

การปรับปรุงสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้  
โดยเคลือบแคลเซียมคาร์บอเนตและอะเซทิลีนแบล็คบนขั้วสังกะสีแอโนด



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2564  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

IMPROVE PERFORMANCE OF RECHARGEABLE ZINC-ION BATTERIES  
BY COATING  $\text{CaCO}_3$  AND ACETYLENE BLACK ON ZINC ANODE



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

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2021

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การปรับปรุงสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบ ประจุกลับได้โดยเคลือบแคลเซียมคาร์บอเนตและอะเซทิลีน แบล็คบนขั้วสังกะสีแอโนด
โดย	น.ส.สุณิศขา ทองกล้า
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตัณฑวิเชษฐ

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตัณฑวิเชษฐ)

..... กรรมการ  
(ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร.พิมพ์ ลิ้มทองกุล)

สุนิตชา ทองกล้า : การปรับปรุงสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับ  
ได้โดยเคลือบแคลเซียมคาร์บอเนตและอะเซทิลีนแบล็คบนขั้วสังกะสีแอโนด. (   
IMPROVE PERFORMANCE OF RECHARGEABLE ZINC-ION BATTERIESBY  
COATING  $\text{CaCO}_3$  AND ACETYLENE BLACK ON ZINC ANODE) อ.ที่ปรึกษาหลัก :  
รศ. ดร. นิสิต ตัณฑวิเชษฐ

ปัจจุบันเกิดวิกฤตด้านพลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิลที่ลดลงและปัญหาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ทำให้การแหล่งพลังงานที่สะอาดและมีประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงานพลังงานเป็นสิ่งจำเป็นอย่าง โดยแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้ (aqueous rechargeable zinc ion battery, ARZIB) เป็นเทคโนโลยีที่น่าสนใจ เนื่องจากมีต้นทุนต่ำ มีความปลอดภัยสูง เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและมีปริมาณสำรองจำนวนมากในประเทศไทย อย่างไรก็ตาม ขั้วแอโนดสังกะสีมีผลวัตรระหว่างการประจุและคายประจุที่สูง ทำให้แบตเตอรี่ไม่เสถียรระหว่างการใช้งาน ซึ่งสาเหตุหลักน่าจะมาจากการเกิดการพอกพูนสังกะสีแบบแบบกิ่งก้าน (dendrite) หรือส่วนที่ยื่นออกมา (protrusion) บนขั้วสังกะสี ในงานวิจัยนี้มุ่งพัฒนาขั้วแอโนดโดยเคลือบอะเซทิลีนแบล็ค (AB) และแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) เพื่อลดการเกิดการพอกพูนของสังกะสีแบบกิ่งก้าน จากผลการวิจัยพบว่า การเคลือบสังกะสีด้วยสารผสม 70% AB และ 20%  $\text{CaCO}_3$  มีค่าความจุในการคายประจุสูง ( $380 \text{ mAh g}^{-1}$ ) ประสิทธิภาพคุลอมบิกสูง ( $95.2\%$  ที่  $0.1 \text{ A g}^{-1}$ ) และมีอัตราการอัดประจุย้อนกลับ  $85.6\%$  เนื่องจาก AB สามารถสร้างโครงข่ายนำไฟฟ้าและมีพื้นที่ผิวหน้าไฟฟ้า จึงสามารถยับยั้งการเจริญเติบโตแบบกิ่งก้านของสังกะสีได้ ส่วนหมู่คาร์บอเนตใน  $\text{CaCO}_3$  เกิดแรงไฟฟ้าสถิตกับไอออนสังกะสี ( $\text{Zn}^{2+}$ ) ส่งผลให้ชั้นเคลือบผสมบนขั้วสังกะสีสามารถช่วยให้เกิดการพอกพูนที่สม่ำเสมอบนขั้วสังกะสี และยังยับยั้งการเกิดการพอกพูนแบบกิ่งก้าน ลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถผันกลับได้ และลดการกัดกร่อนของขั้ว ส่งผลให้แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพดีขึ้น

สาขาวิชา เคมีเทคนิค  
ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อนิสิต .....  
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

# # 6370095123 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Zinc ion battery, acetylene black, calcium carbonate, surface modification, dendrite free, coating layer

Sunischa Thongklum : IMPROVE PERFORMANCE OF RECHARGEABLE ZINC-ION BATTERIES BY COATING  $\text{CaCO}_3$  AND ACETYLENE BLACK ON ZINC ANODE.

Advisor: Assoc. Prof. Dr. NISIT TANTAVICHET

Environmental pollution and energy crisis are crucial problems. Exploiting renewable energy sources and improving efficient energy usage technologies have become critical to mitigate these problems. Rechargeable aqueous zinc-ion batteries (RAZIBs) have a number of benefits such as excellent safety, low costs, and abundant resources. However, zinc metal anodes are highly dynamic during charge/discharge, making the cycling of RAZIBs extremely unstable. One main source of this issue is the formation of large zinc dendrites/protrusions on zinc anode. Development efforts of this study have focused on coating acetylene black (AB) and calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) on the zinc anode to decrease dendrites. The results indicate that zinc coated with 70% AB and 20%  $\text{CaCO}_3$  gave high discharge capacity ( $380 \text{ mAh g}^{-1}$ ) and efficiency (95.2% at  $0.1 \text{ A g}^{-1}$ ) with capacity recovery of 86.8%. The AB could form an electrically conductive network and high electroactive surface area and could eliminate the dendritic growth at the same time. The carbonate in  $\text{CaCO}_3$  exhibited electrostatic interactions with  $\text{Zn}^{2+}$ . Our results indicate that hybrid coating on zinc made zinc deposition more uniform and inhibited the dendrite growth, passivation and corrosions resulting in improving the battery performance.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature .....

Academic Year: 2021

Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ได้ด้วยดีเพราะได้รับความกรุณา ความเมตตา และความช่วยเหลือเป็นอย่างดีตลอดการทำวิจัย จาก รองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตัณฑวิเชฐ ภาควิชาเคมีเทคนิค อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ในการให้ความรู้ ให้คำแนะนำการศึกษาค้นคว้าและชี้แนะแนวทางการแก้ไขปัญหา ตลอดจนช่วยตรวจสอบและแก้ไขข้อบกพร่องมาโดยตลอด ตั้งแต่เริ่มต้นจนสำเร็จ ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น ผู้ทำวิจัยขอกราบขอบพระคุณด้วยความเคารพอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์ และ ดร.พิมพา ถิมทองกุล ผู้ทรงคุณวุฒิ ที่ให้ความกรุณาในการตอบรับเชิญเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ใน ครั้งนี้ อีกทั้งยังคอยให้คำแนะนำและตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่อง ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ นายธีรบูรณ์ จรูญเสถียรพงศ์ และนางสาวอภิญา วิจิตรรัตน์ รุ่นพี่ผู้ให้คำปรึกษา และให้ความช่วยเหลือในการทำวิจัยมาโดยตลอด รวมถึงรุ่นพี่และเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ให้ความสะดวกด้านอำนวยความสะดวก และ ประสานงานในการทำงานวิจัยให้ผู้เขียนตลอดมาจนสำเร็จ ลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณนางสาวรัฐญา ชาระวงศ์ นางสาวสุนิษา สิทธิพงษ์ บิดา มารดา ผองเพื่อนและทุกคนในครอบครัว ที่คอยสนับสนุนและเป็นกำลังใจทำให้การศึกษาระดับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยมีความซาบซึ้งในความกรุณาของทุกท่าน ทั้งที่ได้กล่าวถึงและผู้ที่ไม่ได้เอ่ยนามในที่นี้ ที่ได้มีส่วนช่วยเหลือในการสนับสนุน ให้กำลังใจด้วยดีตลอดเสมอมา ตั้งแต่เริ่มต้นจนสำเร็จ ผู้ทำวิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณทุกท่าน จากใจจริง ด้วยความเคารพอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

สุณิศชา ทองกล้า

## สารบัญ

## หน้า

.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 แบตเตอรี่.....	4
2.1.1 ประวัติและความเป็นมาของแบตเตอรี่.....	4
2.1.2 ประเภทของแบตเตอรี่.....	8
2.2 หลักการทำงานแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้ (Rechargeable zinc-ion batteries; RZIBs).....	10
2.3 ปัญหาที่เกิดขึ้นบนขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน.....	11

2.3.1 การพอกพูนสังกะสีแบบแบบกิ่งก้าน (Dendrite).....	11
2.3.2 การเกิดก๊าซไฮโดรเจน (Hydrogen evolution reaction; HER) .....	14
2.3.3 การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ (Passivation) และการกัดกร่อน (Corrosion).....	16
2.4 สารเคลือบผิวบนขั้วแอโนดแบตเตอรี่สังกะสีไอออน .....	18
2.4.1 คาร์บอน (Carbon) .....	18
2.4.2 โลหะ (Metal) .....	19
2.4.3 สารประกอบอนินทรีย์ (Inorganic).....	20
2.4.4 พอลิเมอร์ (Polymer).....	20
2.4.5 ไฮบริด (Hybrid).....	21
2.5 คุณลักษณะและคำจำกัดความของแบตเตอรี่.....	23
2.5.1 กระแสไฟฟ้า (Current, I).....	23
2.5.2 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density, I).....	23
2.5.3 ความต่างศักย์ไฟฟ้า (Voltage, V) .....	24
2.5.4 ความจุของแบตเตอรี่ (Capacity of battery).....	24
2.5.5 ความจุต่อพื้นที่ (Areal capacity) และ ความจุจำเพาะ (specific capacity) .....	25
2.5.6 ประสิทธิภาพของพลังงานไฟฟ้า (Coulombic efficiency).....	25
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	26
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย .....	29
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย .....	29
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง .....	30
3.3 การเตรียมส่วนประกอบและการประกอบแบตเตอรี่.....	31
3.3.1 เตรียมส่วนต่อประสานแคลเซียมคาร์บอเนตและอะเซทิลีนแบล็คเพื่อเคลือบบนขั้ว สังกะสีแอโนด.....	31



3.3.2 การเตรียมขั้วแคโทดจากแมงกานีสไดออกไซด์ที่เคลือบบนแผ่นแกรไฟต์.....	32
3.3.3 การเตรียมอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ.....	32
3.3.4 การเตรียมแผ่นกั้นขั้ว.....	32
3.3.5 การประกอบแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร (Zn-Zn battery).....	33
3.3.6 การประกอบแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ (Zn-MnO <sub>2</sub> battery).....	33
3.4 การทดสอบแบตเตอรี่.....	34
3.4.1 การทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร (Zn-Zn battery) ที่ความหนาแน่นกระแสคงที่.....	34
3.4.2 การทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร (Zn-Zn battery) ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ.....	35
3.4.3 ทดสอบการประจุและคายประจุของแบตเตอรี่ (Galvanostatic charge/discharge test) ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ.....	37
3.4.4 การทดสอบประสิทธิภาพอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ (long-term cycling performance test) ที่ความหนาแน่นกระแสคงที่.....	39
3.4.5 การทดสอบแบตเตอรี่โดยวิธี Cyclic voltammetry (CV).....	40
3.4.6 การทดสอบแบตเตอรี่โดยวิธี Electrochemical impedance spectroscopy (EIS).....	41
3.5 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	42
3.5.1 เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ (Battery tester) รุ่น CT-4008T-5V20mA ของ Neware.....	42
3.5.2 เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ (Potentiostat/Galvanostat/ZRA) รุ่น Interface 1010E จาก Gamry.....	43
3.5.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) รุ่น S4800 จาก HITACHI.....	44
3.5.4 ฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer; FTIR) รุ่น Nicolet iS5 จาก Thermo fisher.....	45

3.5.5 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer; XRD) รุ่น SmartLab จาก Rigaku.....	46
3.5.6 เครื่องวัดมุมสัมผัส (Contact angle tester; CAT) รุ่น DSA10-MK2 จาก Kruss .....	48
บทที่ 4 ผลการดำเนินการและวิเคราะห์ผลการทดลอง .....	49
4.1 การทดสอบสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของส่วนประกอบของแบตเตอรี่ก่อนทดสอบ (Chemical and physical characterizations of Zn-MnO <sub>2</sub> battery before cycling test).....	49
4.1.1 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพของแผ่นสังกะสี .....	49
4.1.2 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของสารที่จะใช้เคลือบบนขั้วสังกะสี .....	50
4.1.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพของขั้วแคโทด .....	52
4.2 การทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสีด้วยแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร (Cyclic plating/stripping processes of Zn-Zn battery) .....	54
4.2.1 การทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่ความหนาแน่นกระแสคงที่ .....	54
4.2.2 การทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ .....	58
4.3 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีและกายภาพของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี (Electrochemical and physical characterizations of Zn-Zn batteries before and after cycling test).....	59
4.3.1 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัส (contact angle) .....	59
4.3.2 การทดสอบด้วยเทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) .....	60
4.3.3 การวิเคราะห์พันธะเคมีและองค์ประกอบของชั้นเคลือบบนขั้วสังกะสีด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR).....	62
4.3.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของชั้นเคลือบบนขั้วสังกะสีด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) .....	66

4.3.5 การวิเคราะห์ธาตุของขั้วสังกะสีด้วยเทคนิค scanning electron microscopy energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX) .....	70
4.3.6 การวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาของขั้วสังกะสีด้วยเทคนิค scanning electron microscopy (SEM) .....	79
4.3.7 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพการของแผ่นกั้นขั้ว.....	85
4.4 การทดสอบการประจุ/คายประจุของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ (Galvanostatic charge/discharge of Zn-MnO <sub>2</sub> battery) .....	86
4.4.1 การทดสอบความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ .....	86
4.4.2 การทดสอบสมรรถนะการทำงานระยะยาวของแบตเตอรี่ (Long-term cycling performance test) ที่ความหนาแน่นกระแสคงที่.....	89
4.5 การทดสอบด้วยเทคนิค Cyclic voltammogram (CV) .....	93
4.6 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีและกายภาพของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ก่อนและหลังการทดสอบการประจุ/คายประจุ (Electrochemical and physical characterizations of Zn-MnO <sub>2</sub> batteries before and after cycling test) .....	95
4.6.1 การทดสอบด้วยเทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) .....	95
4.6.2 การวิเคราะห์ชนิดของพันธะเคมีและปริมาณขององค์ประกอบของขั้วแคโทดก่อนและหลังการใช้งานด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)...	97
4.6.3 การวิเคราะห์ธาตุโลหะของขั้วแคโทดก่อนและหลังการใช้งานด้วยเทคนิค scanning electron microscopy energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX) ...	99
4.6.4 การวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาของขั้วแคโทดก่อนและหลังการใช้งานด้วยเทคนิค scanning electron microscopy (SEM).....	101
4.6.5 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพการของแผ่นกั้นขั้ว.....	102
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานวิจัยและข้อเสนอแนะ .....	104
5.1 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย .....	104
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	105
บรรณานุกรม.....	106

ภาคผนวก ก ข้อมูลการทดลอง..... 116

ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณ และผลการคำนวณ ..... 122

ประวัติผู้เขียน..... 128



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 ประวัติความเป็นมาของแบตเตอรี่.....	7
ตารางที่ 3.1 ขั้นตอนทดสอบหาอายุการใช้งานของแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่กระแสคงที่.....	35
ตารางที่ 3.2 ขั้นตอนทดสอบการใช้งานของแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่กระแสต่างๆ.....	36
ตารางที่ 3.3 ขั้นตอนทดสอบความจุของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ที่กระแสต่างๆ.....	37
ตารางที่ 3.4 ขั้นตอนทดสอบการประสิทธิภาพของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ที่กระแสต่ำ.....	39
ตารางที่ 3.5 ขั้นตอนทดสอบการประสิทธิภาพของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ที่กระแสสูง.....	40
ตารางที่ 3.6 การตั้งค่าพารามิเตอร์ของ Cyclic voltammetry.....	40
ตารางที่ 3.7 การตั้งค่าพารามิเตอร์ของ Electrochemical impedance spectroscopy.....	41
ตารางที่ 4.1 ความต้านทานของแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร ซึ่งได้มาจากการจำลองแบบเสมือนด้วยโปรแกรม Gamry Echem Analyst.....	61
ตารางที่ 4.2 ความต้านทานของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ ซึ่งได้มาจากการจำลองแบบเสมือนด้วยโปรแกรม Gamry Echem Analyst.....	96

## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 (ก.) แบตเตอรี่พาร์เธียน (ข.) ส่วนประกอบของแบตเตอรี่พาร์เธียน [12].....	4
รูปที่ 2.2 การทดลองกระแสไฟฟ้าด้วยขากบ [13].....	5
รูปที่ 2.3 (ก.) โวลตาอิกไฟล์ (ข.) ส่วนประกอบของโวลตาอิกไฟล์ [14].....	5
รูปที่ 2.4 ส่วนประกอบของเซลล์เลอกัสซีง [15] .....	6
รูปที่ 2.5 แผนภาพประวัติความเป็นมาของแบตเตอรี่ [19] .....	6
รูปที่ 2.6 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ [20].....	8
รูปที่ 2.7 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ [20] .....	9
รูปที่ 2.8 หลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้ [22] .....	10
รูปที่ 2.9 แผนผังไดอะแกรมของ (ก) การพอกพูนสังกะสีแบบแบบกึ่งก้าน (ข) การกัดกร่อนและ การเกิดก๊าซไฮโดรเจน (ค) การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ [23] .....	11
รูปที่ 2.10 (ก) พลังงานก่อกัมมันต์สำหรับกระบวนการนิวเคลียร์ของสังกะสี (ข) โปไรไฟล์ แรงดันไฟฟ้าระหว่างการพอกพูนของสังกะสี [8] .....	12
รูปที่ 2.11 การจำลองสนามไฟฟ้าของการเกิดทึบเอฟเฟกต์ [8] .....	13
รูปที่ 2.12 กลไกการเปลี่ยนแปลงพลั๊กซ์การแพร่บนพื้นผิวอิเล็กโทรดที่ส่งผลต่อพอกพูนสังกะสี (ก) อิเล็กโทรดแบบผิวเรียบ (ข) อิเล็กโทรดแบบผิวหยาบ [33] .....	14
รูปที่ 2.13 แผนภาพ Pourbaix ของสังกะสี [3].....	15
รูปที่ 2.14 ความสัมพันธ์ของปัญหาที่เกิดขึ้นบนขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน [33] ...	17
รูปที่ 3.1 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร .....	33
รูปที่ 3.2 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ .....	33
รูปที่ 3.3 เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ รุ่น CT-4008T จาก Neware.....	42
รูปที่ 3.4 เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ รุ่น Interface 1010E จาก Gamry	43
รูปที่ 3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด รุ่น S4800 จาก HITACHI .....	44
รูปที่ 3.6 พูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น Nicolet iS5 จาก Thermo fisher.....	45

รูปที่ 3.7 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ รุ่น SmartLab จาก Rigaku.....	47
รูปที่ 3.8 เครื่องวัดมุมสัมผัส รุ่น DSA10-MK2 จาก Kruss .....	48
รูปที่ 4.1 (ก) รูปแบบ XRD ของสังกะสีเทียบกับรูปแบบมาตรฐาน (ข) ภาพ SEM ของสังกะสี ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า .....	49
รูปที่ 4.2 ภาพ SEM ของผงอะเซทิลีนแบล็คที่กำลังขยายต่างๆ; (ก) กำลังขยาย 150,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 20,000 เท่า .....	50
รูปที่ 4.3 ภาพ SEM ของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่กำลังขยาย 2,000 เท่า.....	51
รูปที่ 4.4 (ก) รูปแบบ XRD ของ $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> เทียบกับรูปแบบมาตรฐาน (ข) ภาพ SEM ของ $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> ผสมอะเซทิลีนแบล็ค (AB) ที่เคลือบบนแผ่นแกรไฟต์ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.....	53
รูปที่ 4.5 ภาพ SEM ของผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า .....	53
รูปที่ 4.6 ผลการทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร ที่เคลือบด้วย สารชนิดต่างๆ.....	55
รูปที่ 4.7 ผลการทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่เคลือบด้วย สารชนิดต่างกัน ที่ช่วงเวลาต่างๆ; (ก) ช่วง 6-15 ชั่วโมง , (ข) ช่วง 65-75 ชั่วโมง (ค) ช่วง 100-110 ชั่วโมง (ง) ช่วง 990-1000 ชั่วโมง (จ) ช่วง 0-1000 ชั่วโมง .....	56
รูปที่ 4.8 ผลการทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร ที่เคลือบด้วย AB และ CaCO <sub>3</sub> ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	57
รูปที่ 4.9 ผลการทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ .....	58
รูปที่ 4.10 ผลการทดสอบมุมสัมผัสของขั้วสังกะสี.....	59
รูปที่ 4.11 (ก) ผลการทดสอบ EIS ของแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ (ข) วงจรสมมูลของขั้วสังกะสีที่ไม่เคลือบ (ค) วงจรสมมูลของขั้วสังกะสีที่เคลือบผิว.....	61
รูปที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์ FTIR ของขั้วสังกะสีที่ไม่เคลือบ (bare Zn) และที่เคลือบด้วยอะเซทิลีนแบล็ค (Zn@AB) ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ...	63

รูปที่ 4.13 ผลการวิเคราะห์ FTIR ของข้าวสังกะสีที่เคลือบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต( $Zn@CaCO_3$ ) และที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค และ 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$ ) ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ .....	65
รูปที่ 4.14 ผลการวิเคราะห์ XRD ของข้าวสังกะสี ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูน และละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ.....	69
รูปที่ 4.15 ภาพ SEM/EDX ของข้าวสังกะสีที่ไม่เคลือบ (bare Zn) ก่อนการทดสอบ .....	70
รูปที่ 4.16 ภาพ SEM/EDX ของข้าวสังกะสีที่ไม่เคลือบ (bare Zn) หลังการทดสอบ การพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ.....	71
รูปที่ 4.17 ภาพ SEM/EDX ของข้าวสังกะสีที่เคลือบด้วยอะเซทิลีนแบล็ค ( $Zn@AB$ ) หลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ .....	72
รูปที่ 4.18 ภาพ SEM/EDX ของข้าวสังกะสีที่เคลือบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@CaCO_3$ ) หลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ.....	73
รูปที่ 4.19 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของข้าวสังกะสีที่เคลือบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@CaCO_3$ ) หลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ; (ก) ที่กำลังขยาย 100 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 400 เท่า.....	73
รูปที่ 4.20 ภาพ SEM/EDX ของข้าวสังกะสีที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$ ) ก่อนการทดสอบ .....	74
รูปที่ 4.21 ภาพ SEM/EDX ของข้าวสังกะสีที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$ ) หลังการทดสอบการพอกพูน และละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ.....	76
รูปที่ 4.22 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของข้าวสังกะสีที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$ ) หลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ ที่กำลังขยาย 100 เท่า.....	76
รูปที่ 4.23 ภาพ SEM/EDX แบบตัดขวางของข้าวสังกะสีที่ไม่เคลือบผิว ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ .....	77
รูปที่ 4.24 ภาพ SEM/EDX แบบตัดขวางของข้าวสังกะสีที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$ ) ก่อนการทดสอบ.....	78



<b>รูปที่ 4.25</b> ภาพ SEM/EDX แบบตัดขวางของขั้วสังกะสีที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$ ) หลังการทดสอบ การพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ.....	78
<b>รูปที่ 4.26</b> ภาพ SEM ทั้งก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า; (ก, ค, จ, และ ช) ก่อนการทดสอบ (ข, ง, ฉ และ ซ) หลังการทดสอบ .....	80
<b>รูปที่ 4.27</b> ภาพ SEM ของขั้วสังกะสีที่ไม่เคลือบผิว (bare Zn) หลังการทดสอบการพอกพูน และละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ ที่กำลังขยายต่างๆ; (ก) ที่กำลังขยาย 2,000 เท่า, (ข) ที่กำลังขยาย 10,00 เท่า, (ค) ที่กำลังขยาย 500 เท่า, (ง) ที่กำลังขยาย 500 เท่า และ (จ) ที่กำลังขยาย 100 เท่า, .....	82
<b>รูปที่ 4.28</b> ภาพ SEM ของขั้วสังกะสีที่เคลือบด้วยอะเซทิลีนแบล็ค ( $Zn@AB$ ) หลังการทดสอบ การพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ ที่กำลังขยายต่างๆ ; (ก) ที่กำลังขยาย 200 เท่า, (ข) ที่กำลังขยาย 2,000 เท่า, (ค,จ) ที่กำลังขยาย 500 เท่า และ (ง,ฉ) ที่กำลังขยาย 2,000 เท่า.....	84
<b>รูปที่ 4.29</b> ภาพ SEM ของแผ่นกั้นขั้วด้านที่สัมผัสขั้วแอโนด หลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ; (ก และ ข) ขั้วสังกะสีที่ไม่เคลือบผิว ที่กำลังขยาย 500 และ 5,000 เท่า ตามลำดับ และ (ค และ ง) ขั้วสังกะสีที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค และ 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$ ) ที่กำลังขยาย 500 และ 5,000 เท่า ตามลำดับ.....	85
<b>รูปที่ 4.30</b> ผลการทดสอบการประจุ/คายประจุของแบตเตอรี่ที่เคลือบขั้วสังกะสี ด้วยสารชนิดต่างกัน ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ .....	87
<b>รูปที่ 4.31</b> ผลการทดสอบการประจุ/คายประจุของแบตเตอรี่ที่เคลือบขั้วสังกะสี .....	88
<b>รูปที่ 4.32</b> ผลการทดสอบประสิทธิภาพการใช้งานของแบตเตอรี่ที่เคลือบขั้วสังกะสี ด้วยสารชนิดต่างกัน ที่ความหนาแน่นกระแส $0.2 A g^{-1}$ .....	90
<b>รูปที่ 4.33</b> ผลการทดสอบประสิทธิภาพการใช้งานของแบตเตอรี่ที่ไม่เคลือบผิว (bare Zn) และที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$ ) ที่ความหนาแน่นกระแส $1.0 A g^{-1}$ .....	92
<b>รูปที่ 4.34</b> ผลการทดสอบ CV ของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ (รอบการสแกนที่ 4) ที่อัตราการสแกน $0.1 mV s^{-1}$ .....	94
<b>รูปที่ 4.35</b> แผนผังของวัฏฏีกิริยาของการแทรกตัวของสังกะสีในขั้วแคโทด $\gamma-MnO_2$ [63] .....	94

รูปที่ 4.36 (ก) ผลการทดสอบ EIS ของแบตเตอรี่แบบเติมเซลล์ ทั้งก่อนและหลังการทดสอบการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส $0.2 \text{ A g}^{-1}$ (ข) วงจรสมมูลของขั้วสังกะสีที่ไม่เคลือบ (ค) วงจรสมมูลของขั้วสังกะสีที่เคลือบผิว .....	96
รูปที่ 4.37 ผลการวิเคราะห์ FTIR ของแบตเตอรี่แบบเติมเซลล์ที่ไม่เคลือบ (bare Zn) และ ที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$ ) ทั้งก่อนและหลังการทดสอบการประจุและคายประจุ จำนวน 200 รอบ.....	98
รูปที่ 4.38 ภาพ SEM/EDX ของขั้วแคโทดก่อนการทดสอบ.....	99
รูปที่ 4.39 ภาพ SEM/EDX ของขั้วแคโทดที่ขั้วแอโนดไม่เคลือบผิว (bare Zn) หลังการทดสอบการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ.....	100
รูปที่ 4.40 ภาพ SEM/EDX ของขั้วแคโทดที่ขั้วแอโนดเคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$ ) หลังการทดสอบการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ.....	100
รูปที่ 4.41 ภาพ SEM ของขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์ ก่อนและหลังการทดสอบการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า; (ก) ขั้วแคโทดก่อนการทดสอบ (ข) ขั้วแคโทดที่ขั้วแอโนดไม่เคลือบผิว ( $\text{MnO}_2$ -bare Zn) หลังการทดสอบ (ค) ขั้วแคโทดที่ขั้วแอโนดเคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$ ) หลังการทดสอบ .....	101
รูปที่ 4.42 ภาพของแผ่นกั้นขั้วด้านขั้วแคโทด หลังการทดสอบการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ; (ก) และ (ข) ภาพถ่ายและภาพ SEM ของแผ่นกั้นด้านขั้วแคโทดที่ขั้วแอโนดไม่เคลือบผิว ( $\text{MnO}_2$ -bare Zn) ตามลำดับ (ค) และ (ง) ภาพถ่ายและภาพ SEM ของแผ่นกั้นด้านขั้วแคโทดที่ขั้วแอโนดเคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$ ) ตามลำดับ.....	103

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันเกิดวิกฤตด้านพลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิลที่ลดลงและปัญหาภาวะต่อสิ่งแวดลอม จึงเริ่มมีการหันมาใช้พลังงานสะอาดและพลังงานหมุนเวียนจำนวนมาก เช่น พลังงานจากแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ และพลังงานจากคลื่น แต่แหล่งพลังงานเหล่านี้ยังคงประสบปัญหาอัตราการผลิตพลังงานไม่คงที่และข้อจำกัดทางภูมิศาสตร์ อีกทั้งยังมีปัญหาในการจัดเก็บและขนส่งพลังงานอย่างมีประสิทธิภาพ [1] ดังนั้นระบบกักเก็บพลังงาน (energy storage systems) จึงจำเป็นอย่างยิ่งในการกักเก็บและจ่ายพลังงานที่มีเสถียรภาพสำหรับการใช้งานส่วนบุคคล คริวเรือนและอุตสาหกรรม [2] โดยในบรรดาระบบกักเก็บพลังงานเหล่านั้น แบตเตอรี่แบบประจุกลับได้มีความสำคัญอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการนำไปใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา รถยนต์ไฟฟ้า และโครงข่ายไฟฟ้า (smart grid) [3] โดยแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนมีการใช้งานอย่างแพร่หลายเนื่องจากน้ำหนักเบา ความหนาแน่นของพลังงานสูงและอายุการใช้งานที่ยาวนาน แต่มีข้อเสียสำคัญหลายประการ เช่น ต้นทุนสูงเนื่องจากทรัพยากรของโลหะลิเทียมมีอย่างจำกัด และปัญหาด้านความปลอดภัยเนื่องจากโลหะลิเทียมและอิเล็กโทรไลต์สามารถติดไฟได้ [4]

แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้เป็นหนึ่งในแบตเตอรี่ทางเลือกที่น่าสนใจเนื่องจากโลหะสังกะสีมีต้นทุนต่ำ มีปริมาณสำรองจำนวนมากในประเทศ มีความปลอดภัยสูง และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ขั้วแอโนดที่เป็นสังกะสีมีคุณสมบัติที่โดดเด่นอีกหลายประการ อาทิเช่น ความจุพลังงานเชิงปริมาตรทางทฤษฎีสูง ( $820 \text{ mAh g}^{-1}$  หรือ  $5,854 \text{ mAh cm}^{-3}$ ) มีความเหมาะสมกับปฏิกิริยารีดอกซ์เพราะมีค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำ ( $-0.76 \text{ V vs SHE}$ ) [5] สามารถอิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายได้ อีกทั้งไอออนสังกะสีมีขนาดไฮเดรตที่เล็กซึ่งเหมาะสมต่อการแทรกตัวของไอออนในโครงสร้างขั้วแคโทด [6]

อย่างไรก็ตามแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้ฐานน้ำจะมีปัญหาจากการเกิดการพอกพูนสังกะสีแบบแบบกิ่งก้าน (dendrite) บนขั้วแอโนด ซึ่งเกิดจากการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของสนามไฟฟ้าที่ผิวขั้วแอโนด ทำให้เกิดการพอกพูน (deposit) ของสังกะสีบนขั้วแอโนดไม่สม่ำเสมอ

ขณะประจุไฟฟ้า (charge) โดยสังกะสีแบบกึ่งก้านจะมีขนาดใหญ่ขึ้นในแต่ละรอบประจุไฟฟ้าจนสามารถเจาะทะลุตัวคั่นจนสัมผัสขั้วแคโทดเป็นสาเหตุของแบตเตอรี่ลัดวงจร (short circuit) [7] นอกจากนี้ระหว่างการประจุกลับที่บริเวณผิวของขั้วแอโนดสามารถเกิดแก๊สไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction) ได้ ตลอดจนมีการกัดกร่อนในระดับสูงส่งผลให้อายุการใช้งานและประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลง [8]

จากปัญหาที่กล่าวมาข้างต้นจึงเป็นที่มาของงานวิจัยนี้ที่มุ่งพัฒนาขั้วแอโนดโดยเคลือบแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) ร่วมกับอะเซทิลีนแบล็ค (acetylene black, AB) เพื่อช่วยแก้ไขปัญหาดังกล่าว เนื่องจากคุณสมบัติของหมู่คาร์บอเนตในแคลเซียมคาร์บอเนตที่เกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตกับสังกะสีไอออน ทำให้การเคลื่อนที่ของสังกะสีไอออนดีขึ้นขณะผ่านชั้นเคลือบผิว นอกจากนี้แคลเซียมคาร์บอเนตยังเป็นสารที่สามารถพบได้มากในธรรมชาติและราคาถูก [9] แต่สามารถละลายได้ในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรดอ่อนและมีคุณสมบัติไม่นำไฟฟ้า [10] จึงผสมอะเซทิลีนแบล็คที่มีความเสถียรสูง ซึ่งช่วยลดการสัมผัสและการละลายออกของแคลเซียมคาร์บอเนตกับอิเล็กโทรไลต์ได้ เนื่องด้วยอะเซทิลีนแบล็คมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่สูงเกินไป ซึ่งอาจทำให้เกิดการพอกพูนของสังกะสีแบบกึ่งก้านมากขึ้น ดังนั้นการผสมแคลเซียมคาร์บอเนตจึงช่วยลดการนำไฟฟ้าที่มากเกินไปบนพื้นผิว ทำให้การพอกพูนของสังกะสีมีความสม่ำเสมอมากขึ้นในระหว่างการทำงานของแบตเตอรี่ [11] โดยคาดว่าจะสามารถส่งผลให้เสถียรภาพและความจุของแบตเตอรี่ดีขึ้น

## 1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 พัฒนาขั้วสังกะสีที่มีสมบัติเหมาะสมต่อการนำไปใช้ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบ ประจุกลับได้
- 1.2.2 ศึกษาผลของการเคลือบแคลเซียมคาร์บอเนตและอะเซทิลีนแบล็คบนขั้วสังกะสีต่อสมบัติและประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาผลของชั้นเคลือบแคลเซียมคาร์บอเนตและอะเซทิลีนแบล็คบนขั้วสังกะสีแอโนด ต่อปฏิกิริยาการพอกพูนและละลายสังกะสี และคุณสมบัติทางกายภาพ เคมี และเคมีไฟฟ้าของขั้วสังกะสีก่อนและหลัง โดยการทดสอบแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร

- 1.3.2 ศึกษาผลของชั้นเคลือบแคลเซียมคาร์บอเนตและอะเซทิลีนแบล็คบนขั้วสังกะสีแอโนด ต่อสมรรถภาพและประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ โดยการทดสอบแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์

#### 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1.4.1 ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.4.2 จัดเตรียมวัสดุ อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย
- 1.4.3 เตรียมส่วนประกอบของแบตเตอรี่ ซึ่งประกอบด้วย ขั้วแอโนด ขั้วแคโทด และอิเล็กโทรไลต์พร้อมศึกษาการใช้งานเครื่องมือเคลือบและขึ้นรูปขั้วแบตเตอรี่ การประกอบแบตเตอรี่แบบเหรียญ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบแบตเตอรี่
- 1.4.4 ทดสอบประสิทธิภาพแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร (Zn-Zn batteries) จากการนำขั้วสังกะสีที่เตรียมได้ในสถานะต่างๆ มาใช้เป็นทั้งขั้วแอโนดและขั้วแคโทด
- 1.4.5 ทดสอบประสิทธิภาพแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ (Zn-MnO<sub>2</sub> batteries) จากการนำขั้วสังกะสีที่เตรียมได้ในสถานะต่างๆ มาใช้เป็นขั้วแอโนด และแมงกานีสไดออกไซด์ใช้เป็นขั้วแคโทด
- 1.4.6 วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของส่วนประกอบภายในแบตเตอรี่ก่อนและหลังการใช้งาน โดยวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) วิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค scanning electron microscopy (SEM) วิเคราะห์ธาตุโลหะด้วยเทคนิค scanning electron microscopy energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX) วิเคราะห์ชนิดของพันธะเคมีและปริมาณขององค์ประกอบด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) และวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัส (contact angle)
- 1.4.7 วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วแอโนดที่เตรียมได้โดยเทคนิค cyclic voltammetry (CV) และ electrochemical impedance spectroscopy (EIS)
- 1.4.8 รวบรวม วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ขั้วสังกะสีที่มีประสิทธิภาพและเสถียรภาพเพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบประจุกลับได้

## บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 แบตเตอรี่

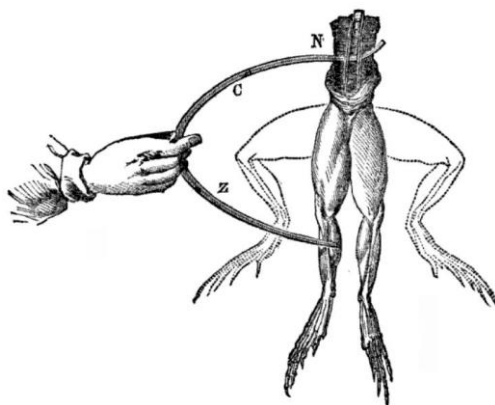
#### 2.1.1 ประวัติและความเป็นมาของแบตเตอรี่

แบตเตอรี่เป็นหนึ่งในสิ่งประดิษฐ์สำคัญที่สุดที่มนุษย์สร้างขึ้นในช่วง 400 ปีที่ผ่านมา โดยก่อนที่เบนจามิน แฟรงคลิน (Benjamin Franklin) จะค้นพบกระแสไฟฟ้าในช่วงทศวรรษ 1740 แนวคิดเรื่องแบตเตอรี่อาจมีอยู่แล้วตั้งแต่เมื่อ 2,000 ปีก่อน ในปีค.ศ.1983 นักโบราณคดีกลุ่มหนึ่งได้ค้นพบสิ่งที่ดูเหมือนจะเป็นแบตเตอรี่ยุคก่อนประวัติศาสตร์ หรือที่รู้จักในชื่อ แบตเตอรี่พาร์เธียน (Parthian Battery) ซึ่งน่าจะเป็นของอาณาจักรพาร์เธียน ในหมู่บ้านแห่งหนึ่งใกล้กรุงแบกแดด มีลักษณะเป็นโถดินเผาที่ภายในบรรจุแท่งเหล็กที่ล้อมรอบด้วยกระบอกทองแดงและน้ำส้มสายชู อุปกรณ์นี้ผลิตไฟฟ้าได้ 1.1 ถึง 2.0 โวลต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 [12]



รูปที่ 2.1 (ก.) แบตเตอรี่พาร์เธียน (ข.) ส่วนประกอบของแบตเตอรี่พาร์เธียน [12]

ในปี ค.ศ. 1780 นักชีววิทยาชาวอิตาลี ลุยจิ กัลวานี (Luigi Galvani) ทำการทดลองโดยนำโลหะสองประเภทที่ต่างกันนั้น สัมผัสกับกบที่ตายแล้ว ทำให้กระแสไฟฟ้าไหลเข้ามาในกล้ามเนื้อของเขาและทำให้ขากระตุก และตั้งชื่อว่ากระแสไฟฟ้าจากสัตว์ (animal electricity) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 กล่าวกันว่าเป็นการค้นพบครั้งแรกของหลักการแบตเตอรี่ [13]



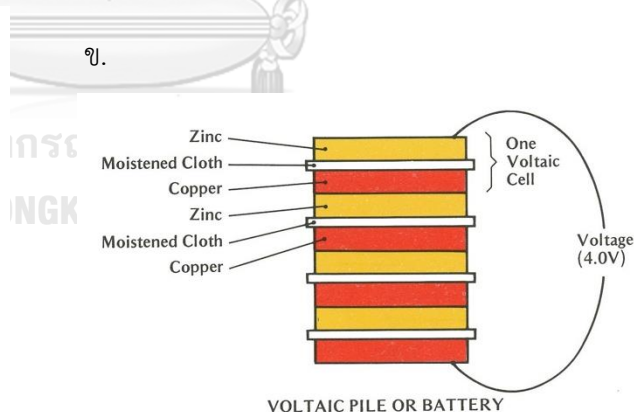
รูปที่ 2.2 การทดลองกระแสไฟฟ้าด้วยซากบ [13]

ในปี ค.ศ. 1799 นักฟิสิกส์ชาวอิตาลี อเลสซานโดร โวลตา (Alessandro Volta) ได้สร้างแบตเตอรี่แบบเปียก ซึ่งถือว่าเป็นแบตเตอรี่ไฟฟ้าเคมีตัวแรก โดยการซ้อนชั้นกันของแผ่นทองแดงและสังกะสี คั้นด้วยกระดาษชุบน้ำเกลือ เรียกว่า โวลตาอิกไพล์ (voltaic pile) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งหลักการทำงานเริ่มจากอะตอมของสังกะสีสลายตัวและอิเล็กตรอนจะไหลออกมา ดังนั้นทองแดงจะกลายเป็นขั้วบวก (+) และสังกะสีเป็นขั้วลบ (-) และเมื่อตัวนำทั้งสองเชื่อมต่อกันด้วยตัวนำไฟฟ้าจะไหลจากทองแดงไปยังสังกะสี [14]

ก.



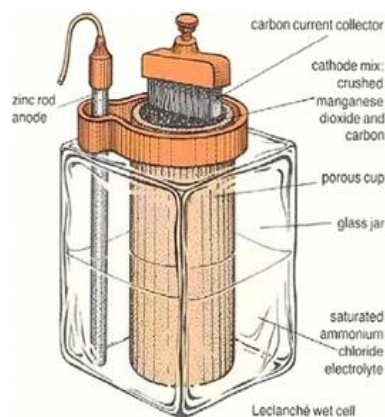
ข.



รูปที่ 2.3 (ก.) โวลตาอิกไพล์ (ข.) ส่วนประกอบของโวลตาอิกไพล์ [14]

ในปี ค.ศ. 1868 ชาวฝรั่งเศส ฌอร์ฌ เลอกล็องเช (Georges Leclanche) ได้คิดค้นเซลล์เลอกล็องเช (Leclanché cell) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ซึ่งเป็นที่มาของแบตเตอรี่แห่งในปัจจุบัน โดยประกอบด้วย

สังกะสีเป็นขั้วแอโนด แมงกานีสไดออกไซด์เป็นขั้วแคโทด และสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ แต่อาจไม่สะดวกที่จะใช้เพราะสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์จะล้นออกมา [15]

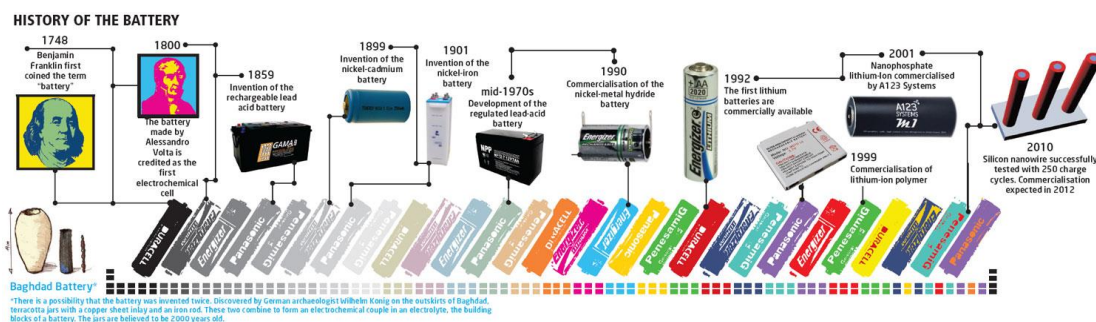


รูปที่ 2.4 ส่วนประกอบของเซลล์เลอกล็องเช [15]

ต่อมาในปี ค.ศ. 1888 ชาวเยอรมัน คาร์ล กัสเนอร์ (Carl Gassner) ได้ประดิษฐ์แบตเตอรี่แห้ง (dry battery) ที่ไม่มีความเสี่ยงที่สารละลายจะไม่หกแม้ว่ามีของเหลวอยู่ภายใน [16]

ในปี ค.ศ. 1899 วิศวกรชาวสวีเดน วาล์เดอมาร์ ยังเนอร์ (Waldemar Jungner) ได้คิดค้นแบตเตอรี่นิกเกิลแคดเมียม ซึ่งเป็นที่มาของการผลิตแบตเตอรี่ในยุคปัจจุบัน โดยนิกเกิลออกไซด์ไฮดรอกไซด์เป็นขั้วแอโนด แคดเมียมเป็นขั้วแคโทด และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ [17]

ในปี ค.ศ. 1900 นักวิทยาศาสตร์ชาวอเมริกัน โทมัส เอดิสัน (Thomas Edison) นักประดิษฐ์ผู้ยิ่งใหญ่ ได้คิดค้นแบตเตอรี่นิกเกิล-เหล็ก เรียกว่าแบตเตอรี่เอดิสัน (Edison battery) โดยใช้เซลล์อัลคาไลน์ที่มีเหล็กเป็นขั้วแอโนด นิกเกิลออกไซด์เป็นขั้วแคโทด และใช้โพแทสเซียมคลอไรด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ นิยมใช้งานแพร่หลายในตลาดอุตสาหกรรมของทั้งอเมริกาและยุโรป [18]



รูปที่ 2.5 แผนภาพประวัติความเป็นมาของแบตเตอรี่ [19]



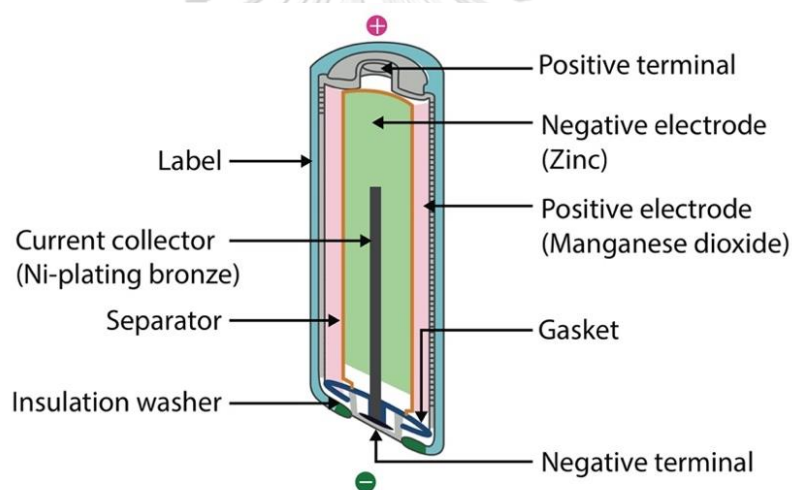
ตารางที่ 2.1 ประวัติความเป็นมาของแบตเตอรี่

ปี ค.ศ.	กิจกรรม
1600	การศึกษาไฟฟ้าเคมี
1745	การประดิษฐ์โวลต์เดน เพื่อเก็บไฟฟ้าสถิตย์
1780	การค้นพบกระแสไฟฟ้าจากสัตว์
1799	การประดิษฐ์เซลล์โวลตาอิก (Zn-H <sub>2</sub> O)
1820	การค้นพบสนามแม่เหล็กไฟฟ้า
1833	การประกาศกฎฟาราเดย์
1836	การประดิษฐ์เซลล์แดเนียล (Zn-CuSO <sub>4</sub> )
1839	การประดิษฐ์เซลล์เชื้อเพลิง (H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> )
1859	การประดิษฐ์แบตเตอรี่กรดตะกั่ว
1868	การประดิษฐ์เซลล์ลอคกิ้งเซ (Zn-C)
1869	การประดิษฐ์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ
1882	การประดิษฐ์แบตเตอรี่อัลคาไลน์สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn-MnO <sub>2</sub> )
1888	การประดิษฐ์แบตเตอรี่แห้ง
1899	การประดิษฐ์แบตเตอรี่นิกเกิล-แคดเมียม
1900	การประดิษฐ์แบตเตอรี่เอดิสัน (Ni-Fe)
1949	การประดิษฐ์แบตเตอรี่อัลคาไลน์-แมงกานีส
1970	การประดิษฐ์แบตเตอรี่อัลคาไลน์สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์แบบประจุกลับได้
1986	การประดิษฐ์แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้ฐานน้ำ
1994	การประดิษฐ์แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนแบบประจุกลับได้ฐานน้ำ
2012	การประดิษฐ์แบตเตอรี่สังกะสีแบบไฮบริด

## 2.1.2 ประเภทของแบตเตอรี่

### 1. แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (Primary battery)

แบตเตอรี่ปฐมภูมิ หรือ เซลล์ปฐมภูมิ เป็นแบตเตอรี่ที่ไม่สามารถชาร์จประจุเพื่อนำกลับมาใช้ได้อีกครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ทันทีหลังการประกอบ เช่น แบตเตอรี่อัลคาไลน์ (Alkaline battery) แบตเตอรี่ลิเทียม (Li battery) แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน (Zinc-Carbon battery) เป็นต้น มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในอุปกรณ์พกพาที่ใช้กระแสไฟต่ำและไม่ได้ใช้อย่างต่อเนื่องตลอดเวลาอย่างเช่น วิทยุ นาฬิกา รีโมทคอนโทรล ไฟฉาย เป็นต้น แบตเตอรี่ปฐมภูมิสามารถกักเก็บพลังงานได้สูง (high energy density) อายุการใช้งานสูง แต่เมื่อถูกใช้หมดจะกลายเป็นขยะที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งไม่ควรชาร์จแบตเตอรี่ปฐมภูมิโดยเด็ดขาด เนื่องจากอาจเสี่ยงต่อการระเบิด

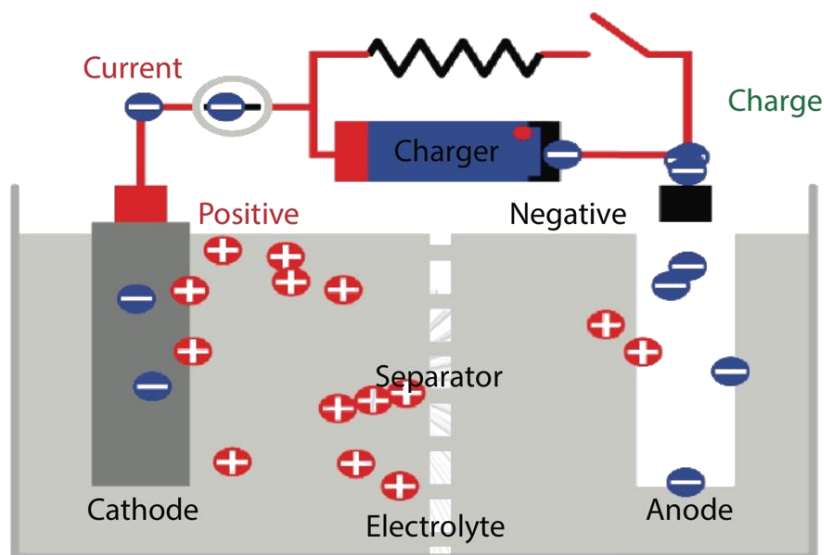


รูปที่ 2.6 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ [20]

### 2. แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Secondary battery)

แบตเตอรี่ทุติยภูมิ หรือ แบตเตอรี่แบบชาร์จซ้ำได้ (rechargeable battery) เป็นแบตเตอรี่ที่สามารถชาร์จประจุเพื่อนำกลับมาใช้ได้หลายครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 2.7 โดยสามารถอัดประจุไฟฟ้า (charging) กลับเข้ามาในแบตเตอรี่หลังการใช้งานหรือคายประจุ (discharging) ได้ เช่น แบตเตอรี่ตะกั่ว-กรด (Lead-acid battery) ถือเป็นแบตเตอรี่แบบประจุกลับได้ชนิดแรกที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในเรือและยานพาหนะอื่นๆ แต่แบตเตอรี่ตะกั่วกรดนั้นค่อนข้างมีขนาดใหญ่เทอะทะเมื่อเทียบกับปริมาณไฟฟ้าที่สามารถเก็บได้ อีกทั้งยังเกิด

ปัญหากระแสไฟกระชาก นอกจากนี้ยังมีแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (Li-ion battery, LIB) ที่ใช้อย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เช่น ใช้ในโทรศัพท์เคลื่อนที่ โน้ตบุ๊กคอมพิวเตอร์ แบตเตอรี่รถยนต์ เป็นต้น [20]

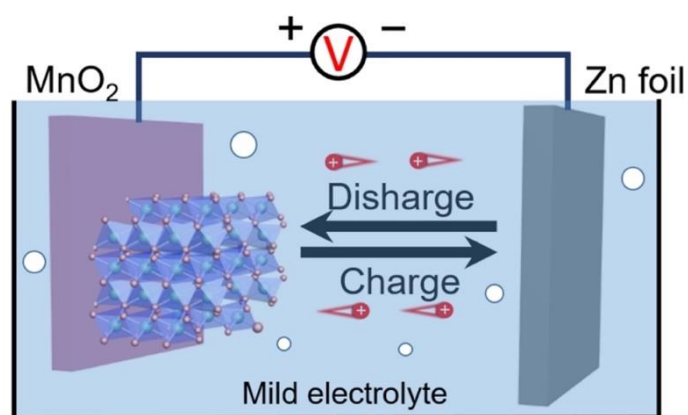
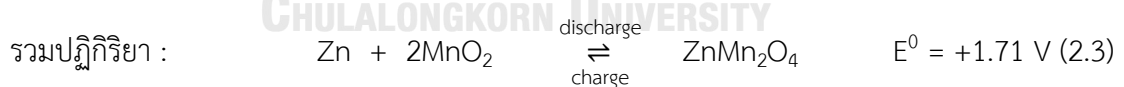
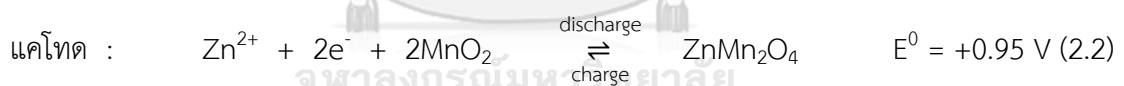
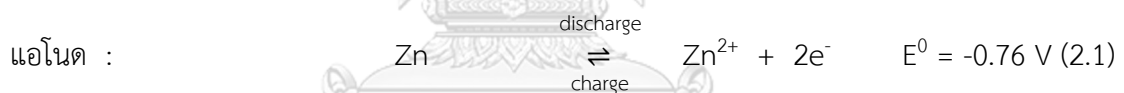


รูปที่ 2.7 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ [20]

ในบรรดาแบตเตอรี่ทุติยภูมิต่างๆ นอกจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนแล้ว แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้เป็นหนึ่งในแบตเตอรี่ทางเลือกที่น่าสนใจ เนื่องจากคุณสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ อาทิเช่น ความจุพลังงานเชิงปริมาตรทางทฤษฎีสูง ( $820 \text{ mAh g}^{-1}$  หรือ  $5,854 \text{ mAh cm}^{-3}$ ) มีความเหมาะสมกับปฏิกิริยารีดอกซ์เพราะมีค่าแรงดันไฟฟ้าต่ำ ( $-0.76 \text{ V vs SHE}$ ) นอกจากนี้โลหะสังกะสียังมีต้นทุนต่ำ มีปริมาณสำรองจำนวนมากในประเทศ มีความปลอดภัยสูง และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ด้วยคุณสมบัติเหล่านี้ แบตเตอรี่ทุติยภูมิ ชนิดสังกะสี-ไอออนจึงได้รับความสนใจในอุตสาหกรรมแบตเตอรี่เป็นอย่างมาก [5]

## 2.2 หลักการทำงานแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้ (Rechargeable zinc-ion batteries; RZIBs)

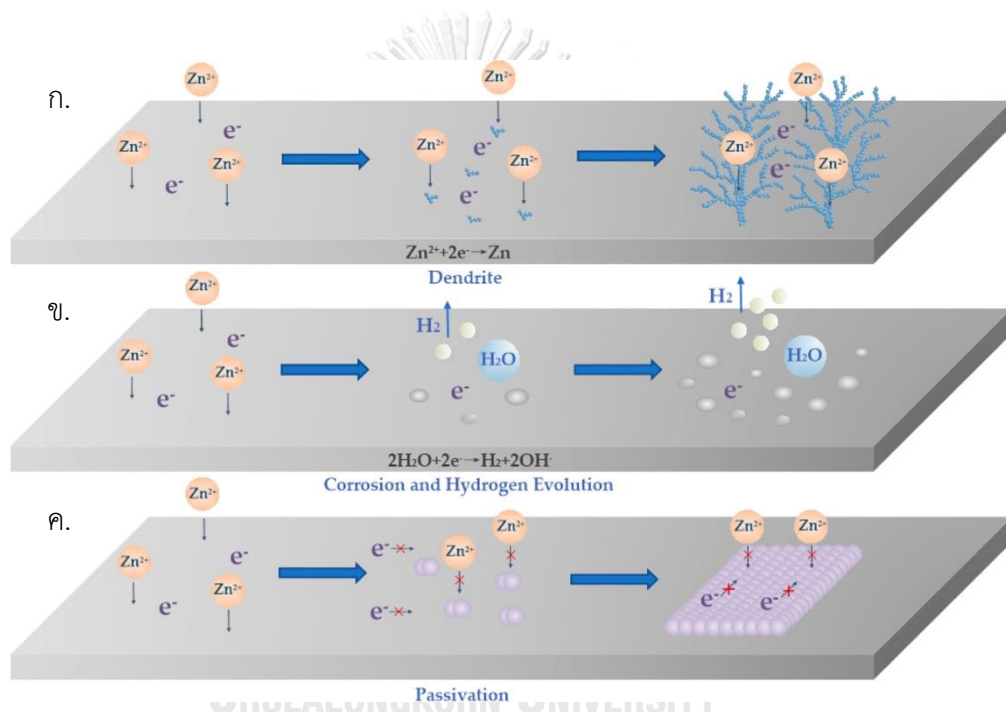
โดยหลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้โดยมีแมงกานีสไดออกไซด์เป็นแคโทด ประกอบไปด้วย 2 กระบวนการ คือ กระบวนการจ่ายไฟฟ้า (discharge) และกระบวนการประจุไฟฟ้า (charge) ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ในกระบวนการจ่ายไฟฟ้า ที่ขั้วแอโนดโลหะสังกะสีจะจ่ายอิเล็กตรอนกลายเป็นสังกะสีไอออนละลายอยู่ในอิเล็กโทรไลต์ผ่านกระบวนการละลายของสังกะสี (zinc stripping) ดังสมการที่ 2.1 โดยสังกะสีไอออนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแคโทดเพื่อแทรกตัวในโครงสร้างของขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์ ( $\text{MnO}_2$ ) เกิดปฏิกิริยาที่เรียกว่าซิงค์อินเตอร์แคลเซชัน (zinc intercalation) ดังสมการที่ 2.2 ส่วนในกระบวนการประจุไฟฟ้า ที่ขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์จะจ่ายอิเล็กตรอนทำให้สังกะสีไอออนหลุดออกจากโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์ผ่านปฏิกิริยาซิงค์ดีอินเตอร์แคลเซชัน (zinc deintercalation) แล้วละลายอยู่ในอิเล็กโทรไลต์ (ปฏิกิริยาผันกลับของสมการที่ 2.2) จากนั้นสังกะสีไอออนจะเคลื่อนที่ไปยังขั้วแอโนดเพื่อพอกพูนเป็นโลหะสังกะสี (zinc plating) เช่นเดิม (ปฏิกิริยาผันกลับของสมการที่ 2.1) [21]



รูปที่ 2.8 หลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบประจุกลับได้ [22]

## 2.3 ปัญหาที่เกิดขึ้นบนขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

ปัจจุบันโลหะสังกะสีถูกนำมาใช้เป็นขั้วแอโนดกันอย่างแพร่หลาย แม้จะมีข้อดีหลายประการ แต่ก็ยังประสบปัญหาซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการนำไปใช้งานจริง จึงจำเป็นต้องมีความเข้าใจอย่างเป็นระบบและละเอียดถี่ถ้วนเกี่ยวกับปัญหาที่เกิดขึ้นบนขั้วสังกะสี ได้มีการศึกษาจากทั้งทดลองและการจำลอง พบว่าปัญหาที่เกี่ยวข้องกับแอโนดเหล่านี้ส่วนใหญ่มาจากการพอกพูนสังกะสีแบบกิ่งก้าน การเกิดก๊าซไฮโดรเจน การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ และการกัดกร่อน ดังแสดงในรูปที่ 2.9



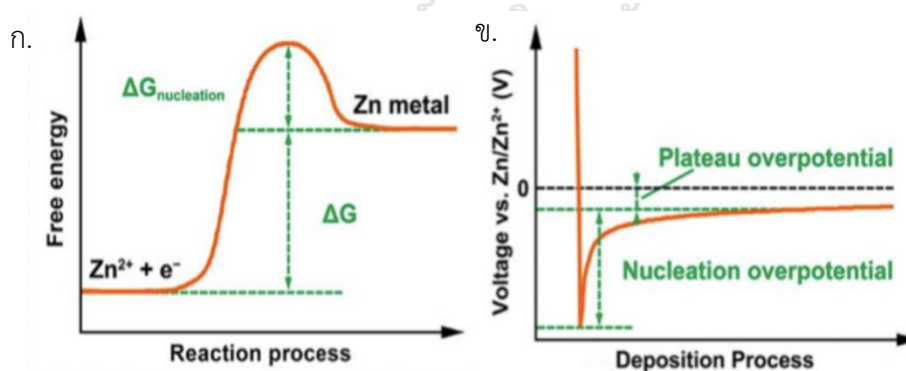
**รูปที่ 2.9** แผนผังไดอะแกรมของ (ก) การพอกพูนสังกะสีแบบแบบกิ่งก้าน (ข) การกัดกร่อนและการเกิดก๊าซไฮโดรเจน (ค) การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ [23]

### 2.3.1 การพอกพูนสังกะสีแบบแบบกิ่งก้าน (Dendrite)

การพอกพูนสังกะสีแบบแบบกิ่งก้าน หรือ เดนไดรต์ เป็นปัญหาที่พบในขั้วแอโนดโลหะทุกชนิด ไม่เว้นแม้แต่โลหะสังกะสี [24] เนื่องจากสังกะสีมีความไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง จึงนำไปสู่การพอกพูนของสังกะสี (zinc deposits) ที่ไม่สม่ำเสมอขณะประจุไฟฟ้า ( $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ ) โดยกิ่งก้านขนาดเล็กที่เกิดขึ้นทำให้เกิดการกระจายตัวของกระแสไฟฟ้าบนผิวขั้วไม่สม่ำเสมอ ซึ่งเร่งการ

เติบโตของกิ่งก้านให้มีขนาดใหญ่ขึ้นจนสามารถเกาะห่อหุ้มตัวคั่นแล้วสัมผัสกับขั้วแคโทดเป็นสาเหตุของแบบเตอรัลต์วงจร (short circuit) โดยกิ่งก้านที่หลุดออกจากขั้ว จะเรียกว่า เดดซิงกะสี (dead zinc) ส่งผลให้ประสิทธิภาพและความจุของแบตเตอรี่ลดลงอย่างรวดเร็ว [25]

ลักษณะการพอกพูนสังกะสีขึ้นอยู่กับทั้งกระบวนการเกิดนิวเคลียสใหม่ของสังกะสีที่พอกพูน (zinc nucleation process) และกระบวนการเติบโต (growth process) [26] โดยในกระบวนการเกิดนิวเคลียสใหม่ของสังกะสีบนผิวขั้ว จำเป็นต้องเอาชนะพลังงานก่อกัมมันต์ ( $G_{\text{nucleation}}$ ) เพื่อก่อตัวเป็นสังกะสีในสถานะของแข็ง ดังแสดงในรูปที่ 2.10 (ก) จากนั้นนิวเคลียสใหม่เหล่านี้จะขยายตัวอย่างต่อเนื่องบนพื้นผิวขั้ว โดยกระบวนการเติบโตของผลึกสังกะสีนั้น เป็นกระบวนการที่ควบคุมการแพร่ ซึ่งได้รับอิทธิพลจากความเข้มข้นของสนามไฟฟ้าและความแตกต่างของความเข้มข้นของสังกะสีไอออนระหว่างพื้นผิวขั้วกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยมีแนวโน้มที่สังกะสีจะพอกพูนและสะสมตัวที่ตำแหน่งเดิม ในการศึกษาช่วงศักย์ไฟฟ้าของนิวเคลียสเอชันสามารถทำได้ยาก เนื่องจากการแยกแยะแหล่งที่มาของโพลาริเซชันของอิเล็กโทรดแต่ละแหล่งทำได้ยาก แต่สามารถจำแนกลักษณะเฉพาะที่สำคัญจากการสังเกตระหว่างพอกพูนได้ 2 ขั้นตอน คือ (1) Nucleation overpotential ( $\eta_n$ ) ซึ่งเป็นขนาดของความต่างศักย์ที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเริ่มเกิดการพอกพูนของสังกะสี และ (2) Plateau overpotential ( $\eta_p$ ) ซึ่งเกิดขึ้นหลังจากเกิดนิวเคลียสเอชันและการเติบโตของสังกะสียังคงดำเนินอย่างต่อเนื่อง ดังแสดงในรูปที่ 2.10 (ข) [27]

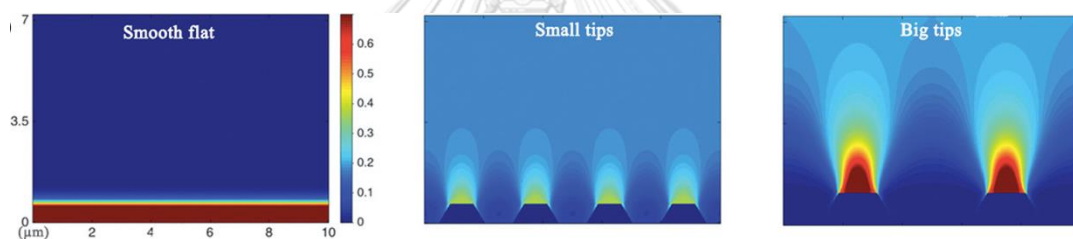


รูปที่ 2.10 (ก) พลังงานก่อกัมมันต์สำหรับกระบวนการนิวเคลียสเอชันของสังกะสี

(ข) โปลาไรเซชันแรงดันไฟฟ้าระหว่างการพอกพูนของสังกะสี [8]

กระบวนการนิวเคลียสของสังกะสีในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรดอ่อน จะได้รับผลกระทบจาก 3 ปัจจัย ได้แก่ สนามไฟฟ้า (electrical field) ความเข้มข้นของไอออน (ion concentration) และพลังงานพื้นผิว (surface energy) [28]

(1) สนามไฟฟ้า ความเข้มของสนามไฟฟ้าบนขั้วที่ต่างกัน จะทำให้เกิดการแพร่แต่ละจุดบนผิวขั้วต่างกันด้วย ส่งผลให้เกิดการพอกพูนสังกะสีที่ไม่สม่ำเสมอ และเกิดการพอกพูนที่เป็นปลายแหลมขนาดเล็ก (small tips) โผล่ขึ้นบนพื้นผิว [29] ซึ่งที่ยอดปลายแหลมจะมีความเข้มของสนามไฟฟ้าสูงกว่าบริเวณอื่นมาก เนื่องจากที่ยอดปลายแหลมจะมีความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าสูงที่พื้นผิว และเมื่อการพอกพูนดำเนินต่อเนื่องยอดปลายแหลมขนาดเล็กที่ก่อตัวขึ้นเหล่านี้ จะขยายไปเป็นปลายแหลมที่มีขนาดใหญ่หรือทิวเปฟเฟกต์ (tip effects) โดยสังกะสีที่อยู่ใกล้ปลายแหลมจะได้รับพลังงานต่อนิวเคลียสเพิ่มขึ้น ซึ่งก่อให้เกิดกิ่งก้านในภายหลัง [30] ดังแสดงในรูปที่ 2.11



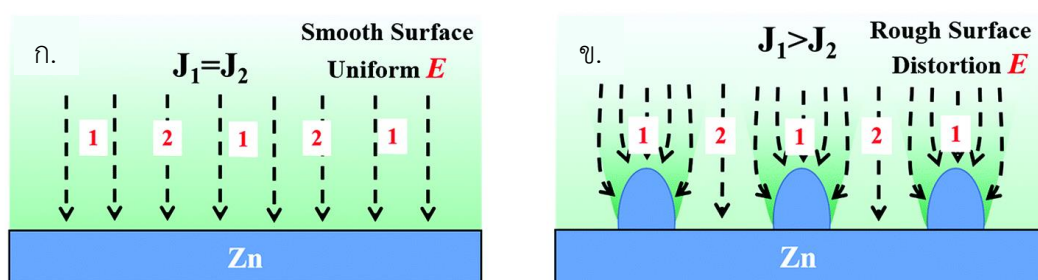
รูปที่ 2.11 การจำลองสนามไฟฟ้าของการเกิดทิวเปฟเฟกต์ [8]

(2) ความเข้มข้นของไอออนสังกะสีบนผิวขั้วที่แตกต่างกัน ก็มีบทบาทสำคัญในกระบวนการเกิดนิวเคลียสใหม่เช่นกัน โดยที่บริเวณที่ความเข้มข้นของไอออนสังกะสีสูง จะมี nucleation barrier ลดลง ส่งผลให้เกิดการพอกพูนของสังกะสีง่ายขึ้นและสม่ำเสมอ [31]

(3) พลังงานพื้นผิว โดยบริเวณที่พลังงานพื้นผิวสูง จะสามารถลด nucleation barrier ได้ดีผ่านการสร้างนิวเคลียสมากมาย ส่งผลให้เกิดการพอกพูนบนพื้นผิวที่สม่ำเสมอ [32]

นอกจากนี้ลักษณะพื้นผิวของขั้วอิเล็กโทรดสามารถส่งผลต่อการพอกพูนสังกะสี โดยพื้นผิวขั้วที่เรียบ จะส่งผลให้ความเข้มของสนามไฟฟ้า (electric field intensity) และฟลักซ์การแพร่ของไอออนสังกะสีในอิเล็กโทรไลต์ (diffusion flux) กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ส่งผลให้ไม่เกิดการสร้างกิ่งก้านบนขั้ว ดังแสดงในรูปที่ 2.12 (ก) แต่ถ้าผิวขั้วมีความไม่สม่ำเสมอบริเวณที่มีปลายยื่นออกจากผิวหรือพื้นผิวที่ขรุขระ จะส่งผลให้เกิดความแตกต่างของความเข้มของสนามไฟฟ้าบนพื้นผิวและฟลักซ์

การแพร่ของไอออนในอิเล็กโทรไลต์กระจายตัวไม่สม่ำเสมอ ซึ่งสามารถกระตุ้นให้เกิดกึ่งก้านบนผิวขั้วได้ โดย บริเวณ  $J_1$  พบว่ามีฟลักซ์การแพร่ที่สูงในบริเวณที่ยื่นออกมา และบริเวณ  $J_2$  มีฟลักซ์การแพร่ที่ต่ำในบริเวณพื้นผิวราบเรียบของขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งส่งผลให้เกิดการพอกพูนของสังกะสีบนบริเวณ  $J_1$  มากกว่าบริเวณที่บริเวณ  $J_2$  ดังแสดงในรูปที่ 2.12 (ข) [33]



รูปที่ 2.12 กลไกการเปลี่ยนแปลงฟลักซ์การแพร่บนพื้นผิวอิเล็กโทรดที่ส่งผลต่อพอกพูนสังกะสี  
(ก) อิเล็กโทรดแบบผิวเรียบ (ข) อิเล็กโทรดแบบผิวหยาบ [33]

นอกจากนี้หากการเกิดกึ่งก้านอันใหม่และการเกิดการกัดกร่อนของสังกะสีเกิดขึ้นพร้อมๆ กัน จะนำไปสู่การเกิดเตดสังกะสี ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพकुลอมบิกต่ำ ประสิทธิภาพรอบการทำงานของ แบตเตอรี่ลดลง และจนกระทั่งสามารถเกิดการลัดวงจรของแบตเตอรี่ได้ [34]

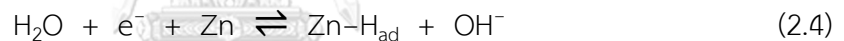
### 2.3.2 การเกิดก๊าซไฮโดรเจน (Hydrogen evolution reaction; HER)

การเกิดก๊าซไฮโดรเจนมักมาพร้อมกับการกัดกร่อน ซึ่งเกิดขึ้นที่พื้นผิวของขั้วแอโนดในระหว่างการประจุไฟฟ้า (charging) ซึ่งเป็นปัญหาสำคัญอีกประการหนึ่งของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน (Zinc-ion battery) เนื่องจากสังกะสีมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) ต่ำกว่าของไฮโดรเจน ทำให้น้ำมีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยารีดักชันเกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจนในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกลางหรือกรดอ่อนได้ง่าย [35] โดยก๊าซไฮโดรเจน ( $H_2$ ) ที่เกิดขึ้นจะทำให้ความดันภายในแบตเตอรี่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้แบตเตอรี่บวมหรือระเบิดออกได้ และถือว่าการลดอายุการใช้งานของแบตเตอรี่อีกด้วย นอกจากนี้ยังทำให้น้ำในอิเล็กโทรไลต์ลดลงจนแห้ง และยังส่งผลให้ pH เพิ่มขึ้นที่เนื่องจาก  $OH^-$  ที่เกิดจากการแตกตัวของน้ำ อีกทั้งยังเกิดกัดกร่อนบนพื้นผิวสังกะสีอีกด้วย ทำให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลง ในขณะที่เดียวกันการใช้  $H^+$  ในน้ำส่งผลให้เกิดการสะสมตัวของไอออน  $OH^-$  ที่ตกค้าง



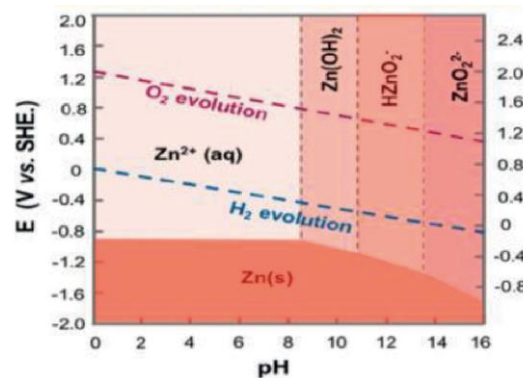
ใกล้เคียงรอยต่อแอโนดกับอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสามารถไปรวมตัวกับไอออนบวกของ  $Zn^{2+}$  และสารประกอบอื่นๆในอิเล็กโทรไลต์ แล้วเกิดเป็นสารประกอบสังกะสีที่ไม่นำไฟฟ้า ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการกระจายตัวที่สม่ำเสมอของสนามไฟฟ้าบนพื้นผิว [36]

ในทางทฤษฎีพบว่าศักย์สมดุล (equilibrium potential) ของ  $Zn^{2+}/Zn$  จะต่ำกว่า  $H_2O/H_2$  เสมอไม่ว่าจะที่ pH ใดก็ตาม ซึ่งบ่งบอกถึงก๊าซไฮโดรเจนที่สามารถเกิดขึ้นเองได้ และเกิดการกัดกร่อนบนพื้นผิวสังกะสีได้ ดังแสดงโดยแผนภูมิ Pourbaix ในรูปที่ 2.13 ซึ่งพบว่าบริเวณของสังกะสีที่เสถียรในรูปของแข็งจะไม่ทับซ้อนกับ electrochemical window ของน้ำ (บริเวณระหว่างเส้นประสีแดงและสีน้ำเงิน ในรูปที่ 2.13) ตลอดช่วงทุก pH ซึ่งแสดงเป็นนัยว่าการอยู่ร่วมกันของสังกะสีและน้ำนั้นจะไม่เสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ ดังนั้นน้ำจะลดลงและเกิดก๊าซไฮโดรเจนขึ้น และเมื่อพิจารณาปัจจัยทางจลนศาสตร์ โดยกระบวนการเกิดก๊าซไฮโดรเจนในแคโทดรีสังกะสี-ไอออนสามารถแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอน คือ (1) Volmer step (ดังสมการที่ 2.4) ซึ่งเป็นขั้นตอนควบคุมความเร็วของปฏิกิริยาการเกิดก๊าซไฮโดรเจนบนขั้วสังกะสีและ (2) Heyrovsky step (ดังสมการที่ 2.5) หรือ Tafel step (ดังสมการที่ 2.6) และสมการรวมการเกิดก๊าซไฮโดรเจนดังสมการที่ 2.7 ดังต่อไปนี้ [37]



โดยที่ Zn คือ อะตอมของสังกะสีบนขั้ว และ  $H_{ad}$  คือ adsorbed intermediate H ตามลำดับ

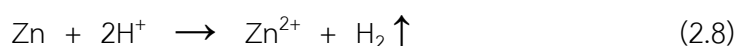
นอกจากนี้การใส่สารเติมแต่งให้กับแอโนดหรืออิเล็กโทรไลต์ หรือปรับปรุงส่วนต่อประสานระหว่างแอโนด-อิเล็กโทรไลต์ ก็สามารถยับยั้งการเกิดก๊าซไฮโดรเจนได้ [38]



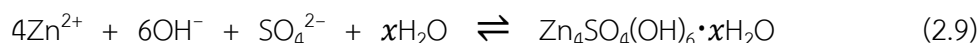
รูปที่ 2.13 แผนภาพ Pourbaix ของสังกะสี [3]

### 2.3.3 การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ (Passivation) และการกัดกร่อน (Corrosion)

ปฏิกิริยาข้างเคียงบางอย่างอาจเกิดขึ้นระหว่างการทำงานของแบตเตอรี่เนื่องจาก แอคทีฟ อินเทอร์เฟซ (active interface) ที่ส่วนต่อประสานระหว่างอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ [39] โดยจะเกิดการกัดกร่อนและเกิดก๊าซไฮโดรเจนบนพื้นผิวขั้วสังกะสีในอิเล็กโทรไลต์  $ZnSO_4$  ที่มีค่า pH ประมาณ 4-5 ดังสมการที่ 2.8



โดยแรงเคลื่อนไฟฟ้า (Electromotive force, E) หรือศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเนื่องจากการถ่ายเท อิเล็กตรอนระหว่างตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์ในปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งสามารถคำนวณด้วยสมการของ เนินสต์ (Nernst Equation) เพื่อใช้ตัดสินว่าปฏิกิริยานี้เป็นไปได้ในทางทฤษฎีหรือไม่ จากการคำนวณ พบว่า  $E^\circ$  เท่ากับ 0.46 V ซึ่งมีค่าเป็นบวก บ่งชี้ว่าปฏิกิริยาการกัดกร่อนสามารถเกิดขึ้นเองได้ตามหลัก อุณหพลศาสตร์ [40] อย่างไรก็ตาม โลหะสังกะสีที่บริเวณการกัดกร่อนจะละลายเนื่องจากการสูญเสีย อิเล็กตรอน และน้ำในสารละลายที่เป็นกลางจะรับอิเล็กตรอนเพื่อสร้างไฮโดรเจน ( $H_2$ ) ส่งผลให้ ปริมาณไฮดรอกไซด์ ( $OH^-$ ) ในอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น ซึ่งได้รับการยืนยันแล้วว่าความเข้มข้นของ  $OH^-$  ที่เพิ่มขึ้นนี้จะทำปฏิกิริยากับอิเล็กโทรไลต์แล้วได้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถ ย้อนกลับได้เกาะบนพื้นผิวแอโนด อาทิเช่น  $Zn(OH)_2$  และ  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot xH_2O$  (ZHS) (ดังสมการที่ 2.9) ที่เป็นโครงสร้างหกเหลี่ยม (hexagonal structure) ที่สามารถเกิดได้ในอิเล็กโทรไลต์  $ZnSO_4$  ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของ passivation layer จึงถือได้ว่าการกัดกร่อนและ passivation เกิดขึ้น พร้อมกัน [41]



การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้บนขั้วแอโนดอาจเกิดจากแรงดึงดูดไฟฟ้า สถิต (electrostatic interaction) ในระหว่างการทำงานของแบตเตอรี่ จากกระบวนการจ่ายไฟฟ้า (discharge) พบว่า สังกะสีไอออน ( $Zn^{2+}$ ) ที่แตกตัวมาจากโลหะสังกะสี ( $Zn_{(s)}$ ) ทำให้พื้นผิวแอโนด เต็มไปประจุบวก แล้วมีแนวโน้มที่จะรวมตัวประจุลบของ  $SO_4^{2-}$  และ  $OH^-$  ที่รอยต่อของอิเล็กโทรด กับอิเล็กโทรไลต์เกิดเป็น ZHS ซึ่งทำให้อิเล็กโทรไลต์อิ่มตัวได้ง่ายและตกตะกอนบนผิวแอโนด [42] ชั้นฟิล์มที่เป็นฉนวน (passive film) และการใช้น้ำอย่างต่อเนื่องส่งผลเสียต่อการละลาย/พอกพูนของ

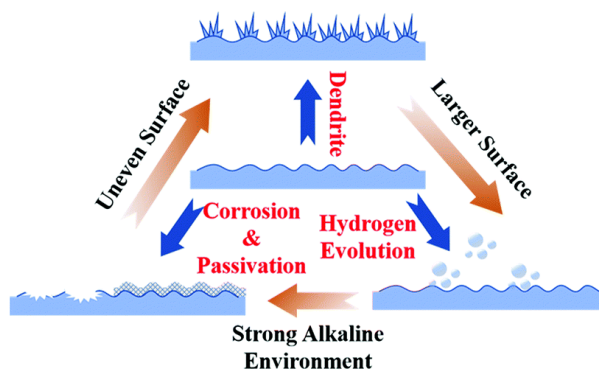
สังกะสี (Zn plating/stripping) บนพื้นผิวแอโนดเนื่องจากอิมพีแดนซ์ของพื้นผิวที่เพิ่มขึ้นและอิเล็กโทรไลต์ไม่เพียงพอ

นอกจากนี้ passivation ยังสามารถเกิดที่ขั้วแคโทด  $\text{MnO}_2$  ได้อีกด้วย โดย  $\text{H}^+$  co-insertion ในโครงสร้างของ  $\text{MnO}_2$  แสดงดังสมการที่ 2.10 ในขณะที่  $\text{Zn}^{2+}$  สามารถ co-insertion ดังสมการที่ 2.11 เป็นกลไกการจัดเก็บพลังงานในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรดอ่อน [43]



$\text{H}^+$  สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้าง  $\text{MnO}_2$  ได้ เนื่องจากการแพร่ของ  $\text{H}^+$  เร็วกว่า  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{H}^+$  มีแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตที่อ่อนกว่ากับ host lattice ของ  $\text{MnO}_2$  เช่นเดียวกับกับขั้วแอโนด ซึ่ง  $\text{OH}^-$  ที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่า pH ในอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิด ZHS ดังสมการที่ 2.9 โดยชั้น ZHS ที่เกิดขึ้นนี้จะขัดขวางการขนส่งไอออนบนขั้วแคโทด ส่งผลให้อิมพีแดนซ์ไฟฟ้าเคมีเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม passivation ที่ขั้วแคโทดจะไม่รุนแรงเท่า passivation ที่ขั้วแอโนด เนื่องจาก passivation ที่ขั้วแคโทดเป็นปฏิกิริยาที่สามารถย้อนกลับได้ และ ZHS สามารถละลายในอิเล็กโทรไลต์ได้ เมื่อเกิด  $\text{H}^+$  extraction จากขั้วแคโทด [44]

ปัญหาที่เกิดขึ้นบนขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออนทั้ง 3 นี้ มีความเกี่ยวข้องกันอย่างใกล้ชิดและส่งเสริมซึ่งกันและกัน โดยการก่อตัวของเดนไดรต์ที่หลวมและมีรูพรุนจะเพิ่มพื้นที่สัมผัสระหว่างอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งส่งผลให้เกิดก๊าซไฮโดรเจนที่รุนแรงขึ้น ในขณะที่การกัดกร่อนและการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ทำให้พื้นผิวแอโนดสังกะสีไม่เรียบ ซึ่งส่งเสริมการก่อตัวของเดนไดรต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.14 ดังนั้นเมื่อปัญหาใดปัญหาหนึ่งถูกระงับอย่างสมบูรณ์ ปัญหาอื่นๆ ก็จะบรรเทาลงด้วย [33]



รูปที่ 2.14 ความสัมพันธ์ของปัญหาที่เกิดขึ้นบนขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน [33]

## 2.4 สารเคลือบผิวบนขั้วแอโนดแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

แบตเตอรี่สังกะสีไอออนประสบปัญหาจากเกิดเดนไดรต์และการกัดกร่อนที่ไม่สามารถควบคุมได้บนขั้วแอโนด เนื่องจากขั้วสังกะสีแอโนดสัมผัสกันโดยตรงกับอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นน้ำ [45] และการกระจายที่ไม่สม่ำเสมอของสนามไฟฟ้า ดังนั้น การปรับปรุงส่วนต่อประสาน (interface modification) ด้วยการเคลือบผิวจึงเป็นกลยุทธ์ที่มีประสิทธิภาพสำหรับป้องกันพื้นผิวขั้วสังกะสีแอโนดได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทำให้อายุการใช้งานของแบตเตอรี่ยาวนานขึ้น โดยสามารถแบ่งชนิดสารเคลือบผิวออกเป็น 5 ประเภท ได้แก่ คาร์บอน โลหะ สารประกอบอนินทรีย์ พอลิเมอร์ และไฮบริด

### 2.4.1 คาร์บอน (Carbon)

คาร์บอน เป็นวัสดุที่มีอยู่ตามธรรมชาติ มีการนำไฟฟ้าสูง ราคาต่ำ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและความเสถียรสูง ซึ่งคาร์บอนที่มีหมู่ฟังก์ชันต่างกันจะมีการดูดซับและการใช้พลังงานในการจับกับไอออน  $Zn^{2+}$  ต่างกัน [46] ดังนั้น การศึกษาจำนวนมากจึงมุ่งเน้นไปที่การหาแอโนดด้วยวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก อาทิเช่น คาร์บอนแบล็ค (CB) อะเซทิลีนแบล็ค (AB) ถ่านกัมมันต์ (AC) ท่อนาโนคาร์บอน (CNT) คาร์บอนไฟเบอร์ (CF) และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) มักถูกนำมาใช้เป็นชั้นเคลือบผิวที่เป็นสื่อกระแสไฟฟ้าเพื่อช่วยหลีกเลี่ยงการสะสมประจุในระหว่างการทำงานของแบตเตอรี่ โดยคาร์บอนจะช่วยขึ้นนำการแพร่กระจายของไอออน  $Zn^{2+}$  ทำให้มีตำแหน่งที่เกิดนิวเคลียสใหม่มาก ส่งผลให้ประจุกระจายตัวสม่ำเสมอบนพื้นผิวแอโนด ซึ่งนำไปสู่การสะสมตัวของสังกะสีที่สม่ำเสมอและปราศจากกิ่งก้าน ซึ่งมีส่วนช่วยในการปรับปรุงประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมี โดยความหนาที่เหมาะสมของชั้นคาร์บอนไม่เพียงแต่ปรับปรุงจลนพลศาสตร์การแพร่กระจายของไอออน  $Zn^{2+}$  เท่านั้น แต่ยังช่วยยับยั้งการกัดกร่อนบนขั้วสังกะสีอีกด้วย [47] อย่างไรก็ตามวัสดุคาร์บอนส่วนใหญ่จำเป็นต้องรวมกับตัวประสานหรือกาว เพื่อให้คาร์บอนยึดติดกันเองและยึดติดกับพื้นผิวขั้วได้ดี แต่กาวซึ่งเป็นฉนวนไฟฟ้า อาจส่งผลต่อการกระจายสนามไฟฟ้า ถ้ามีปริมาณกาวมากเกินไป อาจทำให้เกิดการรวมตัวของกาวในระหว่างการเตรียมสารละลาย ซึ่งจะขัดขวางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ [5]

#### 2.4.2 โลหะ (Metal)

โลหะบางชนิดถือเป็นวัสดุเคลือบที่น่าสนใจสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน เนื่องจากมีความสามารถในการจับกับโลหะสังกะสี (Zn affinity) และค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) ที่ดี โดยที่ความเป็นสังกะสี (zincophilicity) สามารถเพิ่มได้ด้วยจำนวนของตำแหน่งนิวเคลียสของ  $Zn^{2+}$  จึงช่วยสะสม  $Zn^{2+}$  ให้มีความสม่ำเสมอ แต่โลหะบางชนิดที่มีสนามไฟฟ้าบนพื้นผิวที่สม่ำเสมอเนื่องมาจากการนำไฟฟ้าที่ดี จึงสามารถดูดซับไอออน  $Zn^{2+}$  และเร่งการเคลื่อนที่ของไอออน  $Zn^{2+}$  ดังนั้นการเคลือบโลหะจึงสามารถยับยั้งการเกิดกิ่งก้านขนาดใหญ่และความไม่สม่ำเสมอได้อย่างมีประสิทธิภาพ [48] ในขณะนี้ มีโลหะหลายประเภท เช่น ทอง, เงิน, ทองแดง และ อินเดียม ที่นำมาเคลือบบนพื้นผิวขั้วโลหะสังกะสี และพบว่าประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ดีขึ้น เนื่องจาก ช่วยลดพลังงานในการนิวเคลียสใหม่จึงทำให้เกิดการสะสมสังกะสีที่สม่ำเสมอ ตลอดจนความสามารถในการป้องกันการกัดกร่อนที่ดี โดยการเคลือบโลหะบนพื้นผิวโลหะสังกะสี สามารถทำได้ 2 วิธี คือ วิธีการพลาสมาสปัตเตอริง (plasma sputtering) โดยที่วิธีการนี้จะต้องมีสภาวะการทำงานที่ค่อนข้างรัดกุมซึ่งจะทำให้เกิดปัญหาในการใช้งานจริง นอกจากนี้ในขั้นตอนการระเหยความร้อนด้วยระบบสุญญากาศที่สูงจะส่งผลให้มีการใช้พลังงานที่สูงด้วยเช่นกัน และวิธีที่สอง คือ วิธีการแทนที่โลหะ (metallic replacement reaction) โดยที่โลหะที่มีความสามารถในการรีดิวซ์น้อยกว่าหรือค่าศักย์ไฟฟ้า ( $E^0$ ) มากกว่าสังกะสี จะถูกรีดิวซ์ด้วยโลหะสังกะสีที่จุ่มอยู่ในสารละลาย โดยวิธีการนี้สามารถนำไปใช้งานได้ เนื่องจากมีความคุ้มค่าและมีขั้นตอนที่ง่าย แต่ถ้าไม่ควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี จะส่งผลให้เกิดการเคลือบที่มีความหนาไม่สม่ำเสมอ แต่ปัญหานี้อาจแก้ไขได้ด้วยการใช้สารละลายโลหะที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อน

โดยสรุปแล้วการที่โลหะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงส่งผลให้มีสนามไฟฟ้าที่พื้นผิวมีความสมดุล นอกจากนี้โลหะบางชนิดยังมีความสามารถในการป้องกันการกัดกร่อนที่ดี โดยยับยั้งการกัดกร่อนของสังกะสีที่อยู่ในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นน้ำ นอกจากนี้โลหะยังสามารถทำหน้าที่เป็นชั้นเริ่มต้นเพื่อกระตุ้นการเกิดนิวเคลียสของสังกะสีบนผิวขั้วแอโนดที่เป็นสังกะสี และจากการเชื่อมโยงที่แข็งแกร่งระหว่างโลหะสังกะสีและอะตอมของโลหะส่งผลให้เกิดนิวเคลียสจำนวนมากในการพอกพูนของสังกะสี [5]

### 2.4.3 สารประกอบอนินทรีย์ (Inorganic)

สารประกอบอนินทรีย์ มีข้อดีหลายประการ ไม่ว่าจะเป็นมีความเสถียรสูง เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และต้นทุนต่ำ โดยสารประกอบอนินทรีย์มีหลายประเภท เช่น โลหะออกไซด์ โลหะซัลไฟด์ โลหะคาร์ไบด์ โลหะคาร์บอนเนต และอื่นๆ ได้รับการยอมรับว่าเป็นวัสดุเคลือบผิวที่มีประสิทธิภาพสำหรับขั้วสังกะสีแอโนด ซึ่งชั้นเคลือบสารประกอบอนินทรีย์ควรมีคุณสมบัติดังนี้

- 1) มีความเฉื่อยทางเคมีและไฟฟ้าเคมี เพื่อหลีกเลี่ยงการทำปฏิกิริยาของสังกะสีไอออนที่ผิวขั้วกับอิเล็กโทรไลต์ และหลีกเลี่ยงการกัดกร่อนที่ผิวขั้วจากอิเล็กโทรไลต์
- 2) มีเสถียรภาพทางกลที่ดี เพื่อยับยั้งการเจริญเติบโตของกิ่งก้านในระหว่างปฏิกิริยาการละลายและพอกพูนของแบตเตอรี่
- 3) ความสามารถในการเปียกที่พื้นผิว (surface wettability) กับอิเล็กโทรไลต์ดี และมีความมีพรุนสูง เพื่ออำนวยความสะดวกในการแพร่กระจายไอออน ดังนั้นการเคลือบด้วยสารประกอบอนินทรีย์จึงเหมือนสร้างกำแพงมากระหว่างขั้วสังกะสีแอโนดกับอิเล็กโทรไลต์ นอกจากนี้ สารประกอบอนินทรีย์บางชนิดยังมีค่าการนำไฟฟ้า (conductivity) ของ  $Zn^{2+}$  สูง และหมายเลขการเคลื่อนที่ (transfer number) ของ  $Zn^{2+}$  สูง สามารถช่วยการกระจายฟลักซ์ของไอออนสังกะสี  $Zn^{2+}$  [5] ในขณะที่สารประกอบอนินทรีย์บางชนิดมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง และค่าการนำไฟฟ้าต่ำ ทำให้เกิดการสะสมตัวของไอออนสังกะสีด้วยกลไกการทำงานที่แตกต่าง ซึ่งสามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของกิ่งก้านและปฏิกิริยาข้างเคียง ช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพไฟฟ้าเคมีของขั้ว อย่างไรก็ตามจากมุมมองของการขนส่งไอออนและอิเล็กตรอน ชั้นเคลือบผิวที่หนาแน่นจะเป็นอุปสรรคต่อการถ่ายเทของไอออนบนพื้นผิวอิเล็กโทรด และการใช้วัสดุป้องกันเฉื่อยทางไฟฟ้าเคมีเหล่านี้ อาจลดประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ได้ในระดับหนึ่ง [48]

### 2.4.4 พอลิเมอร์ (Polymer)

การเคลือบพอลิเมอร์เป็นทางเลือกที่ดีในการปกป้องขั้วสังกะสีแอโนด เนื่องจากมีความยืดหยุ่นและรูพรุนของโครงสร้าง นอกจากนี้ยังสามารถปรับแต่งกลุ่มขั้วได้ และมีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม หลักการออกแบบพื้นฐานของการเคลือบพอลิเมอร์สำหรับขั้วสังกะสีแอโนด มีดังต่อไปนี้

- ประการแรก คือ สารเคลือบควรนำไอออนแต่ไม่นำอิเล็กตรอน
- ประการที่สอง คือ การเคลือบพอลิเมอร์ควรมีความหนาแน่นและไม่ละลายในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นน้ำ
- ประการที่สาม คือ ชั้นเคลือบควรมีความชอบน้ำเพื่อนำพาการแพร่กระจายของไอออนในสารเคลือบ
- ประการสุดท้าย คือ ควรมีการยึด

คือ ควรมีการยึดเกาะที่แข็งแรงกับพื้นผิวโลหะสังกะสี และมีคุณสมบัติทางกลที่ดี พอลิเมอร์หลายชนิด ถูกใช้เป็นสารเคลือบป้องกันสำหรับขั้วสังกะสีแอโนด [49] โดยสารเคลือบพอลิเมอร์ เช่น PA, กาว 502, พอลิไวนิลบิวทิล (PVB) และพอลิอะคริโลไนไตรล์ (PAN) มักใช้เป็น SEI เทียม โดยปกติแล้ว พอลิเมอร์เหล่านี้จะแสดงค่าการนำไฟฟ้าไอออนที่ดีและกลุ่มโมเลกุลที่มีขั้วจำนวนมาก ซึ่งทำปฏิกิริยากับไอออนของโลหะที่ละลายน้ำได้ โดยสารเคลือบไม่เพียงแต่ปกป้องสังกะสีจากอิทธิพลของน้ำได้ อย่างมีประสิทธิภาพเท่านั้น แต่ยังสามารถต้านทานการเกิดตำแหน่งนิวเคลียสใหม่ที่มีความสม่ำเสมอของการพอกพูน/ละลาย (plating/stripping) ของสังกะสีอีกด้วย นอกจากนี้สารเคลือบพอลิเมอร์บางชนิดยังสามารถลดจำนวนโมเลกุลของน้ำที่เป็นอันตรายที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาข้างเคียง และยับยั้งปฏิกิริยาข้างเคียงได้อย่างมีประสิทธิภาพ เช่น การเกิดไฮโดรเจน การกัดกร่อน และการเกิด passivation [48] จากการวิเคราะห์ทางทฤษฎีแสดงให้เห็นว่าการเคลือบพอลิเมอร์สามารถยับยั้งการเติบโตของกิ่งก้านของสังกะสีในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นน้ำได้ โดยใช้การป้องกันแบบเชิงกลจากโครงสร้างที่มีรูพรุน และจลนพลศาสตร์จากไอออนที่แพร่กระจายอย่างรวดเร็ว [49] กล่าวอีกนัยหนึ่งคือพอลิเมอร์ที่มีกลุ่มขั้วที่สูงสามารถให้ตำแหน่งการดูดซับหรือการโคออดิเนชันกับไอออนสังกะสี และเคลื่อนย้าย  $Zn^{2+}$  ไปยังพื้นผิวปฏิกิริยาตามสายโซ่พอลิเมอร์ได้อย่างว่องไว นอกจากนี้ พอลิเมอร์ยังสามารถทำหน้าที่เป็นชั้นป้องกันไฟฟ้าสถิตเพื่อจำกัดเดนไดรต์ โดยหลีกเลี่ยงการสะสมของ  $Zn^{2+}$  หรืออิเล็กตรอน การยึดเกาะที่ดีของพอลิเมอร์ที่ยึดหยุ่นจะช่วยยับยั้งปฏิกิริยาข้างเคียงของการกัดกร่อนของน้ำหรือออกซิเจน ( $O_2$ ) ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ดีขึ้น [5]

#### 2.4.5 ไฮบริด (Hybrid)

การเคลือบพื้นผิวของขั้วสังกะสีแอโนดมีหลายประเภท โดยที่วัสดุแต่ละชนิดมีข้อดีและข้อจำกัดของตนเอง ตัวอย่างเช่น โลหะที่ทำให้เกิดการสะสมของสังกะสีอย่างสม่ำเสมอ แต่มีราคาแพง ส่วนสารอินทรีย์มีโครงสร้างเป็นรูพรุนทำให้เกิดการพอกพูน/ละลาย (plating/stripping) ของสังกะสีอย่างรวดเร็วแต่จะเปราะและแตกหักง่ายหลังจากการใช้งาน ขณะที่พอลิเมอร์มีความยืดหยุ่น แต่มีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ ซึ่งจะเพิ่มโพลาริเซชันของการพอกพูน/ละลาย (plating/stripping) ของสังกะสีอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจาก เพิ่ม nucleation barrier และจำกัดของการแพร่ของ  $Zn^{2+}$  ในทางกลับกันพอลิเมอร์ที่ชอบน้ำจะละลายได้ง่ายในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นน้ำ ซึ่งทำให้สูญเสียการป้องกันบนขั้วสังกะสีแอโนด ดังนั้น การเตรียมสารเคลือบคอมพอสิตหรือไฮบริดจึงเป็น

วิธีการใหม่ในการปกป้องข้าวสังกะสีแอนโด [48] จากวิธีการที่กล่าวมาด้านบน การยับยั้งกิ่งก้านของสังกะสีเกี่ยวข้องกับวัสดุที่เคลือบผิวเพียงชนิดเดียวเท่านั้น เช่น วัสดุคาร์บอน, อนุภาคนาโนของโลหะ, สารประกอบอินทรีย์ และพอลิเมอร์ ยังมีข้อจำกัดในการปรับปรุงประสิทธิภาพของข้าวสังกะสีแอนโด การรวมวิธีการต่างๆ เหล่านี้อาจเป็นประโยชน์ต่อการพอกพูนของสังกะสีที่สม่ำเสมอมากขึ้น เนื่องจากมีหน้าที่ที่หลากหลายและการเสริมหน้าที่จนเกิดรูปแบบใหม่ของไฮบริด การเคลือบแบบไฮบริดมักจะถูกนำมาใช้ด้วยวิธีการเคลือบแบบ ex-situ ซึ่งคือ นำสารประกอบหรือธาตุต่างๆ ที่ทำปฏิกิริยาเสร็จเรียบร้อยแล้ว ค่อยนำมาเคลือบข้าวภายหลัง โดยเมื่อเทียบกับวัสดุเคลือบอื่นๆ การเคลือบแบบไฮบริดสามารถใช้วัสดุประเภทต่างๆ ได้อย่างเต็มที่ และจะเป็นทางออกที่ดีกว่าในการแก้ปัญหาการเกิดกิ่งก้านของสังกะสี การเคลือบแบบไฮบริดจะช่วยแก้ไขข้อจำกัดในด้านประสิทธิภาพการป้องกันบนข้าวสังกะสีแอนโด [5]





## 2.5 คุณลักษณะและคำจำกัดความของแบตเตอรี่

### 2.5.1 กระแสไฟฟ้า (Current, I)

กระแสไฟฟ้า คือ อัตราการเคลื่อนที่ของประจุไฟฟ้าในวงจรไฟฟ้า โดยกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากจุดที่มีศักย์ไฟฟ้าต่ำไปยังจุดที่มีศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าผ่านวัสดุตัวนำ โดยสามารถคำนวณได้จากผลรวมของประจุไฟฟ้าที่เคลื่อนที่ผ่านหน้าตัดจุดหนึ่งๆ ของตัวนำในหนึ่งหน่วยเวลา ดังสมการที่ 2.12 [50]

$$I = \frac{Q}{t} \quad (2.12)$$

โดย I คือ กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์; A)

Q คือ ผลรวมของประจุไฟฟ้า (คูลอมป์; C)

และ t คือ เวลา (วินาที; s)

### 2.5.2 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density, i)

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า คือ อัตราส่วนของกระแสไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ เป็นปริมาณเวกเตอร์ที่มีทิศตามทิศของสนามไฟฟ้าสำหรับประจุบวก และทิศตรงข้ามกับสนามไฟฟ้าสำหรับประจุลบ ดังสมการที่ 2.13 [51]

$$i = \frac{I}{A} \quad (2.13)$$

โดย i คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเมตร; A m<sup>-2</sup>)

I คือ กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์; A)

และ A คือ พื้นที่หน้าตัด (ตารางเมตร; m<sup>2</sup>)

### 2.5.3 ความต่างศักย์ไฟฟ้า (Voltage, V)

ความต่างศักย์ไฟฟ้า คือ ความแตกต่างของพลังงานไฟฟ้าระหว่างจุดสองจุด ซึ่งทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น โดยกระแสไฟฟ้าจะไหลจากจุดที่มีศักย์ไฟฟ้าสูงหรือที่ศักย์ไฟฟ้าสูง ไปยังจุดที่มีพลังงานไฟฟ้าต่ำหรือที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำ และจะหยุดไหลเมื่อศักย์ไฟฟ้าทั้งสองจุดเท่ากัน โดยสมการค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของแบตเตอรี่แสดงดังสมการที่ 2.14 [52]

$$V = E^0 - |\eta_A| - |\eta_c| - IR_{\text{cell}} \quad (2.14)$$

โดย  $V$  คือ ความต่างศักย์ (โวลต์; V)

$E^0$  คือ ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (โวลต์; V)

$|\eta_A|$  คือ ศักย์ส่วนเกินเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีของขั้วแอโนด (โวลต์; V)

$|\eta_c|$  คือ ศักย์ส่วนเกินเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีของขั้วแคโทด (โวลต์; V)

และ  $IR_{\text{cell}}$  คือ ศักย์ส่วนเกินเนื่องจากความต้านทานภายในเซลล์ (โวลต์; V)

### 2.5.4 ความจุของแบตเตอรี่ (Capacity of battery)

ความจุของแบตเตอรี่ เป็นค่าที่บอกถึงความสามารถในการจ่ายกระแสไฟฟ้าของแบตเตอรี่ โดยค่าความจุของแบตเตอรี่จะขึ้นอยู่กับชนิดและขนาดของแบตเตอรี่ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากกฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) ดังสมการที่ 2.15 [53]

$$C = \frac{WnF}{M} \quad (2.15)$$

โดย  $C$  คือ ความจุของแบตเตอรี่ (คูลอมป์ หรือ แอมแปร์-ชั่วโมง; C or Ah)

$W$  คือ น้ำหนัก (กรัม; g)

$n$  คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ให้ในปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี

$F$  คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ เท่ากับ 96,480 (คูลอมป์; C)

และ  $M$  คือ มวลโมเลกุล (กรัม โมล<sup>-1</sup>; g mol<sup>-1</sup>)

### 2.5.5 ความจุต่อพื้นที่ (Areal capacity) และ ความจุจำเพาะ (specific capacity)

ความจุต่อพื้นที่ คือ อัตราส่วนของความจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ดังสมการที่ 2.16 และ ความจุจำเพาะ คือ ความจุน้ำหนักวัสดุแอคทีฟ (active material) โดย วัสดุแอคทีฟ สำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออนมีหลายชนิด เช่น แมงกานีสไดออกไซด์ ( $\text{MnO}_2$ ), วานาเดียมออกไซด์ ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), Prussian blue analogue ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) และ Spinel-structured oxide เป็นต้น [54]

$$Q_A = \frac{Q_C}{A} \quad (2.16)$$

$$Q_S = \frac{Q_C}{M} \quad (2.17)$$

โดย  $Q_C$  คือ cell capacity หรือความจุของเซลล์ที่ใช้ทดสอบ (แอมป์-ชั่วโมง; Ah)

$Q_A$  คือ areal capacity หรือ ความจุต่อพื้นที่ (แอมป์-ชั่วโมงต่อตารางเมตร;  $\text{Ah m}^{-2}$ )

$Q_S$  คือ specific capacity หรือ ความจุจำเพาะ (แอมป์-ชั่วโมงต่อกรัม;  $\text{Ah g}^{-1}$ )

$A$  คือ พื้นที่หน้าตัด (ตารางเมตร;  $\text{m}^2$ )

และ  $M$  คือ น้ำหนักวัสดุแอคทีฟ (กรัม; g)

### 2.5.6 ประสิทธิภาพของพลังงานไฟฟ้า (Coulombic efficiency)

ประสิทธิภาพของพลังงานไฟฟ้าหรือประสิทธิภาพฟาราไดอิก คือ อัตราส่วนของความจุทั้งหมดที่จ่ายประจุจากแบตเตอรี่ต่อความจุทั้งหมดที่ประจุเข้าไปในแบตเตอรี่จนเต็มดังสมการที่ 2.16 [55]

$$\text{Coulombic efficiency} = \frac{\text{discharge capacity}}{\text{charge capacity}} \times 100 \quad (2.17)$$

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Kang และคณะ [9] ศึกษาผลของการเคลือบแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) ขนาดนาโนบนแผ่นสังกะสีเพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนฐานน้ำแบบประจุกลับได้ โดยมีซิงค์ซัลเฟต ( $\text{ZnSO}_4$ ) และแมงกานีสซัลเฟต ( $\text{MnSO}_4$ ) เป็นเกลือ และมีขั้วแคโทดเป็นแมงกานีสไดออกไซด์ ( $\text{MnO}_2$ ) จากผลการทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่พบว่าเซลล์แบตเตอรี่ที่เคลือบด้วยนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตบนแผ่นสังกะสีให้ความจุพลังงาน  $104.5 \text{ mAh cm}^{-2}$  ที่ความหนาแน่นกระแส  $1 \text{ A g}^{-1}$  และโพลาริเซชัน  $80 \text{ mV}$  ที่รอบการใช้งานมากกว่า 800 รอบ ขณะที่เซลล์แบตเตอรี่ที่ไม่เคลือบนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตบนแผ่นสังกะสีให้ความจุพลังงานเพียง  $6.88 \text{ mAh cm}^{-2}$  ที่ความหนาแน่นกระแสเดียวกัน และโพลาริเซชันสูงถึง  $230 \text{ mV}$  ที่รอบการใช้งานน้อยกว่า 55 รอบ เนื่องจากคาร์บอนของสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตจะเกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้ากับสังกะสีไอออน นอกจากนี้ความเป็นรูพรุนสูงและขนาดรูพรุนที่เล็กของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตจะช่วยเบี่ยงเบนกลไกการเคลื่อนที่ของสังกะสีไอออนขณะเคลื่อนที่จากอิเล็กโทรไลต์ผ่านชั้นเคลือบผิว ส่งผลให้เกิดการพอกพูนของสังกะสีอย่างสม่ำเสมอ

Yang และคณะ [56] ศึกษาผลของการเคลือบกราฟไดอินที่ถูกแทนที่ด้วยไฮโดรเจน (hydrogen-substituted graphdiyne, HsGDY) บนแผ่นสังกะสีเพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนฐานน้ำแบบประจุกลับได้ โดยมีซิงค์ซัลเฟต ( $\text{ZnSO}_4$ ) เป็นเกลือ และมีขั้วแคโทดเป็นคาร์บอนที่โดพด้วยไนโตรเจน (N-doped porous carbon, NC) จากผลการทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่พบว่าเซลล์แบตเตอรี่ที่เคลือบกราฟไดอินที่ถูกแทนที่ด้วยไฮโดรเจนบนแผ่นสังกะสีให้ความจุพลังงาน  $600 \text{ mAh cm}^{-2}$  ที่ความหนาแน่นกระแส  $1 \text{ A g}^{-1}$  และโพลาริเซชัน  $60 \text{ mV}$  ที่รอบการใช้งานมากกว่า 2400 รอบ ขณะที่เซลล์แบตเตอรี่ที่ไม่เคลือบนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตบนแผ่นสังกะสีให้ความจุพลังงานเพียง  $64 \text{ mAh cm}^{-2}$  ที่ความหนาแน่นกระแสเดียวกัน และโพลาริเซชันสูงถึง  $164 \text{ mV}$  ที่รอบการใช้งานน้อยกว่า 256 รอบ เนื่องจากช่องอุโมงค์ระดับนาโนเมตรของกราฟไดอินที่ถูกแทนที่ด้วยไฮโดรเจนสามารถคัดเลือกการซึมผ่านได้ โดยโมเลกุลและไอออนอื่นๆที่มีขนาดใหญ่ไม่สามารถผ่านเข้าไปได้จะมีเพียงสังกะสีไอออนเท่านั้นที่ผ่านช่องอุโมงค์ได้ ดังนั้นการแพร่ของสังกะสีไอออนจึงสม่ำเสมอ ช่วยลดการเกิดการพอกพูนสังกะสีแบบแบบกึ่งก้าน

Wang และคณะ [11] ศึกษาผลของการเคลือบคาร์บอนแบล็คโดยใช้เส้นใยนาโนเซลลูโลสเป็นตัวประสาน (carbon black and nanofibrillated cellulose binder, CB-NFC) บนแผ่นสังกะสีเพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนฐานน้ำแบบประจุกลับได้ โดยมีซิงค์ซัลเฟต ( $ZnSO_4$ ) และแมงกานีสซัลเฟต ( $MnSO_4$ ) เป็นเกลือ และมีขั้วแคโทดเป็นแมงกานีสไดออกไซด์ ( $MnO_2$ ) จากผลการทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่พบว่าเซลล์แบตเตอรี่ที่เคลือบคาร์บอนแบล็คบนแผ่นสังกะสีให้ความจุพลังงาน  $100 \text{ mAh cm}^{-2}$  ที่ความหนาแน่นกระแส  $0.2 \text{ A g}^{-1}$  และโวลตาไรเซชัน  $160 \text{ mV}$  ที่รอบการใช้งานมากกว่า 400 รอบ ขณะที่เซลล์แบตเตอรี่ที่ไม่เคลือบคาร์บอนแบล็คบนแผ่นสังกะสีให้ความจุพลังงานเพียง  $31.25 \text{ mAh cm}^{-2}$  ที่ความหนาแน่นกระแสเดียวกัน และโวลตาไรเซชันสูงถึง  $280 \text{ mV}$  ที่รอบการใช้งานน้อยกว่า 125 รอบ เนื่องจากคาร์บอนแบล็คจะรวมตัวเป็นโครงร่างตาข่ายนำไฟฟ้าซึ่งช่วยเพิ่มพื้นที่นำไฟฟ้า นอกจากนี้เส้นใยนาโนเซลลูโลสยังสามารถกักเก็บอิเล็กโทรไลต์ไว้ในโครงสร้างได้จึงช่วยส่งเสริมการถ่ายเทประจุดีขึ้น ส่งผลให้ยับยั้งการเกิดการพอกพูนสังกะสีแบบแบบกิ่งก้านและปฏิกิริยาข้างเคียง

Xai และคณะ [57] ศึกษาผลของการเคลือบสังกะสีออกไซด์บน ( $ZnO$ ) แผ่นสังกะสีเพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนฐานน้ำแบบประจุกลับได้ โดยมีซิงค์ซัลเฟต ( $ZnSO_4$ ) และแมงกานีสซัลเฟต ( $MnSO_4$ ) เป็นเกลือ และมีขั้วแคโทดเป็นแมงกานีสไดออกไซด์ ( $MnO_2$ ) จากผลการทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่พบว่าเซลล์แบตเตอรี่ที่เคลือบสังกะสีออกไซด์บนแผ่นสังกะสีให้ความจุพลังงาน  $1,250 \text{ mAh cm}^{-2}$  ที่ความหนาแน่นกระแส  $0.5 \text{ A g}^{-1}$  และโวลตาไรเซชัน  $86 \text{ mV}$  ที่รอบการใช้งานมากกว่า 500 รอบ ขณะที่เซลล์แบตเตอรี่ที่ไม่เคลือบสังกะสีออกไซด์บนแผ่นสังกะสีให้ความจุพลังงานเพียง  $1150 \text{ mAh cm}^{-2}$  ที่ความหนาแน่นกระแสเดียวกัน และโวลตาไรเซชันสูงถึง  $100 \text{ mV}$  ที่รอบการใช้งานน้อยกว่า 160 รอบ เนื่องจากออกซิเจนในโมเลกุลของสังกะสีออกไซด์เหนี่ยวนำให้เกิดประจุไฟฟ้าและแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิต ทำให้การเคลื่อนที่ของสังกะสีเร็วขึ้น จึงพอกพูนที่ขั้วสังกะสีที่เร็วขึ้นเช่นกัน นอกจากนี้ยังช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้อีกด้วย

Zhao และคณะ [58] ศึกษาผลของการเคลือบไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) โดยใช้โพลีไวนิลลิดีนฟลูออไรด์เป็นตัวประสาน (anti-corrosion elastic, ACE) บนแผ่นสังกะสีเพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนรูธเรเนียมแบบประจุกลับได้โดยมีซิงค์ซัลเฟต ( $\text{ZnSO}_4$ ) เป็นเกลือ และมีขั้วแคโทดเป็นแมงกานีสไดออกไซด์ ( $\text{MnO}_2$ ) จากผลการทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่พบว่า เซลล์แบตเตอรี่ที่เคลือบไททาเนียมไดออกไซด์บนแผ่นสังกะสีให้ความจุพลังงาน  $885 \text{ mAh cm}^{-2}$  ที่ความหนาแน่นกระแส  $0.616 \text{ A g}^{-1}$  และโพลาริเซชัน  $77 \text{ mV}$  ที่รอบการใช้งานมากกว่า 2000 รอบ ขณะที่เซลล์แบตเตอรี่ที่ไม่เคลือบไททาเนียมไดออกไซด์บนแผ่นสังกะสีให้ความจุพลังงานเพียง  $132.75 \text{ mAh cm}^{-2}$  ที่ความหนาแน่นกระแสเดียวกัน และโพลาริเซชันสูงถึง  $90 \text{ mV}$  ที่รอบการใช้งานน้อยกว่า 300 รอบ เนื่องจากชั้นของตัวประสานโพลีไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ช่วยป้องกันขั้วสังกะสีจากน้ำและออกซิเจน ขณะที่ไททาเนียมไดออกไซด์ช่วยให้เกิดการพอกพูนของสังกะสีอย่างสม่ำเสมอ



### บทที่ 3

#### วิธีการดำเนินการวิจัย

##### 3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. แผ่นโลหะสังกะสี (Zinc foil) ความหนา 100 ไมโครเมตร ของ Ame energy
2. แผ่นแกรไฟต์ (Graphite foil) ความหนา 200 ไมโครเมตร
3. อะเซทิลีนแบล็ค (Acetylene black, AB) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์  $\geq 99.7\%$  ของ TMAXCN
4. แคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate;  $\text{CaCO}_3$ ) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์  $\geq 99.0\%$  ของ Sigma-Aldrich
5. แมงกานีสไดออกไซด์ (Manganese dioxide;  $\text{MnO}_2$ ) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์  $\geq 97\%$  ของ TMAXCN
6. โพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride; PVDF) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์  $\geq 99.5\%$  ของ Sigma-Aldrich
7. นอร์มอลเมทิลไพโรลิดอน (N-methylpyrrolidone; NMP) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์  $\geq 99.0\%$  ของ Sigma-Aldrich
8. ซิงค์ซัลเฟต (Zinc sulphate 7-Hydrate;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์  $\geq 99.0\%$  ของ Qrec
9. แมงกานีสซัลเฟต (Manganese sulfate;  $\text{MnSO}_4$ ) ; เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์  $\geq 99.0\%$  ของ Qrec
10. เอทานอล (Ethanol) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์  $\geq 99.9\%$  ของ Qrec
11. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
12. กระดาษกรองใยแก้ว (Glass microfiber filters, GF/D) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 47 มิลลิเมตร ของ Whatman
13. ป्लอกแบตเตอรี่แบบเหรียญ (Coin cell battery case) ขนาด CR2032 ของ Tobmachine

### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. กระจก (Glass)
2. กระดาษชั่งสาร (Weighting paper)
3. กระดาษเช็ดทำความสะอาด (Wiper)
4. กระบอกตวง (Cylinder) ขนาด 10 มิลลิลิตร
5. โกร่งบดยาและสาก (Pestle & Mortar)
6. ค้อน (Hammer)
7. เครื่องกวนสาร (Magnetic stirrer) รุ่น C-MAG/HS7 ของ IKA
8. เครื่องเคลือบแบบด็อกเตอร์เบลด (Laboratory doctor blade coater) รุ่น TMAX-JK-TMJ-200 ของ TMAXCN
9. เครื่องชั่งน้ำหนักแบบละเอียด 4 ตำแหน่ง (Analytical balance) รุ่น ME204 ของ Mettler Toledo
10. เครื่องตัดแผ่นเซลล์แบบเหรียญ (Coin cell disc cutter) รุ่น TMAX-CP60 ของ TMAXCN
11. เครื่องประกอบแบตเตอรี่แบบเหรียญ (Hydraulic coin cell crimper machine) รุ่น TMAX-JK-KF20-TC ของ TMAXCN
12. เครื่องรีดแผ่น (Roll press machine) รุ่น TMAX-DG ของ TMAXCN
13. เครื่องวัดพีเอช (pH meter) รุ่น F-20 ของ Mettler Toledo
14. จานเพาะเชื้อ (Petri dish)
15. ช้อนตักสาร (Spatula)
16. ช้อนตักสาร (Spatula)
17. ชุดขาตั้งและแคลมป์จับ (Stand & clamp)
18. ตัวยึดสาร (Forceps)
19. ตู้ดูดความชื้น (Desiccator)
20. ตู้อบความร้อน (Hot air oven) รุ่น ED115 ของ Binder
21. ถาดอะลูมิเนียม (Aluminum tray)
22. ถุงซีปล็อกใส (Ziplock bag)
23. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)



24. นาฬิกาจับเวลา (Digital stop watch) รุ่น S23589P1 ของ Seiko
25. ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 5, 10 และ 25 มิลลิเมตร
26. พาราฟิล์ม (Parafilm)
27. ไมโครปิเปต (Micropipette) ขนาด 10-1000 ไมโครลิตร
28. ไมโครมิเตอร์แบบดิจิทัล (Digital micrometer) รุ่น 3109-25A ของ Insize
29. สารดูดความชื้น (Silica gel)
30. หลอดฉีดยาพลาสติก (Syringe plastic)
31. อะลูมิเนียมฟอยล์ (Aluminum foil)
32. กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope)

### 3.3 การเตรียมส่วนประกอบและการประกอบแบตเตอรี่

3.3.1 เตรียมส่วนต่อประสานแคลเซียมคาร์บอเนตและอะเซทิลีนแบล็คเพื่อเคลือบบนขั้วสังกะสีแอโนด

1. ทำสารเคลือบผิวโดยนำแคลเซียมคาร์บอเนตและอะเซทิลีนแบล็ค ร่วมกับตัวประสานโพลีไวนิลลิติกฟลูออไรด์ มาผสมในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 0:90:10, 20:70:10, 45:45:10, 70:20:10 และ 90:0:10 ตามลำดับ แล้วนำมาบดด้วยครกบดสารจากนั้นนำไปละลายด้วยตัวทำละลายนอร์มอลเมทิลไพโรลิโดน กวนให้เป็นเนื้อเดียวกัน เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
2. ทำความสะอาดแผ่นสังกะสีด้วยเอทานอลและน้ำ จากนั้นเทสารเคลือบผิวที่เตรียมได้บนแผ่นสังกะสี และเคลือบด้วยเครื่องเคลือบแบบดีกเตอร์เบลตให้ได้ความหนา ก่อนอบ 150 ไมโครเมตร
3. อบแผ่นขั้วแอโนดที่เตรียมได้ในตู้อบความร้อน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อระเหยตัวทำละลาย แล้วจะวัดความหนาของชั้นเคลือบประมาณ 20 ไมโครเมตร
4. นำมารีดด้วยเครื่องรีดแผ่นที่ความหนา 0.01 มิลลิเมตร แล้วตัดให้เป็นวงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตร ด้วยเครื่องตัดแผ่นเซลล์แบบเหรียญ

5. เก็บรักษาในตู้ดูดความชื้น และควรรักษาที่ความชื้น 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ก่อนนำมาใช้งาน

### 3.3.2 การเตรียมขั้วแคโทดจากแมงกานีสไดออกไซด์ที่เคลือบบนแผ่นแกรไฟต์

1. นำแมงกานีสไดออกไซด์ผสมกับสารแต่งเติมอะเซทิลีนแบล็ค และตัวประสานโพลีไวนิลลิทีนฟลูออไรด์ ในอัตราส่วน 7:2:1 ตามลำดับ แล้วนำมาบดด้วยครกบดสารจากนั้นนำไปละลายด้วยตัวทำละลายนอร์มอลเมทิลไพโรลิโดน กวนให้เป็นเนื้อเดียวกัน เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
2. ทำความสะอาดกระดาษแกรไฟต์ด้วยเอทานอลและน้ำ แล้วเทสารผสมแมงกานีสไดออกไซด์ที่เตรียมได้บนแผ่นแกรไฟต์ และเคลือบด้วยเครื่องเคลือบแบบดีออกเตอร์เบลต ให้ได้ความหนาที่น้อยกว่า 100 ไมโครเมตร
3. อบแผ่นขั้วแคโทดที่เตรียมได้ในตู้อบความร้อน ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อระเหยตัวทำละลาย แล้วจะได้ความหนาของชั้นเคลือบประมาณ 10 ไมโครเมตร
4. ตัดให้เป็นวงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตร ด้วยเครื่องตัดแผ่นเซลล์แบบเหรียญ แล้วจะได้น้ำหนักวัสดุทำปฏิกิริยา (active material) ประมาณ 1.5 มิลลิกรัม
5. เก็บรักษาในตู้ดูดความชื้น และควรรักษาที่ความชื้น 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ก่อนนำมาใช้งาน

### 3.3.3 การเตรียมอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ

เตรียมอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ โดยนำซิงค์ซัลเฟต ความเข้มข้น 2 โมลาร์ และแมงกานีสซัลเฟต ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ซึ่งเป็นเกลือ มาละลายในน้ำปราศจากไอออน แล้วกวนเป็นเวลา 30 นาที หรือ จนกว่าเกลือจะละลายทั้งหมด

### 3.3.4 การเตรียมแผ่นกั้นขั้ว

เตรียมแผ่นกั้นขั้ว โดยนำกระดาษกรองใยแก้ว มาตัดให้เป็นวงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตร แล้วนำไปแช่ในอิเล็กโทรไลต์ เป็นเวลา 5 นาที ก่อนนำไปประกอบเป็นแบตเตอรี่

### 3.3.5 การประกอบแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร (Zn-Zn battery)

1. ทำความสะอาดฝาปิด แผ่นแทนที่ช่องว่างและสปริง ด้วยเอทานอลและน้ำ
2. ประกอบแบตเตอรี่ โดยเรียงลำดับส่วนประกอบที่เตรียมไว้ตามลำดับ ดังรูปที่ 3.1 โดยหยดอิเล็กโทรไลต์ในกระดาศกรงโยแก้วเพิ่มอีก 100 ไมโครลิตร
3. อัตราเซลล์เหรียญที่ประกอบได้จาก ด้วยเครื่องประกอบแบตเตอรี่แบบเหรียญ ที่ความดัน 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
4. เช็ดทำความสะอาดเซลล์เหรียญด้วยเอทานอล ก่อนนำไปทดสอบ



รูปที่ 3.1 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร

### 3.3.6 การประกอบแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ (Zn-MnO<sub>2</sub> battery)

1. ทำความสะอาดฝาปิด แผ่นแทนที่ช่องว่างและสปริง ด้วยเอทานอลและน้ำ
2. ประกอบแบตเตอรี่ โดยเรียงลำดับส่วนประกอบที่เตรียมไว้ตามลำดับ ดังรูปที่ 3.2 โดยหยดอิเล็กโทรไลต์ในกระดาศกรงโยแก้วเพิ่มอีก 100 ไมโครลิตร
3. อัตราเซลล์เหรียญที่ประกอบได้จาก ด้วยเครื่องประกอบแบตเตอรี่แบบเหรียญ ที่ความดัน 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
4. เช็ดทำความสะอาดเซลล์เหรียญด้วยเอทานอล ก่อนนำไปทดสอบ
5. วัดค่าความต่างศักย์เริ่มต้นของเซลล์แบตเตอรี่ให้ได้ประมาณ 1.4 โวลต์



รูปที่ 3.2 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์

### 3.4 การทดสอบแบตเตอรี่

3.4.1 การทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร (Zn-Zn battery) ที่ความหนาแน่นกระแสคงที่

1. ต่อแบตเตอรี่แบบเซลล์เหรียญที่เตรียมได้จาก 3.3.5 เข้ากับเครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่
2. คำนวณกระแสที่ใช้ทดสอบจากสมการที่ 3.1

$$I = i \times \pi r_{\text{electrode}}^2 \quad (3.1)$$

โดย  $I$  คือ กระแสที่ใช้ในการทดสอบ (มิลลิแอมป์; mA)

$i$  คือ ความหนาแน่นกระแส (มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร; mA cm<sup>-2</sup>)

ซึ่งความหนาแน่นกระแสที่ใช้ในการทดสอบ คือ 0.2 mA cm<sup>-2</sup>

$r_{\text{electrode}}$  คือ รัศมีของขั้วสังกะสี (เซนติเมตร; cm)

3. คำนวณความจุที่ใช้ทดสอบจากสมการที่ 3.2

$$Q_c = Q_A \times \pi r_{\text{electrode}}^2 \quad (3.2)$$

โดย  $Q_c$  คือ cell capacity หรือความจุของเซลล์ที่ใช้ทดสอบ (มิลลิแอมป์-ชั่วโมง; mAh)

$Q_A$  คือ areal capacity หรือ ความจุต่อพื้นที่ (มิลลิแอมป์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร; mAh cm<sup>-2</sup>)

ซึ่งความจุต่อพื้นที่ที่ใช้ในการทดสอบ คือ 0.1 mAh cm<sup>-2</sup>

$r_{\text{electrode}}$  คือ รัศมีของขั้วสังกะสี (เซนติเมตร; cm)

4. ตั้งค่าต่างๆในโปรแกรม BTS 8.0 ตามตารางที่ 3.1 จากนั้นกดเริ่มการทดสอบ
5. เมื่อเสร็จการทดสอบ ให้บันทึกผล เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

ตารางที่ 3.1 ขั้นตอนทดสอบหาอายุการใช้งานของแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่กระแสคงที่

ลำดับ	ขั้นตอน	กระแส (mA)	ความจุ (mAh)
1	พักแบตเตอรี่ 30 นาที		
2	คายประจุ ที่ตักค้างออก 1 รอบ	0.354	0.177
3	อัดประจุ	0.354	0.177
4	คายประจุ	0.354	0.177
5	ทำซ้ำลำดับที่ 3-4 ไปเรื่อยๆ		

หมายเหตุ ความหนาแน่นกระแสที่ใช้ในการทดสอบ คือ  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$  และความจุต่อพื้นที่ที่ใช้ในการทดสอบ คือ  $0.1 \text{ mAh cm}^{-2}$  โดยทดสอบรอบละ 1 ชั่วโมง (ทดสอบการพอกพูน 30 นาที และการละลาย 30 นาที)

#### 3.4.2 การทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร (Zn-Zn battery) ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ

1. ต่อแบตเตอรี่แบบเซลล์เหรียญที่เตรียมได้จาก 3.3.5 เข้ากับเครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่
2. คำนวณกระแสที่ใช้ในทดสอบจากสมการที่ 3.1 โดยความหนาแน่นกระแสที่ใช้ในการทดสอบ คือ  $0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$  และ  $10.0 \text{ mA cm}^{-2}$
3. ตั้งค่าต่างๆในโปรแกรม BTS 8.0 ตามตารางที่ 3.2 จากนั้นกดเริ่มการทดสอบ
4. เมื่อเสร็จการทดสอบ ให้บันทึกผล เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

ตารางที่ 3.2 ขั้นตอนทดสอบการใช้งานของแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่กระแสต่างๆ

ลำดับ	ขั้นตอน	ความหนาแน่นกระแส (mA cm <sup>-2</sup> )	กระแส (mA)	เวลา (min)
1	พักแบตเตอรี่ 30 นาที			
2	คายประจุ ที่ 1 รอบ	0.2	0.354	30
3	อัดประจุ	0.2	0.354	30
4	คายประจุ	0.2	0.354	30
5	ทำซ้ำลำดับที่ 3-4 วง 20 รอบ			
6	อัดประจุ	0.5	0.885	30
7	คายประจุ	0.5	0.885	30
8	ทำซ้ำลำดับที่ 3-4 วง 20 รอบ			
9	อัดประจุ	1.0	1.770	30
10	คายประจุ	1.0	1.770	30
11	ทำซ้ำลำดับที่ 3-4 วง 20 รอบ			
12	อัดประจุ	2.0	3.540	30
13	คายประจุ	2.0	3.540	30
14	ทำซ้ำลำดับที่ 3-4 วง 20 รอบ			
15	อัดประจุ	5.0	8.850	30
16	คายประจุ	5.0	8.850	30
17	ทำซ้ำลำดับที่ 3-4 วง 20 รอบ			
18	อัดประจุ	10.0	17.700	30
19	คายประจุ	10.0	17.700	30
20	ทำซ้ำลำดับที่ 3-4 วง 20 รอบ			

### 3.4.3 ทดสอบการประจุและคายประจุของแบตเตอรี่ (Galvanostatic charge/discharge test)

ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ

1. ต่อแบตเตอรี่แบบเซลล์เหรียญที่เตรียมได้จาก 3.3.6 เข้ากับเครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่

2. คำนวณน้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์บนขั้วแคโทดที่เตรียมได้จากสมการที่ 3.3

$$W_{\text{MnO}_2} = (W_{\text{cathode}} - W_{\text{graphite foil}}) \times 0.7 \quad (3.3)$$

โดย  $W_{\text{MnO}_2}$  คือ น้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์ (กรัม;  $g^{-1}$ )

$W_{\text{cathode}}$  คือ น้ำหนักของขั้วแคโทด (กรัม;  $g^{-1}$ )

$W_{\text{graphite foil}}$  คือ น้ำหนักของแผ่นแกรไฟต์ (กรัม;  $g$ )

0.7 คือ อัตราส่วนของแมงกานีสไดออกไซด์ 70% ที่ใช้ในการเตรียมขั้วแคโทด

3. คำนวณกระแสที่ใช้ในทดสอบจากสมการที่ 3.4

$$I = i \times W_{\text{MnO}_2} \quad (3.4)$$

โดย  $I$  คือ กระแสที่ใช้ในการทดสอบ (แอมป์; A)

$i$  คือ ความหนาแน่นกระแสที่ใช้ทดสอบ (แอมป์ต่อกรัม;  $A \ g^{-1}$ )

$W_{\text{MnO}_2}$  คือ น้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์บนขั้วแคโทด (กรัม;  $g$ )

4. ตั้งค่าต่างๆในโปรแกรม BTS 8.0 ตามตารางที่ 3.3 จากนั้นกดเริ่มการทดสอบ

5. เมื่อเสร็จการทดสอบ ให้บันทึกผล เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

ตารางที่ 3.3 ขั้นตอนทดสอบความจุของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ที่กระแสต่างๆ

ลำดับ	ขั้นตอน	ความหนาแน่นกระแส ( $A \ g^{-1}$ )	กระแส (A)	ศักย์ไฟฟ้า (V)
1	พักแบตเตอรี่ 30 นาที			
2	คายประจุ ที่ตกค้างออก 1 รอบ	0.1	0.15	0.8
3	อัดประจุ	0.1	0.15	1.8
4	คายประจุ	0.1	0.15	0.8
5	ทำซ้ำลำดับที่ 3-4 วน 5 รอบ			
6	อัดประจุ	0.2	0.30	1.8

หมายเหตุ น้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์บนขั้วแคโทดที่ใช้ในการทดสอบ คือ 1.5 g

ลำดับ	ขั้นตอน	ความหนาแน่นกระแส (A g <sup>-1</sup> )	กระแส (A)	ศักย์ไฟฟ้า (V)
7	คายประจุ	0.2	0.30	0.8
8	ทำซ้ำลำดับที่ 6-7 นวน 5 รอบ			
9	อัดประจุ	0.4	0.60	1.8
10	คายประจุ	0.4	0.60	0.8
11	ทำซ้ำลำดับที่ 9-10 นวน 5 รอบ			
12	อัดประจุ	0.6	0.90	1.8
13	คายประจุ	0.6	0.90	0.8
14	ทำซ้ำลำดับที่ 12-13 นวน 5 รอบ			
15	อัดประจุ	0.8	1.20	1.8
16	คายประจุ	0.8	1.20	0.8
17	ทำซ้ำลำดับที่ 15-16 นวน 5 รอบ			
18	อัดประจุ	1.0	1.50	1.8
19	คายประจุ	1.0	1.50	0.8
20	ทำซ้ำลำดับที่ 18-19 นวน 5 รอบ			
21	อัดประจุ	2.0	3.00	1.8
22	คายประจุ	2.0	3.00	0.8
23	ทำซ้ำลำดับที่ 21-22 นวน 5 รอบ			
24	อัดประจุ	5.0	7.50	1.8
25	คายประจุ	5.0	7.50	0.8
26	ทำซ้ำลำดับที่ 24-25 นวน 5 รอบ			
27	อัดประจุ	0.1	0.15	1.8
28	คายประจุ	0.1	0.15	0.8
29	ทำซ้ำลำดับที่ 27-28 นวน 5 รอบ			



3.4.4 การทดสอบประสิทธิภาพอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ (long-term cycling performance test) ที่ความหนาแน่นกระแสคงที่

1. ต่อแบตเตอรี่แบบเซลล์เหรียญที่เตรียมได้จาก 3.3.6 เข้ากับเครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่
2. คำนวณน้ำหนักแมงกานีสไดออกไซด์ในขั้วแคโทดที่เตรียมได้จากสมการที่ 3.3
3. คำนวณกระแสที่ใช้ในทดสอบจากสมการที่ 3.4 โดยจะทดสอบที่ความหนาแน่นกระแส  $0.2 \text{ A g}^{-1}$  สำหรับทดสอบที่กระแสดำ และ  $1.0 \text{ A g}^{-1}$  สำหรับทดสอบที่กระแสสูง
4. ตั้งค่าต่างๆในโปรแกรม BTS 8.0 ตามตารางที่ 3.4 และ 3.5 จากนั้นกดเริ่มการทดสอบ
5. เมื่อเสร็จการทดสอบ ให้บันทึกผล เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

ตารางที่ 3.4 ขั้นตอนทดสอบการประสิทธิภาพของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ที่กระแสดำ

ลำดับ	ขั้นตอน	ความหนาแน่นกระแส ( $\text{A g}^{-1}$ )	กระแส (A)	ศักย์ไฟฟ้า (V)
1	พักแบตเตอรี่ 30 นาที			
2	คายประจุ ที่ตักค้างออก 1 รอบ	0.2	0.30	0.8
3	อัดประจุ	0.2	0.30	1.8
4	คายประจุ	0.2	0.30	0.8
5	ทำซ้ำลำดับที่ 3-4 วน 200 รอบ			

หมายเหตุ น้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์บนขั้วแคโทดที่ใช้ในการทดสอบ คือ  $1.5 \text{ g}$

ตารางที่ 3.5 ขั้นตอนทดสอบการประสิทธิภาพของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ที่กระแสสูง

ลำดับ	ขั้นตอน	ความหนาแน่นกระแส (A g <sup>-1</sup> )	กระแส (A)	ศักย์ไฟฟ้า (V)
1	พักแบตเตอรี่ 30 นาที			
2	คายประจุ ที่ตักค้างออก 1 รอบ	1.0	1.50	0.8
3	อัดประจุ	1.0	1.50	1.8
4	คายประจุ	1.0	1.50	0.8
5	ทำซ้ำลำดับที่ 3-4 รวน 1000 รอบ			

หมายเหตุ น้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์บนขั้วแคโทดที่ใช้ในการทดสอบ คือ 1.5 g

#### 3.4.5 การทดสอบแบตเตอรี่โดยวิธี Cyclic voltammetry (CV)

1. ต่อแบตเตอรี่แบบเซลล์เหรียญที่เตรียมได้จาก 3.3.6 เข้ากับเครื่องทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่
2. คำนวณน้ำหนักแมงกานีสไดออกไซด์ในขั้วแคโทดที่เตรียมได้จากสมการที่ 3.3
3. ตั้งค่าต่างๆในโปรแกรม Gamry framework ตามตารางที่ 3.6 จากนั้นกดเริ่มการทดสอบ
4. เมื่อเสร็จการทดสอบ ให้บันทึกผล เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 3.6 การตั้งค่าพารามิเตอร์ของ Cyclic voltammetry

พารามิเตอร์	ค่าที่ตั้ง
ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (V)	0.8
ค่าศักย์ไฟฟ้าสุดท้าย (V)	1.8
ค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำสุด (V)	0.8
ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุด (V)	1.8
อัตราการสแกน (mV s <sup>-1</sup> )	0.1
จำนวนรอบ	5

### 3.4.6 การทดสอบแบตเตอรี่โดยวิธี Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

1. ต่อแบตเตอรี่แบบเซลล์เหรียญที่เตรียมได้จาก 3.3.6 เข้ากับเครื่องทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่
2. คำนวณน้ำหนักแมงกานีสไดออกไซด์ในขั้วแคโทดที่เตรียมได้จากสมการที่ 3.3
3. ตั้งค่าต่างๆในโปรแกรม Gamry framework ตามตารางที่ 3.7 จากนั้นกดเริ่มการทดสอบ
4. เมื่อเสร็จการทดสอบ ให้บันทึกผล เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

ตารางที่ 3.7 การตั้งค่าพารามิเตอร์ของ Electrochemical impedance spectroscopy

พารามิเตอร์	ค่าที่ตั้ง
ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (V)	0
ความถี่สูงสุด (Hz)	1,000,000
ความถี่ต่ำสุด (Hz)	0.01
ขนาดการแกว่งของคลื่น (V)	0.005

### 3.5 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

#### 3.5.1 เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ (Battery tester) รุ่น CT-4008T-5V20mA ของ Neware

เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ เป็น เครื่องทดสอบแบตเตอรี่แปดช่องสัญญาณ เพื่อวิเคราะห์เซลล์เหรียญขนาดเล็กที่มีช่วงแรงดันไฟฟ้า 25 มิลลิโวลต์ ถึง 5 โวลต์ กระแส 0 ถึง 20 mA แต่ละช่องของเครื่องทดสอบแบตเตอรี่มีแหล่งจ่ายกระแสคงที่และแรงดันคงที่อิสระซึ่งสามารถตั้งค่าและควบคุมได้ในโปรแกรม BTS Client 8.0 โดยสามารถทดสอบแบตเตอรี่ได้ทั้งแบบเซลล์สมมาตรและแบบเต็มเซลล์ ทั้งยังสามารถหาความจุและอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ได้อีกด้วย



รูปที่ 3.3 เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ รุ่น CT-4008T จาก Neware

### 3.5.2 เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ (Potentiostat/Galvanostat/ZRA)

รุ่น Interface 1010E จาก Gamry

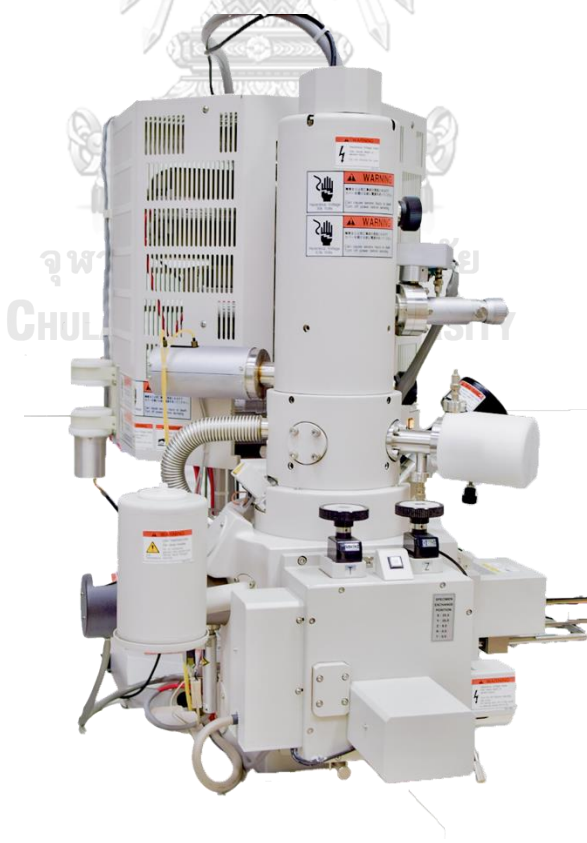
เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ เป็นเครื่องควบคุมศักย์และวัดกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาเคมีของตัวอย่างด้วยฟังก์ชันดิจิทัล วงจรรับข้อมูลความเร็วสูง สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat) และกัลวานอสแตท (Galvanostat) สำหรับการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมี ซึ่งทำโดยการป้อนกระแสไฟฟ้าหรือความต่างศักย์ไฟฟ้าแก่ชิ้นงาน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า จากนั้นก็นำค่าความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นมาวิเคราะห์หาค่าต่างๆ ทางไฟฟ้าได้ อาทิเช่น การวัดค่าต้านทาน (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) และ ไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry, CV)



รูปที่ 3.4 เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ รุ่น Interface 1010E จาก Gamry

### 3.5.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) รุ่น S4800 จาก HITACHI

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด เป็นเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบหนึ่งที่มีความละเอียดสูง สามารถศึกษาวัตถุที่มีขนาดเล็กได้ถึงระดับนาโนเมตร ซึ่งภาพที่ได้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ นิยมนำมาตรวจสอบสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวภายนอก โดยอาศัยหลักการกราดไปบนพื้นผิวตัวอย่างด้วยลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงที่ถูกปล่อยจากแหล่งกำเนิด จากนั้นอิเล็กตรอนดังกล่าวกระทบกับผิววัสดุที่ประกอบไปด้วยอะตอมต่างๆ จะปล่อยสัญญาณที่สามารถนำไปประมวลผลและให้ข้อมูลเป็นภาพได้ การใช้ทั้ง SEM กับเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน Energy Dispersive Spectrometry (EDX) สามารถสามารถศึกษาชนิด ปริมาณ และการกระจายตัวขององค์ประกอบธาตุของวัสดุบนพื้นผิวของวัสดุได้ โดยเคลื่อนชิ้นงานด้วยแพลทินัม เพื่อให้ชิ้นงานนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น ทำให้เห็นภาพได้ชัดเจนยิ่งขึ้น โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าในการทดสอบ 2 กิโลโวลต์ ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า



รูปที่ 3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด รุ่น S4800 จาก HITACHI

### 3.5.4 ฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer; FTIR) รุ่น Nicolet iS5 จาก Thermo fisher

การวิเคราะห์ FTIR ใช้สำหรับการระบุวัสดุอินทรีย์ อนินทรีย์ และโพลีเมอร์ โดยใช้แสงอินฟราเรดในการสแกนตัวอย่าง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงในรูปแบบลักษณะเฉพาะของแถบดูดซับแสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงในองค์ประกอบของวัสดุอย่างชัดเจน โดยรังสีอินฟราเรดประมาณ 10,000 ถึง 100  $\text{cm}^{-1}$  ถูกส่งผ่านตัวอย่าง โดยที่ส่วนหนึ่งของรังสีถูกดูดกลืนและบางส่วนผ่านไป ซึ่งรังสีที่ถูกดูดกลืนที่ความถี่ตรงกับพลังงานการสั่น (vibrational energy) และพลังงานในการหมุน (rotational energy) ของพันธะโควาเลนต์ สัญญาณผลลัพธ์ที่ได้รับจากเครื่องตรวจจับเป็นสเปกตรัมในช่วง 4000 ถึง 400  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงฟังก์ชันการดูดกลืนรังสีจะสร้างสเปกตรัมที่สามารถใช้ระบุกลุ่มฟังก์ชันและสารประกอบได้ ดังนั้น FTIR มีประโยชน์ในการระบุและกำหนดลักษณะเฉพาะของสารที่ไม่รู้จัก การตรวจจับสิ่งแปลกปลอมในวัสดุ การค้นหาสารเติมแต่ง และการระบุการสลายตัวและการเกิดออกซิเดชัน [59]



รูปที่ 3.6 ฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น Nicolet iS5 จาก Thermo fisher

### 3.5.5 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer; XRD)

รุ่น SmartLab จาก Rigaku

เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอ็กซ์ (X-ray) มาใช้วิเคราะห์และระบุชนิดสารประกอบ โครงสร้างผลึกและระดับของความเป็นผลึกของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ทั้งในเชิงคุณภาพ (Qualitative) และเชิงปริมาณ (Quantitative) โดยวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อลำรังสีเอ็กซ์ตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีแล้วสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ รังสีเอ็กซ์จะกระจายไปตามองค์ประกอบแต่ละอย่างในวิธีที่ต่างกัน ขึ้นอยู่กับการจัดเรียงของอะตอมและประเภทของอะตอม วัสดุที่เป็นผลึกแต่ละชนิดมีโครงสร้างอะตอมที่เฉพาะ สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) [60] ใช้สำหรับวัดมุมของการเลี้ยวเบนซึ่งกำหนดโดย

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

โดยที่  $d$  หมายถึง ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก

$\theta$  หมายถึง มุมที่รังสีตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กระทำกับระนาบของผลึก

$n$  หมายถึง จำนวนเต็มบวก

และ  $\lambda$  หมายถึง ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

โดยวิเคราะห์ด้วยรังสี Cu K $\alpha$  ที่ความยาวคลื่น 1.5418 Å ในช่วง 10 ถึง 80 องศา ด้วยความต่างศักย์ 40 kV กระแสไฟฟ้า 30 mA และอัตราการตรวจวัด 5 องศาต่อนาที





รูปที่ 3.7 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ รุ่น SmartLab จาก Rigaku

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

### 3.5.6 เครื่องวัดมุมสัมผัส (Contact angle tester; CAT) รุ่น DSA10-MK2 จาก Kruss

มุมสัมผัส เป็นเทคนิคสำหรับการกำหนดลักษณะเฉพาะของของเหลวและของแข็ง โดยวัดได้จากมุมของของเหลวที่กระทำกับของแข็งที่เป็นระนาบอ้างอิง โดยพบว่าหากมุมของของเหลวที่วัดได้เมื่อเทียบกับระนาบอ้างอิงมีมุมที่กว้าง แสดงว่า มุมสัมผัสมาก ซึ่งแสดงพฤติกรรมแบบพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) พลังงานอิสระบนผิวของแข็งต่ำ และในทางกลับกันหากมุมที่วัดได้เป็นมุมที่แคบ แสดงว่า มุมสัมผัสน้อย ซึ่งแสดงพฤติกรรมแบบพื้นผิวที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) พลังงานอิสระบนผิวของแข็งสูง ซึ่งอาศัยหลักการของสมการยัง (Young's equation) [61] ซึ่งกำหนดโดย

$$\gamma^{sv} = \gamma^{sl} + \gamma^{lv} \cos \theta$$

โดยที่  $\gamma^{sv}$  หมายถึง พลังงานอิสระบนผิวของแข็ง

$\gamma^{sl}$  หมายถึง พลังงานอิสระที่บริเวณรอยต่อของแข็งกับของเหลว

$\gamma^{lv}$  หมายถึง พลังงานอิสระบนผิวของเหลว

และ  $\theta$  หมายถึง มุมสัมผัสวัดจากแนวราบ



รูปที่ 3.8 เครื่องวัดมุมสัมผัส รุ่น DSA10-MK2 จาก Kruss

## บทที่ 4

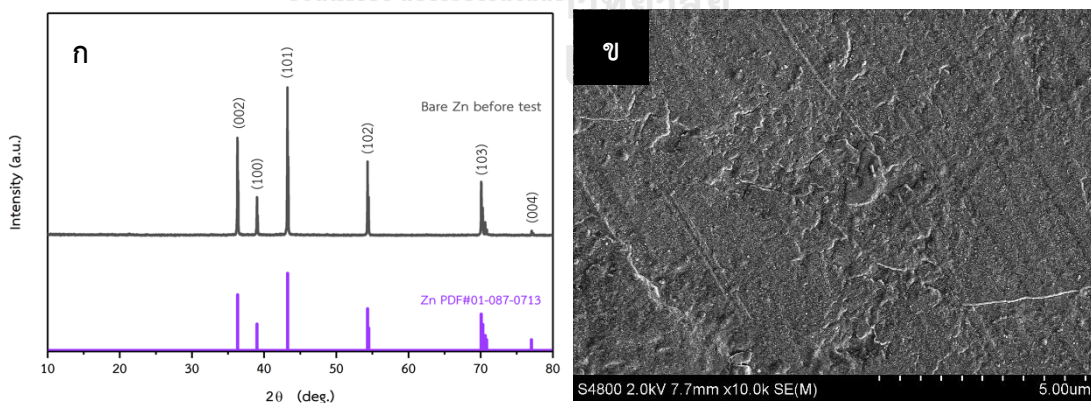
### ผลการดำเนินการและวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 4.1 การทดสอบสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของส่วนประกอบของแบตเตอรี่ก่อนทดสอบ (Chemical and physical characterizations of Zn-MnO<sub>2</sub> battery before cycling test)

##### 4.1.1 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพของแผ่นสังกะสี

จากการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของแผ่นสังกะสีโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ดังแสดงในรูปที่ 4.1(ก) พบว่า สังกะสีที่ใช้ในการทดสอบมียอดสัญญาณตรงกับลักษณะโครงสร้างผลึกมาตรฐานของสังกะสี (PDF#01-087-0713) [56] เนื่องจากมียอดสัญญาณตรงกันที่ ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 36.29, 38.99, 43.23, 54.33, 70.09 และ 77.05 องศา ซึ่งสัมพันธ์กับระนาบผลึก (002), (100), (101), (102), (103) และ (004) ตามลำดับ และไม่ตรวจพบสังกะสีออกไซด์

นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของสังกะสีด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4.1(ข) พบว่า พื้นผิวสังกะสีที่ใช้ในการทดสอบมีลักษณะหยาบและขรุขระเล็กน้อยซึ่งเกิดจากกระบวนการผลิต



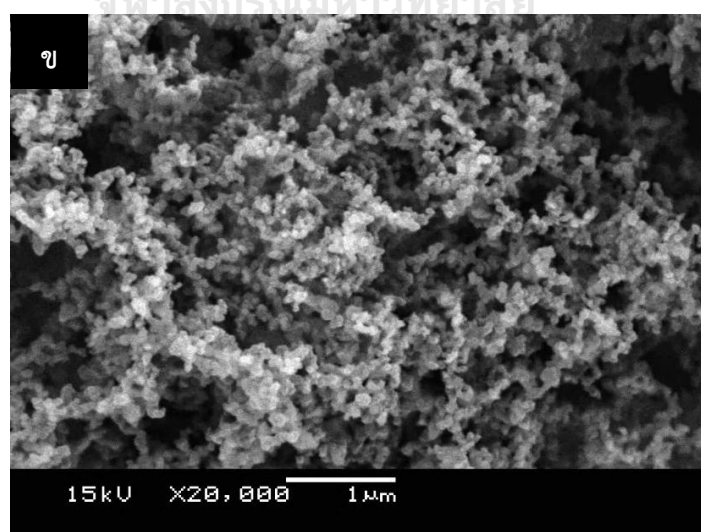
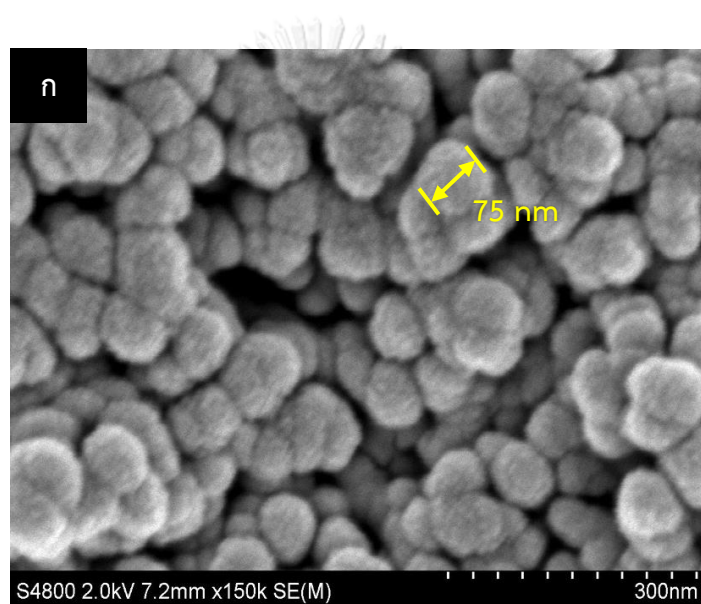
รูปที่ 4.1 (ก) รูปแบบ XRD ของสังกะสีเทียบกับรูปแบบมาตรฐาน

(ข) ภาพ SEM ของสังกะสี ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

#### 4.1.2 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของสารที่จะใช้เคลือบบนขั้วสังกะสี

##### 1. อะเซทิลีนแบล็ค (acetylene black)

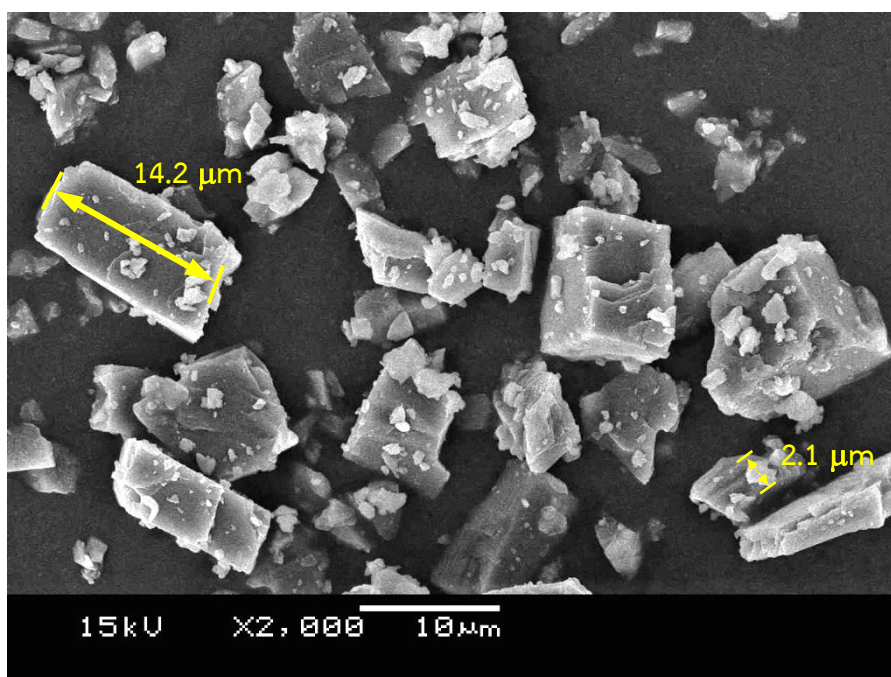
จากการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของอะเซทิลีนแบล็คด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 150,000 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4.2(ก) พบว่าอะเซทิลีนแบล็คมีขนาดประมาณ 60-80 นาโนเมตร ซึ่งมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 75 นาโนเมตร โดยแต่ละอนุภาคจับกันเป็นโครงร่างตาข่าย เนื่องจาก แรงไฮโดรไดนามิกส์ (Hydrodynamic Force) ระหว่างอนุภาคของอะเซทิลีนแบล็ค ดังแสดงในรูปที่ 4.2(ข) [62]



รูปที่ 4.2 ภาพ SEM ของผงอะเซทิลีนแบล็คที่กำลังขยายต่างๆ;  
(ก) กำลังขยาย 150,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 20,000 เท่า

## 2. แคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate)

จากการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 2,000 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4.3 พบว่า แคลเซียมคาร์บอเนตมีลักษณะพื้นผิวเรียบ เป็นรูปทรงสี่เหลี่ยมขนาดประมาณ 1-20 ไมโครเมตร โดยส่วนใหญ่จะมีขนาดประมาณ 10 ไมโครเมตร

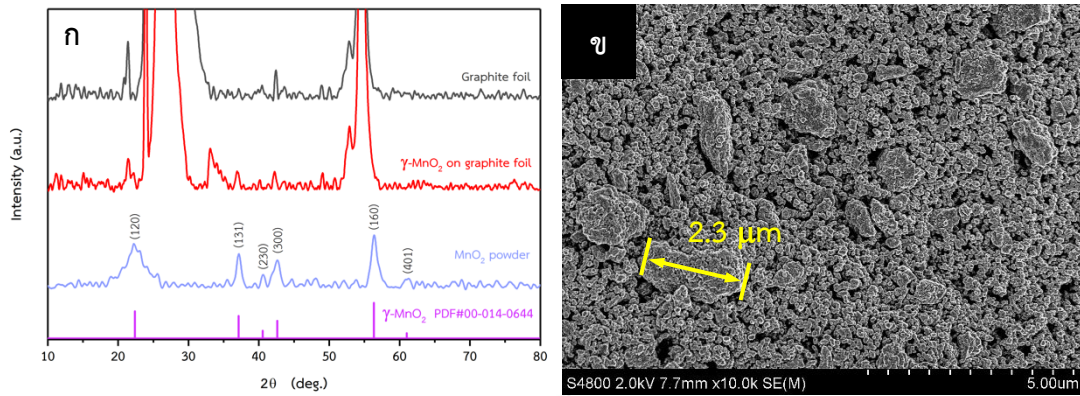


รูปที่ 4.3 ภาพ SEM ของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่กำลังขยาย 2,000 เท่า

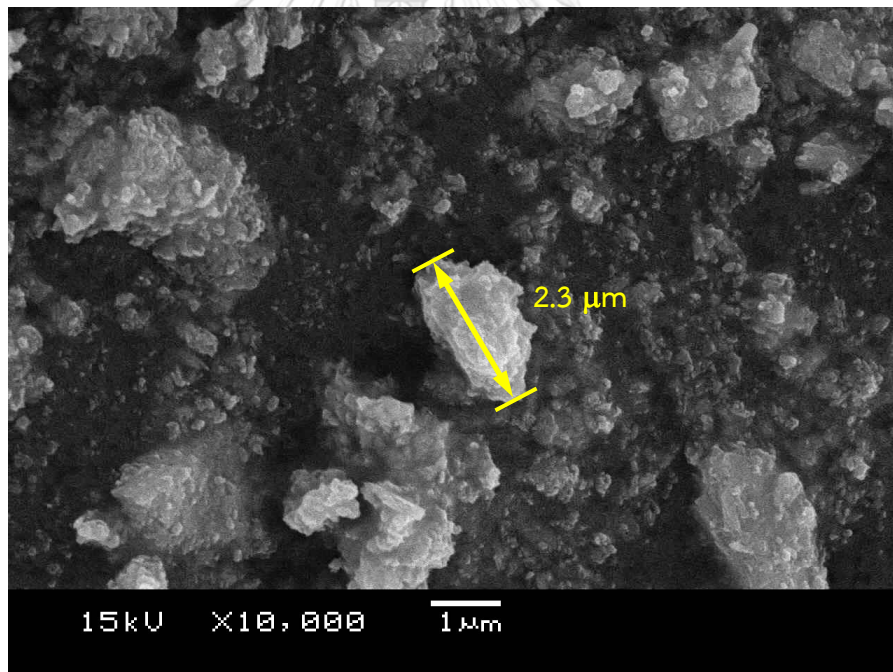
#### 4.1.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพของซั้วแคโทด

จากการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของซั้วแคโทดรูปแบบต่างๆ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ดังแสดงในรูปที่ 4.4(ก) พบว่า ผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่ใช้ในการทดสอบมียอดสัญญาณตรงกับลักษณะโครงสร้างผลึกมาตรฐานของแมงกานีสไดออกไซด์ในเฟสแกรมมา (PDF#00-014-0644) [63] เนื่องจากมียอดสัญญาณตรงกันที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 22.42, 37.15, 40.60, 42.65, 56.39 และ 61.29 องศา ซึ่งสัมพันธ์กับระนาบผลึก (120), (131), (230), (300), (160) และ (401) ตามลำดับ และเมื่อนำผงแมงกานีสไดออกไซด์มาเคลือบบนแผ่นแกรไฟต์ พบว่า มียอดสัญญาณแมงกานีสไดออกไซด์ปรากฏอยู่บนแผ่นแกรไฟต์ แต่ค่าสัญญาณต่ำกว่าผง  $\gamma\text{-MnO}_2$  เล็กน้อย เนื่องจาก ถูกบดบังโดยสัญญาณของแผ่นแกรไฟต์ โดยที่ชั้นเคลือบของ  $\gamma\text{-MnO}_2$  มีความหนาประมาณ 20 ไมโครเมตร ซึ่งน้อยกว่าแผ่นแกรไฟต์ที่มีความหนาประมาณ 200 ไมโครเมตร ส่งผลให้ยอดสัญญาณของแผ่นแกรไฟต์มีค่าสูงกว่ามาก

นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ  $\gamma\text{-MnO}_2$  ผสมอะเซทิลีนแบล็ค (AB) ที่เคลือบบนแผ่นแกรไฟต์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4.4(ข) พบว่า แมงกานีสไดออกไซด์บนแผ่นแกรไฟต์มีขนาดประมาณ 1-3 ไมโครเมตร ตรงกับขนาดของผงแมงกานีสไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ซึ่งแมงกานีสไดออกไซด์มีลักษณะของผิวที่ค่อนข้างขรุขระแต่ยังเป็นเนื้อเดียวเชื่อมติดกันอยู่ แต่เมื่อพิจารณาพื้นผิวของแมงกานีสไดออกไซด์ในรูปที่ 4.4(ข) พบว่า มีอะเซทิลีนแบล็คฝังติดอยู่โดยรอบ ทำให้สังเกตเห็นเม็ดขนาดเล็กที่มีขนาดเท่ากันประมาณ 60-80 nm โดยตรงกับขนาดของอะเซทิลีนแบล็ค ดังแสดงในรูปที่ 4.2 เกาะอยู่ ซึ่งเกิดจากขั้นตอนการบดในระหว่างการเตรียมสาร และยังพบว่าแมงกานีสไดออกไซด์จะกระจายตัวอยู่กับอะเซทิลีนแบล็คอย่างสม่ำเสมอ



รูปที่ 4.4 (ก) รูปแบบ XRD ของ  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  เทียบกับรูปแบบมาตรฐาน (ข) ภาพ SEM ของ  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  ผสมอะเซทิลีนแบล็ค (AB) ที่เคลือบบนแผ่นแกรไฟต์ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า



รูปที่ 4.5 ภาพ SEM ของผงแมงกานีสไดออกไซด์ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

## 4.2 การทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสีด้วยแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร (Cyclic plating/stripping processes of Zn-Zn battery)

### 4.2.1 การทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่ความหนาแน่นกระแสคงที่

จากรูปที่ 4.6 จะแสดงการทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีที่ความหนาแน่นกระแส  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$  และความจุต่อพื้นที่  $0.1 \text{ mAh cm}^{-2}$  จำนวน 1,000 รอบ (รวม 1,000 ชั่วโมง) โดยทดสอบรอบละ 1 ชั่วโมง (ทดสอบการพอกพูน 30 นาที และการละลาย 30 นาที) ในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่ไม่เคลือบขั้วสังกะสี (bare Zn) และเคลือบขั้วสังกะสีด้วยสารชนิดต่างๆ ได้แก่ อะเซทิลีนแบล็ค (Zn@AB), แคลเซียมคาร์บอเนต (Zn@CaCO<sub>3</sub>) และสารผสมระหว่าง อะเซทิลีนแบล็ค 45% กับ แคลเซียมคาร์บอเนต 45% (Zn@45%AB-45%CaCO<sub>3</sub>) โดยในช่วง 6-25 ชั่วโมงแรก ดังแสดงในรูป 4.7(ก) พบว่า ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ต่างกันระหว่างการพอกพูนและละลายของสังกะสี (Voltage hysteresis;  $\Delta V$ ) ของ bare Zn มีค่า 101 mV ซึ่งมีค่าสูงที่สุด รองลงมาเป็น Zn@CaCO<sub>3</sub> ( $\Delta V$  เท่ากับ 68 mV), Zn@45%AB-45%CaCO<sub>3</sub> ( $\Delta V$  เท่ากับ 60 mV) และ Zn@AB ( $\Delta V$  เท่ากับ 54 mV) ตามลำดับ ซึ่งบ่งชี้ได้ว่า การใช้สารเคลือบผิวทำให้มีค่า  $\Delta V$  ต่ำกว่า bare Zn เนื่องจาก ชั้นเคลือบของ CaCO<sub>3</sub> และ AB อาจช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy;  $E_a$ , nucleation) ในการเกิดปฏิกิริยาการพอกพูนและละลายของสังกะสี [3] ทำให้เกิดจุดนิวเคลียสใหม่ของสังกะสีได้ง่ายขึ้นในขั้นตอนการพอกพูนของสังกะสี ส่งผลให้เกิดการพอกพูนและละลายของสังกะสีอย่างสม่ำเสมอ แต่ด้วยความที่ CaCO<sub>3</sub> มีคุณสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า [9] จึงทำให้มีค่า  $\Delta V$  สูงกว่า Zn@AB ที่ AB สามารถนำไฟฟ้าได้ดี สำหรับ Zn@45%AB-45%CaCO<sub>3</sub> ที่มีผสม AB กับ CaCO<sub>3</sub> ในอัตราส่วนเท่ากัน จึงมีค่า  $\Delta V$  อยู่ระหว่าง Zn@AB กับ Zn@CaCO<sub>3</sub>

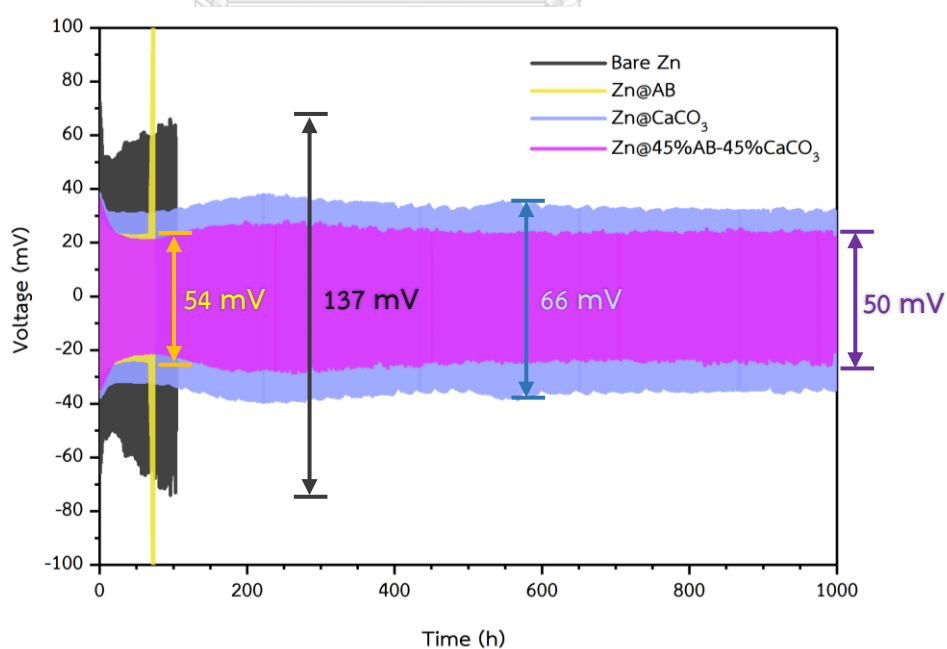
โดยในช่วงชั่วโมงที่ 65-75 ดังแสดงในรูป 4.7(ข) พบว่า bare Zn มีค่า  $\Delta V$  สูงขึ้น ( $\Delta V$  เท่ากับ 125 mV) แสดงว่าใช้พลังงานการเกิดปฏิกิริยาการพอกพูนและละลายของสังกะสีมากขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้บนขั้ว [41] ซึ่งคาดว่าจะมีความสามารถในการนำไฟฟ้าต่ำ โดยผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้เหล่านี้จะขัดขวางการเคลื่อนที่ของไอออนสังกะสี ทำให้ไอออนสังกะสีเคลื่อนที่ได้ยากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า Zn@AB มีค่า  $\Delta V$  สูงขึ้นอย่างกะทันหัน ( $\Delta V$  เท่ากับ 1,000 mV) ดังแสดงในรูป 4.7(จ) ในชั่วโมงที่ 73 เนื่องจาก อาจเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้บนขั้วจำนวนมาก ส่งผล



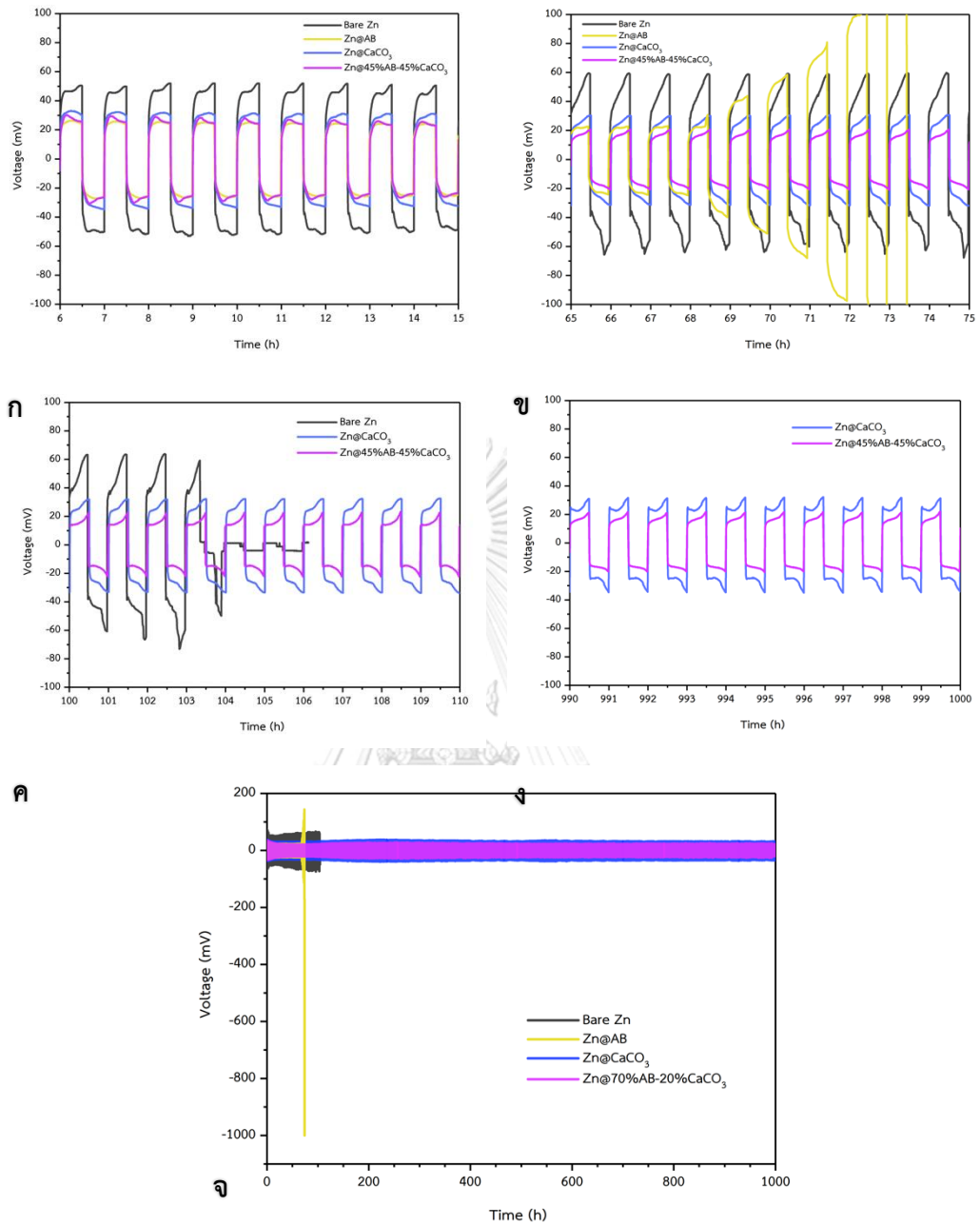
ให้ขัดขวางการเคลื่อนที่ของไอออน จนทำให้เซลล์ไม่สามารถทำงานได้อีกต่อไป ในขณะที่ Zn@CaCO<sub>3</sub> และ Zn@45%AB-45%CO<sub>3</sub> ยังคงมีค่า  $\Delta V$  เท่าเดิม

ต่อมาในช่วงชั่วโมงที่ 100-110 ดังแสดงในรูป 4.7(ค) พบว่า bare Zn มีค่า  $\Delta V$  สูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ( $\Delta V$  เท่ากับ 137 mV) ก่อนค่า  $\Delta V$  จะลดลงอย่างกะทันหันจนมีค่า  $\Delta V$  เหลือเพียง 5.5 mV เนื่องจากเกิดการลัดวงจรภายในแบตเตอรี่ ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากการพอกพูนสังกะสีแบบแบบกิ่งก้าน (dendrite) ที่มีขนาดใหญ่จนสามารถเจาะทะลุแผ่นกั้นขั้วและสัมผัสขั้วแคโทด ส่งผลให้อายุการใช้งานของแบตเตอรี่ลดลง [25] และ พบว่า Zn@CaCO<sub>3</sub> และ Zn@45%AB-45%CaCO<sub>3</sub> ยังคงมีค่า  $\Delta V$  ที่คงที่อย่างต่อเนื่อง ที่ 66 และ 44 mV ตามลำดับ

จนในช่วงชั่วโมงที่ 990-1000 ดังแสดงในรูป 4.7(ง) พบว่า Zn@CaCO<sub>3</sub> ( $\Delta V$  เท่ากับ 66 mV) และ Zn@45%AB-45%CaCO<sub>3</sub> ( $\Delta V$  เท่ากับ 50 mV) ยังคงมีค่า  $\Delta V$  ใกล้เคียงช่วงชั่วโมงที่ 100-110 เนื่องจากชั้นเคลือบผิว ช่วยกระจายสนามไฟฟ้าให้มีความเข้มข้นสม่ำเสมอเท่ากันทุกจุดบนพื้นผิวขั้วสังกะสี จึงป้องกันการเกิดการพอกพูนของสังกะสีแบบกิ่งก้านได้อย่างมีประสิทธิภาพ แม้จะผ่านการใช้งานกว่า 1000 ชั่วโมง ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า สารผสม AB กับ CaCO<sub>3</sub> มีศักยภาพในการเป็นสารเคลือบขั้วสังกะสีที่ดีที่สุดในการละลายและพอกพูนของสังกะสีอย่างต่อเนื่อง เพราะ ทำให้แบตเตอรี่มีอายุการทำงานอย่างต่อเนื่องที่ยาวนาน และมีค่า  $\Delta V$  ต่ำอีกด้วย

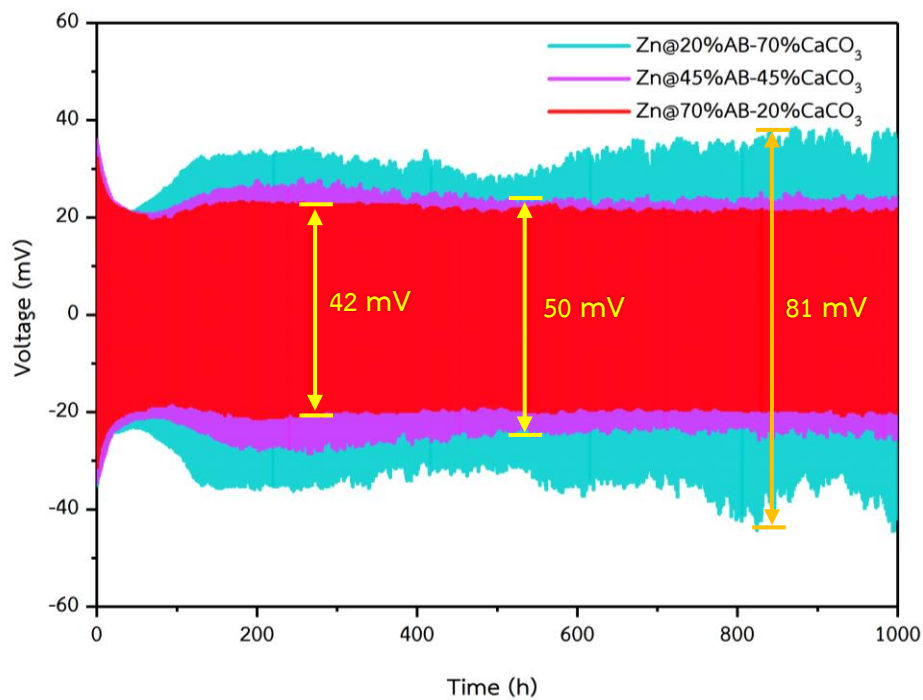


รูปที่ 4.6 ผลการทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร ที่เคลือบด้วยสารชนิดต่างๆ



รูปที่ 4.7 ผลการทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่เคลือบด้วยสารชนิดต่างกัน ที่ช่วงเวลาต่างๆ; (ก) ช่วง 6-15 ชั่วโมง, (ข) ช่วง 65-75 ชั่วโมง (ค) ช่วง 100-110 ชั่วโมง (ง) ช่วง 990-1000 ชั่วโมง (จ) ช่วง 0-1000 ชั่วโมง

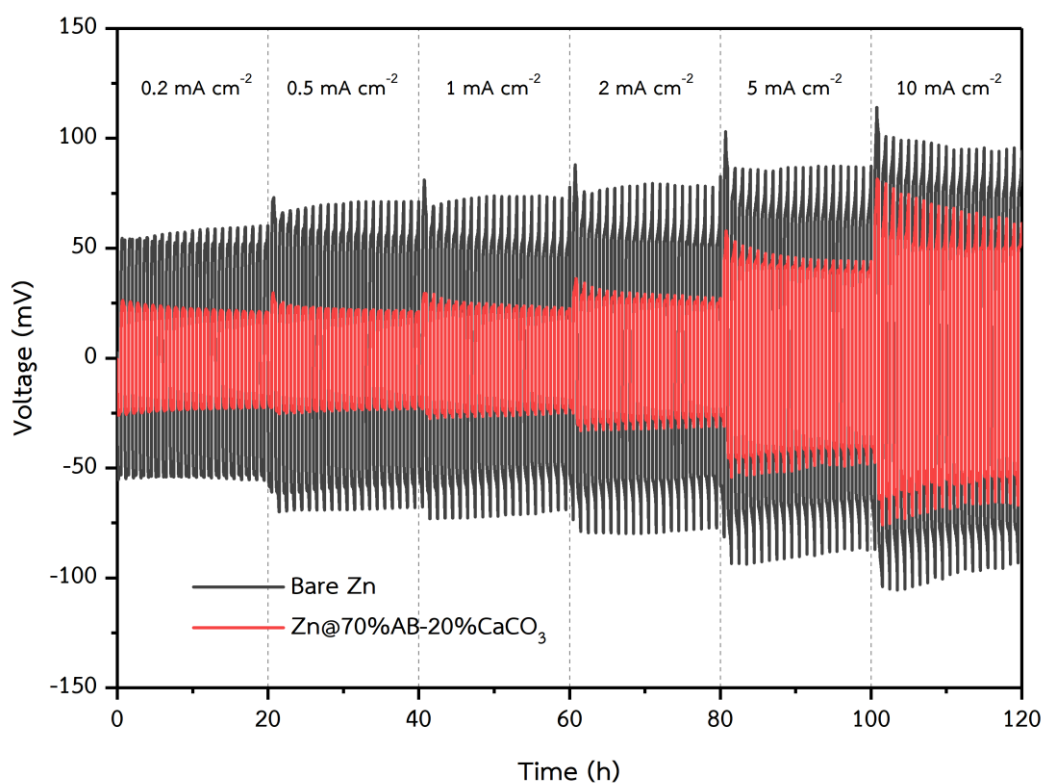
รูปที่ 4.8 แสดงการทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีที่ความหนาแน่นกระแส  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$  ในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่เคลือบด้วย AB และ  $\text{CaCO}_3$  ที่อัตราส่วนต่างๆ ดังนี้  $\text{Zn@20\%AB-70\%CaCO}_3$ ,  $\text{Zn@45\%AB-45\%CaCO}_3$  และ  $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$  เป็นเวลา 1,000 ชั่วโมง โดยในช่วง 50 ชั่วโมงแรก พบว่า ค่า  $\Delta V$  ของทุกอัตราส่วนมีค่าใกล้เคียงกันมาก ( $\Delta V$  เท่ากับ 46 mV) แต่เมื่อรอบการทดสอบมาขึ้น ในช่วงชั่วโมงที่ 50-120 พบว่า  $\text{Zn@20\%AB-70\%CaCO}_3$  มีค่า  $\Delta V$  สูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง จนมีค่า  $\Delta V$  ใกล้เคียงกับ  $\text{Zn@CaCO}_3$  ( $\Delta V$  เท่ากับ 68 mV) เนื่องจากมีอัตราส่วนของ  $\text{CaCO}_3$  เพิ่มขึ้นจนมีค่า  $\Delta V$  โน้มเคียงไปทาง  $\text{Zn@CaCO}_3$  มากกว่า  $\text{Zn@AB}$  และ  $\text{Zn@45\%AB-45\%CaCO}_3$  มีค่า  $\Delta V$  มีค่าสูงขึ้นเล็กน้อย ( $\Delta V$  เท่ากับ 56 mV) ขณะที่  $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$  ยังคงมีค่า  $\Delta V$  เท่าเดิม ในชั่วโมงที่ 1000 พบว่า  $\text{Zn@20\%AB-70\%CaCO}_3$  มีค่า  $\Delta V$  สูงขึ้นถึง 81 mV และ  $\text{Zn@45\%AB-45\%CaCO}_3$  มีค่า  $\Delta V$  ลดลงเล็กน้อย ( $\Delta V$  เท่ากับ 50 mV) ขณะที่  $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$  มีค่า  $\Delta V$  ลดลงเล็กน้อย ( $\Delta V$  เท่ากับ 42 mV) แสดงให้เห็นว่า อัตราส่วนผสมที่เหมาะสมของ AB และ  $\text{CaCO}_3$  คือ 70% และ 20% ตามลำดับ เนื่องจาก  $\Delta V$  มีความเสถียรสูง และมีค่าต่ำสุด จึงเลือกเป็นอัตราส่วนมาตรฐานในงานวิจัยนี้และใช้ในการวิเคราะห์สมบัติต่างๆต่อไป



รูปที่ 4.8 ผลการทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่เคลือบด้วย AB และ  $\text{CaCO}_3$  ที่อัตราส่วนต่างๆ

#### 4.2.2 การทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ

รูปที่ 4.9 แสดงการทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่ความหนาแน่นกระแส 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 และ 10 mA cm<sup>-2</sup> ช่วงความหนาแน่นกระแสละ 20 ชั่วโมง (20 รอบ) ซึ่งพบว่า bare Zn มีค่า  $\Delta V$  ประมาณ 114, 139, 147, 158, 182 และ 196 ตามลำดับ และ Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> ก็มีค่า  $\Delta V$  ประมาณ 44, 45, 49, 59, 92 และ 130 ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ที่ทุกความหนาแน่นกระแสของ Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> มีค่า  $\Delta V$  ต่ำกว่า bare Zn เสมอ ซึ่งบ่งชี้ว่าการเคลือบผิวชั้นสังกะสีด้วย AB 70% ผสมกับ CaCO<sub>3</sub> 20% ทำให้แบตเตอรี่มีความเสถียรสูง  $\Delta V$  มีค่าต่ำ และมีศักยภาพในการป้องกันการเกิดการพอกพูนของสังกะสีแบบกึ่งก้านได้อย่างมีประสิทธิภาพ

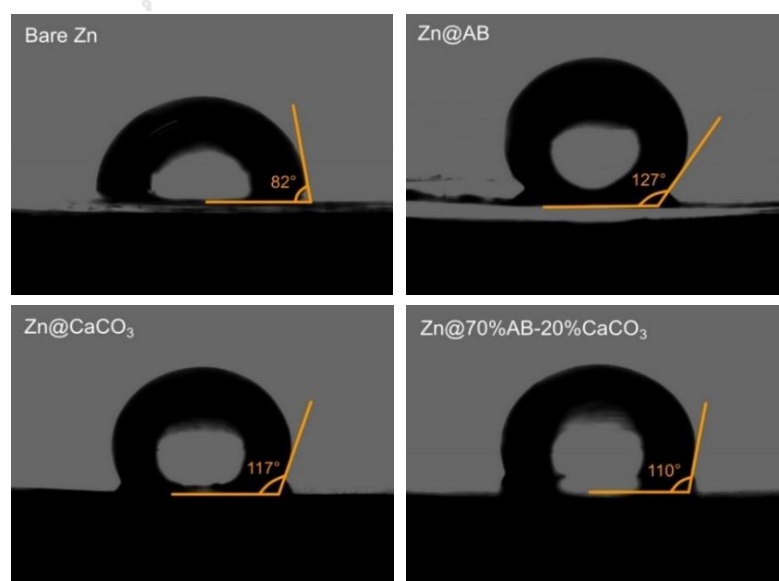


รูปที่ 4.9 ผลการทดสอบการพอกพูนและละลายสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ

### 4.3 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีและกายภาพของแบตเตอรี่แบบเติมเซลล์ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี (Electrochemical and physical characterizations of Zn-Zn batteries before and after cycling test)

#### 4.3.1 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัส (contact angle)

จากรูปที่ 4.10 แสดงผลการทดสอบมุมสัมผัสของขั้วสังกะสีก่อนการทดสอบ พบว่ามุมสัมผัสของ bare Zn เท่ากับ 82 องศา ซึ่งมีค่าน้อยกว่า 90 องศา แสดงว่ามีคุณสมบัติแบบพื้นผิวที่ชอบน้ำ (hydrophilic surface) ทำให้น้ำสามารถสัมผัสกับผิวขั้วได้ดี อาจส่งผลให้ง่ายต่อการเกิดก๊าซไฮโดรเจน ที่เป็นสาเหตุของการแห้งและบวมของแบตเตอรี่ ขณะที่มุมสัมผัสของ Zn@AB, Zn@CaCO<sub>3</sub> และ Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> เท่ากับ 127, 117 และ 110 องศา ตามลำดับ ซึ่งมีค่ามากกว่า 90 องศา แสดงว่ามีคุณสมบัติแบบพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic surface) [64] เนื่องจาก AB กับ CaCO<sub>3</sub> เป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว จึงไม่สามารถยึดติดกับโมเลกุลของน้ำได้ ทำให้น้ำเคลื่อนที่เข้ามาในชั้นเคลือบได้ยากขึ้น ดังนั้นชั้นเคลือบจึงช่วยป้องกันการสัมผัสกันโดยตรงของขั้วสังกะสีแอโนดกับอิเล็กโทรไลต์ จึงช่วยลดการเกิดก๊าซไฮโดรเจนได้ นอกจากนี้ยังอาจช่วยลดการเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้อีกด้วย เนื่องจาก บางโมเลกุลของ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ที่ถูกล้อมล้อมด้วยน้ำ ไม่สามารถเคลื่อนที่เข้ามาในชั้นเคลือบผิวได้ มีเพียงสังกะสีไอออนเท่านั้นที่สามารถเคลื่อนที่ผ่านได้ [65] นอกจากนี้พื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ ส่งผลให้มีค่า surface energies ต่ำ ทำให้เกิดการพอกพูนบนพื้นผิวที่สม่ำเสมอ [29]

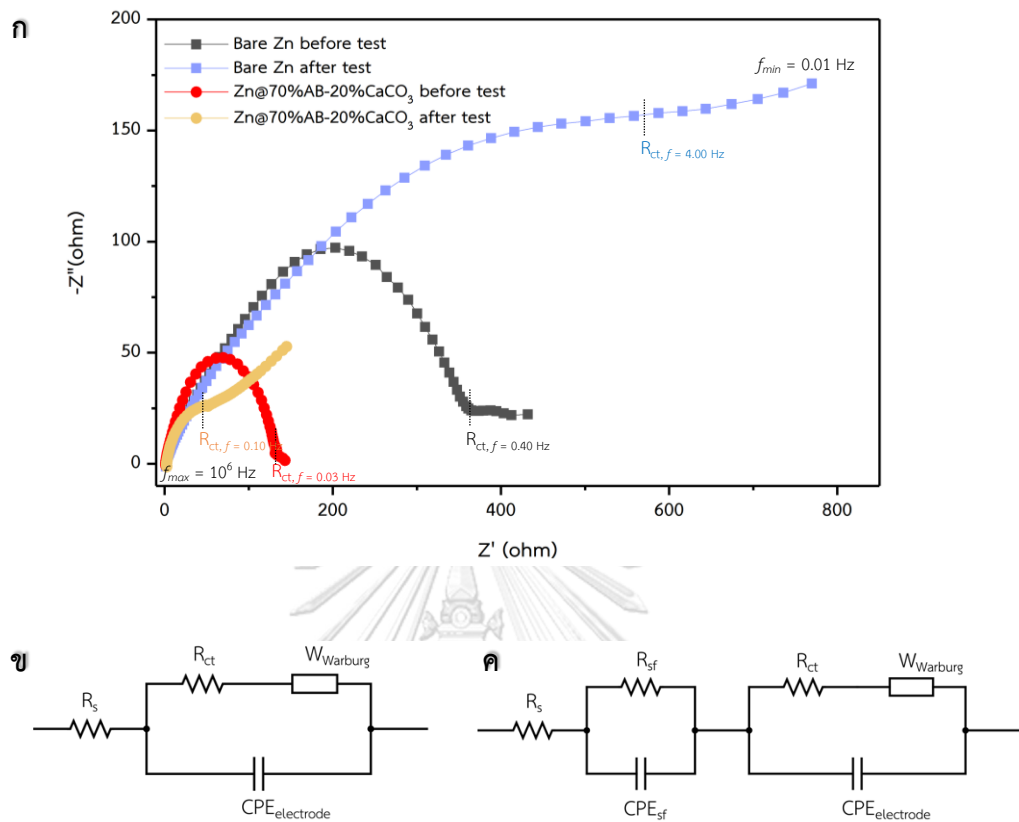


รูปที่ 4.10 ผลการทดสอบมุมสัมผัสของขั้วสังกะสี

#### 4.3.2 การทดสอบด้วยเทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

จากรูปที่ 4.11(ก) แสดงผลการทดสอบ EIS ของแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร ทั้งก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี ที่กระแส  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$  จำนวน 100 รอบ โดยแสดงผลในรูปแบบ Nyquist plots ซึ่งสามารถเขียนรูปแบบวงจรสมมูล (equivalent circuit) สำหรับขั้วสังกะสีที่ไม่เคลือบผิว [66] ดังแสดงในรูปที่ 4.11(ข) และวงจรสมมูลสำหรับขั้วสังกะสีที่เคลือบผิว [67] ดังแสดงในรูปที่ 4.11(ค) ซึ่งเป็นวงจรที่ให้ผลการจำลองเข้าใกล้ผลการทดสอบมากที่สุดดังแสดงการใช้แบบจำลองในภาคผนวก ข โดยกำหนดให้  $R_s$  คือความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte resistance),  $R_{sf}$  (surface resistance) คือ ความต้านทานบริเวณพื้นผิวระหว่างขั้วสังกะสีและชั้นเคลือบผิว และ  $R_{ct}$  คือ ความต้านทานการถ่ายเทของประจุ (charge-transfer resistance) ที่บริเวณพื้นผิวขั้วกับอิเล็กโทรไลต์ โดยค่าที่ได้จากโมเดลสรุปดังตารางที่ 4.1 เมื่อพิจารณาแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรก่อนทดสอบ พบว่า ค่า  $R_s$  ของแบตเตอรี่ที่ไม่เคลือบผิว (bare Zn) มีค่า  $1.3 \Omega$  ซึ่งใกล้เคียงกับค่า  $R_s$  ของแบตเตอรี่ที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$ ) ที่มีค่า  $1.9 \Omega$  และพบว่าค่า  $R_{sf}$  ของ  $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$  ที่มีค่า  $1.1 \Omega$  เนื่องจาก AB ช่วยให้พื้นผิวขั้วแอโนดนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า bare Zn มีค่า  $R_{ct}$  เท่ากับ  $359.2 \Omega$  ซึ่งมากกว่าค่า  $R_{ct}$  ของ  $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$  ที่มีค่า  $143.1 \Omega$  จึงบ่งชี้ได้ว่าการเคลือบผิวขั้วสังกะสีด้วย 70% AB และ 20%  $\text{CaCO}_3$  ช่วยให้การถ่ายเทประจุ ( $\text{Zn}^{2+}$ ) ดีขึ้น

เมื่อพิจารณาแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรหลังทดสอบ พบว่า ค่า  $R_s$  ของ bare Zn ( $R_s$  เท่ากับ  $1.5 \Omega$ ) และ  $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$  ( $R_s$  เท่ากับ  $2.4 \Omega$ ) มีค่าใกล้เคียงกับก่อนทดสอบ นอกจากนี้ค่า  $R_{sf}$  ของ  $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$  ( $R_{sf}$  เท่ากับ  $44.9 \Omega$ ) มีค่าสูงขึ้น เนื่องจาก อาจเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ขึ้นบนพื้นผิวระหว่างขั้วสังกะสีและชั้นเคลือบผิว ทำให้การถ่ายเทประจุ ( $\text{Zn}^{2+}$ ) ช้าลง อย่างไรก็ตาม ค่า  $R_{ct}$  ของ bare Zn ( $R_{ct}$  เท่ากับ  $570.3 \Omega$ ) มีค่ามากกว่า  $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$  ( $41.0 \Omega$ ) เนื่องจาก bare Zn อาจเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้จำนวนมากขึ้นบนพื้นผิวขั้วสังกะสีและขัดขวางการเคลื่อนที่ของไอออนสังกะสี ทำให้ไอออนสังกะสีเคลื่อนที่ได้ยากขึ้น [56] ในขณะที่ AB และ  $\text{CaCO}_3$  ใน  $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$  อาจช่วยทำให้ไอออนสังกะสีเคลื่อนที่เร็วมากขึ้นในชั้นเคลือบ [67] ส่งผลให้เกิดการพอกพูนสังกะสีที่สม่ำเสมอ



รูปที่ 4.11 (ก) ผลการทดสอบ EIS ของแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ (ข) วงจรสมมูลของขั้วสังกะสีที่ไม่เคลือบผิว (ค) วงจรสมมูลของขั้วสังกะสีที่มีการเคลือบผิว

ตารางที่ 4.1 ความต้านทานของแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร ที่ได้จากการจำลองแบบเสมือนด้วยโปรแกรม Gamry Echem Analyst

Zn-Zn symmetric cell	$R_s$ ( $\Omega$ )		$R_{sf}$ ( $\Omega$ )		$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	
	before	after	before	after	before	after
bare Zn	1.3	1.5	-	-	359.2	570.3
Zn@70%AB-20%CaCO <sub>3</sub>	1.9	2.4	1.1	44.9	143.1	41.0

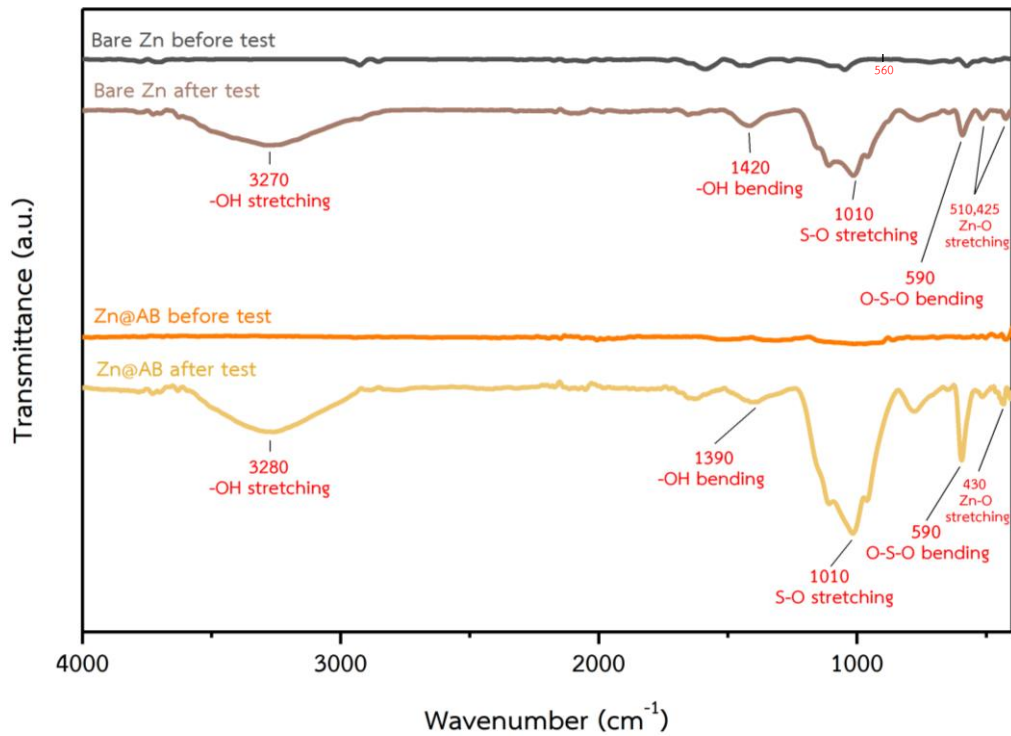
#### 4.3.3 การวิเคราะห์พันธะเคมีและองค์ประกอบของชั้นเคลือบบนขั้วสังกะสีด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

จากรูปที่ 4.12 แสดงผลการวิเคราะห์ ของขั้วสังกะสีที่ไม่เคลือบ (bare Zn) และที่เคลือบด้วยอะเซทิลีนแบล็ค (Zn@AB) ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ โดยเมื่อพิจารณา bare Zn ก่อนการทดสอบ พบว่า มีสัญญาณพีคของสังกะสีออกไซด์ (ZnO) ขนาดเล็ก ที่ความยาวคลื่น  $560\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งอาจเกิดจากสังกะสีถูกออกซิไดส์เล็กน้อยในระหว่างการเก็บรักษา แต่เมื่อพิจารณา bare Zn หลังการทดสอบ พบว่า มียอดสัญญาณ FTIR เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนในหลายตำแหน่ง คือ ที่ความยาวคลื่น  $3270\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ -OH stretching, ที่ความยาวคลื่น  $1420\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ -OH bending, ที่ความยาวคลื่น  $1010\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ S-O stretching, ที่ความยาวคลื่น  $590\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ O-S-O bending และ ที่ความยาวคลื่น  $510$  กับ  $420\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ Zn-O stretching สัญญาณที่เกิดขึ้นเพิ่มเหล่านี้ น่าจะเกิดขึ้นเนื่องจากการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ในรูปของสารประกอบซัลเฟตหรือเกิดการตกตะกอนของผลึกเกลือ [68] บนพื้นผิวขั้วสังกะสีในขณะที่เกิดการพอกพูนและละลายออกของสังกะสี ทำให้ความต้านทานในการถ่ายโอนประจุเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ขัดขวางการพอกพูนและละลายของสังกะสี

เมื่อพิจารณา Zn@AB ก่อนการทดสอบ พบว่า ไม่มียอดสัญญาณ FTIR ปรากฏ เนื่องจาก AB เป็นคาร์บอนที่มีความบริสุทธิ์สูง แต่เมื่อพิจารณา Zn@AB หลังการทดสอบ พบว่า มียอดสัญญาณ FTIR ขึ้นชัดเจนในหลายตำแหน่ง คือ ที่ความยาวคลื่น  $3280\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ -OH stretching, ที่ความยาวคลื่น  $1390\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ -OH bending, ที่ความยาวคลื่น  $1010\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ S-O stretching, ที่ความยาวคลื่น  $590\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ O-S-O bending และ ที่ความยาวคลื่น  $430\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ Zn-O stretching เนื่องจาก อาจเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้หรือเกิดการตกตะกอนของผลึกเกลือบนพื้นผิวขั้วสังกะสี แม้ว่าชั้นเคลือบผิว AB มีสมบัติไม่ชอบน้ำ แต่ด้วยคุณสมบัตินำไฟฟ้าของ AB ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ในชั้นเคลือบของ AB ได้ ส่งผลให้เกิดการพอกพูนของสังกะสีในชั้นเคลือบ AB ได้ จึงอาจเกิดกึ่งกั้นทางทะเลชั้นเคลือบจนเกิดเป็นช่องโหว่ ทำให้อิเล็กโทรไลต์สัมผัสกับขั้วสังกะสีจึงเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้



หรือเกิดการตกตะกอนของผลึกเกลือตามมา ซึ่งทำให้ความต้านทานในการถ่ายโอนประจุเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ขีดขวางการพอกพูนและละลายของสังกะสี

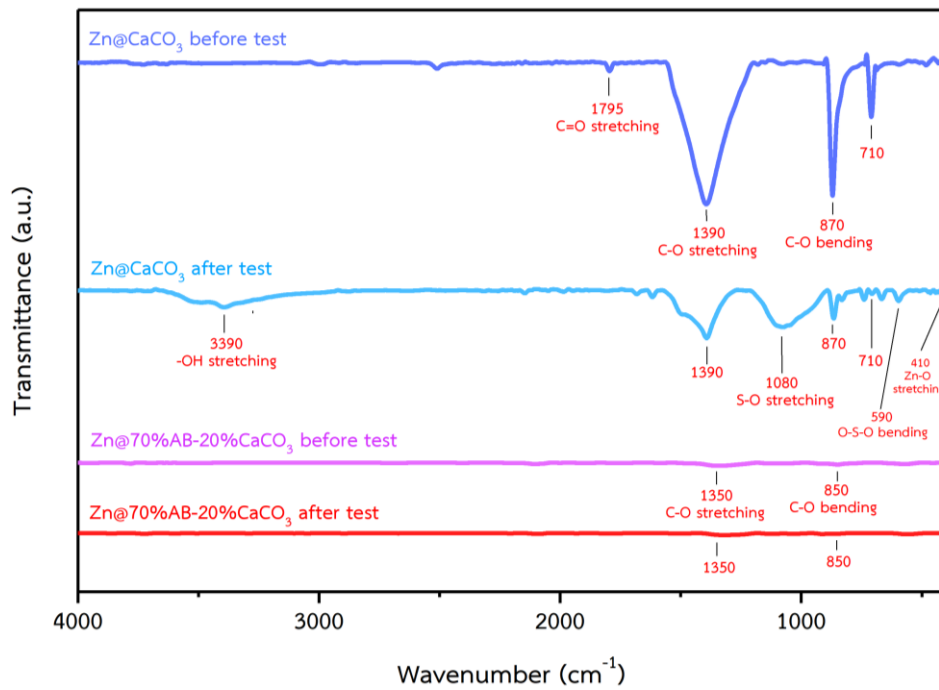


รูปที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์ FTIR ของขั้วสังกะสีที่ไม่เคลือบ (bare Zn) และที่เคลือบด้วยอะเซทิลีนแบล็ค (Zn@AB) ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ

จากรูปที่ 4.13 แสดงผลการวิเคราะห์ FTIR ของขั้วสังกะสีที่เคลือบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@CaCO}_3$ ) และขั้วที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค และ 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$ ) ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ เมื่อพิจารณา  $\text{Zn@CaCO}_3$  ก่อนการทดสอบ พบว่า มียอดสัญญาณ FTIR ชัดเจนในตำแหน่งของ  $\text{CaCO}_3$  คือ ที่ความยาวคลื่น 1795  $\text{cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ C=O stretching, ที่ความยาวคลื่น 1390  $\text{cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ C-O stretching และ ที่ความยาวคลื่น 870  $\text{cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ C-O bending แต่เมื่อพิจารณา  $\text{Zn@CaCO}_3$  หลังการทดสอบ พบว่า มียอดสัญญาณ FTIR ชัดเจนในหลายตำแหน่ง คือ ที่ความยาวคลื่น 3280  $\text{cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ -OH stretching, ที่ความยาวคลื่น 1390  $\text{cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ -OH

bending, ที่ความยาวคลื่น  $1080\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ S-O stretching, ที่ความยาวคลื่น  $590\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ O-S-O bending และที่ความยาวคลื่น  $590$  กับ  $410\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ Zn-O stretching เนื่องจาก เกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้หรือเกิดการตกตะกอนของผลึกเกลือบนพื้นผิวซิงกะสี แม้ว่าชั้นเคลือบผิว  $\text{CaCO}_3$  มีสมบัติไม่ชอบน้ำ แต่ด้วยขนาดและรูปร่างของ  $\text{CaCO}_3$  ที่ต่างกัน อาจทำให้เกิดเป็นช่องว่างขนาดใหญ่ ทำให้ไอเล็กโพลีเมอร์สัมผัสกับซิงกะสีจึงเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้หรือเกิดการตกตะกอนของผลึกเกลือตามมา เช่นเดียวกับ bare Zn และ Zn@AB ส่งผลให้ขัดขวางการพอกพูนและละลายของซิงกะสี

เมื่อพิจารณา Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> ก่อนการทดสอบ พบว่า มียอดสัญญาณ FTIR ของ CaCO<sub>3</sub> ชั้นที่ 2 ตำแหน่ง คือ ที่ความยาวคลื่น  $1350$  ตรงกับยอดสัญญาณของ C-O stretching และที่ความยาวคลื่น  $850\text{ cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ C-O bending และเมื่อพิจารณา FTIR ของ Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> หลังการทดสอบ พบว่า ยังคงมียอดสัญญาณ FTIR ที่ตำแหน่งเดิม แต่ไม่พบยอดสัญญาณของสารประกอบอื่นบนผิวซิงกะสี บ่งชี้ว่าการเคลือบผิวซิงกะสีด้วย AB และ CaCO<sub>3</sub> ในอัตราส่วน 70% และ 20% ตามลำดับ จะช่วยป้องกันการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้หรือไม่มีการรวมตัวของเกลือเกิดขึ้น ดังกรณีที่ซิงกะสีที่เคลือบด้วย AB หรือ CaCO<sub>3</sub> เพียงอย่างเดียว เนื่องจาก โมเลกุลของ  $\text{SO}_4^{2-}$  ที่ถูกล้อมรอบด้วยน้ำ และโมเลกุลของ  $\text{OH}^-$  ที่เป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงจากการเกิดก๊าซไฮโดรเจน ไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านชั้นเคลือบผิว AB และ CaCO<sub>3</sub> ที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำได้ จึงไม่สามารถเข้าไปจับตัวกับ  $\text{Zn}^{2+}$  ที่พื้นผิวซิงกะสีในระหว่างการพอกพูนและละลายออกของซิงกะสีได้ ดังนั้น การเคลือบซิงกะสีด้วย AB หรือ CaCO<sub>3</sub> เพียงอย่างเดียวไม่สามารถป้องกันการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้หรือการตกตะกอนของผลึกเกลือได้ แต่ถ้าเคลือบด้วย AB ผสม CaCO<sub>3</sub> ถึงจะสามารถลดการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้หรือการตกตะกอนของผลึกเกลือรูปแบบต่างๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ



รูปที่ 4.13 ผลการวิเคราะห์ FTIR ของข้าวสังกะสีที่เคลือบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต(Zn@CaCO<sub>3</sub>) และที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค และ 20% แคลเซียมคาร์บอเนต (Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub>) ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ

#### 4.3.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของชั้นเคลือบบนขั้วสังกะสีด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)

จากรูปที่ 4.14 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของขั้วสังกะสี ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ โดยเมื่อพิจารณา bare Zn ก่อนการทดสอบ พบว่า มีสัญญาณตรงกับลักษณะโครงสร้างผลึกมาตรฐานของสังกะสี (PDF#01-087-0713) [56] ดังที่กล่าวไปแล้วในหัวข้อ 4.1.1 และเมื่อพิจารณา bare Zn หลังการทดสอบ พบว่า มียอดสัญญาณใหม่เกิดขึ้น ซึ่งตรงกับลักษณะโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$  (PDF#00-044-0637, ZHS) [58] ที่มียอดสัญญาณตรงกันที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 17.10, 25.80, 27.46, 28.66, 33.93 และ 37.23 องศา และมียอดสัญญาณเพิ่มที่ตรงกับลักษณะโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ  $(Zn(OH)_2)_3(ZnSO_4)(H_2O)_5$  (PDF#01-078-0246) [69] โดยมียอดสัญญาณตรงกันเพิ่มเติมที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 16.21 องศา ซึ่งคาดว่าสารประกอบทั้งสองชนิดนี้ คือ ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ (passivation product) ในรูปของสารประกอบซัลเฟตที่พบบนขั้วสังกะสีที่ไม่เคลือบผิว [70, 71] ซึ่งสอดคล้องกับผล FTIR ในหัวข้อ 4.3.3 เนื่องจากบริเวณ double layer มีไอออนบวกของสังกะสี ( $Zn^{2+}$ ) อยู่หนาแน่น จึงสามารถรวมตัวกับ โมเลกุลของ  $SO_4^{2-}$  ที่ถูกล้อมล้อมด้วยน้ำ ( $SO_4^{2-} \cdot nH_2O$ ) และโมเลกุลของ  $OH^-$  ที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากการเกิดก๊าซไฮโดรเจนกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ในรูปของสารประกอบซัลเฟตดังกล่าว

เมื่อพิจารณา Zn@AB หลังการทดสอบ พบว่า มียอดสัญญาณใหม่เกิดขึ้นเมื่อเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของสังกะสี (PDF#01-087-0713) [56] ซึ่งยอดสัญญาณใหม่เกิดขึ้นตรงกับลักษณะโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ  $Zn(OH)_2$  (PDF#00-048-1066) [72] โดยมียอดสัญญาณตรงกันที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 31.76 และ 34.42 องศา นอกจากนี้ยังมียอดสัญญาณใหม่ที่ตรงกับลักษณะโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ  $Zn_4O_3(SO_4) \cdot 7H_2O$  (PDF#00-003-0797) โดยมียอดสัญญาณตรงกันเพิ่มเติมที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 21.28, 32.80 และ 58.54 องศา ซึ่งคาดว่าสารประกอบทั้งสองนี้ คือ ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวขั้วสังกะสีที่เคลือบด้วย AB [8] โดยเกิดขึ้นหลังจากการพอกพูนของสังกะสีแบบกึ่งก้านแท่งห่อชั้นเคลือบของ AB จนเกิดเป็นช่องโหว่ ทำให้อิเล็กโทรไลต์สัมผัสกับขั้วสังกะสี จึงทำให้  $SO_4^{2-}$  ที่ถูกล้อมล้อมด้วยน้ำเคลื่อนที่ผ่านเข้ามาในชั้นเคลือบผิวลงมาจับกับ  $OH^-$  ที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของการเกิดก๊าซไฮโดรเจน และ

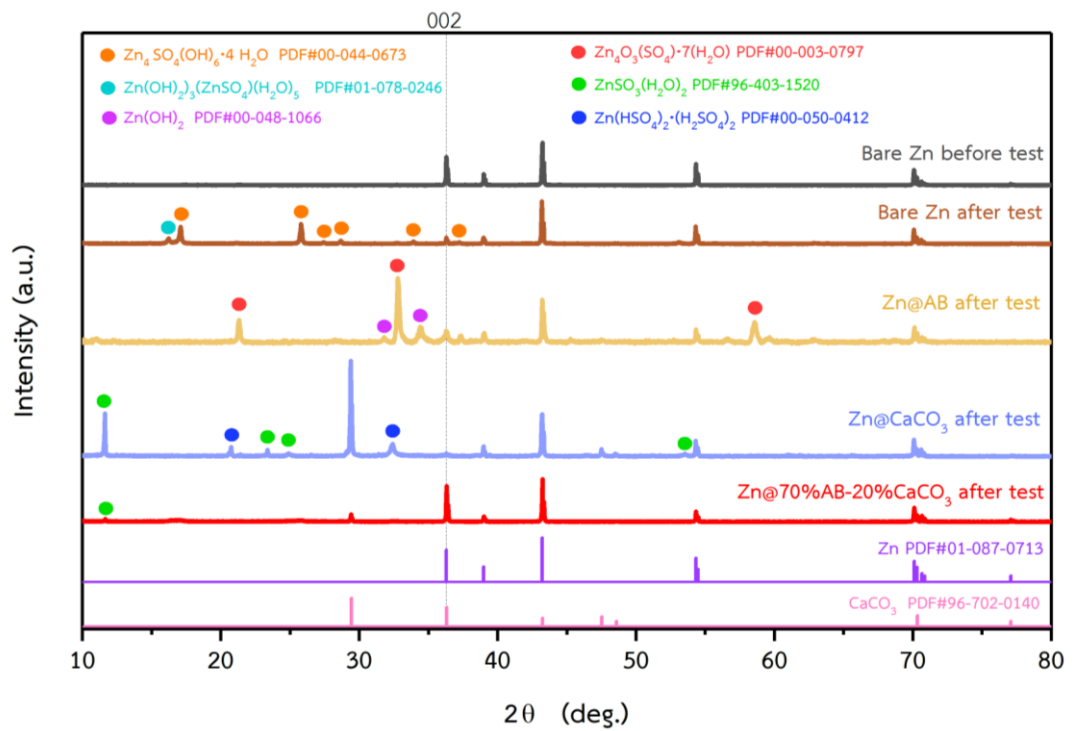
จับกับ  $Zn^{2+}$  ที่มีหนาแน่นบริเวณ double layer เกิดเป็น  $Zn(OH)_2$  และ  $Zn_4O_3(SO_4) \cdot 7H_2O$  ส่งผลให้ขัดขวางการพอกพูนและละลายของสังกะสี

เมื่อพิจารณา  $Zn@CaCO_3$  หลังการทดสอบ พบว่า มียอดสัญญาณใหม่เกิดขึ้นเมื่อเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของแคลเซียมคาร์บอเนต (PDF#96-702-0140) [73] และสังกะสี (PDF#01-087-0713) [56] ซึ่งยอดสัญญาณใหม่ที่เกิดขึ้นตรงกับลักษณะโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ  $ZnSO_3(H_2O)_2$  (PDF#96-403-1520) [74] โดยมียอดสัญญาณตรงกันที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 11.63, 23.43, 24.92 และ 53.50 องศา และมียอดสัญญาณใหม่ที่ตรงกับลักษณะโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ  $Zn(HSO_4)_2 \cdot (H_2SO_4)_2$  (PDF#00-050-0412) [75] โดยมียอดสัญญาณตรงกันเพิ่มเติมที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 20.71 และ 32.40 องศา ซึ่งคาดว่าสารประกอบทั้งสองชนิดนี้ คือ ผลึกเกลือที่เกิดการตกตะกอนบนพื้นผิวขั้วสังกะสีที่เคลือบด้วย  $CaCO_3$  เนื่องจาก อนุภาคของ  $CaCO_3$  มีขนาดและรูปร่างที่ต่างกันทำให้เกิดช่องว่างระหว่างอนุภาคขนาดใหญ่ จึงทำให้ไอออนลบขนาดใหญ่ของ  $SO_4^{2-}$  ที่ถูกล้อมล้อมด้วยน้ำ สามารถเคลื่อนที่ผ่านเข้ามาในชั้นเคลือบผิวได้ แล้วไปจับตัวกับไอออนบวกของสังกะสี ( $Zn^{2+}$ ) ที่บริเวณ double layer เกิดเป็นผลึกเกลือดังกล่าว ส่งผลให้ฟลักซ์การแพร่ของ  $Zn^{2+}$  ไม่สม่ำเสมอ ทำให้เกิดการพอกพูนสังกะสีแบบกึ่งก้าน ส่งผลให้ขัดขวางการพอกพูนและละลายของสังกะสี

เมื่อพิจารณา  $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$  หลังการทดสอบ พบว่า มียอดสัญญาณใหม่เกิดขึ้นเมื่อเทียบกับโครงสร้างผลึกมาตรฐานของแคลเซียมคาร์บอเนต (PDF#96-702-0140) [73] และสังกะสี (PDF#01-087-0713) [56] ซึ่งยอดสัญญาณใหม่ที่เกิดขึ้นตรงกับลักษณะโครงสร้างผลึกมาตรฐานของ  $ZnSO_3(H_2O)_2$  (PDF#96-403-1520) [74] โดยมียอดสัญญาณตรงกันที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 11.63 เหมือนกับ  $Zn@CaCO_3$  แต่ความเข้มของยอดสัญญาณต่ำกว่าและพบยอดสัญญาณน้อยกว่า  $Zn@CaCO_3$  และจากผล FTIR ในหัวข้อ 4.3.3 ที่ไม่พบยอดสัญญาณของ -OH bending, S-O stretching, และ O-S-O bending อาจเนื่องจากมีผลึกเกลือดังกล่าวในปริมาณที่น้อยจนไม่สามารถตรวจพบได้ ซึ่งสามารถบ่งชี้ได้ว่าการเคลือบผิวขั้วสังกะสีด้วย AB ผสม  $CaCO_3$  ในอัตราส่วน 70% และ 20% ตามลำดับ สามารถลดการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้และลดการตกตะกอนของผลึกเกลือได้ เนื่องจาก ชั้นเคลือบผิว AB และ  $CaCO_3$  ที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ จึงช่วยป้องกันการสัมผัสกันโดยตรงของขั้วกับอิเล็กโทรไลต์ อีกทั้ง AB จะช่วยลดช่องว่างระหว่างอนุภาคของ  $CaCO_3$  ทำให้ยับยั้งการเกิดก๊าซไฮโดรเจน และ  $OH^-$  ได้ อีกทั้งโมเลกุลของ  $SO_4^{2-}$  ที่ถูก

ล้อมล้อมด้วยน้ำไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านชั้นเคลือบได้ จึงไม่สามารถเข้าไปจับตัวกับไอออนบวกของสังกะสี ( $Zn^{2+}$ ) ที่บริเวณ double layer ส่งผลให้ฟลักซ์การแพร่ของ  $Zn^{2+}$  มีความสม่ำเสมอ ทำให้ง่ายต่อการพอกพูนและละลายของสังกะสี

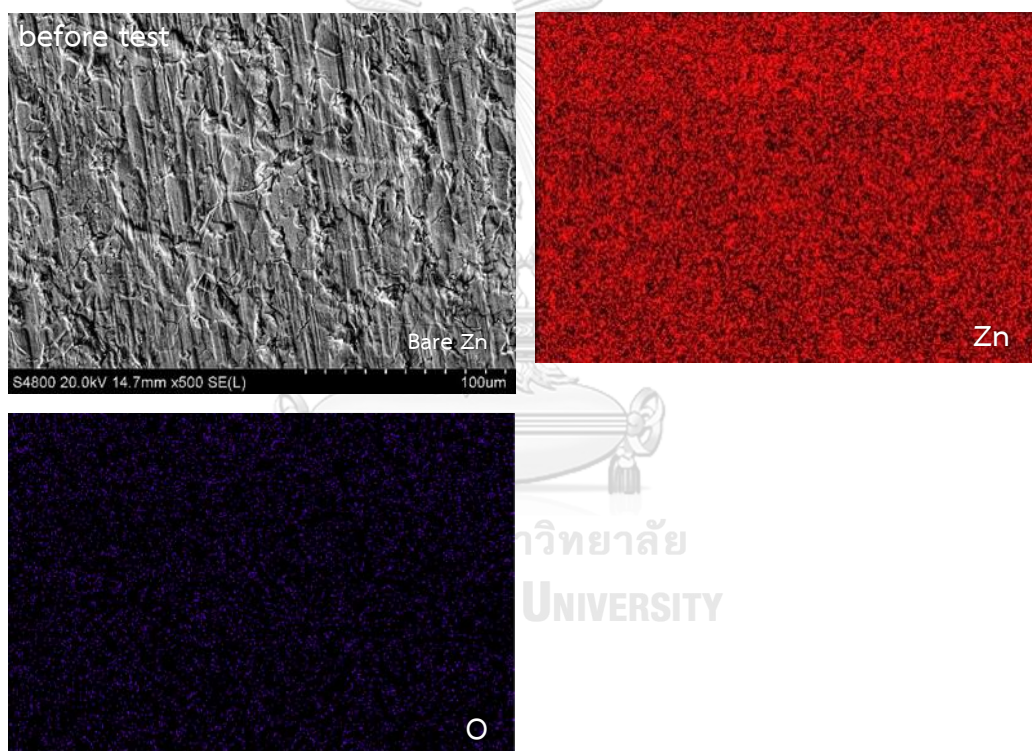
นอกจากนี้ยังพบว่า ยอดสัญญาณของสังกะสีแต่ละระนาบของ  $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$  หลังการทดสอบมีขนาดใกล้เคียงกับ bare Zn ก่อนการทดสอบ ในขณะที่ยอดสัญญาณของสังกะสีแต่ละระนาบของ bare Zn,  $Zn@AB$  และ  $Zn@CaCO_3$  หลังการทดสอบมีขนาดเปลี่ยนแปลงจาก bare Zn ก่อนการทดสอบอย่างชัดเจน ซึ่งแสดงให้เห็นว่า  $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$  ทำให้เกิดการพอกพูนของสังกะสีแบบสม่ำเสมอตามระนาบเดิมของ bare Zn ก่อนการทดสอบ และเมื่อพิจารณาเจาะจงที่ยอดสัญญาณของระนาบ 002 ซึ่งเป็นระนาบที่สังกะสีพอกพูนในแนวขนานกับพื้นผิวสังกะสี ของ  $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$  หลังการทดสอบ จะพบว่า ยังคงมีขนาดยอดสัญญาณใกล้เคียงกับสังกะสีก่อนการทดสอบ ในขณะที่ bare Zn,  $Zn@AB$  และ  $Zn@CaCO_3$  หลังทดสอบ พบว่า ขนาดยอดสัญญาณที่ระนาบ 002 ลดลงเมื่อเทียบกับสังกะสีก่อนการทดสอบ แสดงให้เห็นว่า  $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$  จะช่วยเหนี่ยวนำให้มีการพอกพูนของสังกะสีในระนาบ 002 ส่งผลให้เกิดพอกพูนของสังกะสีที่สม่ำเสมอ ในขณะที่แอกทิวิต์ทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical activity) ที่ต่ำของระนาบ 002 จะช่วยลดการเกิดก๊าซไฮโดรเจนและการกัดกร่อนได้ [76] จึงบ่งชี้ได้ว่าการที่สังกะสีที่พอกพูนบน bare Zn,  $Zn@AB$  และ  $Zn@CaCO_3$  มีขนาดยอดสัญญาณที่ระนาบ 002 ลดลง อาจส่งผลให้เกิดก๊าซไฮโดรเจนและการกัดกร่อนได้ง่ายกว่า  $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$  ดังนั้น  $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$  จึงเป็นเซลล์แบตเตอรี่แบบสมมาตรที่มีอายุการทำงานที่ยาวนานกว่า 1,000 ชั่วโมง



รูปที่ 4.14 ผลการวิเคราะห์ XRD ของขั้วสังกะสี ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูน และละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ

#### 4.3.5 การวิเคราะห์ธาตุของขี้ผึ้งสังกะสีด้วยเทคนิค scanning electron microscopy energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX)

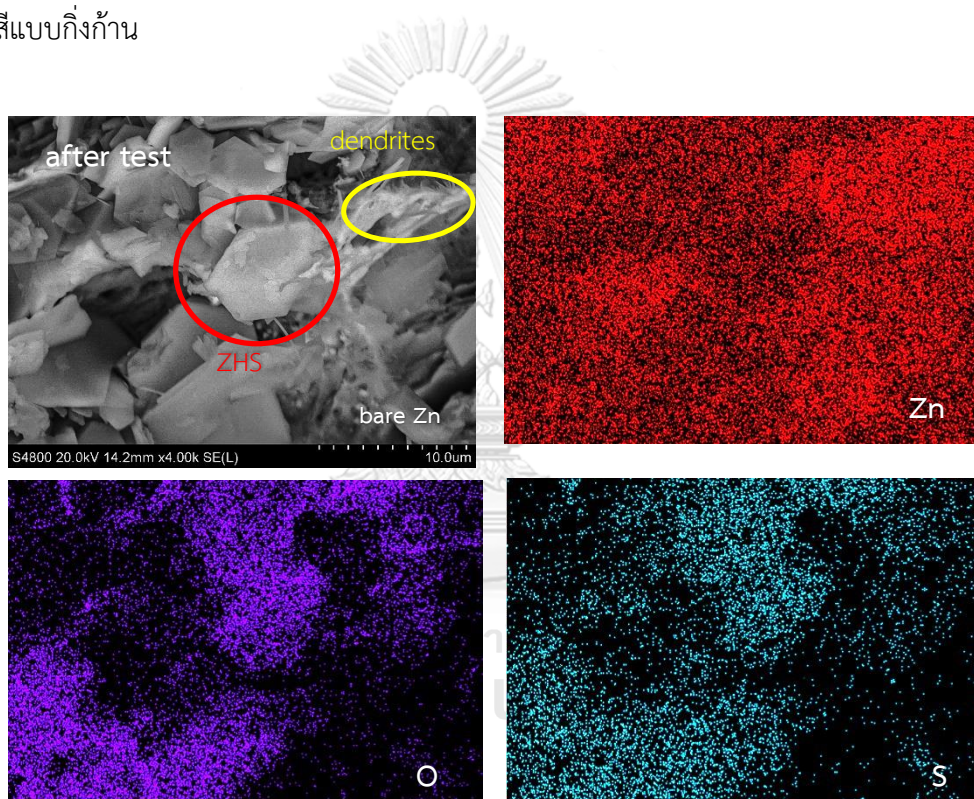
จากรูปที่ 4.15 แสดงภาพ SEM/EDX ของขี้ผึ้งสังกะสีที่ไม่เคลือบ (bare Zn) ก่อนการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสีแบบเซลล์สมมาตร ที่กำลังขยาย 500 เท่า พบว่า พื้นผิวสังกะสีมีความขรุขระและหยาบที่เกิดจากกระบวนการผลิต นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ธาตุ พบว่า มีสังกะสี (Zn) และมีออกซิเจน (O) กระจายตัวอยู่ทั่วพื้นผิว ซึ่งอาจเกิดจากผิวสังกะสีถูกออกซิไดซ์ไปเป็นสังกะสีออกไซด์ (ZnO) ปกคลุมอยู่ทั่วพื้นผิวสังกะสีในระหว่างเก็บรักษาก่อนใช้งาน ซึ่งสอดคล้องกับผลของ FTIR ที่ได้กล่าวไปแล้วก่อนหน้านี้



รูปที่ 4.15 ภาพ SEM/EDX ของขี้ผึ้งสังกะสีที่ไม่เคลือบ (bare Zn) ก่อนการทดสอบ

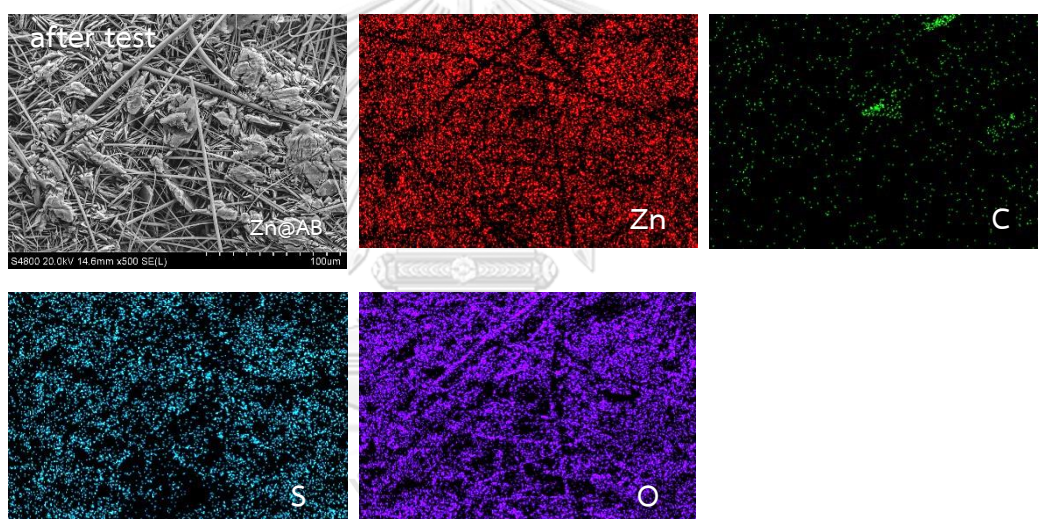


เมื่อพิจารณาภาพ SEM/EDX หลังการทดสอบของ bare Zn ที่กำลังขยาย 4,000 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4.16 พบว่า นอกจากสังกะสี (Zn) แล้วยังพบ ออกซิเจน (O) และกำมะถัน (S) ปรากฏอยู่ โดยออกซิเจนและกำมะถันปรากฏหนาแน่นที่ตำแหน่งเดียวกัน คือ ตำแหน่งของแผ่นที่มีรูปทรงหกเหลี่ยมที่กระจายอยู่ทั่วพื้นผิว ซึ่งจากผล XRD ทำให้ทราบว่า แผ่นที่มีรูปทรงหกเหลี่ยมนี้คือ  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$  (ZHS) [58] ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ (passivation product) ในรูปของสารประกอบซัลเฟตที่พบบนผิวสังกะสีที่ไม่เคลือบผิว [71] และพบว่ามีสังกะสีอยู่หนาแน่นในบริเวณที่ไม่มีลักษณะแผ่นหกเหลี่ยม ซึ่งเป็นบริเวณที่มีการพอกพูนของสังกะสีแบบกิ่งก้าน



รูปที่ 4.16 ภาพ SEM/EDX ของผิวสังกะสีที่ไม่เคลือบ (bare Zn) หลังการทดสอบ การพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ

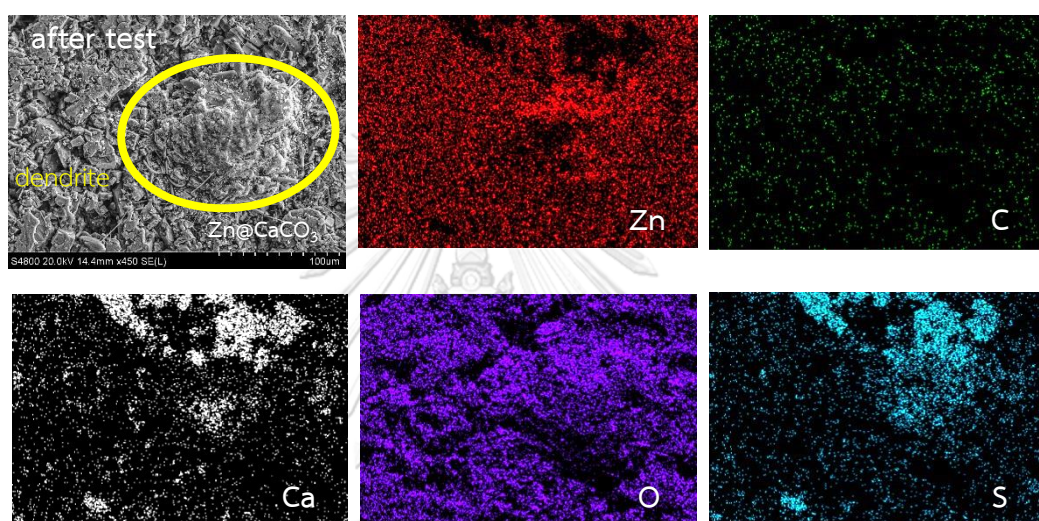
เมื่อพิจารณาภาพ SEM/EDX หลังทดสอบของ Zn@AB ที่กำลังขยาย 500 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4.17 พบว่า มีธาตุของสังกะสี (Zn), คาร์บอน (C), ออกซิเจน (O) และกำมะถัน (S) ปรากฏอยู่ โดย สังกะสี, ออกซิเจน และกำมะถันปรากฏหนาแน่นทั่วทั้งพื้นผิวของ AB ซึ่งจากผล XRD ทำให้ทราบว่า คือ  $Zn(OH)_2$  และ  $Zn_4O_3(SO_4) \cdot 7H_2O$  ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ที่พบบนข้าวสังกะสีที่เคลือบผิวด้วย AB และพบว่ามีคาร์บอนกระจายตัวอยู่อย่างเบาบาง เนื่องจากผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ปกคลุมหนา (passivation layer) [71] ทั่วทั้งพื้นผิวของ AB นอกจากนี้ยังพบออกซิเจนในตำแหน่งเส้นใยที่ใช้สำหรับเป็นแผ่นกั้นข้าว เนื่องจากผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้เกิดหนาขึ้นมากจนถึงชั้นแผ่นกั้นข้าวได้บางส่วน



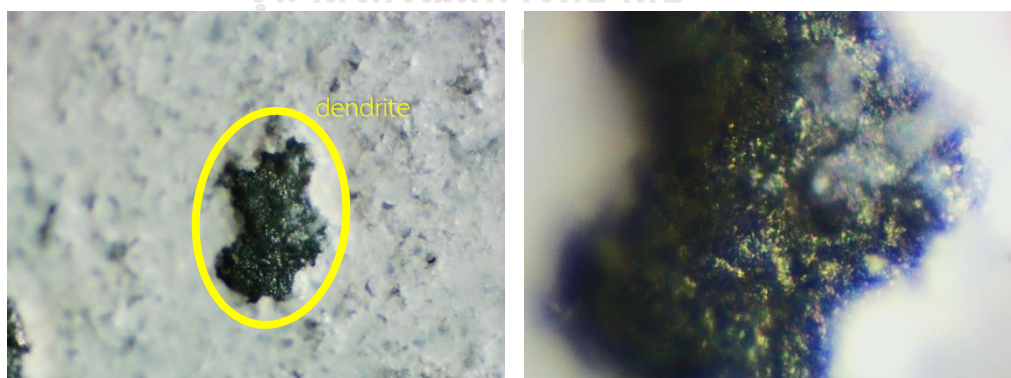
รูปที่ 4.17 ภาพ SEM/EDX ของข้าวสังกะสีที่เคลือบด้วยอะเซทิลีนแบล็ค (Zn@AB)

หลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ

เมื่อพิจารณาภาพ SEM/EDX หลังทดสอบของ  $Zn@CaCO_3$  ที่กำลังขยาย 450 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4.18 พบว่า มีธาตุของสังกะสี (Zn), คาร์บอน (C), แคลเซียม (Ca), ออกซิเจน (O) และกำมะถัน (S) ปรากฏอยู่ โดยตำแหน่งที่มีสังกะสีปรากฏหนาแน่นคือ ตำแหน่งของก้อนขนาดใหญ่ ซึ่งคาดว่า เป็นการพอกพูนของสังกะสีแบบกิ่งก้านขนาดใหญ่ ดังแสดงในรูปที่ 4.19 และพบว่าออกซิเจนและกำมะถันปรากฏหนาแน่นที่บริเวณเดียวกัน ซึ่งจากผล XRD คาดว่า คือ  $ZnSO_3(H_2O)_2$  และ  $Zn(HSO_4)_2 \cdot (H_2SO_4)_2$  ซึ่งเป็นผลึกเกลือที่เกิดการตกตะกอนบนพื้นผิวชั้นเคลือบ  $CaCO_3$

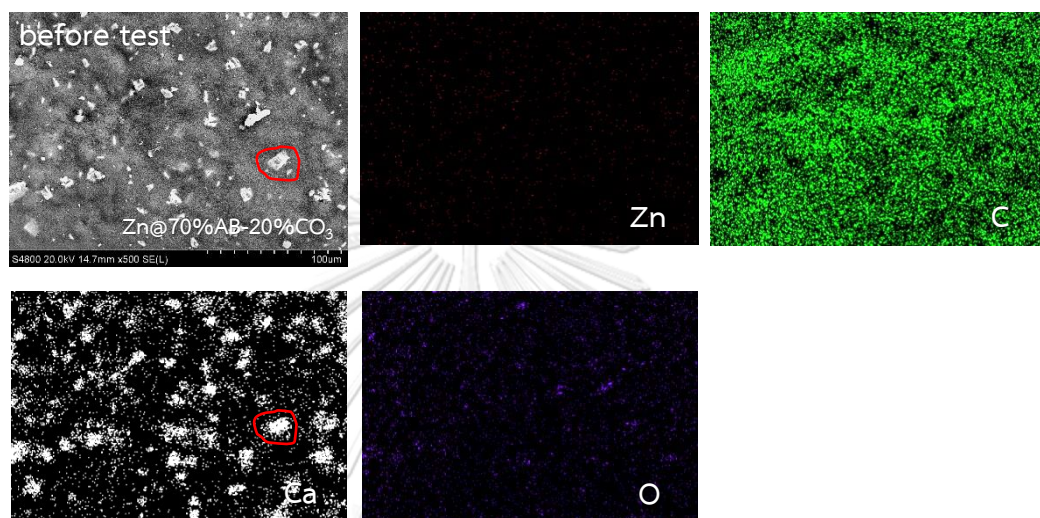


รูปที่ 4.18 ภาพ SEM/EDX ของขั้วสังกะสีที่เคลือบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@CaCO_3$ ) หลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ



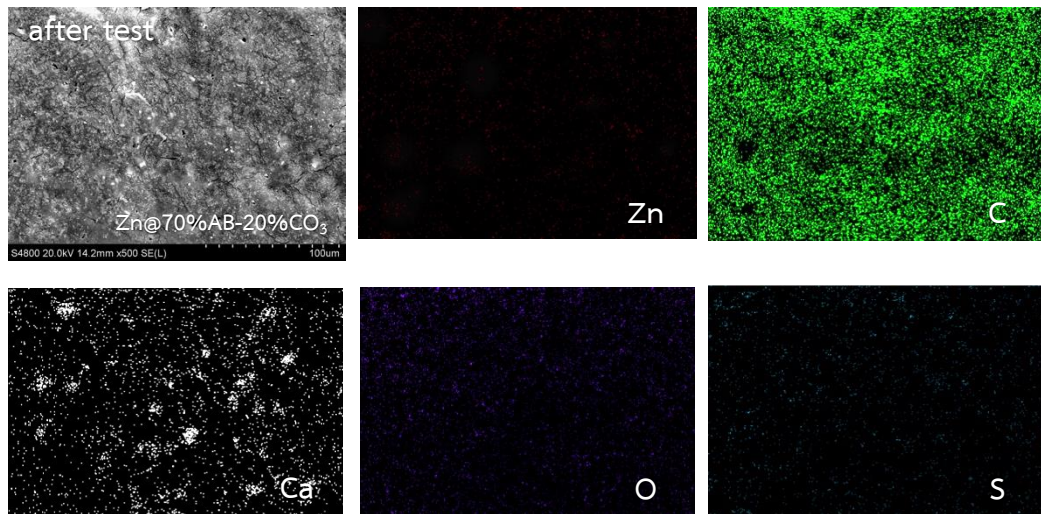
รูปที่ 4.19 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของขั้วสังกะสีที่เคลือบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@CaCO_3$ ) หลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ;  
(ก) ที่กำลังขยาย 100 เท่า และ (ข) ที่กำลังขยาย 400 เท่า

จากรูปที่ 4.20 แสดงภาพ SEM/EDX ของขั้วสังกะสีที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$ ) ก่อนการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสีแบบเซลล์สมมาตรที่กำลังขยาย 500 เท่า พบว่าสังกะสี (Zn) มีสีเห็นไม่ชัดเจนเนื่องจากถูกปกคลุมโดยคาร์บอน (C), แคลเซียม (Ca) และออกซิเจน (O) โดยแคลเซียมของ  $\text{CaCO}_3$  มีลักษณะกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนพื้นผิวร่วมกับคาร์บอนของ AB

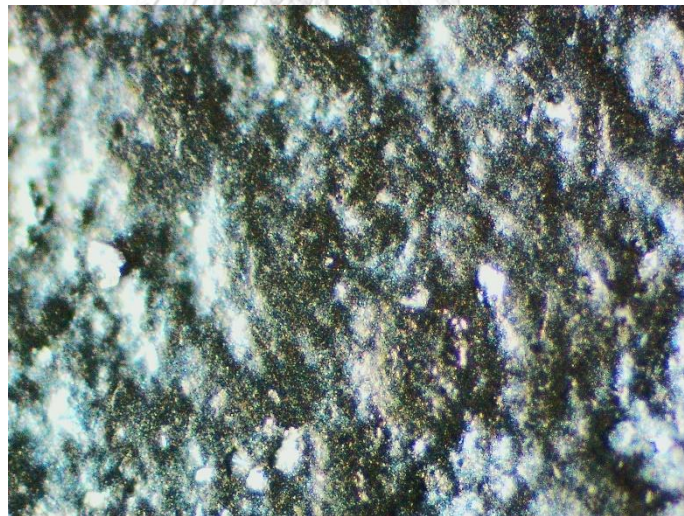


รูปที่ 4.20 ภาพ SEM/EDX ของขั้วสังกะสีที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$ ) ก่อนการทดสอบ

จากรูปที่ 4.21 แสดงภาพ SEM/EDX ของขั้วสังกะสีที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็คผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$ ) หลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสีแบบเซลล์สมมาตร ที่กำลังขยาย 500 เท่า พบว่า ขั้วสังกะสีที่ถูกเคลือบด้วย AB และ  $CaCO_3$  มีลักษณะพื้นผิวที่ค่อนข้างเรียบและละเอียด โดยมีคาร์บอน (C) จาก AB และ แคลเซียม (Ca) จาก  $CaCO_3$  กระจายตัวสม่ำเสมออย่างชัดเจนคล้ายก่อนทดสอบ ในส่วนสังกะสีพบว่า มีการตรวจพบในปริมาณที่น้อย ซึ่งต่างจากการเคลือบด้วย AB หรือ  $CaCO_3$  เพียงอย่างเดียว ที่พบสังกะสีในปริมาณมาก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการพอกพูนและการละลายออกบนขั้วสังกะสีที่ถูกเคลือบด้วย AB และ  $CaCO_3$  น่าจะเกิดขึ้นและจำกัดอยู่ที่บริเวณผิวสังกะสีใต้ชั้นเคลือบของผสมระหว่าง AB และ  $CaCO_3$  เป็นส่วนใหญ่ ในขณะที่การพอกพูนและการละลายออกบนขั้วสังกะสีที่ถูกเคลือบด้วย AB หรือ  $CaCO_3$  เพียงอย่างเดียว จะสามารถเกิดผ่านชั้นเคลือบออกมาบริเวณผิวหน้าได้ นอกจากนี้การเคลือบด้วย AB ผสม  $CaCO_3$  ยังพบกัมมะถันเพียงเล็กน้อยจนไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค FTIR แต่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค XRD โดยคาดว่าคือ  $ZnSO_3(H_2O)_2$  ซึ่งอาจเป็นผลึกเกลือที่เกิดการตกตะกอนในลักษณะเป็นฟิล์มบางๆเคลือบบริเวณบางส่วนบนพื้นผิวของชั้นเคลือบผสม ดังแสดงในรูปที่ 4.22 ซึ่งที่พื้นผิวของ  $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$  มีความหนาแน่นของกัมมะถันน้อยกว่า bare Zn,  $Zn@AB$  และ  $Zn@CaCO_3$  บ่งชี้ได้ว่า  $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$  สามารถลดการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ที่พบบนขั้วสังกะสีได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทำให้เกิดการพอกพูนของสังกะสีที่สม่ำเสมอจำกัดอยู่บริเวณผิวสังกะสีใต้ชั้นเคลือบ และลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวขั้วยังคงเหมือนเดิม

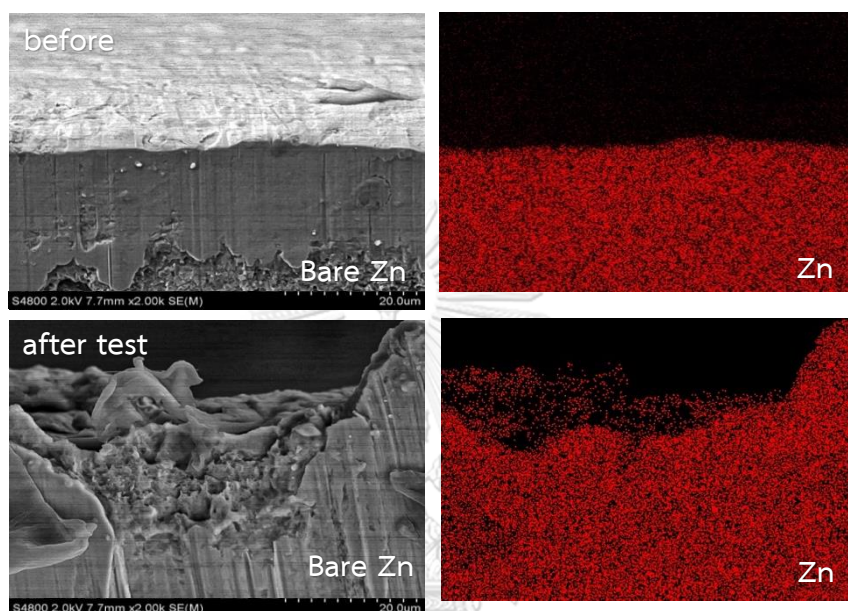


รูปที่ 4.21 ภาพ SEM/EDX ของขั้วสังกะสีที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$ ) หลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ



รูปที่ 4.22 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของขั้วสังกะสีที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$ ) หลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ ที่กำลังขยาย 100 เท่า

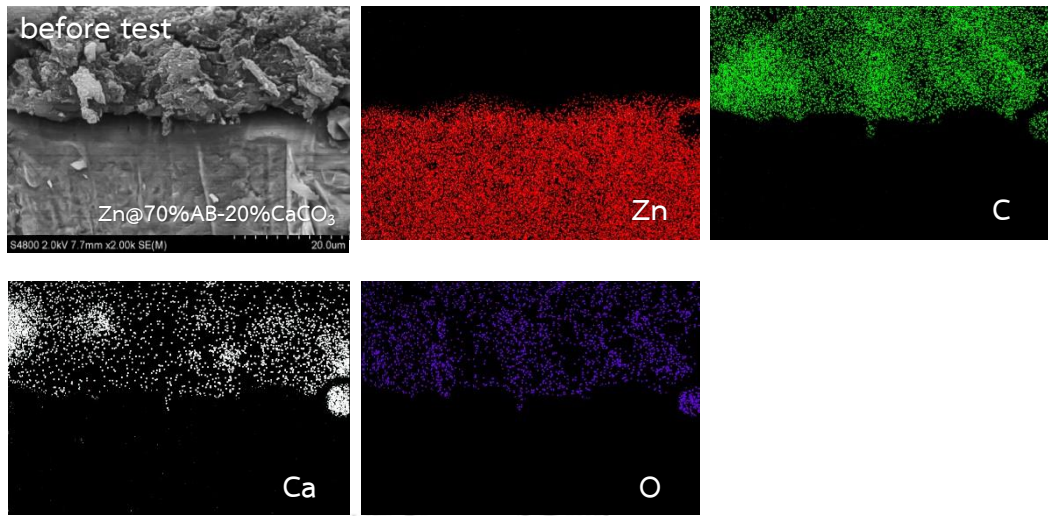
จากรูปที่ 4.23 แสดงภาพ SEM/EDX แบบตัดขวางของขั้วสังกะสีที่ไม่เคลือบผิว ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสีแบบเซลล์สมมาตร จำนวน 100 รอบ พบว่า พื้นผิวสังกะสีมีความขรุขระและหยาบ นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ธาตุ พบว่า พื้นผิวสังกะสี (Zn) หลังการทดสอบเกิดการกัดกร่อนจนสามารถมองเห็นส่วนเว้าที่ผิวขั้วได้



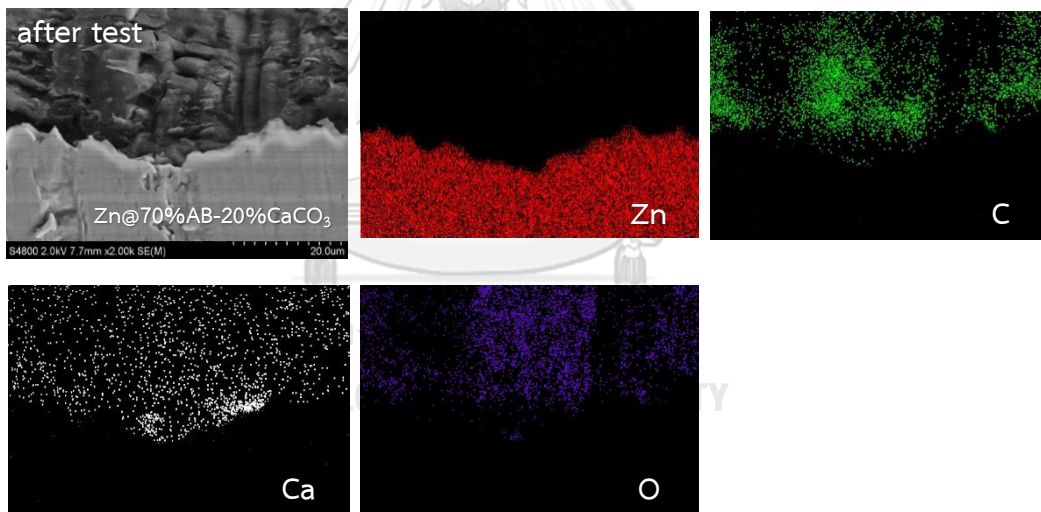
รูปที่ 4.23 ภาพ SEM/EDX แบบตัดขวางของขั้วสังกะสีที่ไม่เคลือบผิว

ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ

จากรูปที่ 4.24 และ 4.25 แสดงภาพ SEM/EDX แบบตัดขวางของขั้วสังกะสีที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$ ) ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสีแบบเซลล์สมมาตร ตามลำดับ จำนวน 100 รอบ โดยชั้นเคลือบผิวมีความหนาประมาณ 20 ไมโครเมตร และหลังการทดสอบ พบว่า ไม่ปรากฏสังกะสีในชั้นเคลือบผิว โดยที่การพอกพูนของสังกะสีจำกัดอยู่ในบริเวณผิวสังกะสีใต้ชั้นเคลือบ ซึ่งบ่งชี้ว่าชั้นเคลือบผิวช่วยลดการเกิดการพอกพูนแบบกึ่งกั้นและลดการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้ง่ายต่อการพอกพูนที่สม่ำเสมอ



รูปที่ 4.24 ภาพ SEM/EDX แบบตัดขวางของข้าวสังกะสีที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$ ) ก่อนการทดสอบ



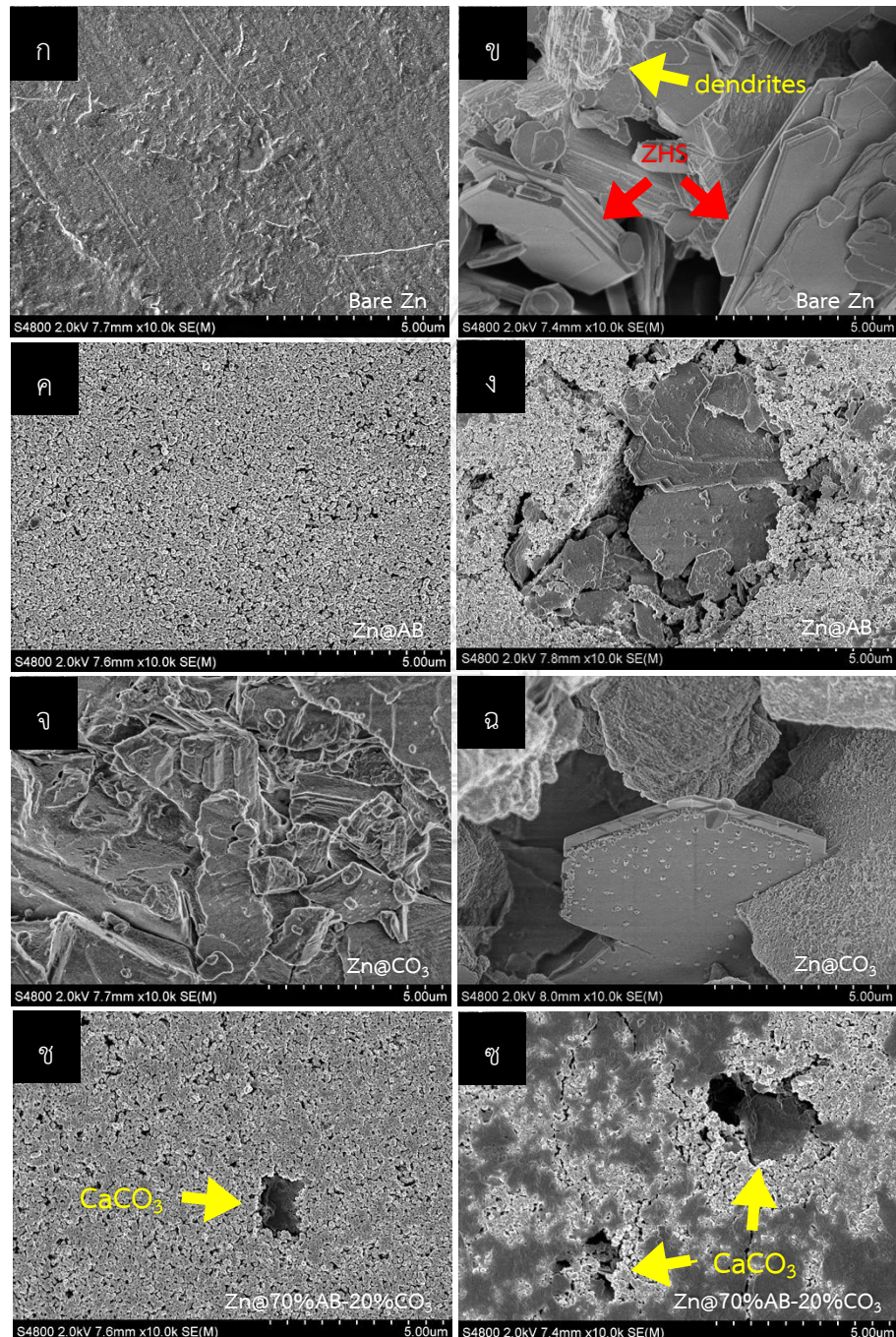
รูปที่ 4.25 ภาพ SEM/EDX แบบตัดขวางของข้าวสังกะสีที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$ ) หลังการทดสอบ การพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ



#### 4.3.6 การวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาของขั้วสังกะสีด้วยเทคนิค scanning electron microscopy (SEM)

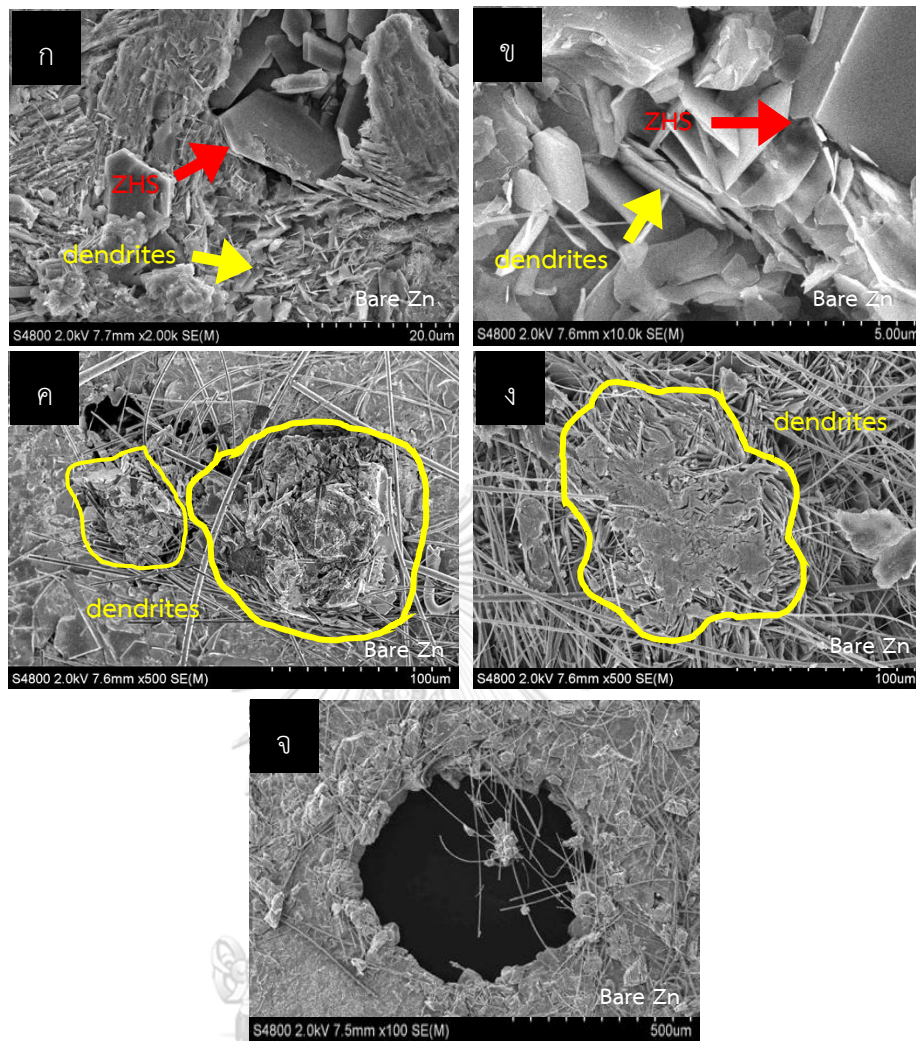
จากรูปที่ 4.26 แสดงผลการวิเคราะห์ SEM ของขั้วสังกะสี ก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า โดยเมื่อพิจารณาขั้วสังกะสีที่ไม่เคลือบ (bare Zn) ก่อนการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.26(ก) พบว่า พื้นผิวของสังกะสีหยาบและขรุขระเล็กน้อย ซึ่งอาจกระตุ้นให้การกระจายสนามไฟฟ้าไม่สม่ำเสมอบนพื้นผิว และเมื่อพิจารณา bare Zn หลังการทดสอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.26(ข) พบว่ามีลักษณะสัณฐานวิทยาที่เปลี่ยนไป โดยการพอกพูนของสังกะสีแบบกิ่งก้าน (dendrite) ยื่นออกมาจากพื้นผิว และผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ของแผ่นที่มีรูปทรงหกเหลี่ยม ซึ่งจากผล XRD คาดว่า คือ  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$  (ZHS) [58] เกิดขึ้นในระหว่างการพอกพูนและละลายของสังกะสีซ้ำๆ และเมื่อเคลือบขั้วสังกะสีด้วยอะเซทิลีนแบล็ค (Zn@AB) ดังแสดงในรูปที่ 4.26(ค) พบว่า พื้นผิวชั้นเคลือบ AB ค่อนข้างเรียบและเป็นเนื้อเดียวกัน โดย AB มีขนาดใกล้เคียงกันประมาณ 0.1 ไมโครเมตร และเมื่อพิจารณา Zn@AB หลังการทดสอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.26(ง) พบว่า มีการพอกพูนของสังกะสีแบบกิ่งก้านขนาดใหญ่แทรกตัวขึ้นมาเหนือชั้นเคลือบ ในขณะที่เมื่อเคลือบขั้วสังกะสีด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@CaCO_3$ ) ดังแสดงในรูปที่ 4.26(จ) พบ  $CaCO_3$  ขนาดประมาณ 1-30 ไมโครเมตรปกคลุมพื้นผิว และเมื่อพิจารณา  $Zn@CaCO_3$  หลังการทดสอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.26(ฉ) พบว่า มีการพอกพูนของสังกะสีแบบกิ่งก้านขนาดใหญ่แทรกตัวขึ้นมาในช่องว่างระหว่างอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต จากนั้นเมื่อเคลือบขั้วสังกะสีด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$ ) ดังแสดงในรูปที่ 4.26(ช) พบว่า แคลเซียมคาร์บอเนตขนาดใหญ่กระจายตัวอยู่อย่างสม่ำเสมอกับอะเซทิลีนแบล็คขนาดเล็ก โดยเมื่อพิจารณา  $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$  หลังการทดสอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.26(ซ) พบว่า มีลักษณะทางสัณฐานไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อเทียบกับก่อนทดสอบ และไม่ปรากฏการพอกพูนของสังกะสีแบบกิ่งก้าน โดยคาดว่าสังกะสีน่าจะเกิดการพอกพูนภายใต้ชั้นเคลือบผิว (ดังแสดงจากผลการทดสอบ SEM/EDX และ SEM แบบตัดขวางข้างต้น) นอกจากนี้ยังไม่พบผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ในรูปแบบแผ่นหนาทรงหกเหลี่ยม (ZHS) บนพื้นผิวของขั้วสังกะสี แต่อาจพบผลึกเกลือที่เกิดการตกตะกอนในลักษณะเป็นฟิล์มบางๆเคลือบบริเวณบางส่วนบนพื้นผิวของชั้นเคลือบผสม ทั้งนี้ AB มีสามารถในการนำไฟฟ้าสูง และ หมู่คาร์บอเนตใน  $CaCO_3$  ช่วยเหนี่ยวนำให้ออออนสังกะสี ( $Zn^{2+}$ ) [26] เคลื่อนที่

อย่างเป็นระเบียบในชั้นเคลือบผสม ทำให้สนามไฟฟ้าที่ขั้วสังกะสีกระจายตัวสม่ำเสมอภายใต้ชั้นเคลือบผิว ส่งผลให้เกิดการพอกพูนที่สม่ำเสมอ จึงป้องกันการพอกพูนของสังกะสีแบบกิ่งก้านได้



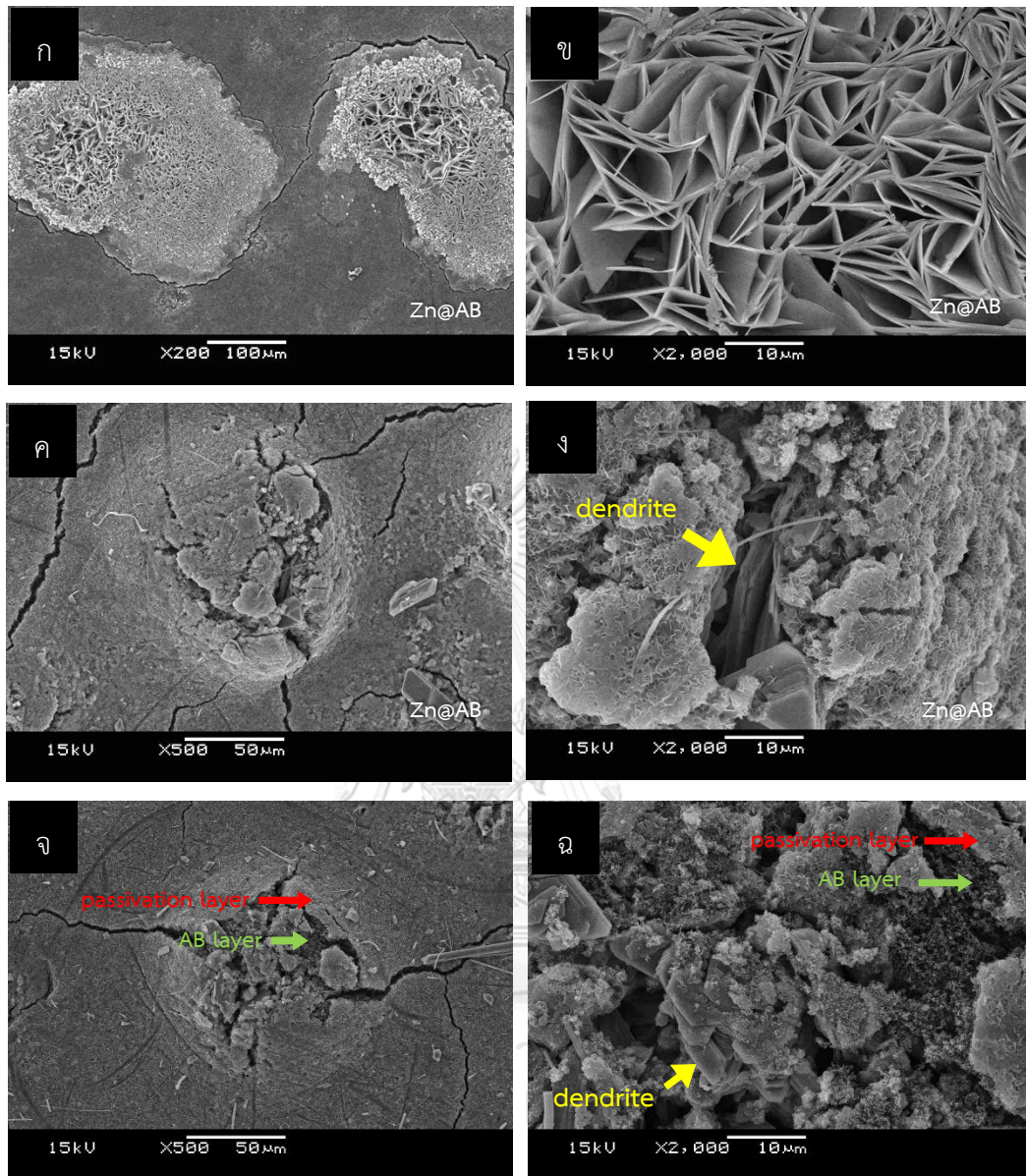
รูปที่ 4.26 ภาพ SEM ทั้งก่อนและหลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า; (ก, ค, จ, และ ช) ก่อนการทดสอบ (ข, ง, ฉ และ ซ) หลังการทดสอบ

จากรูปที่ 4.27 แสดงผลการวิเคราะห์ SEM ของขั้วสังกะสีที่ไม่เคลือบ (bare Zn) หลังการทดสอบการพอกพูนและละลาย จำนวน 100 รอบ ที่กำลังขยายต่างๆ โดยเมื่อพิจารณา รูปที่ 4.27(ก) และ 4.27(ข) ที่กำลังขยาย 2,000 และ 10,000 เท่า ตามลำดับ พบว่ามีการพอกพูนของสังกะสีแบบกิ่งก้าน (dendrite) ขนาดเล็กและบางจำนวนมากบนพื้นผิวขั้วสังกะสี และมีผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ที่มีลักษณะเป็นแผ่นรูปทรงหกเหลี่ยมหนาขนาดใหญ่ ซึ่งจากผล XRD ทำให้ทราบว่า คือ  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$  (ZHS) [58] เกิดขึ้นในระหว่างการพอกพูนและละลายของสังกะสีซ้ำๆ และเมื่อพิจารณา รูปที่ 4.27(ค) ที่กำลังขยาย 500 เท่า พบว่า มีก้อนขนาดใหญ่เกิดขึ้น ซึ่งอาจเกิดจาก การรวมตัวกันหรือการขยายตัวอย่างต่อเนื่องของกิ่งก้านสังกะสี ซึ่งเป็นสาเหตุของแบตเตอรี่ลัดวงจรเมื่อส่วนที่เติบโตขึ้นไปสัมผัสกับขั้วแคโทดฝั่งตรงข้าม และรูปที่ 4.27(ง) แสดงก้อนกิ่งก้านขนาดใหญ่ที่มีปลายยอดป้าน ซึ่งคาดว่าเกิดจาก ก้อนกิ่งก้านถูกแยกออกเป็นสองส่วนในระหว่างการแยกแผ่นกันขั้วออกจากขั้ว ซึ่งคาดว่าส่วนที่มีปลายยอดแหลมจะฝังติดอยู่กับแผ่นกันขั้ว นอกจากนี้ยังพบการกัดกร่อนที่รุนแรงบนผิวขั้วหรือการหลุดออกของสังกะสีที่พอกพูนได้ ทำให้เกิดเป็นหลุมขนาดใหญ่ ที่กำลังขยาย 100 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4.27(จ) ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลง



รูปที่ 4.27 ภาพ SEM ของขั้วสังกะสีที่ไม่เคลือบผิว (bare Zn) หลังการทดสอบการพอกพูน และละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ ที่กำลังขยายต่างๆ; (ก) ที่กำลังขยาย 2,000 เท่า, (ข) ที่กำลังขยาย 10,00 เท่า, (ค) ที่กำลังขยาย 500 เท่า, (ง) ที่กำลังขยาย 500 เท่า และ (จ) ที่กำลังขยาย 100 เท่า,

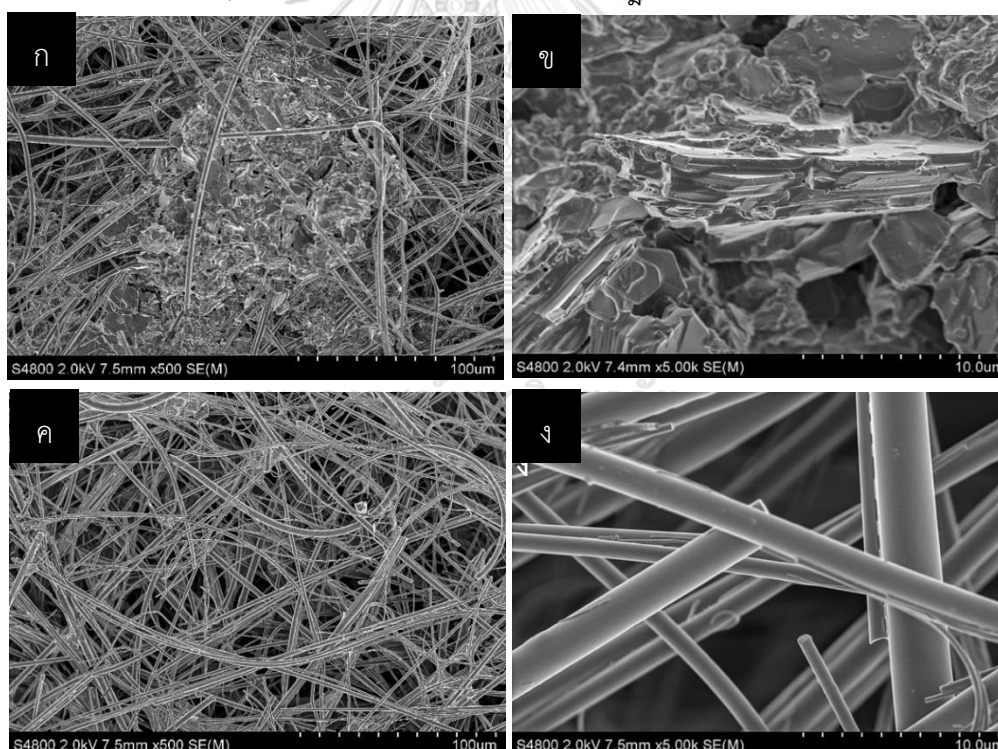
รูปที่ 4.28 แสดงผลการวิเคราะห์ SEM ของขั้วสังกะสีที่เคลือบด้วยอะเซทิลีนแบล็ค (Zn@AB) หลังการทดสอบการพอกพูนและละลาย จำนวน 100 รอบ ที่กำลังขยายต่างๆ ณ ตำแหน่งต่างกัน โดยเมื่อพิจารณา รูปที่ 4.28(ก) และ 4.28(ข) ที่กำลังขยาย 200 และ 2,000 เท่า ตามลำดับ พบว่า บางบริเวณมีการพอกพูนของสังกะสีแบบกิ่งก้าน (dendrite) แทรกตัวผ่านชั้นเคลือบผิวขึ้นมาในแนวตั้งอย่างชัดเจน ซึ่งกิ่งก้านมีลักษณะบางและเชื่อมติดกัน นอกจากนี้เมื่อพิจารณารูปที่ 4.28(ค) และ 4.28(ง) ที่กำลังขยาย 500 และ 2,000 เท่า ตามลำดับ พบว่า บางบริเวณมีพื้นผิวของชั้นเคลือบ AB นูนสูงยื่นออกมาคล้ายภูเขา เนื่องจากเกิดการพอกพูนของสังกะสีแบบกิ่งก้าน (dendrite) ขนาดใหญ่ พยายามแทรกตัวขึ้นมาเหนือชั้นเคลือบ AB และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.28(จ) และ 4.28(ฉ) ที่กำลังขยาย 500 และ 2,000 เท่า ตามลำดับ ซึ่งเป็นบริเวณที่พื้นผิวของชั้นเคลือบ AB นูนสูงยื่นออกมาคล้ายภูเขาอีกจุดหนึ่ง พบว่า ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ปกคลุมหนา (passivation layer) [71, 77] ทั่วทั้งพื้นผิวชั้นเคลือบของ AB ซึ่งคาดว่าจะน่าจะเป็น passivation layer ของ  $Zn(OH)_2$  และพบกิ่งก้านรวมตัวกัน พยายามแทรกตัวขึ้นมาเหนือชั้นเคลือบ AB ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้เกิดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ต่างกันของพื้นผิวขั้วสังกะสีระหว่างการพอกพูนและละลายของสังกะสี (voltage hysteresis) เพิ่มขึ้นในระหว่างการทดสอบ ซึ่งส่งผลให้เกิดการขยายตัวของส่วนที่ยื่นโผล่ขึ้นมาอย่างต่อเนื่อง



รูปที่ 4.28 ภาพ SEM ของขั้วสังกะสีที่เคลือบด้วยอะเซทิลีนแบล็ค (Zn@AB) หลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ ที่กำลังขยายต่างๆ ; (ก) ที่กำลังขยาย 200 เท่า, (ข) ที่กำลังขยาย 2,000 เท่า, (ค,จ) ที่กำลังขยาย 500 เท่า และ (ง,ฉ) ที่กำลังขยาย 2,000 เท่า

#### 4.3.7 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพการของแผ่นกั้นขี้

จากรูปที่ 4.29 แสดงผลการวิเคราะห์ SEM ของแผ่นกั้นขี้ด้านที่สัมผัสขี้แอนโด หลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ โดยเมื่อพิจารณาแผ่นกั้นขี้ด้านที่สัมผัสขี้สังกะสีที่ไม่เคลือบผิว (bare Zn) ดังแสดงในรูปที่ 4.29(ก) และ 4.29(ข) ที่กำลังขยาย 500 และ 5,000 เท่า ตามลำดับ พบว่า มีก้อนกึ่งก้านขนาดใหญ่ปรากฏอยู่ในแผ่นกั้นขี้ ซึ่งอาจเป็นก้อนกึ่งก้านที่ถูกแยกออกเป็นสองส่วนในระหว่างการแยกแผ่นกั้นขี้ออกจากขี้ ซึ่งคาดว่าส่วนที่ฐานยังคงเป็นก้อนกึ่งก้านขนาดใหญ่หนุนสูงติดอยู่แผ่นขี้สังกะสี และส่วนที่พบในรูปน่าจะเป็นส่วนที่ขยายตัวโผล่ขึ้นมาในแผ่นกั้นขี้ โดยสามารถเติบโตจนชนกับขี้แคโทดซึ่งเป็นสาเหตุของแบตเตอรี่ลัดวงจรในเวลาต่อมา นอกจากนี้เมื่อพิจารณาแผ่นกั้นขี้ด้านที่สัมผัสขี้สังกะสีที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค และ 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$ ) ดังแสดงในรูปที่ 4.29(ค) และ 4.29(ง) ที่กำลังขยาย 500 และ 5,000 เท่า ตามลำดับ พบว่า ไม่ปรากฏก้อนกึ่งก้านบนกระดาษกรองใยแก้ว



รูปที่ 4.29 ภาพ SEM ของแผ่นกั้นขี้ด้านที่สัมผัสขี้แอนโด หลังการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสี จำนวน 100 รอบ; (ก และ ข) ขี้สังกะสีที่ไม่เคลือบผิว ที่กำลังขยาย 500 และ 5,000 เท่า ตามลำดับ และ (ค และ ง) ขี้สังกะสีที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค และ 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$ ) ที่กำลังขยาย 500 และ 5,000 เท่า ตามลำดับ

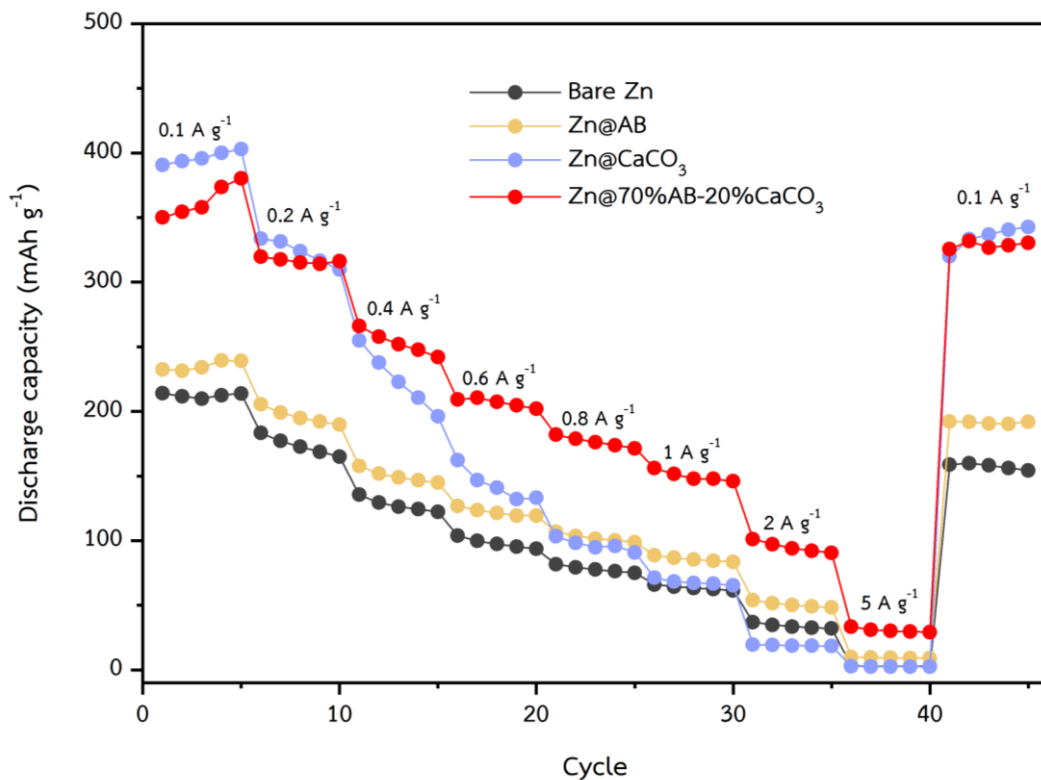
#### 4.4 การทดสอบการประจุ/คายประจุของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ (Galvanostatic charge/discharge of Zn-MnO<sub>2</sub> battery)

##### 4.4.1 การทดสอบความจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ

จากรูปที่ 4.30 ผลการทดสอบการประจุ/คายประจุของแบตเตอรี่ที่เคลือบด้วยสารชนิดต่างกัน ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ พบว่า แบตเตอรี่ของซิงค์ที่ไม่เคลือบผิว (bare Zn) ให้ค่าความจุในการคายประจุ เท่ากับ 213.9 mAh g<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 A g<sup>-1</sup> และค่าความจุในการคายประจุ เท่ากับ 3.1 mAh g<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 5 A g<sup>-1</sup> และหลังจากเปลี่ยนความหนาแน่นกระแสกลับจาก 5.0 A g<sup>-1</sup> เป็น 0.1 A g<sup>-1</sup> มีอัตราการอัดประจุย้อนกลับ (recovery rate) เท่ากับ 74.2% แต่เมื่อเคลือบซิงค์ด้วยอะเซทิลีนแบล็ค (Zn@AB) จะให้ค่าความจุในการคายประจุที่สูงกว่าซิงค์ที่ไม่เคลือบผิว (bare Zn) เล็กน้อย ซึ่งเท่ากับ 239.1 mAh g<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 A g<sup>-1</sup> และค่าความจุในการคายประจุ เท่ากับ 10.0 mAh g<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 5 A g<sup>-1</sup> และหลังจากเปลี่ยนความหนาแน่นกระแสกลับจาก 5.0 A g<sup>-1</sup> เป็น 0.1 A g<sup>-1</sup> มีอัตราการอัดประจุย้อนกลับ (recovery rate) เท่ากับ 80.4% บ่งชี้ว่า ชั้นเคลือบผิวของอะเซทิลีนแบล็ค ช่วยเพิ่มค่าความจุขึ้นเล็กน้อย และมีแนวโน้มที่จะเพิ่มความเสถียรให้กับแบตเตอรี่อีกด้วย เมื่อเคลือบซิงค์ด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต (Zn@CaCO<sub>3</sub>) จะให้ค่าความจุในการคายประจุที่สูงกว่าซิงค์ที่ไม่เคลือบผิวและซิงค์ที่เคลือบผิวด้วยอะเซทิลีนแบล็ค ซึ่งเท่ากับ 402.9 mAh g<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 A g<sup>-1</sup> บ่งชี้ว่า ชั้นเคลือบผิวของแคลเซียมคาร์บอเนต ช่วยเพิ่มค่าความจุของแบตเตอรี่ และค่าความจุในการคายประจุ เท่ากับ 2.8 mAh g<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 5 A g<sup>-1</sup> และหลังจากเปลี่ยนความหนาแน่นกระแสกลับจาก 5.0 A g<sup>-1</sup> เป็น 0.1 A g<sup>-1</sup> มีอัตราการอัดประจุย้อนกลับ (recovery rate) เท่ากับ 79.4% และเมื่อพิจารณาที่ช่วงความหนาแน่นกระแส 0.4 และ 0.6 A g<sup>-1</sup> พบว่า ค่าความจุในการคายประจุลดลงอย่างรวดเร็ว แสดงว่า Zn@CaCO<sub>3</sub> ไม่ทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ส่งผลให้ความจุแบตเตอรี่ลดลง และเมื่อเคลือบซิงค์ด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต (Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub>) จะให้ค่าความจุในการคายประจุ เท่ากับ 380.2 mAh g<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 A g<sup>-1</sup> ซึ่งต่ำกว่า Zn@CaCO<sub>3</sub> เล็กน้อย แต่ยังคงสูงกว่า bare Zn และ Zn@AB และค่าความจุในการคายประจุ เท่ากับ 33.3 mAh g<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 5 A g<sup>-1</sup> และหลังจากเปลี่ยนความหนาแน่นกระแสกลับจาก 5.0 A g<sup>-1</sup> เป็น 0.1 A g<sup>-1</sup> มีอัตราการอัดประจุย้อนกลับ (recovery rate) เท่ากับ 85.6%



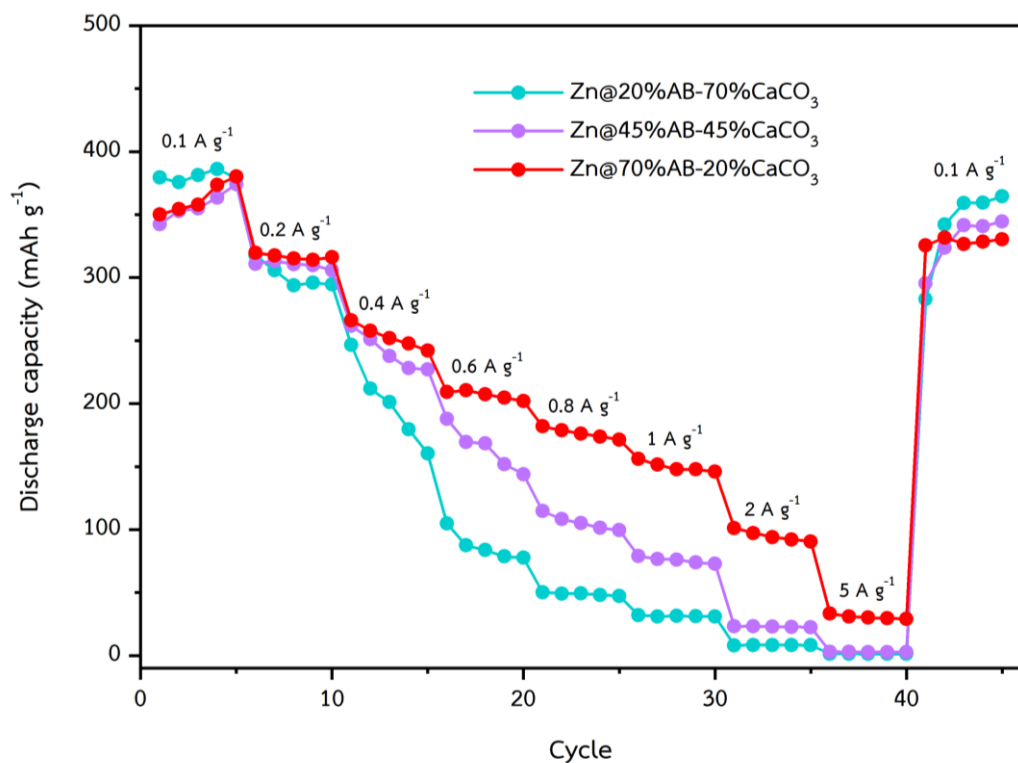
โดยค่าความจุในการคายประจุแต่ละรอบที่กระแสเดียวกันค่อนข้างใกล้เคียงกัน เนื่องจากอิทธิพลของของอะเซทิลีนแบล็คที่มีความเสถียรสูง และมีค่าความจุสูงเนื่องจากอิทธิพลของแคลเซียมคาร์บอเนต บ่งชี้ว่า ชั้นเคลือบผิวของสารผสม (hybrid) ของ AB และ  $\text{CaCO}_3$  ช่วยเพิ่มค่าความจุและความเสถียรให้กับแบตเตอรี่ได้ อีกทั้งยังเพิ่มอัตราการอัดประจุย้อนกลับของแบตเตอรี่อีกด้วย โดยผลการทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้า (voltage profile) ของแบตเตอรี่ที่เคลือบผิวสังกะสีด้วยสารชนิดต่างกัน ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ แสดงในภาคผนวก ก



รูปที่ 4.30 ผลการทดสอบการประจุ/คายประจุของแบตเตอรี่ที่เคลือบผิวสังกะสีด้วยสารชนิดต่างกัน ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ

รูปที่ 4.31 แสดงผลการทดสอบการประจุ/คายประจุของแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ โดยเคลือบผิวสังกะสีด้วย AB และ  $\text{CaCO}_3$  ในอัตราส่วนต่างๆ ดังนี้  $\text{Zn@20%AB-70%CaCO}_3$ ,  $\text{Zn@45%AB-45%CaCO}_3$  และ  $\text{Zn@70%AB-20%CaCO}_3$  โดยเมื่อพิจารณาที่ความหนาแน่นกระแส  $0.1 \text{ A g}^{-1}$  พบว่า มีค่าความจุในการคายประจุใกล้เคียงกัน เท่ากับ  $379.0 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $374.9 \text{ mAh g}^{-1}$  และ  $380.2 \text{ mAh g}^{-1}$  ตามลำดับ แต่เมื่อพิจารณาที่ความหนาแน่นกระแสที่สูงขึ้น พบว่า

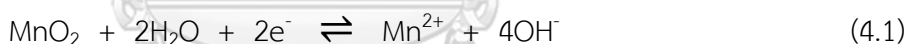
Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> ให้ค่าความจุในการคายประจุสูงที่สุด (145.9 mAh g<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 1.0 A g<sup>-1</sup> และ 33.3 mAh g<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 5.0 A g<sup>-1</sup>) นอกจากนี้เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนความหนาแน่นกระแสกลับจาก 5.0 A g<sup>-1</sup> เป็น 0.1 A g<sup>-1</sup> พบว่า มีอัตราการอัดประจួយ้อนกลับ (recovery rate) ค่อนข้างใกล้เคียงกัน เท่ากับ 74.6%, 78.9% และ 85.6% ตามลำดับ ซึ่งจากแนวโน้มของผลการทดลอง สามารถกล่าวได้ว่าเมื่อมีอัตราส่วนของอะเซทิลีนแบล็คเพิ่มขึ้น จะทำให้มีค่าความจุในการคายประจุ และอัตราการอัดประจួយ้อนกลับเพิ่มสูงขึ้นด้วย เนื่องจากอะเซทิลีนแบล็คช่วยให้การทำงานของแบตเตอรี่มีความเสถียรสูง แม้อัตราส่วนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่สูงจะช่วยให้มีค่าความจุในการคายประจุสูง แต่จะไม่เสถียรในช่วงความหนาแน่นกระแส 0.4 และ 0.6 A g<sup>-1</sup> ดังนั้นอัตราส่วนผสมที่เหมาะสมที่สุดของ AB และ CaCO<sub>3</sub> คือ 70% และ 20% ตามลำดับ เนื่องจากทำให้แบตเตอรี่มี เสถียรภาพและความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า หรือสามารถทำงานได้ดีที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง จึงเลือกเป็นอัตราส่วนมาตรฐานในงานวิจัยนี้เพื่อใช้ในการทดสอบและวิเคราะห์สมบัติต่างๆต่อไป



รูปที่ 4.31 ผลการทดสอบการประจุ/คายประจุของแบตเตอรี่ที่เคลือบด้วยสังกะสีด้วย AB และ CaCO<sub>3</sub> ในอัตราส่วนต่างกัน ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ

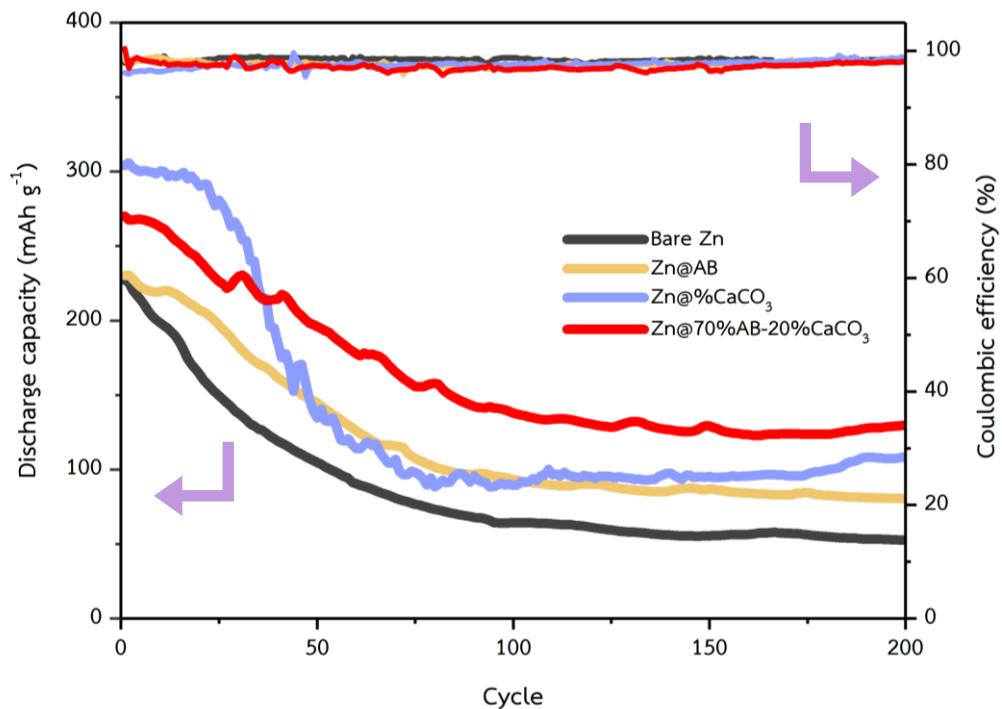
#### 4.4.2 การทดสอบสมรรถนะการทำงานระยะยาวของแบตเตอรี่ (Long-term cycling performance test) ที่ความหนาแน่นกระแสคงที่

จากรูปที่ 4.32 แสดงผลการทดสอบประสิทธิภาพอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ที่เคลือบด้วยสังกะสีด้วยสารชนิดต่างกัน ที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 A g<sup>-1</sup> จำนวน 200 รอบ โดยเมื่อพิจารณาการทดสอบในรอบแรกพบว่า Zn@CaCO<sub>3</sub> มีค่าความจุในการคายประจุสูงที่สุด เท่ากับ 304.2 mAh g<sup>-1</sup> รองลงมาเป็น Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> ที่มีค่าความจุในการคายประจุ เท่ากับ 270.0 mAh g<sup>-1</sup>, Zn@AB ที่มีค่าความจุในการคายประจุ เท่ากับ 230.3 mAh g<sup>-1</sup> ซึ่งใกล้เคียงกับ bare Zn ที่มีค่าความจุในการคายประจุ เท่ากับ 227.2 mAh g<sup>-1</sup> ตามลำดับ ซึ่งสามารถบ่งชี้ได้ว่าแคลเซียมคาร์บอเนตช่วยเพิ่มค่าความจุในการคายประจุ เนื่องจากหมู่คาร์บอเนตใน CaCO<sub>3</sub> ช่วยเหนี่ยวนำให้อิออนสังกะสี (Zn<sup>2+</sup>) ให้เคลื่อนที่ได้ดีขึ้น [26] นอกจากนี้ยังพบว่า ค่าความจุในการคายประจุของแบตเตอรี่ทุกชนิดมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่อง จนมีค่าค่อนข้างคงที่ในรอบที่ 100 ซึ่งมีความเป็นไปได้จาก 3 สาเหตุ คือ 1. ผลของชั้นเคลือบผิวชั้นสังกะสีที่มีผลต่อกระบวนการพอกพูนและละลายออกของสังกะสี ดังที่กล่าวข้างต้น 2. อาจเกิดการละลายของแมงกานีสไอออน (Mn<sup>2+</sup>) ออกมาจากขั้วแคโทดอย่างรวดเร็ว ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเป็นกรดอ่อนๆ (pH เท่ากับ 4.5) ดังสมการที่ 4.1 [70]



ทำให้ active surface ของขั้วแคโทดลดลง ส่งผลให้ความจุแบตเตอรี่ลดลง [78] 3. อาจเกิดจากการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้บนพื้นผิวขั้วแคโทด ทำให้ขัดขวางการเคลื่อนที่ของประจุสังกะสี ในกระบวนการ zinc intercalation ส่งผลให้ความจุแบตเตอรี่ลดลง [79] โดยพบว่า bare Zn มีอัตราการลดลงของความจุในการคายประจุที่รวดเร็ว และเมื่อมีชั้น AB เคลือบบนขั้วสังกะสี ส่งผลให้อัตราการลดลงของความจุในการคายประจุลดลง เนื่องจาก AB ช่วยให้แบตเตอรี่มีเสถียรภาพในการทำงานดีขึ้น ในขณะที่เมื่อมีชั้น CaCO<sub>3</sub> เคลือบบนขั้วสังกะสี ส่งผลให้ค่าความจุในการคายประจุรอบแรกเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แต่ก็มีอัตราการลดลงของความจุในการคายประจุในเกณฑ์สูง คล้าย bare Zn ในรอบ 25-75 และเมื่อมีชั้นเคลือบผสม (hybrid) ของ AB และ CaCO<sub>3</sub> เคลือบบนขั้วสังกะสี พบว่า ถึงแม้ค่าความจุในการคายประจุรอบแรกจะต่ำกว่า Zn@CaCO<sub>3</sub> เล็กน้อย แต่ก็ยังอยู่ในระดับที่สูงกว่า bare Zn และ Zn@AB อย่างมาก และการผสมของ AB กับ CaCO<sub>3</sub> ในชั้นเคลือบผสม ก็ส่งผลให้ความจุในการคายประจุมีเสถียรภาพดีขึ้น มีอัตราการลดลงของ

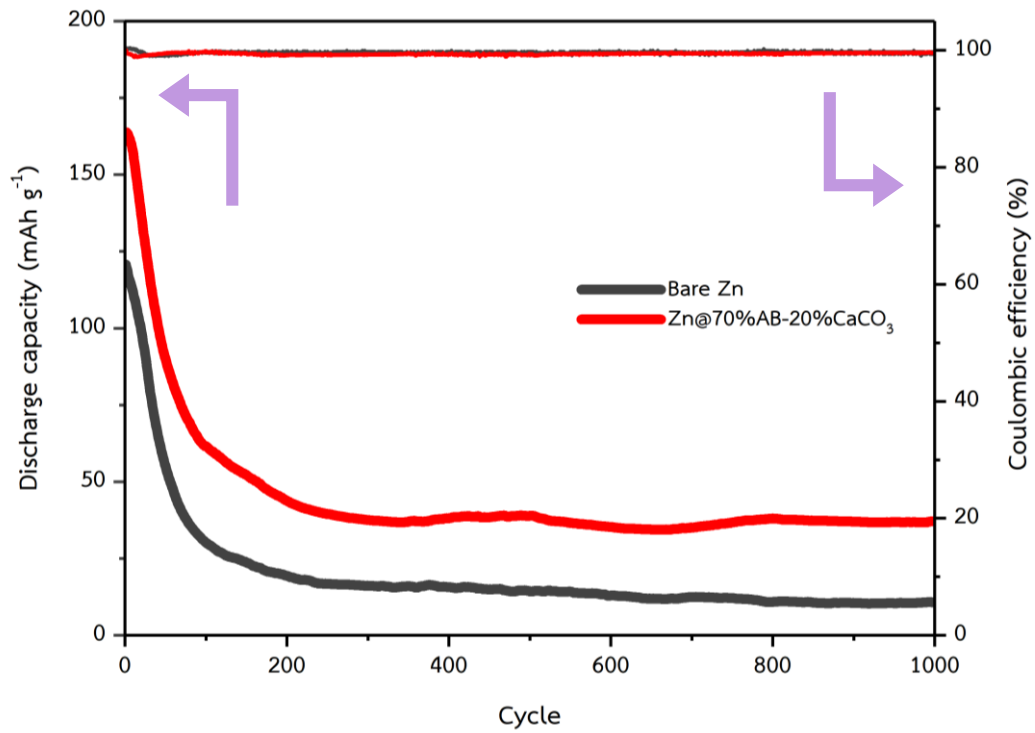
ความจุในการคายประจุที่ต่ำลง และส่งผลให้ได้ความจุในการคายประจุรอบสุดท้ายสูงกว่าขั้วแอโนดสังกะสีชนิดอื่น (ค่าความจุในการคายประจุ เท่ากับ  $129.6 \text{ mAh g}^{-1}$ ) โดยคิดเป็น 48% ของรอบแรก (ประสิทธิภาพคูลอมบิก เท่ากับ 98.2%) ในขณะที่  $\text{Zn@CaCO}_3$  ที่มีค่าความจุในการคายประจุ เท่ากับ  $108.3 \text{ mAh g}^{-1}$  และคิดเป็น 35.6% ของรอบแรก (ประสิทธิภาพคูลอมบิก เท่ากับ 98.8%),  $\text{Zn@AB}$  ที่มีค่าความจุในการคายประจุ เท่ากับ  $80.5 \text{ mAh g}^{-1}$  และคิดเป็น 34.9% ของรอบแรก (ประสิทธิภาพคูลอมบิก เท่ากับ 98.0%) และ bare Zn ที่มีค่าความจุในการคายประจุ เท่ากับ  $52.8 \text{ mAh g}^{-1}$  และคิดเป็น 23.2% ของรอบแรก (ประสิทธิภาพคูลอมบิก เท่ากับ 98.7%) ตามลำดับ บ่งชี้ได้ว่า  $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$  ช่วยให้เกิดการพอกพูนและละลายออกของสังกะสีที่ขั้วแอโนดดีขึ้น ทำให้แบตเตอรี่มีอัตราการลดลงของความจุในการคายประจุต่ำที่สุด



รูปที่ 4.32 ผลการทดสอบประสิทธิภาพการใช้งานของแบตเตอรี่ที่เคลือบขั้วสังกะสี

ด้วยสารชนิดต่างกัน ที่ความหนาแน่นกระแส  $0.2 \text{ A g}^{-1}$

จากรูปที่ 4.33 แสดงผลการทดสอบประสิทธิภาพอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ที่เคลือบด้วยสังกะสีด้วยสารชนิดต่างกัน ที่ความหนาแน่นกระแส  $1.0 \text{ A g}^{-1}$  จำนวน 1,000 รอบ โดยเมื่อพิจารณาการทดสอบในรอบแรก  $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$  ที่มีค่าความจุในการคายประจุ เท่ากับ  $163.8 \text{ mAh g}^{-1}$  ซึ่งสูงกว่า bare Zn ที่มีค่าความจุในการคายประจุ เท่ากับ  $120.7 \text{ mAh g}^{-1}$  สามารถบ่งชี้ได้ว่าแคลเซียมคาร์บอเนตช่วยเพิ่มค่าความจุในการคายประจุในช่วงรอบแรกเช่นเดียวกับการทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสต่ำ เนื่องจากหมู่คาร์บอเนตใน  $\text{CaCO}_3$  ช่วยเหนี่ยวนำให้อิออนสังกะสี ( $\text{Zn}^{2+}$ ) ให้เคลื่อนที่ได้ดีขึ้น [26] นอกจากนี้ยังพบว่า ค่าความจุในการคายประจุของแบตเตอรี่ทุกชนิดลดลงอย่างรวดเร็ว จนมีค่าค่อนข้างคงที่ในรอบที่ 280 และเมื่อพิจารณาการทดสอบในรอบสุดท้าย (รอบที่ 1,000) พบว่า  $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$  มีค่าความจุในการคายประจุ เท่ากับ  $37.1 \text{ mAh g}^{-1}$  ซึ่งคิดเป็น 22.6% ของรอบแรก (ประสิทธิภาพคูลอมบิก เท่ากับ 99.6%) ซึ่งมากกว่า bare Zn ที่มีค่าความจุในการคายประจุ เท่ากับ  $10.7 \text{ mAh g}^{-1}$  ซึ่งคิดเป็น 8.86% ของรอบแรก (ประสิทธิภาพคูลอมบิก เท่ากับ 99.4%) โดยมีความเป็นไปได้ที่ค่าความจุในการคายประจุของแบตเตอรี่ลดลงอย่างรวดเร็วจาก 3 สาเหตุ ดังเช่นการทดสอบที่ความหนาแน่นกระแส  $0.2 \text{ A g}^{-1}$  ซึ่งบ่งชี้ได้ว่า  $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$  ช่วยให้เกิดการพอกพูนและละลายออกของสังกะสีที่ขั้วแอโนดดีขึ้น ทำให้แบตเตอรี่มีอัตราการลดลงของความจุในการคายประจุต่ำกว่า bare Zn

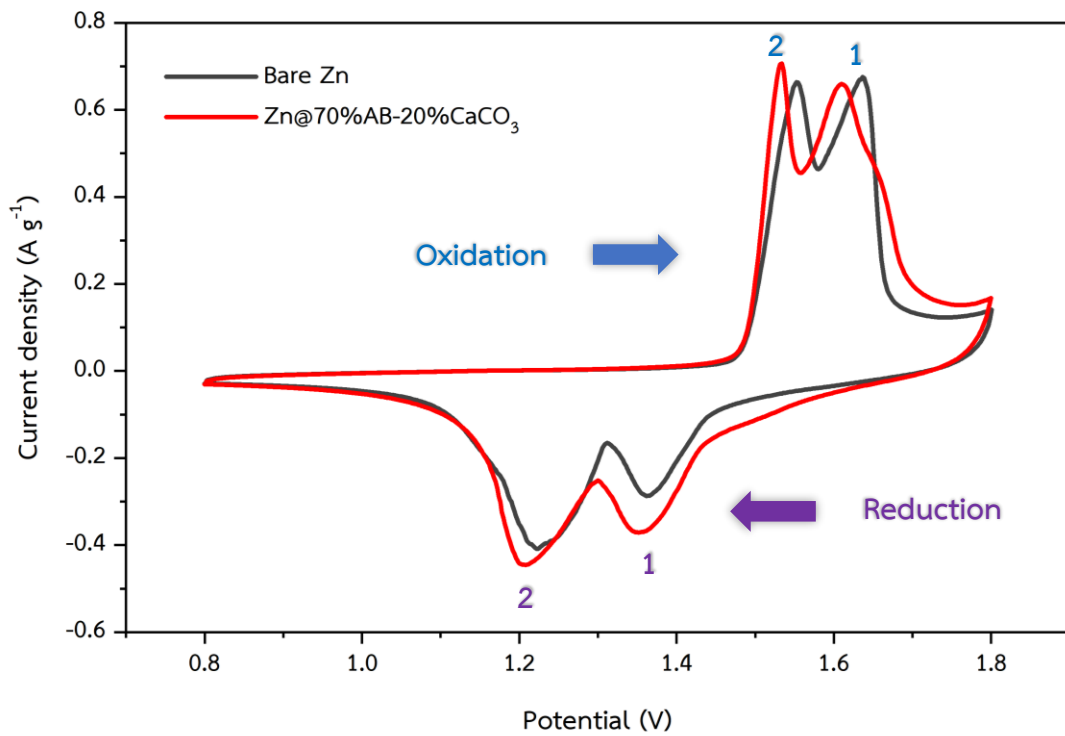


รูปที่ 4.33 ผลการทดสอบประสิทธิภาพการใช้งานของแบตเตอรี่ที่ไม่เคลือบผิว (bare Zn) และที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต (Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub>) ที่

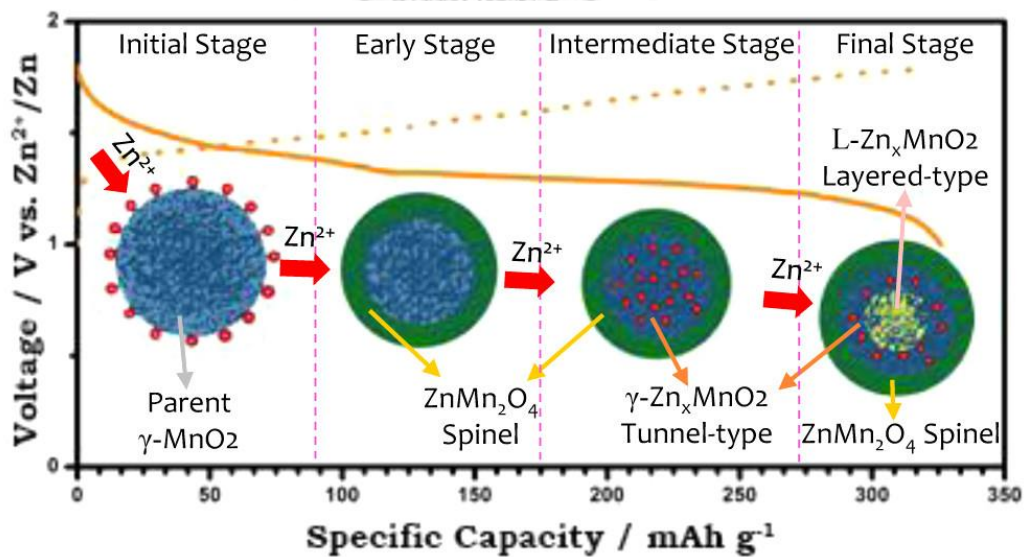
ความหนาแน่นกระแส  $1.0 \text{ A g}^{-1}$

#### 4.5 การทดสอบด้วยเทคนิค Cyclic voltammogram (CV)

จากรูปที่ 4.34 แสดงผลการทดสอบ CV ของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ในรอบการสแกนที่ 4 ด้วยอัตราการสแกน  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$  พบว่ายอดสัญญาณของ Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> มีตำแหน่งใกล้เคียงกับ bare Zn และไม่พบยอดสัญญาณใหม่เกิดขึ้น บ่งชี้ได้ว่าการเคลือบขั้วสังกะสีด้วย AB ผสม CaCO<sub>3</sub> ไม่ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) ของขั้วแคโทด โดยเมื่อพิจารณาที่ยอดสัญญาณของปฏิกิริยารีดักชัน (reduction peak) พบว่า มียอดสัญญาณของ bare Zn ปรากฏขึ้น 2 ตำแหน่งที่ 1.22 V และ 1.36 V ใกล้เคียงกับยอดสัญญาณของ Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> ซึ่งปรากฏขึ้น 2 ตำแหน่งที่ 1.21 V และ 1.35 V โดยยอดสัญญาณของปฏิกิริยารีดักชันทั้ง 2 แสดงถึงการเกิดซิงค์อินเซชัน (zinc insertion) 2 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 4.35 โดยในขั้นตอนแรก สังกะสีไอออน (Zn<sup>2+</sup>) ที่ละลายอยู่ในอิเล็กโทรไลต์จะเข้าไปแทรกตัวในโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์ ทำให้ tunnel-type  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> เปลี่ยนเฟสเป็น spinel ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Mn<sup>4+</sup> ถูกรีดิวซ์กลายเป็น Mn<sup>3+</sup>) ที่บริเวณรอบนอกของอนุภาคแมงกานีสไดออกไซด์ และในขั้นตอนที่สอง สังกะสีไอออน (Zn<sup>2+</sup>) จะเข้าไปแทรกตัวในโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์ชั้นใน ทำให้ spinel ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> เปลี่ยนเฟสเป็น tunnel-type  $\gamma$ -Zn<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> และ layered-type  $\gamma$ -Zn<sub>y</sub>MnO<sub>2</sub> (Mn<sup>3+</sup> ถูกรีดิวซ์กลายเป็น Mn<sup>2+</sup>) [63] จากนั้นเมื่อพิจารณาที่ยอดสัญญาณของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation peak) พบว่า มียอดสัญญาณของ bare Zn ปรากฏขึ้น 2 ตำแหน่งที่ 1.55 V และ 1.64 V ใกล้เคียงกับยอดสัญญาณของ Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> ซึ่งปรากฏขึ้น 2 ตำแหน่งที่ 1.53 V และ 1.61 V โดยยอดสัญญาณของปฏิกิริยาออกซิเดชันทั้ง 2 แสดงถึงการเกิดซิงค์เอ็กซ์แทรกชัน (zinc extraction) 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรก สังกะสีไอออน (Zn<sup>2+</sup>) หลุดออกจากโครงสร้างชั้นในของแมงกานีสไดออกไซด์ในรูป tunnel-type  $\gamma$ -Zn<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> และ layered-type  $\gamma$ -Zn<sub>y</sub>MnO<sub>2</sub> เปลี่ยนเฟสเป็น spinel ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Mn<sup>2+</sup> ถูกออกซิไดซ์กลายเป็น Mn<sup>3+</sup>) และในขั้นตอนที่สอง สังกะสีไอออน (Zn<sup>2+</sup>) หลุดออกจากโครงสร้างชั้นนอกของแมงกานีสไดออกไซด์ในรูป spinel ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> เปลี่ยนเฟสเป็น  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> (Mn<sup>3+</sup> ถูกออกซิไดซ์กลายเป็น Mn<sup>4+</sup>) ดังเดิม นอกจากนี้ยังพบว่า Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> มีขนาดของยอดสัญญาณของปฏิกิริยารีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงกว่า bare Zn เล็กน้อย ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า การเคลือบขั้วสังกะสีด้วย AB ผสม CaCO<sub>3</sub> ช่วยส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้เร็วขึ้นเล็กน้อย ส่งผลให้ความจุของแบตเตอรี่เพิ่มมากขึ้น [11]



รูปที่ 4.34 ผลการทดสอบ CV ของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ (รอบการสแกนที่ 4) ที่อัตราการสแกน  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$



รูปที่ 4.35 แผนผังของวิปฏิกิริยาของการแทรกตัวของสังกะสีในชั้นแคโทด  $\gamma\text{-MnO}_2$  [63]

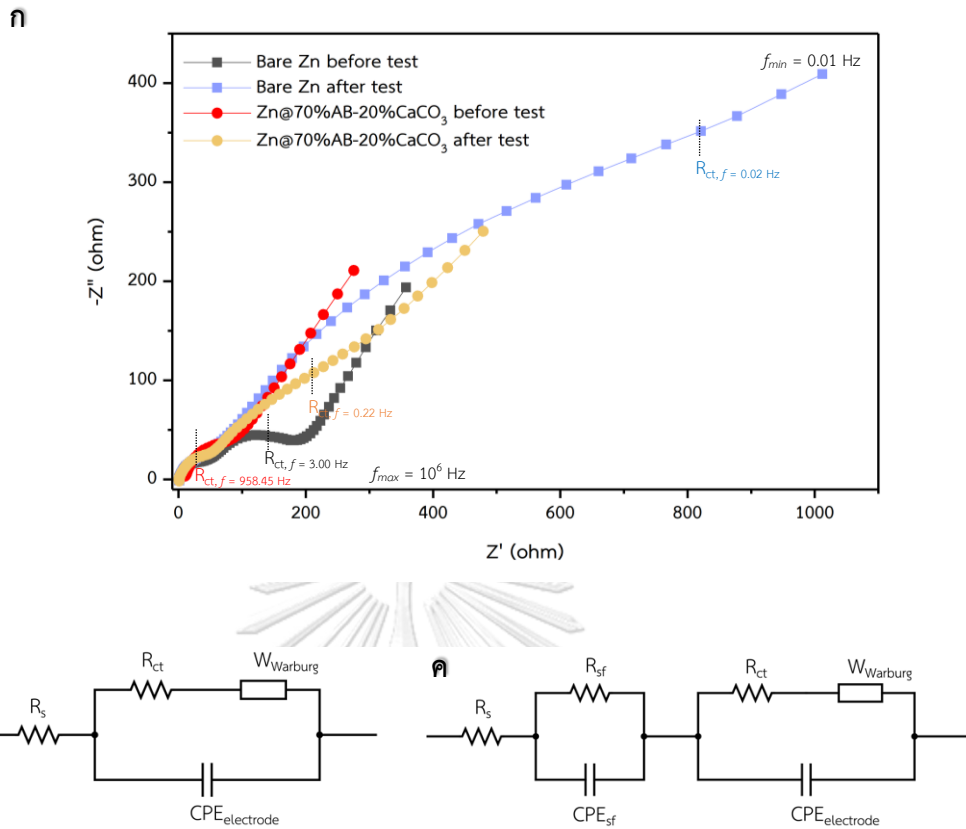


#### 4.6 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีและกายภาพของแบตเตอรี่แบบเติมเซลล์ก่อนและหลังการทดสอบการประจุ/คายประจุ (Electrochemical and physical characterizations of Zn-MnO<sub>2</sub> batteries before and after cycling test)

##### 4.6.1 การทดสอบด้วยเทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

จากรูปที่ 4.36(ก) แสดงผลการทดสอบ EIS ของแบตเตอรี่แบบเติมเซลล์ ก่อนและหลังการทดสอบการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 A g<sup>-1</sup> โดยแสดงผลในรูปแบบ Nyquist plots และสามารถเขียนรูปแบบวงจรสมมูล (equivalent circuit) สำหรับขั้วสังกะสีที่ไม่เคลือบผิวและขั้วสังกะสีที่เคลือบผิว [79] ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.36(ข) และ 4.36(ค) ตามลำดับ โดยกำหนดให้ R<sub>s</sub> คือความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte resistance), R<sub>sf</sub> (surface resistance) คือ ความต้านทานบริเวณพื้นผิวขั้วกับชั้นเคลือบผิว และ R<sub>ct</sub> คือ ความต้านทานการถ่ายเทของประจุ (charge-transfer resistance) ที่บริเวณพื้นผิวขั้วกับอิเล็กโทรไลต์ โดยเมื่อพิจารณาแบตเตอรี่แบบเติมเซลล์ก่อนทดสอบ พบว่า ค่า R<sub>s</sub> ของแบตเตอรี่ที่ไม่เคลือบผิว (bare Zn) มีค่า 1.0 Ω ซึ่งใกล้เคียงกับค่า R<sub>s</sub> ของแบตเตอรี่ที่เคลือบขั้วสังกะสีด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็คผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต (Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub>) ที่มีค่า 1.1 Ω นอกจากนี้ยังพบว่าค่า R<sub>sf</sub> ของ Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> มีค่า 50.0 Ω อีกทั้งยังพบว่า bare Zn มีค่า R<sub>ct</sub> เท่ากับ 139.6 Ω ซึ่งมากกว่าค่า R<sub>ct</sub> ของ Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> ที่มีค่า 7.6 Ω เนื่องจาก AB และ CaCO<sub>3</sub> ช่วยการถ่ายเทประจุ (Zn<sup>2+</sup>) ให้ดีขึ้น

เมื่อพิจารณาแบตเตอรี่แบบเติมเซลล์หลังทดสอบ พบว่า ค่า R<sub>s</sub> ของ bare Zn (R<sub>s</sub> เท่ากับ 1.3 Ω) และ Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> (R<sub>s</sub> เท่ากับ 0.9 Ω) มีค่าใกล้เคียงกันและใกล้เคียงกับก่อนทดสอบ นอกจากนี้ค่า R<sub>sf</sub> ของ Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> เท่ากับ 44.1 Ω ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับก่อนทดสอบ (50.0 Ω) อย่างไรก็ตาม ค่า R<sub>ct</sub> ของ bare Zn (R<sub>ct</sub> เท่ากับ 815.8 Ω) มีค่ามากกว่า Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> (206.7 Ω) เนื่องจากจาก bare Zn อาจเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้จำนวนมากขึ้นบนพื้นผิวขั้วสังกะสีและขัดขวางการเคลื่อนที่ของไอออนสังกะสี ทำให้ไอออนสังกะสีเคลื่อนที่ได้ยากขึ้น [11] ในขณะที่ AB และ CaCO<sub>3</sub> ใน Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> อาจช่วยทำให้ไอออนสังกะสีเคลื่อนที่เร็วมากขึ้นในชั้นเคลือบ [67] ส่งผลให้เกิดการพอกพูนสังกะสีที่สม่ำเสมอ



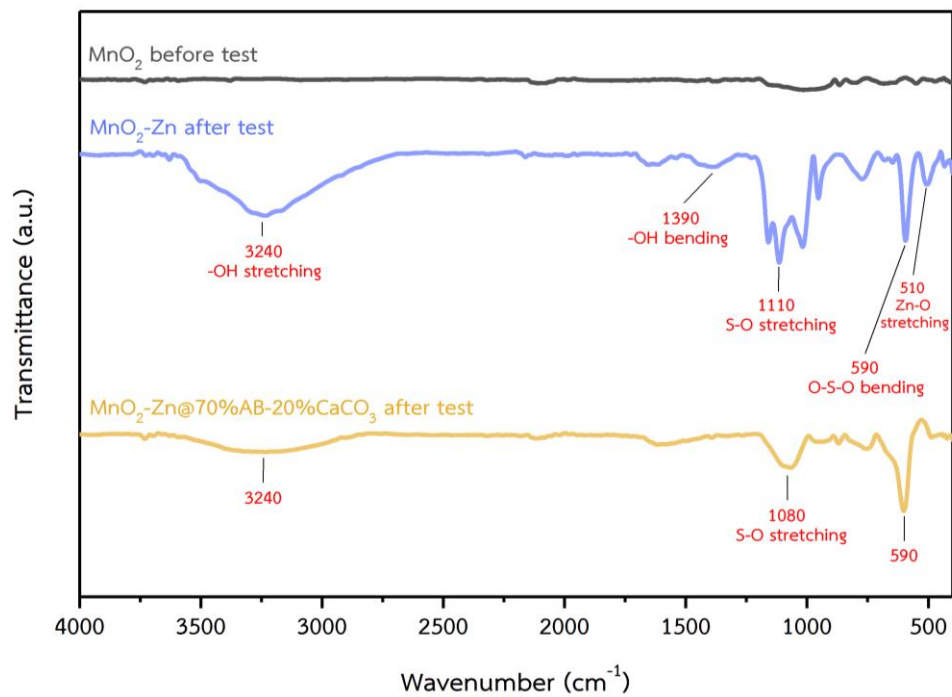
รูปที่ 4.36 (ก) ผลการทดสอบ EIS ของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ ทั้งก่อนและหลังการทดสอบการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 A g<sup>-1</sup>  
 (ข) วงจรสมมูลของขั้วสังกะสีที่ไม่เคลือบผิว (ค) วงจรสมมูลของขั้วสังกะสีที่มีการเคลือบผิว

ตารางที่ 4.2 ความต้านทานของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ ที่ได้จากการจำลองแบบเสมือนด้วยโปรแกรม Gamry Echem Analyst

Zn-MnO <sub>2</sub> full cell	R <sub>s</sub> (Ω)		R <sub>sf</sub> (Ω)		R <sub>ct</sub> (Ω)	
	before	after	before	after	before	after
bare Zn	1.0	1.3	-	-	139.6	815.8
Zn@70%AB-20%CaCO <sub>3</sub>	1.1	0.9	50.0	44.1	7.6	206.7

#### 4.6.2 การวิเคราะห์ชนิดของพันธะเคมีและปริมาณขององค์ประกอบของขั้วแคโทดก่อนและหลังการใช้งานด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

รูปที่ 4.37 แสดงผลการวิเคราะห์ FTIR ของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ของขั้วแคโทดที่ไม่เคลือบผิวบนขั้วแอโนด ( $\text{MnO}_2$ -bare Zn) และที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{MnO}_2$ -Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub>) ทั้งก่อนและหลังการทดสอบการประจุและคายประจุ จำนวน 200 รอบ โดยเมื่อพิจารณา  $\text{MnO}_2$  ก่อนการทดสอบ พบว่า ไม่มียอดสัญญาณ FTIR แต่เมื่อพิจารณา  $\text{MnO}_2$ -bare Zn หลังการทดสอบ พบว่า มียอดสัญญาณ FTIR ชัดเจนในหลายตำแหน่ง คือ ที่ความยาวคลื่น 3240  $\text{cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ -OH stretching, ที่ความยาวคลื่น 1390  $\text{cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ -OH bending, ที่ความยาวคลื่น 1110  $\text{cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ S-O stretching, ที่ความยาวคลื่น 590  $\text{cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ O-S-O bending และ ที่ความยาวคลื่น 510 ตรงกับยอดสัญญาณของ Zn-O stretching โดยการแสดงของยอดสัญญาณที่เกิดขึ้นเหล่านี้ อาจมาจากการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้เคลือบบนพื้นผิวแมงกานีสไดออกไซด์ ทำให้ขัดขวางการเคลื่อนที่ของประจุสังกะสี ในกระบวนการ zinc intercalation ส่งผลให้ความจุแบตเตอรี่ลดลง [79] นอกจากนี้เมื่อพิจารณา  $\text{MnO}_2$ -Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> หลังการทดสอบ พบว่า มียอดสัญญาณ FTIR ชัดเจนในหลายตำแหน่ง คือ ที่ความยาวคลื่น 3240  $\text{cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ -OH stretching, ที่ความยาวคลื่น 1080  $\text{cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ S-O stretching และที่ความยาวคลื่น 590  $\text{cm}^{-1}$  ตรงกับยอดสัญญาณของ O-S-O bending โดยมีความสูงของยอดสัญญาณน้อยกว่า  $\text{MnO}_2$ -bare Zn ทำให้คาดว่าเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้เคลือบบนพื้นผิวแมงกานีสไดออกไซด์น้อยกว่าเช่นกัน ดังนั้น Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> จึงเป็นแบตเตอรี่ที่มีค่าความจุในการคายประจุลดลงน้อยที่สุด

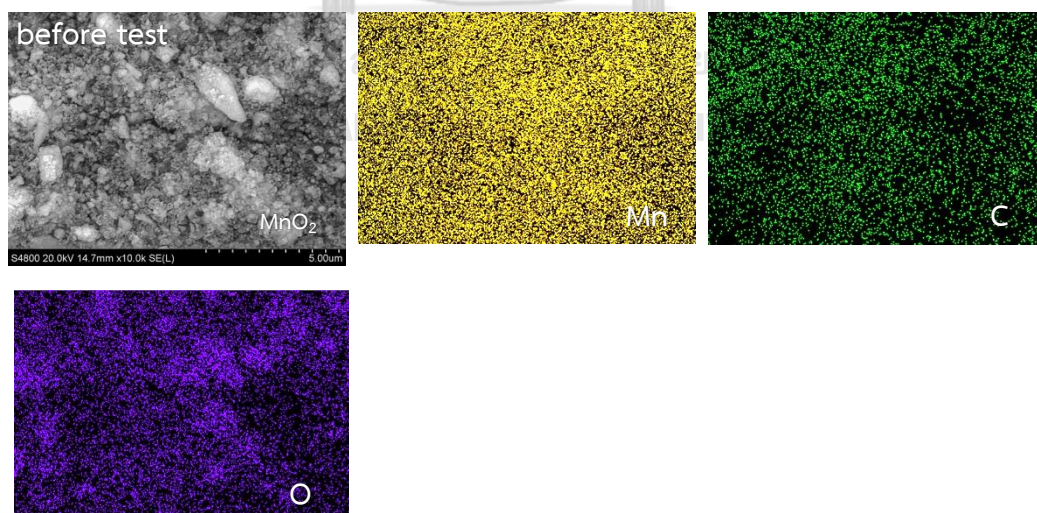


รูปที่ 4.37 ผลการวิเคราะห์ FTIR ของแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ที่ไม่เคลือบ (bare Zn) และที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต (Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub>) ทั้งก่อนและหลังการทดสอบการประจุและคายประจุ จำนวน 200 รอบ

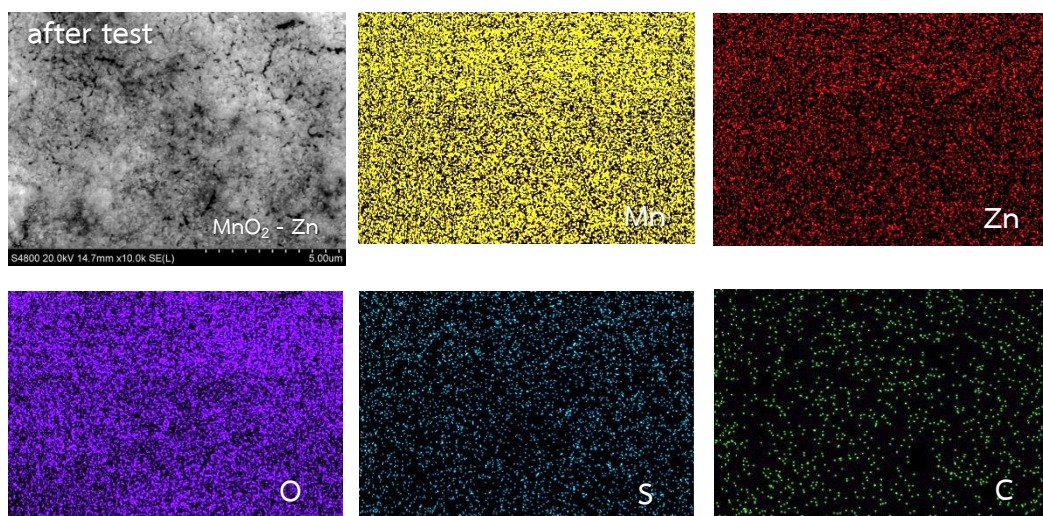
#### 4.6.3 การวิเคราะห์ธาตุโลหะของขั้วแคโทดก่อนและหลังการใช้งานด้วยเทคนิค scanning electron microscopy energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX)

รูปที่ 4.38 แสดงภาพ SEM/EDX ของขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์ ก่อนทดสอบการประจุและคายประจุ พบว่า มีแมงกานีสไดออกไซด์ (Mn), คาร์บอน (C) และออกซิเจน (O) ซึ่งกระจายตัวอยู่สม่ำเสมอทั่วพื้นผิว โดย Mn และ O ที่พบเป็นของ  $MnO_2$  กระจายตัวอยู่อย่างสม่ำเสมอกับคาร์บอนของ AB และในรูปที่ 4.39 และ 4.40 แสดงภาพ SEM/EDX ของขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์สำหรับแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์ของขั้วแอโนดที่ไม่ถูกเคลือบผิว ( $MnO_2$ -bare Zn) และที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $MnO_2$ -Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub>) ตามลำดับ หลังการทดสอบการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ

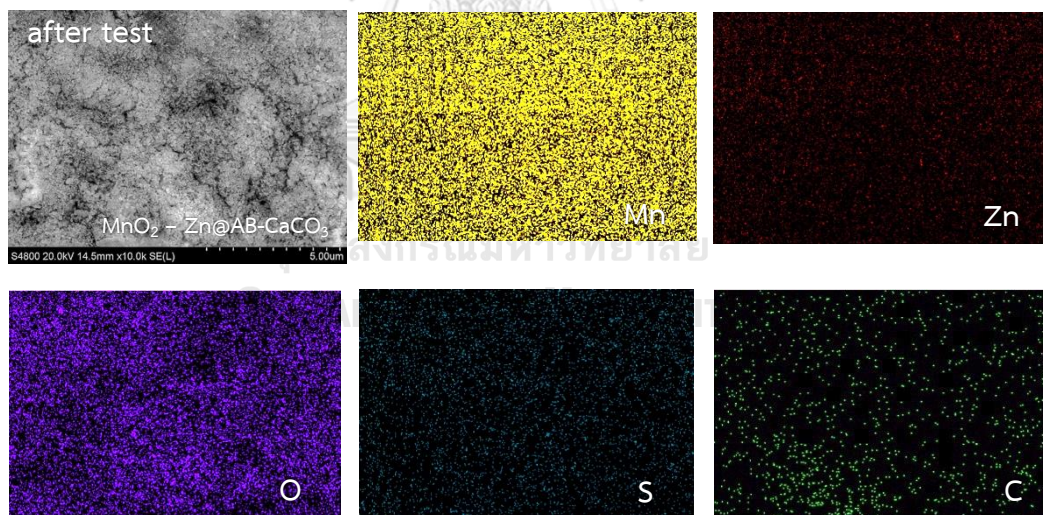
โดยเมื่อพิจารณา  $MnO_2$  หลังการทดสอบ พบว่า นอกจากแมงกานีสไดออกไซด์ (Mn), คาร์บอน (C) และออกซิเจน (O) ยังพบ สังกะสี (Zn), กำมะถัน (S) เนื่องจาก อาจเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ระหว่างการประจุและคายประจุ เคลือบบนพื้นผิวแมงกานีสไดออกไซด์ ซึ่งอาจทำให้เกิดการขัดขวางการเคลื่อนที่ของประจุสังกะสีในการเข้าไปแทรกตัวในโครงสร้างของ  $MnO_2$  ได้ ซึ่งอาจส่งผลให้สมรรถภาพของแบตเตอรี่ลดลงอย่างต่อเนื่อง สอดคล้องกับผลการทดลองก่อนหน้า



รูปที่ 4.38 ภาพ SEM/EDX ของขั้วแคโทดก่อนการทดสอบ



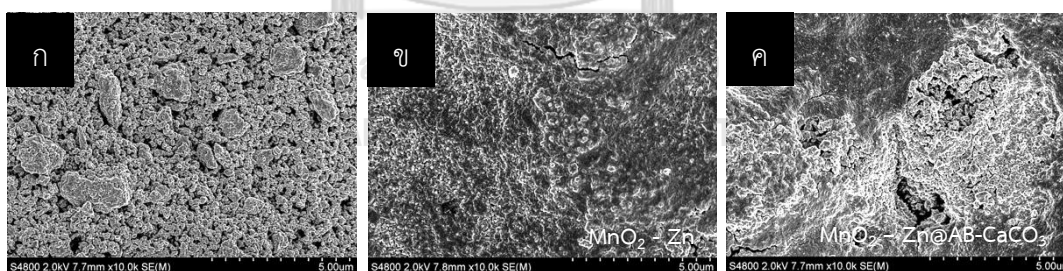
รูปที่ 4.39 ภาพ SEM/EDX ของขั้วแคโทดที่ขั้วแอโนดไม่เคลือบผิว (bare Zn)  
 หลังการทดสอบการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ



รูปที่ 4.40 ภาพ SEM/EDX ของขั้วแคโทดที่ขั้วแอโนดเคลือบด้วย 70% อะเซทีลีนแบล็ค  
 ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$ )  
 หลังการทดสอบการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ

#### 4.6.4 การวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาของขั้วแคโทดก่อนและหลังการใช้งานด้วยเทคนิค scanning electron microscopy (SEM)

จากรูปที่ 4.41 แสดงภาพ SEM ของขั้วแคโทด ก่อนและหลังการทดสอบการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 โดยเมื่อพิจารณาขั้วแคโทดก่อนการทดสอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.41(ก) พบว่าแมงกานีสไดออกไซด์ ( $MnO_2$ ) กระจายตัวสม่ำเสมอกับอะเซทิลีนแบล็ค และเมื่อพิจารณา  $MnO_2$ -bare Zn หลังการทดสอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.41(ข) พบว่า เกิดชั้นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ (passivation layer) เคลือบหนาทั่วทั้งพื้นผิวแมงกานีสไดออกไซด์ [70] ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ FTIR และ SEM/EDS โดยเมื่อพิจารณา  $MnO_2$ -Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> หลังการทดสอบ พบว่า มี passivation layer เคลือบบนพื้นผิวแมงกานีสไดออกไซด์น้อยกว่า  $MnO_2$ -bare Zn และยังสามารถสังเกตเห็นพื้นผิวเดิมของขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์ได้บางบริเวณ จึงคาดว่า Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub> ช่วยลดการเกิด ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ที่ขั้วแคโทดได้ เนื่องจากลดสารตั้งต้นของการเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ โดยลดการเพิ่มขึ้นของ OH<sup>-</sup> ที่เป็นผลข้างเคียงจากการเกิดก๊าซไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนด ดังนั้นจึงช่วยลดการเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ ที่ขัดขวางการเคลื่อนที่ของประจุสังกะสี ส่งผลให้แบตเตอรี่มีความจุลดลงน้อยที่สุด

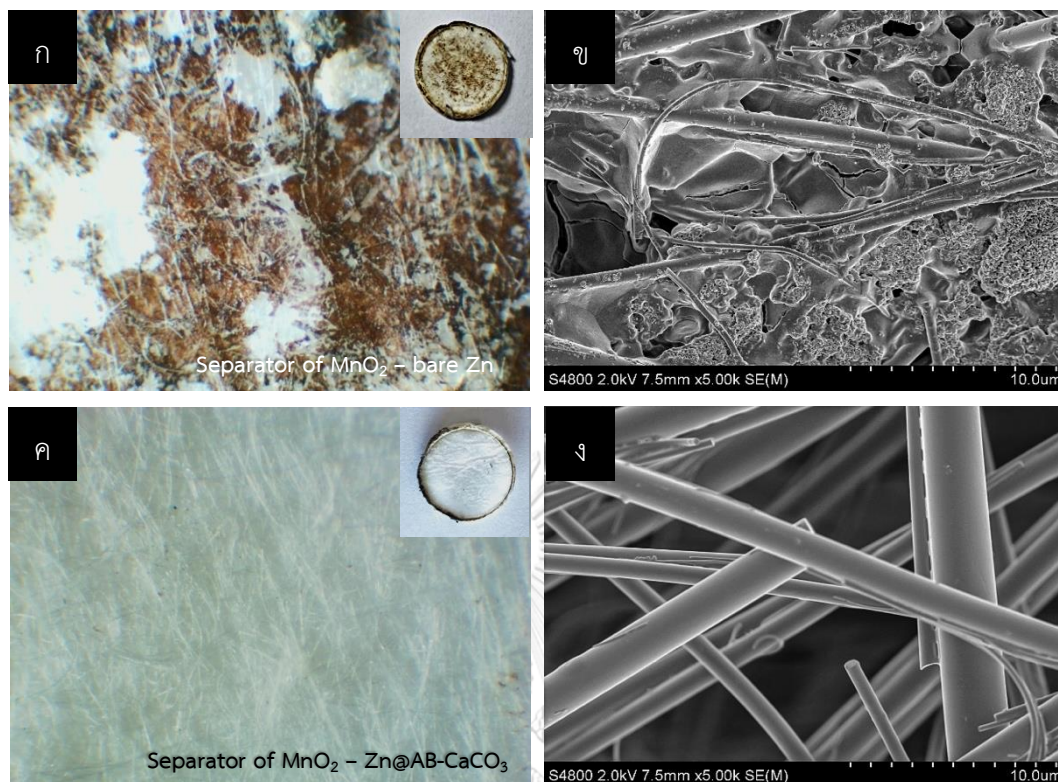


รูปที่ 4.41 ภาพ SEM ของขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์ ก่อนและหลังการทดสอบการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า; (ก) ขั้วแคโทดก่อนการทดสอบ (ข) ขั้วแคโทดที่ขั้วแอโนดไม่เคลือบผิว ( $MnO_2$ -bare Zn) หลังการทดสอบ (ค) ขั้วแคโทดที่ขั้วแอโนดเคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$ ) หลังการทดสอบ

#### 4.6.5 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพการของแผ่นกั้นขั้ว

จากรูปที่ 4.42 แสดงผลการวิเคราะห์ภาพของแผ่นกั้นขั้วด้านขั้วแคโทด หลังการทดสอบการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ โดยเมื่อพิจารณาภาพถ่ายที่กำลังขยาย 50 เท่า และภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า ของแผ่นกั้นด้านขั้วแคโทดที่ขั้วแอโนดไม่เคลือบผิว ( $\text{MnO}_2$ -bare Zn) ดังแสดงในรูปที่ 4.42(ก) และ 4.42(ข) ตามลำดับ พบว่า ผิวของแผ่นกั้นขั้วถูกเคลือบด้วยสารสีน้ำตาลฝังติดอยู่ และขอบของแผ่นกั้นขั้วถูกเคลือบหนาจนสังเกตเห็นเป็นสีดำ และเมื่อนำสารสีน้ำตาลไปตรวจสอบด้วย SEM พบว่า เส้นใยของแผ่นกั้นขั้วถูกเคลือบด้วยสารบางอย่างที่มีลักษณะหลอมเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งอาจเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้น นอกจากนี้ยังสังเกตว่ามีอนุภาคขนาดเล็กติดอยู่ ซึ่งคาดว่าเป็นอะเซทิลีนแบล็คที่หลุดออกจากขั้ว และเป็นสาเหตุของความสามารถในการเก็บประจุและประสิทธิภาพที่ลดลงของแบตเตอรี่ในเวลาต่อมา [80] เมื่อพิจารณาภาพถ่ายที่กำลังขยาย 50 เท่า และภาพ SEM ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า ของแผ่นกั้นด้านขั้วแคโทดที่ขั้วแอโนดเคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$ ) ดังแสดงในรูปที่ 4.42(ค) และ 4.42(ง) ตามลำดับ พบว่า ผิวของแผ่นกั้นขั้วถูกเคลือบด้วยสารสีน้ำตาลแค่ที่บริเวณขอบ และแทบไม่พบสารสีน้ำตาลบริเวณกลางแผ่นเหมือนอย่าง  $\text{MnO}_2$ -bare Zn สามารถบ่งชี้ได้ว่า  $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$  อาจช่วยลดการเกิดสารสีน้ำตาลที่ฝั่งขั้วแคโทดได้





รูปที่ 4.42 ภาพของแผ่นกั้นขั้วด้านขั้วแคโทด หลังการทดสอบการประจุ/คายประจุ จำนวน 200 รอบ; (ก) และ (ข) ภาพถ่ายและภาพ SEM ของแผ่นกั้นด้านขั้วแคโทดที่ขั้วแอโนดไม่เคลือบผิว (MnO<sub>2</sub>-bare Zn) ตามลำดับ (ค) และ (ง) ภาพถ่ายและภาพ SEM ของแผ่นกั้นด้านขั้วแคโทดที่ขั้วแอโนดเคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต (Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub>) ตามลำดับ

## บทที่ 5

### สรุปผลการดำเนินงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการพัฒนาขั้วแอโนดสังกะสีของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนแบบประจุกลับได้ โดยเคลือบแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) และอะเซทิลีนแบล็ค (AB) บนขั้วสังกะสี จากการศึกษาผลการพอกพูนและละลายออกของสังกะสี พบว่า การไม่เคลือบผิวขั้วสังกะสี (bare Zn) จะทำให้ไอเล็กโตรไลต์สัมผัสกับผิวขั้วโดยตรงส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาที่ไม่สามารถผันกลับได้ ในรูปแบบของ  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ZSH) ทำให้สนามไฟฟ้าไม่สม่ำเสมอจึงง่ายต่อการเกิดการพอกพูนของสังกะสีแบบกึ่งก้าน ส่งผลให้แบตเตอรี่ลัดวงจรในเวลาต่อมา แต่การเคลือบผิวขั้วสังกะสีด้วย  $\text{CaCO}_3$  หรือ AB เพียงอย่างเดียวไม่อาจยับยั้งปัญหาเหล่านี้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในขณะที่การผสม AB,  $\text{CaCO}_3$  และตัวประสาน PVDF ที่อัตราส่วนโดยมวล เท่ากับ 70:20:10 จะช่วยให้เกิดการพอกพูนและละลายของสังกะสีอย่างสม่ำเสมอ ทำให้มีค่า  $\Delta V$  ในการทดสอบการพอกพูนและละลายออกของสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่ความหนาแน่นกระแส  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$  เท่ากับ 42 mV หลังการทดสอบ 1,000 ชั่วโมง ขณะที่ bare Zn มีค่า  $\Delta V$  เท่ากับ 137 mV และมีอายุการใช้งานไม่เกิน 120 ชั่วโมง นอกจากนี้ในการทดสอบแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์นั้น  $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$  ยังให้ค่าความจุในการคายประจุสูง ( $380.2 \text{ mAh g}^{-1}$ ) ประสิทธิภาพคุลอมบิกสูง (95.2% ที่  $0.1 \text{ A g}^{-1}$ ) และมีอัตราการอัดประจย้อนกลับ 85.6% ซึ่งสูงกว่า bare Zn อย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากอิทธิพลของของอะเซทิลีนแบล็คที่มีความเสถียรสูง และมีค่าความจุสูงเนื่องจากอิทธิพลของแคลเซียมคาร์บอเนต บ่งชี้ว่า ชั้นเคลือบผิวของสารผสม (hybrid) ของ AB และ  $\text{CaCO}_3$  ช่วยเพิ่มค่าความจุและความเสถียรให้กับแบตเตอรี่ได้ อีกทั้งยังเพิ่มอัตราการอัดประจย้อนกลับของแบตเตอรี่ นอกจากนี้ยังช่วยลดการเกิดการพอกพูนของสังกะสีแบบกึ่งก้านและการเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาที่ไม่สามารถผันกลับได้อีกด้วย ส่งผลให้แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพการทำงานที่ดีขึ้น

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยนี้พบว่า ค่าความจุในการคายประจุของแบตเตอรี่ทุกชนิดที่ทดสอบลดลงอย่างรวดเร็วในการทดสอบการประจุและคายประจุที่ความหนาแน่นกระแสสูง อาจเป็นผลมาจากขั้วแมงกานีสไดออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐาน จึงควรรหาแมงกานีสไดออกไซด์ที่มีความเสถียรสูง เพื่อพัฒนาให้แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพโดยรวมที่ดีขึ้น



## บรรณานุกรม

1. Chu, S., Cui, Y. and Liu, N., *The path towards sustainable energy*. Nature Materials, 2017. **16**(1): p. 16-22.
2. Jacobson, M.Z., *Clean grids with current technology*. Nature Climate Change, 2016. **6**(5): p. 441-442.
3. Yi, Z., Chen, G., Hou, F., Wang, L. and Liang, J., *Strategies for the Stabilization of Zn Metal Anodes for Zn-Ion Batteries*. Advanced Energy Materials, 2021. **11**(1): p. 2003065.
4. Liu, K., Liu, Y., Lin, D., Pei, A. and Cui, Y., *Materials for lithium-ion battery safety*. Science Advances, 2018. **4**(6): p. 1-11.
5. He, H., Qin, H., Wu, J., Chen, X., Huang, R., Shen, F., Wu, Z., Chen, G., Yin, S. and Liu, J., *Engineering interfacial layers to enable Zn metal anodes for aqueous zinc-ion batteries*. Energy Storage Materials, 2021. **43**: p. 317-336.
6. Chao, D., Zhou, W., Xie, F., Ye, C., Li, H., Jaroniec, M. and Qiao, S.-Z., *Roadmap for advanced aqueous batteries: From design of materials to applications*. Science Advances, 2020. **6**(21): p. eaba4098.
7. Gallaway, J.W., Desai, D., Gaikwad, A., Corredor, C., Banerjee, S. and Steingart, D., *A Lateral Microfluidic Cell for Imaging Electrodeposited Zinc near the Shorting Condition*. Journal of The Electrochemical Society, 2010. **157**(12): p. A1279.
8. Xie, C., Li, Y., Wang, Q., Sun, D., Tang, Y. and Wang, H., *Issues and solutions toward zinc anode in aqueous zinc-ion batteries: A mini review*. Carbon Energy, 2020. **2**(4): p. 540-560.
9. Kang, L., Cui, M., Jiang, F., Gao, Y., Luo, H., Liu, J., Liang, W. and Zhi, C., *Nanoporous CaCO<sub>3</sub> Coatings Enabled Uniform Zn Stripping/Plating for Long-Life Zinc Rechargeable Aqueous Batteries*. Advanced Energy Materials, 2018. **8**(25): p. 1801090.

10. Yang, M., Batchelor-McAuley, C., Barton, S., Rickaby, R.E.M., Bouman, H.A. and Compton, R.G., *Opto-Electrochemical Dissolution Reveals Coccolith Calcium Carbonate Content*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021. **60**(38): p. 20999-21006.
11. Wang, A., Zhou, W., Huang, A., Chen, M., Chen, J., Tian, Q. and Xu, J., *Modifying the Zn anode with carbon black coating and nanofibrillated cellulose binder: A strategy to realize dendrite-free Zn-MnO<sub>2</sub> batteries*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020. **577**: p. 256-264.
12. Kraft, A., *Electrochemical water disinfection: A short review*. *Platinum Metals Review*, 2008. **52**(3): p. 177-185.
13. Piccolino, M., *Luigi Galvani's path to animal electricity*. *Comptes Rendus Biologies*, 2006. **329**(5): p. 303-318.
14. Scharlin, P. and Battino, R., *The Voltaic pile: A stimulating general chemistry experiment*. *Journal of Chemical Education - J CHEM EDUC*, 1991. **68**.
15. Scrosati, B., *History of lithium batteries*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011. **15**(7): p. 1623-1630.
16. Zhao, Z., Walia, G.K., Li, G. and Tang, T., *Chapter 16 - Recycling battery metallic materials*, in *Nano Technology for Battery Recycling, Remanufacturing, and Reusing*, S. Farhad, et al., Editors. 2022, Elsevier. p. 321-347.
17. Lota, K., Swoboda, P., Acznik, I., Sierczyńska, A., Mańczak, R., Kolanowski, Ł. and Lota, G., *Electrochemical properties of modified negative electrode for Ni-MH cell*. *Current Applied Physics*, 2020. **20**(1): p. 106-113.
18. Salkind, A.J. and Israel, P., *Thomas Alva Edison—battery and device innovation in response to application's needs*. *Journal of Power Sources*, 2004. **136**(2): p. 356-365.
19. BOBBY. *History Of Batteries: A Timeline*. 2014 June 3, 2014 ]; Available from:

<https://www.upsbatterycenter.com/blog/history-batteries-timeline/>.

20. Kumar, G., Naidu, K., Basha, B., Babu, D., Sarma, M.S.S.R.K.N., Pothu, R. and Boddula, R., *Construction, Working, and Applications of Different Zn-Based Batteries*. 2020. p. 11-24.
21. Kaveevivitchai, W. and Manthiram, A., *High-capacity zinc-ion storage in an open-tunnel oxide for aqueous and nonaqueous Zn-ion batteries*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016. **4**(48): p. 18737-18741.
22. Ma, N., Wu, P., Wu, Y., Jiang, D. and Lei, G., *Progress and perspective of aqueous zinc-ion battery*. *Functional Materials Letters*, 2019. **12**(05): p. 1930003.
23. Wang, T., Li, C., Xie, X., Lu, B., He, Z., Liang, S. and Zhou, J., *Anode Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries: Mechanisms, Properties, and Perspectives*. *ACS Nano*, 2020. **14**(12): p. 16321-16347.
24. Sawada, Y., Dougherty, A. and Gollub, J.P., *Dendritic and Fractal Patterns in Electrolytic Metal Deposits*. *Physical Review Letters*, 1986. **56**(12): p. 1260-1263.
25. Jia, H., Wang, Z., Tawiah, B., Wang, Y., Chan, C.-Y., Fei, B. and Pan, F., *Recent advances in zinc anodes for high-performance aqueous Zn-ion batteries*. *Nano Energy*, 2020. **70**: p. 104523.
26. Zhang, Q., Luan, J., Tang, Y., Ji, X. and Wang, H.-Y., *Interfacial Design of Dendrite-Free Zinc Anodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020. **59**.
27. Pei, A., Zheng, G., Shi, F., Li, Y. and Cui, Y., *Nanoscale Nucleation and Growth of Electrodeposited Lithium Metal*. *Nano Letters*, 2017. **17**(2): p. 1132-1139.
28. Yang, Q., Liang, G., Guo, Y., Liu, Z., Yan, B., Wang, D., Zhaodong, H., Li, X., Fan, J. and Zhi, C., *Do Zinc Dendrites Exist in Neutral Zinc Batteries: A Developed Electrohealing Strategy to In Situ Rescue In-Service Batteries*. *Advanced Materials*, 2019. **31**: p. 1903778.

29. Yufit, V., Tariq, F., Eastwood, D.S., Biton, M., Wu, B., Lee, P.D. and Brandon, N.P., *Operando Visualization and Multi-scale Tomography Studies of Dendrite Formation and Dissolution in Zinc Batteries*. *Joule*, 2019. **3**(2): p. 485-502.
30. Diggle, J.W., Despic, A.R. and Bockris, J.O.M., *The Mechanism of the Dendritic Electrocrystallization of Zinc*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1969. **116**(11): p. 1503.
31. Zhang, N., Cheng, F., Liu, Y., Zhao, Q., Lei, K., Chen, C., Liu, X. and Chen, J., *Cation-Deficient Spinel ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cathode in Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Electrolyte for Rechargeable Aqueous Zn-Ion Battery*. *Journal of the American Chemical Society*, 2016. **138**(39): p. 12894-12901.
32. Yin, Y., Wang, S., Zhang, Q., Song, Y., Chang, N., Pan, Y. and Li, X., *Dendrite-Free Zinc Deposition Induced by Tin-Modified Multifunctional 3D Host for Stable Zinc-Based Flow Battery*. *Advanced Materials*, 2020. **32**: p. 1906803.
33. He, W., Zuo, S., Xu, X., Zeng, L., Liu, L., Zhao, W. and Liu, J., *Challenges and strategies of zinc anode for aqueous zinc-ion batteries*. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021. **5**(5): p. 2201-2217.
34. Xu, W. and Wang, Y., *Recent Progress on Zinc-Ion Rechargeable Batteries*. *Nano-Micro Letters*, 2019. **11**(1): p. 90.
35. Chao, D., Zhou, W., Ye, C., zhang, Q., chen, Y., gu, l., Davey, K. and Qiao, S., *An Electrolytic Zn-MnO<sub>2</sub> Battery Demonstrated for High-Voltage and Scalable Energy Storage*. *Angewandte Chemie*, 2019. **131**.
36. Tang, B., Shan, L., Liang, S. and Zhou, J., *Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries*. *Energy & Environmental Science*, 2019. **12**(11): p. 3288-3304.
37. Strmcnik, D., Lopes, P.P., Genorio, B., Stamenkovic, V.R. and Markovic, N.M., *Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials*. *Nano*

- Energy, 2016. **29**: p. 29-36.
38. Lei, L., Yangting, S., Wang, X., Jiang, Y. and Li, J., *Strategies to Enhance Corrosion Resistance of Zn Electrodes for Next Generation Batteries*. *Frontiers in Materials*, 2020. **7**.
39. Dubouis, N., Lemaire, P., Mirvaux, B., Salager, E., Deschamps, M. and Grimaud, A., *The role of the hydrogen evolution reaction in the solid–electrolyte interphase formation mechanism for “Water-in-Salt” electrolytes*. *Energy & Environmental Science*, 2018. **11**(12): p. 3491-3499.
40. Shin, J., Lee, J., Park, Y. and Choi, J.W., *Aqueous zinc ion batteries: focus on zinc metal anodes*. *Chemical Science*, 2020. **11**(8): p. 2028-2044.
41. Ma, L., Li, Q., Ying, Y., Ma, F., Chen, S., Li, Y., Huang, H. and Zhi, C., *Toward Practical High-Areal-Capacity Aqueous Zinc-Metal Batteries: Quantifying Hydrogen Evolution and a Solid-Ion Conductor for Stable Zinc Anodes*. *Advanced Materials*, 2021. **33**(12): p. e2007406.
42. Soundharajan, V., Sambandam, B., Kim, S., Mathew, V., Jo, J., Kim, S., Lee, J., Islam, S., Kim, K., Sun, Y.-K. and Kim, J., *Aqueous Magnesium Zinc Hybrid Battery: An Advanced High-Voltage and High-Energy MgMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cathode*. *ACS Energy Letters*, 2018. **3**(8): p. 1998-2004.
43. Huang, J., Wang, Z., Hou, M., Dong, X., Liu, Y., Wang, Y. and Xia, Y., *Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery*. *Nature Communications*, 2018. **9**(1): p. 2906.
44. Zhao, S., Han, B., Zhang, D., Huang, Q., Xiao, L., Chen, L., Ivey, D.G., Deng, Y. and Wei, W., *Unravelling the reaction chemistry and degradation mechanism in aqueous Zn/MnO<sub>2</sub> rechargeable batteries*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018. **6**(14): p. 5733-5739.



45. Li, C., Xie, X.-S., Liang, S. and Zhou, J., *Issues and Future Perspective on Zinc Metal Anode for Rechargeable Aqueous Zinc-ion Batteries*. Energy & Environmental Materials, 2020. **3**.
46. Xia, A., Pu, X., Tao, Y., Liu, H. and Wang, Y., *Graphene oxide spontaneous reduction and self-assembly on the zinc metal surface enabling a dendrite-free anode for long-life zinc rechargeable aqueous batteries*. Applied Surface Science, 2019. **481**: p. 852-859.
47. Li, W., Wang, K., Zhou, M., Zhan, H., Cheng, S. and Jiang, K., *Advanced Low-Cost, High-Voltage, Long-Life Aqueous Hybrid Sodium/Zinc Batteries Enabled by a Dendrite-Free Zinc Anode and Concentrated Electrolyte*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018. **10**(26): p. 22059-22066.
48. Li, B., Zhang, X., Wang, T., He, Z., Lu, B., Liang, S. and Zhou, J., *Interfacial Engineering Strategy for High-Performance Zn Metal Anodes*. Nano-Micro Letters, 2021. **14**(1): p. 6.
49. Zheng, J., Huang, Z., Ming, F., Zeng, Y., Wei, B., Jiang, Q., Qi, Z., Wang, Z. and Liang, H., *Surface and Interface Engineering of Zn Anodes in Aqueous Rechargeable Zn-Ion Batteries*. Small, 2022. **18**(21): p. 2200006.
50. Saslow, W.M., *Chapter 7 - Ohm's Law: Electric Current Is Driven by Emf, and Limited by Electrical Resistance*, in *Electricity, Magnetism, and Light*, W.M. Saslow, Editor. 2002, Academic Press: San Diego. p. 281-335.
51. Bai, Y. and Bai, Q., *17 - Subsea Corrosion and Scale*, in *Subsea Engineering Handbook (Second Edition)*, Y. Bai and Q. Bai, Editors. 2019, Gulf Professional Publishing: Boston. p. 455-487.
52. Veerman, J. and Vermaas, D.A., *4 - Reverse electrodialysis: Fundamentals*, in *Sustainable Energy from Salinity Gradients*, A. Cipollina and G. Micale, Editors. 2016, Woodhead Publishing. p. 77-133.

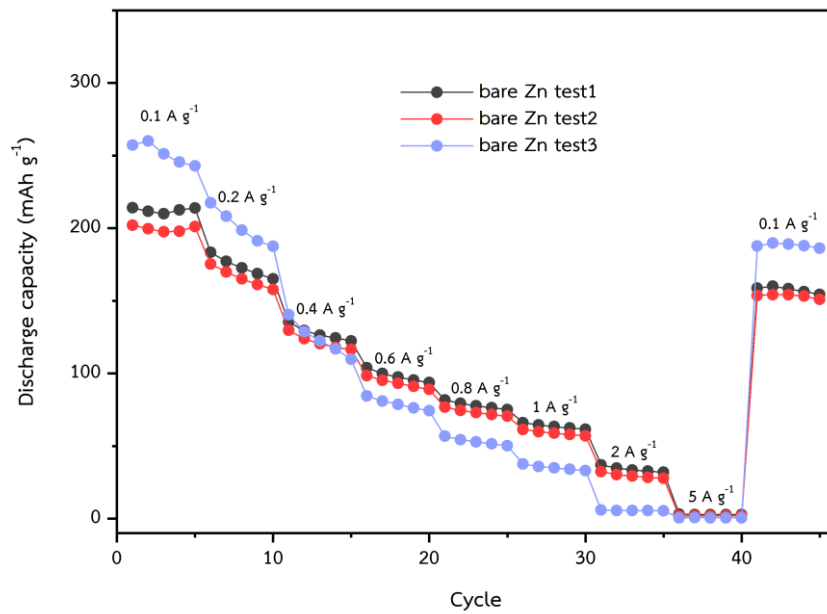
53. Salameh, Z., *Chapter 2 - Photovoltaic*, in *Renewable Energy System Design*, Z. Salameh, Editor. 2014, Academic Press: Boston. p. 33-113.
54. Ming, J., Guo, J., Xia, C., Wang, W. and Alshareef, H.N., *Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and applications*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2019. **135**: p. 58-84.
55. Wang, W., Wei, X., Choi, D., Lu, X., Yang, G. and Sun, C., *Chapter 1 - Electrochemical cells for medium- and large-scale energy storage: fundamentals*, in *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, and T.M. Lim, Editors. 2015, Woodhead Publishing. p. 3-28.
56. Yang, Q., Guo, Y., Yan, B., Wang, C., Liu, Z., Huang, Z., Wang, Y., Li, Y., Li, H., Song, L., Fan, J. and Zhi, C., *Hydrogen-Substituted Graphdiyne Ion Tunnels Directing Concentration Redistribution for Commercial-Grade Dendrite-Free Zinc Anodes*. Advanced Materials, 2020. **32**(25): p. 2001755.
57. Xie, X., Liang, S., Gao, J., Guo, S., Guo, J., Wang, C., Xu, G., Wu, X., Chen, G. and Zhou, J., *Manipulating the ion-transfer kinetics and interface stability for high-performance zinc metal anodes*. Energy & Environmental Science, 2020. **13**(2): p. 503-510.
58. Zhao, R., Yang, Y., Liu, G., Zhu, R., Huang, J., Chen, Z., Gao, Z., Chen, X. and Qie, L., *Redirected Zn Electrodeposition by an Anti-Corrosion Elastic Constraint for Highly Reversible Zn Anodes*. Advanced Functional Materials, 2021. **31**(2): p. 2001867.
59. Taha, M., Hassan, M., Essa, S. and Tartor, Y., *Use of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectroscopy for rapid and accurate identification of Yeasts isolated from human and animals*. International Journal of Veterinary Science and Medicine, 2013. **1**(1): p. 15-20.

60. Titus, D., James Jebaseelan Samuel, E. and Roopan, S.M., *Chapter 12 - Nanoparticle characterization techniques*, in *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, A.K. Shukla and S. Iravani, Editors. 2019, Elsevier. p. 303-319.
61. Guy, O.J. and Walker, K.-A.D., *Chapter 4 - Graphene Functionalization for Biosensor Applications*, in *Silicon Carbide Biotechnology (Second Edition)*, S.E. Saddow, Editor. 2016, Elsevier. p. 85-141.
62. Ma, F., Fu, Y., Battaglia, V. and Prasher, R., *Microrheological modeling of lithium ion battery anode slurry*. *Journal of Power Sources*, 2019. **438**: p. 226994.
63. Alfaruqi, M.H., Mathew, V., Gim, J., Kim, S., Song, J., Baboo, J.P., Choi, S.H. and Kim, J., *Electrochemically Induced Structural Transformation in a  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> Cathode of a High Capacity Zinc-Ion Battery System*. *Chemistry of Materials*, 2015. **27**(10): p. 3609-3620.
64. Zhang, X., Li, J., Ao, H., Liu, D., Shi, L., Wang, C., Zhu, Y. and Qian, Y., *Appropriately hydrophilic/hydrophobic cathode enables high-performance aqueous zinc-ion batteries*. *Energy Storage Materials*, 2020. **30**: p. 337-345.
65. Chen, A., Wang, K., Li, J., Mao, Q., Xiao, Z., Zhu, D., Wang, G., Liao, P., He, J., You, Y. and Xia, Y., *The Formation, Detriment and Solution of Residual Lithium Compounds on Ni-Rich Layered Oxides in Lithium-Ion Batteries*. *Frontiers in Energy Research*, 2020. **8**.
66. Kao-ian, W., Pornprasertsuk, R., Thamyongkit, P., Maiyalagan, T. and Kheawhom, S., *Rechargeable Zinc-Ion Battery Based on Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019. **166**: p. A1063-A1069.
67. Deng, C., Xie, X., Han, J., Tang, Y., Gao, J., Liu, C., Shi, X., Zhou, J. and Liang, S., *A Sieve-Functional and Uniform-Porous Kaolin Layer toward Stable Zinc Metal*

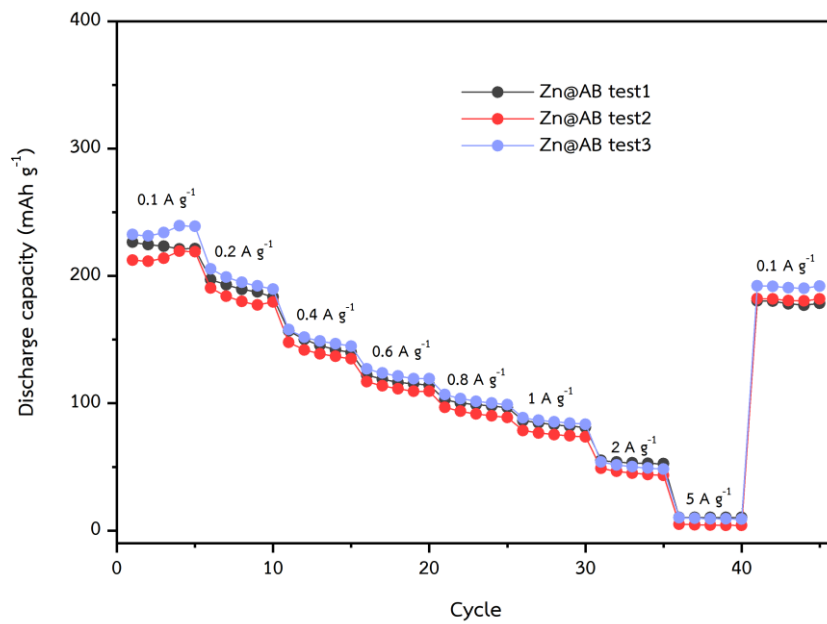
- Anode. *Advanced Functional Materials*, 2020. **30**(21): p. 2000599.
68. Zhou, M., Guo, S., Fang, G., Sun, H., Cao, X., Zhou, J., Pan, A. and Liang, S., *Suppressing by-product via stratified adsorption effect to assist highly reversible zinc anode in aqueous electrolyte*. *Journal of Energy Chemistry*, 2021. **55**: p. 549-556.
69. Wang, Y., Liu, Y., Wang, H., Dou, S., Gan, W., Ci, L., Huang, Y. and Yuan, Q., *MOF-based ionic sieve interphase for regulated Zn<sup>2+</sup> flux toward dendrite-free aqueous zinc-ion batteries*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022. **10**(8): p. 4366-4375.
70. Zhang, Q., Yang, Z., Ji, H., Zeng, X., Tang, Y., Sun, D. and Wang, H., *Issues and rational design of aqueous electrolyte for Zn-ion batteries*. *SusMat*, 2021. **1**.
71. Wang, N., Wan, H., Duan, J., Wang, X., Tao, L., Zhang, J. and Wang, H., *A review of zinc-based battery from alkaline to acid*. *Materials Today Advances*, 2021. **11**: p. 100149.
72. Rovisco, A., Branquinho, R., Martins, J., Fortunato, E., Martins, R. and Barquinha, P., *Growth Mechanism of Seed-Layer Free ZnSnO<sub>3</sub> Nanowires: Effect of Physical Parameters*. *Nanomaterials*, 2019. **9**: p. 1002.
73. Bhoi, A., Patil, Y., Patil, H. and Kadam, M., *Feasibility Assessment of Incorporating Copper Slag as a Sand Substitute to Attain Sustainable Production Perspective in Concrete*. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018. **2018**: p. 1-11.
74. Quiñones, H. and Baggio, S., *The crystal structure of zinc sulphite dihydrate*. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1972. **34**(7): p. 2153-2159.
75. Kemnitz, E., Werner, C., Stiewe, A., Worzala, H. and Trojanov, S., *Synthese und Struktur von Zn(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Cd(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> / Synthesis and Structure of Zn(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Cd(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1996. **51**.
76. Zhou, M., Guo, S., Li, J., Luo, X., Liu, Z., Zhang, T., Cao, X., Long, M., Lu, B., Pan,

- A., Fang, G., Zhou, J. and Liang, S., *Surface-Preferred Crystal Plane for a Stable and Reversible Zinc Anode*. *Advanced Materials*, 2021. **33**(21): p. 2100187.
77. Zarębska, K., Kwiatkowski, M., Gniadek, M. and Skompska, M., *Electrodeposition of Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnO thin films and nanosheet-like Zn seed layers and influence of their morphology on the growth of ZnO nanorods*. *Electrochimica Acta*, 2013. **98**: p. 255-262.
78. Zhang, T., Tang, Y., Guo, S., Cao, X., Pan, A., Fang, G., Zhou, J. and Liang, S., *Fundamentals and perspectives in developing zinc-ion battery electrolytes: a comprehensive review*. *Energy & Environmental Science*, 2020. **13**(12): p. 4625-4665.
79. Guo, X., Zhou, J., Bai, C., Li, X., Fang, G. and Liang, S., *Zn/MnO<sub>2</sub> battery chemistry with dissolution-deposition mechanism*. *Materials Today Energy*, 2020. **16**: p. 100396.
80. Gao, J., Xie, X., Liang, S., Lu, B. and Zhou, J., *Inorganic Colloidal Electrolyte for Highly Robust Zinc-Ion Batteries*. *Nano-Micro Letters*, 2021. **13**(1): p. 69.

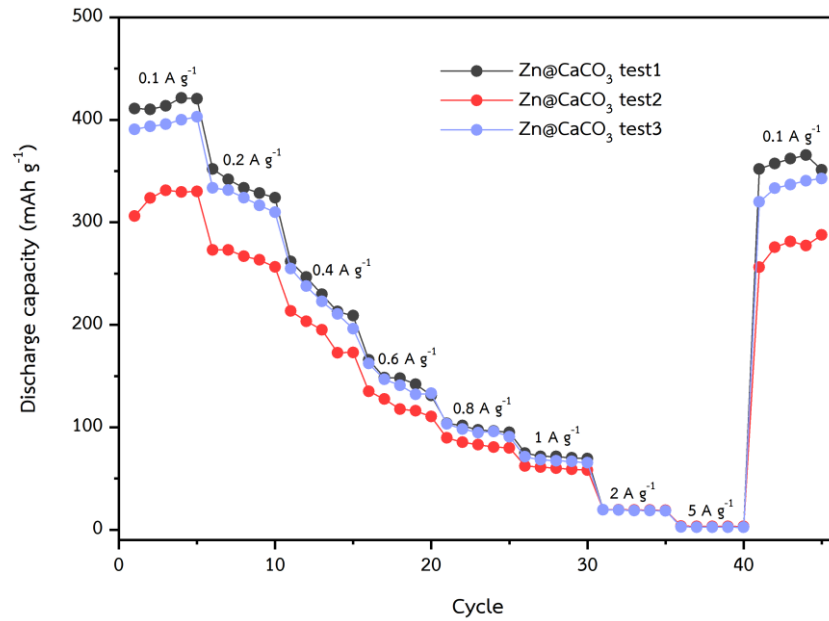
ภาคผนวก ก  
ข้อมูลการทดลอง



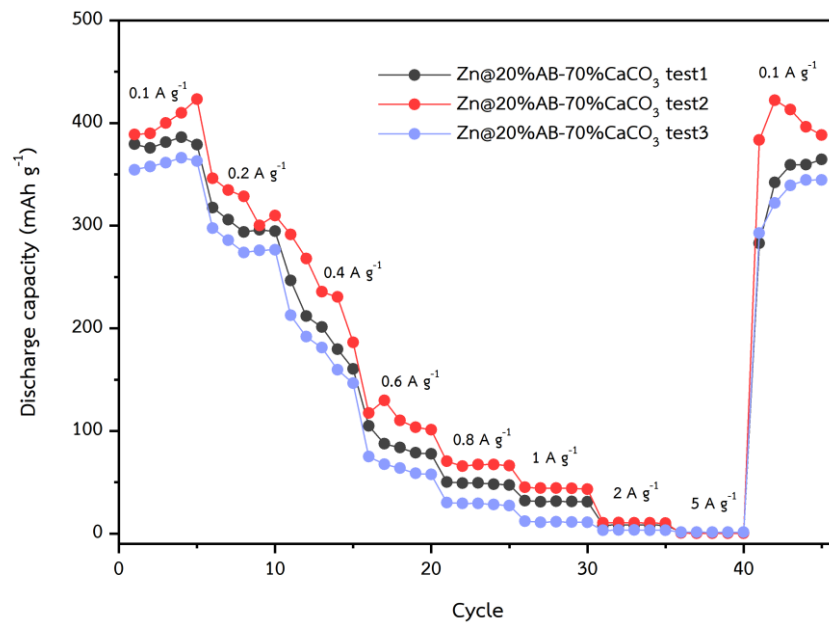
รูปที่ ก. 1 ผลการทดสอบการคายประจุของแบตเตอรี่  
ที่ไม่เคลือบผิวบนขั้วสังกะสี (bare Zn) ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ



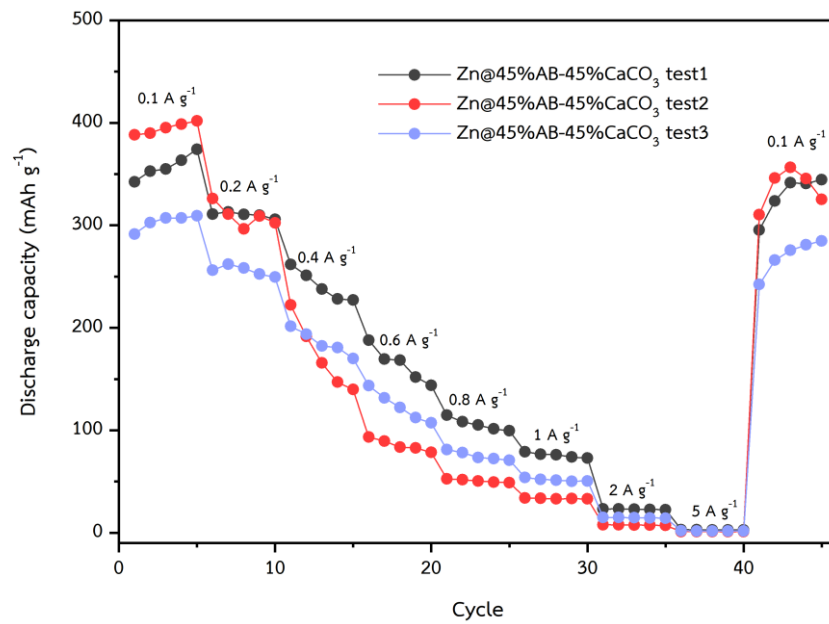
รูปที่ ก.2 ผลการทดสอบการคายประจุของแบตเตอรี่  
ที่เคลือบขั้วสังกะสีด้วยอะเซทิลีนแบล็ค (Zn@AB) ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ



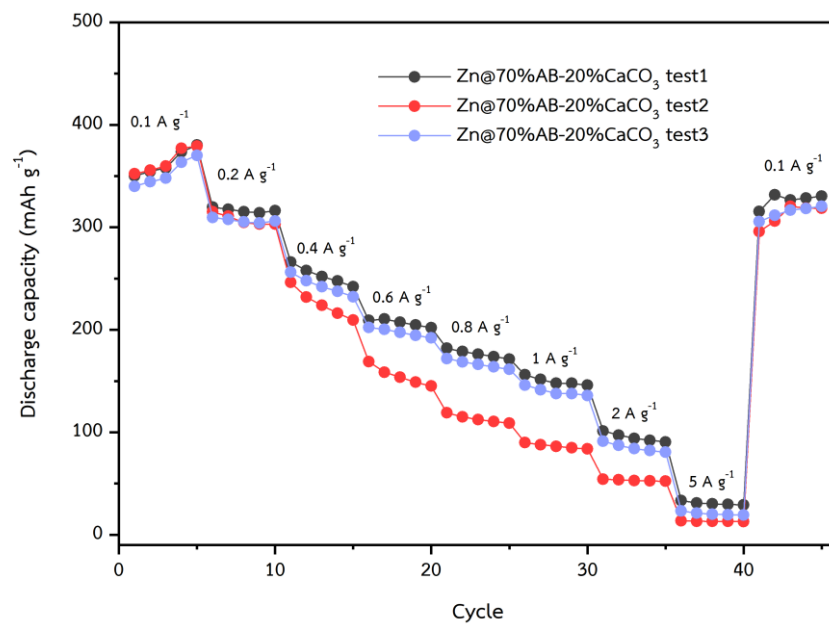
รูปที่ ก.3 ผลการทดสอบการคายประจุของแบตเตอรี่  
ที่เคลือบขั้วสังกะสีด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@CaCO}_3$ ) ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ



รูปที่ ก.4 ผลการทดสอบการคายประจุของแบตเตอรี่ที่เคลือบขั้วสังกะสีด้วย  
20% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 70% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@20\%AB-70\%CaCO}_3$ )  
ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ

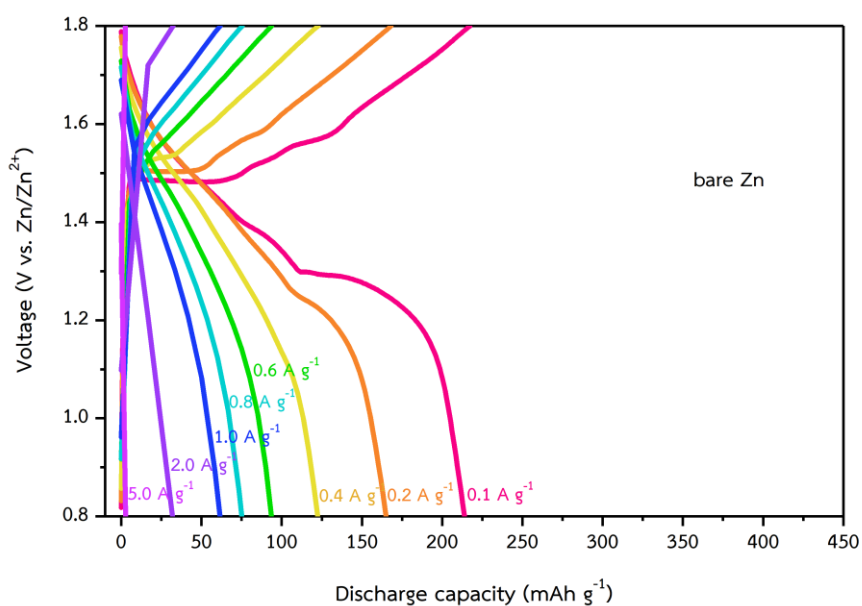


รูปที่ ก.5 ผลการทดสอบการคายประจุของแบตเตอรี่ที่เคลือบขั้วสังกะสีด้วย 45% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 45% แคลเซียมคาร์บอเนต (Zn@45%AB-45%CaCO<sub>3</sub>) ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ

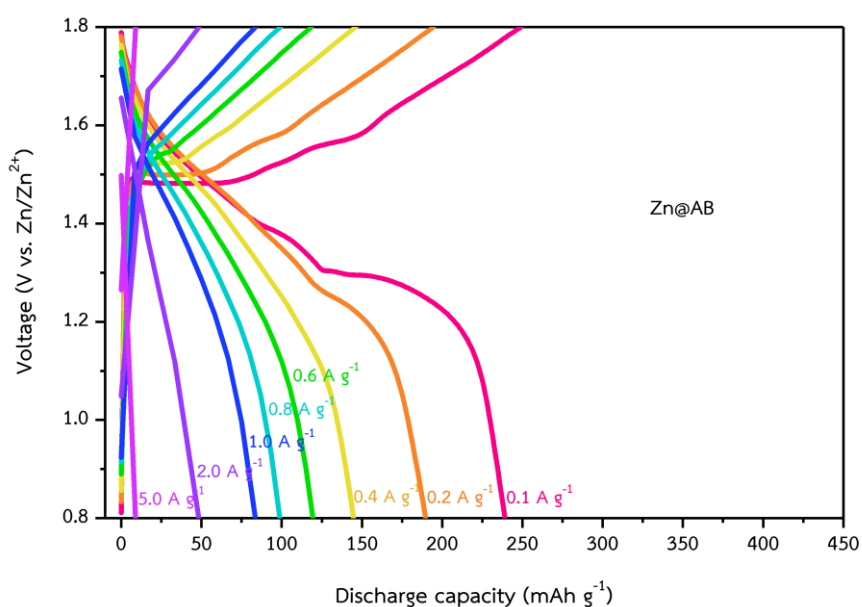


รูปที่ ก.6 ผลการทดสอบการคายประจุของแบตเตอรี่ที่เคลือบขั้วสังกะสีด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต (Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub>) ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ

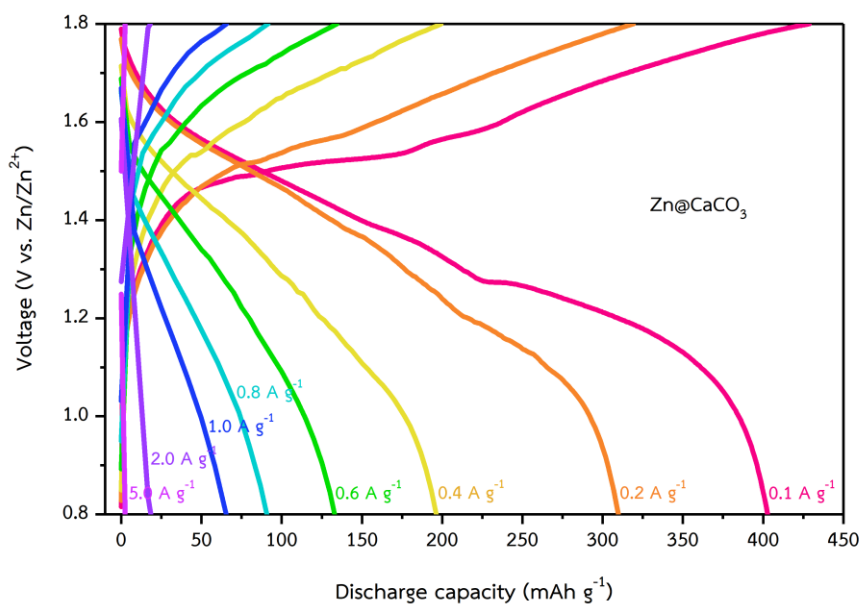




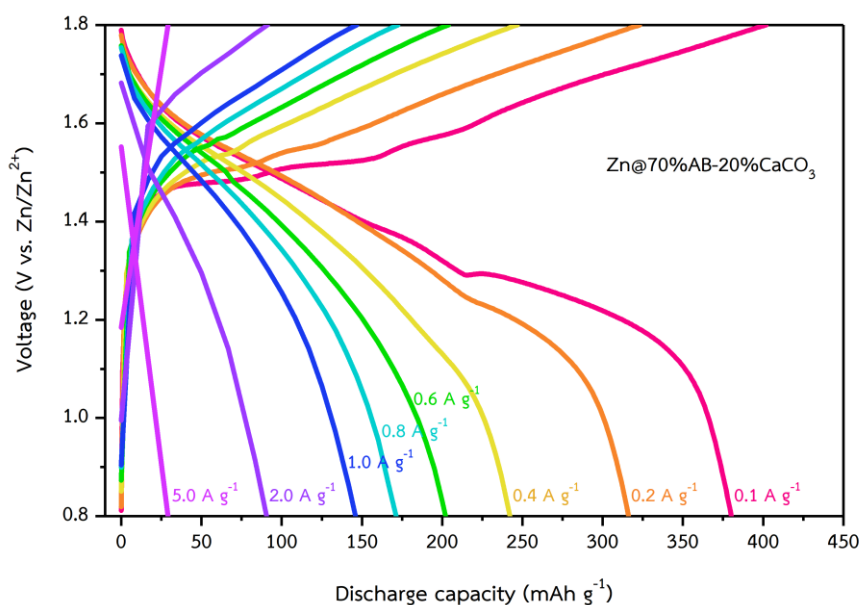
รูปที่ ก.7 ผลการทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้า (voltage profile) ของแบตเตอรี่ที่ขั้วสังกะสีไม่เคลือบผิว (bare Zn) ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ



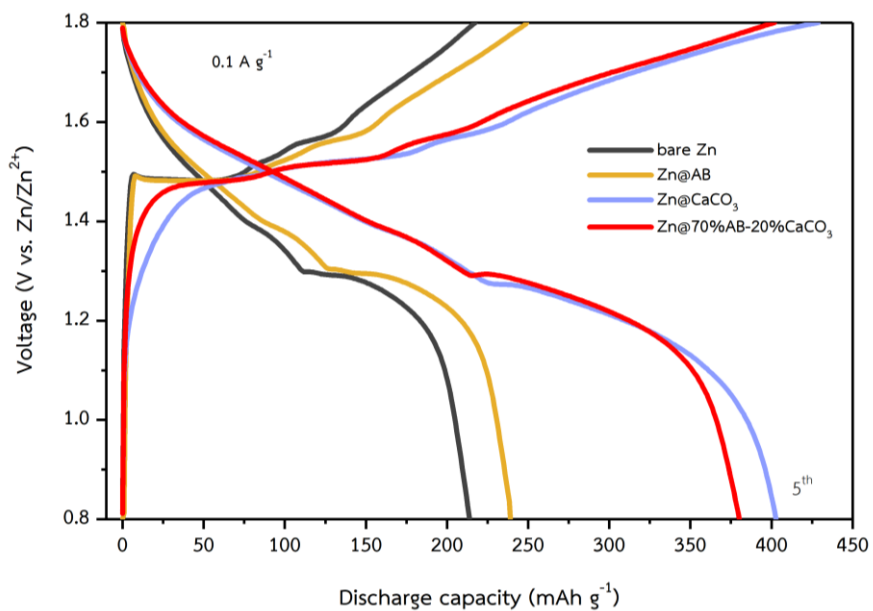
รูปที่ ก.8 ผลการทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้า (voltage profile) ของแบตเตอรี่ที่เคลือบขั้วสังกะสีด้วยอะเซทิลีนแบล็ค (Zn@AB) ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ



รูปที่ ๙ ผลการทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้า (voltage profile) ของแบตเตอรี่ที่เคลือบขั้วสังกะสีด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@CaCO}_3$ ) ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ



รูปที่ ๑๐ ผลการทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้า (voltage profile) ของแบตเตอรี่ที่เคลือบขั้วสังกะสีด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{Zn@70\%AB-20\%CaCO}_3$ ) ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ



รูปที่ ก.11 ผลการทดสอบโพรไฟล์แรงดันไฟฟ้า (voltage profile) ของแบตเตอรี่ที่เคลือบชั้นสังกะสีด้วยสารชนิดต่างกัน ที่ความหนาแน่นกระแส  $0.1 \text{ A g}^{-1}$  รอบที่ 5



## ภาคผนวก ข

## ตัวอย่างการคำนวณ และผลการคำนวณ

**คำนวณกระแสที่ใช้ในการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์  
สมมาตร**

$$I = i \times \pi r_{\text{electrode}}^2 \quad (\text{สมการที่ ข.1})$$

โดย I คือ กระแสที่ใช้ในการทดสอบ (มิลลิแอมป์; mA)

i คือ ความหนาแน่นกระแส (มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร; mA cm<sup>-2</sup>)

r<sub>electrode</sub> คือ รัศมีของขั้วสังกะสี (เซนติเมตร; cm)

ตัวอย่าง ในงานวิจัยนี้ใช้ขั้วสังกะสีรัศมี 0.75 cm และทดสอบที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 mA cm<sup>-2</sup>

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad I &= 0.2 \times 3.14 \times 0.75^2 \\ &= 0.354 \text{ mA} \end{aligned}$$

**คำนวณความจุที่ใช้ในการทดสอบการพอกพูนและละลายของสังกะสีในแบตเตอรี่แบบเซลล์  
สมมาตร**

$$Q_c = Q_A \times \pi r_{\text{electrode}}^2 \quad (\text{สมการที่ ข.2})$$

โดย Q<sub>c</sub> คือ cell capacity หรือความจุของเซลล์ที่ใช้ทดสอบ (มิลลิแอมป์-ชั่วโมง; mAh)

Q<sub>A</sub> คือ areal capacity หรือ ความจุต่อพื้นที่ (มิลลิแอมป์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร;  
mAh cm<sup>-2</sup>)

r<sub>electrode</sub> คือ รัศมีของขั้วสังกะสี (เซนติเมตร; cm)

ตัวอย่าง ในงานวิจัยนี้ใช้ขั้วสังกะสีรัศมี 0.75 cm และทดสอบที่ความจุต่อพื้นที่ 0.1 mAh cm<sup>-2</sup>

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad Q_c &= 0.1 \times 3.14 \times 0.75^2 \\ &= 0.177 \text{ mAh} \end{aligned}$$

### คำนวณน้ำหนักแมงกานีสไดออกไซด์บนขั้วแคโทด

$$W_{\text{MnO}_2} = (W_{\text{cathode}} - W_{\text{graphite foil}}) \times 0.7 \quad (\text{สมการที่ ข.3})$$

โดย  $W_{\text{MnO}_2}$  คือ น้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์ (กรัม;  $g^{-1}$ )

$W_{\text{cathode}}$  คือ น้ำหนักของขั้วแคโทด (กรัม;  $g^{-1}$ )

$W_{\text{graphite foil}}$  คือ น้ำหนักของแผ่นแกรไฟต์ (กรัม;  $g$ )

0.7 คือ อัตราส่วนของแมงกานีสไดออกไซด์ 70% ที่ใช้ในการเตรียมขั้วแคโทด

ตัวอย่าง เมื่อน้ำหนักของขั้วแคโทดซึ่งได้ 54.9 mg และ น้ำหนักของแผ่นแกรไฟต์ซึ่งได้ 52.8 mg

ดังนั้น

$$\begin{aligned} W_{\text{MnO}_2} &= (54.9 - 52.8) \times 0.7 \\ &= 1.47 \text{ mg} \end{aligned}$$

### คำนวณกระแสที่ใช้ในทดสอบแบตเตอรี่แบบเต็มเซลล์

$$I = i \times W_{\text{MnO}_2} \quad (\text{สมการที่ ข.4})$$

โดย  $I$  คือ กระแสที่ใช้ในการทดสอบ (แอมป์;  $A$ )

$i$  คือ ความหนาแน่นกระแสที่ใช้ทดสอบ (แอมป์ต่อกรัม;  $A g^{-1}$ )

$W_{\text{MnO}_2}$  คือ น้ำหนักของแมงกานีสไดออกไซด์บนขั้วแคโทด (กรัม;  $g$ )

ตัวอย่าง เมื่อทดสอบที่ความหนาแน่นกระแส  $0.1 A g^{-1}$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} I &= 0.1 \times 1.47 \\ &= 0.147 \text{ mA} \end{aligned}$$

### การหาประสิทธิภาพของพลังงานไฟฟ้า (Coulombic efficiency)

$$\text{Coulombic efficiency} = \frac{\text{discharge capacity}}{\text{charge capacity}} \times 100 \quad (\text{สมการที่ ข.4})$$

โดย Coulombic efficiency คือ ประสิทธิภาพของพลังงานไฟฟ้า (%)

discharge capacity คือ ค่าความจุในการคายประจุของแบตเตอรี่ (มิลลิแอมป์-ชั่วโมงต่อกรัม; mAh g<sup>-1</sup>)

charge capacity คือ ค่าความจุในการประจุของแบตเตอรี่ (มิลลิแอมป์-ชั่วโมงต่อกรัม; mAh g<sup>-1</sup>)

ตัวอย่าง เมื่อค่าความจุในการคายประจุของแบตเตอรี่ เท่ากับ 380.2 mAh g<sup>-1</sup>

และค่าความจุในการประจุของแบตเตอรี่ เท่ากับ 385.7 mAh g<sup>-1</sup>

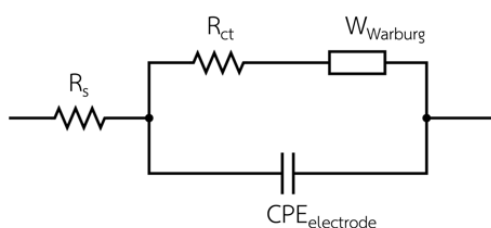
ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{Coulombic efficiency} &= \frac{380.2}{385.7} \times 100 \\ &= 98.6 \% \end{aligned}$$

### การหาค่า $R_s$ , $R_{sf}$ และ $R_{ct}$

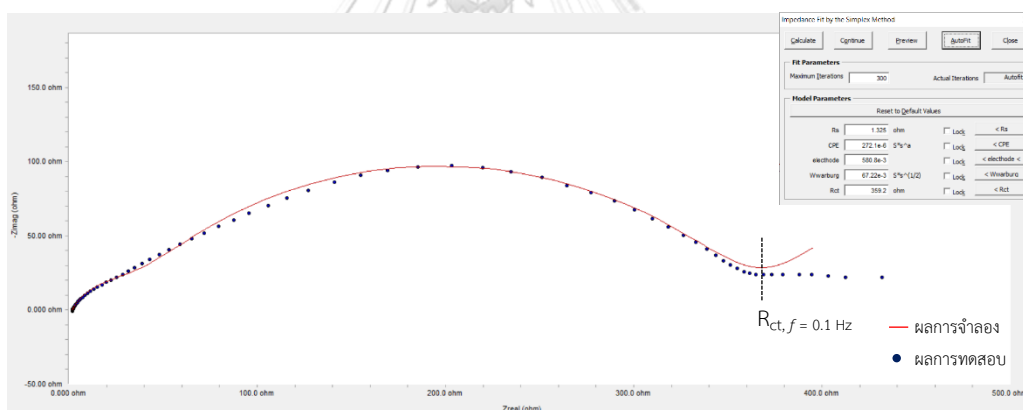
ค่าความต้านทานส่วนต่างๆของแบตเตอรี่สามารถหาได้จากแบบจำลองวงจรกระแส ด้วยโปรแกรม Gamry Echem Analyst โดยเริ่มจากการใช้แบบจำลองดังรูป

วงจรสมมูลแบบที่ 1 ;



สำหรับแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรก่อนการทดสอบการพอกพูนและละลายออกของสังกะสี

- การใช้แบบจำลองวงจรสมมูลแบบที่ 1 [66] ในแบตเตอรี่ที่ขั้วสังกะสีไม่เคลือบผิว (bare Zn)



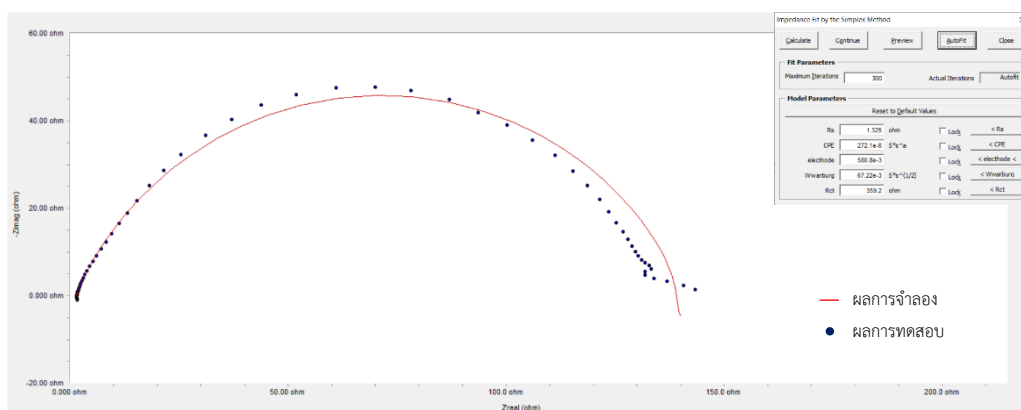
รูปที่ ข.1 การใช้แบบจำลองวงจรสมมูลแบบที่ 1 กับผลการทดสอบ EIS ของแบตเตอรี่แบบเซลล์

สมมาตรที่ไม่เคลือบผิวบนขั้วสังกะสี (bare Zn) ด้วยโปรแกรม Gamry Echem Analyst

โดยผลการทดสอบคือจุดสีน้ำเงิน และผลการจำลองคือเส้นสีแดง

จะเห็นได้ว่าผลการจำลอง (เส้นสีแดง) มีความใกล้เคียงกับผลการทดสอบ (จุดสีน้ำเงิน) ดังนั้นวงจรสมมูลแบบที่ 1 เหมาะสมกับผลการทดลองแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่ไม่เคลือบผิวบนขั้วสังกะสี (bare Zn) และค่าความต้านทานเป็นไปตามการปรับให้ผลจำลองเข้าใกล้ผลการทดสอบสูงที่สุด

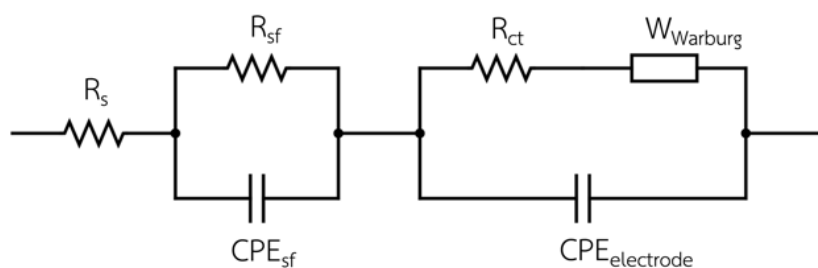
- การใช้แบบจำลองวงจรสมมูลแบบที่ 1 ในแบตเตอรี่ที่ขั้วสังกะสีที่เคลือบด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค และ 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$ )



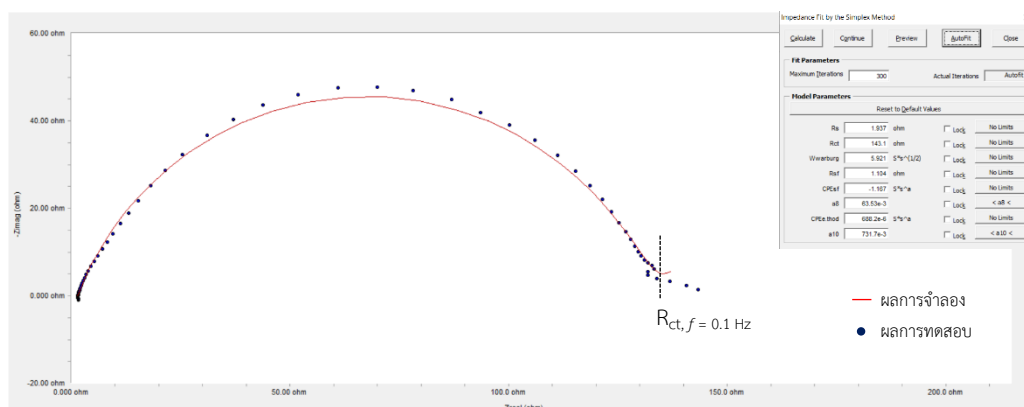
รูปที่ ข. 2 การใช้แบบจำลองวงจรสมมูลแบบที่ 1 กับผลการทดสอบ EIS ของแบตเตอรี่ที่เคลือบขั้วสังกะสีด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต ( $Zn@70\%AB-20\%CaCO_3$ ) ด้วยโปรแกรม Gamry Echem Analyst โดยผลการทดสอบคือจุดสีน้ำเงิน และผลการจำลองคือเส้นสีแดง

จะเห็นได้ว่าผลการจำลอง (เส้นสีแดง) มีความคลาดเคลื่อนจากผลการทดสอบ (จุดสีน้ำเงิน) จึงลองทดสอบโดยใช้แบบจำลองใหม่ที่เหมาะสมกับผลการทดลองนี้ โดยใช้แบบจำลองที่ 2 [67] ดังรูป

วงจรสมมูลแบบที่ 2 ;







รูปที่ ข.3 การใช้แบบจำลองวงจรสมมูลแบบที่ 2 กับผลการทดสอบ EIS ของแบตเตอรี่ที่เคลือบขั้วสังกะสีด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต (Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub>) ด้วยโปรแกรม Gamry Echem Analyst โดยผลการทดสอบคือจุดสีน้ำเงิน และผลการจำลองคือเส้นสีแดง

จะเห็นได้ว่าผลการจำลอง (เส้นสีแดง) มีความใกล้เคียงกับผลการทดสอบ (จุดสีน้ำเงิน) ดังนั้นวงจรสมมูลแบบที่ 2 เหมาะสมกับผลการทดลองแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่เคลือบขั้วสังกะสีด้วย 70% อะเซทิลีนแบล็ค ผสม 20% แคลเซียมคาร์บอเนต (Zn@70%AB-20%CaCO<sub>3</sub>) และค่าความต้านทานเป็นไปตามการปรับให้ผลจำลองเข้าใกล้ผลการทดสอบสูงที่สุด

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวสุนิศา ทองกล้า
วัน เดือน ปี เกิด	14 พฤษภาคม 2541
สถานที่เกิด	เพชรบุรี
วุฒิการศึกษา	มหาวิทยาลัยศิลปากร วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ (เกียรตินิยมอันดับสอง)
ที่อยู่ปัจจุบัน	76/1 หมู่ที่ 5 ต.ถ้ำรงค์ อ.บ้านลาด จ.เพชรบุรี
ผลงานตีพิมพ์	The 28th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemical, and Polymers and 13th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology. (2022)

