

อิเล็กทรอนิกส์โครงสร้างสามมิติสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศหุติยภูมิ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

THREE-DIMENSIONAL ZINC ELECTRODE FOR SECONDARY ZINC-AIR BATTERIES



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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	อิเล็กทรอนิกส์-โครงสร้างสามมิติสำหรับแบตเตอรี่
	สังกะสี-อากาศทุติยภูมิ
โดย	น.ส.จีราภรณ์ จักรโนวรรณ
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.สุรเทพ เขียวหอม

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	
.....	ประธานกรรมการ
(ดร.พิมพ์พร พลเพชร)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุรเทพ เขียวหอม)	
.....	กรรมการ
(ดร.ชลิตา คล้ายโสม)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรชัย บำรุงศรี)	

จิราภรณ์ จักรโนวรรณ : อิเล็กโทรดสังกะสีโครงสร้างสามมิติสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศทุติยภูมิ.

(THREE-DIMENSIONAL ZINC ELECTRODE FOR SECONDARY ZINC-AIR BATTERIES) อ.ที่

ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.สุรเทพ เชี่ยวหอม

ปัจจุบันแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้รับความสนใจจากงานวิจัยเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีความหนาแน่นของพลังงานสูง มีความปลอดภัย และราคาถูก อย่างไรก็ตามปัญหาหลักที่เกิดขึ้นของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งพบในแบตเตอรี่ทุติยภูมิ พบว่าโครงสร้างและรูปร่างของขั้วไฟฟ้าสังกะสีมีการเปลี่ยนแปลงในระหว่างการอัดประจุและคายประจุ ในระหว่างการอัดประจุไฟฟ้าพบว่าอนุภาคของสังกะสีก่อตัวเป็นรูปร่างแบบกิ่งก้าน ซึ่งส่งผลทำให้เกิดการลัดวงจรของแบตเตอรี่ ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะใช้คาร์บอนสักหลาดเป็นตัวรองรับกระแส เพื่อสังเคราะห์ขั้วไฟฟ้าสังกะสีที่มีโครงสร้างสามมิติสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ ขั้วไฟฟ้าสังกะสีถูกเตรียมโดยการติดคาร์บอนสักหลาดลงบนแผ่นทองแดงด้วยสารยีกเกาะ โดยมีส่วนผสมคือ กราไฟต์ พอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ และผงคาร์บอน ในอัตราส่วน 87 : 10 : 3 โดยน้ำหนัก สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าสังกะสีถูกศึกษาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี เทคนิคทาเฟลพาไรเซชัน และเทคนิคโครโนแอมเพอร์โรเมตรี จากผลการทดสอบพบว่าการละลายและการชุบสังกะสีบนคาร์บอนสักหลาดถูกควบคุมด้วยการแพร่ สัณฐานวิทยาของสังกะสีบนคาร์บอนสักหลาดจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งค้นพบว่า มีลักษณะคล้ายฟองน้ำเชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายทำให้มีพื้นที่ผิวของสังกะสีสูง และไม่ปรากฏสัณฐานวิทยาแบบกิ่งก้าน จากการศึกษาในระบบแบตเตอรี่สังกะสีอากาศพบว่าขั้วไฟฟ้าสังกะสีที่ใช้คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร และคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร เป็นตัวรองรับกระแส จะให้ค่าประสิทธิภาพการอัด-คายประจुर้อยละ 85 และ 83 ตามลำดับ มีค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จร้อยละ 37 และ 32 ตามลำดับ และมีค่าความจุกระแสไฟฟ้า 2.23 มิลลิแอมป์ชั่วโมง และ 2.22 มิลลิแอมป์ชั่วโมง ตามลำดับ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยรวมแล้วพบว่าคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร จะให้ประสิทธิภาพการใช้งานที่ดีกว่าคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตรเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสัมผัสในการใช้งานที่มากกว่า และคาร์บอนสักหลาดเป็นวัสดุที่ให้ผลดีในการใช้งานสำหรับเป็นตัวรองรับกระแสสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

5871002021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD:

Jeeraporn Jaknowan : THREE-DIMENSIONAL ZINC ELECTRODE FOR SECONDARY ZINC-AIR BATTERIES. Advisor: Assoc. Prof. Soorathep Kheawhom, Ph.D.

Zinc-air batteries received increasing research attention due to their high specific energy, non-toxic, high safety, and low cost. Nonetheless, secondary zinc-air batteries suffer from dendritic zinc formation as well as shape change of zinc electrode during recharge. These issues lead to cell short-circuit deteriorating cell performance. In this study, carbon felt was used as the current collector of zinc electrode to fabricate 3D electrode for secondary zinc-air batteries. The anode electrode was prepared by attaching carbon felt on copper sheet, using binder from graphite Poly(vinylidene fluoride): PVDF and carbon black at ratio 87 : 10 : 3. Electrochemical performances of the electrode are investigated using cyclic voltammetry tafel polarization and chronoamperometry. The mechanism of zinc stripping and plating follows the diffusion-controlled scheme. The morphology of zinc deposited into carbon felt, zinc deposited exhibited sponge-like network morphology in the carbon fiber leading to high surface area of zinc and not appeared dendrite formation. In zinc-air battery system, the efficiency of zinc-electrode using carbon felt thickness 3 mm and carbon felt thickness 1 mm as the current collector was investigated. The results showed that the coulombic efficiencies were 85% and 83%, at 10 mA/cm², respectively. The round-trip efficiencies were 35% and 32% at 10 mA/cm², respectively. Moreover, the maximum discharge capacity was 2.23 mAh and 2.22 mAh at 10 mA/cm², respectively. Overall, the zinc electrode used carbon felt thickness 3 mm as a current collector have the efficiency higher than carbon felt thickness 1 mm due to higher surface area. And carbon felt is a promising material to be used as a current collector for zinc-air batteries.

Field of Study: Chemical Engineering

Student's Signature

Academic Year: 2019

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ได้เป็นอย่างดี เนื่องด้วยความกรุณาอย่างสูงจากคณาจารย์หลายท่านที่คอยให้ความช่วยเหลือ ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.สุรเทพ เขียวหอม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำปรึกษา ชี้แนะข้อคิดเห็นต่างที่เป็นประโยชน์ และช่วยแก้ไขปัญหที่เกิดขึ้นด้วยความเอาใจใส่เป็นอย่างดี

ขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร.พิมพ์พร พลเพชร ดร.ชลิดา คล้ายโสม และ ผศ.ดร.พรชัย บำรุงศรี ซึ่งเป็นคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่ให้คำปรึกษา และคำแนะนำในการแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์มีความถูกต้องและสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณนายวัณณู เก้าเอียน และ นายกฤษดา จิรสัตยาภรณ์ สำหรับคำปรึกษาที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย และกระบวนการงานวิจัย รวมถึงสมาชิกทุกท่านในแลปแอลซีไอที่คอยช่วยเหลือเกื้อกูลตลอดมา

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณบิดามารดา และครอบครัว ซึ่งเปิดโอกาสและคอยสนับสนุนให้ได้รับการศึกษาเล่าเรียน ตลอดจนคอยช่วยเหลือและให้กำลังใจผู้วิจัยเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

จิราภรณ์ จักรโนวรรณ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
บทที่ 1 ที่มาและวัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	1
1.1 ที่มาของประเด็นวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ตารางแผนงาน.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1.1 แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (Zinc-air Battery).....	5
2.1.2 ขั้วไฟฟ้าสังกะสี (Zinc electrode).....	7
2.1.3 แผ่นกั้นแบตเตอรี่ (Separator).....	8
2.1.4 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte).....	8
2.1.5 ขั้วไฟฟ้าอากาศ (air electrode).....	8
2.1.5.1 โครงสร้างของขั้วไฟฟ้าอากาศ.....	8
2.1.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts).....	9
2.2 เครื่องมือและเทคนิคการวิเคราะห์.....	9

2.2.1 การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า (electrochemical technique)	9
2.2.1.1 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตทรี (cyclic voltammetry)	9
2.2.1.2 เทคนิคทาเฟลโพลาริเซชัน (Tafel polarization).....	10
2.2.1.3 เทคนิคโครโนแอมเพอร์โรเมตทรี (Chronoamperometry)	12
2.2.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะ (Characterizations)	13
2.2.2.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	13
2.2.3 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์ไฟฟ้า	14
2.2.3.1 ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้า (coulombic efficiency).....	14
2.2.3.2 ประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จ (cycle efficiency)	14
2.3 เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	15
2.3.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับขั้วไฟฟ้าสังกะสี	15
2.3.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์.....	17
บทที่ 3 ระเบียบงานวิจัย	18
3.1 การเตรียมตัวรองรับกระแส	18
3.1.1 เตรียมแผ่นทองแดง	18
3.1.2 เตรียมสารยึดเกาะ	18
3.1.3 เตรียมคาร์บอนสักหลาด	18
3.1.4 เตรียมตัวรองรับ.....	18
3.2 การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวรองรับกระแส	18
3.2.1 การทดสอบปฏิกิริยาของตัวรองรับกระแสด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตทรี	18
3.2.2 การทดสอบการกัดกร่อนของตัวรองรับกระแสด้วยเทคนิคทาเฟลโพลาริเซชัน	19
3.2.3 การทดสอบปฏิกิริยาสังกะสีบนตัวรองรับกระแสด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตทรี ...	19
3.2.4 การทดสอบการชุบสังกะสีบนตัวรองรับกระแสด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอร์โรเมตทรี .	19

3.3 การทดสอบประสิทธิภาพจำนวนรอบ (Cycle) ของขั้วไฟฟ้าสังกะสี	20
3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ	20
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	22
4.1 ผลการเตรียมตัวรองรับกระแสจากคาร์บอนสักหลาด	22
4.2 ผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวรองรับกระแส.....	23
4.2.1 ผลการทดสอบปฏิกิริยาของตัวรองรับกระแสด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	23
4.2.2 ผลการทดสอบการกักต่อนของตัวรองรับกระแสด้วยเทคนิคทาเฟลโปลาไรเซชัน	24
4.2.3 ผลการทดสอบปฏิกิริยาของสังกะสีบนตัวรองรับกระแสด้วยเทคนิคทดสอบไซคลิกโวลแทมเมตรี	26
4.2.4 ผลการทดสอบการชุบของสังกะสีบนตัวรองรับกระแสด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอร์โรเมตรี.....	30
4.3 ผลการทดสอบประสิทธิภาพจำนวนรอบ (Cycle) ของขั้วไฟฟ้าสังกะสี.....	36
4.4 ผลการทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ.....	37
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	43
5.1 สรุปผลการทดลองขั้วไฟฟ้าสังกะสีบนคาร์บอนสักหลาด	43
5.2 ข้อเสนอแนะ	44
บรรณานุกรม.....	46
ประวัติผู้เขียน.....	49

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 องค์ประกอบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ.....	3
ตารางที่ 2 แผนงานวิจัย	4
ตารางที่ 3 พารามิเตอร์การกัดกร่อนของตัวรองรับกระแส.....	25



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1. แสดงส่วนประกอบลักษณะการทำงานและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่แต่ละขั้วไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ [9].....	5
รูปที่ 2. แสดง โพลาริเซชันของเซลล์สังกะสี-อากาศ [9].....	7
รูปที่ 3. ไซคลิกโวลแทมโมแกรม [13].....	10
รูปที่ 4. เส้นโค้งโพลาริเซชันสำหรับการกักตร้อนของโลหะ [14].....	11
รูปที่ 5. เส้นโค้งโพลาริเซชันแสดงพารามิเตอร์ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดการกักตร้อนแบบรูเข็ม และค่ากระแสไฟฟ้าพาสซีฟ [15].....	12
รูปที่ 6. แสดงศักย์ไฟฟ้าแบบขั้นของเทคนิคโครโนแอมเพอร์โรเมตรี (ก) การป้อนศักย์ไฟฟ้าแบบขั้นเทียบกับเวลา (ข) ผลของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเทียบกับเวลา [16].....	13
รูปที่ 7 เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้ว.....	19
รูปที่ 8. เซลล์สมมาตรของสังกะสี (symmetric cell).....	20
รูปที่ 9. แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (zinc-air battery).....	21
รูปที่ 10. ตัวรองรับกระแสจากคาร์บอนสักหลาดหนา 1 และ 3 มิลลิเมตร.....	22
รูปที่ 11. ไซคลิกโวลแทมเมตริกของแผ่นทองแดงและคาร์บอนสักหลาดที่อัตราสแกน 10 มิลลิโวลต์ ในช่วง -1.80 ถึง -0.50 มิลลิโวลต์ ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์....	24
รูปที่ 12. เส้นโค้งโพลาริเซชันสำหรับการกักตร้อนของตัวรองรับกระแส.....	25
รูปที่ 13. ไซคลิกโวลแทมเมตริกของคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร (ก) อัตราสแกน 40 มิลลิโวลต์/วินาที (ข) อัตราสแกน 50 มิลลิโวลต์/วินาที.....	28
รูปที่ 14. ไซคลิกโวลแทมเมตริกของคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร (ก) อัตราสแกน 40 มิลลิโวลต์/วินาที (ข) อัตราสแกน 50 มิลลิโวลต์/วินาที.....	28
รูปที่ 15. ไซคลิกโวลแทมเมตริกของแผ่นทองแดง (ก) อัตราสแกน 40 มิลลิโวลต์/วินาที (ข) อัตราสแกน 50 มิลลิโวลต์/วินาที.....	28

รูปที่ 16. ไชคลิกโวลแทมเมตริกของแผ่นสังกะสี (ก) อัตราสแกน 40 มิลลิโวลต์/วินาที (ข) อัตราสแกน 50 มิลลิโวลต์/วินาที 29

รูปที่ 17. (ก) ไชคลิกโวลแทมเมตริกคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร ที่อัตราการสแกน 5 10 20 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (ข) ไชคลิกโวลแทมเมตริกของคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร ที่อัตราการสแกน 5 10 20 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (ค) ค่าแอมโพลสูงสุดเทียบกับรากที่สองของอัตราการสแกน จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตริกของคาร์บอนสักหลาดหนา 1 และ 3 มิลลิเมตร 30

รูปที่ 18. โครโนแอมเพอร์โรเมตริกของสังกะสีบนคาร์บอนสักหลาดที่ศักย์ไฟฟ้า -1.55, -1.60 และ -1.65 โวลต์ (ก) คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร (ข) คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร 32

รูปที่ 19. สัณฐานของสังกะสีบนคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร ที่เวลา 2 ชั่วโมง (ก) และ (ข) ศักย์ไฟฟ้า -1.55 โวลต์ (ค) และ (ง) ศักย์ไฟฟ้า -1.60 โวลต์ (จ) และ (ฉ) ศักย์ไฟฟ้า -1.65 โวลต์ ... 34

รูปที่ 20. สัณฐานของสังกะสีบนคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร ที่เวลา 2 ชั่วโมง (ก) และ (ข) ศักย์ไฟฟ้า -1.55 โวลต์ (ค) และ (ง) ศักย์ไฟฟ้า -1.60 โวลต์ (จ) และ (ฉ) ศักย์ไฟฟ้า -1.65 โวลต์ ... 35

รูปที่ 21. ค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จของสังกะสีบนตัวรองรับที่มีความหนาแน่นกระแสในการอัด-คายประจุ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 200 รอบ 37

รูปที่ 22. การอัด-คายประจุของขั้วแอโนดในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ก) ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุสังกะสีและประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จใน 100 รอบ ข) ค่าเฉลี่ยประสิทธิภาพการอัด-คายประจุสังกะสีและประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จในรอบที่ 15-100 40

รูปที่ 23. การอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยขั้วไฟฟ้าแอโนดใช้คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร เป็นตัวรองรับกระแส 40

รูปที่ 24. การอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยขั้วไฟฟ้าแอโนดใช้คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร เป็นตัวรองรับกระแส 41

รูปที่ 25. การอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยขั้วไฟฟ้าแอโนดใช้แผ่นทองแดงเป็นตัวรองรับกระแส 41

รูปที่ 26. การอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยขั้วไฟฟ้าแอโนดใช้นิกเกิลโพลีเมอร์เป็นตัวรองรับกระแส 42

บทที่ 1

ที่มาและวัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.1 ที่มาของประเด็นวิจัย

ปัจจุบันความต้องการในการใช้พลังงานมีปริมาณสูงขึ้น ในขณะที่ปริมาณของเชื้อเพลิงที่ได้จากฟอสซิลมีแนวโน้มลดลงและมีปริมาณที่จำกัด นอกจากนั้นพลังงานเชื้อเพลิงที่ได้จากฟอสซิลยังก่อให้เกิดปัญหาทางมลพิษ การเปลี่ยนแปลงภูมิอากาศ ซึ่งทำให้เกิดปรากฏการณ์ก๊าซเรือนกระจก (greenhouse effect) และทำลายสิ่งแวดล้อม [1, 2] เพื่อที่จะตอบสนองต่อความต้องการในการใช้พลังงาน ไม่ว่าจะสำหรับการดำรงชีวิต ภาคอุตสาหกรรมหรือภาคธุรกิจ และเพื่อที่จะแก้ปัญหาดังกล่าวนี้ จึงเป็นเรื่องสำคัญที่จะต้องมีการมองหาแหล่งพลังงานที่จะสามารถทดแทนพลังงานดังกล่าวได้ โดยแหล่งพลังงานที่นั้นควรจะเป็นพลังงานสะอาด ไม่ปล่อยมลพิษ เพื่อป้องกันปัญหาทางมลพิษและรักษาสิ่งแวดล้อม [3] ดังนั้นพลังงานหมุนเวียน (renewable energy) เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ ฯลฯ พลังงานที่กล่าวมานั้นจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ อย่างไรก็ตามการใช้พลังงานหมุนเวียน เช่นพลังงานแสงอาทิตย์ จำเป็นจะต้องอาศัยแหล่งกักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่ดี (electric energy storage) เช่นแบตเตอรี่ เพื่อให้การใช้งานมีประสิทธิภาพที่ดี

แบตเตอรี่ (battery) ถูกใช้เป็นแหล่งให้พลังงานของอุปกรณ์พกพา อย่างไรก็ตามพบว่าแบตเตอรี่ในปัจจุบันมีค่าความหนาแน่นของพลังงานต่ำ (low energy density) และหากต้องการแบตเตอรี่ที่มีค่าความหนาแน่นของพลังงานสูงราคาของแบตเตอรี่ก็จะมีราคาสูงตามไปด้วย สำหรับแบตเตอรี่นั้นยังพบปัญหาต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นเรื่องของความปลอดภัย ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และอายุการใช้งาน จากเหตุผลดังกล่าวแบตเตอรี่ที่มีความหนาแน่นของพลังงานสูง มีความปลอดภัย อายุการใช้งานที่ยาวนาน และมีราคาถูก จึงได้รับความสนใจสำหรับงานวิจัยในการศึกษาและพัฒนา [4] แบตเตอรี่ในปัจจุบันมีหลากหลายชนิดโดยที่รู้จักทั่วไปเช่น แบตเตอรี่ชนิดนิกเกิลแคดเมียม (Ni-Cd) ชนิดนิกเกิลเมทัลไฮไดรด์ (NiMH) ชนิดลิเทียมไอออน (Li-ion) และ ชนิดโลหะ-อากาศ (Metal-Air) เช่น ลิเทียม-อากาศ (Li-air) และ สังกะสี-อากาศ (Zn-air) เป็นต้น แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีการใช้งานกันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีความหนาแน่นของพลังงานสูง และอายุการใช้งานยาวนาน แต่อย่างไรก็ตามแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนยังมีข้อจำกัดในของความปลอดภัย และมีราคาสูง ในขณะที่โลหะสังกะสีมีความปลอดภัยมากกว่าลิเทียม สามารถนำกลับมารีไซเคิลได้ นอกจากนั้นเมื่อเทียบปริมาณการผลิตของสังกะสีและลิเทียม พบว่าปริมาณสังกะสีมีปริมาณสูงกว่าและสามารถพบได้ทั่วโลก โดยผู้ผลิตสังกะสีรายใหญ่อยู่ที่ ประเทศจีน ประเทศออสเตรเลีย ประเทศแคนาดา และประเทศสหรัฐอเมริกา [2] ดังนั้นแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (zinc-air battery) จึงมีศักยภาพสูงสำหรับการนำไปใช้งานในอนาคต

แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (zinc-air battery) เป็นแบตเตอรี่ที่มีราคาถูก ให้พลังงานจำเพาะสูง (high specific energy) ไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อมและมีความปลอดภัยกับผู้ใช้งาน [5, 6] อย่างไรก็ตามปัญหาหลักที่เกิดขึ้นของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศซึ่งพบในแบตเตอรี่ชนิดทุติยภูมิ นั้น พบว่าโครงสร้างและรูปร่างของขั้วไฟฟ้าสังกะสีมีการเปลี่ยนแปลงในระหว่างการอัดประจุ (charge) และการคายประจุ (discharge) ในขณะที่ทำการอัดประจุไฟนั้นอนุภาคของสังกะสีเกิดการก่อตัวเป็นรูปร่างแบบกิ่งก้าน (dendrite) ส่งผลให้เกิดการลัดวงจรของแบตเตอรี่ และสูญเสียวัสดุทำปฏิกิริยา (active material) [2]

ขั้วไฟฟ้าสังกะสี (zinc electrode) และตัวรองรับกระแส (current collector) เป็นส่วนสำคัญสำหรับการปรับปรุงประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ เช่น การเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วสังกะสี และลดการเกิดการก่อตัวเป็นรูปร่างแบบกิ่งก้านขณะที่ทำการอัดประจุไฟฟ้า รูปร่างสัณฐานวิทยาและความเป็นรูพรุนของขั้วสังกะสีและตัวรองรับกระแสจะส่งผลกระทบต่อพฤติกรรมของแบตเตอรี่อย่างมีนัยสำคัญ โดยการออกแบบโครงสร้างของขั้วสังกะสีแบบสามมิติเป็นวิธีการหนึ่งที่มีประสิทธิภาพในการลดโอกาสในการเกิดแพสซีเวชันของสังกะสี (zinc passivation) [7] สำหรับคาร์บอนสักหลาด (carbon felt) เป็นวัสดุที่มีการนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าโดยทั่วไป เนื่องจากคาร์บอนสักหลาดมีความเสถียรสูงในการนำไฟฟ้า นอกจากนี้คาร์บอนสักหลาดยังมีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนสูง เป็นวัสดุที่มีประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าและความเสถียรเชิงกลสูงในขณะที่ยังคงราคาถูก [8]

ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นการใช้คาร์บอนสักหลาดเป็นตัวรองรับกระแส เพื่อสังเคราะห์ขั้วสังกะสีที่มีโครงสร้างสามมิติสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และรวมถึงศึกษาลักษณะสัณฐานที่เกิดขึ้นของสังกะสีที่เกาะลงบนคาร์บอนสักหลาด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย CHULALONGKORN UNIVERSITY

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 สังเคราะห์และทดสอบขั้วสังกะสีที่มีโครงสร้างแบบสามมิติ สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศทุติยภูมิ

1.2.2 ศึกษาผลของโครงสร้างของขั้วสังกะสีต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 เตรียมตัวรองรับด้วยคาร์บอนสักหลาดที่มีความหนา 1 มิลลิเมตร และ 3 มิลลิเมตร ขนาดพื้นที่หน้าตัด 1×1 ตารางเซนติเมตร บนแผ่นทองแดง โดยใช้สารยึดเกาะคือกราไฟต์ (graphite) พอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (polyvinylidene fluoride) : PVDF และผงคาร์บอน (carbon black) ในอัตราส่วน 87 : 10 : 3 โดยน้ำหนัก

1.3.2 การวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical analysis) ทดสอบโดยโปรแกรม Versa Studio ซึ่งประกอบด้วย การทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry) การทดสอบทาเฟลพาราไรเซชัน (Tafel polarization) และการทดสอบด้วยเทคนิคโครโนแอมเปอร์โรเมตทรี (chronoamperometry)

1.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพจำนวนรอบ (cycle) ของขั้วไฟฟ้าสังกะสีด้วยเครื่อง เครื่อง NEWARE โปรแกรม BTS 7.6.0 ด้วยเทคนิคการอัด-คายประจุไฟฟ้าด้วยกระแสคงที่ 1 มิลลิแอมป์บนตัวรองรับคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร แผ่นทองแดง และนิกเกิลโพลีเมอร์

1.3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศด้วยเครื่อง เครื่อง NEWARE โปรแกรม BTS 7.6.0 โดยการวัดรอบการอัด-คายประจุไฟฟ้าที่กระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์บนตัวรองรับกระแสด้วยคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร แผ่นทองแดง และนิกเกิลโพลีเมอร์

1.3.5 องค์ประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ แสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 องค์ประกอบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

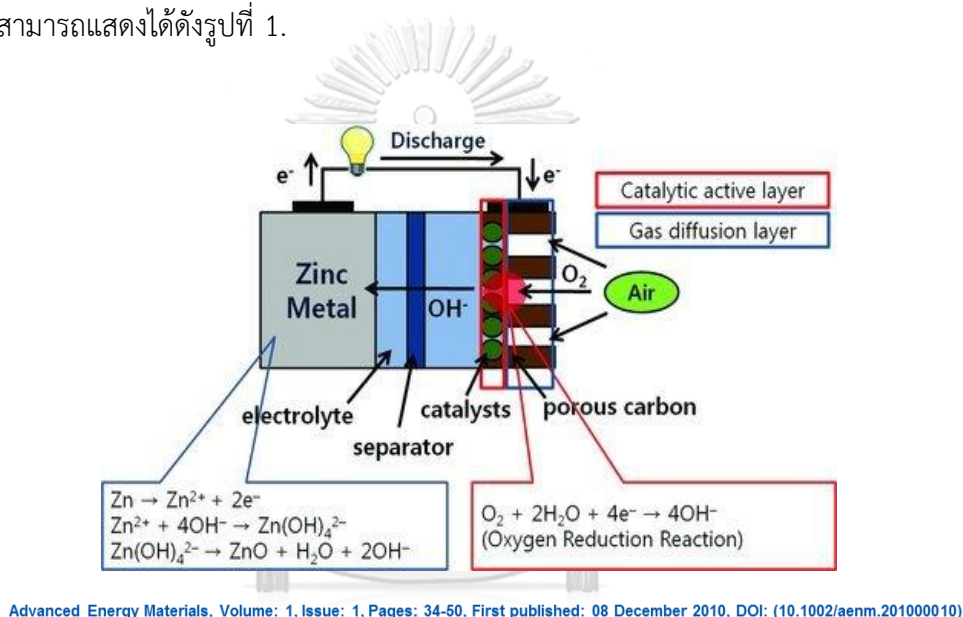
องค์ประกอบแบตเตอรี่	วัสดุ
ขั้วแอโนด	คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร และ 3 มิลลิเมตรบนแผ่นทองแดง
ขั้วแคโทด	ออกซิเจนจากอากาศ
ชั้นการแพร่ (gas diffusion layer)	คาร์บอน AB50R ต่อพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน เท่ากับ 40:60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ใช้เอทานอลเป็นสารละลาย ทาลงบนแผ่นนิกเกิลโพลีเมอร์
ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst layer)	คาร์บอน BP2000 ต่อแมกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) เท่ากับ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผสมพอลิสไตรีนโคพิวตะไดอินไนโทลูอิน 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทาลงบนแผ่นนิกเกิลโพลีเมอร์
อิเล็กโทรไลต์	สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 7 โมลาร์และซิงค์ออกไซด์ 0.5 โมลาร์
แผ่นกั้นแบตเตอรี่	พอลิไวนิลอะซิเตท (PVAc) บนเยื่อกระดาษกรองขนาดรูพรุน 11 ไมครอน

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1.1 แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (Zinc-air Battery)

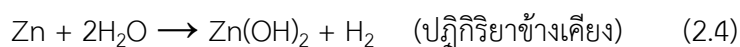
แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ มีส่วนประกอบหลักอยู่ 3 ส่วนคือ ขั้วแอโนด (anode electrode) ซึ่งผลิตจากโลหะสังกะสี แผ่นกั้นแบตเตอรี่ (separator) และขั้วแคโทด (cathode electrode) ที่ใช้แก๊สออกซิเจนจากในอากาศ ขั้วแคโทดสามารถแบ่งส่วนประกอบออกเป็น ชั้นแพร่แก๊ส (gas diffusion layer) และ ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst layer) ส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 1.



รูปที่ 1. แสดงส่วนประกอบลักษณะการทำงานและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่แต่ละขั้วไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ [9]

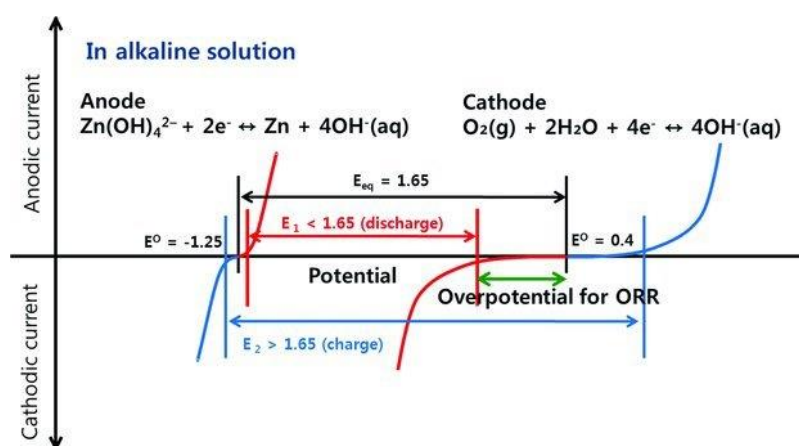
จากรูปที่ 1 จะแสดงส่วนประกอบและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ [9] โดยในระหว่างที่ทำการคายประจุ (discharge) ออกซิเจนจากในบรรยากาศจะถูกแพร่ผ่านเข้าไปยังรูพรุนของขั้วไฟฟ้าคาร์บอนด้วยความแตกต่างของความดันภายในและภายนอกของเซลล์ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยให้ออกซิเจนทำปฏิกิริยารีดักชันกับอิเล็กตรอนที่อยู่ภายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เกิดเป็นไฮดรอกไซด์ไอออน (OH⁻) ดังปฏิกิริยาที่ 2.5 โดยที่อิเล็กตรอนดังกล่าวเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะสังกะสีที่ขั้วแอโนด ซึ่งกระบวนการนี้สามารถเรียกว่าเป็นปฏิกิริยาสามเฟสเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-Reduction reaction) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา (ของแข็ง)

อิเล็กโทรไลต์ (ของเหลว) และออกซิเจน (แก๊ส) สำหรับขั้วแอโนดไอออนจะเคลื่อนที่ผ่านสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วไฟฟ้าสังกะสี ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน สังกะสีจะทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออนเกิดเป็นสารประกอบซิงค์เคทไอออน (zincate ion, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) ดังปฏิกิริยาที่ 2.2 เมื่อสารประกอบซิงค์เคทอิ่มตัววยิ่ง (supersaturated) จะทำให้เกิดซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) ซึ่งไม่ละลายน้ำ ดังปฏิกิริยาที่ 2.3 [10] ที่บริเวณขั้วไฟฟ้าสังกะสีจะเกิดชั้นฟิล์มออกไซด์ของสังกะสีบนผิวขั้วไฟฟ้า ทำให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และจำนวนรอบการอัด-คายประจุไฟฟ้าลดลง นอกจากนี้ปฏิกิริยาที่ขึ้นที่ขั้วแอโนดในระหว่างที่ทำการคายประจุ ยังมีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องคือปฏิกิริยาการกัดกร่อน สังกะสีทำปฏิกิริยากับน้ำซึ่งทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction, HER) ดังปฏิกิริยาที่ 2.4 ทำให้ปริมาณสังกะสีลดลงส่งผลกระทบต่อสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และส่งผลกระทบต่อโครงสร้างของแบตเตอรี่ทำให้แบตเตอรี่บวม เนื่องจากมีการสะสมของแก๊สไฮโดรเจนที่ขั้วแอโนด โดยปฏิกิริยารวมของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเป็นดังสมการที่ 2.6 สำหรับในการอัดประจุไฟฟ้า (charge) ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้นจะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ สังกะสีจะเกาะลงบนขั้วไฟฟ้าสังกะสี เนื่องจากซิงค์เคทไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ถูกรีดิวซ์ และที่ขั้วอากาศจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเจน (oxygen evolution reaction, OER) ซึ่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (electrochemical reaction) ที่เกิดขึ้นของขั้วแอโนด แคโทดและ สารละลายอัลคาไลน์ในระหว่างการคายประจุ (discharge) สามารถอธิบายได้ดังนี้



จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีข้างต้นที่สมดุลของปฏิกิริยาจะมีค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานตามทฤษฎีของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ เท่า 1.65 โวลต์ อย่างไรก็ตามในความเป็นจริงนั้นค่าพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีค่าต่ำกว่า 1.65 โวลต์ อันเนื่องมาจากเกิดการสูญเสียภายในของแบตเตอรี่ (internal loss) ซึ่งพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (activation loss) ความต้านทานไฟฟ้าลดลง (ohmic loss) และผลของการถ่ายโอนมวล (concentration loss)

จากรูปที่ 2. แสดงเส้นโค้งโพลาริเซชัน (polarization curve) ระหว่างศักย์ไฟฟ้า (V) และกระแสไฟฟ้า (i) จากเส้นโค้งโพลาริเซชันจะสังเกตเห็นได้ว่าการคายประจุไฟฟ้าค่าศักย์ไฟฟ้า (overpotential) ที่ทำให้เกิดไฮดรอกไซด์ไอออนสำหรับปฏิกิริยาปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (oxygen reduction reaction, ORR) ของก๊าซออกซิเจนมีค่าสูงมาก (เส้นสีเขียวในรูปที่ 2) ซึ่งเป็นเหตุผลที่ทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของแบตเตอรี่ในทางปฏิบัติมีค่าต่ำกว่า 1.65 โวลต์ และหากพิจารณาในขั้นตอนการอัดประจุ (เส้นสีฟ้า) พบว่าสำหรับปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (the oxygen evolution reaction, OER) ต้องการค่าศักย์ไฟฟ้าที่มากกว่า 1.65 โวลต์ [9]



รูปที่ 2. แสดง โพลาริเซชันของเซลล์สังกะสี-อากาศ [9]

2.1.2 ขั้วไฟฟ้าสังกะสี (Zinc electrode)

โลหะสังกะสีถูกใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสังกะสี ข้อดีของโลหะสังกะสีของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศคือ ค่าสมมูลศักย์ไฟฟ้าต่ำ ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีผันกลับได้ พลังงานจำเพาะมีค่าสูง ใช้งานได้ง่าย ราคาถูก และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ลักษณะและโครงสร้างของขั้วไฟฟ้าสังกะสีจะมีผลต่อพื้นที่ผิว การคายประจุด้วยตัวมันเอง (self-discharge) และค่าการนำไฟฟ้า โดยหากขั้วไฟฟ้ามีพื้นที่ผิวมาก การคายประจุด้วยตัวมันเองจะต่ำ และค่าการนำไฟฟ้าจะมีค่าสูงขึ้น ลักษณะของขั้วไฟฟ้าสังกะสีจะประกอบไปด้วย แบบระนาบ แบบผง และแบบที่มีรูพรุน โดยขั้วไฟฟ้าสังกะสีแบบที่มีรูพรุนจะให้ค่าการคายประจุ (discharge capacity) สูงกว่าขั้วไฟฟ้าสังกะสีแบบระนาบ เนื่องมาจากขั้วไฟฟ้าที่มีรูพรุนจะมีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งค่าความเป็นรูพรุนของขั้วไฟฟ้าสังกะสีร้อยละ 60-80 จะให้ค่าความจุตามทฤษฎีประมาณ $1.2\text{--}2.2 \text{ A h cm}^{-3}$ ดังนั้นหากลดขนาดของอนุภาคสังกะสีจะช่วยพัฒนาประสิทธิภาพของการคายประจุที่กระแสไฟฟ้าสูงๆ อย่างไรก็ตามการลดขนาดอนุภาคลงนั้นจะทำให้เกิดการฟูก่ร่อนเนื่องจากพื้นที่ผิวสัมผัสของขั้วไฟฟ้าสังกะสีสัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์มากขึ้น [11]

2.1.3 แผ่นกั้นแบตเตอรี่ (Separator)

แผ่นกั้นแบตเตอรี่ (separator) เป็นส่วนป้องกันไม่ให้ขั้วแอโนดสัมผัสกับขั้วแคโทด ทำให้ไม่เกิดการลัดวงจร แผ่นกั้นแบตเตอรี่จะไม่มีส่วนเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในแบตเตอรี่ แต่ยังคงทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพื่อให้อิเล็กตรอนและสังกะสีไอออนไหลได้ง่าย ดังนั้นแผ่นกั้นแบตเตอรี่จะต้องแข็งแรง บาง ทนต่อความร้อน มีความพรุนตัวสูง และมีสภาพเปียกได้สูง (wettability) สำหรับแผ่นกั้นแบตเตอรี่ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศจะต้องมีความต้านทานไอออนต่ำ (low ionic resistance) มีความต้านทานไฟฟ้าสูง (high electrical resistance) ความสามารถในการดูดซับสารละลายอิเล็กโทรไลต์สูง และมีความต้านทานการกัดกร่อน โดยทั่วไปแผ่นกั้นแบตเตอรี่ที่ใช้จะเป็นฟิล์มบางของโพลีเมอร์ เช่น โพลีเอทิลีน (Polyethylene, PE) [12]

2.1.4 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ที่ใช้สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้แก่ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) ซึ่งสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ถูกใช้โดยทั่วไปคือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าไอออนสูง (ionic conductivity) K^+ ($73.50 \Omega^{-1} \text{ cm}^2/\text{equiv}$) เมื่อเทียบกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ Na^+ ($50.11 \Omega^{-1} \text{ cm}^2/\text{equiv}$) ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ทั่วไปเท่ากับ 30%KOH เนื่องจากมีที่ความเข้มข้น 30%KOH จะให้ค่าการนำไฟฟ้าไอออนิกสูงสุด การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะช่วยลดความต้านทานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แต่ในทางตรงกันข้ามพบว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สูงเกินไปจะทำให้ความหนืดสูงขึ้นไปด้วย และทำให้เกิดการก่อตัวเป็น ZnO [11] ตามปฏิกิริยาดังนี้ $Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$

2.1.5 ขั้วไฟฟ้าอากาศ (air electrode)

แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศใช้อากาศเป็นขั้วแคโทด ซึ่งขั้วไฟฟ้าอากาศ (air electrode) นั้นจะต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (oxygen reduction reaction, ORR) และมีโครงสร้างที่มีรูพรุนสูงเพื่อให้อากาศสามารถผ่านเข้าไปทำปฏิกิริยาภายในแบตเตอรี่

2.1.5.1 โครงสร้างของขั้วไฟฟ้าอากาศ

โครงสร้างของขั้วไฟฟ้าอากาศที่มีรูพรุนสูงจะทำให้เกิดเส้นทางการแพร่ของออกซิเจนกับฟังก์ชันของซับสเตรตของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นวัสดุที่ทำจากคาร์บอนเช่น ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) และท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotubes, CNT) จึงถูกใช้เป็นซับสเตรต (substrate) ของขั้วไฟฟ้าอากาศ ขั้วไฟฟ้าอากาศจะประกอบด้วยชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst layer) และชั้นแพร่แก๊ส (gas diffusion layer) สำหรับชั้นแพร่แก๊สนั้นจะประกอบไปด้วยวัสดุคาร์บอนและสารยึดเกาะ

ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic binder) ตัวอย่างเช่น พอลิเททระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE) [11]

2.1.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts)

ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยวัสดุที่ทำจากคาร์บอน ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารยึดเกาะ (binder) ที่ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันนั้น จะเป็นไปได้ช้าและต้องการค่า Overpotential สำหรับการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวจะทำให้ค่าความหนาแน่นของพลังงานลดลงและอัตราการคายประจุสูง ดังนั้นตัวเร่งจะต้องทำให้พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันน้อยลง เพื่อลดค่า Overpotential ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน [11]

2.2 เครื่องมือและเทคนิคการวิเคราะห์

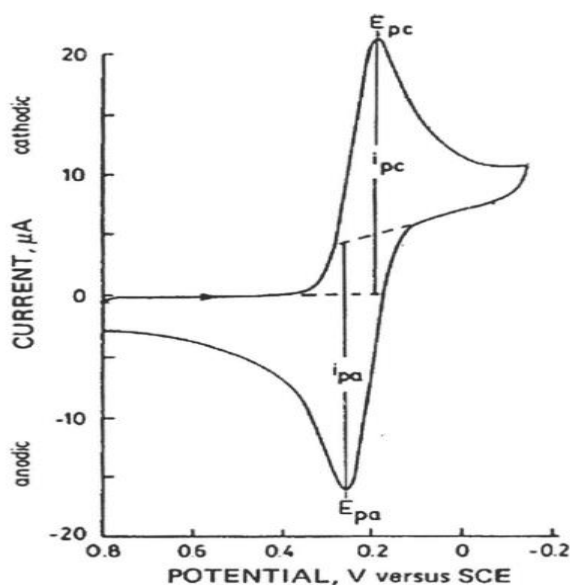
2.2.1 การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า (electrochemical technique)

2.2.1.1 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry)

การทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้า (โวลต์) และค่ากระแสไฟฟ้า (แอมแปร์) สามารถศึกษาได้ทั้งทางด้านคุณภาพและปริมาณ เช่น ค่าความต่างศักย์ของการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ค่าความต่างศักย์ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยา และปริมาณหรือความเข้มข้นของสารประกอบที่ต้องการศึกษา การทดสอบจะใช้เครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์ (potentiometer) เป็นตัวควบคุมการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าและวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น โดยต่อเข้ากับเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้ว ซึ่งประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) หลักการทดสอบจะป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้าไปยังขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะควบคุมให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเปลี่ยนแปลงในลักษณะเส้นตรงจากความต่างศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งไปยังค่าหนึ่ง ลักษณะเป็นรอบการป้อนค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าครึ่งรอบแรกจะตรงข้ามกับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าครึ่งรอบหลัง ขั้วไฟฟ้าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงหรือเกิดปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวทำให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนและเกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น

ผลจากการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีจะแสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้ขั้วไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น เรียกว่า ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (cyclic voltammogram) ดังรูปที่ 3. แสดงตัวอย่างไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน โดยค่าความต่างศักย์ตำแหน่งสูงสุด เป็นค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยารีดักชัน (cathodic peak potential, E_{pc}) ซึ่งค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น ณ ตำแหน่งนี้เรียกว่า กระแสแคโทด

สูงสุด (cathode peak current, i_{pc}) ซึ่งเป็นกระแสที่เกิดเนื่องจากปฏิกิริยารีดักชัน และค่าความต่างศักย์ตำแหน่งต่ำสุดเป็นค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (anode peak potential, E_{pa}) กระแสที่เกิดขึ้นตำแหน่งค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเรียกว่า กระแสแอนอดสูงสูง (anode peak current, i_{pa}) [13]



รูปที่ 3. ไชคลิกโวลแทมโมแกรม [13]

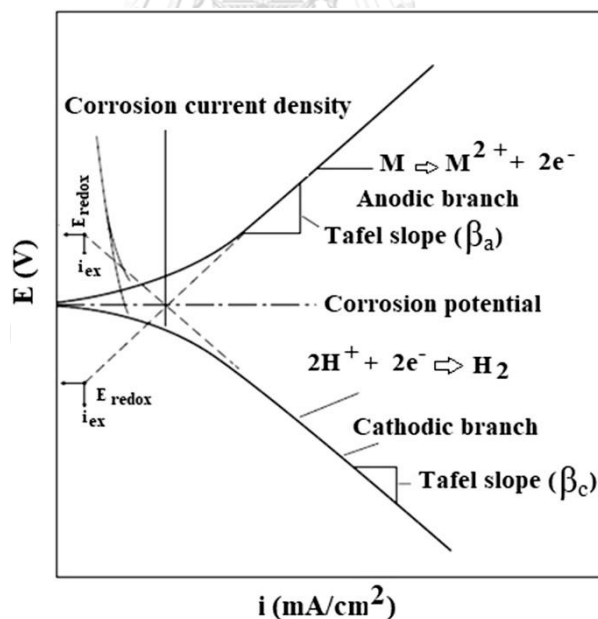
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2.1.2 เทคนิคทาเฟลโพลาริเซชัน (Tafel polarization)

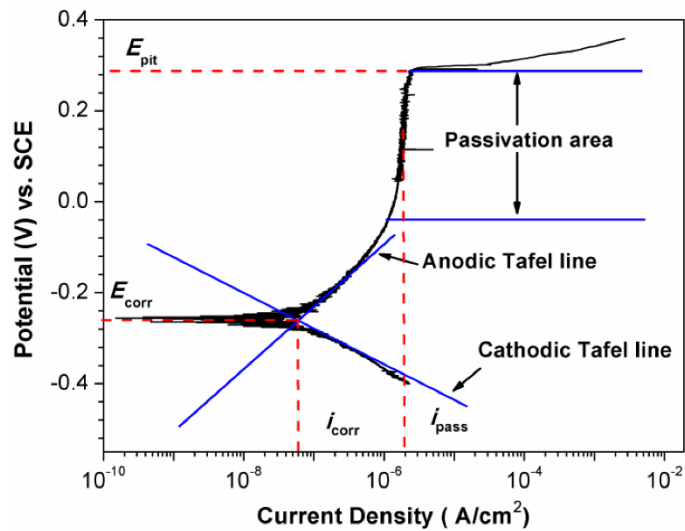
การทดสอบการกัดกร่อนของโลหะสามารถทำได้โดยเทคนิคทาเฟลโพลาริเซชัน (Tafel polarization) ซึ่งเป็นการจำลองกระบวนการการกัดกร่อนของโลหะ ทำให้สามารถประเมินอัตราการกัดกร่อนได้ดีและรวดเร็ว [14] การกัดกร่อนจะเกิดขึ้นเนื่องจากการถ่ายเทประจุไฟฟ้าหรือแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนในสารละลายของน้ำ เรียกว่า ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (electrochemical reaction) โดยเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ขั้วแอโนด มีการถ่ายเทของอะตอมของโลหะไปยังสารกัดกร่อน ($M \rightarrow M^{m+} + me$) ซึ่งทำให้เกิดการสูญเสียอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนดังกล่าวจะเคลื่อนไปยังขั้วแคโทดและเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ($X + xe \rightarrow X^+$) หลักการทดสอบการกัดกร่อนโลหะด้วยเทคนิคนี้จะทำโดยการป้อนศักย์ไฟฟ้าเร่งการกัดกร่อนของโลหะ ทดสอบในสถานะที่มีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์ไฟฟ้า

ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (i_{corr}) เป็นค่าเฉพาะที่มีความสัมพันธ์กับอัตราการกัดกร่อนของโลหะภายใต้สภาวะการกัดกร่อนนั้นๆ ทำให้ช่วยประเมินอัตราการกัดกร่อนที่

เกิดขึ้น ในการวัดค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน สามารถหาได้เส้นโค้งโพลาริเซชัน (polarization curve) คือเส้นโค้งความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ควบคุมกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน จะประกอบด้วยโค้งแอโนดิก (anodic curve) และโค้งแคโทดิก (cathodic curve) ในการทดสอบเมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าจนกระทั่งโลหะเริ่มเกิดการกัดกร่อน จะเรียกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion potential, E_{corr}) ซึ่งถ้าโลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนต่ำจะไวต่อการกัดกร่อนมากกว่าโลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนสูง โดยที่จุดนี้จะได้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion current density, i_{corr}) ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทาเฟลโพลาริเซชัน สามารถหาค่าดังกล่าวได้จากจุดตัดของเส้นโค้งโพลาริเซชันดังรูปที่ 4. นอกจากนี้หากโลหะที่มีฟิล์มพาสซีฟ (passive film) ที่ทนต่อการกัดกร่อน เช่น เหล็กกล้าไร้สนิม ถ้าทำการป้อนศักย์ไฟฟ้าต่อโลหะดังกล่าวจะสร้างฟิล์มพาสซีฟ เพื่อป้องกันการกัดกร่อนทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าคงที่ลดลง และเมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจนกระแสไฟฟ้าเริ่มเพิ่มขึ้น แสดงว่าฟิล์มพาสซีฟแตกเป็นรูเข็ม (pitting) ซึ่งคือค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (pitting potential, E_p) และค่ากระแสไฟฟ้าพาสซีฟ (passive current density, i_p) ดังรูปที่ 5. [15]



รูปที่ 4. เส้นโค้งโพลาริเซชันสำหรับการกัดกร่อนของโลหะ [14]



รูปที่ 5. เส้นโค้งโพลาริเซชันแสดงพารามิเตอร์ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดการกัดกร่อนแบบรูเข็ม และค่ากระแสไฟฟ้าพาสซีฟ [15]

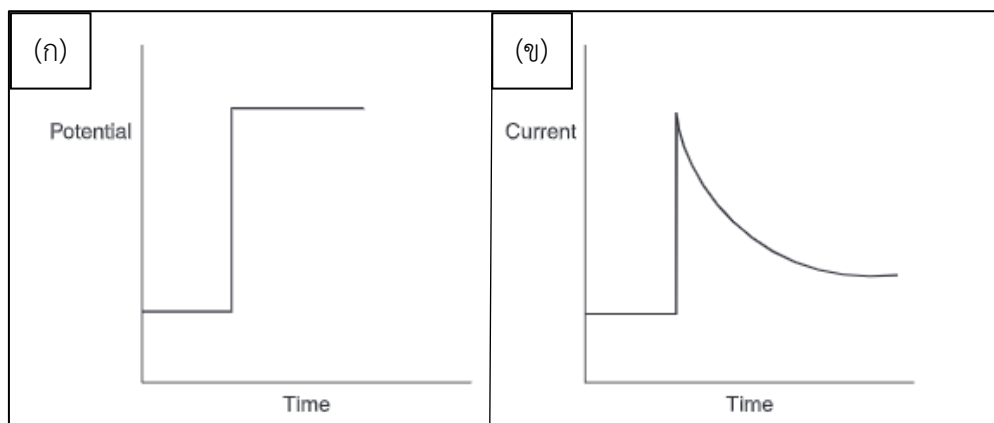
2.2.1.3 เทคนิคโครโนแอมเพอร์โรเมตริ (Chronoamperometry)

เทคนิคโครโนแอมเพอร์โรเมตริ (chronoamperometry) เป็นวิธีการหนึ่งในการวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า (electrochemical technique) ซึ่งเป็นการศึกษาผลของกระแสที่เกิดขึ้นซึ่งเป็นฟังก์ชันกับเวลาหลังจากที่มีการป้อนศักย์ไฟฟ้าแบบขั้นให้กับขั้วไฟฟ้าทำงาน [14] ตัวอย่างดังรูปที่ 6. (ก) ป้อนศักย์ไฟฟ้าแบบขั้น จากที่ยังไม่เกิดกระแสไฟฟ้า ไปยังศักย์ไฟฟ้าที่เกิดกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น โดยเกิดจากปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าจะถูกควบคุมด้วยการแพร่ (diffusion limited) ผลจากการศึกษากระแสไฟฟ้าเทียบกับเวลาจะแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของความแตกต่างของความเข้มข้น (concentration gradient) ที่บริเวณพื้นผิวขั้วไฟฟ้า ซึ่งเกี่ยวข้องกับผลของการแพร่ เมื่อเวลาผ่านไปสารตั้งต้นจะลดลง ดังนั้นค่ากระแสไฟฟ้าก็จะลดลงตามไปเวลาดังรูปที่ 6. (ข) ค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นหลังจากการป้อนศักย์ไฟฟ้าแบบขั้นจะเป็นไปตามสมการ Cottrell ดังนี้

$$i_t = \frac{nFAC \cdot D^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}$$

เมื่อ n , F , A , c , D และ t คือ จำนวนของอิเล็กตรอน ค่าคงที่ของฟาราเดย์ พื้นที่ผิว ความเข้มข้นของสารละลาย ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ และเวลา ตามลำดับ [16] สำหรับการใช้นี้เทคนิคโครโนแอมเพอร์โรเมตริมักถูกใช้สำหรับการหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของขั้วไฟฟ้าทำงานอยู่บ่อยครั้ง นอกจากนี้

เทคนิคดังกล่าวยังสามารถนำไปประยุกต์ในการศึกษากลไกของกระบวนการที่เกิดขึ้นของข้าวไฟฟ้าได้อีกด้วย



รูปที่ 6. แสดงศักย์ไฟฟ้าแบบขั้นของเทคนิคโครโนแอมเพอร์โรเมตรี (ก) การป้อนศักย์ไฟฟ้าแบบขั้นเทียบกับเวลา (ข) ผลของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเทียบกับเวลา [16]

2.2.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะ (Characterizations)

2.2.2.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning Electron Microscopy, SEM) ใช้สำหรับศึกษารายละเอียดของโครงสร้างภายนอกหรือผิวของตัวอย่างที่ต้องการศึกษา โดยภาพที่ได้จะเป็นภาพ 3 มิติ ซึ่งจะทำให้สามารถระบุลักษณะของพื้นที่ผิวได้อย่างชัดเจน โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีการทำงานดังนี้ อิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิด หรือ ปืนอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งให้เคลื่อนลงมาคอลัมน์ที่เป็นสุญญากาศ โดยทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) ปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยแอฟเพอร์เจอร์ (aperture) อิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะผ่านเลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) กลายเป็นลำแสง จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ให้ตกลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกกราดลงบนตัวอย่างด้วยสแกนคอยล์ (scan coil) ทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) สัญญาณที่เกิดขึ้นจะถูกแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพ [17]

2.2.3 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์ไฟฟ้า

การทดสอบแบตเตอรี่ด้วยการอัด-คายประจุไฟฟ้าด้วยกระแสคงที่ (galvanostatic charge-discharge) เพื่อทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยในการทดสอบจะป้อนกระแสคงที่ในการประจุไฟฟ้ามีค่าบวก และการคายประจุไฟฟ้ามีค่าลบ ซึ่งสามารถทำการวิเคราะห์จำนวนรอบในการอัด-คายประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่ ในการทดสอบจะมีเงื่อนไขที่แตกต่างกันไปได้แก่ ความหนาแน่นของกระแสในการอัด-คายประจุไฟฟ้า ระยะเวลาของรอบการทดสอบ และจำนวนรอบในการทดสอบ โดยตัวแปรดังกล่าวนี้จะส่งผลต่อการทดสอบ สำหรับการทดสอบด้วยวิธีการอัด-คายประจุไฟฟ้านั้นสามารถคำนวณหาประสิทธิภาพการอัดและคายประจุนอกจากนี้ยังสามารถหาประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จของแบตเตอรี่ได้อีกด้วย

2.2.3.1 ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้า (coulombic efficiency)

ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้า (Coulombic efficiency) เป็นตัวแปรหนึ่งของแบตเตอรี่ที่ใช้สำหรับสังเกตขนาดของปฏิกิริยาข้างเคียง ซึ่งในทางทฤษฎีนั้นเมื่อแบตเตอรี่ไม่มีปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่พึงประสงค์ ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้าควรมีค่าร้อยละ 100 ค่าประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้าสามารถแสดงถึงความสัมพันธ์กับตัวแปรอื่นๆของแบตเตอรี่ตัวอย่างเช่น อายุการใช้งานของแบตเตอรี่ (battery lifetime) อัตราการใช้กระแส (current rate) สถานะของการคายประจุ (stage of charge) และอุณหภูมิในการทำงานของแบตเตอรี่ (operating temperature) [18] โดยประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้าสามารถคำนวณดังสมการ 2.7 ดังนี้

$$\text{coulombic efficiency (\%)} = \frac{\text{discharge capacity (mAh)}}{\text{charge capacity input (mAh)}} \quad (2.7)$$

2.2.3.2 ประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จ (cycle efficiency)

ประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จ (cycle efficiency) หรือประสิทธิภาพไป-กลับ (round-trip efficiency) เป็นการพิจารณาถึงขั้นตอนการกักเก็บพลังงานและช่วงการปลดปล่อยพลังงาน ค่าประสิทธิภาพสามารถคำนวณได้จากอัตราส่วนระหว่างพลังงานที่ปล่อยออกมาเทียบกับพลังงานที่ใส่เข้าไป ถ้าแบตเตอรี่มีค่าประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จสูง แสดงได้ว่ามีสูญเสียพลังงานในระหว่างขั้นตอนการกักเก็บพลังงานหรือปลดปล่อยพลังงานน้อย ดังนั้นเทคโนโลยีที่มีประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จต่ำจึงไม่เหมาะกับการใช้งานที่มีรอบการชาร์จบ่อยๆ [19, 20] ประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จสามารถคำนวณดังสมการ 2.8 ดังนี้

$$\text{round – trip efficiency (\%)} = \frac{\text{energy output (Wh}_{\text{out}})}{\text{energy input (Wh}_{\text{in}})} \quad (2.8)$$

2.3 เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.3.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับขั้วไฟฟ้าสังกะสี

K. Wang และคณะ ทำการศึกษากลไกการเปลี่ยนแปลงรูปร่างและการควบคุมโครงสร้างของสังกะสีที่เกิดขึ้นในระหว่างการอัดประจุไฟฟ้า โดยพบว่าการก่อตัวของสังกะสีรูปแบบกิ่งก้าน (dendrite) เป็นสิ่งที่ต้องหลีกเลี่ยงสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ซึ่งได้ทำแบบจำลองของขั้วไฟฟ้าสังกะสี-อากาศที่มีโครงสร้าง 3 มิติ (three-dimension model) โดยพบว่าปัจจัยที่ส่งผลต่อรูปร่างของสังกะสีจะขึ้นกับ อัตราการถ่ายเทของไอออน อัตราการถ่ายเทประจุ และในการควบคุมรูปร่างของสังกะสีในขั้นตอนการอัดประจุไฟฟ้านั้นสามารถทำได้โดยที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ป้อนด้วยกระแสไฟฟ้าแบบพัลส์ (pulsating current) และสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบไหลที่มีความเข้มข้นของซิงค์เคทไอออนสูงและความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ำ [21]

J.F. Parker และคณะ สังเคราะห์ขั้วไฟฟ้าสังกะสีที่มีโครงสร้างเป็น 3 มิติ มีลักษณะเป็นสังกะสีฟองน้ำ เพื่อลดปัญหาการเกิดสัณฐานรูปร่างกิ่งก้านที่ขั้วไฟฟ้าสังกะสี สำหรับระบบแบตเตอรี่อัลคาไลน์ โดยโครงสร้างของขั้วไฟฟ้าสังกะสีเป็นแบบก้อน (monolith) มีรูพรุน ซึ่งจากการทดสอบในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศด้วยอัตราการคายประจุด้วยความหนาแน่นกระแส 5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร มีความจุไฟฟ้าสูงถึง 728 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัมสังกะสี จำนวนรอบการใช้งานสังกะสี 36 รอบ [22]

D, Stock และคณะ ทำการศึกษาการเพิ่มความเสถียรของรอบการใช้งานของแบตเตอรี่สังกะสี-ออกซิเจน และแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล โดยทำการพัฒนาขั้วไฟฟ้าสังกะสีของ J.F. Parker โดยการใช้ anion-exchange ionomer (AS-4 และ PBI) เพื่อทำให้อายุการใช้งานยาวนานขึ้น และลดปัญหาจากปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ที่ความลึกของการคายประจรร้อยละ 35 ขั้วไฟฟ้าสังกะสีที่มี anion-exchange ionomer มีรอบการใช้งานเพิ่มขึ้นถึง 5 รอบ [23]

M. Chamoun และคณะ สังเคราะห์ขั้วไฟฟ้าสังกะสีแบบสังกะสีโพลี ด้วยการชุบสังกะสีด้วยไฟฟ้าบนลวดแพลทินัม และตาข่ายนิกเกิล ขั้วไฟฟ้าสังกะสีจะมีลักษณะก่อตัวเป็นโครงข่าย 3 มิติ มีรูปร่างเป็นกิ่งก้านซึ่งมีขนาดระดับนาโนเมตร เมื่อทำการคายประจุไฟฟ้าของขั้วสังกะสีบนแพลทินัมที่แรงดันไฟฟ้า -1.37 ถึง -1.1 โวลต์ จะมีค่าความจุทางไฟฟ้า 719.2 ± 1.21 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัมสังกะสี และมีประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้าร้อยละ 87.7 ± 1.5 สำหรับแบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วไฟฟ้าสังกะสีบนตาข่ายนิกเกิลเป็นตัวรับกระแสพบการใช้งานมากกว่า 100 รอบ ที่ความลึกของการคายประจรร้อยละ 40 ค่าความจุทางไฟฟ้า 328 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัมสังกะสี [24]

Z. Yan และคณะ สังเคราะห์ของไฟฟ้าสังกะสีที่มีโครงสร้างเป็นสามมิติ โดยการชุบสังกะสีด้วยไฟฟ้าลงบนโพลีเอทิลีน โดยผลึกสังกะสีจะกระจายบนโพลีเอทิลีนที่มีลักษณะคล้ายโครงกระดูกในการทดสอบทำในระบบแบตเตอรี่อัลคาไลน์ จากการทดสอบในแบตเตอรี่สังกะสี-ออกซิเจนปฐมภูมิ มีความหนาแน่นของพลังงานเท่ากับ 286 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่การคายประจุกระแส 200 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ให้ค่าความจุทางไฟฟ้า 754 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัมสังกะสี สำหรับการทดสอบการอัด-คายประจุในระบบเซลล์สมมาตรให้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 250 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และความลึกของการปล่อยประจुर้อยละ 100 ในการทดสอบจำนวน 10,000 รอบ ไม่ปรากฏสัญญาณรูปร่างกิ่งก้านที่ขั้วไฟฟ้าสังกะสี [25]

M. N. Masri และคณะ สังเคราะห์ขั้วไฟฟ้าสังกะสีแบบรูพรุนโดยใช้มันสำปะหลังเป็นสารยึดเกาะ (Tapioca binder) สำหรับระบบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยที่สัดส่วนของมันสำปะหลัง 60-80 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จะให้ค่าการคายประจุสูงสุด โดยมีค่าความจุทางไฟฟ้าประมาณ 500 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัมสังกะสี ความหนาแน่นของพลังงานเท่ากับ 17 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร [26]

X.G. Zhang สังเคราะห์ขั้วไฟฟ้าสังกะสีแบบเส้นใยสังกะสีสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ พบว่าขั้วไฟฟ้าสังกะสีแบบเส้นใยมีการนำไฟฟ้าที่ดี มีความเสถียรทางกล ซึ่งให้ค่าการคายกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 5.08 แอมป์ชั่วโมง เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่ใช้ผงสังกะสีมากกว่าร้อยละ 38 รวมถึงมีค่าแรงดันไฟฟ้าขณะการคายประจุสูงกว่า โดยพบว่าค่าความหนาแน่นของพลังงานของขั้วไฟฟ้าที่ใช้เส้นใยสังกะสีมีค่า 5.29 วัตต์ชั่วโมง ซึ่งสูงกว่าขั้วไฟฟ้าสังกะสีแบบผงซึ่งมีความหนาแน่นของพลังงานเท่ากับ 3.55 วัตต์ชั่วโมง พบว่ามีค่ามากกว่าถึงร้อยละ 49 [27]

H.E. Lin และคณะ ศึกษาผลการสังเคราะห์ขั้วไฟฟ้าสังกะสีด้วยการชุบไฟฟ้าด้วยกระแสแบบพัลส์ (pulsating current) ที่ความถี่ต่างๆโดยใช้เหล็กกลม (Round iron) เป็นตัวรองรับกระแสไฟฟ้าในระบบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยที่ PZn-500 Hz พบว่ามีค่าความจุการคายกระแส 711 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัมสังกะสี ความหนาแน่นของพลังงานเท่ากับ 23.4 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร [28]

X. Wai และคณะ ทำการศึกษาใช้การโลหะเงิน บิสมัท ทองแดง เหล็ก นิกเกิล และดีบุกเป็นวัสดุรองรับกระแสสำหรับการชุบสังกะสีด้วยไฟฟ้า จากการทดสอบในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 9 โมลาร์ พบว่า อัตราการกัดกร่อนเรียงจากมากไปน้อยได้ดังนี้ ดีบุก บิสมัท ทองแดง เงิน นิกเกิล และเหล็ก ตามลำดับ ในขณะที่ประสิทธิภาพของการอัด-คายประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่มีดีบุกเป็นตัวรองรับกระแสมีค่าสูงสุด โดยความเป็นรูพรุนของสังกะสีบนตัวรองรับเรียงลำดับจากน้อยไปมากได้ดังนี้ นิกเกิล บิสมัท ทองแดง และดีบุก ตามลำดับ ขั้วไฟฟ้าที่ใช้เหล็กเป็นตัวรองรับกระแสพบว่าเกิด

แก๊สไฮโดรเจนจากการผันกลับของสังกะสีบนนิเกิล สำหรับตัวรองรับกระแสทองแดงและบิสมัท สามารถทนต่อการใช้งานแบตเตอรี่เพราะการกัดกร่อนต่ำ [29]

W. Hong และคณะ ได้พัฒนาแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบสามขั้วไฟฟ้า โดยขั้วไฟฟ้าจะอยู่ในระนาบแนวนอน ใช้คาร์บอนสักหลาดเป็นตัวรองรับกระแสของขั้วไฟฟ้าสังกะสี โดยมีค่าความหนาแน่นของพลังงานสูงสุดเท่ากับ 105 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความหนาแน่นกระแส 150 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ค่าประสิทธิภาพการอัด-คายประจุเท่ากับร้อยละ 90 ค่าความลึกของการคายประจุเท่ากับร้อยละ 73 และมีค่าประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานร้อยละ 42 [30]

2.3.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์

R. Shivkumar และคณะ ศึกษาผลกระทบของการเติมสารเติมแต่งในสารละลายอัลคาไลน์ เพื่อพัฒนาขั้วไฟฟ้าสังกะสี โดยการเติมซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และ ไทโอยูเรีย ((NH₄)₂CS) ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 6 โมลาร์ สามารถช่วยลดการกัดกร่อนของสังกะสีในแบตเตอรี่ และสามารถป้องกันการเกิดแผลเวชันของขั้วไฟฟ้าสังกะสี ซึ่งการเติมสารเติมแต่งในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะช่วยให้เพิ่มอายุการใช้งาน และปรับปรุงสมรรถนะของการคายประจุของแบตเตอรี่ [31]

M. Xu, และคณะ ทำการได้ทำการศึกษาอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมกับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ พบว่าสารละลายที่ใช้กับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศโดยทั่วไปคือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากให้ค่าการนำไฟฟ้าสูง ประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าสังกะสีและขั้วไฟฟ้าอากาศสูง และให้ประสิทธิภาพที่ดีเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 30 ของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (7 โมลาร์) ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จะให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดมีค่าประมาณ 640 มิลลิซีเมนส์ต่อตารางเซนติเมตร โดยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 30 และ 37 ของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มักถูกใช้ในงานวิจัยโดยทั่วไปเนื่องจากให้ค่าการนำไฟฟ้าสูง และไม่เกิดเป็นแก๊สที่ทำให้แบตเตอรี่ฝุกร่อน [32]

บทที่ 3 ระเบียบงานวิจัย

3.1 การเตรียมตัวรองรับกระแส

3.1.1 เตรียมแผ่นทองแดง โดยนำแผ่นทองแดงขนาด 1x5 ตารางเซนติเมตร ล้างด้วยอะซิโตนและน้ำกลั่น และแช่ด้วยกรดไฮโดรคลอริก 15% 3 นาทีเพื่อปรับปรุงพื้นผิว หลังจากนั้นล้างทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่นและทำให้แห้ง

3.1.2 เตรียมสารยัดเกาะ ผสมด้วยกราไฟต์ (graphite) พอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (polyvinylidene fluoride) : PVDF และผงคาร์บอน (carbon black) ในอัตราส่วน 87 : 10 : 3 โดยน้ำหนัก โดยใช้ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) เป็นตัวทำละลาย

3.1.3 เตรียมคาร์บอนสักหลาด โดยตัดคาร์บอนสักหลาดขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร แช่ด้วยกรดไนตริก 1 โมลาร์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำกลั่น และอบให้แห้ง

3.1.4 เตรียมตัวรองรับ โดยการทาสารยัดเกาะลงบนแผ่นทองแดง และวางคาร์บอนสักหลาดลงบนแผ่นทองแดง นำไปอบในตู้สุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

3.2 การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวรองรับกระแส

การวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical analysis) ของตัวรองรับกระแสทดสอบโดยโปรแกรม Versa Studio ซึ่งจะประกอบด้วย การทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) การทดสอบทาลเฟลพอลาไรเซชัน (tafel polarization) และการทดสอบด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอร์โรเมตรี (chronoamperometry) โดยการทดสอบจะต่อเข้ากับเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้ว ซึ่งประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) คือตัวรองรับกระแสขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร ขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) คือแผ่นแพลทินัมขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) คือปรอท/ปรอทออกไซด์ (Hg/HgO) ดังรูปที่ 7.

3.2.1 การทดสอบปฏิกิริยาของตัวรองรับกระแสด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

เพื่อศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) และปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) ของโลหะที่จะนำมาใช้เป็นตัวรองรับกระแสของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ได้แก่ แผ่นทองแดง และคาร์บอนสักหลาด ขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร ช่วงแรงดันไฟฟ้า -0.5 ถึง -1.8 โวลต์ อัตราการสแกน 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 7 โมลาร์

3.2.2 การทดสอบการกัดกร่อนของตัวรองรับกระแสด้วยเทคนิคทาเฟลโพลาริเซชัน

เพื่อศึกษาการกัดกร่อนของโลหะที่จะนำมาใช้เป็นตัวรองรับกระแสสำหรับขั้วสังกะสี ได้แก่ คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร แผ่นทองแดง แผ่นสังกะสี และ นิกเกิลโพลีเมอร์ ขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร ทดสอบในช่วงแรงดันไฟฟ้า -0.5 ถึง + 0.5 โวลต์เทียบกับ แรงดันศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (open circuit potential) อัตราการสแกน 1.67 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ซึ่ง ทดสอบในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 7 โมลาร์

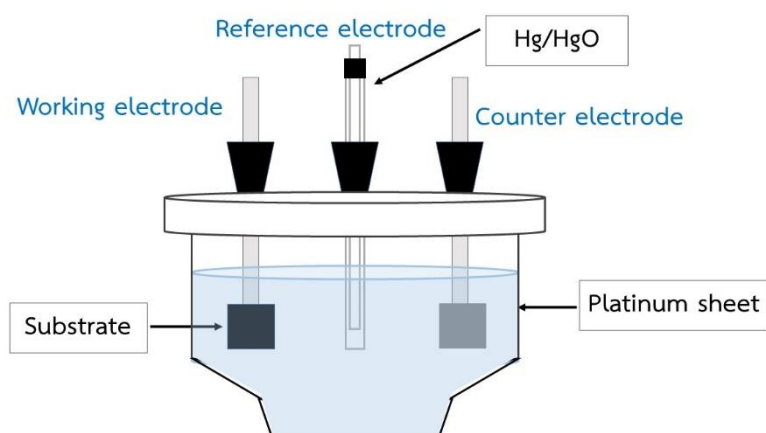
3.2.3 การทดสอบปฏิกิริยาสังกะสีบนตัวรองรับกระแสด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

เพื่อศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) และปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) ของสังกะสีบนตัวรองรับกระแส ได้แก่ คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร แผ่นทองแดง แผ่นสังกะสี ขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร ช่วง แรงดันไฟฟ้า -0.5 ถึง -1.8 โวลต์ อัตราการสแกน 5, 10, 20, 40 และ 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ใน สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 7 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ 0.5 โมลาร์

3.2.4 การทดสอบการชุบสังกะสีบนตัวรองรับกระแสด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอร์โรเมตรี

เพื่อศึกษาการผลการชุบสังกะสีด้วยไฟฟ้าบนคาร์บอนสักหลาดที่ความหนา 1 มิลลิเมตร และ คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร ขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร ด้วยแรงดันไฟฟ้าคงที่ -1.55, -1.60, และ -1.65 โวลต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากสารละลายซิงค์เคทไอออน โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 7 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ 0.5 โมลาร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

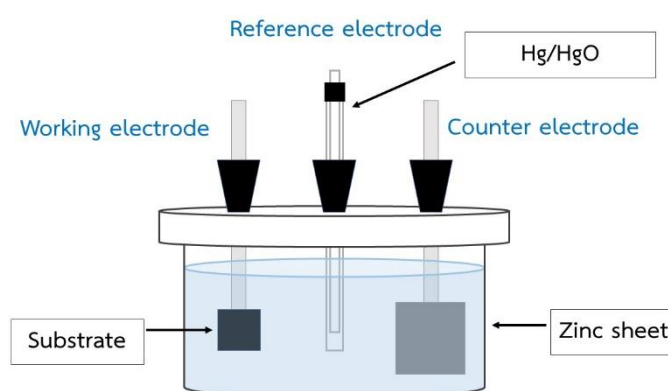


รูปที่ 7 เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้ว

3.3 การทดสอบประสิทธิภาพจำนวนรอบ (Cycle) ของขั้วไฟฟ้าสังกะสี

เพื่อศึกษาประสิทธิภาพจำนวนรอบ (Cycle) ของขั้วไฟฟ้าสังกะสีด้วยเซลล์สมมาตร (symmetric cell) สำหรับการทดสอบเซลล์สมมาตรจะประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) คือตัวรองรับกระแสด้านขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) คือแผ่นสังกะสี 2x2 ตารางเซนติเมตร และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) คือปรอท/ปรอทออกไซด์ (Hg/HgO) ดังรูปที่ 8. โดยทดสอบด้วยเครื่อง NEWARE โปรแกรม BTS 7.6.0

ในการทดสอบจำนวนรอบของสังกะสีบนตัวรองรับกระแส ทำโดยการอัดประจุไฟฟ้าที่กระแส 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm^2) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง บนตัวรองรับคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร แผ่นทองแดง และนิกเกิลโพลีเมอร์ หลังจากนั้นทำการคายประจุ 6 นาที และอัดประจุ 6 นาที ที่กระแส 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 200 รอบ โดยทดสอบในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 7 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ 0.5 โมลาร์



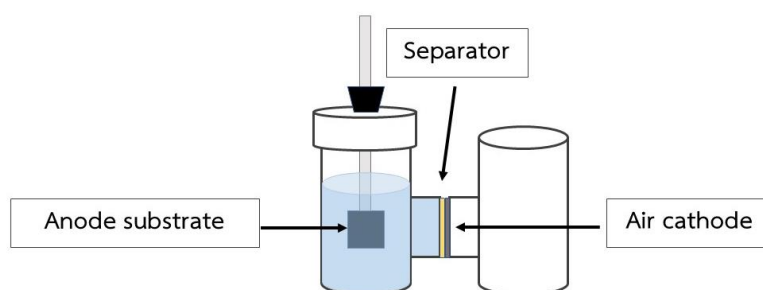
รูปที่ 8. เซลล์สมมาตรของสังกะสี (symmetric cell)

3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

เพื่อศึกษาหาประสิทธิภาพการอัด-คายประจุของสังกะสี และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ทดสอบด้วยเครื่อง NEWARE โปรแกรม BTS 7.6.0 ทำการทดสอบด้วยการอัดประจุที่กระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร รอบละ 15 นาที และคายประจุไฟฟ้าที่กระแส 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร กำหนดการหยุดของปฏิกิริยาที่ 0.2 โวลต์ โดยแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศประกอบดังนี้

1) ขั้วไฟฟ้าแอโนด (anode) ทำจากตัวรองรับกระแส ได้แก่ คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร แผ่นทองแดง นิกเกิลโพลีเมอร์ ขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร

- 2) ขั้วไฟฟ้าแคโทด (cathode) ใช้ขั้วอากาศ
- 3) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 7 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ 0.5 โมลาร์
- 4) แผ่นกั้นแบตเตอรี่ (separator) พอลิไวนิลอะซิเตท (PVAc) ดังรูปที่ 9.



รูปที่ 9. แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (zinc-air battery)

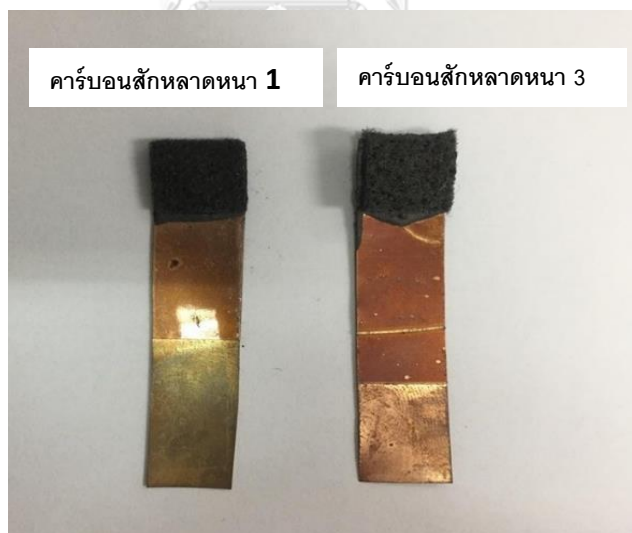
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

4.1 ผลการเตรียมตัวรองรับกระแสจากคาร์บอนสักหลาด

สำหรับงานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะใช้คาร์บอนสักหลาดเป็นตัวรองรับกระแสเพื่อสังเคราะห์ชั้นสังกะสีที่มีโครงสร้างสามมิติ เนื่องจากคาร์บอนสักหลาดมีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนสูง เป็นวัสดุที่มีประสิทธิภาพการนำไฟฟ้า มีความเสถียรเชิงกลสูง และมีราคาถูก โดยงานวิจัยนี้ใช้แผ่นทองแดงเป็นตัวรองรับโครงสร้างของคาร์บอนสักหลาด จึงจำเป็นต้องใช้สารยึดเกาะ (binder) เพื่อยึดเกาะคาร์บอนสักหลาดกับแผ่นทองแดง สารยึดเกาะดังกล่าวจะต้องมีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าและป้องกันไม่ให้แผ่นทองแดงทำปฏิกิริยากับสารละลายในอิเล็กโทรไลต์

สารยึดเกาะที่ใช้ในการเตรียมตัวรองรับกระแสด้วยคาร์บอนสักหลาดมีส่วนประกอบดังนี้ กราไฟต์ (graphite) พอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (Poly(vinylidene fluoride) : PVDF) และผงคาร์บอน (carbon black) ในอัตราส่วน 87 : 10 : 3 โดยน้ำหนัก โดยใช้ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) เป็นตัวทำละลาย ซึ่งจากการใช้สารยึดเกาะดังกล่าวพบว่าคาร์บอนสักหลาดที่มีความหนา 1 และ 3 มิลลิเมตรสามารถยึดเกาะบนแผ่นทองแดงได้ดี ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 10.



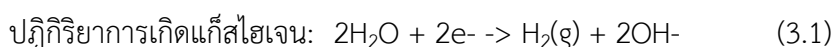
รูปที่ 10. ตัวรองรับกระแสจากคาร์บอนสักหลาดหนา 1 และ 3 มิลลิเมตร

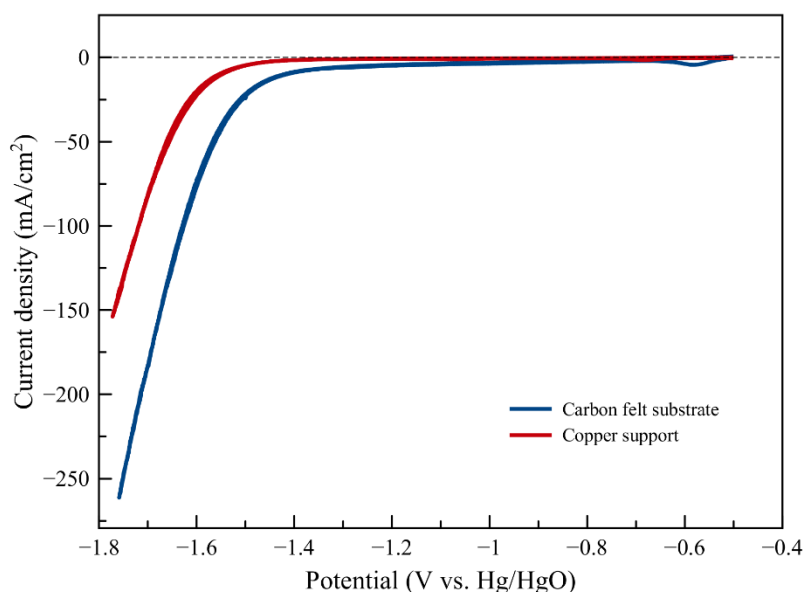
4.2 ผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวรองรับกระแส

การทดสอบทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical analysis) ของตัวรองรับกระแส ในการทดสอบจะประกอบด้วย การทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) การทดสอบทาเฟลพาราไรเซชัน (tafel polarization) และการทดสอบด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมตรี (chronoamperometry) โดยการทดสอบจะต่อเข้ากับเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้ว ซึ่งประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) คือตัวรองรับกระแสขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร ขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) คือแผ่นแพลทินัมขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) คือปรอท/ปรอทออกไซด์ (Hg/HgO) ทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง จากการทดสอบได้ผลดังต่อไปนี้

4.2.1 ผลการทดสอบปฏิกิริยาของตัวรองรับกระแสด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

การทดสอบแผ่นทองแดงและคาร์บอนสักหลาดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี เพื่อศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของวัสดุดังกล่าวเมื่ออยู่ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 7 โมลาร์ เพื่อพิจารณาถึงความเหมาะสมที่จะนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับกระแส ซึ่งในงานวิจัยนี้จะทำการทดสอบที่อัตราสแกน 10 มิลลิโวลต์ ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.50 ถึง -1.8 มิลลิโวลต์ ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์ จากรูปที่ 11. จะสังเกตได้ว่าแผ่นทองแดงและคาร์บอนสักหลาดไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.5 ถึง -1.8 โวลต์ ในขณะที่ช่วงแรงดันสูงจะพบปฏิกิริยารีดักชันของปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen evolution) เกิดขึ้น ดังสมการที่ 3.1 จากผลดังกล่าวพบว่าแผ่นทองแดงและคาร์บอนสักหลาดสามารถนำมาใช้เป็นวัสดุสำหรับการทำตัวรองรับกระแสของขั้วแอโนดได้เนื่องจากไม่ทำปฏิกิริยากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในช่วงแรงดันที่ทำการทดสอบ



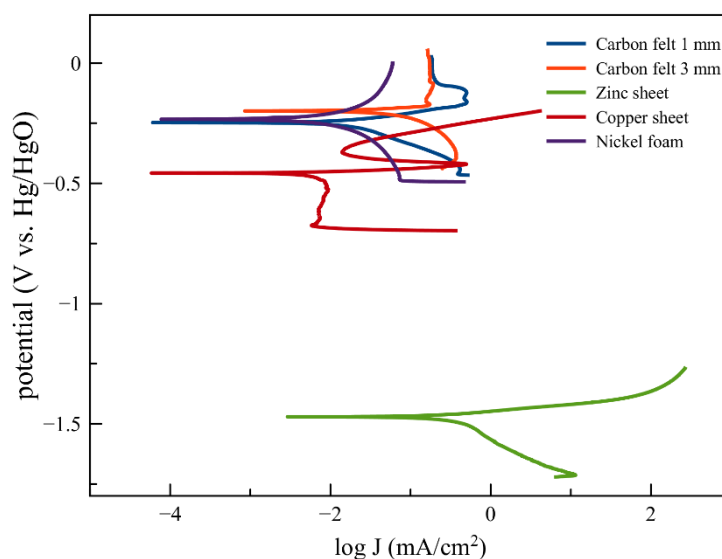


รูปที่ 11. โพลีกราฟิกโวลแทมเมตริกของแผ่นทองแดงและคาร์บอนสักหลาดที่อัตราสแกน 10 มิลลิโวลต์ ในช่วง -1.80 ถึง -0.50 มิลลิโวลต์ ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 7 โมลาร์

4.2.2 ผลการทดสอบการกัดกร่อนของตัวรองรับกระแสด้วยเทคนิคทาเฟลโพลาริเซชัน

ในงานวิจัยนี้ใช้การทดสอบด้วยเทคนิคทาเฟลโพลาริเซชัน เพื่อศึกษาการกัดกร่อนและเปรียบเทียบวัสดุที่จะนำมาใช้เป็นตัวรองรับกระแสของขั้วไฟฟ้าแอโนด โดยการทดสอบจะทดสอบในช่วงแรงดันไฟฟ้า -0.5 ถึง + 0.5 โวลต์เทียบกับแรงดันศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (open circuit potential) อัตราการสแกน 1.67 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ซึ่งทดสอบในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 7 โมลาร์ ในการทดสอบใช้ขั้วไฟฟ้าทำงานดังนี้ คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร แผ่นสังกะสี แผ่นทองแดง และนิกเกิลโพลีเมอร์ สำหรับการกัดกร่อนโลหะจะเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของการกัดกร่อนกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบเกิดเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันขึ้น จากรูปที่ 12. แสดงเส้นโค้งโพลาริเซชัน (polarization curve) โดยจากจุดตัดของเส้นโค้งโพลาริเซชันสามารถหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion potential, E_{corr}) และค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion current density, I_{corr}) ตัวรองรับกระแสที่ทำการทดสอบสามารถเรียงลำดับค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนจากต่ำไปสูงได้ดังนี้ คือ แผ่นสังกะสี แผ่นทองแดง คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร นิกเกิลโพลีเมอร์ และคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร มีค่าเท่ากับ -1.40, -0.46, -0.25, -0.23 และ -0.20 โวลต์ ตามลำดับ จากค่าดังกล่าวจะสังเกตได้ว่าแผ่นสังกะสีจะไวต่อการกัดกร่อนมากกว่าตัวรองรับกระแสชนิดอื่น ดังนั้น คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร แผ่นทองแดง และนิกเกิลโพลีเมอร์ สามารถ

นำมาใช้เป็นตัวรองรับสังกะสีของขั้วแอโนดในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้ โดยพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องของการทดสอบการกัดกร่อนแสดงได้ดังตารางที่ 3. หากพิจารณาค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนระหว่างคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร และคาร์บอนสักหลาด 3 มิลลิเมตร จะสังเกตได้ว่าคาร์บอนสักหลาด 3 มิลลิเมตร มีการกัดกร่อนมากกว่าคาร์บอนสักหลาด 1 มิลลิเมตร เนื่องจากคาร์บอนสักหลาด 3 มิลลิเมตร มีพื้นที่ผิวสัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์มากกว่า



รูปที่ 12. เส้นโค้งโพลาริเซชันสำหรับการกัดกร่อนของตัวรองรับกระแส

ตารางที่ 3 พารามิเตอร์การกัดกร่อนของตัวรองรับกระแส

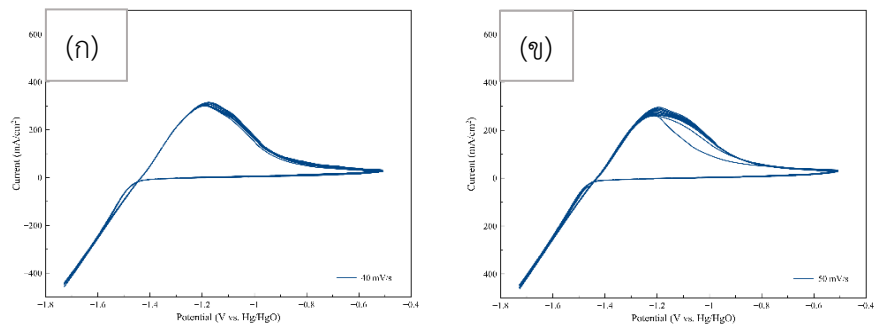
ตัวรองรับ	ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (V vs. Hg/HgO)	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (mV)/dec	β_a (mV)/dec
คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มม.	-0.25	17.132	116.031	51.358
คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มม.	-0.20	47.021	90.528	33.863
แผ่นสังกะสี	-1.40	373.452	206.077	39.969
แผ่นทองแดง	-0.46	4.328	103.517	12.643
นิกเกิลโฟม	-0.23	11.053	165.076	165.439

4.2.3 ผลการทดสอบปฏิกิริยาของสังกะสีบนตัวรองรับกระแสด้วยเทคนิคทดสอบไซคลิก โวลแทมเมตรี

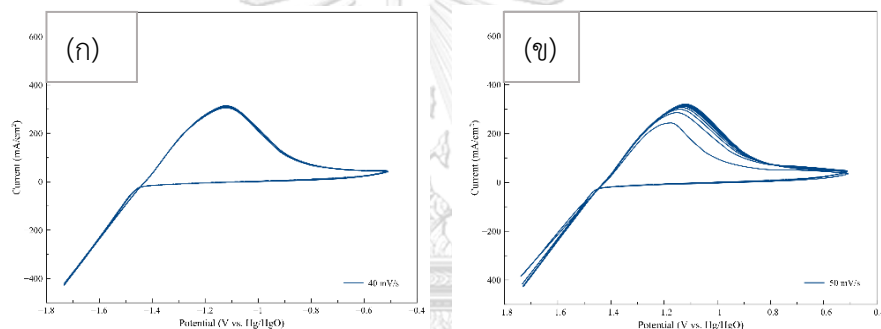
สำหรับการศึกษาลักษณะการเกาะตัวและการละลายของสังกะสีบนตัวรองรับกระแสสามารถศึกษาได้โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ซึ่งจะแสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) และปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) ของสังกะสีบนตัวรองรับกระแส โดยตัวรองรับกระแสที่ทำการศึกษา ได้แก่ คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร แผ่นทองแดง และ แผ่นสังกะสี ทดสอบช่วงแรงดันไฟฟ้า -0.5 ถึง -1.8 โวลต์ ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 7 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ 0.5 โมลาร์

จากรูปที่ 13-16. แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวรองรับกระแส ที่อัตราการสแกน 40 และ 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จำนวน 10 รอบ ในการชุบสังกะสีบนตัวรองรับกระแสจากสารละลายซิงค์เคทไอออนเป็นปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) โดยจุดต่ำสุดของพีคคือค่าความต่างศักย์ตำแหน่งสูงสุด (cathodic peak potential, E_{pc}) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นดังสมการ $Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Zn + 4OH^-$ นอกจากการชุบสังกะสีบนตัวรองรับกระแสซึ่งเป็นปฏิกิริยารีดักชันแล้ว ที่ขั้วไฟฟ้ายังมีโอกาสพบฟองแก๊สขึ้นบนผิวของขั้วไฟฟ้าซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาของการเกิดแก๊สไฮโดรเจนซึ่งเป็นการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเป็นไปตามสมการ $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ จากรูปที่ 13. (ก) และ (ข) และ รูปที่ 14. (ก) และ (ข) ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของคาร์บอนสักหลาดหนา 1 และ 3 มิลลิเมตร พบว่าปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนสักหลาดหนา 1 และ 3 มิลลิเมตร เริ่มจากศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (open circuit potential) ประมาณ -1.44 โวลต์ สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของคาร์บอนสักหลาดไม่พบพีคของปฏิกิริยารีดักชันในช่วงแรงดันไฟฟ้า -0.5 ถึง -1.8 โวลต์ สำหรับปฏิกิริยารีดักชันของสังกะสีบนแผ่นทองแดงเริ่มจากศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดประมาณ -1.43 โวลต์ ที่อัตราการสแกน 40 และ 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยารีดักชันประมาณ -1.56 และ -1.57 โวลต์ และมีค่ากระแสแคโทดสูงสุดประมาณ -118.00 และ -129.00 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ดังรูปที่ 15. (ก) และ (ข) ในขณะที่ปฏิกิริยารีดักชันของสังกะสีบนแผ่นสังกะสีแสดงได้ดังรูปที่ 16. (ก) และ (ข) มีศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดประมาณ -1.33 โวลต์ มีค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยารีดักชันประมาณ -1.61 และ -1.58 โวลต์ และมีค่ากระแสแคโทดสูงสุดประมาณ -238.74 และ -120.86 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ ในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสังกะสีบนแผ่นสังกะสีนั้นพบว่ามีการเกิดฟองแก๊สขึ้น ซึ่งฟองดังกล่าวเป็นผลที่เกิดจากการแตกของชั้นฟิล์มซิงค์ออกไซด์ (ZnO passivation layer breakdown) โดยตำแหน่งของฟองดังกล่าวมีตำแหน่งเป็นบวมเกิดบริเวณใกล้เคียงกับตำแหน่งของพีคปฏิกิริยาออกซิเดชัน [9] ในขณะที่ตัวรองรับกระแสชนิดอื่นไม่พบฟองของการแตกของชั้นฟิล์มซิงค์ออกไซด์

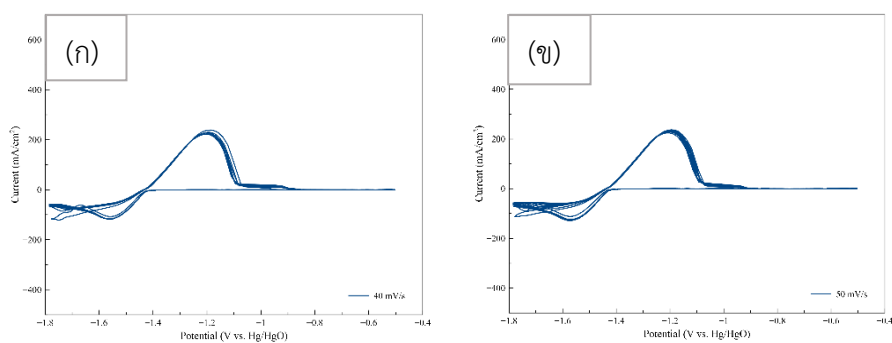
การละลายของสังกะสีบนตัวรองรับกระแสเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากสังกะสีทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออน ซึ่งโดยทั่วไปปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นดังต่อไปนี้ $ZnO + 2OH^- + H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$ พีกออกซิเดชันที่เกิดขึ้นจะให้ค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (anode peak potential, E_{pa}) และกระแสที่ตำแหน่งค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็น กระแสแอโนดสูงสุด (anode peak current, i_{pa}) สำหรับการละลายของสังกะสีบนตัวรองรับจากการชุบสังกะสีในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีซิงค์ออกไซด์เป็นองค์ประกอบ (สารละลายซิงค์เคทไอออน) [22] มีปฏิกิริยาดังนี้ $ZnO + 2OH^- + H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$ จากการทดสอบที่อัตราการสแกน 40 และ 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พบว่าคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร มีค่าต่างศักย์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันเท่ากับ -1.18 และ -1.20 โวลต์ ค่ากระแสแอโนดสูงสุดเท่ากับ 314.62 และ 295.91 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ดังรูปที่ 13. (ก) และ (ข) คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร มีค่าต่างศักย์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันเท่ากับ -1.12 และ -1.11 โวลต์ ค่ากระแสแอโนดสูงสุดเท่ากับ 311.027 และ 317.37 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ดังรูปที่ 14. (ก) และ (ข) แผ่นทองแดงมีค่าต่างศักย์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันเท่ากับ -1.18 และ -1.19 โวลต์ ค่ากระแสแอโนดสูงสุดเท่ากับ 239.00 และ 237.00 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ดังรูปที่ 15. (ก) และ (ข) และแผ่นสังกะสีพบว่ามีค่าต่างศักย์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันเท่ากับ -1.04 และ -1.06 ถึง -0.72 โวลต์ ค่ากระแสแอโนดสูงสุดเท่ากับ 430.68 และ 339.524 ถึง 684.998 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ดังรูปที่รูปที่ 16. (ก) และ (ข) ซึ่งพบว่าแผ่นสังกะสีถูกออกซิไดซ์ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เมื่อจำนวนรอบเพิ่มขึ้น ค่ากระแสจะมีค่าลดลง [9] ปฏิกิริยาของสังกะสีจะช้าลง เนื่องจากแผ่นสังกะสีเกิดขึ้นฟิล์มบาง (zinc passivation) ซึ่งชั้นฟิล์มบางอยู่ในรูปของ $(Zn(OH)_2/ZnO)$ [33] สำหรับตัวรองรับกระแสคือ คาร์บอนสักหลาดหนา 1 และ 3 มิลลิเมตร และแผ่นทองแดง พบว่าไซคลิกโวลแทมเมตรีจากการทดสอบจำนวน 10 รอบ มีลักษณะคล้ายกันในแต่ละรอบของการทดสอบซึ่งสามารถระบุได้ว่า การใช้คาร์บอนสักหลาด และแผ่นทองแดง เป็นตัวรองรับกระแสมีความเสถียรมากกว่าการใช้แผ่นสังกะสีเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดโดยตรง



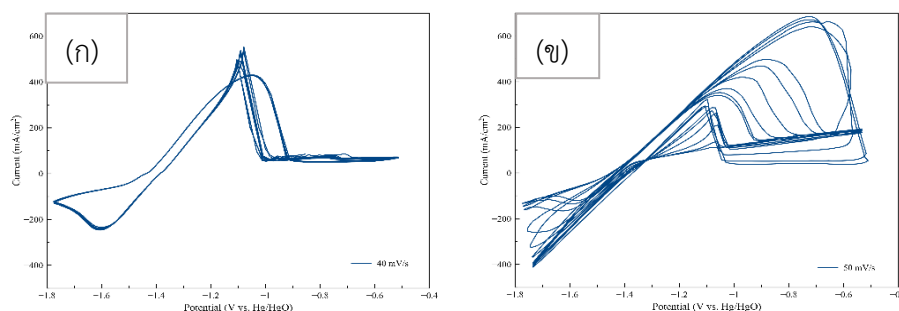
รูปที่ 13. ไชคลิกโวลแทมเมตรีของคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร (ก) อัตราสแกน 40 มิลลิโวลต์/วินาที (ข) อัตราสแกน 50 มิลลิโวลต์/วินาที



รูปที่ 14. ไชคลิกโวลแทมเมตรีของคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร (ก) อัตราสแกน 40 มิลลิโวลต์/วินาที (ข) อัตราสแกน 50 มิลลิโวลต์/วินาที



รูปที่ 15. ไชคลิกโวลแทมเมตรีของแผ่นทองแดง (ก) อัตราสแกน 40 มิลลิโวลต์/วินาที (ข) อัตราสแกน 50 มิลลิโวลต์/วินาที



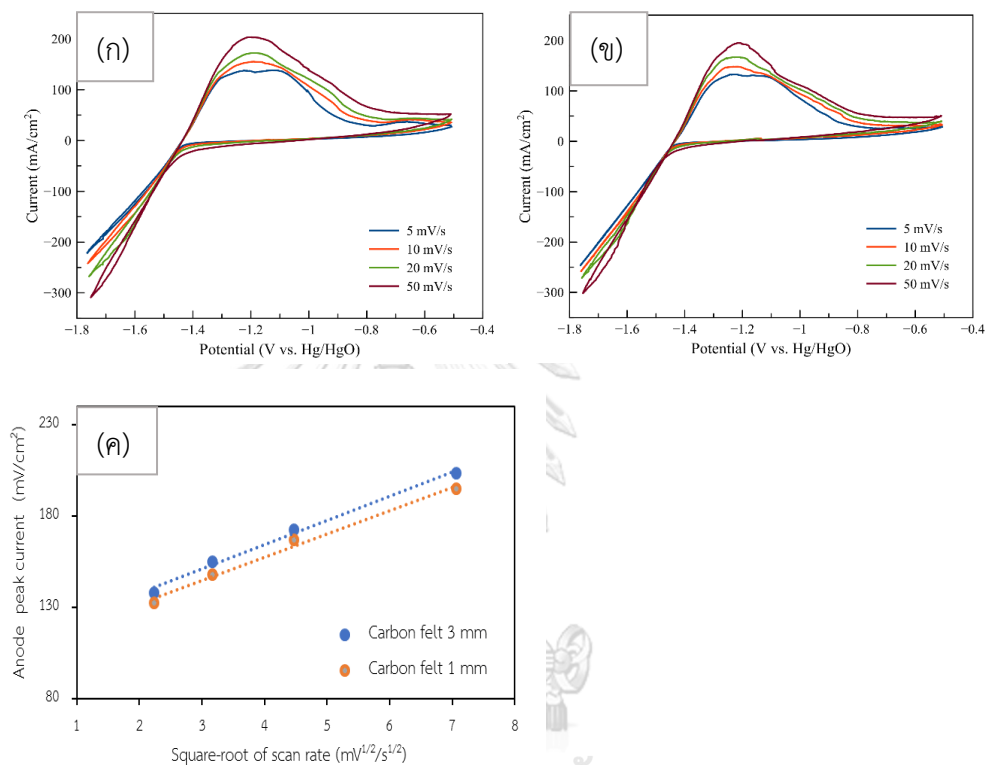
รูปที่ 16. ไชคลิกโวลแทมเมตริกของแผ่นสังกะสี (ก) อัตราสแกน 40 มิลลิโวลต์/วินาที (ข) อัตราสแกน 50 มิลลิโวลต์/วินาที

สำหรับพฤติกรรมละลายของสังกะสีจากคาร์บอนสักหลาดหนา 1 และ 3 มิลลิเมตร สามารถศึกษาได้จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตริกด้วยการเปลี่ยนแปลงอัตราการสแกน แสดงได้ดังรูปที่ 17. (ก) และ (ข) ไชคลิกโวลแทมเมตริกของคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร และ 3 มิลลิเมตร ที่อัตราการสแกน 5 10 20 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ตามลำดับ มีค่ากระแสแอโนดสูงสุดของคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร เท่ากับ 132.56, 148.05, 166.94 และ 194.94 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร เท่ากับ 138.15, 155.22, 172.30 และ 203.59 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ผลการทดสอบพบว่าเมื่อมีการเพิ่มอัตราการสแกน พีคของกระแสแอโนดสูงสุดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันจะมีขนาดใหญ่ขึ้น

ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการละลายของสังกะสีและอัตราการสแกนสามารถนำมาหาอัตราการควบคุมปฏิกิริยาได้ (reaction control step) โดยทั่วไปแล้วปฏิกิริยาจะถูกควบคุมด้วยปฏิกิริยาบนพื้นผิว (surface reaction) คือค่ากระแสสูงสุดแปรผันตรงกับอัตราการสแกน หรือถูกควบคุมโดยการแพร่ (diffusion limited) คือค่ากระแสแอโนดสูงสุดแปรผันตรงกับรากที่สองของอัตราการสแกน [34, 35] จากรูปที่ 17. (ค) แสดงค่ากระแสแอโนดสูงสุดเทียบกับรากที่สองของอัตราการสแกน พบว่าลักษณะกราฟของคาร์บอนสักหลาดหนา 1 และ 3 มิลลิเมตร มีลักษณะเป็นเส้นตรง ซึ่งบ่งชี้ได้ว่าการละลายของสังกะสีจากคาร์บอนสักหลาดนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นถูกควบคุมโดยการแพร่

จากรูปที่ 17 (ก) และ (ข) ของคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตรและ คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร พบว่าการเปลี่ยนแปลงอัตราการสแกนสามารถแสดงถึงพฤติกรรมเกิดของปฏิกิริยารีดักชัน โดยพบว่าความชันของกราฟรีดักชันมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยอย่างเห็นได้ชัดในช่วงแรงดันตั้งแต่ -1.50 โวลต์ เป็นต้นไป ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเกิดขึ้นเนื่องมาจากพฤติกรรมผสมระหว่างจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาพื้นผิวกับขีดจำกัดของการถ่ายโอนมวลรวมถึงปฏิกิริยาการ

เกิดแก๊สไฮโดรเจน นอกจากนี้ยังพบว่ากราฟของคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร เส้นกราฟของรีดักชันมีระยะห่างมากกว่าคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร ซึ่งความแตกต่างดังกล่าวเป็นผลมาจากขนาดของพื้นที่ผิวที่แตกต่างกัน โดยคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร มีพื้นที่ผิวมากกว่าทำให้ขีดจำกัดการถ่ายโอนมวลจะอยู่ที่ช่วงแรงดันที่ต่ำกว่า



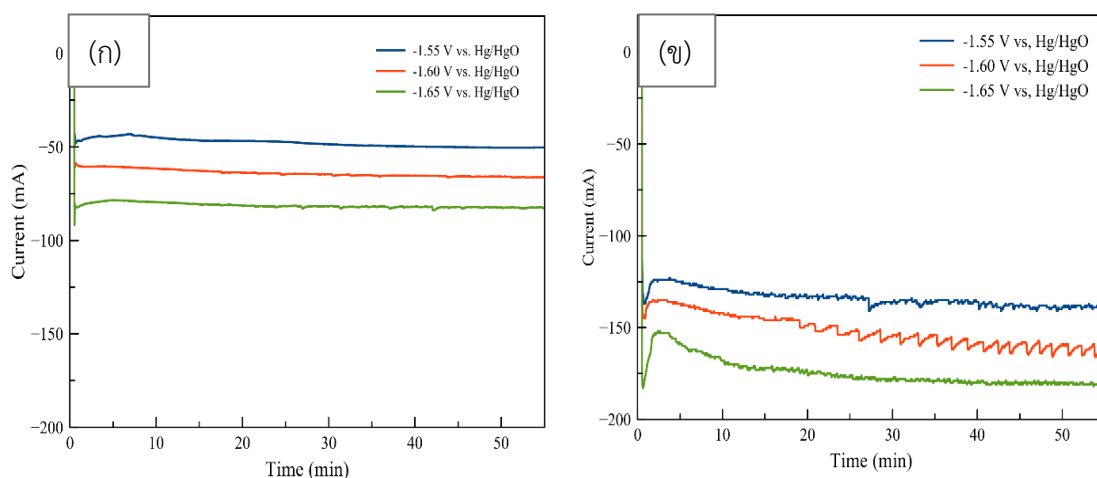
รูปที่ 17. (ก) ไซคลิกโวลแทมเมตริกคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร ที่อัตราการสแกน 5 10 20 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (ข)ไซคลิกโวลแทมเมตริกของคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร ที่อัตราการสแกน 5 10 20 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (ค) ค่าแอนอดสูงสุดเทียบกับรากที่สองของอัตราการสแกน จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโวลแทมเมตริกของคาร์บอนสักหลาดหนา 1 และ 3 มิลลิเมตร

4.2.4 ผลการทดสอบการซึบของสังกะสีบนตัวรองรับกระแสด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอร์โรเมตริก

การทดสอบโครโนแอมเพอร์โรเมตริก (chronoamperometry) ใช้เพื่อศึกษากลไกของกระบวนการซึบของสังกะสีบนคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร และ 3 มิลลิเมตร และรวมถึงศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา (morphology) ของสังกะสีที่เกาะบนคาร์บอนสักหลาด จากสารละลายซิงค์แคโทดไอออน ในการทดสอบจะทดสอบด้วยศักย์ไฟฟ้าคงที่เพื่อหาค่ากระแสไฟฟ้าต่อเวลา โดยค่า

ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทดลองคือ -1.55, -1.60 และ -1.65 โวลต์ ด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) คือ คาร์บอนสักหลาด ขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) คือแผ่นแพลทินัม และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) คือปรอท/ปรอทออกไซด์

ในการชุบสังกะสีบนคาร์บอนสักหลาดเป็นปฏิกิริยารีดักชันในสารละลายซิงค์แคท โดยพบว่า ซิงค์แคทไอออนจะถูกรีดิวซ์เป็นสังกะสีเกาะลงบนคาร์บอนสักหลาด สำหรับพฤติกรรมที่เกิดขึ้นบน คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร และคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร จะมีลักษณะการเกิด คล้ายกัน โดยพฤติกรรมที่เกิดขึ้นเป็นดังรูปที่ 18. โครโนแอมเพอร์โรเมตริกของสังกะสีบนคาร์บอน สักหลาด พบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นถูกกำหนดด้วยการแพร่ (diffusion control) โดยสามารถแบ่ง พฤติกรรมได้ออกเป็น 3 ช่วง ช่วงแรกที่เวลาใกล้ 0 วินาที ค่ากระแสไฟฟ้าของการชุบสังกะสีมีค่าลง ต่ำลงอย่างมาก โดยที่ค่าศักย์ไฟฟ้า -1.55, -1.60 และ -1.65 โวลต์ คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร มีค่ากระแสไฟฟ้าเท่ากับ -48.30, -60.90 และ -91.90 มิลลิแอมป์ และคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร มีค่ากระแสไฟฟ้าเท่ากับ -137.00, -145.00 และ -183.00 มิลลิแอมป์ ตามลำดับ ซึ่ง พฤติกรรมดังกล่าวเป็นผลมาจากการประจุของชั้นประจุสองชั้น (electric double layer) บนพื้นผิว ของขั้วไฟฟ้า ช่วงที่สองค่ากระแสไฟฟ้าจะเพิ่มสูงขึ้นจนถึงค่าสูงสุดทำให้พื้นผิวของสังกะสีเพิ่มอย่าง รวดเร็ว เนื่องจากปริมาณของซิงค์แคทไอออนถูกใช้ไปอย่างรวดเร็วทำให้ความเข้มข้นลดลงใกล้เคียง กับบริเวณพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้า [36] โดยมีค่ากระแสสูงสุดของคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร เท่ากับ -43.1, -58.50 และ -78.50 มิลลิแอมป์ คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร จะมีค่าเท่ากับ -124.00, -135.00 และ -152.00 มิลลิแอมป์ ตามลำดับ ซึ่งในช่วงที่สองนั้นเกิดจากกระบวนการเกิดนิวเคลียส ผลึกและการโตของผลึก (crystal nucleation and growth process) และในช่วงที่สามจะพบว่าค่า กระแสไฟฟ้าจะค่อยๆลดลงอันเนื่องมาจากการแพร่จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วไฟฟ้า [37, 38] โดยจากการทดลองพบว่าค่ากระแสที่ลดลงแสดงให้เห็นว่าการนำไฟฟ้าดีขึ้น ซึ่งเป็นผลจากที่ สังกะสีเกาะลงบนคาร์บอนสักหลาดและเชื่อมต่อกันเป็นโครงข่าย โดยที่เวลา 50 นาที กระแสไฟฟ้า ของคาร์บอนสักหลาด 1 มิลลิเมตรเท่ากับ -50.40, -65.90 และ -82.20 มิลลิแอมป์ และคาร์บอน สักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร มีค่าเท่ากับ -139.00, -159.00 และ -180.00 มิลลิแอมป์ ตามลำดับ จาก ผลของการทดสอบโครโนแอมเพอร์เมตริกจะสังเกตได้คาร์บอนสักหลาดทั้ง 2 ความหนาเป็นตัวรองรับ กระแส ค่ากระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อศักย์ไฟฟ้าติดลบมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น จากรูปที่ 18. (ก) และ (ข) คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร จะมีค่ากระแสไฟฟ้าสูงกว่าคาร์บอน สักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร เนื่องมาจากผลของพื้นที่ผิวสัมผัสของขั้วไฟฟ้า และพบว่าที่คาร์บอน สักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร จากรูปที่ 18 (ข) พบว่าช่วงปลายกราฟจะมีลักษณะแกว่งตัวเนื่องจากได้รับ อิทธิพลการเกิดปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจน เป็นผลจากปริมาณของพื้นที่ผิวของสังกะสีมีมาก โดย การชุบสังกะสีจะเป็นไปตามปฏิกิริยา $Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Zn + 4OH^-$

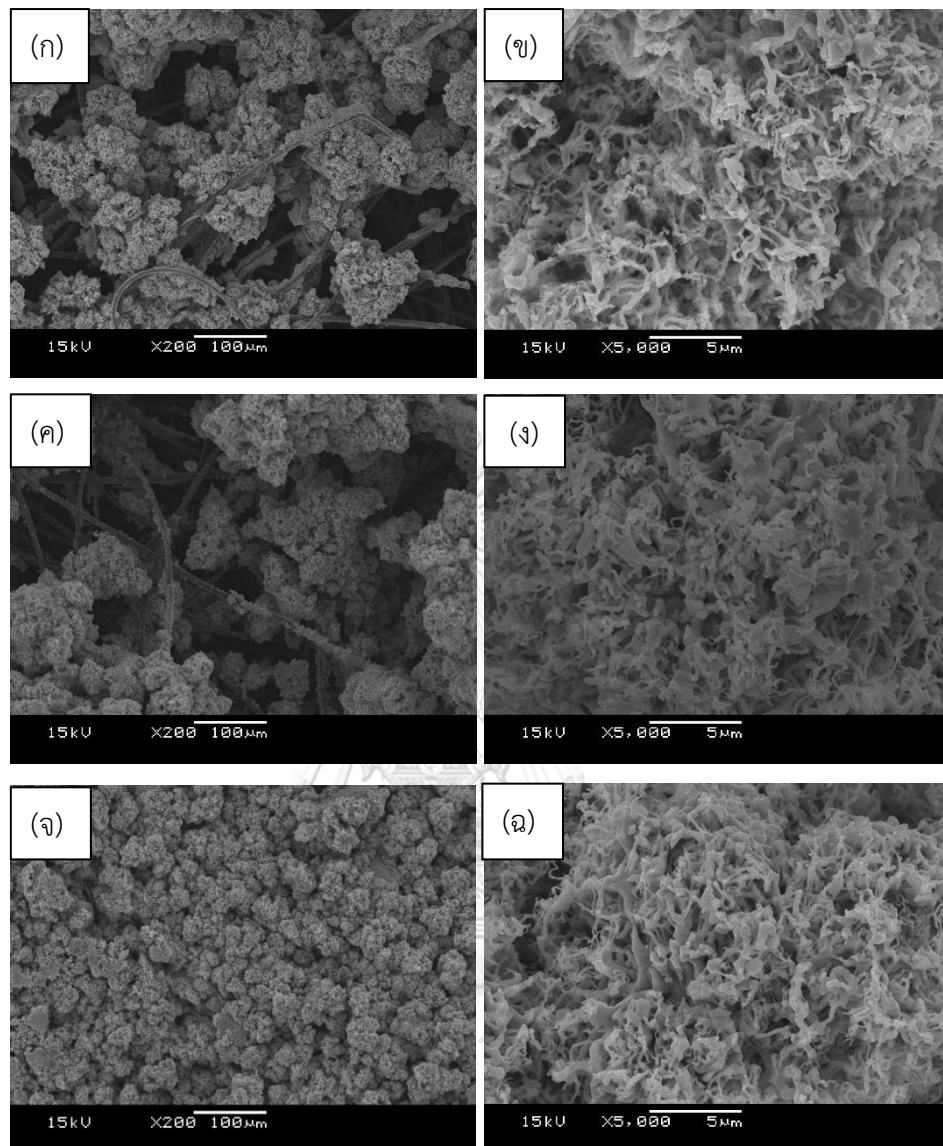


รูปที่ 18. โครโนแอมเพอโรเมตริกของสังกะสีบนคาร์บอนสักลาดที่ศักย์ไฟฟ้า -1.55, -1.60 และ -1.65 โวลต์ (ก) คาร์บอนสักลาดหนา 1 มิลลิเมตร (ข) คาร์บอนสักลาดหนา 3 มิลลิเมตร

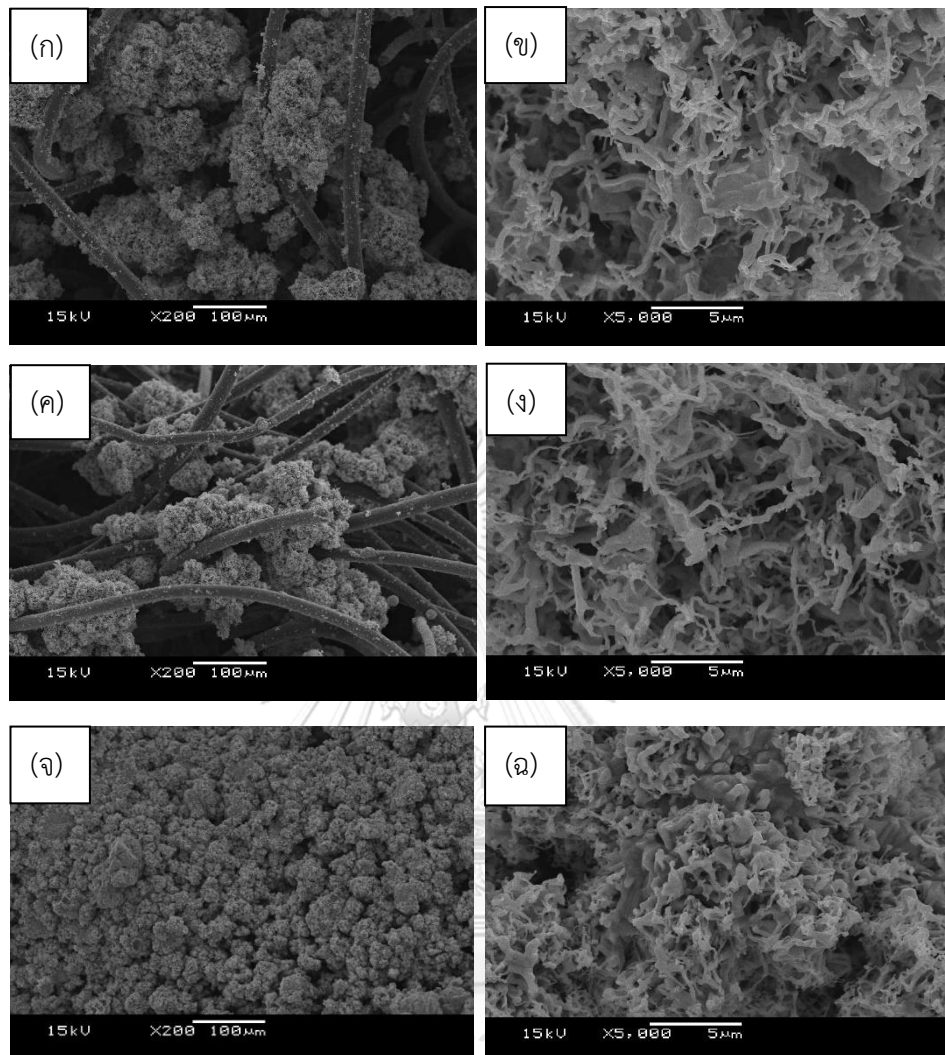
สำหรับวิธีการชุบสังกะสีด้วยไฟฟ้าถูกใช้เป็นวิธีการเตรียมขั้วสังกะสีซึ่งให้พื้นที่ผิวสูงและวัสดุทำปฏิกิริยา (active material) สูง [25] โดยลักษณะสัณฐานวิทยาของสังกะสีบนคาร์บอนสักลาดที่ได้ผลจากการทดลองชุบสังกะสีด้วยศักย์ไฟฟ้า -1.55, -1.60 และ -1.65 โวลต์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงได้ดังรูปที่ 19. (ก)-(จ) สำหรับคาร์บอนสักลาดหนา 1 มิลลิเมตร และรูปที่ 20. (ก)-(จ) สำหรับคาร์บอนสักลาดหนา 3 มิลลิเมตร จากรูปที่ 19. (ก) และ (ค) และ รูปที่ 20. (ก) และ (ค) จะสังเกตเห็นว่าสังกะสีที่เกาะลงบนคาร์บอนสักลาดจะเกิดระหว่างรูพรุนของคาร์บอนสักลาด โดยลักษณะการกระจายตัวเป็นไปอย่างไม่มีรูปแบบและมีขนาดที่ไม่แน่นอน นอกจากนี้จากรูปที่ 19. (ก) (ค) และ (จ) และ รูปที่ 20. (ก) (ค) และ (จ) พบว่าปริมาณของสังกะสีที่เกาะลงบนคาร์บอนสักลาดจะแปรผันไปตามการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้านั้น สำหรับลักษณะสัณฐานวิทยาของสังกะสีที่เกิดขึ้นเมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้า -1.55, -1.60 และ -1.65 โวลต์ สังเกตได้จากรูปที่ 19. (ข) (ง) และ (ฉ) และ รูปที่ 20. (ข) (ง) และ (ฉ) ซึ่งพบว่าสังกะสีที่เกิดขึ้นบนคาร์บอนสักลาดทั้งสองความหนานั้นมีลักษณะคล้ายคลึงกัน โดยสัณฐานวิทยาที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะคล้ายฟองน้ำเชื่อมต่อกันเป็นโครงข่าย มีโครงสร้างเป็น 3 มิติ ซึ่งลักษณะดังกล่าวจะให้พื้นที่ผิวที่สูง นอกจากนี้ยังไม่ปรากฏสัณฐานวิทยาที่มีลักษณะเป็นรูปแบบกิ่งก้าน (dendrite) ที่ช่วงศักย์ไฟฟ้างกล่าว หากทำการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าแบบแผ่นและขั้วไฟฟ้าแบบรูพรุน พบว่าขั้วไฟฟ้าที่มีลักษณะที่เป็นรูพรุนนั้นจะช่วยพัฒนาการคายประจุ (discharge capacity) เนื่องจากขั้วไฟฟ้าแบบรูพรุนนั้นมีพื้นที่ผิวสูงและผิวสัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์มากกว่า (electrolyte reservoir) [39] เมื่อทำการเปรียบเทียบลักษณะสัณฐานวิทยาของสังกะสีที่เกิดขึ้นบนตัวรองรับกระแสชนิดอื่นที่มีโครงสร้างสามมิติ พบว่าสำหรับ

การชุบสังกะสีด้วยกระแสไฟฟ้าแบบพัลส์จะทำให้สามารถควบคุมรูปร่างสัณฐานให้สม่ำเสมอทั่วกันได้ อีกทั้งยังไม่เกิดสัณฐานแบบกิ่งก้านอีกด้วย ซึ่งจากงานวิจัยของ Z. Yan ทำการชุบสังกะสีด้วยไฟฟ้าลงบนโพลีเอทิลีน โดยผลึกสังกะสีจะกระจายบนโพลีเอทิลีนมีลักษณะคล้ายโครงกระดูก ซึ่งมีการกระจายตัวของสังกะสีอย่างสม่ำเสมอ [25] เนื่องจากการชุบสังกะสีด้วยกระแสไฟฟ้าแบบพัลส์จะมีระยะเวลาทำให้ซิงค์เคทสามารถแพร่ไปยังความเข้มข้นต่ำใกล้พื้นผิว ส่งผลให้เกิดการกระจายตัวของสังกะสีอย่างสม่ำเสมอได้ ในขณะที่การชุบสังกะสีบนคาร์บอนสักหลาดถูกชุบด้วยกระแสตรงทำให้การเกาะของสังกะสีจะเกาะลงบนบริเวณที่มีความเข้มข้นของซิงค์เคทไอออนสูง ในกรณีของการใช้คาร์บอนสักหลาดที่ใช้เป็นตัวรองรับกระแส นั้น พบว่าคาร์บอนสักหลาดมีพื้นผิวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาสูง ส่งผลให้ปริมาณความหนาแน่นของกระแสมีค่าต่ำ ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วงแรงดันที่ไม่ถึงขีดจำกัดของการถ่ายโอนมวล โดยสามารถอ้างอิงจากการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมตรีของคาร์บอนสักหลาดซึ่งจากการทดสอบไม่พบพีคของรีดอกซ์ ซึ่งผลดังกล่าวสามารถอธิบายถึงการที่ไม่พบสัณฐานแบบกิ่งก้านของสังกะสีบนช่วงแรงดันที่ทดสอบ





รูปที่ 19. สัณฐานของสังกะสีบนคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร ที่เวลา 2 ชั่วโมง (ก) และ (ข) ศักย์ไฟฟ้า -1.55 โวลต์ (ค) และ (ง) ศักย์ไฟฟ้า -1.60 โวลต์ (จ) และ (ฉ) ศักย์ไฟฟ้า -1.65 โวลต์



CHULALONGKORN UNIVERSITY

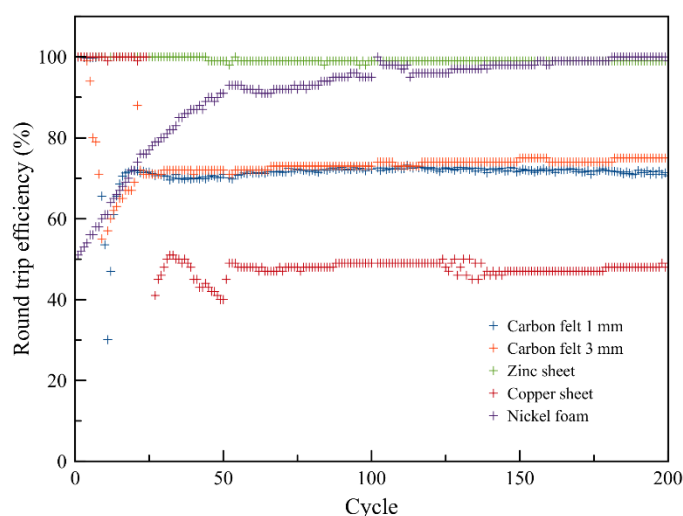
รูปที่ 20. สัณฐานของสังกะสีบนคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร ที่เวลา 2 ชั่วโมง (ก) และ (ข) ศักย์ไฟฟ้า -1.55 โวลต์ (ค) และ (ง) ศักย์ไฟฟ้า -1.60 โวลต์ (จ) และ (ฉ) ศักย์ไฟฟ้า -1.65 โวลต์

4.3 ผลการทดสอบประสิทธิภาพจำนวนรอบ (Cycle) ของขั้วไฟฟ้าสังกะสี

การทดสอบจำนวนรอบของสังกะสีบนตัวรองรับเพื่อศึกษาประสิทธิภาพจำนวนรอบ (Cycle) ทำโดยการทดสอบการอัดประจุไฟฟ้าของสังกะสีบนตัวรองรับกระแส โดยใช้เซลล์สมมาตรแบบ 3 ขั้ว (three-electrode cell) ซึ่งจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) คือตัวรองรับกระแส ได้แก่คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร แผ่นทองแดง แผ่นสังกะสี และนิกเกิลโพลีเมอร์ ขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) คือแผ่นสังกะสี และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) คือปรอท/ปรอทออกไซด์ (Hg/HgO) ทำการทดสอบในสารละลาย โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 7 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ 0.5 โมลาร์ (สารละลายซิงค์เคทไอออน) อัดกระแส 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm^2) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการคายประจุ 6 นาที และอัดประจุ 6 นาที ที่กระแส 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 200 รอบ

จากผลการทดสอบค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อการชาร์จของสังกะสีบนคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร แผ่นสังกะสี แผ่นทองแดง และนิกเกิลโพลีเมอร์ ที่ความหนาแน่นกระแสในการอัด-คายประจุ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร พบว่าค่าเฉลี่ยประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อการชาร์จในรอบที่ 50-200 เท่ากับร้อยละ 72, 74, 99, 48 และ 95 ตามลำดับ ซึ่งค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อการชาร์จจะแสดงถึงสัดส่วนของค่าพลังงานในคายประจุเทียบกับค่าพลังงานในการอัดประจุของสังกะสีบนขั้วไฟฟ้า จากรูปที่ 21. พบว่าค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อการชาร์จของสังกะสีที่มีตัวรองรับเป็นแผ่นสังกะสีนั้นในช่วง 44 รอบแรกมีค่าร้อยละ 100 หลังจากรอบที่ 45 จะมีค่าประมาณร้อยละ 99 แสดงให้เห็นว่าค่าพลังงานในการคายประจุและการอัดประจุนั้นมีสัดส่วนใกล้เคียงกัน สำหรับขั้วไฟฟ้าที่ใช้แผ่นทองแดงเป็นตัวรองรับกระแสนั้นพบว่าที่การคายและอัดประจุ 25 รอบแรกมีค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานประมาณร้อยละ 100 หลังจากนั้นพบว่าค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานลดต่ำลงมาซึ่งมีค่าเฉลี่ยประมาณร้อยละ 48 เนื่องมาจากค่าพลังงานในการคายประจุและการอัดประจุของสังกะสีบนแผ่นทองแดงมีค่าลดลง โดยอาจเป็นผลมาจากความต้านทานภายในของระบบที่ทำการทดสอบมีความต้านทานลดลง ทำให้แรงดันไฟฟ้ามีค่าต่ำลง ซึ่งจะส่งผลต่อความสามารถในการอัดและคายประจุของระบบ ทำให้ไม่สามารถอัดและคายประจุไฟฟ้าได้ มีลักษณะคล้ายกับแบตเตอรี่ลิเธียม สำหรับขั้วไฟฟ้าที่ใช้นิกเกิลโพลีเมอร์เป็นตัวรองรับกระแส พบว่าในรอบแรกมีค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อการชาร์จเท่ากับร้อยละ 51 หลังจากนั้นค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อการชาร์จมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงร้อยละ 100 เนื่องจากในช่วงแรกอาจมีผลกระทบของการเกิดแก๊สไฮโดรเจนจากการใช้นิกเกิลเป็นตัวรองรับกระแส หลังจากนั้นเมื่อสังกะสีก่อตัวผลตัวรองรับกระแสมากขึ้นทำให้ประสิทธิภาพสูงขึ้น สำหรับขั้วไฟฟ้าที่ใช้คาร์บอนสักหลาดเป็นตัวรองรับกระแสนั้นพบว่า ในช่วงแรกการค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อการชาร์จมีค่าต่ำ หลังจากนั้นประสิทธิภาพการกักเก็บ

พลังงานมีแนวโน้มสูงขึ้น เป็นผลมาจากความสามารถในการเปียกของคาร์บอนสักหลาด ซึ่งในช่วงแรก คาร์บอนสักหลาดยังเปียกไม่ดี เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อการชาร์จของ คาร์บอนสักหลาดทั้งสองความหนาพบว่า คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร ให้มีค่าสูงกว่าคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร เนื่องจากคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตรมีพื้นที่ผิวสำหรับการทำปฏิกิริยาสูงกว่าคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร



รูปที่ 21. ค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จของสังกะสีบนตัวรองรับที่มีความหนาแน่นกระแสในการอัด-คายประจุ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 200 รอบ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

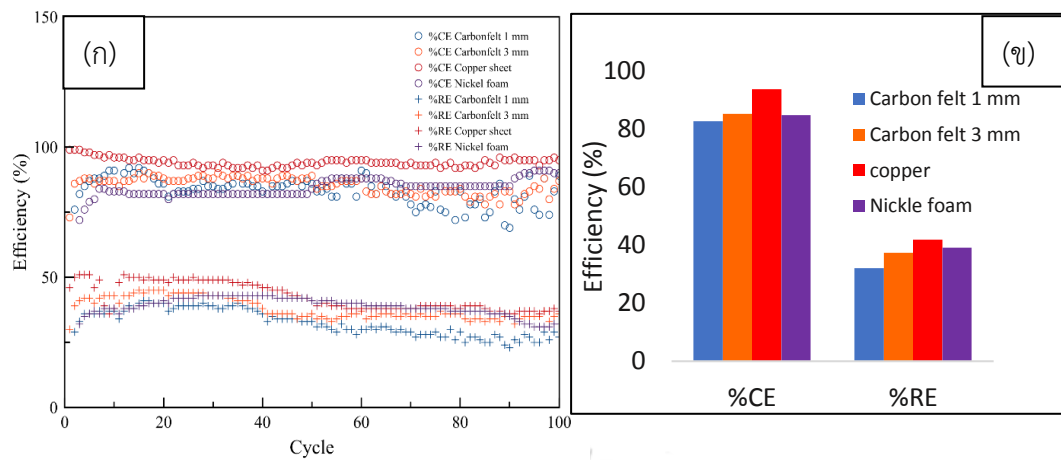
4.4 ผลการทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

ในการศึกษาหาเพื่อหาประสิทธิภาพการอัด-คายประจุของสังกะสี และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศนั้น จะทดสอบด้วยการอัด-คายประจุไฟฟ้าของสังกะสีบนตัวรองรับ ในการทดสอบทำการอัดประจุและคายประจุกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 100 รอบ ซึ่งการอัดประจุจะบอกถึงการให้พลังงานศักย์ไฟฟ้า และการคายประจุจะบอกถึงพลังงานที่สามารถคายประจุของแบตเตอรี่ โดยส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ทำการทดสอบจะใช้ขั้วไฟฟ้าแอโนด (anode) ทำจากตัวรองรับ ได้แก่ คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร แผ่นทองแดง และนิกเกิลโฟม โดยใช้ขั้วอากาศเป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด และใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 7 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ 0.5 โมลาร์

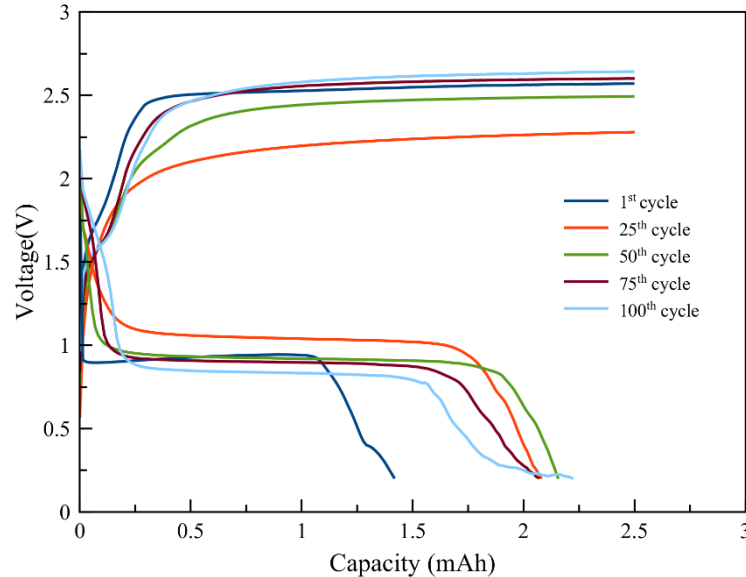
จากผลการทดสอบรอบการอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ พบว่าพฤติกรรมในการอัดและการคายประจุของตัวรองรับกระแสที่ใช้คาร์บอนสักหลาด แผ่นทองแดง และนิเกิลโพลีมีลักษณะคล้ายกัน เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 23-26 จะพบว่าในขั้นตอนการอัดประจุนั้น ช่วงแรกแรงดันไฟฟ้าจะเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากเป็นผลของการประจุของชั้นประจุสองชั้น (electric double layer) บนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า หลังจากนั้นแรงดันไฟฟ้าจะคงที่ซึ่งเป็นไปตามการเกิดปฏิกิริยา และเมื่อพิจารณาในขั้นตอนการคายประจุ จะพบว่าแรงดันไฟฟ้าช่วงแรกมีค่าต่ำลงอย่างมากซึ่งเป็นผลจากการสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (activation loss) หลังจากนั้นแรงดันไฟฟ้าจะคงที่ซึ่งเป็นไปตามกลไกการเกิดปฏิกิริยา และช่วงท้ายจะพบว่าแรงดันไฟฟ้าจะตกลงมาอีกครั้ง ซึ่งเป็นผลของการถ่ายโอนมวล (concentration loss) นอกจากนี้เมื่อพิจารณาแรงดันไฟฟ้าที่ใช้ในการอัดและคายประจุรอบที่ 1 จะใช้แรงดันไฟฟ้าสูงกว่าในรอบที่ 25 และหลังจากนั้นแรงดันไฟฟ้าที่ใช้ในรอบที่ 50 75 และ 100 จะมีแนวโน้มสูงขึ้น ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวอาจเป็นผลจากขั้วอากาศ โดยในช่วงแรกการเป็ยกสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของขั้วอากาศอาจยังไม่ดีนัก จึงทำให้ส่งผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ หลังจากนั้นเมื่อขั้วอากาศเป็ยกอิเล็กโทรไลต์แล้วจึงทำให้ประสิทธิภาพดีขึ้นแรงดันที่ใช้จึงมีค่าต่ำลง และเมื่อจำนวนรอบการใช้งานเพิ่มมากขึ้นแรงดันไฟฟ้าที่ใช้กลับสูงขึ้น ซึ่งผลดังกล่าวอาจเป็นผลจากการเสื่อมสภาพของขั้วอากาศ สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตรเป็นตัวรองรับกระแส แสดงได้รูปที่ 23. พบว่าการในใช้งานรอบที่ 1, 50 และ 100 ใช้แรงดันในการประจุ 2.57, 2.49 และ 2.64 โวลต์ โดยในการใช้งานจะมีค่าความจุกระแส 1.42, 2.16 และ 2.22 มิลลิแอมป์ชั่วโมงตามลำดับ แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ตัวรองรับกระแสจากคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร แสดงได้รูปที่ 24. พบว่าการในใช้งานรอบที่ 1, 50 และ 100 ใช้แรงดันในการประจุ 2.42, 2.49 และ 2.45 โวลต์ โดยในการใช้งานจะมีค่าความจุกระแส 1.82, 2.23 และ 2.18 มิลลิแอมป์ชั่วโมงตามลำดับ จากผลการทดสอบพบว่าคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร ใช้แรงดันในการประจุสูงกว่า คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร เนื่องจากมีความต้านทานที่สูงกว่า ในการใช้งานพบว่าคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร จะให้ค่าความจุกระแสสูงกว่าคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้คาร์บอนสักหลาดเป็นตัวรองรับกระแสจะพบว่าช่วงแรกค่าความจุกระแสจะมีค่าต่ำหลังจากนั้นจะมีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากการใช้งานในช่วงแรกคาร์บอนสักหลาดมีปัญหาจากความสามารถในการเป็ยกของวัสดุ แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้แผ่นทองแดงเป็นตัวรองรับกระแสแสดงได้รูปที่ 25. การใช้งานรอบที่ 1, 50 และ 100 ใช้แรงดันในการประจุ 2.34, 2.41 และ 2.42 โวลต์ โดยในการใช้งานจะมีค่าความจุกระแส 2.47, 2.36 และ 2.37 มิลลิแอมป์ชั่วโมงตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าในการอัดประจุจะต้องให้พลังงานศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนรอบการใช้งานเพิ่มขึ้น ในขณะที่ในการใช้งานค่าความจุกระแสจะมีค่าลดลง และแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้นิเกิลโพลีเป็นตัวรองรับกระแสแสดงได้รูปที่ 26. การใช้งานรอบที่ 1, 50 และ

100 ใช้แรงดันไฟฟ้าในการประจุ 2.39, 2.22 และ 2.32 โวลต์ โดยในการใช้งานจะมีค่าความจุกระแส 0.10, 2.11 และ 2.24 มิลลิแอมป์ชั่วโมงตามลำดับ จากผลการทดสอบพบว่าในการอัดประจุจะใช้พลังงานศักย์ไฟฟ้าในแต่ละรอบใกล้เคียงกัน สำหรับการใช้งานพบว่าค่าความจุกระแสในรอบแรกมีค่าต่ำ แต่ในรอบถัดไปพบว่าค่าความจุของขั้วไฟฟ้ามีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากผลกระทบของการเกิดแก๊สไฮโดรเจนของนิกเกิลโพลีเมอร์ในช่วงแรก

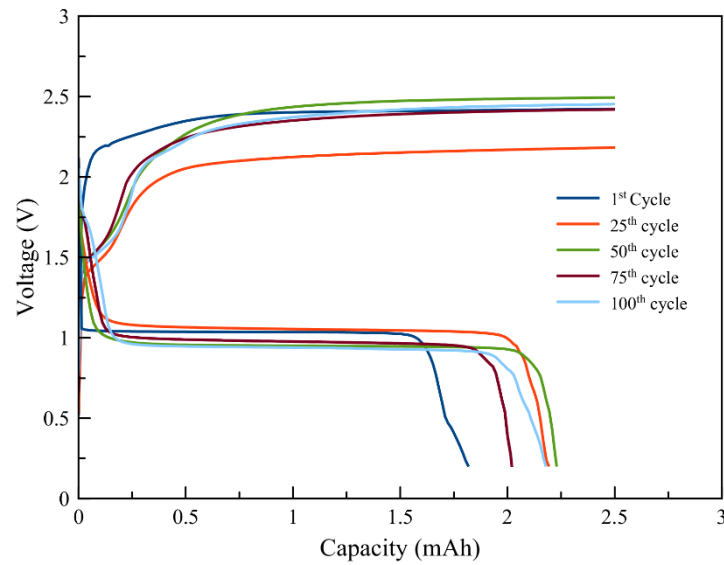
จากการทดสอบรอบการอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ พบว่าขั้วไฟฟ้าแอโนดที่ใช้คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร แผ่นทองแดง และนิกเกิลโพลีเมอร์ มีค่าประสิทธิภาพในการอัด-คายประจุ (coulombic efficiency) ที่ร้อยละ 83, 85, 94 และ 85 ตามลำดับ และมีค่าประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จขั้วไฟฟ้า (round-trip efficiency) ที่ร้อยละ 32, 37, 42 และ 39 ตามลำดับ แสดงได้ดังรูปที่ 22. จากผลดังกล่าวพบว่าแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้แผ่นทองแดงเป็นตัวรองรับกระแสจะให้ประสิทธิภาพในรอบการอัด-คายประจุและประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จขั้วไฟฟ้าสูงสุด เนื่องจากแผ่นทองแดงสามารถนำไฟฟ้าได้ดีเมื่อเทียบกับวัสดุที่รูพรุน ซึ่งพบว่าคาร์บอนสักหลาดและนิกเกิลโพลีเมอร์มีความต้านทานไฟฟ้าสูงกว่าแผ่นทองแดง แต่แนวโน้มของประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานมีแนวโน้มต่ำลง เนื่องจากสูญเสียความสามารถในการกักเก็บประจุ ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงของสภาพพื้นผิวของแผ่นทองแดงทำให้ความต้านทานของการถ่ายโอนประจุสูงขึ้น นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตรมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้นิกเกิลโพลีเมอร์เป็นตัวรองรับกระแส และมีค่าสูงกว่าแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตรเป็นตัวรองรับกระแส เนื่องจากคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร มีพื้นที่สำหรับการทำปฏิกิริยาได้มากกว่าคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร นอกจากนี้ยังพบว่านิกเกิลโพลีเมอร์เกิดแก๊สไฮโดรเจนได้ง่าย ซึ่งอาจส่งผลทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของแบตเตอรี่ระยะยาวได้หากใช้นิกเกิลโพลีเมอร์เป็นตัวรองรับกระแส



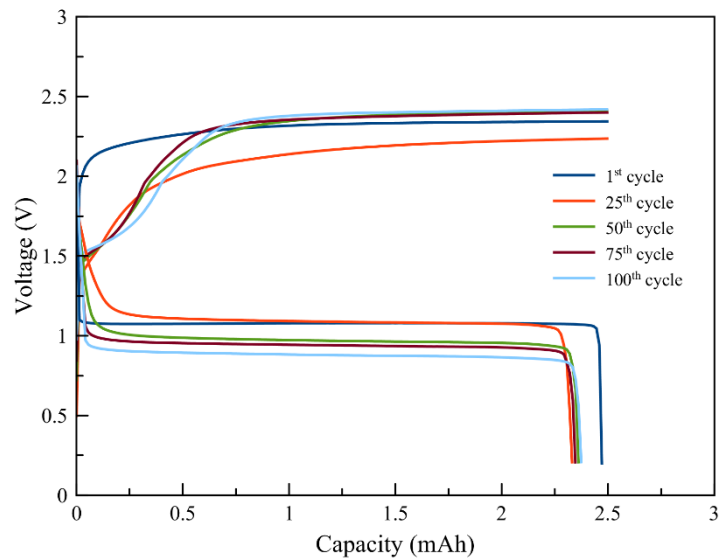
รูปที่ 22. การอัด-คายประจุของขั้วแอโนดในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ก) ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุสังกะสีและประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จใน 100 รอบ ข) ค่าเฉลี่ยประสิทธิภาพการอัด-คายประจุสังกะสีและประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จในรอบที่ 15-100



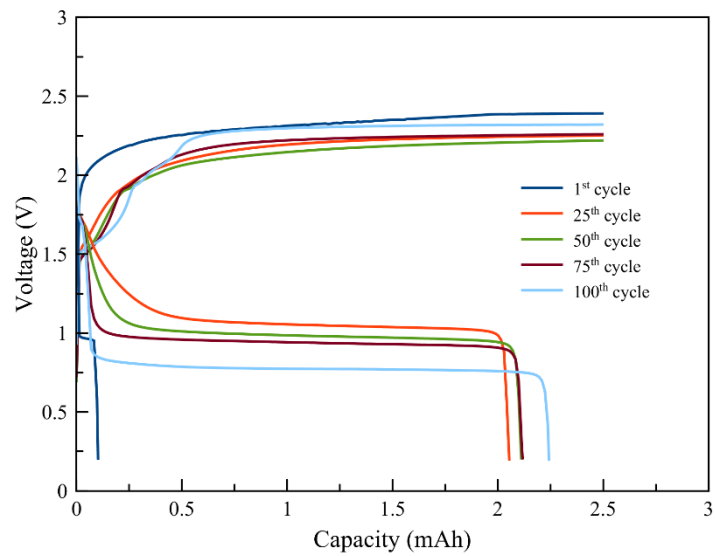
รูปที่ 23. การอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยขั้วไฟฟ้าแอโนดใช้คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร เป็นตัวรองรับกระแส



รูปที่ 24. การอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยขั้วไฟฟ้าแอโนดใช้คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร เป็นตัวรองรับกระแส



รูปที่ 25. การอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยขั้วไฟฟ้าแอโนดใช้แผ่นทองแดงเป็นตัวรองรับกระแส



รูปที่ 26. การอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร โดยขั้วไฟฟ้าแอโนดใช้นิกเกิลโพลีเมอร์เป็นตัวรองรับกระแส

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาขั้วไฟฟ้าแอโนดที่ใช้คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร และคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร เป็นตัวรองรับกระแส เพื่อสังเคราะห์และทดสอบขั้วสังกะสีที่มีโครงสร้างแบบสามมิติสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศหัตถ์ยุมิ และศึกษาผลของโครงสร้างของขั้วสังกะสีต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ ซึ่งศึกษาคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) เทคนิคโครโนแอมเปอร์โรเมตรี (chronoamperometry) และการทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ด้วยเทคนิคการอัด-การประจุไฟฟ้า (cycle performance) จากผลการทดสอบสามารถสรุปได้ดังนี้

5.1 สรุปผลการทดลองขั้วไฟฟ้าสังกะสีบนคาร์บอนสักหลาด

5.1.1 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry) เพื่อศึกษาลักษณะปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของสังกะสีบนคาร์บอนสักหลาด โดยจากการทดสอบพบว่าไม่ปรากฏพีคของปฏิกิริยารีดักชันในช่วงแรงดันไฟฟ้าที่ทดสอบ และไม่พบพีคของการแตกของชั้นฟิล์มซิงค์ออกไซด์ ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นของระบบถูกควบคุมด้วยการแพร่ (diffusion limited)

5.1.2 เทคนิคโครโนแอมเปอร์โรเมตรี (chronoamperometry) เพื่อศึกษากลไกของกระบวนการชุบของสังกะสีบนคาร์บอนสักหลาด และรวมถึงศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา (morphology) ของสังกะสีที่เกาะบนคาร์บอนสักหลาด จะเห็นได้ว่าการชุบสังกะสีบนคาร์บอนสักหลาดเป็นปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะถูกควบคุมด้วยการแพร่ (diffusion control) สัณฐานวิทยาที่เกิดขึ้นจากการชุบสังกะสีด้วยไฟฟ้าในสารละลายซิงค์เคท เมื่อใช้คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร และ คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร มีลักษณะคล้ายคลึงกัน โดยสัณฐานที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายฟองน้ำเชื่อมต่อกันเป็นโครงข่าย มีโครงสร้างเป็น 3 มิติ และไม่ปรากฏสัณฐานวิทยารูปแบบกิ่งก้าน (dendrite)

5.1.3 การทดสอบประสิทธิภาพจำนวนรอบ (cycle) ของขั้วไฟฟ้าสังกะสี ที่กระแส 10 มิลลิแอมป์ในเซลล์สมมาตร พบว่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานของขั้วไฟฟ้าสังกะสีที่ใช้คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร มีค่าสูงกว่า คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตรเล็กน้อย โดยมีค่าเฉลี่ยเท่ากับร้อยละ 74 และ 72 ตามลำดับ และมีค่าสูงกว่าขั้วไฟฟ้าสังกะสีที่ใช้แผ่นทองแดงเป็นตัวรองรับกระแส ขั้วไฟฟ้าที่ใช้แผ่นทองแดงมีค่าร้อยละ 48 อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานของขั้วไฟฟ้าสังกะสีที่ใช้คาร์บอนสักหลาดยังมีค่าน้อยกว่าขั้วไฟฟ้าสังกะสีที่ใช้ निकเกิลโพลีเมอร์และแผ่นสังกะสี โดยมีค่าเฉลี่ยเท่ากับร้อยละ 95 และ 99 ตามลำดับ

5.1.4 การทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ จากการทดสอบพบว่า ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุของแบตเตอรี่ที่ใช้ตัวรองรับกระแสเป็นคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร มีค่าสูงกว่า คาร์บอนสักหลาด 1 มิลลิเมตรเล็กน้อย โดยมีค่าเท่ากับร้อยละ 85 และ 83 ตามลำดับ และมีค่าเท่ากับแบตเตอรี่ที่ใช้นิกเกิลโพลีเมอร์เป็นตัวรองรับกระแส แต่มีค่าน้อยกว่าแบตเตอรี่ที่ใช้แผ่นทองแดงเป็นตัวรองรับกระแส ซึ่งมีค่าร้อยละ 94 สำหรับประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จ แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้คาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตร มีค่าสูงกว่าคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร และน้อยกว่าแบตเตอรี่ที่ใช้นิกเกิลโพลีเมอร์และแผ่นทองแดงเป็นตัวรองรับกระแส โดยมีเฉลี่ยร้อยละ 37, 32, 39 และ 42 ตามลำดับ

การใช้คาร์บอนสักหลาดเป็นตัวรองรับกระแสจะให้โครงสร้างของขั้วไฟฟ้าสังกะสีเป็นแบบสามมิติซึ่งทำให้มีพื้นที่ผิวสูง นอกจากนี้ไม่ปรากฏลักษณะสัญญาณรูปร่างแบบกิ่งบนขั้วไฟฟ้า มีความเสถียรในการใช้งาน โดยคาร์บอนสักหลาดหนา 3 มิลลิเมตรจะมีประสิทธิภาพการอัด-คายประจุ และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จของแบตเตอรี่สูงกว่าคาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตร มีค่าใกล้เคียงกับขั้วไฟฟ้าสังกะสีที่ใช้นิกเกิลโพลีเมอร์เป็นตัวรองรับกระแส และมีค่าน้อยกว่าขั้วไฟฟ้าสังกะสีที่ใช้แผ่นทองแดงเป็นตัวรองรับกระแสเล็กน้อย

5.2 ข้อเสนอแนะ

สารยึดเกาะ (binder) ที่ใช้สำหรับยึดเกาะระหว่างแผ่นทองแดงและคาร์บอนสักหลาดนั้น มีข้อจำกัดในการใช้งาน ซึ่งพบว่าในระหว่างการทำปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าสารยึดเกาะหลุดออกมาเนื่องจากการเกิดแก๊สไฮโดรเจนบนขั้วไฟฟ้าสังกะสี

ภาคผนวก

ข้อมูลและสมการที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์ที่ใช้คาร์บอนสักหลาดเป็นตัวรองรับกระแสสำหรับขั้วไฟฟ้าสังกะสี

1. การคำนวณประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้า (Coulombic efficiency) ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

จากรูปที่ 23. แสดงโพรไฟล์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยใช้คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตรเป็นตัวรองรับกระแสของขั้วไฟฟ้าสังกะสี ซึ่งสามารถคำนวณประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้าได้ดังนี้

ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้ารอบที่ 1

$$\begin{aligned} \text{coulombic efficiency (\%)} &= \frac{\text{discharge capacity (mAh)}}{\text{charge capacity input (mAh)}} \times 100 \\ &= \frac{1.418(\text{mAh})}{2.5 (\text{mAh})} \times 100 \\ &= 56.73 \% \end{aligned}$$

2. การคำนวณประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จ (round-trip efficiency) ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

จากรูปที่ 23. แสดงโพรไฟล์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยใช้คาร์บอนสักหลาดหนา 1 มิลลิเมตรเป็นตัวรองรับกระแสของขั้วไฟฟ้าสังกะสี ซึ่งสามารถคำนวณประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จได้ดังนี้

ประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จ ที่ 1

$$\begin{aligned} \text{round - trip efficiency (\%)} &= \frac{\text{energy output (Wh}_{\text{out}})}{\text{energy input (Wh}_{\text{in}})} \times 100 \\ &= \frac{1.186 (\text{mWh}_{\text{out}})}{6.185 (\text{mWh}_{\text{in}})} \times 100 \\ &= 19.18\% \end{aligned}$$

บรรณานุกรม

1. Bose, B.K., *Global Energy Scenario and Impact of Power Electronics in 21st Century*. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2013. **60**(7): p. 2638-2651.
2. Caramia, V. and B. Bozzini, *Materials science aspects of zinc-air batteries: a review*. Materials for Renewable and Sustainable Energy, 2014. **3**(2).
3. Omer, A.M., *Green energies and the environment*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. **12**(7): p. 1789-1821.
4. Suren, S. and S. Kheawhom, *Development of a High Energy Density Flexible Zinc-Air Battery*. Journal of The Electrochemical Society, 2016. **163**(6): p. A846-A850.
5. Schmid, M. and M. Willert-Porada, *Electrochemical behavior of zinc particles with silica based coatings as anode material for zinc air batteries with improved discharge capacity*. Journal of Power Sources, 2017. **351**: p. 115-122.
6. Hwang, B., E.-S. Oh, and K. Kim, *Observation of electrochemical reactions at Zn electrodes in Zn-air secondary batteries*. Electrochimica Acta, 2016. **216**: p. 484-489.
7. Fu, J., et al., *Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives*. Adv Mater, 2017. **29**(7).
8. Huong Le, T.X., M. Bechelany, and M. Cretin, *Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: A review*. Carbon, 2017. **122**: p. 564-591.
9. Lee, J., et al., *Improved reversibility of Zn anodes for rechargeable Zn-air batteries by using alkoxide and acetate ions*. Electrochimica Acta, 2016. **199**: p. 164-171.
10. Tan, P., et al., *Flexible Zn- and Li-air batteries: recent advances, challenges, and future perspectives*. Energy Environ. Sci., 2017. **10**(10): p. 2056-2080.
11. Lee, J.-S., et al., *Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air*. Advanced Energy Materials, 2011. **1**(1): p. 34-50.
12. Li, Y. and H. Dai, *Recent advances in zinc-air batteries*. Chem Soc Rev, 2014. **43**(15): p. 5257-75.
13. สุขศรีเมือง, ด.ธ., การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี, in *Materials Characterization*. 2548.
14. Kakaei, K., M.D. Esrafil, and A. Ehsani, *Graphene and Anticorrosive Properties*, in *Graphene Surfaces - Particles and Catalysts*. 2019. p. 303-337.
15. Shi, Y., B. Yang, and P. Liaw, *Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review*. Metals, 2017. **7**(2).
16. Honeychurch, K.C., *Printed thick-film biosensors*, in *Printed Films*. 2012. p. 366-409.
17. Omid, M., et al., *Characterization of biomaterials*, in *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering*. 2017. p. 97-115.
18. Yang, F., et al., *A study of the relationship between coulombic efficiency and capacity degradation of commercial lithium-ion batteries*. Energy, 2018. **145**: p. 486-495.
19. มูลนิธิสถาบันวิจัยเพื่อการพัฒนาประเทศไทย, โครงการศึกษาความเหมาะสมและแนะแนวทางการส่งเสริมอุตสาหกรรมสำรองไฟฟ้าสำหรับโครงข่ายไฟฟ้าของประเทศ. 2561. p. 29.
20. Zafirakis, D.P., *Overview of energy storage technologies for renewable energy systems*, in *Stand-Alone and Hybrid Wind Energy Systems*. 2010. p. 29-80.
21. Wang, K., et al., *Morphology control of zinc regeneration for zinc-air fuel cell and battery*. Journal of Power Sources, 2014. **271**: p. 65-75.

22. Parker, J.F., et al., *Wiring zinc in three dimensions re-writes battery performance—dendrite-free cycling*. Energy Environ. Sci., 2014. **7**(3): p. 1117-1124.
23. Stock, D., et al., *Towards zinc-oxygen batteries with enhanced cycling stability: The benefit of anion-exchange ionomer for zinc sponge anodes*. Journal of Power Sources, 2018. **395**: p. 195-204.
24. Chamoun, M., et al., *Hyper-dendritic nanoporous zinc foam anodes*. NPG Asia Materials, 2015. **7**(4): p. e178-e178.
25. Yan, Z., et al., *Superior cycling stability and high rate capability of three-dimensional Zn/Cu foam electrodes for zinc-based alkaline batteries*. RSC Advances, 2015. **5**(102): p. 83781-83787.
26. Masri, M.N., et al., *Tapioca binder for porous zinc anodes electrode in zinc-air batteries*. Journal of King Saud University - Engineering Sciences, 2015. **27**(2): p. 217-224.
27. Zhang, X.G., *Novel Anode for High Power Zinc-Air Batteries*. ECS Transactions, 2008. **3**(42): p. 1-11.
28. Lin, H.E., C.H. Ho, and C.Y. Lee, *Discharge performance of zinc coating prepared by pulse electroplating with different frequencies for application in zinc-air battery*. Surface & Coating Technology 2017. **319**: p. 378-385.
29. Wei, X., et al., *Impact of anode substrates on electrodeposited zinc over cycling in zinc-anode rechargeable alkaline batteries*. Electrochimica Acta, 2016. **212**: p. 603-613.
30. Hong, W., *A Horizontal Three-Electrode Structure for Zinc-Air Batteries with Long-Term Cycle Life and High Performance*. International Journal of Electrochemical Science, 2016: p. 3843-3851.
31. Shivkumar, R., G.P. Kalaigan, and T. Vasudevan, *Effect of additive on zinc electrode in alkaline battery systems*. Journal of Power sources, 1995. **55**(1): p. 53-62.
32. Xu, M., et al., *Rechargeable Zn-air batteries: Progress in electrolyte development and cell configuration advancement*. Journal of Power Sources, 2015. **283**: p. 358-371.
33. Stamm, J., et al., *Modeling nucleation and growth of zinc oxide during discharge of primary zinc-air batteries*. Journal of Power Sources, 2017. **360**: p. 136-149.
34. Cheng, Y., et al., *A high power density single flow zinc-nickel battery with three-dimensional porous negative electrode*. Journal of Power Sources, 2013. **241**: p. 196-202.
35. Dale A.C. Brownson, C.E.B., *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. 2014: springer.
36. Garcia, G., E. Ventosa, and W. Schuhmann, *Complete Prevention of Dendrite Formation in Zn Metal Anodes by Means of Pulsed Charging Protocols*. ACS Appl Mater Interfaces, 2017. **9**(22): p. 18691-18698.
37. Wang, Y., et al., *Characterization of Ultrasonic-Assisted Electrochemical Deposition of Ni-Co-ZrO₂*. Coatings, 2018. **8**(6).
38. Zhou, X., et al., *Electrochemical Deposition and Nucleation/Growth Mechanism of Ni(-)Co(-)Y(2)O(3) Multiple Coatings*. Materials (Basel), 2018. **11**(7).
39. Pei, P., K. Wang, and Z. Ma, *Technologies for extending zinc-air battery's cyclife: A review*. Applied Energy, 2014. **128**: p. 315-324.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	จิราภรณ์ จักรโนวรรณ
วัน เดือน ปี เกิด	17 ตุลาคม 2534
สถานที่เกิด	กำแพงเพชร
วุฒิการศึกษา	ระดับชั้นมัธยมศึกษาต้นและปลาย โรงเรียนภูเขียว จังหวัดชัยภูมิ ระดับอุดมศึกษาจบการศึกษาปริญญาตรีที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ที่อยู่ปัจจุบัน	274/2 หมู่ 2 ตำบลฝักปึง อำเภอกุฉินารายณ์ จังหวัดชัยภูมิ
ผลงานตีพิมพ์	Zinc deposited on carbon felt electrode for secondary zinc-air batteries