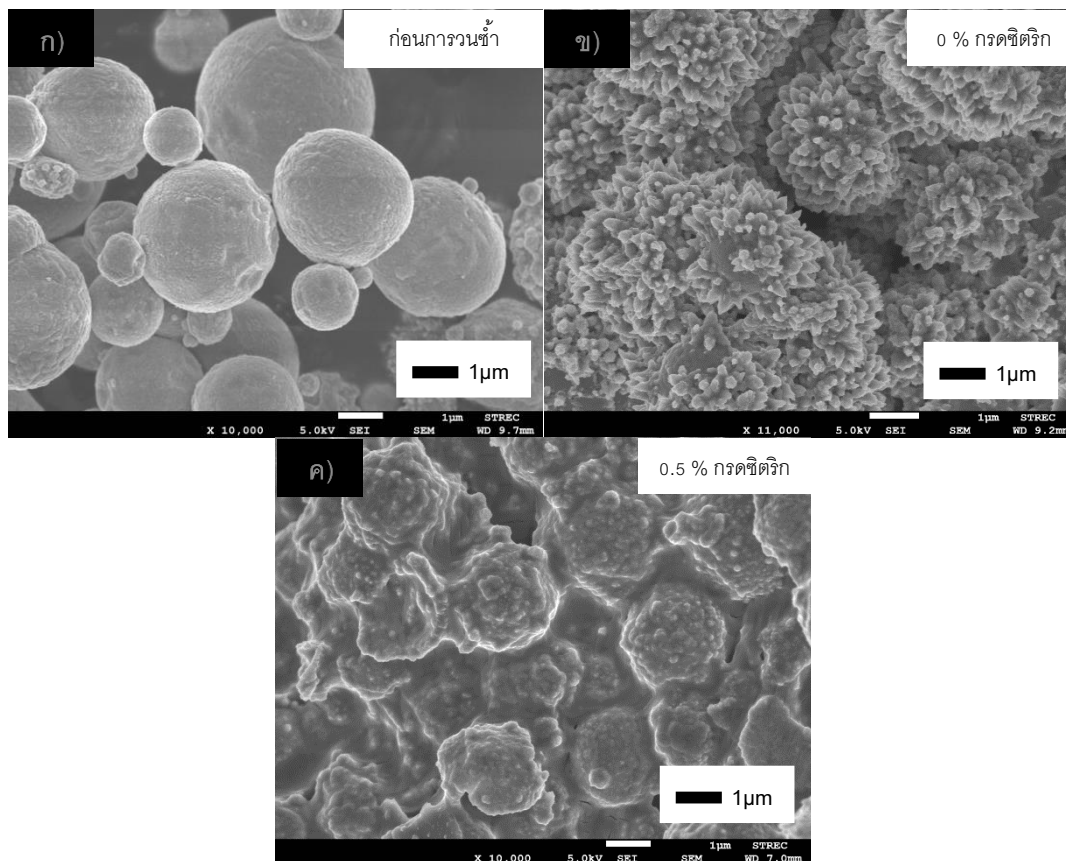
สังกะสีที่ขั้วแอโนดเปลี่ยนรูปร่างในระหว่างรอบวนซ้ำของแบตเตอรี่ ดังนั้นการรบกวนซ้ำที่ได้รอบสูงแสดงถึงการเปลี่ยนรูปร่างสังกะสีที่น้อยซึ่งส่งผลดีต่อสมรรถนะของแบตเตอรี่ จากผลการทดลองเมื่อเปรียบเทียบโพรไฟล์การรบกวนซ้ำของแบตเตอรี่ซึ่งใช้อุณหภูมิสังกะสีเคลือบด้วยปริมาณกรดซิตริกต่างกันดังรูปที่ 5.8 จะเห็นว่า เมื่อใช้สังกะสีเป็นขั้วแอโนดมีการรบกวนซ้ำ 29 รอบ และเมื่อใช้สังกะสีเคลือบกรดซิตริกร้อยละ 0.25 โดยน้ำหนักเป็นขั้วแอโนดมีการรบกวนซ้ำ 24 รอบ และเมื่อใช้สังกะสีเคลือบกรดซิตริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักเป็นขั้วแอโนดมีการรบกวนซ้ำ 47 รอบ และเมื่อใช้สังกะสีเคลือบกรดซิตริกร้อยละ 0.75 โดยน้ำหนักเป็นขั้วแอโนดมีการรบกวนซ้ำ 21 รอบดังนั้นเมื่อใช้สังกะสีเคลือบกรดซิตริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักมีรอบการรบกวนซ้ำสูงที่สุด เมื่อเทียบกับการเคลือบกรดซิตริกที่ร้อยละ 0, 0.25 และ 0.75 โดยน้ำหนัก ดังนั้นปริมาณกรดซิตริกร้อยละ 0.5 เหมาะสมจึงนำมาใช้ในการวิจัยขั้นต่อไป



รูปที่ 5.9 กราฟ XRD วิเคราะห์ที่ขั้วแอโนดหลังการวนซ้ำ 1 และ 50 รอบ โดยใช้สังกะสีเคลือบกรดซิตริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก และใช้คาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เมื่อจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและประจุไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรโดยที่ความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร

จากการวิเคราะห์ XRD เพื่อยืนยันว่าสามารถเกิดปฏิกิริยารวนซ้ำของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้เมื่อเคลือบอนุภาคสังกะสีด้วยกรดซิตริกจึงวิเคราะห์ XRD ที่ขั้วแอโนดหลังการวนซ้ำ 1 รอบและ 50 รอบดังรูปที่ 5.9 เกิดจุดยอดของสังกะสีที่ 36.30, 38.99, 43.23, 54.34, 70.06 และ 70.66 องศา และเกิดจุดยอดของซิงค์ออกไซด์ที่ 34.43, 47.55, 62.87 และ 76.99 องศา ดังนั้นจึงยืนยันได้ว่าเมื่อเคลือบอนุภาคสังกะสีด้วยกรดซิตริกสามารถเกิดปฏิกิริยารวนซ้ำที่ขั้วแอโนดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งประกอบด้วย สังกะสี และ ซิงค์ออกไซด์

### 5.5.2 ผลกระทบของการเคลือบอนุภาคสังกะสีด้วยกรดซिटริก โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์



รูปที่ 5.10 อนุภาคของสังกะสีเคลือบด้วยกรดซิทริกซึ่งใช้สร้างขั้วแอโนด โดยใช้ สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และ ประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ก) ก่อนการวนซ้ำของสังกะสี ข) สังกะสีหลังจากวนซ้ำ 15 รอบ ค) สังกะสีเคลือบด้วยกรดซิทริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักวนซ้ำ 11 รอบ

จากการสันนิษฐานว่าการเคลือบสังกะสีด้วยกรดซิทริกจะสามารถยับยั้งการสะสมของสังกะสีลักษณะเดนไดรต์ที่ขั้วแอโนดโดยใช้กรดซิทริกจะดูดซับอยู่บนผิวของสังกะสีสร้างเป็นฟิล์มซึ่งช่วยควบคุมอัตราการแพร่ของซิงค์แคโทดให้อยู่ในค่าที่สามารถยืนยันได้ดังรูปที่ 5.10 หลังการวนซ้ำซึ่งแบตเตอรี่ โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และ ประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตรพบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาพื้นผิวของ

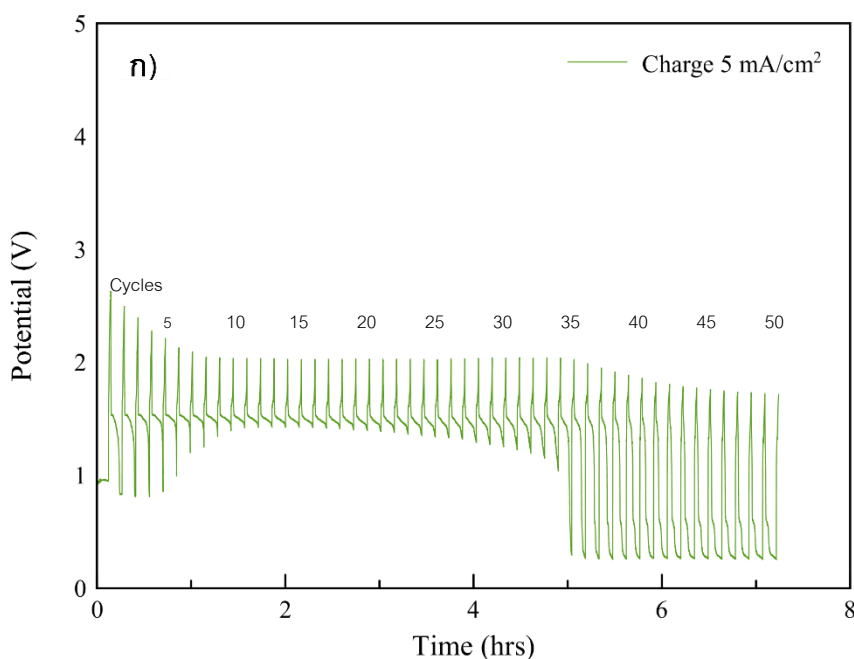


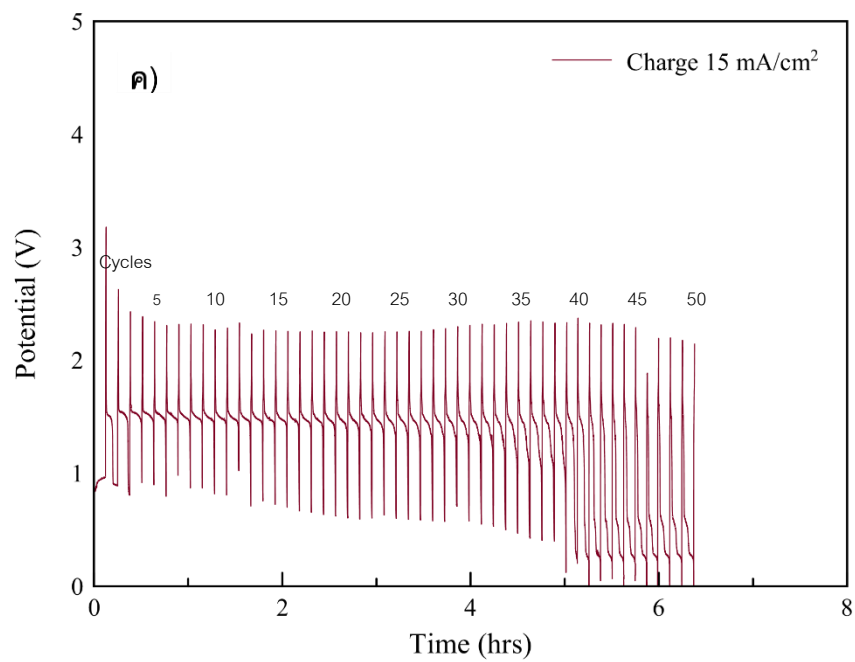
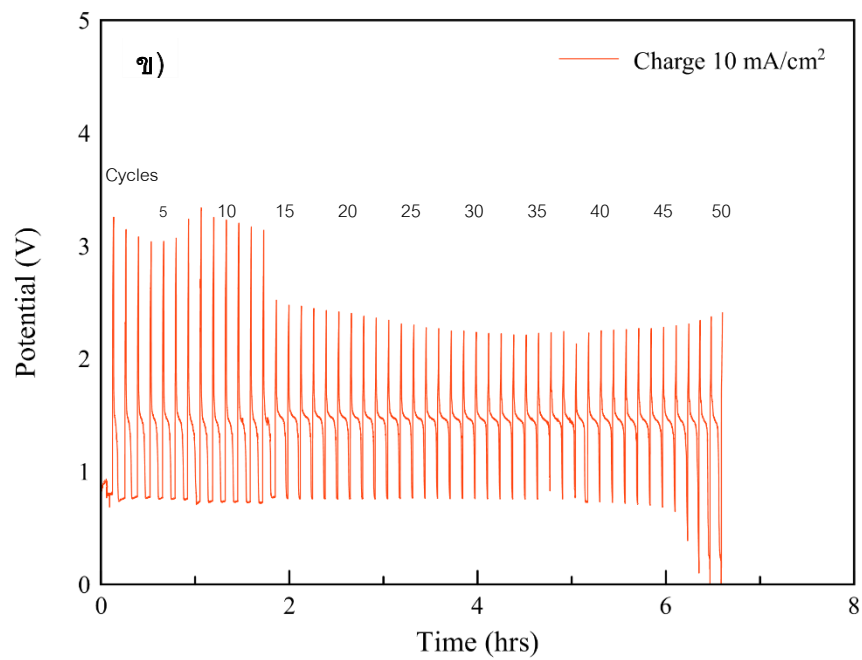
สังกะสี จากภาพ 5.10 ก) ก่อนการววนซ้ำ อนุภาคสังกะสีมีลักษณะกลม และ ข) เมื่อไม่ใช้กรดซिटริก เคลือบอนุภาคสังกะสีหลังการววนซ้ำ 15 รอบ อนุภาคสังกะสีมีลักษณะเดนไดรต์และ ค) เมื่อใช้กรด ซิตริกเคลือบอนุภาคสังกะสีร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักหลังการววนซ้ำ 11 รอบ อนุภาคสังกะสีมี ลักษณะมอส (mossy) คล้ายกับงานวิจัยของ P.J.Sonneveld et al. [12] ดังนั้นการดูดซับ กรดซิตริกที่ผิวสังกะสีมีผลต่อการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของสังกะสีบนขั้วแอโนด ซึ่งสามารถ ยับยั้งการสะสมของสังกะสีลักษณะเดนไดรต์ได้

## 5.6 ผลกระทบของความหนาแน่นของกระแสต่อการววนซ้ำแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

### 5.6.1 ผลกระทบของการประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นของกระแสต่างกัน

การประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นของกระแสต่างกันส่งผลต่อการเปลี่ยนรูปร่างของ สังกะสีและการสะสมของสังกะสีลักษณะเดนไดรต์ จากผลการทดลองปริมาณกรดซิตริกที่ เหมาะสมในการเคลือบสังกะสีเท่ากับร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักและปริมาณคาร์โบพอลที่เหมาะสม เท่ากับร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยงานวิจัยนี้ได้ทดลองววนซ้ำ แบตเตอรี่เพื่อศึกษาผลการประจุไฟฟ้าเท่ากับ 5, 10 และ 15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จึง กำหนดให้จ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยโปรไฟล์การววนซ้ำของแบตเตอรี่ แสดงดังรูปที่ 5.11

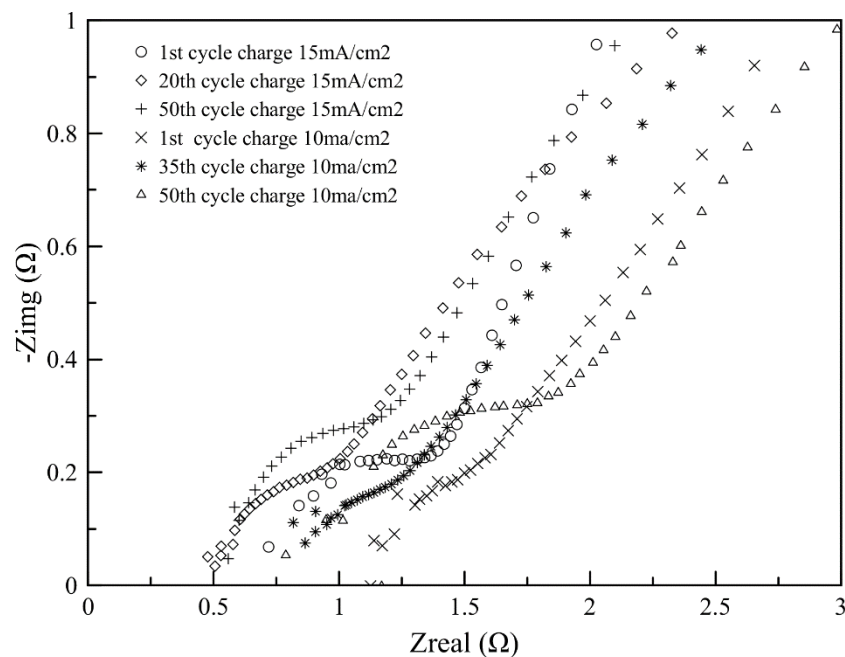




รูปที่ 5.11 โปรไฟล์การวนซ้ำของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งใช้อนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก โดยใช้ปริมาณของคาร์บอนพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และ ประจุไฟฟ้าเท่ากับ ก) 5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ข) 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและ

ค) 15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร

จากโปรไฟล์การวนซ้ำของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศดังรูปที่ 5.11 แบตเตอรี่ที่ประจุไฟฟ้าเท่ากับ 5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรสามารถวนซ้ำได้ 50 รอบ และแบตเตอรี่ที่ประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร สามารถวนซ้ำได้ 47 รอบ และแบตเตอรี่ที่ประจุไฟฟ้าเท่ากับ 15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรสามารถวนซ้ำได้ 41 รอบ โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ระหว่างการวนซ้ำสังกะสีจะค่อยๆเปลี่ยนรูปร่างทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลงจึงไม่สามารถจ่ายประจุได้ตามความลึกของการคายประจุที่กำหนดไว้ และจากผลของ FESEM ดังรูป 5.13 ก) จะเห็นว่าแบตเตอรี่ที่ประจุไฟฟ้าเท่ากับ 5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรมีอนุภาคสังกะสีลักษณะหกเหลี่ยม (hexagonal) และมอส (mossy) ซึ่งสังกะสีลักษณะมอสมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยามากจึงเป็นผลให้มีความจุในการจ่ายประจุของแบตเตอรี่มากขึ้น ดังนั้นการประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นของกระแสต่ำทำให้แบตเตอรี่มีรอบการวนซ้ำมากขึ้น



รูปที่ 5.12 กราฟไนควิสต์ (Nyquist plot) ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งใช้อนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักสร้างขั้วแอโนด โดยใช้ปริมาณคาร์บอนพลั่วร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตาราง

เซนติเมตร และประจุไฟฟ้าเท่ากับ 15,10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร และวนซ้ำ 50 รอบ

ตารางที่ 5.1 ตารางแสดงความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออน (Charge transfer resistance, Rct) ที่ขั้วแอโนดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งใช้อนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักสร้างขั้วแอโนด โดยใช้ปริมาณของคาร์บอนพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและประจุไฟฟ้าที่ 15,10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร และวนซ้ำ 50 รอบ

ประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นของกระแส	รอบการวนซ้ำ	ความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออน ( $\Omega$ )
15 mA/cm <sup>2</sup>	1	0.55
	20	0.4
	50	0.7
10 mA/cm <sup>2</sup>	1	0.45
	35	0.37
	50	1

กราฟไนควิสต์ (Nyquist plot) สามารถวัดความต้านทานของอิมพีแดนซ์โอมิก (Ohmic resistance, Rs) ได้จากจุดตัดแรกบนแกน  $Z_{real}$  และความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออน (Charge transfer resistance, Rct) ได้จากเส้นผ่าศูนย์กลางของครึ่งวงกลมแรกซึ่งอยู่ที่ความถี่สูง โดยความถี่ต่ำที่เป็นเส้นตรงคือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (Warburg impedance)

การวิเคราะห์ความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนเพื่อศึกษาความสามารถการนำไอออนที่ขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ ที่โดยที่ความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนชี้ให้เห็นถึงปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดที่ถูกควบคุมโดยการจลนศาสตร์ของซิงค์แคโทดไอออน เมื่อความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนมีค่าน้อยลง หมายถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาพื้นผิวของอิมพีแดนซ์โอมิกเร็วขึ้นและ

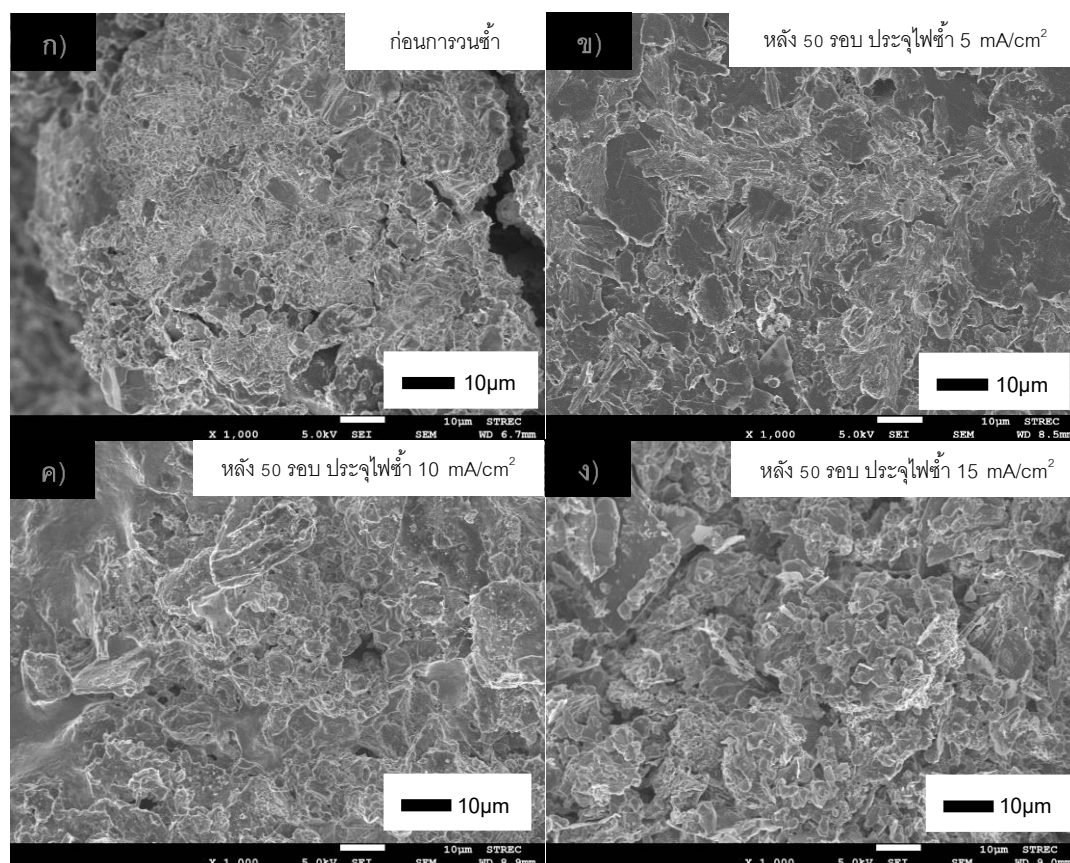
เมื่อความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนมีค่ามากขึ้นแสดงถึงอัตราการละลายของสังกะสีช้าลง หรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาพื้นผิวของอิเล็กโทรดช้าลงซึ่งเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวของอนุภาคสังกะสีในการเกิดปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ต้องการศึกษาแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนในระหว่างการวนซ้ำของแบตเตอรี่ ซึ่งจะวัดในช่วงที่โปรไฟล์การวนซ้ำเปลี่ยนไป เพื่อศึกษาแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวของสังกะสีในขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ ดังนั้นการวัด EIS จึงไม่ได้กำหนดรอบวัดในช่วงระหว่าง 1 ถึง 50

จากรูปที่ 5.12 กราฟไนควิสต์ (Nyquist plot) พฤติกรรมของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่อนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักซึ่งใช้สร้างขั้วแอโนด เมื่อประจุไฟฟ้าเท่ากับ 15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อแบตเตอรี่วนซ้ำรอบที่ 1 มีความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนสูงกว่ารอบที่ 20 แสดงให้เห็นว่ามีปฏิกิริยาพื้นผิวของอิเล็กโทรดช้ากว่าการวนซ้ำรอบที่ 20 เนื่องจากแบตเตอรี่ยังใหม่และอิเล็กโทรไลต์ยังไม่ซึมเข้าหาอนุภาคสังกะสีทั้งหมด และการวนซ้ำรอบที่ 50 มีความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนสูงกว่าวนซ้ำรอบที่ 20 แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาพื้นผิวของอิเล็กโทรดช้าลงเนื่องจากระหว่างการวนซ้ำอนุภาคสังกะสีเปลี่ยนรูปร่างทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง

จากตารางที่ 5.1 ที่ได้วัด EIS ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่อนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักซึ่งใช้สร้างขั้วแอโนด เมื่อเปรียบเทียบความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนเมื่อประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นของกระแสต่างกันระหว่าง 15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรกับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ไม่สามารถเปรียบเทียบการวนซ้ำรอบที่ 1 ได้ เนื่องจากวัด EIS ในขณะที่จ่ายประจุ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรเท่ากัน ซึ่งมีความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนใกล้เคียงกัน โดยเปรียบเทียบกันการวนซ้ำรอบที่ 50 จะเห็นว่าความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนของการประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรสูงกว่า 15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรชี้ให้เห็นว่าการประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรมีปฏิกิริยาพื้นผิวของอิเล็กโทรดช้ากว่า 15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และเมื่อเปรียบเทียบขนาดของอนุภาคสังกะสีจากภาพ FESEM ดังรูปที่ 5.14 ข) และ ค) จะเห็นว่าอนุภาคของสังกะสีที่การประจุไฟฟ้าเท่ากับ 15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรขนาดเล็กกว่าการประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรแสดงว่าพื้นที่ผิวเกิดปฏิกิริยาของการประจุไฟฟ้าเท่ากับ 15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรมีมากกว่าการประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรซึ่งสอดคล้องกับภาพ FESEM ในขณะที่ความลึกการคายประจุเท่ากันการประจุ

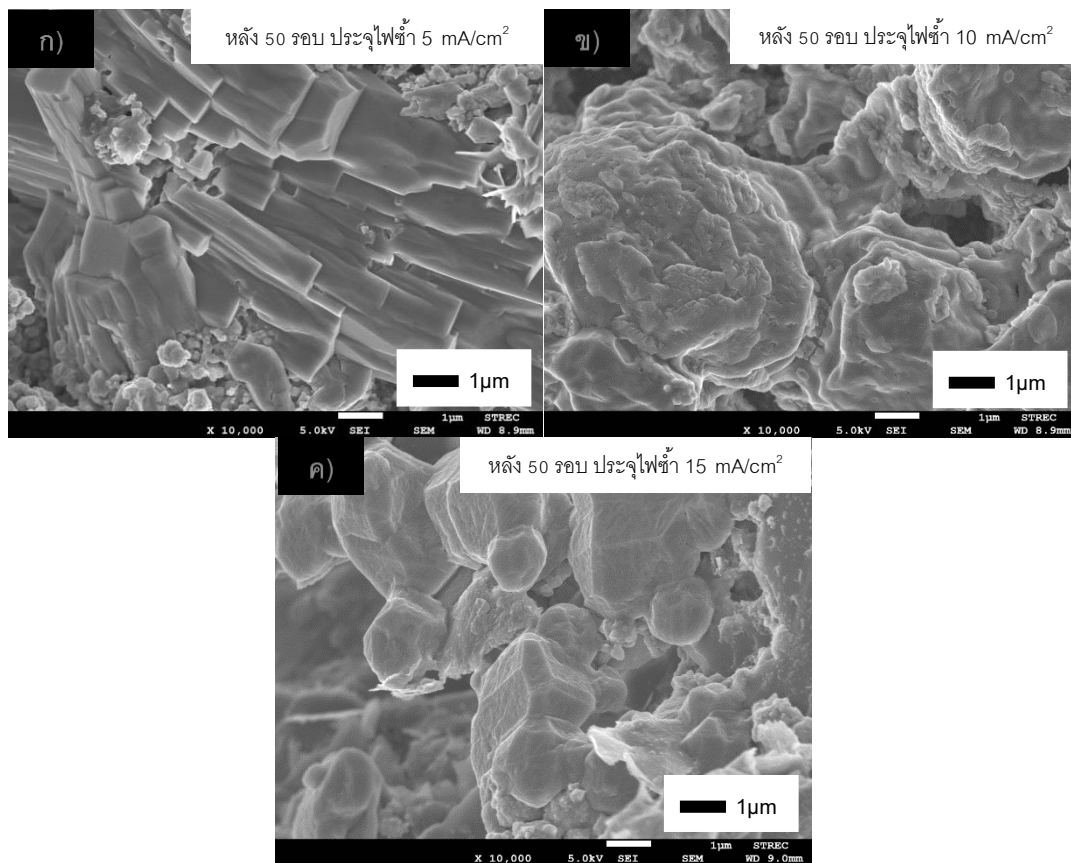
ไฟฟ้าที่ความหนาแน่นของกระแสสูงจึงใช้เวลาน้อยกว่าทำให้ขนาดอนุภาคสังกะสีเล็กลง ตามผลการทดลองของ P.J.Sonneveld et al. [12] ดังนั้นเมื่อประจุไฟฟ้าความหนาแน่นของกระแสและเวลาของการสะสมของสังกะสีส่งผลต่อขนาดและการเปลี่ยนรูปร่างของอนุภาคสังกะสี



รูปที่ 5.13 พื้นผิวของขั้วแอโนดซึ่งสร้างด้วยอนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก โดยใช้คาร์บอนพอลริ้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ก) แบตเตอรี่ก่อนการพลาซมา และ ประจุไฟฟ้าเท่ากับ ข) 5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ค) 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและ ง) 15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ ภาพหลังการพลาซมา 50 รอบ โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร

จากรูปที่ 5.13 พื้นผิวของขั้วแอโนดซึ่งสร้างด้วยอนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก โดยใช้คาร์บอนพอลริ้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ก่อนทำการพลาซมาสังกะสีที่พื้นผิวของขั้วแอโนดสม่ำเสมอ ไม่พบการสะสมของสังกะสีลักษณะ

เดนไดรต์ โดยหลังการวนซ้ำ 50 รอบซึ่งประจุไฟฟ้าเท่ากับ 5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ไม่พบการสะสมของสังกะสีลักษณะเดนไดรต์บนขั้วแอโนด จากผลการทดลองของ N. Shaigan et al. [20] พบการสะสมของสังกะสีลักษณะเดนไดรต์เมื่อประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นของกระแสเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 9 โมลาร์ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อทดลองประจุไฟฟ้าด้วยความหนาแน่นของกระแสเพิ่มขึ้นเท่ากับ 15, 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ยังไม่พบการสะสมของสังกะสีลักษณะเดนไดรต์บนขั้วแอโนดเช่นกัน ดังนั้นการเคลือบสังกะสีด้วยกรดซัลฟูริกและการเติมคาร์โบพอลลงในอิเล็กโทรไลต์สามารถยับยั้งการสะสมของสังกะสีลักษณะเดนไดรต์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

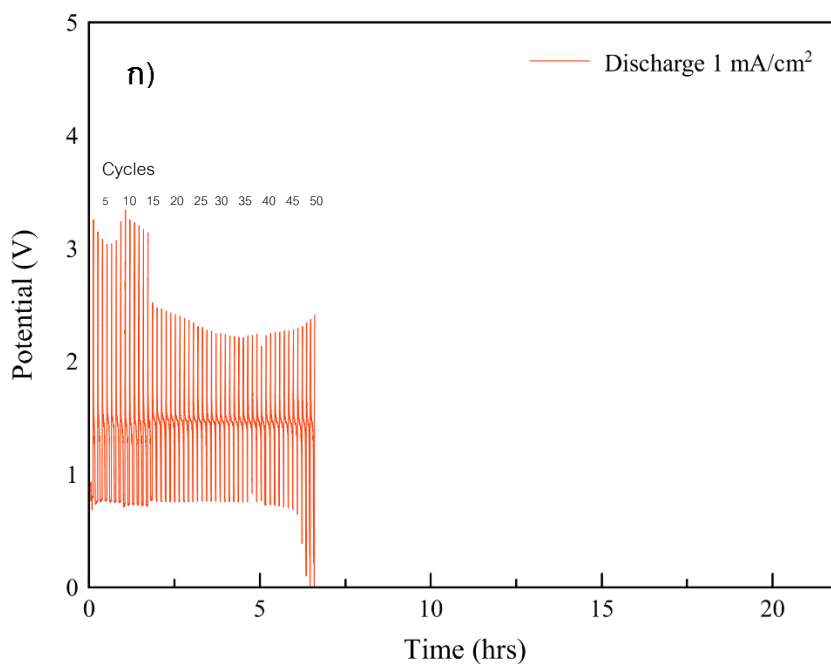


รูปที่ 5.14 อนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟูริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักซึ่งใช้สร้างขั้วแอโนด โดยใช้คาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ภาพหลังการวนซ้ำ แบตเตอรี่ 50 รอบ โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร จ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และประจุไฟฟ้าเท่ากับ ก) 5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ข) 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และ ค) 15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ

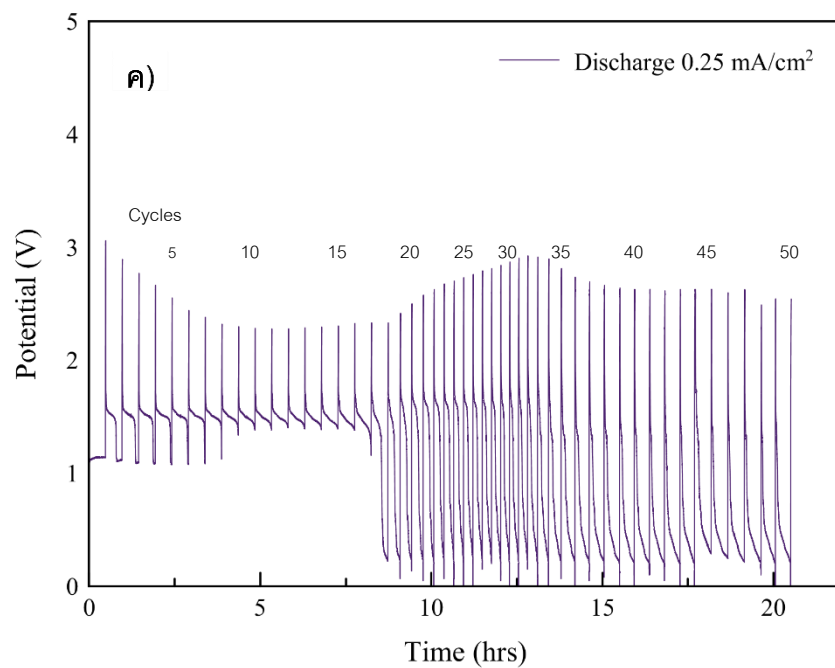
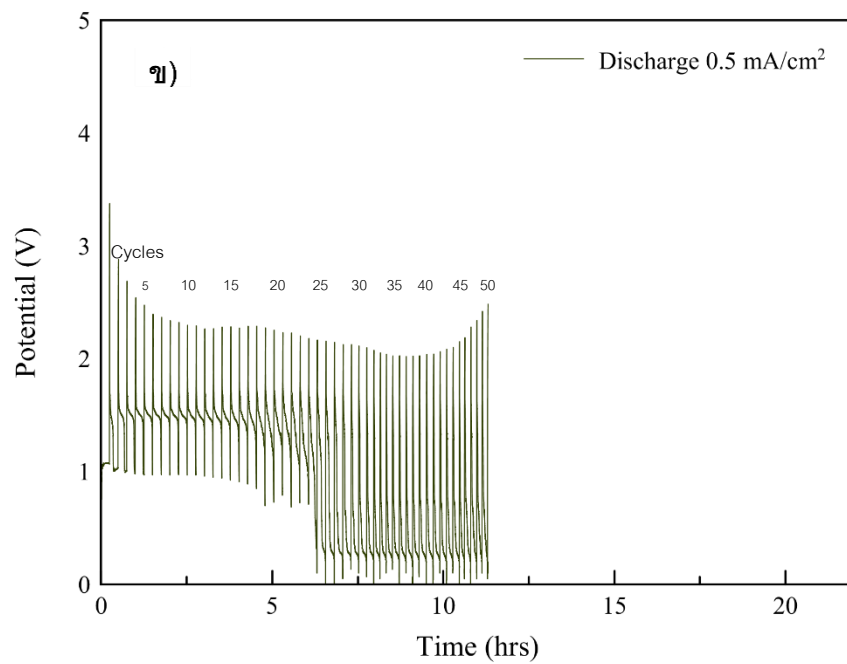
จากรูปที่ 5.14 เมื่อแบตเตอรี่ประจุไฟฟ้าเท่ากับ ก) 5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร อนุภาคของสังกะสีมีลักษณะหกเหลี่ยม (hexagonal) และมอส (mossy) เมื่อประจุไฟฟ้าเท่ากับ ข) 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร อนุภาคของสังกะสีมีลักษณะมอส (mossy) และเมื่อประจุไฟฟ้าเท่ากับ ค) 15 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร อนุภาคของสังกะสีมีลักษณะหกเหลี่ยม (hexagonal) นอกจากนี้ขนาดอนุภาคของสังกะสีเรียงจากใหญ่ไปเล็กดังนี้  $5 > 10 > 15$  มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เนื่องจากความลึกของการคายประจุเท่าเดิม การประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นของกระแสต่ำกว่าจึงใช้เวลานานกว่า และขนาดของอนุภาคสังกะสีใหญ่ขึ้นตามเวลาการสะสม นอกจากนี้การสะสมสังกะสีนานขึ้นทำให้เกิดสังกะสีลักษณะมอส (mossy) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ P.J.Sonneveld et al. [12] ดังนั้นการประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นของกระแสสูงขึ้น อนุภาคสังกะสีจะมีขนาดเล็กลงตามลำดับ

#### 5.6.2 ผลของการจ่ายประจุที่ความหนาแน่นของกระแสต่างกัน

เพื่อศึกษาผลของการจ่ายประจุที่ความหนาแน่นของกระแสต่างกัน จึงกำหนดความหนาแน่นของกระแสประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และจ่ายประจุไฟฟ้าเท่ากับ 1, 0.5 และ 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยมีโปรไฟล์การวนซ้ำของแบตเตอรี่ ดังรูปที่ 5.14



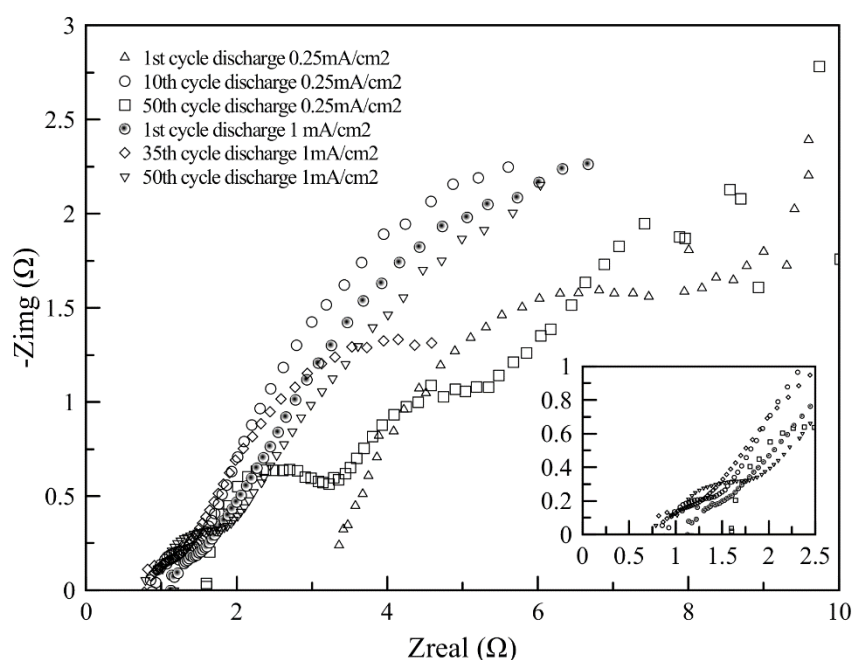




รูปที่ 5.15 โปรไฟล์การวนซ้ำของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งขั้วแอโนดสร้างด้วยอนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกย่อย 0.5 โดยน้ำหนัก โดยใช้คาร์บอนพอลิเมอร์ย่อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ ก) 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ข) 0.5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและ ค) 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ

และ ประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร

จากการทดลองโพรไฟล์การวนซ้ำของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศดังรูปที่ 5.15 จะเห็นว่า โพรไฟล์การวนซ้ำของแบตเตอรี่ที่การจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรสามารถวนซ้ำได้ 47 รอบ และแบตเตอรี่ที่จ่ายประจุเท่ากับ 0.5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรสามารถวนซ้ำได้ 25 รอบ และแบตเตอรี่ที่จ่ายประจุเท่ากับ 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรสามารถวนซ้ำได้ 18 รอบ โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ระหว่างรอบการวนซ้ำอนุภาคสังกะสีจะเปลี่ยนรูปร่างที่ละน้อยทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลงจึงไม่สามารถจ่ายประจุได้ความจุตามความลึกของการคายประจุที่กำหนดไว้ นอกจากนี้ในแง่ของเวลาการทำงานจะเห็นว่าแบตเตอรี่ที่จ่ายประจุเท่ากับ 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรสามารถทำงานได้นานที่สุด ดังนั้นการจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรสามารถวนซ้ำได้รอบมากที่สุด และการจ่ายประจุเท่ากับ 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร แบตเตอรี่ทำงานได้นานที่สุด



รูปที่ 5.16 กราฟไนควิสต์ (Nyquist plot) ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งใช้อนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักสร้างขั้วแอโนด โดยใช้ปริมาณของคาร์บอนร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1, 0.25 มิลลิแอมป์ต่อ

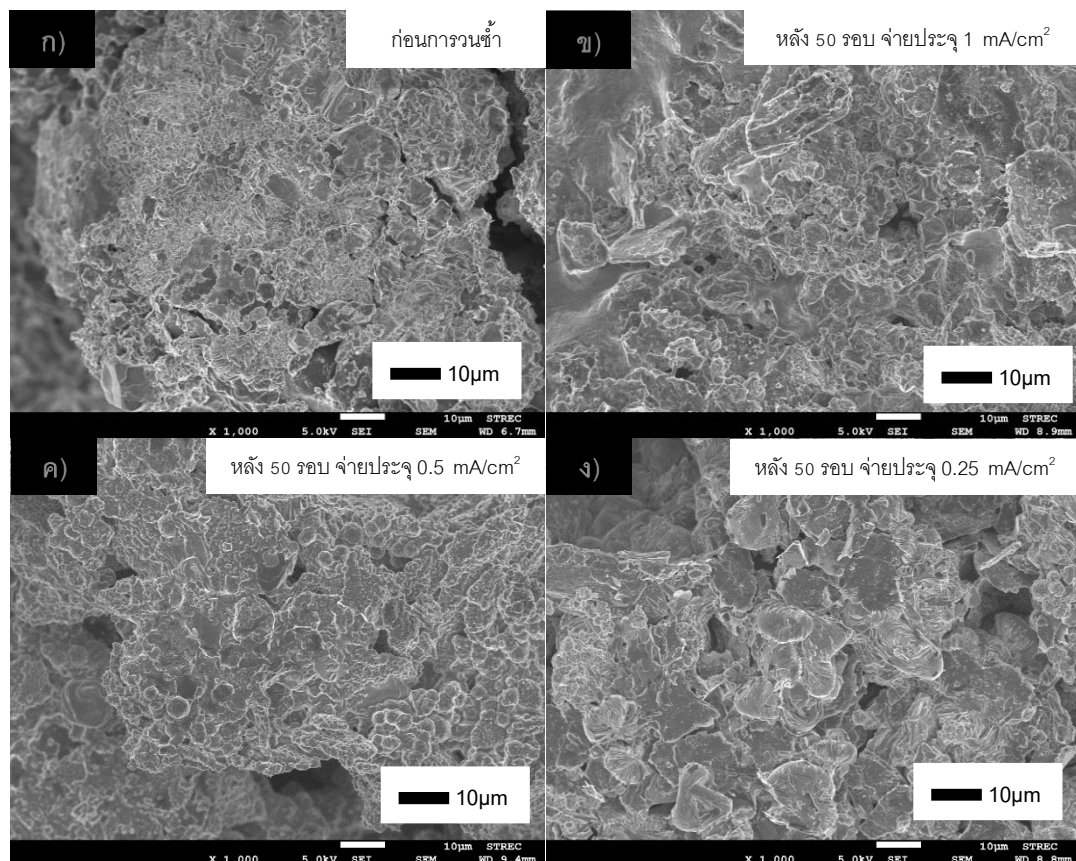
ตารางเซนติเมตร และประจุไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร และวนซ้ำ 50 รอบ

ตารางที่ 5.2 ความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออน (Charge transfer resistance,  $R_{ct}$ ) ที่ขั้วแอโนดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งใช้อุณหภูมิสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักสร้างขั้วแอโนด โดยใช้ปริมาณของคาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1,0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและประจุไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร และวนซ้ำ 50 รอบ

จ่ายประจุที่ความหนาแน่นของกระแส	รอบการวนซ้ำ	ความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออน ( $\Omega$ )
0.25 mA/cm <sup>2</sup>	1	4.9
	10	0.4
	50	1.2
1 mA/cm <sup>2</sup>	1	0.45
	35	0.37
	50	1

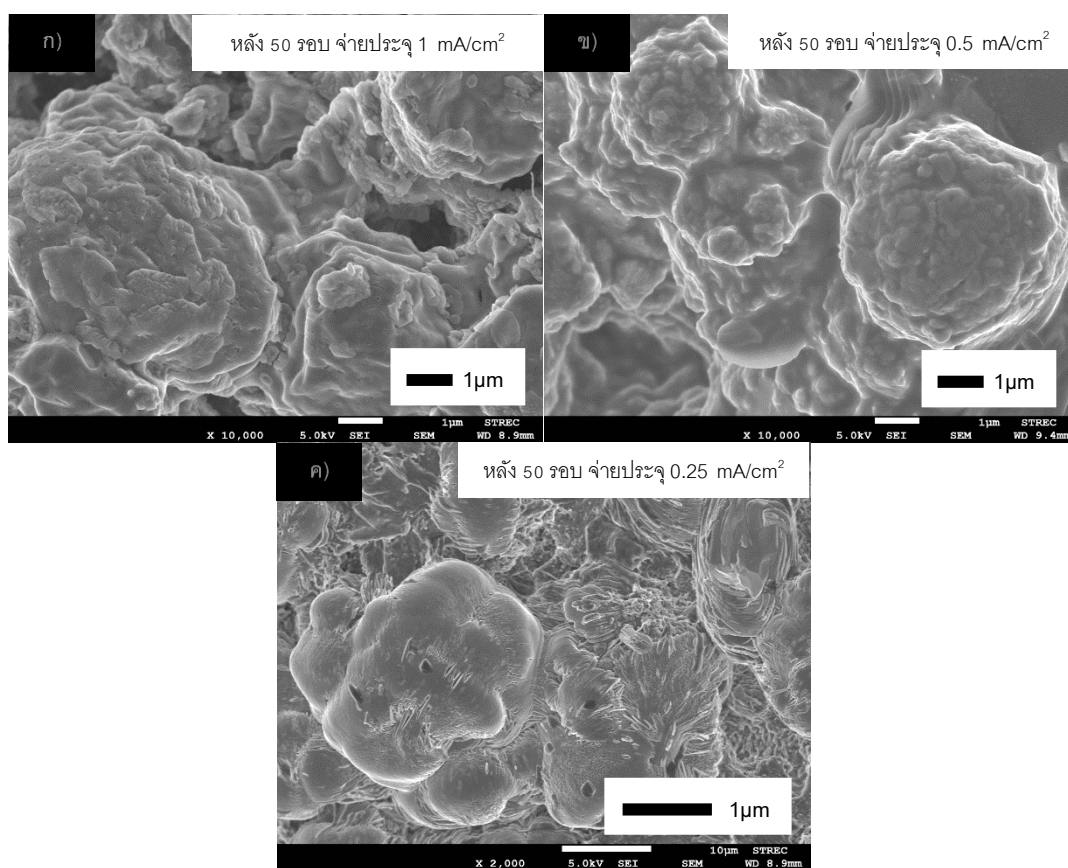
จากตารางที่ 5.2 ความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออน เมื่อเปรียบเทียบรอบที่ 1 และรอบที่ 50 แบตเตอรี่ที่จ่ายประจุเท่ากับ 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรมีความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนสูงกว่าแบตเตอรี่ที่จ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร แสดงให้เห็นว่าเมื่อจ่ายประจุเท่ากับ 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรมีปฏิกิริยาพื้นผิวของอิเล็กโทรดช้ากว่าแบตเตอรี่ที่จ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เนื่องจากซิงค์เคทไอออนได้รับพลังงานกระตุ้นเปลี่ยนเป็นสังกะสีอะตอมด้วยความหนาแน่นของกระแสต่ำกว่า

นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นว่าแบตเตอรี่ที่จ่ายประจุด้วยความหนาแน่นของกระแสเท่ากับ 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของสังกะสีน้อยกว่าแบตเตอรี่ที่จ่ายประจุด้วยความหนาแน่นของกระแสเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยสอดคล้องขนาดอนุภาคสังกะสีดังรูปที่ 5.18 ก) , ค) ที่ขนาดอนุภาคของแบตเตอรี่ที่จ่ายประจุด้วยความหนาแน่นของกระแสเท่ากับ 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรใหญ่กว่าแบตเตอรี่ที่จ่ายประจุด้วยความหนาแน่นของกระแสเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ดังนั้นเมื่อจ่ายประจุที่ความหนาแน่นของกระแสต่ำกว่าทำให้ขนาดอนุภาคสังกะสีใหญ่ขึ้น



รูปที่ 5.17 พื้นผิวของขั้วแอโนดซึ่งสร้างด้วยอนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟูริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก โดยใช้คาร์บอนพอลิโพรไพลีนร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ก) แบตเตอรี่ก่อนการวนซ้ำ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ ข) 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ค) 0.5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และ ง) 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ และประจุไฟเข้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ภาพหลังการวนซ้ำแบตเตอรี่ 50 รอบ โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร

พื้นผิวของขั้วแอโนดที่ไม่สม่ำเสมอสามารถนำไปสู่การการสะสมของสังกะสีลักษณะเดนไดรต์ จากรูปที่ 5.17 พื้นผิวของขั้วแอโนดซึ่งสร้างด้วยอนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก โดยใช้คาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 9 โมลาร์ โดยภาพ ก) แบตเตอรี่ก่อนการวนซ้ำ มีลักษณะสม่ำเสมอและหลังการวนซ้ำ 50 รอบ แบตเตอรี่ที่จ่ายประจุเท่ากับ ข) 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ค) 0.5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และ ง) 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร มีพื้นผิวสม่ำเสมอไม่มีการสะสมของสังกะสีลักษณะเดนไดรต์ ดังนั้นการเคลือบสังกะสีด้วยกรดซัลฟิวริกและการเติมคาร์โบพอลลงในอิเล็กโทรไลต์สามารถยับยั้งการสะสมของสังกะสีลักษณะเดนไดรต์

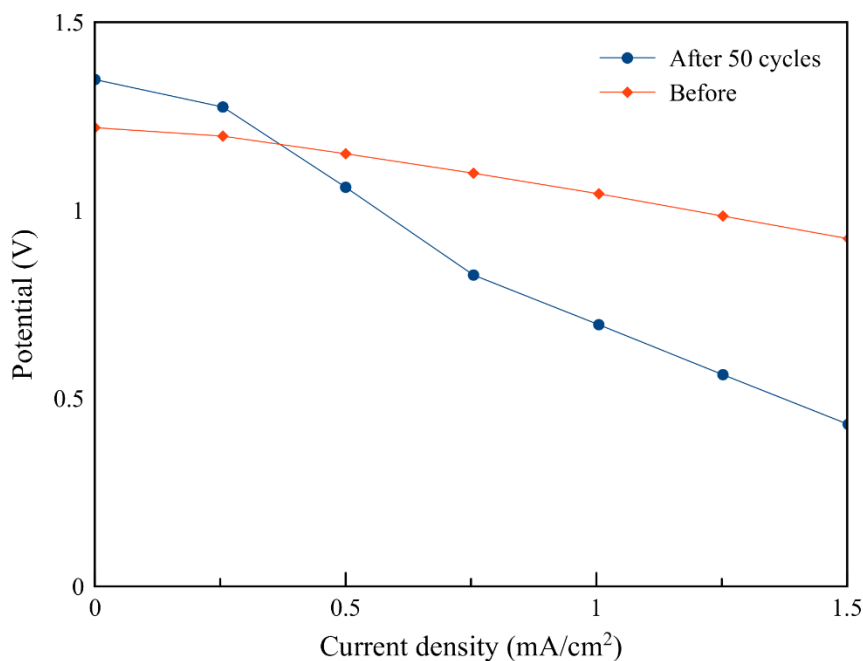


รูปที่ 5.18 อนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักซึ่งใช้สร้างขั้วแอโนด โดยใช้คาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ภาพหลังการวนซ้ำ แบตเตอรี่ 50 รอบ โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร จ่ายประจุเท่ากับ ก) 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ข) 0.5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และ ค) 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ และประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร

จากรูปที่ 5.18 อนุภาคสังกะสีที่เคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักซึ่งใช้สร้างขั้วแอโนด โดยใช้คาร์บอนพอลิโพรไพลีนร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เมื่อจ่ายประจุเท่ากับ 1, 0.5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรมีอนุภาคของสังกะสีลักษณะเป็นมอส (mossy) ในขณะที่จ่ายประจุเท่ากับ 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรอนุภาคของสังกะสีลักษณะเป็นหกเหลี่ยม (hexagonal) โดยขนาดอนุภาคสังกะสีเรียงจากใหญ่ไปเล็กเมื่อจ่ายประจุความหนาแน่นของกระแส  $0.25 > 0.5 \approx 1$  มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เนื่องจากการจ่ายประจุ ความหนาแน่นของกระแสต่ำกว่าซึ่งแคโทดไอออนถึงจุดอิ่มตัวในอิเล็กโทรไลต์ช้ากว่าจึงเกิดเป็นซิงค์ออกไซด์ได้น้อยกว่าเมื่อจ่ายประจุความหนาแน่นของกระแสสูง ซึ่งตามปกติแล้วขณะประจุไฟฟ้าซิงค์แคโทดไอออนจะสะสมลงบนสังกะสีเท่านั้นโดยที่ไม่สะสมลงบนซิงค์ออกไซด์ทำให้อนุภาคสังกะสีของ 0.25 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรจึงมีขนาดใหญ่กว่า ดังนั้นแบตเตอรี่ที่จ่ายประจุด้วยความหนาแน่นของกระแสต่ำกว่าทำให้ขนาดอนุภาคสังกะสีใหญ่ขึ้น



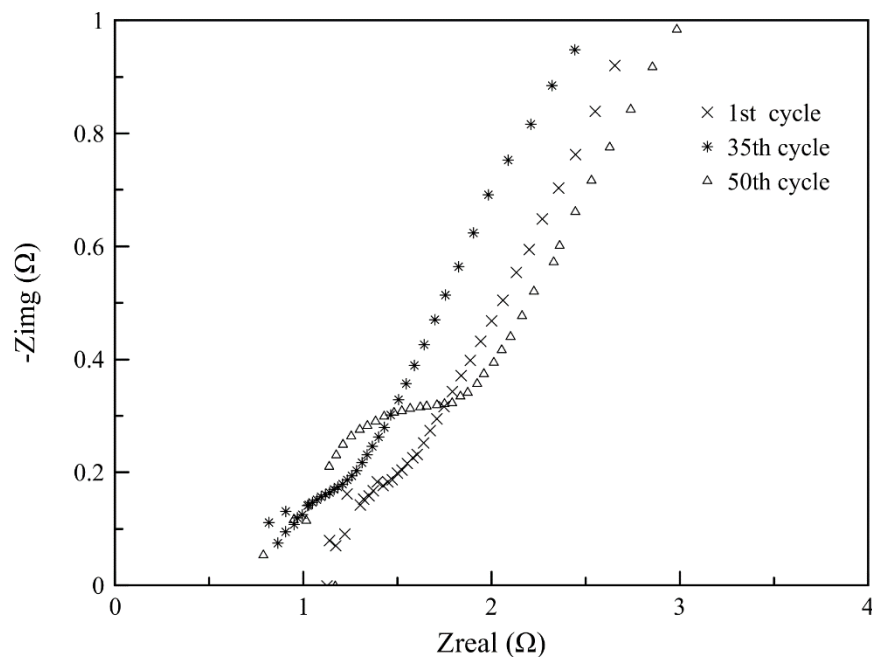
### 5.7 สมบัติการโพลาริซชันของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ หลังจากการวนซ้ำ 50 รอบ



รูปที่ 5.19 สมบัติการโพลาริซชันก่อน-หลังการวนซ้ำ 50 รอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่อนุภาคสังกะสีเคลือบกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก โดยใช้น้ำหนักของคาร์บอนพอลิร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร

วิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

จากรูปที่ 5.19 สมบัติการโพลาริซชันก่อน-หลังการวนซ้ำ 50 รอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ขั้วแอโนดสร้างโดยอนุภาคสังกะสีเคลือบกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก โดยใช้น้ำหนักของคาร์บอนพอลิร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนักของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ก่อน-หลังการวนซ้ำ 50 รอบ เมื่อจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและประจุไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร แสดงให้เห็นว่าที่ความหนาแน่นของกระแสเท่ากันมีค่าศักย์ไฟฟ้าลดลงเล็กน้อย ดังนั้นแบตเตอรี่หลังการวนซ้ำ 50 รอบมีสมรรถนะลดลงเล็กน้อย



รูปที่ 5.20 กราฟไนควิสต์ (Nyquist plot) ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งใช้อุณหภูมิสังกะสีเคลือบด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักสร้างขั้วแอโนด โดยใช้ปริมาณของคาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจ่ายประจุเท่ากับ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และประจุไฟฟ้าที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ โดยความลึกของการคายประจุ 0.15 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร และวนซ้ำ 50 รอบ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากรูปที่ 5.20 กราฟไนควิสต์ (Nyquist) แสดงพฤติกรรมการวนซ้ำของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้อุณหภูมิสังกะสีเคลือบกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักสร้างขั้วแอโนด และใช้ปริมาณของคาร์โบพอลร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนัก สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยการวนซ้ำรอบที่ 1 มีความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนสูงกว่ารอบที่ 35 ซึ่งให้เห็นว่าการวนซ้ำรอบที่ 1 มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาพื้นผิวของอิเล็กโทรดต่ำกว่าการวนซ้ำรอบที่ 35 เนื่องจากแบตเตอรี่ยังใหม่อิเล็กโทรไลต์ยังไม่ซึมเข้าถึงอนุภาคสังกะสีทั้งหมดส่งผลต่อความสามารถการนำไอออนที่ขั้วแอโนด นอกจากนี้การวนซ้ำรอบที่ 50 ความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนสูงกว่าวนซ้ำรอบที่ 35 แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาพื้นผิวของอิเล็กโทรดต่ำลง เนื่องจากสังกะสีเปลี่ยนรูปร่างทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของอนุภาคสังกะสีลดลง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าแนวโน้มพฤติกรรมการวนซ้ำรอบที่ 35 มีสมรรถนะของแบตเตอรี่ดีกว่าการวนซ้ำรอบที่ 1 และการวนซ้ำรอบที่ 35 มีสมรรถนะของแบตเตอรี่ดีกว่าการวนซ้ำรอบที่ 50



## บทที่ 6

### สรุปผลการทดลอง

#### 6.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการพัฒนากาววนซ้ำของขั้วแอโนดของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ซึ่งการเคลือบกรดซัลฟิวริกบนผิวอนุภาคสังกะสีซึ่งใช้สร้างขั้วแอโนด และการเติมคาร์โบพอลลงในอิเล็กโทรไลต์ช่วยยับยั้งการเปลี่ยนรูปร่างของสังกะสีและการสะสมของสังกะสีลักษณะเดนไดรต์ โดยปริมาณกรดซัลฟิวริกที่เคลือบอนุภาคสังกะสีที่เหมาะสมเท่ากับร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักและปริมาณคาร์โบพอลที่เติมลงในอิเล็กโทรไลต์เท่ากับร้อยละ 1.8 โดยน้ำหนักให้สมรรถนะของแบตเตอรี่ที่ดีที่สุด หลังจากการวนซ้ำ 50 รอบ ซึ่งจ่ายประจุที่ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรและประจุไฟซ้ำ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยความลึกของการคายประจुर้อยละ 10 สมรรถนะของแบตเตอรี่มีค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำลงเล็กน้อย นอกจากนี้เมื่อจ่ายประจุที่ความหนาแน่นของกระแสสูงขึ้น อนุภาคของสังกะสีที่สะสมลงบนขั้วแอโนดมีลักษณะโครงสร้างแบบมอส (mossy) ซึ่งมีขนาดอนุภาคของสังกะสีเล็กลง และเมื่อประจุไฟซ้ำที่ความหนาแน่นของกระแสสูงขึ้น อนุภาคของสังกะสีที่สะสมลงบนขั้วแอโนดมีลักษณะโครงสร้างแบบหกเหลี่ยม (hexagonal) ซึ่งมีขนาดอนุภาคของสังกะสีเล็กลงและไม่พบการก่อตัวของสังกะสีลักษณะเดนไดรต์บนผิวของขั้วแอโนด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

#### 6.2 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นพัฒนากาววนซ้ำของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ ซึ่งปรับปรุงการวนซ้ำของสังกะสีโดยลดปัญหาการเปลี่ยนรูปของสังกะสีระหว่างการวนซ้ำ จากการทดลองพบว่าแบตเตอรี่ชนิดนี้ยังคงต้องพัฒนาในปัญหาอื่นๆที่ขั้วแอโนด เช่น การเกิดปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนทำให้แบตเตอรี่พองด้านขั้วแอโนด หรือ การกัดกร่อนของสังกะสี เป็นต้น ดังนั้นจึงเสนอให้นำประเด็นดังกล่าวมาทดลองเพื่อปรับปรุงแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศต่อไป

## รายการอ้างอิง

1. Gaikwad AM, Steingart DA, Nga Ng T, Schwartz DE, Whiting GL. A flexible high potential printed battery for powering printed electronics. *Applied Physics Letters*. 2013;102(23):-.
2. Kheawhom S, Suren S. Printed air cathode for flexible and high energy density zinc-air battery. *MRS Advances*. 2016:1-7.
3. Suren S, Kheawhom S. Development of a High Energy Density Flexible Zinc-Air Battery. *Journal of The Electrochemical Society*. 2016;163(6):A846-A50.
4. Kamyshny A, Magdassi S. Conductive Nanomaterials for Printed Electronics. *Small*. 2014;10(17):3515-35.
5. Park S, Vosguerichian M, Bao Z. A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics. *Nanoscale*. 2013;5(5):1727-52.
6. Singh M, Haverinen HM, Dhagat P, Jabbour GE. Inkjet Printing—Process and Its Applications. *Advanced Materials*. 2010;22(6):673-85.
7. Soorathep K, Kamolrat F. Comparison of Reactive Inkjet Printing and Reactive Sintering to Fabricate Metal Conductive Patterns. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2013;52(5S1):05DB14.
8. Lee CW, Sathiyarayanan K, Eom SW, Kim HS, Yun MS. Novel electrochemical behavior of zinc anodes in zinc/air batteries in the presence of additives. *Journal of Power Sources*. 2006;159(2):1474-7.
9. Li Y, Dai H. Recent advances in zinc-air batteries. *Chemical Society Reviews*. 2014;43(15):5257-75.
10. Neburchilov V, Wang H, Martin JJ, Qu W. A review on air cathodes for zinc-air fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2010;195(5):1271-91.
11. Zhang XG. SECONDARY BATTERIES – ZINC SYSTEMS | Zinc Electrodes: Overview A2 - Garche, Jürgen. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Amsterdam: Elsevier; 2009. p. 454-68.

12. Sonneveld PJ, Visscher W, Barendrecht E. Nucleation and growth of zinc on a glassy carbon electrode from a zincate solution. *Electrochimica Acta*. 1992;37(7):1199-205.
13. Ghavami RK, Rafiei Z, Tabatabaei SM. Effects of cationic CTAB and anionic SDBS surfactants on the performance of Zn–MnO<sub>2</sub> alkaline batteries. *Journal of Power Sources*. 2007;164(2):934-46.
14. Liang M, Zhou H, Huang Q, Hu S, Li W. Synergistic effect of polyethylene glycol 600 and polysorbate 20 on corrosion inhibition of zinc anode in alkaline batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2011;41(8):991-7.
15. Zhu J, Zhou Y, Gao C. Influence of surfactants on electrochemical behavior of zinc electrodes in alkaline solution. *Journal of Power Sources*. 1998;72(2):231-5.
16. Ein-Eli Y, Auinat M. The Behavior of Zinc Metal in Alkaline Solution Containing Organic Inhibitors: II. Identification of Surface Films Formed on Zinc. *Journal of The Electrochemical Society*. 2003;150(12):A1614-A22.
17. Cachet C, Saïdani B, Wiert R. The Behavior of Zinc Electrode in Alkaline Electrolytes: I. A Kinetic Analysis of Cathodic Deposition. *Journal of The Electrochemical Society*. 1991;138(3):678-87.
18. Cachet C, Ströder U, Wiert R. The kinetics of zinc electrode in alkaline zincate electrolytes. *Electrochimica Acta*. 1982;27(7):903-8.
19. Bockris JOM, Nagy Z, Damjanovic A. On the Deposition and Dissolution of Zinc in Alkaline Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*. 1972;119(3):285-95.
20. Shaigan N, Qu W, Takeda T. Morphology Control of Electrodeposited Zinc from Alkaline Zincate Solutions for Rechargeable Zinc Air Batteries. *ECS Transactions*. 2010;28(32):35-44.
21. Hilder M, Winther-Jensen B, Clark NB. Paper-based, printed zinc–air battery. *Journal of Power Sources*. 2009;194(2):1135-41.
22. Hilder M, Winther-Jensen B, Clark NB. The effect of binder and electrolyte on the performance of thin zinc-air battery. *Electrochimica Acta*. 2012;69:308-14.

23. M. Hilder, B. Winther-Jensen, Clark NB. Paper-based, printed zinc–air battery. *Journal of Power Sources*. 2009;194:1135–41.
24. Madej E, Espig M, Baumann RR, Schuhmann W, La Mantia F. Optimization of primary printed batteries based on Zn/MnO<sub>2</sub>. *Journal of Power Sources*. 2014;261(0):356-62.
25. Banik SJ, Akolkar R. Suppressing Dendritic Growth during Alkaline Zinc Electrodeposition using Polyethylenimine Additive. *Electrochimica Acta*. 2015;179:475-81.
26. Lee SH KK, Yi CW. Poly(acrylamide-co-acrylic acid) gel electrolytes for Ni-Zn secondary batteries. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 2012;34:717-8.
27. Zhu J, Zhou Y. Effects of ionomer films on secondary alkaline zinc electrodes. *Journal of Power Sources*. 1998;73(2):266-70.
28. Iwakura C, Nohara S, Furukawa N, Inoue H. The possible use of polymer gel electrolytes in nickel/metal hydride battery. *Solid State Ionics*. 2002;148(3):487-92.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

