

ผลของชนิดอิเล็กทรอนิกส์และสารเติมแต่งต่อข้อสังเกตสีในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนโดยใช้การหา
ลักษณะเฉพาะแบบอิน-ซิทู



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2565
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF ELECTROLYTE AND ADDITIVE TYPES ON ZINC ELECTRODE IN ZINC-ION
BATTERIES USING IN-SITU CHARACTERIZATION



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

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2022

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของชนิดอิเล็กทรอนิกส์และสารเติมแต่งต่อข้อจำกัดใน แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนโดยใช้การหาลักษณะเฉพาะแบบ อิน-ซิทู
โดย	น.ส.พรนภา ภูมมารี
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ประธานกรรมการ
.....	
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
.....	
(ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์)	กรรมการ
.....	
(รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตันทวีเชษฐ)	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
.....	
(ดร.พิมพ์ ลิ้มทองกุล)	

พรนภา ภูมมาวี : ผลของชนิดอิเล็กโทรไลต์และสารเติมแต่งต่อขั้วสังกะสีในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน โดยใช้การหาลักษณะเฉพาะแบบอิน-ซิตู. (EFFECTS OF ELECTROLYTE AND ADDITIVE TYPES ON ZINC ELECTRODE IN ZINC-ION BATTERIES USING IN-SITU CHARACTERIZATION) อ.ที่
 ปรึกษาหลัก : ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์

โลหะสังกะสีมักถูกนำมาใช้เป็นวัสดุในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน เนื่องจากราคาถูก และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แต่ยังมีข้อจำกัดจากการเกิดเดนไดรต์ การกัดกร่อน และการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ผันกลับไม่ได้ ส่งผลให้แบตเตอรี่มีเสถียรภาพ ในปัจจุบันเทคนิคอิน-ซิตูได้รับความสนใจอย่างมากในการศึกษา เพราะสามารถศึกษาได้โดยไม่ต้องแยกส่วนแบตเตอรี่ และวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น ณ เวลาจริงได้ โดยในงานวิจัยนี้ใช้การวิเคราะห์แบบอิน-ซิตูกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงเพื่ออธิบายสัญญาณวิทยาที่ขั้วสังกะสีโดยเฉพาะอย่างยิ่งโครงสร้างเดนไดรต์ที่บริเวณส่วนต่อระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับขั้วสังกะสีในเซลล์สมมาตรของขั้วสังกะสี (Zn/Zn) ในระหว่างที่เกิดการละลาย/พอกพูนของสังกะสี ตัวแปรที่ได้ทำการศึกษาคือ ชนิดของเกลือในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ชนิดของสารเติมแต่ง และความเข้มข้นของสารเติมแต่ง ชนิดของเกลือได้แก่ $ZnSO_4$ และ $Zn(CF_3SO_3)_2$ โดยกำหนดให้ความเข้มข้นของเกลืออยู่ที่ 1 โมลาร์ในน้ำซึ่งเป็นตัวทำละลายของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และสารเติมแต่งคือ $MnSO_4$, SiO_2 และ PEG นำมาใช้แคในในระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ความหนาแน่นกระแสที่ใช้คือ 0.5 1.0 2.0 และ 4.0 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และความจุ 2 มิลลิแอมป์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร และจำนวนรอบของการอัดและจ่ายประจุคือ 10 25 50 100 และ 200 รอบ โดยที่ความหนาแน่นกระแสสูง 4.0 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร จะเกิดเดนไดรต์อย่างรุนแรงจนสามารถทะลุแผ่นกั้นส่งผลให้เกิดการลัดวงจรอ้างอิงจากผลทางเคมีไฟฟ้า การถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และการถ่ายภาพด้วยรังสีเอกซ์เรย์ซินโครตรอน จากผลวิจัยพบว่าการเติมซิลิกาปริมาณ 0.5 % โดยมวลต่อปริมาตรช่วยยับยั้งการเกิดเดนไดรต์ได้ ยิ่งไปกว่านั้นยังลดการเกิดการกัดกร่อนและการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ผันกลับไม่ได้บนผิวขั้วสังกะสีได้อีกด้วย สอดคล้องกับผลทางเคมีไฟฟ้าที่มีเสถียรภาพสูงและจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์ที่พื้นผิวของขั้วสังกะสีนั้นไม่เปลี่ยนแปลงจากเดิม และจากผลของรามานสเปกโตรสโกปีพบว่าพื้นผิวของขั้วสังกะสีนั้นไม่มี ZnO , $Zn(OH)_2$ และ $Zn_4SO_4(OH)_6$

สาขาวิชา เคมีเทคนิค
 ปีการศึกษา 2565

ลายมือชื่อนิสิต
 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6270071023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Zn-ion battery, Dendrite, electrolyte

Pornnapa Phummaree : EFFECTS OF ELECTROLYTE AND ADDITIVE TYPES ON ZINC ELECTRODE IN ZINC-ION BATTERIES USING IN-SITU CHARACTERIZATION. Advisor: JITTI KASEMCHAINAN, Ph.D.

Zn metal is the most common negative electrode in zinc-ion batteries (ZIBs). However, it suffers from dendrite formation/growth, corrosion, and passivation, especially when the aqueous electrolytes are employed, eventually resulting in battery failure. Currently, the in-situ techniques have received significant interest in the study of phenomena in the ZIBs because they require no battery dismantling and can analyze the “real-time” changes. This work has involved application of in-situ optical microscopy to characterize the morphology of zinc electrodes, especially the dendritic structure occurring at the interface between the electrolyte and the electrode during the cycling of Zn plating and stripping. The symmetrical Zn-/Zn battery cells were assembled in a pouch-cell set-up. Two different aqueous electrolytes were the scope of this work: 1 M ZnSO₄ and 1 M Zn(CF₃SO₃)₂. Different additives, such as MnSO₄ or PEG or SiO₂ were added into 1 M ZnSO₄ to examine on the interfacial phenomena. The current densities 0.5, 1.0, 2.0, and 4.0 mA·cm⁻² with the fixed capacity of 2 mAh·cm⁻² were implemented for cycling at 10, 25, 50, 100, and 200 cycles. At the current densities of 4.0 mA·cm⁻², for the 1 M ZnSO₄ system, the formation and growth of Zn dendrites was observed by in-situ optical microscope; the dendrites could penetrate through the separator and leading to short-circuiting. This behavior was also ascertained by the electrochemical voltage profile, and the synchrotron X-ray imaging. Adding 0.5 %w/v SiO₂ was able to inhibit not only the intrusion of the dendrite into the separator but also the corrosion and passivation of the Zn electrode surface. The stable cycling voltage profile and the in-situ optical interfacial images support this claim. By Raman spectroscopy, the interface of the cycled Zn electrode surface contains passivation species of ZnO, Zn(OH)₂ and Zn₄SO₄(OH)₆.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature

Academic Year: 2022

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความอนุเคราะห์จากอาจารย์ที่ปรึกษาหลัก อาจารย์ ดร. จิตติ เกษมชัยนันท์ ที่ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางในการทำวิจัย ตรวจสอบและแก้ไขข้อบกพร่องด้วยความเอาใจใส่ จนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ ระเบียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตันทวีเชษฐ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร.พิมพ์ ลิ้มทองกุล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์จากภายนอกมหาวิทยาลัย ที่สละเวลาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และให้ข้อคิดเห็นในข้อประเด็นต่าง ๆ เพื่อปรับปรุงวิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์เงินทุนสนับสนุนเงินอุดหนุนการศึกษา งานวิจัยในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้รับการสนับสนุนเงินบางส่วนหนึ่งจากโครงการวิเคราะห์แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบอิน-โอเปอร์แรนด์ และ โครงการการพัฒนาแบตเตอรี่จากคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยและโครงการทุนผู้ช่วยวิจัย จากบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน ที่อำนวยความสะดวกและให้ชั่วโมงในการใช้งาน จึงขอขอบคุณ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณ นายธีรบูรณ์ จรุงเสถียรพงศ์ รุ่นพี่จากภาคเคมีเทคนิคผู้ให้คำปรึกษาและให้ความช่วยเหลือในการทำวิจัยมาโดยตลอด รวมถึงรุ่นพี่-รุ่นน้อง เพื่อน ๆ และเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ให้ความอำนวยความสะดวกและประสานงานในการทำงานวิจัยให้ผู้วิจัยตลอดมาให้ความสนใจถูกต้องและรวดเร็วมากขึ้น

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณมารดา บิดา และทุกท่านในครอบครัวที่คอยสนับสนุนและเป็นกำลังใจสำคัญ จนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยมีความซาบซึ้งในความกรุณาของทุกท่าน ทั้งที่ได้กล่าวและไม่ได้กล่าวและผู้ที่ไม่ได้เอ่ยนาม ที่ได้มีส่วนช่วยเหลือในการสนับสนุน ให้มีกำลังใจดีตลอดมา ตั้งแต่เริ่มต้นจนสำเร็จสมบูรณ์ ผู้วิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณทุกท่าน จากใจจริง ด้วยความเคารพอย่างสูง ไว้ ณ โอกาสนี้

พรนภา ภูมมาลี

สารบัญ

	หน้า
.....	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ความเป็นมาของแบตเตอรี่.....	5
2.2 ประเภทของแบตเตอรี่.....	6
2.2.1 แบตเตอรี่แบบปฐมภูมิ (primary battery).....	6
2.2.2 แบตเตอรี่แบบทุติยภูมิ (Secondary battery).....	7
2.3 แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน.....	8
2.4 ชั่วแอนด์.....	9

2.4.1 การเกิดโครงสร้างเดนไดรต์.....	9
2.4.2 การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของสังกะสี.....	10
2.4.3 การเกิดก๊าซไฮโดรเจน.....	11
2.5 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ และสารเติมแต่ง.....	12
2.5.1 สารละลายอิเล็กโทรไลต์.....	12
2.5.2 สารเติมแต่ง.....	13
2.6 คุณลักษณะและคำจำกัดความของแบตเตอรี่.....	14
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	15
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงาน.....	20
3.1 สารเคมี วัสดุอุปกรณ์ และเครื่องมือ.....	20
3.2 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	22
3.5 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	26
3.5.1 เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ (Battery tester) รุ่น CT-4008T-5V20mA จากบริษัท Neware.....	26
3.5.2 เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่ (Potentiostat/ Galvanostat/ZRA) รุ่น Interface 101E จากบริษัท Gamry.....	26
3.5.3 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) รุ่น Nicolet iS5 จากบริษัท Thermo fisher.....	27
3.5.4 เทคนิครามานสเปกสโครปี (Raman spectroscopy) รุ่น Perkin Elmer Spectrum GX มีแหล่งกำเนิดแสงเป็น Neodymium Yttrium Aluminium Garnet.....	28
3.5.5 กล้องจุลทรรศน์ (Optical Microscope) รุ่น GR3400 จากบริษัท Shodensha ที่กำลังขยาย 50, 100, 200, 400, และ 600 เท่า.....	29
3.5.6 กล้องจุลทรรศน์เอกซ์เรย์โทมोगราฟฟีแบบรังสีซินโครตรอน (Synchrotron radiation X-ray tomographic microscopy; XTM) มีแหล่งกำเนิดเป็น Multipole wiggler, 2.18 Tesla.....	30

3.5.7 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD) จากบริษัท Bruker รุ่น D8 Advance ประเทศสหรัฐอเมริกา.....	31
3.5.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) จากบริษัท JEOL รุ่น JSM-6610LV.....	32
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง	33
4.1 การทดสอบคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของส่วนประกอบแบตเตอรี่ก่อนการทดสอบ ทางเคมีไฟฟ้า.....	33
4.1.1 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพของขั้วสังกะสี	33
4.2 การศึกษาผลของชนิดของเกลืออิเล็กโทรไลต์ต่อปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีที่ขั้ว สังกะสีด้วยเซลล์แบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร	34
4.3 การศึกษาผลของชนิดของสารเติมแต่งต่อปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีที่ขั้วสังกะสี ด้วยเซลล์แบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร	36
4.3.1 พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG).....	37
4.3.2 ผงซิลิกา (SiO ₂).....	38
4.3.2 ระบบอิเล็กโทรไลต์แบบผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ความเข้มข้น 0.01 โม ลาร์ และผงซิลิกา 0.1-10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO ₄ ความเข้มข้น 1 โมลาร์.....	40
4.3.3 แมงกานีส (II) ซัลเฟต (MnSO ₄) และ ระบบอิเล็กโทรไลต์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไกล คอล (PEG) ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และ แมงกานีส (II) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ใน สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO ₄ ความเข้มข้น 1 โมลาร์.....	42
4.4 การศึกษาผลของอิเล็กโทรไลต์ต่อขั้วสังกะสีจากปฏิกิริยาละลาย/พอกพูนของสังกะสีแบตเตอรี่ แบบเซลล์สมมาตรด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบอิน-ซิฟู.....	43
4.5 ผลของชนิดสารเติมแต่งต่อขั้วสังกะสีจากปฏิกิริยาละลาย/พอกพูนของสังกะสีแบตเตอรี่แบบ เซลล์สมมาตรด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบอิน-ซิฟู	45
4.6 การวิเคราะห์ขั้วสังกะสีก่อนและหลังการใช้งานด้วยภาพถ่ายจากเทคนิค X-ray imaging	51

4.7 การวิเคราะห์พันธะเคมีและปริมาณขององค์ประกอบของข้าวสังกะสีก่อนและหลังการใช้งาน
ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR).....53

4.8 การวิเคราะห์พันธะเคมีและปริมาณขององค์ประกอบของข้าวสังกะสีก่อนและหลังการใช้งาน
ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy (Raman).....56

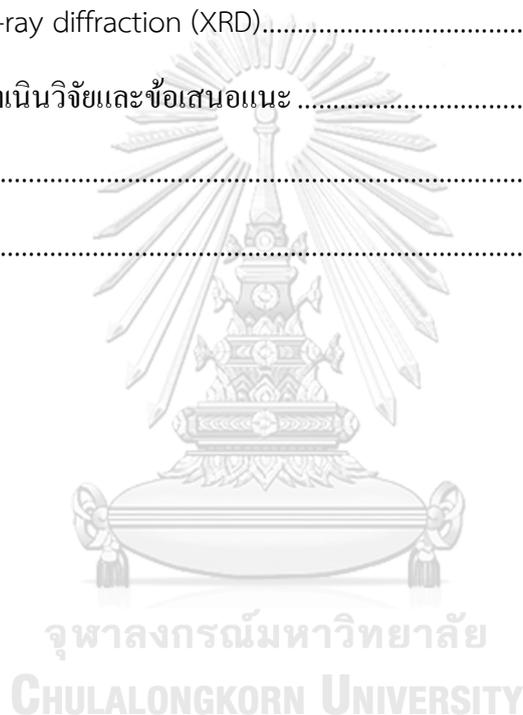
4.9 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของพื้นผิวสังกะสีก่อนและหลังผ่านปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูน
ของสังกะสี ด้วย scanning electron microscopy (SEM).....58

4.10 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของข้าวสังกะสีหลังผ่านปฏิกิริยาละลาย/พอกพูนของสังกะสี
ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD).....60

บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินวิจัยและข้อเสนอแนะ61

บรรณานุกรม63

ประวัติผู้เขียน72



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1 การตั้งค่าพารามิเตอร์ของ Electrochemical impedance spectroscopy	24
ตารางที่ 3.2 ขั้นตอนการทดสอบศักย์ไฟฟ้าของแบตเตอรี่แบบเซลล์มาตรฐานที่กระแสต่าง ๆ	24
ตารางที่ 3.3 ขั้นตอนการทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ในระยะยาวที่ความหนาแน่นกระแสต่ำ..	25
ตารางที่ 3.4 ขั้นตอนการทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ในระยะยาวที่ความหนาแน่นกระแสสูง	25



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 (a) ภาพของแบตเตอรี่พาร์เธียน (Parthian Battery) (b) การทดลองกระแสไฟฟ้าด้วยขา กบ (c) แผนภาพส่วนประกอบของ Voltage pile	5
รูปที่ 2.2 รูปภาพแสดงวิวัฒนาการของแบตเตอรี่	6
รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงส่วนประกอบแบตเตอรี่แบบปฐมภูมิ	7
รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงการทำงานของแบตเตอรี่แบบทุติยภูมิ	7
รูปที่ 2.5 กระบวนการอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน	9
รูปที่ 2.6 (a) แผนภูมิแสดงปริมาณการใช้งานของสังกะสี (b) แผนภาพแสดงปัญหาที่เกิดบนขั้ว สังกะสี	9
รูปที่ 2.7 (a) แผนภาพแสดงการเกิดนิวเคลียเอชันของสังกะสี, (b) แผนภาพอธิบายการเจริญเติบโตของ เดนไดรต์	10
รูปที่ 2.8 แผนภาพ Pourbaix ของสังกะสีที่ pH ต่างๆ	12
รูปที่ 2.9 Cyclic voltammograms ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (a) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความ เข้มข้น $Zn(CF_3SO_3)_2$ 1 โมลาร์ และ (b) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้น $ZnSO_4$ 1 โมลาร์	13
รูปที่ 2.10 (a) ความหนืดกับค่าการนำไฟฟ้าของละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(CF_3SO_3)_2$ ที่มีความเข้มข้น ต่างกัน (1-4 โมลาร์) และ (b) ความจุจากการคายประจุเทียบกับจำนวนรอบการใช้งานของ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างชนิด	16
รูปที่ 2.11 ระบบจำลองสารอิเล็กโทรไลต์และสารเติมแต่งที่ความเข้มข้นต่างๆ	17
รูปที่ 2.12 เดนไดรต์ของขั้วสังกะสีจากการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์ของเซลล์ไฟฟ้าแบบโปรงใสใน สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์	18
รูปที่ 2.13 (a) สเปกตรัมฟลูออเรสเซนซ์ของเซลล์มาตรฐาน (Zn/Zn cell) ใน สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (b) และ (c) สเปกตรัมรามานของแบตเตอรี่ สังกะสี-ไอออนแบบอินซี-ตู	18
รูปที่ 3.1 (a) ส่วนประกอบของเซลล์แบตเตอรี่แบบสมมาตร (b) เซลล์แบบปกติ และ	23

รูปที่ 3.2 เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ รุ่น CT-4008T จาก Neware	26
รูปที่ 3.3 เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่ รุ่น Interface 101E จากบริษัท Gamry	27
รูปที่ 3.4 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น Nicolet iS5 จากบริษัท Thermo fisher.....	28
รูปที่ 3.5 เครื่องรามานสเปกโตรสโคปี รุ่น Perkin Elmer Spectrum GX.....	29
รูปที่ 3.6 กล้องจุลทรรศน์ รุ่น GR340	29
รูปที่ 3.7 รูปแสดงหลักการและส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์เอกซ์เรย์โทโมกราฟีแบบรังสีซินโครตรอน.....	30
รูปที่ 3.8 (a) เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ จากบริษัท Bruker รุ่น D8 Advance.....	31
รูปที่ 3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากบริษัท JEOL รุ่น JSM-6610LV.....	32
รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ FTIR ของ (a) ขั้วสังกะสีก่อน (เส้นสีแดง) และหลังล้างขั้วสังกะสี (เส้นสีดำ) ด้วยกรดอะซิติกที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์เป็นเวลา 30 นาที.....	33
รูปที่ 4.2 แสดงปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่ความหนาแน่นกระแส (a) 0.5 (b) 1.0 (c) 2.0 และ (d) 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตรของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO ₄ ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์.....	35
รูปที่ 4.3 แสดงปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตรของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(CF ₃ SO ₃) ₂ ความเข้มข้น 1 โมลาร์.....	36
รูปที่ 4.4 แสดงปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ความเข้มข้นของพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) (a) 0.01 (b) 0.1 และ (c) 0.2 โมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO ₄ ความเข้มข้น 1 โมลาร์	37
รูปที่ 4.5 (a) แสดงปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ของระบบอิเล็กโทรไลต์ที่ปริมาณ SiO ₂ ความเข้มข้น (a) 0.1 (b) 0.5 (c) 1 (d) 5 และ (e) 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO ₄ ความเข้มข้น 1 โมลาร์.....	39

รูปที่ 4.6 แสดงปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีแบบเตอริ์แบบเซลล์สมมาตรที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ของระบบอิเล็กโทรไลต์แบบผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และ ปริมาณความเข้มข้น SiO_2 (a) 0.1 (b) 0.5 (c) 1 (d) 5 และ (e) 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์.....41

รูปที่ 4.7 แสดงปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีแบบเตอริ์แบบเซลล์สมมาตรที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ของระบบอิเล็กโทรไลต์ (a) แมงกานีส (II) ซัลเฟต (MnSO_4) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และ (b) ระบบผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และ แมงกานีส (II) ซัลเฟต ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์.....42

รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 5 เท่าของเซลล์มาตรฐานในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ความหนาแน่นกระแส (a) 0.5 (b) 1.0 (c) 2.0 และ (d) 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร44

รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 5 เท่าของเซลล์มาตรฐานในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร45

รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 5 เท่าของเซลล์มาตรฐานในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (a) PEG ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ ระบบอิเล็กโทรไลต์แบบผสมของ PEG ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และ SiO_2 ความเข้มข้น (b) 0.1 (c) 0.5 (d) 1 (e) 5 และ (f) 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร47

รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 5 เท่าของเซลล์มาตรฐานสารเติมแต่งที่ปริมาณ SiO_2 ความเข้มข้น (a) 0.1 (b) 5 (c) 1 (d) 5 และ (e) 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร49

รูปที่ 4.12 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 5 เท่าของเซลล์มาตรฐานในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (a) แมงกานีส (II) ซัลเฟต (MnSO_4) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และ (b) ระบบผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และ แมงกานีส (II) ซัลเฟต (MnSO_4) ความเข้มข้น

0.1 โมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร	51
รูปที่ 4.13 ภาพถ่ายจากเทคนิค X-ray imaging ของเซลล์มาตรฐานในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ความหนาแน่นกระแส (a) ถึง (f) 0.5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (h) ถึง (m) 1.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (n) ถึง (t) 2.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (u) ถึง (x) 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร.....	52
รูปที่ 4.14 สเปกตรัม FTIR ของเซลล์มาตรฐานในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ จำนวน 100 รอบ.....	54
รูปที่ 4.15 สเปกตรัม FTIR ของเซลล์มาตรฐานในอิเล็กโทรไลต์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ (เส้นสีดำ) สารเติมแต่ง PEG ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เส้นสีแดง) และ ระบบผสมของ PEG ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และ SiO_2 ความเข้มข้น 1 (เส้นสีน้ำเงิน) 5 (เส้นสีชมพู) และ 10 (เส้นสีเขียว) เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร (% w/v) ในสารละลายสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ (เส้นสีม่วง) ที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 100 รอบ.....	55
รูปที่ 4.16 ผลการวิเคราะห์ Raman ของเซลล์มาตรฐานหลังการทดสอบที่ความหนาแน่นกระแส (a) 1.0 (b) 2.0 (c) 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (d) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(CF_3SO_3)_2$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ และ (e) ระบบอิเล็กโทรไลต์แบบผสมของ SiO_2 ที่ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร.....	58
รูปที่ 4.17 ภาพ SEM ของพื้นผิวขั้วสังกะสีก่อนผ่านปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูน (a) ที่กำลังขยาย 100 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 2000 เท่า พื้นผิวขั้วสังกะสีหลังผ่านปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (c) ที่กำลังขยาย 100 เท่า (d) ที่กำลังขยาย 2000 เท่า ที่ปริมาณ SiO_2 ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตรในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (e) ที่กำลังขยาย 100 เท่า และ (f) ที่กำลังขยาย 2000 เท่า ที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 50 รอบ.....	59
รูปที่ 4.18 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิค XRD (a) ขั้วสังกะสีก่อนผ่านปฏิกิริยาละลาย/พอกพูน ขั้วสังกะสีหลังผ่านปฏิกิริยาละลาย/พอกพูน (b) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$	

ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (c) ที่ปริมาณ SiO_2 ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตรใน สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อ ตารางเซนติเมตร และความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 50 รอบ.....60



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

แบตเตอรี่แบบอัดประจุซ้ำได้ (Rechargeable batteries) เป็นระบบกักเก็บพลังงานเคมีไฟฟ้าที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย เช่น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา (Portable electronics) ยานยนต์ไฟฟ้า (Electric vehicles) และระบบโครงข่ายพลังงานระบบกริด (Grid energy storage) แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน เป็นแบตเตอรี่ที่ถูกนึกถึงในระดับต้น ๆ เพื่อการใช้งานดังกล่าวด้วยความหนาแน่นพลังงานต่อมวลสูงและอายุการใช้งานยาวนาน แต่ยังมีข้อจำกัดหลายด้าน เช่น ด้านความปลอดภัยเนื่องจากสามารถติดไฟได้ง่าย มีความเป็นพิษ แหล่งแร่ลิเทียมที่มีอยู่อย่างจำกัด และต้นทุนในการผลิตสูง ด้วยเหตุผลนี้จึงมีการวิจัยแบตเตอรี่ชนิดอื่นๆ เป็นระบบทางเลือก เช่น แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน แบตเตอรี่ชนิดนี้มีข้อเด่นคือแหล่งสังกะสีในธรรมชาติที่มีปริมาณมาก ราคาถูกกว่า และความเป็นพิษต่ำ เมื่อนำมาใช้เป็นขั้วจะมีความหนาแน่นของพลังงานอยู่ที่ 398 วัตต์-ชั่วโมงต่อกิโลกรัมและมีความจุเชิงปริมาตร 5,855 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อลิตร แต่ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้านั้นยังไม่ได้รับการอธิบายอย่างชัดเจนเนื่องจากมีน้ำเป็นองค์ประกอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์และได้รับการวิจัยและพัฒนาไม่มานาน เมื่อเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน [1, 2] โดยเฉพาะหลังจากแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนผ่านกระบวนการอัด-จ่ายประจุที่ขั้วสังกะสีมีผลิตภัณฑ์ชนิดใหม่ก่อตัวขึ้นบนพื้นผิว เช่น (ZnO , $Zn(OH)_2$ และ $Zn_2(OH)_2SO_4$ (ในกรณีที่ใช้ $ZnSO_4$ เป็นส่วนประกอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ) เป็นต้น) และมีโครงสร้างเดนไดรต์เกิดขึ้น ซึ่งยังไม่มีผลการศึกษาถึงตัวแปรที่ส่งผลต่อปรากฏการณ์ทั้งสอง เช่น ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และชนิดของสารเติมแต่ง [3] เทคนิคที่ใช้ในการศึกษาเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างหรือเคมีดังกล่าวได้อย่างมีประสิทธิภาพคือ เทคนิคแบบอิน-ซิตู ข้อเด่นของเทคนิคนี้คือ ไม่ต้องแยกชิ้นของแบตเตอรี่ ทำให้สามารถทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นจริงได้เลยขณะทำการอัด-จ่ายประจุ อย่างไรก็ตามเทคนิคแบบอิน-ซิตูนั้นจำเป็นจะต้องมีการออกแบบและพัฒนาเซลล์ทดสอบเฉพาะเพื่อให้สามารถทำการวิเคราะห์ที่ได้โดยมีสภาวะใกล้เคียงกับเซลล์แบตเตอรี่ใช้งานโดยทั่วไปให้มากที่สุด เพื่อประยุกต์ใช้ร่วมกับเทคนิคอื่นๆ เช่น กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง รามานสเปกโตรสโกปี และฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรสโกปี ฯลฯ [4, 5]

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 ออกแบบเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนสำหรับการวิเคราะห์เฉพาะแบบอิน-ซิทูด้วยกล้องจุลทรรศน์

1.2.2 ศึกษาผลของชนิดของเกลือในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ชนิดของสารเติมแต่ง และความเข้มข้นของสารเติมแต่งต่อการเปลี่ยนขั้วสังกะสี

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ออกแบบเซลล์แบตเตอรี่สูงใสของเซลล์สมมาตรสังกะสี (Zn/Zn cell) มาใช้วิเคราะห์แบบอิน-ซิทู ด้วยกล้องจุลทรรศน์เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างที่ขั้วสังกะสี โดยเฉพาะอย่างยิ่งโครงสร้างเดนไดรต์ ผลจากการศึกษาจะนำไปปรับปรุงและพัฒนาขั้วสังกะสีให้มีเสถียรภาพอันส่งผลต่อสมรรถนะและประสิทธิภาพในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน ตัวแปรที่ศึกษาคือชนิดของเกลือในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ชนิดของสารเติมแต่ง และความเข้มข้นของสารเติมแต่ง ชนิดของเกลือได้แก่ ซิงค์ซัลเฟต (Zinc sulfate: $ZnSO_4$) และ ซิงค์ไตรเฟลต (Zinc triflate: $Zn(CF_3SO_3)_2$) โดยกำหนดให้ความเข้มข้นของเกลืออยู่ที่ 1 โมลาร์ในน้ำซึ่งเป็นตัวทำละลายของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และมีสารเติมแต่งคือ แมงกานีส (II) ซัลเฟต (Manganese sulfate; $MnSO_4$) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์, ผงซิลิกา (Silica: SiO_2) ที่ความเข้มข้น 0.1 0.5 1 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร (% w/v) หรือ พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol: PEG) ที่ความเข้มข้น 0.01 0.1 และ 0.2 โมลาร์ และสารเติมแต่งคือ แมงกานีสซัลเฟต ($MnSO_4$), ผงซิลิกา (SiO_2) และ พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ความหนาแน่นกระแสที่ใช้คือ 0.5 1.0 2.0 และ 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร และจำนวนรอบของการอัดและจ่ายประจุคือ 10 25 50 100 และ 200 รอบวิเคราะห์ทางเคมีพร้อมกับศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างหรือเคมีของแบตเตอรี่ทั้งก่อนและหลังผ่านกระบวนการอัด-จ่ายประจุโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ รามานสเปกโทรสโกปีและฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเพื่อนำไปสู่การปรับปรุงและพัฒนาประสิทธิภาพของขั้วสังกะสีในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1.4.1 ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.4.2 จัดเตรียมอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1.4.3 ออกแบบและเตรียมเซลล์สมมาตรสังกะสี (Zn/Zn cell) สำหรับเทคนิคอิน-ซิทู

เตรียมเซลล์ไฟฟ้าโดยใช้แผ่นสังกะสีตอกเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 - 5 mm ที่ความหนา 0.1 mm จากนั้นทำการอัดเป็นแผ่นให้เรียบเสมอด้วยเครื่องอัดความดันที่ 24 MPa จากนั้นนำแผ่นสังกะสี 2 แผ่นประกบแผ่นพอลิโพรพิลีนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 - 6 mm ความหนา 2 mm และนำแผ่นสแตนเลสต่อกับแผ่นสังกะสีทั้งสองด้าน ทำการหยดสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทั้งนี้การจัดวางแผ่นสังกะสีและแผ่นพอลิโพรพิลีนอาจจะเป็นในแนวอนขานานไปกับแนวระดับปกติหรือแนวตั้งให้ตั้งฉากกับแนวระดับปกติ จากนั้นนำใส่ถุงพลาสติกใสที่ขนาด 2 x 2 cm x cm และ 3 x 3 cm x cm ทำการปิดผนึกเซลล์ด้วยเครื่องซีลสุญญากาศ ซึ่งขนาดของถุงนั้นสามารถปรับเปลี่ยนได้ตามความเหมาะสมกับการใช้งาน

1.3.4 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงชนิดอิเล็กโทรไลต์และการเติมสารตกตะกอน

- ชนิดของเกลือในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้แก่ $ZnSO_4$ และ $Zn(CF_3SO_3)_2$
- สารเติมแต่งนั่นคือ แมงกานีส (II) ซัลเฟต (Manganese sulfate; $MnSO_4$) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ , ฟอสซิลิกา (Silica: SiO_2) ที่ความเข้มข้น 0.1 0.5 1 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร (% w/v) หรือ หรือ พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol: PEG) ที่ความเข้มข้น 0.01 0.1 และ 0.2 โมลาร์

1.4.5 วิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

- หาค่าความต้านทานโดยใช้เทคนิคการวัดความต้านทานเชิงซ้อน (Electrochemical Impedance Spectroscopy) ณ มหาวิทยาลัย
- ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับเวลาเมื่อทำการอัด-จ่ายประจุแบบวนรอบด้วยการจ่ายกระแสที่ 0.5 1.0 2.0 และ 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร เป็นจำนวน 10 50 100 และ 200 รอบ (Galvanostatic Cycling)

1.4.6 ศึกษาข้อวัฏการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของขั้วสังกะสีระหว่างก่อน-หลังกระบวนการการอัด-จ่ายประจุ

- ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวขั้วสังกะสีด้วยกล้องจุลทรรศน์
- วิเคราะห์สารประกอบหรือหมู่ฟังก์ชันทางเคมีบนพื้นผิวขั้วสังกะสีด้วย รามานสเปกโตรสโกปีและฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี
- วิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง

- วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

1.4.7 วิเคราะห์ สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทราบผลของชนิดอิเล็กทรอนิกส์และสารเติมแต่งต่อข้อเส่งกะสีในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนโดยใช้การหาลักษณะเฉพาะแบบอิน-ซิฟู

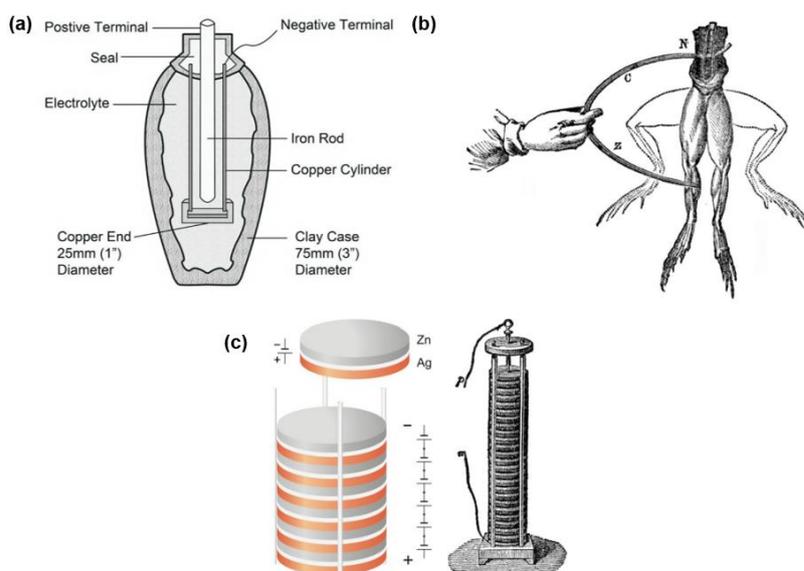


บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

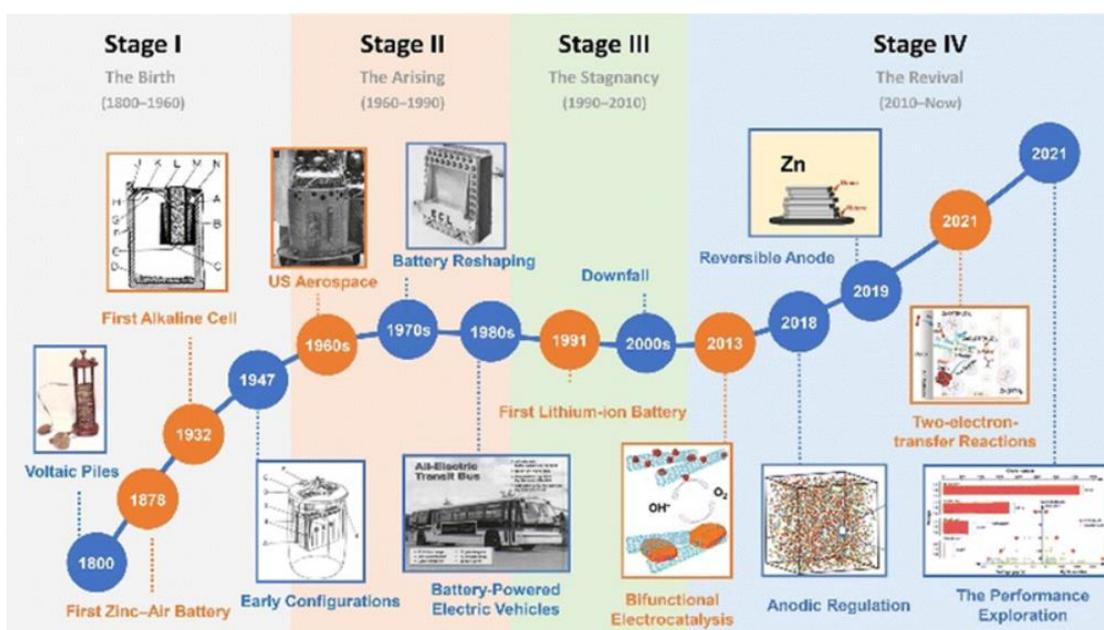
2.1 ความเป็นมาของแบตเตอรี่

แบตเตอรี่ คือ อุปกรณ์กักเก็บไฟฟ้าที่สามารถแปลงพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีโดยตรง (Electrochemical) เพื่อใช้เป็นพลังงานทดแทน ในช่วงปีค.ศ. 1983 นักโบราณคดีชาวเยอรมันค้นพบสิ่งประดิษฐ์ชิ้นหนึ่งที่ดูเหมือนจะเป็นแบตเตอรี่มีลักษณะเป็นโถทำจากดินเผา มีท่อทองแดงทรงกระบอกวางอยู่ตรงกลางและมีแท่งเหล็กจุ่มล้อมรอบไปด้วยน้ำส้มสายชู รู้จักในนาม แบตเตอรี่พาร์เธียน (Parthian Battery) ดังแสดงในรูปที่ 2.1(a) ในปีค.ศ. 1791 กัลวานี (Luigi Galvani) นักฟิสิกส์ชาวอิตาลีได้ทำการทดลองใช้โลหะต่างชนิดกันสัมผัสกับกบที่ตายแล้ว ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าในกล้ามเนื้อของขาบและทำให้ขาบกระตุก ดังรูปที่ 2.1(b) ซึ่งเรียกว่า “animal electricity” ในปีค.ศ. 1799 วอลตา (Alessandro Volta) นักเคมีชาวอิตาลีได้ทำการทดลองสร้างแบตเตอรี่ ชื่อว่า “voltaic pile” โดยอิเล็กทรอนิกส์ทำจากกระดาษที่แช่ในน้ำเกลือแยกแผ่นสังกะสีและทองแดงออกจากกันและซ้อนกันหลายชั้นจนได้กระแสไฟฟ้าคงที่และยาวนานมากขึ้น ดังรูปที่ 2.1(c) แต่ในการทดลองนี้ยังไม่ดีมากนัก เนื่องจากน้ำหนักของโลหะนั้นสามารถบิ้อัดกระดาษจนเกิดการลัดวงจรได้ [6]



รูปที่ 2.1 (a) ภาพของแบตเตอรี่พาร์เธียน (Parthian Battery) (b) การทดลองกระแสไฟฟ้าด้วยขาบ (c) แผนภาพส่วนประกอบของ Voltage pile

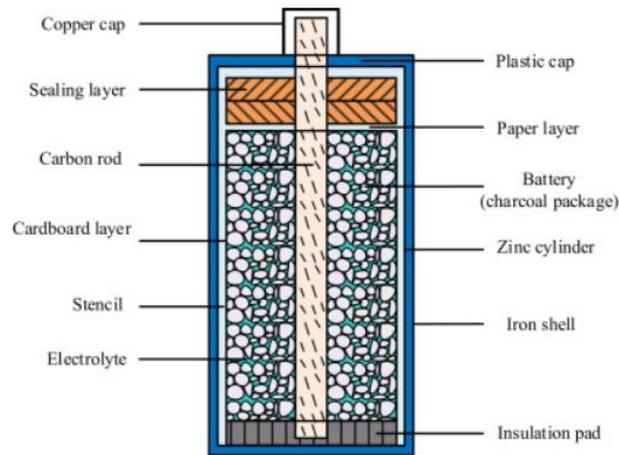
ในปีค.ศ. 1899-1990 วาลเดอร์มอร์ ยังเนอร์ (Waldemar Jungner) ได้คิดค้นแบตเตอรี่ Ni-Cd และ โทมัส เอดิสัน (Thomas Edison) คิดค้นแบตเตอรี่ Ni-Ag โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเป็นที่มาของการผลิตแบตเตอรี่ในยุคปัจจุบัน แต่เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็นเบสแก่สามารถกัดกร่อนเปลือกหุ้มทำให้เกิดก๊าซและการรั่วไหลได้ [7] ในปีค.ศ. 1986 ยามาโมโตะ และคณะได้เสนอแบตเตอรี่ Zn-MnO₂ โดยมีการศึกษาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ pH เป็นกรดอ่อนและกลางหลายชนิด ได้แก่ ZnSO₄ ZnCl₂ ZnNO₃ ZnBF₄ และ ZnSiF₆ มีรายงานสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ มีประสิทธิภาพสูงที่สุด [7] [8]



รูปที่ 2.2 รูปภาพแสดงวิวัฒนาการของแบตเตอรี่

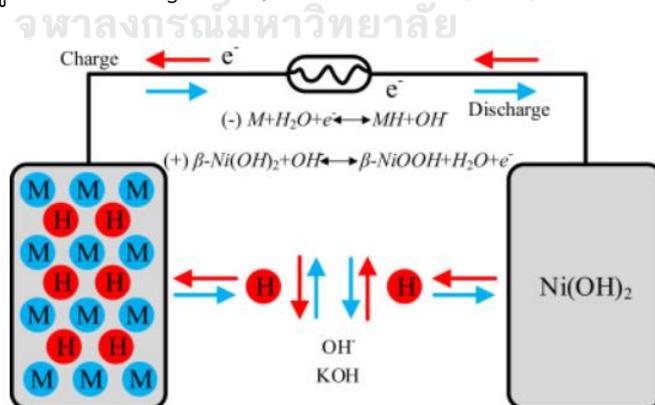
2.2 ประเภทของแบตเตอรี่

2.2.1 แบตเตอรี่แบบปฐมภูมิ (primary battery) เป็นเซลล์กัลวานิกหรือแบตเตอรี่ที่ใช้ได้ครั้งเดียวไม่สามารถนำกลับมาอัดประจุได้ ตัวอย่างเช่น แบตเตอรี่สังกะสี-คาร์บอน (Zn-C battery) แบตเตอรี่อัลคาไลน์ (Alkaline battery) แบตเตอรี่ลิเทียม (Li battery) เป็นต้น แบตเตอรี่แบบปฐมภูมินั้นสามารถกักเก็บพลังงานได้สูง ซึ่งมักใช้ในอุปกรณ์ที่สามารถพกพาได้ใช้กระแสไฟฟ้าต่ำ เช่น นาฬิกา ไฟฉาย และรีโมทคอนโทรล เป็นต้น แต่เมื่อใช้งานหมดความจุไปจะกลายเป็นขยะที่เป็นพิษต่อแวดล้อม ซึ่งมักจะไม่มีมีการแยกทิ้งเฉพาะ แต่จะปะปนไปกับขยะทั่วไป [9, 10]



รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงส่วนประกอบแบตเตอรี่แบบปฐมภูมิ

2.2.2 แบตเตอรี่แบบทุติยภูมิ (Secondary battery) เป็นแบตเตอรี่ที่สามารถนำกลับมาอัดประจุซ้ำได้หลายครั้ง เช่น แบตเตอรี่ตะกั่ว-กรด ซึ่งเป็นแบตเตอรี่แบบอัดประจุซ้ำได้ชนิดแรกที่ถูกนำมาใช้ในยานพาหนะ แต่แบตเตอรี่ตะกั่ว-กรดนั้นมีขนาดใหญ่และความหนาแน่นพลังงานต่ำ แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน ที่มีขนาดเล็กกว่าและมีความหนาแน่นพลังงานสูงกว่าจึงเป็นตัวเลือกที่ดีกว่า และได้นำมาใช้อย่างแพร่หลายในยานยนต์ อุปกรณ์ไฟฟ้า โทรศัพท์เคลื่อนที่ และคอมพิวเตอร์ เป็นต้น แต่อย่างไรก็ดีแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนมีราคาสูงกว่าแบตเตอรี่ตะกั่ว-กรดมาก นอกจากแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนแล้ว ยังมีแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนเป็นทางเลือกที่น่าสนใจและมีคุณสมบัติที่โดดเด่นคือ แหล่งรีสังกะสีมีปริมาณมากและพบได้ทั่วไปในธรรมชาติ ราคาต่ำ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และมีความจุเชิงปริมาตรทางทฤษฎีสูง (820 mAh/g หรือ 5,854 mAh/cm³) [9-11]



รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงการทำงานของแบตเตอรี่แบบทุติยภูมิ

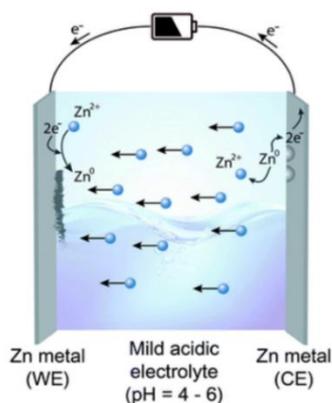
2.3 แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน โดยทั่วไปแล้วจะใช้เป็นสังกะสี ส่วนขั้วแคโทดวัสดุที่นำใช้ประกอบจะขึ้นอยู่กับการใช้งาน แต่ที่นิยมใช้คือ แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) โดยหลักการทำงานของเซลล์แบบเติมเซลล์ (Zn/MnO_2) มี 2 กระบวนการคือ กระบวนการอัด-คายประจุไฟฟ้า (charge-discharge process) โดยกระบวนการคายประจุขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) จากขั้วแอโนดและสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะเคลื่อนที่ผ่านสารละลายอิเล็กโทรไลต์กลับไปยังขั้วแคโทดดังสมการ (2.1) ขั้วแคโทดจะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน คือ ไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) จะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) เกิดเป็นปฏิกิริยา zinc intercalation ดังสมการ 2.3 ในส่วนการอัดประจุจะเกิดปฏิกิริยาผันกลับกัน [12]

กระบวนการคายประจุ	กระบวนการอัดประจุ
Anode:	Anode:
$\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	(2.1) $\text{ZnMn}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{MnO}_2 + \text{Zn}^{2+} + 2e^-$
Cathode:	(2.2)
$2\text{MnO}_2 + \text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{ZnMn}_2\text{O}_4$ (2.3)	Cathode
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}^0$ (2.4)

ในส่วนหลักการทำงานของเซลล์แบบมาตรฐาน (Zn/Zn) คือ กระบวนการคายประจุจะเกิดการละลายของสังกะสี (stripping) โดยสังกะสีจะคายอิเล็กตรอนไหลผ่านขดลวด และ ไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) จะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแคโทด (ดังสมการ 2.5) ในทางกลับกัน กระบวนการอัดประจุนั้นจะเกิดการพอกพูน (plating) ไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) ที่เคลื่อนผ่านจากอิเล็กโทรไลต์และในอิเล็กโทรไลต์จะรับอิเล็กตรอนแล้วเกิดเป็นโลหะสังกะสี (ดังสมการ 2.6) โดยขั้วแอโนดและแคโทดจะเกิดปฏิกิริยาผันกัน [13]

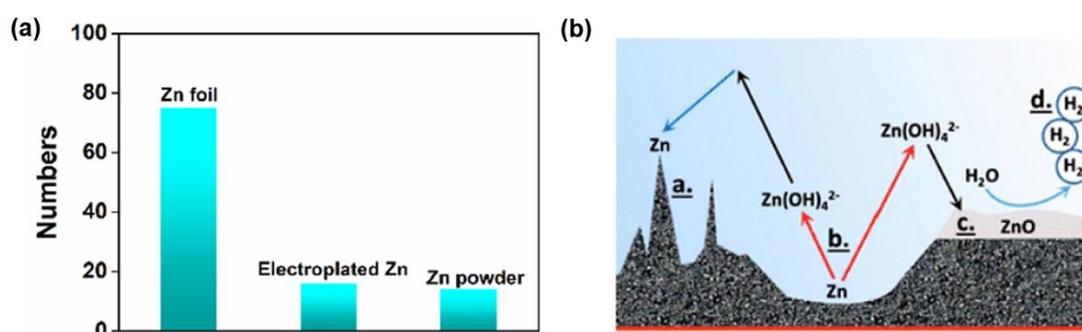
กระบวนการคายประจุ	กระบวนการอัดประจุ
Anode:	Anode:
$\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	(2.5) $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}^0$ (2.6)
Cathode:	Cathode:
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}^0$ (2.7)	$\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ (2.8)



รูปที่ 2.5 กระบวนการอัด-คายประจุของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน

2.4 ขั้วแอโนด

ในปัจจุบันโลหะที่ใช้ในขั้วแอโนดนั้นแบ่งออกเป็น 3 ประเภทหลักดังต่อไปนี้ในรูปที่ 2.6(a)
 (i) Zn foils สามารถใช้เป็นแอโนดได้โดยตรงตามความเหมาะสมการใช้งาน หรือดัดแปลงพื้นผิวเพิ่มเติมได้ (ii) Zn powders ควรทำเป็นสารละลายอิเล็กโทรดหรือสารยึดเกาะลงบนพื้นผิวที่เป็นตัวนำไฟฟ้า (เช่น Ti foils) และสามารถเติมเป็นสารนำไฟฟ้าในอิเล็กโทรไลต์ได้ (iii) Electroplated Zn เป็นการชุบตัวนำไฟฟ้าด้วยสังกะสีผ่านกระบวนการทาง ไฟฟ้ายิ่งไปกว่านั้น Zn foils ยังมีต้นทุนในการผลิตต่ำและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมแต่ก็ยังมีข้อจำกัดอยู่มาก ดังรูปที่ 2.6(b) [13] [14]

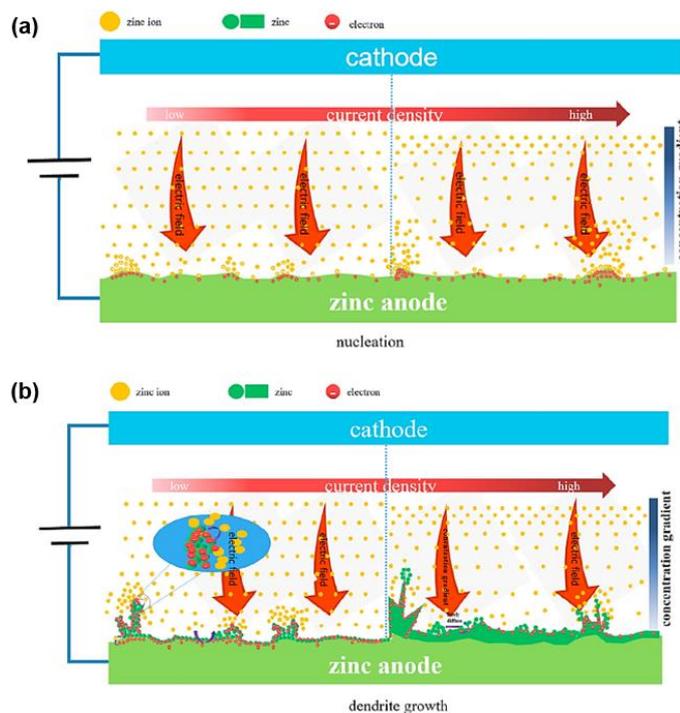


รูปที่ 2.6 (a) แผนภูมิแสดงปริมาณการใช้งานของสังกะสี (b) แผนภาพแสดงปัญหาที่เกิดขึ้นบนขั้วสังกะสี

2.4.1 การเกิดโครงสร้างเดนไดรต์

เดนไดรต์ คือ โครงสร้างที่ยื่นออกมาจากขั้วโลหะมีลักษณะแหลมคมแตกเป็นกิ่งก้านทำให้พื้นผิวขั้วนั้นไม่สม่ำเสมอ เมื่อเปรียบเทียบกับพื้นผิวโลหะปกติกับเดนไดรต์จะมีพื้นที่ผิวสูงกว่า ทำให้ปฏิกิริยากับน้ำที่เป็นส่วนประกอบหลักในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้เร็วกว่า ซึ่งการเจริญเติบโต

ของเดนไดรต์บนขั้วโลหะส่งผลก่อให้เกิดปัญหาและข้อจำกัด เช่น สังกะสีเดนไดรต์อาจจะก่อตัวขึ้นในระหว่างกระบวนการพอกพูน/ละลายของสังกะสี และอาจจะแตกหักแล้วหลุดออกส่งผลให้ปริมาณสังกะสีที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ลดลง ความจุแบตเตอรี่จึงลดลงตามไปด้วย ยิ่งไปกว่านั้นเดนไดรต์สามารถเจาะทะลุแผ่นกั้นและสัมผัสกับขั้วอีกฝั่งส่งผลให้เกิดการลัดวงจรได้ โดยรูปที่ 2.7 (a) อธิบายการเกิดนิวเคลียสของสังกะสี ในช่วงแรกไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) จะกระจายตัวบนพื้นผิวอย่างอิสระและจะเคลื่อนที่ไปดูดซับบนขั้วแอโนดเกิดรับอิเล็กตรอนเกิดเป็นนิวเคลียสของสังกะสี โดยไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) ที่กระจายตัวนั้นมักจะไปสะสมที่ตำแหน่งเดิมจนเกิดการพอกพูนสะสมของสังกะสีจนมีประจุจำนวนมากสะสมอยู่ที่ส่วนปลายเกิดเป็น active sites และก่อให้เกิดกิ่งก้านของเดนไดรต์ นอกจากนี้ความเข้มข้นของไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) ที่อยู่ใกล้ขั้วแอโนดนั้นขึ้นอยู่กับกระแสอีกด้วย โดยยิ่งกระแสสูงก็จะเกิดการละลายของไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) จำนวนมากซึ่งเอื้อต่อการเกิดเดนไดรต์ (ดังรูปที่ 2.7(b)) [15]

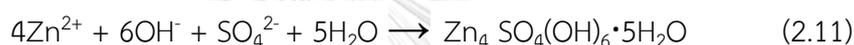


รูปที่ 2.7 (a) แผนภาพแสดงการเกิดนิวเคลียสของสังกะสี, (b) แผนภาพอธิบายการเจริญเติบโตของเดนไดรต์

2.4.2 การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของสังกะสี (Shape change)

การกัดกร่อนของสังกะสี คือ การเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาของพื้นที่ผิวอิเล็กโทรด เมื่อไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) ในอิเล็กโทรไลต์เจือจางลง ไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) ส่วนใหญ่จะย้ายไปส่วน

ปลายของนิวคลีเอต เพื่อแลกเปลี่ยนประจุก่อนซึ่งส่งเสริมการเจริญเติบโตของเดนไดรต์ และเนื่องจากสูญเสียอิเล็กตรอนส่งผลให้เกิดการก่อตัวของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเกิดชั้นฟิล์มบางที่เป็นฉนวนบนพื้นผิวขั้วโลหะสังกะสี (passivation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่ผันกลับไม่ได้ โดยสังกะสีจะถูกออกซิไดซ์เป็น $Zn(OH)_4^{2-}$ เนื่องจากสังกะสีนั้นถูกล้อมรอบด้วย OH^- และ SO_4^{2-} จากอิเล็กโทรไลต์ ก่อให้เกิดชั้นของ ZnO และ $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 5H_2O$ บนพื้นผิวขั้วสังกะสีซึ่งทำให้พื้นผิวที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ลดน้อยลงส่งผลให้ขั้วเสื่อมสภาพ และเพิ่มความต้านทานทางไฟฟ้า ส่งผลให้ความจุของแบตเตอรี่ลดลง ดังสมการ (2.5) - (2.7) [16]

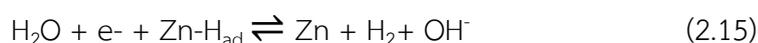


2.4.3 การเกิดก๊าซไฮโดรเจน (Hydrogen Evolution Reaction; HER)

การเกิดก๊าซไฮโดรเจน (H_2) เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ซึ่งมักจะเกิดควบคู่กับการกัดกร่อนก่อให้เกิดฟองก๊าซและเพิ่มแรงดันภายในทำให้แบตเตอรี่บวมหรือระเบิดได้ โดยสังกะสีในทางทฤษฎีพบว่ามีศักย์สมดุล (equilibrium potential) ของ Zn^{2+}/Zn จะต่ำกว่า H_2O/H_2 (ดังสมการที่ (2.8) และ (2.9) เสมอที่ pH ต่างๆ ดังแสดงในแผนภาพ Pourbaix (ดังรูปที่ 2.8) [17]

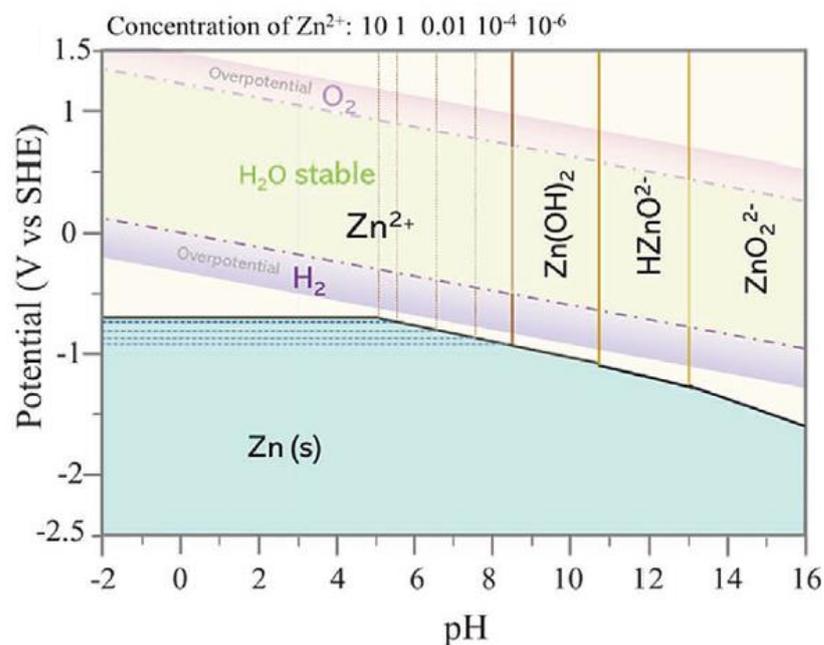


จากการพิจารณาปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ โดยกระบวนการเกิดก๊าซไฮโดรเจนสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ขั้นตอน คือ (1) Volmer step (2) Heyrovsky step หรือ Tafel step (ดังสมการที่ 2.10 - 2.12) และสมการรวมการเกิดก๊าซไฮโดรเจนดังสมการที่ 2.13



โดยที่ H_{ad} คือ adsorbed intermediate H

ปฏิกิริยาของ HER มีกระบวนการค่อนข้างซับซ้อนและหลากหลายซึ่งถือว่าเป็นปัญหาสำคัญที่เกิดขึ้นบนขั้วสังกะสี โดยสังเกตได้ว่าหากมีการใช้น้ำเป็นส่วนประกอบจะส่งผลให้น้ำในอิเล็กโทรไลต์ลดลงเมื่อมีการใช้งานแบตเตอรี่ นอกจากนี้เมื่อเวลาผ่านไปอิเล็กโทรไลต์อาจแห้งส่งผลให้อายุการใช้งานลดลงอีกด้วย [18] [19]



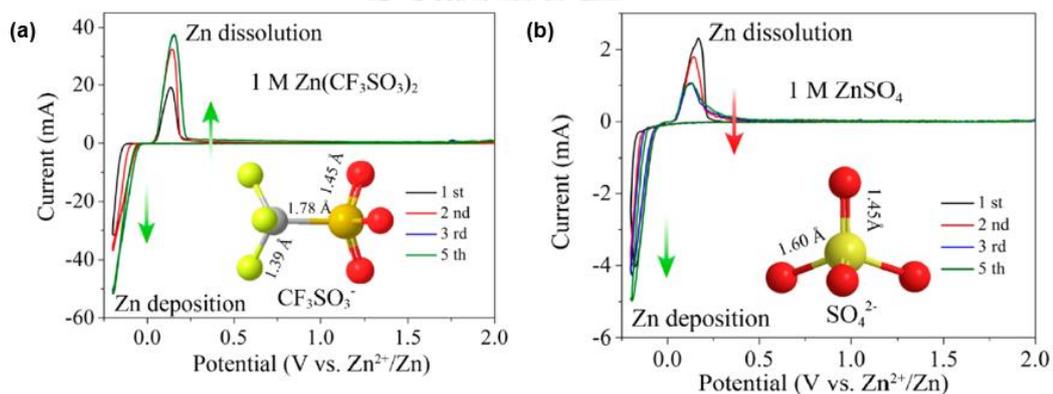
รูปที่ 2.8 แผนภาพ Pourbaix ของสังกะสีที่ pH ต่างๆ

2.5 สารละลายอิเล็กโทรไลต์ และสารเติมแต่ง

2.5.1 สารละลายอิเล็กโทรไลต์

สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีหน้าที่ ถ่ายโอนไอออนในเซลล์ไฟฟ้าและส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ส่วนต่อประสานระหว่างอิเล็กโทรไลต์กับขั้ว โดยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ควรมีค่าการนำไฟฟ้าไอออนสูง มีเสถียรภาพในระบบเปิด และมีศักย์ไฟฟ้าต่ำ ซึ่งสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำนั้นได้รับความสนใจเพราะมีต้นทุนต่ำ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และค่าการนำไฟฟ้าไอออนที่สูงมากอีกด้วย ซึ่งมีค่าตั้งแต่ 1-10 มิลลิซีเมนต์ต่อเซนติเมตร และค่า pH ของสารละลายและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนจะแตกต่างกันไปตามชนิดของเกลือต่างๆ และเป็นตัวกำหนดประสิทธิภาพของอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจาก Zn^{2+} สามารถเกิดสารประกอบกับน้ำและเกิดสารประกอบเชิงซ้อนต่างๆได้ หาก Zn^{2+}

เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับน้ำหรือไอออนลบจำนวนมากจะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนของสังกะสีลดลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ต่ำลงด้วย จากการศึกษาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnCl_2 , $\text{Zn(NO}_3)_2$, ZnSiF_6 , $\text{Zn(PF}_6)_2$ และ ZnSO_4 ซึ่ง ZnSO_4 ได้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุดและยังพบได้บ่อยในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน ในขณะที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{Zn(CF}_3\text{SO}_3)_2$ ก็ได้รับความสนใจ เนื่องจาก $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$ มีขนาดไอออนที่ใหญ่ทำให้โมเลกุลของน้ำไปล้อมรอบ Zn^{2+} ได้ยากซึ่งมีผลต่อคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและการถ่ายโอนของอิเล็กโทรไลต์ ทำให้แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น นอกจากนี้ยังมีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(TFSI)_2 ที่มีคุณลักษณะคล้ายกันคือมี TFSI⁻ มีขนาดไอออนใหญ่สามารถลดโมเลกุลของน้ำที่ล้อมรอบได้เช่นกัน แต่มีข้อจำกัดเพราะต้นทุนสูงเมื่อเทียบกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ทำให้มีการปรับปรุงสารละลายอิเล็กโทรไลต์ให้สอดคล้องกับการใช้งานและอุตสาหกรรมโดยการเติมสารเติมแต่ง [20, 21]



รูปที่ 2.9 Cyclic voltammograms ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (a) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้น $\text{Zn(CF}_3\text{SO}_3)_2$ 1 โมลาร์ และ (b) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้น ZnSO_4 1 โมลาร์

2.5.2 สารเติมแต่ง

ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนมักมีการเติมสารเติมแต่งในอิเล็กโทรไลต์เนื่องจากเป็นวิธีที่สะดวกและประหยัดซึ่งมีสารเติมแต่งหลายชนิดและได้รับการพิสูจน์ว่าสามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเดนไดรต์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ยังสามารถลดการกัดกร่อนและการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้อีกด้วย โดยสารเติมแต่งอิเล็กโทรไลต์สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ สารเติมแต่งอินทรีย์และสารอนินทรีย์ โดยสารเติมแต่งอนินทรีย์ เช่น เกลืออนินทรีย์ ได้แก่ แมงกานีส (II) ซัลเฟต (MnSO_4) ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายเนื่องจากสามารถลดการละลายของซั้วแคโทด (MnO_2) ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ และในส่วนสารเติมแต่งอินทรีย์แบ่งออกเป็น 3 ประเภท (1) สารเติมแต่งอินทรีย์โมเลกุล

ขนาดเล็ก ได้แก่ ไตรเอทิล ฟอสเฟต (TEP), ไตรเมทิล ฟอสเฟต (TMP), ไดเอทิลอีเทอร์ (ET₂O), เตระตะพอลิลาโมเนียม ไฮดรอกไซด์ (TPAH), และ ไทโอยูเรีย (TU) ซึ่งสามารถลดความหนืดของอิเล็กโทรไลต์และเพิ่มการนำไฟฟ้า (2) สารลดแรงตึงผิว ได้แก่ โซเดียมโดเดเบนซินซัลโฟเนต (SDBS), โซเดียมโดดีซิลซัลเฟต (SDS) และ เตระตะแอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์ ซัลเฟต (TBA₂SO₄) โดยสารเติมแต่งลดแรงตึงผิวจะถูกดูดซับบนพื้นผิวขั้วเพื่อสร้างฟิล์มเคลือบบนผิวขั้วทำให้พื้นผิวของขั้วสม่ำเสมอลดการเกิดเดนไดรต์ (3) สารเติมแต่งพอลิเมอร์ ได้แก่ พอลิอะคริลาไมด์ (PAM), พอลิเอทิลีนออกไซด์ (PEO) และ พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) เป็นต้น สารเติมแต่งพอลิเมอร์จะเป็นตัวประสานส่วนขั้วและอิเล็กโทรไลต์และเปลี่ยนแปลงความหนืดของอิเล็กโทรไลต์ซึ่งช่วยจำกัดการแพร่กระจายของไอออนสังกะสีได้ดี แต่สารเติมแต่งพอลิเมอร์ยังมีข้อจำกัดบางอย่างจึงมีการเติมโลหะออกไซด์ เช่น อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al₂O₃), ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO₂), แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และ ซิลิกา (SiO₂) ช่วยเพิ่มเสถียรภาพและการนำไฟฟ้า และเพื่อปรับปรุงและประสานอิเล็กโทรไลต์คอมโพสิต [22, 23]

2.6 คุณลักษณะและคำจำกัดความของแบตเตอรี่ [24, 25]

2.6.1 กระแสไฟฟ้า (Current; I)

กระแสไฟฟ้าคือ อัตราการเคลื่อนที่ของประจุไฟฟ้าในวงจร โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากจุดที่มีศักย์ไฟฟ้าต่ำไปยังศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าผ่านวัสดุตัวนำ สามารถคำนวณได้จากผลรวมของประจุที่เคลื่อนที่ผ่านหน้าตัดของตัวนำในหน่วยหนึ่งเวลา ในหน่วยแอมแปร์ (A) ดังสมการที่ 2.14 [18]

$$I = \frac{Q}{t} \quad (2.18)$$

โดย I คือ กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์; A)

Q คือ ผลรวมของประจุไฟฟ้า (คูลอมป์; C)

และ t คือ เวลา (วินาที; s)

2.6.2 ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density; i)

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า คือ อัตราส่วนของกระแสไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ เป็นปริมาณเวกเตอร์ที่มีทิศทางของสนามไฟฟ้าเป็นประจุบวก และทิศตรงข้ามกับสนามไฟฟ้าเป็นประจุลบ ดังสมการที่ 2.15

$$i = \frac{I}{A} \quad (2.19)$$

โดย i คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเมตร; A/m²)

I คือ กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์; A)

A คือ พื้นที่หน้าตัด (ตารางเมตร; m²)

2.6.3 ความจุของแบตเตอรี่ (Capacity; C)

ความจุของแบตเตอรี่สามารถจ่ายกระแสไฟฟ้าของแบตเตอรี่ โดยขึ้นอยู่กับชนิดและขนาดของแบตเตอรี่ สามารถคำนวณได้จากกฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) ดังสมการที่ 2.16

$$C = \frac{WnF}{M} \quad (2.20)$$

โดย C คือ ความจุของแบตเตอรี่ (คูลอมป์ หรือ แอมแปร์-ชั่วโมง; C or Ah)

W คือ น้ำหนัก (กรัม; g)

n คือ จำนวนอิเล็กตรอนที่ให้ในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

F คือ ค่าคงที่ฟาราเดย์ เท่ากับ 96,480 คูลอมป์

และ M คือ มวลโมเลกุล (กรัม/โมล; g/mol)

ความจุต่อพื้นที่ คือ อัตราส่วนของความจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ดังสมการ 2.17

$$Q_A = \frac{Q_C}{A} \quad (2.21)$$

โดย Q_C คือ ความจุของเซลล์ที่ใช้ทดสอบ (แอมแปร์-ชั่วโมง; Ah)

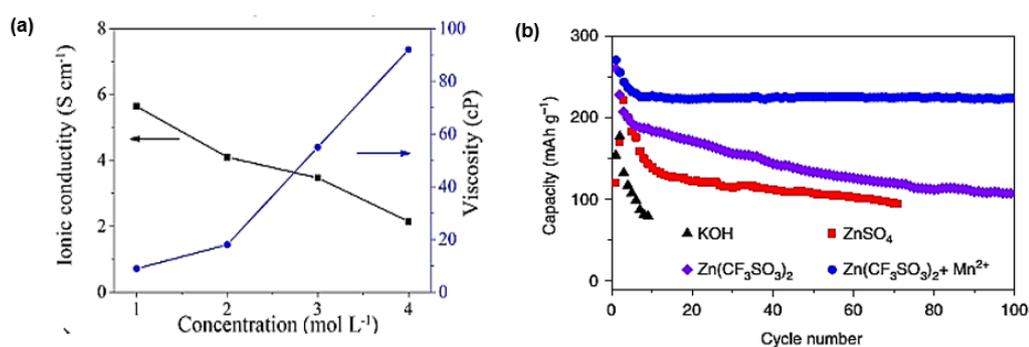
Q_A คือ ความจุต่อพื้นที่ (แอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเมตร; Ah/m²)

A คือ พื้นที่หน้าตัด (ตารางเมตร; m²)

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Zhang และคณะ ได้ทำการศึกษาโครงสร้างและความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ระหว่าง Zn(CF₃SO₃)₂ กับ ZnSO₄ ที่มีผลต่อการอัด-จ่ายประจุของแบตเตอรี่ไอออน-สังกะสี (Zn²⁺) จากรูปที่ 2.10 (a) แสดงผลของ Cycling voltammograms (CV) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(CF₃SO₃)₂ และ ZnSO₄ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ความต่างศักย์ 0.5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จะเห็นได้

ว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ นั้นเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ดีและให้ค่ากระแสสูงกว่า เนื่องจาก $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ มีขนาดไอออนใหญ่กว่าเมื่อเทียบกับ SO_4^{2-} ทำให้โมเลกุลของน้ำไปล้อมรอบไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) ได้ยากทำให้ไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) เคลื่อนที่ได้ดีขึ้น ขณะเดียวกันสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ เมื่อความเข้มข้นของ $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ เพิ่มขึ้น ค่าการนำไฟฟ้านั้นกลับลดลง อาจเนื่องมาจากความหนืดของอิเล็กโทรไลต์ที่เพิ่มขึ้นทำให้เคลื่อนที่ได้ช้าลง (ดังรูปที่ 2.10 (b)) และขณะเดียวกันเมื่อเติมสารเติมแต่ง เช่น MnSO_4 เพิ่มในอิเล็กโทรไลต์ทำให้ค่าความจุของแบตเตอรี่เพิ่มขึ้นเนื่องจาก MnSO_4 ลดการละลายของขั้วแคโทดได้ [21]



รูปที่ 2.10 (a) ความหนืดกับค่าการนำไฟฟ้าของละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ที่มีความเข้มข้นต่างกัน (1-4 โมลาร์) และ (b) ความจุจากการคายประจุเทียบกับจำนวนรอบการใช้งานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่างชนิด

Phatpasin และคณะ ได้ศึกษาการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลของอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำสำหรับสังกะสี-ไอออน โดยระบบเกลืออิเล็กโทรไลต์ที่จำลองที่ศึกษาทั้งหมด ได้แก่ ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ และ $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ ที่ความเข้มข้นต่างๆ และศึกษาสารเติมแต่งคือ MnSO_4 (ดังรูปที่ 2.11) จากผลการทดลองสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้นโมเลกุลน้ำล้อมรอบไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) ลดลง และจากผลจำลองพบว่าไอออนของ SO_4^{2-} และ $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ ในชั้นการละลายของแรกของไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) ในขณะที่ไอออนของ TFSI⁻ มีโครงสร้างขนาดใหญ่และเกาะก่ ทำให้ไม่ค่อยเกิดการรวมกลุ่มของคู่ไอออนเลยทำให้ไม่ส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของไอออน ซึ่งผลการจำลองสอดคล้องกับงานวิจัยข้างต้น [15] ยิ่งไปกว่านั้นการเติม MnSO_4 ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำให้ในระบบมีจำนวนไอออนเพิ่มมากขึ้น ส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และการรวมกลุ่มของไอออน ถ้ามีจำนวนไอออนในระบบมากแนวโน้มการรวมกลุ่มก็มีมากด้วยทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนลดลงส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้าลดลงด้วย และจากการพิจารณาค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดของแต่ละระบบสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ $1 \text{ M Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 > 1 \text{ M Zn}(\text{TFSI})_2 > 0.5 \text{ M ZnSO}_4 + 0.1 \text{ M MnSO}_4$ ทั้งหมดนี้สามารถใช้เป็นแนวทางใน

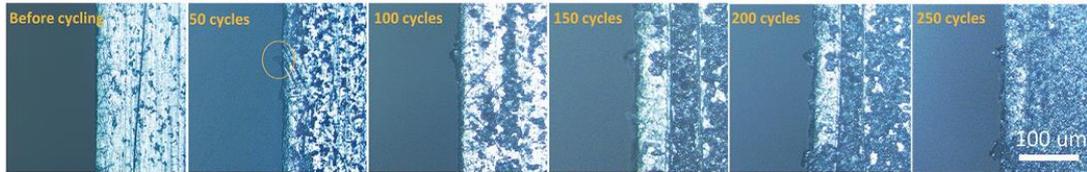
การออกแบบอิเล็กโทรไลต์ให้เหมาะสมกับการใช้งานและพัฒนาประสิทธิภาพแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน [26]

สารละลาย อิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ	ความเข้มข้น (M)	จำนวนไอออน/โมเลกุล			
		Zn ²⁺	Mn ²⁺	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
ZnSO ₄	0.1	13	0	13	7,421
	0.5	65	0	65	7,463
	1.0	130	0	130	7,411
	2.0	260	0	260	7,271
Zn(OTf) ₂	0.1	13	0	26	6,952
	0.5	65	0	130	6,449
	1.0	130	0	260	6,509
	2.0	260	0	520	5,712
Zn(TFSI) ₂	0.1	13	0	26	6,863
	0.5	65	0	130	5,987
	1.0	130	0	260	5,959
	2.0	260	0	520	4,485
ZnSO ₄ + 0.1 M MnSO ₄	0.1	13	13	26	6,958
	0.5	65	13	78	6,727
	1.0	130	13	143	6,411
	2.0	260	13	273	5,813

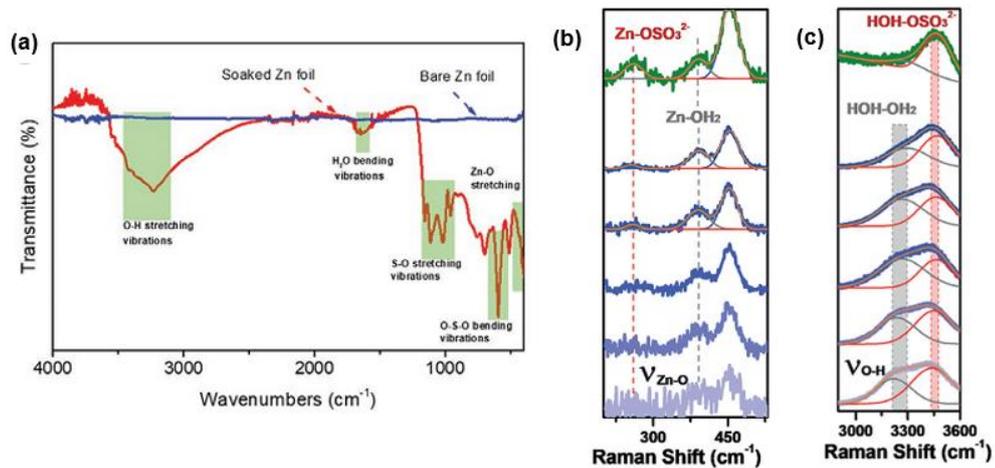
รูปที่ 2.11 ระบบจำลองสารอิเล็กโทรไลต์และสารเติมแต่งที่ความเข้มข้นต่างๆ

Junnan และคณะ ศึกษาผลของขั้วสังกะสีแบบเซลล์โปร่งใสโดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ในเซลล์แบตเตอรี่แบบสมมาตรโดยใช้กล่องจูลทรศน์พร้อมกับให้ความหนาแน่นกระแสความหนาแน่น 0.5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร จากการศึกษาประสิทธิภาพทางไฟฟ้าพบว่าเซลล์เกิดการลัดวงจรหลังจากเวลาผ่านไป 260 ชั่วโมง และจากการศึกษาจากกล่องจูลทรศน์ที่จำนวนรอบต่างๆ คือ 50 100 150 200 และ 250 รอบ (ดังรูปที่ 2.12) จะเห็นได้ว่าพื้นผิวของขั้วสังกะสีนั้นเกิดการกัดกร่อนและเริ่มเกิดเดนไดรต์ที่ 50 รอบและเมื่อ

จำนวนมากขึ้นก็เกิดการสะสมและพอกพูนของเดนไดรต์ที่จุดเดิมมากขึ้น ซึ่งเดนไดรต์ที่ถูกสะสมสามารถทิ่มแทงทะลุผ่านแผ่นกั้นไปสัมผัสกับขั้วอีกฝั่งทำให้เกิดการลัดวงจรได้ [27]



รูปที่ 2.12 เดนไดรต์ของขั้วสังกะสีจากการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์ของเซลล์ไฟฟ้าแบบโปรงใสในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ และได้ใช้เทคนิคฟูเรียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีศึกษาพื้นผิวขั้วสังกะสีหลังการใช้งานพบพิสัยสัญญาณของ Zn-O stretching (≈ 520 และ 417 เซนติเมตร⁻¹) ตรงกับสัญญาณของ ZnO บ่งบอกได้ว่าพื้นผิวของขั้วสังกะสีนั้นมีการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม นอกจากนี้เกลืออิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ สามารถเกิดเป็นสารประกอบกับน้ำได้อีกด้วย ($Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 5H_2O$) ยิ่งไปกว่านั้นเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีกลับพบพิสัยของ $Zn(OH)_2$ แต่ฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีกลับไม่พบสัญญาณ ดังนั้นจะเห็นได้ว่าเทคนิคทั้งสองนั้นส่งเสริมกันในการอธิบายการเปลี่ยนแปลงของขั้วสังกะสีได้ [27, 28]



รูปที่ 2.13 (a) สเปกตรัมฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดของเซลล์มาตรฐาน (Zn/Zn cell) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (b) และ (c) สเปกตรัมรามานของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบอินซี-ตู

Liao และคณะ ได้ทำการศึกษาเดนไดรต์ของลิเทียมในเซลล์แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนแบบมาตรฐาน (Li/Li) โดยเสนอการเติมสารเติมแต่ง SiO_2 ที่ความเข้มข้น 0.1 ถึง 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวล ในอิเล็กโทรไลต์ผสมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ LiTFS ความเข้มข้น 1 โมลาร์ และ ในสารละลายไดออกโซเลนและไดเมทเทน (DOL/DME) อัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร และ มีการเติม LiNO_3 ความเข้มข้น 2 เปอร์เซ็นต์โดยมวล จากนั้นทำการอัด-จ่ายประจุ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความจุ 4 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร พบว่า ที่ SiO_2 ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวล เซลล์แบตเตอรี่มีเสถียรภาพสูงถึง 1500 ชั่วโมง ในขณะที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่มีสารเติมแต่งที่เสถียรภาพ 560 ชั่วโมง เนื่องจากใน SiO_2 นั้นมีหมู่ไฮดรอกซิลที่มีสภาพขั้วเป็นลบจึงทำให้เกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้ากับไอออนลิเทียม (Li^+) ก่อให้เกิดชั้นเคลือบผิวแบบบางที่รอยต่อระหว่างขั้วกับอิเล็กโทรไลต์ (solid electrode interface; SEI) ทำให้การถ่ายโอนไอออนง่ายขึ้น และส่งผลให้พื้นผิวเรียบลดการเกิดเดนไดรต์ [29]

Yan และคณะ ได้เปรียบเทียบอิเล็กโทรไลต์ 2 ชนิด คือ ZnSO_4 และ Zn(TFSI)_2 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่เติมสารเติมแต่ง PEO (มวลโมเลกุล 4000 กรัมต่อโมล) ความเข้มข้น 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยมวล ที่ความหนาแน่นกระแส 1 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความจุ 1 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร พบว่า สารเติมแต่ง PEO ที่เติมลงไป ในอิเล็กโทรไลต์สามารถเปลี่ยนแปลงความสามารถการถ่ายโอนของไอออนและเสถียรภาพบริเวณรอยต่อของขั้วสังกะสีและอิเล็กโทรไลต์ได้ ที่น่าสนใจคือ PEO ที่ความเข้มข้น 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยมวลในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 มีประสิทธิภาพที่ดีกว่า ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Zn(TFSI)_2 เนื่องจาก SO_4^{2-} นั้นมีไอออนขนาดเล็กและสามารถดูดซับโมเลกุลของ PEO ได้มากกว่าทำให้สังกะสีไปพอกพูนได้ช้าและสม่ำเสมอ ทำให้พื้นผิวเรียบขึ้น ในขณะที่ TFSI ที่มีไอออนขนาดใหญ่กว่าจึงดูดซับโมเลกุล PEO ได้น้อยส่งผลกระทบต่อเสถียรภาพของไอออนสังกะสีทำให้การถ่ายโอนดีขึ้น ทำให้ความสามารถการเกิดปฏิกิริยาละลาย/พอกพูนของสังกะสีนั้นดีด้วย ดังนั้นเห็นได้ชัดว่านอกจากสารเติมแต่ง PEO นั้นช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ได้ ต้องคำนึงถึงความเหมาะสมกันด้วยของเกลืออิเล็กโทรไลต์และสารเติมแต่งด้วย [30]

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงาน

3.1 สารเคมี วัสดุอุปกรณ์ และเครื่องมือ

3.1.1 สารเคมี

- 1) กรดแอซิติค (Acetic acid; CH_3COOH ; ความบริสุทธิ์ ร้อยละ 98 เปอร์เซ็นต์; เกรดวิเคราะห์; จากบริษัท QRec)
- 2) สังกะสีแผ่นบาง (Zinc foil; ความหนา 0.1 มิลลิเมตร; ความบริสุทธิ์ 99 เปอร์เซ็นต์; เกรดวิเคราะห์; จากบริษัท China Stainless steel)
- 3) ซิงค์ไตรฟลูอโรเมทาเนซัลโฟเนต หรือ ซิงค์ไตรเฟต (Zinc trifluoromethanesulfonate or Zinc triflate; $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$; MW=363.41 กรัมต่อโมล; เกรดวิเคราะห์; จากบริษัท Sigma-aldrich)
- 4) ซิงค์ซัลเฟต เฮปตะไฮเดรต (Zinc Sulphate Heptahydrate; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; MW=287.56 กรัมต่อโมล; เกรดวิเคราะห์; จากบริษัท Kemaus)
- 4) น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
- 5) ผงซิลิกา (Silica powder; SiO_2 ; MW= 60.08 กรัมต่อโมล; เกรดการวิเคราะห์; จากบริษัท Sigma-Aldrich)
- 6) พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol; PEG; MW= 4000 กรัมต่อโมล; จากบริษัท Kemaus)
- 7) แผ่นกั้นพอลิโพรพิลีน (Polypropylene; PP; ความหนา 2 มิลลิเมตร; จากบริษัท ADPLUS 2008)
- 8) อะลูมิเนียมฟอยล์ (Aluminum foil; 0.02 มิลลิเมตร; จากบริษัท BBN tooling supply)

3.1.2 วัสดุอุปกรณ์

- 1) กระดาษขี้สาร
- 2) กระดาษเช็ดทำความสะอาด
- 3) กระบอกตวง ขนาด 5 มิลลิลิตร
- 4) ขวดสารตัวอย่าง ขนาด 15 มิลลิลิตร
- 5) ค้อน
- 6) จานเพาะเชื้อ
- 7) ซ้อนตักสาร
- 8) ปากคีบสาร
- 9) ถุงพลาสติกใสสุญญากาศ
- 10) ปีกเกอร์ ขนาด 25, 50 และ 100 มิลลิลิตร
- 11) ไมโครปิเปตช่วงปริมาตร 10 ถึง 1000 ไมโครลิตร
- 12) สารดูดความชื้น

3.1.3 เครื่องมือ

- 1) กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical Microscope) รุ่น GR3400 จากบริษัท Shodensha ที่กำลังขยาย 50, 100, 200, 400, และ 600 เท่า
- 2) เครื่องรีดแผ่น รุ่น TMAX-DG จากบริษัท TMAXCN
- 3) เครื่องกวน รุ่น C-MAG/HS7 จากบริษัท IKA
- 4) เครื่องชั่งน้ำหนักแบบละเอียด 4 ตำแหน่ง รุ่น ME204 จากบริษัท Mettler Toledo
- 5) เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ (Battery testing machine) จากบริษัท Newere ช่วงแรงดันไฟฟ้า 25 มิลลิโวลต์ ถึง 5 โวลต์ กระแส 0 ถึง 20 มิลลิแอมแปร์

- 6) เครื่องทดสอบสมบัติเคมีไฟฟ้า (Potentiostat/Galvanostat) จากบริษัท Gamry Instrument รุ่น Interface 1010E
- 7) กล้องจุลทรรศน์เอกซเรย์โทโมกราฟีแบบรังสีซินโครตรอน แหล่งกำเนิดเป็น Multipole wiggler, 2.18 Tesla
- 8) เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ จากบริษัท Bruker รุ่น D8 Advance
- 9) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)) จากบริษัท JEOL รุ่น JSM-6610LV
- 10) ตู้ดูดควัน จากบริษัท Intel Inter Marketing

3.2 วิธีการดำเนินงานวิจัย

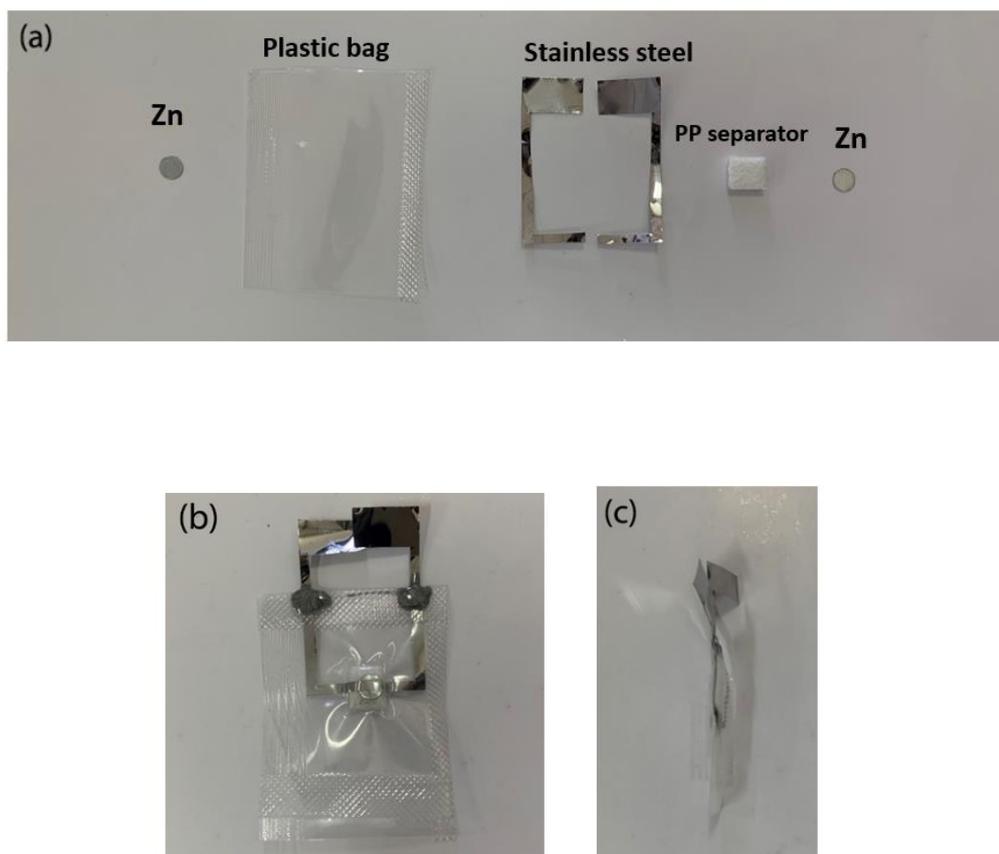
3.2.1 การออกแบบและเตรียมเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนสำหรับการวิเคราะห์แบบอิน-ซิทู

1. การเตรียมขั้วสังกะสี

นำแผ่นสังกะสีแผ่นบางมาตัดเป็นวงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 4 และ 5 มิลลิเมตรจากนั้นรีดด้วยเครื่องรีดแผ่นให้เรียบแล้วทำความสะอาดโดยแช่ขั้วสังกะสีในกรดแอสติติกความเข้มข้น 0.5 โมลาร์เป็นเวลาทั้งหมด 30 นาที (เริ่มแรกแช่ด้านหนึ่งคว่ำลงในกรด 15 นาที แล้วทำการสลับด้าน โดยคว่ำอีกด้านหนึ่งลงและแช่ทิ้งไว้อีก 15 นาที) จากนั้นล้างขั้วสังกะสีด้วยน้ำกลั่น เช็ดให้แห้ง และเก็บในถุงสุญญากาศ

2. การเตรียมเซลล์แบตเตอรี่สำหรับอิน-ซิทู

เตรียมถุงพลาสติกใสสุญญากาศขนาด 2x2 และ 3x3 เซนติเมตรและตัดแผ่นกั้นพอลิพรพีลีนให้มีขนาดใกล้เคียงกับขั้วสังกะสีจากนั้นประกอบเซลล์แบตเตอรี่ 2 แบบ คือ แบบปกติ (ดังรูปที่ 3.1 (b)) และแบบมุมมองด้านข้างสำหรับการวิเคราะห์แบบอิน-ซิทู ดังรูปที่ 3.1 (c)



รูปที่ 3.1 (a) ส่วนประกอบของเซลล์แบตเตอรี่แบบสมมาตร (b) เซลล์แบบปกติ และ (c) เซลล์แบบมุมมองด้านข้าง

3.2.2 การเตรียมอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ

เตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซิงค์ซัลเฟตที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ในกรณีมีสารเติมแต่ง ได้แก่ ผงซิลิกาที่ความเข้มข้น 0.5 1 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร หรือของผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไกลคอลความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ กับผงซิลิกาความเข้มข้น 0.5 1 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร และแมงกานีส (II) ซัลเฟตที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ หรือของผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไกลคอลความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ กับแมงกานีส (II) ซัลเฟตที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์

3.2.3 การทดสอบแบตเตอรี่โดยวิธี Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

ต่อเซลล์ที่เตรียมได้จาก 3.2.1 เข้ากับเครื่องทดสอบคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่จากนั้นตั้งค่าในโปรแกรม Gamry framework ตามตารางที่ 3.1 บันทึกผลการทดลองและนำไปวิเคราะห์

ตารางที่ 3.1 การตั้งค่าพารามิเตอร์ของ Electrochemical impedance spectroscopy

พารามิเตอร์	ค่าที่ตั้ง
ความถี่สูงสุด (Hz)	1,000,000
ความถี่ต่ำสุด (Hz)	0.01
ขนาดการแกว่งของความต่างศักย์ (V)	0.005

ตารางที่ 3.2 ขั้นตอนการทดสอบศักย์ไฟฟ้าของแบตเตอรี่แบบเซลล์มาตรฐานที่กระแสต่าง ๆ

ลำดับ	ขั้นตอน	ความหนาแน่นกระแส (mA·cm ⁻²)	ความจุ (mAh·cm ⁻²)
1	พัก 30 นาที		
2	คายประจุ	0.5	2
3	อัดประจุ	0.5	2
4	ทำซ้ำรอบที่ 2-3 จำนวน 5 รอบ		
5	คายประจุ	1	2
6	อัดประจุ	1	2
7	ทำซ้ำรอบที่ 5-6 จำนวน 5 รอบ		
8	คายประจุ	2	2
9	อัดประจุ	2	2
10	ทำซ้ำรอบที่ 8-9 จำนวน 5 รอบ		
11	คายประจุ	4	2
12	อัดประจุ	4	2
13	ทำซ้ำรอบที่ 11-12 จำนวน 5 รอบ		

หมายเหตุ พื้นที่ของขั้วสังกะสีมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 4 มิลลิเมตร

ตารางที่ 3.3 ขั้นตอนการทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ในระยะเวลาที่ความหนาแน่นกระแสต่ำ

ลำดับ	ขั้นตอน	ความหนาแน่นกระแส ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	ความจุ (mAh/cm^2)
1	พัก 30 นาที		
2	คายประจุ	0.5	2
3	อัดประจุ	0.5	2
4	ทำซ้ำวนรอบที่ 2-3 จำนวน 200 รอบ		

ตารางที่ 3.4 ขั้นตอนการทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ในระยะเวลาที่ความหนาแน่นกระแสสูง

ลำดับ	ขั้นตอน	ความหนาแน่นกระแส ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	ความจุ (mAh/cm^2)
1	พัก 30 นาที		
2	คายประจุ	4	2
3	อัดประจุ	4	2
4	ทำซ้ำวนรอบที่ 2-3 จำนวน 200 รอบ		

หมายเหตุ พื้นที่ของขั้วสังกะสีมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 4 มิลลิเมตร

3.5 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

3.5.1 เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ (Battery tester) รุ่น CT-4008T-5V20mA จากบริษัท Neware

เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ เป็น เครื่องทดสอบที่มีแปดช่องสัญญาณเพื่อวิเคราะห์เซลล์ที่มีช่วงแรงดันไฟฟ้า 25 มิลลิโวลต์ ถึง 5 โวลต์ กระแส 0 ถึง 20 มิลลิแอมแปร์ แต่ละช่องของเครื่องทดสอบแบตเตอรี่มีแหล่งจ่ายกระแสและแรงดันคงที่ซึ่งสามารถตั้งค่าและควบคุมได้ผ่านโปรแกรม BTS Client 8.0 โดยสามารถทดสอบแบตเตอรี่ได้ทั้งแบบเซลล์มาตรฐานและแบบเต็มเซลล์ ทั้งยังสามารถหาความจุและอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ได้อีกด้วย [31]



รูปที่ 3.2 เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ รุ่น CT-4008T จาก Neware

3.5.2 เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่ (Potentiostat/Galvanostat/ZRA) รุ่น Interface 101E จากบริษัท Gamry

เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่ เป็นเครื่องควบคุมศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาเคมีของตัวอย่างด้วยฟังก์ชันดิจิทัล วงจรรับข้อมูลความเร็วสูง สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat) และกัลวานอสแตท (Galvanostat) สำหรับการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งทำโดยการกระแสไฟฟ้าหรือความต่างศักย์ไฟฟ้าแก๊ซขึ้นงาน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า จากนั้นก็จะนำค่าความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นมาวิเคราะห์ค่าต่างๆ ทางไฟฟ้าได้ อาทิเช่น ค่าความต้านทาน (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) และ ไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry, CV) [32]



รูปที่ 3.3 เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่ รุ่น Interface 101E จากบริษัท Gamry

3.5.3 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) รุ่น Nicolet iS5 จากบริษัท Thermo fisher

เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีอาศัยการสั่นของโมเลกุล (Vibration) ของสารช่วงดูดกลืนแสงคลื่นเลขคลื่น (Wavenumber) เท่ากับ 12800 ถึง 10 เซนติเมตร⁻¹ เมื่อสารตัวอย่างดูดกลืนรังสีช่วงอินฟราเรดกลางคือช่วงเลขคลื่น 200-4000 เซนติเมตร⁻¹ จะเกิดแทรนซิชันการสั่นและการหมุนของโมเลกุล ซึ่งการสั่นนี้จะทำให้ทราบชนิดของหมู่เช่น คาร์บอนิล หมู่ไฮดรอกซิล หมู่ออกไซด์ เป็นต้น อีกทั้งเทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งของแข็ง ของเหลว และก๊าซในด้านเชิงคุณภาพและปริมาณ ซึ่งเทคนิคนี้สามารถนำอุปกรณ์เสริมมาต่อเพื่อใช้วิเคราะห์ได้หลากหลาย ไม่ว่าจะเป็น Attenuated total reflectance (ATR), Transmission cell และ Flow through transmission cell สามารถวิเคราะห์ของแข็งหรือผงที่มีปริมาณน้อย ความไวสูง มีประสิทธิภาพในการแยกสารง่ายต่อการวิเคราะห์ [33]



รูปที่ 3.4 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น Nicolet iS5 จากบริษัท Thermo fisher

3.5.4 เทคนิครามานสเปกสโคปี (Raman spectroscopy) รุ่น Perkin Elmer Spectrum GX มีแหล่งกำเนิดแสงเป็น Neodymium Yttrium Aluminium Garnet

เทคนิครามานสเปกโตรสโคปีเป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุลจะมีหลักการพิจารณา คือ Rotation และ Vibration และอาศัยหลักการกระเจิงแสง (Raman scattering) โดยพลังงานของโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นจะเกิดการสั่นและหมุนของโมเลกุลออกมา พลังงานที่คายออกมา อาจจะมีมากกว่าหรืออาจมีน้อยกว่าพลังงานตอนที่ถูกกระตุ้นขึ้นอยู่กับกรณีในการปรับตั้งเครื่องมือ เครื่องมือนี้มี detector เป็นตัววัดความถี่ของการกระเจิงเรียกว่า Raman scattering โดยที่ต้นกำเนิดพลังงานที่จะให้โมเลกุลจะต้องเป็น monochromatic radiation ซึ่งโมเลกุลที่ได้รับพลังงานเข้าไป แล้วถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นแล้วคายพลังงานออกมาในรูปแบบของโฟตอนแล้ว คายพลังงานออกมา ในรูปแบบ Stokes transition และ Anti-Stokes Transition ซึ่งการสั่นหรือหมุนดังกล่าวนี้จะเป็นค่าเฉพาะของพันธะเคมีภายในโมเลกุลของสารแต่ละชนิด ซึ่งสามารถบ่งชี้คุณสมบัติต่างๆของสารนั้น [34]



รูปที่ 3.5 เครื่องรามานสเปกโตรสโคปี รุ่น Perkin Elmer Spectrum GX

3.5.5 กล้องจุลทรรศน์ (Optical Microscope) รุ่น GR3400 จากบริษัท Shodensha ที่กำลังขยาย 50, 100, 200, 400, และ 600 เท่า

กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพราไลซ์ที่มีช่องมองภาพคู่และสามารถติดตั้งกับกล้องสำหรับถ่ายภาพ มีแท่นปรับระยะเพื่อกำหนดมุมมองที่เหมาะสมทั้งในแนวระนาบและภาพตัดขวาง โดยเลนส์ที่ใกล้วัตถุจะสร้างภาพจริงแบบหัวกลับที่มีขนาดขยายและไปตกกระทบบที่เลนส์ตาทำให้เกิดภาพเสมือนจริงหัวกลับทำให้ตามองเห็นภาพได้ชัดเจนและสามารถมองเห็นวัตถุขนาดเล็กได้ โดยกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้นั้นเหมาะสำหรับงานโลหะวิทยาสามารถวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพ และสามารถประยุกต์ใช้กับเครื่องมือได้หลากหลาย [35]

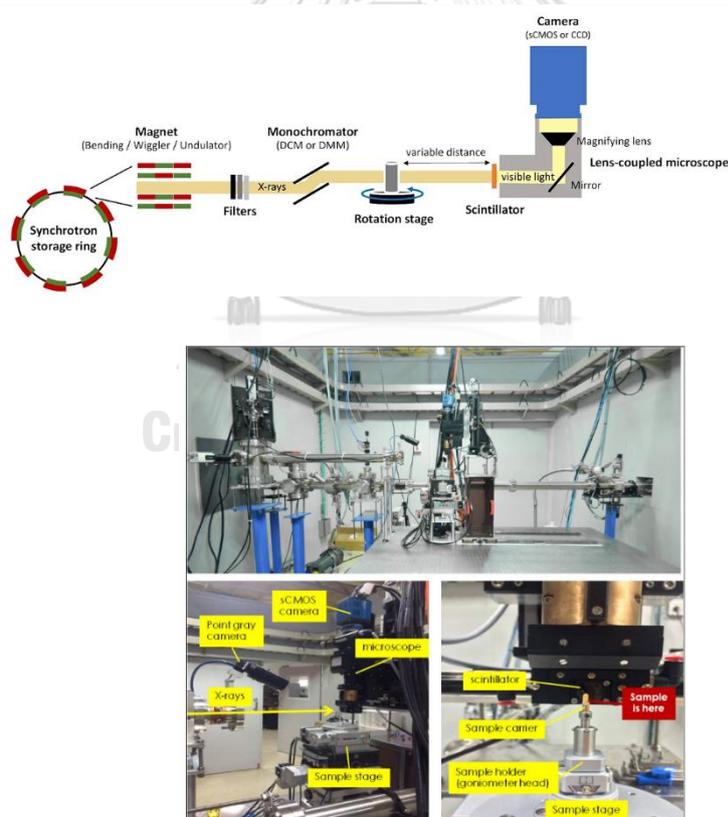
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 3.6 กล้องจุลทรรศน์ รุ่น GR340

3.5.6 กล้องจุลทรรศน์เอกซ์เรย์โทโมกราฟีแบบรังสีซินโครตรอน (Synchrotron radiation X-ray tomographic microscopy; XTM) มีแหล่งกำเนิดเป็น Multipole wiggler, 2.18 Tesla

เทคนิคการถ่ายภาพเอกซ์เรย์คอมพิวเตอร์ 3 มิติระดับจุลภาคด้วยเอกซ์เรย์พลังงานจากแหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอน เป็นเทคนิคที่ให้ผลวิเคราะห์ในรูปแบบภาพตัดขวางของตัวอย่างที่บ่งแสงได้โดยไม่ทำลายตัวอย่าง สามารถนำไปวิเคราะห์คุณลักษณะและโครงสร้างได้ ซึ่งคล้ายหลักการทำ CT scan (Computed Tomography) เมื่อมีวัตถุเข้าไปในเครื่องเอกซ์เรย์แล้วเครื่องจะหมุนรอบๆ วัตถุไปที่ละนิดจนครบ 180° จนได้ภาพถ่ายหลายๆภาพซ้อนกันแล้วภาพเหล่านี้จะถูกนำไปสร้างใหม่ด้วยโปรแกรม เพื่อสร้างภาพ 3 มิติ แต่ในทางกลับกันกรณีของซินโครตรอนวัตถุจะหมุนรอบๆแทน ดังรูปที่ 3.7 [36]



รูปที่ 3.7 รูปแสดงหลักการและส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์เอกซ์เรย์โทโมกราฟีแบบรังสีซินโครตรอน

3.5.7 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer; XRD) จากบริษัท Bruker รุ่น D8 Advance ประเทศสหรัฐอเมริกา

การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เป็นเทคนิคในการศึกษาโครงสร้างผลึกโดยผลึกจะขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของไอออน อะตอม ซึ่งผลึกของสารแต่ละชนิดจะมีโครงสร้างอะตอมที่เฉพาะ โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะเกิดก็ต่อเมื่อลำแสงรังสีเอ็กซ์นั้นตกกระทบพื้นผิวหน้าของผลึก โดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีแล้วเกิดการเลี้ยวเบนบางส่วน ซึ่งจะกระจัดกระจายและบางส่วนจะทะลุผ่านลงไปผิวผลึกทั้งสอง เกิดเป็นรูปแบบตามสมการกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังสมการที่ 3.1 โดยในงานวิจัยนี้ใช้วิเคราะห์ด้วยความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์ชนิด $\text{Cu K}\alpha$ ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5418 อังสตรอม (\AA) กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ แรงดันไฟฟ้า 40 กิโลวัตต์ อัตราการสแกน 5 องศาต่อนาที และมุมการเลี้ยวเบน (2θ) ช่วง 10 ถึง 80 องศา ดังรูปที่ 3.7 (a) [37]



รูปที่ 3.8 (a) เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ จากบริษัท Bruker รุ่น D8 Advance

กฎของแบรกก์ (Bragg's law)

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

โดย d คือ ช่องระยะห่างระหว่างระนาบชนิดเดียวกัน (d -spacing) หน่วย อังสตรอม

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (wavelength) หน่วย อังสตรอม

n คือ อันดับของการสะท้อน (order of reflection)

θ คือ มุมของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบกับระนาบผลึก (angle between the x-ray and lattice plane) หน่วย องศา

3.5.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)
จากบริษัท JEOL รุ่น JSM-6610LV

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นเทคนิคที่มีความละเอียดสูง สามารถวิเคราะห์วัตถุที่มีขนาดเล็กได้ถึงระดับนาโนเมตร ซึ่งภาพที่ได้จะเป็นภาพ 3 มิติ มักนำมาตรวจสอบลักษณะพื้นผิวภายนอกของวัสดุ โดยอาศัยหลักการการคราดลำแสงอิเล็กตรอนไปบนผิววัสดุ จากนั้นอิเล็กตรอนดังกล่าวจะกระทบกับพื้นผิวของวัสดุที่ประกอบไปด้วยอะตอมต่าง ๆ แล้วจะปล่อยสัญญาณที่สามารถไปประมวลผลและให้ข้อมูลออกมาเป็นภาพ โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าในการทดสอบ 15 กิโลวัตต์ที่กำลังขยาย 10000 เท่า



รูปที่ 3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากบริษัท JEOL รุ่น JSM-6610LV

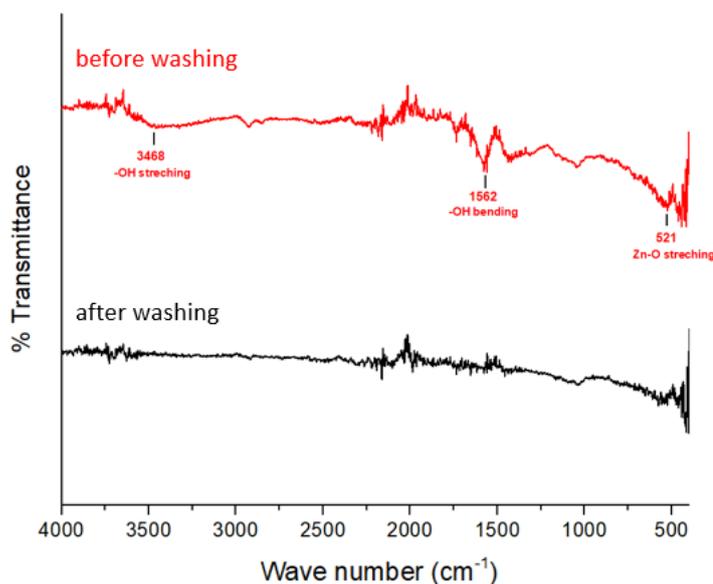
บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 การทดสอบคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของส่วนประกอบแบดเตอร์ก่อนการทดสอบทางเคมีไฟฟ้า

4.1.1 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพของข้าวสังกะสี

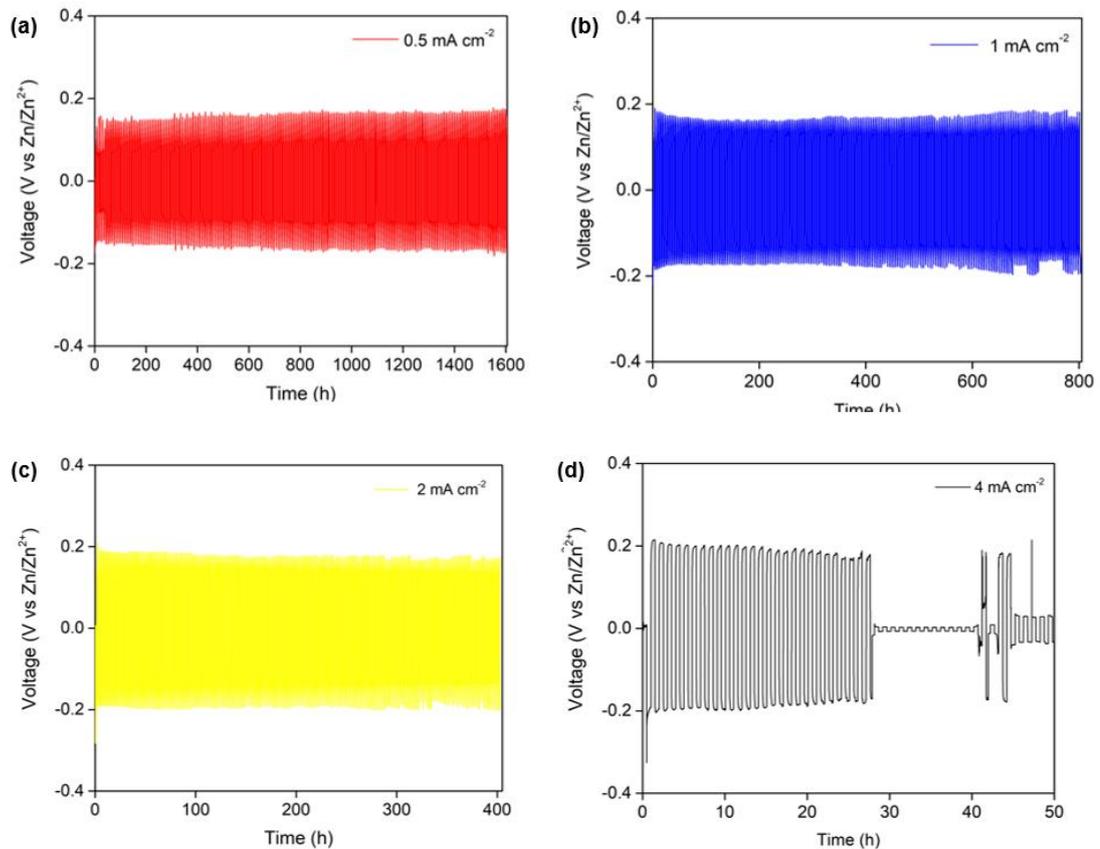
จากการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของข้าวสังกะสีโดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด (FTIR) ดังรูปที่ 4.1 (a) แสดงผลการวิเคราะห์ของข้าวสังกะสีก่อนและหลังล้างด้วย CH_3COOH (aq) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ พบว่า ข้าวสังกะสีก่อนล้าง มีสัญญาณพีคของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ขนาดเล็ก ที่ความยาวคลื่น 521 cm^{-1} และยังพบสัญญาณพีคที่ 3468 และ 1562 cm^{-1} ตรงกับสัญญาณของ -OH stretching และ -OH bending ตามลำดับ ผลดังกล่าวนี้สอดคล้องกับองค์ประกอบของ ซิงค์ไฮดรอกไซด์ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ โดยทั้งสองอาจเกิดจากแผ่นสังกะสีที่ถูกออกซิไดซ์ในระหว่างการเก็บรักษา แต่เมื่อพิจารณาข้าวสังกะสีหลังล้าง พบว่า สัญญาณพีคทั้งหมดนั้นลดลงอย่างชัดเจนบ่งบอกได้ว่าการล้างด้วย CH_3COOH (aq) ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ เป็นเวลา 30 นาที สามารถกำจัด ZnO และ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ทำให้ข้าวสังกะสีนั้นบริสุทธิ์ขึ้น



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ FTIR ของ (a) ข้าวสังกะสีก่อน (เส้นสีแดง) และหลังล้างข้าวสังกะสี (เส้นสีดำ) ด้วยกรดอะซิติกที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์เป็นเวลา 30 นาที

4.2 การศึกษาผลของชนิดของเกลืออิเล็กโทรไลต์ต่อปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีที่ขั้วสังกะสีด้วยเซลล์แบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร

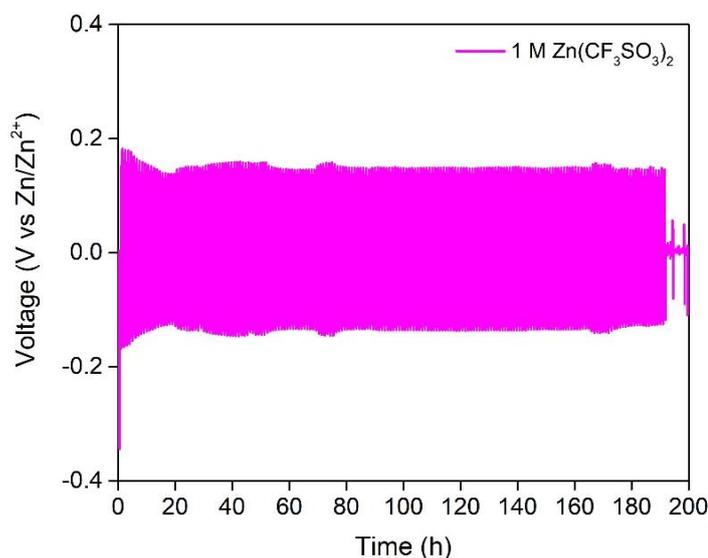
จากการทดสอบด้วยแบตเตอรี่แบบสมมาตรในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ โดยใช้ความหนาแน่นกระแสต่างกัน ได้แก่ 0.5 1.0 2.0 และ 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และกำหนดให้ความจุมีค่า 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ดังรูปที่ 4.1 (a) จะเห็นได้ว่าที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 1.0 และ 2.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร แบตเตอรี่มีอายุการใช้งาน 1600 800 และ 400 ชั่วโมง ซึ่งเทียบเท่ากับ 200 รอบของปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสี กล่าวได้ว่าที่ความหนาแน่นกระแสน้อยกว่าหรือเท่ากับ 2.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ค่าความต่างศักย์อันเนื่องมาจากปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีที่ขั้วสังกะสีมีความเสถียรภาพหรือค่าคงที่ แสดงถึงเซลล์แบตเตอรี่สามารถทำงานได้และไม่เกิดการลัดวงจร ในทางกลับกันที่ความหนาแน่นกระแสสูงกว่า 2.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร หรือ 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เซลล์แบตเตอรี่ให้ค่าความต่างศักย์เกือบเท่ากับศูนย์ หลังจากทำงานได้ในระยะหนึ่ง (ชั่วโมงที่ 30) แสดงให้เห็นว่าที่ความหนาแน่นกระแสนี้ เซลล์แบตเตอรี่มีเสถียรภาพต่ำ ปรากฏการณ์ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้า เกิดการลดลงกะทันหันจนเกือบเป็นศูนย์นี้ (ดังรูปที่ 1(d)) เป็นลักษณะเฉพาะของพอกพูนของเดนไดรต์ที่มีขนาดใหญ่จากขั้วสังกะสีฝั่งหนึ่งจนสามารถทะลุแผ่นกั้นพอลิโพรพิลีนและไปสัมผัสกับขั้วอีกฝั่งหนึ่ง เกิดเป็นเส้นทางที่มีความต้านทานไฟฟ้าต่ำ การไหลของอิเล็กตรอนหรือกระแสจึงเกิดที่โครงสร้างเดนไดรต์นี้ ทำให้ปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีไม่สามารถเกิดขึ้นได้ ส่งผลให้เซลล์แบตเตอรี่ไม่สามารถทำงานต่อไปได้หรือเกิดการลัดวงจรนั่นเอง



รูปที่ 4.2 แสดงปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีแบบเซลล์สมมาตรที่ความหนาแน่นกระแส (a) 0.5 (b) 1.0 (c) 2.0 และ (d) 4.0 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมป์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตรของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์

ในทางกลับกันสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ความหนาแน่นกระแสสูง 4.0 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร มีประสิทธิภาพสูงถึง 190 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.3 เมื่อเปรียบเทียบกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ บ่งบอกได้ว่ามีความสามารถในการละลาย/พอกพูนของสังกะสีได้ดี เนื่องจาก $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ มีขนาดไอออน (CF_3SO_3^-) ที่ใหญ่ทำให้โมเลกุลของน้ำไปล้อมรอบไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) ได้ยากส่งผลต่อคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและการถ่ายโอนของอิเล็กโทรไลต์ ทำให้แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น [1] ในช่วง 25-35 ชั่วโมง พบว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ มีค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำลงเท่ากับ 2 มิลลิโวลต์ ซึ่งอาจเกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้บนขั้วสังกะสี โดยเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) ทำให้เคลื่อนที่ได้ยากขึ้น จากการเปรียบเทียบผลของชนิดเกลืออิเล็กโทรไลต์ พบว่า สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ นั้นมีประสิทธิภาพแย่มากที่สุดที่กระแสสูงลาร์ ที่ความหนาแน่นกระแสสูง

4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ด้วยเหตุนี้จึงสนใจนำอิเล็กโทรไลต์มาปรับปรุงด้วยการเติมสารเติมแต่งให้มีประสิทธิภาพดีขึ้น [21]



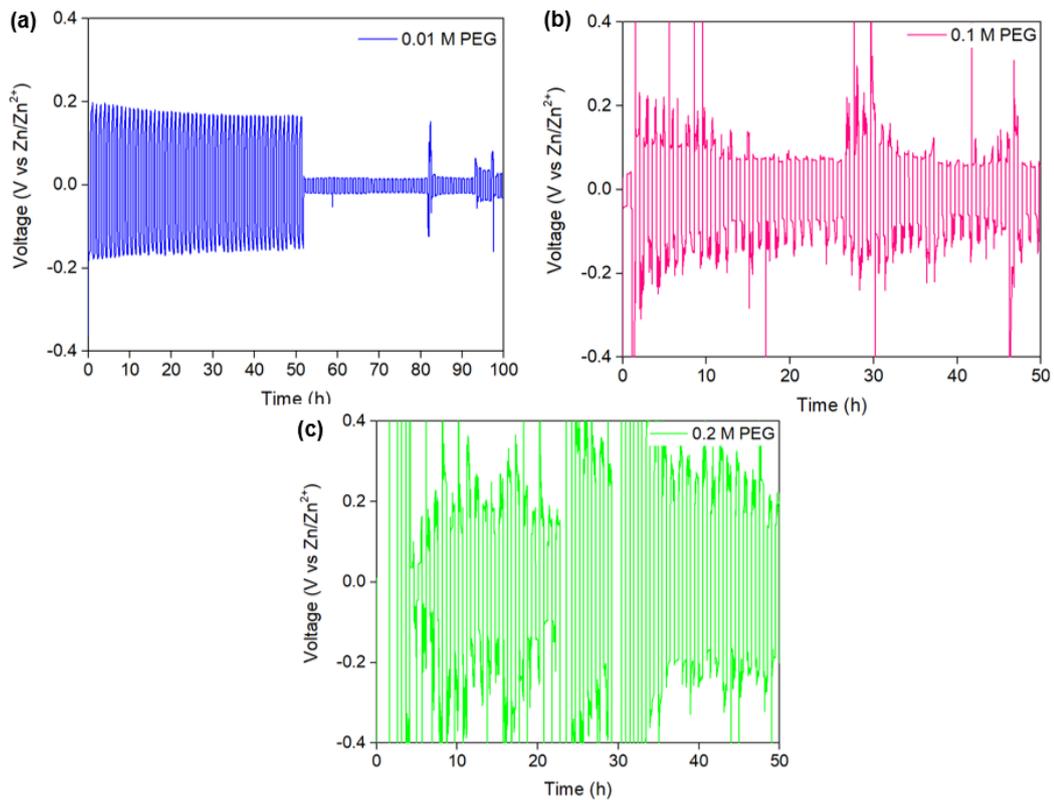
รูปที่ 4.3 แสดงปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีแบบเซลล์สมมาตรที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(CF_3SO_3)_2$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์

4.3 การศึกษาผลของชนิดของสารเติมแต่งต่อปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีที่ขั้วสังกะสีด้วยเซลล์แบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตร

จากผลการทดลองข้างต้นจะเห็นได้ว่าเดนไดรต์ขบกัดตัวที่ความหนาแน่นกระแสสูง 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เนื่องจากเกิดความเร่งของการกัดตัวของเดนไดรต์ได้โดยไอออนสังกะสี (Zn^{2+}) ในอิเล็กโทรไลต์จะลดลงและสะสมตัวอยู่บนผิวขั้วแอโนด [2-5] ดังนั้นที่ความหนาแน่นกระแสสูง 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรจึงเหมาะกับการศึกษาและการออกแบบอิเล็กโทรไลต์ให้เหมาะสมที่สุด เพื่อลดการกัดตัวของเดนไดรต์และเพิ่มประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษารวมสารเติมแต่ง ได้แก่ พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ผงซิลิกา (SiO_2) แมงกานีส (II) ซัลเฟต ($MnSO_4$) และระบบผสมของ พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) กับ ผงซิลิกา (SiO_2) และ พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) กับ แมงกานีส (II) ซัลเฟต ($MnSO_4$)

4.3.1 พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG)

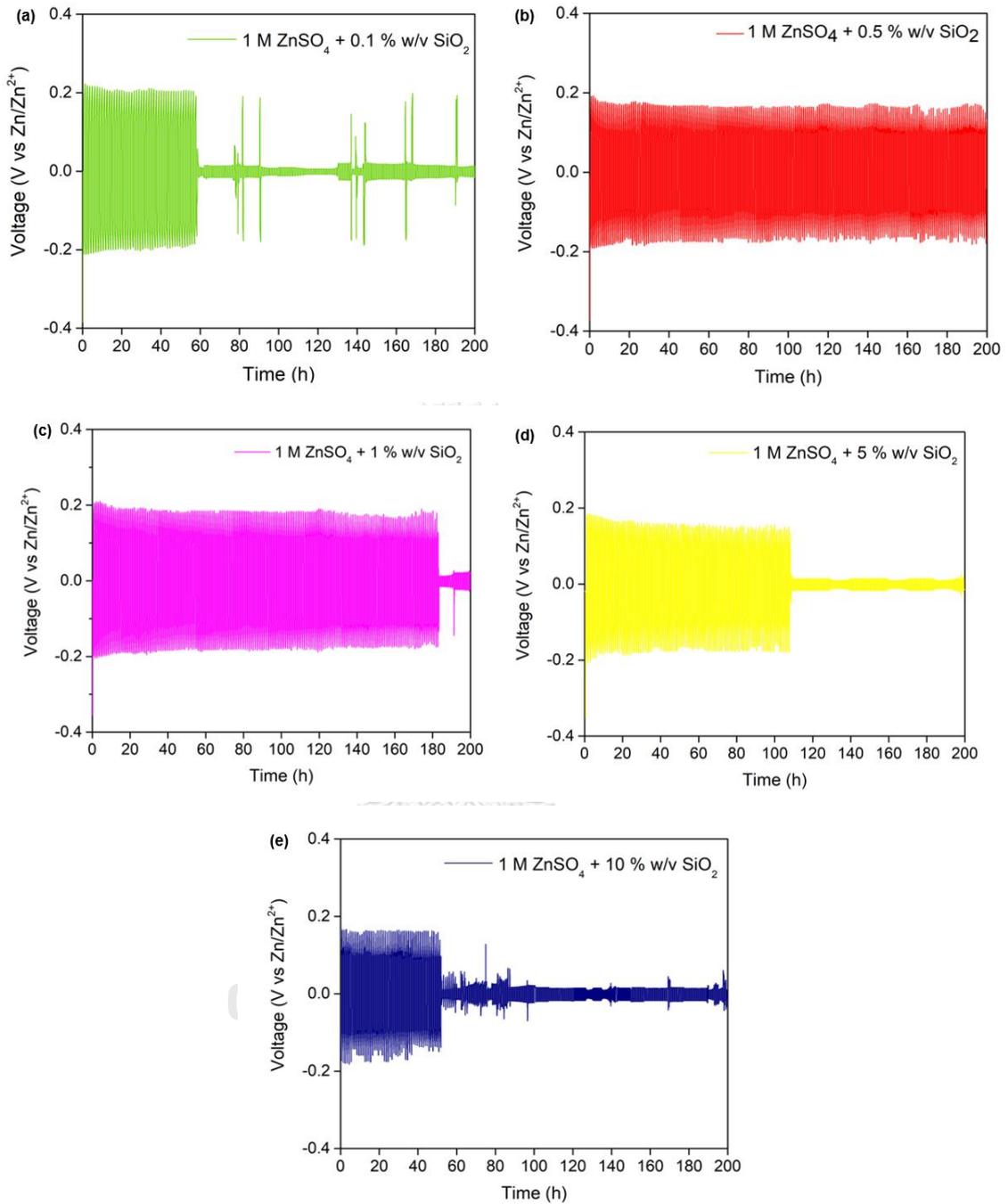
แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนนั้นนำพอลิเมอร์ มาใช้ในการปรับปรุงประสิทธิภาพแบตเตอรี่โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ที่ความเข้มข้น 0.01 0.1 และ 0.2 โมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ พบว่าที่ความเข้มข้นต่ำสุดของ PEG ที่ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์มีเสถียรภาพดีที่สุด (ดังรูปที่ 4.4 (a)) เนื่องจากโมเลกุลของพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) จะไปแทนที่โมเลกุลของน้ำบนผิวของขั้วสังกะสีและไอออนของลบจากอิเล็กโทรไลต์ทำให้พื้นผิวเรียบเสมอกันซึ่งช่วยลดการเกิดเดนไดรต์ได้ อย่างไรก็ตามหากความเข้มข้นสูงเกินไป อาจทำให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีความหนืดมากขึ้น การเคลื่อนที่ของไอออนก็จะช้าลงส่งผลให้ค่าความต้านทานสูง ค่าความต่างศักย์สูงขึ้นด้วย ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (b) และ (c) [30]



รูปที่ 4.4 แสดงปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ความเข้มข้นของพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) (a) 0.01 (b) 0.1 และ (c) 0.2 โมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์

4.3.2 ผงซิลิกา (SiO₂)

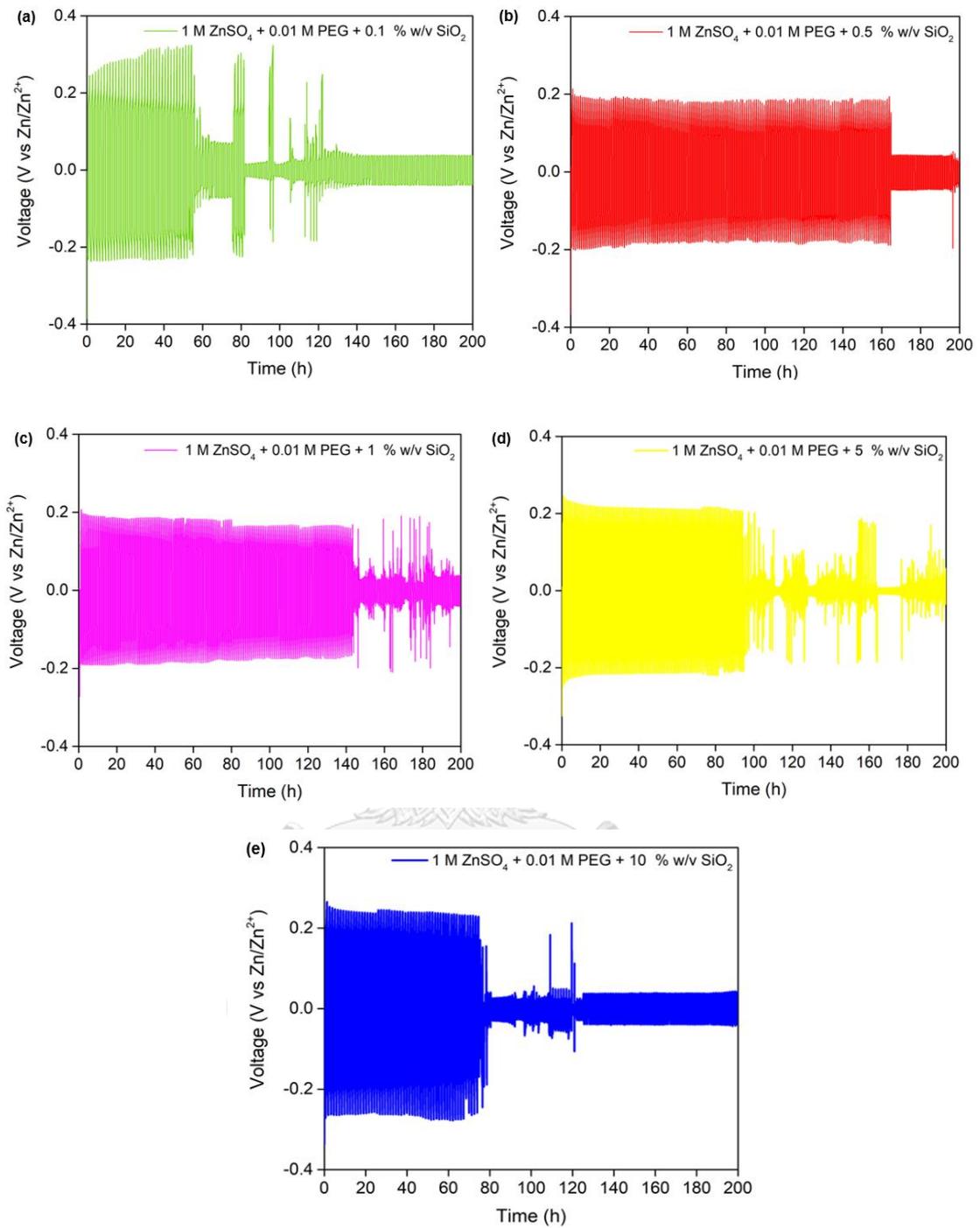
ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้มีการใช้สารเติมผงซิลิกา (SiO₂) ในแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน [29] พบว่าสามารถลดการเกิดเดนไดรต์ได้ ผู้วิจัยเลยได้ทำการลงศึกษาในระบบแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออน โดยได้ทำการศึกษาสารเติมแต่ง SiO₂ ที่ความเข้มข้น 0.1 0.5 1 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ จากรูปที่ 4.5 (a) และ (e) แสดงผลกระบวนการละลาย/พอกพูน พบว่าที่ระบบอิเล็กโทรไลต์ SiO₂ ที่ความเข้มข้น 0.1 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร มีเสถียรภาพต่ำเพียง 50 รอบเนื่องมาจากความเข้มข้นของ SiO₂ นั้นต่ำเกินไป หากปริมาณของ SiO₂ ในอิเล็กโทรไลต์สูงเกินไป (ปริมาณ SiO₂ ที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร) แบตเตอรี่นั้นก็จะมีเสถียรต่ำ เนื่องจาก SiO₂ นั้นไม่ละลายน้ำ เมื่อได้รับกระแสเกิดความเร่ง ทำให้เกิดการรวมตัวกันอย่างหนาแน่น เกิดเป็นชั้นระหว่างรอยต่อของขั้วสังกะสีและอิเล็กโทรไลต์จนทำให้ไม่สามารถถ่ายโอนไอออน-สังกะสี (Zn²⁺) ได้ ในทางกลับกันที่ระบบอิเล็กโทรไลต์ที่ SiO₂ ที่ความเข้มข้น 5 มีเสถียรภาพถึง 100 รอบ (ดังรูปที่ 4.5 (d)) และระบบอิเล็กโทรไลต์ SiO₂ ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ที่มีเสถียรภาพมากกว่า 150 และ 110 รอบตามลำดับ แต่ก็ยังเกิดการลัดวงจรเกิดขึ้น (ดังรูปที่ 4.5 (c) และ (d)) ในขณะที่ระบบอิเล็กโทรไลต์ที่ปริมาณ SiO₂ ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร นั้นมีเสถียรภาพสูงสุดถึง 200 รอบโดยไม่เกิดการลัดวงจร (ดังรูปที่ 4.5 (b)) เนื่องมาจากการเติม SiO₂ ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วยความเข้มข้นที่เหมาะสม เป็นไปได้ว่า SiO₂ ที่กระจายตัวบริเวณของรอยต่อระหว่างขั้วสังกะสีและอิเล็กโทรไลต์จะช่วยป้องกันการเกิดเดนไดรต์ โดยส่งเสริมให้การถ่ายโอนไอออน-สังกะสี (Zn²⁺) เกิดได้ดี ปฏิบัติการละลาย/พอกพูนของสังกะสีได้สม่ำเสมอและผันกลับได้มากขึ้น



รูปที่ 4.5 (a) แสดงปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีแบบเซลล์สมมาตรที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ของระบบอิเล็กโทรไลต์ที่ปริมาณ SiO₂ ความเข้มข้น (a) 0.1 (b) 0.5 (c) 1 (d) 5 และ (e) 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ความเข้มข้น 1 โมลาร์

4.3.2 ระบบอิเล็กโทรไลต์แบบผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และผงซิลิกา 0.1-10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (1 M ZnSO₄ + 0.01 M PEG + X % w/v SiO₂)

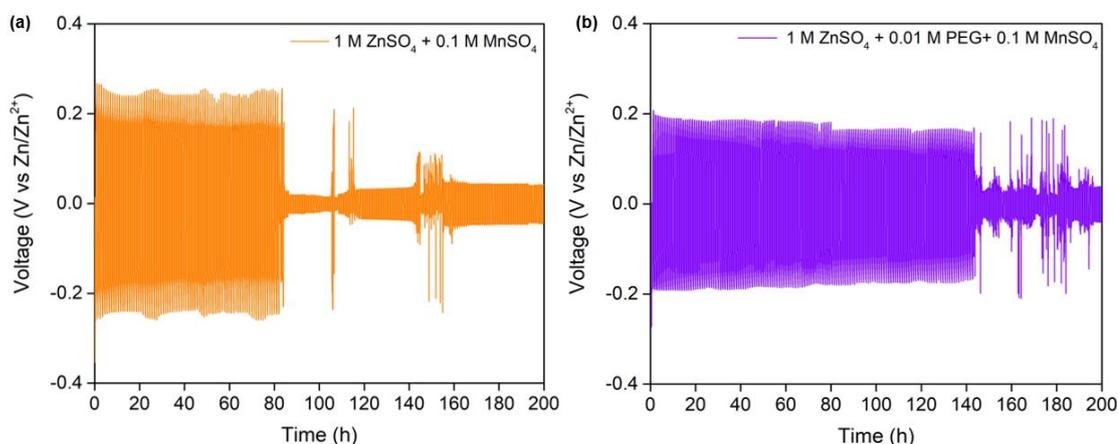
งานวิจัยก่อนหน้าได้ศึกษาผลของสารเติมแต่ง SiO₂ ลงในอิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์ (PEG) ปรากฏว่าการเติม SiO₂ ช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าและเสถียรภาพของแบตเตอรี่ได้ ผู้วิจัยจึงได้ลองทำการศึกษาระบบอิเล็กโทรไลต์แบบผสมระหว่างพอลิเอทิลีน (PEG) ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และซิลิกา (SiO₂) ที่เติมลงไปปริมาณ 0.1 0.5 1 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ดังรูปที่ 4.6 จากการปฏิบัติการละลาย/พอกพูนของเซลล์มาตรฐานในระบบอิเล็กโทรไลต์ที่ปริมาณ SiO₂ ความเข้มข้น 0.1 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตรแบตเตอรี่มีเสถียรภาพใกล้เคียงกัน เนื่องจากความเข้มข้นของ SiO₂ นั้นต่ำหรือสูงเกินไป (ดังรูปที่ 4.6 (a) และ (e)) และระบบอิเล็กโทรไลต์ที่ปริมาณ SiO₂ ความเข้มข้น 1 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตรมีเสถียรภาพถึง 140 และ 90 รอบ ตามลำดับ ในขณะที่ระบบอิเล็กโทรไลต์ ปริมาณ SiO₂ ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตรมีเสถียรภาพสูงสุดถึง 160 รอบ แต่อย่างไรก็ตามระบบอิเล็กโทรไลต์แบบผสมนั้นยังมีเสถียรภาพต่ำกว่าระบบที่เติมเพียงผงซิลิกา เห็นได้ว่าการเติม SiO₂ นั้นช่วยให้แบตเตอรี่มีเสถียรภาพเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่ไม่ได้ช่วยยับยั้งการเกิดเดนไดรต์ จึงยังคงเกิดการลัดวงจร ยิ่งไปกว่านั้นการเติม SiO₂ ลงไปในระบบไม่ได้ช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้า แต่เพิ่มความเสถียรของขั้วสังกะสี เพราะปฏิบัติการละลาย/พอกพูนของขั้วสังกะสีสามารถผันกลับได้เนื่องจากไอออน-สังกะสี (Zn²⁺) ถ่ายโอนได้ดีและสม่ำเสมอ ซึ่งสอดคล้องกับผลจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์ที่ด้วยเทคนิคอินซิ-ทูไม่พบเดนไดรต์และการกัดกร่อนที่รุนแรง



รูปที่ 4.6 แสดงปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีแบบเตอริแบบเซลล์สมมาตรที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ของระบบอิเล็กโทรไลต์แบบผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และ ปริมาณความเข้มข้น SiO_2 (a) 0.1 (b) 0.5 (c) 1 (d) 5 และ (e) 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์

4.3.3 แมงกานีส (II) ซัลเฟต (MnSO_4) และ ระบบอิเล็กโทรดผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และ แมงกานีส (II) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ($1 \text{ M ZnSO}_4 + 0.01 \text{ M PEG} + 0.1 \text{ M MnSO}_4$)

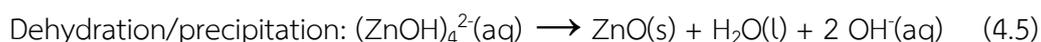
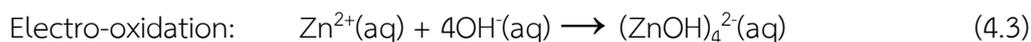
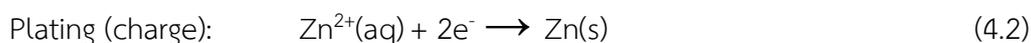
ในแบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนทั่วไปนิยมใช้ MnSO_4 เป็นสารเติมแต่งเนื่องจากสามารถลดการละลายของขั้วแคโทด (MnO_2) ทำให้แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพมากขึ้น แต่ในงานวิจัยได้ทำการศึกษาเซลล์แบตเตอรี่แบบเซลล์มาตรฐาน (Zn/Zn) พบว่าแบตเตอรี่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ MnSO_4 ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ มีเสถียรภาพ 80 รอบ ซึ่งมากกว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ประมาณ 2 เท่า (ดังรูปที่ 4.7 (a)) และได้ลองทำการศึกษาระบบอิเล็กโทรดแบบผสมระบบผสมระหว่าง PEG ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์และ MnSO_4 ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ พบว่ามีเสถียรภาพมากขึ้นถึง 150 รอบ (ดังรูปที่ 4.7 (b)) แต่ก็ยังเกิดการลัดวงจร แสดงให้เห็นว่าการเติม MnSO_4 ช่วยเพิ่มเสถียรภาพให้ขั้วแคโทดแต่ไม่ได้ช่วยยับยั้งการเกิดเดนไดรต์ที่ขั้วแอโนดหรือขั้วสังกะสี

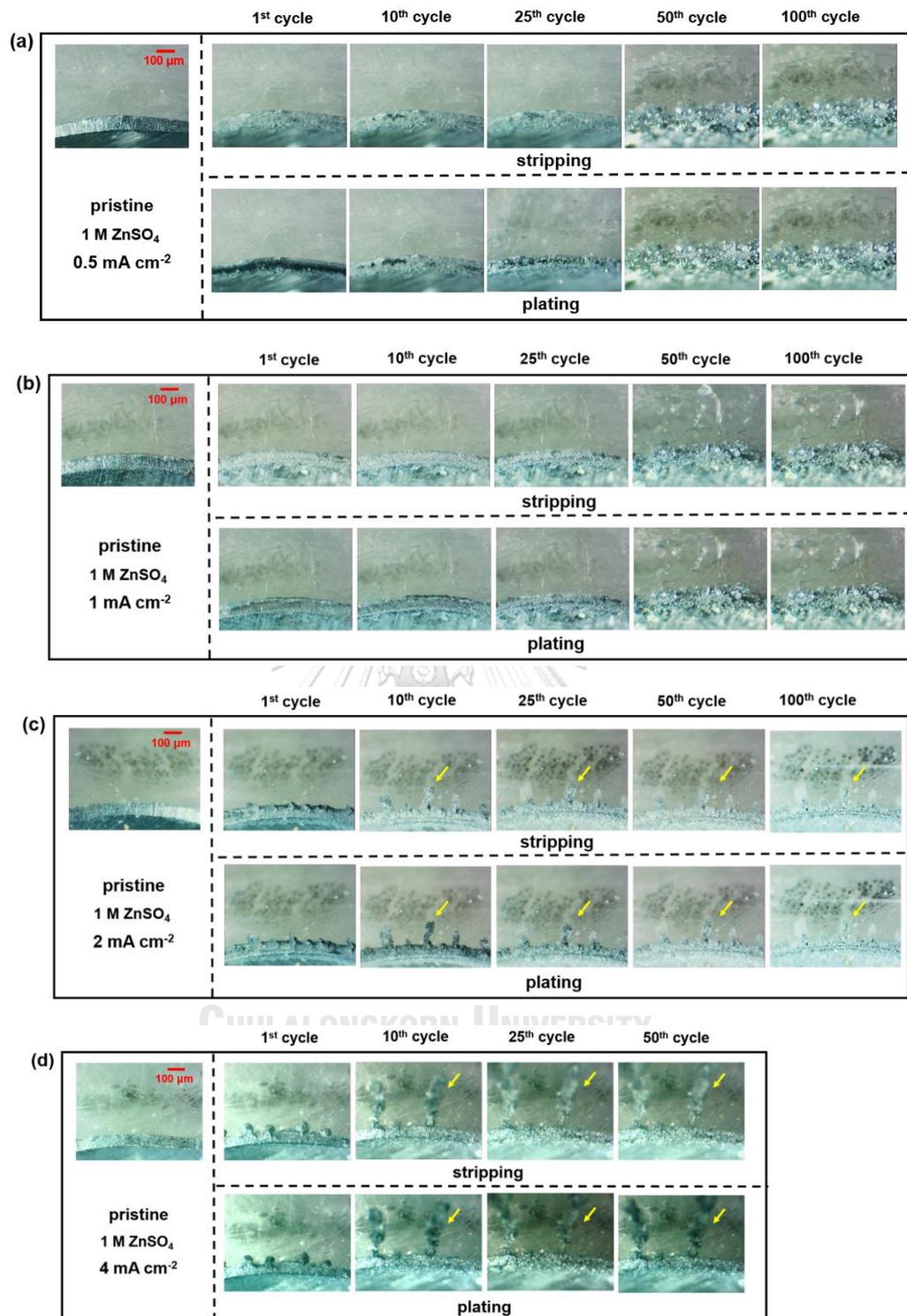


รูปที่ 4.7 แสดงปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีแบตเตอรี่แบบเซลล์มาตรฐานที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร ของระบบอิเล็กโทรไลต์ (a) แมงกานีส (II) ซัลเฟต (MnSO_4) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และ (b) ระบบผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และ แมงกานีส (II) ซัลเฟต ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์

4.4 การศึกษาผลของอิเล็กโทรไลต์ต่อขั้วสังกะสีจากปฏิกิริยาละลาย/พอกพูนของสังกะสีแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบอิน-ซิฟุ

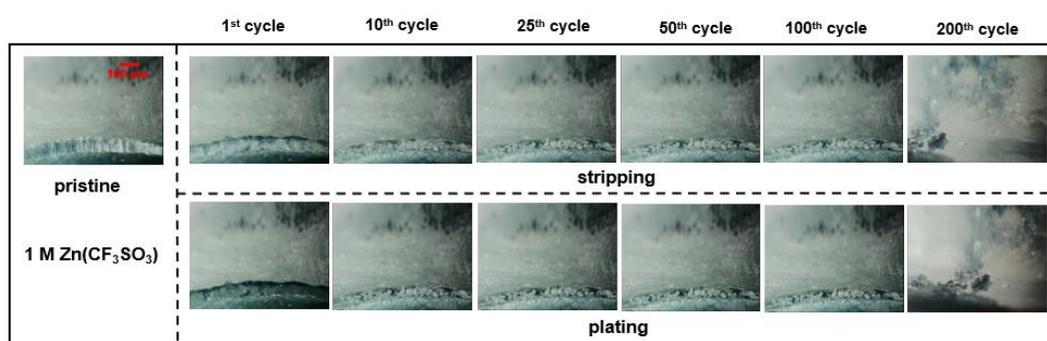
เพื่ออธิบายผลวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าในหัวข้อ 4.2 และ 4.3 ได้ใช้เทคนิคอิน-ซิฟุศึกษาพฤติกรรมของขั้วสังกะสีในปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูน ดังรูปที่ 4.10 แสดงพื้นผิวของขั้วสังกะสี ณ ขณะทำปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ความหนาแน่นกระแสต่างกันคือ 0.5 1.0 2.0 และ 4.0 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2 มิลลิแอมป์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 100 รอบที่กำลังขยาย 50 เท่าจะเห็นได้ว่าที่ความหนาแน่นกระแสต่ำ 0.5 และ 1.0 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร พื้นผิวของขั้วสังกะสีค่อยๆเกิดการกัดกร่อนตั้งแต่ 10 รอบแรก และหลังจากผ่านไป 25 รอบพื้นผิวขั้วสังกะสีขรุขระมากขึ้นจากการกัดกร่อน และเมื่อผ่านไปถึง 50 รอบ พื้นผิวขั้วสังกะสีนั้นเกิดการกัดกร่อนและเกิดการพอกพูนของสังกะสีบนขั้วเพิ่มขึ้นแต่ไม่พบเดนไดรต์ ดังรูปที่ 4.8 (a), (b) ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า ในทางตรงกันข้ามที่ความหนาแน่นกระแสสูง 2.0 และ 4.0 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อเซลล์แบตเตอรี่ได้รับกระแสพื้นผิวของขั้วสังกะสีนั้นเริ่มเกิดนิเวลลีเอชันของเดนไดรต์ตั้งแต่วรอบแรก และเมื่อเวลาผ่านไปเดนไดรต์ก็เจริญเติบโตขึ้นเรื่อยๆ เป็นลักษณะแหลมคล้ายใบเฟิร์น (ลูกศรสีเหลือง) และพอกพูนขึ้นก่อให้เกิดการลัดวงจร (ดังรูปที่ 4.8 (c), (d)) และจะสังเกตเห็นได้ว่าขณะเกิดกระบวนการพอกพูนพื้นผิวของขั้วสังกะสีเกิดสีเข้มและเติบโตขึ้นเรื่อยๆ และเมื่อถึงกระบวนการละลายพื้นผิวสังกะสีค่อยๆเปลี่ยนสีกลับเป็นสีเดิม ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้ [11]





รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 5 เท่าของเซลล์มาตรฐานในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ความหนาแน่นกระแส (a) 0.5 (b) 1.0 (c) 2.0 และ (d) 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร

จากรูปที่ 4.9 แสดงพื้นผิวขั้วสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(CF_3SO_3)_2$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ พบว่าพื้นผิวขั้วสังกะสีนั้นเกิดการกัดกร่อนมีลักษณะขรุขระตั้งแต่รอบแรกไปจนถึง 100 รอบ ยิ่งไปกว่านั้นเมื่อเวลาผ่านไปถึง 200 รอบ จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์พบเดนไดรต์ขนาดใหญ่บริเวณขอบของขั้วสังกะสี ซึ่งสอดคล้องกับผลทางเคมีไฟฟ้าที่พบการลัดวงจรของแบตเตอรี่ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอิเล็กโทรไลต์ $Zn(CF_3SO_3)_2$ นั้นมีประสิทธิภาพดีกว่า แต่เนื่องด้วยมีราคาสูงผู้วิจัยจึงเลือกอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ มาปรับปรุงด้วยการเติมสารเติมแต่ง เพื่อลดต้นทุน

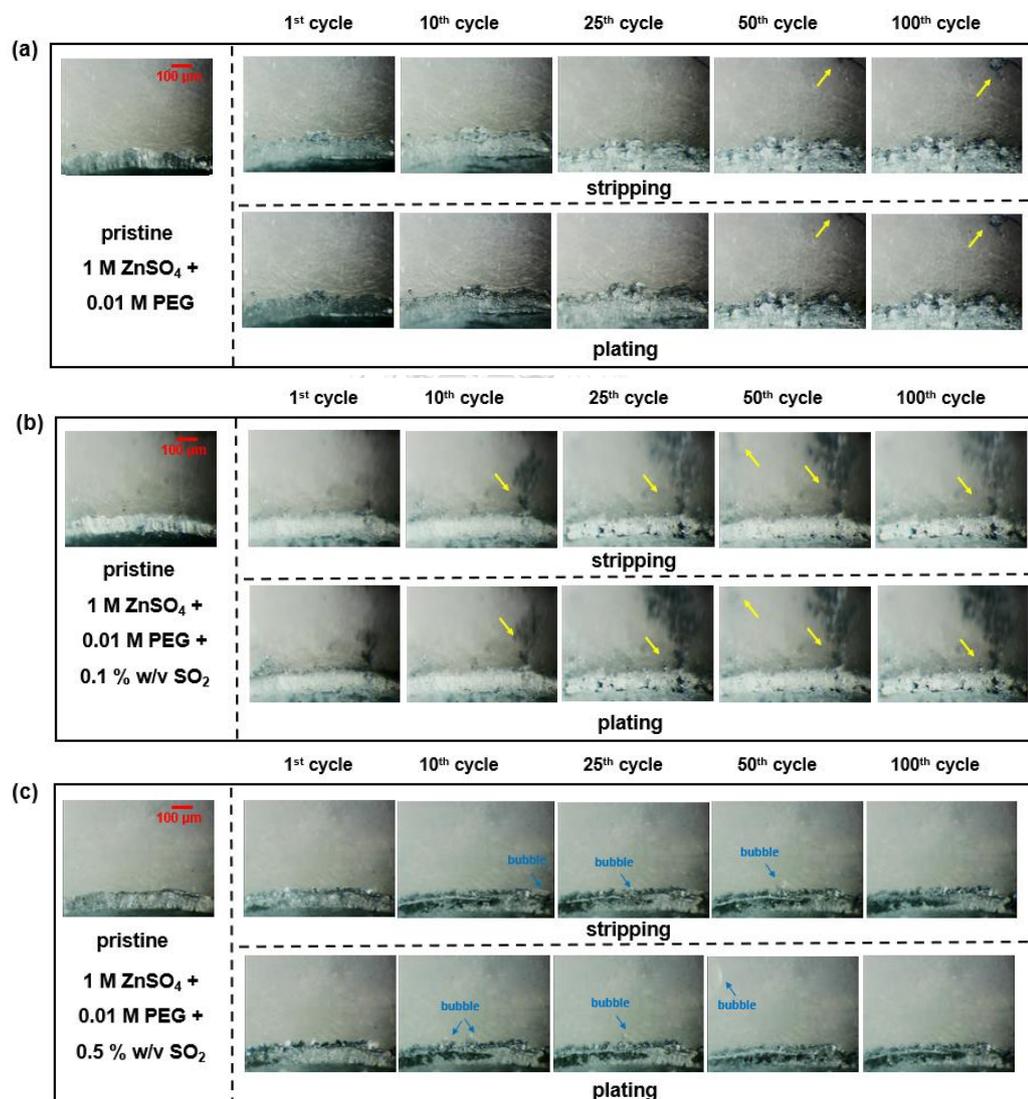


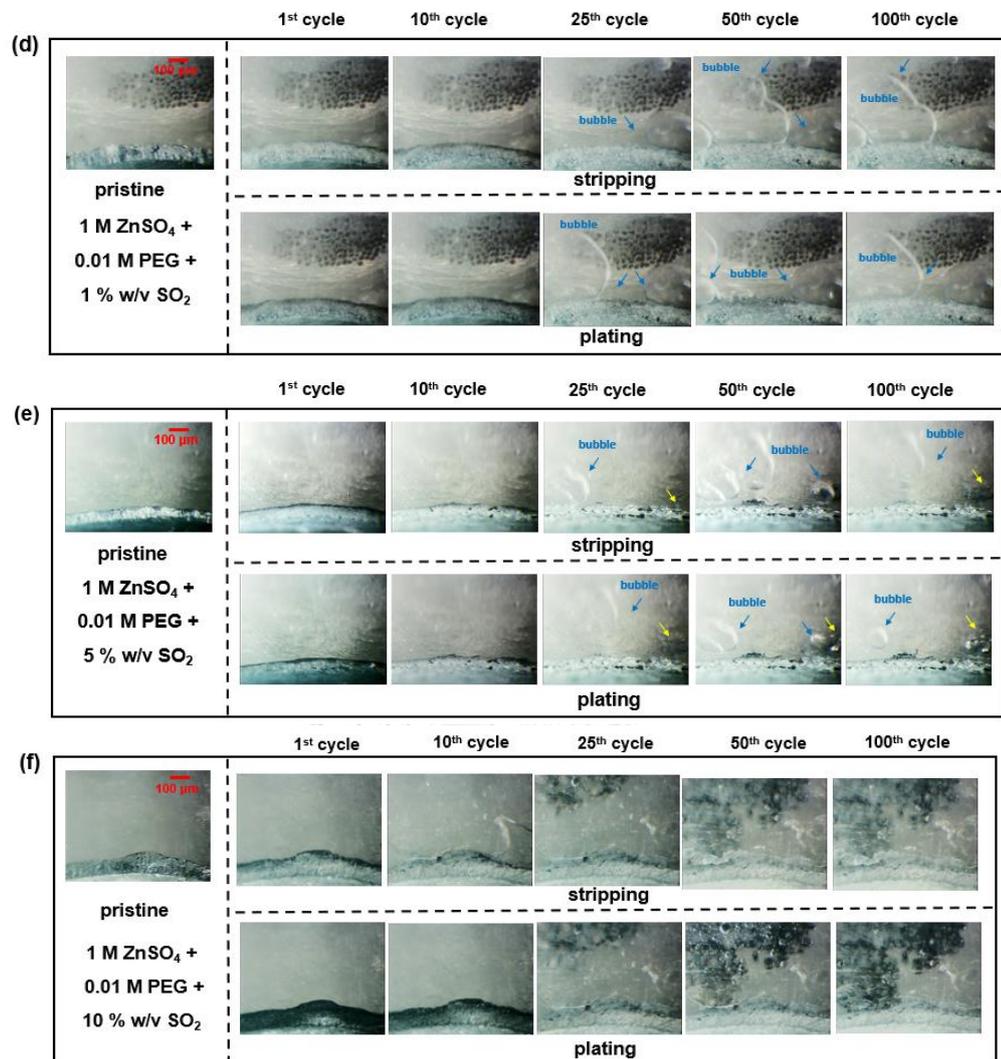
รูปที่ 4.9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 5 เท่าของเซลล์มาตรฐานในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(CF_3SO_3)_2$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร

4.5 ผลของชนิดสารเติมแต่งต่อขั้วสังกะสีจากปฏิกิริยาละลาย/พอกพูนของสังกะสีแบตเตอรี่แบบเซลล์สมมาตรด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบอิน-ซิทู

ผลของการเติมสารเติมแต่ง PEG ที่ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ในเซลล์แบตเตอรี่แบบมาตรฐาน ที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ดังรูปที่ 4.10 (a) พื้นผิวของขั้วสังกะสีนั้นมีลักษณะกลมขรุขระตั้งแต่รอบแรกและเห็นเดนไดรต์ที่เจริญเติบโตจากอีกฝั่ง (ลูกศรสีเหลือง) ที่จำนวน 50 ถึง 100 รอบ ซึ่งเป็นสาเหตุก่อให้เกิดการลัดวงจรเกิดขึ้น ในขณะระบบอิเล็กโทรไลต์แบบผสมของ PEG ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์และ SiO_2 ที่ความเข้มข้น 0.1 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร พบเดนไดรต์ขนาดใหญ่ที่เติบโตจนไปสัมผัสกับขั้วอีกฝั่งจนทำให้เกิดการลัดวงจรอย่างเห็นได้ชัด (ดังรูปที่ 4.10 (b) และ (f)) ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับผลทางเคมีไฟฟ้า เนื่องมาจากปริมาณของ SiO_2 ที่น้อยหรือมากเกินไป ในส่วนของระบบอิเล็กโทรไลต์ที่ปริมาณ SiO_2 ความเข้มข้น 1 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร พบพองก้ำจำนวนมากบริเวณอิเล็กโทรด (ดังรูปที่ 4.10 (d) และ (e)) โดยการเกิดพองก้ำระหว่าง

ปฏิกิริยารละลาย/พอกพูน ฟองก๊าซเหล่านี้ ไปขัดขวางการถ่ายโอนไอออนสังกะสีในเชิงทางกายภาพ และในทางเคมีไฟฟ้าแสดงให้เห็นว่าระบบสูญเสียวัดเล็กน้อยให้โปรตรอนของไฮโดรเจน ทำให้ปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนที่เป็นปฏิกิริยาหลักเกิดได้ไม่ดี ทำให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลง ในทางกลับกันระบบอิเล็กโทรไลต์ที่ปริมาณ SiO_2 ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ดังรูปที่ 4.10 (c) พื้นผิวมีลักษณะเรียบและพบฟองก๊าซเล็กๆ บริเวณผิวขั้วสังกะสี ดังนั้นการเติมอนุภาค SiO_2 ลงในอิเล็กโทรไลต์ที่ความเข้มข้นเหมาะสม ทำให้การลดเจริญเติบโตของเดนไดรต์และการก่อตัวของฟองก๊าซ ทำให้การเกิดปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีดีขึ้น

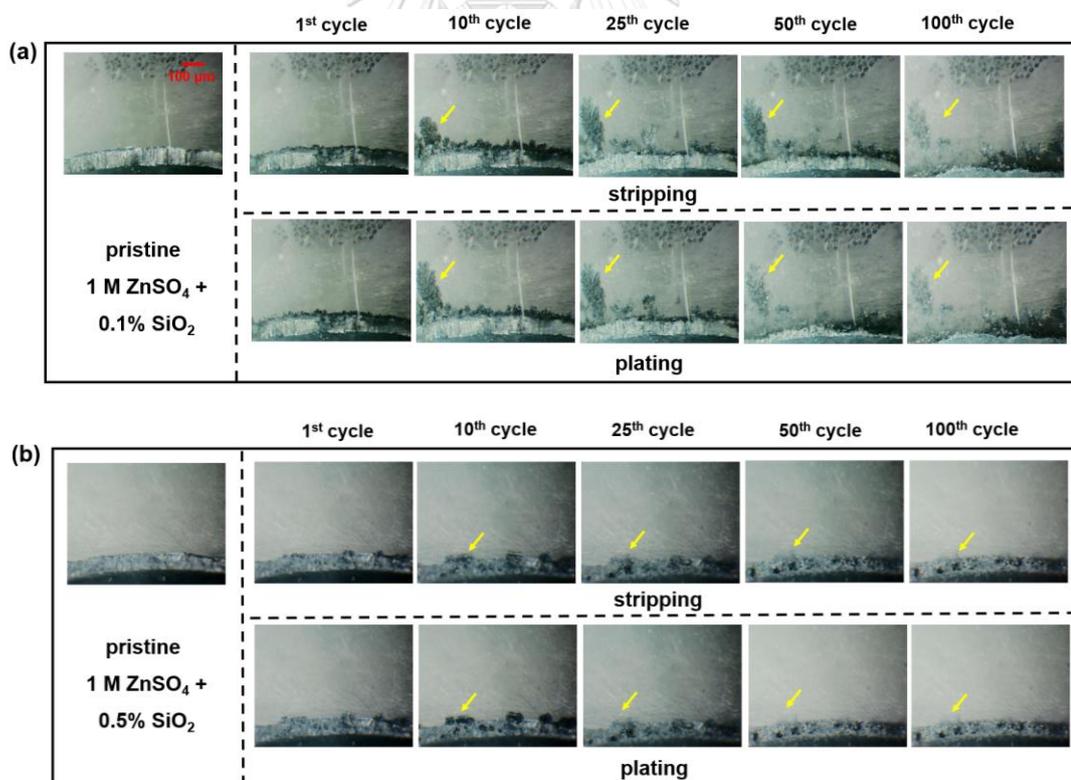


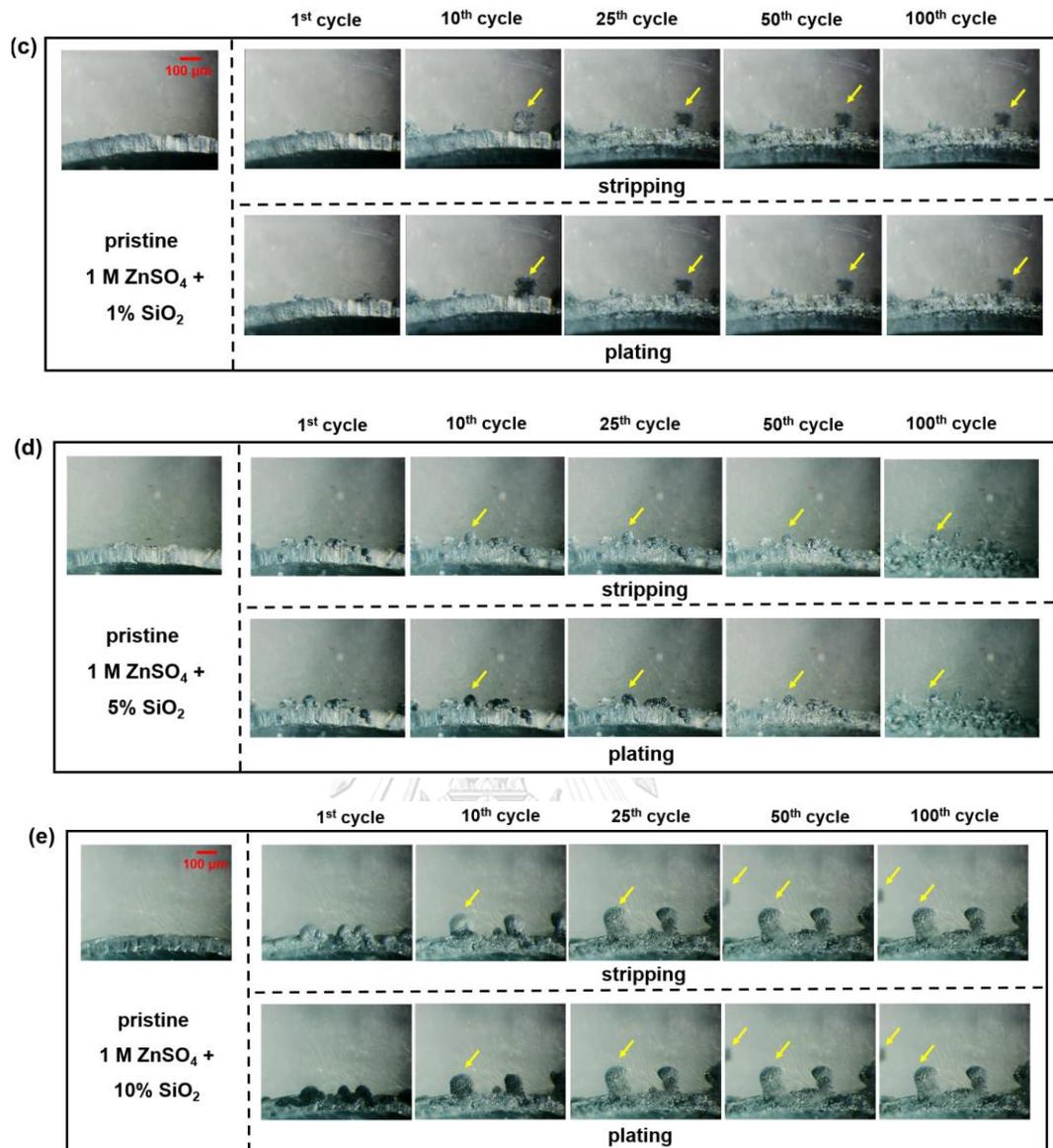


รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 5 เท่าของเซลล์มาตรฐานในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (a) PEG ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ ระบบอิเล็กโทรไลต์แบบผสมของ PEG ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และ SiO₂ ความเข้มข้น (b) 0.1 (c) 0.5 (d) 1 (e) 5 และ (f) 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร

ผลของสารเติมแต่ง SiO₂ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ต่อพื้นผิวของขั้วสังกะสีในเซลล์มาตรฐานที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.11 โดยปริมาณ SiO₂ ที่ความเข้มข้นต่ำสุดคือ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ดังรูปที่ 4.11 (a) จะเห็นกลุ่มของเดนไดรต์ในลักษณะคล้ายใบเฟิร์น (ดังลูกศรสีเหลือง) ตั้งแต่ 10 รอบแรกจนถึง 100 รอบและยังเกิดการกัดกร่อนที่ผิวขั้วสังกะสีอย่างรุนแรง ซึ่งสอดคล้องกับผลทาง

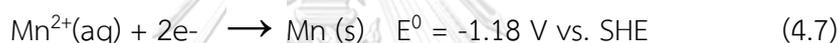
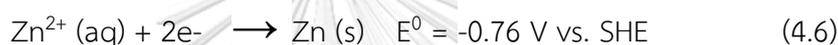
เคมีไฟฟ้าที่เกิดการลัดวงจรเนื่องมาจากความเข้มข้นของ SiO_2 ต่ำเกินไป และเมื่อเติมที่ปริมาณ SiO_2 ความเข้มข้น 1 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร พบเดนไดรต์ลักษณะกลมและพื้นผิวขรุขระ ดังรูปที่ 4.11 (c) และ (d) โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ปริมาณ SiO_2 ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร พบเดนไดรต์มีลักษณะโค้งมนเป็นคอลัมน์และก่อตัวพร้อมกันหลายจุดตั้งแต่ 10 รอบแรก ดังรูปที่ 4.11 (e) ในทางกลับกันที่ปริมาณ SiO_2 ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร พบการก่อตัวของเดนไดรต์ที่บริเวณใกล้ ๆ กับพื้นผิวขั้วสังกะสี เมื่อผ่านก็ทดสอบผ่านไปแค่จำนวน 10 รอบแรก หลังจากนั้นเดนไดรต์ค่อยๆ ลดการก่อตัวลงอย่างชัดเจนเมื่อผ่านไปถึง 100 รอบ ผลจากการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์ สามารถบอกได้ว่าปริมาณ SiO_2 ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร นั้นเป็นระบบอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสม เนื่องจากการเติม SiO_2 ลงไปนั้นช่วยเพิ่มเสถียรภาพของขั้วสังกะสีเนื่องจากการถ่ายโอนไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) ได้ดีและสม่ำเสมอมากขึ้นจึงลดการเจริญเติบโตของเดนไดรต์ได้ ยิ่งไปกว่านั้นสามารถลดการกัดกร่อนได้อีกด้วย ซึ่งคล้องกับผลทางเคมีไฟฟ้า ดังรูปที่ 4.6





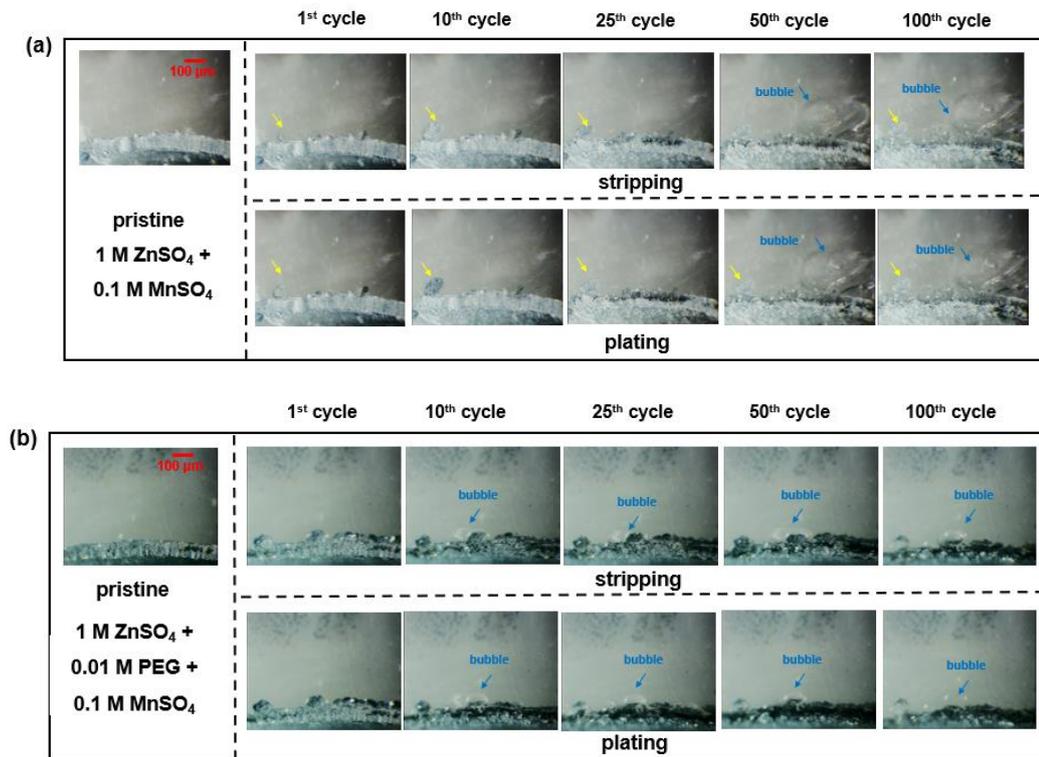
รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 5 เท่าของเซลล์มาตรฐานสารเติมแต่งที่ปริมาณ SiO_2 ความเข้มข้น (a) 0.1 (b) 5 (c) 1 (d) 5 และ (e) 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร

ผลของสารเติมแต่ง MnSO_4 ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ต่อพื้นผิวของขั้วสังกะสีในเซลล์มาตรฐานที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.12 (a) พบเดนไดรต์ลักษณะกลมบนพื้นผิวของขั้วสังกะสีตั้งแต่รอบแรกและเติบโตขึ้นเรื่อย ๆ จนรอบที่ 10 พื้นผิวขั้วสังกะสีเริ่มเกิดการกัดกร่อนจนถึงรอบที่ 50 พบฟองก๊าซขนาดใหญ่จนถึง 100 รอบ บริเวณอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเห็นได้ชัดว่าการกัดกร่อนจะเกิดพร้อมกันกับการเกิดฟองก๊าซ โดยฟองก๊าซที่เกิดบริเวณอิเล็กโทรไลต์เชิงกายภาพสามารถขัดขวางการถ่ายโอนของไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) หรือปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนที่เป็นปฏิกิริยาหลักเกิดได้ไม่ดี ทำให้มีประสิทธิภาพแย่งลงซึ่งสอดคล้องกับผลทางเคมีไฟฟ้า ดังรูปที่ 4.7 (a) โดยการเกิดฟองก๊าซนั้น เนื่องจากในสารละลายอิเล็กโทรไลต์นั้นมีไอออน-แมงกานีส (Mn^{2+}) ซึ่งมีค่า E^0 เท่ากับ -1.18 โวลต์ ซึ่งมีค่าต่ำกว่า E^0 ของสังกะสีไอออน (Zn^{2+}) ดังสมการที่ 4.1



บ่งบอกได้ว่า Mn นั้นเป็นตัวรีดิวซ์หรือตัวให้อิเล็กตรอนที่ดี ทำให้ไอออนไฮโดรเจนหรือโปรตรอนจากน้ำในสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถรับอิเล็กตรอนได้ จึงทำให้เกิดฟองก๊าซขึ้น อย่างไรก็ตามข้อเสนอนี้ยังเป็นเพียงสมมติฐาน โดยต้องทำการวิเคราะห์เพื่อยืนยันการเกิด Mn ด้วยเทคนิควิเคราะห์อื่น ๆ ต่อไป และหากอธิบายถึงการเปลี่ยนแปลงของค่าเลขออกซิเดชันของ Mn ได้ว่าเปลี่ยนแปลงไปในรูปแบบที่นำเสนอหรือไม่ หรือการเปลี่ยนแปลงเป็นสารประกอบ

ส่วนระบบผสมระหว่าง PEG ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และแมงกานีส (II) ซัลเฟต (MnSO_4) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ พบเดนไดรต์ตั้งแต่รอบแรกและมีลักษณะคล้ายกันแต่เกิดฟองก๊าซที่ 10 รอบจนถึง 100 รอบบริเวณขั้วสังกะสี ยิ่งไปกว่านั้นเดนไดรต์กลับลดลงที่ 50 รอบ (ดังรูปที่ 4.12 (b)) การเติม MnSO_4 ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ไม่ได้ช่วยในการยับยั้งการเกิดเดนไดรต์ และยิ่งไปกว่านั้นเกิดฟองก๊าซระหว่างปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูน ทำให้ปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีเกิดได้ไม่มีประสิทธิภาพเนื่องจากสูญเสียอิเล็กตรอน ดังรูปที่ 4.7 (b)

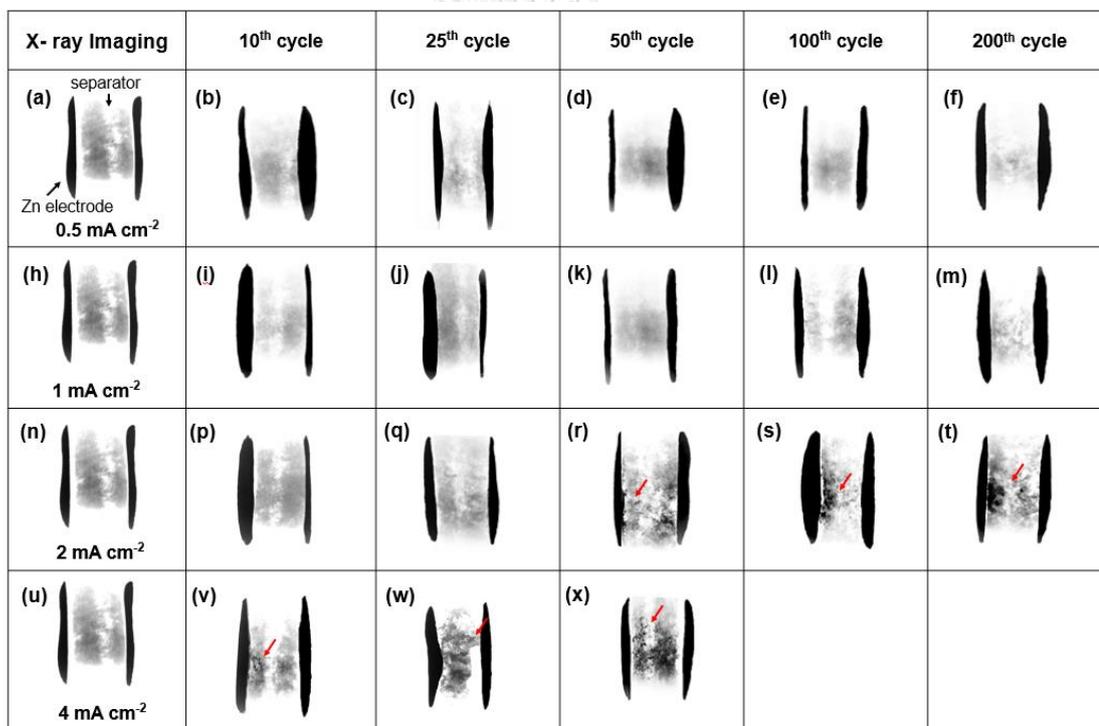


รูปที่ 4.12 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ที่กำลังขยาย 5 เท่าของเซลล์มาตรฐานในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (a) แมงกานีส (II) ซัลเฟต (MnSO₄) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และ (b) ระบบผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และ แมงกานีส (II) ซัลเฟต (MnSO₄) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร

4.6 การวิเคราะห์ข้อสังเกตก่อนและหลังการใช้งานด้วยภาพถ่ายจากเทคนิค X-ray imaging

เมื่อพิจารณาภาพถ่ายจากเทคนิค X-ray imaging เป็นเทคนิคอาศัยการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์เรย์ โดยโลหะหรือขั้วสังกะสีมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูงจะดูดกลืนรังสีเอ็กซ์เรย์ ได้มากจึงมีเข้ม ในขณะที่แผ่นกั้นหรือพอลิโพรพิลีนนั้นเป็นพอลิเมอร์มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนต่ำจึงดูดกลืนรังสีเอ็กซ์เรย์ได้น้อยจึงมีสีที่อ่อนกว่า (ดังรูปที่ 4.13(a)) จากผลการทดลองของเซลล์แบตเตอรี่แบบมาตรฐานในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ที่ความหนาแน่นกระแสต่างกัน คือ 0.5 1.0 2.0 และ 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร หลังผ่านปฏิกิริยาละลาย/พอกพูนแบตเตอรี่จำนวน 10 25 50 100 และ 200 รอบ จากรูปที่ 4.13 แสดงให้เห็นว่าที่ความหนาแน่นกระแสต่ำ 0.5 และ 1.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ไม่พบสัญญาณเดนไดรต์ของสังกะสี ดังรูปที่ 4.13 (a) ถึง (h) ซึ่งสอดคล้องกับผลการ

ทดสอบการละลาย/พอกพูนและภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ ในขณะที่มีความหนาแน่นกระแส 2.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พบสัญญาณเดนไดรต์ที่จำนวน 50 รอบ (ดังรูปที่ 4.13 (r) ถึง (t)) และเดนไดรต์เจริญเติบโตแทรกซึมเข้าไปในแผ่นกั้นพอลิโพรพิลีนเพียงเล็กน้อยซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบการละลาย/พอกพูนที่ไม่เกิดการลัดวงจร แต่กลับไม่สอดคล้องกับผลจากกล้องจุลทรรศน์ที่พบเดนไดรต์ตั้งแต่ 10 รอบแรก และที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร พบสัญญาณเดนไดรต์ของสังกะสีตั้งแต่ 10 รอบแรกและเดนไดรต์เจริญเติบโตแทรกซึมเข้าไปในแผ่นกั้นพอลิโพรพิลีนอย่างเห็นได้ซึ่งสอดคล้องกับผลทางเคมีไฟฟ้าและผลจากกล้องจุลทรรศน์ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดการลัดวงจร

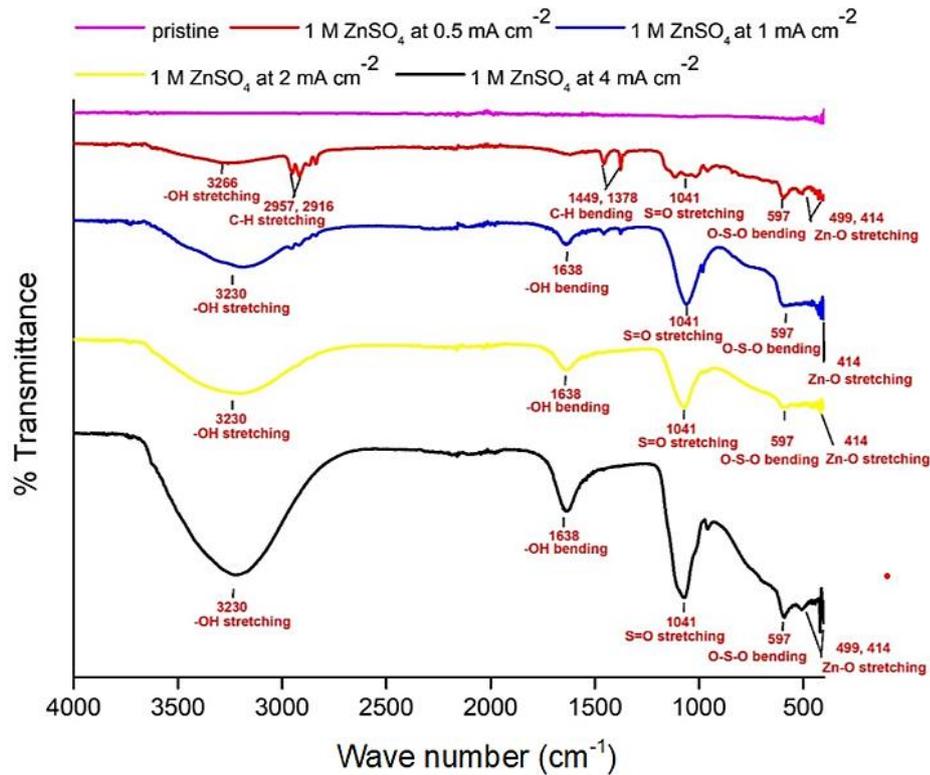


รูปที่ 4.13 ภาพถ่ายจากเทคนิค X-ray imaging ของเซลล์มาตรฐานในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ความหนาแน่นกระแส (a) ถึง (f) 0.5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (h) ถึง (m) 1.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร (n) ถึง (t) 2.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และ (u) ถึง (x) 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร

แต่เทคนิค X-ray imaging นั้นไม่สามารถวิเคราะห์ระบบอิเล็กทรอนิกส์อื่นได้ เนื่องจากในระบบอิเล็กทรอนิกส์อื่น ๆ นั้นมีโลหะเป็นส่วนประกอบคือ สังกะสี (Zn), แมงกานีส (Mn) และ ซิลิคอน (Si) ซึ่งมีค่าการดูดซับพลังงานรังสีเอ็กซ์ ความหนาแน่นอิเล็กตรอน เลขอะตอมที่ใกล้เคียงกันทำให้ไม่สามารถแยกโลหะทั้ง 3 ชนิดได้อย่างชัดเจน [38]

4.7 การวิเคราะห์พันธะเคมีและปริมาณขององค์ประกอบของขั้วสังกะสีก่อนและหลังการใช้งานด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

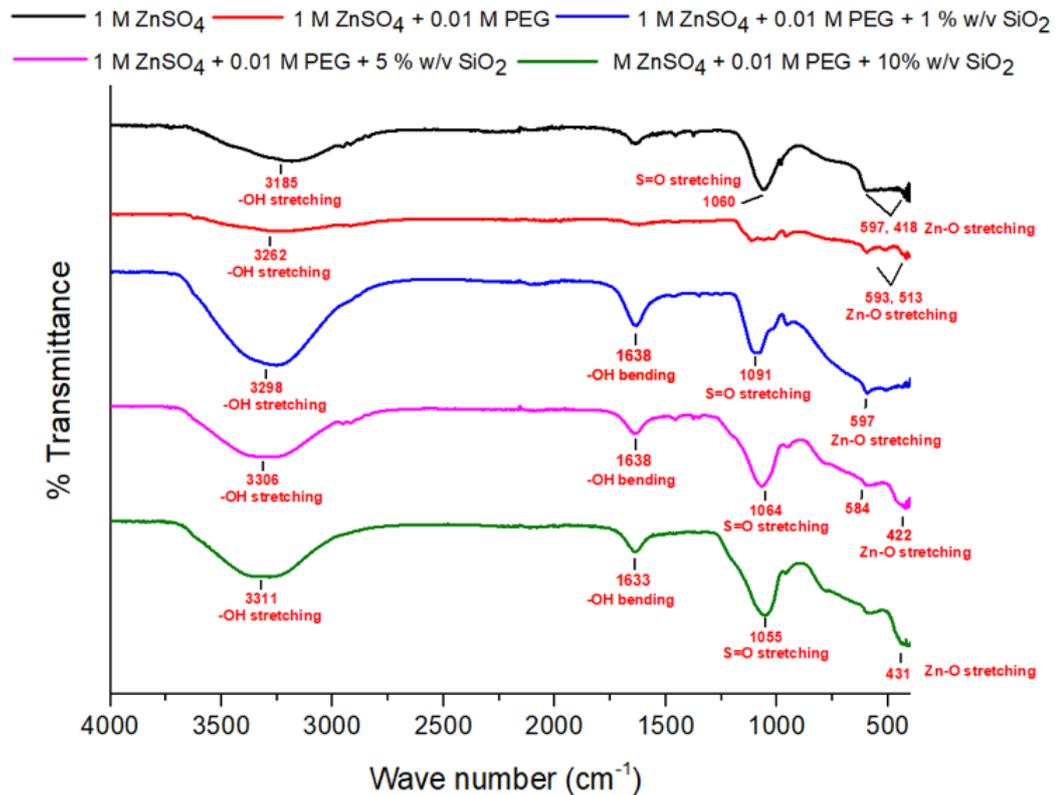
ได้ใช้เทคนิค FTIR ศึกษาพื้นผิวของขั้วสังกะสีหลังผ่านกระบวนการละลาย/พอกพูนที่ความหนาแน่นกระแสต่าง ๆ คือ 0.5 1.0 2.0 และ 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 100 รอบ ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ดังรูปที่ 4.13 ที่ทุกความหนาแน่นกระแสที่พบสัญญาณพีคของ S=O stretching และ O-S-O bending ที่ 1041 และ 597 cm^{-1} และยังพบสัญญาณ -OH stretching ที่ 3300-3500 cm^{-1} เช่นกัน ยิ่งไปกว่านั้นพบพีคสัญญาณของ Zn-O stretching ที่เลขคลื่นต่ำกว่า 500 cm^{-1} มาจากสารประกอบ ZnO $Zn(OH)_2$ และ $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot xH_2O$ และ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรพบพีคสัญญาณของ C-H stretching ที่ 3000-2840 cm^{-1} และ C-H bending ที่ 1450-1375 cm^{-1} มาจาก แผ่นกั้นพอลิโพรพิลีน (PP) เนื่องจากกระแสต่ำใช้เวลานาน อาจเกิดเดนไดรต์หรือเกิดความร้อนจากกระบวนการจนทำให้เซลล์แห้งจนยึดเกาะกับแผ่นกั้นพอลิโพรพิลีน [27]



รูปที่ 4.14 สเปกตรัม FTIR ของเซลล์มาตรฐานในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ จำนวน 100 รอบ

และจากวิเคราะห์พื้นผิวของขั้วสังกะสีของสารเติมแต่ง PEG ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ และระบบผสมของ PEG ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และ SiO₂ ที่ความเข้มข้น 1 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ หลังผ่านกระบวนการละลาย/พอกพูนที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 100 รอบ ดังรูปที่ 4.15 พิกัดสัญญาณที่เห็นได้ชัดคือ S=O stretching และ -OH stretching ที่ 1060 และ 3300-3500 เซนติเมตร⁻¹ และที่น่าสนใจคือระบบผสมของ PEG ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และ SiO₂ ที่ความเข้มข้น 1 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ กลับไม่พบสัญญาณของ SiO₂ ซึ่งมีพิกัดสัญญาณของ Si-O-Si stretching ในช่วง 1100-1200 เซนติเมตร⁻¹ ใกล้เคียงกันกับสัญญาณของ S=O stretching และพิกัดสัญญาณของ Si-O stretching ที่ใกล้เคียงกับพิกัดสัญญาณของ Zn-O stretching เห็นได้ชัดว่าผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR นั้นไม่สามารถอธิบายความแตกต่างของพิกัดสัญญาณโลหะออกไซด์ (Zn-O และ Si-O stretching) ได้ชัดเจน เนื่องจากพิกัดของโลหะ

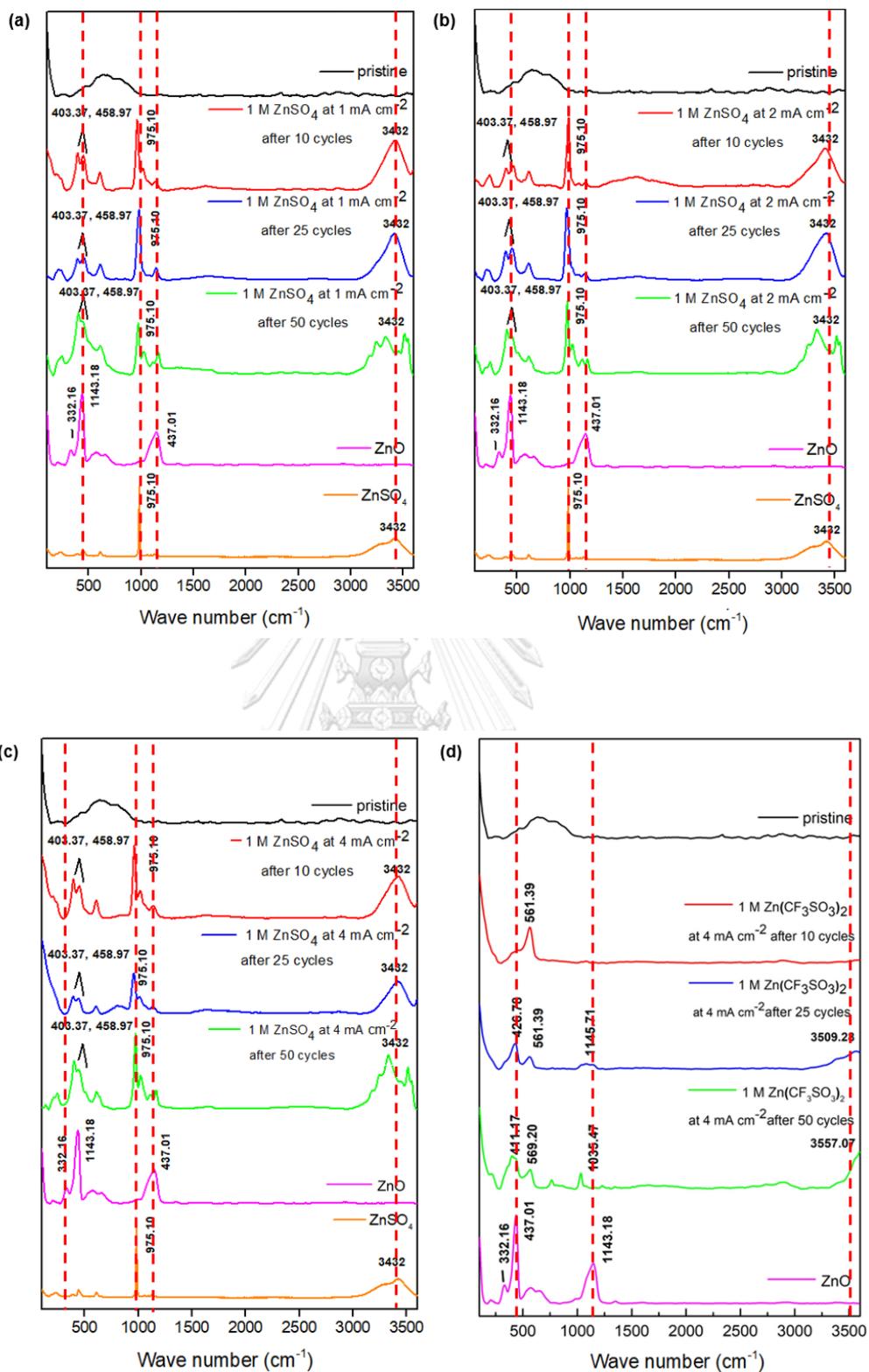
ออกไซด์อยู่ในช่วงเลขคลื่นต่ำกว่า 500 เซนติเมตร⁻¹ และมีค่าใกล้เคียงกันจึงจำเป็นต้องใช้เทคนิครามานสเปกโทสโกปีเข้ามาช่วยในการอธิบายเพิ่มเติม

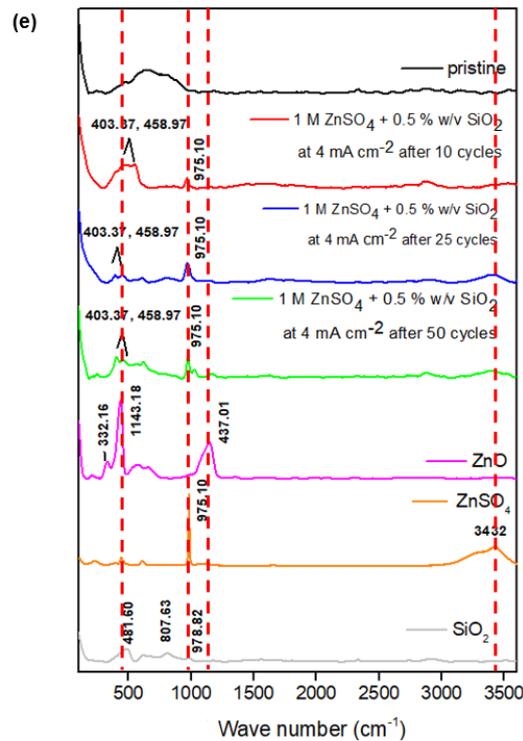


รูปที่ 4.15 สเปกตรัม FTIR ของเซลล์มาตรฐานในอิเล็กโทรไลต์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ (เส้นสีดำ) สารเติมแต่ง PEG ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ (เส้นสีแดง) และ ระบบผสมของ PEG ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และ SiO_2 ความเข้มข้น 1 (เส้นสีน้ำเงิน) 5 (เส้นสีชมพู) และ 10 (เส้นสีเขียว) เปอร์เซ็นต์ โดยมวลต่อปริมาตร (% w/v) ในสารละลายสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ (เส้นสีม่วง) ที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 100 รอบ

4.8 การวิเคราะห์พันธะเคมีและปริมาณขององค์ประกอบของข้าวสังกะสีก่อนและหลังการใช้งาน ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy (Raman)

จากรูปที่ 4.16 แสดงผลรามานสเปกโตรสโกปีของข้าวสังกะสีหลังผ่านปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ที่ความหนาแน่นกระแส 1 2 และ 4 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 10, 25, และ 50 รอบ ดังรูปที่ 4.16 (a) ถึง (c) โดยเมื่อพิจารณาพื้นผิวของข้าวสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์พบพีกสัญญาณของ ZnO ที่ 400 ถึง 500 cm^{-1} ตรงกับพีกสัญญาณของ Zn-O stretching และ พบพีกสัญญาณของ $975\ cm^{-1}$ ตรงกับพีกสัญญาณของ S=O stretching และพีกสัญญาณช่วง 3300-3400 cm^{-1} ของ -OH stretching โดยความเข้มของพีกนั้นสอดคล้องกับความหนาแน่นกระแสและจำนวน เมื่อความหนาแน่นกระแสและจำนวนเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเข้มของพีกสัญญาณของ Zn-O stretching S=O stretching และ -OH stretching สูงขึ้นตามด้วย ซึ่งมาจากสารประกอบ ZnO $Zn(OH)_2$ และ $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot xH_2O$ เป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ ก่อให้เกิดการลัดวงจร ในส่วนสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $Zn(CF_3SO_3)_2$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่มีประสิทธิภาพดีกว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ก็ยังพบพีกสัญญาณของ Zn-O และ -OH stretching ของสารประกอบ ZnO และ $Zn(OH)_2$ แต่ความเข้มของพีกต่ำกว่าเล็กน้อย ในขณะที่ระบบอิเล็กโทรไลต์ที่ดีที่สุดคือ ระบบอิเล็กโทรไลต์ของ SiO_2 ที่ปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ พบว่าพีกสัญญาณของ Zn-O stretching (ดังรูปที่ 4.16 (f)) มีความเข้มต่ำมากเมื่อเทียบกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ยิ่งไปกว่านั้นกลับไม่พบพีกสัญญาณของ Si-O stretching จาก SiO_2 บนพื้นผิวของข้าวสังกะสี บ่งบอกได้ว่า SiO_2 ไม่ได้ปกคลุมบนพื้นผิวและไม่ขัดขวางการทำปฏิกิริยาบนผิวข้าวสังกะสี แต่กระจายตัวอยู่ในอิเล็กโทรไลต์ 1 M $ZnSO_4$ และพีกสัญญาณของ S=O stretching มีสัญญาณต่ำมาก จึงสรุปได้ว่าการเติม SiO_2 ช่วยลดการเกิด ZnO $Zn(OH)_2$ และ $Zn_4SO_4(OH)_6$ รวมทั้งป้องกันการกัดกร่อนอีกด้วย



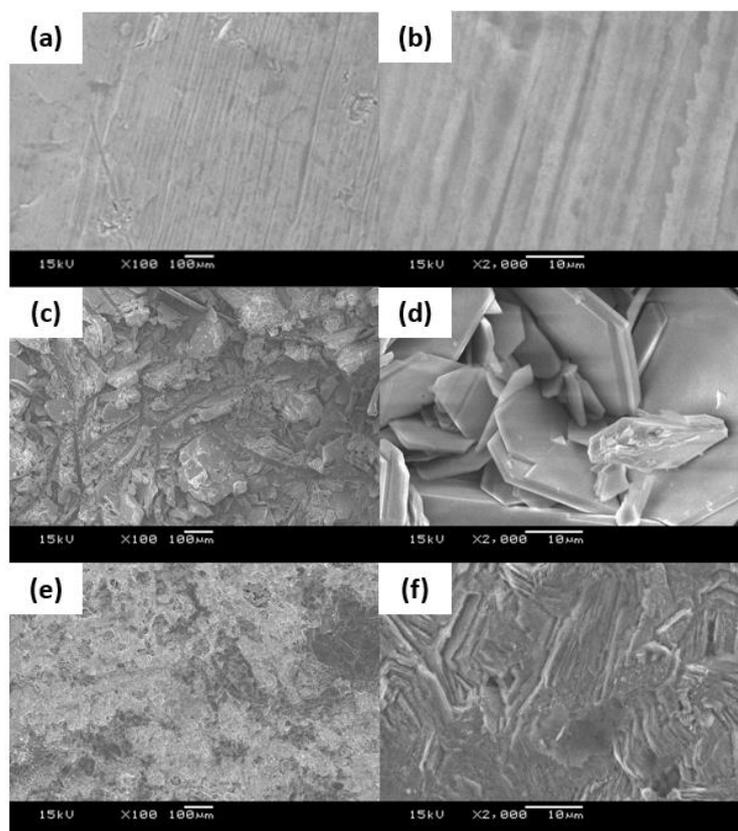


รูปที่ 4.16 ผลการวิเคราะห์ Raman ของเซลล์มาตรฐานหลังผ่านการทดสอบที่ความหนาแน่นกระแส (a) 1.0 (b) 2.0 (c) 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตรในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (d) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ และ (e) ระบบอิเล็กโทรไลต์แบบผสมของ SiO_2 ที่ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร

4.9 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของพื้นผิวสังกะสีก่อนและหลังผ่านปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสี ด้วย scanning electron microscopy (SEM)

จากรูปที่ 4.17 แสดงภาพของ SEM ของสังกะสีก่อนผ่านปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสี ที่กำลังขยาย 100 และ 2000 เท่า พบว่าพื้นผิวขั้วสังกะสีนั้นมีลักษณะเรียบ (ดังรูปที่ 4.18 (a) และ (b) ตามลำดับ) เมื่อพิจารณาพื้นผิวขั้วสังกะสีหลังผ่านปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูน ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ดังรูปที่ 4.17 (c) ที่กำลังขยาย 100 เท่า พื้นผิวของขั้วสังกะสีนั้นมีลักษณะขรุขระ และที่กำลังขยาย 2000 เท่า (ดังรูปที่ 4.17 (d)) เห็นได้ชัดว่าพื้นผิวมีลักษณะเป็นแผ่นซึ่ง ยิ่งไปกว่านั้นยังพบรูปทรงหกเหลี่ยม เป็นลักษณะของเดนไดรต์ หรือสารประกอบ $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ อีกด้วย [39, 40] ซึ่งสอดคล้องกับผลรามานสเปกโตรสโกปี และจากรูปที่ 4.17 (e) พื้นผิวขั้วสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ปริมาณ SiO_2 ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์

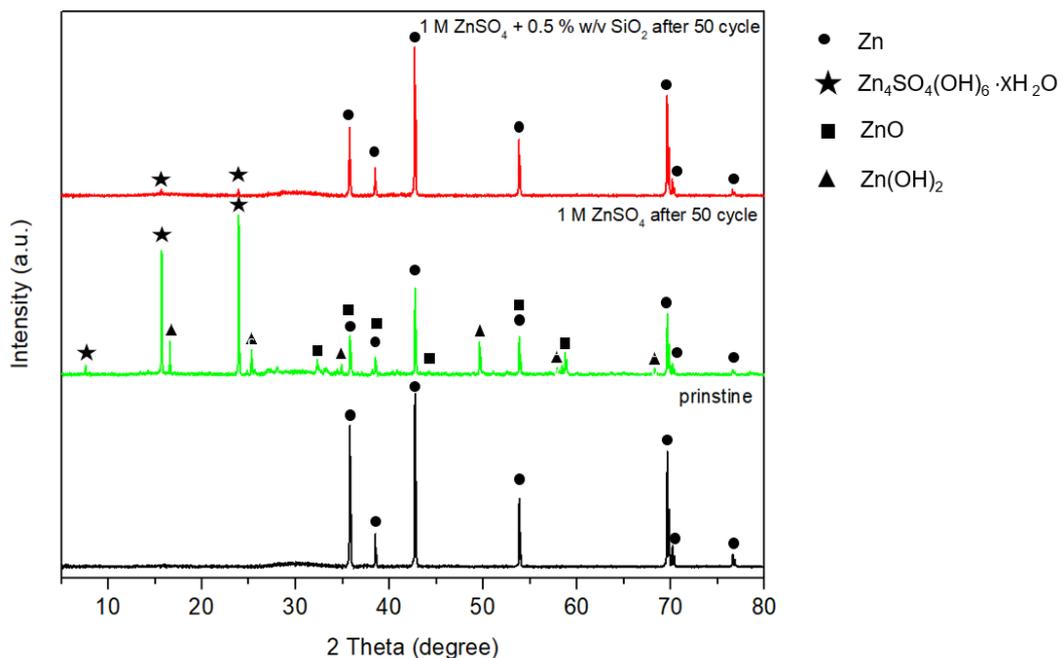
โดยมวลต่อปริมาตร ที่กำลังขยาย 100 เท่า พื้นผิวขั้วสังกะสีมีลักษณะหยาบ และ ที่กำลังขยาย 2000 เท่า ดังรูปที่ 4.17 (f) ลักษณะหยาบขึ้น และเป็นแผ่นเพียงบางเล็กน้อยซึ่งเป็นลักษณะของเดนไดรต์ หรือสารประกอบเชิงซ้อน $Zn_4SO_4(OH)_6$ [41] ที่พบในผลของรามานสเปกโตรสโกปี



รูปที่ 4.17 ภาพ SEM ของพื้นผิวขั้วสังกะสีก่อนผ่านปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูน (a) ที่กำลังขยาย 100 เท่า (b) ที่กำลังขยาย 2000 เท่า พื้นผิวขั้วสังกะสีหลังผ่านปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (c) ที่กำลังขยาย 100 เท่า (d) ที่กำลังขยาย 2000 เท่า ที่ปริมาณ SiO_2 ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตรในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (e) ที่กำลังขยาย 100 เท่า และ (f) ที่กำลังขยาย 2000 เท่า ที่ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 50 รอบ

4.10 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของขั้วสังกะสีหลังผ่านปฏิกิริยาละลาย/พอกพูนของสังกะสีด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)

จากรูปที่ 4.18 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของขั้วสังกะสี ก่อนและหลังปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสี โดยเมื่อพิจารณาขั้วสังกะสีก่อนการทดสอบ (เส้นสีดำ) พบแค่พิกัดสัญญาณตรงกับลักษณะโครงสร้างผลึกมาตรฐานของสังกะสี และเมื่อพิจารณาขั้วสังกะสีหลังผ่านปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (เส้นสีเขียว) พบว่ามีพิกัดสัญญาณใหม่เกิดขึ้นซึ่งตรงกับลักษณะของโครงสร้างผลึกของ ZnO , Zn(OH)_2 และ $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [42] และพิจารณาขั้วสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ปริมาณ SiO_2 ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร (เส้นสีแดง) พบว่ามีพิกัดสัญญาณโครงสร้างผลึกของ ZnO และ $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ แต่กลับไม่พบพิกัดสัญญาณของ Zn(OH)_2 เนื่องจากมีปริมาณน้อยมาก และเมื่อเปรียบเทียบกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 สารประกอบโลหะออกไซด์นั้นมีปริมาณน้อย ซึ่งสอดคล้องกับผลรามานสเปกโตรสโกปีและ SEM



รูปที่ 4.18 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารด้วยเทคนิค XRD (a) ขั้วสังกะสีก่อนผ่านปฏิกิริยาละลาย/พอกพูน ขั้วสังกะสีหลังผ่านปฏิกิริยาละลาย/พอกพูน (b) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (c) ที่ปริมาณ SiO_2 ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตรในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร จำนวน 50 รอบ

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการดำเนินวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างของขั้วสังกะสีในเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-ไอออนแบบเซลล์มาตรฐาน (Zn/Zn) โดยชนิดของเกลือที่ศึกษา คือ ซิงค์ซัลเฟต (ZnSO_4) และ ซิงค์ไตรเฟต ($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$) ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ และสารเติมแต่งที่ใช้ ได้แก่ แมงกานีส (II) ซัลเฟต (MnSO_4) ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ พอลิเอธิลีนไกลคอล (PEG) ที่ความเข้มข้น 0.01 0.1 และ 0.2 โมลาร์ และ ซิลิกา (SiO_2) ความเข้มข้น 0.1 0.5 1.5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ที่ความหนาแน่น กระแส 0.5 1.0 2.0 และ 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร และความจุ 2 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมง ต่อตารางเซนติเมตร ผลจากการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เกิดเดนไดรต์รุนแรงจนทะลุแผ่นกั้นพอลิโพรพิลีน ทำให้เกิดการลัดวงจรที่ความหนาแน่น กระแสสูง 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร โดยการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงพบ เดนไดรต์ลักษณะคล้ายใบเฟิร์นขนาดใหญ่และพื้นผิวถูกกัดกร่อน และจากภาพถ่ายด้วยรังสีเอ็กซ์เรย์ก็ พบสัญญาณของเดนไดรต์อยู่ภายในแผ่นกั้นพอลิโพรพิลีน ในขณะที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ นั้นมีประสิทธิภาพดีว่าเนื่องจากไอออนลบของ $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$ มี โครงสร้างขนาดใหญ่และเกาะก่อกว่าไอออน SO_4^{2-} ทำให้ไม่เกิดการรวมตัวของไอออนอื่น ๆ และ ไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) ทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ผันกลับไม่ได้ และผลของรามานสเปกโทรสโกปี ที่พื้นผิวของขั้วสังกะสีนั้นมีปริมาณสารประกอบซิงค์ออกไซด์และซิงค์ไฮดรอกไซด์ (ZnO $\text{Zn}(\text{OH})_2$ และ $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) น้อยกว่า ทำให้มีการเติมสารเติมแต่งแคโรนในระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เพื่อปรับปรุงแบตเตอรี่ให้มีประสิทธิภาพดีขึ้น โดยการเติมสารเติมแต่ง พบว่าที่ปริมาณ SiO_2 ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร นั้นมีประสิทธิภาพดีที่สุด เป็นไปได้ว่า SiO_2 ที่กระจายตัวบริเวณของรอยต่อระหว่างขั้วสังกะสีและอิเล็กโทรไลต์จะช่วยป้องกันการเกิดเดนไดรต์ โดยส่งเสริมให้การถ่ายโอนไอออน-สังกะสี (Zn^{2+}) เกิดได้ดี ปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีได้สม่ำเสมอและผันกลับได้มากขึ้น จึงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนของสังกะสีได้ ยิ่งไปกว่านั้นยังช่วยยับยั้งการเกิดเดนไดรต์และลดการกัดกร่อนของขั้วสังกะสีได้อีกด้วย ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์โดยพื้นผิวของขั้วสังกะสีนั้นมีลักษณะเรียบคล้ายพื้นผิวก่อนการทดสอบและผลจาก Raman SEM และ XRD ที่มีปริมาณสารประกอบของ

ZnO $Zn(OH)_2$ และ $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot xH_2O$ น้อยที่สุดเมื่อเทียบสารละลายอิเล็กโทรไลต์อื่น ๆ ซึ่งเป็นปัจจัยหลักก่อให้เกิดเดนไดรต์และปฏิกิริยาข้างเคียงที่ผันกลับไม่ได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในศึกษาผลของการเติมสารเติมแต่งต่อขั้วสังกะสีเป็นการศึกษาแคโทดในระบบเซลล์มาตรฐาน (Zn/Zn) อาจจะปรับมาศึกษาในระบบเซลล์แบบเติมเซลล์ (Zn/MnO_2) เพิ่มเติมเพื่อศึกษาปฏิกิริยาการละลาย/พอกพูนและการเกิดก๊าซในระบบควรศึกษาในระบบที่มีขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เพื่ออธิบายการเกิดและชนิดของก๊าซเพิ่มเติม



บรรณานุกรม

1. Fang, G., et al.,Recent Advances in Aqueous Zinc-Ion Batteries. ACS Energy Letters, 2018. 3(10): p. 2480-2501.
2. Huang, Y., et al.,Novel Insights into Energy Storage Mechanism of Aqueous Rechargeable Zn/MnO₂ Batteries with Participation of Mn²⁺. Nano-Micro Letters, 2019. 11(1).
3. Liu, D., et al.,Review of Recent Development of In Situ/Operando Characterization Techniques for Lithium Battery Research. Advanced Materials, 2019. 31(28).
4. Fu, J., et al.,Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. Advanced Materials, 2017. 29(7).
5. Wu, Y. and N. Liu,Visualizing Battery Reactions and Processes by Using In Situ and In Operando Microscopies. Chem, 2018. 4(3): p. 438-465.
6. Krepelkova, M. Evolution of batteries: From experiments to every usage. 2017.
7. Liu, J.-N., et al.,A brief history of zinc–air batteries: 140 years of epic adventures. Energy & Environmental Science, 2022. 15(11): p. 4542-4553.
8. TAKAYUKI SHOJI, M.H., TAKAKAZU YAMAMOTO. Zinc-manganese dioxide galvanic cell usiing zinc sulphate as electrolyte. Rechargebility of the cell 1988.
9. G. Ranjith Kumar, K.C.B.N., D. Baba Basha, D. Prakash, M.S.S.R.K.N. Sarma, Ramyakrishna Pothu and Rajender Boddula,Construction, Working, and Applications of Different Zn-Based Batteries ZINC BATTERIES, 2020: p. 11-24.
10. Taucher-Mauther, K.K.a.W. Primary Batteries 2009.
11. Shin, J., et al.,Aqueous zinc ion batteries: focus on zinc metal anodes. Chem Sci, 2020. 11(8): p. 2028-2044.
12. Kaveevivitchai, W. and A. Manthiram,High-capacity zinc-ion storage in an open-tunnel oxide for aqueous and nonaqueous Zn-ion batteries. Journal of Materials Chemistry A, 2016. 4(48): p. 18737-18741.
13. Chen, D., et al.,Recent advances in energy storage mechanism of aqueous zinc-ion batteries. Journal of Energy Chemistry, 2021. 54: p. 712-726.

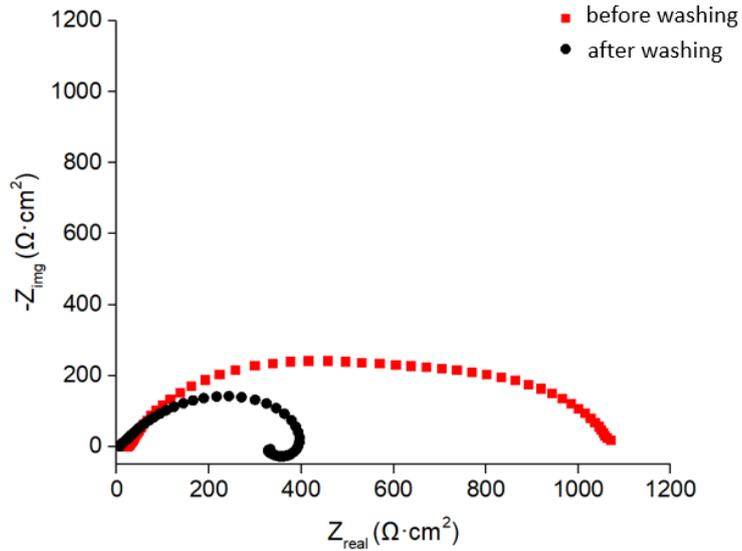
14. He, H., et al., Engineering interfacial layers to enable Zn metal anodes for aqueous zinc-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2021. 43: p. 317-336.
15. Zuo, Y., et al., Zinc dendrite growth and inhibition strategies. *Materials Today Energy*, 2021. 20.
16. Hoang Huy, V.P., L.T. Hieu, and J. Hur, Zn Metal Anodes for Zn-Ion Batteries in Mild Aqueous Electrolytes: Challenges and Strategies. *Nanomaterials (Basel)*, 2021. 11(10).
17. Zhang, Y., et al., Design of Zn anode protection materials for mild aqueous Zn-ion batteries. *Energy Materials*, 2022. 2(2).
18. Lei, L., et al., Strategies to Enhance Corrosion Resistance of Zn Electrodes for Next Generation Batteries. *Frontiers in Materials*, 2020. 7.
19. Wang, D., et al., Insight on Organic Molecules in Aqueous Zn-Ion Batteries with an Emphasis on the Zn Anode Regulation. *Advanced Energy Materials*, 2022. 12(9).
20. Borchers, N., et al., Innovative zinc-based batteries. *Journal of Power Sources*, 2021. 484.
21. Zhang, N., et al., Cation-Deficient Spinel ZnMn_2O_4 Cathode in $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ Electrolyte for Rechargeable Aqueous Zn-Ion Battery. *J Am Chem Soc*, 2016. 138(39): p. 12894-12901.
22. Ortega, P.F.R., et al., Improving supercapacitor capacitance by using a novel gel nanocomposite polymer electrolyte based on nanostructured SiO_2 , PVDF and imidazolium ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 2016. 188: p. 809-817.
23. Yuan, L., et al., Regulation methods for the Zn/electrolyte interphase and the effectiveness evaluation in aqueous Zn-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2021. 14(11): p. 5669-5689.
24. Saslow, W.M., Chapter 7 - Ohm's Law: Electric Current Is Driven by Emf, and Limited by Electrical Resistance 2002.
25. Walsh, D.P.a.F.C., INDUSTRIAL ELECTROCHEMISTRY. 1993.
26. S. Phatphasin, EXPERIMENTAL STUDY AND MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF AQUEOUS ELECTROLYTES FOR ZINC-ION BATTERIES, Chulalongkorn University.

27. Hao, J., et al., Designing Dendrite-Free Zinc Anodes for Advanced Aqueous Zinc Batteries. *Advanced Functional Materials*, 2020. 30(30).
28. Yang, H., et al., Constructing a Super-Saturated Electrolyte Front Surface for Stable Rechargeable Aqueous Zinc Batteries. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020. 59(24): p. 9377-9381.
29. Liao, Y., et al., Low-cost fumed silicon dioxide uniform Li⁺ flux for lean-electrolyte and anode-free Li/S battery. *Energy Storage Materials*, 2022. 48: p. 366-374.
30. Yan, M., et al., Manipulating Zn anode reactions through salt anion involving hydrogen bonding network in aqueous electrolytes with PEO additive. *Nano Energy*, 2021. 82.
31. Battery tester, 2023. Available from: <https://newarebatterytest.com/products/bts4000-for-5v-20v-series/>.
32. Electrochemical Impedance Spectroscopy, 2023. Available from: <https://www.gamry.com/potentiostats/interface-1010e-potentiostat/>.
33. Fourier transform infrared spectroscopy, 2023. Available from: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAADGAAGFAHDMAZA>.
34. Raman spectroscopy, 2023. Available from: <https://strec.chula.ac.th/equipments-rates/fourier-transform-raman-spectrometer-ft-raman>.
35. Optical Microscope 2023. Available from: <https://www.shodensha.co.th/product/183431-173707/gr3400>.
36. Synchrotron radiation X-ray tomographic microscopy, 2023. Available from: <https://www.slri.or.th/en/bl1-2w.html>.
37. X-ray diffractometer, 2023. Available from: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/d8-advance-family.html>.
38. Ebner, M., et al., X-Ray Tomography of Porous, Transition Metal Oxide Based Lithium Ion Battery Electrodes. *Advanced Energy Materials*, 2013. 3(7): p. 845-850.

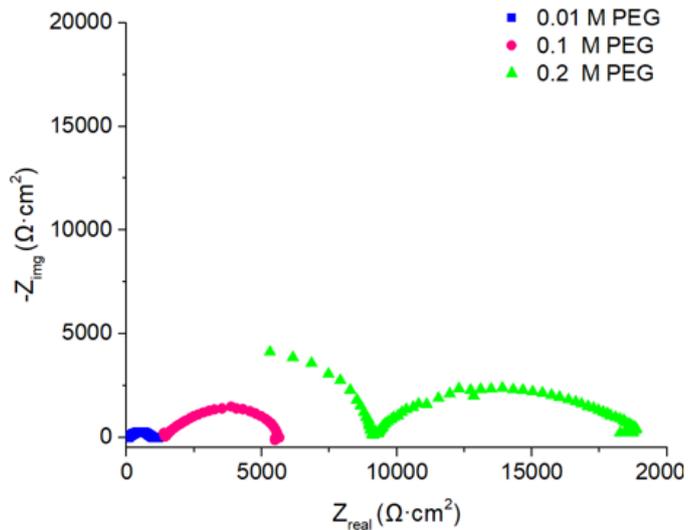
39. Chuyuan Lin, X.Y., Peixun Xiong, Hui Lin, Lingjun He, Qi Yao, Mingdeng Wei, Qingrong Qian, Qinghua Chen, and Lingxing Zeng, High-Rate, Large Capacity, and Long Life Dendrite-Free Zn Metal Anode Enabled by Trifunctional Electrolyte Additive with a Wide Temperature. *Advanced Science News*, 2022: p. 1-10.
40. Qi Yang, Y.G., Boxyan Yan, Changda Wang, Zhaodong Huang, Yukun Wang, Yiran Li, Hongfei Li, Li Song, Jun Fan, and Chunyi Zhi Hydrogen-Substituted Graphdiyne Ion Tunnels Directing Concentration Redistribution for Commercial-Grade Dendrite-Free Zinc Anode. *Advanced Materials*, 2020(32): p. 1-9.
41. Jabbari, V., T. Foroozan, and R. Shahbazian-Yassar, Dendritic Zn Deposition in Zinc-Metal Batteries and Mitigation Strategies. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2021. 2(4).
42. Mousavi-Kamazani, M., S. Zinatloo-Ajabshir, and M. Ghodrati, One-step sonochemical synthesis of Zn(OH)₂/ZnV₃O₈ nanostructures as a potent material in electrochemical hydrogen storage. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020. 31(20): p. 17332-17338.
43. Héctor Herrera Hernández, A.M.R.R., et al., Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels.

ภาคผนวก ก

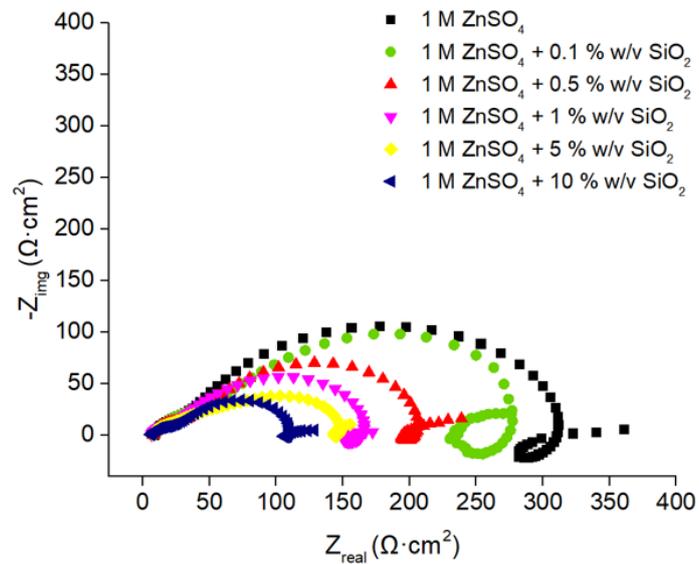
ข้อมูลการทดลอง



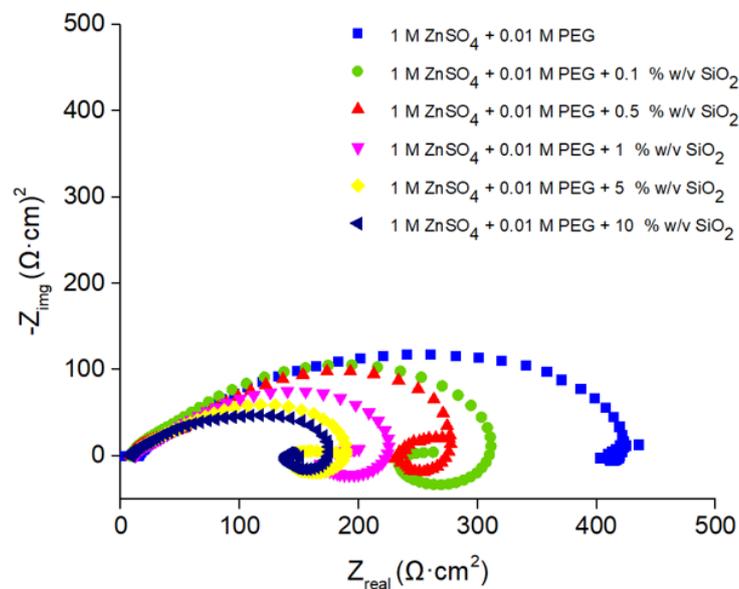
รูปที่ ก.1 ผลการวิเคราะห์ค่าความต้านทานของขั้วสังกะสีก่อนและหลังล้างด้วย CH_3COOH ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ด้วยเทคนิค EIS



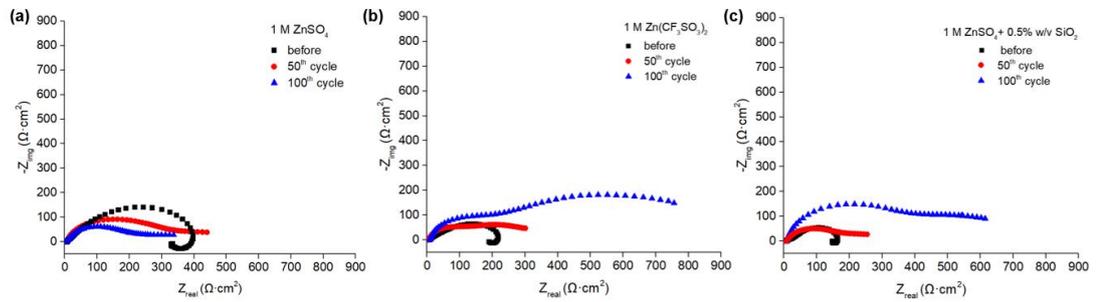
รูปที่ ก.2 ผลการวิเคราะห์ค่าความต้านทานของสารเติมแต่ง PEG ความเข้มข้น 0.01 0.1 และ 0.2 โมลาร์ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ด้วยเทคนิค EIS



รูปที่ ก.3 ผลการวิเคราะห์ค่าความต้านทานของสารเติมแต่ง SiO₂ ความเข้มข้น 0.1 0.5 1 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ด้วยเทคนิค EIS



รูปที่ ก.4 ผลการวิเคราะห์ค่าความต้านทานของระบบอิเล็กโทรไลต์แบบผสมของ PEG ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และสารเติมแต่ง SiO₂ ความเข้มข้น 0.1 0.5 1 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO₄ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ด้วยเทคนิค EIS



รูปที่ ก.5 ผลการวิเคราะห์ค่าความต้านทานของเซลล์แบตเตอรี่หลังผ่านปฏิกิริยาละลาย/พอกพูน ความหนาแน่นกระแส 4.0 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร ความจุ 2.0 มิลลิแอมแปร์-ชั่วโมงต่อตารางเซนติเมตร (a) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (b) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ และ (c) สารเติมแต่ง SiO_2 ความเข้มข้น 0.1 0.5 1 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ZnSO_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์

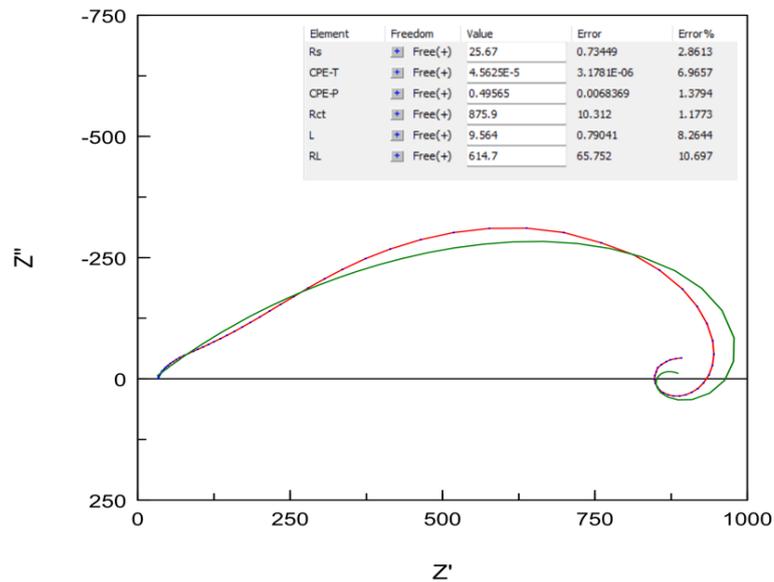
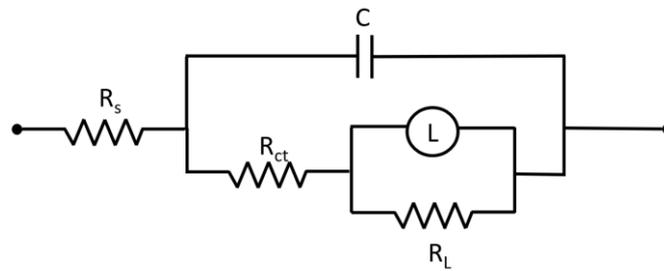
ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณ และผลการคำนวณ

การหาค่า R_s R_{ct} และ R_L

ค่าความต้านทานต่าง ๆ ของแบตเตอรี่สามารถหาค่าได้จากแบบจำลองวงจรกระแส
ด้วยโปรแกรม โดยใช้โปรแกรม โดยเริ่มจากการใช้แบบจำลองดังรูป

วงจรสมมูลแบบที่ 1 [43]



รูปที่ ข.1 การใช้แบบจำลองสมมูลแบบที่ 1 กับการทดสอบ EIS ของแบตเตอรี่แบบเซลล์
สมมาตร ด้วยโปรแกรม โดยผลการทดลองคือเส้นสีแดง และผลการจำลองคือเส้นสีเขียว

จะเห็นได้ว่าผลการจำลอง (เส้นสีเขียว) มีความใกล้เคียงกับผลการทดลอง ดังนั้นวงจรสมมูลแบบที่ 1
เหมาะสมกับผลการทดลองแบบเตอรีแบบเซลล์สมมาตรและค่าความต้านทานเป็นไปตามการการปรับ
ให้ผลจำลองเข้าใกล้การทดสอบที่สุด



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	พรนภา ภูมิมาลี
วัน เดือน ปี เกิด	1 พฤษภาคม 2540
สถานที่เกิด	กรุงเทพ
วุฒิการศึกษา	มหาลัยศิลปากร
ที่อยู่ปัจจุบัน	17/3 ม.5 ซ.วัดราชภูร์รังสรรค์7 ถ.เพชรหึงษ์33 ต.บางกะเจ้า อ.พระ ประแดง จ.สมุทรปราการ 10130
ผลงานตีพิมพ์	In-operando Analysis of Behavior on Zn Electrodes in Rechargeable Aqueous Zn-ion Batteries. 15th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES 2022)