

การพัฒนาพอลิอิเล็กโทรไลต์ฐานพอลิไวนิลแอลกอฮอล์สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศทุติยภูมิ

67030530
CD IThesis 5970405221 thesis / recv: 19122561 11:06:49 / seq: 20

น.ส.อัสมา แวะหะยี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2561
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

Development of Polyvinyl Alcohol-based Polyelectrolyte for Secondary Zinc-air Batteries

Miss Asma Waehayee

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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2018

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การพัฒนาพอลิอิเล็กโทรไลต์ฐานพอลิไวนิลแอลกอฮอล์
สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศทุติยภูมิ

โดย

น.ส.อัสม่า แวะหะยี

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.สุรเทพ เขียวหอม

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ดร.พงศ์ธร เจริญสุขานิมิตร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุรเทพ เขียวหอม)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพร คิม)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรชัย บำรุงศรี)

อัสมา แวะหะยี : การพัฒนาพอลิอิเล็กโทรไลต์ฐานพอลิไวนิลแอลกอฮอล์สำหรับแบตเตอรี่
 สังกะสี-อากาศหุติยภูมิ . (Development of Polyvinyl Alcohol-based Polyelectrolyte
 for Secondary Zinc-air Batteries) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.สุรเทพ เขียวหอม

แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางในการนำมาใช้เป็นระบบกักเก็บพลังงาน เนื่องด้วยแบตเตอรี่มีพลังงานจำเพาะสูงแต่ต้นทุนต่ำ โดยในปัจจุบันการพัฒนาอิเล็กโทรไลต์เป็นพอลิอิเล็กโทรไลต์แทนการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ได้รับความสนใจอย่างมากเพื่อเพิ่มสมรรถภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ งานวิจัยมุ่งเน้นการพัฒนาพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมได้จากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ คาร์โบพอล940 และโพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์ โดยศึกษาผลของการเติมคาร์โบพอล940 และคุณสมบัติของพอลิอิเล็กโทรไลต์ ที่มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ต่อคาร์โบพอล940 เท่ากับ 1:0, 1:0.3, 1:0.5 และ 1:0.75 พอลิอิเล็กโทรไลต์ถูกขึ้นรูปโดยวิธีการหล่อ ซึ่งทำการผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ คาร์โบพอล 940 และโพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์ แล้วหล่อลงบนกระดาษกรองที่ใช้เป็นแผ่นกั้น ปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำแผ่นพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่แห้งไปแช่ในสารละลายโพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 8 โมลาร์ เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง และนำไปทดสอบต่อไป ค่าการนำไอออนที่อุณหภูมิห้องของพอลิอิเล็กโทรไลต์จะอยู่ในช่วง 0.127 ถึง 0.318 ซีเมนต่อเซนติเมตร ซึ่งค่าการนำไอออนจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของคาร์โบพอล 940 ที่ถูกเติมเข้าไป เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีโดยเซลล์ สังกะสี/พอลิอิเล็กโทรไลต์/สังกะสี ถูกใช้เพื่อทดสอบเสถียรภาพ และศึกษาพฤติกรรมของพอลิอิเล็กโทรไลต์ พบว่า พอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ต่อคาร์โบพอล940 เท่ากับ 1:0.75 จะมีเสถียรภาพดีที่สุด การทดสอบที่เกี่ยวข้องกับสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้พอลิอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่ การทดสอบการคายประจุไฟฟ้าด้วยกระแสคงที่ที่ 10 มิลลิแอมป์ และ การทดสอบการวนรอบการคายประจุและการประจุไฟฟ้าที่ 10 และ 25 มิลลิแอมป์ พบว่า พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ต่อคาร์โบพอล940 เท่ากับ 1:0.75 มีประสิทธิภาพในการคายประจุไฟฟ้า และความสามารถในการวนรอบสูงที่สุด

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
 ปีการศึกษา 2561

ลายมือชื่อนิสิต
 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

5970405221 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD: SOLID POLYMER ELECTROLYTE / ZINC AIR BATTERY / POLY(VINYL ALCOHOL)(PVA) / CARBOPOL 940 / POTASSIUM HYDROXIDE BASE

Asma Waehayee : Development of Polyvinyl Alcohol-based Polyelectrolyte for Secondary Zinc-air Batteries. Advisor: Assoc. Prof. Soorathep Kheawhom, Ph.D.

Zinc-air batteries exhibit high potential for various energy applications because of their high specific energy and low cost. An electrolyte is an essential element of zinc-air batteries. The development of the electrolyte, particularly polyelectrolyte, is a crucial research issue. Nowadays, research into polyelectrolytes is receiving much attention. In this work, polyelectrolytes were prepared from poly(vinyl alcohol) (PVA), Carbopol940 and potassium hydroxide (KOH) using a solution casting method. Mixtures of PVA, Carbopol940 and KOH, each having a different weight ratio, were poured onto a filter paper and left to dry naturally, at room temperature, for 24 hrs. Then, the samples were immersed in 8M KOH aqueous solution. The ionic conductivity of the prepared polyelectrolytes was in the range of 0.127 - 0.318 S.cm⁻¹ at room temperature. To examine the stability and behavior of the polyelectrolytes, cyclic voltammetry (CV), using a two-electrode configuration of Zn|polyelectrolyte|Zn cell, was carried out. Thus, it was found that the polyelectrolyte, the mixture of PVA and Carbopol940 (1:0.75), exhibited the highest electrochemical stability. The discharge capacity of the zinc-air battery, using the polyelectrolyte of PVA and Carbopol940 (1:0.75), was measured at a discharge current of 10 mA. The cyclability of the batteries was investigated at discharge and charge current of 10 and 25 mA, respectively. Thus, it was found that the polyelectrolyte i.e. PVA and Carbopol940 (1:0.75) provided the highest cyclability and cyclic discharge energy.

Field of Study: Chemical Engineering Student's Signature

Academic Year: 2018 Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

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

ขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร.พงศ์ธร เจริญศุภานิมิตร ผศ.ดร.ภัทรพร คิม และ ผศ.ดร.พรชัย บำรุงศรี ซึ่งเป็นคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่ให้คำปรึกษา และคำแนะนำในการแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์มีความถูกต้องสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณนายวรรณท์ เล้าอติมานสำหรับคำปรึกษาที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย และกระบวนการการงานวิจัย รวมถึงสมาชิกทุกท่านในแลปแอลซีไอที่ช่วยเหลือเกื้อกูลตลอดมา

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณบิดามารดา และครอบครัว ซึ่งเปิดโอกาสให้ได้รับการศึกษาเล่าเรียนตลอดจนคอยช่วยเหลือและให้กำลังใจผู้วิจัยเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

อัสมา แวหะยี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ	ฉ
บทที่ 1.....	1
บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตการศึกษา	2
1.4 ตารางแผนงาน	4
บทที่ 2.....	5
ทฤษฎีและเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	5
2.1.1 แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (Zinc-air batteries).....	5
2.1.1.1 ขั้วไฟฟ้าสังกะสี (Zinc electrode).....	7
2.1.1.2 ขั้วไฟฟ้าอากาศ (Air electrode)	8
2.1.1.3 แผ่นกั้นในแบตเตอรี่หรือเซพาเรเตอร์ (Separator).....	12
2.1.1.4 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)	12
2.1.2 การทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ	14
2.1.2.1 การตอบสนองของศักย์ไฟฟ้าโพลาไรเซชัน (Polarization potential).....	14

2.1.2.2 การทดสอบแบบเตอรีด้วยการประจุ-คายประจุไฟฟ้าที่กระแสคงที่ (Galvanostatic charge-discharge)..... 15

2.1.2.3 การทดสอบแบบเตอรีด้วยการคายประจุไฟฟ้าที่กระแสคงที่ (Galvanostatic discharge) 17

2.1.3 การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical analysis) 17

2.1.3.1 เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 17

2.1.3.2 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry analysis) 19

2.1.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะ (Characterizations)..... 23

2.1.4.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)..... 23

2.1.4.2 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 23

2.2 เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 23

บทที่ 3..... 29

ระเบียบงานวิจัย..... 29

3.1 วิธีการเตรียมพอลิอิเล็กโทรไลต์ (Polyelectrolyte) 29

3.2 การประกอบแบบเตอรีสังกะสี-อากาศ 30

3.3 การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของพอลิอิเล็กโทรไลต์ (Polyelectrolyte) และแบบเตอรีสังกะสี-อากาศ 30

3.3.1 เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)..... 30

3.3.2 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry analysis) 31

3.3.3 การวัดค่าความจุไฟฟ้า (Capacity) 31

3.3.4 การวัดรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้า (Cycle)..... 31

3.4 การทดสอบคุณลักษณะของโครงสร้างพอลิอิเล็กโทรไลต์ (Polyelectrolyte) 31

บทที่ 4..... 32

ผลการทดลอง และอภิปรายผล 32

4.1 เทคนิคการทดสอบ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ของพอลิอิเล็กโทรไลต์ 32

4.2 เทคนิคการทดสอบ Scanning Electron Microscopy (SEM) ของพอลิอิเล็กโทรไลต์..... 33

4.3 ทดสอบการบวมตัว (Swelling) ของพอลิอิเล็กโทรไลต์..... 35

4.4 เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 36

4.5 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry analysis) 38

4.6 การทดสอบการตอบสนองของศักย์ไฟฟ้าโพลาริเซชัน (Polarization potential) 42

4.7 การทดสอบประสิทธิภาพโดยการคายประจุไฟฟ้า (Galvanostatic discharge) 44

4.8 การทดสอบการวัดรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้า (Cycle performance) 46

บทที่ 5..... 50

สรุปผลการทดลอง 50

บรรณานุกรม 52

APPENDIX A 57

ประวัติผู้เขียน..... 59

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบันปัญหาความต้องการพลังงานเพิ่มสูงขึ้น และด้วยความตระหนักถึงปัญหาการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศของโลก ทำให้เป็นแรงผลักดันในการเปลี่ยนจากการใช้เชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ (Fossil Fuels) ที่มีอยู่อย่างจำกัดไปเป็นพลังงานหมุนเวียน (Renewable Energy) เช่น พลังงานลม และพลังงานแสงอาทิตย์ เป็นต้น อย่างไรก็ตามพลังงานหมุนเวียนมีลักษณะไม่แน่นอนและไม่สม่ำเสมอ การใช้พลังงานหมุนอย่างมีประสิทธิภาพนั้นจำเป็นต้องใช้อุปกรณ์กักเก็บพลังงาน แบตเตอรี่ทุติยภูมิหรือแบตเตอรี่ชนิดอัดประจุซ้ำได้ (Rechargeable Battery) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้เป็นแหล่งเก็บพลังงาน (Energy storage) ซึ่งนับว่าเป็นตัวแปรสำคัญในการบริหารจัดการการใช้พลังงานไฟฟ้า

แบตเตอรี่ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายได้แก่ แบตเตอรี่ตะกั่ว-กรด (Lead-acid battery) แบตเตอรี่นิกเกิล-แคดเมียม (Nickel-Cadmium) และแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (Lithium-ion battery) ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา เช่น กล้องถ่ายรูปแบบดิจิทัล โทรศัพท์มือถือ หรือ คอมพิวเตอร์แบบพกพา เป็นต้น และในยานยนต์ไฟฟ้า (Electric vehicle, EV) โดยแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากมีความหนาแน่นพลังงาน (Energy density) และแรงดันไฟฟ้าสูง อายุการใช้งานยาวนาน แต่แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนยังมีข้อจำกัดในด้านความปลอดภัย ความเป็นพิษและมีต้นทุนที่สูง แบตเตอรี่โลหะ-อากาศ (Metal-air battery) เป็นแบตเตอรี่อีกชนิดที่มีศักยภาพสูงในการนำใช้งาน เนื่องจากมีความหนาแน่นพลังงานสูง ต้นทุนต่ำ และมีความปลอดภัย แบตเตอรี่โลหะ-อากาศจะใช้โลหะเป็นขั้วลบหรือแอโนด เช่น สังกะสี, อะลูมิเนียม, ลิเทียม, โซเดียม หรือแมกนีเซียม เป็นต้น และออกซิเจนในอากาศเป็นขั้วบวกหรือแคโทด

แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีข้อได้เปรียบที่มากกว่าแบตเตอรี่โลหะ-อากาศชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีเสถียรภาพสูง สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ เป็นโลหะที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ราคาถูก ง่ายต่อการจัดการ มีปัญหาการกัดกร่อนน้อย และมีความปลอดภัย แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศจะประกอบด้วย 3 ส่วน คือ ขั้วไฟฟ้าอากาศซึ่งประกอบด้วยชั้นการแพร่ของก๊าซ (Gas diffusion layer) และชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) อิเล็กโทรไลต์ และขั้วไฟฟ้าสังกะสี ปัญหาส่วนใหญ่ที่เกิดขึ้นในส่วนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์คือสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะแห้งก่อนที่การเกิดปฏิกิริยาจะสิ้นสุดลง หรือกรณีที่ปริมาณสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มากเกินไปก่อให้เกิดการ

ท่วมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์บนขั้วอากาศ (Air electrode flooding) ทั้งสองกรณีจะส่งผลให้สมรรถนะทางเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่ลดลง

ในปัจจุบันการพัฒนาอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศโดยใช้พอลิอิเล็กโทรไลต์ (Polyelectrolyte) แทนการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้รับความสนใจมากขึ้น เนื่องจากพอลิอิเล็กโทรไลต์ไม่เป็นพิษ การรั่วไหลของอิเล็กโทรไลต์ต่ำ มีความแข็งแรงเชิงกลที่ดี มีการคายประจุด้วยตัวเอง (Self-discharge) ต่ำ และมีค่าการนำไอออน (Ionic conductivity) สูง โดยทั่วไปพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) จะนิยมนำมาใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากเตรียมได้ง่าย และย่อยสลายได้ในธรรมชาติ นอกจากนี้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์สามารถขึ้นรูปฟิล์มได้ง่าย มีคุณสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic properties) อย่างไรก็ตามพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เพียงอย่างเดียวจะมีค่าการนำไอออนต่ำ ง่ายต่อการสูญเสียน้ำ ซึ่งทำให้สมรรถนะของแบตเตอรี่ลดลง ดังนั้นจึงต้องมีการปรับปรุงคุณสมบัติโดยการเติมสารทำให้เกิดการเชื่อมโยง (Crosslinking agents) สารตัวเติมอนินทรีย์ (Inorganic Filler) หรือพลาสติกไซเซอร์ (Plasticizers) เป็นต้น คาร์โบพอล 940 (Carbopol 940) มีคุณสมบัติในการดูดซับและอุ้มน้ำ และสามารถผสมเข้ากับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ได้ดี ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกคาร์โบพอล 940 ในการปรับปรุงคุณภาพของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เพื่อเตรียมพอลิอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

ในการวิจัยนี้ให้ความสนใจกับการพัฒนาคุณสมบัติพอลิอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และคาร์โบพอล 940 สำหรับแบตเตอรี่เพื่อเพิ่มสมรรถนะทางเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

1.2 วัตถุประสงค์

เพิ่มเสถียรภาพทางเคมีและเคมีไฟฟ้า (Chemical and electrochemical stability) ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยใช้พอลิอิเล็กโทรไลต์ที่มีส่วนประกอบของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) คาร์โบพอล 940 (Carbopol 940) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)

1.3 ขอบเขตการศึกษา

1.3.1 การเตรียมพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่มีส่วนประกอบของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อคาร์โบพอล 940 เท่ากับ 1:0, 1:0.3, 1:0.5 และ 1:0.75 โดยน้ำหนักตามลำดับ

1.3.2 การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของพอลิอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งใช้เทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) เพื่อหาค่าการนำไอออน (Ionic conductivity) ในช่วงความถี่ 1 ถึง 100,000 เฮิรตซ์ (Hz) และเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry analysis) ในช่วง -0.5 โวลต์ ถึง +0.5 โวลต์ อัตราการสแกน (Scan rate) เท่ากับ 5, 10, 20, 50 และ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (mV s^{-1}) เป็นจำนวนทั้งหมด 10 รอบ

1.3.3 การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยการวัดค่าความจุไฟฟ้า (Capacity) ที่การคายประจุ (Discharge) 10 มิลลิโวลต์ และการวัดรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้า (Cycle) ที่การคายประจุไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ และการประจุไฟฟ้า 25 มิลลิโวลต์ ที่อุณหภูมิห้อง

1.3.4 การทดสอบคุณลักษณะของพอลิอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้เทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM) และเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)

1.3.5 องค์ประกอบต่างๆ ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ แสดงดังตารางที่ 1.1 และ 1.2

ตารางที่ 1.1 องค์ประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

องค์ประกอบ	วัสดุ
ขั้วไฟฟ้าแอโนด	ขั้วสังกะสีเตรียมด้วยวิธีการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) โดยใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟต (Zinc sulfate, ZnSO_4) ความเข้มข้น 0.5 ถึง 1 โมลาร์ บนแผ่นนิเกิลโพลิม
สารละลายอิเล็กโทรไลต์	สารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งที่มีส่วนประกอบของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) คาร์โบพอล 940 (Carbopol940) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)
ชั้นการแพร่ก๊าซ (Gas diffusion layer, GDL)	คาร์บอน BP2000 ต่อพอลิเททระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE) เท่ากับ 40:60 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ซึ่งจะใช้โกลูอินเป็นสารละลาย และทาบบนแผ่นนิเกิลโพลิม
ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer)	คาร์บอน BP2000 ต่อพอลิเททระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE) ต่อแมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) เท่ากับ 40:30:30 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักตามลำดับ ซึ่งจะใช้อีทานอลเป็นสารละลาย และทาบบนแผ่นนิเกิลโพลิม

ตารางที่ 1.2 การออกแบบรูปร่างของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

องค์ประกอบ	เส้นผ่านศูนย์กลาง (เซนติเมตร)
แบตเตอรี่มาตรฐาน CR2032	2

1.4 ตารางแผนงาน

ลำดับ	กิจกรรม	แผนงานปีพ.ศ. 2560 - 2561								
		ทบทวน	ศึกษา	ออกแบบ	ผลิต	ประเมิน	ปรับปรุง	ทดสอบ	วิเคราะห์	สรุป
1	รวบรวมข้อมูลงานวิจัย - แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ - พอลิอิเล็กโทรไลต์									
2	การเตรียมพอลิอิเล็กโทรไลต์ (Polyelectrolyte)									
3	สังเคราะห์และจำแนก สมบัติของพอลิอิเล็กโทร ไลต์									
4	ศึกษาผลกระทบของพอลิอิ เล็กโทรไลต์ที่มีต่อสมบัติ ทางไฟฟ้าเคมีของ แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ชนิดทุติยภูมิ									
5	รวบรวมข้อมูลและเขียน วิทยานิพนธ์									

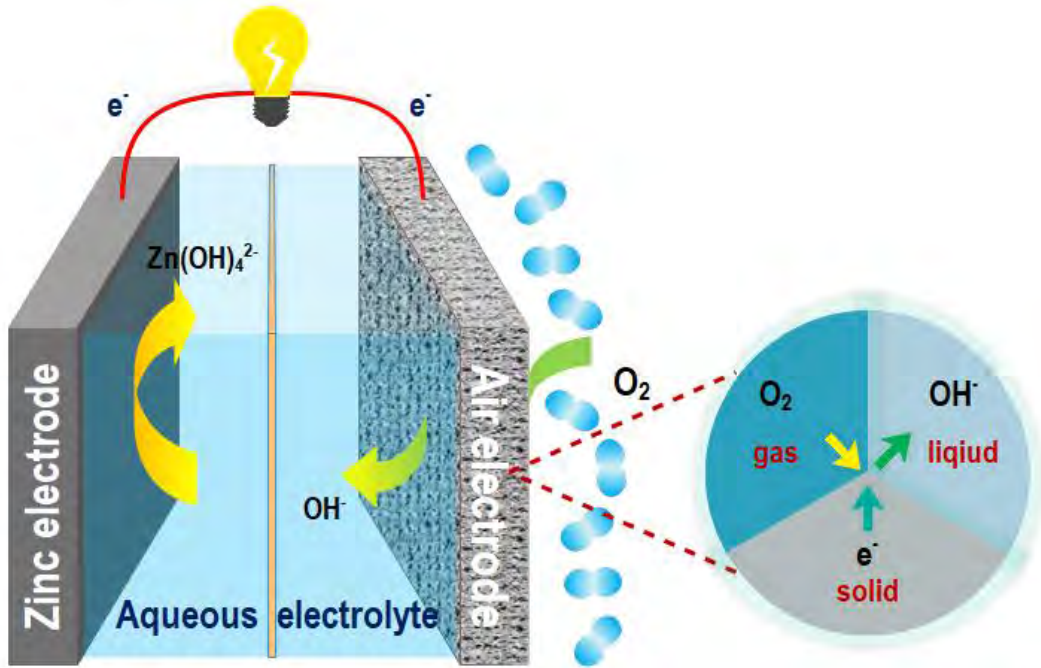
บทที่ 2

ทฤษฎีและเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

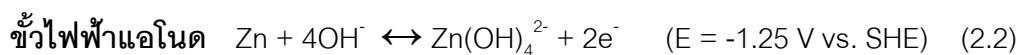
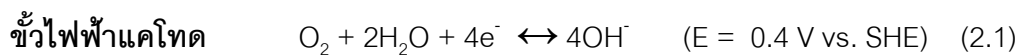
2.1.1 แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (Zinc-air batteries)

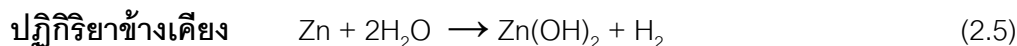
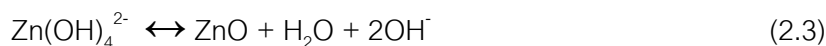
แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีส่วนหลักดังนี้ 1). ขั้วไฟฟ้าสังกะสีทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด (Anode electrode) 2). เมมเบรนหรือแผ่นเซพาเรเตอร์ (Separator) 3). อิเล็กโทรไลต์ และ 4). ขั้วไฟฟ้าอากาศทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทด (Cathode electrode) ประกอบด้วยการแพร่ผ่านชั้นแพร่แก๊ส (Gas Diffusion Layer, GDL) แผ่นนำกระแสไฟฟ้า (Current collector) และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า (Electrocatalyst) (Gu et al., 2017) ดังแสดงรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ส่วนประกอบต่างๆ และหลักการทำงานในแต่ละขั้วไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

จากรูปที่ 2.1 แสดงส่วนประกอบต่างๆ และหลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (Electrochemical reaction) ที่เกิดขึ้นในแต่ละขั้วไฟฟ้าของระบบมีสมการดังนี้ (Chen et al., 2018)

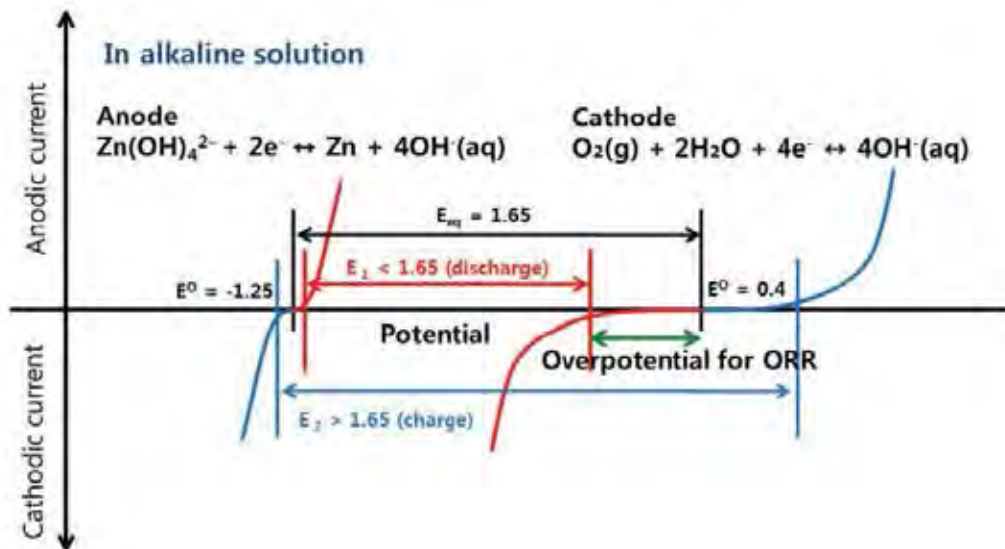




ในระหว่างการคายประจุ (Discharge) โมเลกุลของออกซิเจนในบรรยากาศ จะถูกแพร่ผ่านเข้ามายังรูพรุนของขั้วไฟฟ้าอากาศ โดยอาศัยความแตกต่างความดันของออกซิเจนระหว่างภายในและภายนอกเซลล์ และปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-Reduction Reaction, ORR) จะเกิดขึ้น ณ ตำแหน่งขอบเขต 3 เฟส ได้แก่ ออกซิเจน (ก๊าซ) อิเล็กโทรไลต์ (ของเหลว) และวัสดุทำปฏิกิริยา (Active Material, ของแข็ง) ทำให้ออกซิเจนถูกรีดิวซ์ (Reduce) เกิดเป็นไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ (OH) ตามสมการที่ 2.1 ที่ขั้วไฟฟ้าอากาศ และไฮดรอกไซด์จะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วไฟฟ้าสังกะสี เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าขึ้น ขั้วไฟฟ้าสังกะสีจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) โดยที่สังกะสีจะทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไฮดรอกไซด์ (OH) เกิดเป็นสารประกอบซิงค์เคทไฮดรอกไซด์ (Zincate ion, Zn(OH)_4^{2-}) ตามสมการที่ 2.2 และเมื่อซิงค์เคทไฮดรอกไซด์กลายเป็นสารอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated) ในอิเล็กโทรไลต์ จะเกิดแตกตัว (Decomposition) ไปเป็นตกตะกอนเป็นซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) ซึ่งไม่ละลายน้ำ ตามสมการที่ 2.3 อีกทั้งตะกอนของซิงค์ออกไซด์จะส่งผลให้เกิดการแพสซีเวชัน (Passivation) ที่บริเวณขั้วไฟฟ้าสังกะสี ทำให้สมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ และประสิทธิภาพในการวนรอบการคายและการประจุไฟฟ้าลดต่ำลงด้วย (P. Tan et al., 2017) ในขณะที่เดียวกันการประจุไฟฟ้า (Charge) ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ซิงค์เคทไฮดรอกไซด์ (Zn(OH)_4^{2-}) ในอิเล็กโทรไลต์ถูกรีดิวซ์ และจะถูกสะสมไว้บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าสังกะสี ตามการย้อนกลับของสมการที่ 2.2 และ 2.3 และที่ตำแหน่งขั้วไฟฟ้าอากาศ เกิดปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen evolution reaction, OER) ดังสมการย้อนกลับของสมการที่ 1 โดยปฏิกิริยารวมของการคายประจุ และประจุไฟฟ้าในระบบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ แสดงดังสมการที่ 4 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน ที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าสังกะสี และขั้วไฟฟ้าอากาศ

ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานตามทฤษฎีของระบบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศจะมีค่าเท่ากับ 1.65 โวลต์ โดยเทียบกับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจนมาตรฐาน (Standard hydrogen electrode, SHE) (Chen et al., 2018) แต่ในทางปฏิบัติค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานกลับมีค่าที่ต่ำกว่า 1.65 โวลต์ ซึ่งสามารถอธิบายการสูญเสียค่าศักย์ไฟฟ้าของระบบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ได้จากรูปที่ 2.2 ที่แสดงเส้นโค้งโพลาไรเซชัน (Polarization curve) ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้า (Potential, v) และกระแสไฟฟ้า

(Current, I) โดยจะเห็นได้ว่า เส้นสีเขียวที่แสดงค่าศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Overpotential) ของขั้วไฟฟ้าแคโทดมีค่าสูงมาก จึงทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานในทางปฏิบัติมีค่าที่ต่ำกว่า 1.65 โวลต์ (Lee et al., 2011)



รูปที่ 2.2 แสดงเส้นโค้งโพลาไรเซชัน (Polarization curve) ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ตัวอักษรสีดำแสดงผลที่เกิดขึ้นตามทฤษฎี ตัวอักษรสีแดงแสดงผลที่เกิดขึ้นเมื่อเกิดกระบวนการจ่ายประจุไฟฟ้า และตัวอักษรสีฟ้าแสดงผลที่เกิดขึ้นเมื่อเกิดกระบวนการประจุไฟฟ้า (Lee et al., 2011)

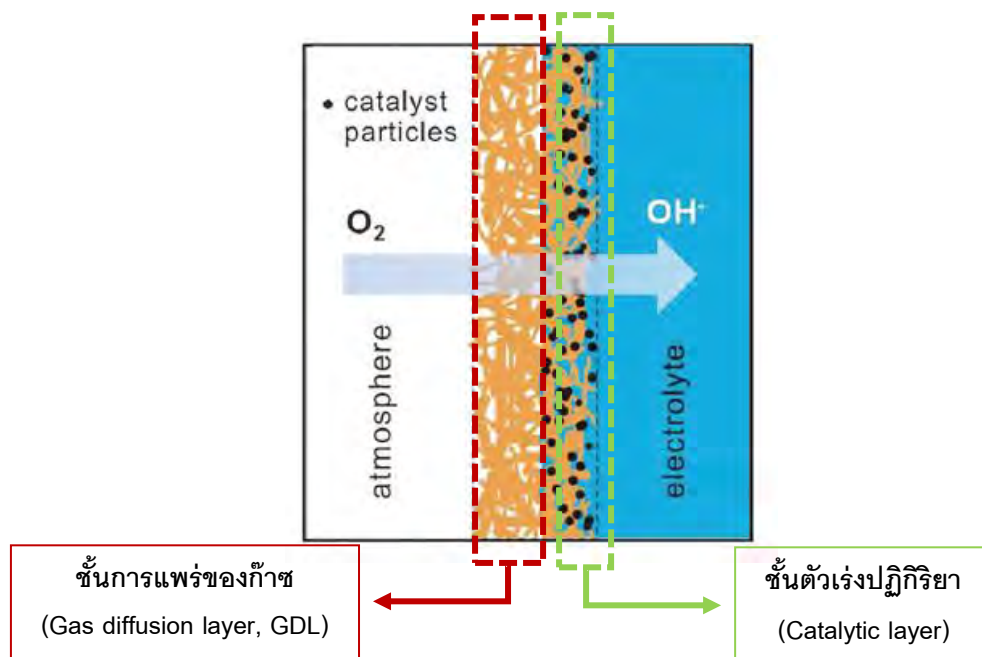
2.1.1.1 ขั้วไฟฟ้าสังกะสี (Zinc electrode)

สังกะสีมีข้อดีหลายประการ ได้แก่ ค่าศักย์ไฟฟ้าในสภาวะสมดุล (Equilibrium potential) และปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าแบบย้อนกลับ (Electrochemical reversibility) ต่ำ พลังงานจำเพาะ (Specific energy) สูง ความเป็นพิษต่ำ และต้นทุนต่ำ โดยขั้วสังกะสีจะมีการคายประจุด้วยตัวเอง (Self-discharge) ต่ำ และมีการนำไฟฟ้าสูง (Rahman, Wang, & Wen, 2013) สังกะสีจะถูกเลือกมาใช้เป็นขั้วลบในแบตเตอรี่สำหรับหลายระบบ เช่น สังกะสี-คาร์บอน (Zinc-Carbon) สังกะสี-แมงกานีสไดออกไซด์ (Zinc-Manganesedioxide) สังกะสี-นิกเกิล (Zinc-Nickel) และสังกะสี-อากาศ (Zinc-Air) (Y. Li & Dai, 2014) ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศจะขึ้นอยู่กับรูปร่าง และสัณฐานวิทยา (Morphology) ของสังกะสี ซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่ช่วยเพิ่มการสัมผัสกันของอนุภาค และจะทำให้ความต้านทานภายในระบบลดลง แต่ทั้งนี้การเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของขั้วสังกะสีจะทำให้อัตราการกัดกร่อน (Corrosion) เพิ่มขึ้นอีกด้วย ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพของปริมาณการใช้สังกะสีลดลง และอายุการใช้งานของแบตเตอรี่นั้นสั้นลงด้วย

แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ จำเป็นต้องมีการพัฒนาขั้วสังกะสี เนื่องจากการสะสมอนุภาคสังกะสีบนขั้วแอโนดระหว่างวงจรการจ่ายประจุไฟฟ้า เช่น รูปร่างของอนุภาคสังกะสีเปลี่ยนแปลง และการเกิดโครงสร้างกิ่งหรือเดนไดรต์ ซึ่งเดนไดรต์ที่เกิดขึ้นจะทำให้สมรรถนะของแบตเตอรี่ลดลง หรือทำให้แบตเตอรี่ลัดวงจรได้ โดยคำอธิบายของปัญหา และแนวทางการแก้ไขปัญหาลงรูปได้ดังตารางที่ 2.1

2.1.1.2 ขั้วไฟฟ้าอากาศ (Air electrode)

ขั้วไฟฟ้าอากาศจะประกอบด้วยชั้นการแพร่ของก๊าซ (Gas diffusion layer, GDL) และชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic layer) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 โดยชั้นการแพร่ของก๊าซ หรือฝั่งด้านที่สัมผัสกับอากาศจะต้องมีคุณสมบัติที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) เพื่อให้ป้องกันการซึมผ่านของอิเล็กโทรไลต์ และช่วยให้ออกซิเจนจากอากาศสามารถแพร่เข้ามาทำปฏิกิริยาในชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic layer) ให้ได้มากที่สุด (Timo Danner, 2017) ในอีกส่วนหนึ่งคือชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือฝั่งด้านที่สัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์จะเป็นตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (ORR) และปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (OER) ซึ่งจะต้องมีคุณสมบัติที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์จะต้องซึมเข้าไปเพื่อทำปฏิกิริยา แต่ถ้าปริมาณอิเล็กโทรไลต์มากเกินไปจะทำให้เกิดการท่วม (Flooding) ขั้วไฟฟ้าอากาศได้ โดยการท่วมในขั้วอากาศจะเกิดจากการซึมผ่านของอิเล็กโทรไลต์เข้ามายังชั้นแพร่แก๊ส และทำให้ออกซิเจนแพร่เข้ามาได้น้อยลง ส่งผลให้ค่า ORR ลดลง (Pei, Wang, & Ma, 2014) การเติมสารยึดเกาะ (Binder) ที่นิยมได้แก่ พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนหรือเทฟลอน (Polytetrafluoroethylene, PTFE) ซึ่งมีคุณสมบัติที่ไม่ชอบน้ำลงไปจะช่วยแก้ปัญหาการเกิดน้ำท่วมขั้วอากาศได้ ในตารางที่ 2.2 สรุปปัญหาที่เกิดขึ้นสำหรับขั้วไฟฟ้าอากาศ โดยในงานวิจัยส่วนใหญ่จะเน้นในด้านการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้า (Electrocatalyst) เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาในระบบ



รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างของขั้วไฟฟ้าอากาศ และการแพร่ของออกซิเจนที่ผ่านชั้นการแพร่ของก๊าซ และชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามายังอิเล็กโทรไลต์ (Y. Li & Dai, 2014)

ตารางที่ 2.1 แสดงปัญหา และแนวการแก้ไขที่เกิดขึ้นในข้อไฟฟ้าอากาศ				
ปัญหาของข้อไฟฟ้า	สาเหตุ	ผลกระทบ	แนวทางการแก้ไข	
การก่อตัวของเดนไดรต์ (Dendrite)	การสะสมของสังกะสีที่ไม่สม่ำเสมอที่ขั้วไฟฟ้าในระหว่างกระบวนการประจุไฟฟ้า	การเพิ่มขึ้นของเดนไดรต์ ส่งผลให้เกิดการลัดวงจร	- ลดความสามารถในการละลายของซิงค์แคโทดไฮดรอกไซด์ (Zn(OH ₂)) - ยับยั้งการเพิ่มขึ้นของเดนไดรต์โดยการเลือกให้สภาพแวดล้อมที่เหมาะสม	
การเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (Shape change)	การแตกตัวของไอออนจำนวนมากเกินไปที่ผิวของขั้วไฟฟ้าสังกะสี ในระหว่างกระบวนการประจุไฟฟ้า	ประสิทธิภาพของพื้นที่ผิวและอายุการใช้งานลดลง	- ลดความสามารถในการละลายของสังกะสีในระหว่างการคายประจุไฟฟ้า - เพิ่มการถ่ายโอนมวล (Mass transfer) และลดความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์	
พาสซีเวชัน (Passivation)	การถูกจำกัดการเคลื่อนที่ของไฮดรอกไซด์ (OH ⁻) และ Zn(OH ₂) เพื่อไปทำปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าสังกะสี	ประสิทธิภาพ และความจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าสังกะสีลดลง	- เพิ่มโครงสร้างที่มีรูพรุนของขั้วไฟฟ้าสังกะสี - ใช้สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เพื่อเปลี่ยนแปลงพื้นผิวของแพทช์บริเวณที่มีขนาดเล็กลง และเพิ่มอัตราการแพร่ของ OH ⁻	
การคายประจุด้วยตัวเอง หรือการเกิดไฮโดรเจน	สังกะสีมีศักย์ภาพในการเกิดรีดอกซ์มากกว่า ส่งผลให้เกิดเป็นก๊าซไฮโดรเจน	เกิดการกัดกร่อนของขั้วไฟฟ้าสังกะสี และทำให้ประสิทธิภาพของขั้วลดลง	ลดปริมาณของน้ำ เพื่อลดการเกิดไฮโดรเจน	



ตารางที่ 2.2 แสดงปัญหา และแนวการแก้ไขที่เกิดขึ้นในขั้วไฟฟ้าอากาศ			
ปัญหาของขั้วไฟฟ้า	สาเหตุ	ผลกระทบ	แนวทางการแก้ไข
ปฏิกิริยาออกซิเจนเกิดขึ้นช้า (Sluggish oxygen reactions)	ต้องใช้ค่าพลังงานศักย์ไฟฟ้าสูงมากเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา ORR และปฏิกิริยา OER	ประสิทธิภาพของความหนาแน่นพลังงาน และกำลังไฟฟ้าลดลง	เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงไฟฟ้าที่มีความทนทาน
ผลึกคาร์บอนตก (Carbonate precipitation)	คาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศทำปฏิกิริยากับอิเล็กโทรไลต์ ทำให้เกิดเป็นตะกอนคาร์บอเนต	การนำออกซิเจนของอิเล็กโทรไลต์ลดลง และพื้นที่ผิวทำปฏิกิริยาของขั้วไฟฟ้าอากาศลดลง	ป้อนออกซิเจนบริสุทธิ์เข้าไป เพื่อลดความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์
การท่วมขั้วไฟฟ้าอากาศ (Air electrode flooding)	อิเล็กโทรไลต์ซึมเข้าไปในรูพรุนของขั้วไฟฟ้าอากาศ	ก๊าซออกซิเจนสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ลดลง เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์ปิดบังขั้วไฟฟ้า	เพิ่มคุณสมบัติความชอบน้ำ (Hydrophobic) ให้กับขั้วไฟฟ้าอากาศ
อิเล็กโทรไลต์แห้ง (Electrolyte drying out)	การระเหยของอิเล็กโทรไลต์สูง บรรยากาศ	ลดอายุการใช้งานของวงจร	เพิ่มคุณสมบัติความชอบน้ำ (Hydrophobic) ให้กับขั้วไฟฟ้าอากาศ

2.1.1.3 แผ่นกั้นในแบตเตอรี่หรือเซพาเรเตอร์ (Separator)

เซพาเรเตอร์ในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศใช้กั้นระหว่างขั้วไฟฟ้าสังกะสี และขั้วไฟฟ้า โดยเซพาเรเตอร์ต้องมีความเสถียรทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical stability) ทนต่อการกัดกร่อนของสารอัลคาไลน์ และมีค่าการนำไอออน (Ionic conductivity) สูง อีกทั้งเซพาเรเตอร์ควรมีความสามารถในการดูดซับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และมีโครงสร้างที่แข็งแรง เพื่อป้องกันการลัดวงจรจากการเกิดซิงค์เดนไดรต์ (Zinc dendrite) (Chen et al., 2018) ในปัจจุบันเซพาเรเตอร์ที่นิยมใช้ในแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ได้แก่ พอลิไวโนลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) พอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE) พอลิโพรไพลีน (Polypropylene, PP) พอลิเอไมด์ (Polyamide, PA) และ เป็นต้น ซึ่งสามารถกักเก็บสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และมีการเคลื่อนที่ของไฮดรอกไซด์ไอออน (OH⁻) ได้เร็ว

2.1.1.4 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

อิเล็กโทรไลต์เป็นส่วนสำคัญในการเพิ่มอายุการใช้งาน และประสิทธิภาพในการรวบรวมการประจุ-คายประจุไฟฟ้าสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้ โดยส่วนใหญ่ในระบบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศจะใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ประเภทอัลคาไลน์ หรือเบสแก่ จะนิยมถูกเลือกมาใช้ เนื่องจากมีความหนืดต่ำ ค่าการนำไอออน และสามารถละลาย (Solubility) เกลือของสังกะสีได้ (Thomas Goh et al., 2014) ในปัจจุบันได้มีการคิดค้นพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็ง เพื่อใช้สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ยืดหยุ่นได้ (J. Fu et al., 2015) และอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ใช้สารละลาย (Nonaqueous electrolyte) เช่น ของเหลวไอออนิก (Ionic liquid) และเกลือหลอมละลาย (Molten salt) เป็นต้น (Liu et al., 2017) ดังนั้นจึงมีการพัฒนาอิเล็กโทรไลต์ในระบบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเป็นอย่างมาก เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ และอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ให้ดียิ่งขึ้นไป

ก). สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Aqueous electrolyte)

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ประเภทอัลคาไลน์ เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) เป็นต้น โดยจะนิยมใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มากกว่า เนื่องจากมีค่าการนำไอออนสูงกว่า (73.5 ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (5.01 ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร) และลิเทียมไฮดรอกไซด์ (3.87 ซีเมนต์ต่อตารางเซนติเมตร) (Mainar et al., 2018) และมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของออกซิเจน (Oxygen diffusion coefficient) สูง นอกจากนี้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ยัง

สามารถละลายผลิตภัณฑ์ของสังกะสีที่เกิดจากปฏิกิริยาต่างๆ ได้แก่ $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)^{3-}$, $Zn(OH)_4^{2-}$ และ ZnO ทำให้ปฏิกิริยาของสังกะสีเกิดขึ้นได้เร็ว แต่อย่างไรก็ตามความสามารถในการละลายของ $Zn(OH)_4^{2-}$ สูง ก็ส่งผลให้เกิดเป็นเดนไดรต์ในระหว่างการประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่ (Chen et al., 2018)

แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ซึ่งเป็นระบบเปิดสู่สิ่งแวดล้อมภายนอก ทำให้การใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีข้อจำกัดได้แก่ การระเหยของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จะทำให้อิเล็กโทรไลต์แห้งตัว หรือคุณสมบัติเปลี่ยนไป อีกทั้งไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ เกิดเป็นผลิตภัณฑ์คือ โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) หรือ โพแทสเซียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ($KHCO_3$) ซึ่งเป็นตะกอนของคาร์บอนเนต อาจส่งผลให้มีการปิดกั้นช่องของชั้นการแพร่ของอากาศในขั้วไฟฟ้าอากาศ ซึ่งเป็นปัญหาหนึ่งที่เกิดขึ้นในระบบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (Gu et al., 2017)

ข). ของเหลวไอออนิก (Ionic liquid)

ของเหลวไอออนิก จะเป็นเกลือหลอมละลาย (Molten salt) ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งมีช่วงไฟฟ้าเคมี (Electrochemical window) ที่กว้าง ซึ่งอิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้ถูกเลือกมาใช้ในระบบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ เนื่องจากเหตุผลหลายประการได้แก่ 1). มีการระเหย (Volatility) ได้ยาก และสามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ โดยที่ไม่มีการสูญเสียของอิเล็กโทรไลต์ (Mega Kar, 2014) 2). ไม่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ และ 3). สามารถยับยั้งการเกิดการกัดกร่อนของสังกะสี และการเกิดเดนไดรต์ ส่งผลให้สามารถยืดอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ได้ (Mega Kar, 2014) ตัวอย่างของของเหลวไอออนิก เช่น 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide และ 1-butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันในอิเล็กโทรไลต์ชนิดของเหลวไอออนิกเกิดขึ้นได้ช้า

ค). อิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็ง (Solid-state electrolyte)

อิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็ง เป็นการแทนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และเซพาเรเตอร์ ข้อดีของอิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้ในระบบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ คือ มีความแข็งแรง ลดปัญหาการท่วมของขั้วไฟฟ้าอากาศ และลดการเกิดการกัดกร่อนของขั้วไฟฟ้าโลหะได้ (N. Vassal, 2000) โดยอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งเตรียมได้จากการทำให้เกิดเจล (Gelation) จากพอลิเมอร์ เช่น พอลิเอทิลีนออกไซด์ (PEO) พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) และเซลลูโลส (Cellulose) กับ

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ตัวอย่างของพอลิอิเล็กโทรไลต์ชนิดแข็งที่ใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์กับพอลิอะคริลิกแอซิด (PAA) พบว่า มีค่าการนำไอออนสูงถึง 10^{-1} ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร (Wu et al., 2006b) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ 30% โดยน้ำหนัก (Zhang et al., 2014)

2.1.2 การทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

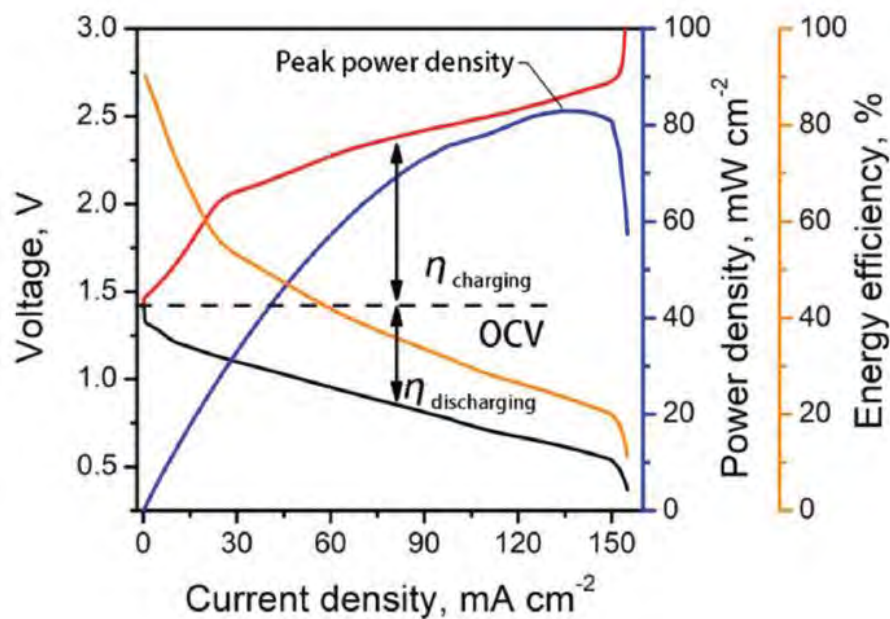
ตัวแปรที่สำคัญในการวิเคราะห์ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้แก่ ค่าแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด (Open circuit voltage, OCV) แรงดันไฟฟ้าใช้งาน (Operating Voltage) ประสิทธิภาพพลังงาน (Energy Efficiency) ความต้านทานภายในแบตเตอรี่ ความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้า (Power density) ความหนาแน่นของพลังงาน (Energy density) และความทนทานต่อการวนรอบประจุ-คายประจุไฟฟ้า (Chen et al., 2018) ในการประเมินประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศชนิดประจุไฟฟ้าใหม่ได้ (Rechargeable Zinc-air battery)

2.1.2.1 การตอบสนองของศักย์ไฟฟ้าโพลาริเซชัน (Polarization potential)

การศึกษาการตอบสนองของศักย์ไฟฟ้าโพลาริเซชัน (Polarization potential) คือค่าระหว่างความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (Current density) และค่าแรงดันไฟฟ้าที่การประจุไฟฟ้า หรือคายประจุไฟฟ้า ดังรูปที่ 4 โดยแบตเตอรี่จะมีค่าแรงดันไฟฟ้าใช้งานในขณะที่ประจุไฟฟ้า (เส้นสีแดง) และคายประจุไฟฟ้า (เส้นสีดำ) ที่ขึ้นกับค่า OCV ซึ่งความต่างระหว่างค่าแรงดันไฟฟ้าใช้งานในขณะที่ และค่า OCV จะขึ้นกับการสูญเสียแรงดันไฟฟ้าที่เกิดจากการพลังงานที่สูญเสียไปเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าอากาศ และความต้านทานภายในแบตเตอรี่

เส้นกราฟการตอบสนองของแรงดันไฟฟ้าจะแบ่งเป็น 3 ส่วนได้แก่ 1). ส่วนเริ่มต้น ความชันของค่าแรงดันไฟฟ้าจะลดลงอย่างรวดเร็วในระหว่างการคายประจุไฟฟ้า และเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในระหว่างประจุไฟฟ้า เนื่องจากใช้ศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น (Overpotential) เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-Reduction Reaction, ORR) และปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen evolution reaction, OER) ตามลำดับ 2). ส่วนกลางเป็นช่วงที่มีความชันของค่าระหว่างแรงดันไฟฟ้า และความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเป็นเส้นตรง ผลมาจากความต้านทานภายใน ซึ่งประกอบด้วยความต้านทานจากการเคลื่อนที่ของไอออน และความต้านทานระหว่างผิวหน้าของขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์ โดยระบบที่มีความชันน้อยจะทำให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่เพิ่มขึ้น 3). การลดลงของแรงดันไฟฟ้าในช่วงสุดท้าย เป็นผลมาจากการไอออนไม่สามารถเคลื่อนที่เข้าไปทำปฏิกิริยาได้ (J. Fu et al., 2017) จากรูปที่ 2.4 ประสิทธิภาพพลังงานของแบตเตอรี่ (เส้นสีแดง)

สามารถคำนวณได้จากอัตราส่วนระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าในการประจุไฟฟ้า และการคายประจุไฟฟ้า ซึ่งเป็นตัวชี้วัดประสิทธิภาพการใช้พลังงานในแบตเตอรี่ได้ อีกทั้งในส่วนของความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (เส้นสีน้ำเงิน) จะพล็อตความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าศักย์ไฟฟ้า ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า เทียบกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และสามารถหาจุดสูงสุดของ ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้ (J. Fu et al., 2017)

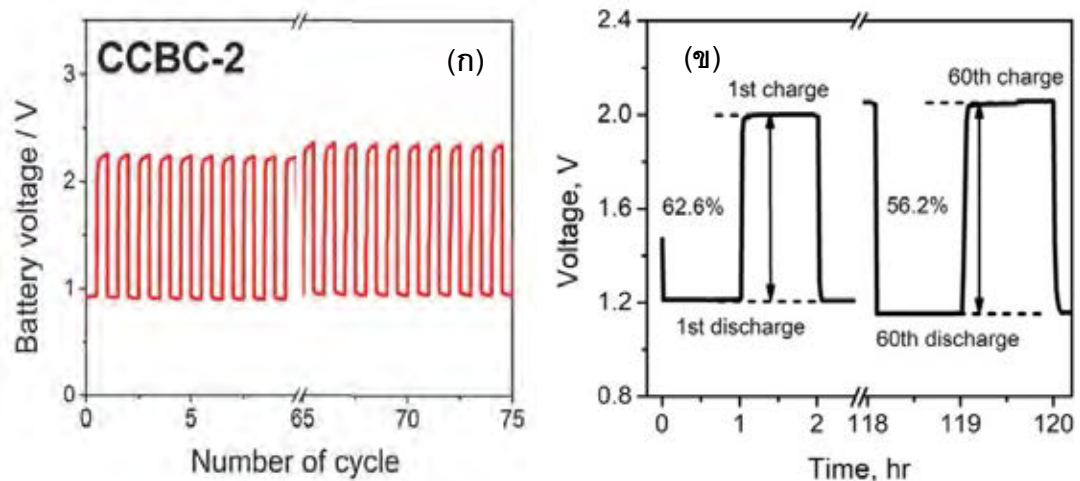


รูปที่ 2.4 แสดงเส้นโค้งโพลาริเซชัน (Polarization curve) ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ (Chen et al., 2018)

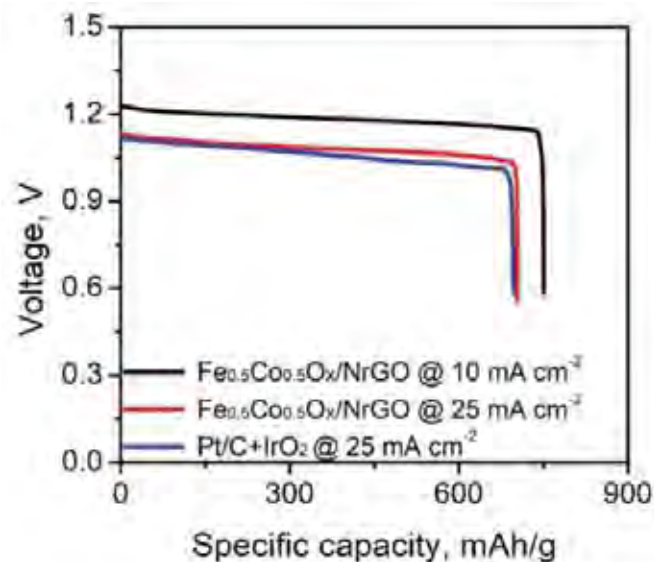
2.1.2.2 การทดสอบแบตเตอรี่ด้วยการประจุ-คายประจุไฟฟ้าที่กระแสคงที่ (Galvanostatic charge-discharge)

การทดสอบนี้เป็นเทคนิคที่ใช้ทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยในการทดสอบนี้กระแสที่ถูกป้อนเข้าไปในการประจุไฟฟ้า (บวก) การคายประจุไฟฟ้า (ลบ) และวิเคราะห์จำนวนรอบในการประจุ-คายประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่ ดังรูปที่ 2.5(ก) ในการทดสอบนี้จะมีเงื่อนไขที่แตกต่างกันไป ประกอบด้วย ความหนาแน่นของการประจุ-คายประจุไฟฟ้า ระยะเวลาแต่ละรอบ และจำนวนรอบ ซึ่งตัวแปรเหล่านี้จะส่งผลกระทบต่อผลที่ได้จากการทดสอบ การทดสอบวัตรอบการประจุ-คายประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแบ่งได้เป็น 2 วิธีคือ 1). การตั้งเวลาในการประจุ-คายประจุไฟฟ้าเป็นเวลานานประมาณ 10 ชั่วโมง

และได้จำนวนรอบในการวัดอย่างน้อย 2 รอบ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าสังกะสี และ 2). การตั้งเวลาในการประจุ-คายประจุไฟฟ้าเป็นเวลาและได้จำนวนหลายรอบ เพื่อดูการตอบสนอง และความทนทานของขั้วไฟฟ้าของอากาศ นอกจากนี้ยังสามารถหาประสิทธิภาพในแต่ละรอบการประจุ-คายประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่ได้จาก คำนวณอัตราส่วนระหว่างแรงดันไฟฟ้าในการประจุไฟฟ้าและการคายประจุไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 2.5(ข)



รูปที่ 2.5 (ก).การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศด้วยการประจุ-คายประจุไฟฟ้าที่กระแส 17.6 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร (ข).การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในแต่ละรอบการประจุ-คายประจุไฟฟ้า (Wei et al., 2017)



รูปที่ 2.6 การทดสอบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศด้วยการคายประจุไฟฟ้า โดยแสดงค่าความจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่ที่ใช้ความหนาแน่นของกระแสแตกต่างกัน (Wei et al., 2017)

2.1.2.3 การทดสอบแบบเตอรีด้วยการคายประจุไฟฟ้าที่กระแสคงที่ (Galvanostatic discharge)

การทดสอบแบบเตอรีด้วยการคายประจุไฟฟ้า เป็นการหาค่าความจุของแบบเตอรี มีการควบคุมกระแสการคายประจุไฟฟ้าให้คงที่ ซึ่งความจุของแบบเตอรีสังกะสี-อากาศจะถูกกำหนดด้วยมวลของขั้วไฟฟ้าสังกะสี หรือมวลของสังกะสีภายในขั้วไฟฟ้าสังกะสี โดยความจุจำเพาะ (specific capacity) ของสังกะสีตามทฤษฎีมีค่าเท่ากับ $820 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ นอกจากนี้ความหนาแน่นพลังงานจำเพาะ (Specific energy density) ของสังกะสีสามารถหาได้จาก ผลคูณระหว่างความจุจำเพาะของสังกะสีและค่าความต่างศักย์เฉลี่ยของการคายประจุไฟฟ้า (J. Fu et al., 2017) แบบเตอรีสังกะสี-อากาศที่มีประสิทธิภาพสูงควรจะมีค่าใกล้เคียงกับทฤษฎี แต่เนื่องจากความหนาของขั้วไฟฟ้า พื้นที่ผิว และค่าความต้านภายในส่งผลต่อการคายประจุไฟฟ้าของแบบเตอรี (Cheng, Liang, Tao, & Chen, 2011) ในรูปที่ 2.6 แสดงความจุไฟฟ้าของแบบเตอรีที่ใช้ความหนาแน่นของกระแสแตกต่างกัน โดยการทดสอบการคายประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสสูงจะทำให้ค่าความจุของแบบเตอรีน้อย เนื่องจากอัตราการเกิดซิงค์เคทไอออน ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) เพิ่มขึ้นที่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าสังกะสี ทำให้เกิดเป็นชั้นแพสซีเวชันของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ขึ้น

2.1.3 การวิเคราะห์เชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical analysis)

2.1.3.1 เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)

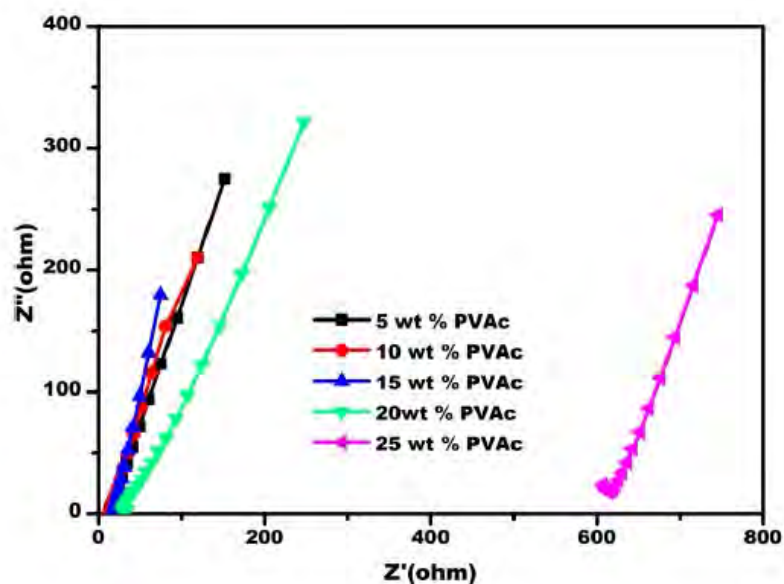
เทคนิคที่ใช้วิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ การแลกเปลี่ยนประจุ (Charge Transfer) และการนำไอออน (Ionic conductivity) เทคนิคนี้จะส่งสัญญาณเป็นแรงดันไฟฟ้ากระแสสลับ (Alternating Current, AC) ซึ่งเป็นสัญญาณรูปไซน์ ที่มีค่าน้อยประมาณ 1-10 มิลลิโวลต์ คำนวณค่ากระแสไฟฟ้าตอบสนองกลับมา โดยค่ากระแสที่เปลี่ยนไปจะเป็นผลของพื้นผิวที่เปลี่ยนไป และเมื่อพิจารณาขนาดของกระแสไฟฟ้าที่ตอบสนองกลับมาจะได้ค่าอิมพีแดนซ์ของพื้นผิวเฟสที่เปลี่ยนไปของกระแสไฟฟ้าจะบอกลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวซึ่งเทียบได้กับอุปกรณ์ทางไฟฟ้า เช่น ตัวต้านทาน (Resistor) ตัวเก็บประจุ (Capacitor) และตัวนำไฟฟ้า (Inductor) เป็นต้น ในการเลือกประเภทของชิ้นส่วนอุปกรณ์ทางไฟฟ้าเพื่อนำมาประกอบเป็นรูปแบบจำลองไฟฟ้านั้น ชิ้นส่วนอุปกรณ์นั้นต้องแสดงพฤติกรรมพื้นฐาน หรือมีลักษณะทางไฟฟ้าเคมีเชิงกายภาพที่เหมือนกับระบบ ยกตัวอย่างเช่น การวิเคราะห์อิเล็กโทรไลต์ จะนิยมใช้ตัวต้านทาน

มาใช้ไว้ในรูปแบบจำลองวงจรไฟฟ้า เพื่อแทนความต้านทานที่เกิดขึ้นในอิเล็กโทรไลต์ เทคนิคการวัดทางอิมพีแดนซ์นั้นสามารถแสดงแผนภาพได้เป็น 2 ลักษณะคือแผนภาพไนควิสต์ (Nyquist plot) และแผนภาพโบเด(Bode plot) ซึ่งทั้งสองแผนภาพจะให้ข้อมูลที่แตกต่างกัน (Ek, 2016)

การนำไอออนเป็นปัจจัยสำคัญในการประเมินประสิทธิภาพของอิเล็กโทรไลต์ สามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีโดยวัดความต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับ (AC impedance) ดังรูปที่ 2.7 ซึ่งเป็นพล็อตระหว่างค่าความต้านทานที่เกิดขึ้นจริง (Real resistance) เทียบกับค่าความต้านทานจินตภาพ (Imaginary resistance) จากรูปจะไม่ปรากฏส่วนที่เป็นครึ่งวงกลม (Semi-circle) ณ ตำแหน่งความถี่สูง แสดงการเคลื่อนที่ของไอออนภายในอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งพอลิเมอร์ และค่าจุดตัดบนแกนความต้านทานที่เกิดขึ้นจริง ณ ตำแหน่งที่ความถี่สูง ใช้เป็นค่าความต้านทานภายในอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งพอลิเมอร์ (Bulk resistance, R_b) จากนั้นนำค่ามาแทนในสมการที่ 2.6 เพื่อหาค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์นี้ได้

$$\sigma = \frac{L}{R_b \cdot A} \quad (2.6)$$

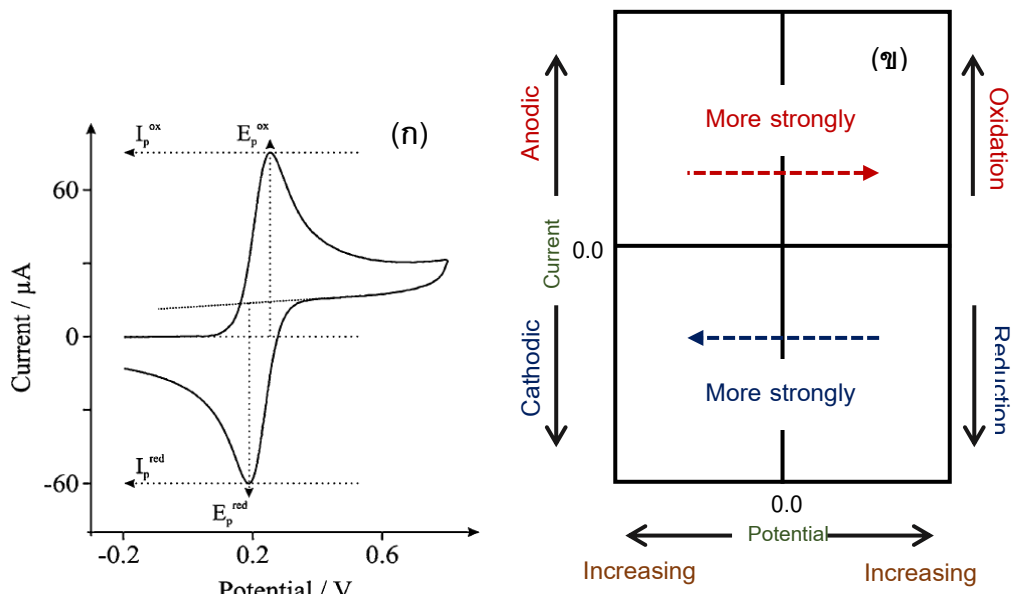
เมื่อ σ คือค่าการนำไอออน (ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร) L คือความหนาของอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งพอลิเมอร์ (เซนติเมตร) R_b คือความต้านทานภายใน (โอห์ม) และ A คือพื้นที่ผิวของของอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งพอลิเมอร์ (ตารางเซนติเมตร) (Sasikumar, Jagadeesan, Raja, Krishna, & Sivakumar, 2018)



รูปที่ 2.7 แสดงแผนภาพไนควิสต์ของอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนองค์ประกอบของพอลิไวนิลแอสีเตต (Polyvinylacetate, PVAc) ต่างๆ ณ อุณหภูมิห้อง (Sasikumar et al., 2018)

2.1.3.2 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry analysis)

เป็นเทคนิคที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย ซึ่งใช้ในการวิเคราะห์การเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี โดยแสดงศักยภาพการเกิดออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation reduction potential) อธิบายถึงเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamics) ของปฏิกิริยารีดอกซ์ และจลศาสตร์ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอน

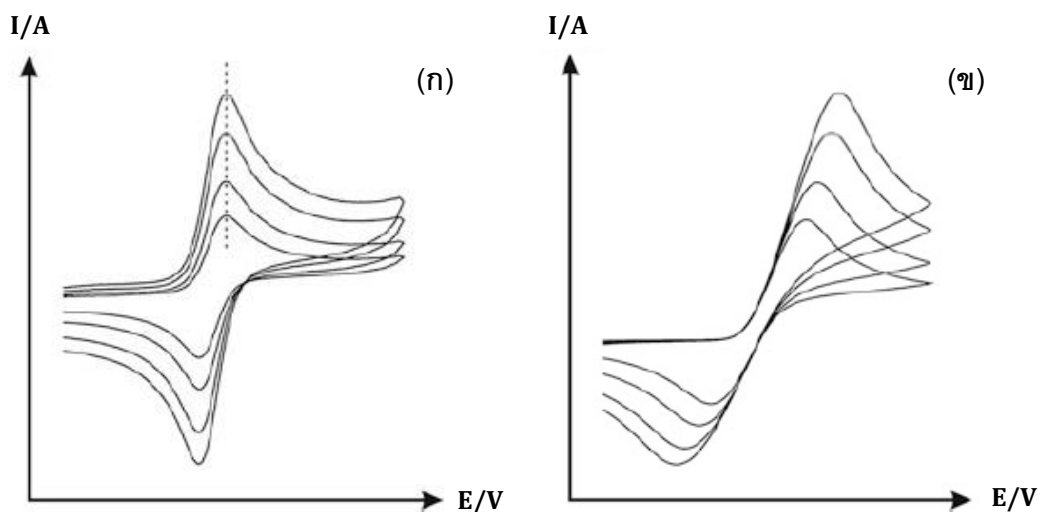


รูปที่ 2.8 (ก) การวิเคราะห์เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีสำหรับปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (Reversible reaction) (ข) ทิศทาง หรือวิธีการพล็อตกราฟการวิเคราะห์เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

จากรูปที่ 2.8(ก) แสดงการวิเคราะห์เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีสำหรับปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่สามารถผันกลับได้ โดยในการวิเคราะห์จะป้อนค่าความต่างศักย์เข้าไปและแสดงผลเป็นค่ากระแสไฟฟ้า จะเห็นได้ว่า ค่ากระแสสูงสุดเท่ากับ I_p ที่ตำแหน่งค่าความศักย์เท่ากับ E_p สิ่งสำคัญในการของกราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีคือ การพล็อตค่าระหว่างค่าความต่างศักย์ เทียบกับค่ากระแสไฟฟ้า โดยถ้าค่าศักย์ไฟฟ้าบวกอยู่บนแกน X ฝั่งด้านบวก พีกที่เกิดขึ้นในแกน Y ที่เป็นบวก จะเป็นพีกของกระแสไฟฟ้าแอโนดิก (Anodic current) เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในทางกลับกันพีกที่เกิดขึ้นในแกน Y ที่เป็นลบจะเป็นพีกของกระแสไฟฟ้าแคโทดิก (Cathodic current) เนื่องจากปฏิกิริยารีดักชัน ดังรูปที่ 2.8(ข) (Banks, 2014)

การวิเคราะห์เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีสำหรับปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ (Reversible reaction) หรือปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible reaction) จะทดสอบโดยการเปลี่ยนแปลงอัตราการสแกน (Scan rate) ค่าหนึ่ง ลักษณะกราฟของแต่ละปฏิกิริยาจะแสดงดังรูปที่ 2.9(ก) ใน

ปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ พบว่าพีคของกระแสไฟฟ้าแอโนดิกและแคโทดิกเพิ่มสูงขึ้น เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราการสแกน แต่ไม่มีการเปลี่ยนตำแหน่งของค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชัน เนื่องจากอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Electron transfer rate) จะมีอิทธิพลมากกว่าอัตราการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transport) ดังรูปที่ 2.9(ข) สำหรับปฏิกิริยาที่กึ่งผันกลับได้ (Quasi-reversible reaction) หรือการผันกลับไม่ได้ร้อยละเปอร์เซ็นต์ จะเห็นได้ว่า มีการเปลี่ยนตำแหน่งของค่าศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้น ซึ่งเพิ่มขึ้นตามการเปลี่ยนแปลงอัตราการสแกน อีกทั้งอิทธิพลของอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอน และอัตราการถ่ายโอนมวลสารที่เทียบเท่ากัน (Banks, 2014) และปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ (Irreversible reaction) ค่าของอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอน มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าของอัตราการถ่ายโอนมวลสาร ดังแสดงในรูปที่ 2.9(ข). (Banks, 2014)



รูปที่ 2.9(ก) การวิเคราะห์เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ที่แสดงลักษณะของกราฟปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (Reversible reaction) และ**(ข)** ปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ (Irreversible reaction) เมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราการสแกน (Scan rate)

การถ่ายโอนมวลสาร (Mass transport) สมการที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนมวลสารคือสมการของเนิร์นสต์-แพลงค์ (Nernst-Planck equation)

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i V(x) \quad (2.7)$$

เมื่อ $J_i(x)$ คือ ค่าฟลักซ์ (Flux) ของวัสดุตอบสนองทางไฟฟ้า i ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) ที่ระยะห่าง x จากขั้วไฟฟ้า, D_i คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion Coefficient) หน่วย $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, $\frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$ คือ ความ

แตกต่างของความเข้มข้น (concentration gradient) ที่ระยะ x , $\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$ คือ ความแตกต่างของ ศักย์ไฟฟ้า (Potential gradient), $V(x)$ คือ ความเร็ว (cm s^{-1}) จากสมการที่ 2.7 พจน์แรกเป็นพจน์ของการแพร่ (Diffusion) พจน์ที่สองเป็นพจน์ของไมเกรชัน (Migration) และพจน์ที่สามเป็นพจน์ของการพา (Convection)

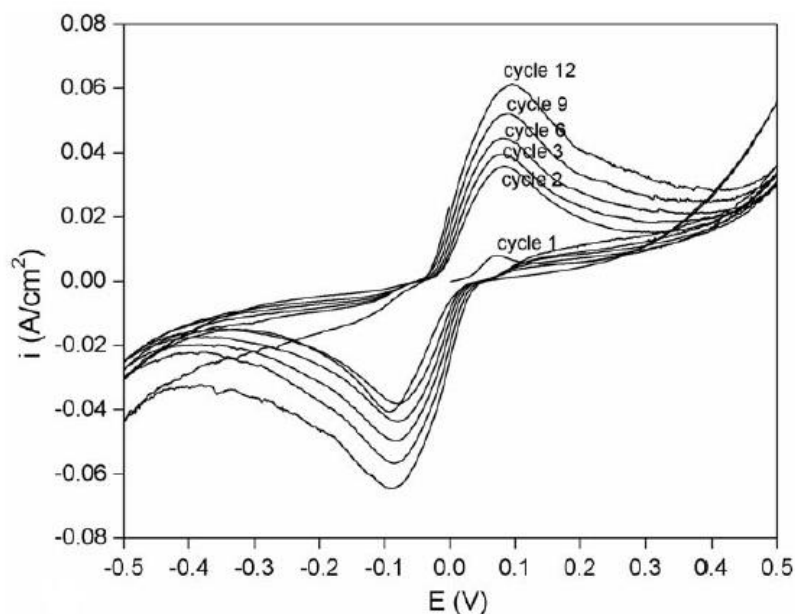
สำหรับอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Electron transfer rate) เมื่อพิจารณาปฏิกิริยารีดักชันของสาร A และปฏิกิริยาออกซิเดชันของสาร B ดังสมการที่ 2.8 และ 2.9



เมื่อ k_{red} และ k_{ox} คือค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยารีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเดชันตามลำดับ โดยอัตราการถ่ายเทอิเล็กตรอนจะดังสมการที่ 2.10

$$j = k_{red}[A]_0 - k_{ox}[B]_0 \quad (2.10)$$

เมื่อพิจารณาในระบบที่ใช้พอลิอิเล็กโทรไลต์สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ในทิศทางแกน x (ระยะทางจากขั้วไฟฟ้าแคโทดไปยังขั้วไฟฟ้าแอโนด) ระบบไม่มีการเคลื่อนที่ของสารละลาย จึงสามารถละเทอมของการพาได้ และในเทอมของไมเกรชัน $\left(\frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x}\right)$ เมื่อ $\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$ คือค่าความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าแคโทดไปยังขั้วไฟฟ้าแอโนด ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบระหว่างเทอมของไมเกรชันและการแพร่ พบว่า ค่า Order magnitude ของเทอมไมเกรชันมีค่าน้อยกว่ามาก จึงสามารถละเทอมของไมเกรชันได้ ดังนั้นในระบบนี้พิจารณาเฉพาะเทอมการแพร่ หรือสามารถเรียกอีกชื่อหนึ่งได้ว่า ปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมด้วยการแพร่ (Diffusion controls)



รูปที่ 2.10 แสดงกราฟเทคนิคโวลแทมเมตรีของอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนของ PVA:PAA ที่ 10:5 ทั้งหมด 12 รอบ มีอัตราการสแกนที่ 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (Wu, Lin, & Yang, 2006a)

ในงานวิจัยของ (Wu et al., 2006a) พัฒนาอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งพอลิเมอร์ที่ได้จาก พอลิไวนิลแอลกอฮอล์และพอลิอะคริลิกแอซิด หรือ PVA/PAA และทดสอบคุณสมบัติไฟฟ้าเคมีของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งที่ได้นอกจากจะมีค่าการนำไอออนที่สูงแล้ว จะต้องพิจารณาองค์ประกอบทางเคมีที่ดี (Good Chemical) และค่าความเสถียรทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical stability) อีกด้วย จากรูปที่ 2.10 แสดงการวิเคราะห์เทคนิคโวลแทมเมตรีของอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งพอลิเมอร์ จะเห็นได้ว่า ปฏิกริยาออกซิเดชัน และปฏิกริยารีดักชัน โดยความต่างศักย์บริเวณตำแหน่งสูงสุดของกราฟคือ ค่าความต่างศักย์ของปฏิกริยารีดักชัน (E_{cathodic}) และความต่างศักย์บริเวณตำแหน่งต่ำสุดของกราฟคือ ค่าความต่างศักย์ของปฏิกริยาออกซิเดชัน (E_{anodic}) เมื่อค่าทั้งสองมีความสมมาตรกันแสดงว่าอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งพอลิเมอร์นี้มีความเสถียรทางไฟฟ้าเคมี

2.1.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะ (Characterizations)

2.1.4.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ศึกษาพื้นผิวของตัวอย่าง โดยเฉพาะศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยา เช่น ลักษณะรูปร่าง ลวดลายเป็นผิวตัวอย่าง หรือขนาดของตัวอย่าง การทำงานของ SEM คือ ลำแสงอิเล็กตรอนจะส่องกราดไปตกกระทบเฉพาะผิวด้านนอกของวัตถุ ภาพที่เห็นจะเห็นได้เฉพาะผิวนอกได้ภาพที่มีลักษณะเป็น 3 มิติ ในงานวิจัยนี้จะใช้ SEM เพื่อดูลักษณะพื้นผิวของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้น

2.1.4.2 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีที่ใช้อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ (Michelson Interferometer) ในการหาหน้าที่แยกแสงที่ผ่านออกจากเซลล์บรรจุสารตัวอย่างออกเป็นความยาวคลื่นต่างๆ FTIR จะใช้ในการวิเคราะห์ ตรวจสอบเกี่ยวกับโมเลกุลของสาร และโครงสร้างของสารอินทรีย์ เช่น หาฟังก์ชันนัลกรุปต่างๆ การหาปริมาณวิเคราะห์ ซึ่งนิยมใช้เทียบกับสารมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนแล้ว

2.2 เอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

(Xu, Ivey, Xie, & Qu, 2015) ศึกษาและพัฒนาอิเล็กโทรไลต์ในระบบแบตเตอรี่สังกะสีอากาศ ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ให้ดีขึ้นได้ โดยประเภทของอิเล็กโทรไลต์แบ่งเป็น 2 ประเภทคือ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Aqueous electrolyte) และอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ใช้สารละลาย (Non-aqueous electrolyte) และสามารถแบ่งได้อีก 2 ชนิด ได้แก่ อิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์ชนิดของแข็ง (Solid polymer electrolytes, SPE) และอิเล็กโทรไลต์ชนิดของเหลวไอออน (Room temperature ionic liquids, RTIL) โดยที่อิเล็กโทรไลต์มีข้อดี หรือข้อเสียที่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 2.3 อิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์ชนิดของแข็งจะถูกนิยมนำมาใช้ในแบตเตอรี่สังกะสีอากาศ แทนการใช้สารละลายอัลคาไลน์อิเล็กโทรไลต์ เพื่อแก้ปัญหาปัญหาการท่วมขั้วไฟฟ้าอากาศ ที่ทำให้อายุการใช้งานของแบตเตอรี่ลดลงได้ ลดการรั่วไหลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในการประกอบแบตเตอรี่ และลดปัญหาการเกิดการกัดกร่อนของขั้วไฟฟ้า

การเพิ่มการนำไอออนของพอลิอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็ง คือ การเพิ่มสัดส่วนของโครงสร้างอสัณฐาน (Amorphous phase) หรือไม่มีรูปร่างที่แน่นอน ให้มีมากกว่าโครงสร้างที่เป็น

ผลึก (Crystalline phase) (Xu et al., 2015) โดยในตารางที่ 2.4 แสดงพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่นิยมนำมาใช้สำหรับเตรียมอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็ง จะเห็นได้ว่า อิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งที่ใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) และพอลิอะคริลิกแอซิด (Polyacrylic acid, PAA) จะมีความนำไอออนสูงที่สุดเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ มีค่าประมาณ 10^{-1} ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร (Wu et al., 2006b) ซึ่งอธิบายได้ว่า การเพิ่มสัดส่วนของพอลิอะคริลิกแอซิดทำให้มีความนำไอออนที่สูงขึ้น เนื่องจากเนื่องจากไปพอลิอะคริลิกแอซิดจะไปลดความเป็นผลึกของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และเพิ่มความเป็นอสัณฐานของอิเล็กโทรไลต์ให้มากขึ้น แต่ถ้าปริมาณของพอลิอะคริลิกแอซิดมากเกินไปจะทำให้คุณสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน (Mechanical property) ต่ำลงไปด้วย

ตารางที่ 2.3 แสดงการเปรียบเทียบข้อดี และข้อเสียของอิเล็กโทรไลต์แต่ละชนิดที่ใช้สำหรับแบตเตอรี่สังกะสีอากาศ (Xu, Ivey และคณะ 2015)		
ชนิดอิเล็กโทรไลต์	ข้อดี	ข้อเสีย
สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Aqueous electrolyte)	<ul style="list-style-type: none"> - ค่าการนำไอออนสูง - มีความสามารถในการละลายสูง 	<ul style="list-style-type: none"> - มีความไม่แน่นอนสูง (High volatility) - มีช่วงศักย์เคมี (Electrochemical window) ที่แคบ - เกิดเดนไดรท์ และการเปลี่ยนแปลงของอนุภาคสังกะสี - เกิดการพาสซีเวชัน (Passivation) - การกัดกร่อน (Corrosion) ที่ขั้วไฟฟ้า
อิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์ชนิดแข็ง (Solid polymer electrolytes, SPE)	<ul style="list-style-type: none"> - ป้องกันการท่วมของอิเล็กโทรไลต์ในขั้วอากาศของแบตเตอรี่ - ลดปริมาณการเกิดแก๊สไฮโดรเจน - ไม่ได้รับผลเสียจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 	<ul style="list-style-type: none"> - มีช่วงศักย์เคมีที่จำกัด - สังกะสีแคโทด ($Zn(OH)_4^{2-}$) ละลายได้ไม่ดี
อิเล็กโทรไลต์ชนิดของเหลวไอออน (Room temperature ionic liquids, RTIL)	<ul style="list-style-type: none"> - มีช่วงศักย์เคมีที่กว้าง - ลดปริมาณการเกิดแก๊สไฮโดรเจน - ไม่ได้รับผลเสียจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 	<ul style="list-style-type: none"> - สารละลายมีความหนืดสูง - มีค่าการนำไอออนที่จำกัด

ตารางที่ 2.4 แสดงการเปรียบเทียบชนิดของพอลิเมอร์ที่ใช้ในการเตรียมอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็ง				
ส่วนประกอบของอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็ง	วิธีการเตรียม	ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่	ค่าการนำไอออน (Ionic conductivity)	อ้างอิง
พอลิไวนิลแอลกอฮอล์และพอลิเอทิลีนไฮดรอกไซด์และน้ำ	นำพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ละลายน้ำที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้ขี้ผึ้ง และเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นสารจนกระทั่งเป็นเนื้อเดียวกัน ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และน้ำ เท่ากับ 40:30:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นนำสารละลายที่ได้เทลงในจานเพาะ (Petri dish) ซึ่งใช้ที่อุณหภูมิห้องเพื่อระเหยน้ำออก โดยควบคุมความหนาของตัวอิเล็กโทรไลต์ชนิดแข็งระหว่าง 0.04 ถึง 0.1 เซนติเมตร	-	10^{-5} ถึง 10^{-3}	(Andzej Lewandowski 2000)
พอลิไวนิลแอลกอฮอล์และพอลิเมทิลเมทาไครเลต (Polymethyl methacrylate, PMMA)	นำพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ พอลิเมทิลเมทาไครเลต และลิเทียมเตตระฟลูออโรโบรไมด์ (LiBF ₄) ที่อัตราส่วนเท่ากับ 15:10:8 โดยน้ำหนัก ละลายในสารละลายไดเมทิลฟอรัมไมด์ (DMF) และปั่นจนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จนกระทั่งเป็นสารละลายเนื้อเดียวที่มีลักษณะคล้ายเจล เทลงในจานเพาะ (Petri dish) จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ถึง 5 ชั่วโมง เพื่อระเหยสารละลายไดเมทิลฟอรัมไมด์	-	0.103×10^{-3} ถึง 1.288×10^{-3}	(Rajendran, Sivakumar, & Subadevi, 2004)

ส่วนประกอบ ของอิเล็กโทรไลต์ ชนิดของแข็ง	วิธีการเตรียม	ประสิทธิภาพของ แบตเตอรี่	ค่าการนำ ไอออน (Ionic conductivity),	อ้างอิง
พอลิไวนิลแอลกอฮอล์พอลิอีนคลอไรด์ (Polyepichlorohydrin, PECH) และ โพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์	ละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethyl sulfoxide, DMSO) ปริมาณที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และละลายพอลิอีนคลอไรด์ในไดเมทิลซัลฟอกไซด์ ปริมาณที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5-6 ชั่วโมง นำสารละลายทั้งสองมา ผสม ปริมาณกันจนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเทลงในจานเพาะ นำไป อบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และแช่ลงในสารละลาย โพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 32 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ค่าความจุของการคายประจุไฟฟ้า 1296 mAh ที่ C/20 สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ	10 ⁻² ถึง 10 ⁻³	(C.-C. Yang, Lin, & Hsu, 2003)
พอลิเอทิลีนออกไซด์ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และ โพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์	เตรียมพอลิอิเล็กโทรไลต์ชนิดแข็งด้วยเทคนิคการหล่อแบบ สารละลาย ใช้อัตราส่วนของพอลิเอทิลีนออกไซด์ และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เท่ากับ 10:0, 8:2, 5:5 และ 2:8 ละลายลงใน สารละลาย โพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์ ปริมาณจนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเทลงในจานเพาะ (Petri dish) และทิ้งไว้แห้งเพื่อระเหย น้ำออกที่อุณหภูมิห้อง โดยควบคุมความหนาของตัวอิเล็กโทรไลต์ ชนิดแข็งระหว่าง 0.2 ถึง 0.4 มิลลิเมตร	-	0.0577 ถึง 0.0608	(C.-C. Yang, 2002)

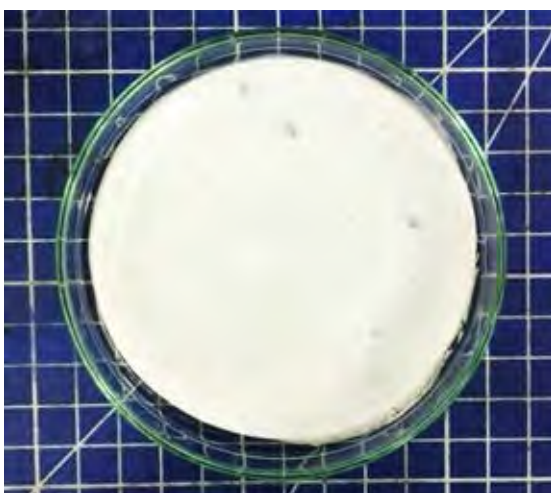
ส่วนประกอบของอิเล็คโทรไลต์ชนิดของแข็ง	วิธีการเตรียม	ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่	ค่าการนำไอออน (Ionic conductivity),	อ้างอิง
พอลิอะคริลิกแอซิด (Polyacrylic acid, PAA) และ โพลีเอทิลีนออกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH)	สารเจลาตินประกอบไปด้วยอะคริลิกแอซิด N,N'-methylene-bisacrylamide (MBA) เป็นตัวเชื่อมโยง และใช้สารละลายลายโพแทสเซียมเปอร์ออกไซด์ไดซัลเฟต (K ₂ S ₂ O ₈) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน จากนั้นเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ บันกวนรวมกันจนได้สารเนื้อเดียวกัน และเทลงในจานเพาะ (Petri dish) จะได้เป็นแผ่นฟิล์มหนา 3 มิลลิเมตร	ค่าความจุของการคายประจุไฟฟ้า 1166 mAh/g ที่ 52 mAcm ⁻¹ สำหรับ แบตเตอรี่อคูมินีเยม-อากาศ	10 ⁻¹	(Zhang et al., 2014)
พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) และ พอลิอะคริลิกแอซิด (Polyacrylic acid, PAA)	เตรียมโดยใช้อัตราส่วนของประกอบของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อ พอลิอะคริลิกแอซิดเท่ากับ 10:3, 10:5, 10:7.5 และถูกขึ้นรูปเป็นอิเล็คโทรไลต์ชนิดของแข็งด้วยเทคนิคการหล่อแบบสารละลายลาย (Solution casting method) จากนั้นจะถูกแช่ในสารละลายลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 32 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	-	0.301	(Wu, Lin, & Yang, 2006b)

บทที่ 3

ระเบียบงานวิจัย

3.1 วิธีการเตรียมพอลิอิเล็กโทรไลต์ (Polyelectrolyte)

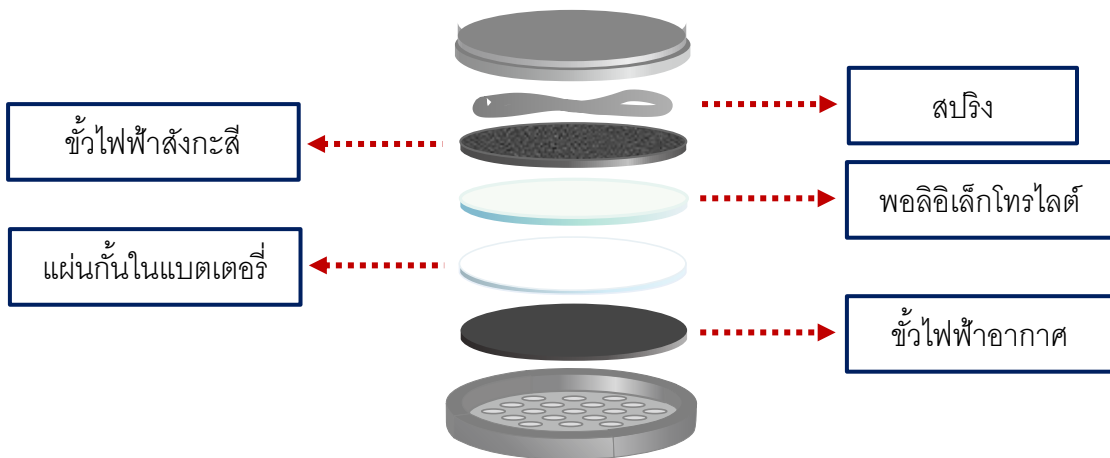
พอลิอิเล็กโทรไลต์ (Polyelectrolyte) เตรียมโดยใช้วิธีการหล่อขึ้นรูปแบบใช้สารละลาย (Solution casting method) จากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) คาร์โบพอล 940 (Carbopal 940) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ซึ่งจะอัตราส่วนน้ำหนักของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อ คาร์โบพอล 940 เท่ากับ 1:0, 1:0.3, 1:0.5 และ 1:0.75 เริ่มต้นจากการเตรียมสารละลาย คาร์โบพอล 940 ละลายในน้ำกลั่น และเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ต่อโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 1:2 และปั่นสารละลายจนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเตรียมสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ละลายในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส และปั่นจนสารละลายเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และนำสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ค่อยๆ หยดลงไปในการละลายคาร์โบพอล 940 ที่มีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ปั่นจนกระทั่งเป็นเนื้อเดียว เทสารละลายที่ได้ลงบนจานเพาะเชื้อ (Petri dish) ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 วัน หรือจนกว่าพอลิอิเล็กโทรไลต์จะแห้ง จากนั้นจึงนำพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่ได้มาแช่ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 8 โมลลาร์เป็นเวลา 3 วันเพื่อให้พอลิอิเล็กโทรไลต์ดูดซึมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 พอลิอิเล็กโทรไลต์ (Polyelectrolyte) ที่มีลักษณะเป็นแผ่นฟิล์มสีขาวขุ่น

3.2 การประกอบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

ขั้วอากาศประกอบด้วย 2 ชั้น คือ ชั้นการแพร่ของก๊าซ (Gas diffusion layer) และชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst layer) โดยที่ฝั่งการชั้นแพร่ของก๊าซเตรียมจากคาร์บอน BP2000 40% โดยน้ำหนัก และพอลิเทตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE) 60% โดยน้ำหนัก ผสมเข้าด้วยกันโดยใช้เอทานอลเป็นสารละลาย และชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมจากคาร์บอน BP2000 ต่อพอลิเทตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE) ต่อแมกกาไนต์ออกไซด์ (MnO_2) เท่ากับ 40:30:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ ซึ่งจะใช้โพลีเอทิลีนเป็นสารละลาย นำสารละลายทั้ง 2 ฝั่งที่ได้มาทาบนแผ่นนิเกิลโฟม และอบที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที ขั้วสังกะสีเตรียมด้วยวิธีการชุบโลหะด้วยไฟฟ้า (Electroplating) โดยใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟต (Zinc sulfate, $ZnSO_4$) ซึ่งแผ่นนิเกิลโฟมต่อเข้ากับขั้วลบ และแผ่นสังกะสีบริสุทธิ์ต่อเข้ากับขั้วลบ จะได้สังกะสีเคลือบบนแผ่นนิเกิลโฟม จากนั้นนำขั้วอากาศ อิเล็กโทรไลต์ และขั้วสังกะสีมาประกอบเป็นแบตเตอรี่เซลล์แบบกระดุม (Coin cell) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 2 เซนติเมตร



รูปที่ 3.2 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ แบบกระดุม (Coin cell)

3.3 การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของพอลิอิเล็กโทรไลต์ (Polyelectrolyte) และแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

3.3.1 เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) เพื่อวัดค่าการนำไอออน (Ionic conductivity) เป็นการวัดค่าการนำไอออนของพอลิอิเล็กโทรไลต์ (Polyelectrolyte) โดยตรง เตรียมได้จากนำสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิด

ของแข็งขนาด 1×1 เซนติเมตร และใช้เหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) แผ่นนิเกิลเป็นขั้วทั้งสอง ที่ช่วงความถี่ระหว่าง 1 ถึง 100,000 เฮิรตซ์ ที่ 5 มิลลิโวลต์ และวัดค่าโดยใช้เครื่องมือ VersaSTAT ซอฟต์แวร์ VersaStudio

3.3.2 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry analysis) เป็นเทคนิคที่วัด ความเสถียรภาพทางเคมี และทางเคมีไฟฟ้า (Chemical and electrochemical stability) ของพอลิอิเล็กโทรไลต์ (Polyelectrolyte) โดยจะต่อเข้ากับเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 2 ขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) และขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) ใช้แผ่นสังกะสีต่อเข้าทั้งสองขั้วของ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ช่วงการสแกนระหว่าง -0.5 ถึง +0.5 โวลต์ ช่วงอัตราการสแกนคือ 5, 10, 20, 50 และ 100 มิลลิโวลต์ เป็นจำนวนทั้งหมด 10 รอบ และวัดค่าโดยใช้เครื่องมือ VersaSTAT ซอฟต์แวร์ VersaStudio

3.3.3 การวัดค่าความจุไฟฟ้า (Capacity) ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยจะประกอบ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ขั้วไฟฟ้าสังกะสี และขั้วอากาศเข้าด้วยกันโดยแบตเตอรี่สำหรับงานวิจัยนี้ คือชนิดแบตเตอรี่กระดุม เนื่องจากความแข็งแรงในโครงสร้างและการวัดค่ากระทำได้แม่นยำกว่า แบตเตอรี่ชนิดอื่น วัดค่าโดยเครื่องมือ NEWARE ซอฟต์แวร์ BTS7.6.0 และทำการทดสอบที่การคาย ประจุ (Discharge) เท่ากับ 10 มิลลิโวลต์ที่อุณหภูมิห้อง

3.3.4 การวัดรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้า (Cycle) การเตรียมแบตเตอรี่ สำหรับการทดสอบจะเหมือนกับการเตรียมแบตเตอรี่เพื่อวัดค่าความจุไฟฟ้า วัดค่าโดยเครื่องมือ NEWARE ซอฟต์แวร์ BTS7.6.0 ซึ่งทำการทดสอบที่การคายประจุไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ และการ ประจุไฟฟ้า 25 มิลลิโวลต์ ที่อุณหภูมิห้อง

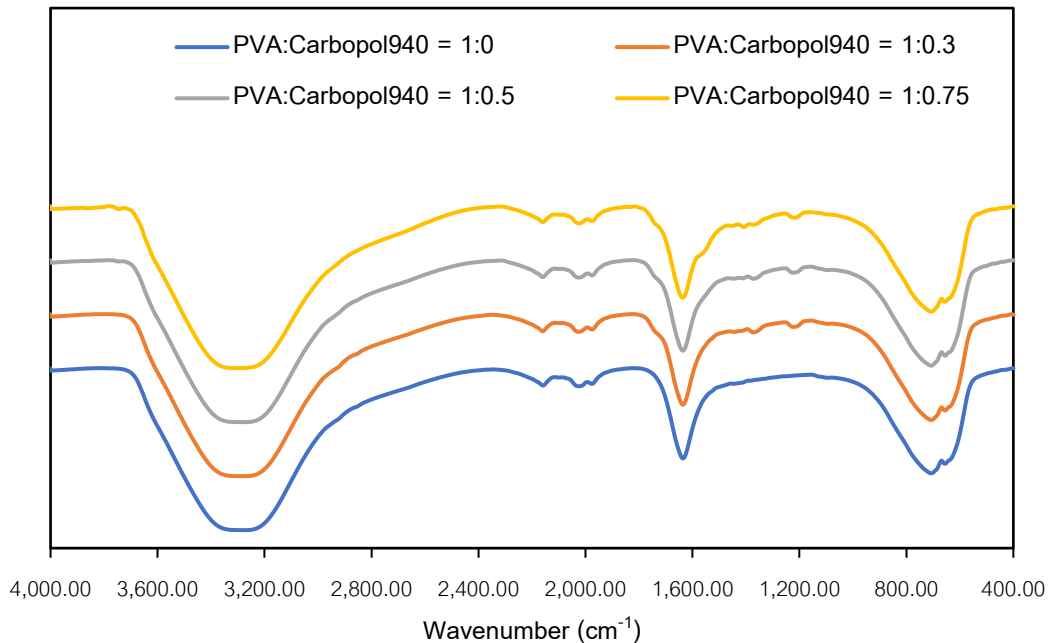
3.4 การทดสอบคุณลักษณะของโครงสร้างพอลิอิเล็กโทรไลต์ (Polyelectrolyte)

การตรวจสอบหาสัญญาณ (morphology) ของพอลิอิเล็กโทรไลต์ (Polyelectrolyte) โดยใช้เทคนิค scanning electron microscope (SEM) และเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)

บทที่ 4

ผลการทดลอง และอภิปรายผล

4.1 เทคนิคการทดสอบ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ของพอลิเอทิลีน ไทโรว์



รูปที่ 4.1 อินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิเอทิลีน ไทโรว์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ต่อคาร์โบพอล 940 (Carbopol 940) เท่ากับ 1:0 1:0.3 1:0.5 และ 1:0.75 ในช่วง 4000 - 400 เซนติเมตร⁻¹ ที่อุณหภูมิห้อง

เทคนิค FTIR ใช้พิสูจน์เอกลักษณ์เพื่อยืนยันองค์ประกอบ หรือโมเลกุลของสารภายใน โครงสร้างของพอลิเอทิลีน ไทโรว์ ซึ่งเทคนิคนี้ใช้การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ตรงกับความถี่การสั่นหลักมูลของพันธะ เมื่อดูดกลืนรังสีแล้วอิเล็คตรอนจะเปลี่ยนสถานะพลังงาน ไปที่สถานะกระตุ้น พันธะเกิดการสั่นมากขึ้น และเมื่อคายพลังงานออกมาเท่ากับปริมาณพลังงาน ที่ดูดเข้าไป อิเล็คตรอนจะกลับเข้าสู่สภาวะพื้น ซึ่งความถี่ที่ดูดกลืนแต่ละพันธะจะไม่เหมือนกัน จึง สามารถวิเคราะห์ได้เพียงสารอินทรีย์ที่เปลี่ยนไปในระบบเท่านั้น

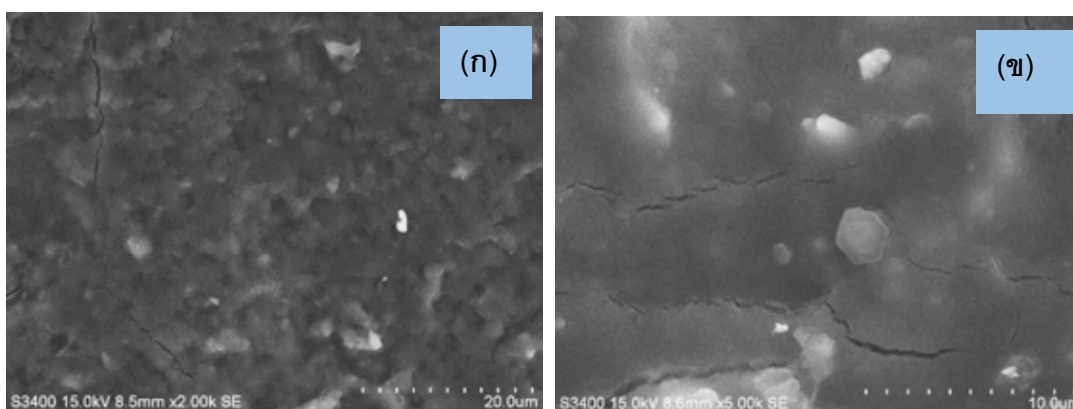
ในรูปที่ 4.1 แสดงการเปรียบเทียบอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิเอทิลีน ไทโรว์ที่อัตราส่วน ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ต่อคาร์โบพอล 940 (Carbopol 940) เท่ากับ 1:0 1:0.3 1:0.5 และ 1:0.75 ในช่วง 4000 - 400 เซนติเมตร⁻¹ ที่อุณหภูมิห้อง พบว่า พีคที่ ปรากฏในช่วง 3,350 ถึง 3,200 เซนติเมตร⁻¹ เป็นช่วงพีคของกลุ่มพันธะไฮโดรเจน O-H stretching

ซึ่งเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล และระหว่างโมเลกุลของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ โดยเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของคาร์โบพอลในพอลิอิเล็กโทรไลต์ จะทำให้ขนาดของฟlocกว้างขึ้นซึ่งสอดคล้องกับการดูดซับสารละลายเข้าไปในโครงสร้างอัญฐานที่มีรูพรุนของพอลิอิเล็กโทรไลต์

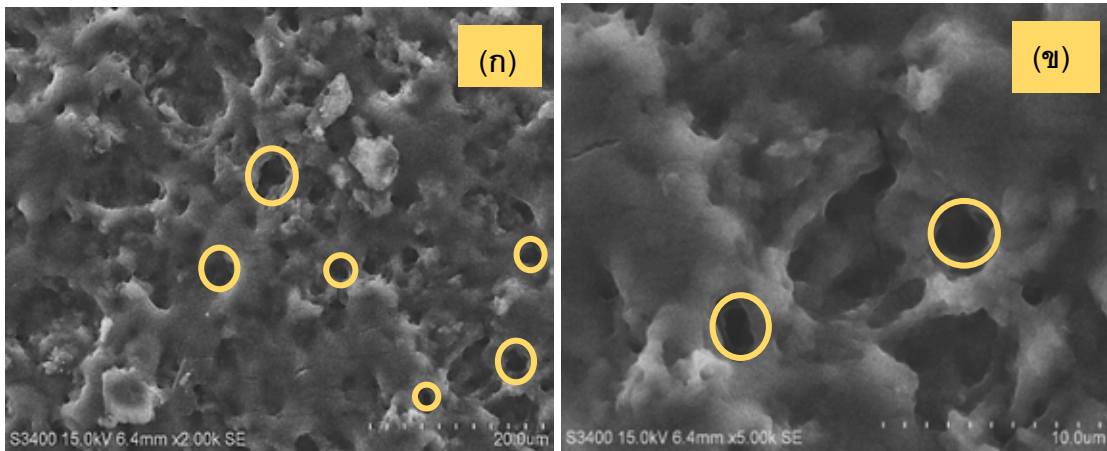
อีกทั้งเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของคาร์โบพอลในพอลิอิเล็กโทรไลต์ พีคที่ปรากฏในช่วง 1635 เซนติเมตร⁻¹ เป็นช่วงพีคของ C=O stretching band โดยที่ตำแหน่งพีคจะสูง และขยายกว้างขึ้นเพียงเล็กน้อย และความเข้มพีค C-O stretching ของคาร์โบพอล 940 ที่ช่วง 1226 เซนติเมตร⁻¹ จะค่อยๆเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่า น่าจะมีการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลขึ้นมาใหม่ในระบบ โดยที่พันธะไฮโดรเจนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ถูกแทนที่ด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และคาร์โบพอล 940 ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า พอลิอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมได้จากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และคาร์โบพอล 940 ผสมเข้ากันได้ดีทางกายภาพ แต่ไม่มีปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification reaction) เกิดขึ้นระหว่างหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิล (Carboxyl group) ในคาร์โบพอล 940 และหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) ในพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เนื่องจากกราฟของเทคนิค FTIR ไม่แสดงพีคของหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ (Ester group) ซึ่งอยู่ในช่วง 1735-1750 เซนติเมตร⁻¹ เมื่อเติมคาร์โบพอล 940 ลงไปในพอลิอิเล็กโทรไลต์

4.2 เทคนิคการทดสอบ Scanning Electron Microscopy (SEM) ของพอลิอิเล็กโทรไลต์

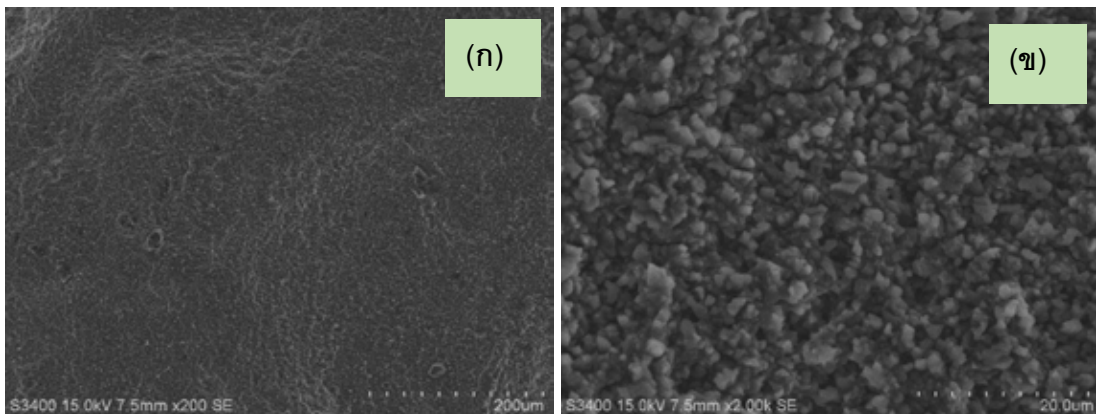
การทดสอบ SEM พื้นที่ผิวหน้าของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ต่อคาร์โบพอล 940 (Carbopol 940) เท่ากับ 1:0 พบว่า โครงสร้างที่ผิวมีความเรียบ และไม่มีรูพรุนเกิดขึ้นในพอลิอิเล็กโทรไลต์ ดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 แสดงภาพ SEM ของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ต่อคาร์โบพอล 940 (Carbopol 940) เท่ากับ 1:0 ที่กำลังขยายเท่ากับ (ก) 2,000 และ (ข) 5,000 เท่า



รูปที่ 4.3 แสดงภาพ SEM ของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ต่อคาร์โบพอล 940 (Carbopol940) เท่ากับ 1:0.75 ที่กำลังขยายเท่ากับ (ก) 2,000 และ (ข) 5,000 เท่า



รูปที่ 4.4 แสดงภาพ SEM ของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ต่อคาร์โบพอล 940 (Carbopol940) เท่ากับ 1:0.75 หลังจากแช่ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่กำลังขยายเท่ากับ (ก) 200 และ (ข) 2,000 เท่า

การทดสอบ SEM พื้นที่ผิวหน้าของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ต่อคาร์โบพอล 940 (Carbopol940) เท่ากับ 1:0.75 ดังรูปที่ 4.3 พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของคาร์โบพอล 940 ลงไปในพอลิอิเล็กโทรไลต์ จะเห็นได้ว่า พื้นที่ผิวของพอลิอิเล็กโทรไลต์มีความไม่เรียบ และมีความเป็นรูพรุน โดยที่รูพรุนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 ถึง 5 ไมโครเมตร ซึ่งโครงสร้างของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่มีลักษณะความเป็นรูพรุนจะ



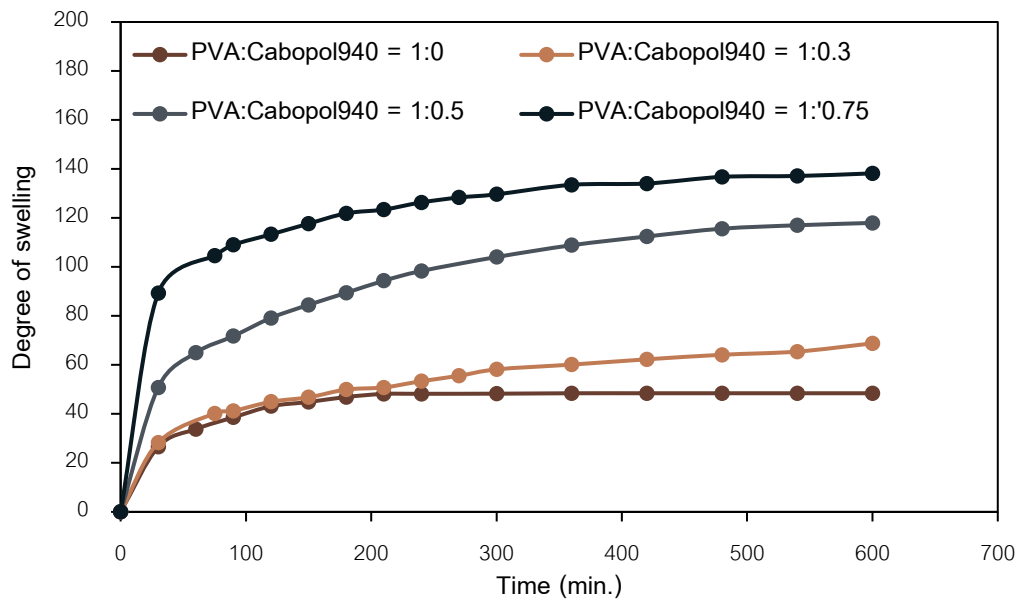
ช่วยเพิ่มความสามารถในการกักเก็บ หรือดูดซับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ปริมาณของไฮดรอกไซด์ไอออน (OH⁻) และส่งผลให้ค่าการนำไอออนเพิ่มขึ้นอีกด้วย จากนั้นเมื่อนำพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อคาร์โบพอล940 เท่ากับ 1:0.75 ไปแช่ในสารละลายโพแทสเซียมที่มีความเข้มข้น 8 โมลาร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มาทดสอบ SEM ดังรูปที่ 4.4 พบว่าพื้นที่ผิวของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่มีลักษณะโครงสร้างที่เป็นรูพรุน จะถูกปกคลุมด้วยผลึกของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 ถึง 3 ไมโครเมตร ดังนั้นการเติมคาร์โบพอลลงไปในพอลิอิเล็กโทรไลต์จะทำให้โครงสร้างพอลิอิเล็กโทรไลต์มีความเป็นรูพรุน และทำให้ช่วยเพิ่มสมรรถนะของแบตเตอรี่ได้

4.3 ทดสอบการบวมตัว (Swelling) ของพอลิอิเล็กโทรไลต์

การนำไอออน (Ionic conductivity) เป็นผลมาจากปริมาณของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ช่วยเพิ่มการเคลื่อนที่ของไอออนในได้ โดยจะขึ้นอยู่กับคุณสมบัติในการดูดซับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ของพอลิอิเล็กโทรไลต์ (Lei Li, 2018) ทำการทดสอบจากน้ำหนักของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่แห้ง (W_0 , หน่วยกรัม) น้ำหนักของพอลิอิเล็กโทรไลต์หลังแช่สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (W_w , หน่วยกรัม) และหาเปอร์เซ็นต์การบวมตัว (Degree of swelling) ได้จากสมการที่ 4.1

$$\text{เปอร์เซ็นต์การบวมตัว} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (4.1)$$

จากรูปที่ 4.5 แสดงเปอร์เซ็นต์การบวมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ต่อคาร์โบพอล940 (Carbopol940) เท่ากับ 1:0, 1:0.3, 1:0.5 และ 1:0.75 เนื่องจากโครงสร้างรูพรุนของพอลิอิเล็กโทรไลต์ทำให้มีความสามารถในการดูดซับของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งเมื่อเวลาผ่านไป น้ำหนักของพอลิอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น พบว่าปริมาณการดูดซับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ต่อคาร์โบพอล940 เท่ากับ 1:0, 1:0.3, 1:0.5 และ 1:0.75 มีค่าเท่ากับ 47, 68, 117 และ 138 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ โดยที่เปอร์เซ็นต์การบวมตัวเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของคาร์โบพอล940 เนื่องจากภายในโครงสร้างของคาร์โบพอล940 นั้นมีสภาพชอบน้ำ (Hydrophilic polymer) (Mohammadreza Shafiei, 2018) ดังนั้นเมื่อทำการแช่พอลิอิเล็กโทรไลต์ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 8 โมลาร์ ส่งผลให้เมื่อเวลาของการแช่เพิ่มมากขึ้น พอลิอิเล็กโทรไลต์สามารถดูดซับสารละลายเข้าไปได้มากขึ้น จึงส่งผลต่อการบวมตัวของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่มากขึ้นด้วย

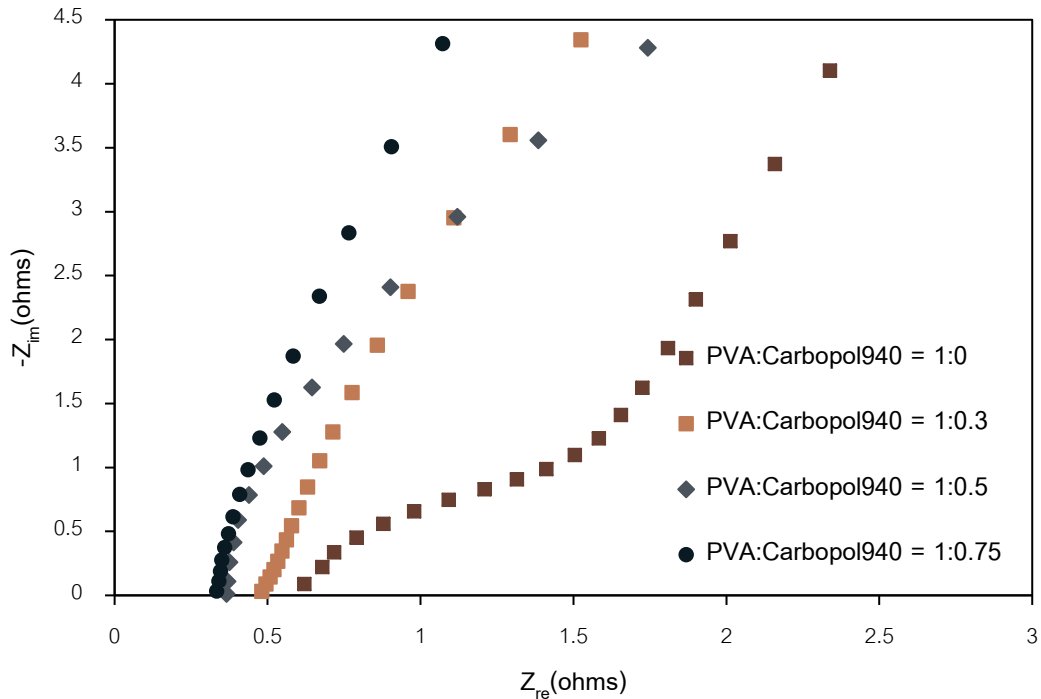


รูปที่ 4.5 เปอร์เซ็นต์การบวมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ของพอลิเอ็กโทโรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ต่อคาร์โบพอล 940 (Carbopol940) เท่ากับ 1:0, 1:0.3, 1:0.5 และ 1:0.75

4.4 เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)

การวัดค่าการนำไอออน ของพอลิเอ็กโทโรไลต์เป็นส่วนสำคัญที่มีผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ เช่น แรงดันไฟฟ้าในการทำงาน อายุการใช้งาน และกำลังไฟ (Xiayue Fan, 2018) โดยในการทดสอบจะเทคนิคเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า ช่วงความถี่ 1 ถึง 100,000 เฮิร์ต ที่แอมพลิจูด (Amplitude) เท่ากับ 5 มิลลิโวลต์ และใช้เหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) เป็นขั้วไฟฟ้าทั้งสองฝั่งระหว่างพอลิเอ็กโทโรไลต์ โดยทั่วไปแผนภาพไนควิสต์ (Nyquist Plot) จะแสดงเป็นครึ่งวงกลมที่ช่วงความถี่สูง และเป็นเส้นตรงที่ช่วงความถี่ต่ำ ซึ่งเป็นความต้านทานระหว่างอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้า (Y. Q. Yang, Chang, Li, Wang, & Wu, 2015) จากรูปที่ 4.6 แสดงแผนภาพไนควิสต์ของพอลิเอ็กโทโรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ต่อคาร์โบพอล 940 เท่ากับ 1:0, 1:0.3, 1:0.5 และ 1:0.75 พบว่ากราฟเป็นเส้นตรง และไม่แสดงส่วนที่เป็นครึ่งวงกลม ซึ่งอธิบายได้ว่าการนำไฟฟ้าทั้งหมดเป็นผลของการนำไอออน (Ion conductivity) โดยค่าที่ได้จากจุดตัดของกราฟบนแกนความต้านทานที่เกิดขึ้นจริง (Real resistance, Z_{re}) ที่ช่วงความถี่สูงจะเป็นค่าความต้านทานภายในพอลิเอ็กโทโรไลต์ (Bulk resistance, R_b) และนำไปแทนลงในสมการ $\sigma = LA^{-1}R_b^{-1}$ เมื่อ σ คือ ค่าการนำไอออน L คือ

ความหนาของพอลิเล็กโทรไลต์ และ A คือ พื้นที่หน้าตัดของขั้วไฟฟ้าเท่ากับ 1.98 ตารางเซนติเมตร จะสามารถหาค่าการนำไอออนได้



รูปที่ 4.6 แผนภาพไนควิสต์ของพอลิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อคาร์โบพอล940 เท่ากับ 1:0, 1:0.3, 1:0.5 และ 1:0.75 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 ค่าการนำไอออนของพอลิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และคาร์โบพอล940 ต่างกัน

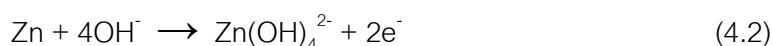
พอลิเล็กโทรไลต์ PVA:Carbopol940	ความหนาของพอลิ เล็กโทรไลต์ (เซนติเมตร)	ความต้านทาน ภายใน (R_b , โอห์ม)	การนำไอออน (σ , ซีเมนต์ต่อ เซนติเมตร)
1:0	0.156	0.621	0.127
1:0.3	0.189	0.482	0.198
1:0.5	0.201	0.365	0.276
1:0.75	0.219	0.348	0.318

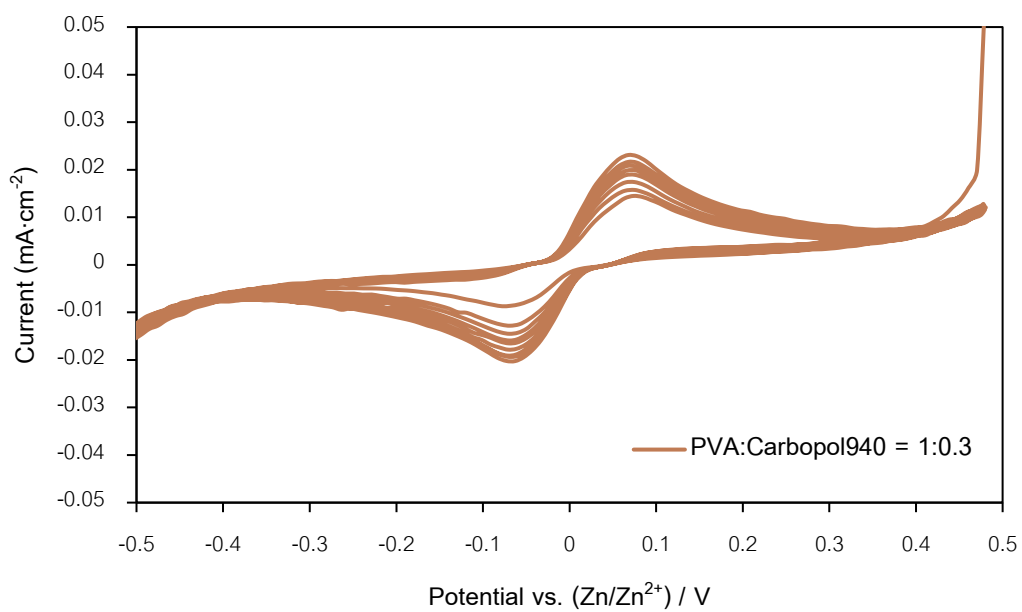
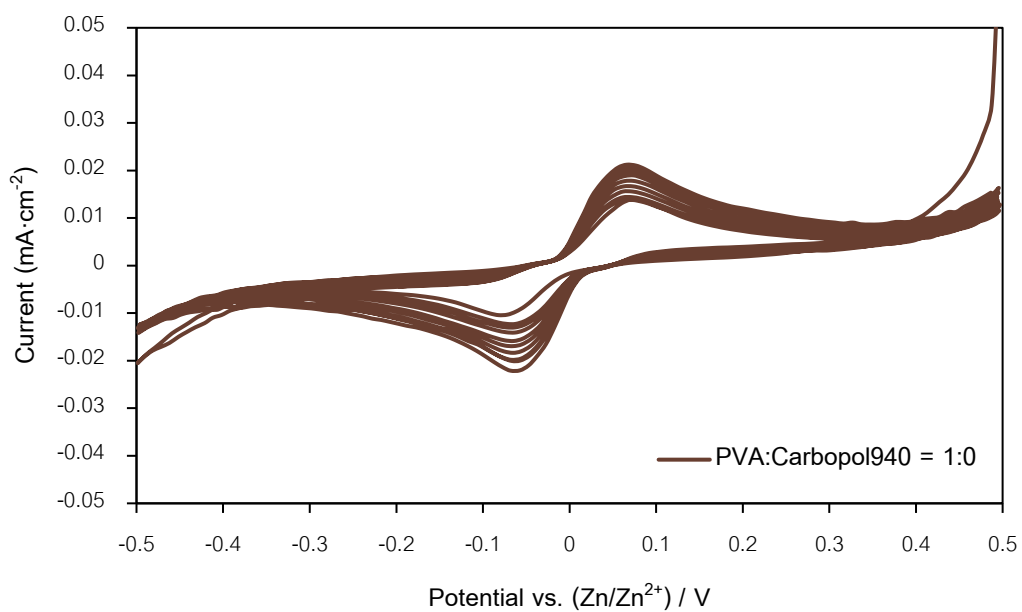
ค่าการนำไอออนของพอลิเล็กโทรไลต์ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าพอลิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อคาร์โบพอล940 เท่ากับ 1:0.75 มีค่าการนำไอออนสูงที่สุด

เท่ากับ 0.318 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่าการนำไอออนเป็นผลมาจากปริมาณของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จำนวนมากที่กักเก็บอยู่ภายในรูพรุน และเกิดการแทรกซึมไปยังสายโซ่ของพอลิเมอร์ ทำให้โครงสร้างอณูฐานของพอลิเมอร์บวมตัวขึ้น ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของค่าการนำไอออนจะสอดคล้องกับโครงสร้างที่มีรูพรุนของพอลิอิเล็กโทรไลต์ (Idris, Rahman, Wang, & Liu, 2012) จากตารางที่ 4.1 เมื่อเพิ่มจำนวนของคาร์โบพอล940 ในพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วน 0 ถึง 0.75 จะเห็นได้ว่า ค่าการนำไอออนของพอลิอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้น เนื่องจากคาร์โบพอล940 ทำหน้าที่คล้ายเจลซึ่งเพิ่มความสามารถในการอุ้มน้ำหรือกักเก็บสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ ซึ่งสอดคล้องกับเปอร์เซ็นต์การบวมตัวของพอลิอิเล็กโทรไลต์

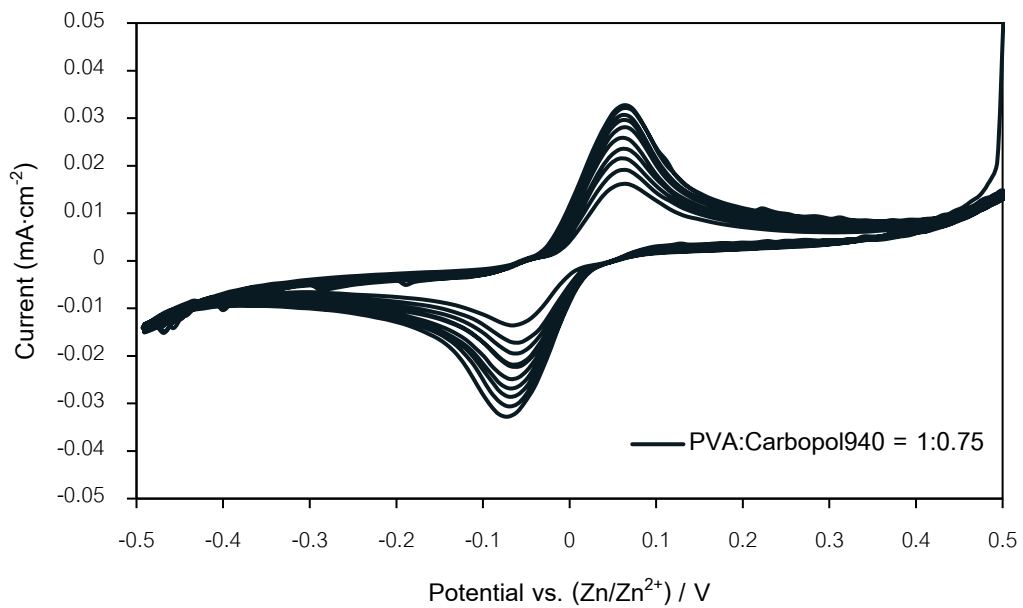
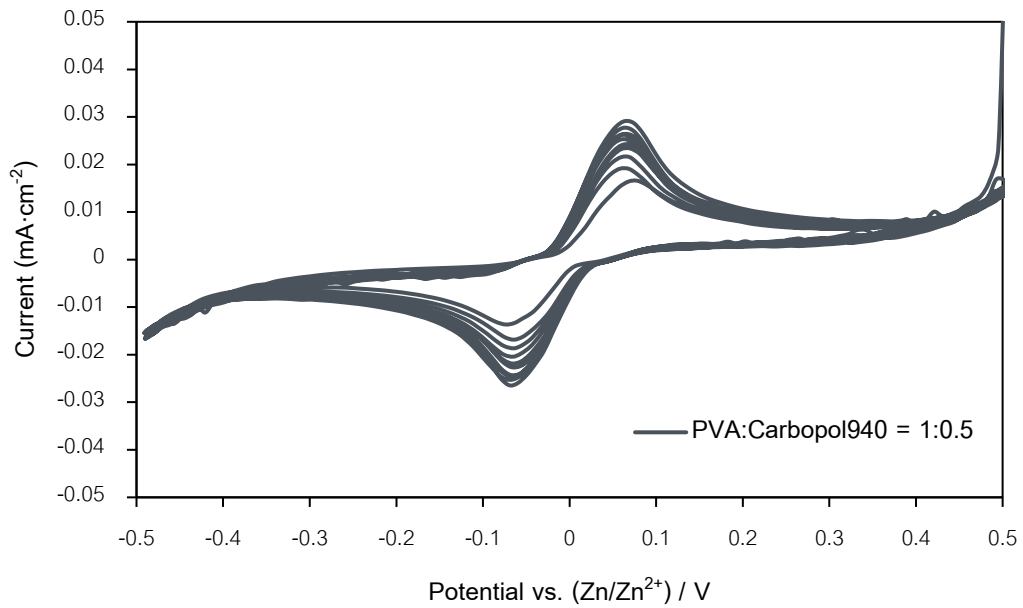
4.5 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตริก (Cyclic voltammetry analysis)

การทดสอบความเสถียรภาพทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical stability) ของพอลิอิเล็กโทรไลต์ จะนิยมใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตริก ซึ่งผลต่อการวัดรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้า (Cycle) ของแบตเตอรี่ (Jing Fu et al., 2016) ในการทดสอบจะใช้โลหะสังกะสีเป็นขั้วไฟฟ้าทั้งสองฝั่งระหว่างพอลิอิเล็กโทรไลต์ จากรูปที่ 4.7 แสดงผลของการวิเคราะห์โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตริกของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อคาร์โบพอล 940 เท่ากับ 1:0, 1:0.3, 1:0.5 และ 1:0.75 ตามลำดับ ที่อัตราการสแกน 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จำนวนทั้งหมด 10 รอบ พบว่า พอลิอิเล็กโทรไลต์ที่ทุกอัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และคาร์โบพอล940 มีตำแหน่งของพลังงานศักย์ไฟฟ้า (Potential energy) ณ จุดเดียวกัน คือ ความต่างศักย์ตรงตำแหน่งที่สูงสุดของกราฟเป็นค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Anodic peak potential, E_{anodic}) มีค่าประมาณ 0.075 โวลต์ และความต่างศักย์ตรงตำแหน่งที่ต่ำสุดของกราฟคือ ค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยารีดักชัน (Cathodic peak potential, $E_{cathodic}$) มีค่าประมาณ -0.075 โวลต์ ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าทั้งสองมีความสมมาตร (Symmetry) แสดงว่าพอลิอิเล็กโทรไลต์นั้นมีความเสถียรภาพทางไฟฟ้าเคมี (Wu et al., 2006a) โดยพีคปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นในรูปที่ 4.6 แสดงดังสมการที่ 4.2 และ 4.2 ตามลำดับ





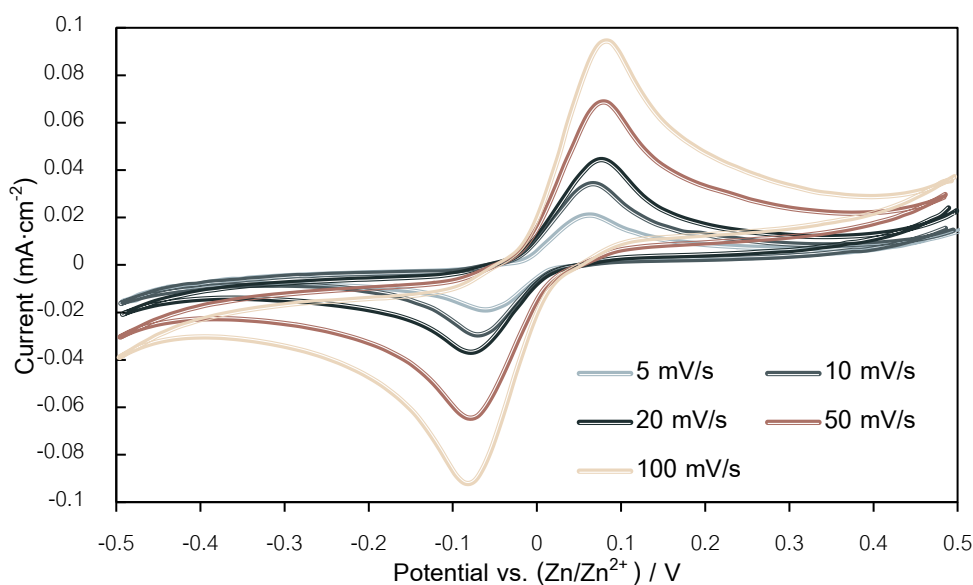
67030530



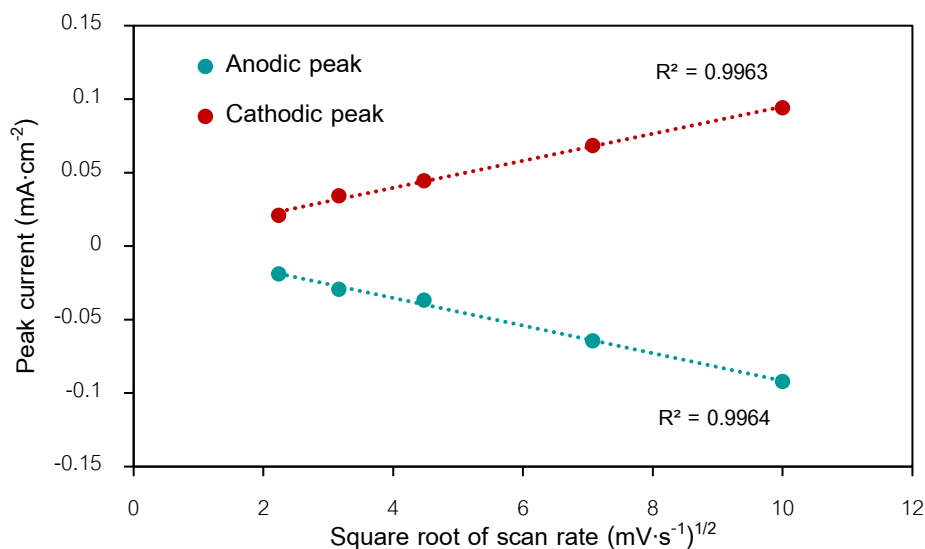
รูปที่ 4.7 แสดงผลของการวิเคราะห์โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อคาร์โบพอล 940 เท่ากับ 1:0, 1:0.3, 1:0.5 และ 1:0.75 ตามลำดับ ที่อัตราการสแกน 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จำนวนทั้งหมด 10 รอบ

การทดสอบเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีที่อัตราการสแกนต่างๆ ยังสามารถวิเคราะห์กระบวนการทางเคมีไฟฟ้าในระบบว่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นถูกควบคุมด้วยอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Electron transfer rate) หรืออัตราการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transport rate) และ

วิเคราะห์ให้ได้อีกว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ (Reversible) หรือปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible) (N. Aristov, 2015) โดยจากรูปที่ 4.8 แสดงผลของการวิเคราะห์โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อคาร์โบพอล 940 เท่ากับ 1:0.75 ที่อัตราการสแกนเท่ากับ 5, 10, 20, 50 และ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พบว่า ตำแหน่งของค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (E_{anodic}) และรีดักชัน (E_{cathodic}) เกิดขึ้น ณ จุดเดียวกัน ไม่เปลี่ยนแปลงตามอัตราการสแกน อีกทั้งค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดเนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน เรียกว่า กระแสแอโนดสูงสุด (Anodic peak current, I_{anodic}) และค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดเนื่องมาจากปฏิกิริยารีดักชัน เรียกว่า กระแสแคโทดสูงสุด (Cathodic peak current, I_{cathodic}) เพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการสแกนสูงขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบเป็นปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าแบบผันกลับได้ (Electrochemically reversible)



รูปที่ 4.8 ผลของการวิเคราะห์โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อคาร์โบพอล 940 เท่ากับ 1:0.75 ที่อัตราการสแกนเท่ากับ 5, 10, 20, 50 และ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที



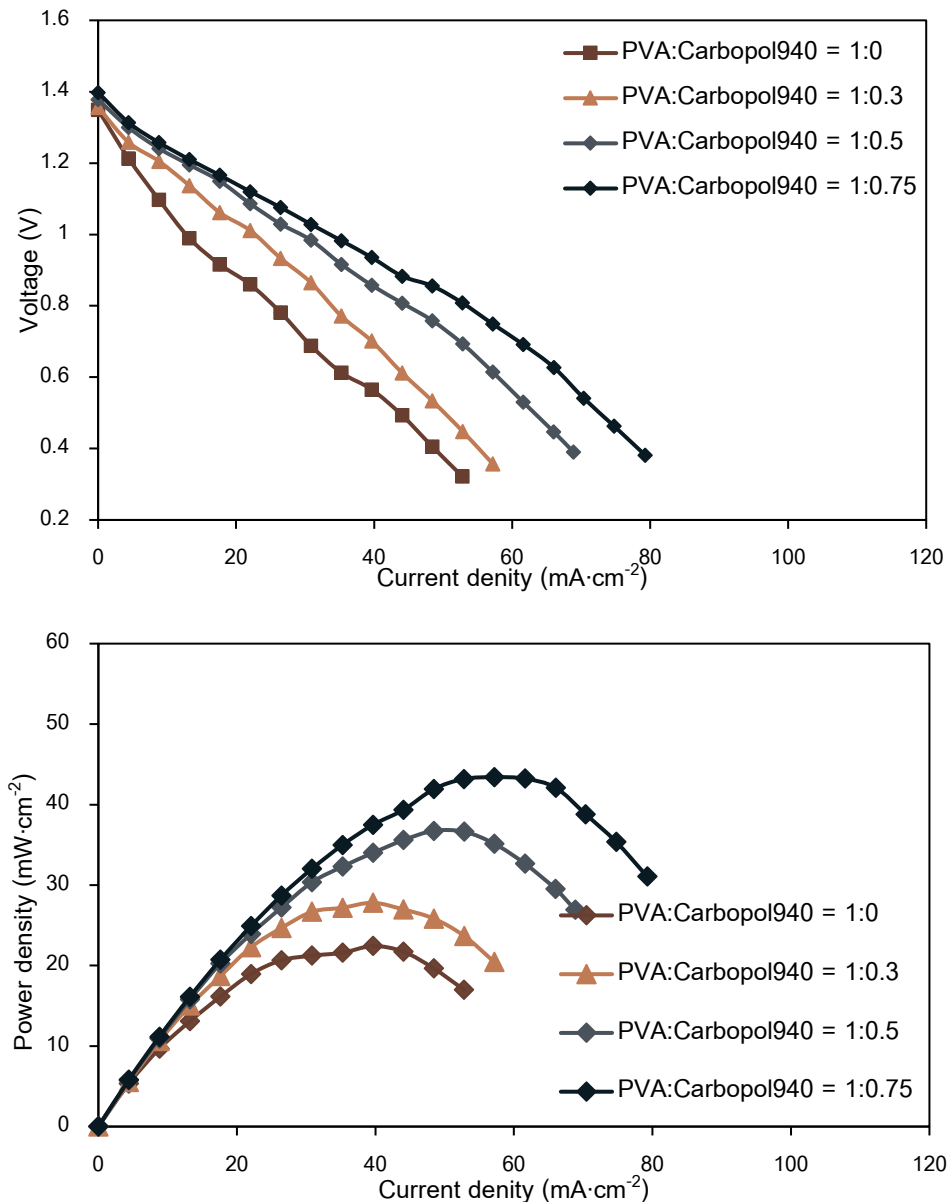
รูปที่ 4.9 แสดงผลของการวิเคราะห์โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตริกซ์ของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อคาร์บอนพอลิเมอร์ 940 เท่ากับ 1:0.75 ที่พีคของกระแสไฟฟ้าเทียบกับค่ารากที่สองของอัตราการสแกน

นอกจากนี้เมื่อนำค่ากระแสแอโนดสูงสุด (I_{anodic}) และกระแสแคโทดสูงสุด (I_{cathodic}) ที่อัตราการสแกนเท่ากับ 5, 10, 20, 50 และ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที มาพล็อตเทียบกับค่าของรากที่สองของอัตราการสแกน ดังรูปที่ 4.9 จะได้กราฟที่มีลักษณะเป็นเส้นตรง หมายความว่า ระบบเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ที่ถูกกำหนดปฏิกิริยาด้วยอัตราการถ่ายโอนมวลสาร (Dale A. C. Brownson, 2014) โดยที่ปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชันที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นเร็วมาก แต่การเคลื่อนที่ของไอออนผ่านพอลิอิเล็กโทรไลต์โดยการแพร่เข้าสู่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ช้า ดังนั้นกระแสที่เกิดขึ้นจึงจะขึ้นกับอัตราการแพร่ของไอออนในระบบ

4.6 การทดสอบการตอบสนองของศักย์ไฟฟ้าโพลาริเซชัน (Polarization potential)

จากรูปที่ 4.10 แสดงเส้นโค้งโพลาริเซชัน และความหนาแน่นพลังงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ สามารถอธิบายได้ว่า ที่ตำแหน่งความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่ำ จะเป็นผลของการสูญเสียพลังงาน (Activation loss) เพื่อก่อให้เกิดปฏิกิริยาที่ผิวยานพาหนะอากาศ โดยการสูญเสียพลังงานนี้จะไม่ขึ้นกับปริมาณของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และที่ตำแหน่งความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูง เป็นผลที่เกิดจากความต้านทานโอห์มมิก (Ohmic loss) ซึ่งที่พอลิอิเล็กโทรไลต์อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อคาร์บอนพอลิเมอร์ 940 เท่ากับ 1:0 มีค่าการนำไอออนต่ำที่สุด จึงจะส่งผลให้ผลให้มีความต้านทานโอห์มมิกสูง เนื่องจากความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนภายในพอลิอิเล็กโทรไลต์ได้น้อย (Xiayue Fan, 2018) และแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้พ

ลิวต์อิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อคาร์โบพอล940 เท่ากับ 1:0.75 แสดงค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และความหนาแน่นพลังงานสูงสุดเท่ากับ 62 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และ 43 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณการบวมตัวของพอลิอิเล็กโทรไลต์ และค่าการนำไอออนที่ช่วยเพิ่มการเคลื่อนที่ของไฮดรอกไซด์ไอออนได้

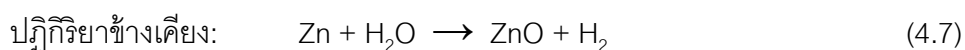
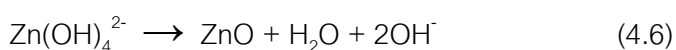
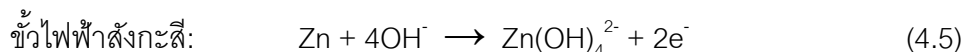
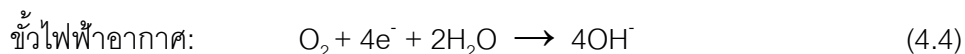


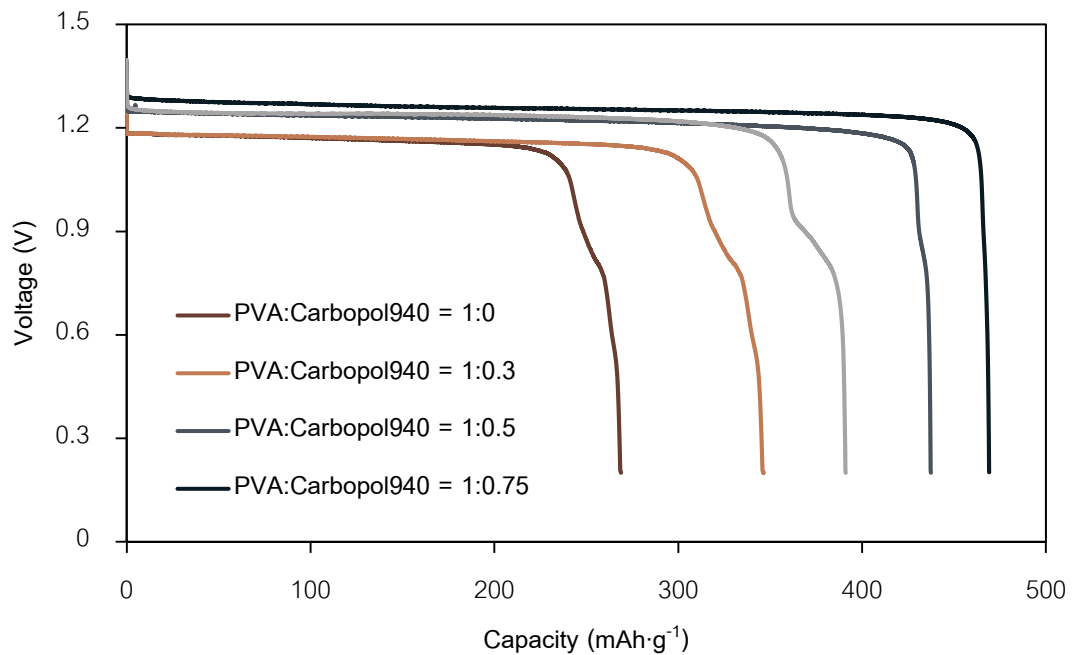
รูปที่ 4.10 แสดงเส้นโค้งโวลตาไรเซชัน และความหนาแน่นพลังงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยใช้พอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ต่อคาร์โบพอล940 (Carbopol940) เท่ากับ 1:0, 1:0.3, 1:0.5 และ 1:0.75

4.7 การทดสอบประสิทธิภาพโดยการคายประจุไฟฟ้า (Galvanostatic discharge)

การทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยการคายประจุไฟฟ้าที่กระแสคงที่ 10 มิลลิแอมป์ ซึ่งใช้พอลิเอทิลีนไกล์คอลที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ต่อคาร์บอนพอล940 (Carbopol940) เท่ากับ 1:0, 1:0.3, 1:0.5 และ 1:0.75 ดังรูปที่ 4.11 พบว่า ในช่วงของค่าความต่างศักย์เท่ากับ 1.25 ถึง 1.00 โวลต์ ลักษณะของกราฟจะเป็นเส้นตรง หมายความว่า ในเซลล์แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ มีค่าโพลาริเซชันจากความต้านทานไฟฟ้า (Ohmic Polarization) ต่ำ เนื่องจากการสูญเสียค่าการนำไอออนภายในเซลล์น้อยมาก ซึ่งจะทำให้การเปลี่ยนแปลงของค่าความต่างศักย์ในช่วงนี้มีน้อยมาก หรือคงที่ และในช่วงสุดท้ายของกราฟการคายประจุไฟฟ้าค่าความต่างศักย์ลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากเกิดชั้นฟิล์มหรือแพสซีเวชัน (Passivation) ของซิงค์ออกไซด์ที่ขั้วสังกะสี ทำให้แบตเตอรี่ไม่สามารถคายประจุไฟฟ้าที่กระแสคงที่ได้ (J. Fu et al., 2015)

จากรูปที่ 4.11 แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้พอลิเอทิลีนไกล์คอลที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อคาร์บอนพอล940 เท่ากับ 1:0.75 มีค่าแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด (Open-circuit voltage, OCV) เท่ากับ 1.389 โวลต์ และค่าแรงดันไฟฟ้าในการใช้งาน (Operating voltage) เท่ากับ 1.240 โวลต์ ส่งผลให้มีความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Specific capacity) ซึ่งเทียบกับน้ำหนักของสังกะสีจะมีสูงสุดเท่ากับ $438 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ เนื่องจากปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออน (Hydroxide ion, OH⁻) ในพอลิเอทิลีนไกล์คอลเป็นส่วนสำคัญในการช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-Reduction Reaction, ORR) ดังสมการที่ 4.5 ในระหว่างการทดสอบการคายประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่ (Jing Fu et al., 2016) รองลงมาได้แก่ พอลิเอทิลีนไกล์คอลที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อคาร์บอนพอล940 (Carbopol940) เท่ากับ 1:0.5, 1:0.3 และ 1:0 มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเท่ากับ 404, 346 และ 268 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ตามลำดับ สามารถอธิบายได้จากสมการ





รูปที่ 4.11 การทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยการคายประจุไฟฟ้าที่ กระแสคงที่ 10 มิลลิแอมป์ โดยใช้พอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ต่อคาร์โบพอล 940 (Carbopol940) เท่ากับ 1:0, 1:0.3, 1:0.5 และ 1:0.75

ตารางที่ 4.2 ผลการทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยการคายประจุ ไฟฟ้าที่กระแสคงที่ 10 มิลลิแอมป์

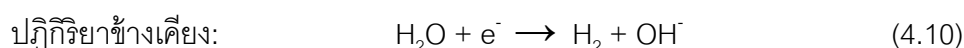
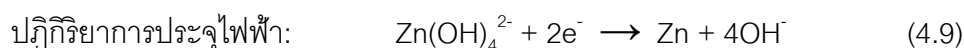
พารามิเตอร์	ค่าตาม ทฤษฎี	พอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิล แอลกอฮอล์ต่อคาร์โบพอล 940			
		1:0	1:0.3	1:0.5	1:0.75
น้ำหนักของสังกะสี (กรัม)		0.2230	0.1731	0.2231	0.2270
ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (mAh·g ⁻¹)	820	268	346	437	469
ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ (%)	100	32.68	42.19	53.29	57.19

ผลของการทดสอบการคายประจุไฟฟ้าที่กระแสคงที่ 10 มิลลิแอมป์ สรุปผลของค่าความจุ ไฟฟ้าจำเพาะ และประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้ดังตารางที่ 4.2 และจากผลการ

ทดลองนี้จะเห็นว่า การเพิ่มอัตราส่วนของคาร์โบพอล 940 ตั้งแต่ 0.3 0.5 และ 0.75 ส่งผลให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเพิ่มขึ้น ดังสมการที่ 4.7 สอดคล้องตามค่าการนำไอออน

4.8 การทดสอบการวัตรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้า (Cycle performance)

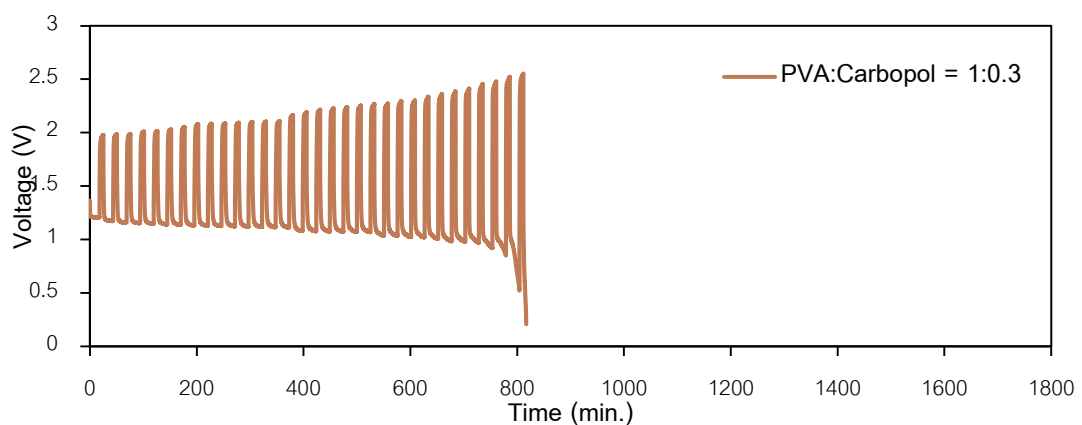
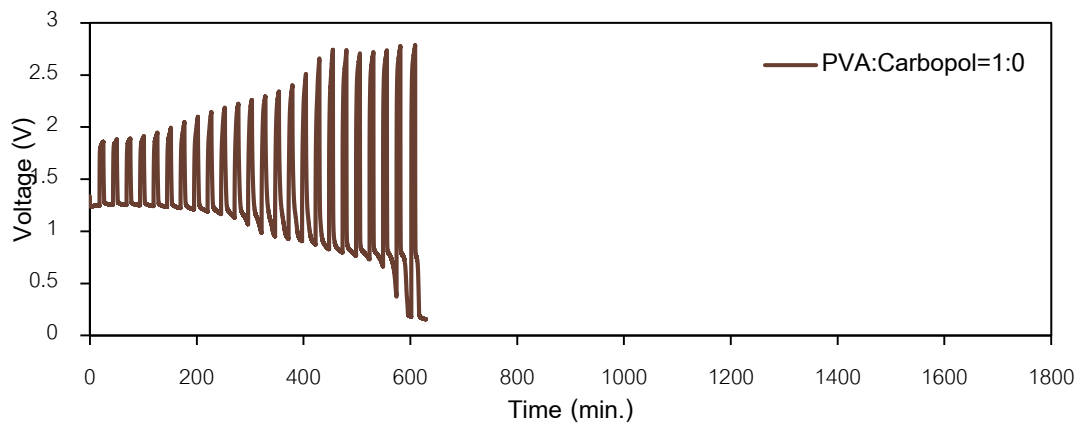
การวัตรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ มีจุดมุ่งหมายเพื่อทดสอบเสถียรภาพภายในเซลล์แบตเตอรี่ โดยหลักการของการทำการทดสอบการวัตรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้า คือ การประจุไฟฟ้า ทดสอบโดยการให้พลังงานศักย์ไฟฟ้าแก่แบตเตอรี่ค่าหนึ่งเพื่อควบคุมปริมาณกระแสไฟฟ้าให้อยู่ในระดับที่ต้องการพิจารณา และการคายประจุไฟฟ้า เพื่อดูพลังงานศักย์ที่แบตเตอรี่สามารถคายประจุได้ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการทดสอบนี้คือ ปฏิกิริยาการคายประจุและปฏิกิริยาการประจุไฟฟ้า

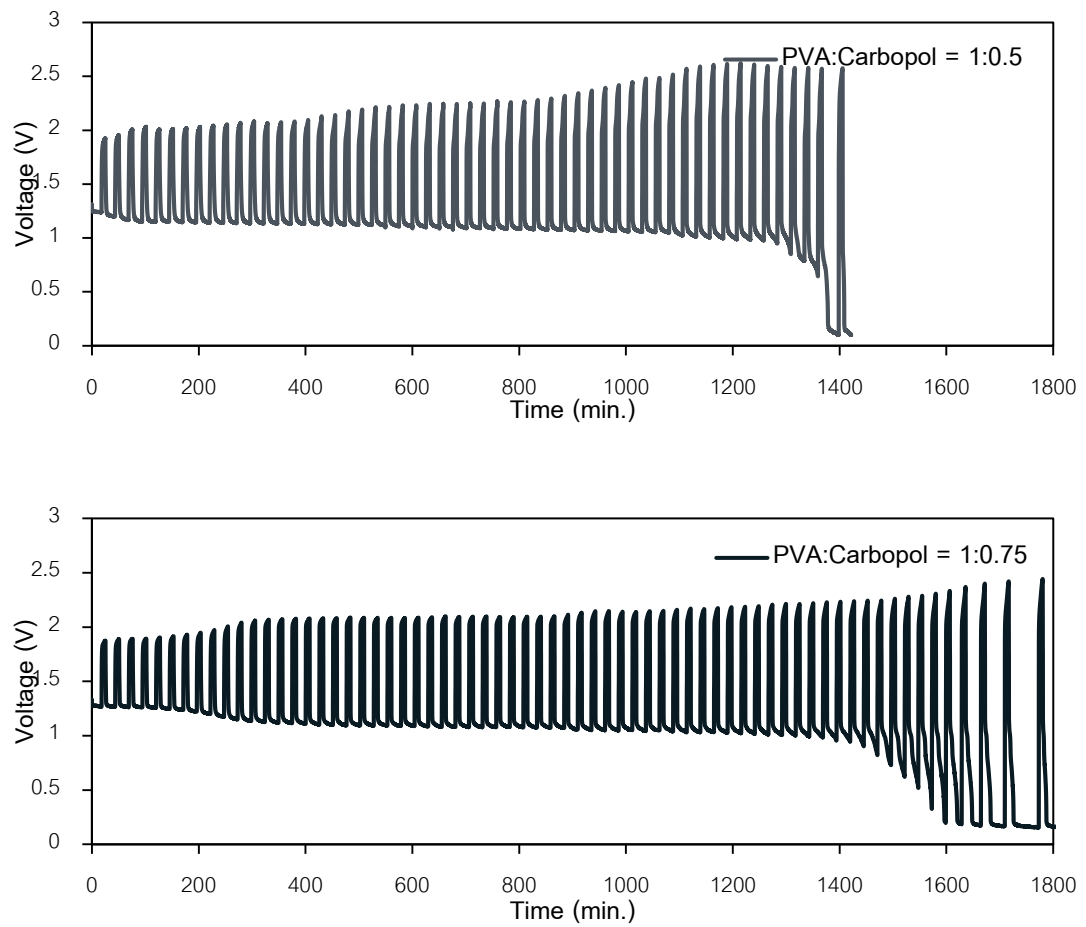


ในการวัตรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ซึ่งใช้พอลิเอทิลีนไทรโกลิตที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) และคาร์โบพอล 940 (Carbopol 940) ต่างกัน และจะทดสอบที่การคายประจุไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ การประจุไฟฟ้า 25 มิลลิโวลต์ โดยกำหนดค่าความจุไฟฟ้าเท่ากับ 3 มิลลิแอมป์ชั่วโมง (mAh) ดังแสดงในรูปที่ 4.12 พบว่า แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้พอลิเอทิลีนไทรโกลิตอัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อคาร์โบพอล 940 เท่ากับ 1:0.75 สามารถวัตรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้าได้สูงที่สุด ทั้งหมด 70 รอบ และเวลาที่ใช้ในการวัตรอบเท่ากับ 1,800 นาที โดยที่ในระหว่างการคายประจุไฟฟ้า น้ำหรือไฮดรอกไซด์ในพอลิเอทิลีนไทรโกลิตจะถูกดึงนำมาใช้ในการปฏิกิริยาดังสมการที่ 4.8 และในระหว่างการประจุไฟฟ้าจะมีการสูญเสียน้ำหรือไฮดรอกไซด์เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 4.9 (J. Fu et al., 2017) ดังนั้นพอลิเอทิลีนไทรโกลิตนี้มีความสามารถในการกักเก็บปริมาณของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งพอลิเอทิลีนไทรโกลิตจะแห้งตัวซ้ำในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศนี้ สามารถวัตรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้าได้เป็นจำนวนหลาย (H. Li et al., 2018)

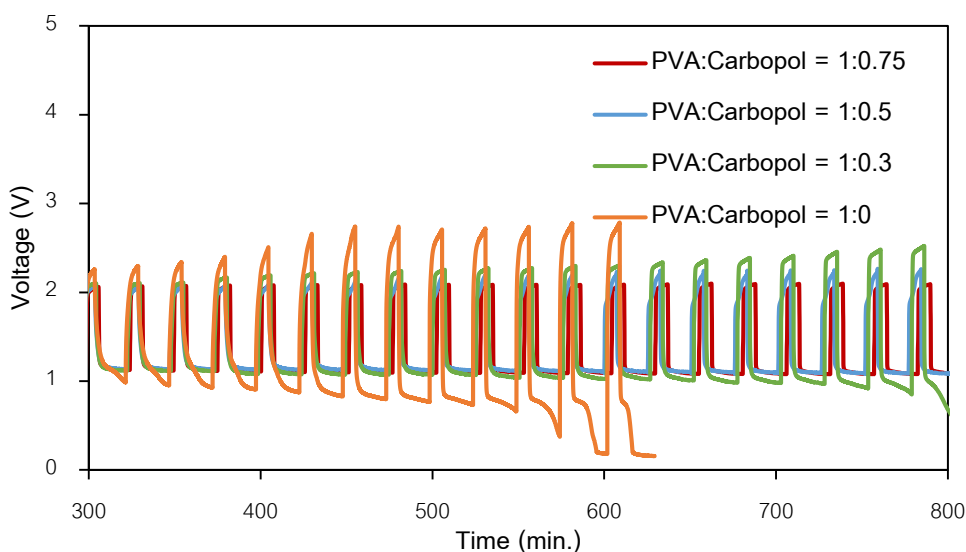
จากรูปที่ 4.12 พอลิเอทิลีนไทรโกลิตที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อคาร์โบพอล 940 เท่ากับ 1:0.5 1:0.3 และ 1:0 ซึ่งวัตรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้าได้ 55, 36 และ 26 รอบ ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าพอลิเอทิลีนไทรโกลิตที่ไม่มีอัตราส่วนของคาร์โบพอล 940 วัตรอบการ

ประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้าได้ดีที่สุด สาเหตุมาจากพอลิอิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้กักเก็บสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ได้น้อย จึงเกิดการระเหยของสารละลายได้ง่าย เกิดการแห้งตัวของพอลิอิเล็กโทรไลต์ส่งผลให้เกิดตะกอนของซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ซึ่งทำให้ค่าความต้านทานภายใน (Ohmic and charge transfer) ของเซลล์เพิ่มขึ้น (M. J. Tan et al., 2018) ทำให้อายุในการวัดรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้าสั้น ดังนั้นการเติมคาร์โบพอล 940 ซึ่งมีคุณสมบัติคล้ายเจลและสามารถเพิ่มการกักเก็บของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ ทำให้เป็นการเพิ่มอายุการวัดรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้





รูปที่ 4.12 การวัดรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยใช้พอลิเอทิลีนไทรโพลีเมอร์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) และคาร์โบพอล 940 (Carbopol940) ต่างกัน และทดสอบที่การคายประจุไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ การประจุไฟฟ้า 25 มิลลิโวลต์ โดยกำหนดค่าความจุไฟฟ้าเท่ากับ 3 มิลลิแอมป์ชั่วโมง (mAh)



รูปที่ 4.13 เปรียบเทียบการวัดรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยใช้พอลิเอทิลีนไทรโพลไคที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) และคาร์โบพอล940 (Carbopol940) ต่างกัน และทดสอบที่การคายประจุไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ การประจุไฟฟ้า 25 มิลลิโวลต์ โดยกำหนดค่าความจุไฟฟ้าเท่ากับ 3 มิลลิแอมป์ชั่วโมง (mAh) ที่ช่วงเวลา 400 ถึง 800 นาที

จากรูปที่ 4.13 แสดงการเปรียบเทียบการวัดรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยใช้พอลิเอทิลีนไทรโพลไคที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และคาร์โบพอล940 ต่างกัน โดยทดสอบที่การคายประจุไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ การประจุไฟฟ้า 25 มิลลิโวลต์ กำหนดค่าความจุไฟฟ้าเท่ากับ 3 มิลลิแอมป์ชั่วโมง (mAh) ณ ช่วงเวลา 400 ถึง 800 นาที พบว่าแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้พอลิเอทิลีนไทรโพลไคอัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ต่อคาร์โบพอล 940 เท่า 1:0 ที่ช่วงเวลากการวัดรอบการประจุไฟฟ้าและคายประจุไฟฟ้าหลังจาก 350 นาที จะมีโพลาริเซชันของการประจุและคายประจุไฟฟ้าที่กว้างขึ้นที่เป็นผลมาจากการแห้งตัวของพอลิเอทิลีนไทรโพลไค และการเกิดขึ้นแพททิเวชันของซิงค์ออกไซด์



67030530

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

การจากศึกษาพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่มีส่วนประกอบของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ คาร์โบพอล 940 และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ต่อคาร์โบพอล 940 เท่ากับ 1:0 1:0.3 1:0.5 1:0.75 และ 1:1 เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่ช่วยเพิ่มสมรรถนะของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ซึ่งศึกษาคุณสมบัติของพอลิอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) และเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry analysis) อีกทั้งยังทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ใช้พอลิอิเล็กโทรไลต์ด้วยการคายประจุไฟฟ้า (Galvanostatic discharge) และการวัดรอบการประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้า (Cycle performance) จากผลการทดสอบสามารถสรุปได้ดังนี้

5.1 เทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า เพื่อหาค่าการนำไอออน (Ionic conductivity) ซึ่งเป็นตัวชี้วัดสมรรถนะของพอลิอิเล็กโทรไลต์ โดยจากผลการทดลองพัฒนาคุณสมบัติของพอลิอิเล็กโทรไลต์ฐานพอลิไวนิลแอลกอฮอล์พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของคาร์โบพอล 940 ตั้งแต่ 0 ถึง 0.75 และแช่พอลิอิเล็กโทรไลต์ลงในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ จะช่วยความสามารถในการกักเก็บสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออนในพอลิอิเล็กโทรไลต์มากขึ้น ส่งผลให้ค่าการนำไอออนของพอลิอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้นตามไปด้วย

5.2 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี เพื่อทดสอบความเสถียรของพอลิอิเล็กโทรไลต์ จะเห็นได้ว่าพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ต่อคาร์โบพอล 940 940 เท่ากับ 1:0 1:0.3 1:0.5 และ 1:0.75 มีความเสถียร และสามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ โดยที่ปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชันของระบบถูกควบคุมด้วยอัตราการแพร่ของไฮดรอกไซด์ไอออน

5.3 การทดสอบการคายประจุไฟฟ้า (Galvanostatic discharge) ที่กระแสคงที่ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศโดยใช้พอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ต่อคาร์โบพอล 940 940 เท่ากับ 1:0 1:0.3 1:0.5 และ 1:0.75 จะเห็นว่า ค่าความจุจำเพาะไฟฟ้าของแบตเตอรี่เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของคาร์โบพอล 940 ซึ่งสอดคล้องกับค่าการนำไอออนของพอลิอิเล็กโทรไลต์

5.4 การทดสอบการวัดรอบการประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้า (Cycle performance) ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยที่การบวมบวม หรือความสามารถในการกักเก็บสารละลายอิเล็กโทร

ไลต์ภายในพอลิเล็กโทรไลต์ และค่าการนำไอออนสูง จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการวัดรอบการ
ประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศได้

บรรณานุกรม

67030530
CT IThesis 5970405221 thesis / recv: 19122561 11:06:49 / seq: 20

- Andrzej Lewandowski , K. S., Jadwiga Malinska. (2000). Novel poly(vinyl alcohol)–KOH–H₂O alkaline polymer electrolyte. *Solid State Ionics*, 133, 265–271.
- Banks, D. A. C. B. C. E. (2014). *The Handbook of Graphene Electrochemistry*: Springer-Verlag.
- Chen, X., Zhou, Z., Karahan, H. E., Shao, Q., Wei, L., & Chen, Y. (2018). Recent Advances in Materials and Design of Electrochemically Rechargeable Zinc-Air Batteries. *Small*, 14(44), e1801929.
- Cheng, F., Liang, J., Tao, Z., & Chen, J. (2011). Functional materials for rechargeable batteries. *Adv Mater*, 23(15), 1695-1715.
- Dale A. C. Brownson, C. E. B. (2014). *The Handbook of Graphene Electrochemistry*.
- Ek, G. (2016). A study of poly(vinyl alcohol) as a solid polymer electrolyte for lithium ion batteries. 1-57.
- Fu, J., Cano, Z. P., Park, M. G., Yu, A., Fowler, M., & Chen, Z. (2017). Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. *Adv Mater*, 29(7).
- Fu, J., Lee, D. U., Hassan, F. M., Yang, L., Bai, Z., Park, M. G., & Chen, Z. (2015). Flexible High-Energy Polymer-Electrolyte-Based Rechargeable Zinc-Air Batteries. *Adv Mater*, 27(37), 5617-5622.
- Fu, J., Zhang, J., Song, X., Zarrin, H., Tian, X., Qiao, J., . . . Chen, Z. (2016). A flexible solid-state electrolyte for wide-scale integration of rechargeable zinc–air batteries. *Energy & Environmental Science*, 9(2), 663-670.
- Gu, P., Zheng, M., Zhao, Q., Xiao, X., Xue, H., & Pang, H. (2017). Rechargeable zinc–air batteries: a promising way to green energy. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(17), 7651-7666.
- Idris, N. H., Rahman, M. M., Wang, J.-Z., & Liu, H.-K. (2012). Microporous gel polymer electrolytes for lithium rechargeable battery application. *Journal of Power Sources*, 201, 294-300.

- Lee, J.-S., Tai Kim, S., Cao, R., Choi, N.-S., Liu, M., Lee, K. T., & Cho, J. (2011). Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air. *Advanced Energy Materials*, 1(1), 34-50.
- Lei Li, L. L., Yan Qing, Zhen Zhang, Ning Yan, Yiqiang Wu, Cuihua Tian (2018). Stretchable alkaline poly(acrylic acid) electrolyte with high ionic conductivity enhanced by cellulose nanofibrils. *Electrochimica Acta*, 270 302-309.
- Li, H., Han, C., Huang, Y., Huang, Y., Zhu, M., Pei, Z., . . . Zhi, C. (2018). An extremely safe and wearable solid-state zinc ion battery based on a hierarchical structured polymer electrolyte. *Energy & Environmental Science*, 11(4), 941-951.
- Li, Y., & Dai, H. (2014). Recent advances in zinc-air batteries. *Chem Soc Rev*, 43(15), 5257-5275.
- Liu, S., Han, W., Cui, B., Liu, X., Zhao, F., Stuart, J., & Licht, S. (2017). A novel rechargeable zinc-air battery with molten salt electrolyte. *Journal of Power Sources*, 342, 435-441.
- Mainar, A. R., Iruin, E., Colmenares, L. C., Kvasha, A., de Meatza, I., Bengoechea, M., . . . Blazquez, J. A. (2018). An overview of progress in electrolytes for secondary zinc-air batteries and other storage systems based on zinc. *Journal of Energy Storage*, 15, 304-328.
- Mega Kar, T. J. S., Maria Forsythac, Douglas R. MacFarlane. (2014). Ionic liquid electrolytes as a platform for rechargeable metal-air batteries: a perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(35), 18658-18674.
- Mohammadreza Shafiei, M. B., Nicholas W. Hayman. (2018). Chemical and microstructural controls on viscoplasticity in Carbopol hydrogel. *Polymer*, 139 44-51.
- N. Aristov, A. H. (2015). Cyclic Voltammetry - A Versatile Electrochemical Method Investigating Electron Transfer Processes. *Chemical Education*, 3(5), 115-119.
- N. Vassal, E. S., J.-F. Fauvarque. (2000). Electrochemical properties of an alkaline solid polymer electrolyte based on P(ECH-co-EO). *Electrochimica Acta*, 45, 1527-1532.

- Pei, P., Wang, K., & Ma, Z. (2014). Technologies for extending zinc–air battery's cyclelife: A review. *Applied Energy*, 128, 315-324.
- Rahman, M. A., Wang, X., & Wen, C. (2013). High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(10), A1759-A1771.
- Rajendran, S., Sivakumar, M., & Subadevi, R. (2004). Investigations on the effect of various plasticizers in PVA–PMMA solid polymer blend electrolytes. *Materials Letters*, 58(5), 641-649.
- S. Guinot, E. S., J. F. Penneau, J. F. Fauvarquea. (1998). A new class of PEO-based SPEs: structure, conductivity and application to alkaline secondary batteries. *Elsevier Science*, 43, 1163-1170.
- Sasikumar, M., Jagadeesan, A., Raja, M., Krishna, R. H., & Sivakumar, P. (2018). The effects of PVAc on surface morphological and electrochemical performance of P (VdF-HFP)-based blend solid polymer electrolytes for lithium ion-battery applications. 1-11.
- Tan, M. J., Li, B., Chee, P., Ge, X., Liu, Z., Zong, Y., & Loh, X. J. (2018). Acrylamide-derived freestanding polymer gel electrolyte for flexible metal-air batteries. *Journal of Power Sources*, 400, 566-571.
- Tan, P., Chen, B., Xu, H., Zhang, H., Cai, W., Ni, M., . . . Shao, Z. (2017). Flexible Zn– and Li–air batteries: recent advances, challenges, and future perspectives. *Energy Environ. Sci.*, 10(10), 2056-2080.
- Thomas Goh, F. W., Liu, Z., Hor, T. S. A., Zhang, J., Ge, X., Zong, Y., . . . Khoo, W. (2014). A Near-Neutral Chloride Electrolyte for Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(14), A2080-A2086.
- Timo Danner, S. E., Volker P. Schulz, Arnulf Latz. (2017). Characterization of gas diffusion electrodes for metal-air batteries. *Power Sources*, 324(646).
- Wei, L., Karahan, H. E., Zhai, S., Liu, H., Chen, X., Zhou, Z., . . . Chen, Y. (2017). Amorphous Bimetallic Oxide-Graphene Hybrids as Bifunctional Oxygen Electrocatalysts for Rechargeable Zn-Air Batteries. *Adv Mater*, 29(38).

- Wu, G. M., Lin, S. J., & Yang, C. C. (2006a). Alkaline Zn-air and Al-air cells based on novel solid PVA/PAA polymer electrolyte membranes. *Journal of Membrane Science*, 280(1-2), 802-808.
- Wu, G. M., Lin, S. J., & Yang, C. C. (2006b). Preparation and characterization of PVA/PAA membranes for solid polymer electrolytes. *Journal of Membrane Science*, 275(1-2), 127-133.
- Xiayue Fan, J. L., Zhishuang Song, Xiaopeng Han, Yida Deng, Cheng Zhong, Wenbin Hu. (2018). Porous Nanocomposite Gel Polymer Electrolyte with High Ionic Conductivity and Superior Electrolyte Retention Capability for Long-CycleLife Flexible Zinc–Air Batteries. *Nano Energy*, 18, 1-32.
- Xu, M., Ivey, D. G., Xie, Z., & Qu, W. (2015). Rechargeable Zn-air batteries: Progress in electrolyte development and cell configuration advancement. *Journal of Power Sources*, 283, 358-371.
- Yang, C.-C. (2002). Polymer Ni-MH battery based on PEO-PVA-KOH polymer electrolyte. *Journal of Power Sources*, 109, 22-31.
- Yang, C.-C., Lin, S.-J., & Hsu, S.-T. (2003). Synthesis and characterization of alkaline polyvinyl alcohol and poly(epichlorohydrin) blend polymer electrolytes and performance in electrochemical cells. *Journal of Power Sources*, 122(2), 210-218.
- Yang, Y. Q., Chang, Z., Li, M. X., Wang, X. W., & Wu, Y. P. (2015). A sodium ion conducting gel polymer electrolyte. *Solid State Ionics*, 269, 1-7.
- Zhang, Z., Zuo, C., Liu, Z., Yu, Y., Zuo, Y., & Song, Y. (2014). All-solid-state Al–air batteries with polymer alkaline gel electrolyte. *Journal of Power Sources*, 251, 470-475.

APPENDIX A

สมการที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์ ในการพัฒนาพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่มีส่วนประกอบของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ คาร์โบพอล940 และโพลีเอทิลีนออกไซด์

(A1) การหาเปอร์เซ็นต์การบวมน้ำ (Degree of swelling) ของพอลิอิเล็กโทรไลต์

จากวัดน้ำหนักของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่แห้ง (W_0 , หน่วยกรัม) น้ำหนักของพอลิอิเล็กโทรไลต์หลังแช่สารละลายโพลีเอทิลีนออกไซด์ (W_t , หน่วยกรัม)

$$\text{เปอร์เซ็นต์การบวมน้ำ} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (\text{A.1})$$

(A2) การหาค่าการนำไอออน (Ionic conductivity) ในพอลิอิเล็กโทรไลต์

ค่าการนำไอออนในหน่วยซีเมนส์ต่อเซนติเมตร สามารถคำนวณหาได้จากสมการของ (Sasikumar et al., 2018) โดยใช้การวัดความต้านทานภายในอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง จากจุดตัดแกนค่าความต้านทานที่เกิดขึ้นจริงในช่วงความถี่สูงและแทนค่าลงในสมการ (A1)

$$\sigma = \frac{L}{R_b \cdot A} \quad (\text{A.2})$$

เมื่อ σ คือค่าการนำไอออน (ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร) L คือความหนาของอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งพอลิเมอร์ (เซนติเมตร) R_b คือความต้านทานภายใน (โอห์ม) และ A คือพื้นที่ผิวของของอิเล็กโทรไลต์ชนิดของแข็งพอลิเมอร์ (ตารางเซนติเมตร)

(A3) สมการการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transport rate)

การถ่ายโอนมวลสาร (Mass transport) สมการที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนมวลสารคือสมการของเนิร์นสท์-แพลงค์ (Nernst-Planck equation)

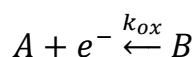
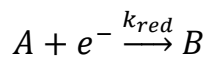
$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i V(x) \quad (\text{A.3})$$

เมื่อ $J_i(x)$ คือ ค่าฟลักซ์ (Flux) ของวัสดุตอบสนองทางไฟฟ้า i ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) ที่ระยะห่าง x จากขั้วไฟฟ้า, D_i คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion Coefficient) หน่วย $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, $\frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$ คือ ความแตกต่างของความเข้มข้น (concentration gradient) ที่ระยะ x , $\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$ คือ ความแตกต่างของศักย์ไฟฟ้า (Potential gradient), $V(x)$ คือ ความเร็ว (cm s^{-1}) จากสมการที่ A.3 พจน์แรกเป็น

พจน์ของการแพร่ (Diffusion) พจน์ที่สองเป็นพจน์ของไมเกรชัน (Migration) และพจน์ที่สามเป็นพจน์ของการพา (Convection)

(A4) สมการอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Electron transfer rate)

สำหรับอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Electron transfer rate) เมื่อพิจารณาปฏิกิริยารีดักชันของสาร A และปฏิกิริยาออกซิเดชันของสาร B



เมื่อ k_{red} และ k_{ox} คือค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยารีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเดชันตามลำดับ โดยอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจะตั้งสมการ

$$j = k_{red}[A]_0 - k_{ox}[B]_0 \quad (A.4)$$

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	อัสมา แวหะยี
วัน เดือน ปี เกิด	21 เมษายน 2536
สถานที่เกิด	ปัตตานี
วุฒิการศึกษา	ระดับชั้นมัธยมศึกษาต้นและปลาย โรงเรียนเดชะปัตตนยานุกูล จังหวัดปัตตานี ระดับอุดมศึกษาจบการศึกษาระดับปริญญาตรีที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ที่อยู่ปัจจุบัน	4/56 หมู่ 1 ตำบลรูสะมิแล อำเภอเมือง จังหวัดปัตตานี 94000
ผลงานตีพิมพ์	Development of Polyvinyl Alcohol-based Polyelectrolyte for Secondary Zinc-air Batteries



67030530

CD :Thesis 5970405221 thesis / rev: 19122561 11:06:49 / seq: 20