

การเตรียมแมงกานีสไดออกไซด์บนผิวแมกนีเซียม/แกรไฟต์ในโตรเจนและซัลเฟอร์ของข้าวแคโทด
แบบเตอรีสังกะสีไอออน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF MANGANESE DIOXIDE ON MXENE/N, S DOPED GRAPHENE SURFACE
OF ZINC ION BATTERY CATHODE



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science

Field of Study of Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมแมงกานีสไดออกไซด์บนผิวแมกนีเซียม/แกรไฟต์ ไนโตรเจนและซัลเฟอร์ของข้าวแคโทดแบตเตอรี่สังกะสี ไอออน
โดย	น.ส.ภัสฐิรา แก้วพิจิตร
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	อาจารย์ ดร.ประสิทธิ์ พัฒนະนุวัฒน์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.เจียเขียน ฉิน

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณะบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวงษ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุญโชติ เผ่าสวัสดิ์รณรงค์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.ประสิทธิ์ พัฒนະนุวัฒน์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร.เจียเขียน ฉิน)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ดวงดาว อัจจงค์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.อภิสิทธิ์ โฆษิตชัยยงค์)

ภัสริฐรา แก้วพิจิตร : การเตรียมแมงกานีสไดออกไซด์บนผิวแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจน และซัลเฟอร์ของขั้วแคโทดแบตเตอรี่สังกะสีไอออน. (PREPARATION OF MANGANESE DIOXIDE ON MXENE/N, S DOPED GRAPHENE SURFACE OF ZINC ION BATTERY CATHODE) อ.ที่ปรึกษาหลัก : อ. ดร.ประสิทธิ์ พัฒนนะนุวัฒน์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.เจียเขียน ฉิน

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าแมงกานีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ เพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน โดยแมกซีนถูกเตรียมจากไทเทเนียมออกไซด์ผ่านการสกัดขั้นได้สำเร็จ นอกจากนี้แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ถูกเตรียมได้จากแกรไฟต์ด้วยวิธีของฮัมเมอร์และนำมารีฟลักซ์กับไทโอยูเรีย จากนั้นผู้วิจัยได้ทำการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของขั้วไฟฟ้าแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ให้ค่าการเก็บประจุไฟฟ้าสูงสุด โดยศึกษาที่อัตราส่วนของแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ 100:0, 95:5 และ 90:10 พบว่าที่กระแส 1 แอมแปร์ต่อกรัม แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ 95:5 มีค่าความจุจำเพาะของการกักเก็บพลังงานสูงสุดเท่ากับ 573 ฟารัดต่อกรัม ทำให้สามารถสรุปได้ว่าขั้วไฟฟ้าแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่เหมาะสมที่สุดคือที่อัตราส่วน 95:5 จากนั้นนำอัตราส่วนดังกล่าวมาผสมกับแมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเคลต้าที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล และขึ้นรูปเซลล์แบตเตอรี่สังกะสีไอออน ศึกษาที่อัตราส่วนของแมงกานีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ 80:20, 85:15, 90:10 และ 95:5 พบว่าค่าความจุจำเพาะของการกักเก็บพลังงานที่กระแส 0.1 แอมแปร์ต่อกรัมมีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตามผู้วิจัยได้ทำการทดสอบเสถียรภาพต่อรอบของเซลล์แบตเตอรี่ดังกล่าวจำนวน 500 รอบ พบว่าแมงกานีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ 80:20 สามารถรักษาเสถียรภาพทางไฟฟ้าได้ดีที่สุด โดยสามารถคงค่าเก็บประจุพลังงานได้ถึง 42 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อกรัม หลังการใช้งาน 500 รอบ ทำให้สรุปได้ว่าขั้วไฟฟ้าแคโทดที่เหมาะสมที่สุดในการนำมาใช้เป็นแบตเตอรี่สังกะสีไอออนคือ แมงกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ 80:20

สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิ ลายมือชื่อนิสิต

เมอร์

ปีการศึกษา 2562 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6072148823 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: MXene, N S doped graphene, Manganese dioxide, Supercapacitor,
Zinc-ion battery

Pusthira Kaewpijit : PREPARATION OF MANGANESE DIOXIDE ON MXENE/N, S
DOPED GRAPHENE SURFACE OF ZINC ION BATTERY CATHODE. Advisor:
Prasit Pattanauwat, Ph.D. Co-advisor: Jiaqian Qin, Ph.D.

The purpose of this research is to determine the optimum ratio of manganese dioxide/MXene/N, S doped graphene for using as cathode of zinc ion battery. Titanium carbide (MXene) was synthesized from titanium aluminum carbide (Ti_3AlC_2) via etching process. Furthermore, N, S doped graphene (NSG) were prepared from graphite by Hummers' method and reflux reaction with thiourea. The ratio of MXene/NSG electrodes at 100:0, 95:5 and 90:10 were studied the electro-capacitor behavior. It was found that the MXene/NSG electrode at 95:5 was the greatest specific capacitance of 573 F/g at 1 A/g. Therefore, it can be concluded that MXene/NSG electrode at 95:5 is the most suitable ratio for use as a capacitor material. Then, MXene/NSG mixture at 95:5 was mixed with manganese dioxide (MnO_2) that was synthesized by hydrothermal method. For electrochemical evaluation, the ratio of MnO_2 /MXene/NSG electrodes at 80:20, 85:15, 90:10 and 95:5 were tested in CR2032 coin cells. The specific capacity of all samples at 0.1 A/g were not significantly different. However, the results from galvanostatic charge-discharge technics revealed that MnO_2 /MXene/SNG at 80:20 performed the highly stable cycling performance and demonstrated the highest the specific capacity of 42 mAh/g after 500 cycles. It can be concluded that the most suitable cathode electrode for zinc ion batteries is MnO_2 and MXene/SNG cathode at 80:20.

Field of Study: Petrochemistry and
Polymer Science

Student's Signature

Academic Year: 2019

Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งใจไว้ได้อย่างสมบูรณ์ เพราะได้รับความร่วมมือจากบุคคลหลายท่าน ทั้งในเรื่องคำแนะนำด้านวิชาการ ความเอื้อเฟื้อในด้านอุปกรณ์ สารเคมี เครื่องมือและสถานที่ทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งยังได้รับความช่วยเหลือและคำแนะนำจากผู้ทรงคุณวุฒิด้านต่าง ๆ เป็นอย่างดี ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบคุณบุคคล และหน่วยงานที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

1. ดร.ประสิทธิ์ พัฒนะนิววัฒน์ และ ดร. Jiaqian Qin อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลักและอาจารย์ที่ปรึกษา รอง ที่ให้โอกาสผู้วิจัยครั้งนี้ รวมทั้งให้ความรู้ คำปรึกษา คำแนะนำ และการสนับสนุนทางวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย ตลอดจนถึงการเอาใจใส่ สละเวลาในการตรวจสอบ แก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์เป็นอย่างดีมาโดยตลอด

2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุญโชติ เผ่าสวัสดิ์ยรรยง ที่สละเวลามาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์และคอยคำแนะนำทางวิชาการในการทำงานวิจัย

3. รองศาสตราจารย์ ดร. รจนา พรประเสริฐสุข, รองศาสตราจารย์ ดร. ดวงดาว อางองค์ และ ดร. อภิลิทธิ์ โฆษิตชัยยงค์ที่สละเวลามาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์และคอยคำแนะนำทางวิชาการในการทำงานวิจัย

4. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อสถานที่เครื่องมือ และอุปกรณ์ในการทำวิจัย

5. รุ่นพี่ เพื่อน และบุคลากรในหลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ และภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุกคนที่คอยให้คำปรึกษา และช่วยเหลือเอื้อเฟื้อเป็นอย่างดี

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณกราบบิดา มารดา ที่ให้การสนับสนุน และคอยให้กำลังใจในการทำวิจัยครั้งนี้ให้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี และขอขอบคุณอาจารย์ทุก ๆ ท่านที่ช่วยให้ความรู้ให้แก่ข้าพเจ้าจนสามารถสร้างสรรค์วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จ

ภัสฐิรา แก้วพิจิตร

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฅ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 มูลเหตุจูงใจ และที่มาของโครงการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตการวิจัย.....	2
บทที่ 2 วารสารปริทัศน์.....	3
2.1 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด.....	3
2.1.1 ลักษณะและคุณสมบัติทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวด	3
2.1.2 กลไกการทำงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวด.....	4
2.1.2.1 ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น.....	4
2.1.2.2 ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบซูโดคาปาร์ปาซิเตอร์.....	5
2.1.3 แนวทางการวิจัยและพัฒนาตัวเก็บประจุยิ่งยวด	7
2.2 แบตเตอรี่.....	8
2.2.1 ลักษณะและคุณสมบัติทั่วไปของแบตเตอรี่.....	8
2.2.2 ประเภทของแบตเตอรี่	9
2.2.2.1 แบตเตอรี่ชนิดปฐมภูมิ.....	9
2.2.2.2 แบตเตอรี่ชนิดทุติยภูมิ.....	9

2.2.3 แนวทางการวิจัยและพัฒนาแบตเตอรี่.....	9
2.2.3.1 แบตเตอรี่โลหะไอออน.....	9
2.3 แมกซีน.....	13
2.3.1 การสังเคราะห์แมกซีน.....	13
แมกซีนได้รับความสนใจในหมู่นักวิจัยเป็นอย่างมาก เนื่องจากโครงสร้างที่มีลักษณะคล้าย.....	14
2.4 แกรฟีน.....	16
2.4.1 การสังเคราะห์แกรฟีน.....	16
2.5 เมมกานีสไดออกไซด์.....	18
2.5.1 การสังเคราะห์เมมกานีสไดออกไซด์ชนิดเคลือบ.....	19
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	22
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	22
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง ชั้นรูป และวิเคราะห์การทดลอง.....	23
3.3 แผนการดำเนินงานและแผนงานวิจัย (Flow chart).....	25
3.3.1 แผนงานวิจัยการศึกษาการเตรียมแบตเตอรี่เซลล์แบตเตอรี่ CR2302 ในระบบสังกะสี- เมมกานีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์.....	25
3.3.2 แผนงานวิจัยการเตรียมขั้วแคโทดเมมกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจน และซัลเฟอร์.....	26
3.4 ขั้นตอนการทดลอง.....	27
3.4.1 สังเคราะห์แมกซีนจากไทเทเนียมออกไซด์ด้วยวิธีการสัปดาห์.....	27
3.4.2 สังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์.....	27
3.4.2.1 การเตรียมแกรไฟต์ออกไซด์.....	27
แกรไฟต์ออกไซด์ถูกเตรียม.....	27
3.4.2.2 การเตรียมแกรฟีนออกไซด์.....	27
3.4.2.3 การเตรียมแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์.....	28

3.4.3 การเตรียมของผสมแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในอัตราส่วนต่าง ๆ	28
3.4.4 การขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดด้วยสารละลายผสมของแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ด้วยวิธีการหล่อหยด	28
3.4.5 การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล	29
3.4.6 การขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าด้วยแมงกานีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์บนกระดาษคาร์บอน	29
3.4.7 การขึ้นรูปเซลล์แบตเตอรี่ CR2302 ในระบบสังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์	30
3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมี	31
3.5.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	31
3.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์	32
3.5.3 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	33
3.5.4 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมี	34
3.5.4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยไซคลิกโวลแทมเมตรี	34
3.5.4.2 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ	35
3.5.4.3 การวิเคราะห์เสถียรภาพต่อรอบ	36
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	38
4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของไทเทเนียมออกไซด์และแมกซีน	38
4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟร็กชัน	38
4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	39
4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์	41
4.2.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	41

4.2.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัญญาณวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	42
4.2.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน	43
4.3 ผลการเตรียมขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในอัตราส่วน 95:5	45
4.3.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัญญาณวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	45
4.3.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ	47
4.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของแมกนีสไดออกไซด์	49
4.4.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัญญาณวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	49
4.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน	50
4.5 ตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์	50
4.5.1 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยไซคลิกโวลแทมเมตรี	50
4.5.2 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ	52
4.5.3 การวิเคราะห์ค่าความจุจำเพาะของการกักเก็บพลังงาน	54
4.6 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ CR2032 ในระบบสังกะสี-แมกนีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์	56
4.6.1 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยไซคลิกโวลแทมเมตรี	56
4.6.2 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ	57
4.6.3 การวิเคราะห์สมบัติไฟฟ้าเคมีด้วยการทดสอบเสถียรภาพต่อรอบ	60
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ	62
5.1 สรุปผลการทดลอง	62
5.1.1 การสังเคราะห์แมกซีนจากไทเทเนียมออกไซด์	62

5.1.2 การสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์จากผงแกรไฟต์.....	62
5.1.3 การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากแมงกานีสซัลเฟตมอนอไฮเดรตและ โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต	62
5.1.4 การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์	63
5.1.5 การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของขั้วแคโทดของแมงกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/ รฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน CR2032.....	63
5.2 ข้อเสนอแนะ	63
บรรณานุกรม	70
ประวัติผู้เขียน	72



สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 ตารางเรโกเน (Ragone chart) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการจ่ายพลังงานและการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้า.....	4
รูปที่ 2.2 กลไกการเก็บประจุของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น	5
รูปที่ 2.3 กลไกการเก็บประจุของตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบซูโดคาปาร์ปาซิเตอร์.....	6
รูปที่ 2.4 ประเภทของตัวเก็บประจุ.....	7
รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการสังเคราะห์ฟิล์มบางของแมกซีน/แกรฟีน.....	8
รูปที่ 2.6 ความสามารถในการเก็บพลังงานและประสิทธิภาพต่อรอบของการอัด-คายประจุของแบตเตอรี่ลิเธียมวานาเดียมออกไซด์-สังกะสีไอออน	11
รูปที่ 2.7 ค่าความจุจำเพาะของแบตเตอรี่ไฟโรวานาเดต-สังกะสีที่ได้จากเทคนิคกลวงโนสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ ที่ความหนาแน่นกระแส 50 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม.....	12
รูปที่ 2.8 ตัวอย่างโครงสร้างการสัดชั้นอลูมิเนียมของไทเทเนียมอลูมิเนียมคาร์ไบด์.....	13
รูปที่ 2.9 ผลพิสูจน์เอกลักษณ์ของความสำเร็จในการสัดชั้นของแมกซีน.....	14
รูปที่ 2.10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของ (a, b) ฟิล์มแมกซีน, แผ่นฟิล์มแมกซีนที่ถูกแช่ด้วยไฮดราซีนมอนอไฮเดรต (c, d) 40 และ (e, f) 80 ไมโครลิตร.....	15
รูปที่ 2.11 โครงสร้างของแกรฟีน.....	16
รูปที่ 2.12 ขั้นตอนการสังเคราะห์แกรฟีน.....	17
รูปที่ 2.13 FT-IR สเปกตรัมของ (a) แกรฟีน, แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ถูกสังเคราะห์จากอัตราส่วนของแกรฟีนออกไซด์และไทโอยูเรียเท่ากับ (b) 1:10, (c) 1:15 และ (d) 1:20.....	18
รูปที่ 2.14 โครงสร้างผลึกของแมงกานีสไดออกไซด์.....	19

รูปที่ 2.15 (a) XRD pattern ,(b) ภาพถ่ายจาก SEM และ (c) ภาพถ่ายจาก TEM ของแมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเคลตต้า.....	20
รูปที่ 2.16 กราฟจาก (a) เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี, (b) กัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ, (c) เสถียรภาพต่อรอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 83 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม และ (d) อัตราการคายประจุของแบตเตอรี่แมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเคลตต้า-สังกะสี.....	21
รูปที่ 3.1 ส่วนประกอบของถ่านชนิดกระดูก.....	31
รูปที่ 3.2 เครื่องฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ รุ่น Nicolet 6700 ยี่ห้อ Thermo.....	32
รูปที่ 3.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รุ่น D8 Advance ยี่ห้อ Bruker.....	33
รูปที่ 3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JSM-6610LV ยี่ห้อ JEOL.....	34
รูปที่ 3.5 เครื่องทดสอบสมบัติไฟฟ้าเคมี Autolab Potentiostat/Galvanostat รุ่น PGSTAT-30 ยี่ห้อ Metrohm Autolab.....	36
รูปที่ 3.6 เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ ยี่ห้อ Neware.....	37
รูปที่ 4.1 XRD pattern ของไทเทเนียมออกไซด์และแมกนีเซียม.....	39
รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายทางสัณฐานวิทยาจาก SEM ของ (a) ไทเทเนียมออกไซด์ก่อนการสกัดชั้น (b) ไทเทเนียมออกไซด์ที่ผ่านการสกัดชั้นก่อน และ (c) หลังการแช่ไดเมทิลซัลฟอกไซด์.....	40
รูปที่ 4.3 FT-IR spectrum ของแกรไฟต์ แกรไฟต์ออกไซด์ และแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์.....	41
รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายทางสัณฐานวิทยาจาก SEM ของ (a) นิกเกิลโฟม (b) นิกเกิลโฟมที่ถูกเคลือบด้วยแมกนีเซียมและ (c) นิกเกิลโฟมที่ถูกเคลือบด้วยแมกนีเซียม/แกรฟีนในอัตราส่วน 95:5.....	43

รูปที่ 4.5 XRD pattern ของ (a) แกรไฟต์ แกรฟีนออกไซด์ แกรฟีน และ (b)แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์.....	44
รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายทางสัณฐานวิทยาจาก SEM ของ (a) นิกเกิลโพลีเมอร์ (b) นิกเกิลโพลีเมอร์ที่ถูกเคลือบด้วยแมกซีนและ (c) นิกเกิลโพลีเมอร์ที่ถูกเคลือบด้วยแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในอัตราส่วน 95:5 ที่กำลังขยาย 50 เท่า.	46
รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายทางสัณฐานวิทยาจาก SEM ของ (a) แมกซีน และ (b) แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในอัตราส่วน 95:5 บนนิกเกิลโพลีเมอร์ ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.....	47
รูปที่ 4.8 สเปกตรัม EDX ของของแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในอัตราส่วน 95:5 บนนิกเกิลโพลีเมอร์.....	48
รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายทางสัณฐานวิทยาจาก SEM ของแมกซีนไดออกไซด์ชนิดเดลต้า.....	49
รูปที่ 4.10 XRD pattern ของแมกซีนไดออกไซด์ชนิดเดลต้า.....	50
รูปที่ 4.11 กราฟไซคลิกโวลแทมเมตริกของ (a) ขั้วไฟฟ้าแมกซีน แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 95:5 และ 90:10 ที่อัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และ (b) แมกซีน และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนในอัตราส่วน (c) 95:5 และ (d) 90:10 ที่อัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ 10 ถึง 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที.....	52
รูปที่ 4.12 กราฟแสดงกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จของ (a) ขั้วไฟฟ้าแมกซีน แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 95:5 และ 90:10 ที่ความหนาแน่นกระแส 1 แอมแปร์ต่อกรัม และ (b) แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 95:5 ที่ความหนาแน่นกระแส 1 ถึง 10 แอมแปร์ต่อกรัม.....	54
รูปที่ 4.13 กราฟค่าความจุจำเพาะของแมกซีน แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 95:5 และ 90:10 ที่ได้จากเทคนิค (a) ไซคลิกโวลแทมเมตริก และ (b) กัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ.....	55

รูปที่ 4.14 กราฟไซคลิกโวลแทมเมตริกซ์ของ (a) ขั้วไฟฟ้าแคโทดของแมงกานีสและแมกนีเซียม/แกรไฟต์
 เจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 80:20, 85:15, 90:10 และ 95:5 ที่อัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์
 0.1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และ (b) ขั้วไฟฟ้าแคโทดของแมงกานีสและแมกนีเซียม/แกรไฟต์เจือไนโตรเจนใน
 อัตราส่วน 80:20 รอบการทดสอบที่ 1 และ 2.....57

รูปที่ 4.15 กราฟกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จของ (a) ขั้วไฟฟ้าแคโทดแมงกานีสและแมกนีเซียม/แกร
 ฟไฟต์เจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 80:20, 85:15, 90:10 และ 95:5 ที่ความหนาแน่นกระแส 0.05
 แอมแปร์ต่อกรัม และขั้วไฟฟ้าแคโทดแมงกานีสและแมกนีเซียม/แกรไฟต์เจือไนโตรเจนในอัตราส่วน (b)
 80:20, (c) 85:15, (d) 90:10 และ (e) 95:5 ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ.....59

รูปที่ 4.17 (a) แสดงค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าแคโทดแมงกานีส และแมงกานีสและแมกนีเซียม/แกร
 ฟไฟต์เจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 80:20, 85:15, 90:10 และ 95:5 ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1
 แอมแปร์ต่อกรัม จำนวน 500 รอบ และ (b) แสดงความร้อยละประสิทธิภาพการชาร์จของแมงกานีส
 และแมกนีเซียม/แกรไฟต์เจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 80:20 จำนวน 500 รอบ.....61

รูปที่ 4.16 แสดงค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าแคโทดแมงกานีส และแมงกานีสและแมกนีเซียม/แกรไฟต์
 เจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 80:20, 85:15, 90:10 และ 95:5 ที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 ถึง 0.1
 แอมแปร์ต่อกรัม.....60

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.4.1 ปริมาณแมกนีเซียม แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ใช้ในอัตราส่วนต่าง ๆ.....	28
ตาราง 3.4.2 ปริมาณแมกนีเซียม แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ใช้ในอัตราส่วนต่าง ๆ.....	30
ตารางที่ 3.4.3 ความหนา และรัศมีของส่วนประกอบของแบตเตอรี่ CR2032.....	30



บทที่ 1

บทนำ

1.1 มลเหตุจูงใจ และที่มาของโครงการวิจัย

ในปัจจุบันความต้องการในการใช้พลังงาน โดยเฉพาะพลังงานไฟฟ้ามีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเรื่อย ๆ เนื่องจากพลังงานไฟฟ้าถือเป็นอีกหนึ่งสิ่งที่สำคัญในการดำรงชีวิตและพัฒนาคุณภาพชีวิตให้กับมนุษย์และสิ่งมีชีวิต เนื่องจากพลังงานไฟฟ้าช่วยอำนวยความสะดวก สร้างความสะดวกสบาย และช่วยพัฒนาเทคโนโลยีด้านการสื่อสาร คมนาคม การศึกษา รวมไปถึงการพัฒนาเศรษฐกิจและเพิ่มผลผลิตทางการเกษตรได้อีกด้วย อย่างไรก็ตามเมื่อความต้องการในการใช้พลังงานไฟฟ้ามีมากขึ้น อุปกรณ์สำหรับการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าก็เป็นสิ่งที่สำคัญ โดยการผลิตและพัฒนาอุปกรณ์สำหรับกักเก็บประจุไฟฟ้าให้มีความสามารถในการเก็บประจุได้มาก และจ่ายไฟได้อย่างรวดเร็ว ต้นทุนต่ำ ภายใต้ความปลอดภัยถือเป็นโจทย์ที่ท้าทายของนักวิจัยเป็นอย่างมาก อุปกรณ์ที่ใช้ในการกักเก็บประจุไฟฟ้า ยกตัวอย่างเช่น เซลล์เชื้อเพลิง, แบตเตอรี่, ตัวเก็บประจุ และตัวเก็บประจุยิ่งยวด เป็นต้น ซึ่งอุปกรณ์แต่ละชนิดล้วนมีคุณสมบัติและความสามารถในการกักเก็บและจ่ายประจุที่แตกต่างกันไป ทั้งนี้การเลือกใช้จึงขึ้นอยู่กับลักษณะการนำไปใช้งาน

แบตเตอรี่ชนิดทุติยภูมิเป็นหนึ่งในอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีความสามารถในการอัดและคายประจุซ้ำได้หลายครั้ง อีกทั้งยังมีความหนาแน่นของพลังงานสูง และสามารถใช้ได้นาน ซึ่งแบตเตอรี่ชนิดทุติยภูมิที่เป็นที่รู้จักกันดีคือ แบตเตอรี่ลิเธียมไอออน แม้ว่าแบตเตอรี่ลิเธียมจะมีความหนาแน่นพลังงานสูง แต่ก็ยังคงมีข้อจำกัดในเรื่องของความไวไฟ ความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และมีราคาแพง ในขณะที่เดียวกันแบตเตอรี่ตะกั่วกรดเป็นแบตเตอรี่ที่มีราคาต้นทุนต่ำ แต่ยังคงมีความหนาแน่นพลังงานต่ำและอายุการใช้งานสั้น อีกทั้งยังมีสารก่อมะเร็งอีกด้วย ดังนั้นแนวทางการคิดค้นและพัฒนาแบตเตอรี่ชนิดทุติยภูมิที่มีประสิทธิภาพและความปลอดภัยสูง แต่ต้นทุนต่ำยังเป็นหัวข้อที่ได้รับความสนใจและถูกคิดค้นอย่างต่อเนื่อง

การพัฒนาแบตเตอรี่โลหะไอออนชนิดอื่นเพื่อนำมาใช้ทดแทนแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนสามารถเลือกใช้โลหะได้หลายชนิด เช่น แมกนีเซียม อลูมิเนียม โซเดียม และสังกะสี เป็นต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งคือการเลือกใช้สังกะสีมาใช้เป็นขั้วแอโนดของแบตเตอรี่โลหะไอออน เนื่องจากราคาถูก หาง่าย มีค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ต่ำ ปลอดภัย ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนมักขึ้นอยู่กับวัสดุที่นำมาทำเป็นขั้วแคโทด ฉะนั้นต้องคำนึงถึงการเลือกวัสดุที่นำมาใช้สำหรับผลิตเป็นขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนด้วย

ซึ่งแมงกานีสไดออกไซด์เป็นอีกหนึ่งวัสดุที่มีความน่าสนใจในการเลือกใช้เป็นวัสดุสำหรับทำขั้วแคโทด โดยเฉพาะอย่างยิ่งคือแมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเดลต้า เนื่องจากมีลักษณะเป็นระนาบสองมิติคล้ายรังผึ้ง และมีโครงสร้างภายในกลวง ทำให้มีพื้นที่ผิวสูง เอื้อประโยชน์ต่อการเก็บประจุ ผู้วิจัยจึงเลือกที่จะศึกษาแมงกานีสไดออกไซด์มาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน และเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางไฟฟ้าของแบตเตอรี่แมงกานีสไดออกไซด์-สังกะสีไอออน ผู้วิจัยปรับปรุงพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยแมกซีน ซึ่งเป็นวัสดุโลหะคาร์ไบด์ที่ถูกสังเคราะห์มาจากไทเทเนียมออกไซด์ด้วยวิธีการสกัดชั้น มีคุณสมบัติที่โดดเด่นในด้านพื้นที่ผิวสูง เอื้อประโยชน์ในการกักเก็บประจุไฟฟ้าได้อย่างดี แต่อย่างไรก็ตามหลังจากที่แมกซีนสกัดชั้นออกแล้ว ชั้นของแมกซีนจะอ่อนแอลงและเกิด restacking ส่งผลให้ช่องว่างระหว่างระนาบและพื้นที่ผิวของแมกซีนลดลง ฉะนั้นผู้วิจัยจึงหาวิธีเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว โดยการนำแมกซีนมาผสมกับแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์ ซึ่งคาดว่าแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์สามารถแทรกตัวเข้าไปอยู่ระหว่างชั้นของแมกซีนเพื่อลดการเกิด restacking ได้ อีกทั้งยังช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวหน้าในการกักเก็บประจุไฟฟ้าของขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์สำหรับใช้งานแบตเตอรี่สังกะสีไอออน ดังนั้นโครงการวิจัยฉบับนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาและพัฒนาขั้วไฟฟ้าแคโทดของแมงกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์ในอัตราส่วนต่าง ๆ เพื่อใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตการวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาผลของสัดส่วนที่เหมาะสมของแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์จากอัตราส่วนต่าง ๆ ด้วยวิธีการหล่อหยด
- 1.2.2 ศึกษาผลของสัดส่วนที่เหมาะสมของแมงกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์ในจากอัตราส่วนต่าง ๆ เพื่อใช้งานในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

บทที่ 2

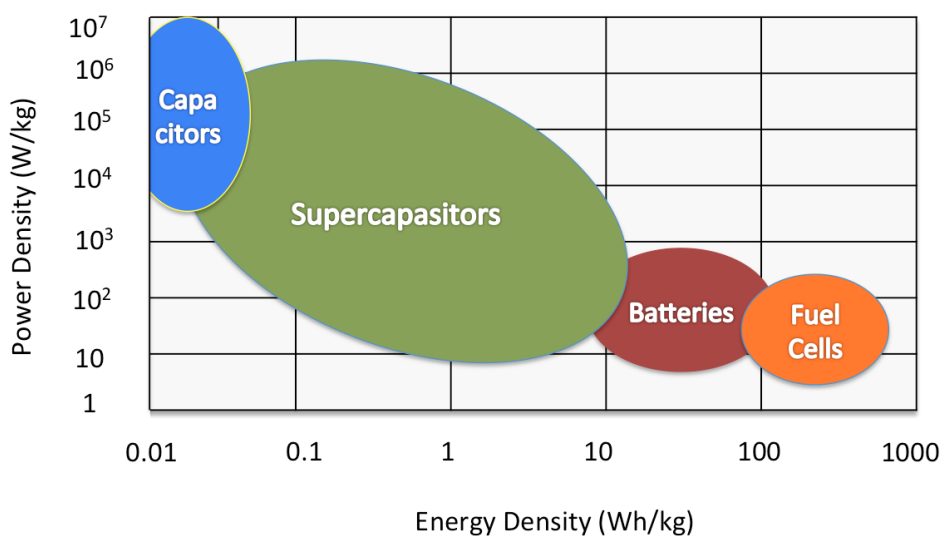
วารสารปริทัศน์

พลังงานไฟฟ้าถือได้ว่าเป็นหนึ่งสิ่งที่สำคัญเป็นอันดับต้น ๆ ของโลก และยิ่งทวีความสำคัญมากขึ้นเรื่อย ๆ เนื่องจากพลังงานไฟฟ้าถือเป็นพื้นฐานที่สำคัญสำหรับการดำรงชีวิต และพัฒนาคุณภาพชีวิตของมนุษย์และสิ่งมีชีวิต ซึ่งปฏิเสธไม่ได้เลยว่าปัจจุบันพลังงานไฟฟ้าอยู่รอบ ๆ ตัวเราในทุกหนแห่ง สร้างความสะดวกสบาย อีกทั้งยังช่วยพัฒนาเทคโนโลยีด้านการสื่อสาร คมนาคม การศึกษา รวมไปถึงการพัฒนาเศรษฐกิจและเพิ่มผลผลิตทางการเกษตรได้อีกด้วย แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อความต้องการในการใช้พลังงานไฟฟ้ามีมากยิ่งขึ้น การพัฒนาอุปกรณ์สำหรับกักเก็บประจุไฟฟ้าให้มีความสามารถในการเก็บประจุได้มาก และจ่ายไฟได้อย่างรวดเร็ว ภายใต้อุณหภูมิที่ต่ำก็ถือเป็นสิ่งสำคัญ ทำให้นักวิจัยมากมายสนใจในการผลิตและพัฒนาวัสดุอุปกรณ์ดังกล่าว เพื่อตอบสนองความต้องการของมนุษย์ อุปกรณ์ที่ใช้ในการกักเก็บประจุไฟฟ้า ยกตัวอย่างเช่น เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell), แบตเตอรี่ (Battery), ตัวเก็บประจุ (Capacitor) และตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitor) เป็นต้น ซึ่งอุปกรณ์แต่ละชนิดล้วนมีคุณสมบัติและความสามารถในการกักเก็บและจ่ายประจุที่แตกต่างกันไป ทั้งนี้การเลือกใช้จึงขึ้นอยู่กับลักษณะการนำไปใช้งาน

2.1 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด

2.1.1 ลักษณะและคุณสมบัติทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวด

ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitor หรือ ultracapacitor) เป็นอุปกรณ์สำหรับกักเก็บประจุไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีความนิยมเป็นอย่างมากในปัจจุบัน ซึ่งถูกพัฒนามาจากตัวเก็บประจุและแบตเตอรี่ โดยตัวเก็บประจุยิ่งยวดทนต่อการชาร์จและดิสชาร์จได้มากถึง 100,000 รอบ มีอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้า (Power density) ได้เร็วกว่าแบตเตอรี่ และสามารถกักเก็บพลังงานไฟฟ้า (Energy density) ได้สูงกว่าตัวเก็บประจุดั้งเดิมถึง 1,000 เท่า (แสดงดังรูปที่ 2.1) แต่อย่างไรก็ตามความสามารถในการเก็บพลังงานไฟฟ้ายังคงต่ำกว่าแบตเตอรี่อยู่มาก โดยแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนสามารถเก็บพลังงานไฟฟ้าได้ 150 วัตต์ต่อกิโลกรัม และตัวเก็บประจุยิ่งยวดเก็บพลังงานไฟฟ้าได้ต่ำกว่า 10 วัตต์ต่อกิโลกรัม ซึ่งการเก็บพลังงานไฟฟ้าของแบตเตอรี่คิดเป็น 15 เท่าของตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวด (Ke and Wang 2016) ทำให้มีนักวิจัยได้พยายามพัฒนาประสิทธิภาพตัวเก็บประจุยิ่งยวดให้มีความสามารถในการเก็บพลังงานไฟฟ้าให้มากยิ่งขึ้น เพื่อใช้ทดแทนแบตเตอรี่ในอนาคต



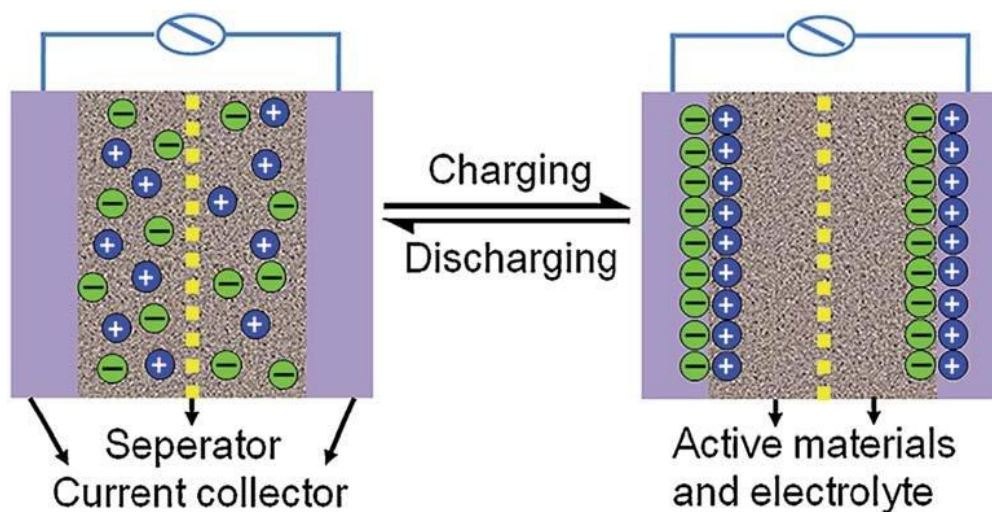
รูปที่ 2.1 ตารางเรโกเน (Ragone chart) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการจ่ายพลังงานและการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้า (Kurzweil 2014)

2.1.2 กลไกการทำงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวด

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดประกอบไปด้วยกลไกหลัก ๆ 2 กลไก ขึ้นกับวัสดุที่ใช้และโครงสร้างของขั้วไฟฟ้า กลไกดังกล่าวได้แก่

2.1.2.1 ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น

ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (Electrochemical double layer capacitors, EDLC) อาศัยหลักการเกิดไฟฟ้าสถิตที่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ไม่มีการเกิดปฏิกิริยาเคมีอันเนื่องมาจากกระแสไฟฟ้า (Non-faradaic process) ทำให้มีอายุการใช้งานนาน โดยเมื่อให้ความต่างศักย์กับขั้วไฟฟ้า จะเกิดการสะสมของประจุบริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า เหนี่ยวนำประจุบวกของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มายังบริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าที่มีประจุลบ และเหนี่ยวนำประจุลบของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มายังบริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าที่มีประจุบวกและเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของไอออน เกิดเป็นชั้นการแพร่ของสารละลายเข้าไปยังรูพรุนของโครงสร้าง (Iro, Subramani, and Dash 2016) ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 กลไกการเก็บประจุของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (Zhang et al. 2014)

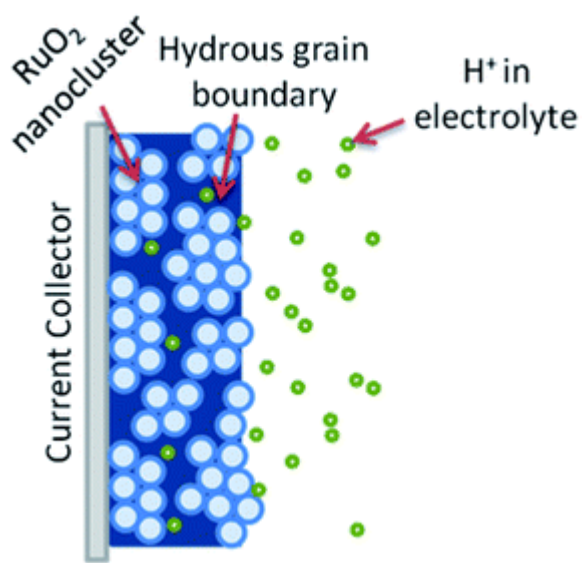
วัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิด EDLC คือ แกรไฟต์ (Graphite), แกรฟีน (Graphene), ท่อนคาร์บอนนาโน (Carbon nanotubes) ซึ่งมีค่าความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้า อยู่ที่ 50, 200 และ 100 ฟารัดต่อกรัม ตามลำดับ (Zhai et al. 2011) ทั้งนี้ความสามารถในการเก็บประจุแปรผันโดยตรงกับพื้นที่ผิวหน้าและความเป็นรูพรุนของวัสดุ ฉะนั้นหากวัสดุมีพื้นที่ผิวหน้าและรูพรุนสูงก็ย่อมส่งผลให้สามารถกักเก็บประจุได้มากเช่นกัน (Miller and Burke 2008)

2.1.2.2 ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบซูโดคาปาซิเตอร์

ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบซูโดคาปาซิเตอร์ (Pseudocapacitor) เก็บประจุที่บริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าเช่นเดียวกับตัวเก็บประจุแบบ EDLC แต่ต่างกันว่าตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบซูโดคาปาซิเตอร์มีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนเมื่อได้รับความต่างศักย์จากภายนอก (Faradaic process) โดยเกิดผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันบนวัสดุที่ถูกนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แสดงกลไกดังรูปที่ 2.3 ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นสามารถผันกลับได้อย่างรวดเร็ว ทำให้ตัวเก็บประจุชนิดนี้สามารถชาร์จ-ดีสชาร์จได้ในเวลาไม่นาน โดยตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบซูโดคาปาซิเตอร์สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้ดีกว่าตัวเก็บประจุแบบ EDLC แต่เนื่องจากอาศัยหลักการเก็บประจุผ่านปฏิกิริยาทางเคมี ทำให้มีอายุการใช้งานได้ไม่ยาวนาน

วัสดุที่เก็บประจุแบบซูโดคาปาซิเตอร์ได้แก่ โลหะออกไซด์ (Metal oxide) เช่น นิกเกิลออกไซด์ (Nickel oxide) รูเทเนียมไดออกไซด์ (Ruthenium dioxide) แมงกานีสไดออกไซด์ (Manganese oxide) และ พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conductive polymer) เช่น พอลิอะนิลีน

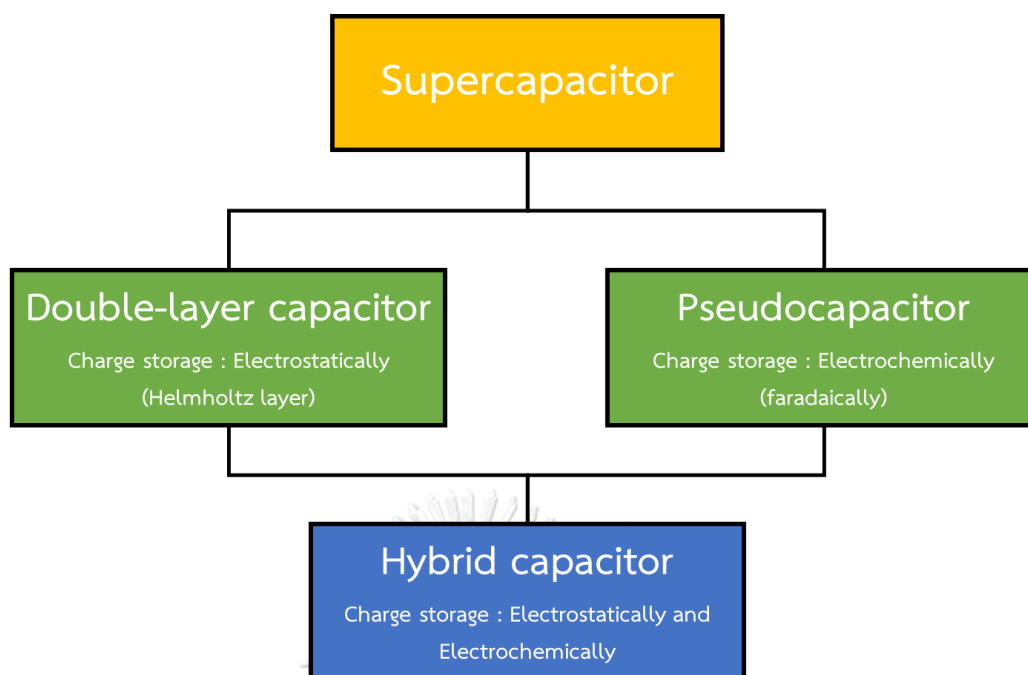
(Polyaniline) พอลิไพโรล (Polypyrrole) เป็นต้น



รูปที่ 2.3 กลไกการเก็บประจุของตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบซูโดคาปัสซิเตอร์

(Augustyn, Simon, and Dunn 2014)

แต่อย่างไรก็ตามตัวเก็บประจุแบบ EDLC ยังคงมีข้อจำกัดในเรื่องของความสามารถในการกักเก็บพลังงานที่ยังไม่มากพอ แม้ว่าจะมีอายุการใช้งานยาวนาน ในขณะที่เดียวกันตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบซูโดคาปัสซิเตอร์มีอายุการใช้งานที่สั้น แต่มีความสามารถในการกักเก็บพลังงานได้ดี อดและคายประจุได้รวดเร็ว นักวิจัยจึงพยายามที่จะพัฒนาความสามารถในการกักเก็บประจุแบบ EDLC โดยการนำมาผสมกับตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบซูโดคาปัสซิเตอร์ เกิดเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบไฮบริด (Hybrid capacitors) ดังรูปที่ 2.4



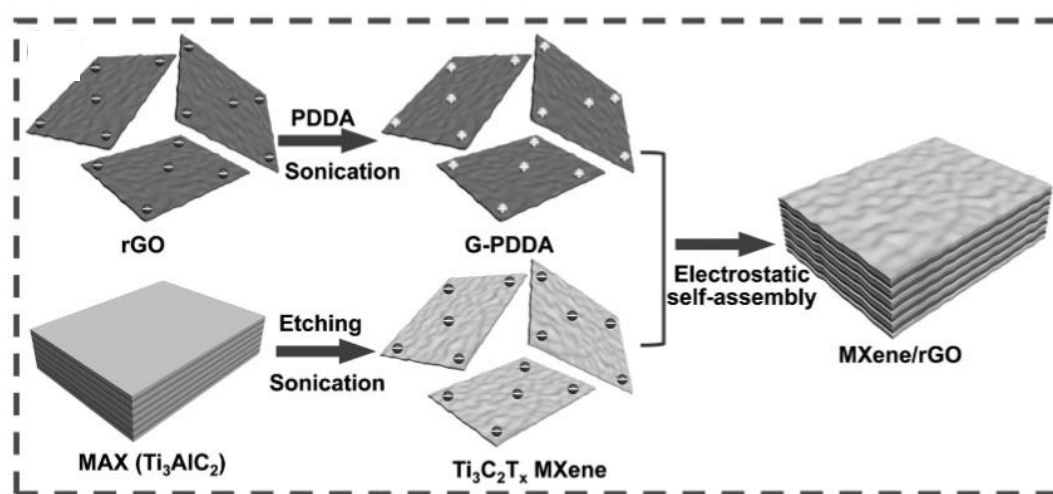
รูปที่ 2.4 ประเภทของตัวเก็บประจุ

2.1.3 แนวทางการวิจัยและพัฒนาตัวเก็บประจูงยิ่งยวด

เนื่องจากหลักการพื้นฐานของตัวเก็บประจูงยิ่งยวดต้องอาศัยวัสดุที่มีพื้นที่ผิวหน้ามาก เพื่อเอื้อประโยชน์แก่การเกิดการเก็บประจุแบบ EDLC และซูโดคาปาซิเตอร์ ผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการเลือกแกรฟีนมาใช้เป็นวัสดุหน้าไฟฟ้า เนื่องจากแกรฟีนเป็นวัสดุหนึ่งที่มีพื้นที่ผิวหน้าสูง น้ำหนักเบา มีความแข็งแรง และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม โดยในปี 2009 Wang และคณะ (Wang et al. 2009) ประสบความสำเร็จในการนำวัสดุแกรฟีนมาใช้เป็นตัวเก็บประจูงยิ่งยวดโดยมีค่าความสามารถในการกักเก็บประจุ 205 ฟารัดต่อกรัม และยังคงเสถียรภาพต่อรอบหลังการชาร์จ 1200 รอบได้ถึงร้อยละ 90

เมื่อไม่นานมานี้ นักวิจัยได้ค้นพบวัสดุสองมิติชนิดใหม่ที่มีความน่าสนใจสำหรับนำมาใช้ในการพัฒนาเป็นตัวเก็บประจูงยิ่งยวด คือไทเทเนียมคาร์ไบด์ (Ti_3C_2) หรือแมกซีน ซึ่งถูกค้นพบในปี ค.ศ. 2011 โดยมีรายงานการนำแมกซีนมาใช้เป็นวัสดุเก็บประจุไฟฟ้าในตัวเก็บประจูงยิ่งยวด ซึ่งสามารถเก็บประจุได้ถึง 300 ฟารัดต่อตารางเซนติเมตร (Lukatskaya et al. 2013) แต่เนื่องจากแมกซีนมีโครงสร้างลักษณะเป็นชั้นซ้อนทับกันเป็นจำนวนมาก ทำให้เกิดการ restacking ของโครงสร้างชั้นแมกซีน ส่งผลให้พื้นที่ผิวสำหรับใช้ในการกักเก็บประจุไฟฟ้าลดลง ทำให้มีนักวิจัยได้หาวิธีในการแก้ปัญหาดังกล่าว โดยการนำแกรฟีน ซึ่งเป็นวัสดุคาร์บอนที่เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายมาช่วยในการลดการเกิด restacking โดยในปีค.ศ. 2017 Yan และคณะ (Yan et al. 2017) ได้ทำการผลิตตัว

เก็บประจุไฟฟ้าจากการคอมโพสิตของแมกซีนและแกรฟีน โดยแกรฟีนถูกเตรียมจากแกรฟีนออกไซด์ ผ่านปฏิกิริยารีดักชันของไฮดราซีน และ MXene ถูกเตรียมได้จากไทเทเนียมคลอไรด์ผ่านกระบวนการสกัดชั้นด้วยสารละลายผสมของลิเทียมฟลูออไรด์และกรดไฮโดรคลอริก นอกจากนี้ยังทำการเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับแมกซีนด้วยการ delamination ผ่านการสั่นด้วยความถี่สูง (Sonication) ชั้นรูปแมกซีนและแกรฟีนที่ได้ให้เป็นฟิล์มบางผ่าน electro-static self-assembly ดังรูปที่ 2.5 จากรูปพบว่าแกรฟีนสามารถแทรกตัวเข้าไปยังชั้นของแมกซีนได้สำเร็จ และช่วยลดการเกิด restacking ของชั้นแมกซีนได้ นอกจากนี้ผลการศึกษาค่าการเก็บประจุของฟิล์มบางแมกซีน/แกรฟีน มีค่าสูงถึง 1,040 ฟารัดต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ 2 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และยังคงประสิทธิภาพของการชาร์จ (Coulombic efficiency) ได้ถึงร้อยละ 61 ที่ 1 โวลต์ต่อวินาที ซึ่งมีค่ามากกว่าแมกซีนดั้งเดิมถึงร้อยละ 28 นอกจากนี้ฟิล์มบางแมกซีน/แกรฟีน ยังมีรอบการใช้งานที่เสถียร หลังจากรับและคายประจุถึง 20,000 รอบ ถือเป็นการประสบความสำเร็จในการแก้ไขปัญหการ restacking ของแมกซีนและสามารถผลิตตัวเก็บประจุยิ่งยวดคอมโพสิตได้สำเร็จ



รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการสังเคราะห์ฟิล์มบางของแมกซีน/แกรฟีน (Yan et al. 2017)

2.2 แบตเตอรี่

2.2.1 ลักษณะและคุณสมบัติทั่วไปของแบตเตอรี่

แบตเตอรี่คืออุปกรณ์สำหรับการจัดเก็บพลังงาน เป็นอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ด้วยเซลล์กัลวานิก ซึ่งเซลล์กัลวานิกจะประกอบไปด้วยขั้วบวกและขั้วลบ หรือที่เรียกว่าขั้วแอโนด (Anode) และขั้วแคโทด (Cathode) ตามลำดับ และสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ไลต์ ทำหน้าที่นำพาไอออนบวกและลบแลกเปลี่ยนซึ่งกันและกัน โดยเซลล์กัลวานิกอาจมีเพียงหนึ่งเซลล์ หรือมากกว่าหนึ่งเซลล์ก็ได้ โดยจะเกิดผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์เมื่ออัดประจุเข้าสู่เซลล์ ชั่วแอนด์จะจ่ายอิเล็กตรอนไปยังขั้วแคโทดผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากนั้นขั้วแคโทดทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน และ เมื่อแบตเตอรี่เกิดการคายประจุ ขั้วแคโทดจะส่งอิเล็กตรอนไปยังขั้วแอโนดอีกครั้งผ่านปฏิกิริยารีดักชัน เกิดเป็นกระแสไฟฟ้าขึ้น

2.2.2 ประเภทของแบตเตอรี่

แบตเตอรี่สามารถจำแนกแบตเตอรี่ออกได้ 2 กลุ่มตามการใช้งานและประเภทของโครงสร้างได้ดังนี้

2.2.2.1 แบตเตอรี่ชนิดปฐมภูมิ

แบตเตอรี่ชนิดปฐมภูมิ (Primary battery) เป็นแบตเตอรี่ที่เมื่อถูกใช้งานแล้ว ไม่สามารถนำกลับมาอัดประจุเพื่อใช้ใหม่ได้อีก สารเคมีภายในแบตเตอรี่เกิดการเปลี่ยนแปลงจนหมด โดยแบตเตอรี่ชนิดนี้เหมาะสำหรับใช้ในอุปกรณ์ขนาดเล็กที่ต้องการใช้กระแสไฟฟ้าต่ำ และเคลื่อนย้ายได้สะดวก ตัวอย่างแบตเตอรี่ชนิดปฐมภูมิได้แก่ ถ่านอัลคาไลน์ ถ่านลิเทียม เป็นต้น

2.2.2.2 แบตเตอรี่ชนิดทุติยภูมิ

แบตเตอรี่ชนิดทุติยภูมิ (Secondary battery) เป็นแบตเตอรี่ที่ถูกพัฒนาต่อยอดมาจากแบตเตอรี่ชนิดปฐมภูมิ โดยแบตเตอรี่ชนิดดังกล่าวนี้เมื่อถูกใช้งานแล้ว สามารถนำกลับมาอัดประจุเพื่อกลับมาใช้ซ้ำได้อีก เนื่องจากสารเคมีภายในแบตเตอรี่ชนิดนี้สามารถทำให้กลับมาอยู่ในสภาพเดิมได้ จึงทำให้เมื่อเกิดการคายประจุแล้ว ก็สามารถนำกลับมาอัดประจุใหม่ได้อีกครั้ง ตัวอย่างแบตเตอรี่ชนิดทุติยภูมิได้แก่ แบตเตอรี่รถยนต์ที่ทำจากตะกั่ว-กรด แบตเตอรี่โทรศัพท์ที่ทำจากนิกเกิล-แคดเมียม แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน เป็นต้น

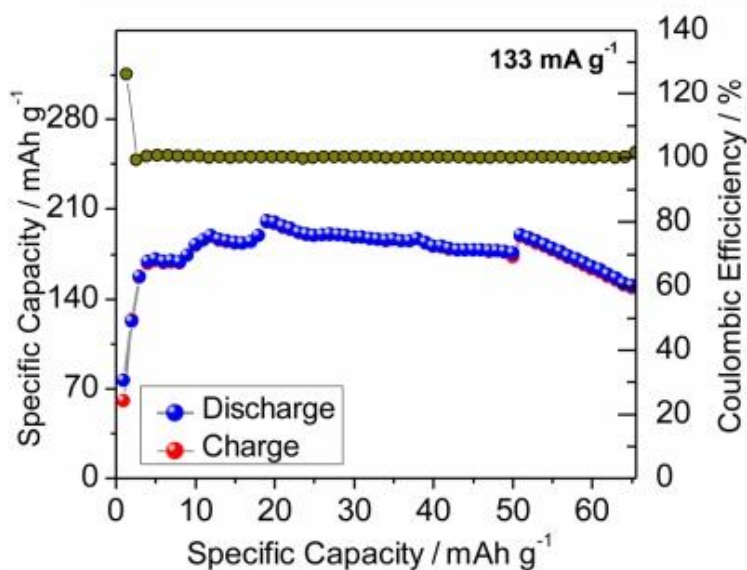
2.2.3 แนวทางการวิจัยและพัฒนาแบตเตอรี่

ปัจจุบันพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานรูปแบบหนึ่งที่มีความจำเป็นเป็นอย่างมากในชีวิตประจำวัน และมีแนวโน้มในการใช้มากขึ้นอย่างต่อเนื่อง ดังนั้นอุปกรณ์สำหรับจัดเก็บพลังงานไฟฟ้าสำรองจึงมีความสำคัญเช่นกัน ผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการพัฒนาประสิทธิภาพของอุปกรณ์จัดเก็บพลังงานไฟฟ้าได้แก่ แบตเตอรี่ชนิดทุติยภูมิชนิดโลหะไอออน เนื่องจากสามารถอัดและคายประจุได้หลายครั้ง และมีความหลากหลายของระดับในการเก็บพลังงาน

2.2.3.1 แบตเตอรี่โลหะไอออน

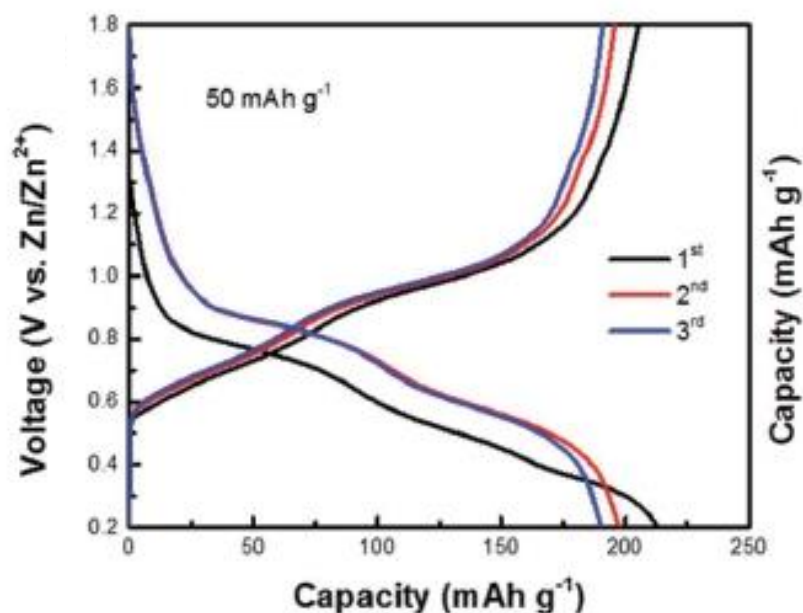
แบตเตอรี่โลหะไอออน (Metal-ion battery) เป็นแบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดหนึ่งที่มีความสำคัญ โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่รู้จักกันดีคือ แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน เนื่องจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีความสามารถในการกักเก็บพลังงานได้มากกว่าแบตเตอรี่ชนิดอื่น ขนาดเล็กและน้ำหนักเบา จึงทำให้แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนได้รับความนิยมอย่างกว้างขวาง แต่อย่างไรก็ตาม แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนยังมีข้อจำกัดในเรื่องของราคาแพง ความเป็นพิษ และการระเบิดเมื่อสัมผัสประกายไฟ ปัจจุบันจึงมีการคิดค้นแบตเตอรี่โลหะไอออนชนิดอื่น ๆ เพื่อนำมาใช้ทดแทนแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน เช่น แบตเตอรี่แมกนีเซียมไอออน (Aurbach et al. 2007) แบตเตอรี่อลูมิเนียมไอออน (Lin et al. 2015) และแบตเตอรี่สังกะสีไอออน (Xu et al. 2012) โดยแบตเตอรี่ชนิดต่าง ๆ เหล่านี้ ล้วนถูกพัฒนาเพื่อให้มีประสิทธิภาพในการเก็บพลังงานไฟฟ้าได้มาก อดและคายประจุในเวลาอันรวดเร็ว อีกทั้งยังมีความปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อมและผู้ใช้งานมากขึ้นอีกด้วย

แบตเตอรี่สังกะสีไอออนถือเป็นอีกตัวเลือกหนึ่งของแบตเตอรี่โลหะไอออนที่ได้รับความนิยมในกลุ่มนักวิจัยอย่างกว้างขวาง เนื่องจากสังกะสีมีราคาถูก หาได้ง่าย นำไฟฟ้าได้ดี และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังเช่นงานวิจัยของ Alfaruqi และคณะ (Alfaruqi et al. 2017) ใช้ลิเทียมวานาเดียมออกไซด์เป็นขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน และใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟตเข้มข้น 1 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยผลการศึกษาความสามารถกักเก็บพลังงานพบว่าสามารถกักเก็บพลังงานได้ 172 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อกรัม ที่ความหนาแน่นกระแส 133 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม และคงประสิทธิภาพการอัดและคายประจุได้ถึงร้อยละ 76 หลังการใช้งาน 65 รอบ แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ความสามารถในการเก็บพลังงานและประสิทธิภาพต่อรอบของการอัด-คายประจุของ แบตเตอรี่ลิเทียมวานาเดียมออกไซด์-สังกะสีไอออน (Alfaruqi et al. 2017)

นอกจากนี้งานวิจัยของ Xia และคณะ (Xia et al. 2018) ได้ทำการศึกษาแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออน โดยเลือกใช้ไพโรวานาเตตเป็นขั้วแคโทด และใช้สังกะสีเป็นขั้วแอโนด พบว่าสามารถเก็บพลังงานไฟฟ้าได้ถึง 213 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อกรัม ที่ความหนาแน่นกระแส 50 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม ดังรูปที่ 2.7 อีกทั้งยังมีความหนาแน่นของพลังงาน 214 วัตต์-ชั่วโมงต่อกิโลกรัม ซึ่งมีค่ามากกว่าแบตเตอรี่ตะกั่ว-กรดอีกด้วย



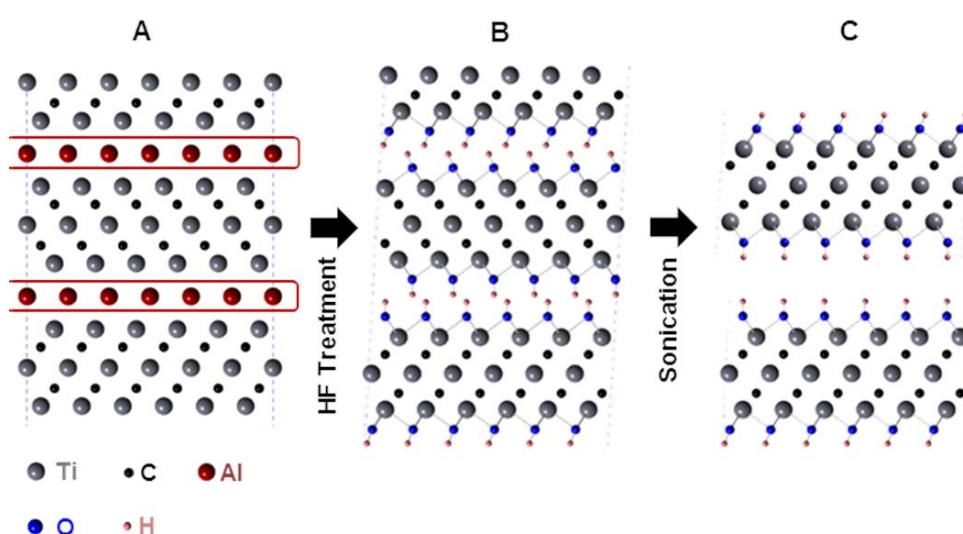
รูปที่ 2.7 ค่าความจุจำเพาะของแบตเตอรี่ไฟโรวานาเดต-สังกะสีที่ได้จากเทคนิคควาโนสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ ที่ความหนาแน่นกระแส 50 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม (Xia et al. 2018)

นอกจากลิเทียมวานาเดียมออกไซด์ และไฟโรวานาเดตที่กล่าวมาข้างต้นแล้ว แมงกานีสไดออกไซด์ก็ถือเป็นวัสดุหนึ่งที่น่าจะนำมาใช้เป็นขั้วแคโทดให้กับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน ดังเช่นงานวิจัยของ Alfaruqi และคณะ (Alfaruqi et al. 2015) ได้เลือกใช้แมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเดลต้าเป็นขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน และใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟตเข้มข้น 1 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ พบว่าสามารถเก็บประจุได้ 250 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อกรัม ที่ความหนาแน่นกระแส 83 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม และสามารถรักษาเสถียรภาพถึงใกล้เคียงร้อยละ 100 หลังจากการอัด-คายประจุ 100 รอบ

จากผลการศึกษาข้างต้นทำให้สามารถสรุปได้ว่า อีกหนึ่งสิ่งที่จะต้องควบคุมประสิทธิภาพและความสามารถในการเก็บพลังงานของแบตเตอรี่สังกะสี คือวัสดุสำหรับที่นำมาใช้เป็นขั้วแคโทด ฉะนั้นการพัฒนาวัสดุสำหรับใช้เป็นขั้วแคโทดก็มีความสำคัญเช่นกัน ผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะเลือกใช้แมงกานีสไดออกไซด์มาใช้เป็นขั้วแคโทดให้กับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน เนื่องจากราคาถูก สัณฐานที่ง่าย เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และสามารถกักเก็บพลังงานได้ดี

2.3 แมกซีน

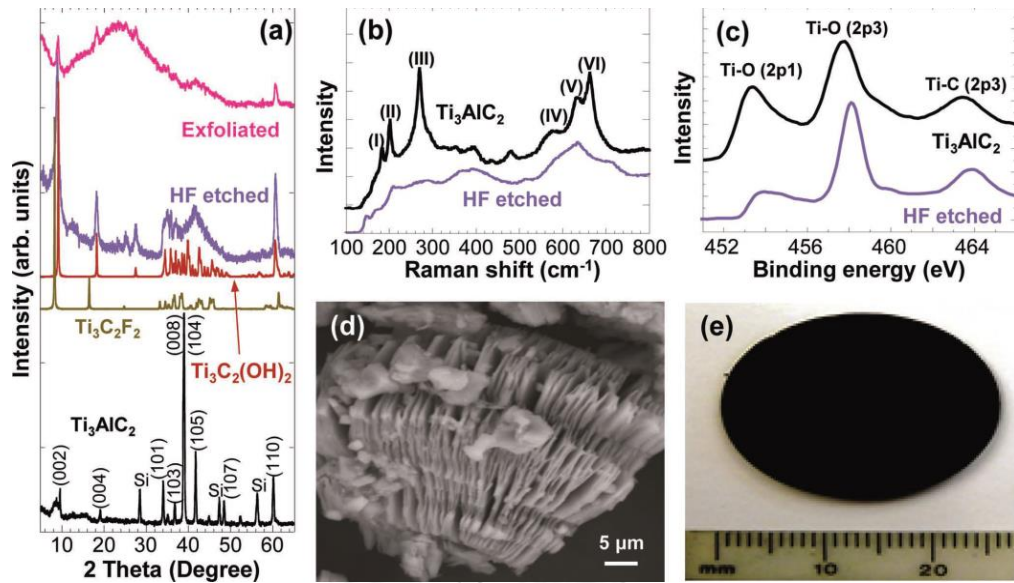
ไทเทเนียมคาร์ไบด์ (Ti_3C_2) หรือ แมกซีน เป็นวัสดุตระกูลโลหะทรานซิชันคาร์ไบด์และไนไตรด์สองมิติชนิดใหม่ที่ถูกคิดค้นขึ้นในปีค.ศ. 2011 โดย Naguib และคณะ (Naguib et al. 2011) มีที่มาจากสูตร $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ โดยที่ M คือโลหะทรานซิชัน, A คือโลหะหมู่ IIIA หรือ IVA และ X คือคาร์บอนและ/หรือไนโตรเจน เมื่อ $n=1, 2, 3$ โดยแมกซีนถูกสังเคราะห์ผ่านกระบวนการสกัดชั้นอลูมิเนียม (Etching process) ของไทเทเนียมอลูมิเนียมคาร์ไบด์ (Ti_3AlC_2) จนกระทั่งเกิดเป็น Ti_3C_2 ไทเทเนียมคาร์ไบด์ หรือแมกซีน ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ตัวอย่างโครงสร้างการสกัดชั้นอลูมิเนียมของไทเทเนียมอลูมิเนียมคาร์ไบด์ (Naguib et al. 2011)

2.3.1 การสังเคราะห์แมกซีน

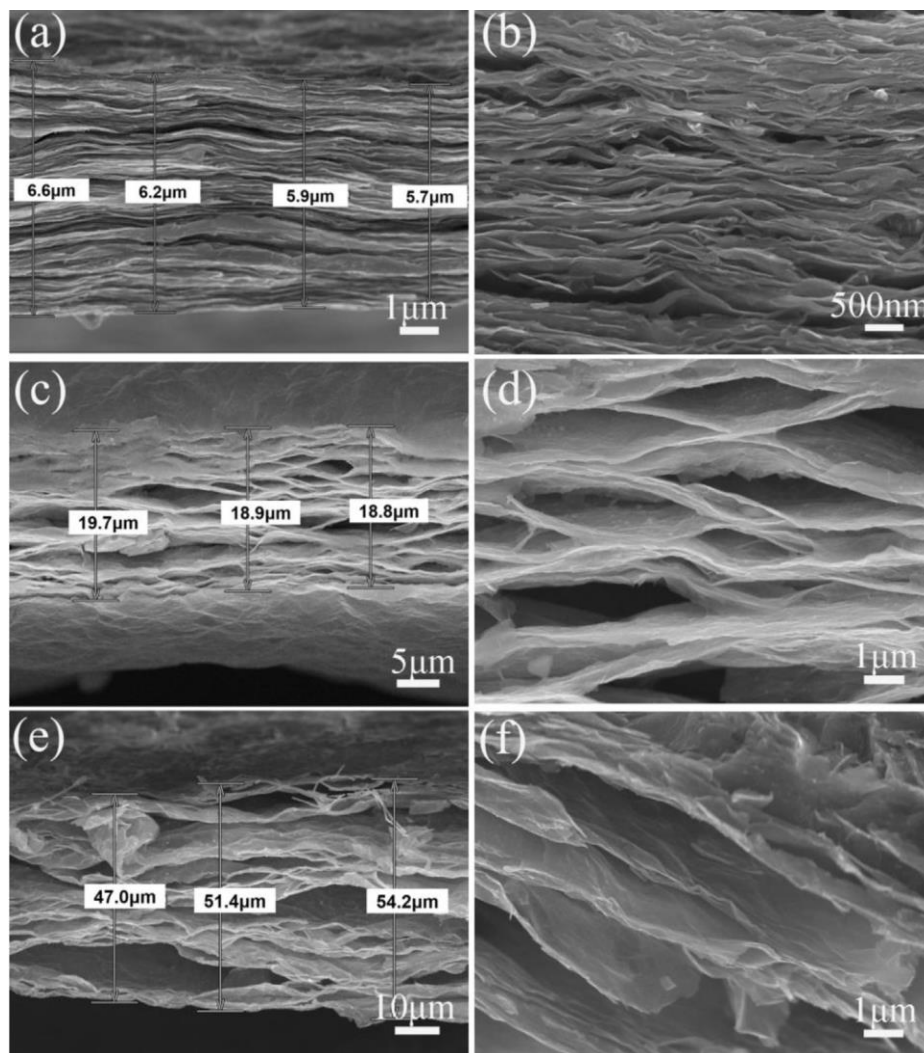
แมกซีนถูกสังเคราะห์ได้จากกระบวนการสกัดชั้นอลูมิเนียมของไทเทเนียมอลูมิเนียมคาร์ไบด์ด้วยสารละลายที่มีองค์ประกอบของฟลูออไรด์ เช่น กรดไฮโดรฟลูออริก, แอมโมเนียมไบฟลูออไรด์ และสารละลายผสมของกรดไฮโดรคลอริกกับลิเทียมฟลูออไรด์ ดังงานวิจัยของ Naguib และคณะ (Naguib et al. 2011) ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์แมกซีนด้วยการสกัดชั้นของกรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อนำไทเทเนียมอลูมิเนียมคาร์ไบด์มาสกัดชั้นแล้ว เกิดลักษณะเป็นจีบพับซ้อนทับกันหลาย ๆ ชั้น และยืนยันโครงสร้างจากการศึกษาโครงสร้างผลึกดังกล่าวได้จากเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าการสกัดชั้นอลูมิเนียมออกจากไทเทเนียมอลูมิเนียมคาร์ไบด์ทำได้สำเร็จ ดังแสดงในรูป 2.9



รูปที่ 2.9 ผลพิสูจน์เอกลักษณ์ของความสำเร็จในการสกัดชั้นของแมกซีน (Naguib et al. 2011)

แมกซีนได้รับความสนใจในหมู่นักวิจัยเป็นอย่างมาก เนื่องจากโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายแกรฟีน มีพื้นที่ผิวสูง และสามารถนำไฟฟ้าได้ ซึ่งเป็นคุณสมบัติพื้นฐานที่สำคัญของวัสดุกักเก็บพลังงาน จากคุณสมบัติดังกล่าว ทำให้แมกซีนถูกนำมาใช้ศึกษาเพื่อพัฒนาในด้านต่าง ๆ เช่น กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (Photocatalysis), เซนเซอร์แก๊ส (Gas sensor), อุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้า (Electrochromic device) เช่น ตัวเก็บประจุยิ่งยวดและแบตเตอรี่ เป็นต้น (Mashtalir et al. 2014) แต่อย่างไรก็ตาม หลังจากที่แมกซีนถูกสกัดชั้นออกซิเจนแล้ว ชั้นของแมกซีนจะอ่อนแอลงเนื่องจากเกิด restacking ส่งผลให้ช่องว่างระหว่างระนาบและพื้นที่ผิวของแมกซีนลดลง ฉะนั้นนักวิจัยจึงหาวิธีเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว ซึ่งสามารถแก้ปัญหาได้ด้วยวิธีการเติมสารอินทรีย์ที่มีขั้ว เช่น ไฮดราซีน, ยูเรีย, ไทเมทิลซัลฟอกไซด์ หรือเติมสารจำพวกนาโนพาร์ทิเคิล เช่น ท่อคาร์บอนนาโน แกรฟีน เป็นต้น (Vahidmohammadi et al. 2018) ดังเช่นงานวิจัยของ Shi และคณะ (Shi et al. 2018) ประสบความสำเร็จในการลดปัญหาการเกิด restacking ของชั้นแมกซีนด้วยการเติมไฮดราซีนมोनอไฮเดรตในปริมาณที่แตกต่างกัน โดยผู้วิจัยแช่ฟิล์มแมกซีนลงในไฮดราซีนมोनอไฮเดรต 40 และ 80 ไมโครลิตรด้วยวิธีไฮโดรเทอมัล ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าเมื่อนำไปตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด แผ่นฟิล์มแมกซีนที่ถูกแช่ด้วยไฮดราซีนมोनอไฮเดรต 40 ไมโครลิตร มีระยะห่างระหว่างระนาบเพิ่มขึ้นจากฟิล์มแมกซีนดั้งเดิมที่ไม่ผ่านการแช่ไฮดราซีนมोनอไฮเดรตประมาณ 19 ไมโครเมตรและเพิ่มขึ้นมากที่สุดเมื่อแช่ด้วยไฮดราซีนมोनอไฮเดรต 80 ไมโครลิตร โดยเพิ่มขึ้นถึง 50 ไมโครเมตร ระยะห่างที่เพิ่มขึ้นนั้นส่งผล

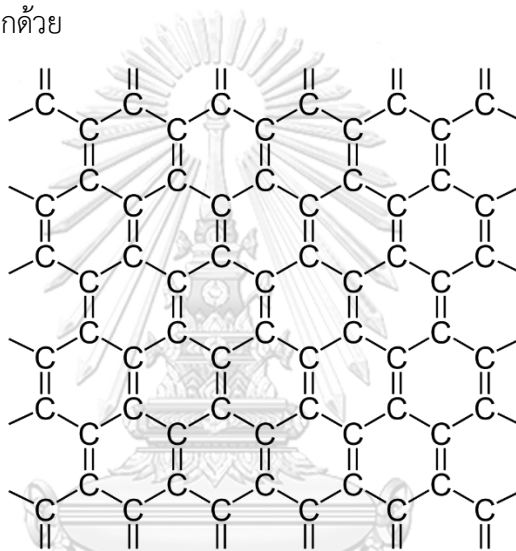
ผลให้เกิดการ intercalation/de-intercalation ของไอออนได้ดีมากขึ้น และเมื่อนำไปทดสอบค่าความสามารถในการเก็บพลังงาน โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ พบว่าแผ่นฟิล์มแมกซีน, แผ่นฟิล์มแมกซีนที่ถูกแช่ด้วยไฮดราซีนมอนอไฮเดรต 40 และ 80 ไมโครลิตรมีค่าเก็บประจุ 179.0, 204.7 และ 271.2 มิลลิฟารัดต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ที่อัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (ดังรูป 2.10) ทำให้สามารถสรุปได้ว่าการเติมสารอินทรีย์ที่มีขั้วลงในแมกซีน ช่วยลดปัญหาการเกิด restacking ได้



รูปที่ 2.10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของ (a, b) ฟิล์มแมกซีน, แผ่นฟิล์มแมกซีนที่ถูกแช่ด้วยไฮดราซีนมอนอไฮเดรต (c, d) 40 และ (e, f) 80 ไมโครลิตร

2.4 แกรฟีน

แกรฟีนเป็นวัสดุที่มีองค์ประกอบหลักคือคาร์บอน คล้ายแกรไฟต์ ท่อนาโนคาร์บอน ฟลูเอรีนและเพชร แต่ต่างกันที่การจัดเรียงอะตอมคาร์บอนภายในโครงสร้าง ซึ่งแกรฟีนเกิดจากคาร์บอนเรียงต่อกันด้วยพันธะโคเวเลนต์เหมือนตาข่ายรูปหกเหลี่ยมคล้ายรูปรังผึ้งแบบ 2 มิติ มีความหนาเพียง 1 อะตอมหรือประมาณ 0.34 นาโนเมตร ดังรูปที่ 2.11 ในปัจจุบันแกรฟีนได้รับความนิยมจากนักวิจัยทั่วโลกในช่วงหลายปีที่ผ่านมา เนื่องจากมีคุณสมบัติที่สำคัญคือ ราคาถูก น้ำหนักเบา มีความแข็งแรงกว่าเหล็กถึง 5 เท่า สามารถบิดงอ ม้วนหรือพับได้ ความเป็นรูพรุนและมีพื้นที่ผิวสูง นอกจากนี้ยังนำความร้อนและนำไฟฟ้าได้อีกด้วย



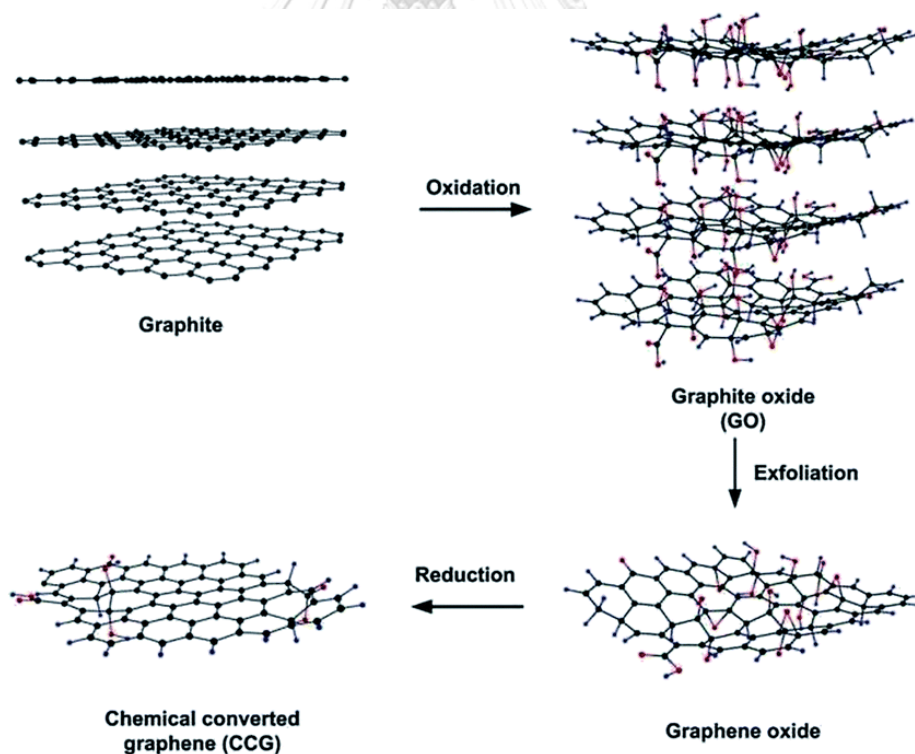
รูปที่ 2.11 โครงสร้างของแกรฟีน

จากคุณสมบัติดังกล่าว ทำให้แกรฟีนนิยมนำมาใช้ในการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน แต่อย่างไรก็ตาม เช่นงานวิจัยของ Zhao และคณะ (Zhao et al. 2012) ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจนจากแกรไฟต์ด้วยวิธีของฮัมเมอร์ (Hummers' method) และการเผาภายใต้แก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 200 ถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่าแกรฟีนที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส มีค่าความสามารถในการกักเก็บประจุ 260 ฟารัดต่อกรัม ที่ความหนาแน่นกระแส 0.4 แอมแปร์ต่อกรัม

2.4.1 การสังเคราะห์แกรฟีน

การสังเคราะห์แกรฟีนครั้งแรกเกิดขึ้นเมื่อ ปีค.ศ. 2004 โดยสองนักฟิสิกส์ชาวรัสเซีย คือ Dr. Andre Geim และ Dr. Konstantin Novoselov จากมหาวิทยาลัยแมนเชสเตอร์ประเทศสหราชอาณาจักร

อาณาจักร โดยได้คิดค้นการสังเคราะห์แกรฟีนได้ด้วยวิธีอย่างง่ายและเป็นคนแรกที่สามารถสร้างแกรฟีนได้ด้วยการเอาสก็อตเทปทาบบนแกรไฟต์ แล้วดึงออก จากนั้นนำไปทาบบนสก็อตเทปอีก อันหนึ่งแล้วดึงออก ในแต่ละครั้งแผ่นแกรไฟต์ที่ติดอยู่ บนสก็อตเทปก็จะบางลงเรื่อย ๆ จนกระทั่งได้แผ่นที่บางที่สุดแค่อะตอมเดียว นอกจากนี้ยังมีวิธีสังเคราะห์โดย Chemical vapor deposition แต่พบว่าทั้งสองวิธีข้างต้นนี้ได้ปริมาณของแกรฟีนน้อย ขนาดไม่สม่ำเสมอ จึงมีผู้คิดค้นการผลิตแกรฟีนโดยกระบวนการทางเคมีเพื่อให้ได้ปริมาณแกรฟีนที่มากขึ้น โดยเริ่มจากการใช้สารสำหรับออกซิไดซ์แกรไฟต์มาออกซิไดซ์เพื่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันของออกไซด์, ไฮดรอกซิล, คาร์บอกซิลิกและคาร์บอนิลเข้าไประหว่างชั้นบนระนาบพื้นผิวของแกรไฟต์เกิดเป็นแกรไฟต์ออกไซด์ และนำไปสั่นด้วยคลื่นความถี่สูงเพื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างชั้นและลดแรงแวนเดอร์วาลส์ลงจนกระทั่งชั้นแกรไฟต์ออกไซด์หลุดออก ได้เป็นแกรฟีนออกไซด์ จากนั้นทำปฏิกิริยารีดักชันกลับอีกครั้งเพื่อกำจัดออกซิเจนได้เป็น ริดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ หรือ แกรฟีนนั่นเอง ซึ่งวิธีการนี้มีข้อดีคือสามารถผลิตแกรฟีนได้จำนวนมาก ๆ และต้นทุนต่ำ โดยขั้นตอนการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีดังกล่าวแสดงดังรูปที่ 2.12

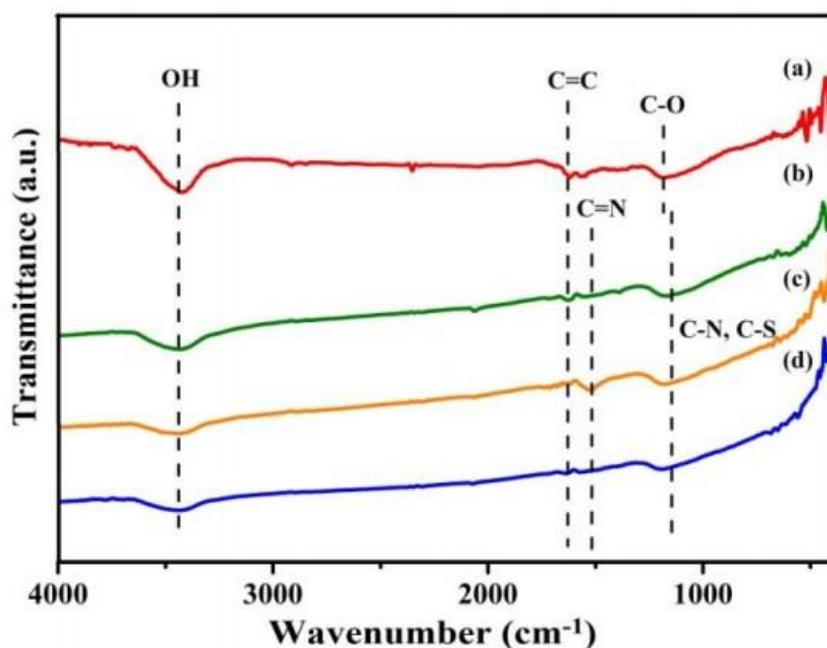


รูปที่ 2.12 ขั้นตอนการสังเคราะห์แกรฟีน (Singh, Kumar, and Singh 2016)

นอกจากนี้ยังมีวิธีการสังเคราะห์วิธีอื่น ๆ อีกมากมาย เช่น วิธีของออฟแมน (Offman method) และวิธีของฮัมเมอร์ (Hummers' method) ซึ่งวิธีของฮัมเมอร์เป็นวิธีหนึ่งที่มีความ

นิยมอย่างแพร่หลาย โดยวิธีนี้ใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นและโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเป็นตัวออกซิไดซ์แกรไฟต์ จะได้แกรไฟต์ออกไซด์จากนั้นนำมากรอง และสั่นด้วยคลื่นความถี่สูงจนกระทั่งได้เป็นสารละลายแกรไฟีนออกไซด์ จากนั้นทำการปฏิกิริยารีดักชัน โดยใช้ไฮดราซีนไฮเดรตเป็นตัวรีดิวซ์ จะได้แกรไฟีน

อย่างไรก็ตามเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกักเก็บประจุไฟฟ้า ผู้วิจัยจึงทำการปรับปรุงพื้นผิวของแกรไฟีนด้วยการเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ผ่านกระบวนการรีฟลักซ์กับไทโอยูเรียเกิดเป็นแกรไฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ดังงานวิจัยของ Rochman และคณะ (Rochman et al. 2019) ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์แกรไฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์จากผงแกรไฟต์ผ่านวิธีของฮัมเมอร์ และการรีฟลักซ์ด้วยไทโอยูเรียในอัตราส่วนต่าง ๆ โดยสามารถยืนยันหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ ดังรูปที่ 2.13

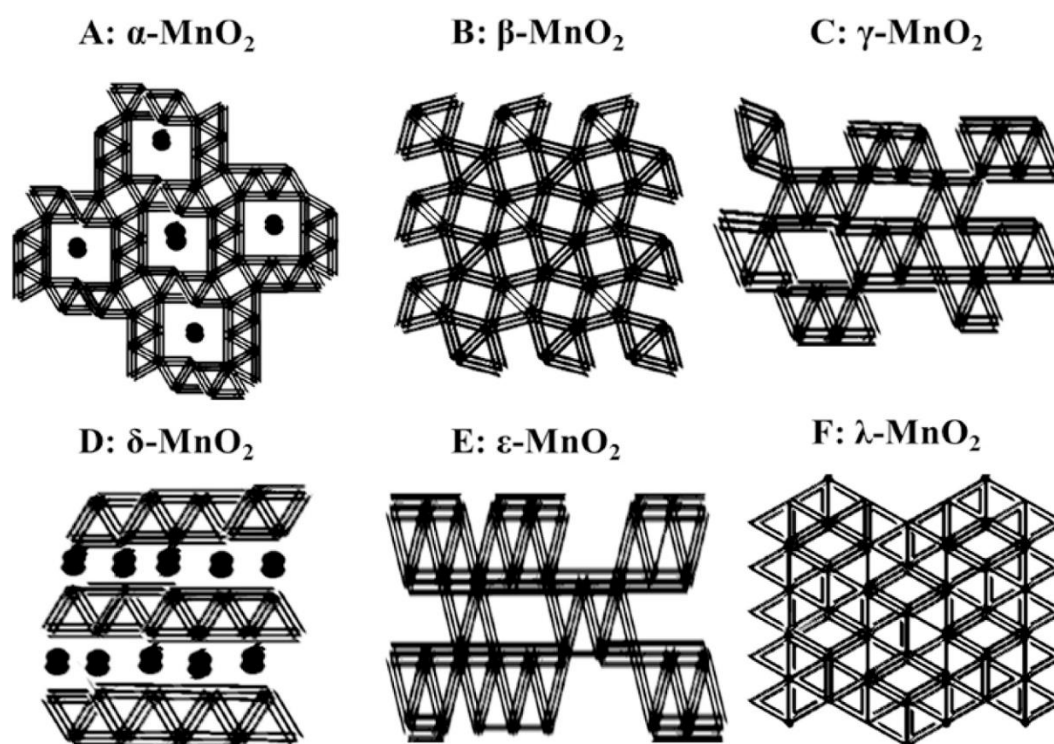


รูปที่ 2.13 FT-IR สเปกตรัมของ (a) แกรไฟีน, แกรไฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ถูกสังเคราะห์จากอัตราส่วนของแกรไฟีนออกไซด์และไทโอยูเรียเท่ากับ (b) 1:10, (c) 1:15 และ (d) 1:20 (Rochman et al. 2019)

2.5 แมงกานีสไดออกไซด์

แมงกานีสไดออกไซด์เป็นสารประกอบอนินทรีย์ที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลเข้มหรือดำ โดยแมงกานีสไดออกไซด์มีเฟสที่แตกต่างกันตามธรรมชาติ 6 แบบคือ ชนิดแอลฟา, เบต้า, แกรมมา,

เดลต้า, เอปไซลอน และแลมบ์ดา ดังรูปที่ 2.14 ซึ่งแต่ละเฟสมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันขึ้นกับวิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน โดยวิธีการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยการไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal), รีฟลักซ์ (Reflux), โซล-เจล (Sol-gel) และการฝังตัวทางเคมีไฟฟ้า (Electrodeposition) นอกจากนี้ยังนิยมนำมาประยุกต์ใช้ในแบตเตอรี่แบบแห้ง เช่น แบตเตอรี่ชนิดอัลคาไลน์ แบตเตอรี่สังกะสี เป็นต้น และเป็นสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบแมงกานีสชนิดอื่น ๆ



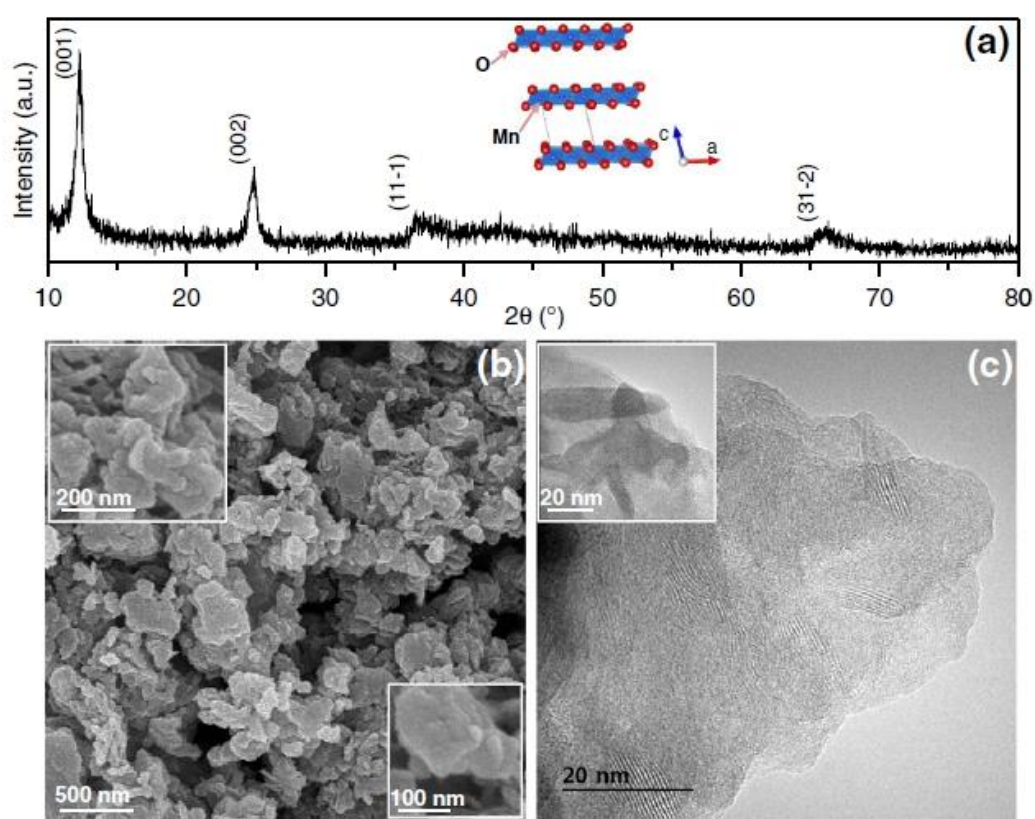
รูปที่ 2.14 โครงสร้างผลึกของแมงกานีสไดออกไซด์ (Nawaz et al. 2017)

จากโครงสร้างต่าง ๆ ของแมงกานีสไดออกไซด์ พบว่าแมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเดลต้า มีลักษณะเป็นระนาบสองมิติคล้ายรังผึ้ง และมีโครงสร้างภายในกลวง ทำให้มีพื้นที่ผิวสูง เอื้อประโยชน์ต่อการเก็บประจุ ผู้วิจัยจึงเลือกที่จะศึกษาแมงกานีสไดออกไซด์มาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

2.5.1 การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเดลต้า

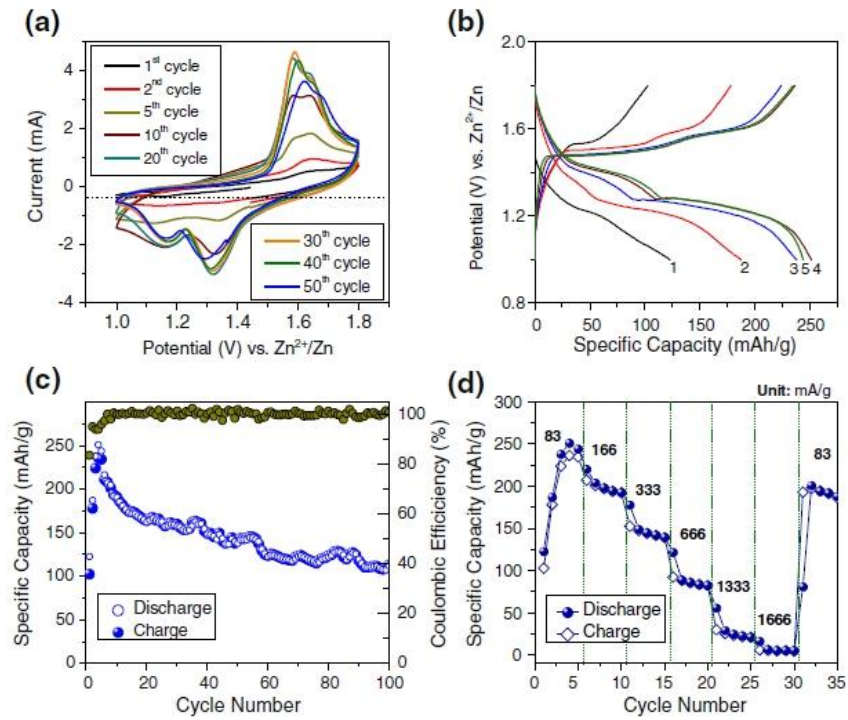
กระบวนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเดลต้าสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น กระบวนการตกผลึก, ไฮโดรเทอร์มัล และปฏิกิริยาการสลายตัว ซึ่งวิธีที่ได้รับความนิยมในการ

สังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเดลต้าคือ ไฮโดรเทอร์มัล เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย และสะดวก โดย Alfaruqi และคณะ (Alfaruqi et al. 2015) ได้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเดลต้าด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลจากโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของแมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเดลต้าแสดงดังรูป 2.15



รูปที่ 2.15 a) XRD pattern ,(b) ภาพถ่ายจาก SEM และ (c) ภาพถ่ายจาก TEM ของแมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเดลต้า (Alfaruqi et al. 2015)

ผลการศึกษาจากรูปที่ 2.15 พบว่าแมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเดลต้าที่ถูกสังเคราะห์ได้จากวรรณกรรมดังกล่าวนี้ เมื่อนำมาใช้เป็นขั้วแคโทดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน พบว่ามีความสามารถในการกักเก็บพลังงานได้ถึง 250 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อกรัม ที่ความหนาแน่นกระแส 83 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม และคงเสถียรภาพหลังการใช้งาน 100 รอบ เกือบเทียบเท่าร้อยละ 100 (รูปที่ 2.16)



รูปที่ 2.16 กราฟจาก (a) เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี, (b) กัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ, (c) เสถียรภาพต่อรอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 83 มิลลิแอมแปร์ต่อกรัม และ (d) อัตราการคายประจุของแบตเตอรี่แมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเคลือบ-สังกะสี

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 ไทเทเนียมอลูมิเนียมคาร์ไบด์ (Titanium aluminium carbide, Ti_3AlC_2) ขนาด 400 เมช เกรดวิเคราะห์ บริษัท XFNANO
- 3.1.2 กรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid, HF) เข้มข้นร้อยละ 49 โดยน้ำหนัก เกรดวิเคราะห์ บริษัท QRèC
- 3.1.3 แกรไฟต์ (Graphite) ชนิดผง ขนาด < 20 ไมโครเมตร เกรดวิเคราะห์ บริษัท Sigma-Aldrich
- 3.1.4 ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethyl sulfoxide, DMSO) เข้มข้นร้อยละ 99.99 โดยน้ำหนัก เกรดวิเคราะห์ บริษัท RCL Labscan
- 3.1.5 กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, H_2SO_4) เข้มข้นร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก เกรดวิเคราะห์ บริษัท RCL Labscan
- 3.1.6 กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) เข้มข้นร้อยละ 37 โดยน้ำหนัก เกรดวิเคราะห์ บริษัท RCL Labscan
- 3.1.7 ไทโอยูเรีย (Thiourea) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Himedia
- 3.1.8 แมงกานีสซัลเฟตมอนอไฮเดรต (Manganese sulfate monohydrate, $MnSO_4 \cdot H_2O$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Univar
- 3.1.9 พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE) เข้มข้นร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก เกรดวิเคราะห์ บริษัท Sigma-Aldrich
- 3.1.10 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH) เกรดวิเคราะห์ บริษัท RCL Labscan
- 3.1.11 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) เข้มข้นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก เกรดวิเคราะห์ บริษัท Chem-supply
- 3.1.12 โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium permanganate, $KMnO_4$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Ajax Finechem

- 3.1.13 ซิงค์ซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต (Zinc sulfate heptahydrate, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) เกรด
วิเคราะห์ บริษัท Loba Chemie
- 3.1.14 ผงคาร์บอนแบล็ค (Carbon black) ชนิด Valcan XC เกรดวิเคราะห์ บริษัท
Sigma-Aldrich
- 3.1.15 กระดาษคาร์บอน (Carbon paper) เกรดวิเคราะห์ ประเทศมาเลเซีย
- 3.1.16 แผ่นสังกะสี (Zinc foil) ขนาด 0.05 มิลลิเมตร เกรดวิเคราะห์ บริษัท Sigma-
Aldrich
- 3.1.17 ชุดประกอบแบตเตอรี่มาตรฐาน CR2302 ประเทศจีน
- 3.1.18 กระดาษกรองใยแก้ว (Glass microfiber filter) เส้นผ่านศูนย์กลาง 47 มิลลิเมตร
เกรดวิเคราะห์ บริษัท Whatman
- 3.1.19 นิกเกิลโฟม (Nickle foam) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Sigma-Aldrich
- 3.1.20 โซเดียมไนเตรต (Sodium nitrate, $NaNO_3$) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Univar
- 3.1.21 เอทานอล (Ethanol) เกรดการค้า บริษัท RCI Labscan

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง ขึ้นรูป และวิเคราะห์การทดลอง

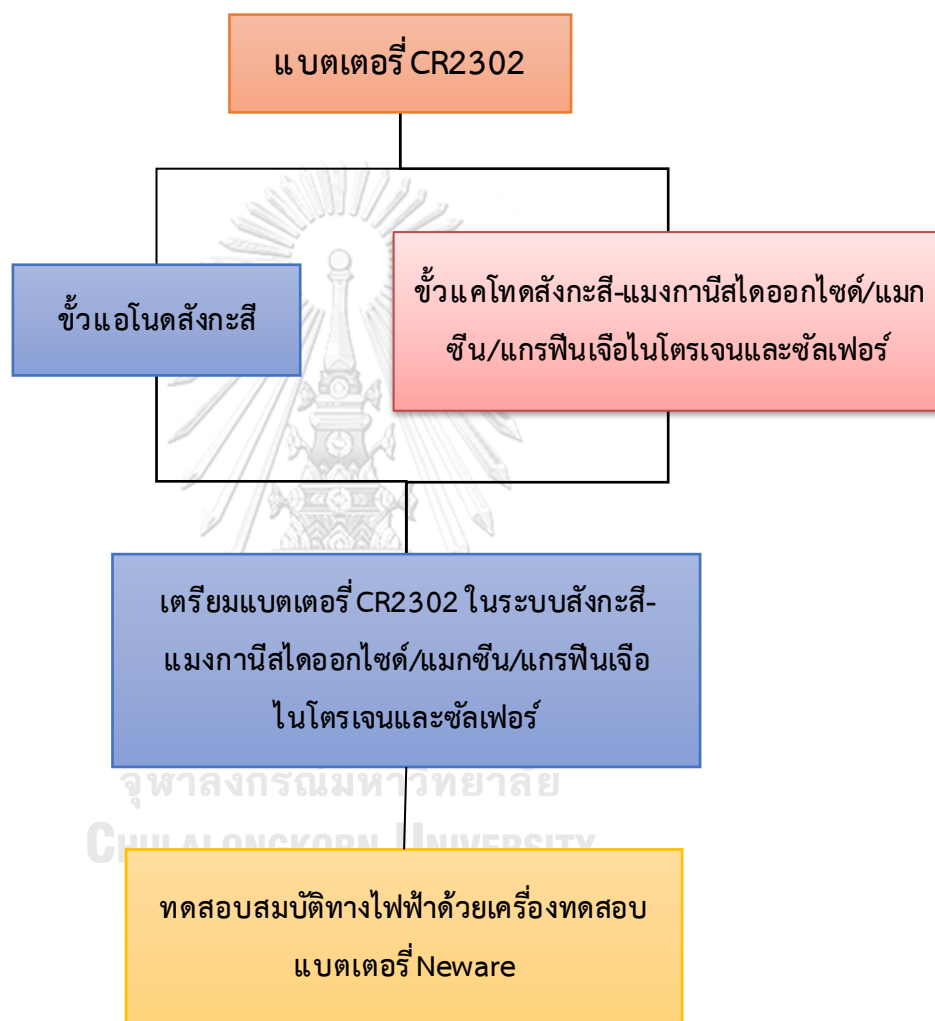
- 3.2.1 เครื่องกวนสารแบบให้ความร้อน (Hot plate stirrer) รุ่น C-MAG HS7 ยี่ห้อ IKA
ประเทศเยอรมัน
- 3.2.2 เครื่องชั่งดิจิทัล (Digital balance) ทศนิยมสี่ตำแหน่ง รุ่น PA214 ยี่ห้อ OHAUS
ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.3 เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath) รุ่น Elmasonic Easy 40H ยี่ห้อ Elma
schmidbauer GmbH ประเทศเยอรมัน
- 3.2.4 เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuged machine) รุ่น 2420 ยี่ห้อ KUBOTA ประเทศญี่ปุ่น
- 3.2.5 ตู้อบความร้อน (Oven) รุ่น RD56 ยี่ห้อ Binder ประเทศเยอรมัน
- 3.2.6 ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump) รุ่น RT-3 ยี่ห้อ Refcenter ประเทศไต้หวัน
- 3.2.7 ตู้ดูดควัน (Fume hood) ยี่ห้อ Intel Inter Marketing ประเทศไทย
- 3.2.8 เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ (Battery testing machine) ยี่ห้อ Newere ประเทศจีน
- 3.2.9 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray differctometer, XRD) รุ่น D8
Advance ยี่ห้อ Bruker ประเทศอังกฤษ

- 3.2.10 เครื่องทดสอบสมบัติไฟฟ้าเคมี Autolab Potentiostat/Galvanostat รุ่น PGSTAT-30 ยี่ห้อ Metrohm Autolab ประเทศสวิสเซอร์แลนด์
- 3.2.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) รุ่น JSM-6610LV ยี่ห้อ JEOL ประเทศญี่ปุ่น
- 3.2.12 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) รุ่น Nicolet 6700 ยี่ห้อ Thermo ประเทศเยอรมัน

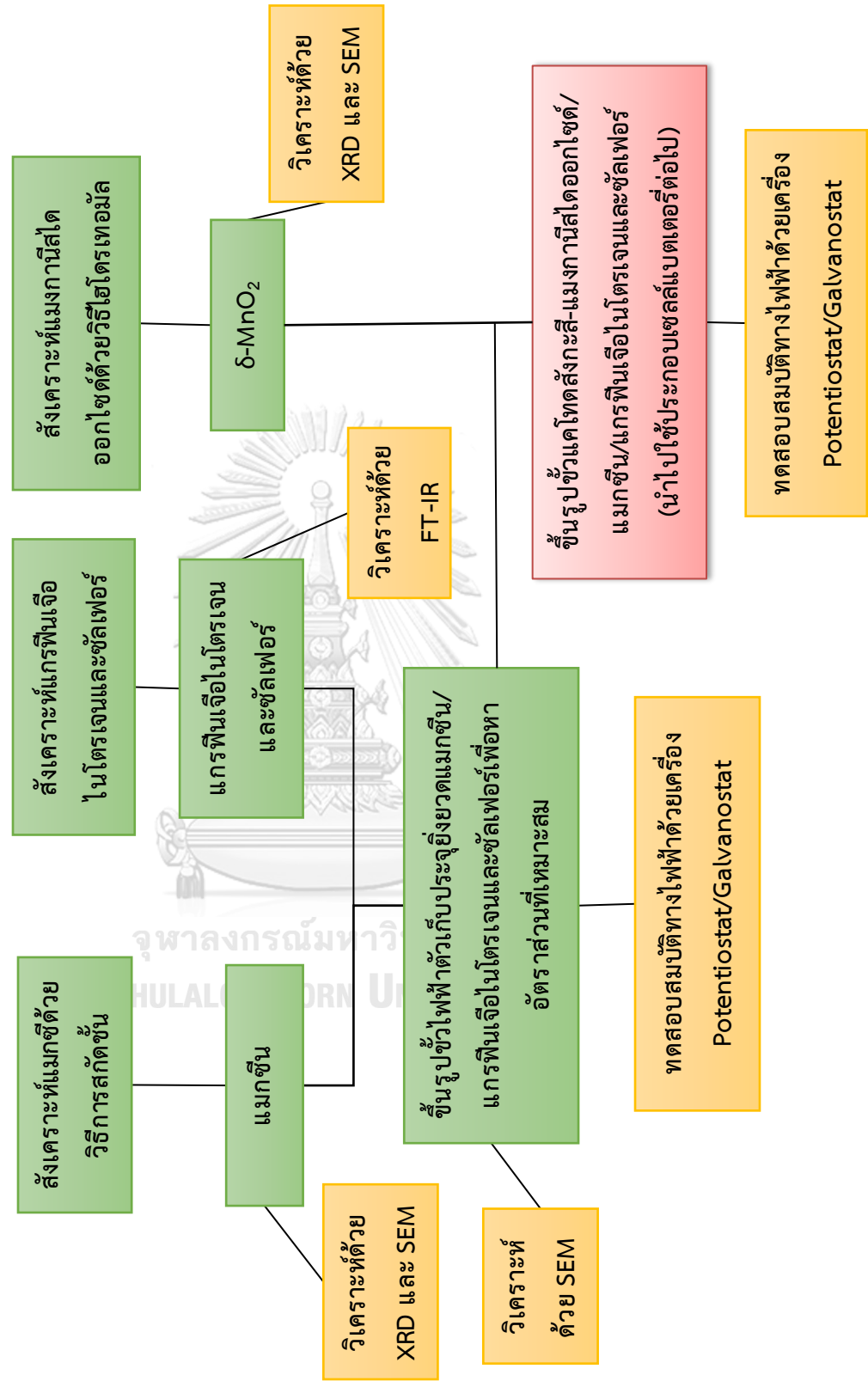


3.3 แผนการดำเนินงานและแผนงานวิจัย (Flow chart)

3.3.1 แผนงานวิจัยการศึกษาการเตรียมแบตเตอรี่เซลล์แบตเตอรี่ CR2302 ในระบบสังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์



3.3.2 แผนงานวิจัยการเตรียมขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์



3.4 ขั้นตอนการทดลอง

3.4.1 สังเคราะห์แมกซีนจากไทเทเนียมออกไซด์ด้วยวิธีการสกัดชั้น

แมกซีนถูกเตรียมผ่านวิธีการสกัดชั้นออกไซด์จากสารตั้งต้นไทเทเนียมออกไซด์ด้วยกรดไฮโดรฟลูออริก โดยไทเทเนียมออกไซด์ 0.5 กรัม ถูกแช่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกที่ความเข้มข้นร้อยละ 49 โดยน้ำหนัก ปริมาณ 10 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจน pH เท่ากับ 7 และถูกนำมาปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนออกจากสารละลาย นำตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งด้วยตู้อบความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสในระบบสุญญากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

นำตะกอนแห้งที่ได้ 0.5 กรัม มาแช่ลงในสารละลายไดเมทิลซัลโฟไซด์ 10 มิลลิลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อเพิ่มระยะห่างระหว่างระนาบ (Interlayer spacing) ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและอบให้แห้งภายใต้ความดันสุญญากาศด้วยตู้อบความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จึงได้ผงแมกซีน

3.4.2 สังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์

3.4.2.1 การเตรียมแกรไฟต์ออกไซด์

แกรไฟต์ออกไซด์ถูกเตรียมด้วยวิธีของฮัมเมอร์ (Hummers' method) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยการนำผงแกรไฟต์ 10 กรัม โซเดียมไนเตรท 5 กรัม และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 250 มิลลิลิตร ผสมรวมกันภายใต้แรงกวน โดยควบคุมอุณหภูมิให้ต่ำกว่า 20 องศาเซลเซียสในอ่างน้ำแข็ง จากนั้นค่อย ๆ เติมน้ำโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตจำนวน 30 กรัมอย่างช้า ๆ กวนต่อเป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วจึงนำออกจากอ่างน้ำแข็ง เพิ่มอุณหภูมิจนถึง 30 องศาเซลเซียส ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปอีก 30 นาที จากนั้นหยุดปฏิกิริยาโดยเติมน้ำปราศจากไอออนและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาตร 1500 และ 10 มิลลิลิตร ตามลำดับ ทิ้งให้ตกตะกอน 1 คืน ล้างและปรับ pH ให้เป็นกลางด้วยน้ำปราศจากไอออน ปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนและทำให้แห้งด้วยตู้อบความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จนกระทั่งได้แกรไฟต์ออกไซด์ (Graphite oxide)

3.4.2.2 การเตรียมแกรฟีนออกไซด์

นำแกรไฟต์ออกไซด์ ที่ได้จากขั้น 3.4.2.1 จำนวน 1 กรัม มากระจายในน้ำปราศจากไอออน 500 มิลลิลิตร ด้วยคลื่นความถี่สูง (Ultrasonic) ที่ความถี่ 50 เฮิร์ตด้วยเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จนกระทั่งได้แกรฟีนออกไซด์ (Graphene oxide)

3.4.2.3 การเตรียมแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์

นำแกรฟีนออกไซด์ที่ได้จากขั้น 3.4.2.2 มาผสมกับไทโอยูเรียในอัตราส่วน 1:1 ในน้ำปราศจากไอออน ที่ความเข้มข้นของผสม 2 มิลลิกรัมต่อน้ำปราศจากไอออน 1 มิลลิลิตร นำไปทำปฏิกิริยารีดักซ์ที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นล้างและปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอน นำตะกอนแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ได้มาทำให้แห้งด้วยวิธีการทำให้แห้งเยือกแข็ง (Freeze dry) เป็นเวลา 2 วัน จึงได้แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์

3.4.3 การเตรียมของผสมแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในอัตราส่วนต่าง ๆ

สารละลายผสมของแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ถูกเตรียมที่ความเข้มข้น 2 มิลลิกรัมต่อน้ำปราศจากไอออน 1 มิลลิลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร โดยแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ถูกเตรียมในอัตราส่วน 100:0, 95:5 และ 90:10 ดังตารางที่ 3.1 โดยผสมกันภายใต้คลื่นความถี่สูงด้วยเครื่องอัลตราโซนิกที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้สารละลายผสมแมกซีนต่อแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในอัตราส่วนต่าง ๆ

ตารางที่ 3.1 ปริมาณแมกซีนต่อแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ใช้ในอัตราส่วนต่าง ๆ

อัตราส่วนแมกซีน/ แกรฟีนเจือไนโตรเจน และซัลเฟอร์	แมกซีน (มิลลิกรัม)	แกรฟีนเจือไนโตรเจน และซัลเฟอร์ (มิลลิกรัม)	น้ำปราศจากไอออน (มิลลิลิตร)
MX100	20		
MX95_NSG5	19	1	10
MX90_NSG10	18	2	

MX คือ แมกซีน, NSG คือ แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์

3.4.4 การขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดด้วยสารละลายผสมของแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ด้วยวิธีการหล่อหยด

เตรียมนิกเกิลโพลีเมอร์ขนาด 2 x 1 ตารางเซนติเมตร โดยการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 3 โมลาร์ อะซิโตน และเอทานอล ตามลำดับ นำมาอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารละลายผสมแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ จำนวน 10 มิลลิลิตร หยดลงบนนิกเกิลโพลีเมอร์ให้บริเวณที่หยดมีขนาด 1 x 1 ตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 80 องศา

เซลเซียส และอบให้แห้งด้วยตู้อบความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 48 ชั่วโมง จะได้ข้าวไฟฟ้าที่ถูกปรับปรุงพื้นผิวด้วยแมกซีนและแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์

3.4.5 การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

ชั่งแมงกานีสซัลเฟตมอนอไฮเดรต 0.169 กรัม และโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.948 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 25 และ 10 มิลลิลิตร ตามลำดับ ผสมสารละลายให้เข้ากัน จากนั้นค่อย ๆ หยดสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตลงในสารละลายแมงกานีสซัลเฟตมอนอไฮเดรตที่ถูกกวนอยู่ภายใต้เครื่องกวนสาร กวนต่อเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเทสารละลายผสมลงในภาชนะเพปลอนขนาด 100 มิลลิลิตร และบรรจุลงในภาชนะทนความดันสูง นำมาใส่ในอ่างน้ำมันอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด นำสารผสมออกจากภาชนะทนความดันสูง ปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอน และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ตะกอนแมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเดลต้า

3.4.6 การขึ้นรูปข้าวไฟฟ้าด้วยแมงกานีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจน และซัลเฟอร์บนกระดาษคาร์บอน

นำสารละลายผสมแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์อัตราส่วน 95 :5 (MX95_NSG5) ที่ความเข้มข้น 4 มิลลิกรัมต่อน้ำปราศจากไอออน 1 มิลลิลิตร ผสมกับแมงกานีสไดออกไซด์ที่ได้จากข้อ 3.4.5 ภายใต้คลื่นความถี่สูงด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในอัตราส่วนต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.2 จากนั้นนำสารผสมที่ได้มาผสมกับ ผงคาร์บอนแบล็คและพอลิเอทรีน ฟลูออโรเอทิลีนในอัตราส่วนร้อยละ 85, 10 และ 5 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ใช้ครกบดสารบดผสมให้เข้ากัน ใช้เอทanolเป็นสารช่วยผสม บดจนกระทั่งสารมีลักษณะคล้ายโคลน (Slurry) นำของผสมที่ได้มาปาดเคลือบบนขั้วกระดาษคาร์บอนขนาดวงกลมรัศมี 14 มิลลิเมตร และทำการปรับความหนาที่ต้องการเป็น 0.08 มิลลิเมตร เมื่อได้ตามความหนาที่ต้องการแล้ว ให้ตัดส่วนที่เกินออกจากกระดาษคาร์บอน จากนั้นอบให้แห้งด้วยตู้อบความร้อนสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ข้าวแมงกานีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ซึ่งจะใช้เป็นขั้วแคโทดต่อไป

ตารางที่ 3.2 ปริมาณแมงกานีส แกร์ฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ใช้ในอัตราส่วนต่าง ๆ

อัตราส่วนแมงกานีสไดออกไซด์และ แมงกานีส/แกร์ฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์	แมงกานีสไดออกไซด์ (มิลลิกรัม)	แมงกานีส/แกร์ฟีนเจือไนโตรเจน และซัลเฟอร์ (มิลลิกรัม)
Mn80_MXG20	68	17
Mn85_MXG15	72.25	12.75
Mn90_MXG10	76.50	8.50
Mn95_MXG5	80.75	4.25

*Mn คือ แมงกานีสไดออกไซด์, MXG คือ แมงกานีส/แกร์ฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์

3.4.7 การขึ้นรูปเซลล์แบตเตอรี่ CR2302 ในระบบสังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์และแมงกานีส/แกร์ฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์

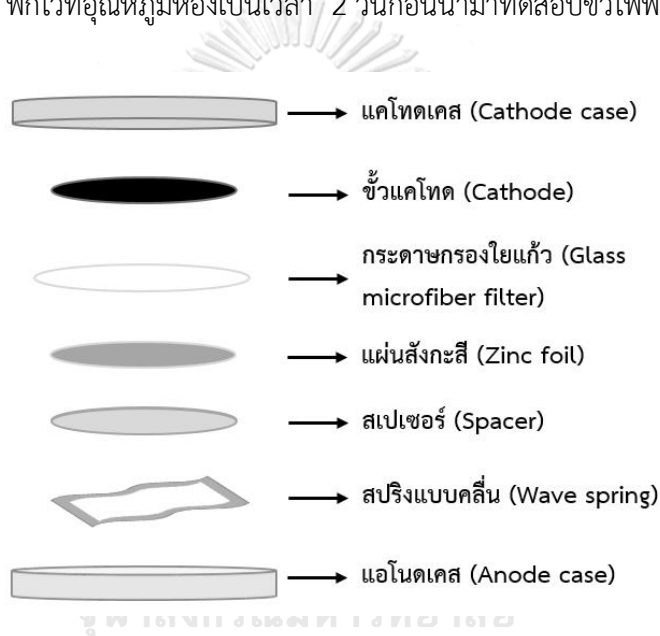
การขึ้นรูปเซลล์แบตเตอรี่ CR2302 ในระบบสังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์และแมงกานีส/แกร์ฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ชนิดกระดุม มีส่วนประกอบคือ แอโนดเคส แคโทดเคส ขั้วแผ่นสังกะสี กระจกกรองใยแก้ว ขั้วแคโทด สเปเซอร์ และสปริงแบบคลีน ทั้งนี้ความหนาและรัศมีของส่วนประกอบต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ความหนา และรัศมีของส่วนประกอบของแบตเตอรี่ CR2302

วัสดุ	ความหนา (มิลลิเมตร)	รัศมี (มิลลิเมตร)
แอโนดเคส	0.27	20
แคโทดเคส	0.27	20
แผ่นสังกะสี	0.05	14
กระจกกรองใยแก้ว	0.20	19
ขั้วแคโทด	0.08	14
สเปเซอร์	1	17
สปริงแบบคลีน	1	17

ขั้นตอนแรกทำการเตรียมกระจกกรองใยแก้วและทำความสะอาดผิวหน้าของแผ่นสังกะสี ดังนี้ ตัดกระจกกรองใยแก้วรัศมี 19 มิลลิเมตร จำนวน 2 แผ่น แช่ในสารละลาย ซิงค์ซัลเฟตเฮปตะไฮเดรตเข้มข้น 2 โมลาร์ เป็นเวลา 10 นาที และนำแผ่นสังกะสีมาขัดด้วยกระดาษทราย ล้างด้วย

เอทานอล นำไปสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 2 นาที เพื่อกำจัดผงสังกะสีที่ตกติดออก ล้างด้วยอะซิโตนอีกครั้ง ทิ้งไว้ให้แห้ง นำไปตัดด้วยเครื่องตัดกระดาษวงกลมขนาด 14 มิลลิเมตร จากนั้นนำมาประกอบกับส่วนประกอบอื่น ๆ ตามลำดับดังนี้ แอโนดเคส สปริงแบบคลื่น สเปเซอร์ แผ่นสังกะสี จากนั้นหยดสารละลายซิงค์ซัลเฟตไฮเดรตปริมาณ 40 ไมโครลิตร และวางกระดาษกรองใยแก้วที่ถูกับซิงค์ซัลเฟตไฮเดรตแล้ว จำนวน 2 แผ่น หยดสารละลายซิงค์ซัลเฟตไฮเดรต 40 ไมโครลิตรอีกครั้ง วางแผ่นขั้วแคโทด (ในที่นี้คือ ขั้วแมงกานีสไดออกไซด์และแมกนีเซียม/แกรไฟต์เจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ได้จากข้อ 3.4.6) และปิดด้วยแคโทดเคส ดังรูป 3.1 นำไปอัดด้วยเครื่องอัดเซลล์ พักไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 วันก่อนนำมาทดสอบขั้วไฟฟ้าต่อไป



รูปที่ 3.1 ส่วนประกอบของถ่านชนิดกระดุม

3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมี

3.5.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectrometry, FT-IR) ทำได้โดยการวิเคราะห์และเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันของแกรไฟต์ แกรไฟต์ออกไซด์ และแกรไฟต์เจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ แสดงดังรูปที่ 3.2 ในช่วงเลขคลื่น $4000-400\text{ cm}^{-1}$ จำนวน 32 สแกน โดยขึ้นรูปขึ้นงานด้วยการผสมเข้ากับโพแทสเซียมโบรไมด์ อัดให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องอัดแรงดันสูง



รูปที่ 3.2 เครื่องฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น Nicolet 6700 ยี่ห้อ Thermo

3.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) ใช้ตรวจสอบโครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของไทเทเนียมออกไซด์แมกนีไซต์ และแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงดังรูป 3.3 โดยใช้รังสี $\text{Cu K}\alpha$ ความต้งศักย์ 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ และความยาวคลื่น 0.15406 นาโนเมตร ที่ $n = 1$, วิเคราะห์ในช่วง 5 ถึง 60 องศา และอัตราการตรวจวัด 5 องศาต่อนาที คำนวณระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (1) (Zhang et al. 2005)

$$\text{Bragg's equation:} \quad n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (นาโนเมตร)

θ คือ มุมหักเห (องศา)

n คือ ลำดับของแถบสว่าง

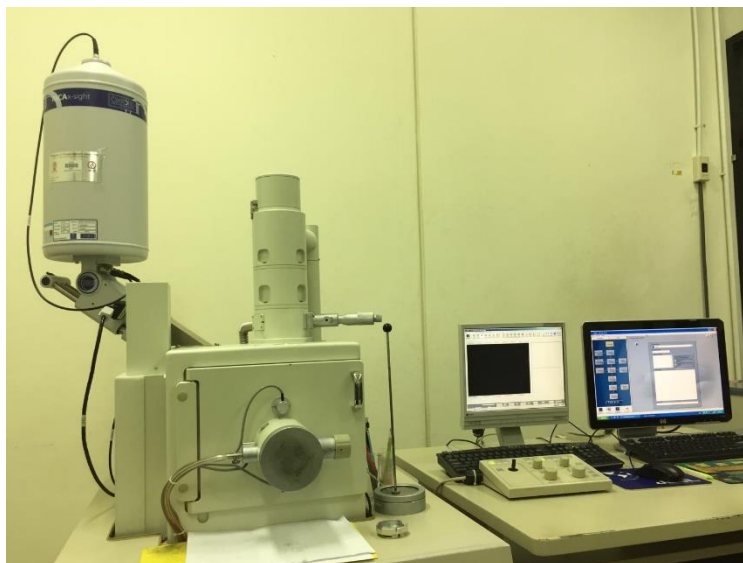
และ λ คือ ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)



รูปที่ 3.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รุ่น D8 Advance ยี่ห้อ Bruker

3.5.3 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (Scanning electron microscope/energy dispersive x-ray spectroscope, SEM-EDX) ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของไทเทเนียมออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูป 3.4 โดยนำสารตัวอย่างที่ต้องการทำสอไปติดกับเทปคาร์บอนและทำไปเคลือบด้วยทองด้วยเครื่อง sputter-coater เพื่อให้สารตัวอย่างสามารถนำไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้น จากนั้นนำเข้าเครื่องวิเคราะห์เพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่างโดยศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทดสอบอยู่ที่ 15 กิโลโวลต์



รูปที่ 3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JSM-6610LV ยี่ห้อ JEOL

3.5.4 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมี

3.5.4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยไซคลิกโวลแทมเมทรี

การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry, CV) โดยการวิเคราะห์ความสามารถในการเก็บประจุและศึกษาปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นของขั้วไฟฟ้าที่ถูกปรับปรุงผิวหน้าด้วยแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์ และขั้วแคโทดของแมงกานีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์ ในอัตราส่วนต่าง ๆ ด้วยเครื่องทดสอบสมบัติไฟฟ้าเคมี Potentiostat/Galvanostat (ดังรูป 3.5) ผ่านระบบ 3 ขั้วไฟฟ้า โดยใช้ขั้วแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 6 โมลาร์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ โดยศึกษาในช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งาน 0 ถึง 0.55 โวลต์ ที่อัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ 10 ถึง 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยค่าการเก็บประจุจากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีสามารถหาได้สมการที่ (2) (Cao et al. 2017)

$$C_s = \frac{\int I dU}{mv\Delta U} \quad (2)$$

เมื่อ C_s คือ ค่าการเก็บประจุจำเพาะ (ฟารัดต่อกรัม)

v คือ อัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ (มิลลิโวลต์ต่อวินาที)

I คือ กระแสไฟฟ้าที่ให้ (แอมแปร์)

U คือ ศักย์ไฟฟ้าใช้งาน (โวลต์)

m คือ น้ำหนักของ active material (กรัม)

3.5.4.2 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ

การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic charge-discharge, GCD) วิเคราะห์ความสามารถในการเก็บประจุด้วยเครื่องทดสอบสมบัติไฟฟ้าเคมี Potentiostat/Galvanostat ของขั้วไฟฟ้าแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจน และซัลเฟอร์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ โดยวิเคราะห์ที่ความหนาแน่นกระแส 1, 3, 5, 7 และ 10 แอมแปร์ต่อกรัม ที่ช่วงความต่างศักย์ 0 ถึง 0.45 โวลต์

นอกจากนี้ยังวิเคราะห์ความสามารถในการเก็บประจุของเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ โดยใช้แมงกานีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์เป็นขั้วแคโทด และใช้แผ่นสังกะสีเป็นขั้วแอโนด และใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟตเฮปตะไฮเดรตความเข้มข้น 2 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ วิเคราะห์ที่ความหนาแน่นกระแส 0.05, 0.1, 0.3 และ 0.5 แอมแปร์ต่อกรัม ที่ช่วงความต่างศักย์ 0.6-1.7 โวลต์ ค่าการเก็บประจุจากเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จนี้ สามารถหาได้สมการที่ (3) (Cao et al. 2017)

$$C_s = \frac{I\Delta t}{m\Delta U} \quad (3)$$

เมื่อ **C_s** คือ ค่าการเก็บประจุจำเพาะ (ฟารัดต่อกรัม)

I คือ กระแสไฟฟ้าที่ให้ (แอมแปร์)

U คือ ศักย์ไฟฟ้าใช้งาน (โวลต์)

m คือ น้ำหนักของ active material (กรัม)

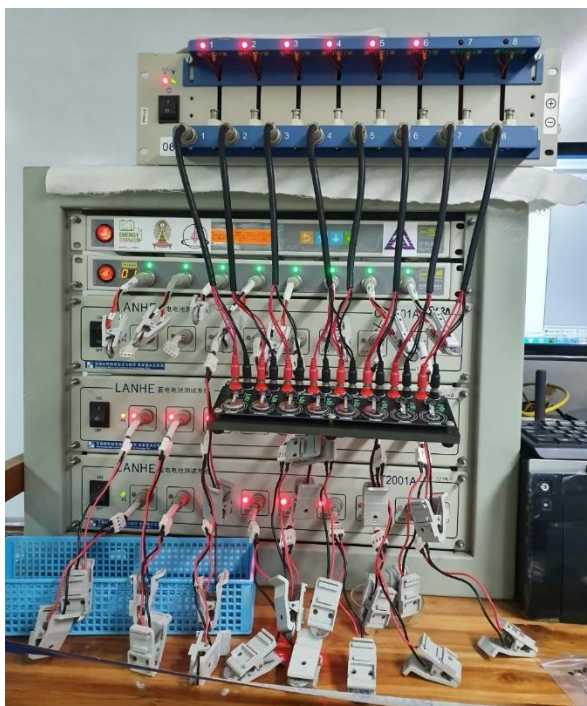
Δt คือ เวลาในการคายประจุ (วินาที)



รูปที่ 3.5 เครื่องทดสอบสมบัติไฟฟ้าเคมี Autolab Potentiostat/Galvanostat รุ่น PGSTAT-30
ยี่ห้อ Metrohm Autolab

3.5.4.3 การวิเคราะห์เสถียรภาพต่อรอบ

การวิเคราะห์เสถียรภาพต่อรอบ (Cycle stability) วิเคราะห์เสถียรภาพต่อรอบของเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ด้วยเครื่องทดสอบแบตเตอรี่ (รูปที่ 3.6) ช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งาน 0.6-1.7 โวลต์ อัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ 0.1 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีในการอัดและคายประจุ จำนวน 500 รอบ โดยใช้แมงกานีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์เป็นขั้วแคโทด และใช้แผ่นสังกะสีเป็นขั้วแอโนด และใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟตเฮปตะไฮเดรตความเข้มข้น 2 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์



รูปที่ 3.6 เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ ยี่ห้อ Neware

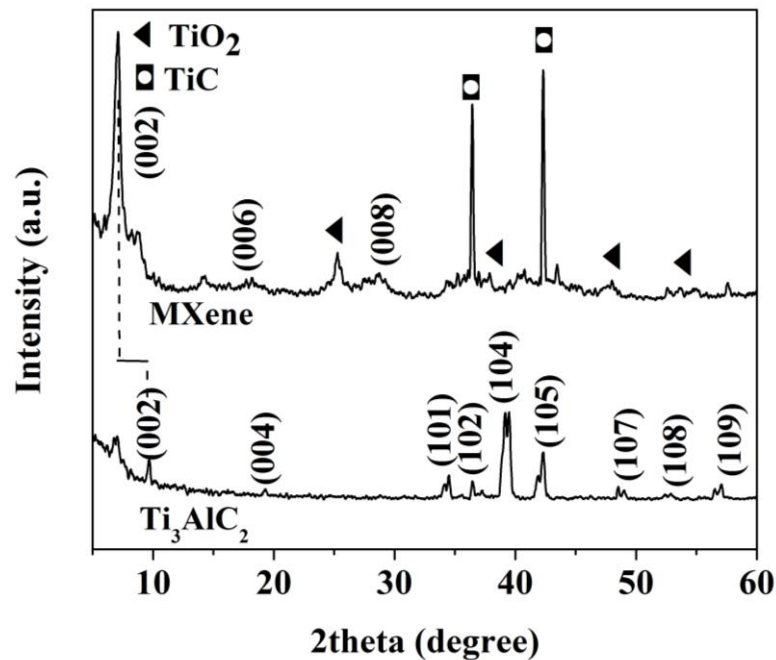
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของไทเทเนียมออกไซด์และแมกนี

4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน

กระบวนการสังเคราะห์แมกนีถูกพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน โดยทำการตรวจสอบไทเทเนียมออกไซด์ก่อนและหลังกระบวนการสกัดขึ้นด้วยสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้นร้อยละ 49 แสดงดังรูป 4.1 พบว่าหลังจากการสกัดขึ้นออกไซด์ของไทเทเนียมออกไซด์ สัญญาณพีค 2θ ที่ตำแหน่ง 39.5 องศา นั้นหายไป ซึ่งคือไม่มีการปรากฏของระนาบ (104) และที่ระนาบ (002) เกิดการเลื่อนตำแหน่งจาก 2θ เท่ากับ 9.7 องศา ไปยัง 2θ เท่ากับ 7.05 องศา ซึ่งแสดงถึงระยะห่างระหว่างระนาบที่เปลี่ยนแปลงไป โดยมีระยะห่างระหว่างระนาบเพิ่มขึ้นจาก 0.91 นาโนเมตร เป็น 1.23 นาโนเมตร บ่งชี้ถึงความสำเร็จในการแยกชั้นออกไซด์ออกจากไทเทเนียมออกไซด์ และเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปจากเดิม (Lv et al. 2018) นอกจากนี้ยังพบไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ชนิดอนาเทสที่ 2θ เท่ากับ $25.3, 37.9, 48.0$ และ 53.6 องศา ซึ่งตรงกับระนาบ (101), (004), (002) และ (105) ตามลำดับ (Wang 2016) แสดงให้เห็นว่าแมกนีบางส่วนถูกออกซิไดส์ในระหว่างกระบวนการสกัดขึ้น (Xia et al. 2017) และพบไทเทเนียมคาร์ไบด์ (TiC) ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 36.4 และ 42.3 องศา ที่เกิดขึ้นระหว่างการสังเคราะห์แมกนี (Tariq et al. 2018)

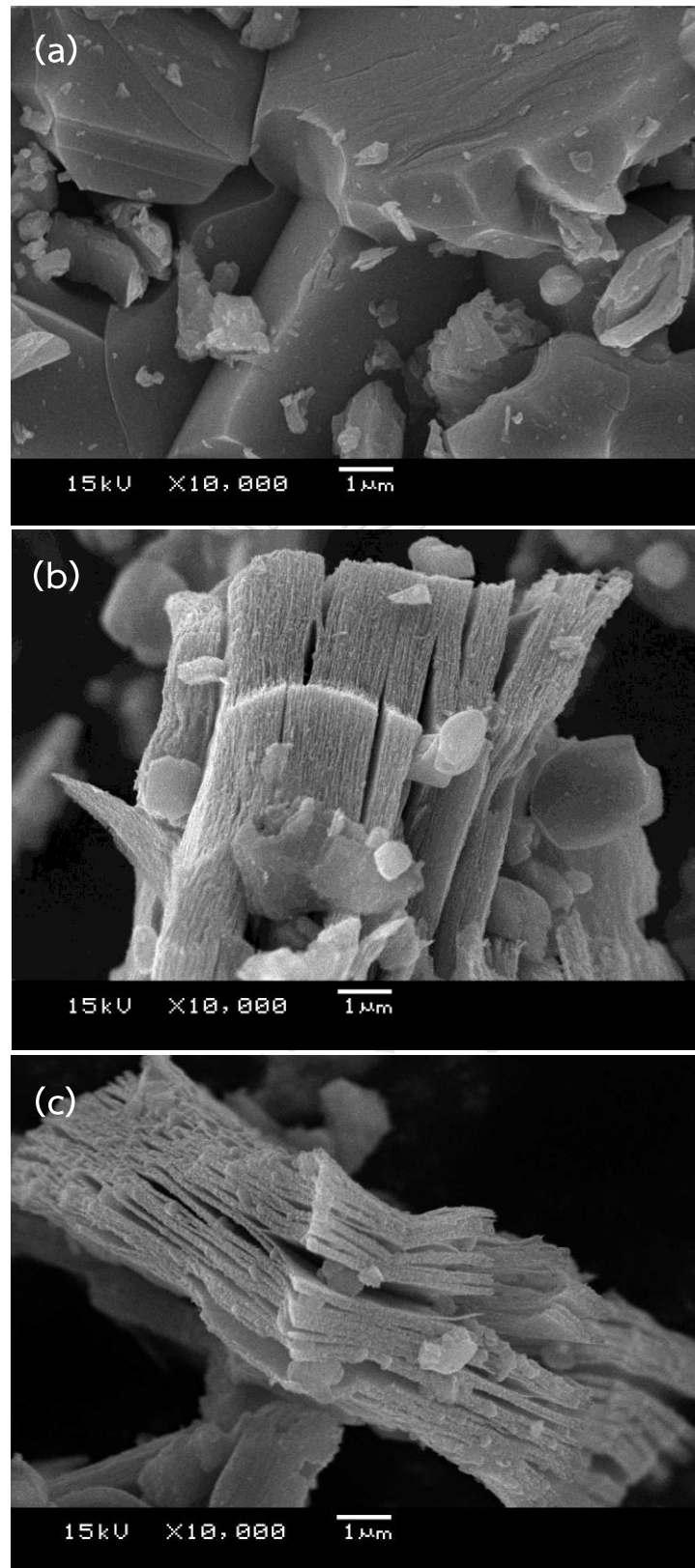


รูปที่ 4.1 XRD pattern ของไทเทเนียมออกไซด์และแมกซีน

4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง

กราด

นอกจากการพิสูจน์เอกลักษณ์ของแมกซีนด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันแล้ว ยังสามารถพิสูจน์การสัดชั้นออกไซด์จากไทเทเนียมออกไซด์ได้จากการส่องลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดได้อีกด้วย ทั้งนี้เพื่อให้เห็นพื้นผิวและลักษณะที่เปลี่ยนแปลงไปของไทเทเนียมออกไซด์ก่อนการสัดชั้นและไทเทเนียมออกไซด์ที่ผ่านการสัดชั้น รวมไปถึงผลของสัณฐานวิทยาที่เปลี่ยนแปลงหลังการแช่ด้วยโดเมทิลซัลฟอกไซด์ แสดงดังรูป 4.2(a), (b) และ (c) ตามลำดับ จากรูป 4.2(b) แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า หลังการสัดชั้นออกไซด์ เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะของสารไปจากเดิม (รูป 4.2(a)) โดยปรากฏช่องว่างเป็นชั้นลักษณะเป็นจีบพับซ้อนทับกันหลาย ๆ ชั้นคล้ายหีบเพลง (accordion-like) รูปที่ 4.2(b) ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าการสัดชั้นออกไซด์จากไทเทเนียมออกไซด์ทำได้สำเร็จ (Xu et al. 2017) นอกจากนี้ในการทดลอง ผู้ทำการทดลองได้ทำการแช่โดเมทิลซัลฟอกไซด์เพื่อช่วยเพิ่มระยะห่างระหว่างชั้นให้กว้างมากยิ่งขึ้นดังแสดงในรูป 4.2(c)

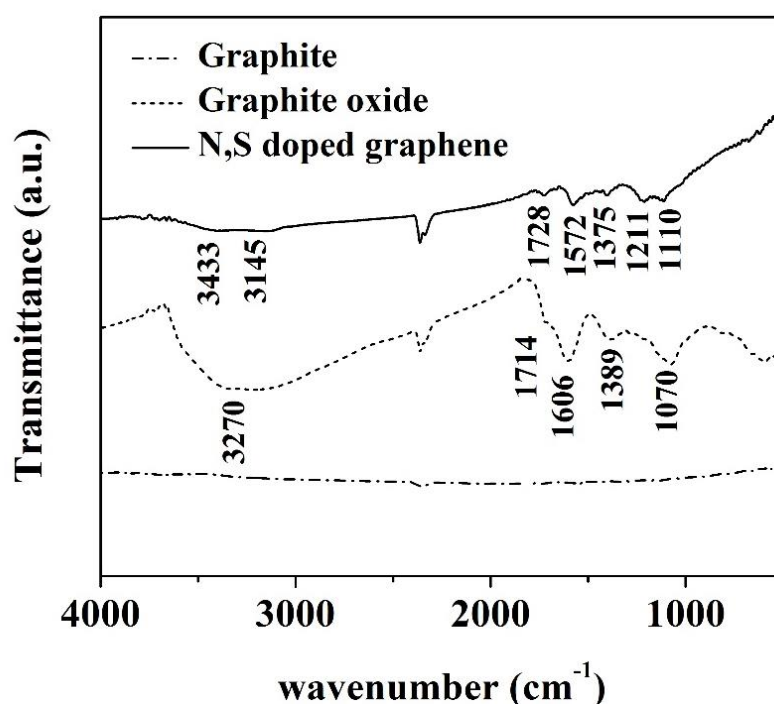


รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายทางสัณฐานวิทยาจาก SEM ของ (a) โทเทเนียมอลูมิเนียมคาร์ไบด์ก่อนการสกัดชั้น (b) โทเทเนียมอลูมิเนียมคาร์ไบด์ที่ผ่านการสกัดชั้นก่อน และ (c) หลังการแช่ไดเมทิลซัลฟอกไซด์

4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์

4.2.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของแกรไฟต์ แกรไฟต์ออกไซด์ และแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ แสดงในรูปที่ 4.3 จากสเปกตรัมของแกรไฟต์เห็นได้อย่างชัดเจนว่าไม่ปรากฏพีก เนื่องจากโครงสร้างของแกรไฟต์ประกอบไปด้วยระนาบคาร์บอนที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนต์เท่านั้น จึงไม่พบพีกที่แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน เมื่อนำแกรไฟต์ไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยวิธีของฮัมเมอร์ พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีโดยปรากฏพีกที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมที่เลขคลื่น 3270, 1714, 1606, 1389 และ 1070 cm^{-1} ตรงกับการสั่นของพันธะในหมู่ไฮดรอกซิล (O-H stretching) หมู่คาร์บอนิล (C=O stretching) หมู่คาร์บอนอะโรมาติก (aromatic C=C) และหมู่อีพอกไซด์ (C-O-C stretching) ตามลำดับ (Lu et al. 2016) ทำให้สามารถสรุปได้ว่าแกรไฟต์สามารถเกิดการออกซิไดซ์ได้สำเร็จ ทำให้เกิดโครงสร้างหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนเข้าไปในโครงสร้างคาร์บอน เกิดเป็นแกรไฟต์ออกไซด์



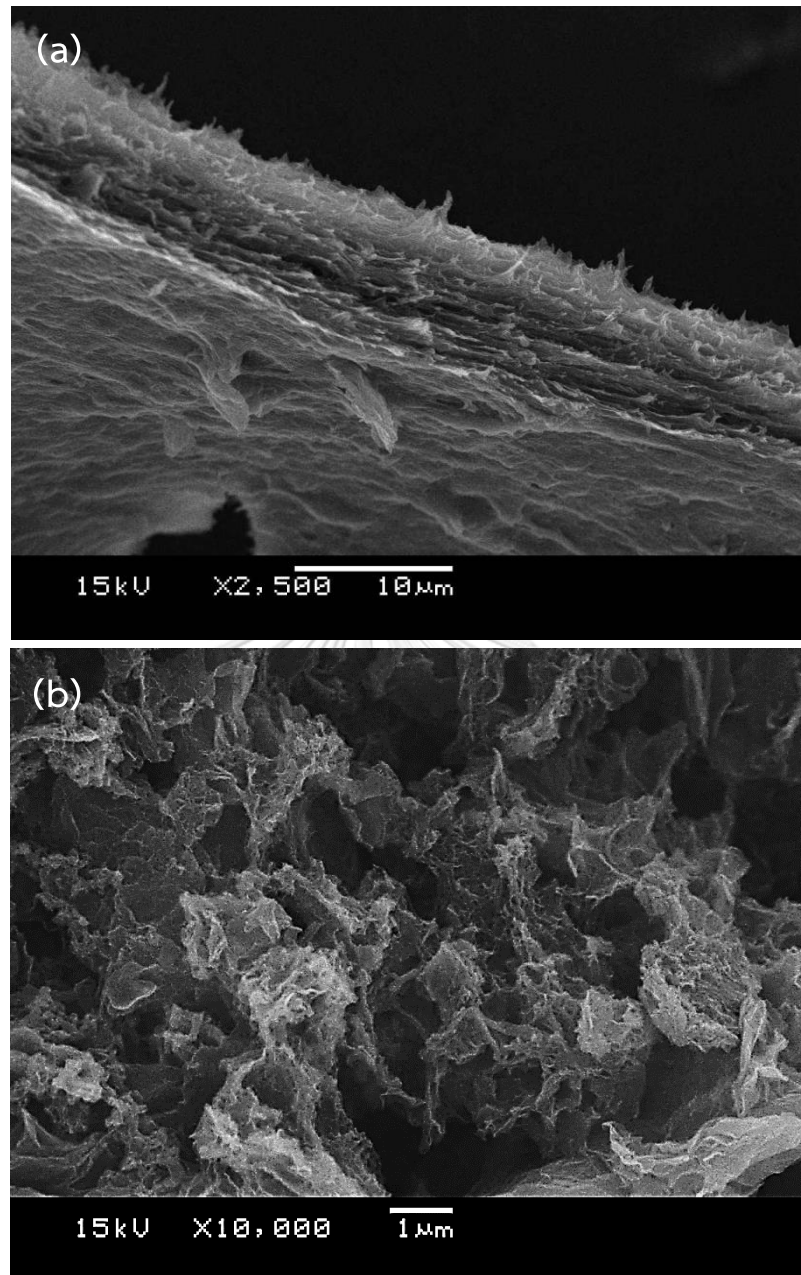
รูปที่ 4.3 FT-IR spectrum ของแกรไฟต์ แกรไฟต์ออกไซด์ และแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์

นอกจากนี้เมื่อนำแกรไฟต์ออกไซด์ไปกระจายในน้ำและสั่นด้วยความถี่สูงได้เป็นแกรฟีนออกไซด์และนำมาทำปฏิกิริยากับไทโอยูเรียด้วยปฏิกิริยารีฟลักซ์ (Reflux reaction) ได้เป็นแกรฟีนเจือ

ไนโตรเจนและซัลเฟอร์โดยยืนยันได้จากสเปกตรัมของ FT-IR ดังรูป 4.3 ที่เลขคลื่นช่วง 3000-3600 cm^{-1} ที่แสดงหมู่ฟังก์ชันที่เกี่ยวข้องกับองค์ประกอบของออกซิเจนมีความเข้มลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากเกิดการแทนที่ของธาตุไนโตรเจนและซัลเฟอร์ภายในโครงสร้าง ซึ่งตรงกับเลขคลื่น 3145, 1375 และ 1110 cm^{-1} ยังบ่งบอกถึงการสั่นของหมู่ N-H หมู่ C-N และ หมู่ S=O ทั้งนี้ยังปรากฏพีคของหมู่ฟังก์ชันของ -OH, -COOH และ C-O ที่เลขคลื่น 3433, 1728 และ 1211 cm^{-1} ตามลำดับ ทำให้สามารถสรุปได้ว่า สามารถสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ได้สำเร็จ และยังมีบางตำแหน่งของโครงสร้างที่เกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์นั่นเอง (Kötz and Carlen 2000)

4.2.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแกรฟีนออกไซด์และแกรฟีนออกไซด์ที่ผ่านการรีดักชันด้วยไทโอยูเรีย เกิดเป็นแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ โดยสามารถศึกษาได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ทั้งนี้เพื่อให้เห็นลักษณะพื้นผิวที่เปลี่ยนแปลงไปของแกรฟีนออกไซด์และแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ซึ่งดังรูปที่ 4.4(a) และ 4.4(b) ตามลำดับ จากรูปแสดงให้เห็นว่าแกรฟีนออกไซด์ มีลักษณะเป็นแผ่นระนาบซ้อนกันเป็นชั้น ๆ และแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์มีลักษณะโครงสร้างโค้งงอ ปรากฏรูพรุนและพื้นผิวจำเพาะที่มากขึ้นอย่างชัดเจนหลังการสังเคราะห์ โดยการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงความสำเร็จในการสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

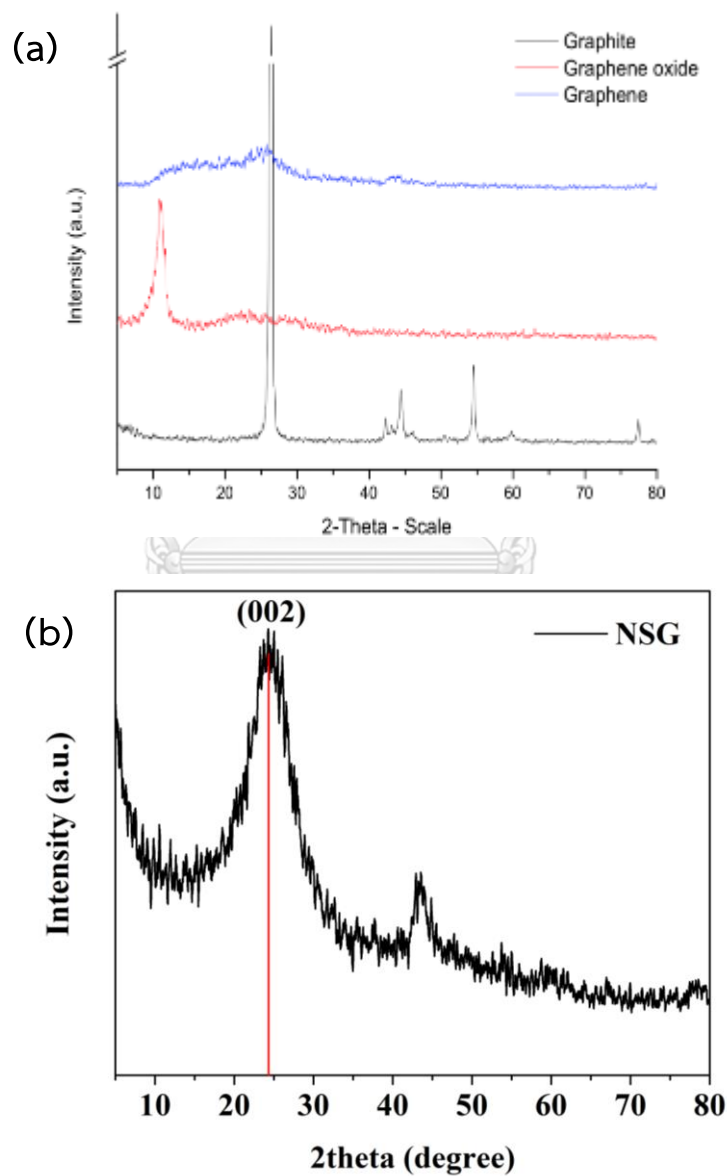


รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายทางสัณฐานวิทยาจาก SEM ของ (a) แกรฟีนออกไซด์ และ (b) แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์

4.2.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน

กระบวนการสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์ถูกพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน รูปที่ 4.5 (a) แสดงโครงสร้างผลึกของแกรไฟต์ แกรฟีนออกไซด์ และแกรฟีนพบสัญญาณพีค 2θ เท่ากับ 26.5 องศา แสดงระนาบ (002) ของแกรไฟต์ บ่งบอกถึงระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.34 นาโนเมตร (Zhang, Zhang, and Wang 2013) เมื่อเปรียบเทียบกับแกรฟีนเจือ

ไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ได้จากการรีดักชันผ่านกระบวนการรีฟลักซ์ของแกรไฟน์ออกไซด์กับไทโอยูเรีย ดังรูปที่ 4.5(b) พบว่าระนาบ (002) เกิดการเลื่อนตำแหน่งไปยัง 2θ เท่ากับ 24 องศา แสดงระยะห่างระหว่างระนาบที่เพิ่มขึ้นจาก 0.32 นาโนเมตร เป็น 0.37 นาโนเมตร ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าระยะห่างที่มากขึ้น เป็นผลมาจากความสำเร็จในการการเติมอะตอมไนโตรเจนและซัลเฟอร์เข้าไปแทรกยังโครงสร้างของคาร์บอนผ่านกระบวนการรีฟลักซ์ ทำให้เกิดระยะห่างระหว่างโมเลกุลในโครงสร้างเพิ่มขึ้น (Chen et al. 2019)



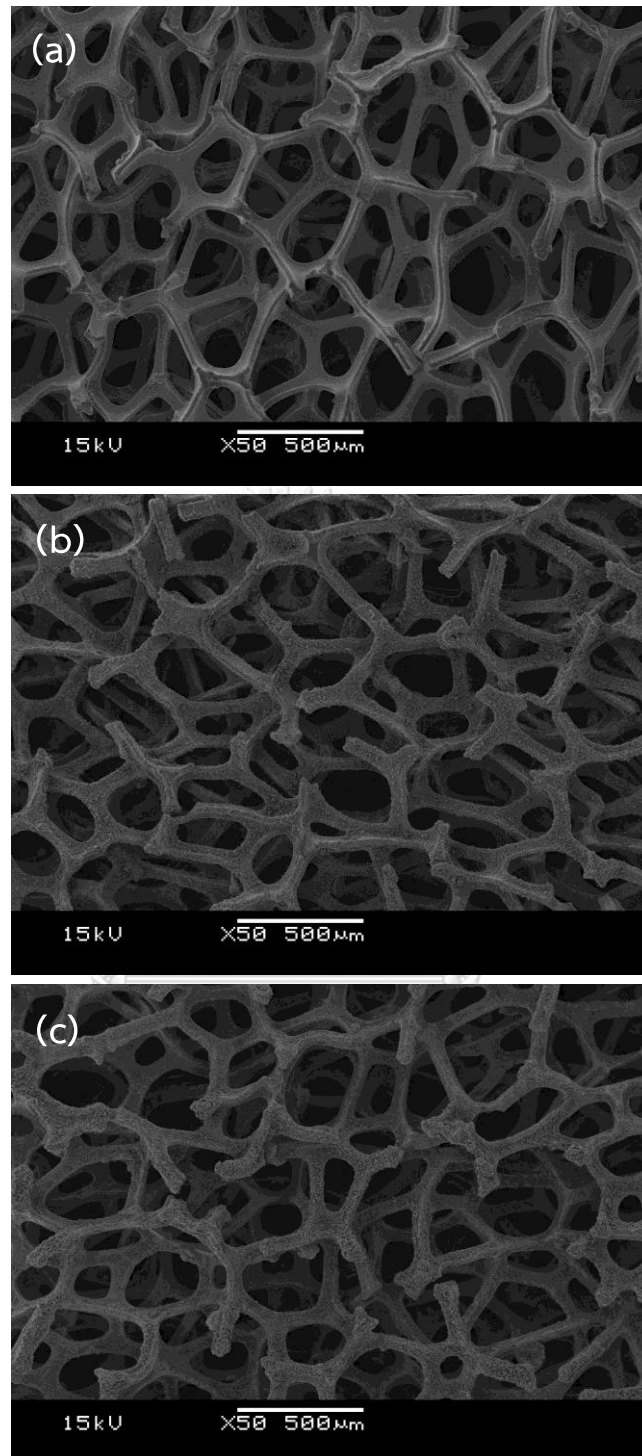
รูปที่ 4.5 XRD pattern ของ (a) แกรไฟต์ แกรไฟน์ออกไซด์ แกรไฟน์ และ (b)แกรไฟน์เจือไนโตรเจน และซัลเฟอร์

4.3 ผลการเตรียมขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในอัตราส่วน 95:5

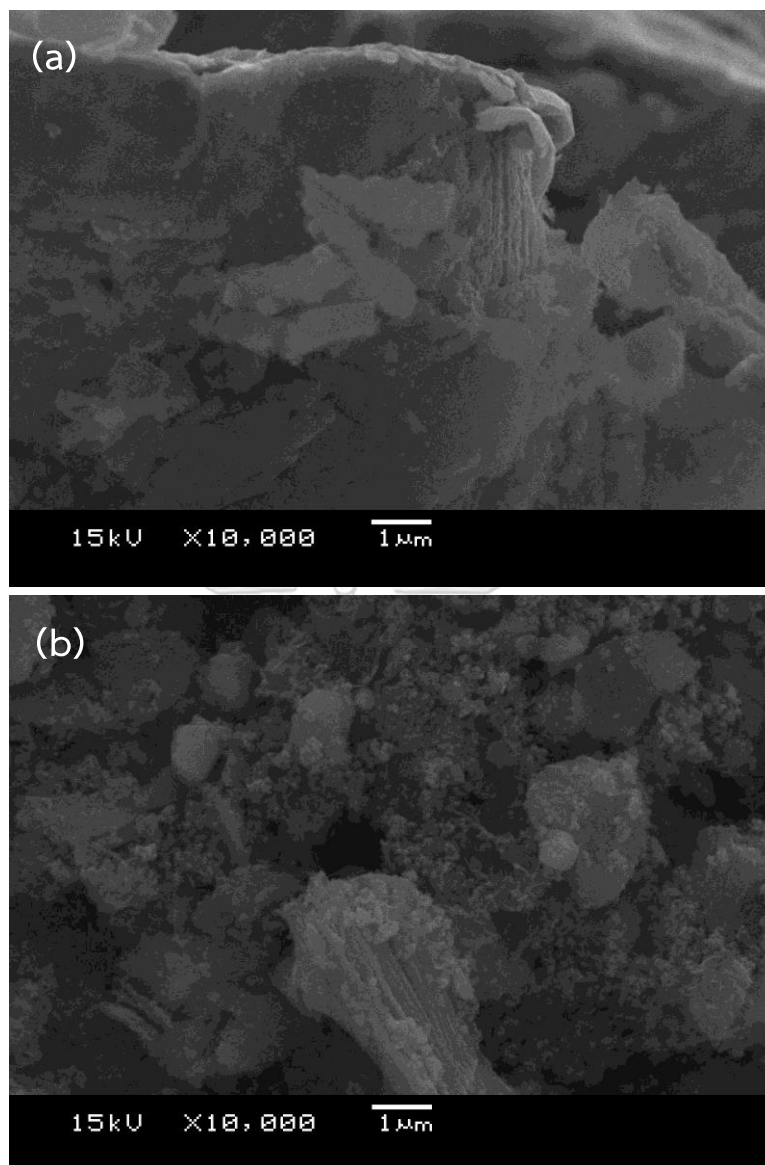
4.3.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

จากรูปที่ 4.6(a), 4.6(b) และ 4.6(c) แสดงภาพของขั้วนิกเกิลโพลีเมอร์ ขั้วนิกเกิลโพลีเมอร์ที่ถูกปกคลุมไปด้วยแมกซีน และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในอัตราส่วน 95:5 (MX95_NSG5) ด้วยวิธีการหล่อหยด ที่กำลังขยาย 50 เท่า และ 10,000 เท่า ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.6 และ 4.7 ตามลำดับ โดยรูปที่ 4.6(b) และ 4.6(c) แสดงภาพของขั้วนิกเกิลโพลีเมอร์ที่ถูกปกคลุมไปด้วยแมกซีน และ MX95_NSG5 ที่กำลังขยาย 50 เท่า พบการกระจายตัวของแมกซีน แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์บนแผ่นนิกเกิลโพลีเมอร์อย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งบริเวณ เมื่อเปรียบเทียบกับรูปนิกเกิลโพลีเมอร์ดั้งเดิม (รูป 4.6(a)) จึงทำให้สามารถยืนยันได้ว่าเทคนิคการหล่อหยดสามารถทำให้สารผสมแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์สามารถเคลือบลงบนวัสดุขั้วไฟฟ้าได้โดยมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนโครงร่างตาข่ายนิกเกิลโพลีเมอร์

เมื่อเพิ่มกำลังขยายไปถึง 10,000 เท่า (รูปที่ 4.7) พบโครงสร้างของแมกซีน ที่มีลักษณะเป็นจีบซ้อนทับกันหลาย ๆ ชั้น และพบว่า MX95_NSG5 ปรากฏแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่มีลักษณะเป็นก้อนกลม ๆ ผสมกับแมกซีนอย่างเห็นได้ชัด ทำให้สามารถสรุปได้ว่าแมกซีนและแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ผสมเข้ากันได้สำเร็จ และบนคลุมอยู่บนขั้วนิกเกิลโพลีเมอร์อย่างหนาแน่น



รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายทางสัณฐานวิทยาจาก SEM ของ (a) นิกเกิลโฟม (b) นิกเกิลโฟมที่ถูกเคลือบด้วยแมกซีนและ (c) นิกเกิลโฟมที่ถูกเคลือบด้วยแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในอัตราส่วน 95:5 ที่กำลังขยาย 50 เท่า

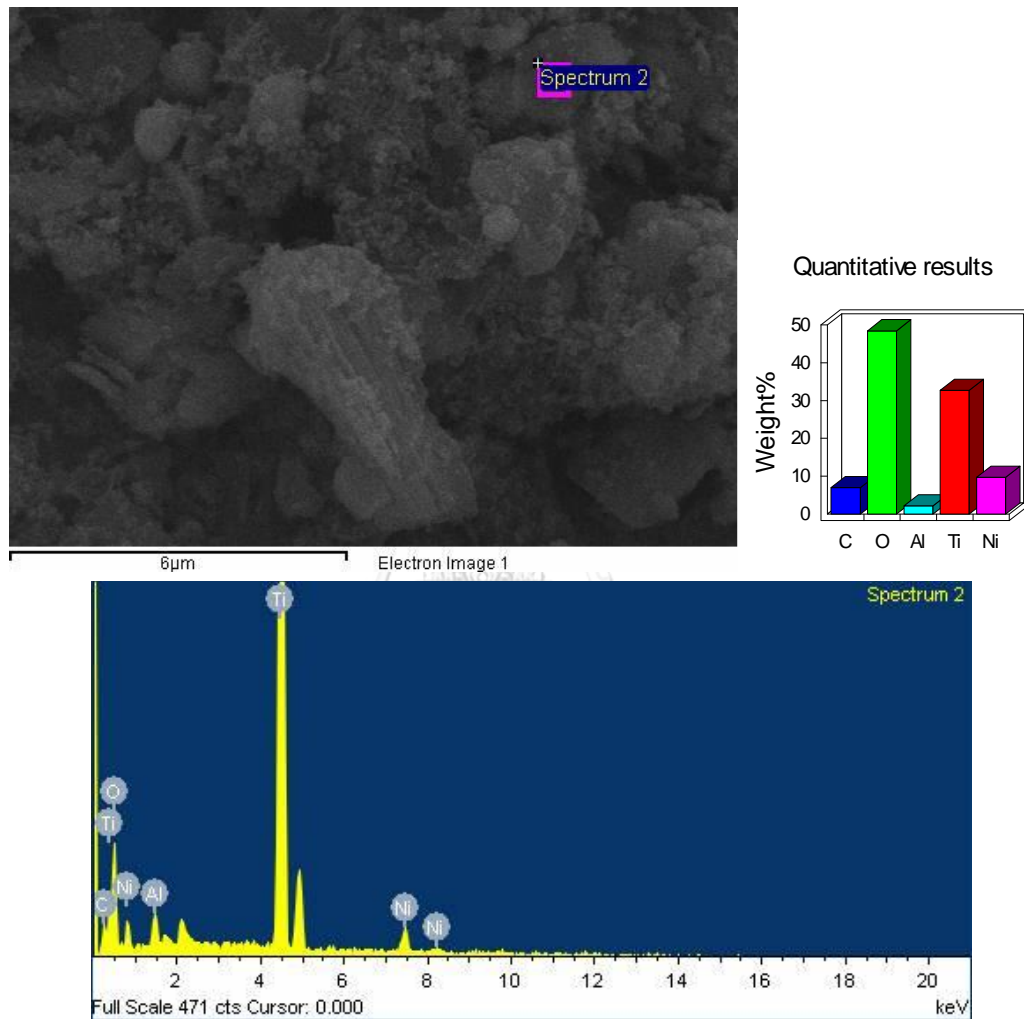


รูปที่ 4.7 ภาพถ่ายทางสัณฐานวิทยาจาก SEM ของ (a) แมกซีน และ (b) แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์ในอัตราส่วน 95:5 บนนิกเกิลโฟม ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

4.3.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ

จากการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุจากเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (EDX) ด้วยการวัดพลังงานคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ธาตุได้ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยผู้วิจัยได้นำเทคนิคดังกล่าวมาตรวจสอบองค์ประกอบธาตุของแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์ในอัตราส่วน 95:5 บนนิกเกิลโฟม แสดงดังรูปที่ 4.8 พบอะตอมของธาตุไทเทเนียมมากที่สุดถึงร้อยละ 52.32 จากแมกซีน รองลงมาคืออะตอมออกซิเจนร้อยละ 37.5 จากการถูกออกซิไดซ์ของแมกซีน และแกรฟีน

เจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ถูกรีดิวซ์ไม่หมด อีกทั้งยังพบอะตอมของนิกเกิล คาร์บอน และอลูมิเนียม ร้อยละ 4.83, 4.09 และ 1.26 ตามลำดับ โดยอะตอมของนิกเกิลที่พบมาจากนิกเกิลโพลีที่ใช้เป็นวัสดุรองรับ อะตอมของคาร์บอนมาจากแมกซีนและแกรฟีน เจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ อะตอมของอลูมิเนียมมาจากไทเทเนียมอลูมิเนียมคาร์ไบด์ที่ผ่านกระบวนการสกัดชั้นอลูมิเนียมไม่หมด

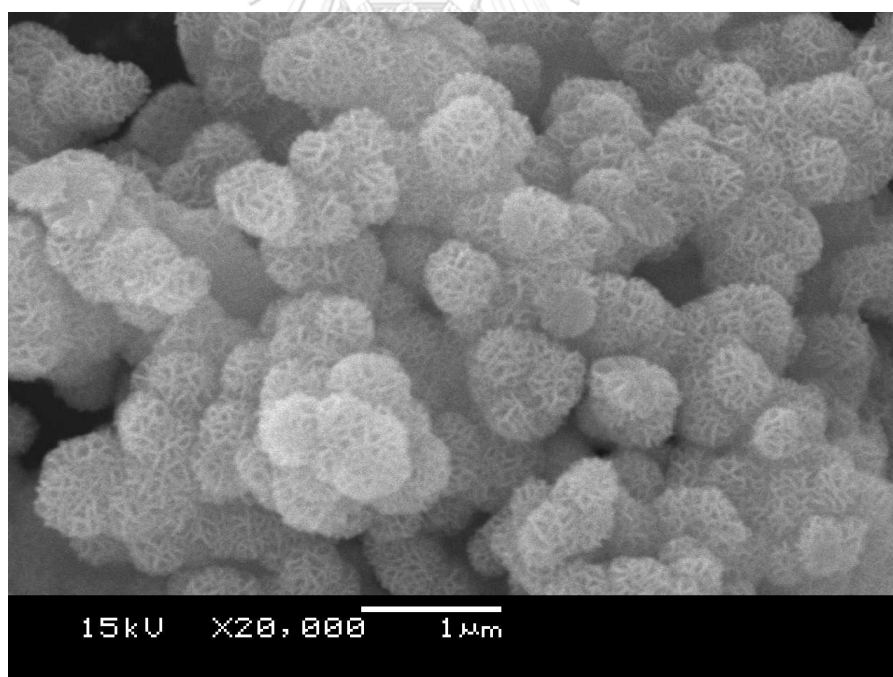


รูปที่ 4.8 สเปกตรัม EDX ของของแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในอัตราส่วน 95:5 บน นิกเกิลโพลี

4.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของแมงกานีสไดออกไซด์

4.4.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

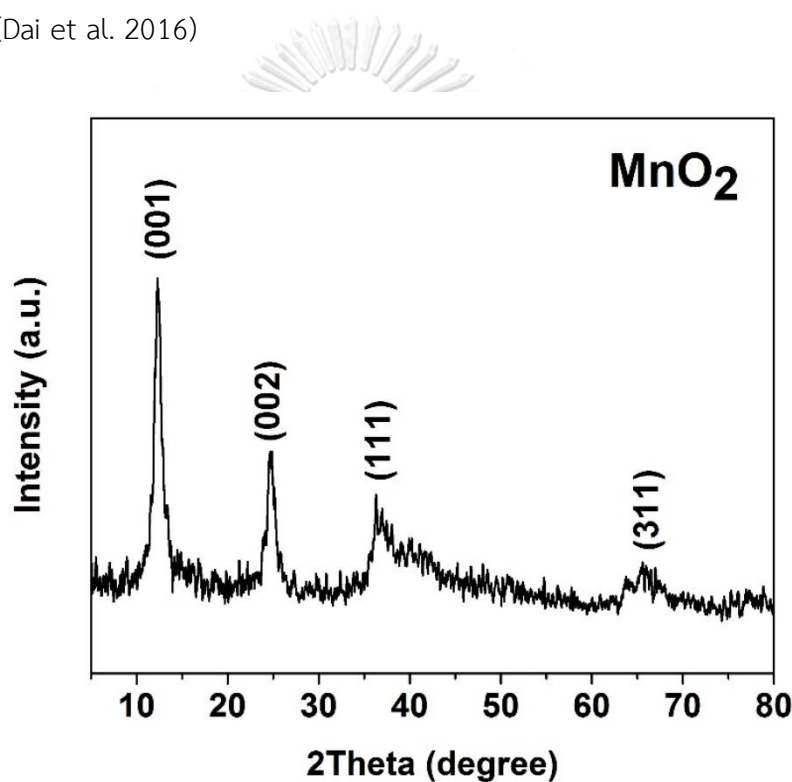
การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเคลตต้าที่สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างแมงกานีสซัลเฟตมอนอไฮเดรตและโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล สามารถศึกษาได้จากเทคนิคการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.9 จากรูปสามารถยืนยันโครงสร้างที่ปรากฏของแมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเคลตต้าได้ โดยพบว่าแมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเคลตต้ามีลักษณะเป็นทรงกลม มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 0.5-0.7 ไมโครเมตร ภายในประกอบด้วยแผ่นนาโนซีทเป็นจำนวนมากเกาะรวมกลุ่มกันอย่างหนาแน่น (Ma et al. 2012) โดยแผ่นนาโนซีทดังกล่าวมีขนาดความหนาต่ำกว่า 10 นาโนเมตร ซึ่งการยืนยันความสำเร็จในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเคลตต้านี้สามารถยืนยันได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกผ่านเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันในข้อ 4.4.2



รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายทางสัณฐานวิทยาจาก SEM ของแมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเคลตต้า

4.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน

จากการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเดลต้า ซึ่งสามารถพิสูจน์เอกลักษณ์จากโครงสร้างผลึกผ่านเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูป 4.10 โดยพบว่าสัญญาณพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 12.3, 24.9, 36.3 และ 65.6 องศา ปรากฏระนาบ (001) (002) (111) และ (311) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับพีคต้นแบบของแมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเดลต้าตามมาตรฐาน JCPDS 80-1098 (Lee et al. 2013) ทำให้สามารถสรุปได้ว่าสามารถสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเดลต้าผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างแมงกานีสซัลเฟตมอนอไฮเดรตและโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตได้สำเร็จ (Dai et al. 2016)



รูปที่ 4.10 XRD pattern ของแมงกานีสไดออกไซด์ชนิดเดลต้า

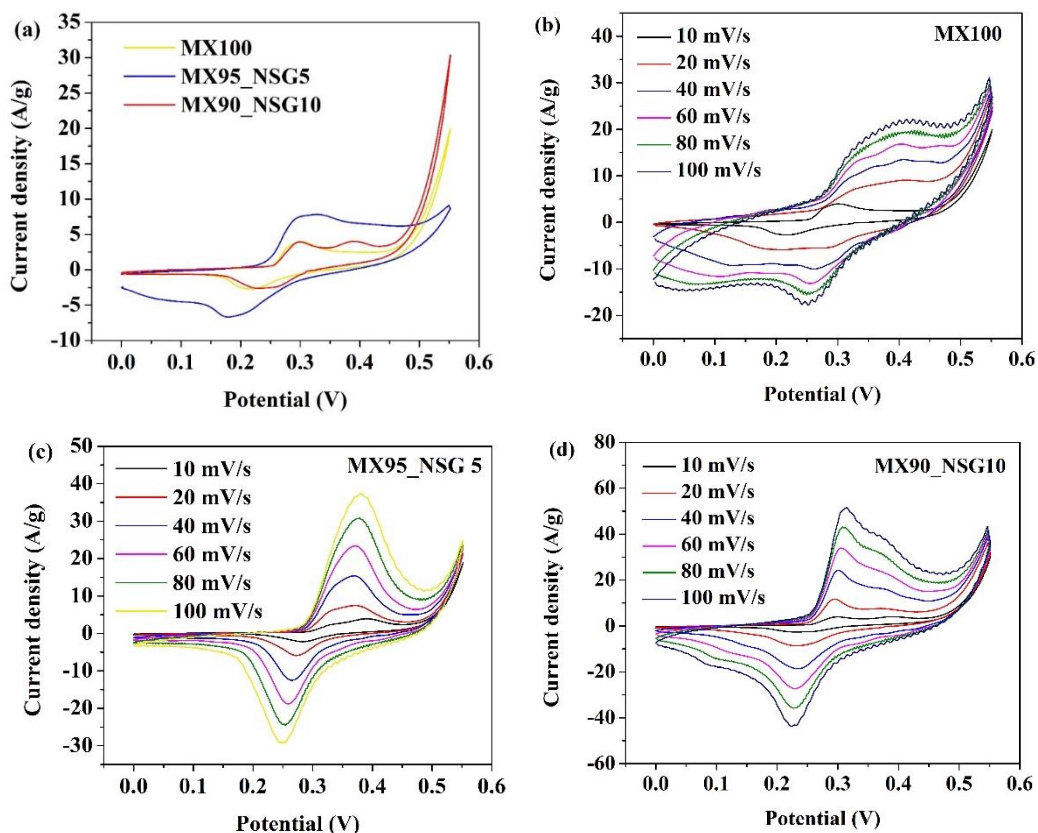
4.5 ตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์

4.5.1 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยไซคลิกโวลแทมเมทรี

การศึกษาความสามารถในการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้านิกเกิลโพรมที่ถูกปรับปรุงผิวด้วยแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในอัตราส่วนต่าง ๆ เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุด ถูกทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ผ่านระบบ 3 ขั้วไฟฟ้า โดยใช้ขั้วแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย

ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 6 โมลาร์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ รูปที่ 4.11(a) แสดงกราฟของไซคลิกโวลแทมเมตริกในช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งาน 0-0.55 โวลต์ ที่อัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ของขั้วไฟฟ้าแมกซีน และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในอัตราส่วน 95:5 และ 90:10 (MX100, MX95_NSG5 และ MX90_NSG10 ตามลำดับ) พบว่ามีพฤติกรรมของปฏิกิริยารีดอกซ์ที่คล้ายคลึงกัน ซึ่งพิกของ MX95_NSG5 มีพื้นที่ใต้กราฟใหญ่ที่สุด แสดงถึงความจุทางไฟฟ้าที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับ MX100 และ MX90_NSG10 โดยเมื่อนำผลที่ได้มาคำนวณค่าความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้า พบว่ามีค่าความจุจำเพาะของการกักเก็บพลังงานของ MX100, MX95_NSG5 และ MX90_NSG10 ดังนี้ 102.4, 290.9 และ 121.0 ฟารัดต่อกรัม ตามลำดับ ทำให้สามารถสรุปได้ว่า MX95_NSG5 มีความสามารถในการกักเก็บประจุสูงที่สุด

จากรูป 4.11(b), 4.11(c) และ 4.11(d) แสดงกราฟไซคลิกโวลแทมเมตริกของ MX100, MX95_NSG5 และ MX90_NSG10 ตามลำดับ ที่อัตราความเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ 10 ถึง 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งาน 0-0.55 โวลต์ โดยพบพิกที่บ่งบอกการผันกลับได้ของปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชัน โดยพิกแสดงปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์อัตราส่วน 100:0, 95:5 และ 90:10 เกิดขึ้นในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.40, 0.39, 0.31 โวลต์ และ 0.24, 0.28, 0.22 โวลต์ ตามลำดับ แสดงถึงการประพุดิตัวแบบซูโดคาปาซิแตนซ์ (Pseudo-capacitance) โดยแสดงการผันกลับได้ของการ intercalation/deintercalation ของโปรตอนและการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของไทเทเนียม อย่างไรก็ตาม แม้ว่าจะเพิ่มความต่างศักย์ให้มากขึ้นจนถึง 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ก็ยังสามารถคงรูปร่างความสมมาตรได้เช่นเดิม นั่นแสดงถึงเสถียรภาพของปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ดีและความต้านทานที่ต่ำของขั้วไฟฟ้า (Yan et al. 2017)



รูปที่ 4.11 กราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีของ (a) ขั้วไฟฟ้าแมกซีน แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 95:5 และ 90:10 ที่อัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และ (b) แมกซีน และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนในอัตราส่วน (c) 95:5 และ (d) 90:10 ที่อัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ 10 ถึง 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

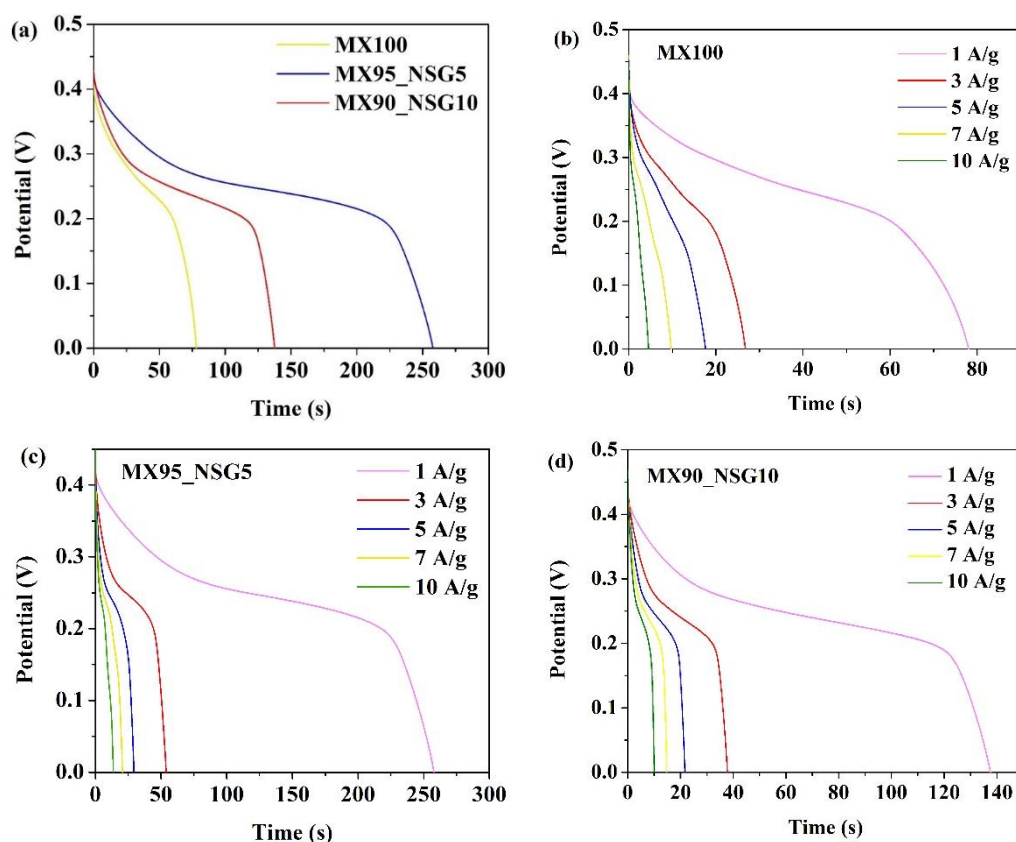
4.5.2 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ

การตรวจสอบความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จของขั้วไฟฟ้า MX100, MX95_NSG5 และ MX90_NSG10 ความหนาแน่นกระแส 1 แอมแปร์ต่อกรัม แสดงดังรูป 4.12(a) พบว่าเวลาในการดิสชาร์จของ MX100 และ MX90_NSG10 คือ 78 และ 138 วินาที ตามลำดับ และขั้วไฟฟ้าที่แสดงเวลาในการดิสชาร์จสูงที่สุดคือ MX95_NSG5 ค่าความจุจำเพาะของการกักเก็บพลังงานที่ได้จากเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จของ MX100, MX95_NSG5 และ MX90_NSG10 มีค่าเท่ากับ 173, 573 และ 306 ฟาร์ัดต่อกรัม ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในข้อที่ 4.5.1 โดย MX95_NSG5 มีค่าความจุจำเพาะในการกักเก็บพลังงานสูงสุด จึงทำให้สามารถสรุปได้ว่าเมื่อใส่แกรฟีนเจือไนโตรเจน

ละซัลเฟอร์เพิ่มมากขึ้นทำให้สามารถเพิ่มระยะห่างระหว่างระนาบผลึกได้ ส่งผลให้ความสามารถในการเก็บประจุมีค่ามากขึ้น (Anasori et al. 2017)

รูปที่ 4.12(b), 4.12(c) และ 4.12(d) แสดงผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าด้วยเทคนิคัลวาโนสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จของ MX100, MX95_NSG5 และ MX90_NSG10 ตามลำดับ โดยศึกษาที่ความหนาแน่นกระแส 1 ถึง 10 แอมแปร์ต่อกรัม จากกราฟพบว่าพีคของขั้วไฟฟ้างกล่าวเกิดการดิสชาร์จอย่างช้า ๆ จนกระทั่งในช่วงความต่างศักย์ประมาณ 0.2 โวลต์ และพีคตกอย่างรวดเร็ว ซึ่งสอดคล้องกับกราฟไซคลิกโวลแทมเมตรี และเมื่อให้กระแสเพิ่มมากขึ้นจาก 1 แอมแปร์ต่อกรัมจนถึง 10 แอมแปร์ต่อกรัม พบว่าเวลาในการดิสชาร์จลดลง อันเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวของวัสดุที่มีอยู่อย่างจำกัด เมื่อให้กระแสมากขึ้น การแลกเปลี่ยนของไอออนที่บริเวณพื้นผิวไม่สามารถเกิดการกักเก็บและคายประจุไฟฟ้าได้ทัน ส่งผลให้เวลาในการคายประจุลดลงด้วยเช่นกัน



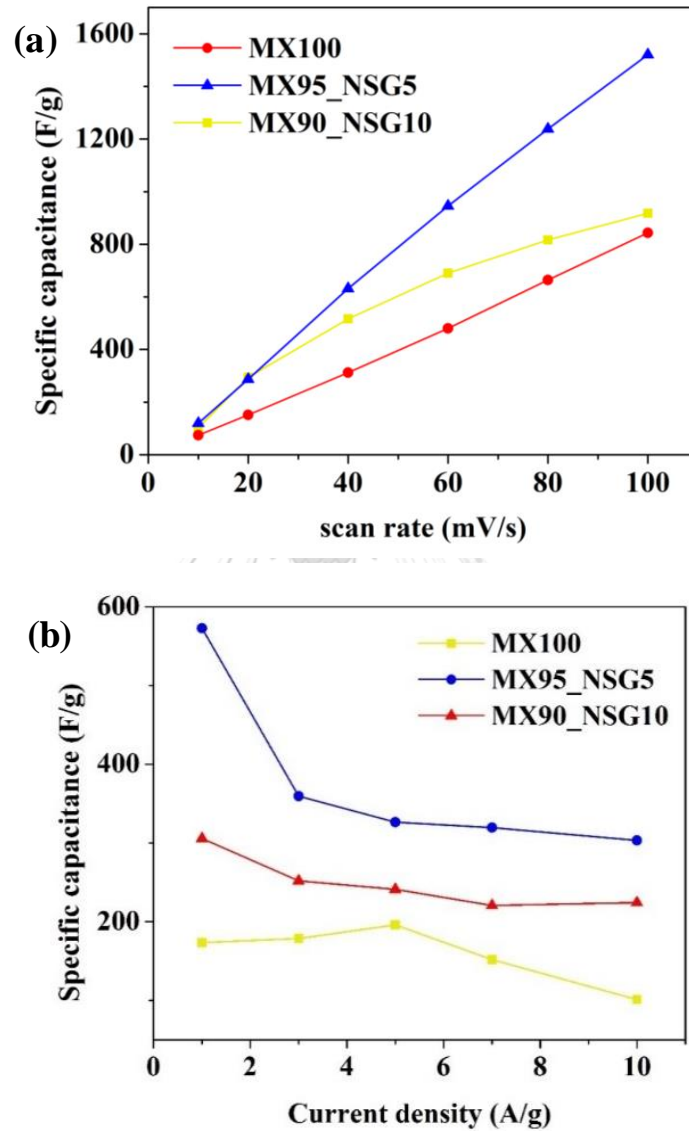


รูปที่ 4.12 กราฟแสดงกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จของ (a) ขั้วไฟฟ้าแมกซีน แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 95:5 และ 90:10 ที่ความหนาแน่นกระแส 1 แอมแปร์ต่อกรัม และ (b) แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 95:5 ที่ความหนาแน่นกระแส 1 ถึง 10 แอมแปร์ต่อกรัม

4.5.3 การวิเคราะห์ค่าความจุจำเพาะของการกักเก็บพลังงาน

การวิเคราะห์ค่าความจุจำเพาะของการกักเก็บพลังงานจากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ แสดงดังรูปที่ 4.13(a) และ 4.13(b) ตามลำดับ พบว่าค่าความจุจำเพาะของการกักเก็บพลังงานของทั้งสองเทคนิคนี้มีแนวโน้มเป็นไปในทิศทางเดียวกัน โดย MX95_NSG5 มีความสามารถในการกักเก็บพลังงานได้สูงที่สุดถึง 573 ฟารัดต่อกรัม (คำนวณจากเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ) ที่ความหนาแน่นกระแส 1 แอมแปร์ต่อกรัม ซึ่งมีค่าที่สูงกว่า MX100 และ MX90_NSG10 ที่ความหนาแน่นกระแสเดียวกัน ซึ่งมีค่าความจุจำเพาะเท่ากับ 173 และ 306 ฟารัดต่อกรัมตามลำดับ เมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสจาก 1 เป็น 3, 5, 7 และ 10 แอมแปร์ต่อกรัม พบว่ามีค่าความจุจำเพาะเท่ากับ 573, 360, 327, 320 และ 303 ฟารัดต่อกรัมตามลำดับ จะเห็นว่าขั้วไฟฟ้า MX95_NSG5 สามารถรักษาความสามารถในการเก็บประจุได้ดีถึง

ร้อยละ 52.8 ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่า แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 95:5 มีความเหมาะสมที่สุดในการนำไปใช้เป็นขั้วแคโทดแมกนีสไดออกไซด์เพื่อนำไปพัฒนาเป็นแบตเตอรี่สังกะสี-แมกนีสไดออกไซด์ต่อไป



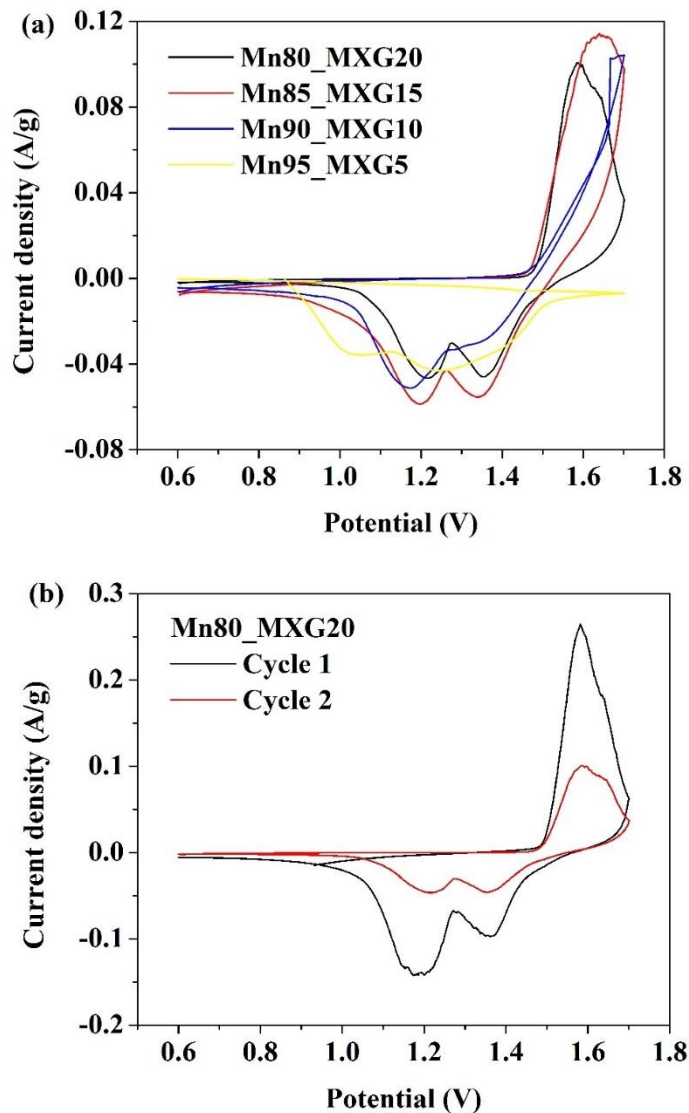
รูปที่ 4.13 กราฟค่าความจุจำเพาะของแมกซีน แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 95:5 และ 90:10 ที่ได้จากเทคนิค (a) ไซคลิกโวลแทมเมตรี และ (b) กัลป์วาโนสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ

4.6 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ CR2032 ในระบบส่งกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์

4.6.1 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยไซคลิกโวลแทมเมทรี

การศึกษากิจกรรมออกซิเดชัน-รีดักชันที่เกิดขึ้นบนของแบตเตอรี่สังกะสี แมงกานีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ด้วยเซลล์แบตเตอรี่ CR 2032 ซึ่งมีสังกะสีเป็นขั้วแอโนด และแมงกานีสไดออกไซด์-แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์เป็นขั้วแคโทด ถูกทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี แสดงดังรูปที่ 4.14(a) เป็นกราฟแสดงไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวอย่างที่มีสัดส่วนแมงกานีสไดออกไซด์ต่อแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ดังนี้ 80:20, 85:15, 90:10 และ 95:5 (Mn80_MXG20, Mn85_MXG15, Mn90_MXG10, Mn95_MXG5 ตามลำดับ) โดยมีแผ่นโลหะสังกะสีเป็นขั้วแอโนด และใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟตเฮปตะไฮเดรตเข้มข้น 2 โมลาร์เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ วิเคราะห์ที่ช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งาน 0.6-1.7 โวลต์ ที่อัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ 0.1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พบว่า Mn80_MXG20 และ Mn85_MXG15 เกิดพีคที่มีพฤติกรรมของปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้น 4 พีค คือที่บริเวณช่วงศักย์ไฟฟ้า 1.22, 1.36 และ 1.52, 1.60 แต่อย่างไรก็ตาม Mn90_MXG10 และ Mn95_MXG5 ปรากฏพีคที่ไม่สมบูรณ์เกิดขึ้น

จากรูป 4.14(b) แสดงกราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของแมงกานีสไดออกไซด์และแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์อัตราส่วน 80:20 ช่วงศักย์ไฟฟ้าใช้งาน 0.6-1.7 โวลต์ ในช่วงการทดสอบรอบที่ 1 และ 2 พบพีคที่ของปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันเกิดการเลื่อนตำแหน่ง โดยพีคที่แสดงปฏิกิริยาออกซิเดชันของรอบการทดลองที่ 1 เลื่อนจากช่วงศักย์ไฟฟ้า 1.58 และ 1.64 โวลต์ เป็น 1.59 และ 1.65 โวลต์ และพีกรีดักชันที่ 1.17 และ 1.35 โวลต์เป็น 1.22 และ 1.36 โวลต์ แสดงถึงเปลี่ยนแปลงของการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างเห็นได้ชัด



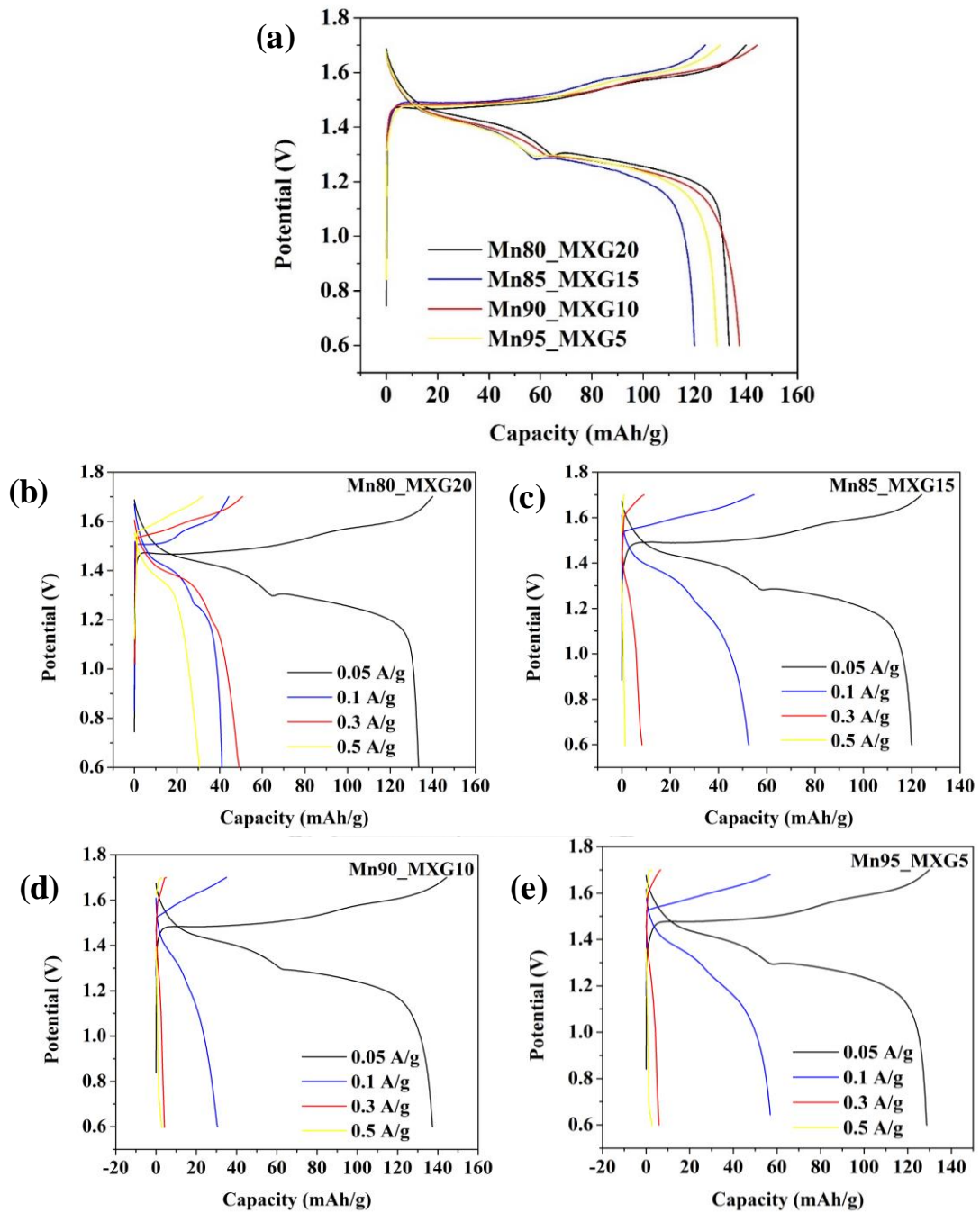
รูปที่ 4.14 กราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีของ (a) ขั้วไฟฟ้าแคโทดของแมงกานีสและแมกนีเซียม/แกรไฟีน เจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 80:20, 85:15, 90:10 และ 95:5 ที่อัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ 0.1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และ (b) ขั้วไฟฟ้าแคโทดของแมงกานีสและแมกนีเซียม/แกรไฟีนเจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 80:20 รอบการทดสอบที่ 1 และ 2

4.6.2 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ

เทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จถูกใช้ในการวิเคราะห์ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน โดยทำการประเมินจากระยะเวลาที่ใช้ในการอัดและคายประจุของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนอัตราส่วนต่าง ๆ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของซิงค์ซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต 2 โมลาร์ ที่มีการให้

กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ปริมาณต่าง ๆ ดังนี้ 0.05, 0.1, 0.3 และ 0.5 แอมแปร์ต่อกรัม ในช่วงความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.6 ถึง 1.7 โวลต์ และใช้ขั้วแมงกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์เป็นขั้วแคโทด เมื่อนำขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 80:20, 85:15, 90:10 และ 95:5 มาวิเคราะห์ค่าความจุจำเพาะในการเก็บพลังงาน (แสดงในรูปที่ 4.15(a)) โดยนำเวลาที่ใช้ในการจ่ายประจุมาคำนวณหาค่าความจุจำเพาะในการเก็บพลังงาน พบว่าเมื่อทำการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ในการอัดและคายพลังงานที่ 0.05 แอมแปร์ต่อกรัม ขั้วไฟฟ้าแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์ที่ 80:20, 85:15, 90:10 และ 95:5 แสดงค่าความสามารถในการเก็บประจุที่ 133, 120, 137 และ 129 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อกรัม ตามลำดับ

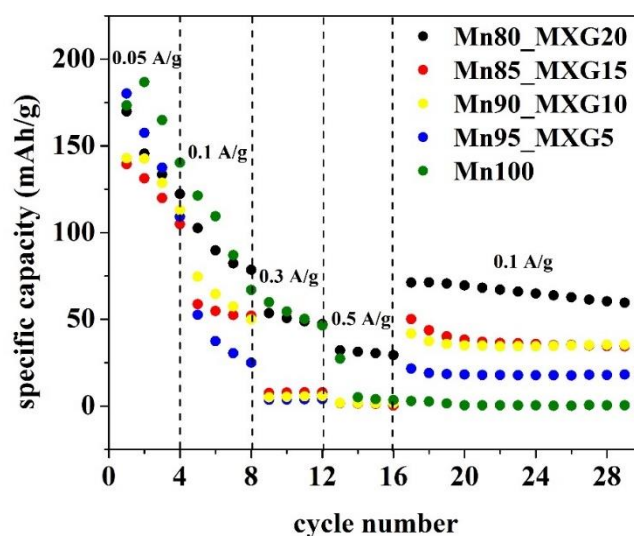
อย่างไรก็ตาม ค่าความจุจำเพาะของขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์ที่ความเข้มข้น 80:20, 85:15, 90:10 และ 95:5 ที่ความหนาแน่นกระแส 0.05, 0.1, 0.3 และ 0.5 แอมแปร์ต่อกรัม แสดงดังรูปที่ 4.15(b), 4.15(c) และ 4.15(d) ตามลำดับ พบว่าความสามารถในการกักเก็บพลังงานของขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เป็นไปในลักษณะเดียวกัน คือมีค่าความจุจำเพาะของการกักเก็บพลังงานสูงที่สุดที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์ต่อกรัม และมีค่าความจุจำเพาะลดลงเมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแสมากขึ้นเรื่อย ๆ และจะเห็นได้ว่าคุณสมบัติความสามารถในการเก็บประจุของทั้ง 4 อัตราส่วนมีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ผู้วิจัยจึงได้ทำการตรวจสอบเสถียรภาพต่อรอบของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน-แมงกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์ต่อไป เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับนำไปใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน



รูปที่ 4.15 กราฟกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จของ (a) ขั้วไฟฟ้าแคโทดแมงกานีสและแมกนีเซียม/แกรฟีนเจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 80:20, 85:15, 90:10 และ 95:5 ที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 แอมแปร์ต่อกรัม และขั้วไฟฟ้าแคโทดแมงกานีสและแมกนีเซียม/แกรฟีนเจือไนโตรเจนในอัตราส่วน (b) 80:20, (c) 85:15, (d) 90:10 และ (e) 95:5 ที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ

4.6.3 การวิเคราะห์สมบัติไฟฟ้าเคมีด้วยการทดสอบเสถียรภาพต่อรอบ

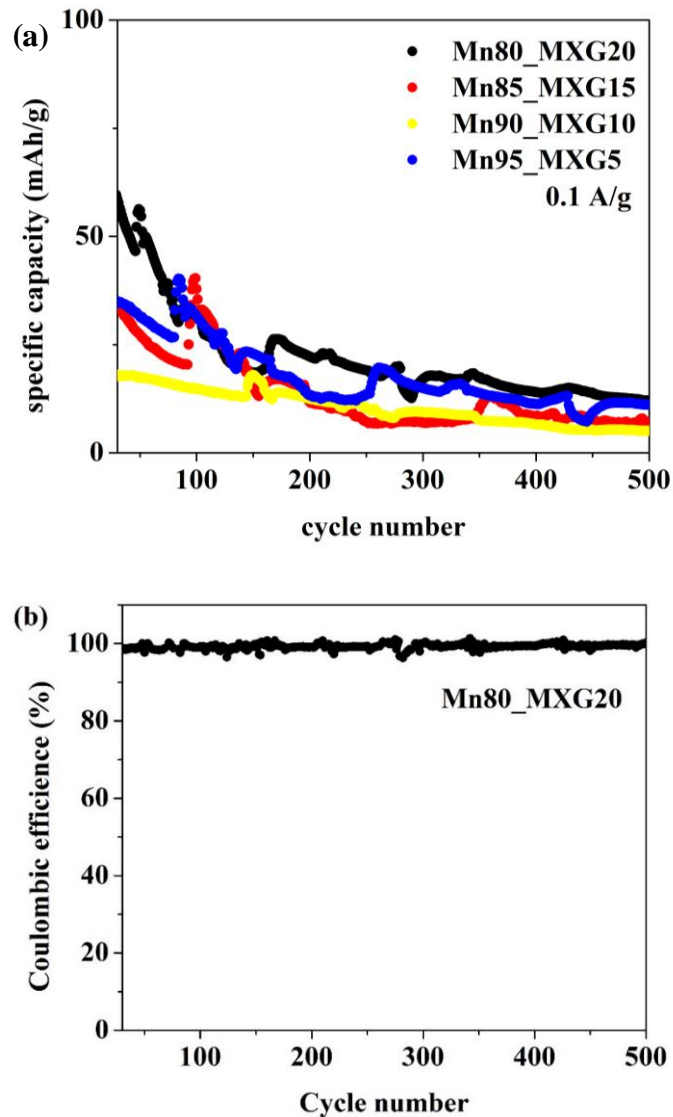
การวิเคราะห์สมบัติไฟฟ้าเคมีด้วยการทดสอบเสถียรภาพต่อรอบ ของขั้วแคโทด Mn80_MXG20, Mn85_MXG15, Mn90_MXG10, Mn95_MXG5 โดยวัดจากค่าความจุจำเพาะของการกักเก็บพลังงาน ที่การให้อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่าง ๆ จากเซลล์แบตเตอรี่มาตรฐาน โดยใช้สังกะสีเป็นขั้วแอโนด แสดงดังรูปที่ 4.16 ซึ่งการวิเคราะห์ถูกวัดที่ความหนาแน่นกระแส 0.05, 0.1, 0.3 และ 0.5 แอมแปร์ต่อกรัม ตัวอย่างละ 4 รอบ และศึกษาเสถียรภาพที่ 0.1 แอมแปร์ต่อกรัมอีกครั้ง จนครบ 30 รอบ พบว่า Mn80_MXG20 สามารถรักษาอัตราค่าความจุจำเพาะการกักเก็บพลังงานได้อย่างมีเสถียรภาพทางไฟฟ้าได้ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วแคโทดของแมงกานีสและแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนในอัตราส่วนอื่น ๆ รวมไปถึงขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์ดั้งเดิม



รูปที่ 4.16 แสดงค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าแคโทดแมงกานีส และแมงกานีสและแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนในอัตราส่วน 80:20, 85:15, 90:10 และ 95:5 ที่ความหนาแน่นกระแส 0.05 ถึง 0.1 แอมแปร์ต่อกรัม

นอกจากนี้ยังทดสอบเสถียรภาพของ Mn80_MXG20, Mn85_MXG15, Mn90_MXG10 และ Mn95_MXG5 ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 แอมแปร์ต่อกรัม จำนวน 500 รอบ แสดงดังรูป 4.17(a) พบว่า Mn80_MXG20 มีความจุจำเพาะมากกว่าและรักษาเสถียรภาพได้สูงกว่า

Mn85_MXG15, Mn90_MXG10 และ Mn95_MXG5 ตามลำดับ ทำให้สามารถสรุปได้ว่าขั้วไฟฟ้าแคโทดที่เหมาะสมที่สุดที่นำมาใช้เป็นแบตเตอรี่ CR2032 ในระบบสังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์และแมกนีเซียม/แกรไฟต์/ไนโตรเจนและซิลเฟอร์คือ ขั้วไฟฟ้าแมงกานีสและแมกนีเซียม/แกรไฟต์/ไนโตรเจนในอัตราส่วน 80:20 ซึ่งยังคงค่าประสิทธิภาพการชาร์จได้ถึงร้อยละ 99.8 ดังรูปที่ 4.17(b)



รูปที่ 4.17 (a) แสดงค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าแคโทดแมงกานีส และแมงกานีสและแมกนีเซียม/แกรไฟต์/ไนโตรเจนในอัตราส่วน 80:20, 85:15, 90:10 และ 95:5 ที่ความหนาแน่นกระแส 0.1 แอมแปร์ต่อกรัม จำนวน 500 รอบ และ (b) แสดงความร้อยละประสิทธิภาพการชาร์จของแมงกานีสและแมกนีเซียม/แกรไฟต์/ไนโตรเจนในอัตราส่วน 80:20 จำนวน 500 รอบ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาผลของสัดส่วนของแมงกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/แกรฟีน เจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่มีผลต่อลักษณะ สัณฐานวิทยา โครงสร้างผลึก และศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้างกล่าว เพื่อนำมาใช้ในการพัฒนาแบตเตอรี่สังกะสีไอออน ศึกษาวัสดุที่เตรียมได้ในแต่ละขั้นตอน คือ ขั้นตอนการเตรียมแมกซีนจากไทเทเนียมออกไซด์ ขั้นตอนการเตรียมแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์จากผงแกรไฟต์ ขั้นตอนการเตรียมแมงกานีสไดออกไซด์จากแมงกานีสซัลเฟตมอนอไฮเดรตและโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ขั้นตอนการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ขั้นตอนการขึ้นรูปขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์และประกอบเซลล์แบตเตอรี่ CR2032 ทดสอบประสิทธิภาพทางไฟฟ้าของแบตเตอรี่แมงกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์-สังกะสีไอออนในอัตราส่วนต่าง ๆ โดยจากผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

5.1.1 การสังเคราะห์แมกซีนจากไทเทเนียมออกไซด์

ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์แมกซีนผ่านกระบวนการสกัดชั้นของไทเทเนียมออกไซด์ด้วยกรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้นร้อยละ 49 โดยสามารถยืนยันโครงสร้างผลึกและลักษณะทางสัณฐานวิทยาได้ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

5.1.2 การสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์จากผงแกรไฟต์

ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์จากผงแกรไฟต์ผ่านวิธีของฮัมเมอร์และการรีฟลักซ์กับไทโอยูเรีย โดยสามารถยืนยันหมู่ฟังก์ชันของแกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

5.1.3 การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากแมงกานีสซัลเฟตมอนอไฮเดรตและโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต

ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์จากแมงกานีสซัลเฟตมอนอไฮเดรต และโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยสามารถยืนยันโครงสร้างผลึกและลักษณะทางสัณฐานวิทยาได้ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

5.1.4 การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์

การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ถูกหล่อหยดบนนิกเกิลโพลิม พบว่าสัดส่วนที่ดีที่สุดคือแมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ 95:5 โดยแสดงเวลาในการดิสชาร์จสูงที่สุดและมีค่าความจุจำเพาะของการกักเก็บพลังงานที่ได้จากเทคนิค กัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จเท่ากับ 573 ฟูร์ดต่อกรัม ที่ความหนาแน่นกระแส 1 แอมแปร์ต่อกรัม

5.1.5 การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของขั้วแคโทดของแมงกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน CR2032

เทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ พบว่าเมื่อทำการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ในการอัดและคายพลังงานแก่ขั้วไฟฟ้าแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ 80:20, 85:15, 90:10 และ 95:5 ที่ 0.05 แอมแปร์ต่อกรัม แสดงค่าความสามารถในการเก็บประจุที่ 133, 120, 137 และ 129 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อกรัม ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่าความสามารถในการเก็บประจุของทั้ง 4 อัตราส่วนมีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่เมื่อตรวจสอบเสถียรภาพต่อรอบของขั้วไฟฟ้างกล่าว หลังการอัดและคายประจุจำนวน 500 รอบ ที่ 0.1 แอมแปร์ต่อกรัม พบว่าขั้วไฟฟ้าแมงกานีสไดออกไซด์/แมกซีน/แกรฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ 80:20 สามารถรักษาอัตราค่าความจุจำเพาะการกักเก็บพลังงานได้อย่างมีเสถียรภาพทางไฟฟ้าได้ดีที่สุด และยังคงค่าประสิทธิภาพการชาร์จได้ถึงร้อยละ 99.8

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 พัฒนาประสิทธิภาพการเก็บประจุและเสถียรภาพต่อรอบของขั้วไฟฟ้าแคโทดที่เตรียมได้โดยการปรับปรุงผิวของวัสดุด้วยวัสดุชนิดอื่น

5.2.2 ศึกษาขั้วไฟฟ้าแมกซีนและวัสดุอื่น ๆ ที่ช่วยในการเพิ่มระยะห่างระหว่างชั้นแมกซีนเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการกักเก็บประจุมากยิ่งขึ้น

บรรณานุกรม

- Alfaruqi, Muhammad H., Vinod Mathew, Jinju Song, Sungjin Kim, Saiful Islam, Duong Tung Pham, Jeonggeun Jo, Seokhun Kim, Joseph Paul Baboo, Zhiliang Xiu, Kug Seung Lee, Yang Kook Sun, and Jaekook Kim. 2017. "Electrochemical Zinc Intercalation in Lithium Vanadium Oxide: A High-Capacity Zinc-Ion Battery Cathode." *Chemistry of Materials* 29(4), 1684–94.
- Alfaruqi, Muhammad Hilmy, Jihyeon Gim, Sungjin Kim, Jinju Song, Duong Tung Pham, Jeonggeun Jo, Zhiliang Xiu, Vinod Mathew, and Jaekook Kim. 2015. "A Layered δ -MnO₂ Nanoflake Cathode with High Zinc-Storage Capacities for Eco-Friendly Battery Applications." *Electrochemistry Communications* 60, 121–25.
- Anasori, Babak, Maria R. Lukatskaya, and Yury Gogotsi. 2017. "2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) for Energy Storage." *Nature Reviews Materials*. 2(2), 16098.
- Augustyn, Veronica, Patrice Simon, and Bruce Dunn. 2014. "Pseudocapacitive Oxide Materials for High-Rate Electrochemical Energy Storage." *Energy and Environmental Science*. 7(5), 1597-1614.
- Aurbach, Doron, Gurukar Shivappa Suresh, Elena Levi, Ariel Mitelman, Oren Mizrahi, Orit Chusid, and Michela Brunelli. 2007. "Progress in Rechargeable Magnesium Battery Technology." *Advanced Materials*. 19(23), 4260-4267.
- Cao, Minjuan, Fen Wang, Lei Wang, Wenling Wu, Wenjing Lv, and Jianfeng Zhu. 2017. "Room Temperature Oxidation of Ti₃C₂ MXene for Supercapacitor Electrodes." *Journal of The Electrochemical Society* 164(14), A3933–A3942.

- Chen, Liang, Mengting Shi, Binhong He, Minjie Zhou, Chenxi Xu, Zhenggu Chen, and Yafei Kuang. 2019. "Effect of Two-Step Doping Pathway on the Morphology, Structure, Composition, and Electrochemical Performance of Three-Dimensional N,S-Codoped Graphene Framework." *Journal of Materials Research*. 1-10.
- Dai, Zijian, Xiaowei Yu, Chen Huang, Meng Li, Jiafei Su, Yaping Guo, He Xu, and Qinfei Ke. 2016. "Nanocrystalline MnO₂ on an Activated Carbon Fiber for Catalytic Formaldehyde Removal." *RSC Advances*. 6(99), 97022-97029.
- Iro, Zaharaddeen S., C. Subramani, and S. S. Dash. 2016. "A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor." *International Journal of Electrochemical Science*. 11(12), 10628-10643.
- Ke, Qingqing and John Wang. 2016. "Graphene-Based Materials for Supercapacitor Electrodes – A Review." *Journal of Materiomics*. 2(1), 37-54.
- Kötz, R. and M. Carlen. 2000. "Principles and Applications of Electrochemical Capacitors." *Electrochimica Acta*. 45(15-16), 2483-2498.
- Kurzweil, Peter. 2014. "Electrochemical Double-Layer Capacitors." in *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*.
- Lee, Jonghyuk, Jeh Beck Ju, Won Il Cho, Byung Won Cho, and Si Hyoung Oh. 2013. "Todorokite-Type MnO₂ as a Zinc-Ion Intercalating Material." *Electrochimica Acta* 112, 138-43.
- Lin, Meng Chang, Ming Gong, Bingyan Lu, Yingpeng Wu, Di Yan Wang, Mingyun Guan, Michael Angell, Changxin Chen, Jiang Yang, Bing Joe Hwang, and Hongjie Dai. 2015. "An Ultrafast Rechargeable Aluminium-Ion Battery." *Nature*. 520(7547), 324.

- Lu, Jia, Tanli Xiong, Weijia Zhou, Linjing Yang, Zhenghua Tang, and Shaowei Chen. 2016. "Metal Nickel Foam as an Efficient and Stable Electrode for Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Electrolyte under Reasonable Overpotentials." *ACS Applied Materials and Interfaces*. 8(8), 5065-5069.
- Lukatskaya, Maria R., Olha Mashtalir, Chang E. Ren, Yohan Dall'Agnese, Patrick Rozier, Pierre Louis Taberna, Michael Naguib, Patrice Simon, Michel W. Barsoum, and Yury Gogotsi. 2013. "Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide." *Science*. 341(6153), 1502-1505.
- Lv, Guoxia, Jing Wang, Zhiqiang Shi, and Liping Fan. 2018. "Intercalation and Delamination of Two-Dimensional MXene ($Ti_3C_2T_x$) and Application in Sodium-Ion Batteries." *Materials Letters*. 219, 45-50.
- Ma, Jie, Fei Yu, Lu Zhou, Lu Jin, Mingxuan Yang, Jingshuai Luan, Yuhang Tang, Haibo Fan, Zhiwen Yuan, and Junhong Chen. 2012. "Enhanced Adsorptive Removal of Methyl Orange and Methylene Blue from Aqueous Solution by Alkali-Activated Multiwalled Carbon Nanotubes." *ACS Applied Materials and Interfaces*. 4(11), 5749-5760.
- Mashtalir, O., K. M. Cook, V. N. Mochalin, M. Crowe, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi. 2014. "Dye Adsorption and Decomposition on Two-Dimensional Titanium Carbide in Aqueous Media." *Journal of Materials Chemistry A*. 2(35), 14334-14338.
- Miller, John R. and Andrew F. Burke. 2008. "Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications." *Electrochemical Society Interface*. 17(1), 53

- Naguib, Michael, Murat Kurtoglu, Volker Presser, Jun Lu, Junjie Niu, Min Heon, Lars Hultman, Yury Gogotsi, and Michel W. Barsoum. 2011. "Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 ." *Advanced Materials* 23(37), 4248–4253.
- Nawaz, Faheem, Hongbin Cao, Yongbing Xie, Jiadong Xiao, Yue Chen, and Zahid Ali Ghazi. 2017. "Selection of Active Phase of MnO_2 for Catalytic Ozonation of 4-Nitrophenol." *Chemosphere*. 168, 1457-1466.
- Rochman, Refada Adyansya, Sayekti Wahyuningsih, Ari Handono Ramelan, and Qonita Awliya Hanif. 2019. "Preparation of Nitrogen and Sulphur Co-Doped Reduced Graphene Oxide (RGO-NS) Using N and S Heteroatom of Thiourea." in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 509(10), 12119.
- Shi, Lei, Shuangyan Lin, Lu Li, Wanying Wu, Lili Wu, Hong Gao, and Xitian Zhang. 2018. " Ti_3C_2Tx -Foam as Free-Standing Electrode for Supercapacitor with Improved Electrochemical Performance." *Ceramics International*. 44(12), 13901-13907.
- Singh, Rajesh Kumar, Rajesh Kumar, and Dinesh Pratap Singh. 2016. "Graphene Oxide: Strategies for Synthesis, Reduction and Frontier Applications." *RSC Advances*. 6(69), 64993-65011.
- Tariq, Ayesha, S. Irfan Ali, Deji Akinwande, and Syed Rizwan. 2018. "Efficient Visible-Light Photocatalysis of 2D-MXene Nanohybrids with Gd^{3+} - and Sn^{4+} -Codoped Bismuth Ferrite." *ACS Omega*. 3(10), 13828-13836.
- Vahidmohammadi, Armin, Jorge Moncada, Hengze Chen, Emre Kayali, Jafar Orangi, Carlos A. Carrero, and Majid Beidaghi. 2018. "Thick and Freestanding MXene/PANI Pseudocapacitive Electrodes with Ultrahigh Specific Capacitance." *Journal of Materials Chemistry A*. 6(44), 22123-22133.

- Wang, Yan, Zhiqiang Shi, Yi Huang, Yanfeng Ma, Chengyang Wang, Mingming Chen, and Yongsheng Chen. 2009. "Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials." *Journal of Physical Chemistry C*. 113(30), 13103-13107.
- Xia, Chuan, Jing Guo, Yongjiu Lei, Hanfeng Liang, Chao Zhao, and Husam N. Alshareef. 2018. "Rechargeable Aqueous Zinc-Ion Battery Based on Porous Framework Zinc Pyrovanadate Intercalation Cathode." *Advanced Materials* 30(5), 1-7.
- Xia, Qi Xun, Jianjian Fu, Moon Yun, S. Mane, and Kwang Ho. 2017. "High Volumetric Energy Density Annealed-MXene/nickel Oxide/MXene Asymmetric Supercapacitor." *RSC Adv.* 7, 11000-11.
- Xu, Chengjun, Baohua Li, Hongda Du, and Feiyu Kang. 2012. "Energetic Zinc Ion Chemistry: The Rechargeable Zinc Ion Battery." *Angewandte Chemie - International Edition*. 51(4), 933-935.
- Xu, Shuaikai, Guodong Wei, Junzhi Li, Yuan Ji, Nikolai Klyui, Vladimir Izotov, and Wei Han. 2017. "Binder-Free Ti₃C₂T_x MXene Electrode Film for Supercapacitor Produced by Electrophoretic Deposition Method." *Chemical Engineering Journal* 317, 1026-1036.
- Yan, Jun, Chang E. Ren, Kathleen Maleski, Christine B. Hatter, Babak Anasori, Patrick Urbankowski, Asya Sarycheva, and Yury Gogotsi. 2017. "Flexible MXene / Graphene Films for Ultrafast Supercapacitors with Outstanding Volumetric Capacitance." 1701264, 1-10.
- Zhai, Yunpu, Yuqian Dou, Dongyuan Zhao, Pasquale F. Fulvio, Richard T. Mayes, and Sheng Dai. 2011. "Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage." *Advanced Materials*. 23(42), 4828-4850.

Zhang, Kun, Yue Zhang, and Shiren Wang. 2013. "Enhancing Thermoelectric Properties of Organic Composites through Hierarchical Nanostructures." *Scientific Reports*. 3, 3448.

Zhang, Xiaohong, Mingyan Zhang, Junguo Gao, and Chunxiu Hu. 2005. "Investigation on Microstructure and Dielectric Properties of Polyethylene/Montmorillonite Nano-Composites." *Proceedings of the International Symposium on Electrical Insulating Materials* 1(50377009), 235–38.

Zhang, Xiong, Haitao Zhang, Chen Li, Kai Wang, Xianzhong Sun, and Yanwei Ma. 2014. "Recent Advances in Porous Graphene Materials for Supercapacitor Applications." *RSC Advances*. 4(86), 45862-45884.

Zhao, Bing, Peng Liu, Yong Jiang, Dengyu Pan, Haihua Tao, Jinsong Song, Tao Fang, and Weiwen Xu. 2012. "Supercapacitor Performances of Thermally Reduced Graphene Oxide." *Journal of Power Sources*. 198, 423-427.

บรรณานุกรม



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ภัสฐิรา แก้วพิจิตร
วัน เดือน ปี เกิด	6 ตุลาคม 2537
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	ปริญญาตรี
ที่อยู่ปัจจุบัน	105/210 หมู่บ้านนักกีฬา แขวงสะพานสูง เขตสะพานสูง กทม. 10250
ผลงานตีพิมพ์	-Modifying interlayer space of montmorillonite with octakis (3-(1-methylimidazolium) propyl) octasilsesquioxane chloride. Applied Clay Science 171 (2019): 6-13. -Preparation of MXene/N, S doped graphene electrode for supercapacitor application, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 600, conference 1
รางวัลที่ได้รับ	-ทุนพระราชทานรางวัลเรียนดี -ทุนวิทยบัณฑิต