

การเตรียมขั้วแอโนดเชิงประกอบของสังกะสี/พอลิพีร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์สำหรับแบตเตอรี่
สังกะสีไอออน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2561
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

PREPARATION OF ZINC/POLYPYRROLE/REDUCED GRAPHENE OXIDE COMPOSITE ANODE
FOR ZINC ION BATTERY



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Applied Polymer Science and Textile
Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2018

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมข้าวแอนด์เชิงประกอบของสังกะสี/พอลิพีโรล/ รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์สำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน
โดย	นายวีระพงษ์ นวลวัฒน์
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	อาจารย์ ดร.ประสิทธิ์ พัฒนະนุวัฒน์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของ
การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	
.....	ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.มันทนา โอภาประกาศิต)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.ประสิทธิ์ พัฒนະนุวัฒน์)	
.....	กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ดวงดาว อัจจงค์)	
.....	กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โพธิยะราช)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร)	

วีระพงษ์ นวลวัฒน์ : การเตรียมขั้วแอโนดเชิงประกอบของสังกะสี/พอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ สำหรับแบตเตอรี่สังกะสีไอออน. (PREPARATION OF ZINC/POLYPYRROLE/REDUCED GRAPHENE OXIDE COMPOSITE ANODE FOR ZINC ION BATTERY) อ.ที่ปรึกษาหลัก : อ. ดร. ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสัดส่วนที่เหมาะสมในการเตรียมขั้วแอโนดเชิงประกอบของสังกะสี/พอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วเชิงประกอบที่เตรียมได้เพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดในระบบแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดยทำการศึกษานวนรอบในการสังเคราะห์พอลิไพร์โรลโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีที่จำนวนรอบ 0, 3, 5 และ 7 รอบ และความเข้มข้นของแกรฟีนออกไซด์ที่ใช้ในการฝังตัวร่วมทางเคมีไฟฟ้าที่ 0.01, 0.05 และ 0.1 กรัมต่อมิลลิเมตร ลักษณะสัญญาณวิทยาริเวณพื้นผิวของขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบการปกคลุมผิวของพอลิไพร์โรลและการแทรกตัวของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์อยู่บนพื้นผิวของผิวสังกะสี ระบุสมบัติของสังกะสี/พอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ถูกยืนยันด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันสเปกโทรสโกปี สมบัติทางไฟฟ้าเคมีสามารถตรวจสอบได้โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี จากการศึกษาพฤติกรรมการกักกร่อนทางเคมีไฟฟ้า พบว่า ขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลจำนวนรอบการสังเคราะห์ที่ 5 รอบ และใช้แกรฟีนออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.05 กรัมต่อมิลลิเมตร สามารถให้ค่าประสิทธิภาพการยับยั้งการกัดกร่อนที่ดีที่สุดถึงร้อยละ 69.88 และเมื่อนำไปทดสอบหาค่าความสามารถในการเก็บประจุโดยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ ที่กระแสไฟฟ้า 0.1 แอมแปร์ต่อกรัม ในสารละลายซิงค์ซัลเฟต 2 โมลาร์ พบว่าสามารถในการเก็บประจุสูงถึง 325.69 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม และเมื่อนำไปทดสอบเสถียรภาพต่อรอบ พบว่าขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ความเข้มข้นที่ 0.05 มีวัฏจักรชีวิตที่สามารถให้ประสิทธิภาพต่อรอบสูงที่สุดโดยคงประสิทธิภาพอยู่ที่ร้อยละ 41.83 หลังการอัดและคายประจุพลังงานไฟฟ้าที่ 50 รอบ ผลการทดลองนี้ชี้ให้เห็นว่าวัสดุขั้วแอโนดชนิดนี้สามารถนำไปประยุกต์ในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่มีประสิทธิภาพสูงได้

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และ เทคโนโลยีสิ่งทอ
 ภาควิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และ เทคโนโลยีสิ่งทอ
 ปีการศึกษา 2561
 ลายมือชื่อนิสิต
 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6072182023 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEYWORD: ZN ION BATTERY / ZN ANODE / DENDRITE / ANTI-CORROSION / POLYPYRROLE /
REDUCED GRAPHENE OXIDE

Weerapong Nuanwat : PREPARATION OF ZINC/POLYPYRROLE/REDUCED GRAPHENE
OXIDE COMPOSITE ANODE FOR ZINC ION BATTERY. Advisor: Prasit Pattananuwat, Ph.D.

The purpose of this research is to determine the optimum ratios of zinc/polypyrrole/reduced graphene for using as anode in zinc ion battery. Polypyrrole coated onto zinc surface anode was successfully prepared via cyclic voltammetry deposition. The different polypyrrole thicknesses coated on zinc surface electrode were controlled by the different numbers of the deposited cycles at 0, 3, 5 and 7 cycles. The different graphene oxide concentrations of 0.01, 0.05 and 0.1 g/ml were also used to obtain the different amounts of the deposited graphene on zinc surface electrode. The surface morphology of polypyrrole and reduced graphene oxide coated on zinc surface was evidently examined by scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy revealing the coated polypyrrole layer on zinc surface and the inserted graphene layer between zinc flake. The electrochemical activity of polypyrrole/reduced graphene oxide coated zinc anode was examined by cyclic voltammetry and Tafel extrapolation, indicating that the using of the electrodeposited polypyrrole at 5 cycles and the graphene oxide at 0.05 mg/ml for covering zinc surface electrode can yield the highest value of corrosion inhibition efficiency of 69.88%. Evident results from galvanostatic charge-discharge technique reveals that this as-prepared electrode can deliver the highest specific capacity of 325.69 mAh/g at 0.1 A/g in 2 M ZnSO₄ solution with the excellent cycle stability of 41.83% after 50 cycles. The results indicated that the developed materials can be effectively applied as the anode for rechargeable zinc-ion batteries

Field of Study: Applied Polymer Science and Textile Technology Student's Signature

Academic Year: 2018 Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งใจไว้อย่างสมบูรณ์เป็นเพราะได้รับความร่วมมือจากบุคคลหลายท่าน ทั้งในเรื่องคำแนะนำด้านวิชาการ ทุนสนับสนุนการศึกษาและวิจัย ความเอื้อเฟื้อเพื่อดำเนินสารเคมี อุปกรณ์ เครื่องมือและสถานที่ อีกทั้งยังได้รับความช่วยเหลือและคำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์จากผู้ทรงคุณวุฒิด้านต่างๆ เป็นอย่างดีข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบคุณบุคคล และหน่วยงานที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

1. ดร.ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ที่ให้โอกาสผู้วิจัยครั้งนี้ รวมทั้งให้ข้อมูล ความรู้ คำปรึกษา คำแนะนำ และการสนับสนุนหาวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัยและการสละเวลาในการตรวจสอบ แก่ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์เป็นอย่างดีมาโดยตลอด

2. กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำทางวิชาการในการทำงานวิจัย

3. ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมี และวัสดุ สำหรับให้ทุนสนับสนุนงานวิจัย

4. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือ และอุปกรณ์ในการทำวิจัย

5. รุ่นพี่ เพื่อน และบุคลากรภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุกท่านที่คอยให้คำปรึกษา และสละเวลาให้ความช่วยเหลือในการทำงานวิจัย

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณกราบบิดา มารดา ที่ให้การสนับสนุน และคอยให้กำลังใจในการทำวิจัยครั้งนี้ ตลอดจนสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี และขอบคุณอาจารย์ทุกๆ ท่านที่ช่วยให้ความรู้ให้แก่ข้าพเจ้าจนสามารถสร้างสรรค์วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จ

วีระพงษ์ นวลวัฒน์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....ค	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....ง	ง
กิตติกรรมประกาศ.....จ	จ
สารบัญ.....ฉ	ฉ
สารบัญตาราง.....ญ	ญ
สารบัญรูปภาพ.....ฎ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ..... 1	1
1.1 มูลเหตุจูงใจ และที่มาของโครงการวิจัย..... 1	1
1.2 วัตถุประสงค์ และขอบเขตงานวิจัย..... 2	2
บทที่ 2 วารสารปริทัศน์..... 3	3
2.1 อุปกรณ์กักเก็บพลังงาน (Energy storage devices)..... 3	3
2.1.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells)..... 4	4
2.1.2 ตัวเก็บประจุ (Capacitors)..... 5	5
2.1.3 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitors)..... 6	6
2.1.4 แบตเตอรี่ (Battery)..... 6	6
2.2 แบตเตอรี่โลหะไอออน (Metal-ion battery)..... 7	7
2.3 พอลิไพร์โรล (Polypyrrole)..... 11	11
2.4 การสังเคราะห์พอลิไพร์โรล..... 11	11
2.5 แกรฟีน (Graphene)..... 16	16
2.6 การสังเคราะห์แกรฟีน..... 17	17
2.7 แนวคิดในการพัฒนาแบตเตอรี่สังกะสีไอออน..... 19	19

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	20
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	20
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย	21
3.3 แผนภูมิขั้นตอนการทดลอง	22
3.4 ขั้นตอนการทดลอง	23
3.4.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแอนดสั้งกะสีด้วยการชุบโลหะสังกะสีโดยไฟฟ้า	23
3.4.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยการเคลือบลงกระดาษเส้นใยคาร์บอน.....	23
3.4.2.1 สังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO ₂)	23
3.4.2.2 ขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์	23
3.4.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแอนดพอลิไพร์โรลห่อหุ้มสังกะสีด้วยการฝังตัวทางไฟฟ้าเคมี	24
3.4.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแอนดพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสี.....	24
3.4.4.1 สังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ (Graphite oxide)	24
3.4.4.2 เตรียมแกรฟีนออกไซด์ (Graphene oxide).....	24
3.4.4.3 เตรียมขั้วไฟฟ้าแอนดพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสี	25
3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบสมบัติ.....	26
3.5.1 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ (scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectrometer, SEM-EDS).....	26
3.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)	26
3.5.3 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมี	27
3.5.3.1 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry, CV)	27

3.5.3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคทาเฟลเอ็กซ์ตริปโพรเซชัน (tafel extrapolation).....	27
3.5.3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (galvanostatic charge-discharge, GCD).....	28
3.5.3.4 การวิเคราะห์เสถียรภาพต่อรอบ (cycle stability).....	29
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	30
4.1 ผลการเตรียมขั้วแอโนดสังกะสีและขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล	30
4.2 ผลการเตรียมขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์.....	30
4.3 ตรวจสอบคุณลักษณะของขั้วแอโนดสังกะสีและขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิ พิรโรล	31
4.3.1 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาและวิเคราะห์ธาตุ.....	31
4.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบผลึก	34
4.4 สมบัติไฟฟ้าเคมีของขั้วแอโนดและขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล.....	35
4.4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยไซคลิกโวลแทมเมทรี	35
4.4.2 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยทาเฟลเอ็กซ์ตริปโพรเซชัน	37
4.4.3 การวิเคราะห์สมบัติไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ	40
4.5 ผลการเตรียมขั้วแอโนดพอลิพีร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสี	42
4.6 ตรวจสอบคุณลักษณะของขั้วแอโนดพอลิพีร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสี	43
4.6.1 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาและวิเคราะห์ธาตุ.....	43
4.6.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบผลึก.....	44
45	
4.7 สมบัติไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์	46
4.7.1 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยไซคลิกโวลแทมเมทรี	46
4.7.2 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยทาเฟลเอ็กซ์ตริปโพรเซชัน	48

4.7.3 การวิเคราะห์สมบัติไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ 50

4.8 การวิเคราะห์สมบัติไฟฟ้าเคมีด้วยการทดสอบเสถียรภาพต่อรอบ 52

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ 54

5.1 สรุปผลการทดลอง 54

5.2 ข้อเสนอแนะ 55

บรรณานุกรม 56

ประวัติผู้เขียน 60



สารบัญตาราง

ตารางที่ 4.1 ค่าการกักตร่อนของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี และขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วย พอลิไพร์โรลที่จำนวนรอบต่างๆ	39
ตารางที่ 4.2 ค่าการกักตร่อนของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	49



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 แผนภูมิเรโกเน (Ragone chart) แบ่งประเภทอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้า	4
รูปที่ 2.2 ประเภทของตัวเก็บประจุ.....	5
รูปที่ 2.3 สันฐานวิทยาของ (a) ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี (b) ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล หลังจากผ่านการอัดและคายประจุซ้ำๆ ที่ 50 รอบ	9
รูปที่ 2.4 การอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีและขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล	10
รูปที่ 2.5 สูตรโครงสร้างทั่วไปของพอลิพีร์โรล.....	11
รูปที่ 2.6 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของพีร์โรล	12
รูปที่ 2.7 สันฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้าทองแดงห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล.....	13
รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการเก็บประจุและจำนวนรอบของขั้วไฟฟ้าสังกะสีออกไซด์ต่างๆ	14
รูปที่ 2.9 เปรียบเทียบเสถียรภาพภาพต่อรอบของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีต่างๆ จำนวน 200 รอบ ที่ 2 และ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร	15
รูปที่ 2.10 สันฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีและขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีที่ผสมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพต่อรอบ	16
รูปที่ 2.11 โครงสร้างของ (a) แกรฟีน และ (b) แกรไฟต์.....	17
รูปที่ 2.12 แกรไฟต์ออกไซด์ที่มีกลุ่มออกไซด์เกาะบนผิวและขอบ	18
รูปที่ 2.13 ขั้นตอนการสังเคราะห์แกรฟีน (1) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (2) ใช้คลื่นความถี่สูง (sonication) ในน้ำ.....	18
รูปที่ 3.1 แผนผังการดำเนินงานวิจัย.....	22
รูปที่ 3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JSM-6480LV	26
รูปที่ 3.3 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ รุ่น D8 Advance.....	27

รูปที่ 3.4 เครื่องทดสอบสมบัติไฟฟ้าเคมี Autolab Potentiostat/Galvanostat รุ่น PCSTAT-30 ...	29
รูปที่ 3.5 เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ จากบริษัท Newere.....	29
รูปที่ 4.1 (a) ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี และ (b) ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล.....	30
รูปที่ 4.2 (a) แมงกานีสไดออกไซด์ และ (b) ขั้วไฟฟ้าแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์.....	31
รูปที่ 4.3 (a) ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี และขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลที่ (b) 3 รอบ (c) 5 รอบ และ (d) 7 รอบ.....	32
รูปที่ 4.4 วิเคราะห์ธาตุของ (a) ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีและ (b) ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มพอลิไพร์โรล	33
รูปที่ 4.5 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของนิเกิลไฮดรอกไซด์ ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี และขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล.....	35
รูปที่ 4.6 ไซคลิกโวลแทมเมตรีเปรียบเทียบความสามารถในการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี และขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลที่จำนวนรอบต่างๆ.....	37
รูปที่ 4.7 เปรียบเทียบการกักตรอนของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี และขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลที่จำนวนรอบต่างๆ	39
รูปที่ 4.8 กัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จเปรียบเทียบความสามารถในการเก็บประจุของ(a) ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี และขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลที่ (b) 3 รอบ (c) 5 รอบ และ (d) 7 รอบ	41
รูปที่ 4.9 ขั้วไฟฟ้าแอโนดพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสี	42
รูปที่ 4.10 สันฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้น (a) 0.01, (b) 0.05, (c) 0.1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรและ (d) ภาพวิเคราะห์ธาตุ.....	44
รูปที่ 4.11 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลและขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์.....	45
รูปที่ 4.12 ไซคลิกโวลแทมเมตรีเปรียบเทียบความสามารถในการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลและขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	47

- รูปที่ 4.13 เปรียบเทียบการกักความร้อนของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีน ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ 49
- รูปที่ 4.14 กัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จเปรียบเทียบความสามารถในการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้า แอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ (a) 0.01 (b) 0.05 และ (c) 0.1 กรัม ต่อมิลลิลิตร 51
- รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างวัฏจักรชีวิตของแบตเตอรี่กับจำนวนรอบในการทดสอบเสถียรภาพ ต่อรอบของแบตเตอรี่ 53



บทที่ 1

บทนำ

1.1 มุมเหตุจูงใจ และที่มาของโครงการวิจัย

ในปัจจุบันการพัฒนาเทคโนโลยีด้านพลังงานมีความก้าวหน้าอย่างรวดเร็ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งการพัฒนาแหล่งพลังงานทางเลือก เช่น พลังงานชีวภาพ พลังงานน้ำ และพลังงานแสงอาทิตย์ เป็นต้น แหล่งพลังงานเหล่านี้นับเป็นเทคโนโลยีสะอาดมาแทนที่แหล่งพลังงานฟอสซิลซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป การแปรรูปพลังงานทางเลือกดังกล่าวให้อยู่ในรูปของพลังงานไฟฟ้า จำเป็นต้องอาศัยอุปกรณ์กักเก็บพลังงานเพื่อที่จะสามารถกักเก็บและจ่ายพลังงานไฟฟ้าผ่านปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี เพื่อตอบสนองความต้องการใช้งานในการดำรงชีวิตของมนุษย์ได้ตลอดเวลา อุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าเคมีดังกล่าว เป็นอุปกรณ์ที่สามารถกักเก็บพลังงานไฟฟ้าให้อยู่ในรูปของพลังงานเคมี และเปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าผ่านปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี รูปแบบหนึ่งของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานดังกล่าวคือ แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (secondary battery) มีความสามารถในการอัดประจุซ้ำได้ มีค่าความหนาแน่นของพลังงานไฟฟ้าสูง และมีรอบการใช้งานที่ยาวนาน แบตเตอรี่ทุติยภูมิที่รู้จักกันดี และถูกใช้งานอย่างแพร่หลาย คือ แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (Li-ion battery) เนื่องจากมีความหนาแน่นของพลังงานสูง และอายุการใช้งานที่ยาวนาน อย่างไรก็ตาม พบว่า แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนยังมีข้อจำกัดบางประการ เช่น ความไวไฟของลิเทียมไอออน ความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และมีแนวโน้มของราคาที่สูงขึ้นในอนาคตเนื่องจากความต้องการที่สูงขึ้นในขณะที่ปริมาณแหล่งแร่ลิเทียมมีอยู่อย่างจำกัด เป็นต้น [1]

การพัฒนาขั้ววัสดุโลหะไอออนชนิดอื่นๆ ซึ่งนำมาใช้เป็นขั้วแอโนด (anode) ทดแทนโลหะลิเทียมไอออนสามารถใช้โลหะได้หลากหลายชนิด เช่น โซเดียม อลูมิเนียม สังกะสี และแมกนีเซียม เป็นต้น โลหะสังกะสีเป็นโลหะที่น่าสนใจในการนำมาเป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน โดยมีข้อดี คือ มีค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ต่ำ มีความปลอดภัยกว่าลิเทียม ความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มีราคาถูก มีความสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และมีปริมาณที่มากเกินพอในประเทศไทย [2] อย่างไรก็ตาม พบว่า ข้อเสียที่เป็นปัญหาหลักของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน คือ เมื่อเกิดการใช้

งานและอัดประจุซ้ำอย่างต่อเนื่อง จะเกิดการเจริญเติบโตของเดนไดรต์ (dendrite growth) ซึ่งเป็นผลมาจากการละลายของขั้วโลหะไอออนระหว่างการจ่ายประจุ และการฝังตัวใหม่ที่ไม่เป็นระเบียบ (non-uniform) ระหว่างการอัดประจุ ทำให้ประสิทธิภาพของการเก็บประจุไฟฟ้าและประสิทธิภาพต่อรอบระยะเวลาของการเก็บพลังงานไฟฟ้าลดลง อีกทั้งเมื่อเดนไดรต์เกิดการเติบโตขึ้นเรื่อยๆ จนสัมผัสขั้วแคโทดสามารถทำให้เกิดการลัดวงจรได้ [3-5] ดังนั้น เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าวจึงมีแนวคิดสำหรับงานวิจัยครั้งนี้ คือ การลดการเจริญเติบโตของเดนไดรต์ที่ไม่เป็นระเบียบที่เกิดขึ้นระหว่างการอัดและคายประจุนั้น โดยการนำพอลิไพร์โรลมาห่อหุ้มพื้นผิวของสังกะสีเพื่อลดการเจริญเติบโตของเดนไดรต์ และช่วยลดการละลายของขั้วไฟฟ้าระหว่างการจ่ายไฟฟ้า พอลิไพร์โรลยังมีความสามารถในการนำไฟฟ้าสูง ราคาถูก และง่ายต่อการสังเคราะห์ นอกจากนี้ในงานวิจัยครั้งนี้ยังสนใจที่จะพัฒนาขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีให้มีประสิทธิภาพต่อรอบการใช้งานที่ดี โดยนำรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มาผสมร่วมกับขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี/พอลิไพร์โรล เนื่องจากสมบัติของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เป็นโครงสร้างสองมิติที่มีความหนาเพียง 1 อะตอม มีสมบัติเชิงกลสูง มีความเป็นรูพรุน และพื้นที่ผิวสูงของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์สามารถจะช่วยควบคุมทิศทางการเติบโตของเดนไดรต์และลดการเกิดเดนไดรต์ที่ผิวด้านนอกของขั้วซิงค์แอโนด [6] ซึ่งคาดว่าเมื่อนำพอลิไพร์โรลและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มาห่อหุ้มผิวของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีจะช่วยการเจริญเติบโตของเดนไดรต์และช่วยเพิ่มประสิทธิภาพต่อรอบการใช้งานที่ดีในแบตเตอรี่

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

1.2 วัตถุประสงค์ และขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาผลของสัดส่วนของสังกะสี/พอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์โดยวิธีฝังตัวทางเคมีไฟฟ้าที่มีผลต่อการยับยั้งการเกิดเดนไดรต์
2. ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วแอโนดเชิงประกอบสังกะสี/พอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ เพื่อใช้ในงานแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

พลังงานถือได้ว่าเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญต่อสิ่งมีชีวิต เพื่อใช้ในการอำนวยความสะดวกในชีวิตประจำวัน ทั้งในด้านการดำรงชีพ ด้านความปลอดภัย และเพื่อช่วยให้มีชีวิตความเป็นอยู่ที่ดีขึ้น เช่น การนำพลังงานจากถ่านหินหรือพลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิลมาใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า ซึ่งแหล่งพลังงานดังกล่าวเป็นแหล่งพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการนำพลังงานจากแหล่งพลังงานทางเลือกหรือพลังงานทดแทนมาตอบสนองความต้องการของมนุษย์ เช่น การใช้พลังงานจากน้ำในเขื่อนมาผลิตกระแสไฟฟ้า การใช้พลังงานความร้อนจากแสงแดดที่รองรับโดยแผงโซลาร์เซลล์มาผลิตกระแสไฟฟ้า เป็นต้น ซึ่งพลังงานไฟฟ้าที่สร้างขึ้นจำเป็นต้องอาศัยเทคโนโลยีที่ใช้ในการกักเก็บพลังงานไฟฟ้า (energy storage) ที่เหมาะสมสามารถตอบสนองต่อการใช้งานในการดำรงชีวิตของมนุษย์ได้ตลอดเวลา รวมไปถึงการเปลี่ยนรูปแบบพลังงาน และการเก็บพลังงานให้อยู่ในรูปแบบที่สามารถตอบสนองต่อการใช้งาน ซึ่งจะเห็นได้เด่นชัดในการดำรงชีวิตของมนุษย์ อุปกรณ์กักเก็บพลังงานเข้ามาอำนวยความสะดวกสบายต่างๆ ในชีวิตประจำวัน เช่น แบตเตอรี่แบบไฮบริด (hybrid) ยานพาหนะที่นำเอา เทคโนโลยีของเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cells) ร่วมกับตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitor) แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (Li-ion battery) ขนาดเล็กสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เคลื่อนที่ เป็นต้น

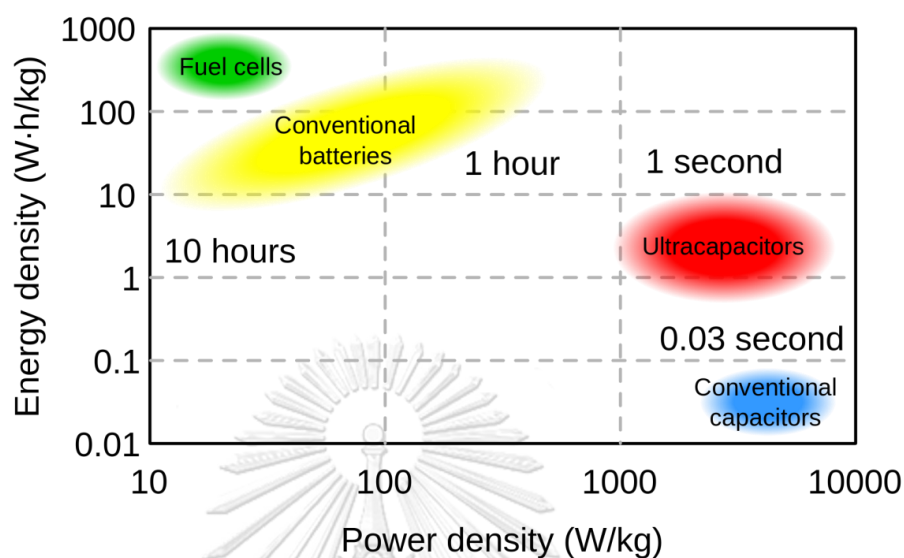
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.1 อุปกรณ์กักเก็บพลังงาน (Energy storage devices)

ในหัวข้อนี้ผู้วิจัยจะอ้างอิงถึงอุปกรณ์กักเก็บพลังงานสำหรับการจัดเก็บพลังงานในรูปแบบของพลังงานไฟฟ้าเท่านั้น โดยจากการศึกษาสามารถแบ่งประเภทของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าตามความสัมพันธ์ระหว่างกำลังไฟฟ้า (power density) และพลังงานไฟฟ้า (energy density) ดังรูปที่

2.1



รูปที่ 2.1 แผ่นภูมิเรโกเน (Ragone chart) แบ่งประเภทอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้า [7]

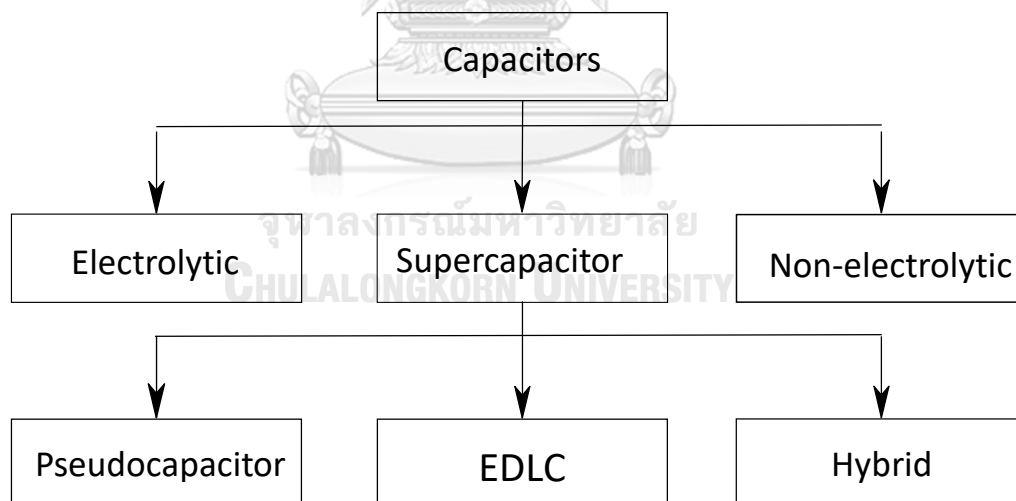
รูปที่ 2.1 แสดงปริมาณเปรียบเทียบความหนาแน่นกำลังงาน (power density) และความหนาแน่นพลังงาน (energy density) ของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าชนิดต่างๆ พบว่าตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีค่าความหนาแน่นกำลังงานสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cells) และแบตเตอรี่ทั่วไป (conventional batteries) เนื่องจากกลไกการเก็บพลังงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวดอาศัยเชิงฟิสิกส์ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงและแบตเตอรี่อาศัยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงและแบตเตอรี่มีกำลังงานต่ำ ซึ่งการนิยามอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าแบบต่างๆ และแนวทางการพัฒนาอุปกรณ์กักเก็บพลังงานถูกกล่าวถึงดังนี้

2.1.1 เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells)

เซลล์เชื้อเพลิง [8] คือ อุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีที่เก็บไว้ในพันธะเคมีของเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้าอาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีของเชื้อเพลิงบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง โดยข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิง คือมีความหนาแน่นของพลังงานสูงสุดเมื่อเทียบกับอุปกรณ์จัดเก็บพลังงานไฟฟ้าชนิดอื่น อย่างไรก็ตาม จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างช้า ส่งผลให้ความหนาแน่นของกำลังงานต่ำ

2.1.2 ตัวเก็บประจุ (Capacitors)

ตัวเก็บประจุ [9] คือ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ทำหน้าที่เก็บและคายประจุไฟฟ้าในวงจรอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งประกอบด้วย สารตัวนำไฟฟ้าแผ่นวางขนานกันกั้นระหว่างกลางด้วยแผ่นไดอิเล็กทริกที่ไม่นำไฟฟ้า ในระยะแรกตัวเก็บประจุมีค่าน้อยมากในระดับหน่วย ไมโครฟารัด ในระยะต่อมาได้มีการพัฒนาตัวเก็บประจุให้มีความสามารถในการเก็บประจุมากขึ้นซึ่งในที่นี่จะแบ่งออกเป็น 3 ประเภทหลัก ได้แก่ ตัวเก็บประจุชนิดอิเล็กโทรไลติก (electrolytic capacitors) ตัวเก็บประจุที่ไม่ใช่อิเล็กโทรไลติก (non-electrolytic capacitors) และตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitor) โดยในตัวเก็บประจุยิ่งยวด ซึ่งถูกแบ่งตามกลไกการทำงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวดซึ่งได้แก่ ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบสองชั้น (electrochemical double-layer capacitors, EDLC) ซูโดคาปาซิเตอร์ (pseudocapacitor) และแบบไฮบริด (hybrid) ซึ่งคือการผสมผสานเทคโนโลยีตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบสองชั้นและซูโดคาปาซิเตอร์ทำงานร่วมกันแสดงดังในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ประเภทของตัวเก็บประจุ [10]

2.1.3 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitors)

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดเป็นที่รู้จักกันในชื่อของตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้า (electrochemical capacitor) หรือ อัลตราคาปาซิเตอร์ (ultracapacitor) [10] เป็นอุปกรณ์จัดเก็บพลังงานไฟฟ้าที่อยู่ตรงช่องว่างระหว่างแบตเตอรี่ทั่วไปและตัวเก็บประจุ โดยทั่วไปหลักการของตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีความคล้ายคลึงกับตัวเก็บประจุทั่วไป คือ เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ทำหน้าที่เก็บและคายประจุไฟฟ้าในวงจรอิเล็กทรอนิกส์ แตกต่างตรงที่วัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าเกิดจากสารตัวนำไฟฟ้าที่มีพื้นที่ผิวที่สูงมาก แผ่นวางขนานกันกั้นระหว่างกลางด้วยแผ่นไดอิเล็กทริกที่ไม่นำไฟฟ้าที่บางมาก ทำให้มีความสามารถในการเก็บพลังงานมากกว่า ตัวเก็บประจุ มาตรฐาน ถึง 100 เท่า สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้รวดเร็ว สามารถให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (power density) ได้สูง กล่าวคือ สามารถปลดปล่อยพลังงานไฟฟ้าในปริมาณมากออกมาให้กับระบบในระยะเวลาดังนั้นๆ ถูกใช้ประโยชน์ในตัวเก็บพลังงานสำหรับรถยนต์ขับเคลื่อนด้วยพลังงานไฟฟ้า อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็กที่ใช้แรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าต่ำ ในบางสถานการณ์ ตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถนำมาใช้ทดแทนอุปกรณ์แบตเตอรี่เคมีไฟฟ้าแรงดันต่ำ นอกจากนี้ ยังมีความเสถียรภาพต่อรอบอายุการใช้งานดีกว่าตัวเก็บประจุเนื่องจากในการบรรจุพลังงานแต่ละครั้งไม่มีปฏิกิริยาเคมีข้างเคียงเกิดขึ้น

2.1.4 แบตเตอรี่ (Battery)

แบตเตอรี่ [3-5] คือ อุปกรณ์ที่ทำหน้าที่กักเก็บพลังงานไฟฟ้า ประกอบด้วยเซลล์เคมีไฟฟ้าที่เชื่อมต่อกับภายนอกเพื่อให้พลังงานไฟฟ้า สามารถแปลงพลังงานเคมีให้เป็นไฟฟ้าได้โดยตรง ด้วยการใช้เซลล์กัลวานิก (galvanic cell) อาจประกอบด้วยเซลล์กัลวานิกเพียง 1 เซลล์ หรือมากกว่าก็ได้ โดยภายในแบตเตอรี่จะประกอบไปด้วยสองครึ่งเซลล์ขั้วบวกและขั้วลบ เรียกว่าแคโทด (cathode) และแอโนด (anode) ที่เชื่อมด้วยสารพาประจุหรือสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ที่เป็นสื่อกระแสไฟฟ้าที่มีไอออนประจุบวกและประจุลบผ่านการผลิตไฟฟ้าโดยปฏิกิริยารีดอกซ์ เมื่อเกิดการอัดประจุขั้วแอโนดจะเกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนไปยังขั้วแคโทดผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน และเมื่อแบตเตอรี่คายประจุขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน อิเล็กตรอนจะวิ่งไปยังขั้วแอโนดเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าออกมา โดยประเภทของแบตเตอรี่สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทดังนี้

1. แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (primary battery) เป็นแบตเตอรี่ที่สามารถใช้งานได้แค่ครั้งเดียว เมื่อผ่านการใช้งานแล้วจะไม่สามารถนำกลับมาอัดประจุได้ใหม่ สารเคมีเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพหมด โดยแบตเตอรี่เหล่านี้เหมาะสำหรับใช้ในอุปกรณ์ขนาดเล็กที่สามารถเคลื่อนย้ายได้สะดวก และมีความต้องการใช้กระแสไฟฟ้าต่ำ เช่น แบตเตอรี่อัลคาไลน์ (alkali battery)

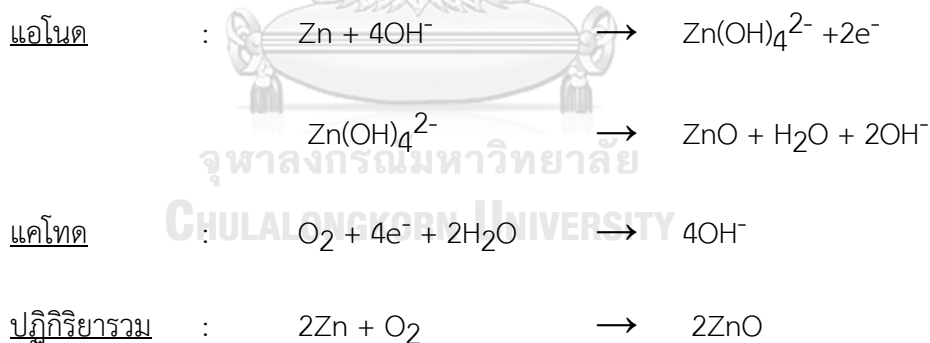
2. แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (secondary battery) เป็นแบตเตอรี่ที่เมื่อผ่านการใช้งานแล้วสามารถนำกลับมาอัดประจุได้อีกรอบเนื่องจากสารเคมีที่ใช้ทำแบตเตอรี่ชนิดนี้สามารถทำให้กลับไปอยู่ในสภาพเดิมได้โดยการประจุไฟฟ้าเข้าไปใหม่ จึงสามารถคายและอัดประจุใหม่ได้หลายครั้ง เช่น แบตเตอรี่รถยนต์ และแบตเตอรี่มือถือ เป็นต้น

ซึ่งในปัจจุบันอุปกรณ์กักเก็บและจ่ายพลังงานไฟฟ้าสำรองที่กำลังได้รับความนิยมอย่างกว้างขวาง และมีแนวโน้มการพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ ได้แก่ แบตเตอรี่ทุติยภูมิชนิดโลหะไอออน เนื่องจากสามารถอัดประจุซ้ำได้หลายครั้ง มีความหลากหลายของระดับในการเก็บพลังงาน และมีประเภทการใช้งานที่หลากหลาย

2.2 แบตเตอรี่โลหะไอออน (Metal-ion battery)

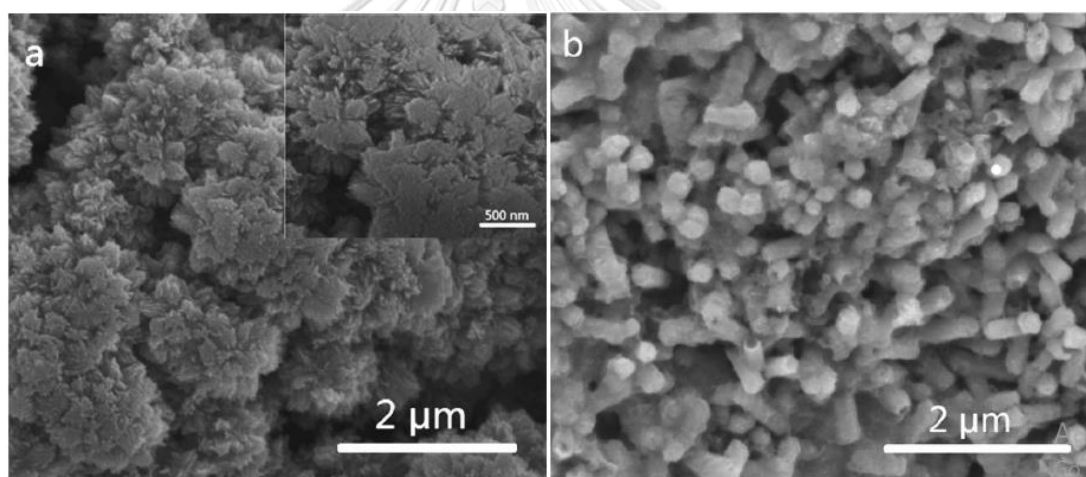
แบตเตอรี่โลหะไอออนเป็นแบตเตอรี่ทุติยภูมิเป็นแหล่งกักเก็บพลังงานที่มีความสำคัญ โดยแบตเตอรี่โลหะไอออนที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายและรู้จักกันดี คือ แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (Li-ion battery) เนื่องจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีความหนาแน่นของพลังงานที่สูง สามารถอัดประจุได้รวดเร็ว และอายุการใช้งานที่ยาวนาน อย่างไรก็ตาม พบว่า แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนยังมีข้อจำกัดบางประการ เช่น ความไวไฟของของลิเทียมไอออน ความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและมีแนวโน้มที่จะใช้ลดน้อยลงในอนาคต เป็นต้น [1] โดยในปัจจุบันได้มีการพัฒนาขั้ววัสดุโลหะชนิดอื่นๆ เพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดทดแทนโลหะลิเทียมซึ่งสามารถใช้โลหะได้หลากหลายชนิด เช่น โซเดียม อลูมิเนียม สังกะสี และแมกนีเซียม เป็นต้น โดยแนวทางการพัฒนาแบตเตอรี่โลหะไอออนนั้นเน้นประสิทธิภาพของรอบอายุการใช้งาน ลดต้นทุนการผลิต และมีความปลอดภัยที่สูง

สังกะสี (Zinc) เป็นหนึ่งในชนิดของโลหะที่นิยมนำมาใช้ในขั้วแอโนด (anode electrode) ของแบตเตอรี่โลหะไอออน โดยมีข้อดี คือ มีค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ต่ำ มีความปลอดภัยกว่าลิเทียม มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มีราคาถูก มีความสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และมีปริมาณที่มากเกินพอในประเทศไทย ดังเช่นในงานวิจัยของ Xu และคณะ [11] ได้ทำศึกษาค่าการเก็บประจุจำเพาะของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่โลหะไอออนชนิดอื่น ๆ โดยใช้แมงกานีสไดออกไซด์เป็นขั้วแคโทด พบว่าแบตเตอรี่สังกะสีไอออนสามารถให้ค่าการเก็บประจุจำเพาะมากถึง 220 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัม ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่าเก็บประจุจำเพาะของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนและแบตเตอรี่ตะกั่วไอออน อย่างไรก็ตาม พบว่า ข้อเสียที่เป็นปัญหาหลักของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน คือ เมื่อเกิดการใช้งานและอัดประจุซ้ำอย่างต่อเนื่อง จะเกิดการกัดกร่อน (corrosion) การเจริญเติบโตของเดนไดรต์ (dendrite growth) ซึ่งเป็นผลมาจากการละลายของขั้วโลหะไอออนระหว่างการจ่ายประจุ และการฝังตัวใหม่ที่ไม่เป็นระเบียบ (non-uniform) ระหว่างการอัดประจุ ทำให้ประสิทธิภาพของการเก็บประจุไฟฟ้าและประสิทธิภาพต่อรอบระยะเวลาของการเก็บพลังงานไฟฟ้าลดลง ดังเช่น ในปฏิกิริยาเคมีของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นต่าง



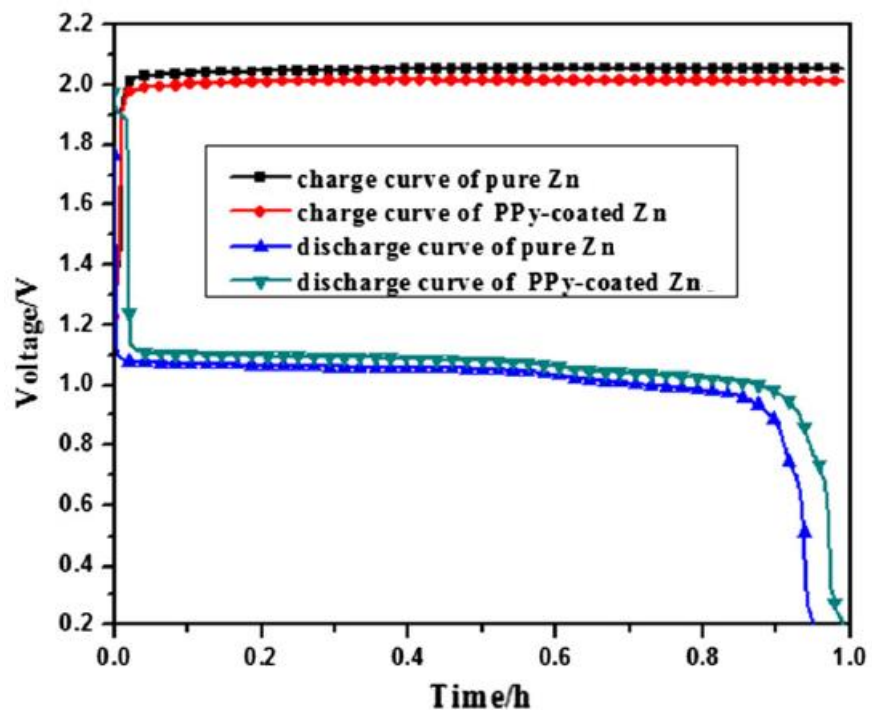
อีกทั้งเมื่อเดนไดรต์เกิดการเติบโตขึ้นเรื่อยๆ จนสัมผัสขั้วแคโทดจะทำให้เกิดการลัดวงจร ส่งผลให้แบตเตอรี่ถูกทำลายหรืออาจเกิดไฟลุกติดขึ้นได้ [3-5]

จากการทบทวนวรรณกรรมพบว่า แนวทางวิจัยที่นิยมนำมาการแก้ไขปัญหาการเจริญเติบโตของเดนไดรต์ที่ไม่เป็นระเบียบที่เกิดขึ้นระหว่างการอัดและคายประจุ คือ การนำพอลิเมอร์บางชนิดมาใช้ห่อหุ้มอนุภาคของสังกะสีเพื่อลดการเจริญเติบโตของเดนไดรต์ ดังเช่นจากผลการวิจัยของ Wengang Gan และคณะ [12] ได้ศึกษาการใช้พอลิพีร์โรลมาใช้ในการห่อหุ้มอนุภาคสังกะสี พบว่าเมื่อทำการทดสอบการอัดและคายประจุซ้ำหลายๆ ชั้นฟิล์มบางของพอลิพีร์โรลที่ห่อหุ้มอนุภาคสังกะสีในซิงค์แอโนดสามารถช่วยลดการเกิดเดนไดรต์ ส่งผลให้ประสิทธิภาพต่อจำนวนรอบที่ดีกว่าขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีที่ไม่ถูกห่อหุ้ม ซึ่งสามารถยืนยันได้จากผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านดังรูปที่ 2.3 แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าแอโนดของพอลิพีร์โรลห่อหุ้มอนุภาคสังกะสีมีการเติบโตของการฝังตัวใหม่ที่ไม่เป็นระเบียบที่น้อยลงกว่าขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี เมื่อผ่านการอัดและคายประจุซ้ำๆ ที่ 50 รอบ



รูปที่ 2.3 สัณฐานวิทยาของ (a) ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี (b) ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล หลังจากผ่านการอัดและคายประจุซ้ำๆ ที่ 50 รอบ [12]

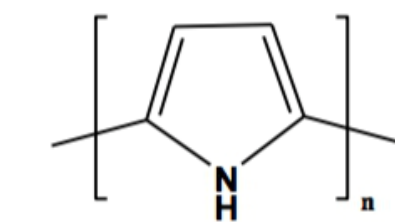
นอกจากนี้ พอลิไพร์โรลยังเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าโครงสร้างแบบพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวเมื่อนำมาใช้ห่อหุ้มในขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโมเลกุลได้ดีและสามารถเพิ่มการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ นอกจากนี้พอลิไพร์โรลจะช่วยลดการละลายของขั้วระหว่างการจ่ายไฟฟ้าผ่านการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรของสังกะสีกับหมู่อิมีน (imine functional group) ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าสูงขึ้น ตรวจสอบได้จากเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ ดังรูปที่ 2.4 พบว่าขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีที่ห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลจะเกิดการคายประจุออกมาเป็นเวลานานกว่าขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี



รูปที่ 2.4 การอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี และขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล [12]

2.3 พอลิไพร์โรล (Polypyrrole)

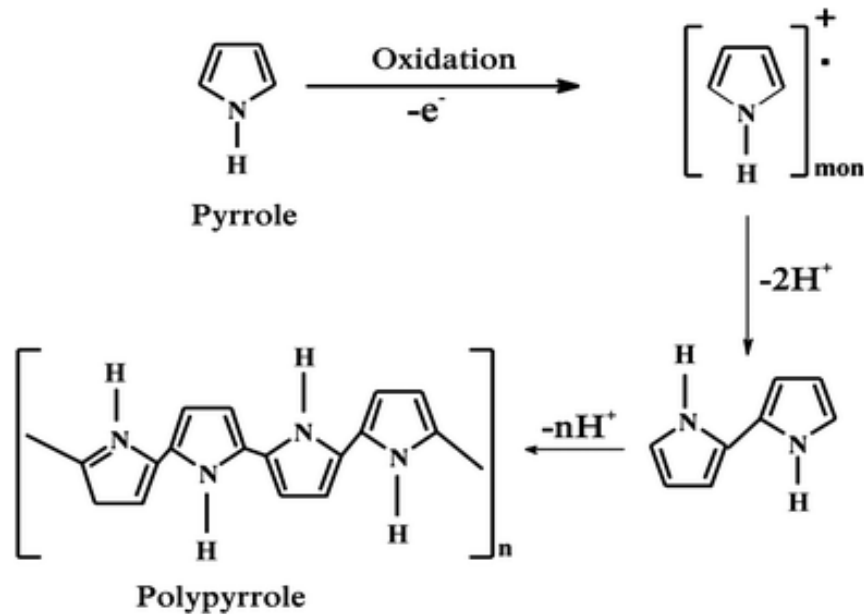
พอลิไพร์โรล เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่สามารถสังเคราะห์ได้จากไพร์โรล ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างทางเคมีเป็นวง 5 เหลี่ยม ประกอบด้วยคาร์บอน มีพันธะคู่สลับเดี่ยวหรือพันธะคู่แบบคอนจูเกต (π -conjugated system) โดยมีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบอยู่ในวงโครงสร้าง [13] ดังแสดงในรูปที่ 2.5 มีลักษณะภายนอกเป็นของเหลวใส จนไปถึงเหลืองอ่อน จากลักษณะโครงสร้างของพอลิไพร์โรลทำให้สมบัติที่สามารถนำไฟฟ้าได้



รูปที่ 2.5 สูตรโครงสร้างทั่วไปของพอลิไพร์โรล [14]

2.4 การสังเคราะห์พอลิไพร์โรล

ไพร์โรลมอนอเมอร์สามารถสังเคราะห์ได้หลายรูปแบบ วิธีที่ได้รับความนิยม คือ การสังเคราะห์พอลิไพร์โรลผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) ผ่านปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีซึ่งจะทำให้เกิดพอลิเมอร์ที่บริเวณขั้วไฟฟ้าหรือขั้วอิเล็กโทรด (electrode) ซึ่งการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีมีข้อดีในด้านปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวเริ่มปฏิกิริยา อีกทั้งยังสามารถได้พอลิเมอร์ที่อยู่รูปที่ถูกระตุ้นแล้ว โดยในการดำเนินปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์จะเริ่มจากผ่านกระแสไฟฟ้าไปยังสารละลายมอนอเมอร์ที่มีสารพาประจุหรือสารละลายอิเล็กโทรไลต์รวมอยู่ด้วย ที่สามารถอธิบายกลไกดังแสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งในขั้นตอนแรกเริ่มเมื่อได้รับกระแสไฟฟ้าทำให้ไพร์โรลเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยไพร์โรลจะเกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนเกิดเป็นประจุบวกและอนุมูลอิสระ (cation radical) ของไพร์โรลที่มีความเสถียร เนื่องจากอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างวงแหวนของไพร์โรลเรดิคัลสามารถเคลื่อนที่ไปตามตำแหน่งคาร์บอนต่างๆ ได้ หลังจากนั้นเกิดปฏิกิริยารวมตัวกัน (coupling) เกิดเป็นไดเมอร์ประจุบวก (dimer cation) จากนั้นไดเมอร์ประจุบวกที่เกิดขึ้นจะเกิดการสูญเสียโปรตอนได้เป็นไดเมอร์ แล้วไดเมอร์จะถูกออกซิไดซ์เป็นไดเมอร์เรดิคัลประจุบวก (dimer radical cation) ก็จะสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องต่อไปจนกระทั่งได้เป็นโพลิโกลิเมอร์และพอลิเมอร์ในที่สุด

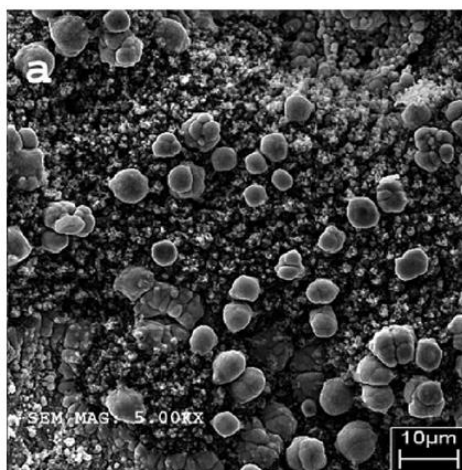


รูปที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของไพร์โรล [14]

การสังเคราะห์พอลิเมอร์นำไฟฟ้าโดยผ่านกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี สามารถทำได้หลายลักษณะ เช่น การให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ (chrono amperometry) หรือการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ (chrono voltammetry) โดยวิธีดังกล่าวจะใช้เครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์ (potentiometer) ในการควบคุม อย่างไรก็ตาม ในการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์พอลิเมอร์นำไฟฟ้าจะมีปัจจัยอยู่หลายส่วน เช่น มอนอเมอร์ ตัวทำละลาย สารพาประจุและโลหะที่ใช้ทำขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งเมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปทำปฏิกิริยานั้นอาจส่งผลให้เกิดการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาแบบอื่นๆ ได้ด้วย เช่น การเกิดออกซิเดชันของมอนอเมอร์บนผิวของโลหะ การเกิดออกซิเดชันของตัวทำละลาย หรือการเกิดชั้นของโลหะออกไซด์เนื่องจากมีน้ำปนอยู่ในระบบ ดังนั้น ในการดำเนินปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ควรที่จะเลือกใช้ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสม นอกจากนี้ ความหนาของชั้นฟิล์มของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นสามารถควบคุมได้จากการปรับระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

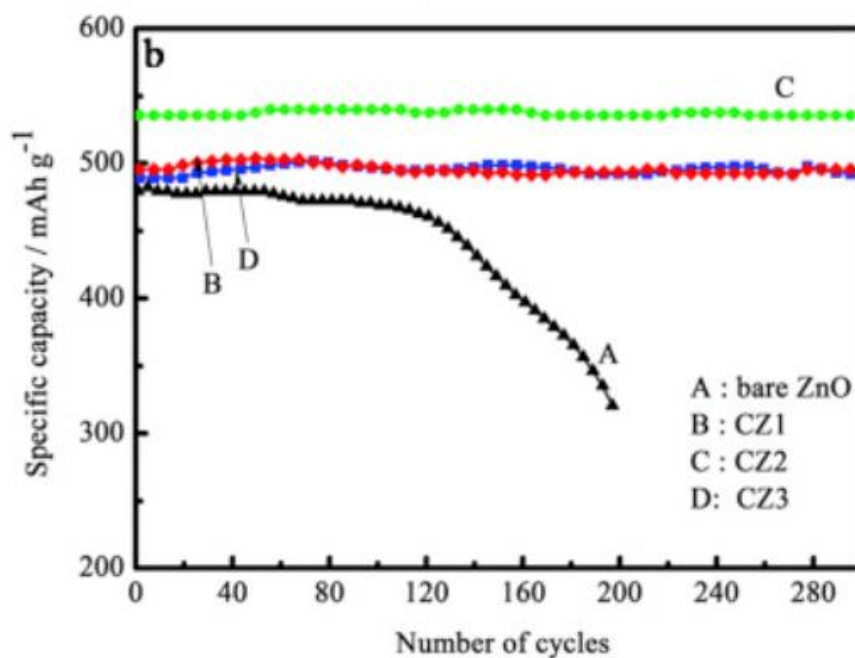
ขั้วไฟฟ้าหรืออิเล็กโทรดที่ใช้เป็นขั้วทำงาน (working electrode) นิยมให้อยู่ในรูปแบบแผ่นระนาบ (planar) เนื่องจากสะดวกต่อการขึ้นรูปเป็นฟิล์มของพอลิเมอร์ สำหรับวัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นขั้วทำงานคือ กระดาษเส้นใยคาร์บอน (carbon fiber paper) นิกเกิลโฟลัม (nikel foam) กระจกอินเดียมทินออกไซด์ (ITO glass) เป็นต้น ส่วนขั้วอ้างอิง (reference electrode) นิยมใช้ Ag/AgCl หรือ saturated calomel electrode ในขณะที่ขั้วช่วย (counter electrode) นิยมใช้โลหะที่มีความเฉื่อยเพื่อหลีกเลี่ยงปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น แพลทินัม

จากงานวิจัยของ Maysam และคณะ [15] เป็นตัวอย่างของการสังเคราะห์พอลิไพร์โรลผ่านปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีลงบนขั้วทำงานที่เป็นแผ่นทองแดง ผ่านเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry) สามารถตรวจสอบพอลิไพร์โรลที่สังเคราะห์ลงแผ่นทองแดงได้จากภาพสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังแสดงในรูปที่ 2.7 จะเห็นเป็นฟิล์มของพอลิไพร์โรลรวมตัวเกาะกลุ่มลงบนแผ่นทองแดง



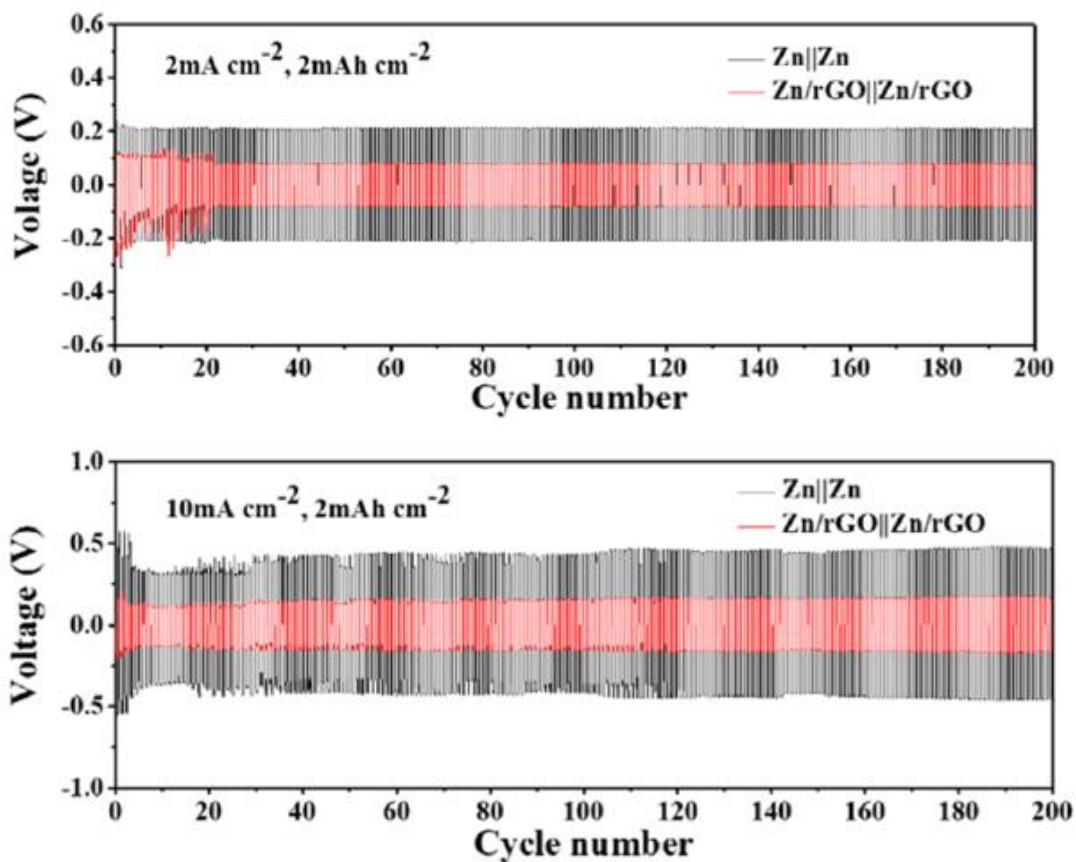
รูปที่ 2.7 สัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้าทองแดงห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล [15]

แนวทางการวิจัยยังชี้ให้เห็นถึงการนำวัสดุคาร์บอน เช่น คาร์บอนนาโนทิวป์ และแกรฟีน เป็นต้น มาใช้ในการปกปิดผิวของขั้วไฟฟ้าสังกะสี เพื่อป้องกันการเกิดเดนไดรต์ ดังเช่นงานวิจัยของ Zhaobin Feng และคณะ [16] ได้ศึกษาถึงอิทธิพลในการใช้คาร์บอนจากกลูโคสที่ผ่านกระบวนการคาร์บอนไนซ์เซชันมาปกป้องผิวของอนุภาคสังกะสีออกไซด์ โดยพบว่าวัสดุขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตที่เตรียมได้จากคาร์บอน/สังกะสีสามารถให้ค่าความจุในการกักเก็บพลังงานที่สูงถึง 443 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัม และสามารถคงประสิทธิภาพในการเก็บพลังงานที่มากกว่าร้อยละ 90 เมื่อผ่านการใช้งานมากกว่า 200 รอบ ในขณะที่วัสดุขั้วไฟฟ้าสังกะสีให้ค่าความจุในการกักเก็บพลังงานที่ 403 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัม และลดลงมากกว่าร้อยละ 40 เมื่อผ่านการใช้งานมากกว่า 200 รอบ ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการเก็บประจุและจำนวนรอบของขั้วไฟฟ้าสังกะสีออกไซด์ต่างๆ [16]

นอกจากงานวิจัยที่ได้กล่าวไปข้างต้นเกี่ยวกับการนำวัสดุคาร์บอนมาผสมลงไปในขั้วไฟฟ้าสังกะสียังมีงานวิจัยเกี่ยวกับการนำรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์มาผสมของ Shen และคณะ [17] ทำการเตรียมแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดยทำการเปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีกับขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีที่ผสมรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ลงไป พบว่า เมื่อผ่านการทดสอบการอัดและคายประจุ ที่ 200 รอบ โดยใช้กระแสไฟฟ้าที่ 2 มิลลิแอมแปร์ ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีและขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีที่ผสมรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์สามารถคงให้ประสิทธิภาพต่อรอบการใช้งานที่ดี แต่เมื่อทำการเพิ่มกระแสไฟฟ้าเป็น 10 มิลลิแอมแปร์ พบว่า ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีมีประสิทธิภาพต่อรอบการใช้งานลดต่ำลงมาก ดังแสดงในรูปที่ 2.9 เนื่องจากมีการปรากฏของเดนไดรต์ ในขณะที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีที่ผสมรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ให้ประสิทธิภาพต่อรอบการใช้งานที่ดีกว่า เนื่องจากโครงสร้างสองมิติ และพื้นที่ผิวสูงของรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ สามารถช่วยควบคุมทิศทางการเติบโตของเดนไดรต์และลดการเกิดเดนไดรต์ที่ผิวด้านนอกของขั้วซิงค์แอโนด

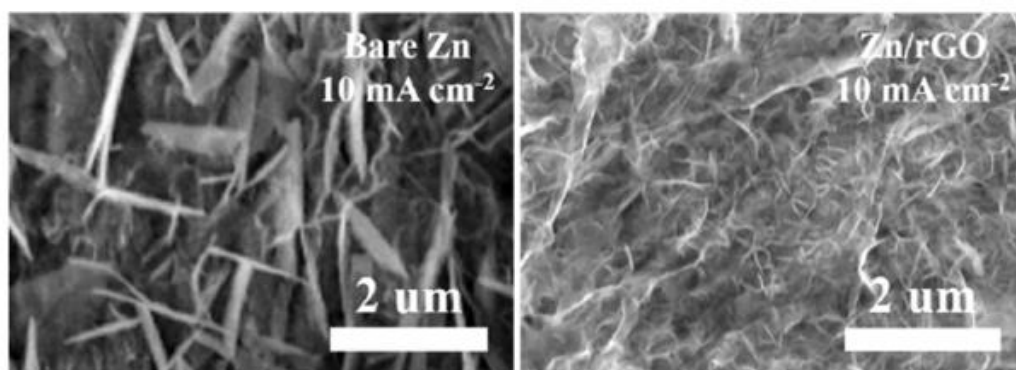


รูปที่ 2.9 เสถียรภาพต่อรอบของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีต่างๆ จำนวน 200 รอบ ที่ 2 และ 10 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร [17]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

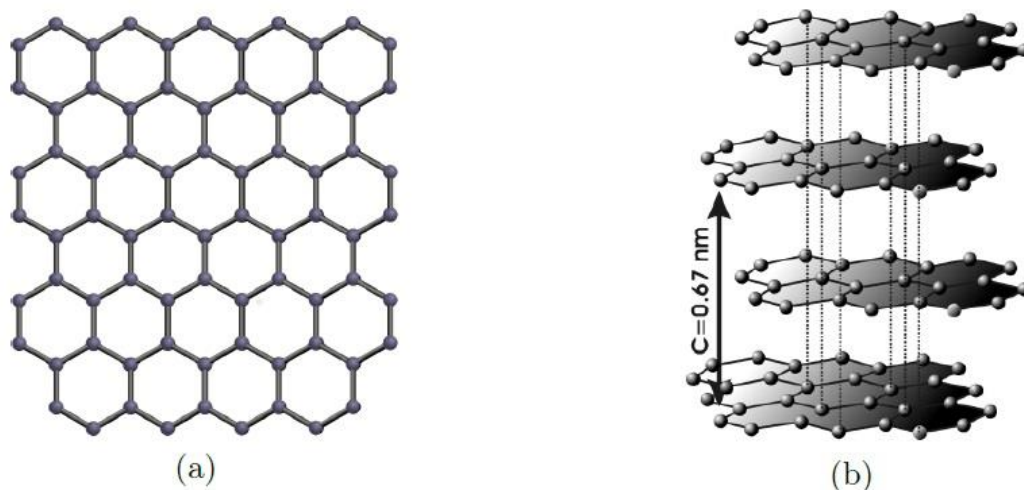
เมื่อนำขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีและขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีที่ผสมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพต่อรอบมาตรวจสอบลักษณะสัญญาณวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังแสดงในรูปที่ 2.10 พบว่าขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีพบการปรากฏของเดนไดรต์จำนวนมากและมีขนาดใหญ่กว่าขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีที่ผสมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จึงส่งผลให้ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีมีความเสถียรภาพต่อรอบการใช้งานที่ต่ำกว่าขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีที่ผสมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์



รูปที่ 2.10 สัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีและขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีที่ผสมรีดิวซ์แกรฟีน ออกไซด์ที่ผ่านการทดสอบเสถียรภาพต่อรอบ [17]

2.5 แกรฟีน (Graphene)

ช่วงหลายปีที่ผ่านมาแกรฟีนถือว่าเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจจากนักวิจัยหลายคนทั่วโลก ซึ่งแกรฟีนเป็นรูปแบบหนึ่งของคาร์บอน เช่นเดียวกับแกรไฟต์ ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotube) และเพชร ซึ่งแตกต่างกันในเรื่องของการจัดเรียงของอะตอมในโครงสร้าง โดยแกรฟีน [18] มีลักษณะเป็นชั้นหนาเพียงอะตอมเดียวของแกรไฟต์ อะตอมของคาร์บอนในแกรฟีนยึดกันด้วยพันธะโควาเลนต์แบบคอนจูเกต คือ พันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวเป็นรูปร่างหกเหลี่ยมคล้ายรังผึ้งเรียงกันเป็นโครงสร้างสองมิติ (two-dimension, 2D) ที่มีความหนาเพียง 1 อะตอม ดังรูปที่ 2.11 แต่ละชั้นของแกรฟีนยึดเหนี่ยวด้วยแรงแวน-เดอร์วาลส์ (van der Waals) โดยแกรฟีนมีสมบัติที่โดดเด่นกว่าวัสดุอื่นๆ คือ มีสมบัติเชิงกลและสมบัติในการนำความร้อนสูง มีความหนาแน่น 0.77 มิลลิกรัมต่อตารางเมตร มีความแข็งแรงมากกว่าเหล็กและเพชร เมื่อเทียบความแข็งแรงต่อน้ำหนัก มีความโปร่งใส สามารถดูดซับแสงประมาณร้อยละ 2.3 ของแสงขาว จึงทำให้แกรฟีนไม่แสดงสีใด ๆ ชั้นของแผ่นแกรฟีนมีค่าการนำไฟฟ้าจะอยู่ที่ $0.96 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ทำให้อิเล็กตรอนเกิดการไหลผ่านได้ง่าย มีความต้านทานภายในที่ต่ำ ที่สำคัญแกรฟีนมีความเป็นรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง ทำให้แกรฟีนสามารถถูกนำมาใช้เป็นวัสดุกักเก็บพลังงานในรูปเซลล์ไฟฟ้าเคมีได้ดี อีกทั้งพื้นที่ทั้งสองด้านของแกรฟีนสามารถเก็บประจุไฟฟ้าเคมีได้ จึงมีการนำแกรฟีนไปใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด แบตเตอรี่ อุปกรณ์นาโนอิเล็กทรอนิกส์ เซนเซอร์ และอื่น ๆ อีกมากมาย



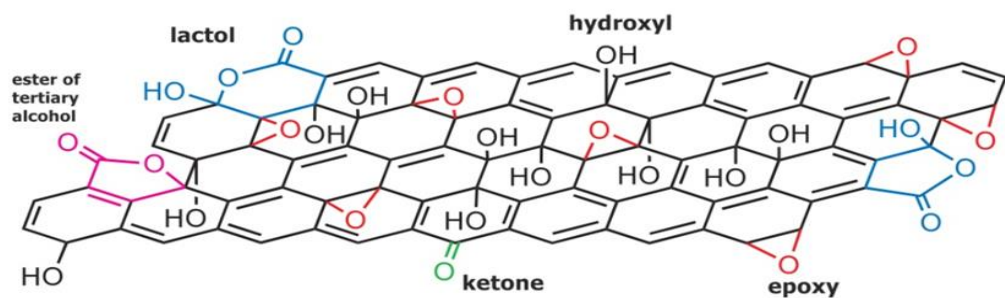
รูปที่ 2.11 โครงสร้างของ (a) แกรฟีน และ (b) แกรไฟต์ [18]

2.6 การสังเคราะห์แกรฟีน

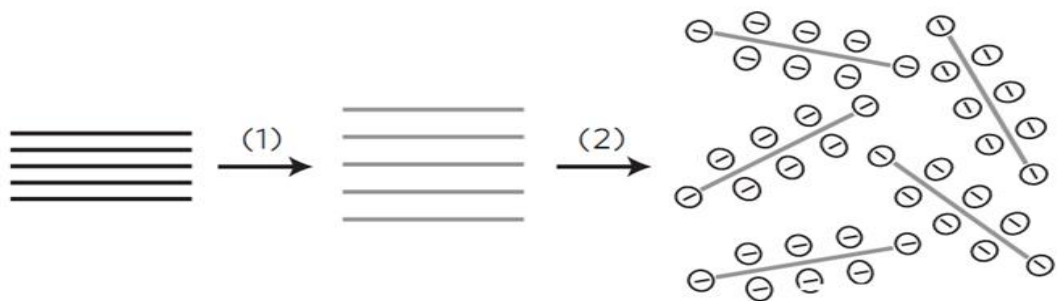
ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยกันหลายวิธี เริ่มต้นจากงานวิจัยของ ศ. Dr. Andre K. Geim และ Dr. Konstantin S. Novoselov แห่งมหาวิทยาลัยแมนเชสเตอร์ ประเทศสหราชอาณาจักรได้คิดค้นวิธีการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีเชิงกลอย่างง่าย ซึ่งทำได้โดยใช้เทปกาวแปะบนเกล็ดแกรไฟต์แล้วทำการดึงลอกแกรฟีนออกมาทีละชั้น นอกจากนี้ ยังมีวิธีสังเคราะห์โดย Chemical Vapor Deposition (CVD) [19] วิธีนี้มักใช้ในโรงงานผลิตฟิล์มบางสารกึ่งตัวนำแต่พบว่าทั้งสองวิธีข้างต้นนี้ได้ปริมาณของแกรฟีนน้อย วิธีนี้จึงไม่เหมาะกับการสังเคราะห์มาใช้ในปริมาณมากๆ แต่เหมาะกับการสังเคราะห์เพื่อนำไปทดสอบสมบัติขั้นพื้นฐานของแกรฟีน

วิธีต่อไปนี้จะทำการนำเสนอเป็นวิธีการสังเคราะห์ทางเคมี สามารถเริ่มทำได้ในระดับห้องปฏิบัติการซึ่งจะได้แกรฟีนปริมาณมากเป็นสารแขวนลอย (suspension) และนำมาใช้งานได้หลากหลาย หลักการนี้เริ่มต้นด้วยการใช้กรดแก่หรือตัวออกซิแดนต์มาออกซิไดส์แกรไฟต์ได้เป็น “แกรไฟต์ออกไซด์” (graphite oxide) ซึ่งกลุ่มของออกไซด์, ไฮดรอกซิล, คาร์บอกซิลิกและคาร์บอนิลเข้าไปแทรกและเกาะเต็มระนาบพื้นผิวในแต่ละชั้นของแกรไฟต์ดังแสดงในรูปที่ 2.12 ทำให้แกรไฟต์แต่ละชั้นกว้างขึ้นและลดแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างชั้น หลังจากนั้นใช้คลื่นความถี่สูง (sonication) ดังแสดงในรูปที่ 2.13 เพื่อให้ชั้นแกรไฟต์ออกไซด์หลุดลอกออกเป็นแกรฟีนออกไซด์

(graphene oxide) ซึ่งสามารถกระจายตัวในน้ำได้ดี แต่ยังไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ หลังจากนั้นสามารถนำมารีดิวซ์ด้วยสาร รีดักแทนซ์ได้เป็น “รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์” (reduced graphene oxide) หรือ “แกรฟีน” (graphene)



รูปที่ 2.12 แกรไฟต์ออกไซด์ที่มีกลุ่มออกไซด์เกาะบนผิวและขอบ [19]



รูปที่ 2.13 ขั้นตอนการสังเคราะห์แกรฟีน (1) ปฏิกริยาออกซิเดชัน (2) ใช้คลื่นความถี่สูง (sonication) ในน้ำ [19]

นอกจากวิธีต่าง ๆ ที่กล่าวมาข้างต้นแล้วยังมีอีกหลายวิธีหลัก ๆ เช่น วิธีของฮัมเมอร์ (Hummer) และออฟแมนส์ (Offman) หนึ่งในนั้นคือวิธีของฮัมเมอร์ ซึ่งมีการใช้กันอย่างแพร่หลาย ซึ่งวิธีนี้ใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (conc. H_2SO_4) และโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) เป็นตัวออกซิไดซ์เกล็ดแกรไฟต์ (graphite flakes) ที่มีความบริสุทธิ์สูงแกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้มีสีน้ำตาลอมเหลืองอยู่ในรูปของสารละลายหรือสามารถนำมากรองได้ทันทีหลังจากทำปฏิกริยาออกซิเดชันหากนำ

สารละลายดังกล่าวมาสิ้นจะได้สารละลายแกรฟีนออกไซด์และสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของแกรฟีนออกไซด์จะใช้ไฮดราซีนไฮเดรต (Hydrazine hydrate) เพื่อรีดิวซ์กลับเป็นแกรฟีนอีกครั้ง อย่างไรก็ตาม ในปัจจุบันได้มีการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีการปรับปรุง (Improved method) [20] ซึ่งเป็นการดัดแปลงวิธีของฮัมเมอร์ซึ่งโดยปกติจะใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4), โซเดียมไนเตรต (NaNO_3) และกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เป็นหลัก พบว่าเมื่อนำโซเดียมไนเตรตออกแล้วทำการเพิ่มปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตแล้วใช้ของผสมระหว่างกรดซัลฟิวริก/กรดฟอสฟอริก ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$) ในอัตราส่วน 9:1 จะเพิ่มประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์ได้ นอกจากนี้ ยังทำให้ได้ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่ขบ่น้ำเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับวิธีของฮัมเมอร์ สารที่เกิดขึ้นจากการสังเคราะห์ไม่ทำให้เกิดแก๊สที่เป็นพิษ และควบคุมอุณหภูมิในการสังเคราะห์ได้ง่าย

2.7 แนวคิดในการพัฒนาแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

จากการทบทวนวรรณกรรมข้างต้นโครงการวิจัยนี้จึงมีความสนใจในการพัฒนาขั้วไฟฟ้าแอโนดจากพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสีที่โดยวิธีการฝังตัวทางเคมีไฟฟ้า และใช้แมงกานีสไดออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดสำหรับทดสอบแบตเตอรี่ โดยศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาของจำนวนรอบในการพอลิเมอไรเซชันของไพร์โรลมอนอเมอร์และความเข้มข้นของแกรฟีนออกไซด์บนผิวของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีที่เหมาะสมเพื่อช่วยในการลดการเจริญเติบโตของเดนไดรต์ รวมไปถึงศึกษาค่าความสามารถในการเก็บพลังงานไฟฟ้าและเสถียรภาพการใช้งานของขั้วไฟฟ้าแอโนดจากพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสีที่เตรียมได้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

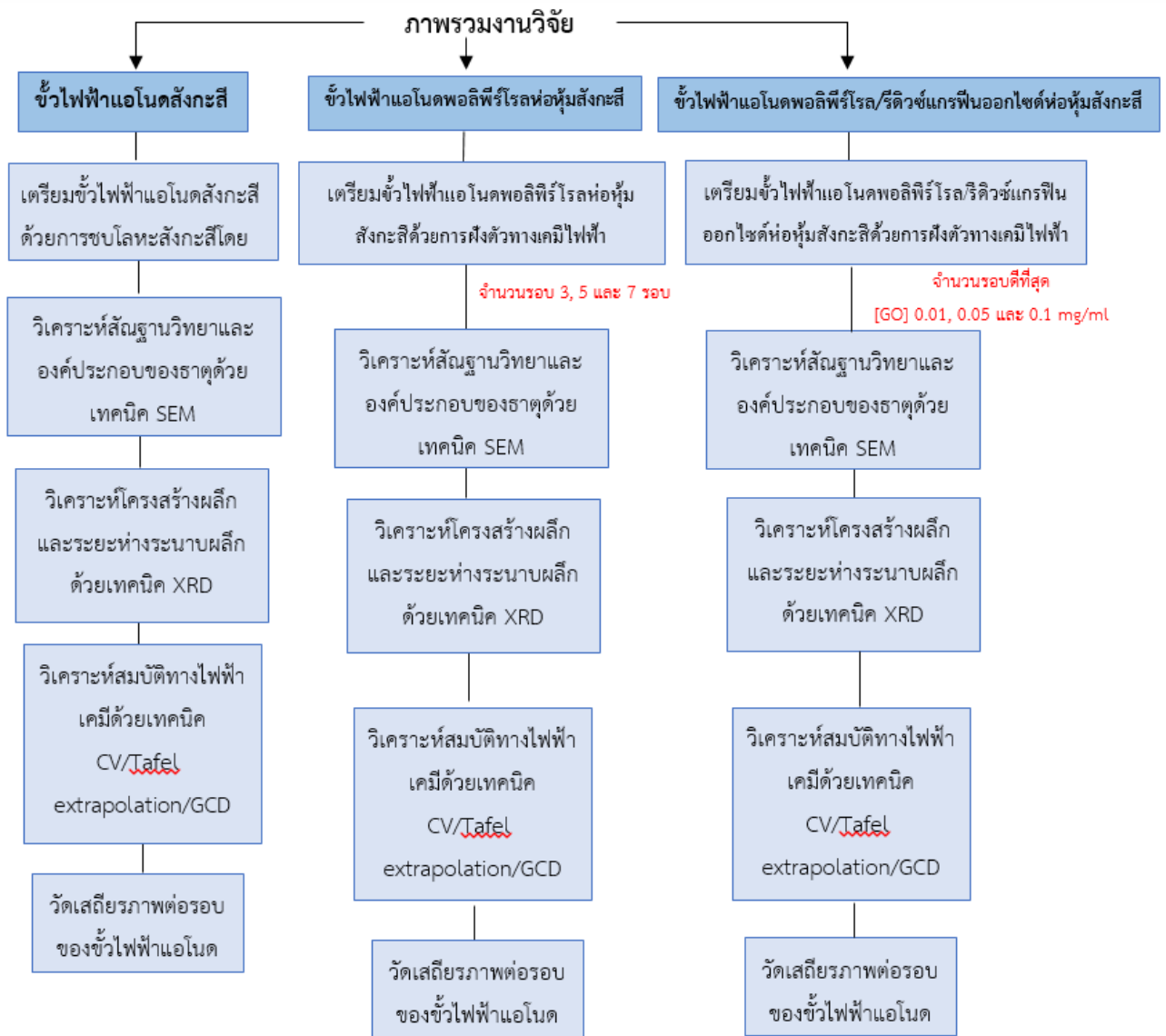
1. แผ่นสังกะสี (zinc plate) จากบริษัท Sigma-Aldrich
2. นิกเกิลโฟม (nickel foam) จากบริษัท Sigma-Aldrich
3. กระดาษเส้นใยคาร์บอน (carbon fiber paper) จากบริษัท Sigma-Aldrich
4. ซิงค์ซัลเฟตเฮปตาไฮเดรต (zinc sulfate heptahydrate; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Loba Chemie
5. ไพร์โรล (pyrrole; C_4H_4NH) จากบริษัท Sigma-Aldrich
6. คาร์บอนแบล็ก (carbon black; Valcan XC 72R) จากบริษัท Sigma-Aldrich
7. สารยึดพอลิเททระฟลูออโรเอทิลีน (polytetrafluoroethylene; PTFE binder) จากบริษัท Sigma-Aldrich
8. กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) เข้มข้นร้อยละ 97 เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท RCI Labscan
9. โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulfate; $CH_3(CH_2)_{11}SO_4$) เกรดวิเคราะห์จาก Sigma-Aldrich
10. โซเดียมไนเตรต (sodium nitrate; $NaNO_3$) จาก Univar
11. เอทานอล (ethanol) เกรดการค้า จากบริษัท RCI Labscan
12. น้ำปราศจากไอออน (deionized water, DI water) จากบริษัท ลี เซ่ง ฮวด
13. แกรไฟต์ (graphite) ขนาด <20 ไมครอน จากบริษัท Sigma-Aldrich
14. กรดฟอสฟอริก (phosphoric acid) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท RCI Labscan
15. โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (potassium permanganate; $KMnO_4$) แบบผง เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท RCI Labscan
16. แมงกานีสซัลเฟตมอนอไฮเดรต (manganese(II) sulphate monohydrate; $MnSO_4 \cdot H_2O$) จากบริษัท Univar
17. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) ความเข้มข้นร้อยละ 30 เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Chem-supply

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

1. เครื่องทดสอบสมบัติไฟฟ้าเคมี Autolab Potentiostat/Galvanostat รุ่น PCSTAT-30 ประเทศสวิสเซอร์แลนด์
2. เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ จากบริษัท Newere ประเทศจีน
3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) รุ่น JSM-6480LV ของบริษัท Joel
4. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffractometer, XRD) รุ่น D8 Advance ของบริษัท Bruker
5. Teflon-lined stainless steel autoclave ขนาด 50 มิลลิลิตร
6. เครื่องสั่นด้วยความถี่สูง (ultrasonic bath)
7. แท่นให้ความร้อนพร้อมอุปกรณ์หมุนที่ใช้แท่งแม่เหล็ก (hotplate stirrer)
8. เครื่องปั่นเหวี่ยงแยกตะกอน (centrifugal machine)
9. เครื่องปั๊มดูด (suction pump)
10. ตู้อบสูญญากาศ (vacuum oven)
11. หลอดทดลอง (test tube)
12. ปีกเกอร์ (beaker)
13. บิวเรต (burette)

3.3 แผนภูมิขั้นตอนการทดลอง

แผนภูมิขั้นตอนการทดลองได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนผังการดำเนินงานวิจัย

3.4 ขั้นตอนการทดลอง

3.4.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีด้วยการชุบโลหะสังกะสีโดยไฟฟ้า

เตรียมสารละลายซิงค์ซัลเฟตความเข้มข้น 0.6 โมลาร์ [21] หลังจากนั้นเตรียมขั้วไฟฟ้า นิเกิลโพรมขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร และเตรียมขั้วแผ่นโลหะสังกะสี โดยให้นิเกิลโพรมอยู่ ด้านแคโทดและแผ่นโลหะสังกะสีอยู่ด้านแอโนด ในสารละลายซิงค์ซัลเฟต หลังจากนั้นทำการให้กระแสไฟฟ้าที่ 65 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ผ่านเทคนิคโครโนโวลแทมเมทรี (chrono voltammetry) เป็นเวลา 10 นาที โดยใช้เครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์

3.4.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยการเคลือบลงกระดาษเส้นใย คาร์บอน

3.4.2.1 สังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2)

นำโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.948 กรัม มาละลายในน้ำ 35 มิลลิลิตร จากนั้นเติมแมงกานีสซัลเฟตโมโนไฮเดรต 0.169 กรัม แล้วกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นนำสารผสมใส่ในหม้อควบคุมความดัน ทำการให้ความร้อน 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วทิ้งไว้ให้เย็นตัวลงมาที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นทำการแยกตะกอนโดยใช้เครื่องกรองและล้างโดยใช้น้ำปราศจากไอออนและเอทานอล แล้วนำไปอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หรือจนกว่าน้ำหนักจะคงที่ [22]

3.4.2.2 ขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์

นำแมงกานีสไดออกไซด์ที่เตรียมได้ 80 มิลลิกรัม ผสมกับคาร์บอนแบล็ค (Vulcan XC 72R) 15 มิลลิกรัม ลงในครกบดสาร แล้วทำการบดผสมให้เข้ากัน หลังจากนั้นเติมสารยึดพอลิเทตระฟลูออโรเอทีลีน 0.1 มิลลิลิตร ลงไปผสมให้เข้ากัน ในขั้นถัดไปนำสารผสมที่ได้นำมาปาดลงบนแผ่นรองรับกระดาษเส้นใยคาร์บอนให้มีขนาด 2x2 ตารางเซนติเมตร แล้วนำไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หรือจนกว่าน้ำหนักจะคงที่

3.4.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแอนดพอลิไพร์โรลห่อหุ้มสังกะสีด้วยการฝังตัวทางไฟฟ้าเคมี

หยาตไพร์โรล 1.28 มิลลิลิตร ผสมกับโซเดียมโอดีเตซิลซัลเฟต 1.34 กรัม ในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 200 มิลลิลิตร ทำการปรับค่าพีเอชด้วยกรดซัลฟิวริก 0.1 โมลาร์ 2 มิลลิลิตร ในขั้นถัดไปนำขั้วไฟฟ้าแอนดพอลิไพร์โรลที่เตรียมได้ในหัวข้อ 3.4.1 ลงมาจุ่มในสารละลายผสมที่เตรียมได้ แล้วทำการให้ความต่างศักย์ตั้งแต่ช่วง -1.00 ถึง 1.00 โวลต์ โดยใช้อัตราความต่างศักย์ที่ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry; CV) เพื่อให้เกิดการอินซิทิพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยกำหนดรอบการให้ความต่างศักย์ที่ 0, 3, 5 และ 7 รอบ ด้วยเครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์

3.4.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแอนดพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสี

3.4.4.1 สังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ (Graphite oxide)

แกรไฟต์ออกไซด์ในการทดลองนี้ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีปรับปรุงของแฮมเมอร์ (modified Hummer's method) [21] ดังนี้ นำแกรไฟต์ 3 กรัม และโซเดียมไนเตรต 1.5 กรัม ผสมลงในกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 69 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตส่วนแรกปริมาณ 9 กรัม เพื่อเป็นตัวออกซิไดซ์จะเกิดปฏิกิริยาคายความร้อน กวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตส่วนสองในปริมาณ 9 กรัม ทำการกวนอย่างต่อเนื่อง ควบคุมอุณหภูมิที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง เมื่อครบระยะเวลาให้เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จนกระทั่งไม่เกิดฟองแก๊ส นำสารที่ได้มาปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกชั้นแกรไฟต์ออกไซด์และน้ำ (centrifuge) ที่ความเร็ว 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นทำการกรองและทำล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกเจือจางและน้ำปราศจากไอออนจนค่า pH เป็นกลาง ก่อนนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

3.4.4.2 เตรียมแกรฟีนออกไซด์ (Graphene oxide)

นำแกรไฟต์ออกไซด์ที่เตรียมได้ในหัวข้อ 3.4.4.1 มากระจายตัวในน้ำปราศจากไอออน ที่อัตราส่วนแกรไฟต์ออกไซด์ต่อน้ำปราศจากไอออนให้มีความเข้มข้น 1 กรัมต่อมิลลิลิตร แล้วทำการกระจายตัวด้วยคลื่นความถี่สูงเป็นเวลา 3 ชั่วโมง [19]

3.4.4.3 เตรียมขั้วไฟฟ้าแอนโอดพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสี

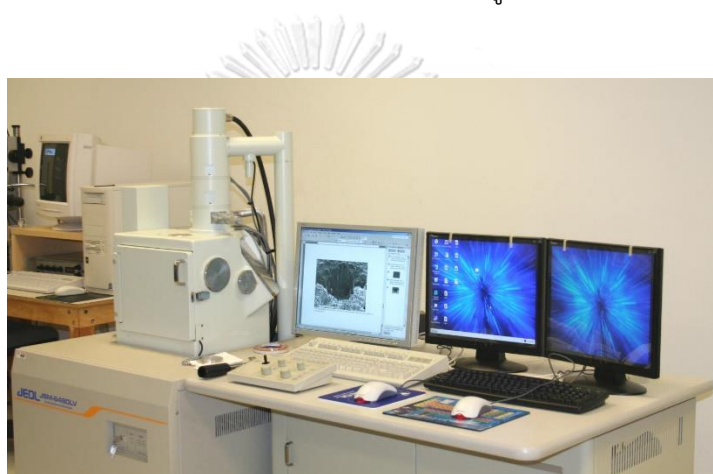
หยดไพร์โรล 1.28 มิลลิลิตร ผสมกับโซเดียมโตนเดซิลซัลเฟต 1.34 กรัม ในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 100 มิลลิลิตร ทำการปรับค่าพีเอชด้วยกรดซัลฟิวริก 0.1 โมลาร์ 2 มิลลิลิตร แล้วเติมแกรฟีนออกไซด์ที่กระจายตัวในน้ำปราศจากไอออนลงไปจนมีปริมาตรรวม 200 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้น 0.01, 0.05 และ 0.1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ในขั้นถัดไปนำขั้วไฟฟ้าแอนโอดสังกะสีที่เตรียมได้ในหัวข้อ 3.4.1 ลงมาจุ่มในสารละลายผสมที่เตรียมได้ แล้วทำการให้ความต่างศักย์ ตั้งแต่ช่วง -1.00 ถึง 1.00 โวลต์ โดยใช้อัตราความต่างศักย์ที่ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ผ่านเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry; CV) [23] เพื่อให้เกิดการ อินซิทูพอลิเมอร์เซชันที่ กำหนดรอบการให้ความต่างศักย์โดยใช้ผลของค่าทดสอบทางไฟฟ้าเคมีที่ให้ผลดีที่สุด ในหัวข้อ 3.4.3 ด้วยเครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์



3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบสมบัติ

3.5.1 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ (scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectrometer, SEM-EDS)

ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและวิเคราะห์ธาตุของข้าวไฟฟ้าแอนโดสังกะสี ข้าวไฟฟ้าแอนโดพอลิพีโรลห่อหุ้มด้วยสังกะสี และข้าวไฟฟ้าแอนโดพอลิพีโรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสี เพื่อ โดยศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการทดสอบอยู่ที่ 15 กิโลโวลต์



รูปที่ 3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JSM-6480LV

3.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของข้าวไฟฟ้านิเกิลโพน ข้าวไฟฟ้าแอนโดสังกะสี ข้าวไฟฟ้าแอนโดพอลิพีโรลห่อหุ้มด้วยสังกะสี และข้าวไฟฟ้าแอนโดพอลิพีโรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสี ถูกตรวจสอบที่มุม 10-80 องศา ที่อัตรา 5 องศาต่อนาที โดยใช้รังสีเอกซ์จากทองแดง ($\text{CuK}\alpha$) ซึ่งระยะห่างระหว่างระนาบของสารตัวอย่างสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (1)

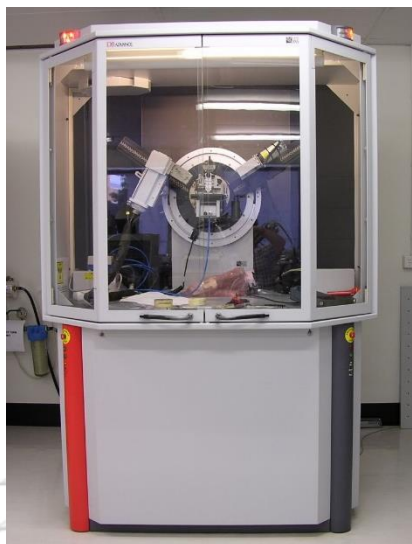
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

เมื่อ d คือ ค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (nm)

θ คือ มุมที่เกิดพิกจากเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (องศา)

n คือ จำนวนเต็ม (ในที่นี้เท่ากับ 1)

λ คือ ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ที่ให้ (0.154 nm)



รูปที่ 3.3 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ รุ่น D8 Advance

3.5.3 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมี

3.5.3.1 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry, CV)

วิเคราะห์ความสามารถในการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี ขั้วไฟฟ้าแอโนดพอลิไพร์โรลห่อหุ้มด้วยสังกะสี และขั้วไฟฟ้าแอโนดพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสี โดยใช้เครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์ในช่วงความต่างศักย์ 0.8 ถึง 2.0 โวลต์ ที่อัตราความต่างศักย์ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยให้ขั้วแมงกานีสไดออกไซด์เป็นขั้วแคโทดและใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟต 2 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

3.5.3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคทาเฟลเอ็กซ์ตราโพรเซชัน (tafel extrapolation)

วิเคราะห์หาค่าการกัดกร่อน โดยใช้ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี ขั้วไฟฟ้าแอโนดพอลิไพร์โรลห่อหุ้มด้วยสังกะสี และขั้วไฟฟ้าแอโนดพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสีเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ใช้แผ่นโลหะแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย และใช้ซิลเวอร์/ซิล

เวอร์คโลวไรต์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง โดยใช้เครื่องโพเทนชิโอมิเตอร์ในช่วงความต่างศักย์ - 0.9 ถึง -1.0 โวลต์ ที่อัตราความต่างศักย์ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟต 2 โมลาร์เป็นสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสามารถนำมาคำนวณหาประสิทธิภาพในการยับยั้งการกัดกร่อนได้จากสมการที่ (2)

$$\eta (\%) = \frac{I_{\text{corr}} - I'_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (2)$$

เมื่อ η = ประสิทธิภาพในการยับยั้งการกัดกร่อน

I_{corr} = ค่ากระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของสังกะสีออกไซด์ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

I'_{corr} = ค่ากระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์นำไฟฟ้าสังกะสีออกไซด์ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

3.5.3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคกลาวโนสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (galvanostatic charge-discharge, GCD)

วิเคราะห์ความสามารถในการเก็บประจุ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีขั้วไฟฟ้าแคโทดพอลิไพร์โรลห่อหุ้มด้วยสังกะสี และขั้วไฟฟ้าแอโนดพอลิไพร์โรล/รีดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสี ใช้ให้กระแสไฟฟ้าที่ 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 และ 1.0 แอมแปร์ ในช่วงความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.8 ถึง 2.0 โวลต์ โดยให้ขั้วแมงกานีสไดออกไซด์เป็นขั้วแคโทดและใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟต 2 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสามารถนำมาคำนวณหาค่าความสามารถในการเก็บประจุได้จากสมการที่ (3)

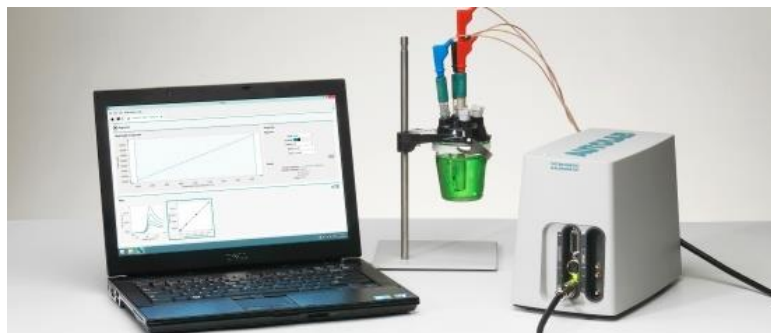
$$\text{Specific capacity (c)} = \frac{It \cdot 1000}{m} \quad (3)$$

เมื่อ C = ค่าความเก็บประจุจำเพาะ (mAh/g)

I = กระแสไฟฟ้า (A)

m = มวล (g)

t = เวลาในการคายประจุ (h)



รูปที่ 3.4 เครื่องทดสอบสมบัติไฟฟ้าเคมี Autolab Potentiostat/Galvanostat รุ่น PCSTAT-30

3.5.3.4 การวิเคราะห์เสถียรภาพต่อรอบ (cycle stability)

วิเคราะห์เสถียรภาพต่อรอบของขั้วไฟฟ้าแอนโอดสังกะสี ขั้วไฟฟ้าแคโทดพอลิไพร์โรลหุ้มด้วยสังกะสี และขั้วไฟฟ้าแอนโอดพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์หุ้มสังกะสี โดยการใช้กระแสไฟฟ้าที่ 0.1 แอมแปร์ ในการอัดประจุและคายประจุ ในจำนวน 50 รอบ ในช่วงความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.8 ถึง 2.0 โวลต์ โดยให้ขั้วแมงกานีสไดออกไซด์เป็นขั้วแคโทดและใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟต 2 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์



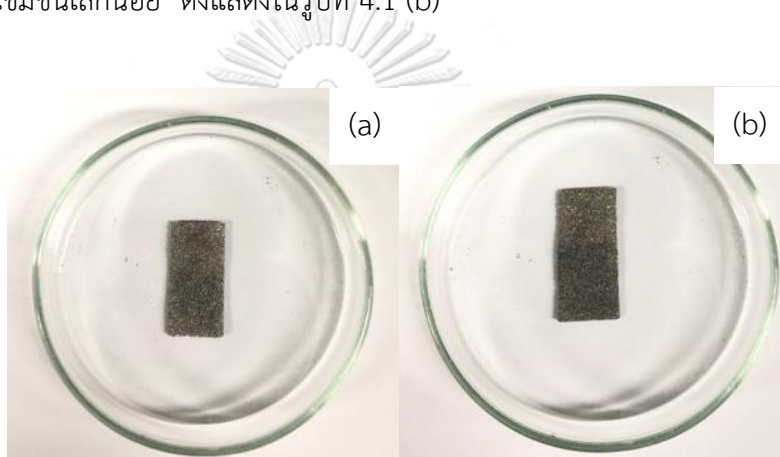
รูปที่ 3.5 เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ จากบริษัท Newere

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ผลการเตรียมขั้วแอโนดสังกะสีและขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล

สังกะสีบนขั้วรองรับนิเกิลโพลีถูกเตรียมได้จากกระบวนการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า โดยเมื่อผ่านการชุบสังกะสีพบว่าลักษณะภายนอกสีเทาซึ่งเป็นสีของโลหะสังกะสี ดังแสดงในรูปที่ 4.1 (a) ในขณะที่สังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรลบนขั้วรองรับนิเกิลโพลีถูกเตรียมได้จากกระบวนการชุบโลหะสังกะสีด้วยไฟฟ้า และการฝังตัวของพอลิพีร์โรลด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ตามลำดับ พบว่า ลักษณะภายนอกมีสีเทาเข้มขึ้นเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.1 (b)



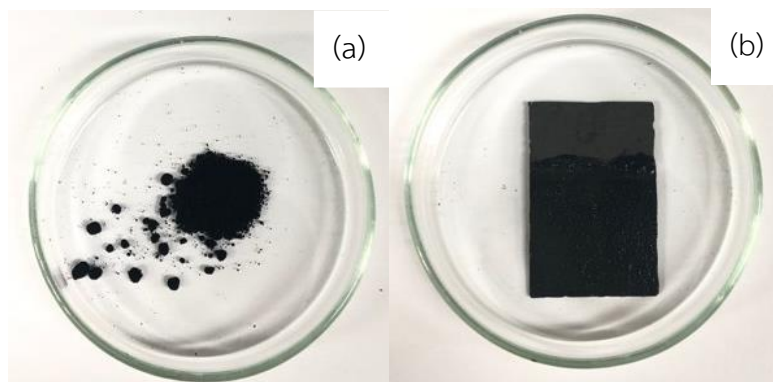
รูปที่ 4.1 (a) ขั้วแอโนดสังกะสี และ (b) ขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.2 ผลการเตรียมขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์

แมงกานีสไดออกไซด์ถูกเตรียมด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล จากสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตและแมงกานีสซัลเฟตมอนอไฮเดรตเป็นสารตั้งต้น พบว่าแมงกานีสไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีดำ ดังแสดงในรูปที่ 4.2 (a) และเมื่อนำแมงกานีสไดออกไซด์ไปขึ้นรูปลงบนกระดาษเส้นใยคาร์บอนเพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดดังแสดงในรูปที่ 4.2(b)

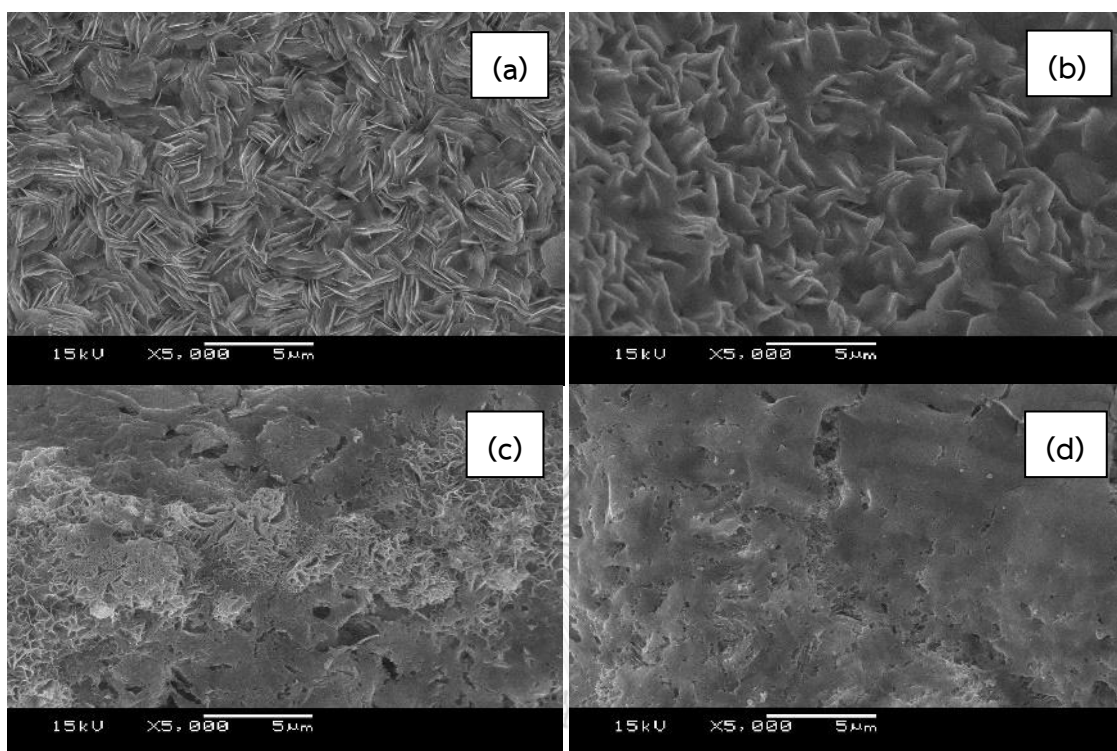


รูปที่ 4.2 (a) ผงแมงกานีสไดออกไซด์ และ (b) ขั้วแคโทดแมงกานีสไดออกไซด์

4.3 ตรวจสอบคุณลักษณะของขั้วแอโนดสังกะสีและขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล

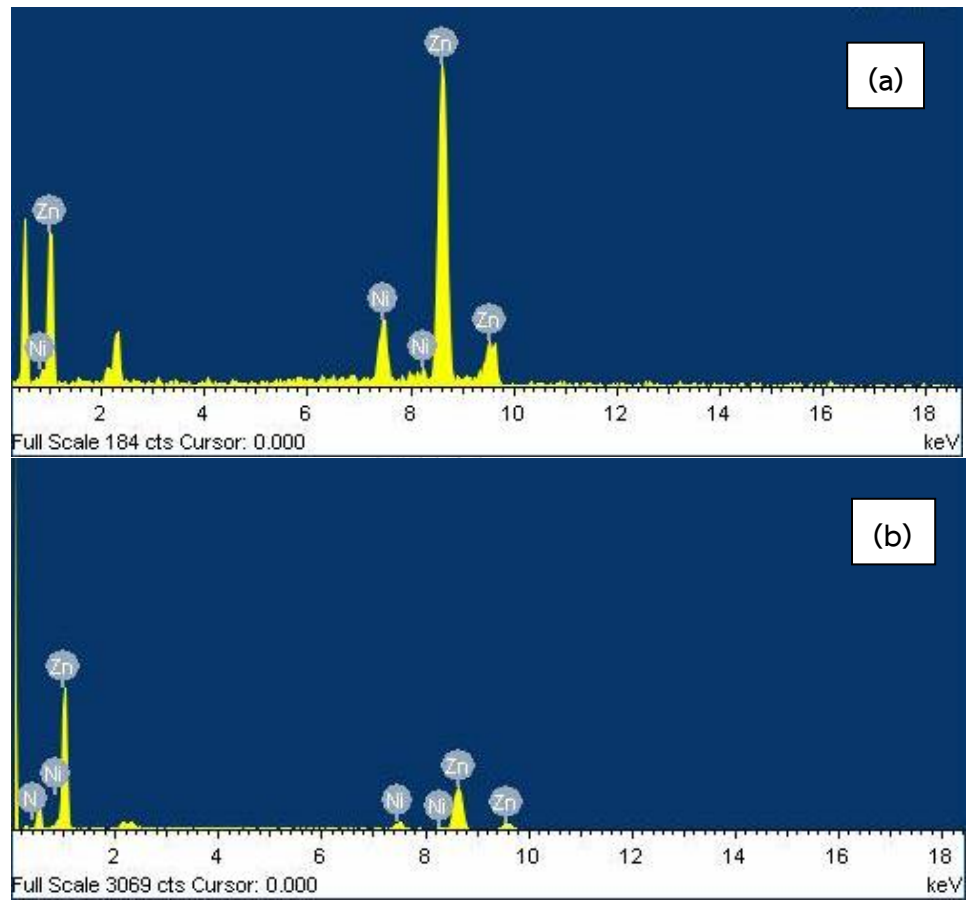
4.3.1 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาและวิเคราะห์ธาตุ

ในการศึกษาสัณฐานวิทยาและวิเคราะห์ธาตุระดับจุลภาคของขั้วแอโนดสังกะสี และขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรลที่เตรียมได้จากการชุบโลหะสังกะสีด้วยไฟฟ้าเคมี ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ซึ่งสามารถตรวจสอบได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุที่ความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์ เพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของพื้นผิวที่ใช้กำลังขยายที่ 5000 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4.3 (a) พบว่า อนุภาคของโลหะสังกะสีมีลักษณะเป็นแผ่นขนาดเล็ก กระจายตัวสม่ำเสมอ อัดแน่นเรียงซ้อนทับสลับไปมาในระดับไมโครเมตร



รูปที่ 4.3 สัณฐานวิทยา (a) ขั้วแอโนดสังกะสี และขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล (b) 3 รอบ (c) 5 รอบ และ (d) 7 รอบ

ซึ่งเมื่อนำไปวิเคราะห์หาคุณสมบัติการปรากฏของพิกัดสัญญาณธาตุสังกะสี และธาตุникเกิลที่ใช้เป็นวัสดุรองรับ ดังแสดงในรูปที่ 4.4(a) ในขณะที่เมื่อนำขั้วแอโนดสังกะสีที่ผ่านการอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน (electropolymerization) ในสารละลายไพร์โรลมอนอเมอร์โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ในช่วง -1.00 ถึง 1.00 โวลต์ ที่จำนวนรอบในการฝังตัวต่าง ๆ กัน พบว่า มีการปรากฏของชั้นพอลิไพร์โรลปกคลุมพื้นผิวของอนุภาคโลหะสังกะสีดังแสดงในรูปที่ 4.3(b), (c) และ (d) โดยเมื่อทำการเพิ่มจำนวนรอบในการให้ศักย์ไฟฟ้าในการฝังตัวที่ 3, 5 และ 7 รอบ ตามลำดับ จะพบการปรากฏของพอลิไพร์โรลที่ปกคลุมบนพื้นผิวของโลหะสังกะสีที่เพิ่มขึ้นและหนาแน่นขึ้นตามลำดับ และเมื่อนำขั้วแอโนดพอลิไพร์โรลห่อหุ้มสังกะสีไปวิเคราะห์หาคุณสมบัติการปรากฏของธาตุไนโตรเจนซึ่งเป็นการยืนยันของการปรากฏโครงสร้างของพอลิไพร์โรลบนผิวสังกะสีดังแสดงในรูปที่ 4.4 (b)

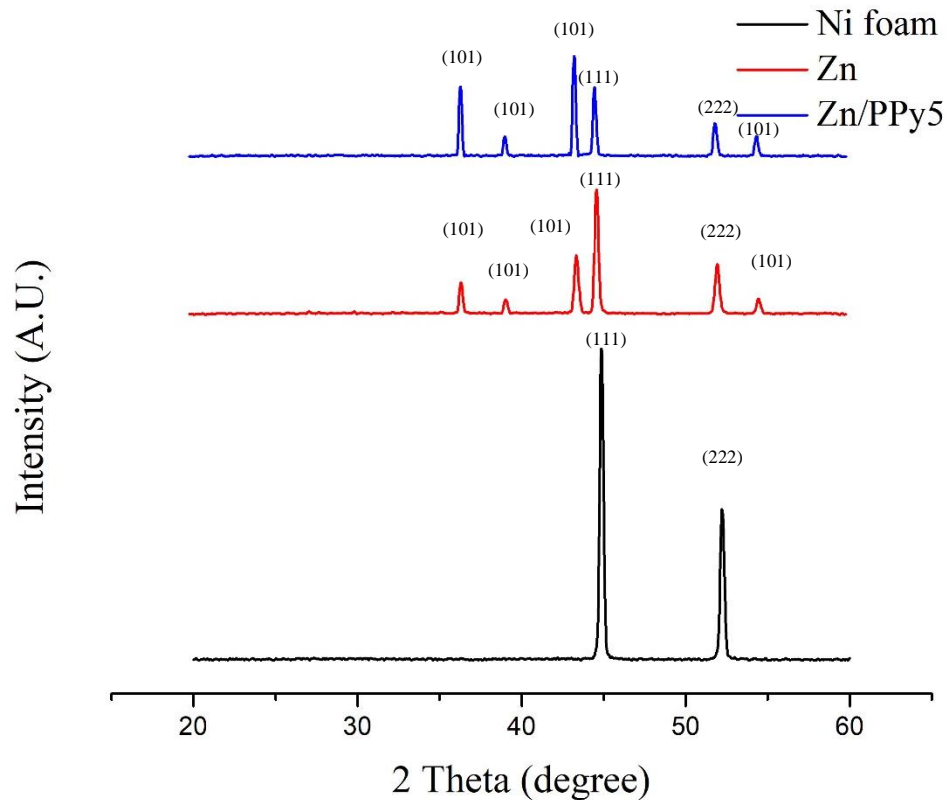


รูปที่ 4.4 ผลวิเคราะห์ธาตุ SEM-EDS ของ (a) ขั้วแอโนดสังกะสี และ (b) ขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มพอลิพีไรโรล

4.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก จากรูปที่ 4.5 ของ นิกเกิลโพลีเมอร์ ซิวแอโนดสังกะสี และซิวแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรลด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันด้วยการใช้รังสีเอ็กซ์จากทองแดง ที่มุม 20-60 องศา โดยใช้อัตรา 5 องศาต่อวินาที จากกราฟรูปที่ 4.5 พบว่า นิกเกิลโพลีเมอร์ที่ใช้เป็นวัสดุรองรับซิวไฟฟ้าปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง $2\theta = 45$ องศา และ 52.5 องศา ตามลำดับ ซึ่งตรงกับระนาบผลึกนิกเกิลที่ตำแหน่ง (111) และ (222) ตามลำดับ ในขณะที่ซิวสังกะสีบนนิกเกิลโพลีเมอร์แสดงการปรากฏของ สังกะสีบริสุทธิ์ ที่ชัดเจนในตำแหน่ง $2\theta = 43.47$ องศา ซึ่งสอดคล้องกับระนาบผลึกสังกะสี (101) และมีความสอดคล้องกับสังกะสีอ้างอิงเมื่อเทียบกับการ์ดอ้างอิง (ICDD File No. 00-004-0831) ในที่ตำแหน่ง $2\theta = 36.33, 39.32$ และ 54.58 องศา ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า สัญญาณที่ตำแหน่งของ $2\theta = 45$ องศา และ 52.5 องศา ซึ่งเป็นระนาบผลึกของนิกเกิลมีความเข้มสัญญาณที่น้อยลง ซึ่งเป็นผลมาจากสังกะสีที่ปกคลุมผิวของนิกเกิลทำให้เกิดการบดบังระนาบผลึกของนิกเกิล

เมื่อนำซิวแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรลมาวิเคราะห์พบว่ามีความคล้ายคลึงกับซิวแอโนดสังกะสี อันเนื่องจากพอลิพีร์โรลไม่มีระนาบผลึกที่ชัดเจน แต่อย่างไรก็ตามพบว่าพีคของนิกเกิลมีความเข้มสัญญาณต่ำลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีการปรากฏของพอลิพีร์โรลที่ปกคลุมโลหะสังกะสีบนนิกเกิลโพลีเมอร์ ทำให้เกิดการบดบังระนาบผลึกของนิกเกิลส่งผลให้พีคของนิกเกิลมีความเข้มลดลง ซึ่งสอดคล้องกับการตรวจสอบสัณฐานวิทยาที่พบอนุภาคของพอลิพีร์โรลปกคลุมบนซิวไฟฟ้าแอโนดสังกะสี



รูปที่ 4.5 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของนิกเกิลโฟม ชั่วแอโนดสังกะสี และชั่วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

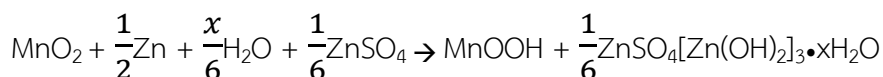
4.4 สมบัติไฟฟ้าเคมีของชั่วแอโนดและชั่วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล

4.4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยไซคลิกโวลแทมเมทรี

สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของชั่วแอโนดสังกะสี ชั่วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยใช้ขั้วแมงกานีสไดออกไซด์เป็นขั้วแคโทด ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซิงค์ซัลเฟตที่ความเข้มข้น 2 โมลาร์ ในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 ถึง 2.0 โวลต์ และอัตราการความต่างศักย์ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีที่ได้เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่วัดได้กับศักย์ไฟฟ้า

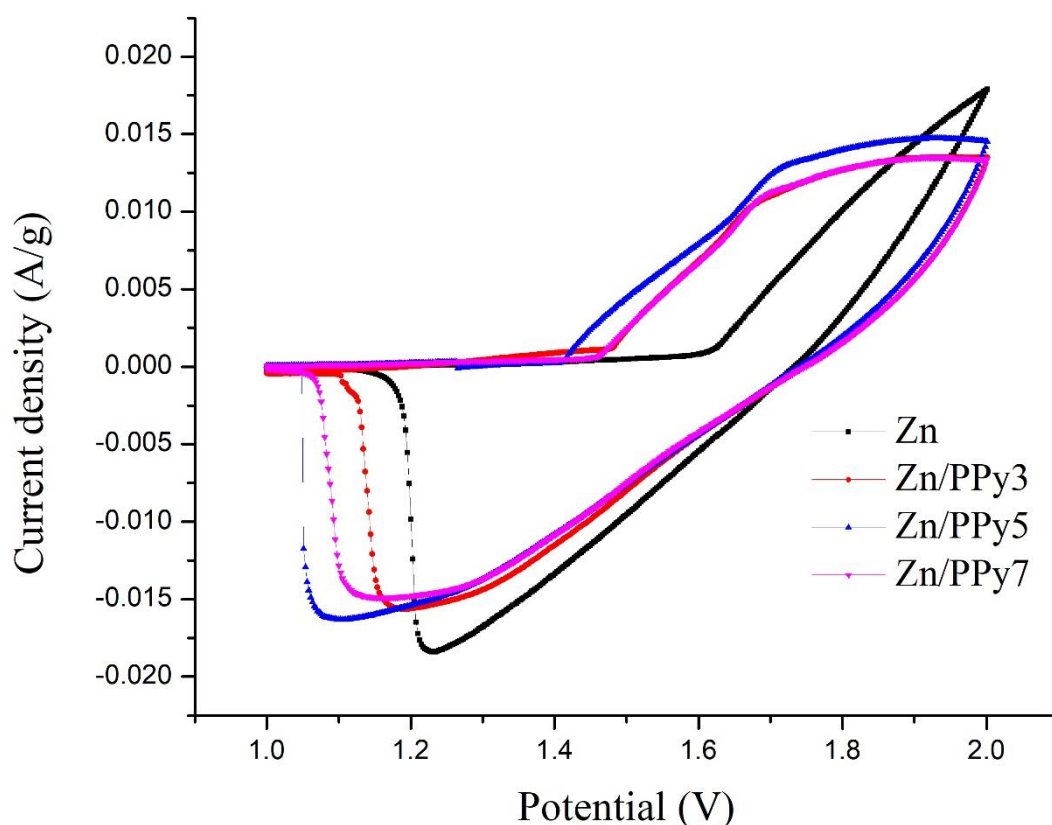
กราฟในรูปที่ 4.6 พบว่า ชั่วสังกะสีแสดงให้เห็นถึงความชันที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในฝั่งแอโนดิก ที่ 1.65 โวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดการแทรกตัว (intercalation) ของ Zn^{2+} ในโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์ และเกิดการเปลี่ยนรูปของแมงกานีออกไซด์ไฮดรอกไซด์

เป็นแมงกานีสออกไซด์ ในขณะที่ฝั่งแคโทดเกิดปฏิกิริยาที่ 1.2 โวลต์ บ่งถึงการเกิดจากการละลายหรือการแยกตัว (deintercalation) ของขั้วสังกะสี และเกิดการเปลี่ยนรูปของแมงกานีสออกไซด์เป็น แมงกานีโออกไซด์ไฮดรอกไซด์ สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาในการเกิดปฏิกิริยาของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนฐานน้ำโดยทั่วไป [24] ซึ่งเสนอปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชัน และรีดักชันของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน ดังนี้



เมื่อทำการเพิ่มขึ้นปกคลุมผิวของพอลิไพร์โรลบนผิวของสังกะสีพบว่า กราฟไซคลิกโวลแทมแกรมที่ได้มีลักษณะสมมาตรมากขึ้นแสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาผันได้ของออกซิเดชันและรีดักชันที่ดีขึ้น และพบการเปลี่ยนของค่าศักย์ไฟฟ้า และค่ากระแสในการเกิดออกซิเดชันและรีดักชันที่สูงขึ้น บ่งบอกถึงการเกิดโพลาไรเซชัน (polarization) ที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งหมายถึงประสิทธิภาพในการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ดีขึ้น โดยจะเห็นได้ชัดว่าการเพิ่มขึ้นปกคลุมผิวของพอลิไพร์โรลบนสังกะสีโดยทำการฝังตัวด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีที่จำนวนรอบ 5 รอบมสามารถให้ค่ากระแสในการเกิดออกซิเดชันและรีดักชันที่สูงที่สุด เนื่องจากพอลิไพร์โรลเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าโครงสร้างแบบพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวเมื่อนำมาใช้ห่อหุ้มในขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโมเลกุลได้ดีและสามารถเพิ่มการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้และเกิดการทำงานร่วมกันของพอลิไพร์โรลและโลหะสังกะสีในการเหนี่ยวนำให้เกิดการเก็บประจุไฟฟ้าที่มากขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Wengang Gan และคณะ [11]

อีกทั้งยังสอดคล้องกับผลภาพถ่ายสัณฐานวิทยาที่พบว่ามีโครงสร้างพื้นผิวของสังกะสีและชั้นปกคลุมของพอลิไพร์โรลที่กระจายตัวอยู่ร่วมกันอย่างสม่ำเสมอส่งเสริมให้เกิดการทำงานร่วมกัน (synergistic effect) อย่างมีประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตาม การเพิ่มปริมาณของพอลิไพร์โรลมากเกินไปโดยใช้จำนวนรอบในการสังเคราะห์ที่มากขึ้น (ที่ 7 รอบ) ส่งผลให้ความสามารถในการเก็บประจุลดลง เนื่องจากเกิดการปกคลุมของพอลิไพร์โรลหนาแน่นบริเวณผิวหน้าของสังกะสีเกิดโครงสร้างที่ไม่เหมาะสม ลดการถ่ายเทของไอออนในโครงสร้างทำให้ค่าความสามารถในส่งผ่านอิเล็กตรอนของขั้วแอโนดด้อยลง



รูปที่ 4.6 ไซคลิกโวลแทมเมตรีเปรียบเทียบความสามารถในการเก็บประจุของขั้วแอโนดสังกะสี และขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลที่จำนวนรอบต่างๆ

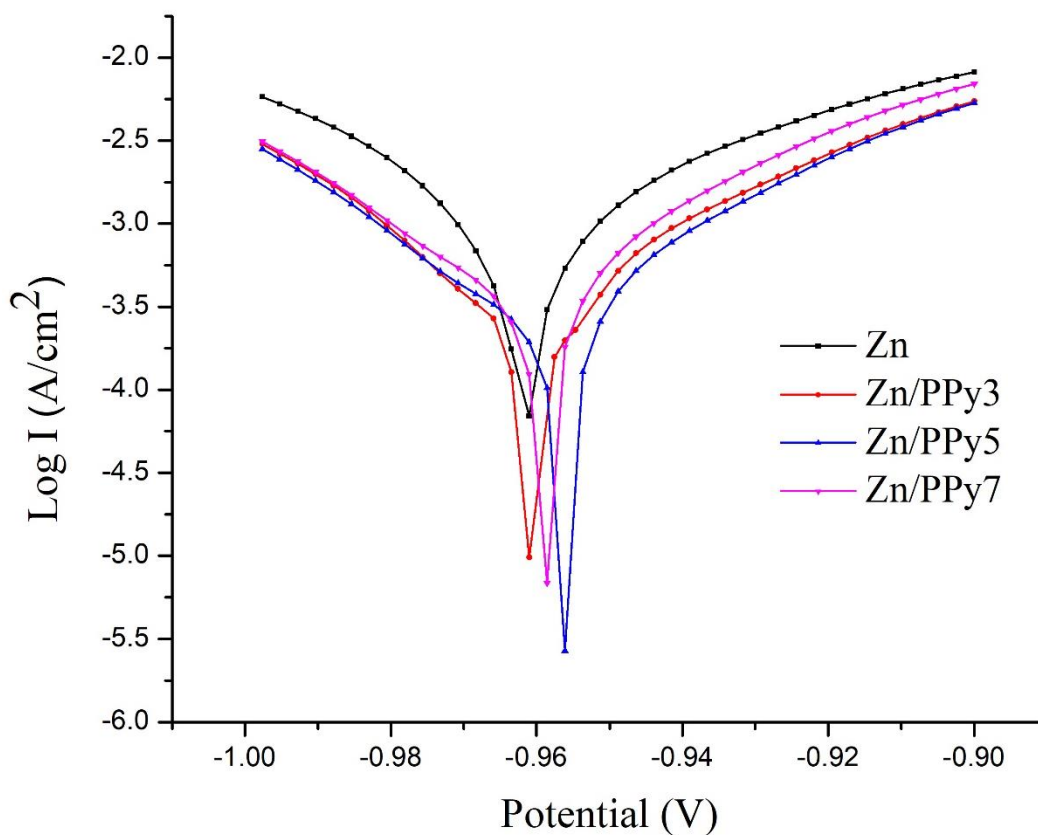
4.4.2 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยทาเฟลเอ็กซ์ตรีโพเรชัน

การศึกษาพฤติกรรมสภาพการกัดกร่อนบนขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีและขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลถูกประเมินและวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทาเฟลเอ็กซ์ตรีโพเรชัน ในช่วงความต่างศักย์ -0.9 ถึง -1.0 โวลต์ ที่อัตราความต่างศักย์ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟต 2 โมลาร์ กราฟโพลาริเซชัน (polarization curve) เปรียบเทียบการกัดกร่อนของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี และขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลที่จำนวนรอบการฝังตัวต่างๆ ถูกแสดงดังในรูปที่ 4.7 ค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (E_{corr}) และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน (i_{corr}) ที่ได้จากการวิเคราะห์ ผลของกราฟโพลาริเซชัน ถูกแสดงในตารางที่ 4.1

จากกราฟรูป 4.7 พบว่า ชั่วแอนด์สั้งกะสีมีค่าศักย์ไฟฟ้าในการกัดกร่อนที่ -0.96165 โวลต์ ในขณะที่เมื่อทำการสังเคราะห์พอลิพีร์โรลมาปกคลุมผิวลงบนชั่วสั้งกะสีทำให้ ศักย์ไฟฟ้าส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการกัดกร่อนมีเพิ่มขึ้นในทางบวก โดยที่ชั่วแอนด์ สั้งกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรลที่จำนวนรอบการสังเคราะห์โดย CV ที่ 5 รอบ มีค่าศักย์ไฟฟ้า มากสุดที่ -0.95624 โวลต์ และมีค่าศักย์ไฟฟ้าลดลงเมื่อเพิ่มจำนวนรอบการสังเคราะห์พอลิพีร์โรลที่ 7 รอบ กล่าวคือชั่วแอนด์สั้งกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรลที่จำนวนรอบการสังเคราะห์โดย CV ที่ 5 รอบ เป็นค่าที่จะต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเพื่อให้เกิดการกัดกร่อนบน ชั่วแอนด์สั้งกะสี หรือทำให้เกิดการกัดกร่อนน้อยที่สุด

ในขณะที่ค่าหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของชั่วแอนด์สั้งกะสีมีค่าอยู่ที่ 483.17 ไมโครแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อสังเคราะห์พอลิพีร์โรลลงบนผิวชั่วสั้งกะสีพบว่าทำให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ามีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยชั่วแอนด์สั้งกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรลจำนวนรอบการสังเคราะห์ที่ 5 รอบ มีค่าต่ำที่สุดที่ 155.38 ไมโครแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และมีค่าหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มจำนวนรอบการสังเคราะห์พอลิพีร์โรลที่ 7 รอบ และเมื่อเปรียบเทียบชั่วสั้งกะสี และชั่วสั้งกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรลที่ 5 รอบที่ดีที่ให้ค่ากระแสต่ำการกัดกร่อนต่ำที่สุด พบว่ามีค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบทั่วผิวน้อยกว่าชั่วไฟฟ้าแอนด์สั้งกะสีประมาณ 3 เท่า

เมื่อนำมาค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (E_{corr}) และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน (I_{corr}) มาคำนวณหาประสิทธิภาพในการยับยั้งการกัดกร่อน (η) ดังในสมการที่ 2 พบว่า ชั่วไฟฟ้าแอนด์สั้งกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรลจำนวนรอบการสังเคราะห์ที่ 5 รอบ มีประสิทธิภาพในการยับยั้งการกัดกร่อนมากที่สุด อยู่ที่ร้อยละ 67.84 ซึ่งให้ประสิทธิภาพยับยั้งในการกัดกร่อนที่สูงทั้งนี้เนื่องจากพอลิพีร์โรลเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าโครงสร้างแบบพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยว เมื่อนำมาใช้ห่อหุ้มในชั่วไฟฟ้าแอนด์สั้งกะสีจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบริเวณพื้นผิวได้ดี สามารถเพิ่มการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้ ทำให้ช่วยลดค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าและช่วยลดการกัดกร่อนได้ ในขณะที่ชั่วไฟฟ้าแอนด์สั้งกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรลจำนวนรอบการสังเคราะห์ที่ 5 พบว่ามีปริมาณพอลิพีร์โรลที่เพิ่มสูงขึ้นก่อให้เกิดการกัดกร่อนของพอลิพีร์โรลร่วมด้วยทำให้ประสิทธิภาพในการยับยั้งในการกัดกร่อนลดลง



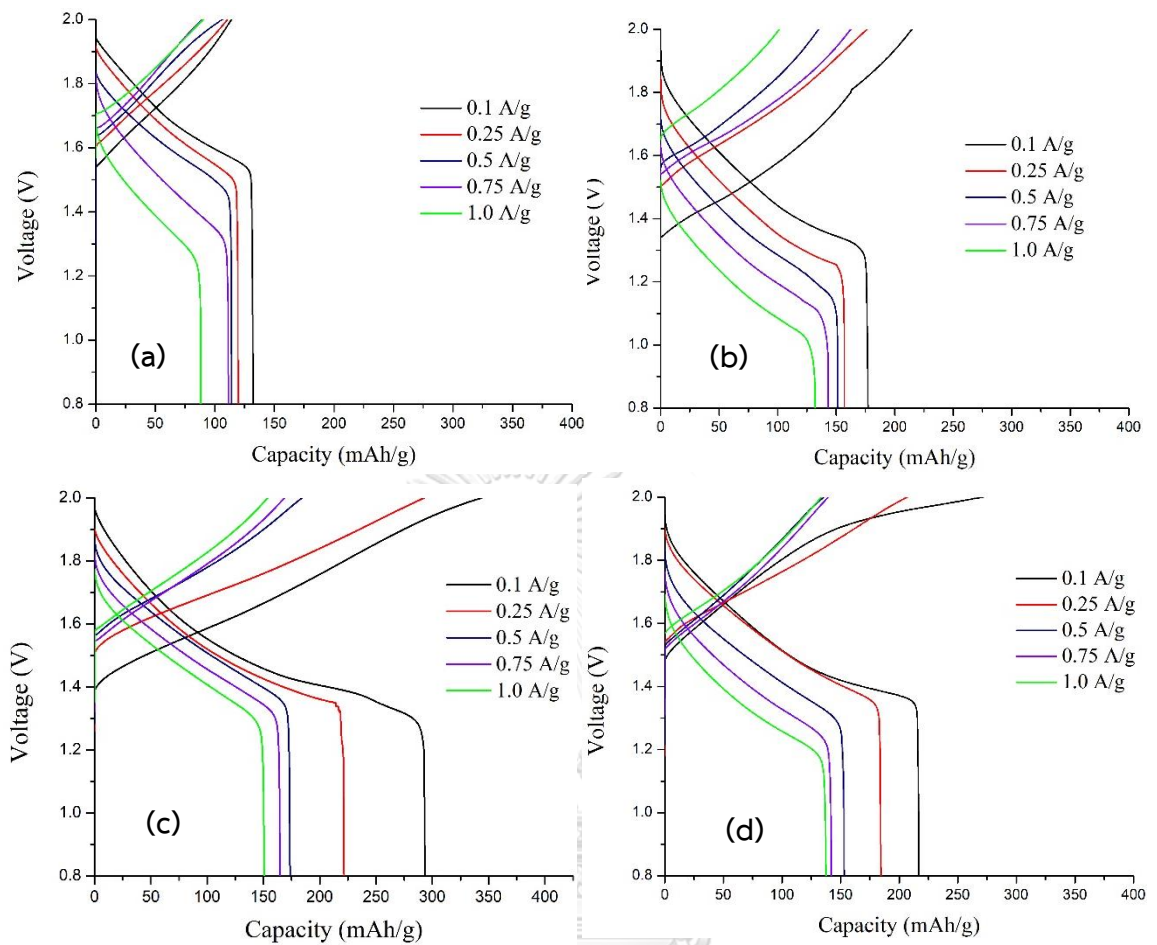
รูปที่ 4.7 โพลาริเซชันเปรียบเทียบการกัดกร่อนของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี และขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลที่จำนวนรอบการฝังตัวต่าง ๆ

ตารางที่ 4.1 ค่าการกัดกร่อนของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี และขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลที่จำนวนรอบต่าง ๆ

Materials	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	η (%)
Zn	-0.96165	483.17	-
Zn/PPy-3	-0.96015	160.13	66.86
Zn/PPy-5	-0.95624	155.38	67.84
Zn/PPy-7	-0.95822	179.87	62.77

4.4.3 การวิเคราะห์สมบัติไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ

เทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จถูกใช้ในการวิเคราะห์ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน โดยทำการประเมินจากระยะเวลาที่ใช้ในการอัดและจ่ายประจุของขั้วสังกะสีไอออนชนิดต่าง ๆ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซิงค์ซัลเฟต 2 โมลาร์ ที่มีการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ปริมาณต่าง ๆ ดังนี้ 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 และ 1.0 แอมแปร์ต่อกรัม ในช่วงความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.8 ถึง 2.0 โวลต์ และใช้ขั้วแมงกานีสไดออกไซด์เป็นขั้วแคโทด รูปที่ 4.8 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้า และค่าความจุจำเพาะในการเก็บพลังงาน (specific capacity) ซึ่งคำนวณได้จากระยะเวลาที่ใช้ในการอัดและคายประจุมาคำนวณหาค่าความจุจำเพาะ (สมการการคำนวณที่ (3)) โดยในรูป 4.8(a) พบว่าขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีมีความสามารถในการเก็บประจุ 132, 120, 117.5, 116 และ 88 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม ที่กระแสไฟฟ้าคงที่ 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 และ 1 แอมแปร์ต่อกรัมตามลำดับ โดยประสิทธิภาพที่ลดลงเป็นไปตามปริมาณการ อัดและคายประจุกระแสที่เพิ่มมากขึ้น เมื่อทำการสังเคราะห์พอลิพีร์โรลปกคลุมลงบนขั้วสังกะสีแล้วนำมาวิเคราะห์พบว่า ขั้วแอโนดพอลิพีร์โรลห่อหุ้มสังกะสีสามารถให้ค่าความจุจำเพาะ ในการเก็บพลังงานของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่สูงกว่าการใช้ขั้วแอโนดสังกะสีไอออนเพียงอย่างเดียว และมีลำดับค่าในการเก็บค่าความจุพลังงานไฟฟ้างี้ ขั้วแอโนดพอลิพีร์โรลห่อหุ้มสังกะสี ที่รอบการสังเคราะห์ 5 รอบ > 7 รอบ > 3 รอบ > ขั้วแอโนดสังกะสีไอออนตามลำดับ



รูปที่ 4.8 กัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จเปรียบเทียบความสามารถในการเก็บประจุของ (a) ชั่วไฟฟ้าแอนดสั้งกะสี และชั่วไฟฟ้าแอนดสั้งกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีริโรลที่ (b) 3 รอบ (c) 5 รอบ และ (d) 7 รอบ

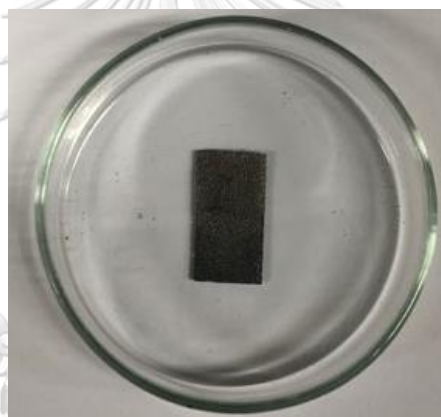
จากรูป 4.8 (c) เมื่อเปรียบเทียบกับ รูป 4.8 (a), (b) และ (d) พบว่า ชั่วแอตโนดพอลิพีริโรลห่อหุ้มสังกะสีที่จำนวนในการสังเคราะห์ที่ 5 รอบ ให้ค่าในความจุในการเก็บประจุพลังงานสูงที่สุด โดยสามารถให้ค่าความสามารถในการเก็บประจุมากถึง 293.36 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม ที่ 0.1 แอมแปร์ต่อกรัม และมีค่าความสามารถในการเก็บประจุพลังงานที่สูงที่สุดที่ทุกค่าการให้กระแสไฟฟ้าในการอัดและคายพลังงาน ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยทาเพลเอ็กซ์ตร้าโพเรชันที่มีการให้ค่าการกักถ่อนน้อยที่สุด อันเนื่องมาจากการใช้พอลิพีริโรลร่วมกับสังกะสีที่ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบริเวณพื้นผิวได้ดีขึ้นสนับสนุนให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชันที่เพิ่มขึ้นทั้งจากพอลิพีริโรลและสังกะสี ประกอบกับลักษณะสัณฐานวิทยา และปริมาณการปกคลุมผิวที่

เหมาะสมของพอลิพีไรโรลในการปกคลุมผิวสังกะสีที่ช่วยในการชะลอการกัดกร่อน ส่งผลให้
ได้ประสิทธิภาพในการจ่ายพลังงานสูงสุด

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ขั้วแอโนดพอลิพีไรโรลห่อหุ้มสังกะสีที่จำนวนในการสังเคราะห์ที่ 5
รอบเป็นขั้วที่เหมาะสมในการศึกษาลำดับต่อไป

4.5 ผลการเตรียมขั้วแอโนดพอลิพีไรโรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสี

สังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีไรโรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์บนขั้วรองรับนิเกิลโพลีเมอร์เตรียมได้จาก
กระบวนการชุบโลหะสังกะสีด้วยไฟฟ้า และการฝังตัวของพอลิพีไรโรลร่วมกับสารละลายรีดิวซ์แกรฟีน
ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ตามลำดับพบว่า ขั้วที่ได้ลักษณะ
ภายนอกมีสีเทาเข้มร่วมกับสีดำขนผิวของขั้วรองรับนิเกิลโพลีเมอร์ดังแสดงในรูปที่ 4.9



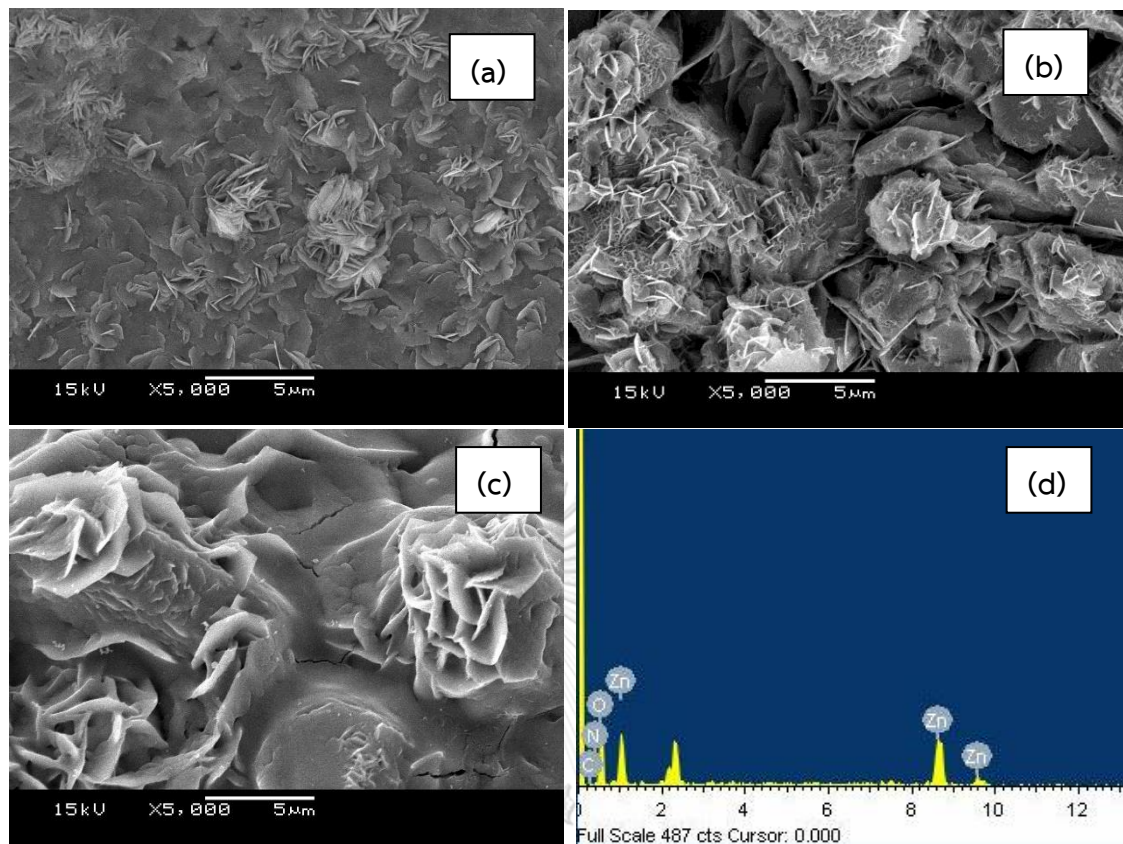
รูปที่ 4.9 ขั้วไฟฟ้าแอโนดพอลิพีไรโรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสี

4.6 ตรวจสอบคุณลักษณะของข้าวแอนโดพอลิพีโรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสี

4.6.1 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาและวิเคราะห์ธาตุ

ในการศึกษาสัณฐานวิทยาและวิเคราะห์ธาตุระดับจุลภาคของข้าวแอนโดพอลิพีโรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสีที่ถูกเตรียมจากการฝังตัวทางไฟฟ้าเคมี แสดงดังรูปที่ 4.10 สามารถตรวจสอบได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเครื่องมือวิเคราะห์ธาตุที่ความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์ เพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของพื้นผิว ที่กำลังขยาย 5000 เท่า

จากรูปที่ 4.10 (a) แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของข้าวแอนโดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีโรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.01 กรัมต่อมิลลิลิตร พบแผ่นของโลหะสังกะสีมีการกระจายตัวอยู่ร่วมกับพอลิพีโรลที่เป็นชั้นปกคลุมอยู่บนพื้นผิว แต่ไม่พบการกระจายตัวของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ชัดเจน ซึ่งอาจจะเพราะเป็นผลมาจากการใช้ความเข้มข้นของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในการฝังตัวที่ต่ำมาก แต่เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ใช้ในการฝังตัวที่ 0.05 กรัมต่อมิลลิลิตร แสดงดังรูปที่ 4.10 (b) พบว่า มีโครงสร้างของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์กระจายตัวอยู่บนบริเวณผิวของแผ่นสังกะสีที่มีโครงสร้างภายในช่องว่างที่มีความเป็นรูพรุน และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ 0.1 กรัมต่อมิลลิลิตร แสดงดังรูปที่ 4.10 (c) พบว่า มีการรวมตัวกันของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เป็นกลุ่ม และมีการปกคลุมของพอลิพีโรลที่หนามากขึ้น เนื่องจากการที่เพิ่มความเข้มข้นของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่มากขึ้น ทำให้เพิ่มความเป็นขั้วของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในขั้นตอนการพอลิเมอไรเซชันของพอลิพีโรลทำให้พบชั้นหนาของพอลิพีโรลปกคลุมอยู่บริเวณพื้นผิวของข้าวไฟฟ้าอัดแน่นอยู่บริเวณที่ผิว นอกจากนี้เมื่อนำข้าวแอนโดพอลิพีโรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ห่อหุ้มสังกะสีมาวิเคราะห์ธาตุ พบว่า สามารถยืนยันการปรากฏของธาตุสังกะสีไนโตรเจนที่อยู่ในโครงสร้างของพอลิพีโรล และธาตุคาร์บอน กับออกซิเจนที่อยู่ในโครงสร้างของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ดังแสดงในรูป 4.10 (d)

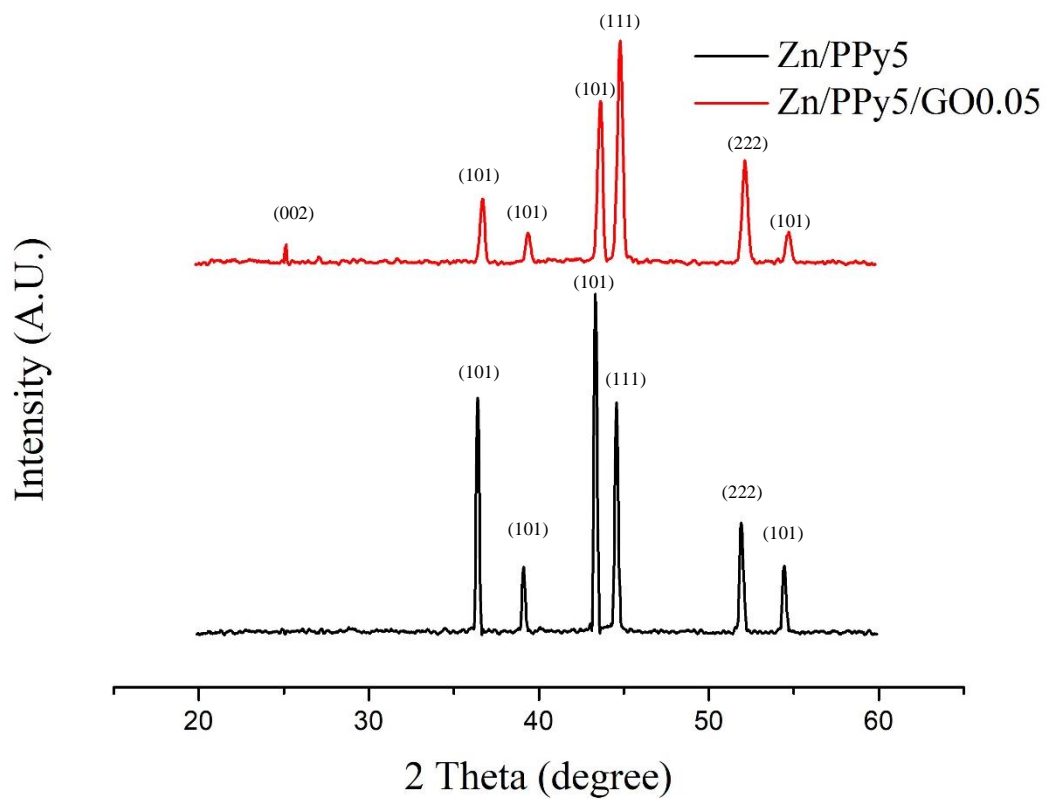


รูปที่ 4.10 สัณฐานวิทยาของข้าวไฟฟ้าแอนโนดสังกะสีที่หุ้มด้วยพอลิพรโพล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้น (a) 0.01, (b) 0.05, (c) 0.1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรและ (d) วิเคราะห์ธาตุ

4.6.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

จากการศึกษาโครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก จากรูปที่ 4.11 ของข้าวแอนโนดสังกะสีที่หุ้มด้วยพอลิพรโพล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันด้วยการใช้รังสีเอ็กซ์จากทองแดง ที่มุม 20-60 องศา โดยใช้อัตรา 5 องศาต่อนาที จากกราฟรูปที่ 4.11 พบว่า ข้าวแอนโนดสังกะสีที่หุ้มด้วยพอลิพรโพลปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง $2\theta = 45$ องศา และ 52.5 องศา ตามลำดับ ซึ่งตรงกับระนาบผลึกนิกเกิลที่ตำแหน่ง (111) และ (222) ตามลำดับ และชัดเจนในตำแหน่ง $2\theta = 43.47$ องศา ซึ่งสอดคล้องกับระนาบผลึกสังกะสี (101) และมีความสอดคล้องกับสังกะสีอ้างอิงเมื่อเทียบกับการอ้างอิง (ICDD File No. 00-004-0831) ในที่ตำแหน่ง $2\theta = 36.33, 39.32$ และ 54.58 องศา ตามลำดับ

ในขณะที่ เมื่อนำขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มาเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลมาวิเคราะห์พบว่า ให้ลักษณะสัญญาณที่สอดคล้องกัน และพบว่าสัญญาณเพิ่มเติมที่ตำแหน่ง $2\theta = 25.0$ องศา ซึ่งเป็นตำแหน่งของระนาบผลึกรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ โดยมีความความเข้มของสัญญาณที่ตำแหน่งต่าง ๆ ต่ำลงอันเนื่องมาจากมีอนุภาคของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เข้ามาแทรกอยู่ในโครงสร้างของสังกะสี บดบังระนาบผลึกของอนุภาคสังกะสี ซึ่งสอดคล้องกับการทดสอบสัณฐานวิทยาที่พบอนุภาครีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของโลหะสังกะสี



รูปที่ 4.11 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลและขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

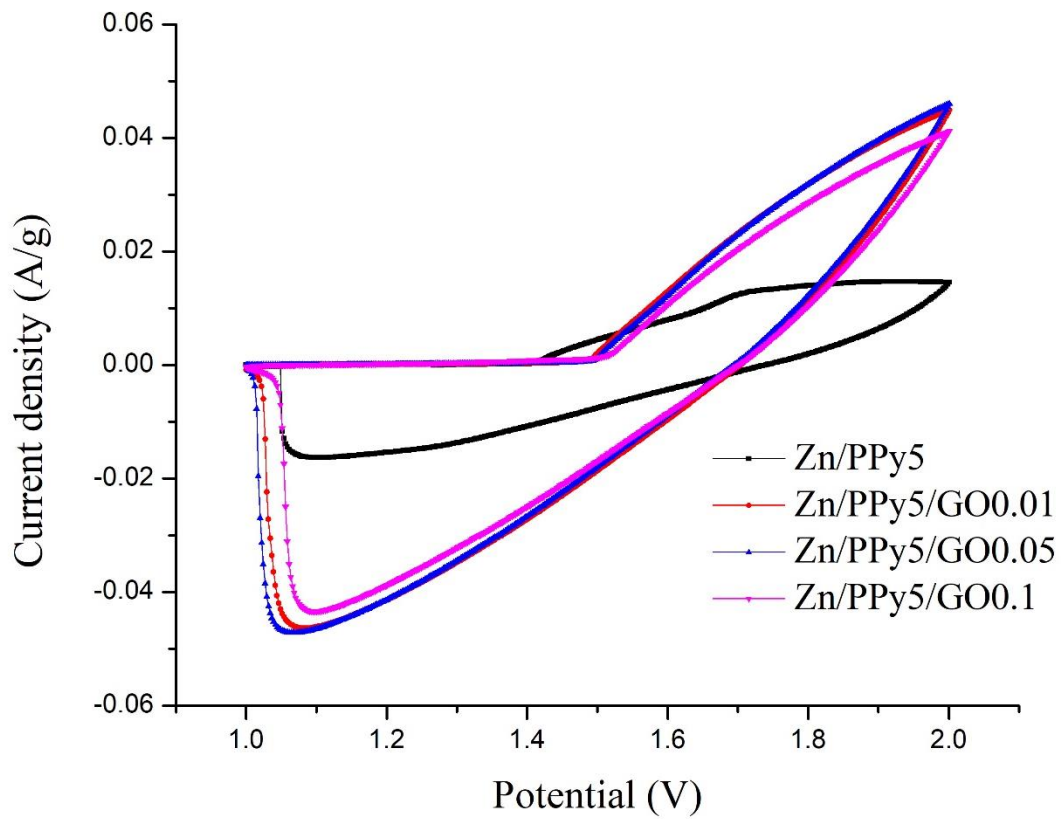
4.7 สมบัติไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

4.7.1 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยไซคลิกโวลแทมเมทรี

สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ที่ความเข้มข้นของสารละลายแกรฟีนออกไซด์ในการฝังตัวต่างๆ กัน ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยใช้ขั้วแมงกานีสไดออกไซด์เป็นขั้วแคโทด ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งมีค่า pH ที่ความเข้มข้น 2 โมลาร์ ในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 1.0 ถึง 2.0 โวลต์ และอัตราการความต่างศักย์ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีที่ได้เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าที่วัดได้กับศักย์ไฟฟ้าง่ายแสดงในรูป 4.12

กราฟในรูปที่ 4.12 พบว่า ขั้วสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ แสดงให้เห็นถึงความชันที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในฝังแอโนดิก ที่ 1.5 โวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดการแทรกตัว (intercalation) ของ Zn^{2+} ในโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์ และเกิดการเปลี่ยนรูปของแมงกานีสออกไซด์ไฮดรอกไซด์เป็นแมงกานีสออกไซด์ ในขณะที่ฝังแคโทดิกเกิดปฏิกิริยาที่ 1.1-1.0 โวลต์ บ่งถึงการเกิดจากการละลายหรือการแยกตัว (deintercalation) ของขั้วสังกะสี และเกิดการเปลี่ยนรูปของแมงกานีสออกไซด์เป็นแมงกานีสออกไซด์ไฮดรอกไซด์ สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาในการเกิดปฏิกิริยาของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนฐานน้ำโดยทั่วไป

นอกจากนี้เห็นได้ชัดชัดเจนว่าขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีค่ากระแสในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันและรีดักชันที่สูงกว่า ขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลอย่างเห็นได้ชัด เนื่องมาจากการเกิดการทำงานร่วมกันของพอลิไพร์โรลและโลหะสังกะสีในการเหนี่ยวนำให้เกิดการเก็บประจุไฟฟ้าที่มากขึ้น นอกจากนี้การที่มีรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่มีโครงสร้างสองมิติ จะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวแก่ขั้วไฟฟ้าแอโนดช่วยให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ดี อย่างไรก็ตาม พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของแกรฟีนออกไซด์ที่ใช้ในการฝังตัวทางเคมีไฟฟ้าที่ 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิตร จะทำให้เกิดชั้นปกคลุมผิวของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่มากเกินไปส่งผลให้ค่าความสามารถในการเก็บประจุลดลง เนื่องจากเกิดการรวมตัวเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และมีการปกคลุมของพอลิไพร์โรลแน่นบริเวณผิวหน้าของสังกะสี เกิดโครงสร้างที่ไม่เหมาะสม ลดการถ่ายเทของไอออนในโครงสร้างทำให้ค่าความสามารถในการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าแอโนดลดลง ดังจะเห็นได้จากการลดลงของค่ากระแสในการเกิดรีดักชัน



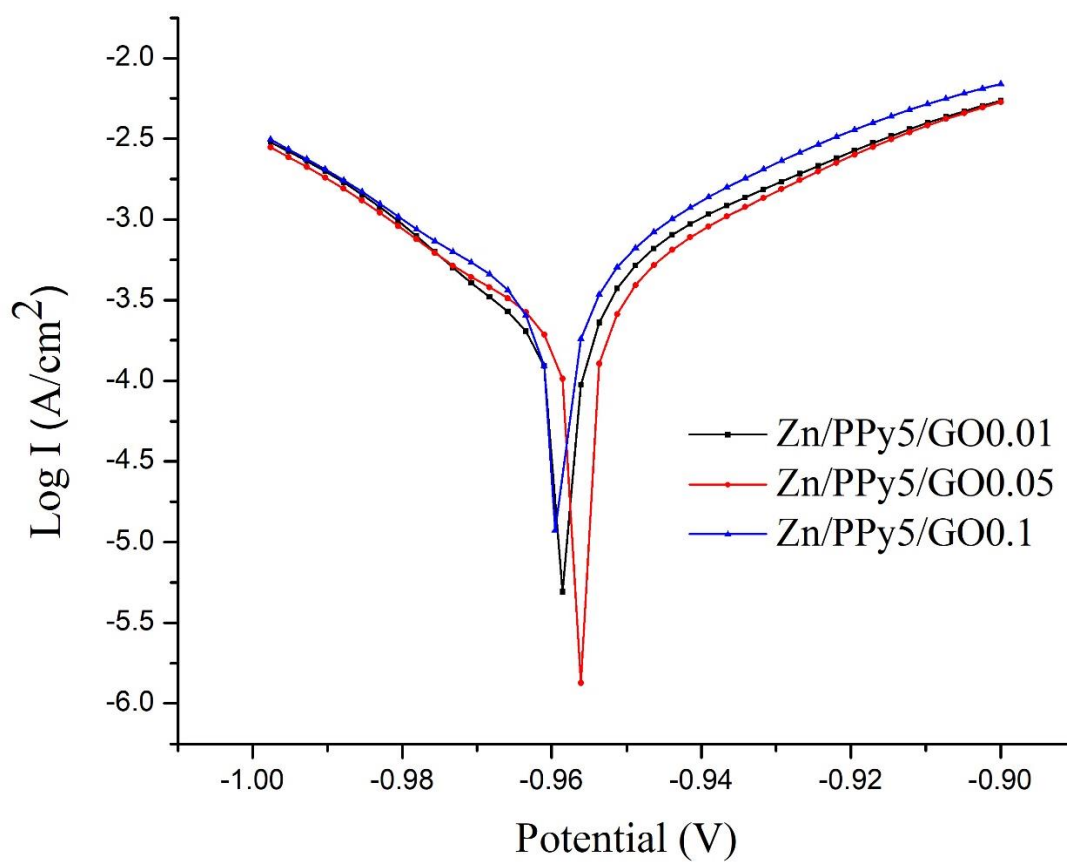
รูปที่ 4.12 ไซคลิกโวลแทมเมทรีเปรียบเทียบความสามารถในการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลและขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

4.7.2 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยทาเฟลเอ็กซ์ตร้าโพเรชัน

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทาเฟลเอ็กซ์ตร้าโพเรชันเพื่อการศึกษาพฤติกรรมสภาพการกัดกร่อนบนขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ในช่วงความต่างศักย์ -0.9 ถึง -1.0 โวลต์ ที่อัตราความต่างศักย์ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟต 2 โมลาร์ โดยสามารถศึกษาพฤติกรรมการกัดกร่อนได้จากค่าศักย์ไฟฟ้ากัดกร่อน (E_{corr}) และค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน (I_{corr}) ดังแสดงในรูปที่ 4.13 และตารางที่ 4.2 พบว่า ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.01 กรัมต่อมิลลิลิตร มีค่าศักย์ไฟฟ้าในการกัดกร่อนที่ -0.95856 โวลต์ ในขณะที่เมื่อทำการเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ 0.05 กรัมต่อมิลลิลิตร พบว่า มีค่าศักย์ไฟฟ้าในการกัดกร่อนที่ต่ำลงเล็กน้อยที่ -0.95367 โวลต์ และเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ไปจนถึง 0.1 กรัมต่อมิลลิลิตร พบว่ามีค่าศักย์ไฟฟ้าในการกัดกร่อนอยู่ที่ -0.95957 โวลต์ นั่นคือการเกาะกลุ่มกันของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์บนผิวขั้วไฟฟ้าทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าในการกัดกร่อนมีค่าลดลง

ในขณะที่ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.01 กรัมต่อมิลลิลิตร พบว่า มีค่าอยู่ที่ 153.42 ไมโครแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ 0.05 กรัมต่อมิลลิลิตร พบว่ามีค่าอยู่ที่ 149.17 ไมโครแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งพบว่าสมบัติของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวที่สูงจะช่วยให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ดีในบริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าแอโนดทำให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนมีค่าที่น้อยลง อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ 0.1 กรัมต่อมิลลิลิตร ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนมีค่าเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากรีดิวซ์แกรฟีนเกิดกระจายตัวที่ไม่ดีก่อให้เกิดการเกาะกลุ่ม และส่งผลให้เกิดพอลิไพร์โรลปกคลุมบริเวณขั้วไฟฟ้าแอโนดที่มากเกินไปทำให้ไม่เกิดไหลของอิเล็กตรอนที่ดีทำให้บริเวณพื้นผิวมีค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น

เมื่อคำนวณหาค่าประสิทธิภาพในการยับยั้งการกัดกร่อน (η) ดังในสมการที่ 2 พบว่า ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.05 กรัมต่อมิลลิลิตร มีประสิทธิภาพในการยับยั้งการกัดกร่อนมากที่สุด อยู่ที่ 69.13 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 4.13 เปรียบเทียบการกัดกร่อนของขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีน ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ตารางที่ 4.2 ค่าการกัดกร่อนของขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

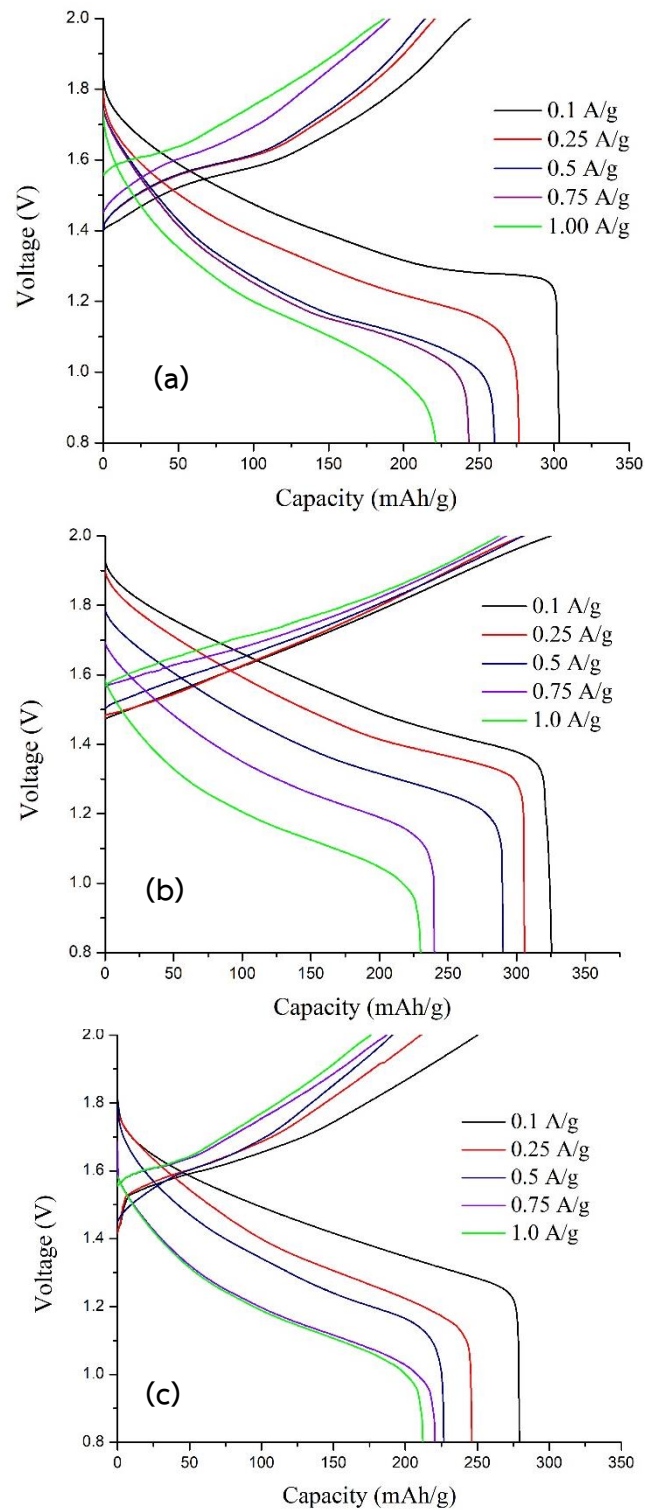
Materials	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A/cm}^2$)	η (%)
Zn/PPy-5/GO0.01	-0.95856	153.42	68.25
Zn/PPy-5/GO0.05	-0.95367	149.17	69.13
Zn/PPy-5/GO0.1	-0.95957	154.86	67.95

4.7.3 การวิเคราะห์สมบัติไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคกลวโนสแตติกชาร์ท-ดิสชาร์ท

เทคนิคกลวโนสแตติกชาร์ท-ดิสชาร์ทถูกใช้ในการวิเคราะห์ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน โดยทำการประเมินจากระยะเวลาที่ใช้ในการอัดและจ่ายประจุของขั้วสังกะสีไอออนชนิดต่าง ๆ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของซิงค์ซัลเฟต 2 โมลาร์ ที่มีการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ปริมาณต่าง ๆ ดังนี้ 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 และ 1.0 แอมแปร์ต่อกรัม ในช่วงความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.8 ถึง 2.0 โวลต์ และใช้ขั้วแมงกานีสไดออกไซด์เป็นขั้วแคโทด

เมื่อนำขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ มาวิเคราะห์ค่าความจุจำเพาะในการเก็บพลังงาน ดังแสดงในรูปที่ 4.14 โดยนำเวลาที่ใช้ในการจ่ายประจุมาคำนวณหาความจุจำเพาะในการเก็บพลังงาน (สมการที่ (3)) พบว่าเมื่อทำการให้กระแสไฟฟ้าคงที่ในการอัดและคายพลังงานที่ 0.1 แอมแปร์ต่อกรัม ขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลที่ฝังตัวร่วมกับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.01, 0.05 และ 0.1 กรัมต่อมิลลิเมตร แสดงค่าความสามารถในการเก็บประจุที่ 303.45, 325.69 และ 279.33 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม ตามลำดับ โดยขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.05 กรัมต่อมิลลิเมตร ให้ค่าความสามารถในการเก็บค่าความจุพลังงานไฟฟ้าสูงสุด สอดคล้องกับผลภาพถ่ายยืนยันในระดับจุลภาคของ สังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรลที่มีการใช้ความเข้มข้น 0.05 กรัมต่อมิลลิเมตร พบว่ามีโครงสร้างสัณฐานในระดับจุลภาคที่เหมาะสมมีการแทรกตัวของแกรฟีนที่ผิวของแผ่นชั้นของสังกะสี ในระดับนาโนเมตร และไม่ทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกัน ส่งเสริมให้มีการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ดี รวมไปถึงยังส่งผลให้มีค่าการปกป้องในการการกัดกร่อนที่สูงสุด

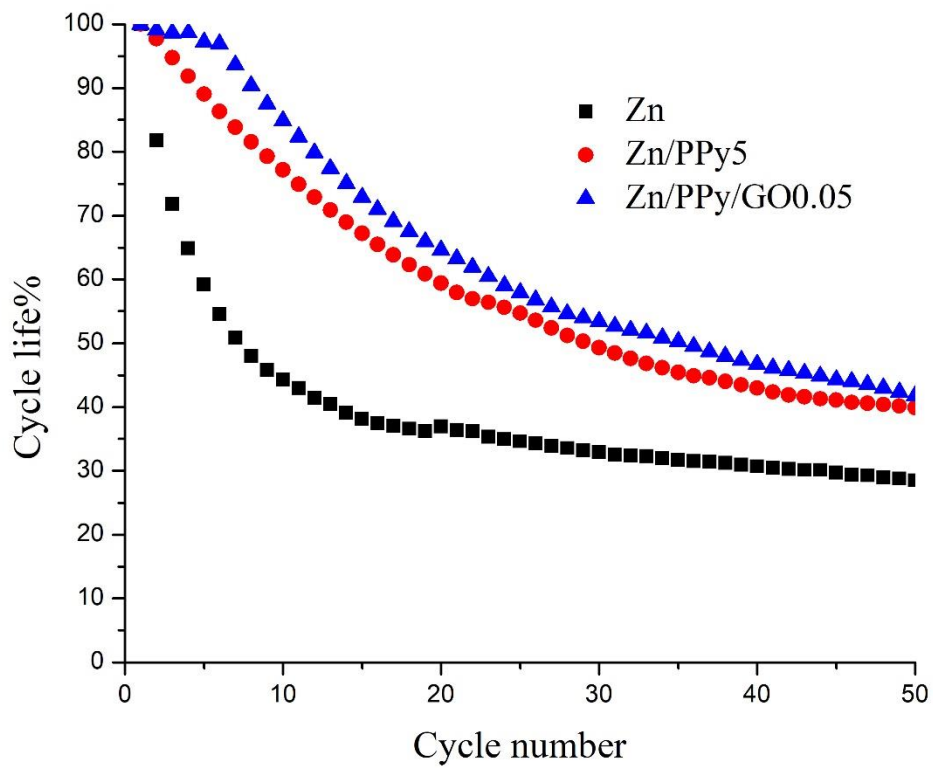
นอกจากนี้ เมื่อทำการเพิ่มกระแสไฟฟ้าในการอัดและคายพลังงานสูงที่ 1.0 แอมแปร์ต่อกรัม พบว่าขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ สามารถให้ค่าในการความจุพลังงานไฟฟ้าที่สูงมากกว่า 200 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของการนำรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มาช่วยรักษาเสถียรภาพของในการจ่ายพลังงานไฟฟ้า แม้ในการใช้งานที่ต้องใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าได้สูงขึ้นซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Shen และคณะ [21] ที่พบว่าโครงสร้างสองมิติ และพื้นที่ผิวสูงของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ สามารถช่วยในการในการส่งผ่านอิเล็กตรอน ส่งเสริมการแพร่ผ่านและการดูดซับอิเล็กโทรไลต์สู่วัสดุสังกะสีได้ดี ดังจะเห็นได้จากภาพถ่ายยืนยันในระดับจุลภาคของ สังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ในรูป 4.10(b) ที่มีการแทรกตัวของแกรฟีนที่ผิวของแผ่นชั้นของสังกะสี



รูปที่ 4.14 กัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จเปรียบเทียบความสามารถในการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้า แอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิไพร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ (a) 0.01 (b) 0.05 และ (c) 0.1 กรัมต่อ มิลลิลิตร

4.8 การวิเคราะห์สมบัติไฟฟ้าเคมีด้วยการทดสอบเสถียรภาพต่อรอบ

จากการวิเคราะห์เสถียรภาพในการกักเก็บพลังงานต่อรอบโดยทำการเปรียบเทียบขั้วแอโนดสังกะสี ขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรลที่ 5 รอบ และ ขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ 0.05 กรัมต่อมิลลิเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.15 ที่การใช้กระแสไฟฟ้าที่ 0.1 แอมแปร์ต่อกรัม ในการอัดประจุและจ่ายประจุ จำนวน 50 รอบ ในช่วงความต่างศักย์ตั้งแต่ 0.8 ถึง 2.0 โวลต์ โดยให้ขั้วแมงกานีสไดออกไซด์เป็นขั้วแคโทดและใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟต 2 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ พบว่าเมื่อผ่านการทดสอบเสถียรภาพต่อรอบที่ 50 รอบ ขั้วแอโนดสังกะสีมีวัฏจักรชีวิตของแบตเตอรี่เหลืออยู่ที่ 28.53 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรลที่จำนวนรอบ 5 รอบ มีวัฏจักรชีวิตเหลืออยู่ที่ 39.90 เปอร์เซ็นต์ และขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ความเข้มข้น 0.05 กรัมต่อมิลลิเมตร มีวัฏจักรชีวิตเหลืออยู่ที่ 41.83 เปอร์เซ็นต์ โดยขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์สามารถให้ค่าวัฏจักรชีวิตในการที่ยาวนานและคงประสิทธิภาพต่อรอบได้สูงที่สุด สาเหตุเนื่องจากการทำงานร่วมกันของพอลิพีร์โรลและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ช่วยให้เพิ่มประสิทธิภาพในเก็บประจุของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน ช่วยให้ไอออนในขั้วไฟฟ้าแอโนดเกิดการเคลื่อนที่ที่ดี และช่วยควบคุมทิศทางการเกิดเดนไดรต์ นอกจากนี้ยังช่วยลดการละลายของขั้วแอโนดทำให้เกิดการเจริญเติบโตของเดนไดรต์ที่มีผลมาจากกระแหว่งการอัดและจ่ายประจุซ้ำหลายๆ รอบ [11, 21]



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างวัฏจักรชีวิตของแบตเตอรี่กับจำนวนรอบในการทดสอบเสถียรภาพต่อรอบของแบตเตอรี่

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาผลของสัดส่วนของสังกะสี/พอลิพีร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีน ออกไซด์ที่มีผลต่อลักษณะสัญญาณวิทยา โครงสร้างผลึก และศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้า แอโนดสังกะสีในการพัฒนาแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดยเทคนิคการฝังตัวทางไฟฟ้าเคมีเพื่อลดการกัดกร่อน ลดการเจริญเติบโตของเดนไดรต์และเพิ่มความสามารถในการเก็บประจุของแบตเตอรี่ โดยศึกษาวัสดุที่เตรียมได้ในแต่ละขั้นตอน คือ ขั้นตอนการสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์เพื่อใช้เป็นขั้วแคโทด ขั้นตอนการเตรียมแกรไฟต์ออกไซด์จากผงแกรไฟต์ ขั้นตอนการขึ้นรูปขั้วแอโนดสังกะสีด้วยเทคนิคชุบโลหะสังกะสีด้วยไฟฟ้านำมาเปรียบเทียบกับสมบัติต่างๆ กับขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรลและแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยเทคนิคฝังตัวทางไฟฟ้า โดยจากผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

1. การสังเคราะห์แมงกานีสไดออกไซด์สามารถเตรียมได้จากห้องปฏิบัติการโดยสามารถสังเคราะห์จากโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตกับแมงกานีสซัลเฟตโมโนไฮเดรตแล้วนำไปขึ้นรูปโดยใช้กระดาษเสียในคาร์บอนเป็นวัสดุรองรับเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดเพื่อนำไปใช้ทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีกับขั้วแอโนดสังกะสีที่เตรียมได้
2. การสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์เตรียมได้จากผงแกรไฟต์ในห้องปฏิบัติการโดยเทคนิคการปรับปรุงของฮัมเมอร์ เพื่อนำมาใช้ในการเพิ่มประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน
3. ขั้วแอโนดสังกะสี ถูกเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ กับขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล ที่เตรียมด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี โดยใช้จำนวนรอบในการฝังตัวต่าง ๆ พบว่า ภาวะที่ดีที่สุด คือ ขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรลจำนวนรอบการสังเคราะห์ที่ 5 รอบ ซึ่งให้ค่าความสามารถในการเก็บประจุที่ดีที่สุด มีประสิทธิภาพยับยั้งในการกัดกร่อน และเสถียรภาพต่อรอบที่ดีกว่าขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสี
4. ขั้วแอโนดสังกะสี ถูกเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ กับขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล และขั้วแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ โดยทำการใช้รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ พบว่าขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ความเข้มข้นที่ 0.05 กรัมต่อมิลลิลิตร มีความสามารถในการเก็บประจุมากถึง 325.69 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม ที่กระแสไฟฟ้า 0.1 แอมแปร์ต่อกรัม มีค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนสูงถึง -0.95367 โวลต์ ค่าความหนาแน่นไฟฟ้าการกัดกร่อน 149.17 ไมโครแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร สามารถให้ค่า

ประสิทธิภาพการยับยั้งการกัดกร่อนที่ดีที่สุดถึง 69.88 เปอร์เซ็นต์ และนำไปทดสอบเสถียรภาพต่อรอบการ ปรากฏว่าขั้วไฟฟ้าแอโนดสังกะสีห่อหุ้มด้วยพอลิพีร์โรล/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ความเข้มข้นที่ 0.05 เมื่อผ่านการอัดและจ่ายประจุที่ 50 รอบ มีวัฏจักรชีวิตเหลืออยู่ที่ 41.83 เปอร์เซ็นต์

5. ขั้วแอโนดสังกะสีที่ประกอบด้วยพอลิพีร์โรลที่รอบการฝังตัว 5 รอบ และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.05 กรัมต่อมิลลิเมตร เป็นขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากพอลิพีร์โรลซึ่งเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีพันธะคู่สลับเดี่ยวแทรกตัวอยู่บนพื้นผิวของขั้วแอโนดสังกะสีเกิดการดำเนินงานร่วมและส่งเสริมกันกับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่มีสมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดี มีพื้นที่ผิวสูง ทำให้ส่งเสริมการถ่ายโอนประจุบนขั้วแอโนด เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโมเลกุลได้ดีและสามารถเพิ่มการส่งผ่านอิเล็กตรอนได้นอกจากนี้ ยังช่วยลดการละลายของขั้วระหว่างการจัดจ่ายไฟฟ้า ช่วยลดการเจริญเติบโตของเดนไดรต์

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. พัฒนาประสิทธิภาพการเก็บประจุและเสถียรภาพต่อรอบของขั้วไฟฟ้าแอโนดที่เตรียมได้ โดยการปรับปรุงวัสดุที่นำมาใช้เป็นขั้วแคโทด
2. ศึกษาการใช้เทคนิคอิมพีแดนซ์ สเปกโตรสโคปีเพิ่มเติมในงานขั้นต่อไป เพื่อใช้อธิบายกลไกที่เกิดขึ้นของการทำงานร่วมกัน

บรรณานุกรม

- [1] McLarnon, F.R. and Cairns, E.J.J.o.T.E.S. The secondary alkaline zinc electrode. 138(2) (1991): 645-656.
- [2] Frackowiak, E. and Skowronski, J.J.J.o.p.s. Passivation of zinc in alkaline solution effected by chromates and CrO_3 -graphite system. 73(2) (1998): 175-181.
- [3] Yuan, Y., Tu, J., Wu, H., Zhang, B., Huang, X. and Zhao, X.J.E.c. Preparation, characteristics and electrochemical performance of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ -coated ZnO for Zn-Ni secondary battery. 8(4) (2006): 653-657.
- [4] Lee, S.-H., Yi, C.-W., and Kim, K.J.T.J.o.P.C.C. Characteristics and electrochemical performance of the TiO_2 -coated ZnO anode for Ni- Zn secondary batteries. 115(5) (2010): 2572-2577.
- [5] Parker, J.F. Rechargeable nickel-3D zinc batteries: An energy-dense, safer alternative to lithium-ion. 356(6336) (2017): 415-418.
- [6] Park, S. and Ruoff, R.S.J.N.n. Chemical methods for the production of graphenes. 4(4) (2009): 217.
- [7] Andres, B. Paper-Based Supercapacitors. Science Mid Sweden University, 2014, June 12.
- [8] ฝึกอบรม, เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells) [Online]. 2018. Available from: <http://www.scimath.org/lesson-chemistry/item/7156-fuel-cells>
- [9] Westerlund, S., Ekstam, L.J.I.T.o.D., and Insulation, E. Capacitor theory. 1(5) (1994): 826-839.
- [10] Wu, Y., Liu, S., Wang, H., Wang, X., Zhang, X. and Jin, G.J.E.A. A novel solvothermal synthesis of Mn_3O_4 /graphene composites for supercapacitors. 90 (2013): 210-218.
- [11] Xu, C., Li, B., Du, H. and Kang, F.J.A.C.I.E. Energetic zinc ion chemistry: the rechargeable zinc ion battery. 51(4) (2012): 933-935.
- [12] Gan, W., Zhou, D., Zhao, J. and Zhou, L.J.J.o.A.E. Stable zinc anodes by in situ polymerization of conducting polymer to conformally coat zinc oxide particles. 45(8) (2015): 913-919.

- [13] Huang, J., Yang, Z., Feng, Z., Xie, X. and Wen, X.J.S.r. A novel ZnO@ Ag@ Polypyrrole hybrid composite evaluated as anode material for zinc-based secondary cell. 6 (2016): 24471.
- [14] วุฒิกนกกาญจน์, จ. การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้ปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี [Online]. 2018. Available from:
<http://www.seem.kmutt.ac.th/research/pentec/download/Chapter%2011.pdf>
- [15] Sharifirad, M., Omrani, A., Rostami, A.A. and Khoshroo, M.J.J.o.E.C. Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on copper. 645(2) (2010): 149-158.
- [16] Feng, Z., Yang, Z., Huang, J., Xie, X. and Zhang, Z.J.J.o.P.S. The superior cycling performance of the hydrothermal synthesized carbon-coated ZnO as anode material for zinc-nickel secondary cells. 276 (2015): 162-169.
- [17] Shen, C. Graphene-Boosted, High-Performance Aqueous Zn-Ion Battery. 10(30) (2018): 25446-25453.
- [18] Sun, D., Yan, X., Lang, J. and Xue, Q.J.J.o.P.S. High performance supercapacitor electrode based on graphene paper via flame-induced reduction of graphene oxide paper. 222 (2013): 52-58.
- [19] Sheng, K.-x., Xu, Y.-x., Chun, L. and Shi, G.-q.J.N.C.M. High-performance self-assembled graphene hydrogels prepared by chemical reduction of graphene oxide. 26(1) (2011): 9-15.
- [20] Marcano, D.C. Improved synthesis of graphene oxide. 4(8) (2010): 4806-4814.
- [21] Alias, N. and Mohamad, A.A.J.J.o.K.S.U.-E.S. Morphology study of electrodeposited zinc from zinc sulfate solutions as anode for zinc-air and zinc-carbon batteries. 27(1) (2015): 43-48.
- [22] Toupin, M., Brousse, T. and Bélanger, D.J.C.o.M. Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide. 14(9) (2002): 3946-3952.
- [23] Xia, Y., Zhu, D., Si, S., Li, D. and Wu, S.J.J.o.P.S. Nickel foam-supported polyaniline cathode prepared with electrophoresis for improvement of rechargeable Zn battery performance. 283 (2015): 125-131.

- [24] Li, H. An extremely safe and wearable solid-state zinc ion battery based on a hierarchical structured polymer electrolyte. 11(4) (2018): 941-951.





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	วีระพงษ์ นวลวัฒน์
วัน เดือน ปี เกิด	21 พฤษภาคม 2537
สถานที่เกิด	ตรัง
วุฒิการศึกษา	คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ปัจจุบัน	206/97 ซ.2/10 ม.ชัยพฤกษ์ ถนนบางกรวย-ไทรน้อย ต.พิมลราช อ.บางบัวทอง จ.นนทบุรี 11110
ผลงานตีพิมพ์	2019 The International Conference on Composite Materials Science and Technology (ICCMST) ระหว่างวันที่ 22-25 พฤษภาคม พ.ศ. 2562 ณ เมืองสุมิตะ จังหวัดโตเกียว ประเทศญี่ปุ่น ในหัวข้อ Preparation of polypyrrole coated zinc anode electrode for inhibition corrosion of secondary zinc ion battery