

นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าของ
ปฏิกิริยาออกซิเจนสำหรับแบตเตอรี่ซิงค์-อากาศที่ประจุไฟซ้ำได้



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2562
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NICKEL COBALT SULFIDE ON NITROGEN-DOPED REDUCED GRAPHENE OXIDE AS
OXYGEN REACTION ELECTROCATALYST FOR RECHARGEABLE ZINC-AIR BATTERIES



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

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วย ไนโตรเจนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าของปฏิกิริยา ออกซิเจนสำหรับแบตเตอรี่ซิงค์-อากาศที่ประจุไฟซ้ำได้
โดย	นายพรพิพัฒน์ สุวรรณรักษ์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตันทวีเชษฐ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

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

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตันทวีเชษฐ)

..... กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปวีณา ประไพยนา)

พรทิพัฒน์ สุวรรณรักษ์ : นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าของปฏิกิริยาออกซิเจนสำหรับแบตเตอรี่ซิงค์-อากาศที่ประจุไฟซ้ำได้. (NICKEL COBALT SULFIDE ON NITROGEN-DOPED REDUCED GRAPHENE OXIDE AS OXYGEN REACTION ELECTROCATALYST FOR RECHARGEABLE ZINC-AIR BATTERIES) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.นิสิต ตันทิวเชษฐ

ในปัจจุบันมีความต้องการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นในทุกปีส่งผลให้มีการพัฒนาเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับพลังงานหมุนเวียนเพิ่มขึ้น แต่พลังงานหมุนเวียนเหล่านี้มีอัตราการผลิตพลังงานไม่คงที่ขึ้นอยู่กับสภาพอากาศและสิ่งแวดล้อม จึงต้องอาศัยระบบกักเก็บพลังงานเข้ามาช่วย ด้วยสาเหตุนี้จึงส่งผลให้เกิดการพัฒนาของเทคโนโลยีในด้านอุปกรณ์กักเก็บพลังงานควบคู่ไปด้วย แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเป็นหนึ่งในแบตเตอรี่โลหะ-อากาศที่ได้รับความนิยมอย่างมากด้วยเหตุผลคือ ให้พลังงานสูง มีความเสถียรภาพ ความเร็วในการเกิดปฏิกิริยา และความสามารถในการผันกลับของปฏิกิริยา นอกจากนี้สังกะสียังเป็นธาตุที่มีปริมาณมากในโลก มีราคาถูก และมีความปลอดภัยในการใช้งาน แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิสามารถจ่ายและประจุไฟฟ้าได้ผ่านปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน แต่อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาทั้งสองนี้เกิดขึ้นเองได้ช้าจึงต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมเนื่องจากมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทั้งสองได้ดี และมีราคาถูก ซึ่งในงานวิจัยนี้จะสังเคราะห์นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่รองรับด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนเพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์ แพลทินัมบนคาร์บอน ผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 2 ชนิด มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนได้ดีใกล้เคียงกัน แต่มีประสิทธิภาพต่ำกว่าแพลทินัมบนคาร์บอนสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 2 ชนิด มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเปรียบเทียบกับแพลทินัมบนคาร์บอน พบว่าแบตเตอรี่ที่ใช้แพลทินัมบนคาร์บอนมีประสิทธิภาพที่สูงกว่า แต่มีความทนทานในการใช้งานต่ำกว่ามาก

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6072079123 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Zinc-air battery, Bifunctional electrocatalyst, Oxygen reduction reaction, Oxygen evolution reaction

Phonphiphat Suwannarak : NICKEL COBALT SULFIDE ON NITROGEN-DOPED REDUCED GRAPHENE OXIDE AS OXYGEN REACTION ELECTROCATALYST FOR RECHARGEABLE ZINC-AIR BATTERIES. Advisor: Asst. Prof. NISIT TANTAVICHET, Ph.D.

At present, global energy consumption is increasing over the years resulting in development of renewable energy technologies. However, they depend on the uncertain weather and environment. It is necessary to have energy storage systems. This reason leads to the improvement of energy storages. Zinc-air batteries one of metal-air batteries, have received attention because it has high energy density, the abundance of oxygen, the affluence of zinc, low cost and safety. Rechargeable zinc-air battery can store and release energy by using oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER). However, these reactions are slow, so it requires a catalyst. Nickel cobalt sulfide (NiCo_2S_4) which has good performance, inexpensive and useful for both ORR and OER get more attention. Herein, NiCo_2S_4 with rGO and N-rGO as supporters was investigated in terms of electrocatalyst activity for ORR and OER, comparing with commercial catalysts. The synthesized catalysts were prepared by one-step solvothermal. The results show $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{N-rGO}$ and $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ had similar electrocatalytic activity but its performance was still lower than the commercial platinum (Pt/C) for the ORR. When zinc-air battery performance and durability was investigated, it was found that Pt/C had the highest performance but very low durability when compared with $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{N-rGO}$ and $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature

Academic Year: 2019

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีเนื่องจากได้รับคำแนะนำ คำปรึกษา และการช่วยเหลือ สนับสนุนในการวิจัยค้นคว้าและการใช้เครื่องมือจากอาจารย์ เจ้าหน้าที่ นักวิทยาศาสตร์ รวมถึงบุคคล หน่วยงานและแหล่งเงินทุนต่าง ๆ ดังนี้

อันดับแรกข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตันทวีเชษฐ อาจารย์ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ ตลอดจนองค์ความรู้ต่าง ๆ ซึ่งเป็นปัจจัยหลักที่ทำให้งานวิจัยนี้มี สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบ วิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปวีณา ประไพยนา กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้ความกรุณาและสละเวลามาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ตลอดจนให้ คำแนะนำและข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และศูนย์ เชื้อเพลิงและพลังงานจากชีวมวล จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย จังหวัดสระบุรี ที่ให้ความ อนุเคราะห์ในการ ใช้อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ รวมถึงนักวิทยาศาสตร์ประจำห้องปฏิบัติการและเจ้าหน้าที่ทุก ท่านที่คอยให้ความช่วยเหลือและคอยอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ (PETROMAT) ที่ให้การ สนับสนุนด้านทุนการศึกษา รวมถึงค่าใช้จ่ายต่าง ๆ ในงานวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณอาจารย์ทุก ๆ ท่านรวมถึงเพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ ทุกคนทั้งในภาควิชา เคมีเทคนิคและภาควิชาวัสดุศาสตร์ที่คอยให้ความช่วยเหลือ คอยชี้แนะให้คำแนะนำ และขอกราบ ขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัวที่คอยให้กำลังใจและให้การสนับสนุนอย่างเต็มที่สำหรับการ เรียนในครั้งนี้จนทำให้ข้าพเจ้าสามารถทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ได้สำเร็จลุล่วง

พรพิพัฒน์ สุวรรณรักษ์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
สารบัญตาราง.....	ณ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัยนี้	3
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 วารสารปริทัศน์.....	5
2.1 แบตเตอรี่ (Battery).....	5
2.1.1 ความสำคัญของแบตเตอรี่.....	5
2.1.2 ประเภทของแบตเตอรี่	5
2.1.2.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (Primary battery)	5
2.1.2.2 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Secondary or rechargeable battery)	11
2.2 แบตเตอรี่โลหะ-อากาศ (Metal-air battery).....	15
2.3 แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ	16
2.3.1 ขั้วสังกะสี (Zinc electrode)	16

2.3.2	ขั้วอากาศ (Air electrode)	18
2.3.2.1	ตัวรับกระแส (Current collector).....	19
2.3.2.2	ชั้นแพร่ผ่านของแก๊ส (Gas diffusion layer).....	19
2.3.2.3	ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst).....	19
2.3.3	แผ่นกั้นขั้วไฟฟ้า (Separator).....	20
2.3.4	อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte).....	21
2.3.5	หลักการการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ	22
2.4	ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen reduction reaction).....	24
2.5	ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen evolution reaction)	25
2.6	ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจน.....	26
2.6.1	ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มโลหะมีตระกูล (Precious metal).....	26
2.6.2	ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มคาร์บอน (Carbon-base material)	27
2.6.3	ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มโลหะทรานซิชัน (Transition metal).....	27
2.7	การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าเคมี	27
2.8	แกรฟีนออกไซด์ (Graphene oxide).....	29
2.8.1	การสังเคราะห์แกรฟีน	29
2.8.2	คุณสมบัติของแกรฟีนออกไซด์	30
2.8.2.1	คุณสมบัติเชิงกล	30
2.8.2.2	คุณสมบัติเชิงไฟฟ้า.....	30
2.8.2.3	คุณสมบัติเชิงความร้อน	31
2.9	การเจือแกรฟีนออกไซด์ด้วยไนโตรเจน (Nitrogen doped graphene oxide).....	31
2.9.1	การเจือไนโตรเจนลงบนรีดิคซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยวิธี solvothermal.....	31
2.9.2	คุณสมบัติของแกรฟีนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน.....	32
2.10	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	33

บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย	36
3.1 สารเคมี.....	36
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	36
3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	36
3.2.2 เครื่องมือวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์.....	37
3.2.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ .	38
3.3 วิธีการทดลอง.....	38
3.3.1 การสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ด้วยวิธี Modified Hummer.....	38
3.3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟต์ที่เจือด้วยไนโตรเจน.....	39
3.3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์	39
3.3.3.1 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD).....	39
3.3.3.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและองค์ประกอบธาตุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเครื่องตรวจจับรังสีเอกซ์ (Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometer, SEM/EDS)	40
3.3.3.3 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM).....	40
3.3.3.4 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA).....	40
3.3.3.5 การวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS).....	40
3.3.4 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์	41
3.3.4.1 การเตรียมน้ำหมึกตัวเร่งปฏิกิริยา	41

3.3.4.2 การศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen reduction reaction; ORR).....	41
3.3.4.3 การศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen evolution reaction; OER).....	42
3.3.4.4 การศึกษากลไกและอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน	42
3.3.5 การศึกษาสมรรถภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเมื่อใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน.....	42
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	44
4.1 การศึกษาผลของปริมาณสัดส่วนนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	44
4.1.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)	44
4.1.1.1 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM).....	44
4.1.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM).....	46
4.1.1.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเครื่องตรวจจับรังสีเอกซ์ (Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometer, SEM/EDS).....	47
4.1.1.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD).....	48
4.1.1.5 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA).....	49
4.1.1.6 การวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	51

4.1.2 การศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์	53
4.1.2.1 การศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen reduction reaction; ORR)	53
4.1.2.2 การศึกษากลายและอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน	54
4.1.2.3 การศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen evolution reaction; OER)	56
4.2 การศึกษาผลของปริมาณการเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยไนโตรเจนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา	57
4.2.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)	58
4.2.1.1 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)	58
4.2.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM)	59
4.2.1.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเครื่องตรวจจับรังสีเอกซ์ (Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometer, SEM/EDS)	59
4.2.1.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)	61
4.2.1.5 การวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	61
4.2.2 การศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน	64
4.2.2.1 การศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (Oxygen reduction reaction; ORR)	64
4.2.2.2 การศึกษากลายและอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน	65

4.2.2.3 การศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen evolution reaction; OER).....	67
4.3 การศึกษาเสถียรภาพของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือและไม่เจือด้วย ไนโตรเจน.....	68
4.4 การศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนระหว่างนิกเกิลโคบอลต์ ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือและไม่เจือด้วยไนโตรเจน และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิง พาณิชย์ แพลทินัมบนคาร์บอน.....	70
4.5 การศึกษาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศโดยใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แ กรฟีนออกไซด์และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	72
4.5.1 ผลของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาบนกระดาศคาร์บอนที่ช่วยอากาศต่อประสิทธิภาพของ แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ.....	72
4.5.2 ศึกษาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์ แกรฟีนออกไซด์ที่เจือและไม่เจือด้วยไนโตรเจนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์แพลทินัม.....	75
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	80
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	80
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	82
ภาคผนวก.....	83
บรรณานุกรม.....	97
ประวัติผู้เขียน.....	101

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 พลังงานต่อน้ำหนัก พลังงานต่อปริมาตร และความต่างศักย์ตามทฤษฎีของแบตเตอรี่โลหะ- อากาศชนิดต่าง ๆ	15
รูปที่ 2.2 ภาพจำลองของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ	16
รูปที่ 2.3 คุณสมบัติของสังกะสีเมื่อเปรียบเทียบกับธาตุอื่น	17
รูปที่ 2.4 การเกิดการกัดกร่อนชั้นฟิล์มเคลือบผิวและเดนไดรต์ของขั้วโลหะ	18
รูปที่ 2.5 ภาพจำลองของขั้วอากาศ	19
รูปที่ 2.6 ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานและภาพจำลองแบตเตอรี่เหล็ก-อากาศแบบอเล็กโทรไลต์ผสม	21
รูปที่ 2.7 กราฟ polarization และความต่างศักย์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ	23
รูปที่ 2.8 ตัวอย่างกราฟของความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจากการ วิเคราะห์ด้วยเทคนิคขั้วไฟฟ้าแบบจางหมุนที่ความเร็วรอบต่าง ๆ	28
รูปที่ 2.9 ตัวอย่างกราฟสมการเชิงเส้นของ Koutecky-Levich	29
รูปที่ 2.10 แบบจำลองกระบวนการรีดิวซ์และเจือแกรฟีนออกไซด์ด้วยไนโตรเจน	32
รูปที่ 2.11 ชนิดของพันธะระหว่างไนโตรเจนกับคาร์บอนที่เกิดในแกรฟีนที่เจือด้วยไนโตรเจน	32
รูปที่ 3.1 ภาพจำลองการต่อขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วยเข้ากับเครื่อง Potentiostat	43
รูปที่ 3.2 แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ทำขึ้นเอง.....	43
รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5,000 เท่า (ก) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับ (ข) รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (ค) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม.....	45
รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5,000 เท่า ของนิกเกิล โคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ (ก) 30 มิลลิกรัม (ข) 60 มิลลิกรัม (ค) 90 มิลลิกรัม และ (ง) 120 มิลลิกรัม	45

รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ (ก) รีติวซ์แกรฟีนออกไซด์
 (ข) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม
 (ค) แผนภูมิแท่งแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีติวซ์แกรฟีน
 ออกไซด์ 46

รูปที่ 4.4 (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และภาพถ่ายระบุตำแหน่งของ
 ธาตุของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90
 มิลลิกรัม (ข) นิกเกิล (ค) โคบอลต์ (ง) ซัลเฟอร์ (จ) แผนภูมิแสดงองค์ประกอบธาตุ..... 47

รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (ก) แกรฟีนออกไซด์และรีติวซ์
 แกรฟีนออกไซด์ (ข) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่
 สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม 49

รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนของ
 นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์ 50

รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโต
 อิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ (ก) พีคกรมของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์
 จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม (ข) นิกเกิล 2p (ค) โคบอลต์ 2p (ง) ซัลเฟอร์ 2p 52

รูปที่ 4.8 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิกริยาออกซิเจนรีดักชันของนิกเกิลโคบอลต์
 ซัลไฟด์บนรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ 54

รูปที่ 4.9 (ก) กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิกริยาการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400
 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิล
 โคบอลต์ซัลไฟด์บนรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม 55

รูปที่ 4.10 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิกริยาการเกิดออกซิเจนของนิกเกิลโคบอลต์
 ซัลไฟด์บนรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ 57

รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า ของ
 นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอก
 ไซด์ (ก) 5 มิลลิลิตร (ข) 10 มิลลิลิตร (ค) 15 มิลลิลิตร และ (ง) 20 มิลลิลิตร..... 58

รูปที่ 4.12 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ (ก) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บน
 รีติวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร (ข)
 แผนภูมิแท่งแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาค 59

รูปที่ 4.13 (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และภาพถ่ายระบุตำแหน่งของ ธาตุของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร (ข) นิกเกิล (ค) โคบอลต์ (ง) ซัลเฟอร์ (จ) แผนภูมิแสดง องค์ประกอบธาตุ.....	60
รูปที่ 4.14 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์ แกรไฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน.....	61
รูปที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปี โฟโต อิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ (ก) พีคกรมของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เจือด้วย ไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร (ข) นิกเกิล 2p (ค) โคบอลต์ 2p (ง) ซัลเฟอร์ 2p (จ) ไนโตรเจน 1s.....	63
รูปที่ 4.16 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิกริยาออกซิเจนรีดักชันของนิกเกิลโคบอลต์ ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรไฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัมที่เจือด้วยไนโตรเจน ที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่าง ๆ.....	65
รูปที่ 4.17 (ก) กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิกริยาการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิล โคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร.....	66
รูปที่ 4.18 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิกริยาการเกิดออกซิเจนของนิกเกิลโคบอลต์ ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่าง ๆ.....	67
รูปที่ 4.19 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิกริยาออกซิเจนรีดักชันหลังผ่าน Cyclic voltammetry ที่จำนวนรอบต่าง ๆ ของ (ก) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่ สังเคราะห์จากแกรไฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม (ข) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่ เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร.....	69
รูปที่ 4.20 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิกริยาการเกิดออกซิเจนหลังผ่าน Cyclic voltammetry ที่จำนวนรอบต่าง ๆ ของ (ก) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่ สังเคราะห์จากแกรไฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม (ข) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่ เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร.....	70

รูปที่ 4.21 กราฟ Linear-sweep voltammetry (ก) ปฏิกริยาออกซิเจนรีดักชัน (ข) ปฏิกริยาการเกิดออกซิเจน ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร เทียบกับตัวเร่งปฏิกริยาเชิงพาณิชย์ แพลทินัมบนคาร์บอน.....	71
รูปที่ 4.22 กราฟโพลาริเซชันของแบตเตอรี่เมื่อใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกริยาที่น้ำหนักต่าง ๆ.....	73
รูปที่ 4.23 (ก) กราฟการถ่ายกระแสไฟฟ้า และ (ข) กราฟความจุจำเพาะของแบตเตอรี่ที่ปริมาณน้ำหนักตัวเร่งปฏิกริยาต่าง ๆ.....	74
รูปที่ 4.24 กราฟแสดงการถ่ายและประจุไฟของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ปริมาณน้ำหนักตัวเร่งปฏิกริยาต่าง ๆ รอบที่ 1-5 150-160 300-310 400-410 และ 500-510	75
รูปที่ 4.25 กราฟโพลาริเซชันของแบตเตอรี่ที่ใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน และแพลทินัมบนคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกริยา.....	76
รูปที่ 4.26 (ก) กราฟการถ่ายกระแสไฟฟ้า และ (ข) กราฟความจุจำเพาะของแบตเตอรี่ที่ใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน และแพลทินัมบนคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกริยา.....	77
รูปที่ 4.27 กราฟแสดงการถ่ายและประจุไฟของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนและแพลทินัมบนคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกริยารอบที่ 1-5 150-160 300-310 และ 400-410.....	79

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของแบตเตอรี่ปฐมภูมิชนิดต่าง ๆ	8
ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติของแบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดต่าง ๆ	12
ตารางที่ 4.1 ปริมาณองค์ประกอบธาตุที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเครื่องตรวจจับรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรไฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม	48
ตารางที่ 4.2 แสดงสัดส่วนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์จากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน	50
ตารางที่ 4.3 ปริมาณองค์ประกอบธาตุที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรไฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม	52
ตารางที่ 4.4 แสดงจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ที่ความต่างศักย์ -0.7 โวลต์ ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรไฟีนออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ	55
ตารางที่ 4.5 องค์ประกอบธาตุที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเครื่องตรวจจับรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิตร	60
ตารางที่ 4.6 ปริมาณองค์ประกอบธาตุที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิตร	64
ตารางที่ 4.7 จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ที่ความต่างศักย์ -0.7 โวลต์ ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ปริมาณต่าง ๆ	66
ตารางที่ 4.8 ค่าความจุจำเพาะและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของแบตเตอรี่ที่ปริมาณน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ	74

ตารางที่ 4.9 ค่าความจุจำเพาะและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของแบตเตอรี่ที่ปริมาณน้ำหนักร ตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ.....	77
---	----



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันมีความต้องการใช้พลังงานเพิ่มมากขึ้นในทุกปีส่งผลให้มีการพัฒนาเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับพลังงานหมุนเวียนเพิ่มมากขึ้น อย่างเช่น พลังงานจากแสงอาทิตย์ และพลังงานจากลม แต่พลังงานหมุนเวียนเหล่านี้มีอัตราการผลิตพลังงานไม่คงที่ขึ้นอยู่กับสภาพอากาศและสิ่งแวดล้อม จึงต้องอาศัยระบบกักเก็บพลังงาน (Energy storage system) เข้ามาช่วยเก็บพลังงานในช่วงเวลาที่มีอัตราการผลิตมากเกินไปและนำไปใช้ทดแทนในช่วงเวลาที่มีความต้องการใช้พลังงานที่สูงหรือมีอัตราการผลิตไม่เพียงพอ ด้วยสาเหตุดังกล่าวมาส่งผลให้เกิดการพัฒนาของเทคโนโลยีในด้านอุปกรณ์กักเก็บพลังงานในรูปแบบแบตเตอรี่ทุติยภูมิควบคู่ไปด้วย อาทิเช่น แบตเตอรี่โลหะ-ไอออน แบตเตอรี่โลหะ-อากาศ และตัวเก็บประจุ เป็นต้น

หนึ่งในเทคโนโลยีอุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่กำลังเป็นที่สนใจคือ แบตเตอรี่โลหะ-อากาศ (Metal-air battery) เนื่องจากให้พลังงานต่อน้ำหนักสูง อีกทั้งยังใช้ออกซิเจนซึ่งเป็นจำนวนมากในอากาศเป็นทรัพยากรในการผลิตกระแสไฟฟ้า ส่วนประกอบพื้นฐานของแบตเตอรี่โลหะ-อากาศ ได้แก่ ขั้วโลหะ (Metal electrode) แผ่นกั้นขั้วไฟฟ้า (Separator) ขั้วอากาศ (Air electrode) และอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) โดยชนิดของแบตเตอรี่โลหะ-อากาศขึ้นอยู่กับโลหะที่ใช้เป็นขั้วโลหะ เช่น แบตเตอรี่ลิเทียม-อากาศ (Li-air battery) แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (Zn-air battery) และ แบตเตอรี่อะลูมิเนียม-อากาศ (Al-air battery) ซึ่งในจำนวนนี้แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก ด้วยเหตุผลที่สังกะสีมีคุณสมบัติที่ดีในด้านของพลังงานที่ได้ มีความเสถียรภาพ ความเร็วในการเกิดปฏิกิริยา และความสามารถในการผันกลับของปฏิกิริยา นอกจากนี้สังกะสียังเป็นธาตุที่มีปริมาณมากในโลก มีราคาถูก และมีความปลอดภัยในการใช้งาน [1]

แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศกักเก็บและปลดปล่อยพลังงานโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีระหว่างขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว การทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ (Rechargeable zinc-air battery) ประกอบไปด้วย 2 กระบวนการ คือ การจ่ายกระแสไฟฟ้า (Discharge) และการประจุไฟฟ้า (Charge) ในช่วงการจ่ายกระแสไฟฟ้า สังกะสีที่ขั้วโลหะจะจ่ายอิเล็กตรอน (Metal oxidation หรือ metal dissolution) แล้วเกิดเป็นสารประกอบละลายอยู่ในอิเล็กโทรไลต์ ในขณะที่ขั้วอากาศออกซิเจนจากอากาศจะรับอิเล็กตรอนและเกิดปฏิกิริยาที่เรียกว่าปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen Reduction Reaction, ORR)

ส่วนในช่วงการประจุไฟฟ้าจะเกิดปฏิกิริยาผันกลับ โดยสังกะสีที่ละลายอยู่ในอิเล็กโทรไลต์จะรับอิเล็กตรอน (Metal reduction) และเกิดการพอกพูนกลับที่ขั้วโลหะ (Metal deposition) ในขณะที่ขั้วอากาศ ไฮดรอกซิล ไอออน (Hydroxyl ion) จะเกิดการรวมตัวกัน เกิดเป็นออกซิเจนและจ่ายอิเล็กตรอน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่าปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen Evolution Reaction, OER) จากหลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่กล่าวมาข้างต้นนั้นแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบประจุไฟฟ้าได้ [2], [3]

แต่อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาทั้ง 2 ปฏิกิริยาเกิดได้ช้าเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาของโลหะที่ขั้วโลหะ จึงจำเป็นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า (Electrocatalyst) ที่มีประสิทธิภาพสูงในปัจจุบันมักอยู่ในรูปโลหะหายาก เช่น โลหะแพลทินัม (Platinum, Pt) อิริเดียมออกไซด์ (IrO_2) และรูเทเนียมออกไซด์ (RuO_2) เป็นต้น ซึ่งโลหะแพลทินัมมีประสิทธิภาพที่ดีในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันเท่านั้น ส่วนอิริเดียมออกไซด์และรูเทเนียมออกไซด์เหมาะสำหรับใช้เร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน นอกจากนี้โลหะมีตระกูลเหล่านี้ยังมีราคาที่สูงทำให้ไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ จึงได้มีความพยายามที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าตัวใหม่ที่มีราคาถูกและมีประสิทธิภาพที่ดีมาใช้แทน สารประกอบออกไซด์หรือซัลไฟด์ของโลหะทรานซิชันเป็นกลุ่มหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจเนื่องจากมีราคาถูกและมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าที่ดี นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ (Nickel cobalt sulfide, NiCo_2S_4) เป็นหนึ่งในกลุ่มสารประกอบออกไซด์หรือซัลไฟด์ของโลหะทรานซิชันที่มีราคาถูกและมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนที่ดีกว่าโลหะแพลทินัม ถึงแม้ว่าจะมี ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันยังคงต่ำกว่าก็ตาม จากข้อดีดังกล่าวมาทำให้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์มีความเหมาะสมและมีศักยภาพที่จะสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าแทนโลหะราคาแพงได้ แต่ยังคงพัฒนาต่อไปให้มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้นเพื่อตอบสนองความต้องการพลังงานที่สูงขึ้น [4]

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการเตรียมนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนด้วยวิธี Solvothermal หนึ่งขั้นตอน
2. ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนในปริมาณต่าง ๆ
3. ทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศโดยใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่เตรียมได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาการสังเคราะห์นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ลงบนตัวรองรับด้วยวิธี Solvothermal หนึ่งขั้นตอน โดยตัวรองรับที่ใช้ได้แก่ ผง Vulcan คาร์บอน รีติวซ์แกรฟีน และรีติวซ์แกรฟีนที่เจือด้วยไนโตรเจนในปริมาณต่าง ๆ หลังจากนั้นศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมี และประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ โดยเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์ ได้แก่ โคบอลต์ออกไซด์ และแพลทินัม นอกจากนี้ยังศึกษาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศที่ใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัยนี้

ได้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน และสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสำหรับแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-อากาศ

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ
 - 2.1 สังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์ด้วยวิธี Modified hummer
 - 2.2 สังเคราะห์นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนผง Vulcan คาร์บอนด้วยวิธี Solvothermal หนึ่งขั้นตอน
 - 2.3 สังเคราะห์นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยวิธี Solvothermal หนึ่งขั้นตอน
 - 2.4 สังเคราะห์นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนด้วยวิธี Solvothermal หนึ่งขั้นตอน
3. วิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ดังต่อไปนี้
 - 3.1 วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)
 - 3.2 วิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) และ Transmission electron microscopy (TEM)
 - 3.3 วิเคราะห์สัณฐานวิทยาและปริมาณธาตุโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX)

3.4 วิเคราะห์ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีบนตัวรองรับด้วยเทคนิค

Thermogravimetric analysis (TGA)

3.5 วิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค X-ray

photoelectron spectroscopy (XPS)

4. ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์แพลทินัม ด้วยเครื่องมือ Potentiostat ใช้เทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV)
5. ศึกษาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศโดยใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่เตรียมได้ ด้วยเครื่องทดสอบแบตเตอรี่ (Battery tester) โดยใช้แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ขึ้นรูปขึ้นเอง
6. วิเคราะห์ สรุปผลการทดลอง และจัดทำวิทยานิพนธ์



บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 แบตเตอรี่ (Battery)

แบตเตอรี่ (Battery) คืออุปกรณ์ทางไฟฟ้าเคมีที่ใช้สำหรับกักเก็บพลังงาน ที่สามารถนำพลังงานที่เก็บไว้ในรูปพลังงานเคมีแปลงเป็นพลังงานไฟฟ้าออกมาใช้ในภายหลังได้ แบตเตอรี่จะประกอบไปด้วยหน่วยย่อยที่เรียกว่า เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical cell) ภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมีจะประกอบไปด้วยขั้วบวก (Anode) ขั้วลบ (Cathode) และ อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) อิเล็กโทรไลต์เป็นตัวกลางระหว่างขั้วทั้งสองมีหน้าที่ในการนำไอออนระหว่างขั้วทั้งสอง แต่จะไม่นำอิเล็กตรอนโดยทั่วไปแล้วแบตเตอรี่จะมีหลายขนาดขึ้นอยู่กับการใช้งาน เช่น แบตเตอรี่ที่ประกอบจากเซลล์ไฟฟ้าเคมีเพียงหนึ่งเซลล์เพื่อให้มีขนาดเล็กเหมาะกับการใช้งานแบบพกพา หรือแบตเตอรี่ที่เกิดจากการต่อพวงกันของเซลล์ไฟฟ้าเคมีหลายเซลล์ใช้งานกับระบบที่ต้องการพลังงานไฟฟ้ามากและมีความเสถียรภาพ [5]

2.1.1 ความสำคัญของแบตเตอรี่

เพื่อลดปัญหาทั้งในด้านของสิ่งแวดล้อมและเพื่อตอบสนองความต้องการการใช้พลังงานของมนุษย์ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ ในปัจจุบันมีความสนใจและการพัฒนาในด้านของพลังงานทดแทน (Renewable energy) มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามพลังงานทดแทน เช่น พลังงานจากแสงอาทิตย์ (Solar energy) หรือพลังงานลม (Wind energy) ต้องอาศัยปัจจัยต่าง ๆ จากธรรมชาติ เช่น ความเข้มของแสง แรงแลม และสภาพอากาศ เพื่อผลิตพลังงาน ซึ่งปัจจัยเหล่านี้มีความไม่แน่นอนในบางช่วงเวลาสามารถผลิตพลังงานได้มากเกินความจำเป็น แต่ในบางช่วงเวลาไม่สามารถผลิตพลังงานได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องอาศัยแบตเตอรี่ เพื่อช่วยในการกักเก็บพลังงานในช่วงที่มีกำลังการผลิตมากเกิดพอและจ่ายพลังงานในช่วงที่ไม่สามารถผลิตพลังงานได้ [6]

2.1.2 ประเภทของแบตเตอรี่

โดยทั่วไปแล้วแบตเตอรี่สามารถใช้เกณฑ์ในการแบ่งได้หลายแบบ เช่น แบ่งตามส่วนประกอบทางเคมี แบ่งตามขนาดหรือการใช้งาน แต่โดยหลัก ๆ แล้วจะสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มใหญ่ ๆ ได้ 2 กลุ่ม ได้แก่ แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (Primary battery) และแบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Secondary battery)

2.1.2.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (Primary battery)

แบตเตอรี่ปฐมภูมิเป็นแบตเตอรี่ที่ใช้เพียงครั้งเดียว เมื่อจ่ายกระแสไฟฟ้าจนหมดจะไม่สามารถนำกลับมาใช้อีกได้ นิยมใช้กับอุปกรณ์ไฟฟ้าแบบพกพา เช่น ของเล่น นาฬิกา

ข้อมือ เครื่องช่วยฟัง ไฟฉาย และกล้องถ่ายรูป เป็นต้น ข้อดีของแบตเตอรี่ปฐมภูมิคือ ง่ายต่อการใช้งาน ไม่ซับซ้อน ไม่ต้องการการดูแลรักษา ง่ายต่อการออกแบบรูปร่างและขนาดให้เหมาะสมกับอุปกรณ์ต่าง ๆ อีกทั้งยังสามารถเก็บไว้ได้นาน และราคาถูก ตัวอย่างของแบตเตอรี่ปฐมภูมิได้แก่

แบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอนหรือ Leclanche' (Zinc-carbon or Leclanche' battery) เป็นแบตเตอรี่แบบแห้งที่ถูกนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายในช่วงปี ค.ศ. 1945 ถึง 1965 เนื่องจากมีราคาถูก มีประสิทธิภาพดี ง่ายต่อการใช้งาน และสามารถผลิตในรูปร่างลักษณะต่าง ๆ เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งาน [7]

แบตเตอรี่แอลคาไลน์ (Alkaline battery) เป็นแบตเตอรี่ที่เข้ามาแทนที่แบตเตอรี่สังกะสีคาร์บอน เนื่องจากมีประสิทธิภาพที่สูงกว่า ง่ายต่อการเก็บรักษา และมีความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์มากกว่า ในปัจจุบันแบตเตอรี่ชนิดนี้ยังถูกพัฒนาให้มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้นเพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งานในอุปกรณ์จำพวกกล้องถ่ายรูป หรืออุปกรณ์ที่ต้องการความจุพลังงานสูง ๆ อีกด้วย [7]

แบตเตอรี่สังกะสีเมอคิวริกออกไซด์ (Zinc-mercuric oxide battery) เป็นอีกหนึ่งชนิดในประเภทแบตเตอรี่สังกะสีที่ได้รับความนิยม แบตเตอรี่ชนิดนี้ถูกพัฒนาขึ้นมาในช่วงสมัยสงครามโลกครั้งที่ 2 เพื่อใช้ในทางการทหารและถูกใช้เรื่อยมาจนถึงช่วงหลังสงครามโลก โดยนิยมทำเป็นแบตเตอรี่ขนาดเล็กลักษณะคล้ายกระดุม ข้อดีของแบตเตอรี่ชนิดนี้คือ มีอายุการเก็บรักษานาน ให้พลังงานสูงและคงที่ แต่ภายหลังแบตเตอรี่ชนิดนี้ถูกยกเลิกใช้งานเนื่องจากปัญหาทางด้านความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ถูกแทนที่ด้วยแบตเตอรี่ลิเทียม [7]

แบตเตอรี่สังกะสีอากาศ (Zinc-air battery) แบตเตอรี่ชนิดนี้มีพลังงานต่อน้ำหนักและพลังงานต่อปริมาตรที่สูง แต่มีข้อจำกัดในด้านของอายุการเก็บรักษา เนื่องจากได้รับผลกระทบจากอุณหภูมิ ความชื้น และสภาพแวดล้อม นิยมใช้ในเครื่องช่วยฟัง แบตเตอรี่ชนิดนี้สามารถจะพัฒนาเป็นแบตเตอรี่แบบทุติยภูมิได้ และในปัจจุบันแบตเตอรี่ชนิดนี้กำลังเป็นที่สนใจและกำลังถูกพัฒนาเพื่อใช้กับอุปกรณ์เคลื่อนที่ได้ รวมไปถึงใช้ในรถยนต์พลังงานไฟฟ้า [7]

แบตเตอรี่ลิเทียม (Lithium battery) เป็นที่สนใจและถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่อง ในปัจจุบันแบตเตอรี่ชนิดนี้ให้พลังงานสูงที่สุด สามารถใช้งานในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ

ได้ และมีอายุการเก็บรักษายาวนาน แต่เนื่องจากราคาที่สูงและปัญหาในด้านความปลอดภัย ทำให้แบตเตอรี่ชนิดนี้มีการใช้งานในบางอุปกรณ์เท่านั้น [7]

แบตเตอรี่ชนิดอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง (Solid electrolyte or solid state battery) แบตเตอรี่ชนิดนี้มีอิเล็กโทรไลต์เป็นของแข็งที่สามารถนำไอออนได้ มีข้อดี

คืออายุการเก็บรักษานาน สามารถใช้งานในหลายช่วงอุณหภูมิ นิยมใช้กับอุปกรณ์ทางการแพทย์และอุปกรณ์ที่ต้องการอายุการใช้งานนานแต่ใช้กำลังไฟต่ำ [7]

โดยคุณลักษณะของแบตเตอรี่ประเภทชนิดต่าง ๆ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.1



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของแบตเตอรี่ปฐมภูมิชนิดต่าง ๆ [7]

ชนิดแบตเตอรี่	Zinc-carbon (Leclanche')	Mg/MnO ₂	Zn/Alk./MnO ₂	Zn/HgO
ขั้วบวก	Zn	Mg	Zn	Zn
ขั้วลบ	MnO ₂	MnO ₂	MnO ₂	HgO
อิเล็กโทรไลต์	NH ₄ Cl และ ZnCl ₂	MgBr ₂ หรือ Mg(ClO ₄)	KOH	KOH หรือ NaOH
ความต่างศักย์ของเซลล์ (โวลต์)	1.5-1.75	1.9-2.0	1.5-1.6	1.35
วงจรเปิด				
ช่วงอุณหภูมิใช้งาน (องศาเซลเซียส)	-5 ถึง 45	-20 ถึง 60	-20 ถึง 55	0 ถึง 55
ความหนาแน่นของ พลังงาน				
แบบเซลล์กระดุม				
วัตต์-ชั่วโมง/กิโลกรัม			80	100
วัตต์-ชั่วโมง/ลิตร			360	470
แบบเซลล์ทรงกระบอก				
วัตต์-ชั่วโมง/กิโลกรัม	65	100	145	105
วัตต์-ชั่วโมง/ลิตร	100	195	400	325
ข้อดี	ราคาถูกเหมาะกับการใช้งานทั่ว ๆ ไป มีการใช้งานในหลายรูปแบบ	มีความจุที่สูงเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอน และมีอายุการเก็บรักษานาน	มีความจุที่สูงเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ชนิดสังกะสี-คาร์บอน ทำงานได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ	มีความหนาแน่นของพลังงานที่สูงและมีประสิทธิภาพ
ข้อจำกัด	มีความหนาแน่นของพลังงานที่ต่ำ มีประสิทธิภาพต่ำที่อุณหภูมิต่ำ	ขณะจ่ายกระแสไฟจะเกิดแก๊สไฮโดรเจน	มีราคาสูงเมื่อเทียบกับประสิทธิภาพที่ได้	มีราคาสูงและมีประสิทธิภาพต่ำที่อุณหภูมิต่ำ
สถานะการใช้งานในปัจจุบัน	มีการผลิตจำนวนมาก แต่เริ่มถูกแบตเตอรี่ชนิดอื่นเข้ามาแทนที่	มีการใช้งานส่วนใหญ่ทางการทหาร	เป็นแบตเตอรี่ปฐมภูมิที่นิยมใช้มากที่สุด	มีการใช้งานลดลง เนื่องจากก่อให้เกิดมลพิษ
รูปแบบของแบตเตอรี่ที่นิยมใช้	มีทั้งแบบเซลล์เดี่ยว ทรงกระบอกและแบบหลายเซลล์	มีทั้งแบบเซลล์เดี่ยว ทรงกระบอกและแบบหลายเซลล์	มีทั้งแบบเซลล์เดี่ยว ทรงกระบอก แบบกระดุมและแบบหลายเซลล์	ไม่มีการใช้งานในทางการค้า

ชนิดแบตเตอรี่	Cd/HgO	Zn/Ag ₂ O	Zinc/air	Li/SO ₂
ขั้วบวก	Cd	Zn	Zn	Li
ขั้วลบ	HgO	Ag ₂ O หรือ AgO	O ₂ (อากาศ)	SO ₂
อิเล็กโทรไลต์	KOH	KOH หรือ NaOH	KOH	สารละลายออกแทนิก หรือ สารละลายเกลือ
ความต่างศักย์ของเซลล์ (โวลต์)	0.9	1.6	1.45	3.1
วงจรเปิด				
ช่วงอุณหภูมิใช้งาน (องศาเซลเซียส)	-55 ถึง 80	0 ถึง 55	0 ถึง 50	-55 ถึง 70
ความหนาแน่นของ พลังงานที่ 20 องศา เซลเซียส				
แบบเซลล์กระดุม				
วัตต์-ชั่วโมง/กิโลกรัม	55	135	370	
วัตต์-ชั่วโมง/ลิตร	230	530	1300	
แบบเซลล์ทรงกระบอก				
วัตต์-ชั่วโมง/กิโลกรัม			300	260
วัตต์-ชั่วโมง/ลิตร			800	415
ข้อดี	มีประสิทธิภาพที่ดีทั้งที่ อุณหภูมิสูงและต่ำ และ มีอายุการเก็บรักษานาน	ความหนาแน่นพลังงาน สูง มีประสิทธิภาพที่ดี มีอายุการเก็บรักษานาน	ความหนาแน่นพลังงาน สูงและมีอายุการเก็บ รักษานาน	ความหนาแน่นพลังงาน สูง มีประสิทธิภาพที่ดีที่ อุณหภูมิต่ำ และมีอายุ การเก็บรักษานาน
ข้อจำกัด	มีราคาสูงและมีความ หนาแน่นของพลังงาน ต่ำ	มีราคาสูง	เกิดการแห้งของเซลล์	อาจเกิดแรงดันขึ้นและ มีส่วนประกอบที่เป็นพิษ
สถานะการใช้งานใน ปัจจุบัน	มีการใช้งานในขอบเขต ที่จำกัดเนื่องจาก ส่วนประกอบที่ใช้มี ความเป็นพิษ	มีการใช้งานทั่วไป	นิยมใช้ในเครื่องช่วยฟัง	มีการใช้งานส่วนใหญ่ ทางการทหาร
รูปแบบของแบตเตอรี่ที่ นิยมใช้	ไม่มีการใช้งานในทาง การค้า	นิยมใช้แบบเซลล์ กระดุม		นิยมใช้แบบเซลล์ ทรงกระบอก

ชนิดแบตเตอรี่	Li/MnO ₂	Li/FeS ₂	Solid state
ขั้วบวก	Li	Li	Li
ขั้วลบ	MnO ₂	FeS ₂	I ₂ (P2VP)
อิเล็กทรอนิกส์	สารละลายออกแกนิค หรือ สารละลายเกลือ	สารละลายออกแกนิค หรือ สารละลายเกลือ	ของแข็ง
ความต่างศักย์ของเซลล์ (โวลต์)	3.3	1.8	2.8
วงจรเปิด			
ช่วงอุณหภูมิใช้งาน (องศาเซลเซียส)	-20 ถึง 55	-20 ถึง 60	0 ถึง 200
ความหนาแน่นของพลังงาน			
แบบเซลล์กระดุม			
วัตต์-ชั่วโมง/กิโลกรัม	230		
วัตต์-ชั่วโมง/ลิตร	545		
แบบเซลล์ทรงกระบอก			
วัตต์-ชั่วโมง/กิโลกรัม	230	260	220-280
วัตต์-ชั่วโมง/ลิตร	535	500	820-1030
ข้อดี	ความหนาแน่นพลังงานสูง มี ประสิทธิภาพที่ดีที่อุณหภูมิต่ำ	ถูกนำมาทดแทนแบตเตอรี่ ชนิดZu/alkaline/ MnO ₂ เพื่อประสิทธิภาพที่ดีกว่า	เก็บรักษาได้นาน และสา มารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงถึง 200 องศาเซลเซียส
ข้อจำกัด	ใช้ได้ในเซลล์ขนาดเล็กเท่านั้น	มีราคาสูงกว่าแบตเตอรี่ชนิด Zu/alkaline/ MnO ₂	มีอัตราการจ่ายกระแสไฟฟ้า ต่ำและมีประสิทธิภาพต่ำที่อุณ ภูมิต่ำ
สถานะการใช้งานในปัจจุบัน	กำลังมีการใช้งานเพิ่มมากขึ้น	มีการผลิตในรูปแบบแบตเตอรี่ “AA”	มีการใช้งานในอุปกรณ์พิเศษ เท่านั้น
รูปแบบของแบตเตอรี่ที่นิยม ใช้	นิยมใช้ทั้งแบบเซลล์กระดุม และทรงกระบอก	มีการผลิตในรูปแบบแบตเตอรี่ “AA”	

2.1.2.2 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Secondary or rechargeable battery)

แบตเตอรี่ทุติยภูมิคือแบตเตอรี่ที่เมื่อจ่ายกระแสไฟฟ้าหมดแล้วจะสามารถนำกลับมาประจุไฟใหม่ได้ สามารถใช้ซ้ำได้จนกว่าแบตเตอรี่จะหมดอายุการใช้งาน ดังนั้นจะสามารถแบ่งการทำงานของแบตเตอรี่ชนิดนี้ออกเป็น 2 ช่วงคือ ช่วงการจ่ายกระแสไฟ ช่วงนี้จะมีการทำงานเหมือนกับแบตเตอรี่ปฐมภูมิคือการเปลี่ยนพลังงานเคมีผ่านปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีภายในแบตเตอรี่เป็นพลังงานไฟฟ้า อีกช่วงคือช่วงการประจุไฟ ช่วงนี้แบตเตอรี่ทุติยภูมิจะรับพลังงานจากแหล่งพลังงานภายนอกเพื่อให้เกิดการย้อนกลับของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีภายในแบตเตอรี่ขึ้น ตัวอย่างของแบตเตอรี่ทุติยภูมิได้แก่

แบตเตอรี่ตะกั่วกรด (Lead-acid batteries) เป็นแบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดหนึ่งที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย มีข้อดีคือปฏิกิริยาเคมีผันกลับได้ง่าย มีอายุการใช้งานนานและราคาถูก แต่ก็มีข้อจำกัดคือแบตเตอรี่ชนิดนี้มีน้ำหนักมาก นิยมใช้เป็นแบตเตอรี่รถยนต์ หรือแบตเตอรี่ของเครื่องจักรในอุตสาหกรรม [7, 8]

แบตเตอรี่นิกเกิลแคดเมียม (Nickel-cadmium battery) เป็นแบตเตอรี่ทุติยภูมิอีกชนิดหนึ่งที่มีความนิยมเป็นอย่างมาก เป็นแบตเตอรี่ที่ถูกออกแบบให้มีความแข็งแรง มีประสิทธิภาพในการจ่ายกระแสไฟฟ้าที่ดี มีอายุการใช้งานยาวนาน และต้องการการดูแลรักษาน้อย นิยมใช้แบตเตอรี่ชนิดนี้กับเครื่องจักรอุตสาหกรรมหนัก เช่น รถบรรทุกและเครื่องขุด [7]

แบตเตอรี่สังกะสีแมงกานีสไดออกไซด์ (Zinc-manganese dioxide battery) แบตเตอรี่ชนิดนี้เป็นแบตเตอรี่แอลคาไลน์หนึ่งในแบตเตอรี่ปฐมภูมิที่ถูกพัฒนาขึ้นมาให้สามารถนำกลับมาประจุไฟใหม่ได้และเป็นที่นิยมใช้งานในลักษณะถ่านชาร์จรูปทรงกระบอก มีข้อดีคือ มีความจุไฟฟ้าสูงกว่าแบตเตอรี่ทุติยภูมิทั่ว ๆ ไป และราคาถูก แต่ก็มีข้อจำกัดคือมีอายุการใช้งานสั้น [7]

แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (Lithium ion battery) เป็นแบตเตอรี่ที่เพิ่งถูกพัฒนาในช่วงไม่นานมานี้ มีการนำมาใช้งานมากกว่าครึ่งหนึ่งของปริมาณแบตเตอรี่ทุติยภูมิในปัจจุบัน แบตเตอรี่ชนิดนี้มีข้อดีคือ มีพลังงานต่อหน่วยที่สูงมาก มีอายุการใช้งานยาวนานมากกว่า 1,000 รอบ และยังคงประสิทธิภาพไว้ได้มากกว่า 80 % นิยมใช้ในคอมพิวเตอร์แบบพกพา โทรศัพท์มือถือ และกล้องถ่ายวิดีโอ แต่แบตเตอรี่ชนิดนี้มีข้อจำกัดคือ มีราคาสูงและอาจมีปัญหาด้านความปลอดภัย [7]

คุณลักษณะของแบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดต่าง ๆ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติของแบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดต่าง ๆ [7]

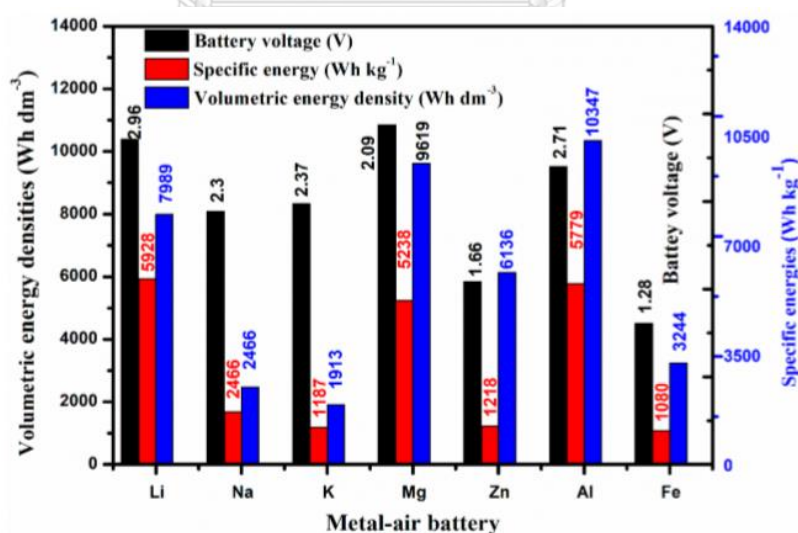
ชนิดแบตเตอรี่	Lead-acid (SLI)	Nickel-cadmium (Seal)	Nickel-iron (conventional)	Nickel-zinc
ขั้วบวก	Pb	Cd	Fe	Zn
ขั้วลบ	PbO ₂	NiOOH	NiOOH	NiOOH
อิเล็กโทรไลต์	H ₂ SO ₄	KOH	KOH	KOH
ความต่างศักย์ของ เซลล์ (โวลต์)	2.1	1.29	1.37	1.73
วงจรเปิด				
ช่วงอุณหภูมิใช้งาน (องศาเซลเซียส)	-40 ถึง 55	-40 ถึง 45	-10 ถึง 45	-10 ถึง 45
ความหนาแน่นของ พลังงาน				
วัตต์-ชั่วโมง/กิโลกรัม	35	35	30	50-60
วัตต์-ชั่วโมง/ลิตร	70	100	55	80-120
ความเข้มของพลังงาน	สูง	สูง	ต่ำ	สูง
อัตราการคายประจุ ด้วยตัวเอง (เปอร์เซ็นต์ต่อปี)	2-3	15-20	20-40	<20
อายุการใช้งาน (ปี)	3-6	2-5	8-25	-
อายุการใช้งาน (รอบ)	200-700	300-700	2000-4000	500
ข้อดี	ราคาถูก สะดวกในการใช้งาน มีประสิทธิภาพดีทั้งที่อุณหภูมิสูงและต่ำ	ไม่ต้องมีการดูแลรักษา มีประสิทธิภาพดีที่มีอายุการใช้งานที่ยาวนาน	มีความทนทานต่อการใช้งาน มีอายุการใช้งานยาวนาน	มีความหนาแน่นพลังงานสูง มีราคาถูก และมีประสิทธิภาพดีที่อุณหภูมิต่ำ
ข้อจำกัด	มีอายุการใช้งานต่ำ เกิดแก๊สไฮโดรเจน	ที่อุณหภูมิสูงจะมีประสิทธิภาพต่ำกว่า แบตเตอรี่แบบตะกั่วกรด	มีความเข้มและความหนาแน่นของพลังงานต่ำ มีอัตราการคายประจุด้วยตัวเองสูง เกิดแก๊สไฮโดรเจน ราคาและค่าบำรุงรักษาสูง	สามารถปรับปรุงเพื่อเพิ่มอายุการใช้งานได้ แต่จะทำให้ความหนาแน่นของพลังงานลดลง
รูปแบบของแบตเตอรี่ที่นิยมใช้	แบบเซลล์ปริสมาทิก 30-200 แอมป์-ชั่วโมง	แบบเซลล์กระดุม 0.5 แอมป์-ชั่วโมง และแบบเซลล์ทรงกระบอก 10 แอมป์-ชั่วโมง	มีการใช้งานลดลง	มีการใช้งานในจักรยานไฟฟ้าและสกูเตอร์ แบตเตอรี่ขนาด 2-100 แอมป์-ชั่วโมง

ชนิดแบตเตอรี่	Zinc/silver oxide (silver-zinc)	Cadmium/ silver oxide (silver- cadmium)	Nickel- hydrogen	Nickel- metal hydride
	ขั้วบวก	Zn	Cd	H ₂
ขั้วลบ	AgO	AgO	NiOOH	NiOOH
อิเล็กโทรไลต์	KOH	KOH	KOH	KOH
ความต่างศักย์ของเซลล์ (โวลต์)	1.86	1.41	1.32	1.4
วงจรเปิด				
ช่วงอุณหภูมิใช้งาน (องศาเซลเซียส)	-20 ถึง 60	-25 ถึง 70	0 ถึง 50	-20 ถึง 50
ความหนาแน่นของ พลังงาน				
วัตต์-ชั่วโมง/กิโลกรัม	105	70	64	75
วัตต์-ชั่วโมง/ลิตร	180	120	105	240
ความเข้มของพลังงาน สูง (ขึ้นอยู่กับการ ออกแบบ)	สูง	สูง	ปานกลาง	สูง
อัตราการคายประจุด้วย ตัวเอง	5	5	สูงมาก ยกเว้นเก็บรักษา ที่อุณหภูมิต่ำ.	15-25
(เปอร์เซ็นต์ต่อปี)				
อายุการใช้งาน (ปี)	2	4	-	2-5
อายุการใช้งาน (รอบ)	50-100	300-800	1500-6000	300-600
ข้อดี	มีความหนาแน่น	มีความหนาแน่น	มีความหนาแน่น	มีความหนาแน่น
พลังงานสูง อัตราการ จ่ายกระแสไฟสูง และมี อัตราการคายประจุด้วย ตัวเองต่ำ	พลังงานสูง อัตราการ จ่ายกระแสไฟสูง และมี อัตราการคายประจุด้วย ตัวเองต่ำ	พลังงานสูง อัตราการ คายประจุด้วยตัวเองต่ำ อายุการใช้งานยาวนาน	พลังงานสูง อายุการใช้ งานยาวนาน	พลังงานสูง อายุการใช้ งานยาวนาน
ข้อจำกัด	ราคาสูง มีอายุการใช้ งานสั้น และมี ประสิทธิภาพต่ำที่ อุณหภูมิต่ำ	ราคาสูง มีประสิทธิภาพ ลดลงที่อุณหภูมิต่ำ	ราคาสูง มีปัญหาเรื่อง การคายประจุด้วย ตัวเอง เกิดไฮโดรเจน	ราคาปานกลาง
รูปแบบของแบตเตอรี่ที่ นิยมใช้	แบบเซลล์ปริสมาติก ขนาดตั้งแต่น้อยกว่า 1 ถึง 1000 แอมป์-ชั่วโมง และมีขนาดพิเศษ 5000 แอมป์-ชั่วโมง	แบบเซลล์ปริสมาติก ขนาดน้อยกว่า 1 ถึง แอมป์-ชั่วโมง	ใช้ในทางการบินและ อวกาศเท่านั้น	มีทั้งแบบเซลล์กระดุม แบบเซลล์ทรงกระบอก ขนาด 4.1 แอมป์- ชั่วโมง และแบบเซลล์พ ริสมาติกขนาด 100 แอมป์-ชั่วโมง

ชนิดแบตเตอรี่	Rechargeable Zn/MnO ₂	Lithium ion
ขั้วบวก	Zn	C
ขั้วลบ	MnO ₂	LiCoO ₂
อิเล็กโทรไลต์	KOH	สารละลายออร์แกนิก
ความต่างศักย์ของเซลล์ (โวลต์)	1.5	4.1
วงจรเปิด		
ช่วงอุณหภูมิใช้งาน (องศาเซลเซียส)	-20 ถึง 40	-20 ถึง 50
ความหนาแน่นของพลังงาน		
วัตต์-ชั่วโมง/กิโลกรัม	85	150
วัตต์-ชั่วโมง/ลิตร	250	400
ความเข้มของพลังงาน	ปานกลาง	สูง
อัตราการคายประจุด้วยตัวเอง (เปอร์เซ็นต์ต่อปี)		2
อายุการใช้งาน (ปี)		
อายุการใช้งาน (รอบ)	15-25	1000
ข้อดี	มีอายุการเก็บรักษายาวนาน ราคาถูก	มีความหนาแน่นพลังงานสูง อัตราการคายประจุด้วยตัวเองต่ำ อายุการใช้งานยาวนาน
ข้อจำกัด	มีอายุการใช้งานจำกัด ใช้กับแบตเตอรี่ขนาดเล็กเท่านั้น	อัตราการจ่ายกระแสไฟฟ้าต่ำ
รูปแบบของแบตเตอรี่ที่นิยมใช้	แบบเซลล์ทรงกระบอกขนาด 10 แอมป์-ชั่วโมง	แบบเซลล์ทรงกระบอกและแบบเซลล์พรีสมติคขนาด 100 แอมป์-ชั่วโมง

2.2 แบตเตอรี่โลหะ-อากาศ (Metal-air battery)

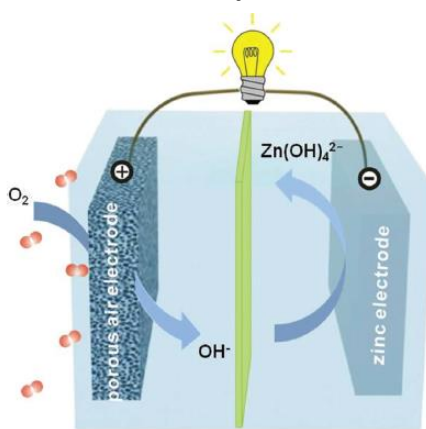
ในกลุ่มของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานทั้งหมด แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนเป็นแบตเตอรี่ที่ได้รับความนิยมและมีประสิทธิภาพสูงที่สุดในปัจจุบัน แต่จะนำไปใช้เป็นแหล่งพลังงานของรถยนต์พลังงานไฟฟ้าจำเป็นจะต้องพัฒนาแบตเตอรี่ให้มีความจุที่สูงขึ้น (>200 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม) ซึ่งแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนถูกจำกัดในด้านของความปลอดภัย นอกจากนี้ลิเทียมยังเป็นธาตุที่หาได้ยาก มีราคาสูง ไม่เหมาะที่จะนำมาใช้กับการใช้งานทั่ว ๆ ไป หรือในอุตสาหกรรมการค้าขนาดใหญ่ แบตเตอรี่โลหะ-อากาศจึงกลายเป็นตัวเลือกหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจและกำลังถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่อง ด้วยข้อดีที่ข้อหนึ่งเป็นอากาศทำให้มีพลังงานต่อหน่วยที่สูงกว่า สามารถที่จะทำงานได้ในระบบเปิด มีความปลอดภัยมากกว่า ราคาถูกกว่า ส่วนประกอบหลัก ๆ ของแบตเตอรี่โลหะ-อากาศประกอบด้วย ขั้วโลหะ (Metal electrode) แผ่นกั้นขั้วไฟฟ้า (Separator) ขั้วอากาศ (Air electrode) และอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) ชนิดของแบตเตอรี่โลหะ-อากาศขึ้นอยู่กับโลหะที่ใช้เป็นขั้วโลหะ ได้แก่ ลิเทียม อะลูมิเนียม สังกะสี และเหล็ก ถึงแม้ว่าในปัจจุบันนี้แบตเตอรี่ลิเทียม-อากาศ (Lithium-air battery) จะมีพลังงานต่อน้ำหนักสูงที่สุด 5,928 วัตต์ชั่วโมงต่อกิโลกรัมและมีความต่างศักย์สูงที่สุด 2.96 โวลต์ ดังที่แสดงในรูปที่ 2.1 แต่แบตเตอรี่โลหะ-อากาศชนิดอื่นก็ยังคงได้รับความสนใจมากกว่า เมื่อพิจารณาข้อดีในเรื่องของความปลอดภัย แหล่งทรัพยากรของโลหะอื่นบนโลก และความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ [9]



รูปที่ 2.1 พลังงานต่อน้ำหนัก พลังงานต่อปริมาตร และความต่างศักย์ตามทฤษฎีของแบตเตอรี่โลหะ-อากาศชนิดต่าง ๆ [9]

2.3 แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

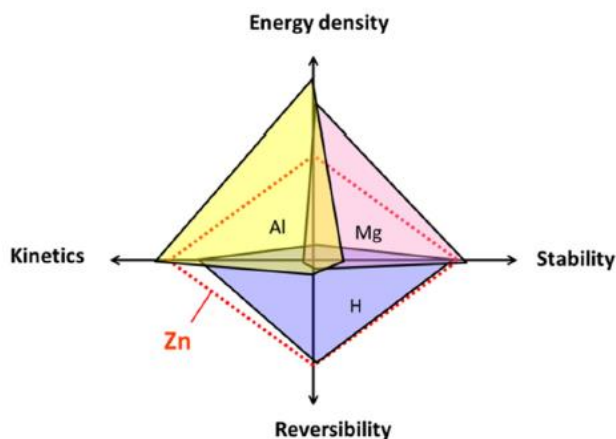
แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเป็นแบตเตอรี่ที่เป็นที่รู้จักและถูกใช้งานมายาวนานแล้วในลักษณะของแบตเตอรี่ปฐมภูมิ แต่ในปัจจุบันแบตเตอรี่ชนิดนี้กำลังกลับมาเป็นที่สนใจของนักวิจัยอีกครั้ง เนื่องจากแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีความสามารถที่จะพัฒนาเป็นแบตเตอรี่ทุติยภูมิได้ และยังมีแนวโน้มว่าในอนาคตอาจจะสามารถนำมาใช้แทนแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนได้อีกด้วย ส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้แก่ ขั้วโลหะเป็นโลหะสังกะสี ขั้วอากาศ แผ่นกั้นขั้วไฟฟ้า และอิเล็กโทรไลต์เป็นสารละลายแอลคาไลน์ ดังที่แสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ภาพจำลองของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ [1]

2.3.1 ขั้วสังกะสี (Zinc electrode)

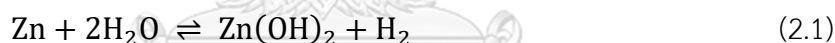
สังกะสีถูกใช้เป็นตัวขั้วในแบตเตอรี่หลายชนิดเนื่องจากมีข้อดีหลายข้อ เช่น มีความสามารถในการผันกลับของปฏิกิริยาได้ดี มีพลังงานต่อหน่วยสูง มีเสถียรภาพ หาได้ง่าย ไม่เป็นพิษ มีความปลอดภัยในการใช้งาน และราคาถูก ดังที่แสดงในรูปที่ 2.3 สังกะสีที่ถูกใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีในเชิงการค้าส่วนใหญ่จะอยู่ในลักษณะของผงสังกะสีที่ถูกอัดจนกลายเป็นก้อนมีรูปร่างและขนาดที่แตกต่างกันไป ซึ่งรูปร่างและลักษณะของสังกะสีที่ต่างกันจะทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสที่ต่างกัน และส่งผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ [1] ผงสังกะสีที่มีความละเอียดมาก (>200 mesh) จะช่วยเพิ่มอัตราการจ่ายกระแสไฟฟ้าให้เร็วขึ้น นอกจากสังกะสีในลักษณะผงแล้วสังกะสีในลักษณะอื่น ๆ เช่น เส้นใยอัดแท่งและโฟมสังกะสี ยังพบว่าช่วยเพิ่มประสิทธิภาพ ทั้งในด้านความจุพลังงาน และความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาให้ดีขึ้นอีกด้วย [10, 11] แต่การเพิ่มพื้นที่ผิวไม่ได้มีแต่ข้อดีเสมอไป การเพิ่มพื้นที่ผิวยังส่งผลกระทบให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง และเกิดการกัดกร่อนได้เร็วขึ้นอีกด้วย



รูปที่ 2.3 คุณสมบัติของสังกะสีเมื่อเปรียบเทียบกับธาตุอื่น [2]

ปัญหาและอุปสรรคที่พบในขั้วโลหะ ได้แก่ การกัดกร่อน (Corrosion) การเกิดชั้นฟิล์มเคลือบผิว (Passivation layer) และการเกิดการพอกพูนแบบกิ่งก้าน (Dendrite formation) ดังแสดงภาพจำลองในรูปที่ 2.4

การกัดกร่อน (Corrosion) เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงหนึ่งที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วโลหะและอิเล็กโทรไลต์ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (Hydrogen evolution reaction, HER)

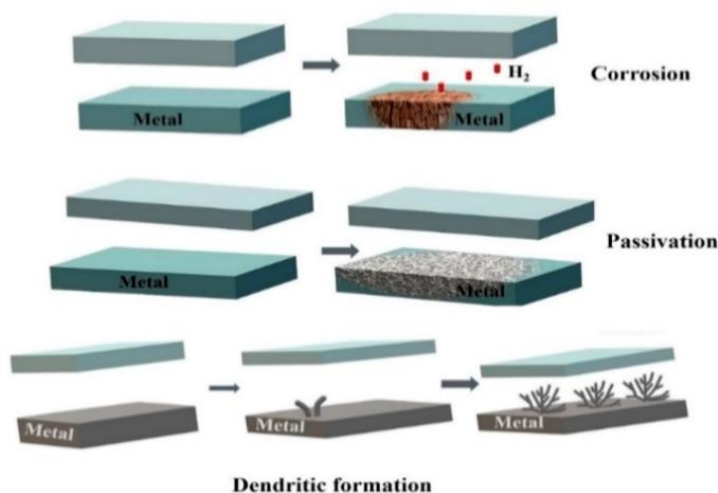


ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้จะทำให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ต่ำลง เพราะอิเล็กตรอนจำนวนหนึ่งของสังกะสีถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยาดังกล่าว [9]

การเกิดชั้นฟิล์มเคลือบผิว (Passivation layer) เกิดจากสารที่ถูกรีดิวซ์มาเคลือบเป็นชั้นฟิล์มอยู่บนผิวของโลหะกีดขวางการเกิดปฏิกิริยาบนผิวหน้าของขั้วโลหะบริเวณนั้น ทำให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ นอกจากนี้ชั้นฟิล์มดังกล่าวยังมีค่าการนำไฟฟ้าที่ไม่ดี ทำให้การนำไฟฟ้าต่ำลง การใช้ขั้วโลหะที่มีรูพรุนจะช่วยลดการเกิดชั้นฟิล์มเคลือบผิวได้ [9]

การพอกพูนแบบกิ่งก้าน (Dendrite formation) ระหว่างการใช้งานแบตเตอรี่ ขณะจ่ายกระแสไฟฟ้า ขั้วโลหะจะเกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบโลหะและละลายอยู่ในอิเล็กโทรไลต์ ในขณะที่ประจุไฟเข้าไปใหม่อีกครั้งสารประกอบโลหะนั้นจะถูกรีดิวซ์และพอกพูนกลับไปขั้วโลหะ แต่โลหะที่พอกพูนกลับนี้อาจจะมีการเปลี่ยนรูปร่างได้ทำให้ผิวของขั้วโลหะเกิดความขรุขระหรือมีความหนาเปลี่ยนแปลงไปมีลักษณะเป็นกิ่งก้าน แทนที่จะเป็นการพอกพูนแบบผิวเรียบที่มีความหนาสม่ำเสมอ เมื่อแบตเตอรี่ผ่านการใช้งานหลายรอบจะเกิดการสะสมของเดนไดรต์เกิดขึ้นจนกระทั่ง

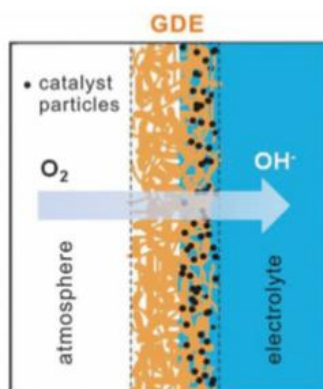
เกิดการพอกพูนเป็นกิ่งก้านทะลุผ่านไปยังอีกด้านหนึ่งของขั้วแคโทด ซึ่งอาจทำให้เกิดการลัดวงจรภายในเซลล์แบตเตอรี่ได้ [9]



รูปที่ 2.4 การเกิดการกัดกร่อนชั้นฟิล์มเคลือบผิวและเดนไดรต์ของขั้วโลหะ [9]

2.3.2 ขั้วอากาศ (Air electrode)

ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen reduction reaction, ORR) และปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen evolution reaction, OER) เป็นปฏิกิริยาหลักของแบตเตอรี่โลหะ-อากาศที่เกิดขึ้นที่ขั้วอากาศ ซึ่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะเกิดขึ้นบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นของแข็ง อิเล็กโทรไลต์ซึ่งเป็นของเหลวและอากาศเป็นแก๊สมาสัมผัสกัน โดยปกติออกซิเจนจะมีค่าการละลายและการแพร่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่ำ มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำ แบตเตอรี่จึงให้พลังงานได้น้อย ดังนั้นจึงต้องอาศัยตัวกลางที่มีรูพรุนเข้ามาช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัส นอกจากนี้ในแบตเตอรี่โลหะ-อากาศที่ใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นสารละลายยังมีโอกาสที่จะเกิดการสูญเสียอิเล็กโทรไลต์จากการระเหยออกสู่ภายนอกได้ ดังนั้นจึงต้องมีวิธีป้องกันการระเหยของอิเล็กโทรไลต์เพื่อให้แบตเตอรี่มีอายุการใช้งานที่นานขึ้น ในทางปฏิบัติส่วนประกอบของขั้วอากาศจะต้องประกอบไปด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ชั้นแพร่ผ่านของแก๊ส (Gas diffusion layer) และตัวรับกระแส (Current collector) เรียงกันเป็นชั้นดังแสดงในรูปที่ 2.5 [1, 9]



รูปที่ 2.5 ภาพจำลองของขั้วอากาศ [1]

2.3.2.1 ตัวรับกระแส (Current collector)

ตัวรับกระแสจะทำหน้าที่นำอิเล็กตรอนเข้าและออกจากขั้วอากาศ ดังนั้นตัวรับกระแสจะต้องมีความสามารถในการนำไฟฟ้าและจะต้องมีรูพรุนเพื่อให้อากาศผ่านเข้าออกได้ ตัวรับกระแสสามารถใช้ได้ทั้งโลหะที่มีรูพรุนหรือสารที่ไม่ใช่โลหะก็ได้ ตัวอย่างของตัวรับกระแส เช่น นิกเกิลโพลิม กระจดาชคาร์บอน ผ้คาร์บอน และเส้นใยแกรไฟต์ เป็นต้น ตัวรับกระแสที่นิยมใช้คือ ตัวรับกระแสแบบคาร์บอนที่มีรูพรุน เนื่องจากมีน้ำหนักเบาและสามารถนำไฟฟ้าได้ดี [1, 9]

2.3.2.2 ชั้นแพร่ผ่านของแก๊ส (Gas diffusion layer)

การใช้ตัวรับกระแสที่มีรูพรุนเพื่อให้อิเล็กโทรไลต์สามารถซึมผ่านได้ อาจทำให้เกิดการสูญเสียอิเล็กโทรไลต์ได้ เพื่อป้องกันไม่ให้อิเล็กโทรไลต์ระเหยออกจึงจำเป็นต้องมีชั้นแพร่ผ่านของแก๊สที่ยอมให้แก๊สแพร่ผ่านเพียงอย่างเดียวแต่จะไม่ยอมให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์แพร่ผ่านได้ โดยการเคลือบด้านหนึ่งของตัวรับกระแสด้วยพอลิเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำ เช่น polytetrafluoroethylene (PTFE) ดังนั้นตัวรับกระแสจะถูกแบ่งเป็น 2 ส่วน ส่วนที่ไม่ชอบน้ำจะไม่ยอมให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึมผ่าน แต่ยอมให้อากาศซึมผ่านได้ และส่วนที่ชอบน้ำจะยอมให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึมผ่านได้ [1, 9]

2.3.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญสำหรับแบตเตอรี่โลหะ-อากาศ ซึ่งความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาจะส่งผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ แต่โดยปกติปฏิกิริยาเหล่านี้เกิดได้ช้า ดังนั้นเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ให้สูงขึ้นจึงจำเป็นต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับแบตเตอรี่โลหะ-อากาศแบบทุติยภูมิ (Rechargeable metal-air battery) จำเป็นที่จะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่

สามารถเร่งได้ทั้ง 2 ปฏิกิริยา (Bi-functional catalyst) ในปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นที่รู้จักและมีประสิทธิภาพที่สูงที่สุดคือ โลหะแพลทินัม (Platinum, Pt) ที่มีประสิทธิภาพที่ดีในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน และอิริเดียมออกไซด์ (IrO_2) กับรูทีเนียมออกไซด์ (RuO_2) ที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนได้ดี นอกจากนี้ในปัจจุบันยังมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพรองลงมาและกำลังอยู่ในระหว่างการพัฒนาอีกหลายชนิด เช่น สารประกอบออกไซด์หรือซัลไฟด์ของโลหะทรานซิชัน (Transition metal oxides or sulfides) วัสดุเลเยอร์ดับเบิล ไฮดรอกไซด์ (Layered double hydroxides, LDH) และวัสดุคาร์บอน (Carbon-based materials) [1, 9]

2.3.3 แผ่นกั้นขั้วไฟฟ้า (Separator)

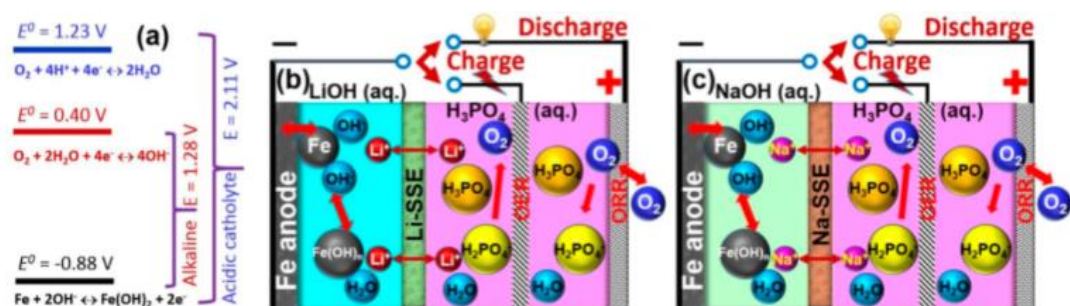
แผ่นกั้นขั้วไฟฟ้าเป็นอีกส่วนประกอบหนึ่งที่มีความสำคัญ โดยแผ่นกั้นขั้วไฟฟ้าจะทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้ขั้วบวกและขั้วลบสัมผัสกัน หากไม่มีแผ่นกั้นขั้วไฟฟ้าขั้วบวกกับขั้วลบอาจสัมผัสกันทำให้เกิดการลัดวงจรภายในแบตเตอรี่ได้ คุณสมบัติของแผ่นกั้นขั้วไฟฟ้าคือ จะต้องยอมให้อิออนซึมผ่านได้ง่าย สามารถดูดซึมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ดี ไม่นำไฟฟ้า และมีความทนทานต่อการกัดกร่อนและการออกซิไดซ์ นอกจากนี้เมื่อแบตเตอรี่ถูกใช้งานเป็นเวลานานหลายรอบจะทำให้เกิดเดนไดรซ์ขึ้น ดังนั้นแผ่นกั้นขั้วไฟฟ้าจึงจำเป็นต้องมีความแข็งแรงเชิงกลด้วย โพลีเอทิลีน (Polyethylene, PE) พอลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP) พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) และพอลิเอไมด์ (Polyamide) ที่ถักทอแบบไม่เป็นระเบียบนิยมนำมาใช้เป็นแผ่นกั้นขั้วไฟฟ้า [12, 13] ด้วยข้อดีคือมีรูพรุน ช่วยเก็บรักษาอิเล็กโทรไลต์และยอมให้อิออนแพร่ผ่านได้ง่าย ในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ในเชิงการค้าจะใช้แผ่นกั้นขั้วไฟฟ้าที่ชื่อว่า Celgard® 5550 เป็นแผ่นกั้นขั้วไฟฟ้าที่ประกอบไปด้วยโครงสร้าง 3 ชั้น คือ PP/PE/PP โดยชั้น PP ทำหน้าที่ตามคุณสมบัติของแผ่นกั้นขั้วไฟฟ้า ส่วนชั้น PE นั้นมีหน้าที่ในการหยุดการทำงานของแบตเตอรี่เมื่อแบตเตอรี่มีความร้อนสูงผิดปกติ (Overheat) [1]

ปัญหาของแผ่นกั้นขั้วไฟฟ้าคือ ยอมให้ซิงค์เคท (Zincate) ซึมผ่านได้ ซิงค์เคทเป็นสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาออกซิไดซ์ของสังกะสีที่เกิดขึ้นที่ขั้วสังกะสีขณะจ่ายกระแสไฟ ซึ่งการซึมผ่านของซิงค์เคทจะทำให้ความแตกต่างของขั้วไฟฟ้าระหว่างขั้วบวกกับขั้วลบต่ำลงส่งผลให้อายุการใช้งานของแบตเตอรี่ลดลง ดังนั้นเพื่อแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นนี้จึงมีการพัฒนาเยื่อเลือกผ่านประจุลบ (Anion-exchange membrane) ขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเยื่อเลือกผ่านประจุลบก็มีข้อจำกัดในการใช้งานคือไม่ทนทานต่อสารละลายที่มี pH สูง ทำให้ประสิทธิภาพการทำงานลดลงอย่างรวดเร็ว [1]

2.3.4 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

อิเล็กโทรไลต์มีหน้าที่เป็นตัวกลางในการถ่ายเทไอออนระหว่างขั้วทั้งสอง เพื่อให้ปฏิกิริยาเคมีสามารถเกิดได้อย่างต่อเนื่อง อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในแบตเตอรี่โลหะ-อากาศสามารถแบ่งได้หลายชนิด **สารละลายแอลคาไลน์ (Alkaline solution)** ($7 < \text{pH} \leq 14$) อิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้นิยมใช้มากที่สุด เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันได้ดีกว่าสารละลายกรดและสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาถูกได้ โดยสารละลายที่นิยมใช้ได้แก่ สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH) และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) ซึ่งสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ได้รับความนิยมมากกว่าเพราะนำไอออนได้ดีกว่า มีค่าการละลายของออกซิเจนสูงกว่า ความหนืดต่ำกว่า และมีค่าการละลายของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างอิเล็กโทรไลต์กับคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่า แต่สารละลายแอลคาไลน์ดังกล่าวจะมีข้อเสียคือไฮดรอกไซด์ไอออนสามารถเกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์เกิดเป็นสารประกอบคาร์บอเนต โดยสารประกอบคาร์บอเนตที่เกิดขึ้นนี้จะไปปิดกั้นตามรูพรุนของขั้ว ทำให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลงได้ [1, 9] **สารละลายกรด (Acidic solution)** ($2 \leq \text{pH} < 7$) อิเล็กโทรไลต์นี้ไม่นิยมใช้กับแบตเตอรี่โลหะ-อากาศ เนื่องจากขั้วโลหะอาจเกิดปฏิกิริยากับโปรตรอน (H^+) ที่มีอยู่มากในสารละลาย เกิดการกัดกร่อน ส่งผลให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลง และมักจำเป็นต้องใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง [9]

อิเล็กโทรไลต์แบบผสม (Hybrid electrolyte) อิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้จะประกอบไปด้วยอิเล็กโทรไลต์ชนิดสารละลายแอลคาไลน์อยู่ที่ขั้วลบ (Anolyte) และอิเล็กโทรไลต์ชนิดสารละลายกรดที่ขั้วบวก (Catholyte) และถูกกั้นด้วยแผ่นกั้นอิเล็กโทรไลต์ซึ่งเป็นลิเทียมไอออนหรือโซเดียมไอออนที่อยู่ในสถานะของแข็ง แผ่นกั้นอิเล็กโทรไลต์นี้จะทำหน้าที่เป็นตัวกลางให้ไอออนเคลื่อนที่ผ่านได้ แสดงดังรูปที่ 2.6 [9, 14]



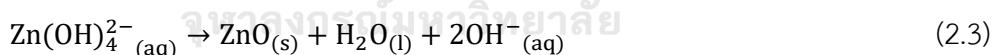
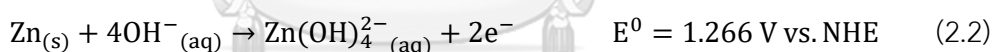
รูปที่ 2.6 ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานและภาพจำลองแบตเตอรี่เหล็ก-อากาศแบบอิเล็กโทรไลต์ผสม [9]

อิเล็กโทรไลต์ชนิดของเหลวไอออนิก (Ionic liquid electrolyte) ตัวอย่างของอิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้ เช่น สังกะสีไอออนใน 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ซึ่งสามารถช่วยลดการเกิดเดนไดรต์ได้ และเกลือของลิเทียมซึ่งใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียม-อากาศ นอกจากนี้อิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้ยังมีข้อดีคือไม่เกิดสารประกอบคาร์บอนเนต และลดปัญหาการระเหยของอิเล็กโทรไลต์ ช่วยยืดอายุการใช้งานให้กับแบตเตอรี่โลหะ-อากาศ [1, 9]

2.3.5 หลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิ

การทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิจะแบ่งเป็น 2 กระบวนการคือ กระบวนการจ่ายกระแสไฟ (Discharge) และกระบวนการประจุไฟ (Charge) โดยรูปที่ 2.7 ได้แสดงปฏิกิริยาและกราฟ polarization ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่เกิดขึ้นทั้งขณะจ่ายกระแสไฟและประจุไฟ

ขณะจ่ายกระแสไฟสังกะสีที่ขั้วโลหะจะทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลไอออน (Hydroxide, OH⁻) ในอิเล็กโทรไลต์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดังแสดงในสมการ (2.2) ได้ผลิตภัณฑ์คือ ซิงค์เคท (Zn(OH)₄²⁻) และอิเล็กตรอน ซิงค์เคทจะละลายในอิเล็กโทรไลต์ ส่วนอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ออกจากขั้วโลหะไปตามสายไฟผ่านเครื่องใช้ไฟฟ้าและไปสู่ขั้วอากาศ ปฏิกิริยานี้จะเกิดต่อเนื่องจนกระทั่งอิเล็กโทรไลต์อิ่มตัวด้วยซิงค์เคท หลังจากนั้นซิงค์เคทจะเกิดปฏิกิริยาต่อเกิดเป็นตะกอนของสังกะสีออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) ดังสมการที่ (2.3)



ในขณะเดียวกันนั้นที่ขั้วอากาศ ออกซิเจนจากอากาศที่แพร่ผ่านชั้นแพร่ผ่านของแก๊สจะมาสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาและอิเล็กโทรไลต์ ออกซิเจนจะรับอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาจากขั้วโลหะเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันดังสมการที่ (2.4) ได้ผลิตภัณฑ์คือ ไฮดรอกซิลไอออน ไฮดรอกซิลไอออนนี้จะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปทำปฏิกิริยากับสังกะสีดังที่กล่าวมา

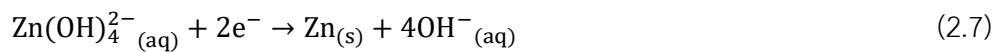
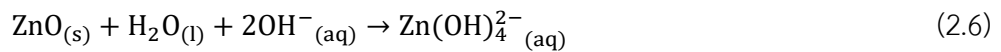


จากปฏิกิริยาที่กล่าวมาจะสามารถเขียนปฏิกิริยารวมของการทำงานขณะจ่ายกระแสไฟของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้ดังนี้



โดยแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เท่ากับ 1.67 โวลต์

ขณะประจุไฟจะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับขึ้น สังกะสีออกไซด์และซิงค์เคทในอิเล็กโทรไลต์จะรับอิเล็กตรอนจากแหล่งจ่ายกระแสไฟภายนอก ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดิวซ์ดังสมการที่ (2.6) และ (2.7) ได้ ผลลัพธ์คือ สังกะสีและไฮดรอกซิลไอออน สังกะสีที่เกิดขึ้นจะพอกพูนกลับที่ขั้วโลหะ ส่วนไฮดรอกซิลไอออนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปสู่ขั้วอากาศ



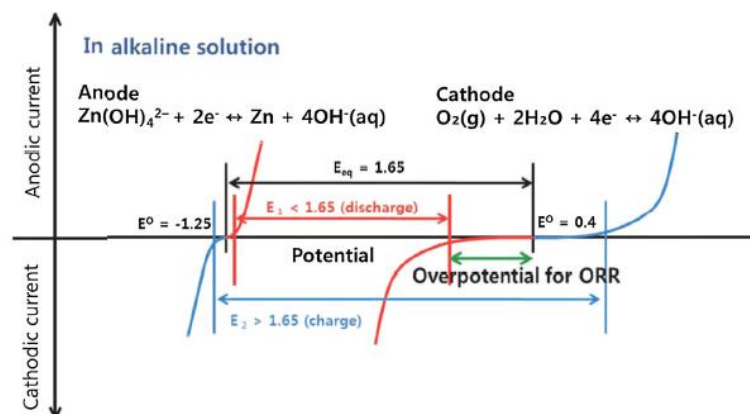
ที่ขั้วอากาศ ไฮดรอกซิลไอออนจะรวมตัวกันเกิดเป็นออกซิเจนและอิเล็กตรอนดังสมการที่ (2.8) ปฏิกิริยานี้เรียกว่าปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน



จะได้ปฏิกิริยารวมของเซลล์แบตเตอรี่ดังสมการที่ (2.9)



จากหลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่กล่าวมาข้างต้นจะสังเกตได้ว่าปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนที่ขั้วอากาศเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญ แต่ปฏิกิริยาทั้งสองนี้เกิดขึ้นเองได้ช้าจึงเป็นข้อจำกัดหนึ่งของแบตเตอรี่ชนิดนี้ ดังนั้นส่วนหนึ่งของงานวิจัยเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศจึงเกี่ยวข้องกับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา [7, 15]



รูปที่ 2.7 กราฟ polarization และความต่างศักย์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ [2]

2.4 ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen reduction reaction)

ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันถือเป็นหนึ่งในปฏิกิริยาที่สำคัญสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และอุปกรณ์กักเก็บพลังงานอื่น ๆ อีกหลายชนิด ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่เกิดในสารละลายสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ 2 แบบ คือ แบบ 1 ขั้นตอน 4 อิเล็กตรอน [14, 15] ดังสมการที่ (2.4) และ (2.7)

ในอิเล็กโทรไลต์แบบสารละลายเบส (Alkaline aqueous electrolyte solution)



ในอิเล็กโทรไลต์แบบสารละลายกรด (Acidic aqueous electrolyte solution)



และแบบ 2 ขั้นตอน ขั้นตอนละ 2 อิเล็กตรอน ดังสมการที่ (2.8) – (2.11)

ในอิเล็กโทรไลต์แบบสารละลายเบส (Alkaline aqueous electrolyte solution)



ในอิเล็กโทรไลต์แบบสารละลายกรด (Acidic aqueous electrolyte solution)



ค่าความต่างศักย์ที่แสดงในแต่ละสมการเป็นค่าความต่างศักย์ที่สภาวะมาตรฐานที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 1.0 บรรยากาศ แต่หากปฏิกิริยาดังกล่าวไม่ได้เกิดที่สภาวะมาตรฐาน ค่าความต่างศักย์ที่สภาวะต่าง ๆ จะสามารถคำนวณได้จากสมการของ Nernst ดังแสดงในสมการที่ (2.12)

$$E^r = E^0 + \frac{RT}{n_{\text{O}_2}F} \ln\left(\frac{\alpha_{\text{Red}}}{\alpha_{\text{Ox}}}\right) \quad (2.12)$$

เมื่อ E^r คือ ค่าความต่างศักย์ที่สภาวะใด ๆ (โวลต์)

E^0 คือ ค่าความต่างศักย์ที่สภาวะมาตรฐาน (โวลต์)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส $R = 8.314$ จูลต่อเคลวินต่อโมล

T คือ อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน (เคลวิน)

α_{Red} คือ ความเข้มข้นของตัวรีดักชันในสารละลาย (โมลาร์) หรือความดันของตัวรีดักชันที่

อยู่ในสถานะแก๊ส (ปาสคาล)

a_{O_2} คือ ความเข้มข้นของตัวออกซิไดซ์ในสารละลาย (โมลาร์) หรือความดันของตัวออกซิไดซ์ที่อยู่ในสถานะแก๊ส (ปาสคาล)

ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่กล่าวมาข้างต้นเป็นปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) และเป็นเพียงครึ่งปฏิกิริยาเท่านั้น ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ได้จะต้องเกิดร่วมกับอีกครึ่งปฏิกิริยาที่เรียกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) และเมื่อรวม 2 ครึ่งปฏิกิริยาเข้าด้วยกันจะเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ยกตัวอย่างเช่น



สมการที่ (2.13) เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันมีค่าศักย์ไฟฟ้า 0.000 โวลต์ สมการที่ (2.14) เป็นสมการรีดักชันมีค่าศักย์ไฟฟ้า 1.229 โวลต์ รวมปฏิกิริยาทั้ง 2 จะได้ปฏิกิริยารีดอกซ์ มีค่าศักย์ไฟฟ้าเซลล์ 1.229 โวลต์ [16]

2.5 ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen evolution reaction)

ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนเป็นอีกหนึ่งปฏิกิริยาที่สำคัญสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน ซึ่งจะเกิดในขณะประจุไฟ ลักษณะของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถเกิดได้ 2 แบบ ขึ้นอยู่กับชนิดของอิเล็กโทรไลต์

ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนในสารละลายเบส ดังสมการที่ (2.16)



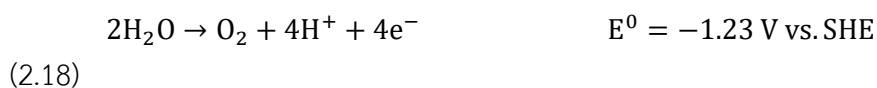
ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนในสารละลายกรด ดังสมการที่ (2.17)



จากปฏิกิริยาที่กล่าวมาจะเกิดการจ่ายอิเล็กตรอนทั้งหมด 4 อิเล็กตรอน ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดผ่านขั้นตอนหลายขั้นตอน โดยแต่ละขั้นจะจ่ายอิเล็กตรอน 1 อิเล็กตรอน ดังนั้นเมื่อรวมพลังงานที่ต้องใช้ในการเกิดปฏิกิริยาแต่ละขั้นตอน จะพบว่าปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนต้องใช้พลังงานรวมสูงทำให้ปฏิกิริยานี้เกิดได้ช้า

ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนนอกจากจะเป็นปฏิกิริยาสำคัญที่เกิดในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบบทุติยภูมิแล้ว ยังเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญสำหรับกระบวนการอื่น ๆ อีก เช่น กระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า (Water splitting) โดยผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแยกน้ำจะได้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจน ซึ่งไฮโดรเจนจะสามารถนำไปใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง เชื้อเพลิงไฮโดรเจนซึ่งถือเป็นพลังงาน

สะอาด โดยปกติแล้วปฏิกิริยาแยกน้ำจะแบ่งออกเป็น 2 ครั้งปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ (2.18) และ (2.19)



มีปฏิกิริยารวมดังสมการที่ (2.20)



แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าก็ยังคงมีข้อจำกัดอยู่ เพื่อให้ใช้พลังงานไฟฟ้าน้อยที่สุดในการผลิตไฮโดรเจนเพื่อให้มีความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ จึงจำเป็นที่จะต้องมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป [17]

2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนที่ขั้วอากาศ จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ฟังก์ชัน (Bifunctional catalyst) กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะต้องทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาย้อนกลับคือปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนด้วย คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าที่ดีควรจะสามารถลดศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Overpotential) มีความเสถียรภาพที่ดีเป็นธาตุที่มีปริมาณมากบนโลกและหาง่าย ราคาถูกสามารถนำมาใช้ทางการค้าได้ ซึ่งในปัจจุบันสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มได้ 3 กลุ่มหลัก ๆ คือ กลุ่มของโลหะมีตระกูล (Precious metal) กลุ่มของคาร์บอน (Carbon-base material) และกลุ่มของโลหะทรานซิชัน (Transition metal)

2.6.1 ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มโลหะมีตระกูล (Precious metal)

ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้เป็นที่รู้จักกันว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุด มีความเสถียรภาพสูง โลหะแพลทินัม (Platinum, Pt) จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในปัจจุบันสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน มีความเสถียรทั้งในสภาวะกรดและเบส แต่มีประสิทธิภาพต่ำสำหรับปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน อิริเดียม (Iridium, Ir) และรูทีเดียม (Ruthenium, Ru) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน นอกจากโลหะทั้ง 3 ชนิดนี้แล้วยังมีโลหะมีตระกูลตัวอื่น ๆ และออกไซด์ของโลหะมีตระกูลก็มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้เช่นกัน เช่น แพลเลเดียม (Palladium, Pd) เงิน (Silver, Ag) ทอง (Gold, Au) อิริเดียมออกไซด์ (Iridium oxide, IrO₂) และรูทีเนียมออกไซด์ (Ruthenium oxide, RuO₂) เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตาม

ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ไม่สามารถที่จะเร่งปฏิกิริยาทั้งสองปฏิกิริยาได้ และที่สำคัญกว่านั้นคือโลหะมีตระกูลจัดเป็นธาตุที่หายาก มีราคาที่สูง จึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ [16, 17]

2.6.2 ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มคาร์บอน (Carbon-base material)

ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มของคาร์บอน เช่น คาร์บอน คาร์บอนท่อนาโน (Carbon nanotube) และแกรฟีน (Graphene) เป็นต้น โดยปกติแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้จะมีประสิทธิภาพต่ำเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอน แต่สามารถปรับปรุงให้มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้นได้ด้วยการเจือ (Doping) ด้วยธาตุอื่น ๆ เช่น ไนโตรเจน (Nitrogen, N) ซัลเฟอร์ (Sulphur, S) ฟอสฟอรัส (Phosphorus, P) และโบรอน (Boron, B) เป็นต้น การเจือจะทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบในโครงสร้างและช่วยเพิ่มหมู่ฟังก์ชัน ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้จะมีประสิทธิภาพต่ำ แต่ก็ข้อดีคือนำไฟฟ้าได้ดี มีพื้นที่ผิวสูง และเป็นธาตุที่หาได้ง่าย [16, 17]

2.6.3 ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มโลหะทรานซิชัน (Transition metal)

ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้กำลังเป็นที่สนใจของนักวิจัยโดยมีความคาดหวังที่จะนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์แทนตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มโลหะมีตระกูล ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้คือ มีประสิทธิภาพที่ดีสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ทั้ง 2 ปฏิกิริยา และราคาถูก ส่วนใหญ่จะอยู่ในลักษณะของสารประกอบออกไซด์หรือซัลไฟด์ เช่น โคบอลต์ออกไซด์ (Cobalt oxide, Co_2O_3) แมงกานีสออกไซด์ (Manganese oxide, MnO_2) นอกจากนี้ในงานวิจัยหลายงานยังมีการพัฒนาในเชิงโครงสร้าง เช่น Perovskite และวัสดุเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (layer double hydroxide) ข้อเสียหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้คือโลหะทรานซิชันในรูปสารประกอบเหล่านี้มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ ซึ่งสามารถปรับปรุงได้ด้วยการใช้ตัวรองรับชนิดคาร์บอนที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีกว่า การทำงานร่วมกันของคาร์บอนและโลหะทรานซิชันจะทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น [4]

2.7 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าเคมี

เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยขั้วไฟฟ้าแบบจานหมุน (Rotating disk electrode) เป็นเทคนิคที่นิยมนำมาใช้ในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาและจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเจน โดยการเคลื่อนที่ของขั้วไฟฟ้าจะทำให้เกิดการไหลเวียนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ระบบเครื่องมือวัดจะวัดปริมาณของสารตั้งต้นที่ถ่ายเทและเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบอยู่บนขั้วไฟฟ้าแบบจานหมุน เทคนิคการวิเคราะห์นี้จะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าทั้งหมด 3 ขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และขั้วไฟฟ้าร่วม (Counter electrode) ผลจากการวิเคราะห์จะแสดงในกราฟของความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความ

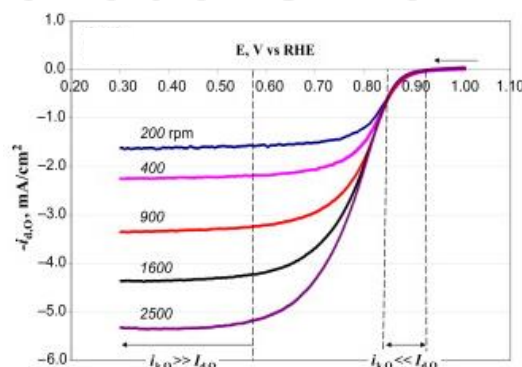
หนาแน่นกระแสไฟฟ้าดังแสดงในรูปที่ 2.8 นอกจากนี้ผลจากการวิเคราะห์ดังกล่าวนี้ยังสามารถนำไปคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทต่อปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและความหนาแน่นไฟฟ้าทางจลน์ได้อีกด้วย โดยใช้สมการของ Koutecky–Levich ดังสมการที่ (2.21)

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (2.21)$$

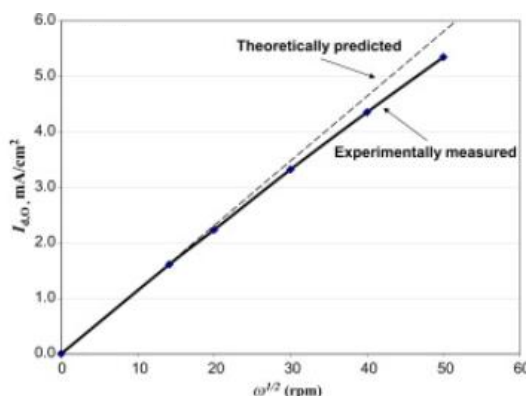
$$\text{เมื่อกำหนดให้ } B = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C^b \quad (2.22)$$

- i คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ารวม (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
- i_k คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลน์ (แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร)
- ω คือ ความเร็วรอบของจานหมุน (เรเดียนต่อวินาที)
- n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทต่อปฏิกิริยา
- F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ (96,485 คูลอมบ์ต่อโมล)
- D คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารตั้งต้นในสารละลาย (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)
- C^b คือ ค่าความเข้มข้นของสารละลาย (โมลต่อลิตร)
- ν คือ ความเร็วจลน์ (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความเร็วรอบต่าง ๆ เมื่อพิจารณาที่ศักย์ไฟฟ้าค่าหนึ่งนำความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความเร็วรอบไปสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่าง $\frac{1}{i}$ กับ $\frac{1}{\omega^{1/2}}$ จะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 2.9 และจะสามารถหาจำนวนอิเล็กตรอนของปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันได้จากการแทนค่าความชันของกราฟเท่ากับ B ในสมการ (2.22) และหาค่าความหนาแน่นไฟฟ้าทางจลน์ได้จากจุดตัดแกน Y [18]



รูปที่ 2.8 ตัวอย่างกราฟของความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคขั้วไฟฟ้าแบบจานหมุนที่ความเร็วรอบต่าง ๆ [18]



รูปที่ 2.9 ตัวอย่างกราฟสมการเชิงเส้นของ Koutecky–Levich [18]

2.8 แกรฟีนออกไซด์ (Graphene oxide)

แกรฟีนจัดเป็นคาร์บอนชนิดหนึ่งที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นเอกลักษณ์ แกรฟีนเกิดจากอะตอมคาร์บอนเรียงต่อกันลักษณะหกเหลี่ยมคล้ายรังผึ้ง มีความหนาแต่ละชั้นอยู่ในระดับอะตอม คุณสมบัติเด่นของแกรฟีนคือ มีความแข็งแรงเชิงกล นำไฟฟ้าได้ และสามารถป้องกันการเคลื่อนที่ผ่านของโมเลกุลอื่น ๆ ด้วยคุณสมบัติเด่นเหล่านี้ทำให้แกรฟีนถูกนำไปใช้งานอย่างแพร่หลาย แต่อย่างไรก็ตามการจะนำแกรฟีนไปใช้โดยตรงเป็นไปได้ยาก เนื่องจากแกรฟีนมีค่าการละลายต่ำและจะเกิดการรวมตัวกันเมื่ออยู่ในสารละลาย ดังนั้นจึงต้องใช้ทางเลือกอื่นนั่นคือ แกรฟีนออกไซด์

แกรฟีนออกไซด์มีลักษณะโครงสร้างหกเหลี่ยมเหมือนกับแกรฟีน แต่มีหมู่ฟังก์ชัน ไฮดรอกซิล (Hydroxyl, —OH) แอลคอกซี (Alkoxy, C—O—C) กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid, —COOH) และหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ ที่มีออกซิเจน หมู่ฟังก์ชันที่เพิ่มมานี้ช่วยเพิ่มความสามารถในการละลายและยังทำหน้าที่เป็นฟังก์ชันพื้นผิวที่มีประโยชน์อีกมาก แกรฟีนออกไซด์มักถูกนำไปใช้เป็นสารตัวเติม (Filler) ในวัสดุพอลิเมอร์ อะตอมคาร์บอน sp^2 ที่มีกันอยู่อย่างหนาแน่นในแกรฟีนออกไซด์ทำให้สามารถป้องกันการซึมผ่านของแก๊สได้ ซึ่งมีประโยชน์อย่างมากกับวัสดุบรรจุภัณฑ์ [19]

2.8.1 การสังเคราะห์แกรฟีน

ดังที่กล่าวมาข้างต้นการสังเคราะห์และการนำแกรฟีนที่มีชั้นเลเยอร์บางไปใช้งานเป็นไปได้ยาก เนื่องจากแกรฟีนมักจะเกิดการรวมตัวกันเป็นชั้นหลายชั้น ดังนั้นจึงต้องทำให้แกรฟีนอยู่ในรูปของสารที่ถูกออกซิไดซ์ นั่นคือแกรฟีนออกไซด์

วิธีการสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์มีด้วยกันหลายวิธี แต่วิธีที่ได้รับความนิยมมากที่สุดคือวิธีการของ Hummers ที่ถูกปรับปรุงแล้ว (Modified Hummers method) วิธีนี้จะสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์ โดยนำคาร์บอนในรูปของแกรไฟต์มาออกซิไดซ์ด้วยตัวออกซิไดซ์ที่รุนแรงนิยมใช้

โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ภายใต้สภาวะสารละลายกรดเข้มข้น หลังจากขั้นตอนการออกซิไดซ์ สารละลายกรดเข้มข้นจะถูกทำให้เจือจางและจะใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพื่อหยุดปฏิกิริยาผลที่ได้คือสารละลายสีน้ำตาล หลังจากนั้นแยกส่วนที่เป็นของแข็งออกล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกเพื่อล้างโลหะที่ตกค้างอยู่แล้วจึงล้างด้วยน้ำและปรับค่า pH ให้เป็นกลาง

เพื่อที่จะให้ได้วัสดุที่มีคุณสมบัติคล้ายกับแกรไฟิน จึงต้องเอาหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนออกจากแกรไฟินออกไซด์ด้วยการรีดิวซ์ ซึ่งวิธีที่ใช้ในการรีดิวซ์แกรไฟินมีออกไซด์มีหลายวิธีตั้งแต่การใช้อนุมูลอิสระ การใช้สารเคมี ไปจนถึงการใช้ไฟฟ้า ซึ่งวิธีการที่ต่างกันจะส่งผลต่อโครงสร้างของรีดิวซ์แกรไฟินออกไซด์ที่ได้ รวมไปถึงค่า C/O ที่มีผลต่อคุณสมบัติต่าง ๆ ของรีดิวซ์แกรไฟินออกไซด์ การรีดิวซ์ แกรไฟินออกไซด์ด้วยอนุมูลอิสระสามารถทำได้โดยการอบแกรไฟินออกไซด์ไว้ที่อุณหภูมิสูงค่าหนึ่ง ทำให้เกิดการสลายตัวของหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxides) การรีดิวซ์ด้วยวิธีทางเคมีทำได้โดยเติมสารตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) ลงไป สารตัวรีดิวซ์ที่นิยมใช้ ได้แก่ ไฮดราซีน (Hydrazine) และการรีดิวซ์แกรไฟินออกไซด์ด้วยไฟฟ้าสามารถทำได้โดยการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างแกรไฟินออกไซด์และอิเล็กโทรดของเซลล์ไฟฟ้าเคมีทั่วไป [19]

2.8.2 คุณสมบัติของแกรไฟินออกไซด์

2.8.2.1 คุณสมบัติเชิงกล

คุณสมบัติและความแข็งแรงของแกรไฟินออกไซด์และรีดิวซ์แกรไฟินออกไซด์จะขึ้นอยู่กับปริมาณออกซิเจน โดยแกรไฟินเลเยอร์เดี่ยวมีความแข็งแรง 130.5 จิกะปาสคาล ความแข็งแรง ณ จุดแตกหัก 42 นิวตันต่อเมตร และมีความอดุลล์ของยัง 1.0 เทระปาสคาล ส่วนแกรไฟินออกไซด์เลเยอร์เดี่ยวที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Hummers ที่ถูกปรับปรุง มีความอดุลล์ของยัง 207.6 ± 23.6 จิกะปาสคาล และรีดิวซ์แกรไฟินออกไซด์เลเยอร์เดี่ยวที่ถูกรีดิวซ์ด้วยความร้อน มีความอดุลล์ของยัง 250 ± 150 เทระปาสคาล [19]

2.8.2.2 คุณสมบัติเชิงไฟฟ้า

ไฮบริไดออปิทัล sp^2 ในแกรไฟินช่วยให้แกรไฟินมีความสามารถในการนำไฟฟ้า มีค่าการนำไฟฟ้า 6,500 ซีเมนส์ต่อเมตร และมีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน 25 ตารางเมตรต่อโวลต์ต่อวินาที แต่สำหรับแกรไฟินออกไซด์ การออกซิไดซ์ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการผลิตจะไปทำลายไฮบริไดออปิทัล sp^2 ระหว่างคาร์บอน-คาร์บอน และเกิด

ไฮบริได้ออบิทัล sp^3 ระหว่างออกซิเจน-คาร์บอนแทน ทำให้แกรฟีนออกไซด์มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ มีค่าความต้านทาน 1.64×10^4 โอห์ม เมตร ด้วยค่าความต้านทานที่สูงของแกรฟีนออกไซด์ทำให้ต้องรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ เพื่อให้กลับมามีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าได้อีกครั้ง โดยค่าการนำไฟฟ้าของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีค่าตั้งแต่ 0.1 ซีเมนส์ต่อเมตร ไปจนถึง 2.98×10^4 ซีเมนส์ต่อเมตร ขึ้นอยู่กับปริมาณออกซิเจนที่เหลืออยู่ [19]

2.8.2.3 คุณสมบัติเชิงความร้อน

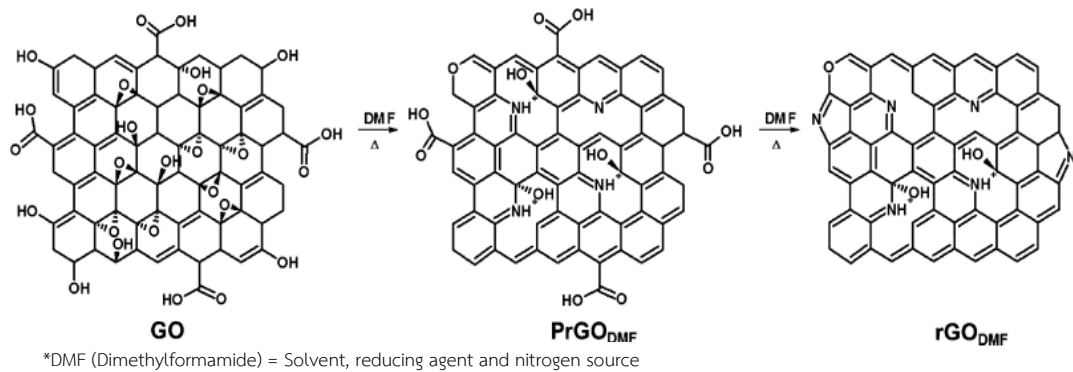
แกรฟีนจัดว่าเป็นวัสดุที่มีค่าการนำความร้อนตามแนวระนาบที่สูง โดยมีค่าการนำความร้อนประมาณ 3,000 ถึง 5,000 วัตต์ต่อเมตรต่อเคลวิน และเช่นเดียวกับคุณสมบัติการนำไฟฟ้า แกรฟีนออกไซด์มีค่าการนำความร้อนต่ำ มีค่าประมาณ 0.5 ถึง 1 วัตต์ต่อเมตรต่อเคลวิน ดังนั้นการรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จึงเป็นการช่วยปรับปรุงคุณสมบัติการนำความร้อนให้ดีขึ้น [19]

2.9 การเจือแกรฟีนออกไซด์ด้วยไนโตรเจน (Nitrogen doped graphene oxide)

โครงสร้างและคุณสมบัติของวัสดุคาร์บอนสามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้ด้วยการเจือด้วยธาตุอื่น ๆ (Heteroatom doping) ดังนั้นแกรฟีนซึ่งเป็นวัสดุคาร์บอนชนิดหนึ่งจึงนิยมถูกเจือเพื่อให้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้น ไนโตรเจนเป็นธาตุหนึ่งที่ถูกนำมาเจือบนแกรฟีนเพราะมีขั้นตอนที่ง่ายไม่ซับซ้อน วิธีการเจือไนโตรเจนบนแกรฟีนนั้นมีหลายวิธี แต่วิธีที่ง่ายที่สุดและนิยมใช้คือวิธี solvothermal วิธีนี้สามารถที่จะรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และเจือไนโตรเจนลงบนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ได้ในขั้นตอนเดียว [20]

2.9.1 การเจือไนโตรเจนลงบนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยวิธี solvothermal

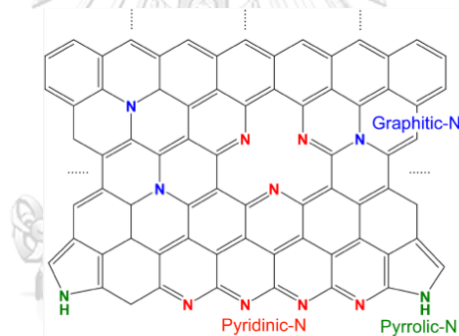
การเจือไนโตรเจนลงบนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยวิธี solvothermal สามารถทำได้โดยการนำแกรฟีนออกไซด์และสารตั้งต้นของไนโตรเจนละลายในสารละลาย และทำให้เกิดปฏิกิริยาภายในหม้ออบความดัน (Autoclave) โดยการให้ความร้อน ภาพจำลองปฏิกิริยาภายในที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 2.10 เริ่มแรกหมู่ฟังก์ชันบนแกรฟีนออกไซด์บางส่วนจะถูกรีดิวซ์ด้วยอุณหภูมิและสารรีดิวซ์ หลังจากนั้นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะถูกเจือด้วยสารตั้งต้นไนโตรเจน ปฏิกิริยาทั้งหมดนี้เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องภายในหม้ออบความดัน สารตั้งต้นไนโตรเจนมีหลายชนิดสารที่ได้รับความนิยมคือ สารละลายแอมโมเนีย (Ammonia solution) พอลิไพโรล (Polypyrrole) และยูเรีย (Urea) การเจือแกรฟีนออกไซด์ด้วยวิธีนี้จะได้ปริมาณไนโตรเจนประมาณ 4.0 ถึง 28% บนคาร์บอน [20, 21]



รูปที่ 2.10 แบบจำลองกระบวนการรีดิวซ์และเจือแกรฟีนออกไซด์ด้วยไนโตรเจน [21]

2.9.2 คุณสมบัติของแกรฟีนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน

ไนโตรเจนเป็นธาตุที่อยู่ข้างเคียงคาร์บอนตามตารางธาตุและเป็นธาตุที่มีจำนวนอิเล็กตรอนมากกว่า การเจือแกรฟีนด้วยไนโตรเจนทำให้เกิดพันธะ graphitic N pyridinic N และ pyrrolic N ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ชนิดของพันธะระหว่างไนโตรเจนกับคาร์บอนที่เกิดในแกรฟีนที่เจือด้วยไนโตรเจน [22]

ธาตุไนโตรเจนมีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่าคาร์บอน ($EN_N = 3.04$, $EN_C = 2.55$) ทำให้เกิดขั้วขึ้นในโครงสร้างของแกรฟีน ส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางแม่เหล็ก และสมบัติทางแสง นอกจากนี้การเจือด้วยไนโตรเจนยังส่งผลต่อค่าช่องว่างพลังงาน (Band gap energy) ทำให้แกรฟีนมีคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำ พฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำที่เกิดขึ้นในแกรฟีนจะขึ้นอยู่กับชนิดของพันธะ โดยพันธะ graphitic N จะแสดงพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductor) ให้อิเล็กตรอนส่วนเกินกับแกรฟีน 0.5 อิเล็กตรอนต่อพันธะ ในขณะที่พันธะ pyridinic N และ pyrrolic N จะแสดงพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type semiconductor) ทำให้เกิดโฮลขึ้นในโครงสร้างแกรฟีน พฤติกรรมทั้งสองที่เกิดขึ้นนี้ส่งผลให้แกรฟีนมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น [22]

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Wu และคณะ [5] ศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลหนึ่งขั้นตอน พบว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์แสดงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันได้ดีกว่านิกเกิลซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (NiS/rGO) โคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (CoS/rGO) และนิกเกิลโคบอลต์ออกไซด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ($\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}$) แต่มีประสิทธิภาพต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์แพลทินัม (Commercial Platinum) โดยพิจารณาจากความต่างศักย์ที่เริ่มเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Onset potential) และความหนาแน่นของกระแส (Current density) ที่ความต่างศักย์เท่ากันจากการวัดด้วยเทคนิค Linear sweep voltammetry (LSV) นอกจากนี้ยังศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันหลังผ่าน Cyclic voltammogram 2000 รอบ แต่ไม่มีการทดสอบแบบเตอรีแบบทุติยภูมิเพราะศึกษาเฉพาะปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์แพลทินัมแสดงการลดลงของประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยามากกว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

Zhang และคณะ [23] ศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่มีลักษณะทรงกลมขนาดเล็กกว่าไมโครเมตร (NiCo_2S_4 Sub-Micron Spheres) พบว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์แสดงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์แพลทินัม เมื่อพิจารณา ความต่างศักย์ที่เริ่มเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Onset potential) และความหนาแน่นกระแสสุทธิที่ต่ำแหล่งสูงสุด (Net peak current density, NPCD) จากการวัดด้วยเทคนิค cyclic voltammetry (CV) ส่วนประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนพบว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์แสดงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์แพลทินัม โดยพิจารณาความต่างศักย์ที่เริ่มเกิดปฏิกิริยา (Onset potential) และและความหนาแน่นของกระแส (Current density) ที่ความต่างศักย์เท่ากัน จากการวัดด้วยเทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV)

Fan และคณะ [24] ศึกษาผลของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ จากผลการศึกษาการดูดซับและการคายไนโตรเจน (N_2 adsorption desorption) แล้วคำนวณหาพื้นที่ผิว พบว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นถึง 2 เท่าเมื่อเทียบกับนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับ นอกจากนี้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์

แกรฟีนออกไซด์ยังแสดงสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่ดีกว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับ โดยพิจารณาจากพื้นที่ใต้กราฟ cyclic voltammetry ที่มากกว่า ทั้งนี้การที่สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ดีขึ้นเป็นผลมาจากความสามารถในการถ่ายเทอิเล็กตรอนที่ดีของรีดิวซ์แกรฟีน ออกไซด์และการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์

Pendashteh และคณะ [25] ศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าสำหรับปฏิกิริยา ออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนของนิกเกิลโคบอลต์แมงกานีสออกไซด์บนรีดิวซ์ แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน ($\text{NiCoMnO}_4/\text{N-rGO}$) พบว่านิกเกิลโคบอลต์แมงกานีสออกไซด์ บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนแสดงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน สูงกว่านิกเกิลโคบอลต์แมงกานีสออกไซด์ (NiCoMnO_4) และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วย ไนโตรเจน (N-rGO) และมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพลาตินัม โดยพิจารณา จากความต่างศักย์ครึ่งคลื่น (Half wave potential) และความหนาแน่นของกระแส (Current density) จากการวัดด้วยเทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV) นอกจากนี้ยังศึกษาผลของ การเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยไนโตรเจน พบว่ารีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน แสดงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันต่ำกว่ารีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ถูกเจือด้วย ไนโตรเจน ส่วนการศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน พบว่านิกเกิลโคบอลต์ แมงกานีสออกไซด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนแสดงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพลาตินัม

An และคณะ [26] ศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาการ เกิดออกซิเจนของโคบอลต์ออกไซด์บนผง Vulcan คาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจน โดยทำการสังเคราะห์ ที่สัดส่วนปริมาณโคบอลต์ออกไซด์ต่อผง Vulcan คาร์บอนที่แตกต่างกัน เปรียบเทียบกับโคบอลต์ ออกไซด์ที่ผสมทางกายภาพกับผง Vulcan คาร์บอนที่ไม่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน และผง Vulcan คาร์บอนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพลาตินัม พบว่าประสิทธิภาพการเร่ง ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันลดลงเมื่อสัดส่วนโคบอลต์ออกไซด์มากเกินไป โดยสัดส่วนโคบอลต์ออกไซด์ ต่อผง Vulcan คาร์บอนที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดคือ 28.9% แต่ก็ยังคงมีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา ออกซิเจนรีดักชันต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพลาตินัม นอกจากนี้ยังพบว่าโคบอลต์ออกไซด์ที่ ผสมทางกายภาพกับผง Vulcan คาร์บอน และผง Vulcan คาร์บอนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน มี ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันต่ำกว่าโคบอลต์ออกไซด์บนผง Vulcan คาร์บอนที่เจือ ด้วยไนโตรเจนในทุกสัดส่วนโคบอลต์ออกไซด์ต่อผง Vulcan คาร์บอน สำหรับการศึกษาประสิทธิภาพ ในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน พบว่าโคบอลต์ออกไซด์บนผง Vulcan คาร์บอนที่เจือด้วย

ไนโตรเจนทุกสัดส่วนโคบอลต์ออกไซด์ต่อผง Vulcan คาร์บอน แสดงประสิทธิภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์แพลทินัม และโคบอลต์ออกไซด์ที่ผสมทางกายภาพกับผง Vulcan คาร์บอนที่ไม่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน และผง Vulcan คาร์บอนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน โดยที่สัดส่วนโคบอลต์ออกไซด์ต่อผง Vulcan คาร์บอน 50% มีความต่างศักย์ที่เริ่มเกิดปฏิกิริยาต่ำสุด ในขณะที่สัดส่วน 28.9% มีความหนาแน่นกระแสสูงที่สุด จากผลการศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าทั้ง 2 จึงสรุปได้ว่าสัดส่วนโคบอลต์ออกไซด์ต่อผง Vulcan คาร์บอนประมาณ 30% เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุด จากนั้นเลือกโคบอลต์ออกไซด์บนผง Vulcan คาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจนที่มีสัดส่วนโคบอลต์ออกไซด์ต่อผง Vulcan คาร์บอน 28.9% ไปศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศโดยการจ่ายกระแสไฟฟ้าและประจุไฟฟ้าพบว่าแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพเป็นเวลาต่อเนื่องถึง 15 วัน



บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมี

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. แกรไฟต์ (Graphite, powder <math>< 20 \mu\text{m}</math>, Sigma-Aldrich)
2. โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium permanganate, AR grade, Merck)
3. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, 95-97%, Merck)
4. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, 30%, Merck)
5. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, 37%, QRèc)
6. น้ำกลั่น (Distillated water)
7. นิกเกิลอะซิเตทเฮกซะไฮเดรต (Nickel (II) acetate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich)
8. โคบอลต์อะซิเตทเฮกซะไฮเดรต (Cobalt (II) acetate hexahydrate, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR grade, Sigma-Aldrich)
9. ไทโอยูเรีย (Thiourea, $\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich)
10. เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol, AR grade, QRèc)
11. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide, NH_3OH , 25%, QRèc)
12. เอทานอล (Ethanol, 99.5%, Ajax)
13. สารละลายแนฟฟิออน (Nafion, 5%, Sigma-Aldrich)
14. แก๊สออกซิเจน (Oxygen gas, 99.5%, Big gas)
15. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH, AR grade, Ajax)
16. สังกะสีคลอไรด์ (Zinc chloride, ZnCl_2 , AR grade, QRèc)
17. แพลทินัมบนคาร์บอน (Platinum on carbon, 20% loading, Sigma-Aldrich)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 50 100 250 และ 1000 มิลลิลิตร
2. กระจกตวง (Measuring cylinder) ขนาด 100 มิลลิลิตร
3. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
4. เครื่องกวนสารแบบใบกวน (Overhead stirrer) และใบกวนผสมแบบเทฟลอน (Teflon stirrer blade)

5. ขวดแก้ว (Laboratory bottle) ขนาด 10 และ 100 มิลลิลิตร
6. กรวยกรอง (Filtration funnel)
7. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
8. อ่างน้ำแข็ง (Ice bath)
9. อ่างน้ำมัน (Oil bath)
10. แผ่นฟรอยด์อะลูมิเนียม (Aluminium foil)
11. ขวดแก้วสีชา (Glass bottle amber)
12. จานเพาะเชื้อแบบแก้ว (Glass petri dish)
13. ฟิล์มพลาสติกใส (Plastic film)
14. โถดูดความชื้น (Desiccator)
15. กระดาษลิตมัส (Litmus paper)
16. ช้อนตักสาร (Spatula)
17. หม้ออบความดันที่มีเทฟลอนภายใน (Teflon lined Autoclave) ขนาด 100 มิลลิลิตร
18. ตู้อบ (Oven)
19. เครื่องชั่งสาร (analytical balance)
20. ไมโครปิเปต (Micropipette) ขนาด 1-10 และ 100-1000 ไมโครลิตร
21. ไมโครปิเปตทิว (Micropipette tip)
22. เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน (Hot-plate stirrer)
23. หลอดปั่นเหวี่ยง (Centrifuge tube) และเครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge)
24. ตู้แช่แข็ง (Freezer)
25. เครื่องอบแห้งแบบแช่เยือกแข็ง (Freeze dryer)
26. เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath)

3.2.2 เครื่องมือวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์

1. X-ray diffractometer (XRD), ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 advance
2. Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX), ยี่ห้อ JOEL รุ่น JSM 6610LV
3. Transmission electron microscope (TEM), ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-1400
4. Thermal gravimetric analysis (TGA), ยี่ห้อ Perkin elmer รุ่น TGA 8000

5. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ยี่ห้อ Kratos รุ่น Axis ultra DLD

3.2.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์

1. เครื่อง Potentiostat/Galvanostat, ยี่ห้อ AUTOLAB รุ่น PGSTATO 30
2. เครื่อง Potentiostat/Galvanostat, ยี่ห้อ Gamry รุ่น Interface 1010e
3. เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ (Battery tester), ยี่ห้อ NEWARE รุ่น BTS 4000
4. เซลล์แบตเตอรี่ประกอบเอง (Battery cell)
5. ขั้วคาร์บอน (Glassy carbon electrode)
6. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงแบบ Ag/AgCl (Ag/AgCl reference electrode)
7. แท่งแพลทินัม (Platinum rod)
8. แผ่นสังกะสี (Zinc plate)
9. กระดาษกรอง (Filter paper)
10. กระดาษคาร์บอน (Carbon paper)

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ด้วยวิธี Modified Hummer

แกรไฟต์ออกไซด์ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธี Modified Hummer โดยใช้ผงแกรไฟต์เป็นวัตถุดิบ และใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเป็นตัวออกซิไดซ์ โดยมีอัตราส่วนอยู่ที่ 1 : 6 โดยน้ำหนัก เริ่มจากนำผงแกรไฟต์ 5 กรัม มากระจายตัวในกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 96% 115 มิลลิลิตร กวนด้วยเครื่องกวนสารแบบใบกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นค่อย ๆ เติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 30 กรัม เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พร้อมกับกวนสารอย่างต่อเนื่องและควบคุมอุณหภูมิให้ต่ำกว่า 5 องศาเซลเซียส ด้วยอ่างน้ำแข็ง หลังจากที่เติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตจนหมด กวนสารผสมต่อไปอีก 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำสารผสมออกจากอ่างน้ำแข็งให้อุณหภูมิของสารผสมเพิ่มขึ้นเป็น 40 องศาเซลเซียส กวนสารผสมอย่างต่อเนื่องอีก 1 ชั่วโมง จนกระทั่งได้สารผสมสีน้ำตาลหลังจากนั้นค่อย ๆ เติมน้ำเย็น 150 มิลลิลิตร และกวนสารอย่างต่อเนื่อง โดยควบคุมให้อุณหภูมิของสารผสมอยู่ระหว่าง 90 ถึง 95 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นเติมน้ำกลั่นอีก 150 มิลลิลิตร และเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 15 มิลลิลิตร ทิ้งไว้ข้ามคืนโดยไม่ต้องกวนจะได้แกรไฟต์ออกไซด์ที่กระจายตัวอยู่ในสารละลาย นำมาล้างโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกเจือจางและน้ำกลั่นด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงจนกระทั่งได้ค่า pH ประมาณ 6-7 แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จะได้แกรไฟต์ออกไซด์เป็นของแข็งสีน้ำตาล บดให้เป็นผงละเอียดเพื่อนำไปใช้ในขั้นตอนต่อไป

3.3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน

ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนถูกสังเคราะห์โดยเริ่มจากนำแกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ไปละลายในเอทิลีนไกลคอล ในอัตราส่วน 1 มิลลิกรัม ต่อ 1 มิลลิลิตร แล้วอัลตราโซนิกเป็นเวลา 3 ชั่วโมงจะได้แกรฟีนออกไซด์ หลังจากนั้นนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์จะถูกสังเคราะห์บนแกรฟีนออกไซด์พร้อมกับการรีดิวซ์และเจือไนโตรเจนด้วยวิธี Solvothermal หนึ่งขั้นตอน ในการทดลองนี้จะศึกษาผลกระทบของตัวแปร 2 ตัว ได้แก่ 1. ผลของปริมาณแกรฟีนออกไซด์ต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ 0, 30, 60, 90 และ 120 มิลลิกรัม และ 2. ศึกษาผลของปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะศึกษาที่ปริมาณ 5, 10, 15, 20 มิลลิลิตร โดยเริ่มจากนำแกรฟีนออกไซด์ 60 มิลลิกรัม มาละลายในเอทิลีนไกลคอล 60 มิลลิลิตร แล้วอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติมนิกเกิลอะซิเตทเฮกซะไฮเดรต 74.65 มิลลิกรัม และโคบอลต์อะซิเตทเฮกซะไฮเดรต 149.45 มิลลิกรัม หลังจากนั้นให้ความร้อนและกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วจึงเติมไทโอยูเรีย 137.02 มิลลิกรัม นำสารละลายใส่หม้ออบความดันแล้วอบที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้ตะกอนสีดำอยู่ในสารละลาย นำตะกอนที่ได้ไปล้างและอบแห้งด้วยเครื่องอบแห้งแบบแช่เยือกแข็ง เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ สำหรับนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บน Valcan คาร์บอน สามารถเตรียมได้จากวิธีเดียวกันนี้โดยเปลี่ยนจากแกรฟีนออกไซด์เป็น Valcan คาร์บอน ส่วนนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนสามารถเตรียมได้ด้วยวิธีนี้ โดยเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 10 มิลลิลิตร หลังจากทำให้ความร้อน 80 องศาเซลเซียส ไปแล้ว 1 ชั่วโมง

3.3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์

3.3.3.1 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของสารโดยอาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อตกกระทบอะตอมหรือโมเลกุลของสารตัวอย่าง ซึ่งสามารถบ่งบอกระนาบของผลึก ขนาดผลึก และชนิดของสารนั้น ๆ ได้ อีกทั้งยังสามารถใช้ในการวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของสารได้อีกด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้จะนำมาใช้วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้เพื่อระบุและยืนยันชนิดของสารและความบริสุทธิ์ของสาร โดยวิเคราะห์

ในช่วงมุม (2Theta) 5 – 80 องศา ด้วยความเร็วในการวิเคราะห์ 0.1 sec./step และนำข้อมูลที่ได้ไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลอ้างอิง

3.3.3.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและองค์ประกอบธาตุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเครื่องตรวจจذبรังสีเอกซ์ (Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometer, SEM/EDS)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) เป็นเทคนิคที่อาศัยการสะท้อนของอิเล็กตรอนเมื่อตกกระทบพื้นผิวของสารตัวอย่าง นำมาสร้างเป็นภาพ 3 มิติ แสดงลักษณะพื้นผิวของสาร และเมื่อนำมาวิเคราะห์ร่วมกับเครื่องตรวจจذبรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) ที่ทำหน้าที่วัดรังสีเอกซ์ที่เป็นค่าเฉพาะของธาตุแต่ละธาตุ จะทำให้สามารถบ่งบอกองค์ประกอบและปริมาณของธาตุดังกล่าวรวมถึงการกระจายตัวในสารตัวอย่างได้ สำหรับงานวิจัยนี้จะนำมาใช้ถ่ายภาพพื้นผิวของสารตัวอย่างและวิเคราะห์หาสัดส่วนของธาตุและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

3.3.3.3 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่มีกำลังขยายสูงมาก อาศัยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านสารตัวอย่างในการสร้างเป็นภาพ 2 มิติ แสดงลักษณะโครงสร้างของสาร สำหรับงานวิจัยนี้จะนำมาใช้ศึกษาลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่าง

3.3.3.4 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA)

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA) เป็นเทคนิคที่ตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารในแต่ละช่วงอุณหภูมิ สำหรับงานวิจัยนี้จะนำมาใช้ศึกษาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอยู่บนตัวรองรับ โดยวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ถึง 800 องศาเซลเซียส

3.3.3.5 การวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

เทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy หรือ XPS เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ผิววัตถุ โดยอาศัยพลังงานแสงกระตุ้นให้เกิดการปล่อยอิเล็กตรอน ค่าพลังงานที่ใช้จะเท่ากับค่าพลังงานยึดเหนี่ยว ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของแต่ละธาตุ ดังนั้นเทคนิคนี้จะสามารถบ่งบอกชนิดและปริมาณของอะตอม

ที่เป็นองค์ประกอบของสารนั้น ๆ สำหรับงานวิจัยนี้จะใช้วิเคราะห์องค์ประกอบและสถานะของธาตุเพื่อนำไปคำนวณสัดส่วนและลักษณะพันธะที่เกิดขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.4 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มาศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen reduction reaction; ORR) และปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen evolution reaction; OER) เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์แพลทินัม และโคบอลต์ออกไซด์ ด้วยเครื่อง Potentiostat และใช้เทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV) โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) เป็น Glassy carbon ใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) เป็น Ag/AgCl และใช้ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) เป็นแท่งแพลทินัม

3.3.4.1 การเตรียมน้ำหมึกตัวเร่งปฏิกิริยา

น้ำหมึกตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเตรียมได้ดังนี้ นำตัวเร่งปฏิกิริยา 6 มิลลิกรัมผสมกับน้ำกลั่น 0.8 มิลลิลิตร เอทานอล 0.2 มิลลิลิตร และสารละลายเนฟฟิออน 0.1 มิลลิลิตร หลังจากนั้นนำไปอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง สำหรับน้ำหมึกตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนและน้ำหมึกตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ออกไซด์ผสมคาร์บอน อัตราส่วน 2 ต่อ 3 โดยน้ำหนัก สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีเดียวกันนี้

3.3.4.2 การศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen reduction reaction; ORR)

วิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันด้วยเครื่อง Potentiostat และใช้เทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV) โดยเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 150 มิลลิลิตร เป่าแก๊สออกซิเจนลงไปในสารละลายเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้สารละลายอิ่มตัวด้วยแก๊สออกซิเจน หยดน้ำหมึกตัวเร่งปฏิกิริยา 5 ไมโครลิตร ลงบนขั้วไฟฟ้าทำงาน Glassy carbon ที่งัวที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 15 นาที จนน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาแห้ง ต่อขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วย เข้ากับเครื่อง Potentiostat ดังรูปที่ 3.1 และใช้โปรแกรม Nova ในการกำหนดวิธีการทดสอบ โดยใช้สภาวะการทดสอบดังนี้ ทดสอบในช่วงความต่างศักย์ 0.2 ถึง -1.0 โวลต์ vs. Ag/AgCl และใช้ความเร็วรอบของขั้วไฟฟ้าทำงาน 1,600 รอบต่อวินาที ขณะทดสอบเป่าแก๊สออกซิเจนอย่างต่อเนื่อง

3.3.4.3 การศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen evolution reaction; OER)

วิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนด้วยเครื่อง Potentiostat และใช้เทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV) โดยเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 150 มิลลิลิตร หยดน้ำหมึกตัวเร่งปฏิกิริยา 5 ไมโครลิตร ลงบนขั้วไฟฟ้าทำงาน Glassy carbon ที่งัวที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 15 นาที จนน้ำหมึกตัวเร่งปฏิกิริยาแห้ง ต่อขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วย เข้ากับเครื่อง Potentiostat ดังรูปที่ 3.1 และใช้โปรแกรม Nova ในการกำหนดวิธีการทดสอบ โดยใช้สภาวะการทดสอบดังนี้ ทดสอบในช่วงความต่างศักย์ -0.2 ถึง 1.0 โวลต์ vs. Ag/AgCl และใช้ความเร็วรอบของขั้วไฟฟ้าทำงาน 1,600 รอบต่อวินาที

3.3.4.4 การศึกษากลไกและอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน

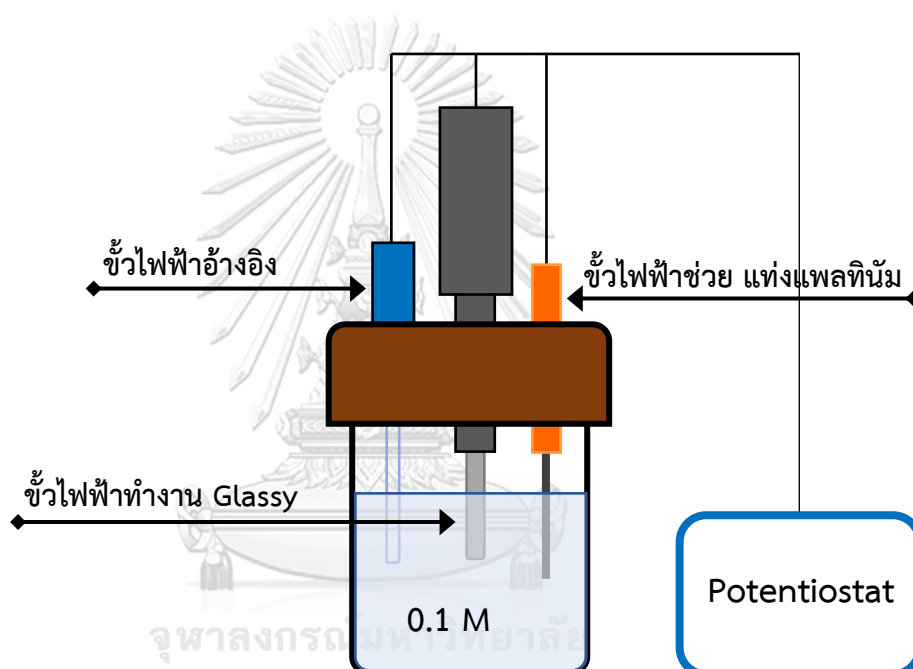
วิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันด้วยเครื่อง Potentiostat และใช้เทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV) โดยเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 150 มิลลิลิตร เป่าแก๊สออกซิเจนลงไปในการละลายเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้สารละลายอิ่มตัวด้วยแก๊สออกซิเจน หยดน้ำหมึกตัวเร่งปฏิกิริยา 5 ไมโครลิตร ลงบนขั้วไฟฟ้าทำงาน Glassy carbon รอน้ำหมึกตัวเร่งปฏิกิริยาแห้ง ต่อขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วย เข้ากับเครื่อง Potentiostat ดังรูปที่ 3.1 และใช้โปรแกรม Nova ในการกำหนดวิธีการทดสอบ โดยใช้สภาวะการทดสอบดังนี้ ทดสอบในช่วงความต่างศักย์ 0.2 ถึง -1.0 โวลต์ vs. Ag/AgCl และใช้ความเร็วรอบของขั้วไฟฟ้าทำงาน 400, 600, 900, 1200, 1600, 2000 และ 2400 รอบต่อวินาที ขณะทดสอบเป่าแก๊สออกซิเจนอย่างต่อเนื่อง แล้วนำกราฟ Linear sweep voltammetry ที่ได้ไปคำนวณตามสมการของ Koutechy–Levich

3.3.5 การศึกษาสมรรถภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเมื่อนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บน

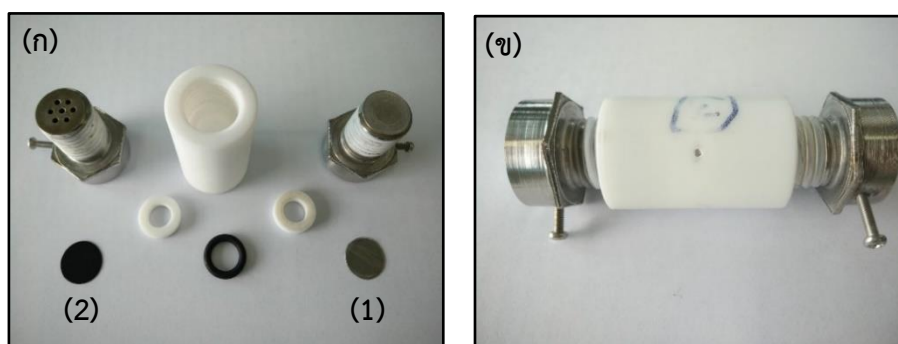
รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน

ศึกษาสมรรถภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเมื่อนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน ด้วยเครื่องทดสอบแบตเตอรี่ (Battery tester) โดยใช้เซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ขึ้นรูปขึ้นเอง มีส่วนประกอบหลักดังรูปที่ 3.2 ก ดังนี้ 1.ขั้วโลหะใช้เป็นแผ่นสังกะสี 2.ขั้วอากาศใช้เป็นแผ่นผ้าคาร์บอนเคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ อิเล็กโทรไลต์เป็นสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 6.0 โมลาร์ ผสมกับสังกะสีคลอไรด์ 0.2 โมลาร์ นำทั้งหมดประกบเข้าด้วยกันภายในเซลล์

แบตเตอรี่ ดังรูปที่ 3.2 ข หลังจากนั้นก็ทดสอบประสิทธิภาพการทำงานของแบตเตอรี่ด้วยเครื่องทดสอบแบตเตอรี่ (NEWARE BTS 4000) ใช้โปรแกรม BTS 7.6.0 และเครื่อง Potentiostat (Gamry interface 1010e) การทดสอบอายุการใช้งานของแบตเตอรี่จะใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ระยะเวลาในการจ่ายและประจุไฟ 10 นาทีต่อรอบ ในการทดลองนี้จะศึกษาผลของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาบนกระดาษคาร์บอน โดยจะศึกษาที่ปริมาณน้ำหนัก 3 ค่าคือ 1 2 และ 3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร และจะเปรียบเทียบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้เทียบกับแบตเตอรี่ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์ 20 เปอร์เซ็นต์ แพลทินัมบนคาร์บอน



รูปที่ 3.1 ภาพจำลองการต่อขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และขั้วไฟฟ้าช่วยเข้ากับเครื่อง Potentiostat



รูปที่ 3.2 แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ทำขึ้นเอง

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้จัดทำขึ้นเพื่อศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนด้วยวิธี Solvothermal หนึ่งขั้นตอน เพื่อใช้สำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยมีตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ ผลของสัดส่วนปริมาณนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และผลของปริมาณการเจือแกรฟีนออกไซด์ด้วยไนโตรเจนต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน นอกจากนี้ยังศึกษาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นี้มาขึ้นรูปขั้วอากาศเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

4.1 การศึกษาผลของปริมาณสัดส่วนนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

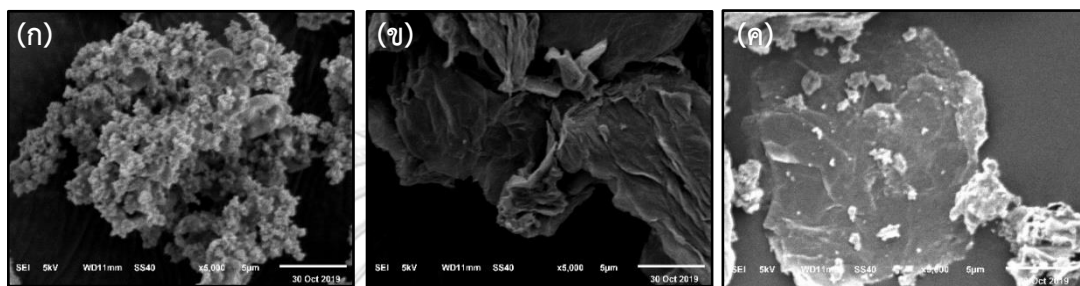
ในส่วนนี้จะศึกษาผลของปริมาณสัดส่วนนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมีโดยการปรับปริมาณของแกรฟีนออกไซด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ 5 ค่า ได้แก่ 0 30 60 90 และ 120 มิลลิกรัม นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะถูกสังเคราะห์ด้วยวิธี Solvothermal หนึ่งขั้นตอน โดยมีนิกเกิลอะซิเตทเฮกซะไฮเดรต โคบอลต์อะซิเตทเฮกซะไฮเดรต ไทโอยูเรียที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในปริมาณคงที่ และมีแกรฟีนออกไซด์เป็นตัวรองรับ เริ่มแรกของกระบวนการสังเคราะห์เมื่อละลายนิกเกิลอะซิเตทเฮกซะไฮเดรตและโคบอลต์อะซิเตทเฮกซะไฮเดรตในตัวกลางเอทิลีนไกลคอล โคบอลต์ไอออนและนิกเกิลไอออนจะถูกดูดซับด้วยประจุลบบนพื้นผิวของแกรฟีนออกไซด์ และในขณะที่ Solvothermal โคบอลต์ไอออนและนิกเกิลไอออนที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของแกรฟีนออกไซด์จะรวมตัวกับซัลไฟด์ไอออนเกิดเป็นนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ ในขณะเดียวกันนี้แกรฟีนออกไซด์ก็จะถูกรีดิวซ์ด้วยความร้อน หลังสิ้นสุดกระบวนการดังกล่าวจะได้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่เกาะอยู่บนพื้นผิวของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ [5, 27]

4.1.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)

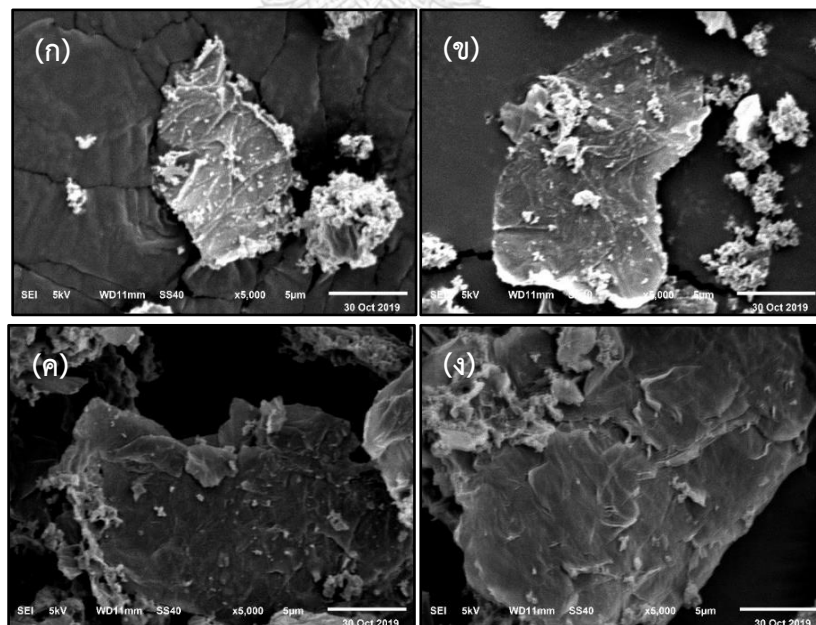
4.1.1.1 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะทางสัณฐานวิทยาของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.1 และ

4.2 จากรูปที่ 4.1 (ก) เป็นภาพถ่ายของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ พบว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์จะเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ รูปที่ 4.1 (ข) เป็นภาพถ่ายของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ จะมีลักษณะเป็นแผ่นผิวเรียบ และรูปที่ 4.1 (ค) เป็นภาพถ่ายของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม จากภาพจะพบว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่มีลักษณะเป็นก้อนเล็ก ๆ กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เป็นตัวรองรับจะช่วยให้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ไม่รวมกลุ่มกันและเกิดการกระจายตัวได้ดีขึ้น



รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5,000 เท่า
(ก) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับ (ข) รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (ค) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม

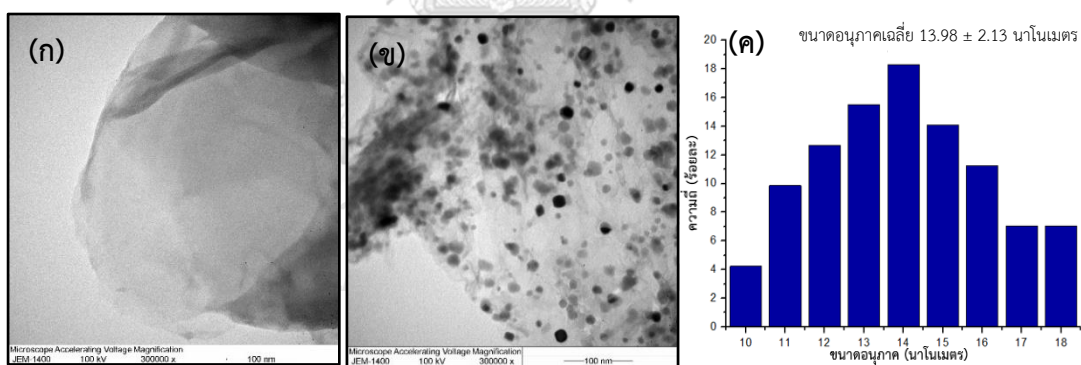


รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5,000 เท่า ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ (ก) 30 มิลลิกรัม (ข) 60 มิลลิกรัม (ค) 90 มิลลิกรัม และ (ง) 120 มิลลิกรัม

เมื่อพิจารณาภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของนิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟท์ที่สังเคราะห์โดยใช้ปริมาณแกรไฟท์ออกไซด์ต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 4.2 จะสังเกตเห็นว่านิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่มีลักษณะเป็นก้อนเล็ก ๆ กระจายตัวอยู่บนแผ่นของรีดิวซ์แกรไฟท์ออกไซด์ที่มีปริมาณลดลงตามลำดับสอดคล้องกับปริมาณแกรไฟท์ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น เป็นการยืนยันถึงสัดส่วนของนิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ต่อรีดิวซ์แกรไฟท์ออกไซด์ที่เปลี่ยนแปลงไป

4.1.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM)

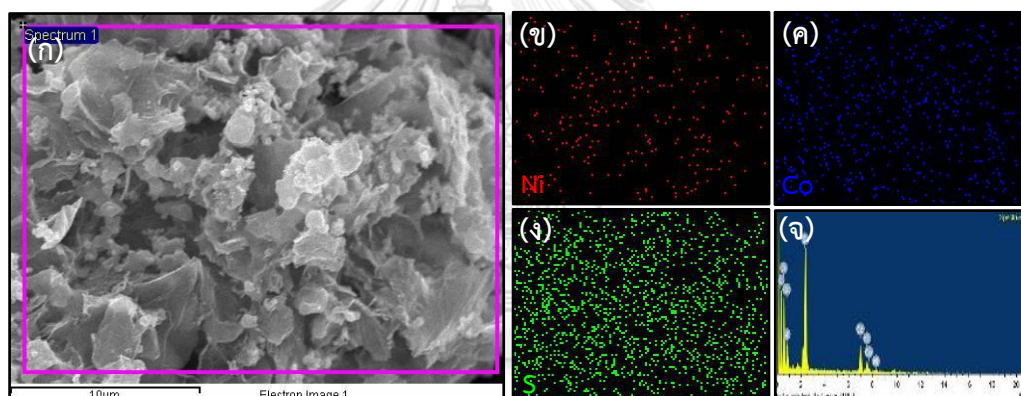
รูปที่ 4.3 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่กำลังขยาย 300,000 เท่า จากรูปที่ 4.3 (ก) แสดงให้เห็นถึงลักษณะของรีดิวซ์แกรไฟท์ที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะเป็นแผ่นบาง และเมื่อนำไปใช้เป็นตัวรองรับในการสังเคราะห์นิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์จะเห็นว่านิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์มีการกระจายตัวได้ดีบนรีดิวซ์แกรไฟท์ออกไซด์ดังรูปที่ 4.3 (ข) ในรูปที่ 4.3 (ค) แสดงแผนภูมิการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของนิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟท์ที่วัดได้พบว่านิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงระหว่าง 10 ถึง 18 นาโนเมตร และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 13.98 นาโนเมตร



รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ (ก) รีดิวซ์แกรไฟท์ออกไซด์ (ข) นิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟท์ที่สังเคราะห์จากแกรไฟท์ออกไซด์ 90 มิลลิกรัม (ค) แผนภูมิแท่งแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของนิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟท์ออกไซด์

4.1.1.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเครื่องตรวจจับรังสีเอกซ์ (Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometer, SEM/EDS)

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเครื่องตรวจจับรังสีเอกซ์ของนิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่านิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์มีการกระจายตัวที่บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ โดยพิจารณาจากภาพถ่ายระบุตำแหน่งของธาตุ (Elemental mapping) รูปที่ 4.4 (ข) ถึง 4.4 (ง) ซึ่งสอดคล้องกับผลจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านข้างต้น นอกจากนี้ผลจากการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุนิกเกิล โคบอลต์ และซัลเฟอร์ เมื่อคำนวณเป็นอัตราส่วนนิกเกิลต่อโคบอลต์ต่อซัลเฟอร์จะได้อัตราส่วน 1 : 2.3 : 4.0 ซึ่งใกล้เคียงกับอัตราส่วนทางทฤษฎี คือ 1 : 2 : 4 ดังแสดงในตารางที่ 4.1



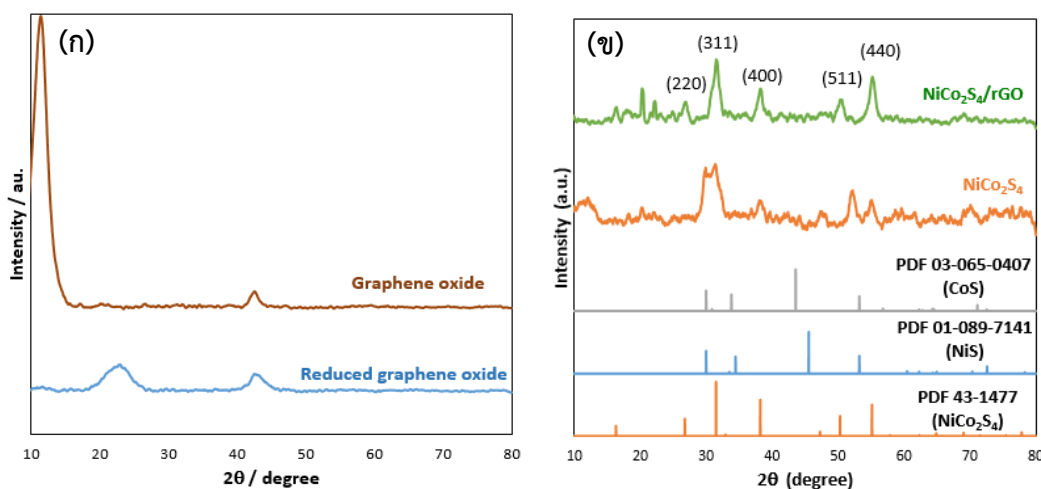
รูปที่ 4.4 (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และภาพถ่ายระบุตำแหน่งของธาตุของนิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรไฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม (ข) นิกเกิล (ค) โคบอลต์ (ง) ซัลเฟอร์ (จ) แผนภูมิแสดงองค์ประกอบธาตุ

ตารางที่ 4.1 ปริมาณองค์ประกอบธาตุที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเครื่องตรวจจับรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม

ธาตุ	ปริมาณ		อัตราส่วนต่อนิกเกิล
	% น้ำหนัก	% อะตอม	
นิกเกิล	4.46	1.23	1.0
โคบอลต์	10.12	2.78	2.3
ซัลเฟอร์	9.70	4.91	4.0
ออกซิเจน	33.20	33.69	
คาร์บอน	42.51	57.38	

4.1.1.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

จากรูปที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จากรูป 4.5 (ก) จะพบว่ารีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการ Solvothermal แสดงพีคกว้างที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 24° 43° และไม่หลงเหลือพีคของแกรฟีนออกไซด์ที่ตำแหน่ง 10° เป็นการยืนยันให้เห็นว่าในขณะกระบวนการ Solvothermal แกรฟีนออกไซด์จะถูกรีดิวซ์ด้วยความร้อนกลายเป็นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ เมื่อพิจารณาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ในรูปที่ 4.5 (ข) พบว่าทั้ง 2 ตัวอย่างจะปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 26.5° 31.5° 38° 50° และ 55° ซึ่งเป็นพีคของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ สอดคล้องกับ PDF 43-1477 แต่สำหรับนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับจะพบพีคเพิ่มเติมที่ตำแหน่ง 29.8° และ 52° ซึ่งคาดว่าเป็นพีคของนิกเกิลซัลไฟด์และโคบอลต์ซัลไฟด์ นอกจากนี้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะสังเกตเห็นว่าไม่ปรากฏพีคของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ทั้งนี้เนื่องจากนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นช่วยป้องกันการรวมตัวกันของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (Restacking) [28]

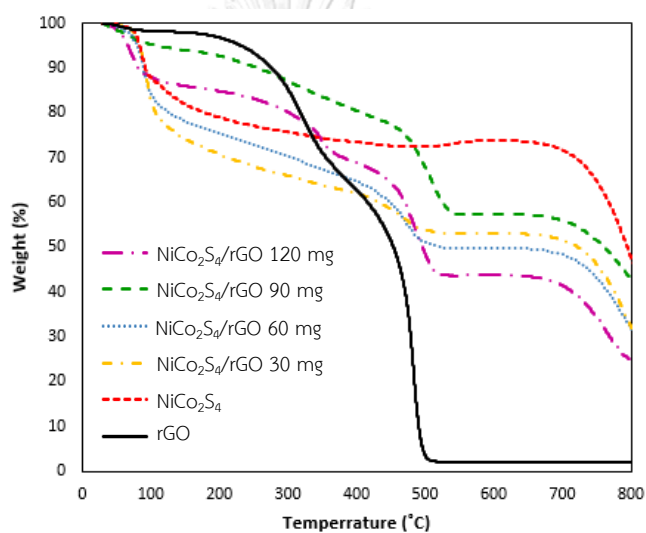


รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (ก) แกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (ข) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม

4.1.1.5 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA)

รูปที่ 4.6 เป็นผลจากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณสัดส่วนแกรฟีนออกไซด์ต่าง ๆ เปรียบเทียบกับนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการวิเคราะห์จะพบว่ารีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีช่วงการสลายตัว 2 ช่วง โดยในช่วงแรกมีการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 180-360 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่ยังหลงเหลืออยู่ และจะสลายตัวอีกครั้งที่อุณหภูมิ 430-500 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของคาร์บอนบนโครงสร้างของแกรฟีนออกไซด์ [29] ส่วนนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับพบว่าการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก 2 ช่วง โดยช่วงแรกเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 120 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่เกิดการระเหยของความชื้น และช่วงที่ 2 เป็นการสลายตัวของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่อุณหภูมิ 650-820 องศาเซลเซียส [30] และเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ จะพบว่ามีช่วงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก 4 ช่วง สอดคล้องกับทั้งรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับ โดยช่วงแรกเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 120 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่เกิดการระเหยของความชื้น หลังจากนั้นน้ำหนักจะค่อย ๆ ลดลงเรื่อย ๆ เนื่องจากการสลายตัวของหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่ยังหลงเหลืออยู่ จนกระทั่งถึงอุณหภูมิประมาณ 480 องศาเซลเซียส จะเกิดการลดลงอย่างรวดเร็วจาก

การสลายตัวของคาร์บอนบนโครงสร้างของแกรไฟีนออกไซด์ หลังจากจะเกิดการลดลงอีกครั้งที่ อุณหภูมิ 650-820 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ ซึ่งจากผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนนี้สามารถคำนวณหา ปริมาณของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ได้ผลดังตารางที่ 4.2 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่ม ปริมาณแกรไฟีนออกไซด์สัดส่วนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์จะมีปริมาณลดลง ในขณะที่รีดิวซ์แกรไฟีน ออกไซด์จะมีสัดส่วนที่เพิ่มขึ้น เป็นการยืนยันว่าการเพิ่มปริมาณแกรไฟีนออกไซด์ที่ใช้ขณะสังเคราะห์ ส่งผลต่อสัดส่วนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์และรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ ได้จริง



รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนของ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์

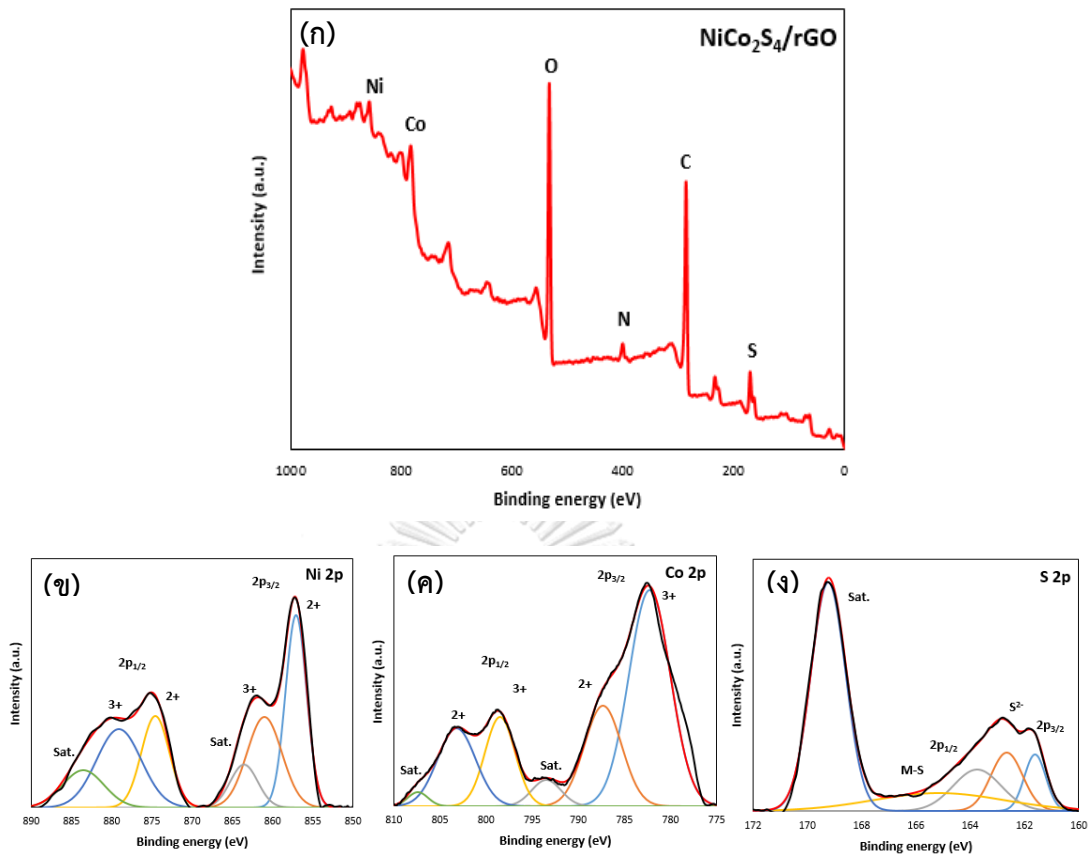
ตารางที่ 4.2 แสดงสัดส่วนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์จากการวิเคราะห์การ เปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา	
	NiCo ₂ S ₄ (%)	rGO (%)
NiCo ₂ S ₄ /rGO 30mg	70.89	29.11
NiCo ₂ S ₄ /rGO 60mg	62.03	37.97
NiCo ₂ S ₄ /rGO 90mg	60.08	39.92
NiCo ₂ S ₄ /rGO 120mg	49.72	50.28

4.1.1.6 การวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

ผลจากการวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ปรากฏพีคของ นิกเกิลโคบอลต์ ซัลเฟอร์ คาร์บอน ออกซิเจน และไนโตรเจน ดังแสดงในรูปที่ 4.7 (ก) จากรูปที่ 4.7 (ข) แสดงสเปกตรัมของนิกเกิลพบพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของนิกเกิล 2 พีคที่ตำแหน่ง 857.5 eV และ 875.5 eV ซึ่งสามารถแบ่งเป็นพีคย่อยได้ 6 พีคได้แก่ Ni^{2+} Ni^{3+} และ shakeup satellites (Sat.) อย่างละ 2 พีค ส่วนสเปกตรัมของโคบอลต์ในรูปที่ 4.7 (ค) แสดงให้เห็นพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของโคบอลต์เช่นกันที่ตำแหน่ง 782.5 eV และ 798.7 eV สามารถแบ่งเป็นพีคย่อยได้ 6 พีคได้แก่ Co^{2+} Co^{3+} และ shakeup satellites (Sat.) อย่างละ 2 พีค รูปที่ 4.7 (ง) แสดงสเปกตรัมของซัลเฟอร์ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 5 พีคได้แก่ S $2p_{3/2}$ S $2p_{1/2}$ metal-sulfur และ Sat. ที่ตำแหน่ง 161.5 eV 162.6 eV 163.7 eV 165.2 eV และ 169.2 eV ตามลำดับ ซึ่งพีคที่เกิดขึ้นในตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นี้สอดคล้องกับพีคที่พบในนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ของงานวิจัยก่อนหน้านี้ [31] ต่อมาพิจารณาอัตราส่วนของนิกเกิลต่อโคบอลต์ต่อซัลเฟอร์จากผลการวิเคราะห์ได้เป็น 1 : 1.9 : 4.2 ดังแสดงในตารางที่ 4.3 นอกจากนี้จากผลการวิเคราะห์ยังพบไนโตรเจน 2.72 เปอร์เซ็นต์ ในนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ เหตุผลที่พบไนโตรเจนบนนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์คาดว่าน่าจะเกิดจากการที่ไทโอยูเรียที่ใช้เป็นแหล่งซัลเฟอร์เพื่อให้เกิดสารประกอบโลหะซัลไฟด์มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบด้วยทำให้เกิดการเจือด้วยไนโตรเจนบนแกรฟีนออกไซด์ได้ [32]

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์บ่งบอกว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ประกอบไปด้วยเวเลนซ์ผสมของทั้งนิกเกิลและโคบอลต์ในรูปนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์และยังถูกเจือด้วยไนโตรเจนจากไทโอยูเรีย



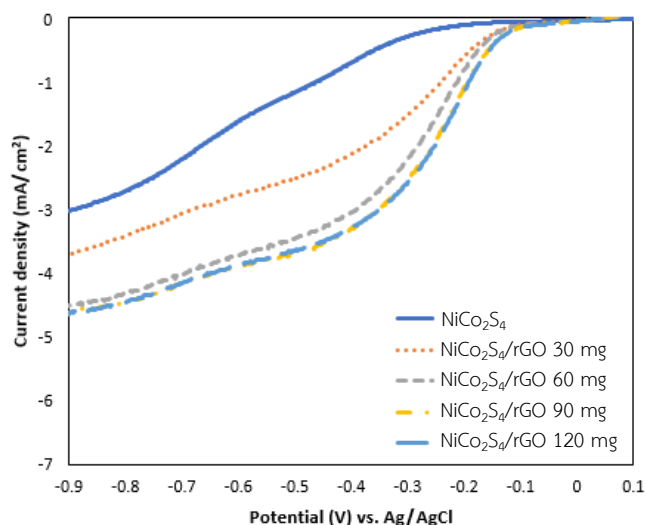
รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ (ก) พีคความของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม (ข) นิกเกิล 2p (ค) โคบอลต์ 2p (ง) ซัลเฟอร์ 2p ตารางที่ 4.3 ปริมาณองค์ประกอบธาตุที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม

ธาตุ	ตำแหน่งพีค	% อะตอม	อัตราส่วนต่อนิกเกิล
นิกเกิล	857	1.5	1.0
โคบอลต์	781	2.83	1.9
ซัลเฟอร์	169	6.36	4.2
ออกซิเจน	532	26.61	
คาร์บอน	285	59.99	
ไนโตรเจน	400	2.72	

4.1.2 การศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

4.1.2.1 การศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen reduction reaction; ORR)

ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ถูกศึกษาด้วยเทคนิค Linear-sweep voltammetry (LSV) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่อุณหภูมิห้องด้วยแก๊สออกซิเจน และความเร็วรอบ 1,600 รอบต่อวินาที โดยลดค่าความต่างศักย์จาก 0.1 ถึง -0.9 โวลต์ อัตราเร็วในการสแกน 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.8 จากกราฟจะพบว่าในช่วงความต่างศักย์ 0.1 จนถึง -0.1 โวลต์ เส้นกราฟจะมีลักษณะเป็นเส้นตรงแนวราบโดยมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอยู่ที่ประมาณ 0 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร แสดงให้เห็นว่าในช่วงนี้ยังไม่เกิดปฏิกิริยาขึ้น หลังจากนั้นเมื่อลดความต่างศักย์ลงเรื่อย ๆ ตัวอย่างทั้งหมดจะมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นแสดงว่ามีปฏิกิริยาเกิดขึ้น จากผลการทดลองนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับจะมีจุดเริ่มเกิดปฏิกิริยา (Onset potential) เป็นลบมากที่สุดคือ -0.23 โวลต์ หมายความว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับมีค่าศักย์ไฟฟ้าส่วนเกิน (Overpotential) ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันสูงที่สุด ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้ยากและเริ่มเกิดปฏิกิริยาช้าที่สุด ส่วนตัวอย่างที่เริ่มเกิดปฏิกิริยาเร็วที่สุดคือนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 และ 120 มิลลิกรัม คือมีจุดเริ่มเกิดปฏิกิริยาที่ -0.10 โวลต์ เท่ากัน นอกจากนี้หากพิจารณาที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ -0.8 โวลต์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 และ 120 มิลลิกรัม มีค่าใกล้เคียงกันคือ -4.44 และ -4.42 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ส่วนตัวอย่างที่มีค่ารองลงมาคือ ตัวอย่างที่มีปริมาณแกรฟีนออกไซด์ 60 และ 30 มิลลิกรัม และต่ำที่สุดคือนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับ โดยมีค่า -4.29 -3.37 และ -2.67 ตามลำดับ ดังนั้นจากผลการทดลองดังที่กล่าวมานี้จะสามารถกล่าวได้ว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันโดยประสิทธิภาพจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น และสูงที่สุดที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม

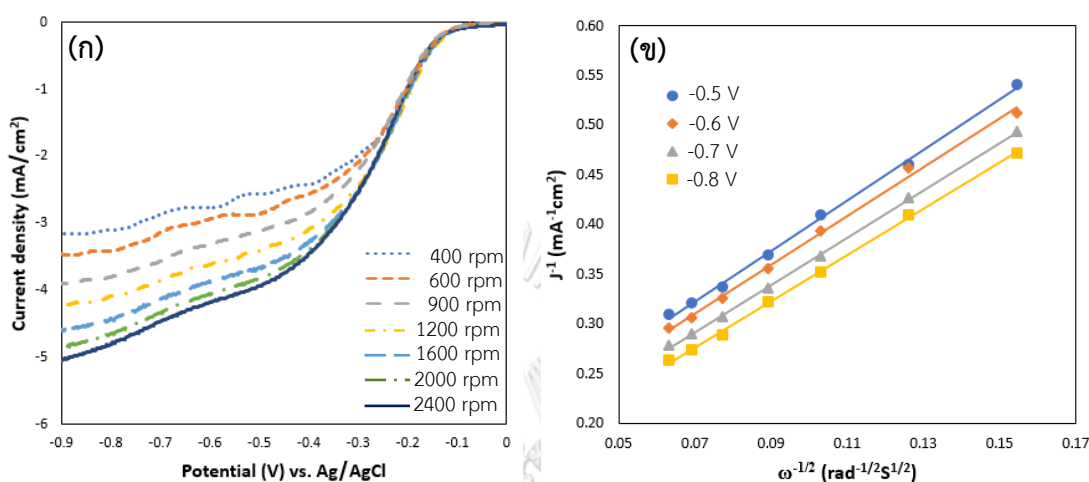


รูปที่ 4.8 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิกริยาออกซิเจนรีดักชันของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ

4.1.2.2 การศึกษากลไกและอัตราการเกิดปฏิกริยาออกซิเจนรีดักชัน

เพื่อศึกษากลไกและอัตราการเกิดปฏิกริยาออกซิเจนรีดักชันจึงต้องใช้ทฤษฎี Koutecky-Levich ในการคำนวณเพื่อหาจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายโอนต่อหนึ่งโมเลกุลของออกซิเจน โดยตัวเร่งปฏิกริยาที่สังเคราะห์ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Linear-sweep voltammetry เช่นเดิม แต่จะวิเคราะห์ที่ความเร็วรอบ 7 ค่า คือ 400 600 900 1,200 1,600 2,000 และ 2,400 รอบต่อนาที หลังจากนั้นนำผลที่ได้ไปคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทในการเกิดปฏิกริยาออกซิเจนรีดักชันต่อออกซิเจน 1 โมเลกุล ตามทฤษฎีที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 2.7 ในรูปที่ 4.9 (ก) ยกตัวอย่างกราฟ Linear-sweep voltammetry ที่ความเร็วรอบต่าง ๆ และรูปที่ 4.9 (ข) กราฟ Koutecky-Levich ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัมมาแสดง ส่วนจำนวนอิเล็กตรอนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ที่คำนวณได้จากสมการของ Koutecky-Levich ของตัวเร่งปฏิกริยาทั้งหมดแสดงในตารางที่ 4.4 จากตารางจะเห็นว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ทุก ๆ ปริมาณแกรฟีนออกไซด์มีจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทใกล้เคียง 4 แสดงว่ากลไกการเกิดปฏิกริยาออกซิเจนรีดักชันของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เป็นแบบ 1 ขั้นตอน 4 อิเล็กตรอน แต่จะสังเกตเห็นว่าจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับมีค่าติดลบ ซึ่งอาจจะมาจาก ณ ค่าความต่างศักย์ที่นำมาคำนวณยังไม่ถึงช่วงควบคุมปฏิกริยาด้วยการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transport control region) ของตัวเร่งปฏิกริยาตัวนี้ ต่อมาพิจารณาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ จากตารางจะเห็นว่านิกเกิล

โคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 120 มิลลิกรัม มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์สูงสุด คือ 8.90 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งมีค่ามากกว่านิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม เพียงเล็กน้อย



รูปที่ 4.9 (ก) กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม

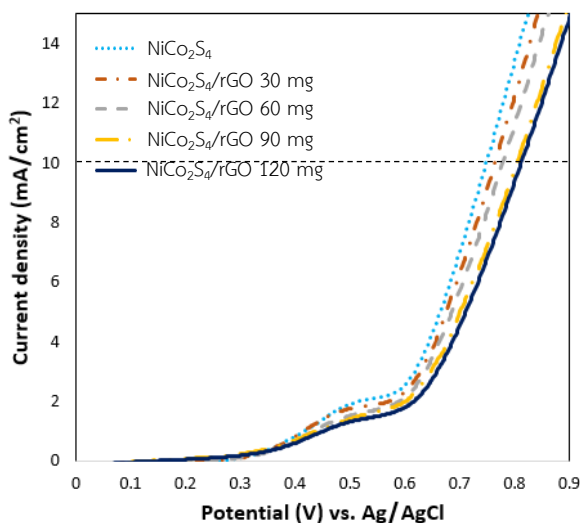
ตารางที่ 4.4 แสดงจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ที่ความต่างศักย์ -0.7 โวลต์ ของนิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเท	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ (mA/cm ²)
NiCo ₂ S ₄	-4.60	1.02
NiCo ₂ S ₄ /rGO 30 mg	3.95	3.35
NiCo ₂ S ₄ /rGO 60 mg	4.08	7.30
NiCo ₂ S ₄ /rGO 90 mg	4.12	8.05
NiCo ₂ S ₄ /rGO 120 mg	3.76	8.90

4.1.2.3 การศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen evolution reaction; OER)

ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์ แกรฟีนออกไซด์ถูกศึกษาด้วยเทคนิค Linear-sweep voltammetry โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ใช้อัตราเร็วในการสแกน 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และความเร็วยรอบ 400 รอบต่อวินาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.10 จากกราฟจะพบว่าตัวอย่างทั้ง 5 ตัว ปรากฏ Anodic peak ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Ni^{2+} เป็น Ni^{3+} [25, 33] ที่ตำแหน่งใกล้เคียงกันคือประมาณ 0.5 โวลต์ และตามด้วยการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ เมื่อพิจารณาแต่ละตัวอย่างที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเดียวกันคือที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งเป็นจุดที่มักใช้ในการพิจารณาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความต่างศักย์ต่ำแสดงว่ามีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี [31] จากกราฟพบว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับมีค่าความต่างศักย์ต่ำที่สุดคือ 0.75 โวลต์ และจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นได้แก่ 0.76 0.78 0.80 และ 0.81 โวลต์ ตามลำดับ จากผลการทดลองดังกล่าวมานี้สามารถบ่งบอกได้ว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนได้ โดยที่นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนได้ดีที่สุดและประสิทธิภาพจะลดลงตามปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น

จากผลการศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ ดังที่กล่าวมาก่อนหน้านี้จะพบว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันสูงกว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ปริมาณอื่น ๆ และมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนที่ดีใกล้เคียงกับนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ปริมาณอื่น ๆ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าปริมาณแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม เป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุดในการใช้สังเคราะห์นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์



รูปที่ 4.10 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ปริมาณต่าง ๆ

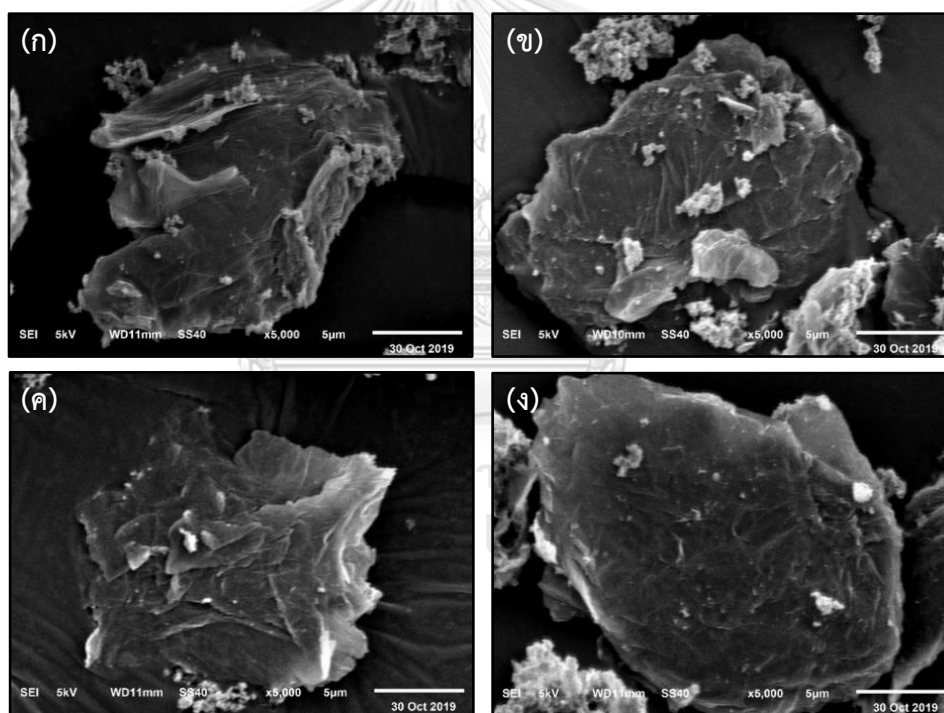
4.2 การศึกษาผลของปริมาณการเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยไนโตรเจนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการทดลองก่อนหน้านี้ได้ศึกษาผลของปริมาณของแกรฟีนออกไซด์ต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ไปแล้ว จากผลการทดลองสามารถบอกได้ว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 และ 120 มิลลิกรัม มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันสูงที่สุดและมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนที่ดี ดังนั้นในการทดลองต่อไปนี้จะนำนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มาศึกษาต่อโดยการเจือด้วยไนโตรเจนลงบนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ตัวอย่างที่เลือกนำมาศึกษาต่อคือ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีและใช้ปริมาณแกรฟีนออกไซด์น้อยกว่าในการทดลองนี้จะใช้วิธีการสังเคราะห์แบบ Solvothermal เหมือนเดิม แต่จะเพิ่มแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่มีหน้าที่เป็นตัวเจือไนโตรเจน โดยขั้นตอนในการเจือไนโตรเจนแสดงดังหัวข้อ 3.3.2 และจะศึกษาผลของปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ 4 ค่า ได้แก่ 5 10 15 และ 20 มิลลิลิตร

4.2.1 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst characterization)

4.2.1.1 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

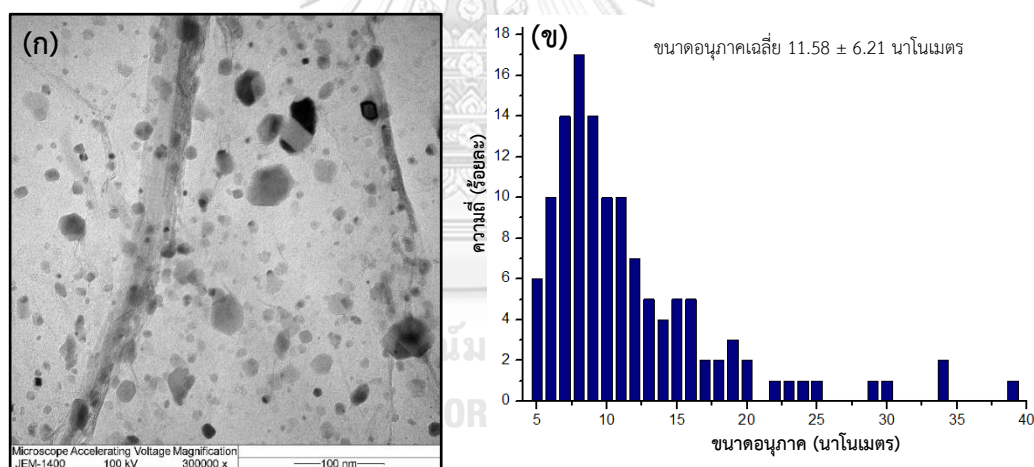
รูปที่ 4.11 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่สังเคราะห์โดยใช้ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่าง ๆ จากรูปจะสังเกตเห็นว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนมีลักษณะสัณฐานวิทยาคลายกับนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีการเจือในการทดลองก่อนหน้านี้ นอกจากนี้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ยังคงกระจายตัวได้ดีบนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน และการเพิ่มปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ไม่ส่งผลต่อสัณฐานวิทยาของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์



รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 5000 เท่า ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ก) 5 มิลลิลิตร (ข) 10 มิลลิลิตร (ค) 15 มิลลิลิตร และ (ง) 20 มิลลิลิตร

4.2.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM)

จากผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ กำลังขยาย 300,000 เท่า รูปที่ 4.12 (ก) แสดงภาพถ่ายของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีน ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่สังเคราะห์โดยใช้ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร จาก ภาพจะเห็นอนุภาคของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่กระจายตัวอยู่บนแผ่นฟิล์มบางของรีดิวซ์แกรฟีน ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน ซึ่งจากในรูปที่ 4.12 (ก) สามารถวัดขนาดอนุภาคของนิกเกิลโคบอลต์ ซัลไฟด์ได้ แสดงเป็นแผนภูมิการกระจายตัวในรูปที่ 4.12 (ข) พบว่ามีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 11.58 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่เจือด้วยไนโตรเจน แต่นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนมีการกระจายตัวของขนาด อนุภาคแตกต่างกันมาก แตกต่างจากนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่เจือด้วย ไนโตรเจนที่มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน

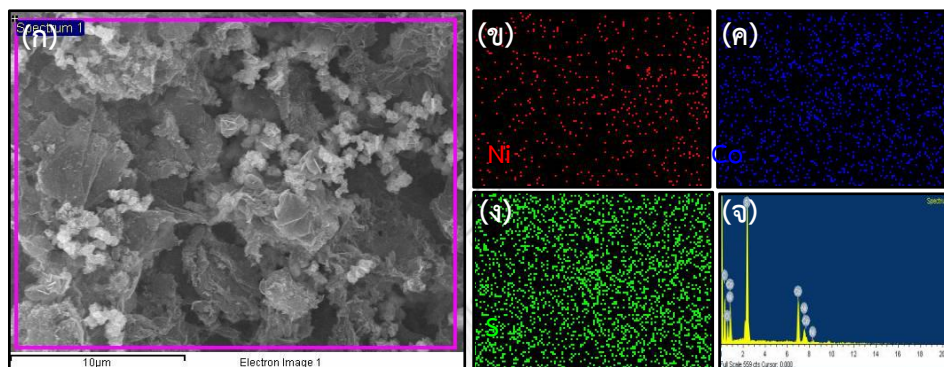


รูปที่ 4.12 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ (ก) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร (ข) แผนภูมิแท่งแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาค

4.2.1.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเครื่องตรวจจับรังสีเอกซ์ (Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometer, SEM/EDS)

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเครื่องตรวจจับรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์แสดงดังรูปที่ 4.13 จาก

ภาพถ่ายระบุดำแหน่งของธาตุในรูปที่ 4.13 (ข) ถึง 4.13 (ง) แสดงให้เห็นว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์มีการกระจายตัวที่ตีบนรีดิวซ์แกรไฟน์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน ซึ่งสอดคล้องกับผลจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านข้างต้น นอกจากนี้ยังวิเคราะห์ปริมาณของธาตุนิกเกิลโคบอลต์ และซัลเฟอร์ ผลการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 4.5 สามารถคำนวณเป็นอัตราส่วนนิกเกิลต่อโคบอลต์ต่อซัลเฟอร์จะได้อัตราส่วน 1 : 2.7 : 3.6 ซึ่งใกล้เคียงกับอัตราส่วนทางทฤษฎี คือ 1 : 2 : 4



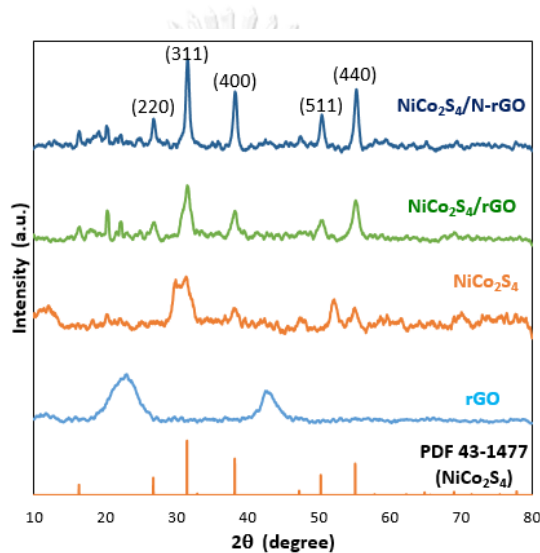
รูปที่ 4.13 (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และภาพถ่ายระบุดำแหน่งของธาตุของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟน์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร (ข) นิกเกิล (ค) โคบอลต์ (ง) ซัลเฟอร์ (จ) แผนภูมิแสดงองค์ประกอบธาตุ

ตารางที่ 4.5 องค์ประกอบธาตุที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเครื่องตรวจจับรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟน์ออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร

ธาตุ	ปริมาณ		อัตราส่วนต่อนิกเกิล
	% น้ำหนัก	% อะตอม	
นิกเกิล	8.59	2.85	1.0
โคบอลต์	23.67	7.81	2.7
ซัลเฟอร์	16.83	10.21	3.6
ออกซิเจน	8.16	9.92	
คาร์บอน	42.75	69.22	

4.2.1.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

จากรูปที่ 4.14 แสดงผลการวิเคราะห์จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนเทียบกับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ จากรูปจะพบว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนแสดงพีคของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ชัดเจนที่ตำแหน่ง 26.5° 31.5° 38° 50° และ 55° เช่นเดียวกันกับนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์ซัลไฟด์ที่สังเคราะห์ได้ สอดคล้องกับข้อมูลอ้างอิง PDF 43-1477



รูปที่ 4.14 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน

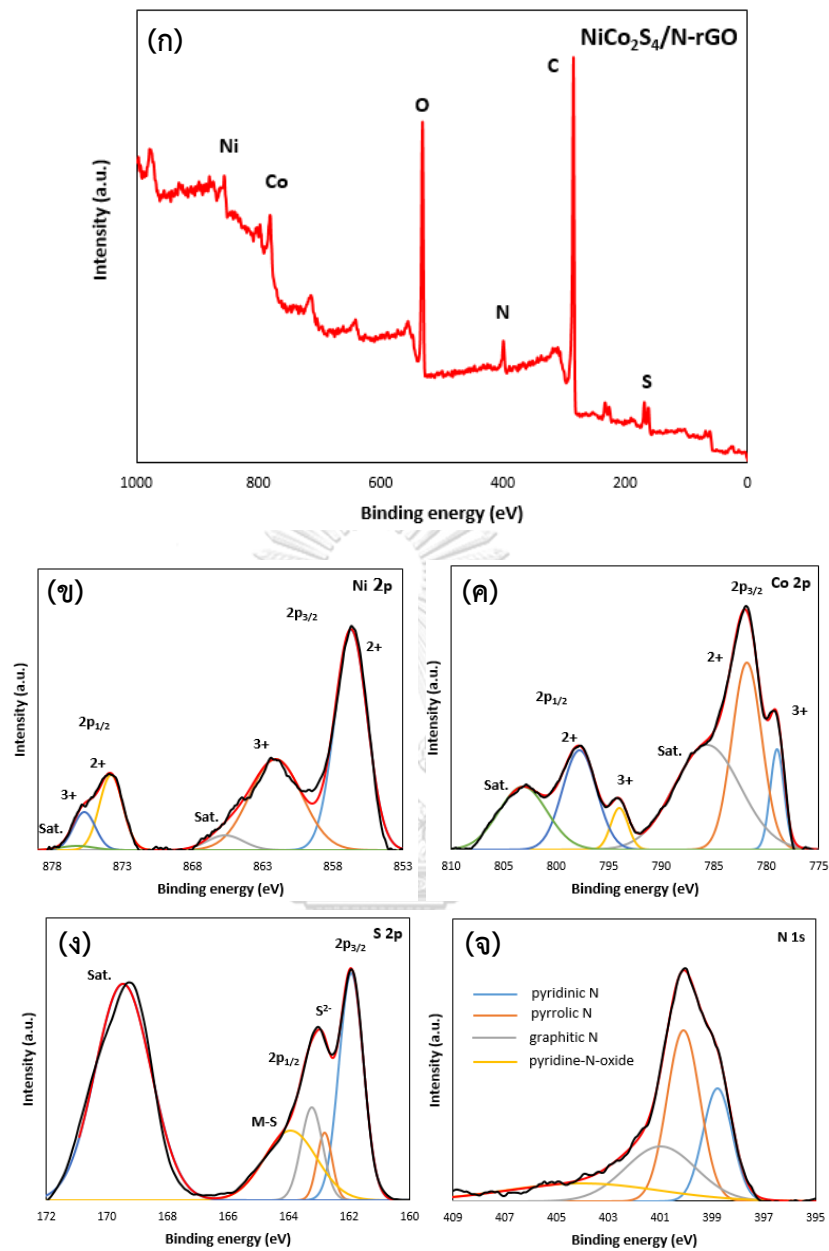
4.2.1.5 การวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

รูปที่ 4.15 (ก) แสดงผลจากการวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนปรากฏพีคของ นิกเกิล โคบอลต์ ซัลเฟอร์ คาร์บอน ออกซิเจน และไนโตรเจน สเปกตรัมของนิกเกิลแสดงในรูปที่ 4.15 (ข) ปรากฏพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของนิกเกิล 2 พีคที่ตำแหน่ง 856.6 eV และ 873.9 eV ซึ่งสามารถแบ่งเป็นพีคย่อยได้ 6 พีคได้แก่ Ni^{2+} Ni^{3+} และ shakeup satellites (Sat.) อย่างละ 2 พีค ส่วนสเปกตรัมของโคบอลต์ในรูปที่ 4.15 (ค) แสดงให้เห็นพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของโคบอลต์เช่นกันที่ตำแหน่ง 781.8 eV และ 797.8 eV สามารถแบ่งเป็นพีคย่อยได้ 6

พิกัดได้แก่ Co^{2+} Co^{3+} และ shakeup satellites (Sat.) อย่างละ 2 พิกัด รูปที่ 4.15 (ง) แสดงสเปกตรัมของซัลเฟอร์ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 5 พิกัดได้แก่ $S 2p_{3/2}$ S^- $S 2p_{1/2}$ metal-sulfur และ Sat. ที่ตำแหน่ง 161.8 eV 162.9 eV 163.2 eV 164.0 eV และ 169.5 eV ตามลำดับ ซึ่งพิกัดที่เกิดขึ้นของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนนี้ มีลักษณะเหมือนกันกับพิกัดของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่เจือด้วยไนโตรเจน และสอดคล้องกับพิกัดที่พบในนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ของงานวิจัยก่อนหน้านี้ [31] ในรูปที่ 4.15 (จ) แสดงสเปกตรัมของไนโตรเจนแบ่งเป็นพิกัดย่อยได้ 4 พิกัด สอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันบนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ดังนี้ Pyridinic N ที่ 398.7 eV Pyrrolic N ที่ 400.0 eV Graphitic N ที่ 400.9 และ Pyridine-N-oxide ที่ 404.0 eV

จากผลการวิเคราะห์นี้แสดงให้เห็นถึงการเจือไนโตรเจนลงบนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และการสังเคราะห์นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ประกอบไปด้วยเวเลนซ์ผสมของทั้งนิกเกิลและโคบอลต์

จากผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณปรากฏธาตุต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 4.6 สามารถคำนวณอัตราส่วนของนิกเกิลต่อโคบอลต์ต่อซัลเฟอร์ เป็น 1 : 1.9 : 3.8 ใกล้เคียงกับอัตราส่วนทางทฤษฎีคือ 1 : 2 : 4 เช่นเดียวกับอัตราส่วนในนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่เจือด้วยไนโตรเจนจากการทดลองก่อนหน้านี้ และจากผลการวิเคราะห์พบไนโตรเจน 4.97 เปอร์เซ็นต์ เป็นปริมาณที่มากกว่าที่พบในนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่เจือด้วยไนโตรเจน แสดงให้เห็นว่าแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่เติมลงไปขณะสังเคราะห์สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเจือไนโตรเจนบนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ส่งผลให้มีปริมาณไนโตรเจนที่พบมากกว่าการสังเคราะห์ที่ไม่เติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์



รูปที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปี โฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ (ก) พีคัมของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิตร (ข) นิกเกิล 2p (ค) โคบอลต์ 2p (ง) ซัลเฟอร์ 2p (จ) ไนโตรเจน 1s

ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์พื้นผิวเชิงเคมีและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ของทั้งนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนสามารถบ่งบอกได้ว่า ในการสังเคราะห์

นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่มีการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ไทโอยูเรียที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบสามารถที่จะประพุดิตัวเป็นตัวเจือไนโตรเจนได้ ส่งผลให้ปรากฏไนโตรเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ และการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เพื่อเจือไนโตรเจนส่งผลให้มีไนโตรเจนเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อย

ตารางที่ 4.6 ปริมาณองค์ประกอบธาตุที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร

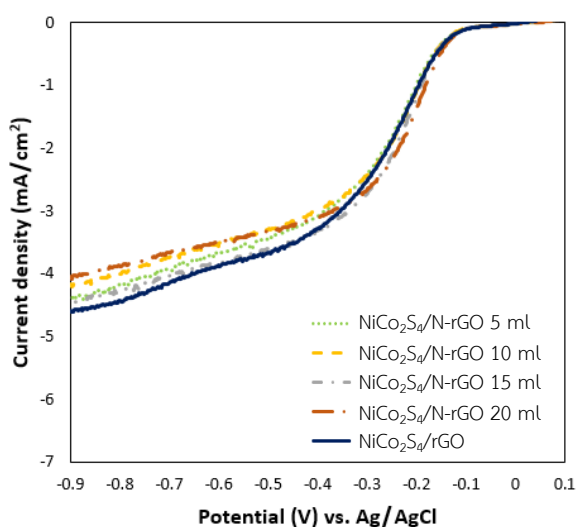
ธาตุ	ตำแหน่งพีค	% อะตอม	อัตราส่วนต่อนิกเกิล
นิกเกิล	856	1.31	1.0
โคบอลต์	781	2.48	1.9
ซัลเฟอร์	168	4.91	3.8
ออกซิเจน	531	14.98	
คาร์บอน	284	71.35	
ไนโตรเจน	399	4.97	

4.2.2 การศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน

4.2.2.1 การศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน (Oxygen reduction reaction; ORR)

ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.16 จากกราฟจะพบว่าในช่วงความต่างศักย์ 0.1 จนถึง -0.1 โวลต์ เส้นกราฟจะมีลักษณะเป็นเส้นตรงแนวราบโดยมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าอยู่ที่ประมาณ 0 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร แสดงให้เห็นว่าในช่วงนี้ยังไม่เกิดปฏิกิริยาขึ้น หลังจากนั้นเมื่อลดความต่างศักย์ลงเรื่อย ๆ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของตัวอย่างทั้งหมดจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วแสดงถึงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เมื่อพิจารณาที่จุดเริ่มเกิดปฏิกิริยาจะพบว่าตัวอย่างทั้งหมดเริ่มเกิดปฏิกิริยาที่ความต่างศักย์ใกล้เคียงกันคือประมาณ -0.16 โวลต์ และเมื่อพิจารณาที่ความต่างศักย์ -0.8 โวลต์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 5 10

15 และ 20 มิลลิลิตร และสังเคราะห์จากปริมาณแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ -4.17 -3.98 -4.25 และ -3.87 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ในขณะที่นิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่เจือด้วยไนโตรเจนจากการทดลองก่อนหน้านี้มีค่าเท่ากับ -4.44 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะเห็นได้ว่าตัวอย่างที่มีการเจือและไม่เจือด้วยไนโตรเจนมีค่าที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงสามารถกล่าวได้ว่านิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันใกล้เคียงกับนิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่เจือด้วยไนโตรเจน

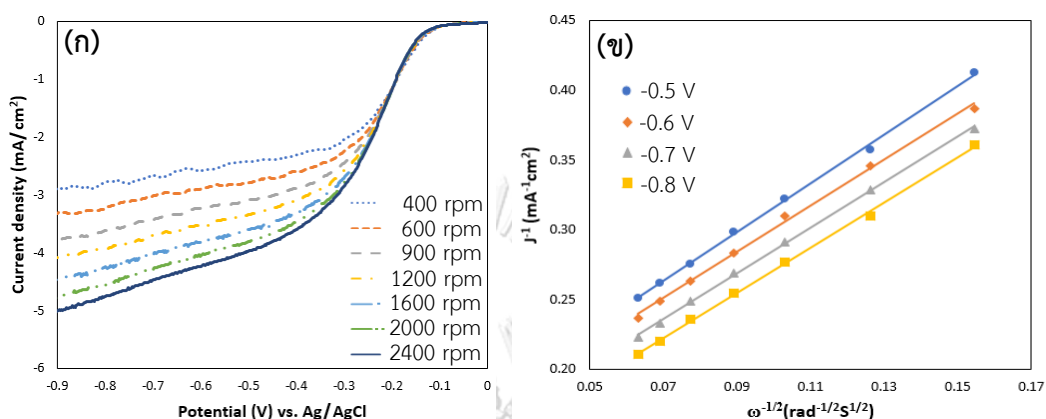


รูปที่ 4.16 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของนิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัมที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่าง ๆ

4.2.2.2 การศึกษากลไกและอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน

การศึกษากลไกและอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันโดยใช้ทฤษฎี Koutecky-Levich แสดงดังรูปที่ 4.17 (ก) กราฟ Linear-sweep voltammetry ที่ความเร็วรอบต่าง ๆ และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ของนิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ จำนวนอิเล็กตรอนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ที่คำนวณได้จากสมการของ Koutecky-Levich ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.7 ของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในตารางที่ 4.7 จากตารางจะเห็นว่านิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนทุกปริมาณมีจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทประมาณ 4 แสดงว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันเป็นแบบ 1 ขั้นตอน 4 อิเล็กตรอน ต่อมาพิจารณาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ จากตารางจะเห็นว่านิเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่

เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียม 15 มิลลิกรัม มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ สูงที่สุด คือ 9.78 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ดังนั้นจากผลการทดลองนี้จึงอาจกล่าวได้ว่านิกเกิล โคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียม 15 มิลลิกรัม มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันสูงสุดเมื่อเทียบกับนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมอื่น ๆ



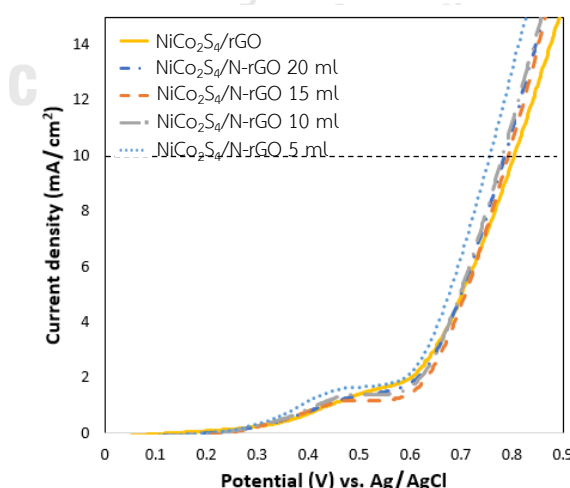
รูปที่ 4.17 (ก) กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิล โคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิกรัม

ตารางที่ 4.7 จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ที่ความต่าง ศักย์ -0.7 โวลต์ ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ปริมาณต่างๆ

ตัวอย่าง	จำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเท	ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ (mA/cm ²)
NiCo ₂ S ₄ /rGO	4.14	8.05
NiCo ₂ S ₄ /N-rGO 5 ml	4.03	7.01
NiCo ₂ S ₄ /N-rGO 10 ml	4.16	7.34
NiCo ₂ S ₄ /N-rGO 15 ml	4.00	9.78
NiCo ₂ S ₄ /N-rGO 20 ml	3.77	8.06

4.2.2.3 การศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen evolution reaction; OER)

ผลการทดลองศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนแสดงดังรูปที่ 4.18 จากกราฟจะพบว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 0.48 โวลต์ เป็น Anodic peak ของ $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ [25, 33] เช่นเดียวกับนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จากการทดลองก่อนหน้านี้ หลังจากปรากฏพีคดังกล่าวตามมาด้วยการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาแต่ละตัวอย่างที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเดียวกันคือที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จากกราฟพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เจือด้วยไนโตรเจนทั้งหมดมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ณ จุดนี้ ใกล้เคียงกัน โดยตัวอย่างที่ใช้ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 5 มิลลิลิตร มีความต่างศักย์ต่ำที่สุดคือ 0.777 โวลต์ ตามมาด้วยตัวอย่างที่ใช้ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 10 20 และ 15 มิลลิลิตร มีค่าเท่ากับ 0.781 0.792 และ 0.786 โวลต์ ตามลำดับ เมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่เจือด้วยไนโตรเจนจากการทดลองก่อนหน้านี้พบว่าทั้งหมดมีค่าค่อนข้างใกล้เคียง ดังนั้นจากผลการทดลองดังที่กล่าวมานี้สามารถบ่งบอกได้ว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนได้ โดยปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไม่ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนแตกต่างกันและไม่ต่างจากนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่เจือด้วยไนโตรเจน

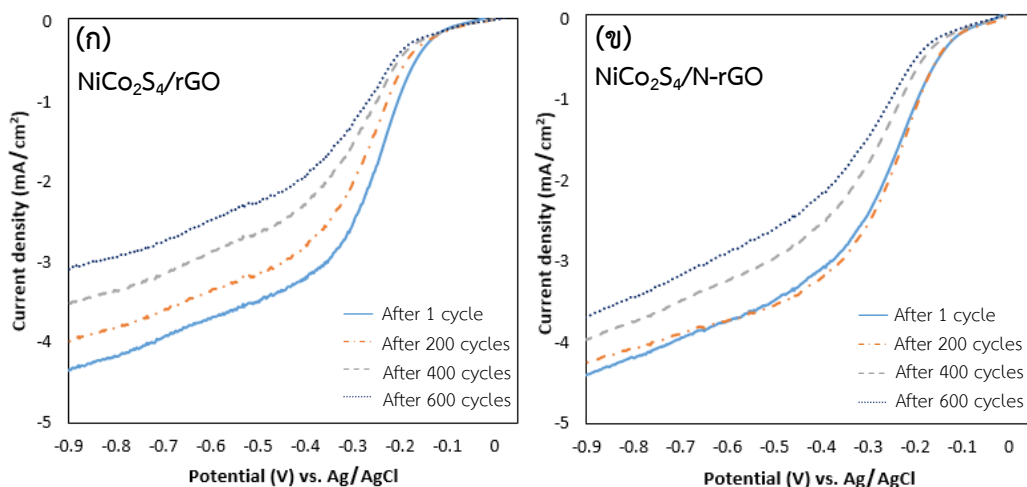


รูปที่ 4.18 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่าง ๆ

จากการศึกษาผลของปริมาณการเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยไนโตรเจนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่กล่าวมาข้างต้นนี้ สามารถสรุปได้ว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ต่าง ๆ ไม่ส่งผลอย่างชัดเจนต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน รวมถึงไม่แสดงผลแตกต่างจากนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่เจือด้วยไนโตรเจน ทั้งนี้เนื่องจากไทโอยูเรียซึ่งมีไนโตรเจนอยู่ในโครงสร้างประพุดิตัวเป็นตัวเจือไนโตรเจน ทำให้ถึงแม้จะไม่เติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ลงไปก็พบไนโตรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสังเกตได้จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนโดยรังสีเอกซ์ ดังนั้นจึงเลือกนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร ที่มีค่ากระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์สูงที่สุดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะศึกษาในการทดลองต่อ ๆ ไป

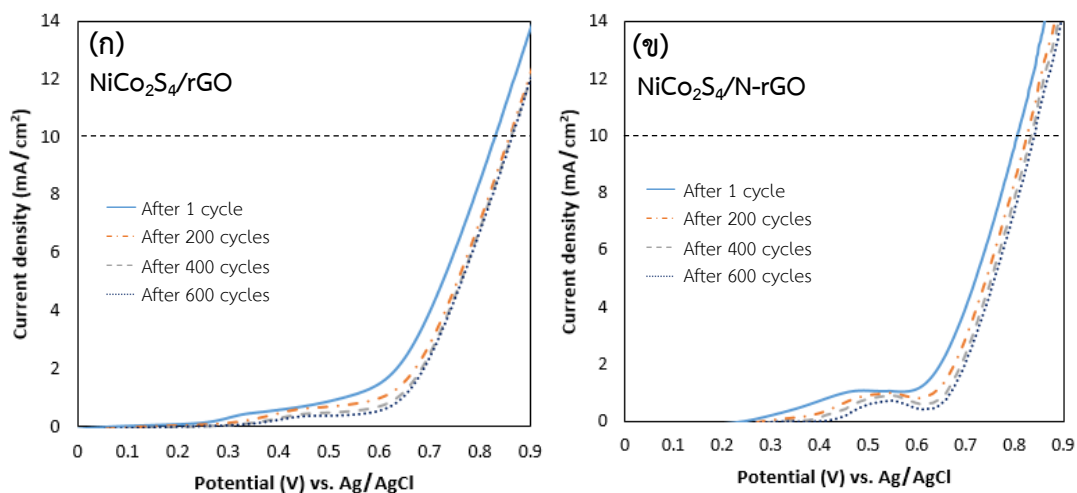
4.3 การศึกษาเสถียรภาพของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือและไม่เจือด้วยไนโตรเจน

ในการทดลองนี้จะศึกษาความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ โดยการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry ทั้งหมด 600 รอบ โดยจะทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย Linear-sweep voltammetry สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน ทุก ๆ 200 รอบของ Cyclic voltammetry สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์เหมือนกับการทดลองก่อนหน้านี้ ผลจากการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.19 และ 4.20 สำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันจะเห็นว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม รูปที่ 4.19 (ก) ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเริ่มลดลงหลังจากผ่าน Cyclic voltammetry 200 รอบ และจะมีประสิทธิภาพต่ำลงเรื่อย ๆ เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ -0.8 โวลต์ จะมีค่าประมาณ -2.92 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ส่วนนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร รูปที่ 4.19 (ข) ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเริ่มลดลงหลังจากผ่าน Cyclic voltammetry 400 รอบ และลดลงเรื่อย ๆ เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ -0.8 โวลต์ มีค่าประมาณ -3.44 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน แต่นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนจะมีความเสถียรภาพที่ดีกว่า



รูปที่ 4.19 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการออกซิเจนรีดักชันหลังผ่าน Cyclic voltammetry ที่จำนวนรอบต่าง ๆ ของ (ก) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม (ข) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิกรัม

จากรูปที่ 4.20 แสดงกราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนหลังผ่าน Cyclic voltammetry ที่จำนวนรอบต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง จากกราฟจะสังเกตเห็นว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม จะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำลงทันทีหลังจากผ่าน Cyclic voltammetry 200 รอบ ซึ่งจะแตกต่างกับนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิกรัม ที่ประสิทธิภาพจะค่อย ๆ ลดลงตามจำนวนรอบของ Cyclic voltammetry ที่เพิ่มขึ้น ต่อมาพิจารณาที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร หลังผ่าน Cyclic voltammetry 600 รอบ พบว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนมีค่าความต่างศักย์ใกล้เคียงกันคือ 0.86 และ 0.84 โวลต์ ตามลำดับ ดังนั้นจากผลการทดลองนี้จึงอาจกล่าวได้ว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนมีความเสถียรภาพที่ดีกว่า



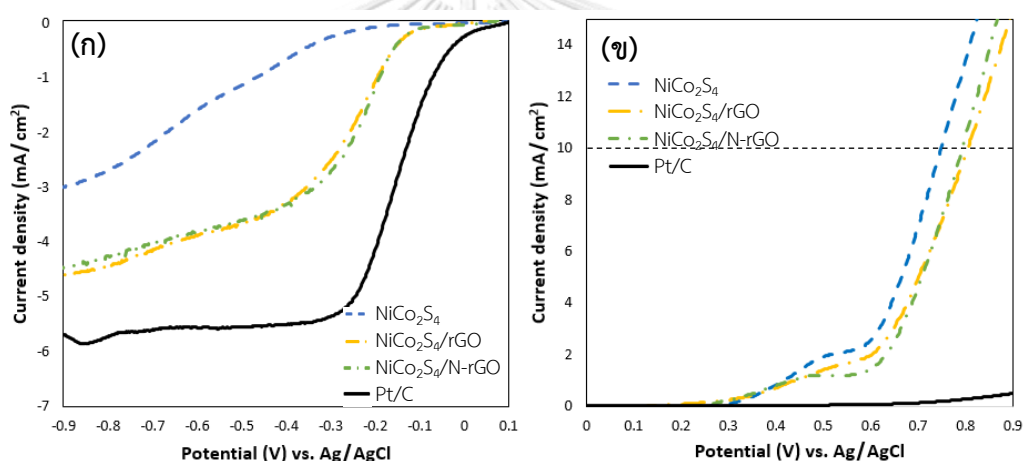
รูปที่ 4.20 กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนหลังผ่าน Cyclic voltammetry ที่จำนวนรอบต่าง ๆ ของ (ก) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม (ข) นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิกรัม

4.4 การศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนระหว่างนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือและไม่เจือด้วยไนโตรเจน และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์ แพลทินัมบนคาร์บอน

ผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์ 20 เปอร์เซ็นต์ แพลทินัมบนคาร์บอน แสดงดังรูปที่ 4.21 พิจารณาที่ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน รูปที่ 4.21 (ก) จะเห็นว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันดีกว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้อาจมาจากคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดีของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และการเพิ่มพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาบนตัวรองรับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ซึ่งช่วยส่งเสริมประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น [4] แต่เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์ 20 เปอร์เซ็นต์ แพลทินัมบนคาร์บอน นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือและไม่เจือด้วยไนโตรเจน ยังคงมีประสิทธิภาพที่ต่ำกว่าอย่างเห็นได้ชัด และเมื่อพิจารณาที่ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน รูปที่ 4.21 (ข) จากรูปจะพบว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด รองลงมาคือนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีน

ออกไซด์ และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนซึ่งมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนคาร์บอนมีประสิทธิภาพต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 อย่างเห็นได้ชัด

จากผลการทดลองในส่วนนี้สามารถกล่าวได้ว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์แม้จะมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันที่ต่ำเมื่อเทียบกับแพลทินัมบนคาร์บอน แต่ก็มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนที่ดี และสามารถปรับปรุงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันให้ดีขึ้นได้โดยการใช้รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เป็นตัวรองรับ ดังนั้นเมื่อพิจารณาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทั้งสองปฏิกิริยาควบคู่กันแล้ว นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนศักยภาพที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้ดีกว่าแพลทินัมบนคาร์บอน



รูปที่ 4.21 กราฟ Linear-sweep voltammetry (ก) ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (ข) ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิตร เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์แพลทินัมบนคาร์บอน

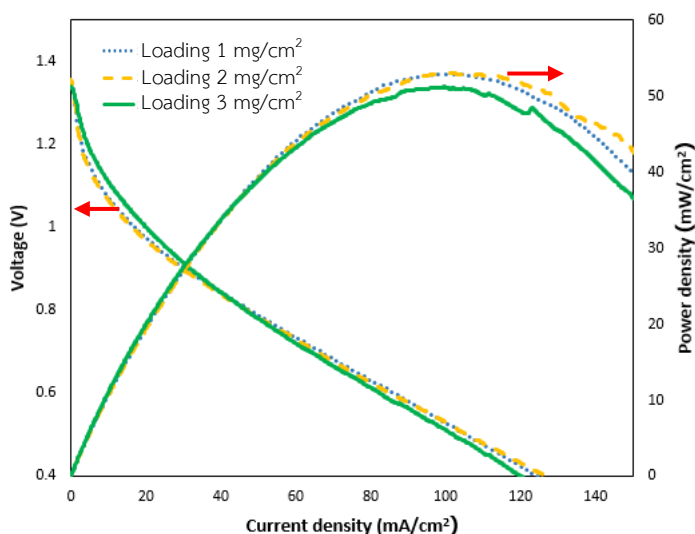
4.5 การศึกษาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศโดยใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในส่วนนี้จะศึกษาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วอากาศในแบตเตอรี่ที่ทำขึ้นเอง โดยจะศึกษาผลของปริมาณน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาบนขั้วอากาศต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ และเปรียบเทียบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ใช้ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์ 20 เปอร์เซ็นต์ แพลทินัมบนคาร์บอน

4.5.1 ผลของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาบนกระดาศคาร์บอนที่ขั้วอากาศต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

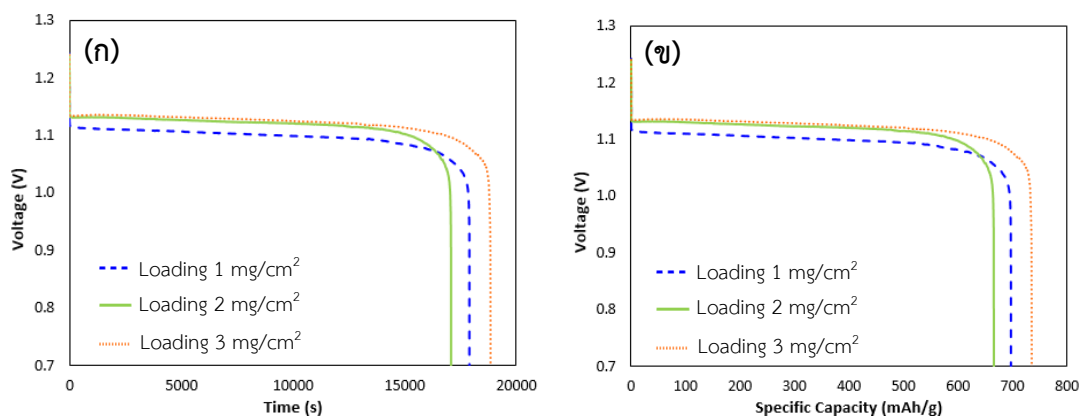
การทดลองในส่วนนี้จะศึกษาผลของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาบนกระดาศคาร์บอนที่ขั้วอากาศ (Loading) โดยใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และจะปรับค่าน้ำหนัก 3 ค่า ได้แก่ 1 2 และ 3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ประกอบเซลล์แบตเตอรี่ตามขั้นตอนในหัวข้อที่ 3.3.5 รูปที่ 3.2 (ข)

รูปที่ 4.22 แสดงกราฟโพลาริเซชันของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่น้ำหนักต่าง ๆ จากกราฟพิจารณาความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 1 โวลต์ พบว่าที่น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 1 2 และ 3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร มีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าใกล้เคียงกัน ซึ่งน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร มีค่าสูงกว่าน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นเล็กน้อย โดยมีค่าเท่ากับ 19.96 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร รองลงมาคือที่ปริมาณน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 1 และ 2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ที่มีค่า 16.99 และ 16.39 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ต่อมาพิจารณาความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่าต่าง ๆ โดยความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสามารถหาได้จากผลคูณของความต่างศักย์กับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า จากกราฟพบว่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตามความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น และจะเพิ่มสูงสุดที่ค่า ๆ หนึ่ง ค่าจะเรียกว่าค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุด (Power density peak) โดยจากผลการทดลองจะพบว่าที่น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 1 2 และ 3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร มีค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดใกล้เคียงกันคือ 52.89 53.07 และ 51.20 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร



รูปที่ 4.22 กราฟโพลาริเซชันของแบตเตอรี่เมื่อใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้ำหนักต่าง ๆ

การศึกษาความจุจำเพาะ (Specific capacity) และความหนาแน่นพลังงาน (Energy density) ของแบตเตอรี่สามารถศึกษาได้จากการวิเคราะห์กราฟการจ่ายกระแสไฟฟ้าของแบตเตอรี่ โดยวัดค่าความต่างศักย์ของเซลล์แบตเตอรี่ขณะที่แบตเตอรี่จ่ายกระแสไฟฟ้าที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคงที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จนกระทั่งแบตเตอรี่จ่ายประจุจนสังเกตเห็นค่าความต่างศักย์จะตกลงถึง 0 โวลต์ จะสามารถคำนวณค่าความจุจำเพาะได้จากผลคูณของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากับเวลาในหน่วยชั่วโมงหารด้วยน้ำหนักของแผ่นสังกะสีที่ใช้ ส่วนค่าความหนาแน่นพลังงานสามารถคำนวณได้จากผลคูณของความต่างศักย์กับความจุจำเพาะ จากรูปที่ 4.23 แสดงกราฟการจ่ายกระแสไฟฟ้าและความจุจำเพาะของแบตเตอรี่ที่ใช้น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน จากกราฟพบว่าที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร มีค่าความจุจำเพาะสูงสุดคือ 734.78 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัม รองลงมาคือปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 และ 2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร มีความจุจำเพาะคือ 697.44 และ 665.83 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัม ตามลำดับ เช่นเดียวกันกับความหนาแน่นพลังงานพบว่าที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร มีค่าสูงสุดคือ 822.08 มิลลิวัตต์ชั่วโมงต่อกรัม รองลงมาคือปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 และ 2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร โดยมีค่า 763.01 และ 743.90 มิลลิวัตต์ชั่วโมงต่อกรัม ตามลำดับ



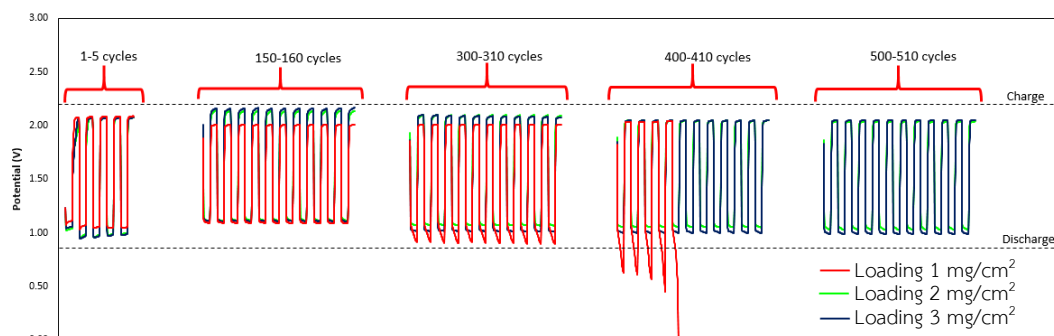
รูปที่ 4.23 (ก) กราฟการจ่ายกระแสไฟฟ้า และ (ข) กราฟความจุจำเพาะของแบตเตอรี่ที่ปริมาณน้ำหนักร่างปฏิบัติต่าง ๆ

ตารางที่ 4.8 ค่าความจุจำเพาะและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของแบตเตอรี่ที่ปริมาณน้ำหนักร่างปฏิบัติต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความจุจำเพาะ (mAh/g)	ความหนาแน่นพลังงาน (mWh/g)
Loading 1 mg/cm ²	697.44	763.01
Loading 2 mg/cm ²	665.83	743.90
Loading 3 mg/cm ²	734.78	822.08

รูปที่ 4.24 แสดงกราฟการจ่ายและประจุไฟของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ปริมาณน้ำหนักร่างปฏิบัติต่าง ๆ ที่ทดสอบโดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคงที่ 10 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ระยะเวลาในการจ่ายและประจุไฟ 10 นาทีต่อรอบ ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 3.3.5 จากกราฟจะเห็นว่าในช่วงแรกแบตเตอรี่ที่มีปริมาณน้ำหนักร่างปฏิบัติ 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตรจะมีประสิทธิภาพดีกว่าแบตเตอรี่ที่มีปริมาณน้ำหนักร่างปฏิบัติอื่น ๆ โดยสังเกตได้จากความต่างศักย์ขณะประจุไฟมีค่าต่ำกว่า แต่เมื่อจำนวนรอบในการทำงานของแบตเตอรี่เพิ่มมากขึ้นจนถึงประมาณรอบที่ 300 ค่าความต่างศักย์ขณะจ่ายกระแสไฟฟ้าของแบตเตอรี่ที่มีปริมาณน้ำหนักร่างปฏิบัติ 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เริ่มลดลงต่ำกว่าแบตเตอรี่ที่มีปริมาณน้ำหนักร่างปฏิบัติอื่น ๆ จนกระทั่งถึงรอบที่ 404 แบตเตอรี่ที่มีปริมาณน้ำหนักร่างปฏิบัติ 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร จึงหยุดทำงาน ซึ่งสาเหตุที่ทำให้แบตเตอรี่ที่มีปริมาณน้ำหนักร่างปฏิบัติ 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร หยุดทำงานก่อนแบตเตอรี่ที่มีปริมาณน้ำหนักร่างปฏิบัติอื่น ๆ คาดว่าน่าจะเกิดจากการรั่วไหลของอิเล็กโทรไลต์ทะลุผ่านแผ่นคาร์บอนที่ขั้วอากาศ ส่วนแบตเตอรี่ที่มีปริมาณน้ำหนักร่างปฏิบัติ

ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 และ 3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ที่มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน ถึงแม้จะมีประสิทธิภาพต่ำกว่าแคโทดที่มีปริมาณน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร แต่ไม่เกิดปัญหาการรั่วไหลของอิเล็กโทรไลต์จึงทำให้แคโทดสามารถทำงานได้ยาวนานกว่า



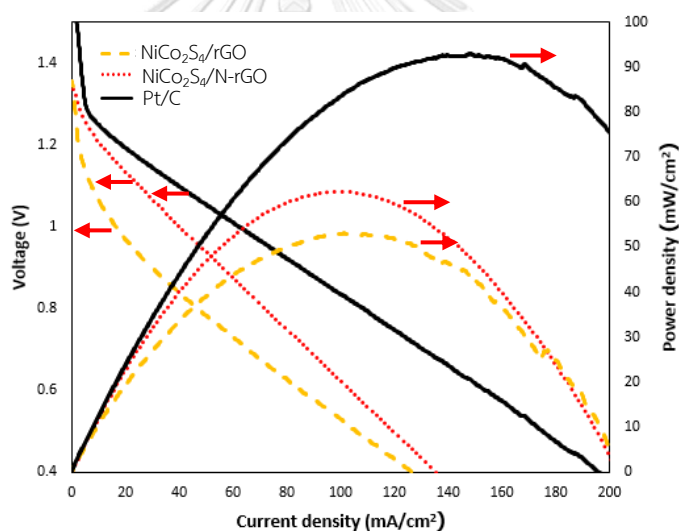
รูปที่ 4.24 กราฟแสดงการจ่ายและประจุไฟของแคโทดสังกะสี-อากาศที่ใช้ปริมาณน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ รอบที่ 1-5 150-160 300-310 400-410 และ 500-510

จากผลการทดลองที่กล่าวมาข้างต้นนี้สามารถกล่าวได้ว่าน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาบนกระดาษคาร์บอนที่ขั้วอากาศมีผลต่อประสิทธิภาพของแคโทด โดยแคโทดที่มีปริมาณน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร มีประสิทธิภาพสูงสุดพิจารณาจากผลการทดลองการจ่ายและประจุไฟที่ดีกว่าแคโทดที่มีปริมาณน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ แต่ปัญหาการรั่วไหลของอิเล็กโทรไลต์อาจส่งผลให้ประสิทธิภาพของแคโทดที่ต่ำลงและหยุดทำงานเร็วกว่าที่ควร ซึ่งปัญหานี้สามารถแก้ไขได้ด้วยการเพิ่มปริมาณน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาบนกระดาษคาร์บอน โดยคาดว่าน่าจะเป็นผลทางอ้อมจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่มีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ ทำให้สามารถกักเก็บอิเล็กโทรไลต์ให้อยู่ในระบบได้ดีกว่า

4.5.2 ศึกษาประสิทธิภาพของแคโทดสังกะสี-อากาศที่ใช้ никелโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือและไม่เจือด้วยไนโตรเจนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์แพลทินัม

ในการทดลองนี้จะศึกษาประสิทธิภาพของแคโทดสังกะสี-อากาศโดยเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์แพลทินัมบนคาร์บอน โดยใช้ปริมาณน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาบนกระดาษคาร์บอนเท่ากันคือ 2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร รูปที่ 4.25 แสดงกราฟโพลาริเซชันของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน และแพลทินัมบนคาร์บอน จากกราฟ

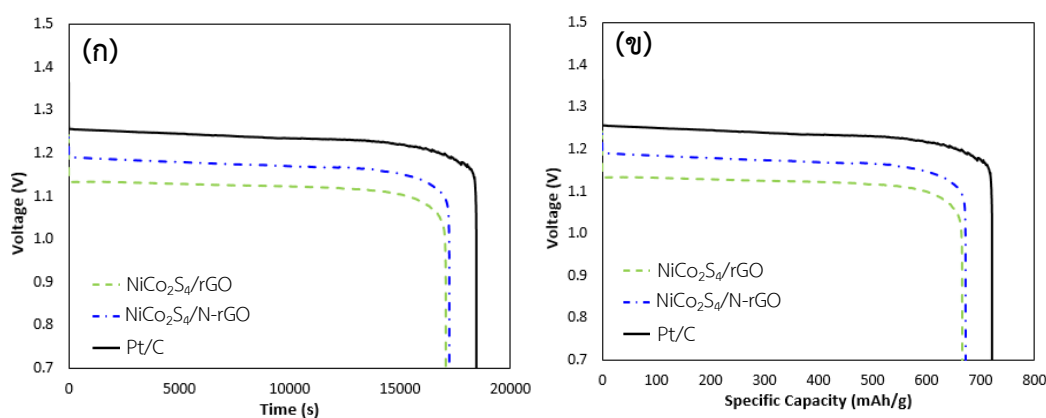
พิจารณาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์ 1 โวลต์ พบว่าแพลทินัมบนคาร์บอนมีความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงที่สุด มีค่าเท่ากับ 62.13 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร รองลงมาคือนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่เจือด้วยไนโตรเจน มีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคือ 40.13 และ 16.39 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ต่อมาพิจารณาที่ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่สูงที่สุดพบว่าแพลทินัมบนคาร์บอนยังคงมีค่าสูงที่สุด รองลงมาคือนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ เช่นกัน โดยมีค่า 92.97 62.30 และ 53.07 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าแบตเตอรี่ที่ใช้แพลทินัมบนคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพที่สูงกว่าแบตเตอรี่ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ สอดคล้องกับผลการทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันในหัวข้อที่ 4.4



รูปที่ 4.25 กราฟโพลาริเซชันของแบตเตอรี่ที่ใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน และแพลทินัมบนคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.26 แสดงกราฟการจ่ายกระแสไฟฟ้าและความจุจำเพาะของแบตเตอรี่ที่ใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนและแพลทินัมบนคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากกราฟพบว่าแบตเตอรี่ที่ใช้แพลทินัมบนคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าความจุจำเพาะสูงที่สุดคือ 720.92 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัม รองลงมาคือแบตเตอรี่ที่ใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนและแบตเตอรี่ที่

ใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ โดยมีค่าความจุจำเพาะเท่ากับ 672.14 และ 665.83 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัม ตามลำดับ พิจารณาค่าความหนาแน่นพลังงานที่คำนวณได้พบว่าผลที่ได้เป็นไปได้ในทิศเดียวกันกับค่าความจุจำเพาะ คือแบตเตอรี่ที่ใช้แพลทินัมบนคาร์บอนมีค่าความหนาแน่นพลังงานสูงที่สุด 885.94 มิลลิวัตต์ชั่วโมงต่อกรัม รองลงมาคือนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนและนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ที่มีค่าความหนาแน่นพลังงานคือ 784.91 และ 743.90 มิลลิวัตต์ชั่วโมงต่อกรัม ตามลำดับ



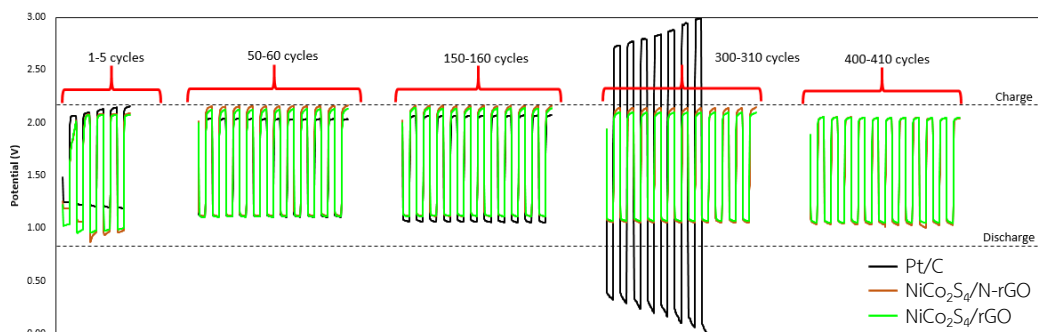
รูปที่ 4.26 (ก) กราฟการจ่ายกระแสไฟฟ้า และ (ข) กราฟความจุจำเพาะของแบตเตอรี่ที่ใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน และแพลทินัมบนคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.9 ค่าความจุจำเพาะและค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของแบตเตอรี่ที่ปริมาณน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความจุจำเพาะ (mAh/cm ²)	ความหนาแน่นพลังงาน (mWh/cm ²)
NiCo ₂ S ₄ /rGO	665.83	743.90
NiCo ₂ S ₄ /N-rGO	672.14	784.91
Pt/C	720.92	885.94

รูปที่ 4.27 แสดงกราฟการจ่ายและประจุไฟของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน และแพลทินัมบนคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการขึ้นรูปขั้วอากาศของแบตเตอรี่ จากกราฟจะเห็นแบตเตอรี่ที่ใช้แพลทินัมบนคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประสิทธิภาพดีกว่าแบตเตอรี่ที่ใช้ตัวเร่ง

ปฏิบัติการที่สังเคราะห์ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วง 1-5 รอบแรก ที่มีค่าความต่างศักย์ขณะจ่ายกระแสไฟฟ้าที่ 1.19 โวลต์ ซึ่งสูงกว่าแบตเตอรี่ที่ใช้ निकเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ निकเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนอย่างเห็นได้ชัด สอดคล้องกับประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันของแพลทินัมบนคาร์บอน และหลังจาก 50 รอบ แบตเตอรี่ที่ใช้แพลทินัมบนคาร์บอนมีค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าขณะประจุไฟเท่ากับ 2.04 โวลต์ และมีศักย์ไฟฟ้าขณะจ่ายกระแสไฟเท่ากับ 1.11 โวลต์ คิดเป็นศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเท่ากับ 0.93 โวลต์ ซึ่งต่ำกว่าเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ที่ใช้ निकเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่มีค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าขณะประจุไฟเท่ากับ 2.13 โวลต์ และมีศักย์ไฟฟ้าขณะจ่ายกระแสไฟเท่ากับ 1.10 โวลต์ คิดเป็นศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเท่ากับ 1.02 โวลต์ และแบตเตอรี่ที่ใช้ निकเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนมีค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าขณะประจุไฟเท่ากับ 2.17 โวลต์ และมีศักย์ไฟฟ้าขณะจ่ายกระแสไฟเท่ากับ 1.08 โวลต์ คิดเป็นศักย์ไฟฟ้าส่วนเกินเท่ากับ 1.09 โวลต์ แต่เมื่อแบตเตอรี่ทำงานต่อไปเรื่อย ๆ จะพบว่าที่จำนวนรอบ 150 รอบ แบตเตอรี่ที่ใช้แพลทินัมบนคาร์บอนเริ่มมีประสิทธิภาพลดลง สังเกตได้จากค่าความต่างศักย์ขณะจ่ายกระแสไฟฟ้าเริ่มต่ำลงและต่ำกว่าค่าความต่างศักย์ของแบตเตอรี่ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้โดยมีค่าประมาณ 1.05 โวลต์ เมื่อแบตเตอรี่ทำงานต่อไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งถึงประมาณรอบที่ 300 แบตเตอรี่ที่ใช้แพลทินัมบนคาร์บอนมีประสิทธิภาพที่ต่ำลงมากสังเกตได้จากลักษณะของกราฟที่กว้างขึ้นเรื่อย ๆ และแบตเตอรี่หยุดการทำงานที่รอบที่ 307 แต่แบตเตอรี่ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีประสิทธิภาพในการทำงานที่ดีและคงที่หลังจากจำนวนรอบ 300 รอบ และสามารถทำงานได้จนถึงประมาณ 700 รอบ จากผลการทดลองนี้สามารถพิจารณาความทนทานในการใช้งานของแบตเตอรี่ (Durability) ได้จาก % Round-Trip ที่ได้จากการคำนวณโดยนำศักย์ไฟฟ้าขณะจ่ายกระแสไฟฟ้าหารด้วยศักย์ไฟฟ้าขณะประจุไฟแล้วคูณด้วย 100 พบว่า % Round-Trip ของแบตเตอรี่ที่ใช้ निकเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ณ รอบที่ 50 มีค่าเท่ากับ 52.0 เปอร์เซ็นต์ และ ณ รอบที่ 400 มีค่าเท่ากับ 51.3 เปอร์เซ็นต์ เปลี่ยนแปลงไป 0.7 เปอร์เซ็นต์ ส่วนแบตเตอรี่ที่ใช้ निकเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนมี % Round-Trip ณ รอบที่ 50 เท่ากับ 49.8 เปอร์เซ็นต์ หลังจากผ่านไป 400 รอบ % Round-Trip เปลี่ยนแปลงไป 1.1 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 4.27 กราฟแสดงการจ่ายและประจุไฟของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ никเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์ บรริตวิซแกรฟีนออกไซด์ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บรริตวิซแกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนและ แพลทินัมบนคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารอบที่ 1-5 150-160 300-310 และ 400-410

จากผลการศึกษามูลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บรริตวิซแกรฟีนออกไซด์ และ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บรริตวิซแกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนเมื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ ขั้วอากาศในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์แพลทินัมบน คาร์บอน ทำให้ทราบว่าแบตเตอรี่ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ที่สังเคราะห์ได้ นี้มีประสิทธิภาพในการ ทำงานที่ดีใกล้เคียงกัน โดยแบตเตอรี่ที่ใช้ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บรริตวิซแกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วย ไนโตรเจนมีประสิทธิภาพสูงกว่าเล็กน้อย คาดว่าอาจเป็นผลจากการที่ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บรริตวิซ แกรฟีนออกไซด์มีไนโตรเจนเจืออยู่จากการใช้ไทโอยูเรีย และเมื่อเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่ที่ใช้ แพลทินัมบนคาร์บอน แบตเตอรี่ที่ใช้แพลทินัมบนคาร์บอนอาจมีประสิทธิภาพที่ดีกว่าในช่วงแรก แต่ จะเสื่อมสภาพค่อนข้างเร็วกว่าแบตเตอรี่ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ที่สามารถใช้งานได้นานและ เสถียรมากกว่า

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนด้วยวิธี Solvothermal หนึ่งขั้นตอน เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วอากาศสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 4 ส่วน ส่วนที่ 1 ศึกษาผลของปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจน ส่วนที่ 2 ศึกษาผลของปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยไนโตรเจนต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจน ส่วนที่ 3 ศึกษาผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาบนกระดาษคาร์บอนที่ขั้วอากาศต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และส่วนที่ 4 ศึกษาประสิทธิภาพในการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากส่วนที่ 1 และ 2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการขึ้นรูปขั้วอากาศและเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์ 20 เปอร์เซ็นต์ แพลทินัมบนคาร์บอน

จากผลการทดลองส่วนที่ 1 การศึกษาผลของปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจน พบว่าเมื่อปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรุดกั้นเพิ่มมากขึ้นและสูงสุดที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณแกรฟีนออกไซด์ในการสังเคราะห์ยังส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนลดลงเล็กน้อยด้วย จากการพิจารณาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ปฏิกิริยา จึงกล่าวได้ว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนรุดกั้นสูงที่สุด และมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนอยู่ในระดับที่ดีใกล้เคียงกับนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ปริมาณอื่น ๆ ดังนั้นปริมาณแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม จึงเป็นปริมาณที่ส่งผลให้นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนสูงที่สุด

ส่วนที่ 2 ศึกษาผลของปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยไนโตรเจนใช้ขณะการสังเคราะห์นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจน พบว่าปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่

แตกต่างกัน ไม่แสดงผลประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนที่แตกต่างกัน นอกจากนี้เมื่อนำ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนมาเปรียบเทียบกับนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่เจือด้วยไนโตรเจนจะพบว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนไม่ต่างจาก นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่เจือด้วยไนโตรเจนมากนัก ทั้งนี้เนื่องจากไทโอ ยูเรียซึ่งมีไนโตรเจนอยู่ในโครงสร้างประพุดิตัวเป็นตัวเจือไนโตรเจน ทำให้ถึงจะไม่เติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ลงไปก็พบไนโตรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ผลจากการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ทำให้ พบปริมาณไนโตรเจนในตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น และส่งผลให้มีความเสถียรสูงขึ้น

จากผลการทดลองส่วนที่ 1 และ 2 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาเชิง พาวนิช 20 เปอร์เซ็นต์ แพลทินัมบนคาร์บอน พบว่านิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนมีประสิทธิภาพในการเร่ง ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันต่ำกว่าแพลทินัมบนคาร์บอน แต่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเกิด ออกซิเจนสูงกว่าแพลทินัมอย่างมาก สำหรับแบตเตอรี่แบบทุติยภูมิต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถ เร่งปฏิกิริยาได้ทั้งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน ดังนั้น นิกเกิลโคบอลต์ ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วย ไนโตรเจนจึงถือว่ามีความเหมาะสมในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

ส่วนที่ 3 ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนกระดาษคาร์บอนที่ขั้วอากาศต่อ ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ จากผลการทดลองพบว่าน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาบน กระดาษคาร์บอนที่ขั้วอากาศมีผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่เล็กน้อย โดยแบตเตอรี่ที่มีปริมาณ น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในช่วงต้นของการจ่าย และประจุไฟฟ้า แต่เมื่อแบตเตอรี่ทำงานต่อไปเรื่อย ๆ ประสิทธิภาพจะเริ่มลดลงอย่างต่อเนื่อง คาดว่า น่าจะเกิดปัญหาจากการรั่วไหลของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ตกลงอย่าง รวดเร็วและหยุดทำงานหลังผ่านไป 400 รอบ ในขณะที่แบตเตอรี่ที่มีปริมาณน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 2 และ 3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร ยังคงสามารถทำงานต่อไปได้เรื่อย ๆ

ส่วนสุดท้ายศึกษาประสิทธิภาพในการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเมื่อใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากส่วนที่ 1 และ 2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขั้วอากาศและเปรียบเทียบกับ แบตเตอรี่ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาวนิช 20 เปอร์เซ็นต์ แพลทินัมบนคาร์บอน พบว่าแบตเตอรี่ที่ใช้ แพลทินัมบนคาร์บอนจะมีประสิทธิภาพที่ดีกว่า โดยเฉพาะในช่วงแรกของการจ่ายและประจุไฟ แต่ เมื่อแบตเตอรี่ผ่านการจ่ายและประจุไฟฟ้ามากกว่า 150 รอบ ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ที่ใช้

แพลทินัมจะเริ่มลดลงอย่างต่อเนื่อง และหยุดทำงานเมื่อจำนวนรอบถึงประมาณ 300 รอบ ในขณะที่ แบตเตอรี่ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะยังคงมีประสิทธิภาพที่ดีและคงที่ สามารถจ่ายและ ประจุไฟฟ้าได้มากกว่า 700 รอบ

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการศึกษาผลของการเจือไนโตรเจนควรเปลี่ยนแหล่งซัลเฟอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์จาก ไทโอยูเรียเป็นสารประกอบตัวอื่นที่ไม่มีไนโตรเจนในโครงสร้าง ซึ่งไม่ส่งผลให้เกิดการเจือด้วย ไนโตรเจนโดยไม่ได้ตั้งใจ เพื่อให้เห็นผลความแตกต่างระหว่างนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีน ออกไซด์ที่เจือและไม่เจือด้วยไนโตรเจน



ภาคผนวก

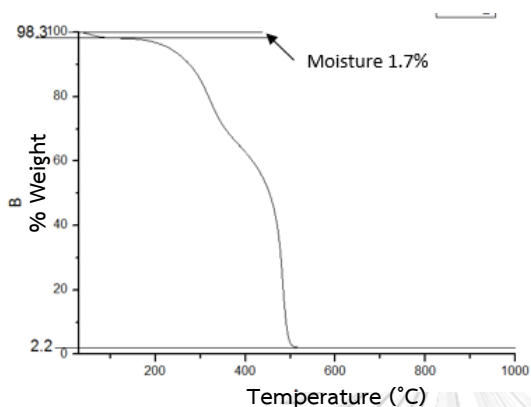


จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

คำนวณสัดส่วนนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์และรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้
จากผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน

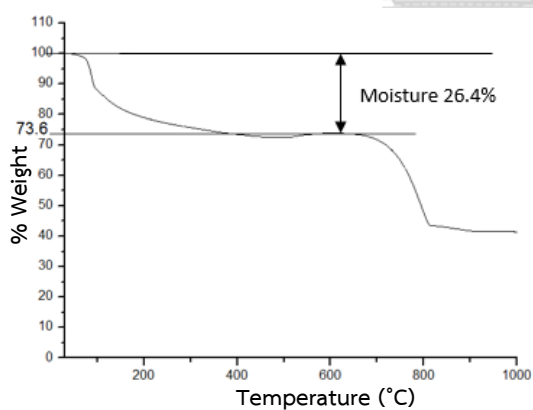
1. รีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์



rGO	
% Moisture	1.7
% NiCo ₂ S ₄	██████████
% rGO	98.3
% Total	100.0

รูปที่ ก.1 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทาง
ความร้อนของรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์

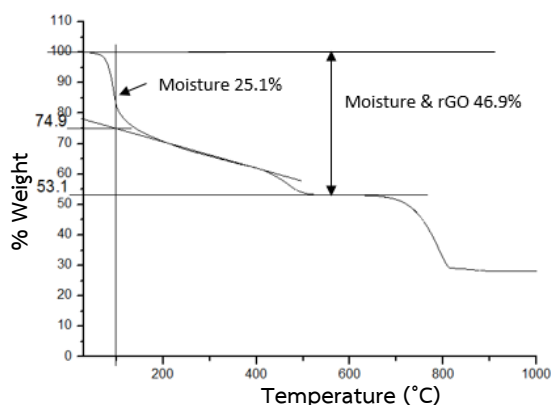
2. นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์



NiCo ₂ S ₄	
% Moisture	26.4
% NiCo ₂ S ₄	73.6
% rGO	██████████
% Total	100.0

รูปที่ ก.2 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทาง
ความร้อนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์

3. นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 30 มิลลิกรัม



NiCo ₂ S ₄ /rGO 30 mg	
% Moisture	25.1
% NiCo ₂ S ₄	53.1
% rGO	21.8
% Total	100.0

รูปที่ ก.3 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 30 มิลลิกรัม

น้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้น 2.448 มิลลิกรัม

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของความชื้น} &= \frac{2.448 \times 25.1}{100} \\ &= 0.614 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักตัวอย่างหลังลบน้ำหนักความชื้น} &= 2.448 - 0.614 \\ &= 1.834 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

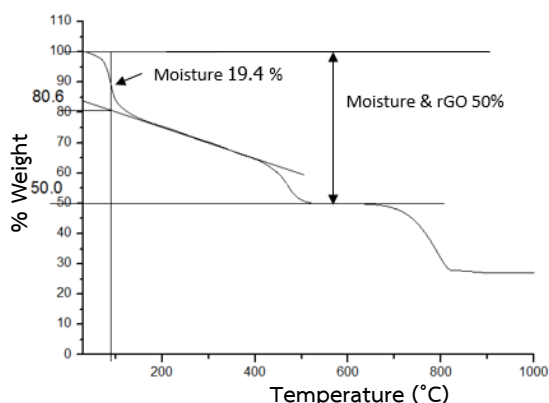
$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์} &= \frac{2.448 \times 53.1}{100} \\ &= 1.300 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ในตัวอย่างปฏิกิริยา} &= \frac{1.300}{1.834} \times 100 \\ &= 70.89 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์} &= \frac{2.448 \times 21.8}{100} \\ &= 0.534 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ในตัวอย่างปฏิกิริยา} &= \frac{0.534}{1.834} \times 100 \\ &= 29.11 \% \end{aligned}$$

4. นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 60 มิลลิกรัม



NiCo ₂ S ₄ /rGO 60 mg	
% Moisture	19.4
% NiCo ₂ S ₄	50.0
% rGO	30.6
% Total	100.0

รูปที่ ก.4 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 60 มิลลิกรัม

น้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้น 2.330 มิลลิกรัม

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของความชื้น} &= \frac{2.330 \times 19.4}{100} \\ &= 0.452 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักตัวอย่างหลังลบน้ำหนักความชื้น} &= 2.330 - 0.452 \\ &= 1.878 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

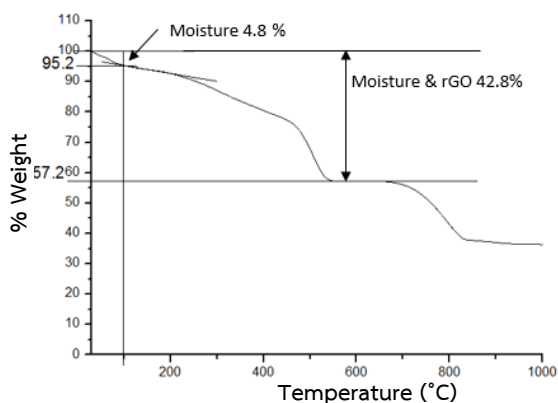
$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์} &= \frac{2.330 \times 50.0}{100} \\ &= 1.165 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ในตัวอย่างปฏิกิริยา} &= \frac{1.165}{1.878} \times 100 \\ &= 62.03 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์} &= \frac{2.330 \times 30.6}{100} \\ &= 0.713 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ในตัวอย่างปฏิกิริยา} &= \frac{0.713}{1.878} \times 100 \\ &= 37.97 \% \end{aligned}$$

5. นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม



NiCo ₂ S ₄ /rGO 90 mg	
% Moisture	4.8
% NiCo ₂ S ₄	57.2
% rGO	38.0
% Total	100.0

รูปที่ ก.5 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม

น้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้น 1.611 มิลลิกรัม

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของความชื้น} &= \frac{1.611 \times 4.8}{100} \\ &= 0.077 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักตัวอย่างหลังลบน้ำหนักความชื้น} &= 1.611 - 0.077 \\ &= 1.537 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

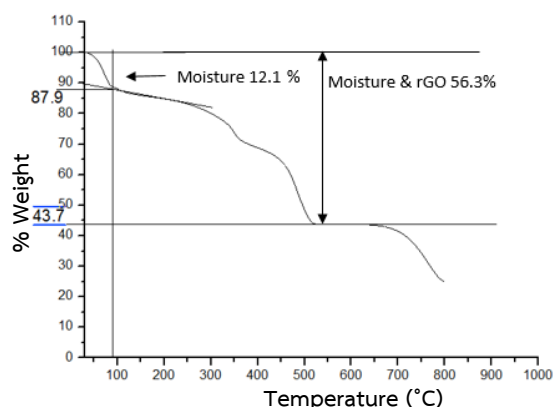
$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์} &= \frac{1.611 \times 57.2}{100} \\ &= 0.921 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ในตัวอย่างปฏิกิริยา} &= \frac{0.921}{1.537} \times 100 \\ &= 60.08 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์} &= \frac{1.611 \times 38.0}{100} \\ &= 0.612 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ในตัวอย่างปฏิกิริยา} &= \frac{0.612}{1.537} \times 100 \\ &= 39.92 \% \end{aligned}$$

6. นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 120 มิลลิกรัม



NiCo ₂ S ₄ /rGO 120 mg	
% Moisture	12.1
% NiCo ₂ S ₄	43.7
% rGO	44.2
% Total	100.0

รูปที่ ก.6 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 120 มิลลิกรัม

น้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้น 1.058 มิลลิกรัม

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของความชื้น} &= \frac{1.058 \times 12.1}{100} \\ &= 0.128 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักตัวอย่างหลังลบน้ำหนักความชื้น} &= 1.058 - 0.128 \\ &= 0.930 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์} &= \frac{1.058 \times 43.7}{100} \\ &= 0.462 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ในตัวอย่างปฏิกิริยา} &= \frac{0.462}{0.930} \times 100 \\ &= 49.72 \% \end{aligned}$$

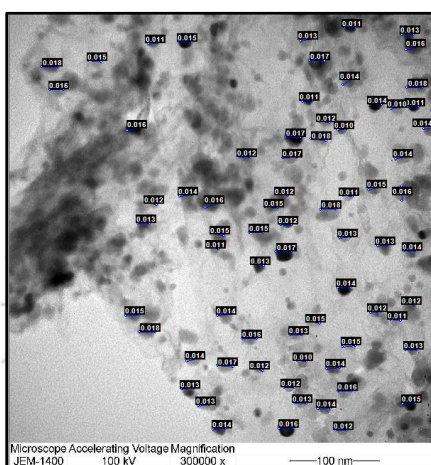
$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์} &= \frac{1.058 \times 44.2}{100} \\ &= 0.468 \text{ มิลลิกรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ในตัวอย่างปฏิกิริยา} &= \frac{0.468}{0.930} \times 100 \\ &= 50.28 \% \end{aligned}$$

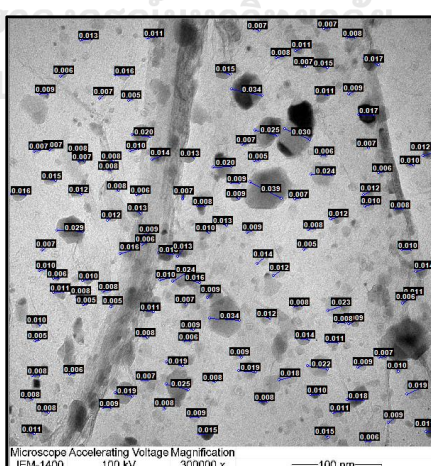
ภาคผนวก ข

การคำนวณขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

การคำนวณขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน สามารถทำได้โดยใช้โปรแกรม SemAfore 5.21 ในการช่วยวัดขนาดอนุภาคจากภาพถ่าย แล้วนำขนาดอนุภาคที่วัดได้มาคิดเป็นค่าเฉลี่ย



รูปที่ ข.1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากปริมาณแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม ที่วัดขนาดอนุภาคด้วยโปรแกรม SemAfore

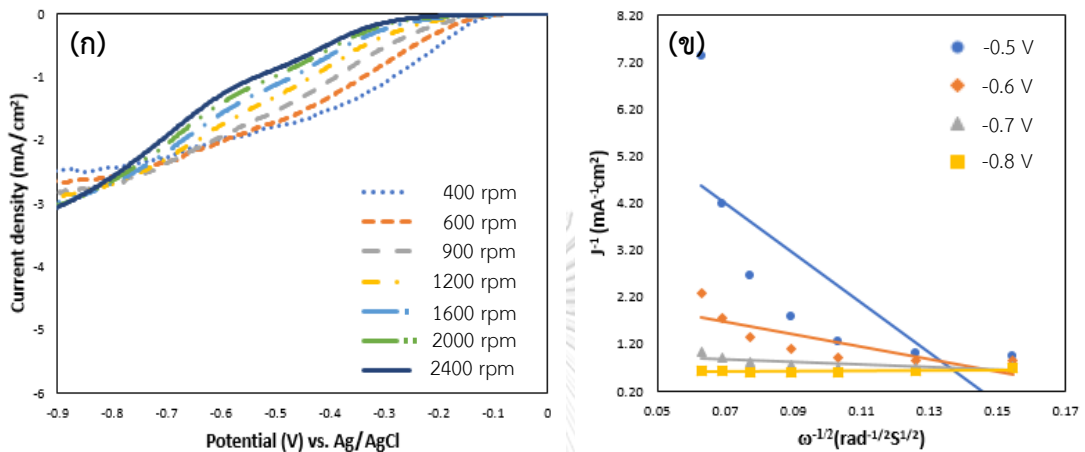


รูปที่ ข.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิตร ที่วัดขนาดอนุภาคด้วยโปรแกรม SemAfore

ภาคผนวก ค

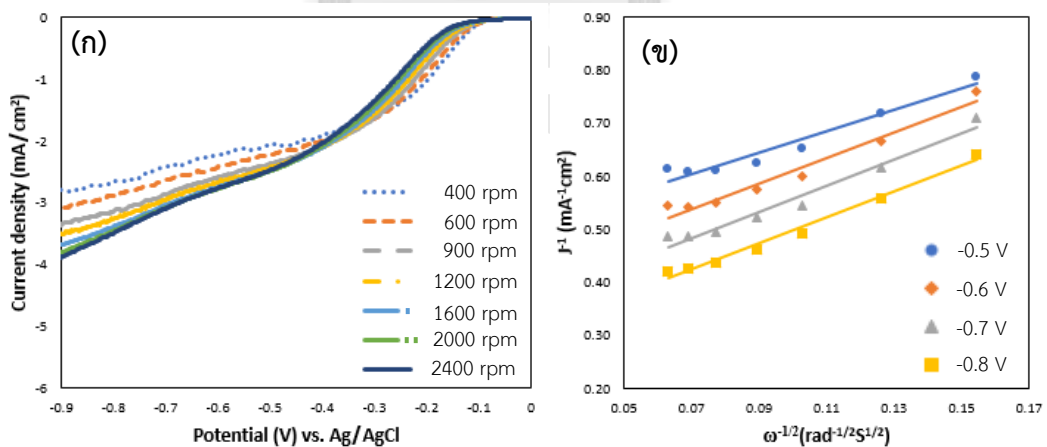
กราฟ Koutecky-Levich สำหรับการคำนวณหาจำนวนอิเล็กตรอนที่ถ่ายเทและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

1. นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์



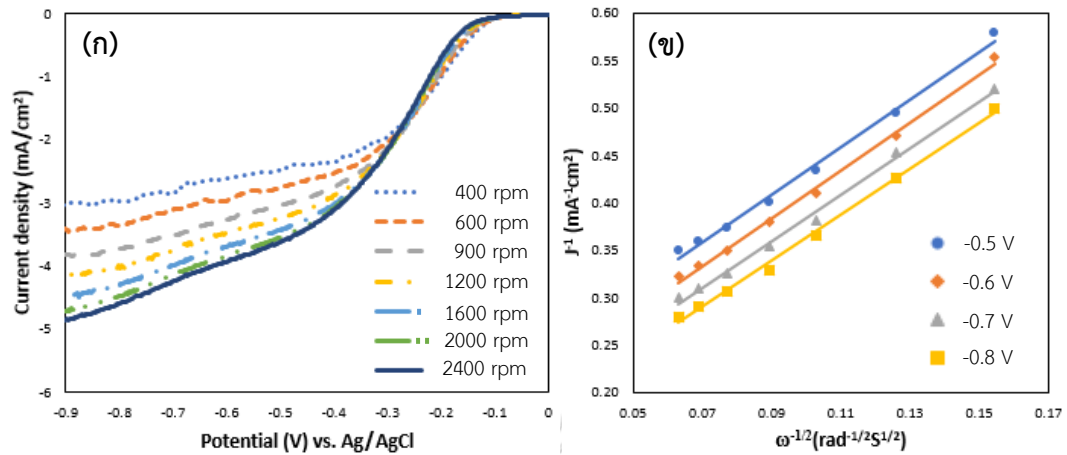
รูปที่ ค.1 (ก) กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์

2. นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 30 มิลลิกรัม



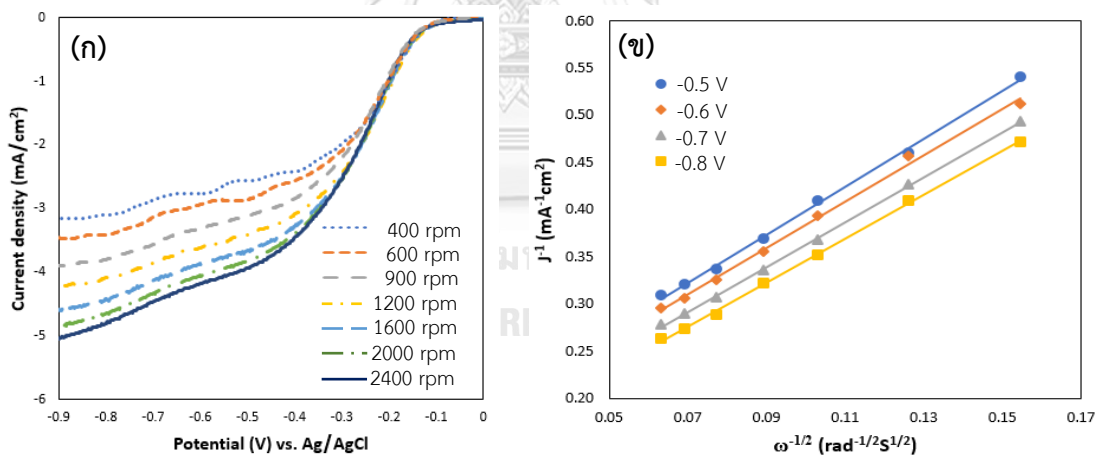
รูปที่ ค.2 (ก) กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 30 มิลลิกรัม

3. นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 60 มิลลิกรัม



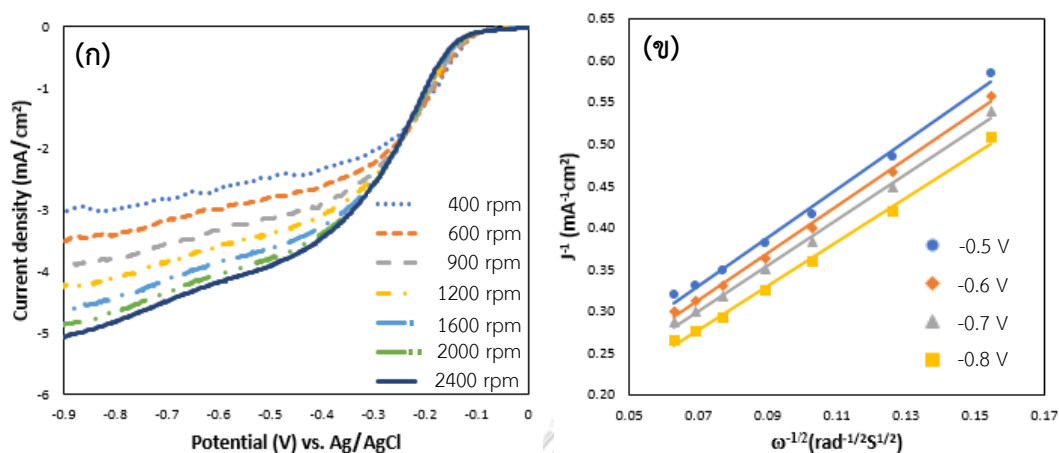
รูปที่ ค.3 (ก) กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 60 มิลลิกรัม

4. นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม



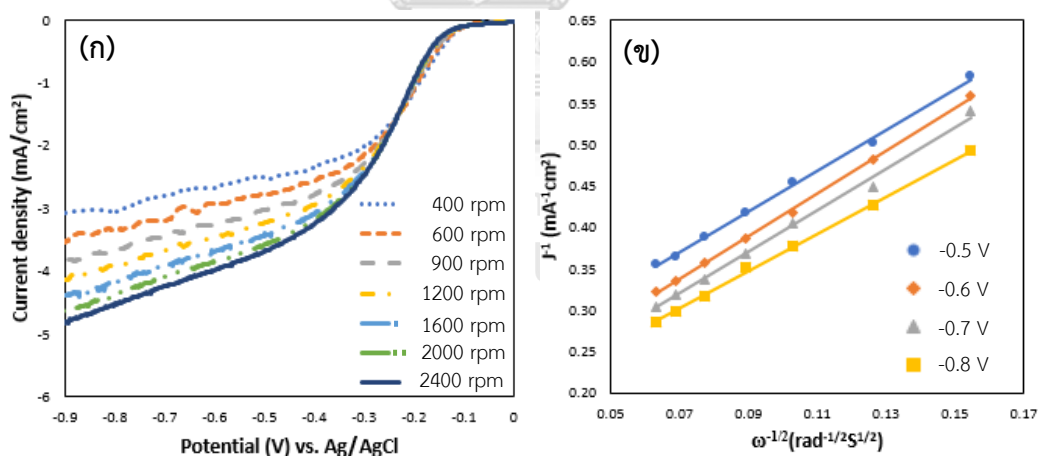
รูปที่ ค.4 (ก) กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรฟีนออกไซด์ 90 มิลลิกรัม

5. นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรไฟีนออกไซด์ 120 มิลลิกรัม



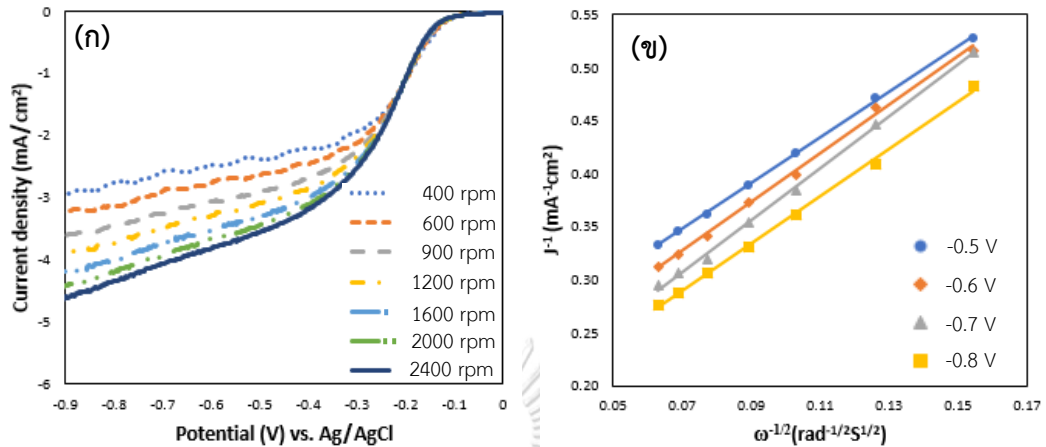
รูปที่ ค.5 (ก) กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์จากแกรไฟีนออกไซด์ 120 มิลลิกรัม

6. นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 5 มิลลิตร



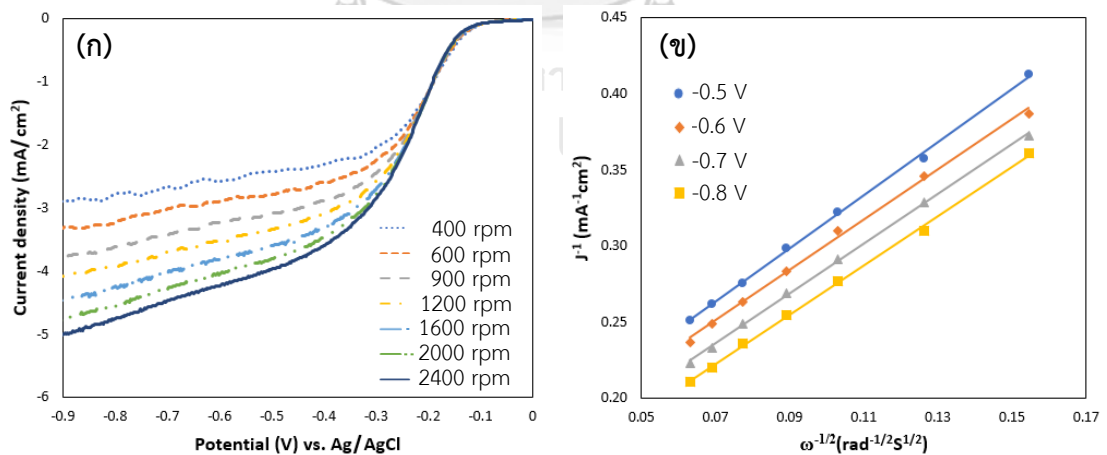
รูปที่ ค.6 (ก) กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 5 มิลลิตร

7. นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 10 มิลลิลิตร



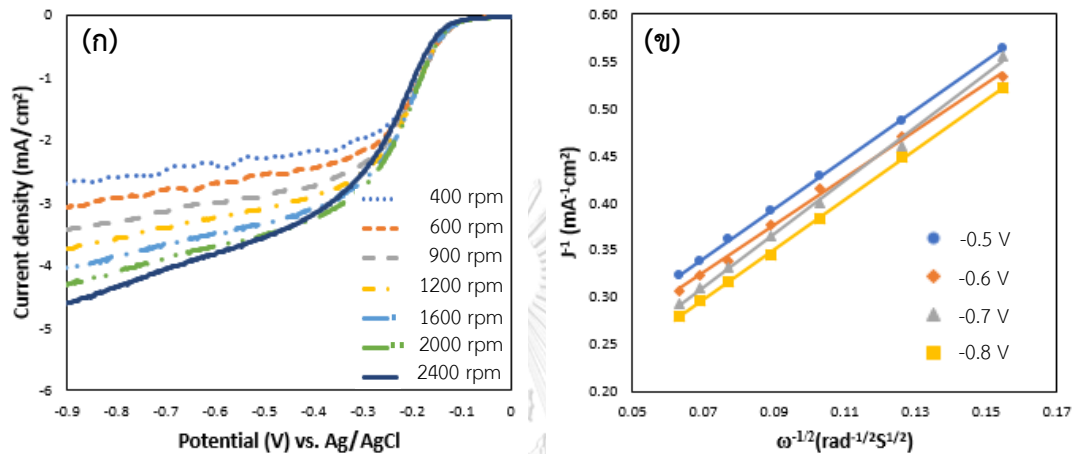
รูปที่ ค.7 (ก) กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 10 มิลลิลิตร

8. นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร



รูปที่ ค.8 (ก) กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 15 มิลลิลิตร

9. นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 20 มิลลิลิตร

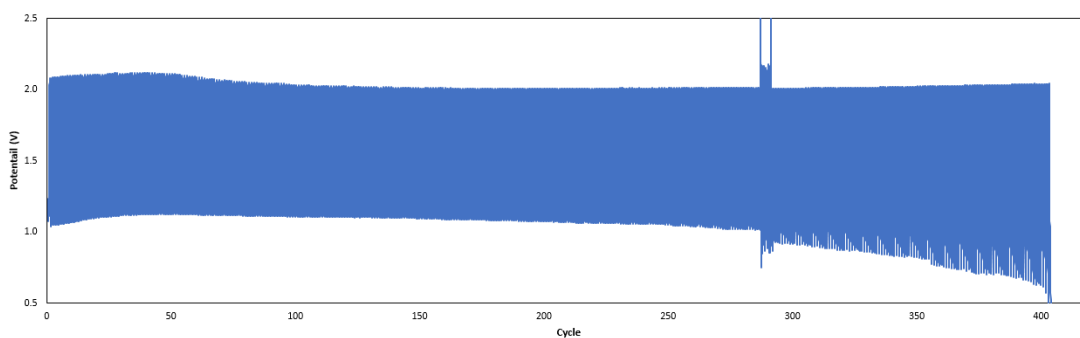


รูปที่ ค.9 (ก) กราฟ Linear-sweep voltammetry ปฏิบัติการเกิดออกซิเจนที่ความเร็วรอบ 400 ถึง 2,400 รอบต่อนาที และ (ข) กราฟ Koutecky-Levich ที่ความต่างศักย์ต่าง ๆ ของนิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนที่ปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 20 มิลลิลิตร

ภาคผนวก ง

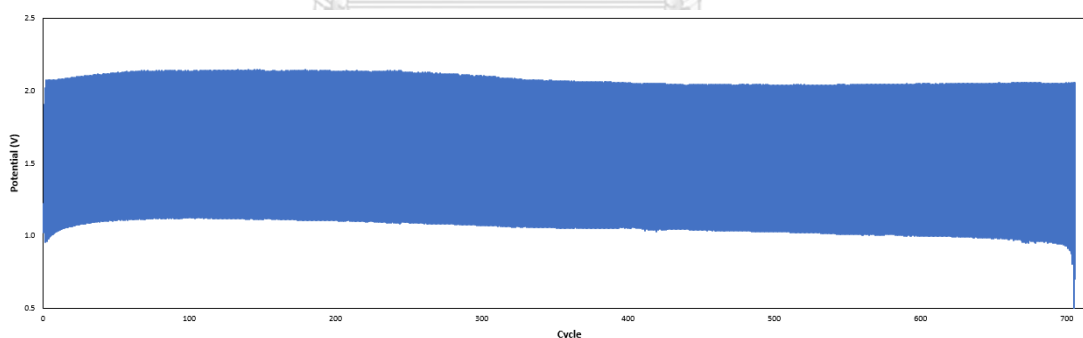
ผลการทดลองประจุและจ่ายกระแสไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์ 20 เปอร์เซ็นต์ แพลทินัมบนคาร์บอน

1. แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้เหล็กโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณน้ำหนัก 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



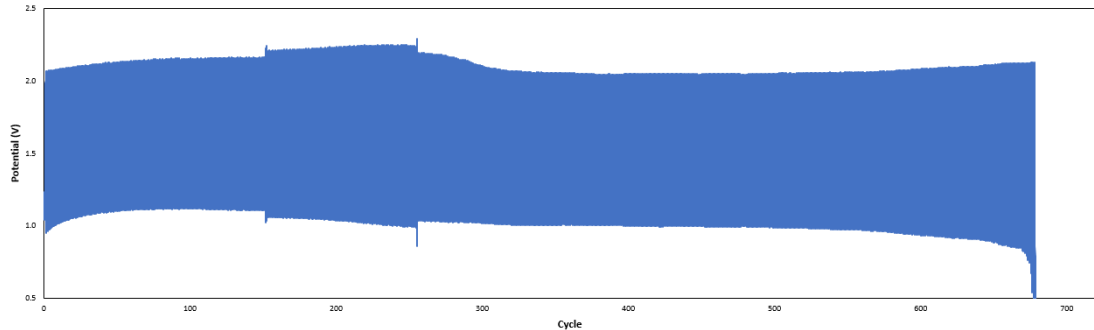
รูปที่ ง.1 กราฟการจ่ายและประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้เหล็กโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณน้ำหนัก 1 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

2. แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้เหล็กโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณน้ำหนัก 2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



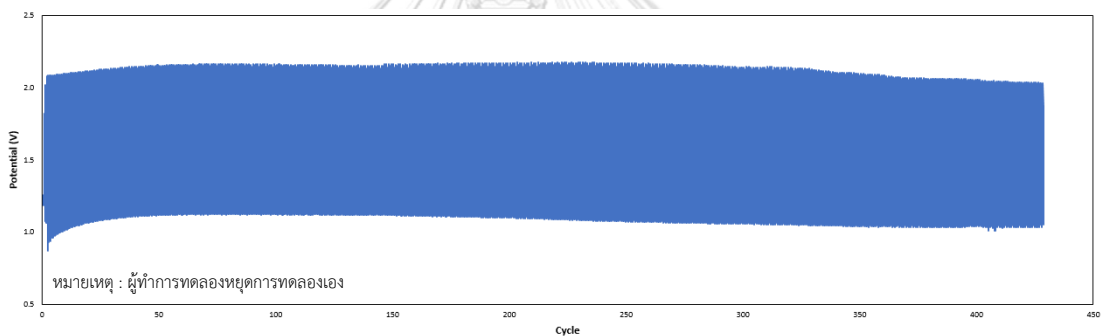
รูปที่ ง.2 กราฟการจ่ายและประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้เหล็กโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณน้ำหนัก 2 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

3. แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ никเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณน้ำหนัก 3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



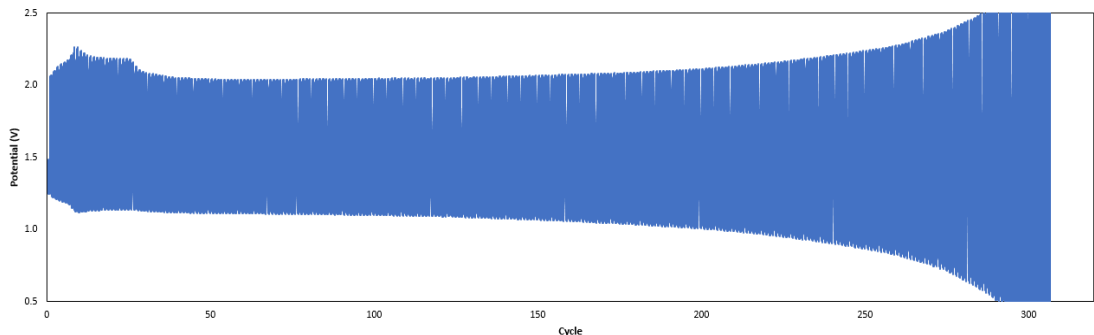
รูปที่ ง.3 กราฟการจ่ายและประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณน้ำหนัก 3 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร

4. แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ ง.4 กราฟการจ่ายและประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ นิกเกิลโคบอลต์ซัลไฟด์บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน

5. แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้ แพลทินัมบนคาร์บอน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ ง.5 กราฟการจ่ายและประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้แพลทินัมบนคาร์บอน

บรรณานุกรม

1. Li, Y.; Dai, H., *Recent advances in zinc-air batteries*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(15): p. 5257-5275.
2. Zhu, A. L.; Wilkinson, D. P.; Zhang, X.; Xing, Y.; Rozhin, A. G.; Kulinich, S. A., *Zinc regeneration in rechargeable zinc-air fuel cells—A review*. Journal of Energy Storage, 2016. **8**: p. 35-50.
3. Haas, O.; Holzer, F.; Müller, K.; Müller, S., *Metal/Air Batteries: the Zinc Air Case*. Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications, 2003. **1**: p. 382-408.
4. Osgood, H.; Devaguptapu, S. V.; Xu, H.; Cho, J.; Wu, G., *Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media*. Nano Today, 2016. **11**(5): p. 601-625.
5. Wu, J.; Dou, S.; Shen, A.; Wang, X.; Ma, Z.; Ouyang, C.; Wang, S., *One-step hydrothermal synthesis of NiCo₂S₄-rGO as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(48): p. 20990-20995.
6. Gür, T. M., *Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage*. Energy & Environmental Science, 2018. **11**(10): p. 2696-2767.
7. David, L.; Thomas, B. R., *Handbooks of Batteries*. 2001. p. 7.1-7.11.
8. R M Dell, D. A. J. R., *Understanding Batteries*. Vol. 1. 2001. 21.
9. Wang, C. L.; Yu, Y. C.; Niu, J. J.; Liu, Y. X.; Bridges, D.; Liu, X. Q.; Pooran, J.; Zhang, Y. F.; Hu, A. M., *Recent Progress of Metal-Air Batteries-A Mini Review*. Applied Sciences-Basel, 2019. **9**(14): p. 22.
10. Zhang, X. G., *Fibrous zinc anodes for high power batteries*. Journal of Power Sources, 2006. **163**(1): p. 591-597.
11. Drillet, J. F.; Adam, M.; Barg, S.; Herter, A.; Koch, D.; Schmidt, V. M.; Wilhelm, M., *Development of a Novel Zinc/Air Fuel Cell with a Zn Foam Anode, a PVA/KOH*

- Membrane and a MnO₂/SiOC-based Air Cathode*. ECS Transactions, 2010. **28**(32): p. 13-24.
12. Arora, P.; Zhang, Z., *Battery Separators*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4419-4462.
 13. Kritzer, P.; Cook, J., *Nonwovens as Separators for Alkaline Batteries An Overview*. Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**: p. A481-A494.
 14. Yu, X.; Manthiram, A., *A Voltage-Enhanced, Low-Cost Aqueous Iron–Air Battery Enabled with a Mediator-Ion Solid Electrolyte*. ACS Energy Letters, 2017. **2**(5): p. 1050-1055.
 15. Lee, J.-S.; Tai Kim, S.; Cao, R.; Choi, N.-S.; Liu, M.; Lee, K. T.; Cho, J., *Metal-Air Batteries: Metal–Air Batteries with High Energy Density: Li–Air versus Zn–Air (Adv. Energy Mater. 1/2011)*. Advanced Energy Materials, 2011. **1**(1): p. 2-2.
 16. Si, F.; Zhang, Y.; Yan, L.; Zhu, J.; Xiao, M.; Liu, C.; Xing, W.; Zhang, J., *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, in *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, W. Xing, G. Yin, and J. Zhang, Editors. 2014, Elsevier: Amsterdam. p. 133-170.
 17. Tahir, M.; Pan, L.; Idrees, F.; Zhang, X.; Wang, L.; Zou, J.-J.; Wang, Z. L., *Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review*. Nano Energy, 2017. **37**: p. 136-157.
 18. Feng, L.; Sun, X.; Yao, S.; Liu, C., *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*. 2014. 67-132.
 19. Smith, A. T.; LaChance, A. M.; Zeng, S.; Liu, B.; Sun, L., *Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites*. Nano Materials Science, 2019. **1**(1): p. 31-47.
 20. Xu, H.; Ma, L.; Jin, Z., *Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications*. Journal of Energy Chemistry, 2018. **27**(1): p. 146-160.
 21. Seo, S.; Yoon, Y.; Junghyun, L.; Park, Y.; Lee, H., *Nitrogen-Doped Partially Reduced Graphene Oxide Rewritable Nonvolatile Memory*. ACS nano, 2013. **7**.
 22. Wang, X.; Sun, G.; Routh, P.; Kim, D.-H.; Huang, W.; Chen, P., *Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(20): p. 7067-7098.

23. Zhang, Z.; Wang, X.; Cui, G.; Zhang, A.; Zhou, X.; Xu, H.; Gu, L., *NiCo₂S₄ sub-micron spheres: an efficient non-precious metal bifunctional electrocatalyst*. *Nanoscale*, 2014. **6**(7): p. 3540-3544.
24. Fan, Y.-M.; Liu, Y.; Liu, X.; Liu, Y.; Fan, L.-Z., *Hierarchical porous NiCo₂S₄-rGO composites for high-performance supercapacitors*. *Electrochimica Acta*, 2017. **249**: p. 1-8.
25. Pendashteh, A.; Palma, J.; Anderson, M.; Marcilla, R., *NiCoMnO₄ nanoparticles on N-doped graphene: Highly efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction/evolution reactions*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017. **201**: p. 241-252.
26. AAn, T.; Ge, X.; Hor, T. S. A.; Goh, F. W. T.; Geng, D.; Du, G.; Zhan, Y.; Liu, Z.; Zong, Y., *Co₃O₄ nanoparticles grown on N-doped Vulcan carbon as a scalable bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc-air batteries*. *RSC Advances*, 2015. **5**(92): p. 75773-75780.
27. Wang, M.; Huang, J.; Wang, M.; Zhang, D.; Zhang, W.; Li, W.; Chen, J., *Co₃O₄ nanorods decorated reduced graphene oxide composite for oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte*. *Electrochemistry Communications*, 2013. **34**: p. 299-303.
28. Zhang, X.; Li, J.; Sun, Y.; Li, Z.; Liu, P.; Liu, Q.; Tang, L.; Guo, J., *N-doped reduced graphene oxide supported mixed Ni₂PCoP realize efficient overall water electrolysis*. *Electrochimica Acta*, 2018. **282**: p. 626-633.
29. Hsiao, M.-C.; Ma, C.-C. M.; Chiang, J.-C.; Ho, K.-K.; Chou, T.-Y.; Xie, X.; Tsai, C.-H.; Chang, L.-H.; Hsieh, C.-K., *Thermally conductive and electrically insulating epoxy nanocomposites with thermally reduced graphene oxide-silica hybrid nanosheets*. *Nanoscale*, 2013. **5**(13): p. 5863-5871.
30. Wang, F.; Li, G.; Zhou, Q.; Zheng, J.; Yang, C.; Wang, Q., *One-step hydrothermal synthesis of sandwich-type NiCo₂S₄@reduced graphene oxide composite as active electrode material for supercapacitors*. *Applied Surface Science*, 2017. **425**: p. 180-187.
31. Han, X.; Wu, X.; Zhong, C.; Deng, Y.; Zhao, N.; Hu, W., *NiCo₂S₄ nanocrystals anchored on nitrogen-doped carbon nanotubes as a highly efficient bifunctional*

- electrocatalyst for rechargeable zinc-air batteries*. *Nano Energy*, 2017. **31**: p. 541-550.
32. Liu, Q.; Jin, J.; Zhang, J., *NiCo₂S₄@graphene as a Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution Reactions*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013. **5**(11): p. 5002-5008.
33. Prabu, M.; Ketpang, K.; Shanmugam, S., *Hierarchical nanostructured NiCo₂O₄ as an efficient bifunctional non-precious metal catalyst for rechargeable zinc-air batteries*. *Nanoscale*, 2014. **6**(6): p. 3173-3181.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	พรพิพัฒน์ สุวรรณรักษ์
วัน เดือน ปี เกิด	7 กันยายน 1992
สถานที่เกิด	สมุทรสาคร
วุฒิการศึกษา	พ.ศ.2558 วศ.บ. (ปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์), มหาวิทยาลัยศิลปากร, นครปฐม
ที่อยู่ปัจจุบัน	108/24 ม.5 ต.คลองมะเดื่อ อ.กระทุ่มแบน จ.สมุทรสาคร
ผลงานตีพิมพ์	บทความวิจัย. (นำเสนอโปสเตอร์). (7-9 ตุลาคม 2562). NiCo ₂ S ₄ /N-rGO as a Bifunctional Oxygen Reaction Electrocatalyst for Rechargeable Zinc-air Batteries. ในงานประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 45 (หน้า 513-517). เชียงราย: มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง