# เส้นใยเหล็กเพื่อเป็นตัวรับกระแสบนขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลแบบทุติยภูมิ

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

นายกฤษดา จิรสัตยาภรณ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2561

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย
The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.
6070111121_3556957818

Iron fiber as anode current collector for secondary zinc-nickel battery

Mr. Kridsada Jirasattayaporn

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 2018

Copyright of Chulalongkorn University

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

| | |
|---|---|
| หัวข้อวิทยานิพนธ์ | เส้นใยเหล็กเพื่อเป็นตัวรับกระแสบนขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลแบบทุติยภูมิ |
| โดย | นายกฤษดา จิรสัตยาภรณ์ |
| สาขาวิชา | วิศวกรรมเคมี |
| อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก | รองศาสตราจารย์ ดร.สุรเทพ เขียวหอม |

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

................................................................ คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

................................................................ ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อมรชัย อาภรณ์วิชานพ)

................................................................ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร.สุรเทพ เขียวหอม)

................................................................ กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พลัง บำรุงสกุลสวัสดิ์)

................................................................ กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรชัย บำรุงศรี)

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

กฤษดา จิรสัตยาภรณ์ : เส้นใยเหล็กเพื่อเป็นตัวรับกระแสบนขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลแบบทุติยภูมิ. ( Iron fiber as anode current collector for secondary zinc-nickel battery ) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.สุรเทพ เขียวหอม

ปัจจุบันแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลกลับมาได้รับความสนใจอีกครั้ง ข้อจำกัดของแอโนดสังกะสีคือ สังกะสีมีความสามารถในการประจุกลับต่ำ โฟมนิกเกิลมักถูกใช้เป็นตัวรับกระแสฝั่งแอโนดเพราะว่ามีพื้นที่ผิวสูง และมีเสถียรภาพที่ดี แต่ด้วยต้นทุนที่สูงส่งผลให้ไม่มีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง เส้นใยเหล็กเป็นอีกทางเลือกหนึ่งเพราะมีพื้นที่ผิวสูง ต้นทุนต่ำและมีความปลอดภัย ในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาเส้นใยเหล็กเพื่อเป็นตัวรับกระแสฝั่งแอโนดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลแบบทุติยภูมิ ขั้วอิเล็กโทรดเส้นใยเหล็กถูกเตรียมด้วยการติดเส้นใยเหล็กบนแผ่นทองแดงด้วยกราไฟต์ / พีวีดีเอฟที่เป็นตัวเชื่อมประสาน (อัตราส่วนน้ำหนักกราไฟต์ต่อพีวีดีเอฟเท่ากับ 85:15) สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 6 โมลาร์ถูกใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กถูกศึกษาด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตทรี และเทคนิคอิมพีแดนซ์ นอกจากนี้ยังศึกษาผลของซิงค์ออกไซด์ และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตที่เติมลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และทดสอบด้วยโครโนแอมเพอโรเมตทรีในช่วงศักย์ไฟฟ้าจาก -1.45 ถึง -1.60 โวลต์เทียบกับปรอท/ปรอทออกไซด์ นอกจากนั้นสัญฐานวิทยาของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซิงค์เคทมีลักษณะคล้ายฟองน้ำ ก้อนหกเหลี่ยม และเดรนไดรต์ ยิ่งไปกว่านั้นประสิทธิภาพของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กเป็นตัวรับกระแสถูกศึกษาในระบบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่าในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุ และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เท่ากับร้อยละ 80.99 และ 39.73 ตามลำดับ นอกจากนี้แบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลแสดงค่าการคายประจุสูงสุดเท่ากับ 174.85 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัม ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุ และในแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล ประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เท่ากับร้อยละ 92.36 และ 82.99 ตามลำดับ โดยภาพรวมเส้นใยเหล็กเป็นวัสดุที่ให้ผลที่ดีในการใช้งานเป็นตัวรับกระแสสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล

| | | |
|---|---|---|
| สาขาวิชา | วิศวกรรมเคมี | ลายมือชื่อนิสิต ............................................... |
| ปีการศึกษา | 2561 | ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก ............................. |

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

\# \# 6070111121 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEYWORD: zinc-nickel battery, ironfiber

Kridsada Jirasattayaporn : Iron fiber as anode current collector for secondary zinc-nickel battery . Advisor: Assoc. Prof. SOORATHEP KHEAWHOM

Recently, a zinc-nickel battery receives renewed attention. One of the zinc anode limitations is its terrible rechargeability. Nickel foam is frequently used as an anode current collector due to its high surface area and stability. Nevertheless, its high cost limits its wide application. Iron fiber is an alternative choice. Iron fiber exhibits high surface area at low cost with intrinsic safety. This work aims at investigating iron fiber as the anode current collector for secondary zinc-nickel batteries. Iron fiber electrode was prepared by attaching iron fiber on a copper sheet using graphite/PVDF binder (weight ratio of graphite to PVDF at 85:15). 6 M of potassium hydroxide was used as the electrolyte. The electrochemical properties of zinc deposited on iron fiber were investigated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy technique. Also, the effects of zinc oxide and sodium dodecyl sulfate added to the electrolyte were investigated. The chronoamperometry experiments have been carried out a range of potential, i.e., from -1.45 to -1.60 V vs. Hg/HgO. Besides, the morphology of zinc deposited on iron fiber from zincate electrolyte showed spongy, boulder, and dendrite. Also, the efficiency of zinc deposited on iron fiber as the anode current collector was investigated in a zinc-air battery system. The results showed that the coulombic and round-trip efficiencies were 80.99% and 39.73% at 10 mA/cm$^2$, respectively. Moreover, the zinc-nickel battery showed a maximum discharge capacity of 174.85 mAh/g. Coulombic efficiency and round-trip efficiency of zinc-nickel battery are 92.36% and 82.99% at 10 mA/cm$^2$, respectively. Overall, iron fiber is a promising material to be used as a current collector for zinc-nickel batteries.

| | | |
|---|---|---|
| Field of Study: | Chemical Engineering | Student's Signature .............................. |
| Academic Year: | 2018 | Advisor's Signature ............................. |

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

# กิตติกรรมประกาศ

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

ขอขอบพระคุณอาจารย์ ผศ.ดร.อมรชัย อาภรณ์วิชานพ ผศ.ดร.พลัง บำรุงสกุลสวัสดิ์ และ ผศ.ดร.พรชัย บำรุงศรี ซึ่งเป็นคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่ให้คำปรึกษา และคำแนะนำในการแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์มีความถูกต้องสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณนายกิจชัย กาญจนประภากุล และนางสาวสิรินุช นันทพงษ์ สำหรับคำปรึกษาที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย และกระบวนการการงานวิจัย รวมถึงสมาชิกทุกท่านในแลปแอลซีอีที่ช่วยเหลือเกื้อกูลตลอดมา

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณบิดามารดา และครอบครัว ซึ่งเปิดโอกาสให้ได้รับการศึกษาเล่าเรียน ตลอดจนคอยช่วยเหลือและให้กำลังใจผู้วิจัยเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

กฤษดา จิรสัตยาภรณ์

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

# สารบัญ

หน้า


บทคัดย่อภาษาไทย ........ ค

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ........ ง

กิตติกรรมประกาศ ........ จ

สารบัญ ........ ฉ

สารบัญตาราง ........ ญ

สารบัญรูปภาพ ........ ฎ

บทที่ 1 บทนำ ........ 1

1.1 ที่มาและความสำคัญ ........ 1

1.2 วัตถุประสงค์ ........ 2

1.3 ขอบเขตการทดลอง ........ 2

1.4 ตารางแผนงาน ........ 5

บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง ........ 6

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง ........ 6

2.1.1 ขั้วสังกะสีในแบตเตอรี่อัลคาไลน์ ........ 6

2.1.2 กลไกปฏิกิริยาของสังกะสีในแบตเตอรี่อัลคาไลน์ ........ 6

2.1.3 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ........ 9

2.1.4 สารลดแรงตึงผิว ........ 11

2.1.4.1 สารลดแรงตึงผิวกลุ่มประจุลบ ........ 12

2.2 เครื่องมือและเทคนิคการวิเคราะห์ ........ 12

2.2.1 การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า (electrochemical analysis) ........ 12

2.2.1.1 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตทรี (cyclic voltammetry) ........ 12



3556957818 CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

2.2.1.2 เทคนิคการวัดทาเฟลโพลาไรเซชัน (Tafel polarization) ..... 13
2.2.1.3 เทคนิคการวัดอิมพิแดนซ์ (electrochemical impedance spectroscopy) ..... 14
2.2.2 การวิเคราะห์เชิงคุณลักษณะ (characterization ) ..... 17
2.2.2.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ..... 17
2.2.2.2 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ ..... 18
2.2.3 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์ไฟฟ้า ..... 18
2.2.3.1 ประสิทธิภาพของการอัด-คายประจุไฟฟ้า (coulombic efficiency) ..... 18
2.2.3.2 ประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จ (round-trip efficiency). 19
2.3 เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ..... 19
2.3.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุรองรับสังกะสี ..... 19
2.3.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์ที่มีผลต่อขั้วสังกะสี และประสิทธิภาพทางไฟฟ้า ..... 20
2.3.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล ..... 21
บทที่ 3 ระเบียบงานวิจัย ..... 24
3.1 การเตรียมตัวรองรับกระแส ..... 24
3.2 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ..... 25
3.3 การเตรียมนิกเกิลไฮดรอกไซด์ ..... 25
3.4 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวรองรับกระแสฝั่งแอโนด ..... 26
3.4.1 การทดสอบปฏิกิริยาของโลหะบนตัวรองรับกระแส ..... 26
3.4.1.1 เทคนิคการวัดทาเฟลโพลาไรเซชันบนตัวรองรับกระแส ..... 26
3.4.1.2 เทคนิคไซคลิกโวแทมเมตทรีบนตัวรองรับกระแส ..... 26
3.4.2 การทดสอบปฏิกิริยาของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบเติมสารเติมแต่ง ..... 26
3.4.2.1 เทคนิคการวัดอิมพิแอนซ์ของสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก ..... 27

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

3.4.2.2 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีของสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก ............................27

3.4.3 การทดสอบเส้นใยเหล็กด้วยปฏิกิริยาของสังกะสีในสารละลายซิงค์เคทไอออน ......27

3.4.4 การทดสอบการชุบสังกะสีด้วยไฟฟ้าบนเส้นใยเหล็ก ..............................................28

3.5 การประกอบและการทดสอบของสังกะสีบนตัวรองรับด้วยเทคนิคอัด-คายประจุไฟฟ้า (Galvanostatic) ..........................................................................................................28

3.5.1 เทคนิคการวัดรอบการประจุไฟฟ้า และคายประจุไฟฟ้า (Cycle) ของขั้วสังกะสีด้วยเซลล์สมมาตร ..........................................................................................................28

3.5.2 เทคนิคการวัดรอบการประจุไฟฟ้า และคายประจุไฟฟ้า (Cycle) ของขั้วสังกะสี ด้วยแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ...........................................................................................29

3.6 การประกอบและการทดสอบของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล (Zn-Ni battery) ......................30

บทที่ 4 ผลการทดลอง และอภิปลายผล ..........................................................................................31

4.1 ผลการขึ้นรูปของตัวรองรับกระแสจากเส้นใยเหล็ก ...........................................................31

4.2 ผลการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าของขั้วแอโนดสังกะสี..............................................................32

4.2.1 การทดสอบไซคลิกโวแทมเมตทรีและโพลาไรเซชันของโลหะบนตัวรองรับ ..........32

4.2.2 ผลของการเติมสารเติมแต่งในสารละลายอิเล็กโทรไลต์...........................................34

4.2.3 การทดสอบไซคลิกโวแทมมทรีของเส้นใยเหล็กในสารละลายซิงค์เคทไอออน .......38

4.2.4 การทดสอบรีดักชันของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กด้วยวิธีโครโนแอมเพอร์โรเมตทรี ...43

4.3 ผลการวิเคราะห์การอัด-คายประจุไฟฟ้าของขั้วแอโนดสังกะสี ..........................................46

4.3.1 การอัด-คายประจุไฟฟ้าของขั้วแอโนดสังกะสีของเซลล์สมมาตร ............................46

4.3.2 การอัด-คายประจุไฟฟ้าของขั้วแอโนดสังกะสีของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ............48

4.4 การทดสอบปฏิกิริยาของขั้วนิกเกิลไฮดรอกไซด์..............................................................51

4.5 การทดสอบการวัดรอบการประจุไฟแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลไฮดรอกไซด์ .......................53

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง ...............................................................................................................57

5.1 สรุปผลการทดลองขั้วไฟฟ้าสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก ............................................................57

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

5.2 ข้อเสนอแนะ ....................................................................................................58

ภาคผนวก ....................................................................................................59

บรรณานุกรม ....................................................................................................63

ประวัติผู้เขียน ....................................................................................................69

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

# สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1. องค์ประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ....4

ตารางที่ 2. องค์ประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล....4

ตารางที่ 3. เปรียบเทียบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสีชนิดต่าง ๆ ....6

ตารางที่ 4. เปรียบเทียบขั้วแอโนดสังกะสีในสารละลายอัลคาไลน์ ....23

ตารางที่ 5. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ทดสอบ....27

ตารางที่ 6 พารามิเตอร์การกัดกร่อนของโลหะในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์....34

ตารางที่ 7 ค่ากระแสสูงสุด ($i_{pa}$) ของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กในสารละลายอิเล็กโทรไลต์....37

ตารางที่ 8 ค่าความต้านทานของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างๆ ....38

ตารางที่ 9. ค่าความต้านทานจากอิมพิแดนซ์ของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลแบบทุติยภูมิ ....56

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

## สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 1. แผนภาพแสดงปฏิกิริยาของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล.....7

รูปที่ 2. การเกิดชั้นฟิล์มปกคลุมของขั้วไฟฟ้าสังกะสี ก).การแพร่ของไฮดรอกไซด์ไอออน และสารประกอบซิงค์เคทไอออน ข).การรวมตัวของพอลิเมอร์ซิงค์เคท และการเกิดชั้นฟิล์ม ค).การเกิดชั้นฟิล์มสีขาวของซิงค์ออกไซด์ ง).การเกิดชั้นฟิล์มสีดำของซิงค์ออกไซด์ .....8

รูปที่ 3. คุณสมบัติของสังกะสีในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ [18] .....10

รูปที่ 4. เสถียรภาพของซิงค์เคทไอออนในสารละลายพีเอช 11-15 [20] .....10

รูปที่ 5. โครงสร้างสารลดแรงตึงผิว.....11

รูปที่ 6. ชนิดของสารลดแรงตึงผิว .....11

รูปที่ 7. ไซคลิกโวลแทมเมตทรีของสังกะสีในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ [23].....13

รูปที่ 8. เส้นโค้งโพลาไรเซชันสำหรับการกัดกร่อนของโลหะ .....14

รูปที่ 9. กราฟไนควิสท์ข้อมูลอิมพิแดนซ์ที่ความถี่ต่ำจะอยู่ตรงด้านขวามือของกราฟ และความถี่สูงอิมพิแดนซ์จะอยู่ทางด้านซ้ายมือของกราฟ (ตำแหน่ง 0) บนเส้นกราฟไนควิสท์ .....15

รูปที่ 10. วงจร และกราฟไนควิสท์แสดงข้อมูลอิมพิแดนซ์ของตัวต้านทานอย่างง่าย.....16

รูปที่ 11. วงจร และกราฟไนควิสท์แสดงข้อมูลอิมพิแดนซ์ของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (electrochemical reaction interface).....16

รูปที่ 12. วงจร และกราฟไนควิสท์การถ่ายเทมวลสาร หรือวอร์เบิร์กแบบอนันต์ .....17

รูปที่ 13. การชุบโลหะด้วยไฟฟ้าในสารละลายซิงค์ซัลเฟต 1 โมลาร์ .....24

รูปที่ 14. การต่อเซลล์สมมาตรของสังกะสี (symmetric test cell) .....29

รูปที่ 15. การต่อเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (zinc-air battery) .....29

รูปที่ 16. องค์ประกอบแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล .....30

รูปที่ 17. ตัวรับกระแสเส้นใยเหล็กสำหรับขั้วแอโนด.....31

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

รูปที่ 18. ไซคลิกโวลแทมเมตทรีของแผ่นทองแดง และเส้นใยเหล็กที่อัตราสแกน 7 มิลลิโวลต์ ในช่วง -1.70 ถึง -0.5 มิลลิโวลต์ ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์..33

รูปที่ 19. ทาเฟลโพลาไรเซชันของแผ่นทองแดง เส้นใยเหล็ก และแผ่นสังกะสี ..............................34

รูปที่ 20. การเติมสารเติมแต่งในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ ก). ไซคลิกโวล-แทมเมตทรีของขั้วสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก ที่อัตราสแกน 7 มิลลิโวลต์ ในช่วง -1.70 ถึง -0.5 มิลลิโวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ข). อิมพิแดนซ์ของขั้วสังกะสีบนเส้นใยเหล็กที่ความถี่เริ่มต้น 100 กิโลเฮิร์ตส์ ถึง 0.1 เฮิรตส์..........................................................................................................36

รูปที่ 21. การทดสอบไซคลิกโวแทมเมตทรีแบบวนซ้ำของตัวรองรับเส้นใยเหล็กในสารละลายโพแทสเซียมความเข้มข้น 6 โมลาร์ และซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ ก).5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ข).7 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ค).10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ง).15 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จ).20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ...................................................................................................................39

รูปที่ 22. ค่ากระแสสูงสุด (anodic current density peak) ของสังกะสีจากสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 6 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ 0.24 โมลาร์บนเส้นใยเหล็ก ในรอบที่ 1, 5 และ 10 ที่อัตราการสแกน 5, 7, 10, 15 และ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที.................................................................................41

รูปที่ 23. การทดสอบไซคลิกโวแทมเมตทรีแบบวนซ้ำของตัวรองรับเส้นใยเหล็กในสารละลายโพแทสเซียมความเข้มข้น 6 โมลาร์ ซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต 0.2 มิลลิโมลาร์ก).5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ข).7 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ค).10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ง).15 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จ).20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที...........................................................................42

รูปที่ 24. ค่ากระแสสูงสุด (anodic current density peak) ของสังกะสีจากสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 6 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ 0.24 โมลาร์ + โซเดียวโดเดซิลซัลเฟตบนเส้นใยเหล็ก ในรอบที่ 1, 5 และ 10 ที่อัตราการสแกน 5, 7, 10, 15 และ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที.....................................43

รูปที่ 25. โครโนแอมเพโรเมตทรีของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ และซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.45 ถึง -1.60 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (ก) ไม่เติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (ข) เติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต.45

รูปที่ 26. ลักษณะสัณฐานวิทยาของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กที่เวลา 30 นาทีด้วยศักย์ไฟฟ้าคงที่เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (ก) -1.45 (ข) -1.50 (ค) -1.55 (ง) -1.60 ในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 6 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ 0.24 โมลาร์ + โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต 0.2 มิลลิโมลาร์ ............................................46

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

รูปที่ 27. ค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กที่ความหนาแน่นกระแสในการอัด-คายประจุ 10, 25 และ 50 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 100 รอบ ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ ....47

รูปที่ 28. ค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กที่ความหนาแน่นกระแสในการอัด-คายประจุ 10, 25 และ 50 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 100 รอบ ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ + โซเดียมโดเดซิลซัลเฟตความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์ ....48

รูปที่ 29. การอัด-คายประจุของขั้วไฟฟ้ารองรับนิกเกิลโฟม และเส้นใยเหล็กในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ก).ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุสังกะสี และประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จใน 200 รอบ ข).ค่าเฉลี่ยประสิทธิภาพการอัด-คายประจุสังกะสี และประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จในรอบที่ 25-100....49

รูปที่ 30. การอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ความหนาแน่นกระแส 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ ซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต ความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์ ก). ตัวรองรับนิกเกิลโฟม ข). ตัวรองรับเส้นใยเหล็ก....50

รูปที่ 31. ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเบตา-นิกเกิลไฮดรอกไซด์ ....51

รูปที่ 32. ไซคลิกโวลแทมเมตทรีของนิกเกิลไฮดรอกไซด์ในช่วง 0 ถึง 0.7 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ ก). อัตราการสแกน 1,2,4,6,8 และ 10 มิลลิเมตรต่อวินาที ข). ความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของนิกเกิลไฮดรอกไซด์/นิกเกิลออกซีไฮดรอกไซด์ ....52

รูปที่ 33. การอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลที่ความหนาแน่นกระแส 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรด้วยตัวรองรับเส้นใยเหล็กในสารละลายโพแทสแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 6 โมลาร์ ซิงค์ออกไซด์ 0.24 โมลาร์ และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต 0.2 มิลลิโมลาร์ ก). โปรไฟล์ของแบตเตอรี่สังกะสีนิกเกิลในรอบต่างๆ ข). ความจุไฟฟ้าจำเพาะ ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้า และการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จของแบเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล....54

รูปที่ 34. อิมพิแดนซ์ของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลแบบทุติยภูมิ ที่ความถี่เริ่มต้น 100 กิโลเฮิร์ตส์ ถึง 0.1 เฮิรตส์ ในรอบที่ 1, 2, 3, 30 และ 100....55

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

# บทที่ 1

# บทนำ

## 1.1 ที่มาและความสำคัญ

พลังงานเชื้อเพลิงจากฟอสซิลก่อให้เกิดปรากฏการณ์ก๊าซเรือนกระจก (greenhouse effect) เป็นสาเหตุของการเกิดมลภาวะทางอากาศ และทำลายสิ่งแวดล้อม การใช้พลังงานทดแทน (renewable energy) จึงเป็นอีกทางเลือก เพื่อทดแทนเชื้อเพลิงจากฟอสซิลที่มีอยู่อย่างจำกัด ไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และสามารถนำมาใช้เชิงพาณิชย์ แหล่งพลังงานทดแทนที่สำคัญ ได้แก่ พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ เป็นต้น ซึ่งเป็นพลังงานสะอาด (clean energy) ในปัจจุบันมีความต้องการใช้พลังงานสะอาดอย่างแพร่หลาย และให้ความสำคัญกับการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม รวมทั้งการจัดการระบบกักเก็บพลังงานให้มีประสิทธิภาพ [1]

ระบบกักเก็บพลังงาน (energy storage) เป็นส่วนหนึ่งของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น แบตเตอรี่โทรศัพท์มือถือ กล้องถ่ายรูปดิจิตอล หรือคอมพิวเตอร์แบบพกพา รวมทั้งรถยนต์พลังงานไฟฟ้า (electric vehicles) ระบบกักเก็บพลังงานที่ใช้กันอย่างแพร่หลายได้แก่ แบตเตอรี่ลิเธียมไอออน (lithium-ion battery) จุดเด่นของแบตเตอรี่ลิเธียมไอออนคือเป็นระบบกักเก็บพลังงานที่มีความหนาแน่นของกระแสสูง และอายุการใช้งานที่ยาวนาน อย่างไรก็ตามแบตเตอรี่ลิเธียมไอออนมีข้อจำกัดในด้านต้นทุนการผลิตที่สูง ความปลอดภัยต่ำ เนื่องจากลิเธียมสามารถติดไฟได้ง่าย ดังนั้นการเลือกใช้ระบบกักเก็บพลังงานที่มีความปลอดภัยสูง และเป็นที่ยอมรับในภาคอุตสาหกรรม เช่น แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (zinc-air battery) แบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล (zinc-nickel battery) [2] และแบตเตอรี่สังกะสีไอออน (zinc-ion battery) [3] เป็นแบตเตอรี่ชนิดอัดประจุซ้ำได้ (rechargeable batteries) มีศักยภาพสูงในการนำไปใช้งาน ข้อดีการเลือกใช้สังกะสีในแบตเตอรี่คือ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีเสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมี และความหนาแน่นพลังงานสูง

แบตเตอรี่สังกะสีชนิดอัลคาไลน์ เช่น แบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลประกอบด้วย 3 ส่วนคือ ขั้วแอโนดสังกะสี สารละลายอิเล็กโทรไลต์ และขั้วแคโทดนิกเกิลไฮดรอกไซด์ [4] และแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีโครงสร้างเหมือนกับแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล แต่ใช้ขั้วแคโทดเป็นขั้วอากาศ การผันกลับของสังกะสีจะต้องมีตัวรองรับกระแส (current collector) ของขั้วแอโนด โดยทั่วไปนิยมใช้แผ่นตะกั่ว (Pb) และแคดเมียม (Cd) ในอุตสาหกรรมแบตเตอรี่ ซึ่งตะกั่ว และแคดเมียมเป็นพิษต่อ

3556957818 CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

สิ่งแวดล้อม แผ่นนิกเกิลโฟม (Ni-foam) เป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่นิยมใช้เป็นตัวรองรับกระแส โดยไอออนของสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ($Zn^{2+}$) สามารถยึดเกาะบนแผ่นนิกเกิลโฟมขณะอัดประจุไฟฟ้าในแบตเตอรี่ (charging process) ได้ดี อย่างไรก็ตามนิกเกิลโฟมมีราคาสูง กำลังการผลิตไม่เพียงพอต่อการใช้งาน และเป็นวัสดุที่สามารถเกิดปฏิกิริยาของก๊าซไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction) ของขั้วแอโนดสังกะสีหลังจากปฏิกิริยาผันกลับ [5] การเลือกใช้ตัวรองรับกระแสที่สามารถทดแทนการใช้นิกเกิลโฟม คือ วัสดุที่หาได้ง่าย ราคาถูก มีความสามารถในการอัดประจุสังกะสีบนตัวรองรับกระแสได้ดี และเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมน้อย จึงเป็นทางเลือกในการพัฒนานวัตกรรมสำหรับระบบกักเก็บพลังงาน

ปัจจุบันมีการพัฒนาตัวรองรับกระแสจากวัสดุต่างๆ เพื่อลดปัญหาจากการเกิดเดนไดรท์ (dendrite growth) และการกัดกร่อนของสังกะสี (suppress zinc corrosion) [6] เส้นใยเหล็กเป็นวัสดุที่หาได้ง่าย ราคาถูก และสามารถพัฒนาให้เป็นตัวรองรับกระแสของสังกะสีในภาระที่มีโหลดกำลังสูง วัสดุพี่มีรูพรุน หรือพื้นที่ผิวสัมผัสสูง เช่น แผ่นโลหะโฟม (metal foam) และเส้นใยกราไฟต์ (graphite felt) [7] เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้ให้ความสนใจเกี่ยวกับตัวรองรับกระแสของสังกะสีแอโนดจากวัสดุทดแทน โดยใช้เส้นใยเหล็ก (iron fiber) เป็นตัวรองรับกระแสสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีในสารละลายชนิดอัลคาไลน์

## 1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อสร้างตัวรองรับกระแสโดยใช้เส้นใยเหล็ก และศึกษาประสิทธิภาพการฟื้นฟูสังกะสีบนตัวรองรับกระแส

1.2.2 เพื่อพัฒนาแบตเตอรี่นิกเกิล-สังกะสีที่สามารถผันกลับสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก

## 1.3 ขอบเขตการทดลอง

1.3.1 เตรียมตัวรองรับกระแสเส้นใยเหล็กขนาด 20 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตรกระจายบนแผ่นทองแดง โดยใช้สารยึดเกาะในอัตราส่วนระหว่างกราไฟต์ต่อ PVDF = 85 : 15 และชุบโลหะสังกะสีในสารละลายซิงค์ซัลเฟต ($ZnSO_4$) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ด้วยความหนาแน่นกระแส 20 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรของทองแดง ($mA/cm^2_{Cu}$)

1.3.2 การทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วแอโนด โดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทม-เมทรี (Cyclic voltammetry) ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -1.8 ถึง -0.8 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้า

3556957818 CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

อ้างอิง ที่อัตราการสแกน (Scan rate) 5, 7, 10, 15 และ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (mV $s^{-1}$) เทคนิคการวัดอิมพิแดนซ์ (electrochemical impedance spectroscopy) ในช่วงความถี่ 10 กิโลเฮิรตซ์ (kHz) ถึง 0.1 เฮิรตซ์ (Hz) แอมพลิจูด 10 มิลลิโวลต์ (mV)

1.3.3 การทดสอบปฏิกิริยารีดักชันของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอร์-โรเมตทรี (chronoamperometry) ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.45, -1.50, -1.55 และ -1.60 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

1.3.4 ทดสอบประสิทธิภาพจำนวนรอบ (cycle) ของขั้วไฟฟ้าสังกะสีแอโนดด้วยเทคนิคการอัด-คายประจุไฟฟ้าด้วยกระแสคงที่ (galvanostatic change - discharge) ที่กระแส 10, 25 และ 50 มิลลิแอมป์ (mA)

1.3.5 ทดสอบประสิทธิภาพการอัด-คายประจุของสังกะสี และประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยการวัดรอบการอัด-คายประจุไฟฟ้าที่กระแส 10 มิลลิแอมป์บนตัวรองรับเส้นใยเหล็ก และแผ่นนิกเกิลโฟม

1.3.6 ทดสอบประสิทธิภาพการอัด-คายประจุ และประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จของสังกะสีในแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล โดยการวัดรอบการประจุไฟฟ้า (capacity) ระหว่าง 1.55 ถึง 1.95 โวลต์ที่อุณหภูมิห้อง

1.3.7 องค์ประกอบต่างๆ ของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล แสดงดังตารางที่ 1 และ 2

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

**ตารางที่ 1.** องค์ประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

| **องค์ประกอบ** | **วัสดุ** |
|---|---|
| ขั้วแอโนด | แผ่นนิกเกิลโฟม และเส้นใยเหล็กกระจายบนแผ่นทองแดง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มิลลิเมตร |
| สารละลายอิเล็กโทรไลต์ | สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 6 โมลาร์ ซิงค์ออกไซด์ 0.24 โมลาร์ และ โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต 0.2 มิลลิโมลาร์ |
| ขั้วแคโทด | ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst layer) :<br>ผงคาร์บอน BP2000 ต่อแมกกานีสไดออกไซด์ ($MnO_2$) เท่ากับ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ ผสมกับสารยึดเกาะ พอลิสไตรีนโคบิวตะไดอีนในโทลูอีน 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และทาลงบนแผ่นนิเกิลโฟม<br>ชั้นการแพร่ก๊าซ (gas diffusion layer) :<br>คาร์บอนAB50R ต่อพอลิเททระฟลูออโรเอทิลีน เท่ากับ 40:60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งจะใช้เอทานอลเป็นสารละลาย และทาลงบนแผ่นนิเกิลโฟม |

**ตารางที่ 2.** องค์ประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล

| **องค์ประกอบ** | **วัสดุ** |
|---|---|
| ขั้วแอโนด | ขั้วสังกะสีเตรียมด้วยวิธีการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (electroplating) โดยใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟต 1 โมลาร์ (zinc sulfate, $ZnSO_4$) บนเส้นใยเหล็ก |
| สารละลายอิเล็กโทรไลต์ | สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 6 โมลาร์ ซิงค์ออกไซด์ 0.24 โมลาร์ และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต 0.2 มิลลิโมลาร์ |
| ขั้วแคโทด | ขั้วนิกเกิลเตรียมด้วย นิกเกิลไฮดรอกไซด์ ($Ni(OH)_2$), Timcal KS6 และพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) ในอัตราส่วน 85 : 10 : 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนแผ่นนิกเกิลโฟม |

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

**1.4 ตารางแผนงาน**

| ลำดับ | กิจกรรม | แผนงานปี พ.ศ. 2561 - 2562 | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | สิงหาคม | กันยายน | ตุลาคม | พฤศจิกายน-ธันวาคม | มกราคม - กุมภาพันธ์ | มีนาคม - เมษายน | พฤษภาคม - มิถุนายน |
| 1 | ศึกษาบทความวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดอัลคาไลน์ | ■ | ■ | ■ | | | | |
| 2 | ทดสอบปฏิกิริยาของขั้วสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | |
| 3 | ออกแบบ และวางแผนการทดลอง | | | ■ | ■ | | | |
| 4 | ทดสอบการทำงานของแบตเตอรี่นิกเกิล - สังกะสี | | | | | ■ | ■ | ■ |
| 5 | รวบรวมข้อมูล และเขียนวิทยานิพนธ์ | | | | | | ■ | ■ |

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

# บทที่ 2
# ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

## 2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

### 2.1.1 ขั้วสังกะสีในแบตเตอรี่อัลคาไลน์

เซลล์ไฟฟ้าทุติยภูมิ (secondary cell) หรือแบตเตอรี่ประจุไฟฟ้าซ้ำ (rechargeable battery) ที่มีขั้วไฟฟ้าเป็นสังกะสีแอโนด เช่น แบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล (zinc-nickel battery) สังกะสี-โบรมีน (zinc-bromine battery) และแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (zinc-air battery) เป็นต้น ข้อดีการใช้สังกะสีแอโนดในแบตเตอรี่มีหลายประการ เช่น ความหนาแน่นพลังงาน (energy density) สูง เสถียรภาพการใช้งาน (cyclic stability) ดี ความเป็นพิษน้อย ต้นทุนการผลิตต่ำ และปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของสังกะสีสามารถผันกลับได้ดี (electrochemical reversibly) แต่ข้อจำกัดการใช้สังกะสีเป็นขั้วแอโนด คือ การนำไฟฟ้าไม่ดี เนื่องจากพื้นผิวสัมผัสของอนุภาคมีการเปลี่ยนแปลง การเกิดชั้นฟิล์มคลุมผิว (passivation) และการกัดกร่อน (self-discharge) เมื่อมีการคายประจุ การเกิดเดนไดรต์ (dendrite growth) หลังจากอัดประจุ ส่งผลให้สมรรถนะการทำงานแย่ลง ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสีแต่ละชนิดจะให้แรงดันไฟฟ้าเริ่มต้น ประสิทธิภาพพลังงาน ประสิทธิภาพในการอัด-คายประจุ ดังตารางที่ 3

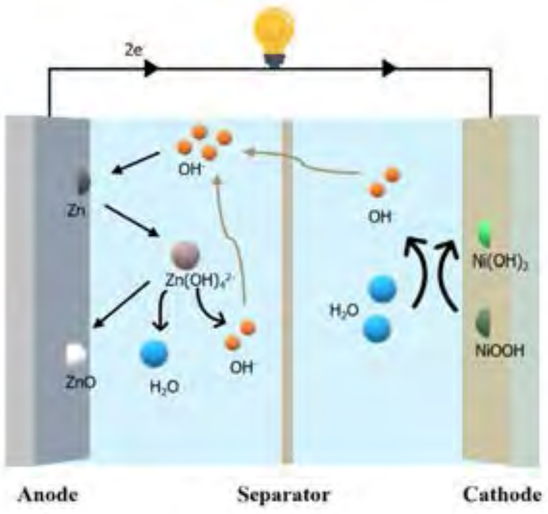
**ตารางที่ 3.** เปรียบเทียบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสีชนิดต่าง ๆ

| ชนิดแบตเตอรี่ | แรงดันไฟฟ้าเริ่มต้น (OCV) (โวลต์) | ประสิทธิภาพพลังงาน (%) | ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุ (%) | ประสิทธิภาพแรงดันไฟฟ้า (%) | อ้างอิง |
|---|---|---|---|---|---|
| แบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล | 1.73 | 80 | 95 | 88 | [8] |
| แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ | 1.32 | 72 | 97 | 74 | [9] |
| แบตเตอรี่สังกะสี-วานาเดียม | 1.70 | 64 | 96 | 66 | [10] |
| แบตเตอรี่สังกะสี-โบรมีน | 1.67 | 77 | 79 | 98 | [11] |
| แบตเตอรี่สังกะสี-พอลิเมอร์ | 1.26 | 91 | 99 | 91 | [12] |

### 2.1.2 กลไกปฏิกิริยาของสังกะสีในแบตเตอรี่อัลคาไลน์

ปฏิกิริยาของขั้วแอโนดสังกะสีในแบตเตอรี่อัลคาไลน์เกิดขึ้นเมื่อมีการจ่ายประจุไฟฟ้า (discharge) ในแบตเตอรี่ โดยขั้วสังกะสีจะเกิดปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออน ($OH^-$) จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เช่น ปฏิกิริยาของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล ดังรูปที่ 1.

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12




**รูปที่ 1.** แผนภาพแสดงปฏิกิริยาของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล

ขั้วแอโนด : $Zn + 4OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$

$E^0$ = -1.250 V. vs. standard hydrogen electrode (SHE) (1)

$Zn(OH)_4^{2-} \rightleftharpoons ZnO + H_2O + 2OH^-$ (2)

ขั้วแคโทด : $2\beta\text{-}NiOOH + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2\beta\text{-}Ni(OH)_2 + 2OH^-$

$E^0$ = +0.49 V. vs. SHE (3)

ปฏิกิริยารวม $Zn + 2\beta\text{-}NiOOH + H_2O \rightleftharpoons 2ZnO + 2\beta\text{-}Ni(OH)_2$

$E^0_{cell}$ = +1.74 V (4)

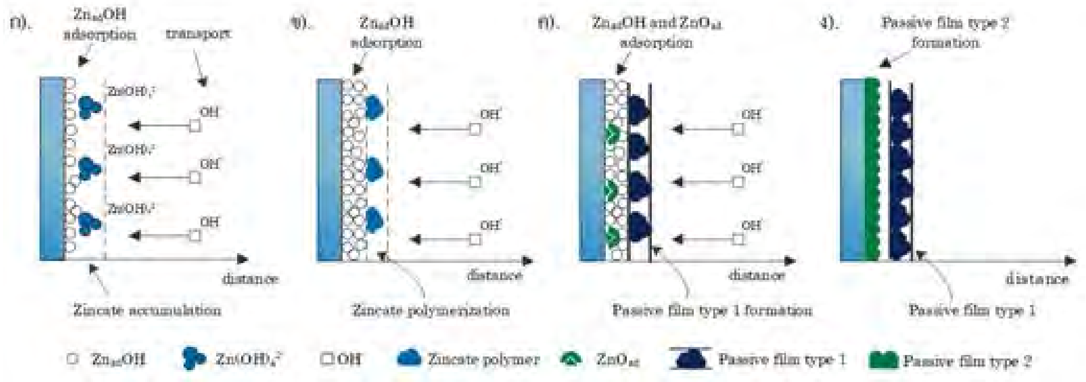
ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของสังกะสีเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ที่ขั้วแอโนด[13] ปฏิกิริยาเริ่มจากสังกะสีทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออน ($OH^-$) จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบซิงค์เคทไอออน ($Zn(OH)_4^{2-}$) ดังปฏิกิริยาที่ (1) เมื่อปริมาณสารประกอบซิงค์เคทไอออนสูงกว่าค่าขีดจำกัดของการละลาย (saturated solubility) จะเกิดชั้นฟิล์มออกไซด์ของสังกะสีบนผิวขั้วไฟฟ้า ดังปฏิกิริยาที่ (2) ส่งผลให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ และจำนวนรอบของการอัด-คายประจุไฟฟ้าซ้ำลดต่ำลง

สำหรับปฏิกิริยาของขั้วแคโทดในแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลเป็นปฏิกิริยาระหว่างนิกเกิลออกซีไฮดรอกไซด์ (β-NiOOH) ทำปฏิกิริยากับน้ำ และรับอิเล็กตรอนจากฝั่งแอโนด จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นนิกเกิลไฮดรอกไซด์ ($\beta\text{-}Ni(OH)_2$) และไฮดรอกไซด์ไอออนดังปฏิกิริยาที่ (3) และปฏิกิริยารี

CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12
3556957818

ดอกซ์ (redox) ของปฏิกิริยาของทั้ง 2 ฝั่ง มีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ ($E^0_{cell}$) เท่ากับ +1.74 โวลต์ดังปฏิกิริยาที่ (4)

กลไลการเกิดชั้นฟิล์มคลุมผิวของขั้วไฟฟ้า ประกอบด้วยชั้นฟิล์ม 2 ชั้น คือ ชั้นฟิล์มสีขาว (white film type I) เกิดจากกลไกการตกตะกอนของซิงค์ออกไซด์บนผิวขั้วไฟฟ้า (dissolution or precipitation) หรือปริมาณซิงค์เคทไอออน ($Zn_{ad}OH$) บนผิวขั้วไฟฟ้าถึงจุดวิกฤต และเกิดปฏิกิริยาเป็นซิงค์ออกไซด์สีขาว ($Zn_{ad}O$) ดังรูปที่ 2 ก-ค). และชั้นฟิล์มสีดำ (dense film type II) เป็นชั้นที่เกิดจากการคายน้ำขณะทำการคายประจุ (dehydration of discharge) ลักษณะของกลไกการเกิดชั้นฟิล์มดังรูปที่ 2 ค-ง). ส่งผลให้การถ่ายเทมวลสารของไฮดรอกไซด์ไอออน และสารประกอบซิงเคทไอออนระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และขั้วไฟฟ้าแอโนดถูกจำกัดด้วยชั้นฟิล์มสีขาวบนผิวขั้วไฟฟ้า ส่งผลให้เกิดลักษณะชั้นฟิล์มซิงค์ออกไซด์สีดำระหว่างผิวของสังกะสีกับชั้นฟิล์มสีขาวตามลำดับ [14]




**รูปที่ 2.** การเกิดชั้นฟิล์มปกคลุมของขั้วไฟฟ้าสังกะสี ก).การแพร่ของไฮดรอกไซด์ไอออน และสารประกอบซิงค์เคทไอออน ข).การรวมตัวของพอลิเมอร์ซิงค์เคท และการเกิดชั้นฟิล์ม ค).การเกิดชั้นฟิล์มสีขาวของซิงค์ออกไซด์ ง).การเกิดชั้นฟิล์มสีดำของซิงค์ออกไซด์

อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาอื่นที่เกี่ยวข้องกับสังกะสีบนขั้วแอโนด คือ ปฏิกิริยาการกัดกร่อนด้วยการทำปฏิกิริยากับน้ำ (self-corrosion) ส่งผลให้ปริมาณสังกะสีในปฏิกิริยาหลักลดลง สมรรถนะของแบตเตอรี่ลดต่ำลง และการเกิดแก๊สไฮโดรเจนสะสมในแบตเตอรี่ส่งผลให้โครงสร้างของแบตเตอรี่บวม เนื่องจากแรงดันจากแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดจากขั้วสังกะสี ปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนบนขั้วแอโนดสังกะสีมีปฏิกิริยาดังนี้

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

1). ปฏิกิริยาการกัดกร่อนระหว่างคายประจุ (self-corrosion) เกิดจากโลหะสังกะสีจ่ายอิเล็กตรอนขณะคายประจุ อิเล็กตรอนบางส่วนสูญเสียให้กับน้ำในสารละลายอัลคาไลน์แล้วเกิดปฏิกิริยาด้วยตัวเอง (spontaneous reaction) เป็นแก๊สไฮโดรเจน ( $H_2$) และไฮดรอกไซด์ไอออน ($OH^-$) ดังปฏิกิริยาที่ (5) (6) และ (7) [15]

ปฏิกิริยาแอโนด : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ $E^0$ = -0.76 V. vs. SHE (5)

ปฏิกิริยาแคโทด : $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$ $E^0$ = -0.828 V. vs. SHE (6)

ปฏิกิริยารวม : $Zn + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + H_{2(g)}$ (7)

2). ปฏิกิริยาระหว่างการอัดประจุไฟฟ้า (charge) จะเกิดปฏิกิริยาการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า (electrolysis reaction) ทำให้น้ำบริเวณขั้วสังกะสีได้รับอิเล็กตรอนเกิดแก๊สไฮโดรเจนบริเวณขั้วสังกะสี หรือขั้วลบของระบบในปฏิกิริยาที่ (8), (9) และ (10) [16]

$$ZnO + H_2O + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} \quad (8)$$

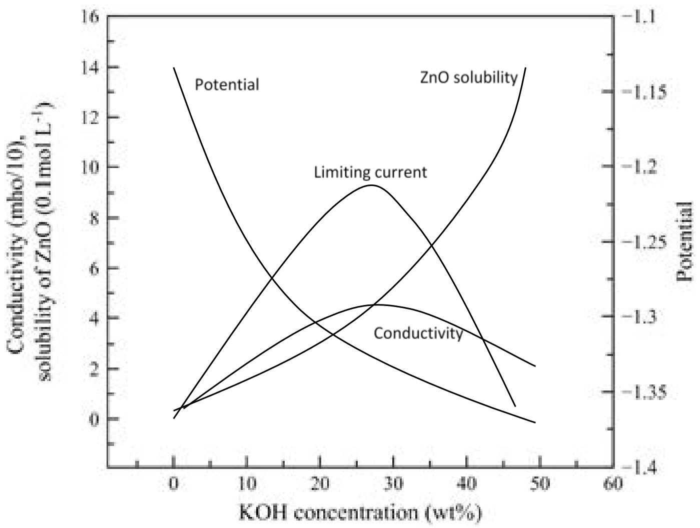
$$Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Zn + 4OH^- \quad (9)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^- \quad (10)$$

### 2.1.3 สารละลายอิเล็กโทรไลต์

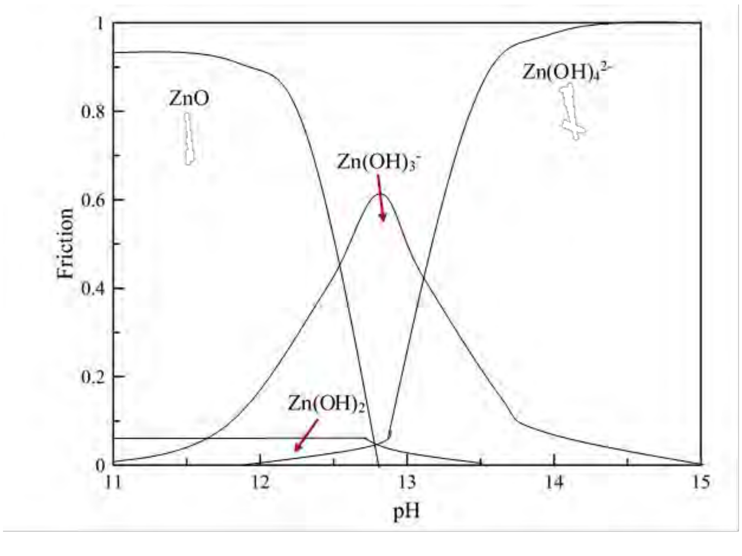
สารละลายอิเล็กโทรไลต์ในแบตเตอรี่อัลคาไลน์ประกอบด้วยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และลิเธียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) ซึ่งโพแทสเซียมไฮดรอก-ไซด์นิยมใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากการละลายของเกลือสังกะสีดีกว่า และความสามารถในการนำไอออน (Ionic conductivity) ของโพแทสเซียมไอออนเท่ากับ 73.50 ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร สูงกว่าค่าความสามารถในการนำไอออน 50.11 และ 38.7 ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตรของโซเดียมไอออน และลิเธียมไอออน ตามลำดับ [17] ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 30 %โดยน้ำหนัก มีค่าการนำไอออนที่สูง และมีผลต่อการละลายของซิงค์ออกไซด์ เมื่อความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น ส่วนความต่างศักย์ของขั้ว (potential) การนำไฟฟ้า (conductivity) และค่ากระแสจำกัด (limiting current) ลดลงดังรูปที่ 3.

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12




**รูปที่ 3.** คุณสมบัติของสังกะสีในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ [18]

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า สารประกอบซิงค์เคทไอออนสามารถเกิดในรูปแบบอื่นได้ เช่น $Zn(OH)_4^{2-}$, $Zn(OH)_3^{-}$ หรือ $Zn(OH)_2$ [19] การเกิดสารประกอบขึ้นอยู่กับค่าพีเอช (pH) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ กรณีสารละลายมีค่าพีเอชสูงกว่า 13 เกิดซิงค์เคทไอออนรูปแบบ $Zn(OH)_4^{2-}$ เป็นผลิตภัณฑ์หลัก เมื่อค่าพีเอชลดต่ำลง การเกิดสารประกอบซิงค์เคทไอออนจะอยู่ในรูปแบบอื่น เช่น $Zn(OH)_3^{-}$ หรือ $Zn(OH)_2$ ดังรูปที่ 4. รูปแบบของซิงค์เคทไอออนมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้า ปริมาณการรับไฮดรอกไซด์ไอออนแตกต่างกัน นอกจากนี้ปัจจัยอื่นยังส่งผลให้ซิงค์เคทไอออนมีรูปแบบแตกต่างกัน เช่น ตำแหน่งของขั้วไฟฟ้า สภาพขั้วไฟฟ้า รวมทั้งอัตราการสแกน (scan rate) เป็นต้น




**รูปที่ 4.** เสถียรภาพของซิงค์เคทไอออนในสารละลายพีเอช 11-15 [20]

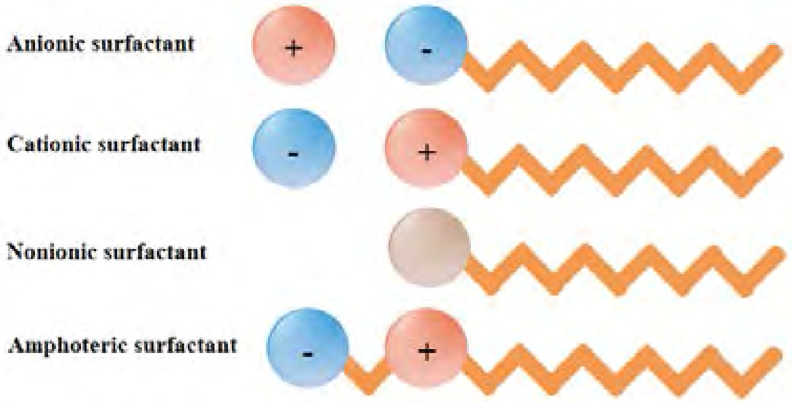
3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

### 2.1.4 สารลดแรงตึงผิว

สารลดแรงตึงผิวเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีโมเลกุลประกอบด้วย 2 ส่วนซึ่งมี คือส่วนหัวที่สามารถรวมกับน้ำได้ดี (hydrophobic) และส่วนหางที่ไม่สามารถรวบรวมกับน้ำ (hydrophilic) แต่สามารถละลายในน้ำมันได้ดี ลักษณะโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิว ดังรูปที่ 5.

**รูปที่ 5.** โครงสร้างสารลดแรงตึงผิว

การทำงานของสารลดแรงตึงผิวคือ ส่วนหัวที่ชอบน้ำจับกับน้ำ ส่วนหางที่ชอบน้ำมันจับกับสิ่งสกปรกพวกไขมันที่ไม่สามารถละลายน้ำได้ ทำให้สิ่งสกปรกหลุดออกไปแขวนลอยอยู่ในน้ำ ชนิดของสารลดแรงตึง ชนิดของสารลดแรงตึงผิวแบ่งได้ 4 กลุ่ม คือ สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ (anionic surfactant) สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก (cationic surfactant) สารลดแรงตึงผิวที่มีทั้งประจุบวกและลบ (amphoteric surfactant) และสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (nonionic surfactant) ดังรูปที่ 6. [21]




**รูปที่ 6.** ชนิดของสารลดแรงตึงผิว

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

**2.1.4.1 สารลดแรงตึงผิวกลุ่มประจุลบ**

สารลดแรงตึงผิวกลุ่มประจุลบเป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีส่วนหางชอบน้ำ และมีส่วนหัวเป็นประจุลบ (negative charge) โดยทั่วไปสารลดแรงตึงผิวในกลุ่มประจุลบจะแสดงในกลุ่ม carboxylate, sulfate, sulfonate หรือ phosphate พบได้ทั่วไป และราคาไม่แพง ซึ่งส่วนมากใช้ในกลุ่มหลักของผลิตภัณฑ์ทำความสะอาด มีฟองมาก และละลายน้ำได้ดี เช่น SLS (Sodium lauryl sulfate), SLES(Sodium laureth sulfate), Sarcosinate, Sodium / Ammonium Lauryl Ether Sulphate, Sodium /Ammomiun LaurylSulphate, Linear Alkyl Benzene Sulphonate ( LAS) เป็นต้น

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

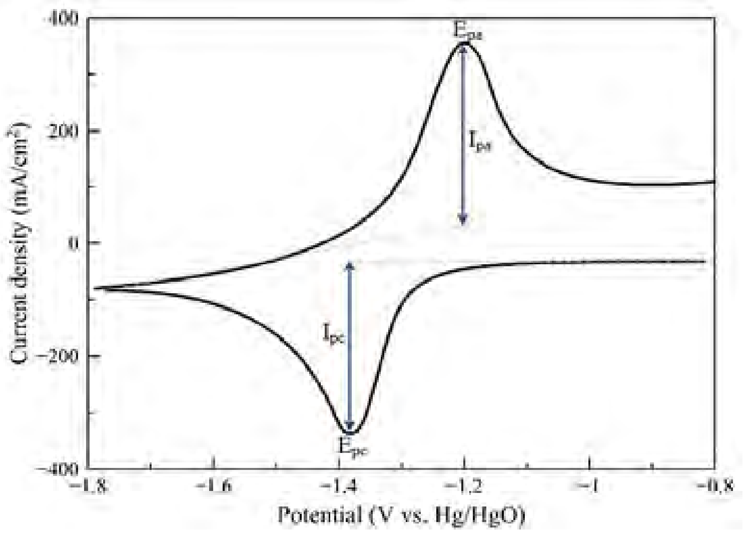
## 2.2 เครื่องมือและเทคนิคการวิเคราะห์

### 2.2.1 การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า (electrochemical analysis)

**2.2.1.1 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตทรี (cyclic voltammetry)**

การวิเคราะห์ไซคลิกโวลแทมเมตทรีเป็นเทคนิคการวัดที่นิยมทดสอบปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้า สามารถศึกษาได้ทั้งทางด้านปริมาณและคุณภาพ เช่น ค่าความต่างศักย์ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือรีดักชัน จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยา รวมทั้งปริมาณ และความเข้มข้นของสารประกอบตัวอย่าง

เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตทรี จะใช้เครื่องมือโพเทนชิโอมิเตอร์ (potentiometer) ควบคุมความต่างศักย์ และแสดงผลวิเคราะห์ครึ่งเซลล์ ลักษณะการต่อขั้วเข้ากับเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) โดยจุ่มลงในสารละลาย และการวิเคราะห์ผลของเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตทรี แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับกระแสดังรูปที่ 7. โดยความต่างศักย์ตำแหน่งสูงสุดเป็นค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยารีดักชัน (cathodic peak potential) ค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดและตำแหน่งต่ำสุดเป็นค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (anodic peak potential) ค่ากระแสไฟฟ้า ณ ตำแหน่งความต่างศักย์ของปฏิกิริยารีดักชันเป็นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยารีดักชันเรียกว่า กระแสแคโทดสูงสุด (cathodic peak current) และกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นตรงตำแหน่ง ความต่างศักย์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเรียกว่า กระแสแคโทดสูงสุด (anodic peak current) [22]




**รูปที่ 7.** ไซคลิกโวลแทมเมตทรีของสังกะสีในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ [23]

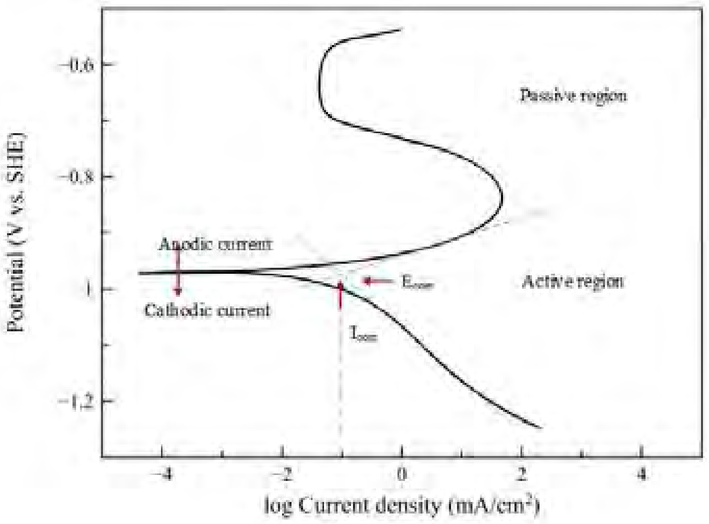
**2.2.1.2 เทคนิคการวัดทาเฟลโพลาไรเซชัน (Tafel polarization)**

การวิเคราะห์ทาเฟลโพลาไรเซชันเป็นเทคนิคเคมีไฟฟ้าที่สามารถประเมินอัตราการกัดกร่อนของโลหะ โดยปกติแล้วการกัดกร่อนเป็นปฏิกิริยาทางกายภาพกับสภาพสิ่งแวดล้อมรอบๆ โลหะ หลักการของการทดสอบทาเฟลโพลาไรเซชันโดยใช้การป้อนศักย์ไฟฟ้าเร่งการกัดกร่อนของโลหะในสภาวะที่มีสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ค่าที่วัดได้จากการทดสอบจะได้เป็นเส้นโค้งโพลาไรเซชัน (polarization curve) แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับกระแสไฟฟ้าดังรูปที่ 8. เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าจนกระทั่งโลหะเกิดการกัดกร่อน เรียกว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion potential, $E_{corr}$) และจะได้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion current density, $I_{corr}$) ถ้าป้อนศักย์ไฟฟ้าต่อไปปฏิกิริยาบนโลหะจะเกิดชั้นฟิล์มพาสซีพ (passive film) เพื่อป้องกันการกัดกร่อน ค่ากระแสไฟฟ้าคงที่ หรือลดต่ำลง [24, 25]

สำหรับการกัดกร่อนของโลหะ เช่น การเกิดสนิมเหล็ก (สนิมเหล็กเป็นออกไซด์ของเหล็ก $Fe_2O_3.xH_2O$) ซึ่งเกิดจากสาเหตุหลายประการ ตัวอย่างเช่น การที่อะตอมของโลหะที่ถูกออกซิไดส์แล้วรวมตัวกับออกซิเจนในอากาศเกิดเป็นออกไซด์ของโลหะนั้น เช่น สนิมเหล็ก($Fe_2O_3$) สนิมทองแดง (CuO) หรือสนิมอลูมิเนียม ($Al_2O_3$) ส่วนแท่งโลหะในน้ำ โลหะสามารถสูญเสียอิเล็กตรอนให้กับน้ำ โดยเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของโลหะทำให้น้ำรับอิเล็กตรอนเกิดเป็นไฮดรอกไซด์ไอออน และแก๊สไฮโดรเจนบริเวณผิวโลหะ ดังสมการที่ 10 ที่ได้กล่าวในข้างต้น

CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12




**รูปที่ 8.** เส้นโค้งโพลาไรเซชันสำหรับการกัดกร่อนของโลหะ

**2.2.1.3 เทคนิคการวัดอิมพิแดนซ์ (electrochemical impedance spectroscopy)**

เทคนิคการวัดอิมพิแดนซ์เป็นเทคนิคเชิงพลวัตที่มีการรบกวนระบบโดยใช้สัญญาณเป็นแบบฟังก์ชันรูปไซน์ ซึ่งปกตินิยมรบกวนค่าความต่างศักย์ของระบบ จากนั้นทำการวัดขนาด (amplitude) และการเลื่อนเฟส (phase shift) ของกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากเซลล์ การวัดสามารถกระทำที่หลายค่าความถี่เป็นช่วงกว้างทำให้ได้ค่าสเปกตรัมของอิมพิแดนซ์ (impedance spectrum)

ค่าอิมพิแดนซ์ คือ การวัดความสามารถของระบบในการหน่วงเหนี่ยว หรือต้านทานการไหลของกระแสไฟฟ้าเหมือนกับค่าความต้านทาน แต่แตกต่างกันตรงที่ค่าอิมพิแดนซ์สามารถใช้กับปรากฏการณ์ที่ขึ้นกับความถี่หรือเวลา โดยปกติการวัดค่าอิมพิแดนซ์สามารถกระทำโดยการใช้การรบกวนความต่างศักย์กระแสสลับแบบฟังก์ชันไซน์ขนาดน้อยๆ [26] จากนั้นวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดจากระบบดังสมการ

$$Z=\frac{v(t)}{i(t)}=\frac{v_0\cos(\omega t)}{i_0\cos(\omega t-\emptyset)}=Z_0\frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t-\emptyset)} \quad (9)$$

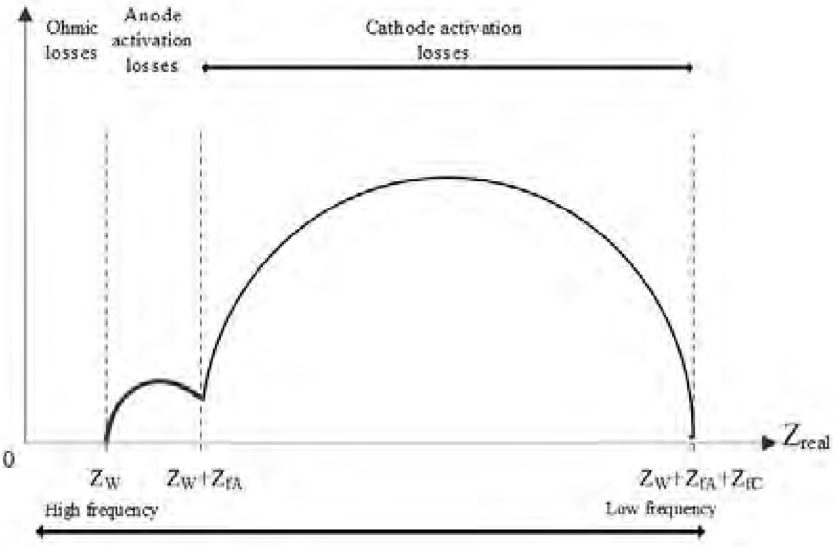
เหตุผลที่ต้องการรบกวนระบบด้วยความต่างศักย์ที่มีสัญญาณน้อยๆ เพื่อให้กระแสที่เกิดขึ้นกับระบบมีลักษณะแบบเชิงเส้นเทียม (pseudo-linear) จะให้ค่ากระแสที่เกิดจากค่าความต่างศักย์กระแสสลับมีลักษณะเป็นฟังก์ชันไซน์ที่มีค่าความถี่เดียวกัน แต่มีการเลื่อนเปลี่ยนเฟส (phase shift)

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

แนวทางหนึ่งที่ช่วยให้การวิเคราะห์ค่าอิมพิแดนซ์มีความสะดวกขึ้น คือ การใช้ความสัมพันธ์เลขเชิงซ้อน นั่นคือการเขียวค่าอิมพิแดนซ์ของระบบอยู่ในเทอมของเลขจริง (real number) และเลขจินตภาพ (imaginary number) ดังสมการ

$$Z(t)=\frac{v(t)}{i(t)}=Z_0(\cos\emptyset+j\sin\emptyset) \quad (10)$$

โดยทั่วไปการวิเคราะห์ข้อมูลทำได้โดยการใช้แกน x เป็นเลขจริง ($Z_{real}$) และใช้แกน y เป็นเลขจินตภาพ ($-Z_{imag}$) กราฟดังกล่าวเรียกว่า รูปกราฟไนควิสท์ (Nyquist plot) ในกรณีแบตเตอรี่ (full cell) จะมีการสูญเสียที่เกิดจากความต้านทานภายในทั้ง 3 ส่วน คือ การสูญเสียที่เกิดจากความ-ต้านทานโอห์มมิก (ohmic loss, $Z_\Omega$) การสูญเสียที่เกิดจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแอโนด (anode activation loss, $Z_\Omega+Z_{fA}$) และการสูญเสียที่เกิดจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแคโทด (cathode activation loss, $Z_\Omega+Z_{fC}$) [27, 28] ดังรูปที่ 9.




**รูปที่ 9.** กราฟไนควิสท์ข้อมูลอิมพิแดนซ์ที่ความถี่ต่ำจะอยู่ตรงด้านขวามือของกราฟ และความถี่สูงอิมพิแดนซ์จะอยู่ทางด้านซ้ายมือของกราฟ (ตำแหน่ง 0) บนเส้นกราฟไนควิสท์

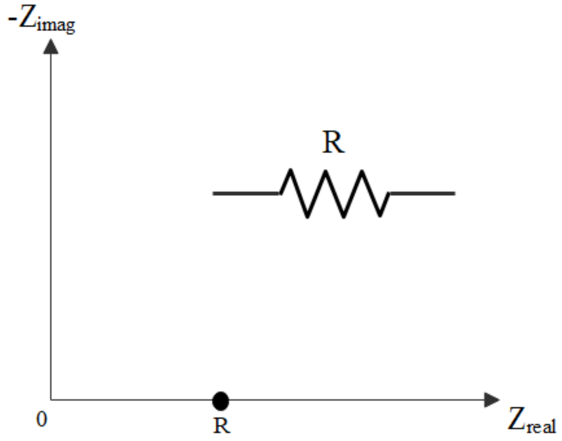
กราฟไนควิสท์ของวงจรทางไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องในเซลล์ไฟฟ้า

1) กราฟไนควิสท์ความต้านทานโอห์มมิก (resistance, $Z_\Omega$) : วงจรไฟฟ้าที่ง่ายที่สุด ซึ่งอธิบายลักษณะตัวต้านทาน (resistor) ระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) กับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) ได้ดังสมการ

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

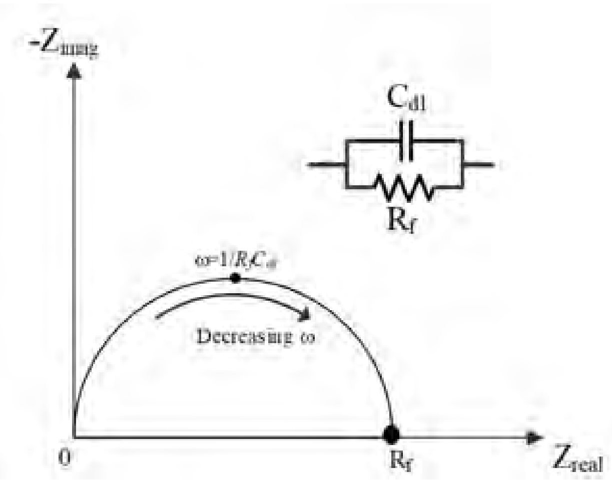
$$Z_{\Omega}=R_{\Omega} \tag{11}$$

สำหรับวงจรความต้านทาน (R) กราฟไนควิสท์แสดงตำแหน่งแกนจินตภาพที่เฟสเท่ากับศูนย์ หรือแกนจินภาพเท่ากับศูนย์ ซึ่งความต้านทานจะไม่ขึ้นอยู่กับความถี่ ดังรูปที่ 10.




**รูปที่ 10.** วงจร และกราฟไนควิสท์แสดงข้อมูลอิมพิแดนซ์ของตัวต้านทานอย่างง่าย

2) กราฟไนควิสท์ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี : วงจรไฟฟ้าของชั้นปฏิกิริยาระหว่างไอออนของสารเกาะบนผิวหน้าอิเล็กโทรดกับไอออนจากอิเล็กโทรไลต์ วงจรอิมพิแดนซ์มีชั้นตัวเก็บประจุ (capacitor: $C_{dl}$) ต่อขนานกับตัวต้านทานฟาราเดย์ (faradic resistance: $R_f$) ดังรูปที่ 11.




**รูปที่ 11.** วงจร และกราฟไนควิสท์แสดงข้อมูลอิมพิแดนซ์ของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้า (electrochemical reaction interface)

3556957818 CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

จากกราฟไนควิสท์ ตัวเก็บประจุอธิบายการแยกของชั้นประจุไฟฟ้าระหว่างไอออนกับอิเล็กตรอนบริเวณผิวหน้าขั้วไฟฟ้า และตัวต้านทานอธิบายความต้านทานจลน์ศาสตร์ของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ซึ่งค่าความต้านทานตัวเก็บประจุจะอยู่ในแกนจินตภาพของอิมพิแดนซ์ มีค่าเท่ากับ

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C_{dl}} \quad (12)$$

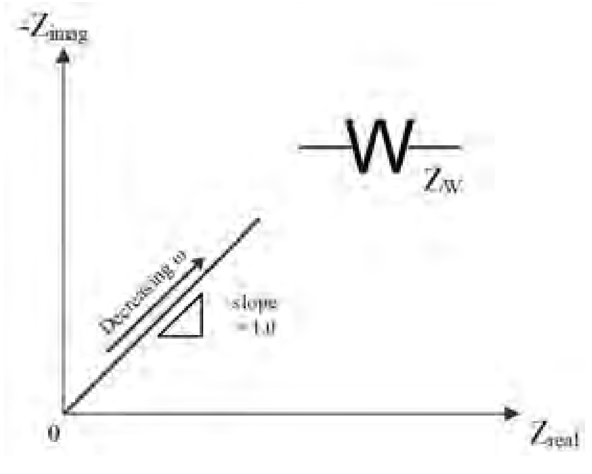
ดังนั้นชั้นความต้านทานรวมของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีบนผิวขั้วไฟฟ้าแบบขนานเท่ากับ

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_f} + \frac{1}{Z_C} \quad (13)$$

หรือ

$$z = \frac{1}{1/R_f + j\omega C_{dl}} \quad (14)$$

3) กราฟไนควิสท์ของการถ่ายเทมวลสาร : วงจรไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกระบวนการถ่ายเทมวลสาร (diffusion process) ในเซลล์ไฟฟ้า ซึ่งมีชื่อเรียกว่า วอร์เบิร์กแบบอนันต์ (infinite Warburg) ลักษณะกราฟไนควิสท์ของวอร์เบิร์กดังรูปที่ 12.




**รูปที่ 12.** วงจร และกราฟไนควิสท์การถ่ายเทมวลสาร หรือวอร์เบิร์กแบบอนันต์

### 2.2.2 การวิเคราะห์เชิงคุณลักษณะ (characterization )

#### 2.2.2.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ถูกส่องกราดบนพื้นผิวของตัวอย่าง ซึ่งสามารถตรวจสอบลักษณะพื้นผิว และการจัดเรียงตัวของผลึกด้วยการรับสัญญาณเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนและการกระเจิงกลับ ระบบจะตรวจจับสัญญาณ และทำการประมวลผลแสดงบนจอภาพ โดยสัญญาณที่เกิดมีอิเล็กตรอนทุติยภูมิ บอกลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างแสดงเป็นภาพสามมิติ [29]

3556957818 CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

**2.2.2.2 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์**

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่นิยมใช้กันมากที่สุดตัวหนึ่งที่ใช้ในทางเคมี ฟิสิกส์ แร่วิทยา และวัสดุศาสตร์ โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เมื่อผ่านชั้นต่างๆของอะตอมหรือโมเลกุลภายในวัสดุ แล้วทำการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมต่างๆ ข้อมูลที่ตรวจวัดได้เมื่อผ่านการแปรผลแล้ว ทำให้สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ โครงสร้างผลึกของวัสดุ [30]

**2.2.3 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของเซลล์ไฟฟ้า**

เซลล์ไฟฟ้า หรือแบตเตอรี่แต่ละชนิดจะมีการสูญเสียพลังงานอยู่ในรูปแบบอื่น โดยขณะการคายประจุไฟฟ้าจะมีค่าพลังงานต่ำกว่า เนื่องจากเซลล์ไฟฟ้าจะมีการป้องกันไม่ให้มีเกิดการสูญเสียอิเล็กตรอน และในขณะการอัดประจุไฟฟ้าจะต้องใช้พลังงานสูง ซึ่งประสิทธิภาพของเซลล์ไฟฟ้าจะบ่งบอกถึงอายุการใช้งานของเซลล์ไฟฟ้า ซึ่งมีการรายงานประสิทธิภาพของเซลล์ไฟฟ้าหลายรูปแบบ โดยรูปแบบที่นิยมคือ ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้า (coulombic efficiency) หรือประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จ (round-trip efficiency) เป็นต้น [31]

**2.2.3.1 ประสิทธิภาพของการอัด-คายประจุไฟฟ้า (coulombic efficiency)**

โดยทั่วไปเซลล์ไฟฟ้าจะมีการถ่ายเทประจุ ซึ่งการคายประจุของแบตเตอรี่ หรือเซลล์ไฟฟ้าจะบ่งบอกถึงอายุการใช้งานระหว่างการใช้งานกับโหลด การวัดค่าความจุของแบตเตอรี่ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (specific capacity) ในหน่วยแอมป์ชั่วโมงต่อน้ำหนัก (Ah/g) แบตเตอรี่ที่ดีจะมีการคายประจุไฟฟ้าที่ใกล้เคียงค่าการอัดประจุไฟฟ้า หรือค่าประสิทธิภาพใกล้เคียงร้อยละ 100 เช่น แบตเตอรี่ตะกั่วกรด (lead-acid) ที่ใช้ในรถยนต์ทั่วไปมีประสิทธิภาพของการอัด-คายประจุราวร้อยละ 95 เมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ลิเธียมไอออน (lithium-ion battery) มีประสิทธิภาพของการอัด-คายประจุราวร้อยละ 98 การคำนวนค่าประสิทธิภาพของการอัดคายประจุไฟฟ้า (coulombic efficiency)

$$\text{Coulombic efficiency (\%)} = \frac{\text{Discharge capacity (mAh)}}{\text{Charge capacity (mAh)}} \quad (15)$$

CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12
3556957818

**2.2.3.2 ประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จ (round-trip efficiency)**

ประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จ (cycle efficiency) มีอีกชื่อหนึ่งคือ ประสิทธิภาพไป-กลับ (round-trip efficiency) เพราะการคำนวณประสิทธิภาพต้องคำนึงถึงขั้นตอนการกักเก็บพลังงาน และช่วงปลดปล่อยพลังงาน ถ้าระบบสำรองไฟฟ้ามีค่าประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จสูง ก็จะมีการสูญเสียพลังงานในระหว่างขั้นตอนการกักเก็บหรือปลดปล่อยน้อย ดังนั้น เทคโนโลยีที่มีค่าประสิทธิภาพต่ำจึงไม่เหมาะกับลักษณะการใช้งานที่มีรอบการชาร์จบ่อยๆ ค่าประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จคำนวนได้จาก

$$\text{Round-trip efficiency (\%)} = \frac{\text{Discharge energy (Wh)}}{\text{Charge energy (Wh)}} \tag{16}$$

**2.3 เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง**

**2.3.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุรองรับสังกะสี**

Yan, Z., และคณะ[1] ได้ศึกษาการปรับปรุงตัวรองรับของสังกะสีด้วยวัสดุโฟมทองแดงในระบบแบตเตอรี่อัลคาไลน์ โดยทดสอบประสิทธิภาพการอัด-คายประจุ (charge-discharge) ในระบบเซลล์สมมาตร (zinc symmetric test cell) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 250 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ศักย์ไฟฟ้าในการอัดประจุ -1.7 โวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปรอท/ปรอทออกไซด์ จำนวนรอบการใช้งาน 10,000 รอบ เมื่อทดสอบในระบบแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 100 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จำนวนรอบใช้งานสูงถึง 9,000 รอบ ความจุทางไฟฟ้า 620 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัม(สังกะสี) ซึ่งในจำนวนรอบได้ความจุทางไฟฟ้าช่วงแรกสูงถึง 753.8 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัม(สังกะสี)

Xia Wei และคณะ[5] ศึกษาวัสดุของตัวรองรับบนขั้วแอโนดสังกะสีบนโลหะเงิน บิสมัท ทองแดง เหล็ก นิกเกิล และดีบุก ด้วยการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมตทรี การวัดอิมพิแดนซ์ และโพลาไรเซชันของตัวรองรับ ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 9 โมลาร์ พบว่าการเกิดแก๊สไฮโดรเจนจากผันกลับของสังกะสีบนนิกเกิล และเหล็ก 11.13 และ 2.79 ไมโครลิตรต่อนาที ตามลำดับ เหล็ก และนิกเกิลมีอัตราการกัดกร่อนสูง ประสิทธิภาพการอัด – คายประจุของตัวรองรับดีบุกมีสูงสุด แต่ง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเมื่อเกิดปฏิกิริยาผันกลับหลายรอบ ส่วนตัวรองรับทองแดง และบิสมัทสามารถทนทานต่อการใช้งานในแบตเตอรี่เพราะการกัดกร่อนต่ำ และมีการผันกลับสังกะสีได้หลายรอบ

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

Parker, J.F., และคณะ[32] ได้ทำการปรับปรุงวัสดุขั้วแอโนดสังกะสีสำหรับระบบแบตเตอรี่อัลคาไลน์ มีการพัฒนารูปแบบเป็น 3 มิติ มีรูพรุน และลดปัญหาการเกิดเดรนไดรต์ โดยเริ่มจาก พัฒนาโครงสร้างของขั้วสังกะสีแบบก้อน (monolith) มีความจุไฟฟ้าสูงถึง 728 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัม(สังกะสี) ด้วยความหนาแน่นกระแส 5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ จำนวนรอบการใช้งานสังกะสี 36 รอบ

Stock, D.[33] พัฒนาต่อยอดจากงานของ J.F.Parker โดยการเพิ่ม anion-exchange ionomer (AS-4 และ PBI) บนขั้วสังกะสี ซึ่งทำให้อายุการใช้งานยาวนานขึ้น ลดปัญหาปฏิกิริยาข้างเคียงในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และสังกะสี-นิกเกิลแบบกระดุม (coin cell) โดยทดสอบความเสถียรภาพของแบตเตอรี่ที่การคายประจุ 35% ด้วยอิมพิแดนซ์สเปกโตรสโคปีในแต่รอบการชาร์จ

### 2.3.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์ที่มีผลต่อขั้วสังกะสี และประสิทธิภาพทางไฟฟ้า

Hwang, B., E.-S. Oh และ K. Kim[23] ศึกษาปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าขอสังกะสีในแบตเตอรี่สังกะสีอากาศ ความเข้มข้นของโพแพสเซียมไฮดรอกไซด์ 4 โมลาร์มีผลต่อการผันกลับสังกะสีบนขั้วไฟฟ้าสูงสุด ประสิทธิภาพและสมรรถนะในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ 6 โมลาร์สูงสุด เนื่องจากการนำไอออนดี แต่ข้อจำกัดคือปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นมากกว่า 6 เกิดง่ายขึ้น และเกิดแก๊สไฮโดรเจนในแบตเตอรี่ขณะชาร์จสูง

Shivkumar, R., G. Paruthimal Kalaignan และ T. Vasudevan[34] ศึกษาผลของการเติมสารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์ที่มีผลต่อขั้วไฟฟ้าสังกะสี สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ให้การนำไอออนดีเท่ากับ 6 โมลาร์ และการเติมสารเติมแต่ง เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และไทโอยูเรีย ($(NH_4)_2CS$) ในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 6 โมลาร์ สามารถลดการกัดกร่อนของสังกะสีในแบตเตอรี่ และป้องกันการเกิดแพสิเวชันของขั้วไฟฟ้าด้วยการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมทตทรี สารเติมแต่งในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ยังเพิ่มอายุการใช้งาน และสมรรถนะการคายประจุของแบตเตอรี่

Sun, K.E.และคณะ[35] ศึกษาการเกิดเดรนไดร์ต และการกัดกร่อนของสังกะสีในอิเล็กโทรไลต์ของเหลวแบบทุติยภูมิ สารเติมแต่งกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ (organic)ในอิเล็กโทรไลต์มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของขั้วสังกะสี เช่น พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG-8000) เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) และไทโอยูเรีย (TU) เป็นต้น ซึ่งสารเติมแต่งกลุ่มแอนไอออนิก (anionic surfactant) มีผลต่อซิงค์ออกไซด์บนผิวขั้วอิเล็กโทด เนื่องจากประจุไฟฟ้า

3556957818 CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

ลบของสารเติมแต่งช่วยลดการเกิดแพสิเวชัน การเกิดซิงค์ออกไซด์บนผิวน้อย การเติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต พอลิเอทิลีนไกลคอล และไทโอยูเรีย (TU) ได้ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุ 79, 76 และ 80 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ โซเดียมโดเดซิลซัลเฟตมีอัตราการกัดกร่อนต่ำ และการเกิดเดรนไดรต์น้อย

Ghavami, R.K., Z. Rafiei, และ S.M.[36] ศึกษาสารเติมแต่งในกลุ่มแอมโมเนียมโบร์ไมด์เป็นสารลดแรงตึงผิวกลุ่มประจุบวก และกลุ่มซัลโฟเนตเป็นสารลดแรงตึงผิวกลุ่มประจุลบ การเติมสารลดแรงตึงผิวกลุ่มประจุลบโซเดียมโดเดซิลเบนซีนซัลโฟเนต (SDBS) 0.01 กรัมต่อลิตร จะลดการเกิดแพสิเวชัน เทียบกับเซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ซึ่งเพิ่มอัตราการถ่ายโอนประจุในอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นการเติมสารเติมแต่งประจุลบในกลุ่มซัลโฟเนตช่วยลดการเกิดแพสิเวชันได้

Hosseini, S.[37] ศึกษาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสีอากาศแบบไหลภายใต้ผลการเติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ที่ความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์ช่วยลดปัญหาการเกิดแพสิเวชันและการกัดกร่อนของขั้วสังกะสี การคายประจุของการเติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตเท่ากับ 24 เปอร์เซ็นต์

Chotipanich, J.[38] ศึกษาประสิทธิภาพแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยการปรับปรุงระบบอิเล็กโท รไลต์ การเติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตปราศจากเอทานอล มีค่าความจุและพลังงานสูงกว่าการใช้สารเติมแต่งโซเดียมโดเดซิลเบนซีนซัลโฟเนต (SDBS) การเติมสารเติมแต่งช้วยปรับเปลี่ยนพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าให้มีรูพรุนมากขึ้น ส่งผลให้การเปียกของขั้วไฟฟ้าสังกะสีดีขึ้น

### 2.3.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล

Shangguan, E. และคณะ[39] ศึกษาการโครงสร้างของนิกเกิลไฮดรอกไซด์ และคุณสมบัติทางไฟฟ้าของนิกเกิลออกซีไฮดรอกไซด์ด้วยวิธี PTSD, CCP และ CC พบว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธี PTSD มีสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเท่ากับ 260.5 มิลลิแอมป์ต่อกรัม เมื่อเทียบกับ วิธี CCP และ CC มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ 216.7 และ 252.3 มิลลิแอมป์ต่อกรัม และPTSD มีพื้นที่ผิว 75.52 ตารางเมตรต่อกรัม เยอะกว่า วิธี CC 10.21 ตารางเมตรต่อกรัม

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

Cheng, Y. และคณะ[40] ศึกษาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลด้วยการควบคุมกระแสในการอัด-คายประจุด้วยความหนาแน่นกระแส 20 ถึง 80 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร การเพิ่มกระแสชาร์จสูงทำให้ประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงานเพิ่มขึ้นจาก 10.3% ถึง 75.2% ใน 70 รอบ

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

3556957818 CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

**ตารางที่ 4.** เปรียบเทียบขั้วแอโนดสังกะสีในสารละลายอัลคาไลน์

| ลักษณะขั้วแอโนด | ความจุของจำเพาะ (mAh•g$^{-1}$) | ร้อยละการอัด - คายประจุ (%) | จำนวนรอบ | โครงสร้างแบตเตอรี่ | อ้างอิง |
|---|---|---|---|---|---|
| Hyper-dendritic Zn | 819 | 29 | 100 | 8.9 M KOH + 0.61 M ZnO; Zn/NiOOH; C/5 | [41] |
| Cu foam + Zn | 819 | 84 | 9000 | 8 M KOH + 0.5 M ZnO; Zn/NiOOH; 100 mA/cm$^2$ | [1] |
| AEI-modified Zn sponge | 819 | 30 | 25 | 4 M KOH + sat. ZnO; Zn/NiOOH; 6.4 mA/cm$^2$ (C/10) | [33] |
| Zinc-Aluminum-hydrotalcite | 375 | - | 150 | 6MKOH + sat. ZnO; Zn-Al-$CO_3$ LDH; 0.1C for charge, 0.2C for discharge | [42] |
| ZnO hydrocalumites | 450 | - | 400 | 6M KOH + sat ZnO; ZnO-HZO; 0.1C for charge, 0.2C for discharge | [43] |

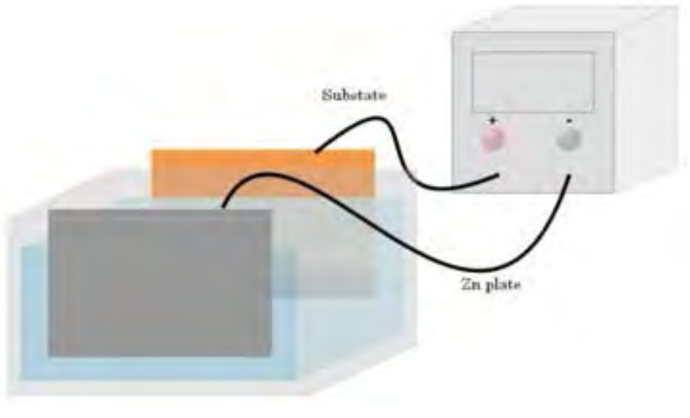
# บทที่ 3
# ระเบียบงานวิจัย

## 3.1 การเตรียมตัวรองรับกระแส

เตรียมเส้นใยเหล็กล้างด้วยอะซิโตน (acetone) อบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นำแผ่นทองแดงขนาด 5×5 ตารางเซนติเมตรขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 4 แล้วล้างอะซิโตน ตัดเส้นใยเหล็กให้มีน้ำหนัก 20 และ 40 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตรของทองแดง ($mA/cm^2_{Cu}$) สำหรับเป็นตัวรองรับกระแส

เตรียมสารยึดเกาะ (binder) ด้วยกราไฟต์ (graphite) และพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) ในอัตราส่วน 85 : 15 โดยน้ำหนัก ซึ่งละลายในไดเม็ทธิลฟอร์มาร์ไมด์ (DMF) จากนั้นนำสารยึดเกาะทาลงบนแผ่นทองแดง แล้วนำเส้นใยเหล็กกระจายบนแผ่นทองแดง แล้วอบในตู้สูญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

เตรียมขั้วสังกะสีด้วยวิธีการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (electroplating) โดยใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟต 1 โมลาร์ ซึ่งแผ่นเส้นใยเหล็กต่อเข้ากับขั้วลบ และแผ่นสังกะสีบริสุทธิ์ต่อเข้ากับขั้วบวก แรงดันไฟฟ้า 1.3 โวลต์ (ความหนาแน่นกระแส 20 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรของทองแดง เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง ดังรูปที่ 13.




**รูปที่ 13.** การชุบโลหะด้วยไฟฟ้าในสารละลายซิงค์ซัลเฟต 1 โมลาร์

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

### 3.2 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ความเข้มข้น 6 โมลาร์ และสารเติมแต่งที่เติมในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS)

ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการทดสอบ

ก) สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์

ข) สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ เติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์

ค) สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ เติมซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์

ง) สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ เติมซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์

### 3.3 การเตรียมนิกเกิลไฮดรอกไซด์

การสังเคราะห์นิกเกิลไฮดรอกไซด์ เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอน (precipitation method) จากสารละลายนิกเกิลซัลเฟต ($NiSO_4$) ความเข้มข้น 1.7 โมลาร์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 4 โมลาร์ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ความเร็วในการกวน 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นแยกตะกอนด้วยวิธีการกรองด้วยปั๊มสูญญากาศ เพื่อแยกตะกอนนิกเกิลไฮดรอกไซด์ ($Ni(OH)_2$) แล้วล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น เพื่อปรับค่าพีเอส (pH) ก่อนนำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง แล้วทำการกรองสาร และอบสารในตู้อบอีกครั้ง

สำหรับวิธีการเตรียมขั้วแคโทดนิกเกิลจากนิกเกิลไฮดรอกไซด์ ผงกราไฟต์ (Timcal® KS6) และพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) ในอัตราส่วน 85:15:5 โดยน้ำหนัก กระจายอนุภาคของแข็ง (disperse) ลงในสารละลายไดเม็ธทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) ให้เป็นลักษณะน้ำหมึก ก่อนทาน้ำหมึกบนแผ่นนิกเกิลโฟม จากนั้นอัดนิกเกิลไฮดรอกไซด์บนแผ่นนิกเกิลโฟมด้วยความดัน 10 เมกะปาสคาล (MPa) อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 3 นาที

3556957818 CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

## 3.4 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวรองรับกระแสฝั่งแอโนด

### 3.4.1 การทดสอบปฏิกิริยาของโลหะบนตัวรองรับกระแส

เพื่อทดสอบการเกิดปฏิกิริยาของโลหะเช่น แผ่นทองแดง และเส้นใยเหล็ก ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 6 โมลาร์ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวแทมเมตทรี (cyclic voltammetry) และการทดสอบปฏิกิริยาการกัดกร่อนของแผ่นทองแดง เส้นใยเหล็ก และแผ่นสังกะสีด้วยเทคนิคทาเฟลโพลาไรเซชัน (Tafel polarization) ด้วยเครื่องมือ Versa STAT 3 ซอฟต์แวร์ Versa Studio โดยจะต่อเข้ากับเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้ว คือขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode)

#### 3.4.1.1 เทคนิคการวัดทาเฟลโพลาไรเซชันบนตัวรองรับกระแส

วิเคราะห์ปฏิกิริยากัดกร่อนของโลหะ เช่น แผ่นทองแดง เส้นใยเหล็ก และแผ่นสังกะสี ขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตร ทดสอบในช่วงแรงดันไฟฟ้า -0.5 ถึง +0.5 โวลต์เทียบกับแรงดันที่สภาวะแรงดันเริ่มต้น (open circuit potential) อัตราการสแกน 1.67 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (mV/s) เพื่อหาค่าความหนาแน่นกระแสของการกัดกร่อน ($I_{corr}$) ศักย์ไฟฟ้าของการกัดกร่อน ($E_{corr}$) และพารามิเตอร์ของการกัดกร่อน

#### 3.4.1.2 เทคนิคไซคลิกโวแทมเมตทรีบนตัวรองรับกระแส

วิเคราะห์การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชันของแผ่นทองแดง และเส้นใยเหล็กขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตร โดยทดสอบในช่วงของแรงดันไฟฟ้าที่ -1.6 ถึง -0.5 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง อัตราการสแกน (scan rate) เท่ากับ 7 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

### 3.4.2 การทดสอบปฏิกิริยาของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบเติมสารเติมแต่ง

เพื่อทดสอบปฏิกิริยาของสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ดังตารางที่ 3.1 โดยทดสอบความต้านทานด้วยเทคนิคอิมพิแดนซ์ (electrochemical impedance spectroscopy) ที่สภาวะแรงดันเริ่มต้น และเทคนิคไซคลิกโวแทมเมตทรี (cyclic voltammetry) โดยจะต่อเข้ากับเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้วเหมือนกับข้อ 3.4.1

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

**ตารางที่ 5.** สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ทดสอบ

| ตัวอย่าง | สารละลายอิเล็กโทรไลต์ |
|---|---|
| 1 | สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซต์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ |
| 2 | สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซต์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ เติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์ |
| 3 | สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซต์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ เติมซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ |
| 4 | สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซต์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ เติมซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์ |

**3.4.2.1 เทคนิคการวัดอิมพิแดนซ์ของสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก**

เพื่อวัดความต้านทานของขั้วไฟฟ้าสังกะสี และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยความถี่เริ่มต้น 100 กิโลเฮิรตส์ (kHz) ถึงความถี่ปลาย 0.1 เฮิรตส์ (Hz) แอมพลิจูด 10 มิลลิโวลต์ (mV RMS) ด้วยเครื่องมือ Versa STAT 3 ซอฟต์แวร์ Versa Studio และวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ทางไฟฟ้าด้วยซอฟต์แวร์ Zsimpwin version 3.60

**3.4.2.2 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีของสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก**

เพื่อวิเคราะห์พฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชันของสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก ขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตร โดยทดสอบในช่วงของแรงดันไฟฟ้าที่ -1.6 ถึง -0.7 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ด้วยอัตราการสแกน (scan rate) เท่ากับ 7 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

**3.4.3 การทดสอบเส้นใยเหล็กด้วยปฏิกิริยาของสังกะสีในสารละลายซิงค์เคทไอออน**

เพื่อทดสอบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชันของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตร โดยทดสอบในช่วงของแรงดันไฟฟ้าที่ -1.8 ถึง -0.8 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่อัตราการสแกน (scan rate) เท่ากับ 5, 7, 10, 15 และ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซต์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ และสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซต์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ + โซเดียมโดเดซิลซัลเฟตความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

### 3.4.4 การทดสอบการชุบสังกะสีด้วยไฟฟ้าบนเส้นใยเหล็ก

เพื่อวิเคราะห์ผลของการชุบสังกะสีด้วยไฟฟ้าบนเส้นใยเหล็กขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตร จากสารละลายซิงค์เคทไอออน ด้วยแรงดันไฟฟ้าคงที่ -1.45, -1.50, -1.55, 1.60 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เป็นเวลา 30 นาที โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซต์ความเข้มข้น 6 โม-ลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ และสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซต์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ + โซเดียมโดเดซิลซัลเฟตความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ

## 3.5 การประกอบและการทดสอบของสังกะสีบนตัวรองรับด้วยเทคนิคอัด-คายประจุไฟฟ้า (Galvanostatic)

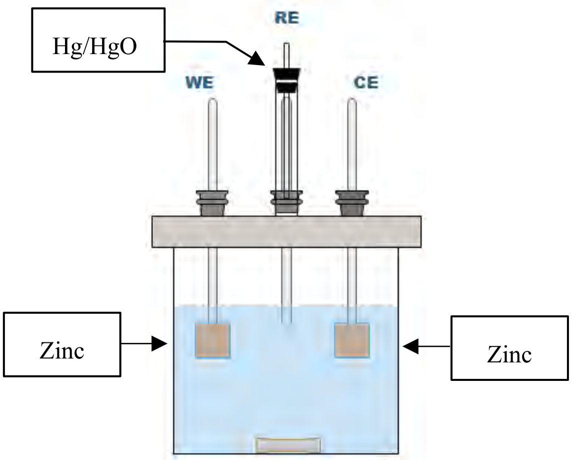
การทดสอบการอัด-คายประจุไฟฟ้าของสังกะสีบนตัวรองรับ เพื่อหาประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้า (coulombic efficiency) และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จ (round-trip efficiency) ด้วยการทดสอบดังนี้

### 3.5.1 เทคนิคการวัดรอบการประจุไฟฟ้า และคายประจุไฟฟ้า (Cycle) ของขั้วสังกะสีด้วยเซลล์สมมาตร

เตรียมตัวรองรับกระแสที่ชุบสังกะสีด้วยแรงดันไฟฟ้า 1.3 โวลต์บนเส้นใยเหล็กขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตรบนแผ่นทองแดง เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน และขั้วไฟฟ้าช่วย และใช้ปรอท/ปรอทออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เพื่อทดสอบการทำงานของสังกะสีบนตัวรองรับเส้นใยเหล็กในแต่ละรอบในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซต์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ และสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซต์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ + โซเดียมโดเดซิลซัลเฟตความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์ ดังรูปที่ 14.

การทดสอบจำนวนรอบของสังกะสีบนตัวรองรับกระแสเส้นใยเหล็กด้วยเซลล์สมมาตร โดยเครื่องมือ NEWARE ซอฟต์แวร์ BTS 7.6.0 ทำการทดสอบที่การประจุไฟฟ้า และคายประจุไฟฟ้า (cycle) ที่กระแส 10, 25 และ 50 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ($mA/cm^2$) กำหนดความจุของปฏิกิริยารอบละ 2 มิลลิแอมป์ชั่วโมง

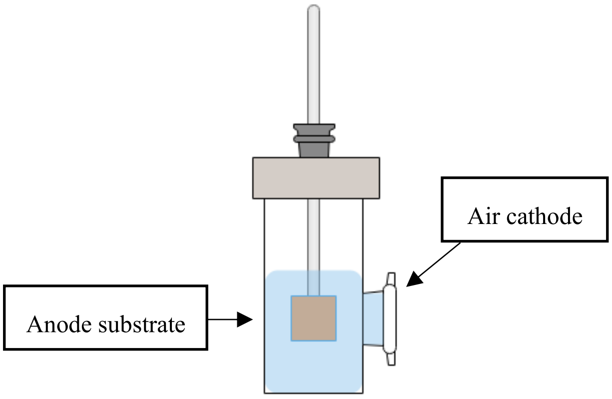
3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12




**รูปที่ 14.** การต่อเซลล์สมมาตรของสังกะสี (symmetric test cell)

### 3.5.2 เทคนิคการวัดรอบการประจุไฟฟ้า และคายประจุไฟฟ้า (Cycle) ของขั้วสังกะสี ด้วยแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

สำหรับการทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยทดสอบจำนวนรอบของสังกะสีบนตัวรองรับกระแสแบบนิกเกิลโฟม และเส้นใยเหล็ก ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด และใช้ขั้วอากาศเป็นขั้วไฟฟ้าแคโทด ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ + โซเดียมโดเดซิลซัลเฟตความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์ด้วยเครื่องมือ NEWARE ซอฟต์แวร์ BTS 7.6.0 ทำการทดสอบที่การประจุไฟฟ้าด้วยกระแส 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm$^2$) ความจุปฏิกิริยารอบละ 2 มิลลิแอมป์ชั่วโมง (mAh) และคายประจุไฟฟ้า (cycle) ที่กระแส 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (mA/cm$^2$) กำหนดหยุดปฏิกิริยาที่ 0.8 โวลต์ โดยใช้เซลล์ดังรูปที่ 15.




**รูปที่ 15.** การต่อเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (zinc-air battery)

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

**3.6 การประกอบและการทดสอบของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล (Zn-Ni battery)**

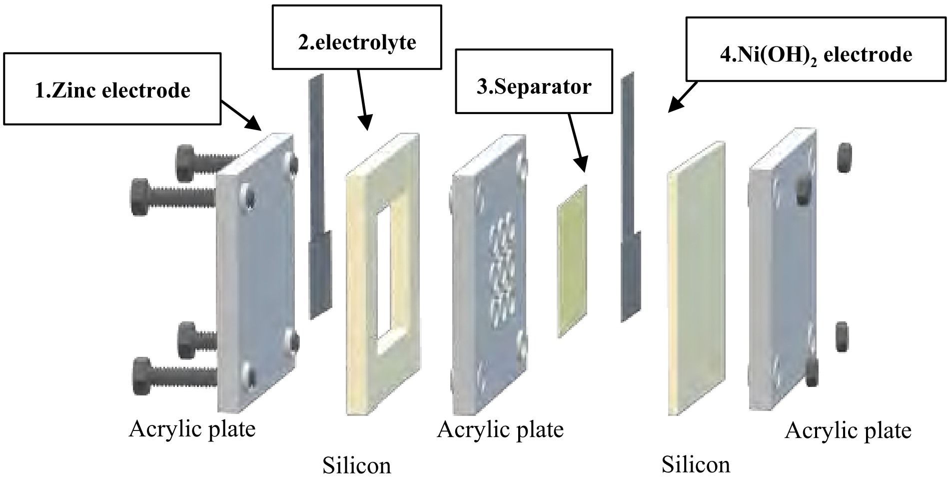
การประกอบแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลมีองค์ประกอบดังนี้

1). ขั้วไฟฟ้าแอโนด (anode) ทำจากตัวรองรับกระแสที่ชุบสังกะสีด้วยแรงดันไฟฟ้า 1.3 โวลต์บนเส้นใยเหล็กขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตรบนแผ่นทองแดง

2). สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ ซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์

3). แผ่นเยื่อเลือกผ่าน (separator) ชนิดพอลิไวนิลอะซิเตต (PVAc) ขนาด 2×2 ตารางเซนติเมตร

4). ขั้วแคโทด (cathode) ขึ้นรูปจากนิกเกิลไฮดรอกไซด์ กราไฟต์ และ PVDF บนแผ่นนิกเกิลโฟม ขนาด 1.5×1.5 ตารางเซนติเมตร ดังรูปที่ 16.




**รูปที่ 16.** องค์ประกอบแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล

สำหรับการทดสอบการวัดความจุไฟฟ้า และรอบการอัด-คายประจุไฟฟ้า (cycle) ของแบตเตอรี่นิกเกิล-สังกะสีด้วยความหนาแน่นกระแส 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรบนตัวรองรับเส้นใยเหล็ก โดยการวัดรอบการประจุไฟฟ้า (capacity) ระหว่าง 1.55 ถึง 1.95 โวลต์ที่อุณหภูมิห้องด้วยเครื่องมือ NEWARE ซอฟต์แวร์ BTS 7.6.0

CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

# บทที่ 4

# ผลการทดลอง และอภิปลายผล

## 4.1 ผลการขึ้นรูปของตัวรองรับกระแสจากเส้นใยเหล็ก

งานวิจัยนี้ มีความสนใจในการทดสอบการใช้ตัวรองรับกระแสจากเส้นใยเหล็กที่ใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลไฮดรอกไซด์ โดยข้อดีสำหรับเส้นใยเหล็กคือ เป็นวัสดุที่หาได้ง่าย มีพื้นที่ผิวมาก และราคาถูก แต่ข้อจำกัดของการใช้เส้นใยเหล็กคือ การยึดเกาะของเส้นใยเหล็กแต่ละจุด มีความไม่ต่อเนื่อง จึงจำเป็นต้องใช้แผ่นทองแดงเพื่อรองรับโครงสร้างของเส้นใยเหล็ก การยึดเกาะระหว่างเส้นใยเหล็กกับแผ่นทองแดงจะใช้สารยึดเกาะ (binder) ปกคลุมผิวทองแดง เพื่อลดปฏิกิริยาของทองแดงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

การประกอบเส้นใยเหล็กบนแผ่นทองแดง ทำได้โดยการใช้สารยึดเกาะที่มีส่วนประกอบของกราไฟต์ (Graphite) 85%โดยน้ำหนัก ร่วมกับพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) 15 %โดยน้ำหนัก ซึ่งละลายในตัวทำละลายไดเม็ทธิลฟอร์มาร์ไมด์ (DMF) ผลของการขึ้นรูปจะได้ลักษณะของเส้นใยเหล็กที่เป็นตัวรองรับกระแสฝั่งแอโนดในแบตเตอรี่ดังรูปที่ 17.

**รูปที่ 17.** ตัวรับกระแสเส้นใยเหล็กสำหรับขั้วแอโนด

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

## 4.2 ผลการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าของขั้วแอโนดสังกะสี

### 4.2.1 การทดสอบไซคลิกโวแทมเมตทรีและโพลาไรเซชันของโลหะบนตัวรองรับ

การทดสอบปฏิกิริยาของโลหะบนตัวรองรับ เช่น ทองแดง และเส้นใยเหล็กในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ สามารถทำการทดสอบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในช่วงของการใช้งานโลหะสังกะสีได้ด้วยการใช้เทคนิคไซคลิกโวแทมเมตทรี และเทคนิคทาเฟล โพลาไรเซชันของโลหะแต่ละชนิด โดยหลักการทดสอบทั้ง 2 วิธีจะควบคุมการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้า ด้วยเซลล์ทดสอบแบบ 3 ขั้ว (three-electrode) คือ แผ่นทองแดง และเส้นใยเหล็กเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) แผ่นแพลตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) และปรอท/ปรอทออกไซด์ (Hg/HgO) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

ผลการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมตทรีของทองแดง และเส้นใยเหล็ก ที่อัตราการสแกน 7 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -1.7 ถึง -0.5 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง แสดงดังรูปที่ 18. ปฏิกิริยาออกซิเดชันคือปฏิกิริยาที่ทำให้โลหะเกิดการเสียอิเล็กตรอน ณ ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้านั้น พบว่าแผ่นทองแดงไม่มีปฏิกิริยาออกซิเดชันในช่วงดังกล่าว สำหรับเส้นใยเหล็กมีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 2 ช่วง คือ ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้า -0.889 และ-0.683 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เส้นใยเหล็กเกิดปฏิกิริยาเสียอิเล็กตรอนเป็นเฟอร์รัสไอออน ($Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$) และเฟอร์ริกไอออน ($Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + e^{-}$) ตามลำดับ และค่าความหนาแน่นกระแสสูง ขณะปฏิกิริยารีดักชันเป็นปฏิกิริยาของการเกิดแก๊สไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction) เพราะน้ำรับอิเล็กตรอนเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนที่ผิวขั้วไฟฟ้าทำงาน และไฮดรอกไซด์ไอออน[44] $2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^{-}$

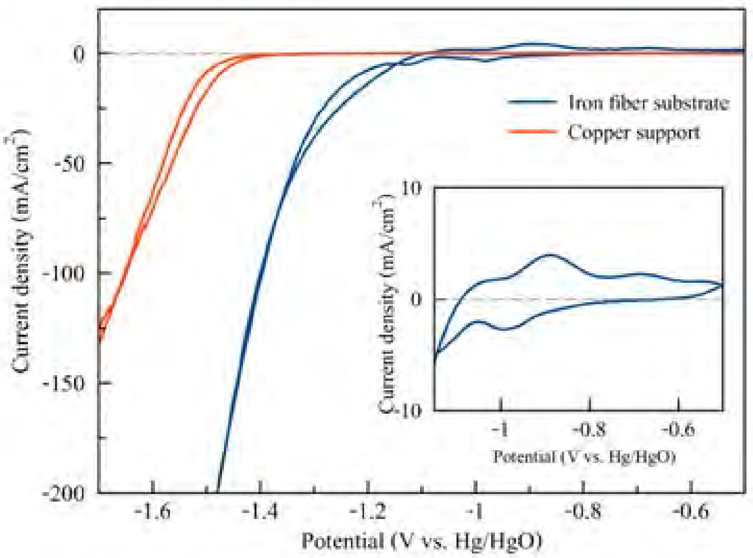
สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของตัวรับกระแสจากเส้นใยเหล็กในช่วง -1.7 ถึง -0.5 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์อัลคาไลน์ จะมีการทำปฏิกิริยาดังสมการ [45, 46]

ออกซิเดชันที่ 1 : $Fe + 2OH^{-} \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2e^{-}$

ออกซิเดชันที่ 2 : $3Fe(OH)_2 + OH^{-} \rightleftharpoons FeOOH + H_2O + e^{-}$

$3Fe(OH)_2 + 2OH^{-} \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2O + 2e^{-}$

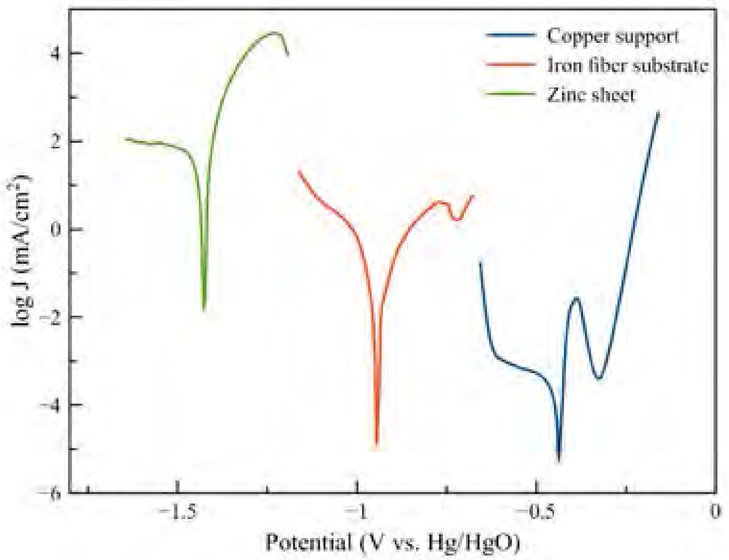
3556957818 CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12




**รูปที่ 18.** ไซคลิกโวลแทมเมตทรีของแผ่นทองแดง และเส้นใยเหล็กที่อัตราสแกน 7 มิลลิโวลต์ ในช่วง -1.70 ถึง -0.5 มิลลิโวลต์ ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์

ผลการทดสอบทาเฟลโพลาไรเซชันของแผ่นทองแดง เส้นใยเหล็ก และแผ่นสังกะสี ที่อัตราการสแกน 1.67 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.5 ถึง +0.5 โวลต์เทียบกับค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (open circuit potential) ซึ่งค่าศักย์ไฟฟ้าเปิด คือ ศักย์ไฟฟ้า ณ ตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยารีดักชันเท่ากัน และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนต่ำที่สุด โดยการกัดกร่อนของโลหะจะทำปฏิกิริยากับน้ำ ซึ่งสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบทำให้โลหะเกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนง่าย หรือเกิดปฏิกิริยากัดกร่อน [47] จากรูปที่ 19. แสดงค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน ($I_{corr}$) ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนของโลหะ ($E_{corr}$) สามารถเรียงลำดับค่าจากน้อยไปมากได้ดังนี้ คือ สังกะสี เส้นใยเหล็ก และทองแดง ซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนของโลหะเท่ากับ 4,994 396.250 และ 30.283 ไมโครแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ และพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องดังตารางที่ 6 สังกะสีเป็นโลหะที่มีการกัดกร่อนมากกว่าเส้นใยเหล็ก และทองแดง ดังนั้นเส้นใยเหล็กบนแผ่นทองแดงสามารถเป็นตัวรองรับสังกะสีในแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล หรือแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้ [48]

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12




**รูปที่ 19.** ทาเฟลโพลาไรเซชันของแผ่นทองแดง เส้นใยเหล็ก และแผ่นสังกะสี

**ตารางที่ 6** พารามิเตอร์การกัดกร่อนของโลหะในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์

| ซับสเตรท | ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (V vs. Hg/HgO) | ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน ($\mu A/cm^2$) | $\beta_a$ mV | $\beta_c$ mV |
|---|---|---|---|---|
| ทองแดง | -0.439 | 30.283 | 31.710 | 628.828 |
| เส้นใยเหล็ก | -0.933 | 396.250 | 181.305 | 181.305 |
| สังกะสี | -1.427 | 4,994 | 76.521 | 624.166 |

**4.2.2 ผลของการเติมสารเติมแต่งในสารละลายอิเล็กโทรไลต์**

การเลือกสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และสารเติมแต่งที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานในแบตเตอรี่ ในส่วนการทดลองนี้เปรียบเทียบการเติมปริมาณสารดังต่อไปนี้ ความเข้มข้นซิงค์ออกไซด์ 0.24 โมลาร์ ความเข้มข้นโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต 0.2 มิลลิโมลาร์ และความเข้มข้นซิงค์ออกไซด์ 0.24 โมลาร์ + โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต 0.2 มิลลิโมลาร์ ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ ทดสอบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยารีดักชันของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กด้วยเทคนิคไซคลิกโวแทมเมตทรี (cyclic voltammetry) และวัดค่าความต้านทานการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอิมพิแดนซ์ (electrochemical impedance spectroscopy) โดยจะควบคุมแรงดันไฟฟ้า ด้วยเซลล์ทดสอบแบบ 3 ขั้ว (three-electrode) คือ สังกะสีบนเส้นใยเหล็กเป็นขั้วไฟฟ้า

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

ทำงาน (working electrode) แผ่นแพลตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) และปรอท/ปรอทออกไซด์ (Hg/HgO) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

การทดสอบไซคลิกโวลแทมเมตทรีของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กที่อัตราการสแกน 7 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในช่วง -1.6 ถึง -0.7 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ดังรูปที่ 20 ก). พบว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์แบ่งได้ 2 ช่วง คือ ช่วงแรกเป็นปฏิกิริยาการละลายสังกะสี (zinc dissolution) บนขั้วไฟฟ้าในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ปฏิกิริยาดังกล่าวเริ่มต้นที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเปิด -1.387 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง สังกะสีจะทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออนเกิดเป็นสังกะสีไอออนในรูปแบบต่างๆ[49] โดยทั่วไปสังกะสีไอออนจะอยู่ในรูปแบบ $Zn(OH)_4^{2-}$ ดังปฏิกิริยา

$$Zn + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$$

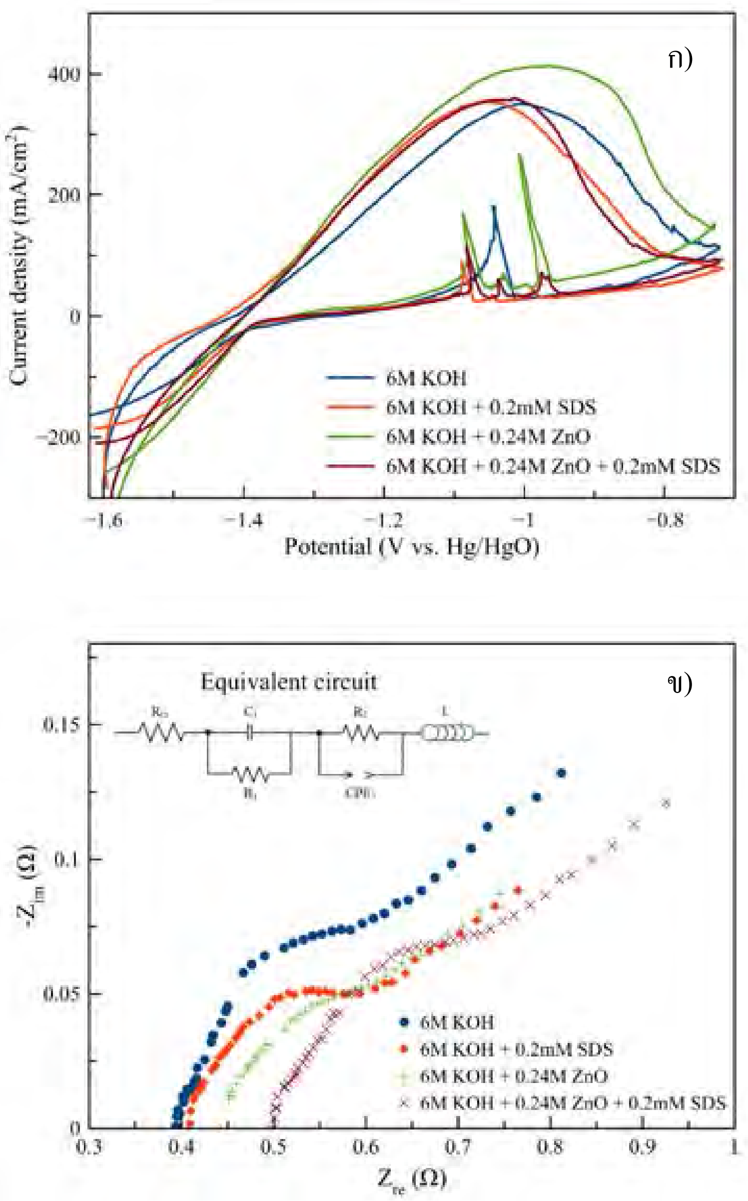
โดยที่ศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น การนำไฟฟ้าของสังกะสีดีขึ้น และเมื่อปฏิกิริยาของการละลายสังกะสีช้าลง เนื่องมาจากบริเวณผิวขั้วไฟฟ้าสังกะสีบนเส้นใยเหล็กมีการเกิดชั้นฟิล์มบาง (zinc passivation) ไฮดรอกไซด์ไอออนบริเวณผิวขั้วไฟฟ้าไม่สามารถทำปฏิกิริยากับสังกะสีได้[50] ส่งผลให้การนำไฟฟ้าลดต่ำลง ซึ่งชั้นฟิล์มบางมีองค์ประกอบในรูปของออกไซด์ ($Zn(OH)_2/ZnO$) ซึ่งเป็นปฏิกิริยา

$$Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + 2OH^- + H_2O$$

เมื่อในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เติมสารโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์ พบว่าการเกิดปฏิกิริยาของการละลายสังกะสีไวขึ้น เพราะว่าโดเดซิลซัลเฟตไอออน ($DS^-$) ช่วยจับสังกะสีไอออนขณะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และส่งผลให้การเกิดชั้นฟิล์มบางเร็วกว่าสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์แบบไม่เติมสารเติมแต่ง เมื่อเติมซิงค์ออกไซด์ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ การละลายของซิงค์ออกไซด์จะอยู่ในรูปของสารประกอบซิงค์เคทไอออน[51] $ZnO + 2OH^- + H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$ ส่งผลให้ปฏิกิริยาการละลายสังกะสีดีขึ้น แต่การเกิดชั้นฟิล์มบางเกิดอย่างรวดเร็ว สังเกตได้จากความชันขณะศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น การเกิดชั้นฟิล์มบางอย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขณะศักย์ไฟฟ้าย้อนกลับไปถึงปฏิกิริยารีดักชันเรียกว่า การแตกของชั้นฟิล์มซิงค์ออกไซด์ (ZnO breakdown)[52] ทำให้พื้นผิวของชั้นฟิล์มบางแตกออก เมื่อในระบบอิเล็กโทรไลต์มีโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตสามารถลดการแตกของชั้นฟิล์ม

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

ซิงค์ออกไซด์ และค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์แสดงดังตารางที่ 7




**รูปที่ 20.** การเติมสารเติมแต่งในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ ก). ไซคลิกโวลแทมเมตทรีของขั้วสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก ที่อัตราสแกน 7 มิลลิโวลต์ ในช่วง -1.70 ถึง -0.5 มิลลิโวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ข). อิมพิแดนซ์ของขั้วสังกะสีบนเส้นใยเหล็กที่ความถี่เริ่มต้น 100 กิโลเฮิร์ตส์ ถึง 0.1 เฮิรตส์

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

**ตารางที่ 7** ค่ากระแสสูงสุด ($i_{pa}$) ของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

| **สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (M)** | **ความหนาแน่นกระแสสูงสุดของปฏิกิริยาออกซิเดชัน ($mA/cm^2$)** | **ศักย์ไฟฟ้า ณ ตำแหน่งความหนาแน่นกระแสสูงสุด (V vs Hg/HgO)** |
|---|---|---|
| 6M KOH (blank) | 350.45 | -1.003 |
| Blank + 0.2mM SDS | 358.56 | -1.054 |
| Blank + 0.24M ZnO | 414.83 | -0.967 |
| Blank + 0.2mM SDS + 0.24M ZnO | 360.23 | -1.017 |

สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์แบบเติมซิงค์ออกไซด์มีค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุด 414.83 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ระบบอิเล็กโทรไลต์เติมซิงค์ออกไซด์+โซเดียมโดเดซิลซัลเฟตมีค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุด 360.23 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งระบบอิเล็กโทรไลต์สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์แบบเติมซิงค์ออกไซด์เป็นระบบที่นิยมใช้ในแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล ปฏิกิริยาขณะรีดักชันของสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบเติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตสามารถลดปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนขณะผันกลับของสังกะสี

การทดสอบอิมพิแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก โดยใช้หลักการรบกวนความต่างศักย์กระแสสลับแบบฟังก์ชันไซน์เล็กน้อย เพื่อวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบนขั้วไฟฟ้าสังกะสีบนเส้นใยเหล็กดังรูปที่ 20 ข). แสดงถึงอิมพิแดนซ์ของขั้วไฟฟ้าสังกะสีบนเส้นใยเหล็กในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างๆที่ความถี่เริ่มต้น 100 กิโลเฮิร์ตส์ ถึง 0.1 เฮิร์ตส์[53] ลักษณะของวงจรไฟฟ้าจะได้ลักษณะ LR(CR)(QR) จากโปรแกรม Zsimpwin โดยค่า L คือสภาพการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก โดยจุดตัดแกนจินตภาพเท่ากับศูนย์เป็นค่าความต้านทานโอห์มมิก ($R_{\Omega}$) และเส้นโค้งจำนวน 2 ลูกเป็นค่าความต้านทานในการถ่ายโอนประจุ ($R_{ct}$) ดังตารางที่ 8

โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์แบบเติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต ซิงค์ออกไซด์ และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต+ซิงค์ออกไซด์ ในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีค่าความต้านทานโอห์มมิกเพิ่มสูงขึ้น $0.389 < 0.395 < 0.438 < 0.487$ โอห์มตามลำดับ ค่าความต้านทานโอห์มมิก (ohmic resistance) จะแปรผกผันกับค่าการนำไอออน ดังนั้นค่าการนำไอออนของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์แบบเติมสารเติมแต่งทำให้การนำไอออนลดต่ำลง เนื่องจาก

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

**ตารางที่ 8** ค่าความต้านทานของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างๆ

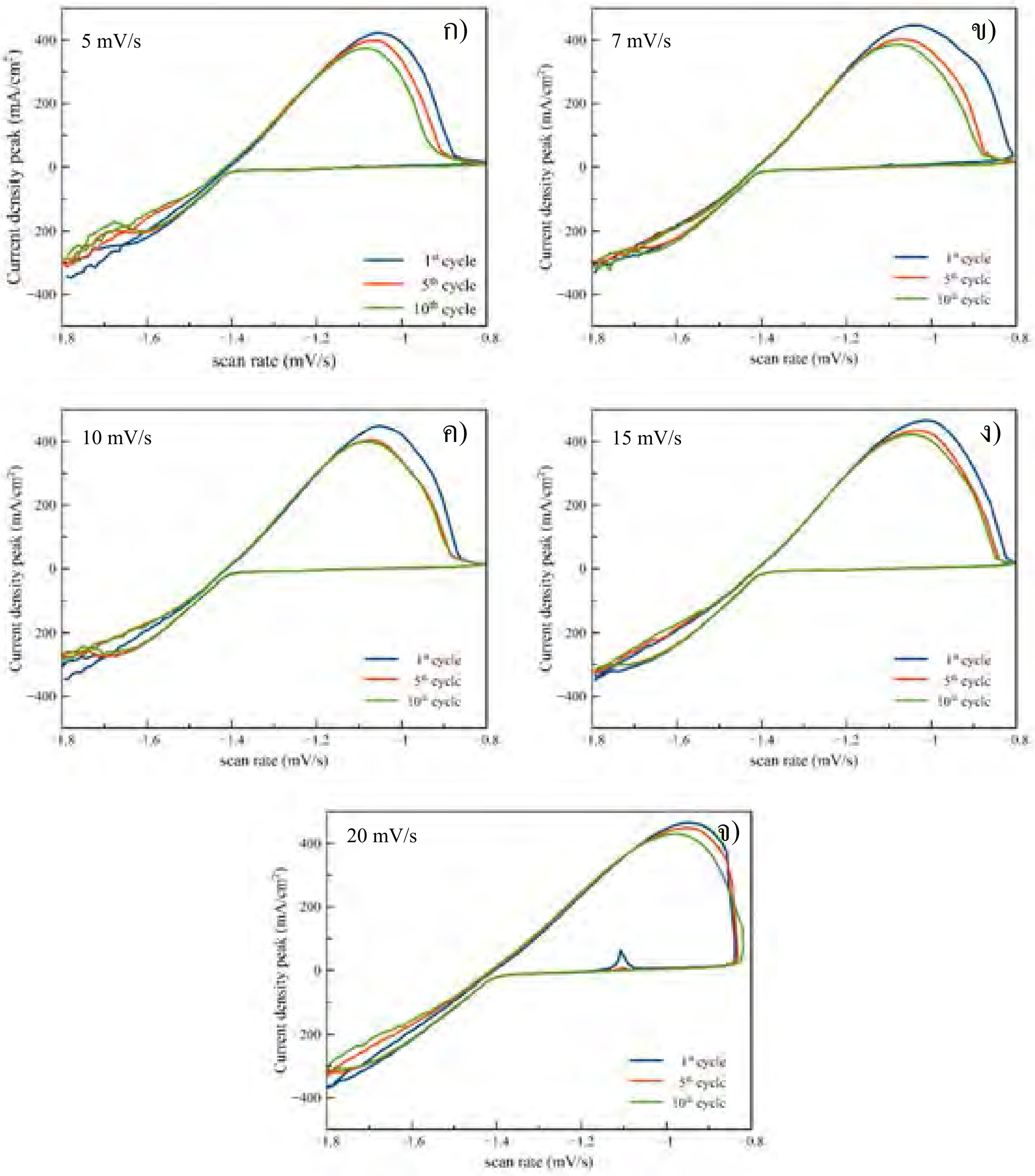
| **สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (M)** | **ความต้านทานโอห์มมิก ($\Omega$)** | **ความต้านทานในการถ่ายโอนประจุ** | |
|---|---|---|---|
| | | **$R_1$ ($\Omega$)** | **$R_2$ ($\Omega$)** |
| 6M KOH (blank) | 0.389 | 0.163 | 0.361 |
| Blank + 0.2mM SDS | 0.395 | 0.111 | 0.313 |
| Blank + 0.24M ZnO | 0.438 | 0.100 | 0.278 |
| Blank + 0.2mM SDS + 0.24M ZnO | 0.487 | 0.126 | 0.426 |

ความหนาแน่นของการละลายเพิ่มสูงขึ้นการเคลื่อนที่ของไฮดรอกไซด์ไอออนช้าลง ส่วนค่าความต้านทานในการถ่ายโอนประจุ (charge transfer resistance) ของขั้วไฟฟ้าสังกะสีเส้นใยเหล็ก ค่าความต้านทานในการถ่ายโอนประจุ $R_1$และ $R_2$ เป็นค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้าสังกะสีแอโนด จะเห็นว่าความต้านทานรวม $R_1$+$R_2$ ของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์แบบเติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต+ซิงค์ออกไซด์ มีค่าความต้านทานในการถ่ายโอนประจุสูงสุด 0.552 โอห์ม และความต้านทานรวม $R_1$+$R_2$ ของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์แบบเติมซิงค์ออกไซด์ค่าความต้านทานในการถ่ายโอนประจุต่ำสุด 0.378 โอห์ม ซึ่งค่าความต้านทานในการถ่ายโอนประจุขึ้นกับปัจจัยอื่น เช่น พื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้า ระยะห่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรด เป็นต้น

### 4.2.3 การทดสอบไซคลิกโวแทมมทรีของเส้นใยเหล็กในสารละลายซิงค์เคทไอออน

การทดสอบพฤติกรรม และความเสถียรภาพของตัวรองรับเส้นใยเหล็กที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย คือ เทคนิคไซคลิกโวแทมเมตทรีแบบวนซ้ำ (cyclic voltammetry) โดยจะใช้เซลล์ทดสอบเหมือนกับการทดสอบไซคลิกโวแทมเมตทรีดังข้อ 4.2.2 แต่ใช้ขั้วไฟฟ้าทำงานเป็นเส้นใยเหล็กแทนสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก โดยจะชุบสังกะสีจากสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีองค์ประกอบของซิงค์ออกไซด์ หรือเรียกว่า สารละลายซิงค์เคทไอออน การละลายของซิงค์ออกไซด์จะอยู่ในรูปของสารประกอบซิงค์เคทไอออน $ZnO+2OH^{-}+H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$การทดสอบไซคลิกโวแทมเมตทรีในช่วง -1.8 ถึง -0.8 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ที่อัตราการสแกน 5, 7, 10, 15 และ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จำนวน 10 รอบ โดยเริ่มจากปฏิกิริยารีดักชัน เพื่อให้ซิงค์เคทไอออน ($Zn(OH)_4^{2-}$) ผันกลับเป็นสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12



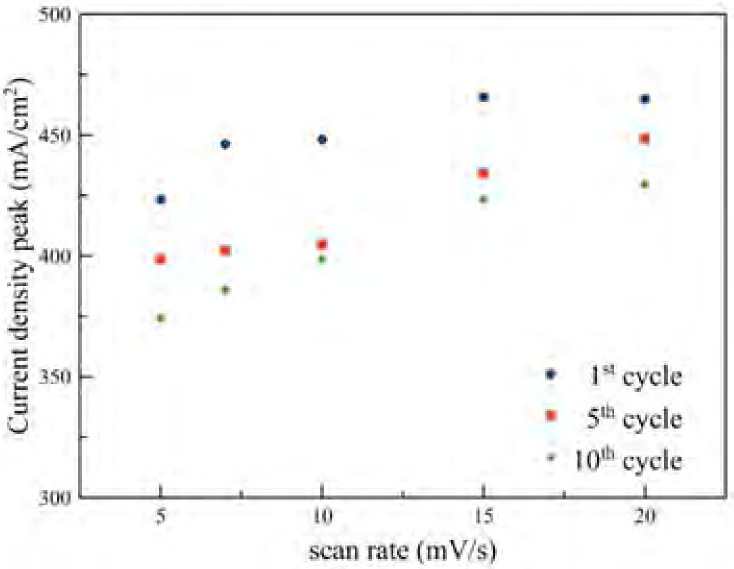

**รูปที่ 21.** การทดสอบไซคลิกโวแทมเมตทรีแบบวนซ้ำของตัวรองรับเส้นใยเหล็กในสารละลายโพแทสเซียมความเข้มข้น 6 โมลาร์ และซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ ก).5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ข).7 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ค).10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ง).15 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จ).20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

ผลจากการทดสอบดังรูปที่ 21. พบว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสังกะสีจะเริ่มจากความหนาแน่นกระแสค่าบวก และมีค่าความหนาแน่นกระแสเพิ่มสูงขึ้น เมื่อค่าศักย์ไฟฟ้าควบคุมสูงขึ้นเป็นปฏิกิริยาการละลายสังกะสี โดยไฮดรอกไซด์ไอออน ($OH^-$) สามารถเข้ามาทำปฏิกิริยาสังกะสีดังปฏิกิริยา $Zn + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$ การเคลื่อนที่ของไฮดรอกไซด์ไอออนจะเป็นการเคลื่อนที่แบบการแพร่ (diffusion) และค่าความหนาแน่นกระแสลดต่ำลง อันเนื่องมาจากมีชั้นฟิล์มออกไซด์ปกคลุมพื้นผิวของสังกะสีตามปฏิกิริยา $Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$ โดยในรอบแรกของอัตราการสแกนที่ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดในรอบแรกเท่ากับ 423.23 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ณ ตำแหน่งค่าศักย์ไฟฟ้า -1.024 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ในรอบที่ 5 ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดเท่ากับ 398.55 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ณ ตำแหน่งค่าศักย์ไฟฟ้า -1.060 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และในรอบที่ 10 ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดเท่ากับ 374.20 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ณ ตำแหน่งค่าศักย์ไฟฟ้า -1.084โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง จะเห็นว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันถูกจำกัดด้วยการแพร่ของไฮดรอกไซด์ไอออน การทดสอบไซคลิกโวแทมเมตทรีในแต่ละรอบ ถูกจำกัดด้วยการถ่ายเทมวลสารบนผิวขั้วไฟฟ้า และการเพิ่มค่าอัตราการสแกน พบว่าค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดเพิ่มสูงขึ้น ดังรูปที่ 22. อัตราการสแกน 5, 7, 10, 15 และ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ค่าความหนาแน่นกระแสในรอบแรกเท่ากับ 423.23, 446.35, 448.16, 465.76 และ 464.90 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ และรอบที่ 5 และ 10 ของแต่ละอัตราการสแกน ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดลดลงตามลำดับ โดยเป็นผลมาจากกลไกการถ่ายการถ่ายเทมวลสารแบบถูกจำกัดด้วยการแพร่ (diffusion control) [54]

ส่วนปฏิกิริยารีดักชันเริ่มจากค่าศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิด (open circuit potential) ประมาณ -1.4 ถึง -1.7 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เป็นช่วงปฏิกิริยารีดักชันของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กจากสารละลายซิงค์เคทไอออนดังปฏิกิริยา $Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Zn + 4OH^-$ และค่าศักย์ไฟฟ้า -1.8 ถึง -1.7 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ปฏิกิริยาของรีดักชันของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กจะมีปฏิกิริยาอื่นเกิดขึ้น[55] เช่น ปฏิกิริยาของการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า (electrolysis) $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$ ซึ่งปฏิกิริยาช่วงดังกล่าวจะเกิดแก๊สไฮโดรเจนบนผิวขั้วไฟฟ้า ค่าความหนาแน่นกระแสแกว่ง เนื่องจากอิทธิพลของแก๊สไฮโดรเจนบนผิวขั้วไฟฟ้า

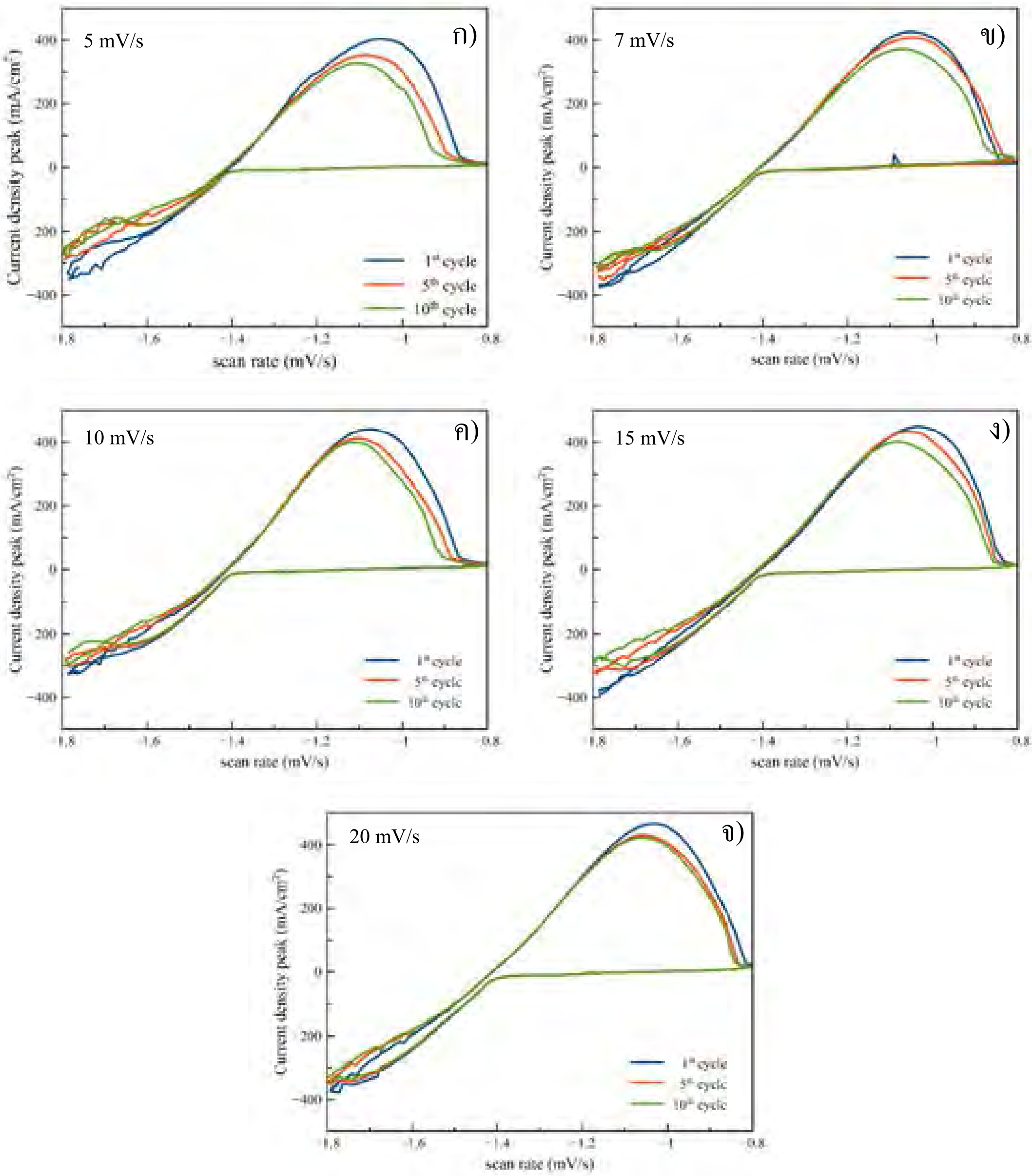
3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12




**รูปที่ 22.** ค่ากระแสสูงสุด (anodic current density peak) ของสังกะสีจากสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 6 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ 0.24 โมลาร์บนเส้นใยเหล็ก ในรอบที่ 1, 5 และ 10 ที่อัตราการสแกน 5, 7, 10, 15 และ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

เมื่อเติมสารโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตลงในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ และซิงค์ออกไซด์ 0.24 โมลาร์ (สารละลายซิงค์เคทไอออน) ผลการทดสอบไซคลิกโวแทมเมตทรีที่อัตราการสแกน 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ความหนาแน่นกระแสสูงสุดรอบแรกเท่ากับ 403.30 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ณ ตำแหน่งค่าศักย์ไฟฟ้า -1.048 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง รอบที่ 5 ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดรอบแรกเท่ากับ 352.42 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ณ ตำแหน่งค่าศักย์ไฟฟ้า -1.087 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และรอบที่ 10 ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดรอบแรกเท่ากับ 327.14 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ณ ตำแหน่งค่าศักย์ไฟฟ้า -1.114 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ดังรูปที่ 23. จะเห็นว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันถูกจำกัดด้วยกลไกการแพร่ของไฮดรอกไซด์ไอออน เช่นเดียวกับระบบอิเล็กโทรไลต์ซิงค์เคทไอออน จากรูปที่ 24. อัตราการสแกน 5, 7, 10, 15 และ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ค่าความหนาแน่นกระแสในรอบแรกเท่ากับ 402.30, 425.11, 441.06, 448.68 และ 466.14 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ โดยเป็นผลมาจากกลไกการถ่ายการถ่ายเทมวลสารแบบถูกจำกัดด้วยการแพร่ (diffusion control) โดยกลไกการแพร่จะถูกจำกัดด้วยชั้นฟิล์มออกไซด์ของสังกะสี ($Zn(OH)_2/ZnO$)

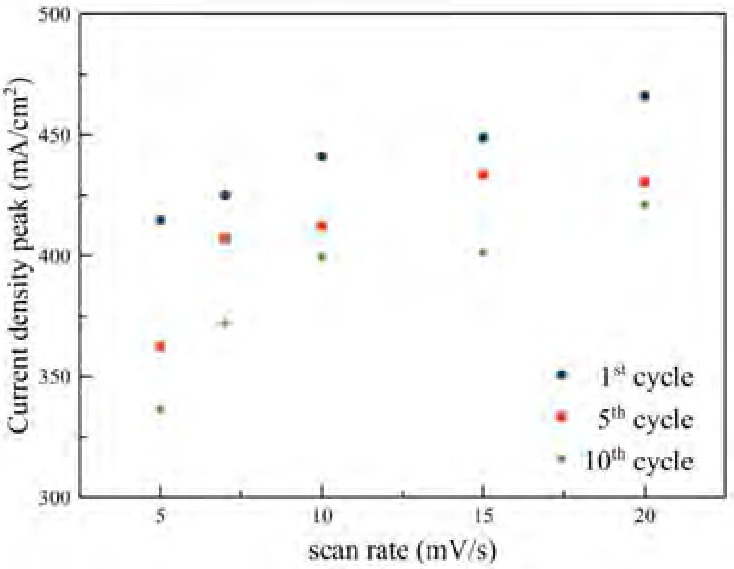
3556957818 CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12




**รูปที่ 23.** การทดสอบไซคลิกโวแทมเมตทรีแบบวนซ้ำของตัวรองรับเส้นใยเหล็กในสารละลายโพแทสเซียมความเข้มข้น 6 โมลาร์ ซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต 0.2 มิลลิโมลาร์ก).5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ข).7 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ค).10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ง).15 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จ).20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

ความแตกต่างของปฏิกิริยาออกซิเดชันของระบบอิเล็กโทรไลต์โซเดียมโดเดซิลซัลเฟตลงในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ และซิงค์ออกไซด์ 0.24 โมลาร์ จะมีค่าศักย์ไฟฟ้า ณ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าต่ำกว่าที่อัตราการสแกนเดียวกัน

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12




**รูปที่ 24.** ค่ากระแสสูงสุด (anodic current density peak) ของสังกะสีจากสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 6 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ 0.24 โมลาร์ + โซเดียวโดเดซิลซัลเฟตบนเส้นใยเหล็ก ในรอบที่ 1, 5 และ 10 ที่อัตราการสแกน 5, 7, 10, 15 และ 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

### 4.2.4 การทดสอบรีดักชันของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กด้วยวิธีโครโนแอมเพอร์โรเมตทรี

การทดสอบโครโนแอมเพอร์โรเมตทรีเป็นทดสอบด้วยศักย์ไฟฟ้าคงที่เพื่อหาค่ากระแสไฟฟ้าต่อเวลา ในการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันของสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก เพื่อศึกษาปฏิกิริยาการผันกลับของสังกะสีจากสารละลายซิงค์เคทไอออน และสัญฐานวิทยา (morphology) ของสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก โดยทดสอบที่ศักย์ไฟฟ้าคงที่ -1.45, -1.50, -1.55 และ -1.60 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ด้วยเซลล์ทดสอบแบบ 3 ขั้ว (three-electrode) คือ เส้นใยเหล็กเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) แผ่นแพลตินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode) และปรอท/ปรอทออกไซด์ (Hg/HgO) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

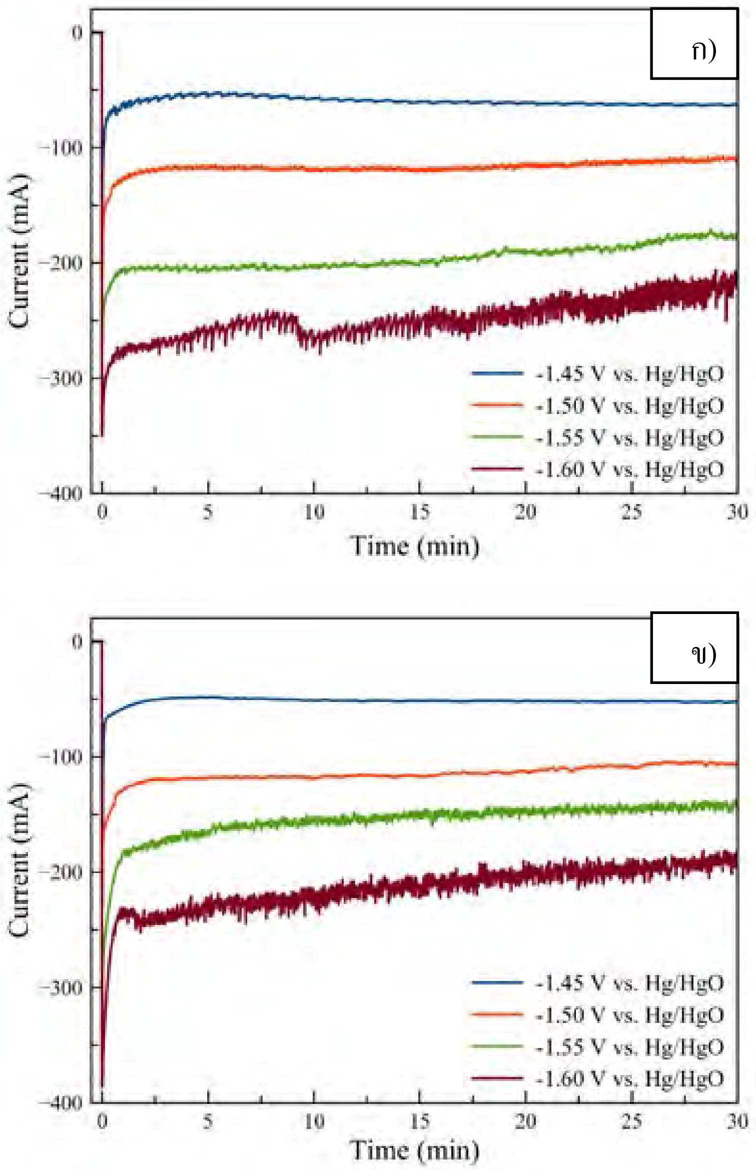
ปฏิกิริยาการรีดักชันของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กในสารละลายซิงค์เคทไอออน เป็นปฏิกิริยาการชุบโลหะสังกะสีจากสารละลาย ($Zn(OH)_4^{2-}+2e^- \rightarrow Zn+4OH^-$) ดังรูปที่ 25 ก). พบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้า -1.45, -1.50, -1.55 และ -1.60 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ค่ากระแสไฟฟ้า ณ เวลา 1 นาทีเท่ากับ -62.87, -126.06, -205.06, -277.51 มิลลิแอมป์ กระแสไฟฟ้าขณะการรีดักชันของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กมีค่าลดลงตามลำดับ และค่ากระแสไฟฟ้าที่เวลา 30 นาที เท่ากับ -62.94, -109.17, -175.80 และ -222.12 มิลลิแอมป์ ตามลำดับ ค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ -1.45 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

มีการเปลี่ยนแปลงของค่ากระแสไฟฟ้าเล็กน้อย และค่าศักย์ไฟฟ้า 1.50, -1.55 และ -1.60 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง มีการเปลี่ยนแปลงของค่ากระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น มีอิทธิพลจากการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้า รวมทั้งความเข้มข้นของสารละลาย และเมื่อเติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตลงในสารละลายซิงค์เคทไอออน การเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก ค่าศักย์ไฟฟ้า -1.45, -1.50, -1.55 และ -1.60 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ดังรูปที่ 25 ข). ค่ากระแสไฟฟ้า ณ เวลา 1 นาทีเท่ากับ -57.79, -128.48, -183.20 และ -230.89 มิลลิแอมป์ กระแสไฟฟ้าขณะการรีดักชันของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กมีค่าลดลงตามลำดับ และค่ากระแสไฟฟ้าที่เวลา 30 นาที เท่ากับ -52.29, -105.60, -140.86, -180.90 มิลลิแอมป์ ตามลำดับ ซึ่งค่ากระแสไฟฟ้ามีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย เนื่องจากอิทธิผลของพื้นที่ผิว ความเข้มข้นของสารละลาย รวมทั้งโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตสามารถลดการเกิดแก๊สไฮโดรเจนบนผิวขั้วไฟฟ้า แต่เมื่อศักย์ไฟฟ้า -1.55 และ -1.60 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ปฏิกิริยาการเกิดแก๊สไฮโดรเจนพี่พื้นผิวมีอิทธิผลมาก ส่งผลให้การผันกลับของสังกะสีลดน้อยลง เนื่องจากในสารละลายประกอบด้วยซิงค์เคทไอออน ($Zn(OH)_4^{2-}$) และน้ำ เมื่อใส่พลังงานในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน การรับอิเล็กตรอนของน้ำได้ดีกว่าซิงค์เคทไอออน จึงเกิดฟองแก๊สไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction)

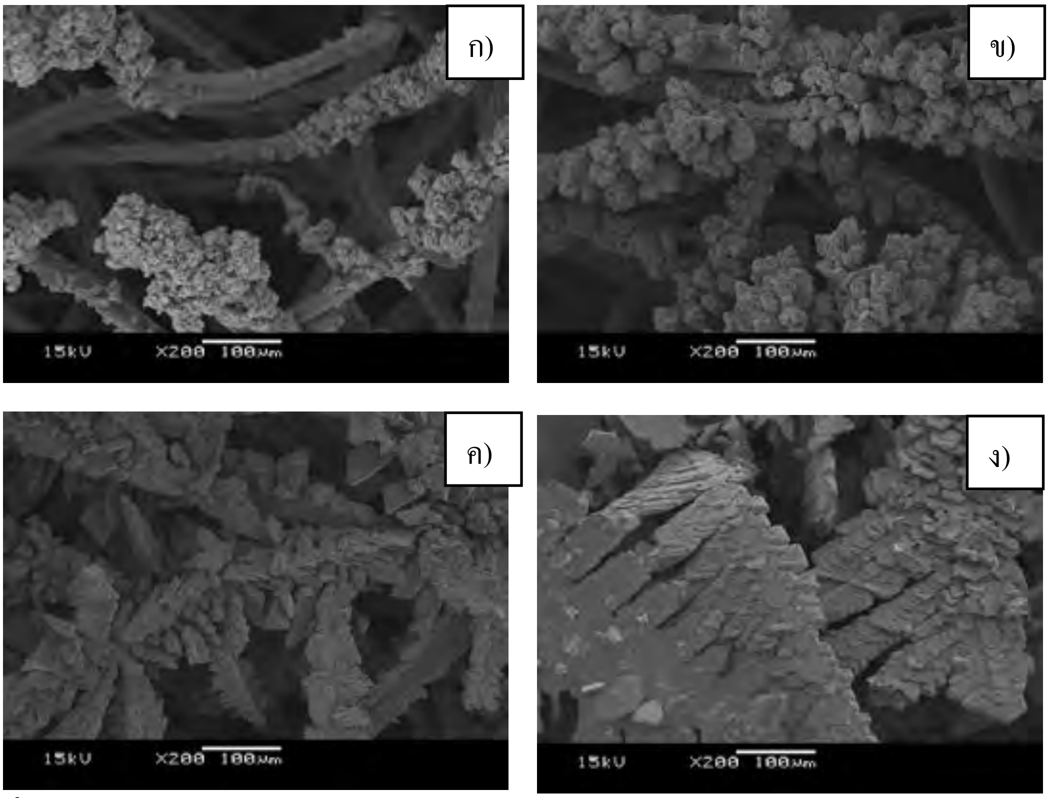
การเพิ่มของศักย์ไฟฟ้าในปฏิกิริยารีดักชันของสังกะสี ส่งผลทำให้ลักษณะสัญฐานวิทยาของสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก มีลักษณะคล้ายกับกลุ่มหญ้ามอส ก้อนหกเหลี่ยม และเดรนไดร์ตตามลำดับ[56] ดังรูปที่ 26. การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสังกะสีจะแปรผันไปตามการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.45 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง โดยกระแสไฟฟ้า -52.29 มิลลิแอมป์ พบลักษณะสัญฐานวิทยาของสังกะสีเป็นกลุ่มหญ้ามอส (mossy) และเมื่อศักย์ไฟฟ้า -1.50 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง โดยกระแสไฟฟ้า -105.60 มิลลิแอมป์ ส่งผลให้สัญฐาณวิทยาของสังกะสีเปลี่ยนเป็นก้อนหกเหลี่ยม (bounder) และเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าขึ้นเท่ากับ -1.55 และ -1.60 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ส่งผลให้กระแสไฟฟ้าสูงขึ้นเท่ากับ -140.86, -180.90 มิลลิแอมป์ ตามลำดับมีค่าแกว่ง เนื่องจากเกิดแก๊สไฮโดรเจนที่ผิวขั้วไฟฟ้า และสัณฐานวิทยาของสังกะสีที่พบจะมีลักษณะเป็นเดรนไดรต์ (dendrite) ได้อย่างชัดเจน

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12




**รูปที่ 25.** โครโนแอมเพโรเมตทรีของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ และซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ ที่ศักย์ไฟฟ้า -1.45 ถึง -1.60 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (ก) ไม่เติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (ข) เติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12




**รูปที่ 26.** ลักษณะสัณฐานวิทยาของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กที่เวลา 30 นาทีด้วยศักย์ไฟฟ้าคงที่เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (ก) -1.45 (ข) -1.50 (ค) -1.55 (ง) -1.60 ในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 6 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ 0.24 โมลาร์ + โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต 0.2 มิลลิโมลาร์

## 4.3 ผลการวิเคราะห์การอัด-คายประจุไฟฟ้าของขั้วแอโนดสังกะสี

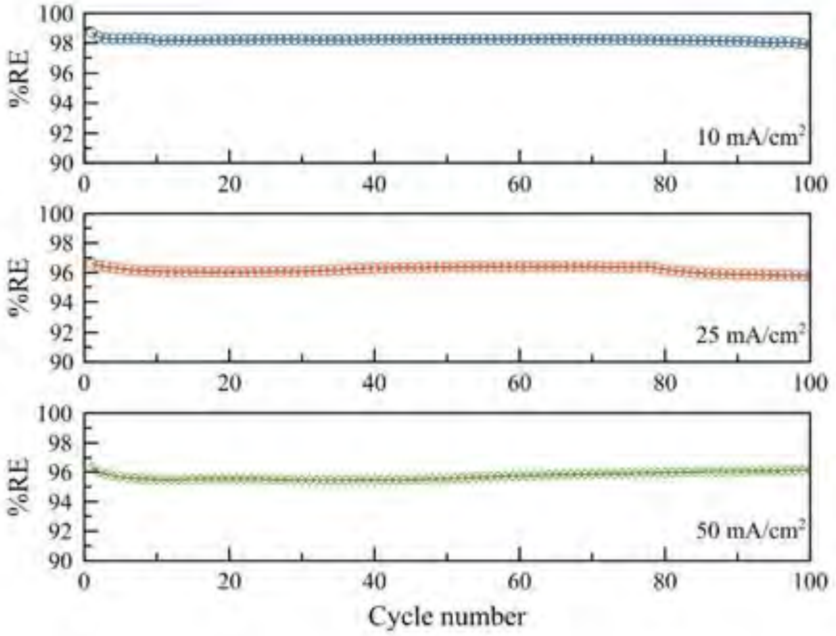
### 4.3.1 การอัด-คายประจุไฟฟ้าของขั้วแอโนดสังกะสีของเซลล์สมมาตร

การทดสอบการอัด-คายประจุไฟฟ้าของสังกะสีบนตัวรองรับเส้นใยเหล็กในเซลล์สมมาตรแบบ 3 ขั้ว (three-electrode) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าช่วย เป็นสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก และใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็นปรอท/ปรอทออกไซด์ (Hg/HgO) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ในสารละลายซิงค์เคทไอออน ด้วยเทคนิคการควบคุมกระแสไฟฟ้า (galvanostatic) ความหนาแน่นกระแสในการอัด-คายประจุ 10, 25 และ 50 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ด้วยความจุทางไฟฟ้า 2 มิลลิแอมป์ชั่วโมง ในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ และซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์

ประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จของสังกะสีที่ความหนาแน่นกระแสในการอัด-คายประจุ 10, 25 และ 50 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร 100 รอบ มีค่าเฉลี่ยร้อยละ 97.93, 96.03 และ 95.80 ตามลำดับ ดังรูปที่ 27. โดยประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จจะ

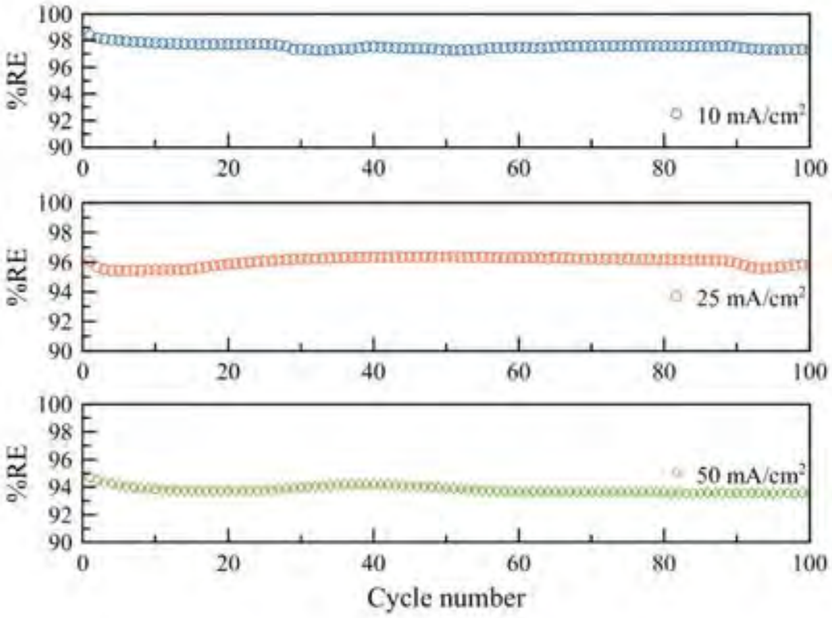
3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

บอกถึงสัดส่วนค่าพลังงานในการคายประจุของสังกะสีบนขั้วไฟฟ้ากับค่าพลังงานในการอัดประจุของสังกะสีบนขั้วไฟฟ้า ส่วนระบบที่มีการเติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตลงในสารละลายซิงค์เคทไอออน ค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จของสังกะสีที่ความหนาแน่นกระแสในการอัด-คายประจุ 10, 25 และ 50 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 100 รอบ ดังรูปที่ 28. มีค่าเฉลี่ยร้อยละ 97.38, 95.44 และ 93.05 ตามลำดับ ซึ่งการเติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตทำให้ค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จของสังกะสีลดต่ำลง เนื่องจากพลังงานในการอัดประจุต้องใช้พลังงานมากขึ้น โดยเปรียบเทียบข้อมูลที่ความหนาแน่นกระแส 50 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรในระบบที่เติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตมีค่าพลังงานในการชาร์จสูงสุด 2.897 มิลลิวัตต์ชั่วโมง (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง) สูงกว่าระบบที่ไม่ใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟตมีค่าพลังงานในการชาร์จ 2.857 มิลลิวัตต์ชั่วโมง (เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง)




**รูปที่ 27.** ค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กที่ความหนาแน่นกระแสในการอัด-คายประจุ 10, 25 และ 50 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 100 รอบ ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12



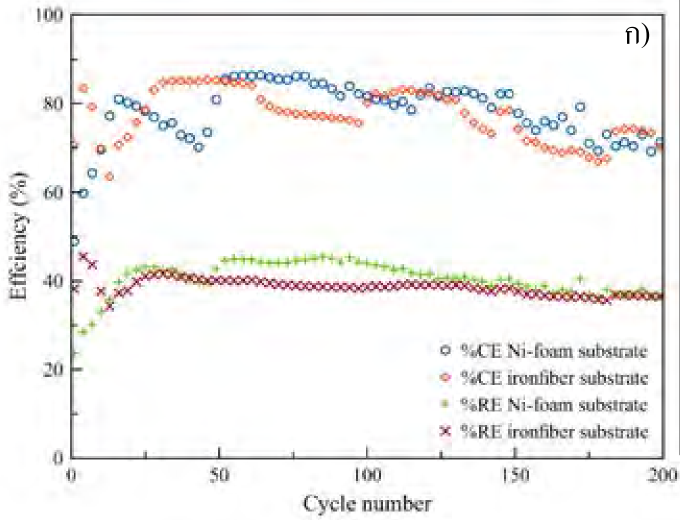

**รูปที่ 28.** ค่าประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กที่ความหนาแน่นกระแสในการอัด-คายประจุ 10, 25 และ 50 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 100 รอบ ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ + ซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ + โซเดียมโดเดซิลซัลเฟตความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์

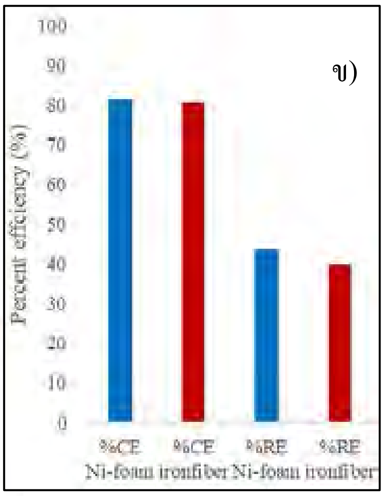
**4.3.2 การอัด-คายประจุไฟฟ้าของขั้วแอโนดสังกะสีของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ**

การทดสอบสมรรถนะการอัด-คายประจุไฟฟ้าของสังกะสีบนตัวรองรับเส้นใยเหล็กของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยทดสอบการใช้งานระหว่างการทำงานของตัวรองรับกระแสเส้นใยเหล็กกับการใช้งานด้วยตัวรองรับกระแสนิกเกิลโฟม หลักการทดสอบกระบวนการวนรอบการอัดประจุ-คายประจุไฟฟ้า คือ การอัดประจุไฟฟ้าด้วยการให้พลังงานศักย์ไฟฟ้าแก่แบตเตอรี่ และการคายประจุไฟฟ้าเพื่อดูพลังงานศักย์ที่สามารถคายประจุได้ จากรูปที่ 30. แสดงรอบการอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศด้วยตัวรองรับนิกเกิลโฟม และเส้นใยเหล็กที่ความหนาแน่นกระแส 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะเห็นว่าในรอบแรก การประจุสังกะสีบนพื้นผิวนิกเกิลโฟม จะใช้พลังงานสูงกว่าการใช้ตัวรองรับเส้นใยเหล็ก การใช้เส้นใยเหล็กเป็นตัวรองรับสามารถใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้อย่างดี โดยในการใช้งานตัวรองรับกระแสเส้นใยเหล็กมีค่าความจุกระแส 1.42 มิลลิแอมป์ชั่วโมง ซึ่งสูงกว่าค่าความจุกระแสบนตัวรองรับกระแสนิกเกิลโฟม 0.98 มิลลิแอมป์ชั่วโมง แต่การใช้งานจำนวนรอบที่ 200 ค่าศักย์ไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12
3556957818

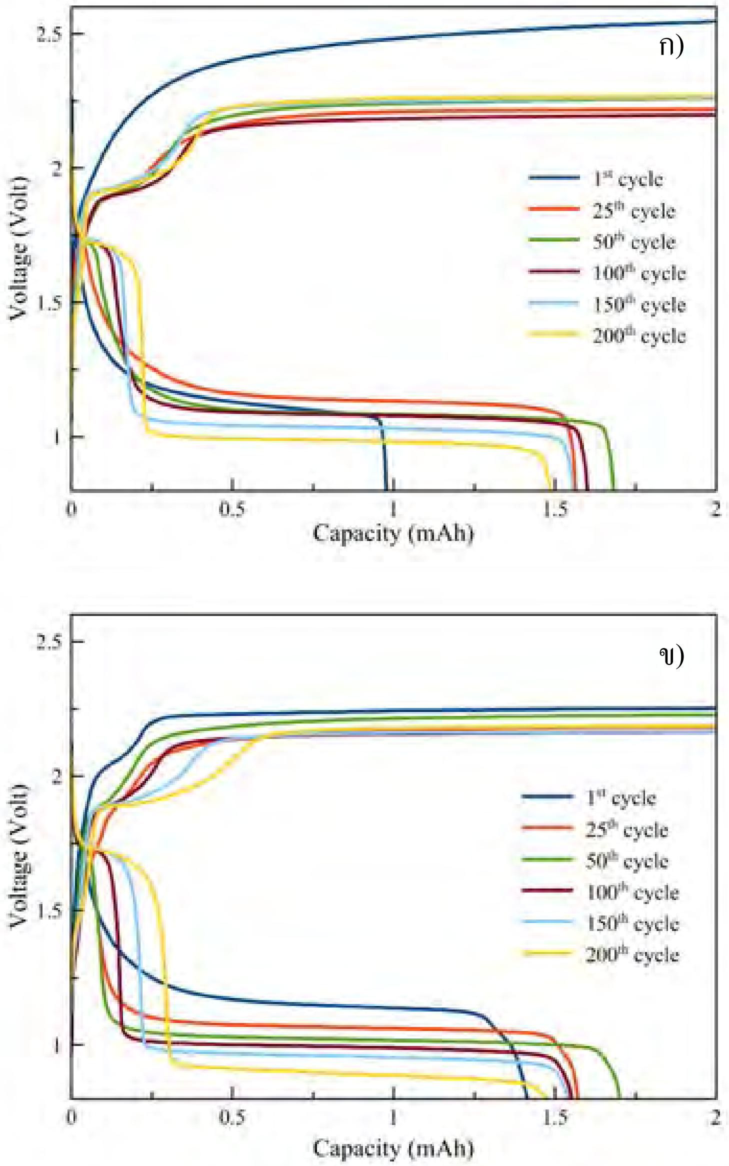
ลดลง เนื่องจากเกิดการสูญเสียพลังงานในการกักเก็บประจุ อย่างไรก็ตาม ภายหลังจากการอัดประจุจะเกิดการสะสมของประจุขึ้น ทำให้ในช่วงการคายประจุเริ่มต้น จึงมีค่าศักย์ไฟฟ้าที่ประมาณ 1.65 โวลต์ เนื่องจากเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของนิกเกิลโฟมเป็นนิกเกิลออกไซด์ (NiO)[57, 58] ซึ่งนิกเกิลโฟมเป็นตัวรองรับของขั้วแคโทด ในรอบแรกของการทดสอบพบประสิทธิภาพในการอัด-คายประจุ (coulombic efficiency) ที่ร้อยละ 38 ซึ่งสูงกว่าขั้วไฟฟ้ารองรับนิกเกิลโฟม (ร้อยละ 24) ในรอบถัดไปประสิทธิภาพในการอัด-คายประจุของตัวรองรับแต่ละชนิดมีแนวโน้มสูงขึ้นดังรูปที่ 29 ก). ค่าเฉลี่ยของประสิทธิภาพในการอัด-คายประจุของขั้วไฟฟ้ารองรับนิกเกิลโฟม และเส้นใยเหล็ก มีค่าเท่ากับร้อยละ 81.39 และ 80.99 ตามลำดับ และประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จขั้วไฟฟ้ารองรับนิกเกิลโฟม และเส้นใยเหล็ก เท่ากับเฉลี่ยร้อยละ 43.57 และ 39.73 ตามลำดับ ดังรูปที่ 29 ข).. ซึ่งพบว่าการคายประจุของสังกะสีบนขั้วไฟฟ้ารองรับเส้นใยเหล็กมีการคายประจุเท่ากับขั้วไฟฟ้ารองรับนิกเกิลโฟม แต่การกักเก็บพลังงานของขั้วไฟฟ้ารองรับเส้นใยเหล็กน้อยกว่านิกเกิลโฟมที่ใช้ในแบตเตอรี่ทั่วไป




**รูปที่ 29.** การอัด-คายประจุของขั้วไฟฟ้ารองรับนิกเกิลโฟม และเส้นใยเหล็กในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ก).ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุสังกะสี และประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จใน 200 รอบ ข).ค่าเฉลี่ยประสิทธิภาพการอัด-คายประจุสังกะสี และประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จในรอบที่ 25-100

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

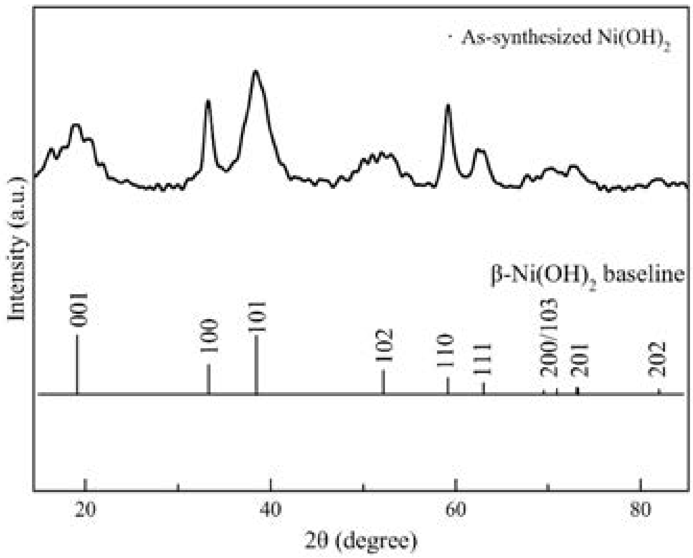



**รูปที่ 30.** การอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ความหนาแน่นกระแส 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ ซิงค์ออกไซด์ความเข้มข้น 0.24 โมลาร์ และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต ความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์ ก). ตัวรองรับนิกเกิลโฟม ข). ตัวรองรับเส้นใยเหล็ก

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

## 4.4 การทดสอบปฏิกิริยาของขั้วนิกเกิลไฮดรอกไซด์

การวิเคราะห์นิกเกิลไฮดรอกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งตัวอย่างจากการตรวจสอบ พบตำแหน่งของององศาดังนี้ (0 0 1) (d4.60), (1 0 0)(d2.70), (1 0 1)(d.2.34), (1 0 2)(d.176), (1 1 0)(d1.56) และ (1 1 1)(d1.48) ตำแหน่งขององศาเหล่านี้แสดงถึงโครงสร้างของเบตา-นิกเกิลไฮดรอกไซด์ (β-$Ni(OH)_2$) และลักษณะเป็นโครงสร้างแบบ brucite-type และเป็นหกเหลี่ยม (hexagonal)[59, 60] ดังรูปที่ 31.



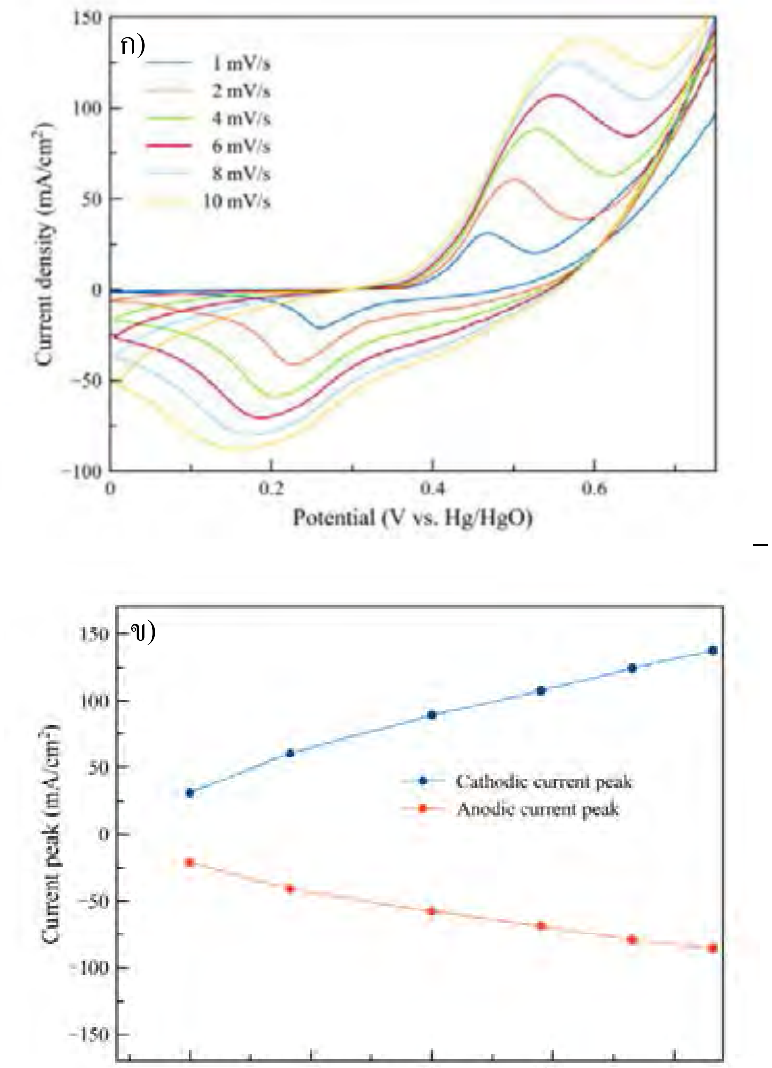

**รูปที่ 31.** ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ๊กซ์ของเบตา-นิกเกิลไฮดรอกไซด์

การวิเคราะห์ทางไฟฟ้าของเบตา-นิกเกิลไฮดรอกไซด์ สามารถทดสอบได้โดยการใช้วิธีไซคลิกโวลแทมเมตทรีที่อัตราสแกน 1,2,4,6,8 และ 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ผลการวิเคราะห์พบมีปฏิกิริยารีดักชัน 1 ตำแหน่ง เป็นปฏิกิริยาของ $2\beta\text{-}NiOOH + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2\beta\text{-}Ni(OH)_2 + 2OH^-$ และปฏิกิริยาออกซิเดชัน 1 ตำแหน่ง $2\beta\text{-}Ni(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons 2\beta\text{-}NiOOH + 2H_2O + 2e^-$ ที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้า 0.6 มิลลิโวลต์เทียบกับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของปรอท/ปรอทออกไซด์จะเห็นได้ว่าเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันฝั่งแคโทด ซึ่งเป็นปฏิกิริยาของออกซิเจน (oxygen evolution) ที่สามารถเกิดพร้อมกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบตา-นิกเกิลไฮดรอกไซด์[60] ดังรูปที่ 32 ก).

ปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้านิกเกิลไฮดรอกไซด์ถูกจำกัดด้วยการแพร่ของโปรตอน (proton diffusion) โดยปฏิกิริยาของนิกเกิลไฮดรอกไซด์ถูกจำกัดด้วยอิเล็กตรอนเท่ากับ 1 อิเล็กตรอน ความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสสูงสุดของปฏิกิริยาออกซิเดชัน ($i_{pa}$) กับอัตราการสแกน ($v^{1/2}$) ของ

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

ขั้วไฟฟ้านิกเกิลไฮดรอกไซด์ มีลักษณะเป็นเส้นตรง และค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่จากสมการ Randles-Sevcik เท่ากับ 1.83×10$^{-5}$ ตารางเซนติเมตรต่อวินาที และความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสสูงสุดของปฏิกิริยารีดักชัน ($i_{pc}$) กับอัตราการสแกน ($v^{1/2}$) ของขั้วไฟฟ้านิกเกิลออกซีไฮดรอกไซด์เท่ากับ 7.59×10$^{-6}$ ตารางเซนติเมตรต่อวินาที ดังรูปที่ 32 ข).




**รูปที่ 32.** ไซคลิกโวลแทมเมตทรีของนิกเกิลไฮดรอกไซด์ในช่วง 0 ถึง 0.7 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ความเข้มข้น 6 โมลาร์ ก). อัตราการสแกน 1,2,4,6,8 และ 10 มิลลิเมตรต่อวินาที ข). ความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของนิกเกิลไฮดรอกไซด์/นิกเกิลออกซีไฮดรอกไซด์

3556957818 CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

**4.5 การทดสอบการวัดรอบการประจุไฟแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลไฮดรอกไซด์**

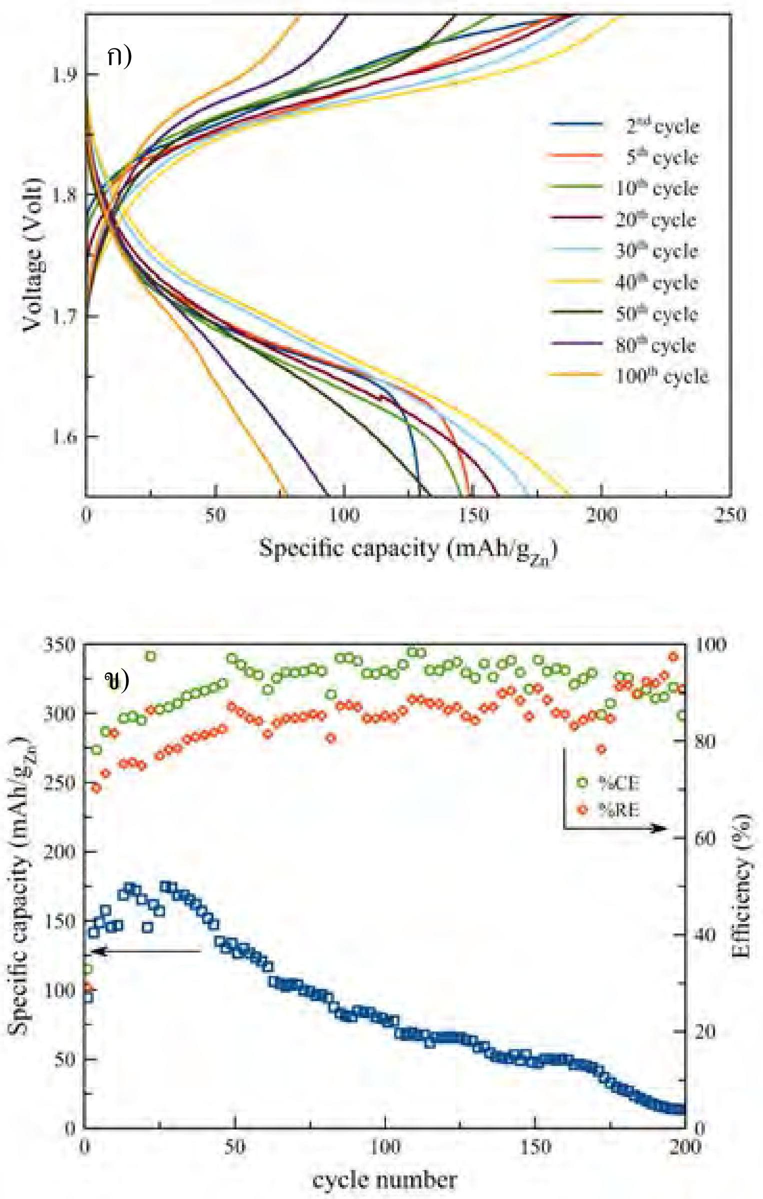
ทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล สามารถทดสอบได้ด้วยกันหลายวิธี หนึ่งในการทดสอบ คือ การวิเคราะห์กระบวนการวนรอบการอัด-คายประจุไฟฟ้า เพื่อสังเกตพฤติกรรมของแบตเตอรี่ และความเสถียรภาพของตัวรองรับภายในเซลล์แบตเตอรี่ ลักษณะของการอัดประจุไฟฟ้าที่ดีควรมีค่าพลังงานในการประจุไฟไม่สูงมากนัก เนื่องจากการใส่พลังงานศักย์ในการประจุไฟในระบบจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า หรือการเกิดไฮโดรเจนบนขั้วแอโนด เป็นต้น ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการทดสอบอัด-คายประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลแบบทุติยภูมิ

ปฏิกิริยาฝั่งขั้วแอโนด : $Zn + 4OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$

ปฏิกิริยาฝั่งขั้วแคโทด : $2\beta\text{-}NiOOH + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2\beta\text{-}Ni(OH)_2 + 2OH^-$

จากรูปที่ 33 ก). การอัดประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลที่ความหนาแน่นของกระแส 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร พบว่าการโพลาไรเซชันของแบตเตอรี่ชนิดนี้มีลักษณะเหมือนกับการอัดประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยปฏิกิริยาของเบตา-นิกเกิลไฮดรอกไซด์จะถูกเปลี่ยนเป็นเบตา-นิกเกิลออกซี่ไฮดรอกไซด์ และคุมพลังงานศักย์ในการอัดประจุไม่เกิน 1.95 โวลต์ เพื่อลดปัญหาการเกิดไฮโดรเจนฝั่งแอโนด การคายประจุของแบตเตอรี่สังกะสีนิกเกิลให้ค่าพลังงานที่สูง โดยมีค่าศักย์ไฟฟ้าเฉลี่ยที่ 1.7 โวลต์ ในรอบแรกถึงรอบที่ 40 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมีค่าสูงขึ้นดังรูปที่ 33 ข). หลังจากรอบที่ 40 ค่าความจุไฟฟ้าลดลง ตามลำดับ จากการอัด-คายประจุวัดค่าความจุไฟฟ้าสูงสุดได้เท่ากับ 174.85 มิลลิแอมป์ชั่วโมง ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุร้อยละ 92.36 และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จร้อยละ 83

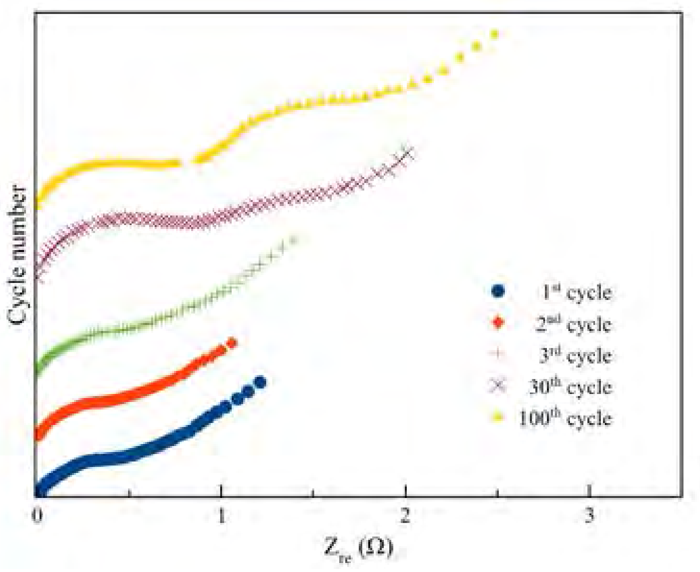
3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12




**รูปที่ 33.** การอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลที่ความหนาแน่นกระแส 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรด้วยตัวรองรับเส้นใยเหล็กในสารละลายโพแทสแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 6 โมลาร์ ซิงค์ออกไซด์ 0.24 โมลาร์ และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต 0.2 มิลลิโมลาร์ ก). โปรไฟล์ของแบตเตอรี่สังกะสีนิกเกิลในรอบต่างๆ ข). ความจุไฟฟ้าจำเพาะ ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้า และการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

การทดสอบอิมพิแดนซ์ของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล โดยใช้หลักการรบกวนความต่างศักย์กระแสสลับแบบฟังก์ชันไซน์เล็กน้อย เพื่อวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบนขั้วไฟฟ้าระหว่างสังกะสีบนเส้นใยเหล็กกับนิกเกิลออกซีไฮดรอกไซด์ดังรูปที่ 34. โดยป้อนแรงดันขณะแบตเตอรี่อยู่ในสภาวะหลังจากการอัดประจุช่วงความถี่เริ่มต้น 100 กิโลเฮิร์ตส์ ถึง 0.1 เฮิร์ตส์ หลังจากการอัดประจุในรอบที่ 1,2 และ 3 ลักษณะของวงจรไฟฟ้าในแบตเตอรี่จากการคำนวนด้วยโปรแกรม Zsimpwin จะได้ลักษณะ LR(QR)W ดังตารางที่ 9. โดยค่า L คือสภาพการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าในแบตเตอรี่ โดยจุดตัดแกนจินตภาพเท่ากับศูนย์เป็นค่าความต้านทานโอห์มมิก ($R_{\Omega}$) หรือค่าความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์ เส้นโค้งแสดงถึงความต้านทานการถ่ายโอนประจุ ($R_{ct}$) และชั้นประจุไฟฟ้าในสภาวะเฟสคงที่ (constant phase element) บนขั้วไฟฟ้าแอโนด ซึ่งประกอบด้วยสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก แผ่นทองแดง รวมทั้งชั้นสารยึดเกาะ (binder) และการถ่ายเทมวลสาร (W) ของสังกะสีบนเส้นใยเหล็กและหลังจากรอบที่ 30 และ 100 ลักษณะของวงจรไฟฟ้าในแบตเตอรี่มีชั้นของความต้านทานการถ่ายโอนประจุ ($R_{ct}$) และชั้นประจุไฟฟ้าในสภาวะเฟสคงที่ (constant phase element) เพิ่มอีกชั้น ซึ่งขั้วไฟฟ้าเกิดชั้นฟิล์ม และยังส่งผลให้สมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลลดต่ำลง




**รูปที่ 34.** อิมพิแดนซ์ของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลแบบทุติยภูมิ ที่ความถี่เริ่มต้น 100 กิโลเฮิร์ตส์ ถึง 0.1 เฮิรตส์ ในรอบที่ 1, 2, 3, 30 และ 100

CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12
3556957818

**ตารางที่ 9.** ค่าความต้านทานจากอิมพิแดนซ์ของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลแบบทุติยภูมิ

| จำนวนรอบ | แบบจำลองทางไฟฟ้า | ความต้านทานโอห์มมิก ($\Omega$) | ความต้านทานในการถ่ายโอนประจุ | |
|---|---|---|---|---|
| | | | $R_{ct1}$ ($\Omega$) | $R_{ct2}$ ($\Omega$) |
| 1 | LR(QR)W | 2.204 | 1.077 | - |
| 2 | LR(QR)W | 1.583 | 0.993 | - |
| 3 | LR(QR)W | 1.787 | 1.527 | - |
| 30 | LR(QR(QR))W | 3.314 | 2.211 | 1.752 |
| 100 | LR(QR(QR))W | 2.446 | 1.089 | 1.558 |

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

# บทที่ 5

# สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาตัวรองรับกระแสจากเส้นใยเหล็กบนขั้วแอโนดสังกะสีสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล และประสิทธิภาพการฟื้นฟูสังกะสีบนเส้นใยเหล็กด้วยการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า เช่น ไซคลิกโวแทมเมตทรี (cyclic voltammetry) เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปี (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) และการทดสอบประสิทธิภาพการฟื้นฟูด้วยเทคนิคการอัด-คายประจุไฟฟ้า (cycle performance) เชิงประจุทางไฟฟ้า และเชิงพลังงาน ผลจากการทดสอบสามารถสรุปได้ดังนี้

3556957818 CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

### 5.1 สรุปผลการทดลองขั้วไฟฟ้าสังกะสีบนเส้นใยเหล็ก

1. เทคนิคไซคลิกโวทแทมเมตทรี เพื่อทดสอบความสามารถในการผันกลับของสังกะสีบนตัวรองรับเส้นใยเหล็ก โดยทดสอบผลของอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม การเติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ในปฏิกิริยารีดักชันมีศักย์ไฟฟ้าต่ำเมื่อเทียบกับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ การทดสอบแบบวนซ้ำสามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ และเทคนิคอิมพิแดนซ์ของสังกะสีบนตัวรองรับเส้นใยเหล็กในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เพื่อทดสอบความต้านทานในการถ่ายเทประจุของอิเล็กโทรไลต์กับสังกะสีบนตัวรองรับ การเติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตในอิเล็กโทรไลต์ที่มีซิงค์ออกไซด์เพิ่มความต้านทานในการถ่ายโอนประจุเมื่อเทียบกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต และซิงค์ออกไซด์

2. การทดสอบการอัด-คายประจุของสังกะสีบนตัวรองรับเส้นใยเหล็ก ที่กระแส 10, 25 และ 50 มิลลิแอมป์ในเซลล์สมมาตร การเติมโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตช่วยเพิ่มอายุการใช้งานของขั้วแอโนดสังกะสีบนตัวรองรับ อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานของการเติมสารลดแรงตึงผิวต่ำกว่า และเปรียบเทียบกับแผ่นนิกเกิลโฟมในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ เส้นใยเหล็กสามารถฟื้นฟูสังกะสีในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ค่าประสิทธิภาพการอัด-คายประจุบนนิกเกิลโฟมและเส้นใยเหล็ก เท่ากับ 81.39 และ 80.99 ตามลำดับ และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จเท่ากับนิกเกิลโฟม และเส้นใยเหล็กเท่ากับ 43.57 และ 39.73 ตามลำดับ

3. การทดสอบสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิล มีความจุไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 174.85 มิลลิแอมป์ชั่วโมง ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุร้อยละ 92.36 และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบชาร์จร้อยละ 83

การใช้ขั้วแอโนดสังกะสีด้วยตัวรองรับเส้นใยเหล็กสามารถฟื้นฟูสังกะสีได้ดี โดยประสิทธิภาพของการกักเก็บพลังงาน และประสิทธิภาพการอัด-คายประจุของตัวรองรับเส้นใยเหล็กต่ำกว่านิกเกิลโฟมเล็กน้อย ซึ่งสามารถใช้งานเป็นตัวรองรับขั้วแอโนดสังกะสีในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และสังกะสี-นิกเกิลได้

**5.2 ข้อเสนอแนะ**

1). เส้นใยเหล็กบนแผ่นทองแดงมีข้อจำกัดคือ การเลือกใช้สารยึดเกาะ (binder) ระหว่างเส้นใยเหล็กกับแผ่นทองแดงมีปัญหาขณะทำปฏิกิริยารีดักชัน ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนส่งผลให้ชั้นสารยึดเกาะหลุดออกทดสอบ

2). ปัญหาการเกิดไฮโดรเจนบนขั้วไฟฟ้า ซึ่งเกิดจากน้ำในอิเล็กโทรไลต์ จะแก้ปัญหาโดยเลือกใช้อิเล็กโทรไลต์แบบเจล (gel electrolyte) หรืออิเล็กโทรไลต์แบบของแข็ง (solid polymer electrolyte) เป็นต้น

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

# ภาคผนวก

ข้อมูล และสมการที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์ เส้นใยเหล็กเพื่อเป็นตัวรับกระแสบนขั้วแอโนดสังกะสี

**1. ข้อมูลที่ได้จากการจำลองอิมพิแดนซ์ของสังกะสีบนตัวรับกระแสในอิเล็กโทรไลต์ต่างๆด้วยโปรแกรม Zsimpwin® 3.60**

นำข้อมูลมาพลอตโมเดลของอิมพิแดนซ์ของสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยใช้โมเดล R(CR)(RQ)L

| | RΩ | C | $R_1$ | $R_2$ | Q-YO | Q-n | L |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **KOH** | 0.390 | 7.663 | 0.163 | 0.361 | 0.718 | 0.466 | 1.19E-07 |
| **SDS** | 0.395 | 9.657 | 0.111 | 0.313 | 0.668 | 0.409 | 1.84E-07 |
| **ZnO** | 0.438 | 11.560 | 0.100 | 0.278 | 1.062 | 0.408 | 1.65E-07 |
| **ZnO+SDS** | 0.487 | 9.575 | 0.126 | 0.426 | 0.830 | 0.385 | 1.28E-08 |

**2. ข้อมูลที่ได้จากการจำลองอิมพิแดนซ์ของแบตเตอรี่สังกะสี-นิกเกิลแบบทุติยภูมิด้วยโปรแกรม Zsimpwin® 3.60**

**รอบที่ 1** ใช้แบบจำลองทางไฟฟ้า LR(QR)W

| index | parameter | start | end | Std. error (%) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | L | 8.817E-08 | 8.815E-08 | 20.410 |
| 2 | R | 2.204 | 2.204 | 0.738 |
| 3 | Q-Yo | 0.2368 | 0.2368 | 7.790 |
| 4 | Q-n | 0.2715 | 0.2715 | 5.440 |
| 5 | R | 10.77 | 1.077 | 5.642 |
| 6 | W | 2.269 | 2.269 | 3.269 |

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

**รอบที่ 2** ใช้แบบจำลองทางไฟฟ้า LR(QR)W

| index | parameter | start | end | Std. error (%) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | L | 8.955E-08 | 8.954E-08 | 15.360 |
| 2 | R | 1.583 | 1.583 | 0.698 |
| 3 | Q-Yo | 0.2935 | 0.2935 | 7.191 |
| 4 | Q-n | 0.8 | 0.2762 | 4.739 |
| 5 | R | 0.9934 | 0.9934 | 5.386 |
| 6 | W | 2.954 | 2.954 | 3.871 |

**รอบที่ 3** ใช้แบบจำลองทางไฟฟ้า LR(QR)W

| index | parameter | start | end | Std. error (%) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | L | 9.928E-08 | 9.930E-08 | 6.769 |
| 2 | R | 1.787 | 1.787 | 0.583 |
| 3 | Q-Yo | 0.00237 | 0.237 | 4.379 |
| 4 | Q-n | 0.8 | 0.2455 | 3.123 |
| 5 | R | 1.527 | 1.527 | 3.778 |
| 6 | W | 2.497 | 2.497 | 2.843 |

**รอบที่ 30** ใช้แบบจำลองทางไฟฟ้า LR(QR(QR))W

| index | parameter | start | end | Std. error (%) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | L | 1.676E-07 | 1.676E-07 | 13.920 |
| 2 | R | 3.314 | 3.314 | 1.260 |
| 3 | Q-Yo | 0.008897 | 0.008902 | 50.140 |
| 4 | Q-N | 0.47 | 0.47 | 11.140 |
| 5 | R | 2.210 | 2.211 | 6.577 |
| 6 | Q-Yo | 0.1036 | 0.1037 | 34.700 |
| 7 | Q-n | 0.3856 | 0.3853 | 14.240 |
| 8 | R | 1.753 | 1.752 | 33.780 |
| 9 | W | 3.359 | 3.359 | 12.690 |

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

**รอบที่ 100** ใช้แบบจำลองทางไฟฟ้า LR(QR(QR))W

| index | parameter | start | end | Std. error (%) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | L | 1.125E-07 | 1.124E-07 | 38.790 |
| 2 | R | 2.446 | 2.446 | 3.706 |
| 3 | Q-Yo | 0.01296 | 0.01296 | 76.840 |
| 4 | Q-N | 0.4269 | 0.4269 | 20.160 |
| 5 | R | 1.090 | 1.089 | 25.130 |
| 6 | Q-Yo | 0.2563 | 0.2564 | 10.940 |
| 7 | Q-n | 0.4496 | 0.4495 | 16.330 |
| 8 | R | 1.557 | 1.558 | 27.500 |
| 9 | W | 2.424 | 2.426 | 19.040 |

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

**3. การคำนวนประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้า (coulombic efficiency) และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จ (round-trip efficiency)**

จากรูปที่ 4.14(ข) เป็นโปรไฟล์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยใช้เส้นใยเหล็กเป็นตัวรองรับสังกะสี ซึ่งสามารถคำนวนประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้า และประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จ

ประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้า รอบที่ 1

$$\text{Coulombic efficiency (\%)} = \frac{\text{Discharge capacity (mAh)}}{\text{Charge capacity (mAh)}} \times 100\%$$
$$= \frac{1.415\ \text{(mAh)}}{2.0\ \text{(mAh)}} \times 100\%$$
$$= 70.73\ \%$$

ประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานต่อรอบการชาร์จ รอบที่ 1

$$\text{Round-trip efficiency (\%)} = \frac{\text{Discharge energy (Wh)}}{\text{Charge energy (Wh)}} \times 100\%$$
$$= \frac{1.689\ \text{(mWh)}}{4.421\ \text{(mWh)}} \times 100\%$$
$$= 38.20\ \%$$

**4. การคำนวนค่าสัมประสิทธิการแพร่ของนิกเกิลไฮดรอกไซด์ (diffusion coefficient)**

ค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่จากสมการ Randles-Sevcik

$$i_{pc}=2.69\times10^{5}\times n^{3/2}\times A\times D^{1/2}\times C_0\times \upsilon^{1/2}$$

โดยกำหนดค่า n คือ จำนวนอิเล็กตรอนของปฏิกิริยา (n = 1)

A คือ พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า (A = 1 ตารางเซนติเมตร)

$C_0$ คือ ความเข้มข้นของนิกเกิลไฮดรอกไซด์เริ่มต้น

คำนวนโดยใช้การ trial & error ดังตาราง

| **อัตราการสแกน ($\upsilon$)** | **ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดของปฏิกิริยาออกซิเดชันจากการทดลอง ($i_{pc}$)** | **ค่าความหนาแน่นกระแสสูงสุดของปฏิกิริยาออกซิเดชันจากการคำนวน ($i^*_{pc}$)** | **$(i^*_{pc} - i_{pc})^2$** |
|---|---|---|---|
| 1 | 46.864 | 50.904 | 16.3205 |
| 2 | 70.462 | 71.989 | 2.33153 |
| 4 | 100.053 | 101.808 | 3.0790 |
| 6 | 123.976 | 124.688 | 0.5076 |
| 8 | 144.839 | 143.978 | 0.7415 |
| 10 | 163.824 | 160.972 | 8.1330 |
| ผลรวมของ $(i^*_{pc} - i_{pc})^2$ | | | 31.1133 |

ซึ่งได้ค่าสัมประสิทธ์การแพร่ (D) เท่ากับ $1.83\times10^{-5}$ ตารางเซนติเมตร/วินาที

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

# บรรณานุกรม


1. 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.
2. Gu, P., et al., *Rechargeable zinc–air batteries: a promising way to green energy.* Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(17): p. 7651-7666.
3. Fang, G., et al., *Recent Advances in Aqueous Zinc-Ion Batteries.* ACS Energy Letters, 2018. **3**(10): p. 2480-2501.
4. Fetcenko, M., J. Koch, and M. Zelinsky, *Nickel–metal hydride and nickel–zinc batteries for hybrid electric vehicles and battery electric vehicles*, in *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles*. 2015. p. 103-126.
5. 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.
6. Yi, J., et al., *Challenges, mitigation strategies and perspectives in development of zinc-electrode materials and fabrication for rechargeable zinc–air batteries.* Energy & Environmental Science, 2018. **11**(11): p. 3075-3095.
7. Böttger-Hiller, F., et al., *Multimetallic Electrodeposition on Carbon Fibers.* IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016. **118**.
8. Cheng, J., et al., *Preliminary study of single flow zinc–nickel battery.* Electrochemistry Communications, 2007. **9**(11): p. 2639-2642.
9. Pan, J., et al., *Preliminary study of alkaline single flowing Zn–O2 battery.* Electrochemistry Communications, 2009. **11**(11): p. 2191-2194.
10. Tang, C. and D. Zhou, *Methanesulfonic acid solution as supporting electrolyte for zinc-vanadium redox battery.* Electrochimica Acta, 2012. **65**: p. 179-184.
11. Suresh, S., et al., *Zinc–bromine hybrid flow battery: effect of zinc utilization and performance characteristics.* RSC Adv., 2014. **4**(71): p. 37947-37953.
12. Li, B., et al., *Ambipolar zinc-polyiodide electrolyte for a high-energy density aqueous redox flow battery.* Nat Commun, 2015. **6**: p. 6303.


3556957818 CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

13. Im, Y., et al., *Influence of small amount of Mg incorporated into hexagonal ZnO crystal on cell performance in membrane free Zinc–Nickel redox battery.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018. **64**: p. 318-327.

14. Bockelmann, M., et al., *Passivation of Zinc Anodes in Alkaline Electrolyte: Part I. Determination of the Starting Point of Passive Film Formation.* Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(13): p. A3048-A3055.

15. Mainar, A.R., et al., *An overview of progress in electrolytes for secondary zinc-air batteries and other storage systems based on zinc.* Journal of Energy Storage, 2018. **15**: p. 304-328.

16. Zhu, A.L., et al., *Zinc regeneration in rechargeable zinc-air fuel cells—A review.* Journal of Energy Storage, 2016. **8**: p. 35-50.

17. R. Mainar, A., et al., *Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc-air batteries: an overview.* International Journal of Energy Research, 2016. **40**(8): p. 1032-1049.

18. Zhang, X., *SECONDARY BATTERIES – ZINC SYSTEMS | Zinc Electrodes: Overview*. 2009. p. 454-468.

19. Thomas, S., et al., *Revisiting zinc passivation in alkaline solutions.* Electrochimica Acta, 2013. **97**: p. 192-201.

20. Li, G., et al., *Effect of electrolyte concentration and depth of discharge for zinc-air fuel cell.* Vol. 10. 2015. 6672-6683.

21. Brânzoi, V., A. Prunǎ, and F. Brânzoi, *The effect of some organic surfactants on the corrosion of zinc in neutral and alkaline aqueous solutions.* Revue Roumaine de Chimie, 2007. **52**(6): p. 587-595.

22. Bard, A.J., & Faulkner, L. R., *Electrochemical methods : fundamentals and applications (2 ed.): John Wiley & Sons.* 1980.

23. 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.

24. Prasad Murthy, A., J. Theerthagiri, and J. Madhavan, *Insights on Tafel Constant in the Analysis of Hydrogen Evolution Reaction*. Vol. 122. 2018.

25. Beaussant Törne, K., A. Örnberg, and J. Weissenrieder, *Characterization of the protective layer formed on zinc in whole blood.* Electrochimica Acta, 2017. **258**: p. 1476-1483.

3556957818 CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

26. Cesiulis, H., et al., *The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy*, in *Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications*. 2016. p. 3-42.

27. *Chapter 6: Fuel Cell Modeling.* Fuel Cell Fundamentals, 2016: p. 203-236.

28. Kauffman, G.B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy. By Mark E. Orazem and Bernard Tribollet.* Angewandte Chemie International Edition, 2009. **48**(9): p. 1532-1533.

29. Cizmar, P., et al., *Simulated SEM images for resolution measurement.* Scanning, 2008. **30**(5): p. 381-91.

30. Moser, F., et al., *In situ X-ray diffraction investigation of zinc based electrode in Ni–Zn secondary batteries.* Electrochimica Acta, 2013. **109**: p. 110-116.

31. Mainar, A., et al., *Enhancing the Cycle Life of a Zinc–Air Battery by Means of Electrolyte Additives and Zinc Surface Protection.* Batteries, 2018. **4**(3).

32. 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.

33. 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.

34. Shivkumar, R., G. Paruthimal Kalaignan, and T. Vasudevan, *Effect of additives on zinc electrodes in alkaline battery systems.* Journal of Power Sources, 1995. **55**(1): p. 53-62.

35. Sun, K.E., et al., *Suppression of Dendrite Formation and Corrosion on Zinc Anode of Secondary Aqueous Batteries.* ACS Appl Mater Interfaces, 2017. **9**(11): p. 9681-9687.

36. Ghavami, R.K., Z. Rafiei, and S.M. Tabatabaei, *Effects of cationic CTAB and anionic SDBS surfactants on the performance of Zn–MnO2 alkaline batteries.* Journal of Power Sources, 2007. **164**(2): p. 934-946.

37. Hosseini, S. and S. Kheawhom, *Effects of Anionic Surfactant Sodium Dodecyl Sulfate on Electrochemical Performances of Zinc-Air Flow Batteries*. Vol. 85. 2018. 15-23.

38. Chotipanich, J., *PERFORMANCE ENHANCEMENT OF A FLEXIBLE PRINTED ZINC–AIR BATTERY BY IMPROVING ELECTROLYTE SYSTEM.* Thesis (D.Eng.)--Chulalongkorn University, 2016, 2016. **Thesis**.

3556957818 CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

39. Shangguan, E., et al., *Effects of different Ni(OH)2 precursors on the structure and electrochemical properties of NiOOH.* International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(16): p. 10057-10064.

40. Cheng, Y., et al., *Performance gains in single flow zinc–nickel batteries through novel cell configuration.* Electrochimica Acta, 2013. **105**: p. 618-621.

41. Chamoun, M., et al., *Hyper-dendritic nanoporous zinc foam anodes.* NPG Asia Materials, 2015. **7**(4): p. e178-e178.

42. Xie, X., et al., *Effect of dodecyl sulfate anions on the electrochemical performances of Zinc-Aluminum-hydrotalcite as anode material for Zinc/Nickel secondary batteries.* Electrochimica Acta, 2014. **149**: p. 101-107.

43. Wen, X., et al., *The Impact of Hydrocalumites Additives on the Electrochemical Performance of Zinc-Nickel Secondary Cells.* Electrochimica Acta, 2016. **187**: p. 65-72.

44. Dundálek, J., et al., *Zinc electrodeposition from flowing alkaline zincate solutions: Role of hydrogen evolution reaction.* Journal of Power Sources, 2017. **372**: p. 221-226.

45. McKerracher, R.D., et al., *A Review of the Iron-Air Secondary Battery for Energy Storage.* ChemPlusChem, 2015. **80**(2): p. 323-335.

46. Figueredo-Rodríguez, H.A., et al., *A Rechargeable, Aqueous Iron Air Battery with Nanostructured Electrodes Capable of High Energy Density Operation.* Journal of The Electrochemical Society, 2017. **164**(6): p. A1148-A1157.

47. Youn, J.-S., et al., *Effect of carbon coating on Cu electrodes for hydrogen production by water splitting.* International Journal of Hydrogen Energy, 2018.

48. Yuan, L., et al., *Effects of additives on zinc electrodeposition from alkaline zincate solution.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017. **27**(7): p. 1656-1664.

49. Siahrostami, S., et al., *First principles investigation of zinc-anode dissolution in zinc-air batteries.* Phys Chem Chem Phys, 2013. **15**(17): p. 6416-21.

50. 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.

51. Ito, Y., et al., *An indicator of zinc morphology transition in flowing alkaline electrolyte.* Journal of Power Sources, 2012. **211**: p. 119-128.


3556957818 CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

52. Mele, C. and B. Bozzini, *Spectroelectrochemical investigation of the anodic and cathodic behaviour of zinc in 5.3 M KOH.* Journal of Applied Electrochemistry, 2015. **45**(1): p. 43-50.

53. Liu, K., et al., *Effects of dodecyltrimethylammonium bromide surfactant on both corrosion and passivation behaviors of zinc electrodes in alkaline solution.* Materials Chemistry and Physics, 2017. **199**: p. 73-78.

54. Kudr, J., et al., *Improved Electrochemical Detection of Zinc Ions Using Electrode Modified with Electrochemically Reduced Graphene Oxide.* Materials (Basel, Switzerland), 2016. **9**(1): p. 31.

55. Amini Horri, B., et al., *A highly efficient hydrogen generation electrolysis system using alkaline zinc hydroxide solution.* International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(1): p. 72-81.

56. Otani, T., et al., *Morphological evolution of mossy structures during the electrodeposition of zinc from an alkaline zincate solution.* Electrochimica Acta, 2016. **206**: p. 366-373.

57. Cheng, Y., et al., *A long-life hybrid zinc flow battery achieved by dual redox couples at cathode.* Nano Energy, 2019. **63**: p. 103822.

58. Wang, T., *A New Single Flow Zinc-Nickel Hybrid Battery Using a Ni(OH)2-O2 Composite cathode.* International Journal of Electrochemical Science, 2017: p. 6022-6030.

59. Tientong, J., et al., *Synthesis of Nickel and Nickel Hydroxide Nanopowders by Simplified Chemical Reduction.* Journal of Nanotechnology, 2014. **2014**: p. 1-6.

60. Shangguan, E., et al., *Synthesis and characterization of high-density non-spherical Ni(OH)2 cathode material for Ni–MH batteries.* International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(18): p. 9716-9724.


3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12

# ประวัติผู้เขียน

| | |
|---|---|
| **ชื่อ-สกุล** | กฤษดา จิรสัตยาภรณ์ |
| **วัน เดือน ปี เกิด** | 8 กรกฎาคม 2537 |
| **สถานที่เกิด** | กรุงเทพมหานคร |
| **วุฒิการศึกษา** | ระดับชั้นมัธยมศึกษาต้นและปลาย โรงเรียนกาญจนาภิเษกวิทยาลัย นครปฐม (พระตำหนักสวนกุหลาบมัธยม)<br>ระดับอุดมศึกษาจบการศึกษาปริญญาตรีที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี |
| **ที่อยู่ปัจจุบัน** | 8/9 หมู่ที่ 4 ตำบล หนองเพรางาย อำเภอ ไทรน้อย จังหวัด นนทบุรี 11150 |
| **ผลงานตีพิมพ์** | Iron Fiber as Anode Current Collector for Secondary Zinc-Nickel Battery., The 25th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers and The 10th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology. |

3556957818
CU iThesis 6070111121 thesis / recv: 30072562 13:43:12 / seq: 12