



## โครงการ

# การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

**ชื่อ** การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  บนชั้นแพร่สำหรับแบตเตอรี่ สังกะสี-อากาศ

**โครงการ** Synthesis of  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  catalyst on gas diffusion layer for Zn-air batteries

**ชื่อนิสิต** นาย วิศิษฐ์ บรรดาศักดิ์ เลขประจำตัว 5932961623

นาย พีรภัทร สิงห์เมือง เลขประจำตัว 5932948523

**ภาควิชา** เคมีเทคนิค

**ปีการศึกษา** 2562

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## รายงานโครงการวิจัย

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  บนชั้นแพร์สำหรับแบตเตอรี่ สังกะสี-อากาศ

Synthesis of  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  catalyst on gas diffusion layer for Zn-air batteries

โดย

นาย วิศิษฐ์ บรรดาศักดิ์ เลขประจำตัวนิสิต 5932961623

นาย พีรภัทร สิงห์เมือง เลขประจำตัวนิสิต 5932948523

อาจารย์ที่ปรึกษา

รองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ทัศนวิเชษฐ

โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ปีการศึกษา 2562

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  บนชั้นแพร์สำหรับแบตเตอรี่ สังกะสี-อากาศ

นาย วิศิษฐ์ บรรดาศักดิ์

นาย พีรภัทร สิงห์เมือง

โครงการวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Synthesis of  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  catalyst on gas diffusion layer for Zn-air batteries

Mr. Wisit

Bandasak

Mr. Pheeraphat

Singmuang

A Senior Project in Partial Fulfillment of the Requirements for  
the Degree of Bachelor of Science Program in Chemical Technology Department

Faculty of Science Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  บนชั้นแพร่สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

ชื่อผู้ทำโครงการ นาย วิศิษฐ์ บรรดาศักดิ์

นาย พีรภัทร สิงห์เมือง

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตันทวีเชษฐ

ภาควิชา เคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562

### บทคัดย่อ

ในปัจจุบันทั่วโลกมีความต้องการพลังงานซึ่งทำให้มีความต้องการพลังงานทดแทนจากแหล่งต่าง ๆ เช่น แสงอาทิตย์และลมมากขึ้น แต่บางครั้งพลังงานสำหรับแหล่งพลังงานเหล่านั้นไม่น่ามั่นคง ดังนั้นเราต้องการเก็บพลังงานที่ผลิตเพื่อใช้เมื่อต้องการ ดังนั้นการจัดเก็บพลังงานในรูปของแบตเตอรี่จึงมีความสำคัญ ในบรรดาแบตเตอรี่ปฐมภูมิชนิดต่าง ๆ แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่สามารถชาร์จได้มีศักยภาพที่จะใช้เพื่อเก็บพลังงานที่ผลิตโดยแหล่งพลังงานหมุนเวียนได้ แม้ว่าจะมีความหนาแน่นของพลังงานต่ำกว่าเมื่อเทียบกับเทคโนโลยีที่ถูกพัฒนาขึ้นในปัจจุบันในรูปแบบของแบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออนแต่แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีข้อดีหลายอย่าง ประกอบไปด้วย มีราคาถูก มีวัสดุติดอยู่มากที่เอาไว้ใช้สำหรับประกอบแบตเตอรี่และมีความปลอดภัยสูง อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพและการใช้งานในทางปฏิบัติขนาดใหญ่ นั้นถูกจำกัดด้วยความหนาแน่นที่ต่ำและมีค่า overpotential ที่สูงบนขั้วแคโทดของอากาศเนื่องจากจลนศาสตร์ที่ช้าของปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน (Oxygen reduction reaction, ORR) และปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน (Oxygen evolution reaction, OER) ดังนั้นจึงมีความต้องการอย่างสูงในการสรรหาตัวเร่งปฏิกิริยาในอุดมคติเพื่อผลิตแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา Oxygen reduction reaction / Oxygen evolution reaction ที่ดีเยี่ยม โครงการนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  บนชั้นแพร่ก๊าซ (Gas diffusion layer, GDL) โดยตรง เพื่อใช้เป็นขั้วอากาศสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ชาร์จซ้ำได้ โดยศึกษาผลของชนิดของสารตั้งต้น, ชนิดของตัวทำละลาย, ความเข้มข้นของโลหะเกลือ, เวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์และอิทธิพลของการเพิ่มประสิทธิภาพด้วยไนโตรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  ที่สังเคราะห์ขึ้นมานั้นจะทำการวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง SEM และ EDS หลังจากนั้นจะทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยา ORR และ OER และทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

คำสำคัญ: ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ , แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อ นิสิต

วิศิษฐ์

บรรดาศักดิ์

ลายมือชื่อ นิสิต

พีรภัทร

สิงห์เมือง

สาขาวิชา เคมีวิศวกรรม

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

นิสิต ตันทวีเชษฐ

**Title** Synthesis of NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> catalyst on gas diffusion layer? for Zn-air batteries

**Student name** Mr. Wisit Bandasak  
Mr. Pheeraphat Singmuang

**Advisor** Assoc. Prof. Dr. Nisit Tantavichet

**Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University,**  
**Academic Year 2018**

#### ABSTRACT

Current worldwide demand for energy is putting pressure on renewable energy from different sources, such as solar and wind, but sometimes energy for those energy sources is not reliable. Therefore, we want to store the energy produced for using when needed. So that energy storage in form of batteries becomes important. Among various types of primary batteries, Zn-air rechargeable battery has the potential to be used to store energy produced by the renewable energy sources. Despite lower energy density compared to currently mature technology in form of Li-ion battery, Zn-air battery has many advantages including abundance of materials used for battery and safety. However, its performance and large-scale practical applications are largely limited by poor durability and high overpotential on the air-cathode due to the slow kinetics of the oxygen reduction reaction (Oxygen reduction reaction, ORR) and oxygen evolution reaction (Oxygen evolution reaction, OER). Therefore, it is highly desired to explore an ideal catalyst to produce Zn-air battery with excellent Oxygen reduction reaction / Oxygen evolution reaction, catalytic performances. This project is aimed to study the direct synthesis of NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> catalysts on gas diffusion layer (Gas diffusion layer, GDL) be used as an air electrode for rechargeable Zn-air batteries. By study type of substance, type of solvent, time and temperature used for synthesis, concentration of metal salts and influence of N-doping will be investigated. The synthesized NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> catalysts will be characterized by SEM and EDS after that study the ORR and OER reaction and the performance of the Zn-air battery will be studied.

**Keywords:** NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> catalyst, Zn-air batteries

Department of Chemical Technology

Student's signature.....*Wisit Bandasak.*.....

Student's signature.....*Pheeraphat Singmuang*.....

Major: Chemical Engineering

Advisor's signature.....*Nisit Tantavichet.*.....

## กิตติกรรมประกาศ

รายงานโครงการวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ด้วยความช่วยเหลือของรองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตันทวีเชษฐ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ซึ่งท่านได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่าง ๆ ทั้งในด้านวิชาการ และการฝึกฝนทักษะด้านการทำงาน ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำโครงการวิจัย อีกทั้งยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ต่อไปในอนาคตได้

ขอขอบคุณ นาย ณัฐสิทธิ์ ตั้งเอี่ยมสกุล สำหรับคำแนะนำและความช่วยเหลือในทุก ๆ ด้านในการทำโครงการวิจัย ซึ่งทำให้โครงการวิจัยนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมถึงขอบคุณพี่ ๆ ระดับบัณฑิตศึกษาภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้ให้คำแนะนำในการใช้อุปกรณ์ในการทำวิจัยเป็นอย่างดี

ขอขอบคุณเพื่อน ๆ ที่เป็นกำลังใจ และให้ความช่วยเหลือในเรื่องการเรียนตลอดมา

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณบิดามารดา และครอบครัว ซึ่งเปิดโอกาสให้ได้รับการศึกษาเล่าเรียนตลอดจนคอยให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

คณะผู้จัดทำ

## สารบัญ

หน้า

กิตติกรรมประกาศ .....	ค
สารบัญ .....	ง
สารบัญรูปภาพ .....	ฉ
สารบัญตาราง .....	ช
บทที่ 1.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ .....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย .....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย .....	2
1.5 สมมติฐาน.....	2
บทที่ 2.....	3
แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ .....	3
2.1 องค์ประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ <sup>[1,4]</sup> .....	4
2.1.1 ขั้วแอโนด (สังกะสี).....	4
2.1.2 อิเล็กโทรไลต์.....	4
2.1.3 ขั้วแคโทด (อากาศ).....	5
2.1.4 ตัวกั้นขั้ว (Separator).....	5
2.1.5 ชั้นแพร่แก๊ส (Gas diffusion layer, GDL).....	5
2.1.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) .....	7
2.2 การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) .....	8
2.3 การสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal method) .....	9
2.4 เฮเทอโรอะตอมโดปบนวัสดุคาร์บอน (Heteroatom-doped carbon material) .....	9
2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชันของออกซิเจน .....	10
2.6 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง.....	11



2.6.1 ปืนอิเล็กตรอน (Electron Gun).....	11
2.6.2 เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic Lens).....	12
2.6.3 แท่นวางตัวอย่าง (Sample Stage).....	12
2.6.4 อุปกรณ์ตรวจจับ (detector).....	12
2.7 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry, CV) .....	14
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	17
บทที่ 3.....	19
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	19
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย .....	19
3.3 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	20
3.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	20
3.4.1 ขั้นตอนการเตรียมกระดาษคาร์บอน.....	20
3.4.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ ด้วยกระบวนการ solvothermal.....	20
3.5 ขั้นตอนการวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี.....	21
3.6 ขั้นตอนการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
บทที่ 4.....	24
4.1 ผลการสังเคราะห์โดยเครื่อง SEM และเทคนิค EDS.....	24
4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมโมแกรม .....	34
4.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแบดเตอรีเทสเตอร์.....	36
บทที่ 5.....	38
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	38
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	38
เอกสารอ้างอิง .....	39

## สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 หลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ <sup>[4]</sup> .....	4
รูปที่ 2.3 กราฟแสดงการเปรียบเทียบของพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา.....	7
รูปที่ 2.4 ส่วนประกอบของเครื่อง SEM.....	11
รูปที่ 2.5 ภาพการติดตั้งเซลล์ไฟฟ้าเคมีสำหรับการทดสอบด้วยเทคนิค CV .....	15
รูปที่ 2.6 ภาพแสดงผลในรูปของ cyclic voltammogram .....	16
รูปที่ 3.1 ตัวยึดจับที่ใส่กระดาษแล้ว .....	21
รูปที่ 3.2 Battery tester .....	22
รูปที่ 3.3 ส่วนประกอบต่างๆของแบตเตอรี่.....	23
รูปที่ 4.2.1 กราฟ LSV ของปฏิกิริยา ORR .....	35
รูปที่ 4.2.2 กราฟ LSV ของปฏิกิริยา OER .....	36
รูปที่ 4.3.1 กราฟการวิเคราะห์ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่โดยใช้เครื่อง Battery test.....	37

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 4.1.1 ตารางแสดงข้อกำหนดของแต่ละสารตัวอย่าง .....	24
ตารางที่ 4.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM และ EDS .....	25
ตารางที่ 4.2.1 ตารางแสดงข้อกำหนดของแต่ละตัวอย่างที่ใช้การทดลอง .....	34
ตารางที่ 4.3.1 ตารางแสดงข้อกำหนดของแต่ละตัวอย่างที่ใช้การทดลอง .....	36

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ในปัจจุบันพลังงานส่วนใหญ่มาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล ซึ่งมีราคาแพงและเป็นทรัพยากรที่ใช้แล้วหมดไป นอกจากนั้นการเผาไหม้ยังก่อให้เกิดมลภาวะมากมายเช่นฝุ่นควัน PM2.5 อย่างที่เห็นกันในวันนี้ นอกจากพลังงานนี้ยังมีพลังงานสะอาดซึ่งไม่ก่อให้เกิดมลภาวะและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ เช่นพลังงานไฟฟ้าจากแสงแดดและลมพลังงานไฟฟ้าแต่ในบางครั้งเราไม่สามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าโดยวิธีดังกล่าวได้ตลอดเวลา เราจึงต้องการที่จะกักเก็บพลังงานที่ผลิตได้จากแหล่งพลังงานเหล่านี้ไว้ใช้ในยามที่ต้องการหรือนั่นก็คือแบตเตอรี่ แบตเตอรี่มีทั้งแบบใช้แล้วทิ้งหรือแบตเตอรี่ปฐมภูมิ (primary batteries) เช่น ถ่านไฟฉายแบบใช้ไฟน้อย และแบบใช้แล้วนำกลับมาชาร์จใหม่หรือแบตเตอรี่ทุติยภูมิ (secondary batteries) (วิธีการทำงานของแบตเตอรี่แบบทุติยภูมิคือเมื่อแบตเตอรี่หมดจะสามารถประจุพลังงานไฟฟ้าจากแหล่งภายนอกเข้าไปใหม่เพื่อที่จะทำให้น้ำแบตเตอรี่กลับมาใช้งานใหม่ได้) เช่น แบตเตอรี่มือถือและแบตเตอรี่รถไฟฟ้า แบตเตอรี่ที่ดีต้องมีการความจุพลังงานต่อน้ำหนักเยาะเพื่อความสะดวกในการพกพาและการนำไปใช้ ปัจจุบันนี้เราใช้แบตเตอรี่ประเภท Li-ion โดยหลักการทำงานของแบตเตอรี่นี้คือไอออนจะไหลย้อนกลับผ่านอิเล็กโทรไลต์จากอิเล็กโทรดลบไปยังอิเล็กโทรดบวกและอิเล็กตรอนไหลจากขั้วลบไปยังขั้วบวกผ่านวงจรด้านนอกของเครื่องแล็ปท็อปไอออนและอิเล็กตรอนรวมกันที่ขั้วบวกลิเทียมจะถูกนำไปฝากที่นั่นเมื่อไอออนทั้งหมดเคลื่อนกลับแบตเตอรี่จะคายประจุหมดและต้องชาร์จใหม่อีกครั้ง ซึ่งแบตเตอรี่ Li-ion มีข้อดีก็คือ น้ำหนักเบา ให้พลังงานสูง, คงที่และชาร์จได้เร็ว แต่ก็มีข้อเสียด้วยเช่นกัน คือ Li ไม่เสถียรถ้าสัมผัสกับอากาศจะเกิดการระเบิด มีราคาแพง (หาได้ยากเพราะว่ามีการกระจายต่ำ) หัวข้อ senior project นี้เป็นการศึกษาแบตเตอรี่โลหะ-อากาศโดยใช้ชนิดอื่นแทน Li เช่น Zn มีข้อดีหลายอย่างเช่น มีความปลอดภัยสูง มีความสามารถในการกักเก็บพลังงานต่อน้ำหนักสูง มีราคาถูกและหาได้ง่าย จึงเหมาะกับการนำมาวิจัยเพื่อนำไปใช้ต่อยอดอื่นๆ

โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นการเป็นปฏิกิริยา hydrothermal หรือ solvothermal บนชั้นแพร่ก๊าซ (Gas diffusion layer, GDL) โดยตรง โดยจะมุ่งเน้นถึงการหาภาวะที่เหมาะสม ทั้งอุณหภูมิ เวลาที่ใช้สำหรับทำปฏิกิริยา ชนิดของซัลเฟอร์ ชนิดของตัวทำละลาย ปริมาณของสารตั้งต้นและอิทธิพลของการเพิ่มประสิทธิภาพด้วยไนโตรเจน เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  ที่มีประสิทธิภาพและสามารถนำไปใช้งานได้

## 1.2 วัตถุประสงค์

- ก. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  บนผ้าและกระดาษคาร์บอน เพื่อนำมาใช้เป็นขั้วอากาศสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ แบบผันกลับได้
- ข. วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  ที่สังเคราะห์ได้และศึกษาสมรรถนะของแบตเตอรี่ โดยตัวเร่งที่เตรียมได้เป็นขั้วอากาศ

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาการหาภาวะที่เหมาะสม ทั้งอุณหภูมิ เวลาที่ใช้สำหรับทำปฏิกิริยา รวมถึงชนิดของ GDL และปริมาณของสารตั้งต้นเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  นำมาวิเคราะห์ผลของการสังเคราะห์ผ่านวิธี solvothermal ด้วยเครื่อง SEM และเทคนิค EDS แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ผลในด้านประสิทธิภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีผ่านเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ผ่านเครื่อง battery test

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย

- ก. ได้ขั้วแคโทดอากาศที่สังเคราะห์จากตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  ที่มีคุณสมบัติที่เหมาะสมในการใช้งานสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

## 1.5 สมมติฐาน

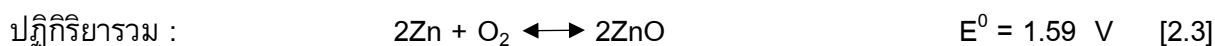
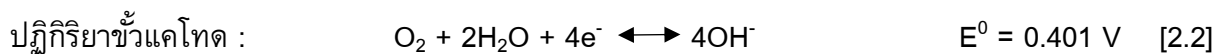
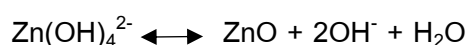
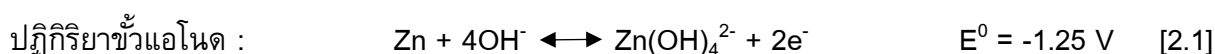
ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  ที่สังเคราะห์ได้นั้นเมื่อนำไปประกอบแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศแล้วมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทั้ง ORR / OER ที่ดีเยี่ยม และมีอายุการใช้งานที่เพียงพอ

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ <sup>[3,26]</sup>

แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ออกซิเจนในอากาศเป็นขั้วแคโทด และประกอบด้วยสังกะสีซึ่งใช้เป็นขั้วแอโนด แผ่นเยื่อกัน ชั้นแพร่แก๊ส โดยมีอิเล็กโทรไลต์ทำหน้าที่แลกเปลี่ยนประจุ ด้วยเหตุที่แบตเตอรี่ชนิดนี้ใช้แก๊สออกซิเจนเป็นขั้วแคโทด ดังนั้นชั้นแพร่แก๊สจึงมีรูและภายในมีลักษณะเป็นโพรง เพื่อให้แก๊สออกซิเจนจากภายนอก เข้าไปทำปฏิกิริยาเคมีกับขั้วแอโนดภายในได้ การที่แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศใช้แคโทดเป็นแก๊สในอากาศทำให้แบตเตอรี่มีเนื้อที่บรรจุสังกะสีมากขึ้น ซึ่งทำให้แบตเตอรี่มีความจุไฟฟ้ามากขึ้นด้วย แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีหลักการทำงานโดยจะมีการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของสังกะสีที่ขั้วแอโนด โดยสังกะสีจะจ่ายอิเล็กตรอนไปยังขั้วแคโทด ออกซิเจนจะรับอิเล็กตรอน ขณะจ่ายประจุสังกะสีเปลี่ยนเป็นซิงค์เคทไอออนเนื่องจาปฏิกิริยาออกซิเดชัน และเมื่อมีการประจุไฟเข้าซิงค์เคทไอออนจะทำปฏิกิริยารีดักชันเปลี่ยนไปเป็นสังกะสี



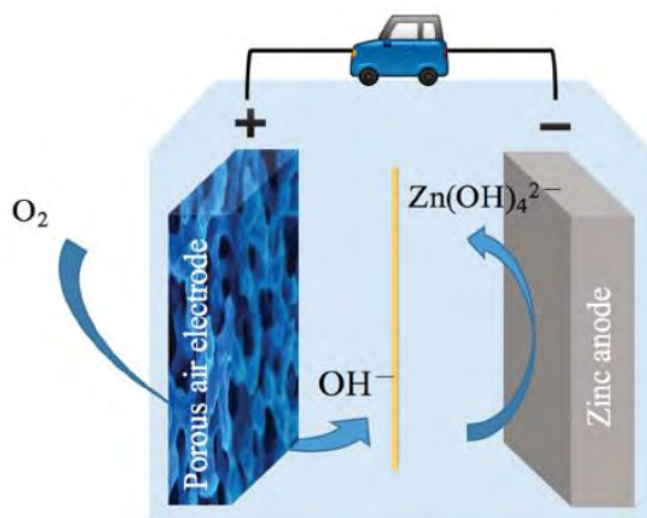
ความหนาแน่นพลังงานตามทฤษฎี : 1086 Wh/kg

ความจุจำเพาะ : 820 mAh/g

จุดเด่น : ความหนาแน่นพลังงานสูง, ราคาถูก, เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม  
สามารถนำไปใช้ในยานพาหนะได้

ความท้าทาย : เกิดเดนไดรต์, ต้องการตัวเร่งสองฟังก์ชัน, ต้องการเซพาเรเตอร์ที่เหมาะสม

นอกจากนี้แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานเท่ากับ 1.65 โวลต์ตามทฤษฎี แต่มีความต่างศักย์ไฟฟ้าขณะปล่อยประจุต่ำกว่า 1.2 โวลต์ [5]



รูปที่ 2.1 หลักการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ [4]

## 2.1 องค์ประกอบของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ [1,4]

### 2.1.1 ขั้วแอโนด (สังกะสี)

ที่ขั้วแอโนดสังกะสีจะถูกออกซิไดซ์ด้วยไฮดรอกไซด์เปลี่ยนเป็นซิงค์เคท เมื่อซิงค์เคทละลายอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จนอิ่มตัวจะเปลี่ยนเป็นซิงค์ไฮดรอกไซด์และน้ำ เมื่อมีการประจุไฟฟ้าซิงค์เคท (สารละลายอัลคาไลด์ที่เตรียมจากการละลายของโลหะสังกะสี เช่น zinc hydroxide หรือ zinc oxide เป็นต้น) จะเปลี่ยนเป็นสังกะสี โดยสังกะสีจะไปเกาะที่ขั้วแอโนดซึ่งทำรูปร่างของสังกะสีเปลี่ยนไป การเปลี่ยนรูปร่างของสังกะสีนั้นทำให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลง

### 2.1.2 อิเล็กโทรไลต์ [4]

แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศทำงานในอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเป็นเบส เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ในงานวิจัยแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ มักนิยมใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) มากกว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เนื่องจากโพแทสเซียมไอออนมีความสามารถในการนำไอออนสูงกว่าโซเดียมไอออน ซึ่งส่วนใหญ่มักใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 7-9 โมลาร์

### 2.1.3 ขั้วแคโทด (อากาศ)

ขั้วแคโทดประกอบด้วยชั้นแพร่แก๊ส (Gas diffusion layer, GDL) และ ชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ขั้วแคโทดออกซิเจนจากอากาศจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ไฮดรอกไซด์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยา 3 เฟสคือของแข็งของเหลว และแก๊ส

### 2.1.4 ตัวกั้นขั้ว (Separator) <sup>[2,4,5]</sup>

ตัวกั้นขั้วในแบตเตอรี่มีไว้เพื่อแยกขั้วแอโนดและแคโทดไม่ให้สัมผัสกัน ตัวกั้นขั้วสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศต้องมีข้อดีดังนี้

- ต้องมีความสามารถในการนำประจุไฟฟ้าได้ดีแต่ทำหน้าที่เป็นฉนวนไฟฟ้า คือยอมให้ไอออน ผ่านแต่ไม่ยอมให้อิเล็กตรอนผ่านรวมถึงมีความต้านทานต่อความร้อน
- มีความทนทานต่อสารเคมีและต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน ซึ่งจะช่วยเพิ่มอายุการใช้งาน
- สามารถดูดซับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่สูง เพื่อป้องกันไม่ให้ตัวกั้นขั้วแห้ง ความต้านทานไฟฟ้า สูงขึ้นซึ่งอาจส่งผลให้การนำประจุไฟฟ้าลดลงหรือผิวสัมผัสเปลี่ยนไป ทำให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลดลง
- ผิวสัมผัสบริเวณแลกเปลี่ยนประจุไฟฟ้าควรเรียบเพื่อให้พื้นที่ผิวสัมผัสมีค่ามากที่สุด

การจัดการปัญหาอิเล็กโทรไลต์แห้งถือเป็นเรื่องสำคัญเป็นเพราะว่ามีด้านขั้วอากาศที่ต้องเปิดออกตลอดเวลาเพื่อให้มีออกซิเจนมาทำปฏิกิริยา ซึ่งส่งผลให้อิเล็กโทรไลต์เกิดการระเหยออกไปได้ง่าย ดังนั้นจึงต้องมีการแก้ปัญหาให้ระดับของอิเล็กโทรไลต์ไว้ให้คงที่เพื่อให้เกิดการถ่ายโอนประจุไฟฟ้าจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด

ปัจจุบันตัวกั้นขั้วที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศคือตัวกั้นขั้วโพลีโอฟีน (Polyolefin separator) เนื่องจากรูปร่างแบบเปิดซึ่งมีรูพรุนเหมาะสมที่ให้ซิงค์เคทผ่าน ทำให้มีรอบการชาร์จที่ต่ำ จึงจำเป็นจะต้องควบคุมการไหลของซิงค์เคทด้วยการเติมสารอินทรีย์ลงไปในการพูนและเคลือบเพื่อเลือกไอออนที่จะไหลผ่านจึงถูกนำมาใช้ <sup>[6]</sup>

### 2.1.5 ชั้นแพร่แก๊ส (Gas diffusion layer, GDL) <sup>[2,5]</sup>

ชั้นแพร่แก๊สเป็นชั้นที่อยู่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและอากาศด้านนอก ทำหน้าที่เป็นตัวที่ให้แก๊สไหลผ่านและยังทำหน้าที่เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปชั้นแพร่แก๊สจะถูกปรับสภาพ

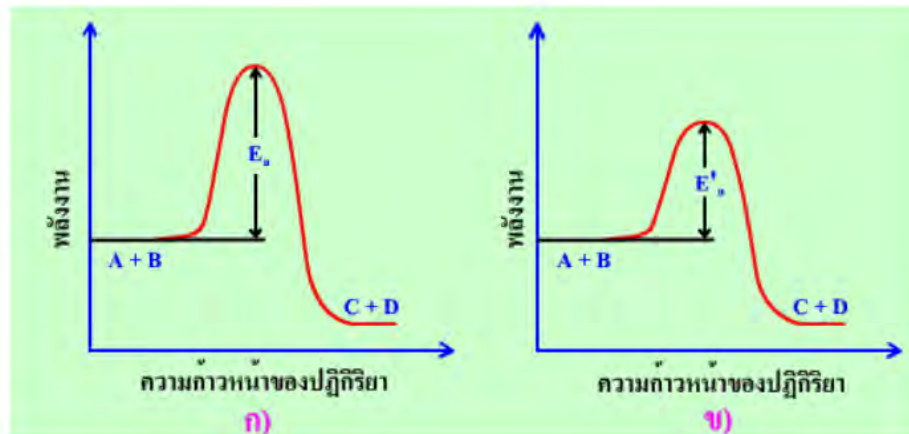


เพื่อให้ผิวหน้าและรูพรุนในชั้นแพร์ไม่เกิดการอุดตัน ซึ่งอาจจะกีดขวางการเคลื่อนที่ของแก๊สไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ชั้นแพร์แก๊สโดยทั่วไปคือผลิตภัณฑ์ที่ทำจากคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น กระจกคาร์บอนและผ้าคาร์บอน เนื่องจาก มีการนำไฟฟ้าที่ดี, มีความเสถียร, มีรูพรุนยอมให้แก๊สผ่านได้สูง, โดยทั่วไปแล้วเส้นใยคาร์บอนจะถูก graphitize ที่อุณหภูมิสูงกว่า 2000 องศาเซลเซียสเพื่อเพิ่มความสามารถในการนำกระแสไฟฟ้าและความแข็งแรงเชิงกล และแช่ด้วย thermoset resin เพื่อผลิตเป็นกระจกคาร์บอน ส่วนผ้าคาร์บอนนั้นถูกผลิตโดยการสานของเส้นใยคาร์บอน จากนั้นทำการ carbonization หรือ graphitization ซึ่งจากกระบวนการผลิตที่แตกต่างกันทำให้มีโครงสร้างและสมบัติที่ต่างกันด้วย ในกรณีที่แก๊สมีความชื้นสูงเข้าสู่ระบบการใช้ผ้าคาร์บอนจะมีการกำจัดน้ำได้ง่ายกว่า เนื่องจากโครงสร้างของผ้าคาร์บอนมีความคดเคี้ยวของรูพรุนต่ำกว่าและมีผิวสัมผัสที่ขรุขระ ในส่วนของแก๊สที่มีความชื้นต่ำ กระจกคาร์บอนจะใช้ได้ดีกว่า เนื่องจากโครงสร้างที่คดเคี้ยวมากกว่าจึงช่วยป้องกันได้ดีกว่า นอกจากนี้ยังมีเซพารเตอร์อื่น ๆ ที่ได้พัฒนาขึ้นมาอีกเช่น กระจกคาร์บอนที่ทำจากท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube) ซึ่งมีการนำไฟฟ้าที่สูง การรักษาสมดุลของด้านที่ชอบน้ำและไม่ชอบน้ำจะช่วยลดเหตุการณ์การระเหยของน้ำหรือการท่วมของน้ำได้ นอกจากคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบหลักแล้วยังมีการใช้โลหะเป็นองค์ประกอบในชั้นแพร์แก๊สด้วยเช่นกัน เช่น ตาข่ายเหล็ก (Stainless steel mesh), ตาข่ายไทเทเนียม (Titanium), ตาข่ายนิกเกิล (Nickle mesh) เป็นต้น

โดยทั่วไปชั้นแพร์แก๊สจะถูกปรับสภาพโดยสารที่ไม่ชอบน้ำ เพื่อช่วยในการกำจัดน้ำออกจากขั้วแคโทดได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยใช้สารที่ไม่ชอบน้ำเช่น สารพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีนหรือเทฟลอน โดยส่วนที่ชอบน้ำจะสัมผัสกับด้านอิเล็กโทรไลต์และส่วนที่ไม่ชอบน้ำจะกันไม่ให้อิเล็กโทรไลต์ไหลออกและช่วยให้ออกซิเจนแพร์มาจากอากาศไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา และเพื่อที่จะให้อากาศผ่านเข้าไปได้มากที่สุด ชั้นแพร์แก๊สจะต้องบางที่สุดเท่าที่เป็นไปได้

### 2.1.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดง่ายขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เข้าไปทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะต้องออกมาเท่าเดิม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่ลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาโดยทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงเส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยาในทิศทางที่มีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดที่จะเกิดปฏิกิริยาได้ และเมื่อเส้นทางในการดำเนินไปของปฏิกิริยามีพลังงานกระตุ้นน้อยจะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น<sup>[30]</sup> ดังแสดงในรูป 2.3



รูปที่ 2.3 กราฟแสดงการเปรียบเทียบของพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา

ก) เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ข) เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา<sup>[31]</sup>

ตัวเร่งปฏิกิริยาในแบบเตอโรสังกะสี-อากาศจัดเป็นตัวเร่งแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) ที่มีสารตั้งต้นเป็นแก๊สและมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง โดยทั่วไปประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับขนาดและลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวมากจะมีพื้นที่เกิดปฏิกิริยามากขึ้นด้วยเช่นกัน นอกจากนี้การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อความว่องไว (Activity) ของปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในแบบเตอโรสังกะสี-อากาศควรจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเร่งได้ทั้งปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชัน โดยใช้การรวมกันหลายๆหน้าที่ของแต่ละองค์ประกอบ ซึ่งสามารถแบ่งออกได้หลายชนิด เช่น โลหะมีตระกูลและอัลลอย, โลหะทรานซิชัน, ออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน และสารที่มีคาร์บอนเป็นพื้นฐาน ในงานวิจัยนี้จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบออกไซด์ของโลหะทรานซิชันเนื่องจากเมื่อเปรียบเทียบกับพวกโลหะมีตระกูลแล้ว ตัวเร่งชนิดนี้สามารถพบเจอได้ง่ายและมีราคาถูกกว่าและสามารถแบ่งออกได้อีก 3 ชนิด คือ<sup>[7,9]</sup>

## - เดี่ยว/คู่ของโลหะทรานซิชันออกไซด์/ไฮดรอกไซด์

### (Single/binary transition metal oxides/hydroxides) <sup>[10]</sup>

แมงกานีสออกไซด์  $MnO_x$  เป็นตัวพื้นฐานของชนิดนี้จากโลหะออกไซด์ทั้งหมด เนื่องจากสามารถหาได้ง่าย, ราคาถูก, ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย ความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาของแมงกานีสออกไซด์ขึ้นอยู่กับโครงสร้าง, สถานะออกซิเดชัน (Oxidation state) และพื้นที่ผิวสัมผัส แต่เนื่องจากการนำไฟฟ้าที่ต่ำของแมงกานีสออกไซด์จึงกลายเป็นปัญหาของแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ

## - เพอโรฟสไกต์ (Perovskites) <sup>[10]</sup>

เป็นหมู่ฟังก์ชันของโลหะทรานซิชันออกไซด์ที่มีสูตรเป็น  $ABO_3$  โดยที่ A คือ ดิอซีนแร่หายาก (rare earth metal) และ B คือโลหะทรานซิชัน ซึ่งมีการสังเคราะห์คล้ายๆกับสปีเนลแต่มีความเสถียรและทนทานมากกว่า แต่เนื่องจากมีการใช้ดิอซีนแร่หายากจึงไม่ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้

## - สปีเนล (Spinel) <sup>[10]</sup>

เป็นหมู่ฟังก์ชันของโลหะทรานซิชันออกไซด์ที่มีสูตรเป็น  $AB_2X_4$  โดยที่ A และ B คือโลหะทรานซิชัน ส่วน X คือหมู่ซัลโคเจน (Chalcogen) หรือก็คือธาตุที่อยู่ในตระกูลเดียวกับออกซิเจนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจ โครงสร้างของสปีเนลมีรูปร่างของ  $O^{2-}$ ,  $A^{2+}$  และ  $B^{3+}$  เป็นแบบเตตระฮีดรอลและออกเตฮีดรอลตามลำดับแต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่แบบสปีเนลมีการนำไฟฟ้าที่ต่ำในงานวิจัยนี้จะศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $NiCo_2S_4$  เพราะว่ามี การนำไฟฟ้าที่สูง, มีแถบพลังงานที่ต่ำ (lower band gap energy) และมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนมาก อีกทั้งค่าทั้งหมดยังดีกว่า  $NiCo_2O_4$  อีกด้วยสามารถสังเคราะห์ขึ้นได้แบบปฏิกิริยาของแข็งของออกไซด์, ไฮดรอกไซด์หรือคาร์บอเนต <sup>[8]</sup>

## 2.2 การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) <sup>[12]</sup>

การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้คือการสังเคราะห์ของสารละลายที่ใช้น้ำเป็นสารละลายที่มีอุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส และ 1 บาร์ สารจำนวนมากสามารถขึ้นรูปได้ภายใต้พฤติกรรมแบบนี้การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้เป็นวิธีที่มีแนวโน้มที่น่าพิจารณาเนื่องจากความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและสามารถควบคุมปฏิกิริยาได้ง่ายและยังสามารถควบคุมผลิตภัณฑ์ได้หลายโครงสร้างจากความดันที่สูงและการปรับอุณหภูมิ การปลูกผลึกโดยวิธีนี้จะใช้อุปกรณ์ที่เรียกว่า autoclave or Teflon lined Hydrothermal Synthesis Autoclave Reactor โดยทั่วไป autoclave นี้จะประกอบด้วย กระจกและฝาปิดอย่างหนาที่ทำด้วยสแตนเลสสตีล (Stainless steel) ซึ่งยึดกันด้วยเกลียวของฝาและกระจกสแตนเลส หรือใช้น็อตหกเหลี่ยมที่มีเกลียวยึดฝาและกระจกสแตนเลส ภายในกระจกสแตนเลสจะมีภาชนะที่มีลักษณะเป็น

กระบอกมีฝาปิดเช่นเดียวกัน ใช้สำหรับใส่สารเคมีและตัวทำละลายต่างๆ วัสดุที่ใช้จะต้องทนกรด-ด่าง รวมถึงทนความร้อนและความดันสูงได้ ซึ่งวัสดุนี้จะทำมาจากเทฟลอน (Teflon) และจะมียางที่ทนความร้อน (O-ring) ประกบระหว่างฝาปิดและกระบอกเทฟลอน เพื่อป้องกันไอของสารรั่วออกมา

ข้อดีของการสังเคราะห์สารหรือการปลูกผลึกด้วยวิธีนี้คือ สามารถสังเคราะห์สารที่ผลึกไม่มีเสถียรภาพที่จุดหลอมเหลว, ผลึกวัสดุที่มีความดันไอสูงใกล้เคียงกับจุดหลอมเหลว, สามารถควบคุมขนาดผลึกให้เล็กหรือใหญ่ได้ โดยการปรับอัตราส่วนของสารเคมีที่เป็นส่วนประกอบ และผลึกที่ได้ยังมีคุณภาพดีอีกด้วย ส่วนข้อเสีย คือ ใช้อุปกรณ์ที่มีราคาสูง และ ไม่สามารถสังเกตเห็นกระบวนการเกิดผลึกในขณะทำการทดลองได้<sup>[28]</sup>

### 2.3 การสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวเทอมอล (Solvothermal method)<sup>[29]</sup>

เหมือนกับวิธีแบบโซลโวเทอมอลแต่เปลี่ยนจากน้ำเป็นสารละลายอินทรีย์ชนิดอื่นแทน ซึ่งถ้าใช้แอลกอฮอล์หรือกลีเซอรอลจะสามารถเรียกได้ว่าเป็นปฏิกิริยาแอลกอฮอล์เทอมอล (Alcoholthermal) และปฏิกิริยาไกลโคเทอมอล (Glycolthermal) ตามลำดับ โดยในระหว่างการเกิดโซลโวเทอมอลอุณหภูมิของสารละลายต้องสูงกว่าจุดเดือดปกติ

### 2.4 เฮเทอโรอะตอมโดปบนวัสดุคาร์บอน (Heteroatom-doped carbon material)<sup>[9]</sup>

เฮเทอโรอะตอมโดปบนวัสดุคาร์บอนเป็นการพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและลดราคาของตัวเร่งปฏิกิริยาหลายๆตัว เป็นเพราะว่าเฮเทอโรอะตอม เช่น ไนโตรเจน, ซัลเฟอร์, ออกซิเจน, โบรอน, ฟอสฟอรัส สามารถปรับประจุ/การกระจายแบบหมุนใน  $sp^2$  ของคาร์บอนเมตริกและยังเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาอีกด้วย โนนอะตอมโดปปิ้ง (Mono-atom doping) คือ วัสดุคาร์บอนที่ถูกโดปด้วยอะตอมเดี่ยวเช่น ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ หรือโบรอน สามารถให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชันมีประสิทธิภาพสูงขึ้น โดยการสร้างพื้นที่เร่งเพิ่มขึ้นในโครงสร้างคาร์บอนและลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา เอ็น-โดป (N-doped) ถูกใช้เป็น metal-free-based สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันและอีโวลูชัน และเป็นการเหนี่ยวนำให้เป็นชนิดเอ็นไทป์ (n-type) ซึ่งทำให้อิเล็กตรอนมีคุณสมบัติที่ว่องไวกับอากาศ

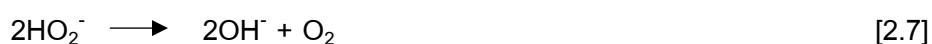
## 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชันของออกซิเจน <sup>[4,9]</sup>

แบตเตอรี่โลหะ-อากาศต้องการขั้วอากาศที่มีสองฟังก์ชันเพื่อแก้ปัญหาคอมพิล็กซ์ของปฏิกิริยาทั้งออกซิเจนรีดักชันและออกซิเจนอีโวลูชัน ปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันสามารถแบ่งออกเป็น 2 ทางคือ

วิถีทาง 4 อิเล็กตรอนโดยตรง (Direct 4 electron pathway) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชันโดยวิธีนี้จะป็นขั้นตอนที่แก้ออกซิเจนถูกรีดิวซ์กลายเป็นไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) หรือน้ำ ดังแสดงในสมการ [2.4] ซึ่งขั้นตอนการรีดิวซ์นี้อาจเกิดสารตัวกลางเปอร์ออกไซด์ที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิว แต่จะไม่เปลี่ยนเป็นเปอร์ออกไซด์ที่อยู่ในสารละลาย

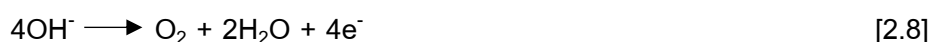


วิถีทาง 2 อิเล็กตรอน (2 electron pathway) หรือวิถีทางเปอร์ออกไซด์ (Peroxide pathway) โดยจะเกี่ยวข้องกับการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ในสารละลาย ซึ่งแสดงดังสมการต่อไปนี้



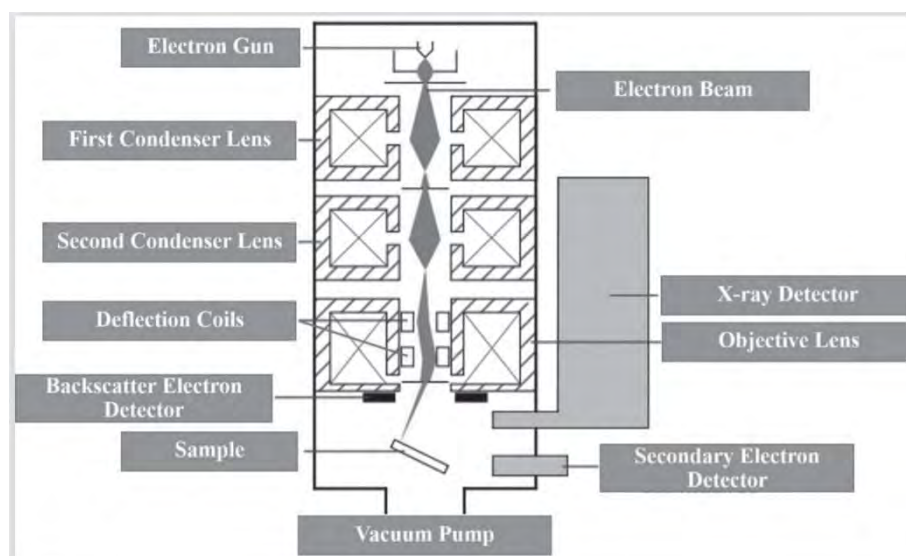
เป็นที่รู้กันโดยทั่วไปว่าวิถีทาง 4 อิเล็กตรอนดีกว่าวิถีทางแบบ 2 อิเล็กตรอน เพราะว่าสารเปอร์ออกไซด์มีการกัดกร่อนและมีประสิทธิภาพพลังงานต่ำ โดยส่วนมากวิถีแบบ 4 อิเล็กตรอนจะปรากฏมากบนตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าจำพวกโลหะมีตระกูล เช่น แพลทินัม พาลาเดียมหรือเงิน ออกไซด์ของโลหะรวมไปถึงกลุ่มโลหะทรานซิชันบางชนิดด้วย

เช่นเดียวกับกับปฏิกิริยาออกซิเจนอีโวลูชันซึ่งมีขั้นตอนซับซ้อนเช่นกัน เช่น ออกซิเจนถูกวิวัฒนาการจากสถานะออกไซด์ กลไกขนาดใหญ่ขึ้นอยู่กับวัสดุของขั้วและรูปทรงเลขาคณิตของไอออนโลหะ มีสมการดังนี้



## 2.6 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (Scanning Electron Microscope, SEM) <sup>[17,18]</sup>

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่งใช้ศึกษารายละเอียดของโครงสร้างภายนอกหรือผิวของตัวอย่าง ภาพที่ได้จากกล้อง SEM เป็นภาพเสมือน 3 มิติที่มีระยะชัดลึกสูงทำให้สามารถระบุลักษณะของ พื้นผิวของชิ้นงานได้อย่างชัดเจน



รูปที่ 2.4 ส่วนประกอบของเครื่อง SEM

**2.6.1 ปืนอิเล็กตรอน (Electron Gun)** เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน เรียกว่า แคโทด (cathode) เนื่องจากเป็นขั้วลบ วัสดุที่ใช้ทำต้องมีเสถียรภาพสูง แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบ่งประเภทตามกลไก การกำเนิดอิเล็กตรอนได้ดังนี้

- การปล่อยเนื่องจากความร้อน (Thermionic Emission) ได้แก่
  - ใช้หลอดทังสเตน (tungsten filament) เป็นที่นิยมมากที่สุด เนื่องจากมีราคาถูกและไม่ต้องการสภาพสุญญากาศที่พิเศษมากนัก ในการใช้งานจะให้ความร้อนกับหลอดและใช้ความต่างศักย์ดึงให้อิเล็กตรอนออกมาจากบริเวณปลายแหลม
  - ผลึกแลนทานัมเฮกซะโบไรด์ (lanthanum hexaboride crystal source,  $\text{LaB}_6$ ) มีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยว บริเวณปลายของแคโทด  $\text{LaB}_6$  มีพื้นที่เล็กกว่าชนิดทังสเตน จึงให้

ขนาดของลำอิเล็กตรอนเล็กกว่าแบบทั้งสแตน มีความสามารถในการแยกแยะรายละเอียดของภาพดีกว่า รวมถึงมีอายุการใช้งานนานกว่า

- การปล่อยเนื่องจากสนามไฟฟ้า (Field Emission) ได้แก่

- โคลด์ฟิลด์อิมิซชัน (Cold field emission source) การปลดปล่อยอิเล็กตรอนของแคโทดแบบนี้ เกิดจากการดึงอิเล็กตรอนออกจากทั้งสแตนผลึกเดี่ยวด้วยสนามไฟฟ้าตรงบริเวณปลายแหลมซึ่งเล็กมาก (รัศมีราว 100 นาโนเมตรหรือน้อยกว่า) ปลายของแหลมกำเนิดอิเล็กตรอนชนิดนี้จะเล็กกว่าปลายของ LaB<sub>6</sub> ทำให้กำลังแยกแยะสูงกว่าและมีความสว่างของลำอิเล็กตรอนมากกว่าถึง 100 เท่า แคโทดชนิดนี้มีราคาสูงกว่าแคโทดชนิดอื่น

**2.6.2 เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic Lens)** มีหน้าที่ลดขนาดของลำอิเล็กตรอนที่เกิดจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ประมาณ 50 ไมโครเมตรให้เหลือประมาณ 5 นาโนเมตร การลดขนาดลำอิเล็กตรอนจะใช้เลนส์ 2 หรือ 3 ชุด ใน ระบบ 3 ชุดจะประกอบด้วย

- เลนส์ 1: เลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) มีหน้าที่ควบคุมกระแสของลำอิเล็กตรอน
- เลนส์ 2: เลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) มีหน้าที่ควบคุมเส้นผ่านศูนย์กลางของลำอิเล็กตรอน
- เลนส์ 3: เลนส์วัตถุ (objective lens) มีหน้าที่ โฟกัสลำอิเล็กตรอนลงบนชิ้นงาน

**2.6.3 แท่นวางตัวอย่าง (Sample Stage)** แท่นวางตัวอย่างสำหรับ SEM จะมีหลากหลายรูปแบบและหลายขนาด ขึ้นกับยี่ห้อและรุ่นของเครื่อง SEM โดยทั่วไปแท่นวางตัวอย่างจะสามารถเคลื่อนที่ได้ 5 แนว ได้แก่ แนวแกน X,Y,Z, เอียง และสามารถหมุนทำมุมได้ถึง 360 องศา

**2.6.4 อุปกรณ์ตรวจจับ (detector)** กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่งทุกเครื่องต้องมีอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ในขณะที่บางเครื่องอาจมีอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back Scattered Electron, BSE) และอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณรังสีเอกซ์ (Energy-Dispersive x-ray Spectroscopy, EDS) โดยประสิทธิภาพของเครื่องมือจะขึ้นอยู่กับชนิดและจำนวนของอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ

**หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง**

เริ่มจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนปล่อยอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) ออกมา อิเล็กตรอนเหล่านี้ถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (100 ถึง 30,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) จากนั้นจะถูกดูดลงสู่ตำแหน่งโดยแผ่นแอโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10<sup>-5</sup> ถึง 10<sup>-7</sup> ทอร์

และมีชุดเลนส์คอนเดนเซอร์ช่วยปรับลำอิเล็กตรอนให้มี ขนาดเล็กลงเพื่อเพิ่มความเข้มให้กับลำอิเล็กตรอน ลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงด้านล่างผ่านเลนส์วัตถุที่ทำหน้าที่ ปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิววัตถุพอดี โดยมีชุดขดลวดควบคุมการกราด (scan coil) ทำหน้าที่ควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิวตัวอย่าง ผู้ใช้สามารถกำหนดทิศทางผ่านชุดควบคุม (control unit)

ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิด อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมของ ธาตุในวัตถุและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึก จากพื้นผิวที่ระดับต่างๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อย สัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ออกมา ซึ่งใช้ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้

### อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับวัตถุ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ เกิดที่พื้นผิวระดับไม่ลึก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) ให้ข้อมูลลักษณะพื้นผิว และเป็นสัญญาณที่นำมาสร้างภาพใช้งานแพร่หลายมากที่สุด

2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่เกิดการกระเจิงมุมสูง (มากกว่า 90 องศา) สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชั้นงานเพียงบางส่วน และกระเจิงกลับออกมา อิเล็กตรอนกระเจิงกลับมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร เกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง สัญญาณภาพที่ได้แสดงความต่างระหว่างเลขอะตอมเฉลี่ยในแต่ละพื้นที่บนผิวชิ้นงาน

3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) รังสีเอกซ์มีลักษณะเฉพาะเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M,...) ถูกกระตุ้นหรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออก จากวงโคจร ทำให้อะตอมต้องรักษาสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอมโดยอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่ พลังงานส่วนเกินจะปลดปล่อยออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะของแต่ละธาตุ ทำให้สามารถ วิเคราะห์ธาตุในตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและเชิง คุณภาพ

ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้นำ SEM มาใช้รวมกันกับเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy / EDS / EDX) โดยมีหลักการทำงานอยู่ที่การกระตุ้นวัตถุตัวอย่างโดยอนุภาคพลังงานสูง อันได้แก่อนุภาคอิเล็กตรอน ซึ่งจะถูกละลายออกมาจากหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-ray tube) อนุภาคจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่มาอย่างรวดเร็วมีพลังงานจลน์สูง เมื่ออนุภาคนี้อันเข้ามาในอะตอมของวัตถุตัวอย่าง บางส่วนก็จะมีโอกาสที่จะชนกับอิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอม ในการชนนี้ก็



จะถ่ายทอดพลังงานให้แก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงขึ้นและโดยทั่วไปมักจะสูงมากพอที่จะหลุดออกไปจากอะตอม เป็นอิเล็กตรอนอิสระ ทำให้เกิดที่ว่างขึ้นซึ่งอิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นสูงกว่าก็จะตกลงมาอยู่แทนที่ ในการตกลงมาอยู่ชั้นต่ำกว่านี้ อิเล็กตรอนก็จะต้องปล่อยหรือคายพลังงานที่มีอยู่มากเกินระดับที่ต้องการออกไป พลังงานที่คาย ออกมานี้จะอยู่ในรูปของรังสีเอกซ์เฉพาะ (characteristic x-ray) ซึ่งจะบอกได้ว่าวัตถุตัวอย่างมีองค์ประกอบของธาตุใดบ้าง เนื่องจากแต่ละธาตุมีรังสีเอกซ์เฉพาะที่ไม่เหมือนกัน

ข้อได้เปรียบในการใช้เทคนิค EDS คือ สามารถตรวจวิเคราะห์เชิงคุณภาพได้ในเวลาอันรวดเร็วและตรวจได้คราวละหลายๆธาตุพร้อมกัน นอกจากนี้ยังไม่ทำลายวัตถุตัวอย่างหรือทำให้วัตถุตัวอย่างสูญเสียสภาพเดิม และสามารถใช้วัตถุตัวอย่างในสภาพของแข็งได้ ดังนั้น เมื่อใช้กล้องจุลทรรศน์ SEM ร่วมกับเทคนิค EDS/EDX (SEM-EDS/EDX) ก็จะทำให้สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบและการมีอยู่ของธาตุบนพื้นผิวชิ้นงานตัวอย่างได้ละเอียดและมีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น [19]

## 2.7 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry, CV) [20]

เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี หรือเรียกว่าเทคนิค CV เป็นเทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจอย่างมากแพร่หลายในการนำมาศึกษาการเกิดกระบวนการรีดอกซ์ โดยการให้ความต่างศักย์จากภายนอกเข้าสู่เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ประกอบด้วยอิเล็กโทรด และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เพื่อวัดกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งข้อมูลที่วิเคราะห์ได้เกิดจากการถ่ายโอนของอิเล็กตรอนจากปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของสารเคมีที่สนใจบนวัสดุที่ต้องการศึกษาบนขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) โดยที่ระบบ CV จะทำตัวเหมือนพลังงานกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้แตกตัวเพื่อลดการเกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

### อุปกรณ์ที่ใช้ในเทคนิค CV

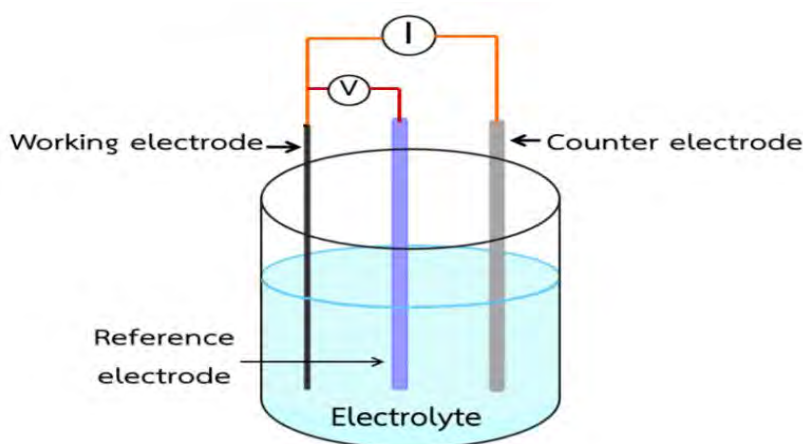
เซลล์ไฟฟ้าเคมีเป็นอุปกรณ์นำหลักการทางไฟฟ้าเคมีมาใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV แสดงดังรูป 2.5

--ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode) คือขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุที่สนใจหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนขั้ว โดยทั่วไปมักทำมาจากวัสดุที่นำไฟฟ้าได้และมีความเสถียรสูง เช่น ทอง แพลทินัม และนำวัสดุที่ต้องการศึกษาเคลือบลงบนขั้วไฟฟ้างกล่าว

-ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) คือขั้วที่ทำหน้าที่ในการอ้างอิงศักย์ไฟฟ้าของระบบ โดยการควบคุมความต่างศักย์ของระบบหรือควบคุมความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจะมีค่าศักย์ที่แน่นอนไม่แปรหรือขึ้นอยู่กับเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในวงจร โดยทั่วไปขั้วอ้างอิงที่นิยมใช้คือ Saturated calomel electrode (SCE) และ Silver-silver chloride (Ag/AgCl) โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้ silver-silver เป็นขั้วอ้างอิง

-เคาเตอร์อิเล็กโทรด (Counter electrode) มีคุณลักษณะที่เฉพาะคือต้องเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี โดยเป็นขั้วไฟฟ้าที่ทำหน้าที่เชื่อมต่อกับขั้วไฟฟ้าเพื่อใช้งานในการรับหรือส่งอิเล็กตรอน โดยทั่วไปจะใช้แพลทินัม เนื่องจากมีความเสถียรสูงและสามารถนำไฟฟ้าได้ดี

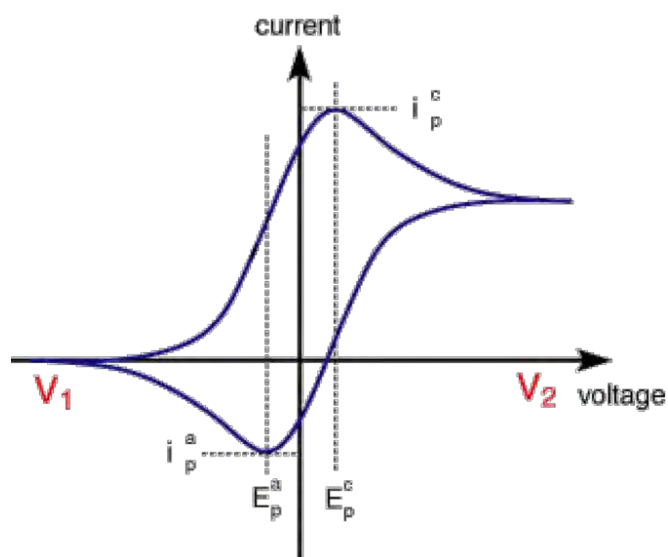
-อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) คือสารละลายที่เป็นตัวนำไอออนระหว่างเกิดปฏิกิริยาซึ่งจะประกอบด้วยสารตั้งต้นที่ต้องใช้ในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารดังกล่าว



รูปที่ 2.5 ภาพการติดตั้งเซลล์ไฟฟ้าเคมีสำหรับการทดสอบด้วยเทคนิค CV

## ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic Voltammogram)

ไซคลิกโวลแทมโมแกรมเป็นข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ค่ากระแสไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้าใช้งานกับขั้วอ้างอิงของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ค่าความต่างศักย์ต่างๆ โดยแสดงแผนภาพของค่ากระแสไฟฟ้าเป็นแกน Y และค่าความต่างศักย์เป็นแกน X ดังภาพ 2.6



รูปที่ 2.6 ภาพแสดงผลในรูปของ cyclic voltammogram

## งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Tang Zhenghua และคณะ<sup>[13]</sup> ได้ทำการศึกษาสารประกอบโลหะทรานซิชันแชลโคจีไนด์ (Transition metal chalcogenides, TMCs) สำหรับแหล่งกักเก็บพลังงาน พบว่าสารประกอบเหล่านี้มีโครงสร้างที่เป็นเอกลักษณ์ เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดี ราคาถูก และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สารประกอบโลหะทรานซิชันแชลโคจีไนด์ถูกใช้ในอุปกรณ์ไฟฟ้าเคมีที่นำกลับมาชาร์จใหม่ได้เช่น ลิเทียม-ไอออน, สังกะสี-อากาศ และอื่นๆ สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ สารประกอบโลหะทรานซิชันแชลโคจีไนด์ให้ความว่องไวสำหรับตัวเร่งต่อการเกิดออกซิเจนรีดักชัน-อีโวลูชันอย่างแท้จริง ปรับโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ได้ และมีความทนทานสำหรับปฏิกิริยาออกซิเจนรีดักชัน-อีโวลูชันได้อย่างดีเยี่ยม ซึ่งทำให้แบตเตอรี่สังกะสี-อากาศมีคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่ดี ทำให้สามารถสรุปได้ว่า TMCs เป็นวัสดุที่น่าสนใจในการพัฒนาต่อไปในอนาคตสำหรับแหล่งกักเก็บพลังงาน

Xu Xiaotong และคณะ<sup>[14]</sup> ได้ทำการศึกษาผลของการทำงานร่วมกันระหว่างโครงสร้างของ  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  และผ้าคาร์บอนสำหรับซูเปอร์คาปาซิเตอร์ จากการวิจัยพบว่า  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  อนุภาคนาโนบนผ้าคาร์บอนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวเทมอล มีขนาดเล็กและเท่ากันอยู่บนผ้าคาร์บอน ผ้าคาร์บอนสามารถปรับปรุงพื้นที่และการเคลื่อนที่ของไอออนได้และเพิ่มประสิทธิภาพให้กับ  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  การนำไฟฟ้าที่สูงของแกนผ้าคาร์บอนส่งผลให้มีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนดีขึ้นด้วย ผลก็คือ  $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CC}$  มีค่าความจุ  $1379 \text{ Fg}^{-1}$  ที่  $1 \text{ Ag}^{-1}$  ความสามารถในการคายประจุที่โดดเด่น  $82.2\%$  ที่  $50 \text{ Ag}^{-1}$  ASC (as-fabricated asymmetric supercapacitors)  $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CC}/\text{CNF}$  มีความจุเฉพาะสูง ( $121 \text{ Fg}^{-1}$  ที่  $2 \text{ Ag}^{-1}$ ) และมีความสามารถอัตราสูงและเสถียรภาพทางเคมีไฟฟ้าที่โดดเด่น ยิ่งไปกว่านั้นความหนาแน่นพลังงานสูงสุดสามารถมีค่า  $41.28 \text{ Whkg}^{-1}$  ที่ความหนาแน่นพลังงาน  $1564 \text{ Wkg}^{-1}$  และยังคงอยู่ที่  $21.8 \text{ Whkg}^{-1}$  ที่  $14 \text{ kWkg}^{-1}$  ผลลัพธ์นำไปสู่การวิเคราะห์ผลของสารตั้งต้นที่นำไฟฟ้าไฮบริดของอุปกรณ์ไฟฟ้าเคมีที่มีประสิทธิภาพ

Li Binghui และคณะ<sup>[15]</sup> ได้ทำการศึกษาการเพิ่มขึ้นของการนำไฟฟ้าของเมโซพอร์ส  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  นาโนรอดบนซูเปอร์คาปาซิเตอร์ พบว่าการสังเคราะห์เมโซพอร์ส  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  นาโนรอดให้โครงสร้างแบบเมโซพอร์สและมีการนำไฟฟ้าที่สูง ผลลัพธ์ก็คือการเพิ่มประสิทธิภาพของขั้วอิเล็กโทรดของซูเปอร์คาปาซิเตอร์ ความจุมีค่า  $1130 \text{ Fg}^{-1}$  ที่  $0.4 \text{ Ag}^{-1}$  ประสิทธิภาพที่ยอดเยี่ยมของเมโซพอร์ส  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  นาโนรอดทำให้กลายเป็นตัวทำขั้วที่น่าสนใจ

Liang Yunxia และคณะ<sup>[16]</sup> ได้ทำการศึกษา  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  แผ่นบางบนกราฟีนซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสองฟังก์ชันแบบไม่มีออกไซด์สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศที่ชาร์จใหม่ได้ จากการวิจัยพบว่า  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  แผ่นบางบนกราฟีนซึ่งถูกโดปด้วยซัลเฟอร์ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอมอล มีค่า  $\Delta E$  0.91 และมีค่า Tafel slop ต่ำกว่าสารชนิดอื่นและมีความเสถียรที่ดีหลังจากผ่านการชาร์จ ความทนทานและความว่องไว ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้ 1) โครงสร้างลำดับชั้นที่มีความเป็นเอกลักษณ์และลักษณะทางสัณฐานวิทยา 2) การทำงานร่วมกันที่แข็งแกร่งของ  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  แผ่นบางกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Reduced graphene oxide, RGO) 3) พื้นที่ที่มีขนาดใหญ่  $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{RGO}$  มีความหนาแน่นพลังงาน  $262.6 \text{ mW cm}^{-2}$  ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงพาณิชย์ Pt/C +  $\text{IrO}_2$  นอกจากนี้ยังมีระยะเวลาการใช้งานที่ยาวนานอีกด้วย

Dezhang Ren และคณะ<sup>[22]</sup> ได้ทำการศึกษาลำดับชั้นของรูพรุนของโลหะหลายชนิด ได้แก่ Fe, Ni, Co บนคาร์บอนนาโนรอดเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเจนสำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ ตามแนวคิดสำหรับการใช้ประโยชน์จากโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ต่าง ๆ อย่างเต็มที่เพื่อออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเจน ที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับกลยุทธ์ใหม่ที่เสนอคือการผสมผสานแบบอินทรีย์ของไฮบริดแบบคู่ ( $\text{Fe}_2\text{Ni}_{\text{MIL-88@ZnCo\_ZIF}}$ ) เพื่อเตรียม ( $\text{FeNiCo@NC\_P}$ ) เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคาร์บอนที่ได้จากโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่เตรียมไว้ นั้นถูกนำมาใช้กับ N และโลหะหลายชนิด เช่น Fe, Co, และ Ni ในขณะเดียวกันโครงสร้างจุลภาค ได้รับความสำเร็จจากสารตั้งต้นโครงข่ายโลหะสารอินทรีย์สองตัวและรักษาโครงสร้างของคาร์บอนนาโนรอด 1D หลังจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูง พีเจอร์ทั้งหมดเหล่านี้แสดงว่า  $\text{FeNiCo@NC-P}$  มีพื้นที่ใช้งานสูงสำหรับทั้ง ORR และ OER, การถ่ายโอนที่รวดเร็ว, ความต้านทานลดลง, และการกระจายออกซิเจนและอิเล็กโทรไลต์ที่มีประสิทธิภาพ

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการทดลองในห้องปฏิบัติการเพื่อศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นการเป็นปฏิกิริยา solvothermal บนชั้นแพรร่าก๊าส (GDL) โดยตรง ซึ่งมีรายละเอียด ดังนี้

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

1. นิกเกิลอะซิเตตเฮกซะไฮเดรต (Nickel(II) acetate tetrahydrate, 98%) บริษัท Sigma-Aldrich
2. โคบอลต์อะซิเตตเฮกซะไฮเดรต (Cobalt(II) acetate tetrahydrate) เกรด Reagent บริษัท Sigma-Aldrich
3. ไทโอยูเรีย (Thiourea) เกรด reagent plus,  $\geq 99.0\%$  บริษัท Sigma-Aldrich
4. ไทโออะเซตามิโด (Thioacetamide) บริษัท Sigma-Aldrich
5. เอทิลีน ไกลคอล (Ethylene Glycol) เกรด AR บริษัท QRèC
6. เอทานอล (etanol) บริษัท RCI labscan
7. แก๊สออกซิเจน เกรดอุตสาหกรรม บริษัท บางกอกอินดัสเทรียลแก๊ส
8. น้ำกลั่น (Distilled water)
9. สารละลายแอมโมเนีย 28%, AR grade บริษัท QRèC

#### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

1. หม้ออบความดันเทฟลอน (Teflon autoclave) ขนาด 100 มิลลิตร
2. เครื่องชั่งดิจิตอล ชั่งได้ละเอียดถึงทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance)
3. เครื่องทำความสะอาดที่ใช้คลื่นเสียงความถี่สูง (Sonicate)
4. เครื่องให้ความร้อนและปั่นกวน (Heater and stirrer)
5. ตู้อบสารเคมี (Oven)
6. ไมโครปิเปต (Micropipette) ขนาด 1 มิลลิตร และ 10 ไมโครลิตร
7. เตาเผาให้ความร้อน (Calcine)
8. แท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar)
9. ไมโครปิเปต (Micropipette) ขนาด 1 มิลลิตร และ 10 ไมโครลิตร
10. กลาสคาร์บอน (Glassy carbon) บริษัท Metrohm

11. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl reference electrode) บริษัท Metrohm
12. ขั้วแพลทินัม (Platinum electrode) บริษัท Metrohm

### 3.3 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. เครื่อง Potentiostat/Galvanostat บริษัท AUTOLAB รุ่น PG STATO 30
2. เครื่อง Scanning electron microscope (SEM) บริษัท JSM รุ่น 6610LV
3. เครื่อง Energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) บริษัท JSM รุ่น 6610LV
4. เครื่อง Battery tester บริษัท NEWARE BATTERY รุ่น BTS 4000

### 3.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

#### 3.4.1 ขั้นตอนการเตรียมกระดาษคาร์บอน

1. ตอกกระดาษโดยใช้หัวเบอร์ 19 มิลลิเมตร
2. นำกระดาษที่ตอกได้ไป Sonicate เพื่อทำความสะอาดในmethanol และ น้ำกลั่น ตามลำดับ เป็นเวลาอย่างละ 15 นาที
3. นำกระดาษที่ทำความสะอาดเสร็จแล้ว ไปอบในตู้อบสารเคมีด้วยความร้อน 100 C เป็นเวลา 30 นาที
4. นำกระดาษที่อบได้ไปชั่งน้ำหนักเพื่อวัดน้ำหนักเริ่มต้น

#### 3.4.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ ด้วยกระบวนการ solvothermal

1. ชั่ง Nickel (II) acetate 311.1 มิลลิกรัม, Cobalt (II) acetate 622.7 มิลลิกรัม, และ thiourea 456.7 มิลลิกรัม และ น้ำDI 30 มิลลิลิตร สำหรับภาวะที่ 2 ชั่ง Nickel (II) acetate 746.5278 มิลลิกรัม, Cobalt (II) acetate 1493.0556 มิลลิกรัม, และ thioacetamide (TAA) 1352.39 มิลลิกรัม และ น้ำDI 60 มิลลิลิตร
2. เติม Ammonia solution 10 มิลลิลิตรกรณีโดยด้วยไนโตรเจน
3. เทสารทั้งหมดใส่ขวดแล้วนำไปกวน เครื่องให้ความร้อน โดยใช้แท่งแม่เหล็กเป็นตัวช่วยกวน ที่อุณหภูมิห้อง 30 องศาเซลเซียส กวนให้เข้ากันเป็นเวลา 30 นาที

- นำกระดาษที่เตรียมไว้ตอนต้นมาใส่ในตัวยึดจับโดยหันด้านที่ต้องการให้ catalytic ติดออกด้านนอก



รูปที่ 3.1 ตัวยึดจับที่ใส่กระดาษแล้ว

- นำตัวยึดจับที่ใส่กระดาษแนวตั้งแล้วใส่ลงหม้อ auto clave และเทสารละลายที่เตรียมไว้ลงไป
- นำหม้อ auto clave ที่เตรียมสารละลายแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส 10 ชั่วโมง และสำหรับภาวะที่ 2 จะใช้ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- หลังจากทิ้งไว้จนถึงอุณหภูมิห้องนำสารละลายรวมถึงกระดาษไป sonicate เพื่อกำจัดผลิตภัณฑ์ส่วนเกินบนพื้นผิวเป็นเวลา 5 นาที
- จากนั้นนำกระดาษไปล้างด้วย ethanol และน้ำ DI หลายๆ ครั้ง
- นำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลาข้ามคืนและจัดเก็บใส่ถุงซิปล็อค
- จัดเก็บใส่ถุงซิปล็อคแล้วเก็บในโถแก้วดูความชื้น

### 3.5 ขั้นตอนการวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี

การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM และ EDS สำหรับศึกษาลักษณะทางกายภาพและหาอัตราส่วนแต่ละธาตุและยืนยันองค์ประกอบตามสูตรโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

### 3.6 ขั้นตอนการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3.6.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมโมแกรม

- เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร นำไปทำให้อิ่มตัวด้วยแก๊สออกซิเจนเป็นเวลา 60 นาที
- ต่อขั้วไฟฟ้าเข้ากับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat โดยขั้วไฟฟ้าทำงานเตรียมโดยนำตัวอย่างไปตอกด้วยหัวเบอร์ 8 มิลลิเมตรจากนั้นนำขั้วอิเล็กโทรดหมุนส่วนหัวออกแล้วจึงใส่แผ่นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ลงไปแล้วตามด้วยแผ่นกราฟไฟต์ลงไปตามลำดับจากนั้น



หมุนให้สวิตช์ แท่งแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าร่วม และขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

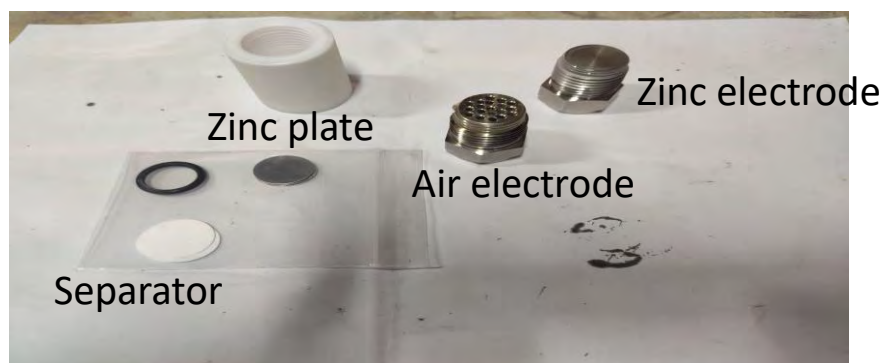
3. ติดตั้งอุปกรณ์ทั้งหมดกับชุดการทำงาน
4. เปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และตรวจสอบปุ่ม cell enable ให้อยู่ใน ตำแหน่งปิด จากนั้นเปิดโปรแกรม NOVA 1.11 เลือกการทดสอบแอลเอชวีโวลแทมโมแกรม ใช้ LSV ที่ โวลล์เดียวกันและตั้งค่าดังต่อไปนี้  
สำหรับปฏิกิริยา ORR
  - ช่วงของความต่างศักย์ (Potential range) 0.1 ถึง -0.9 โวลต์
  - อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที
  - จำนวนรอบในการทดสอบ (Number of repetitions) 3 รอบต่อตัวอย่าง
 สำหรับปฏิกิริยา ORR
  - ช่วงของความต่างศักย์ (Potential range) -0.2 ถึง 1.2 โวลต์
  - อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที
  - จำนวนรอบในการทดสอบ (Number of repetitions) 3 รอบต่อตัวอย่าง
5. เริ่มทำการทดสอบโดยกดปุ่ม Cell enable ที่เครื่อง Potentiostat และกด Start ที่ โปรแกรม NOVA 1.11
6. ทำการทดลองซ้ำจนผลการทดลองคงที่
7. เมื่อทำการทดลองเสร็จสิ้นแล้วให้ปิดโปรแกรม ปิดเครื่องคอมพิวเตอร์และปิดเครื่อง Potentiostat/Galvanostat ตามลำดับ

### 3.6.2 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องแบตเตอรี่เทสเตอร์



รูปที่ 3.2 BATTERY TESTER

1. เตรียมส่วนประกอบของแบตเตอรี่ที่จะนำมาทดสอบโดยจะมี แผ่นสังกะสี, Separator, Zinc electrode, และ Air electrode โดยในด้านนี้จะใส่แผ่นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ไว้



รูปที่ 3.3 ส่วนประกอบต่างๆของแบตเตอรี่

2. ประกอบส่วนต้น จากนั้นใส่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 0.1 M ลงไป จากนั้นหมุนให้สนิท
3. นำไปติดตั้งเข้ากับขั้วบวกและขั้วลบของเครื่อง test battery
4. เปิดโปรแกรม BTS และเลือกช่องที่ได้ทำการเสียบสายไว้
5. จากนั้นตั้งค่าต่างๆดังต่อไปนี้
  - Step time 5 นาที
  - Cycle 1-5000 รอบ
  - Safety lower limit = 0.01 v และ upper limit = 4 v
  - Current density 9.95 mA/cm<sup>2</sup>
6. กด Run และรอกจนกว่าจะถึงที่ตั้งค่าไว้ เครื่องจึงหยุด
7. เมื่อทำการทดลองเสร็จสิ้นแล้วให้ปิดโปรแกรม ปิดเครื่องคอมพิวเตอร์และปิดเครื่อง test battery ตามลำดับ

## บทที่ 4

### ผลการทดลอง และอภิปรายผลการทดลอง

#### 4.1 ผลการสังเคราะห์โดยเครื่อง SEM และเทคนิค EDS

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  บนชั้นแพรรี่สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศ โดยทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยข้อกำหนดแตกต่างกันดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1.1 ตารางแสดงข้อกำหนดของแต่ละสารตัวอย่าง

ตัวอย่าง ที่	นิกเกิลอะซิ เตต เตตระไฮเดรต (มิลลิโมล)	โคบอลต์อะซิ เตตเตตระไฮ เดรต (มิลลิโมล)	ไทโอยู เรีย (มิลลิ โมล)	ไทโออะซิตาไมด์ (มิลลิโมล)	เอทิลีน ไกล คอล (มิลลิลิตร)	น้ำ DI (มิลลิลิตร)	แอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์	เวลา สังเคราะห์ (ชั่วโมง)	อุณหภูมิที่ใช้ใน การสังเคราะห์ (เซลเซียส)
1	1.25	2.5	6	-	30	-	-	10	160
2	1.25	2.5	6	-	-	30	-	10	160
3	1.25	2.5	6	-	-	30	10	3	160
4	1.25	2.5	6	-	-	30	-	3	160
5	0.625	2.5	6	-	-	30	-	10	160
6	3	6	-	18	-	60	-	6	200
7	3	6	18	-	-	60	-	6	200
8	3	6	-	18	60	-	-	6	200
9	3	6	18	-	60	-	-	6	200
10	3	6	-	18	60	-	10	6	200

ตารางที่ 4.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM และ EDS

ตัวอย่างที่ 1

นิกเกิลอะซิเตตเตรไฮเดรต 1.25 มิลลิโมล

โคบอลต์อะซิเตตเตรไฮเดรต 2.5 มิลลิโมล

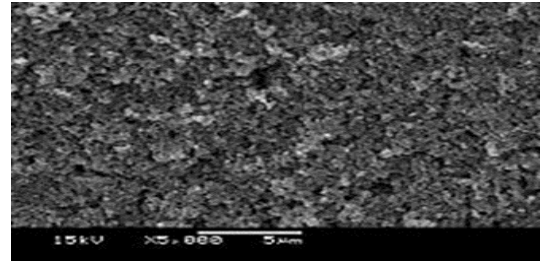
ไทโอยูเรีย 6 มิลลิโมล

เอทีเอ็น ไกลคอล 30 มิลลิลิตร

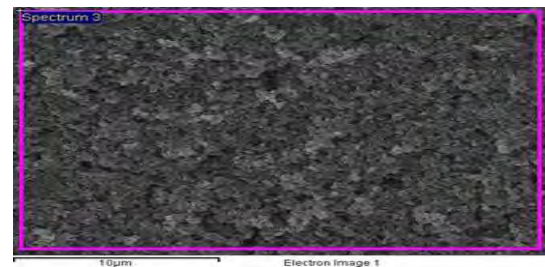
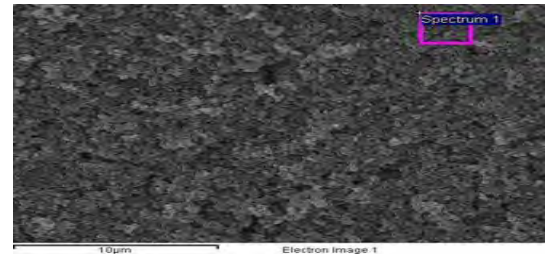
160 องศาเซลเซียส, 10 ชั่วโมง

อะตอมมิก %			สัดส่วน			น้ำหนัก (มิลลิกรัม)		
Ni	Co	S	Ni	Co	S	น้ำหนัก กระดาษ	น้ำหนัก หลังการ สังเคราะห์	น้ำหนักตัวเร่ง ปฏิกิริยา
1.64	10.8	12.03	1	6.6	7.3	27.2	30.5	3.3

SEM



EDS

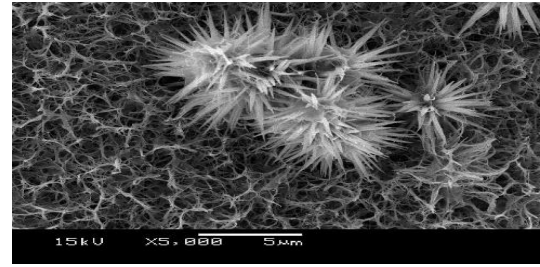


ตัวอย่างที่ 2

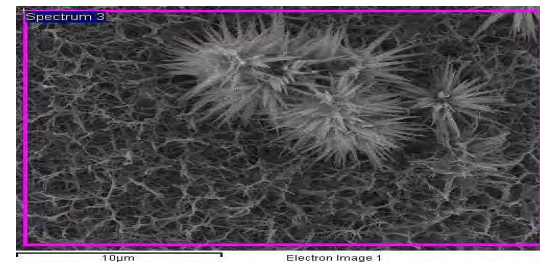
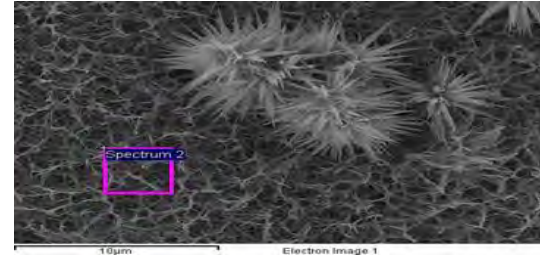
- นิกเกิลอะซิเตตเตรไฮเดรต            1.25   มิลลิโมล
- โคบอลต์อะซิเตตเตรไฮเดรต            2.5   มิลลิโมล
- ไทโอยูเรีย                                    6   มิลลิโมล
- น้ำ DI    30   มิลลิลิตร
- 160 องศาเซลเซียส, 10 ชั่วโมง

อะตอมมิก %			สัดส่วน			น้ำหนัก (มิลลิกรัม)		
Ni	Co	S	Ni	Co	S	น้ำหนัก กระดาษ	น้ำหนัก หลังการ สังเคราะห์	น้ำหนักตัวเร่ง ปฏิกิริยา
16.51	19.19	44.42	1	1.2	2.7	27.1	67.9	40.8

SEM



EDS

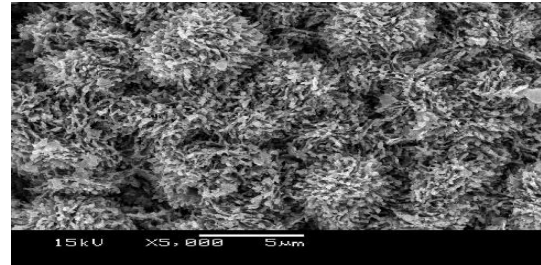


## ตัวอย่างที่ 3

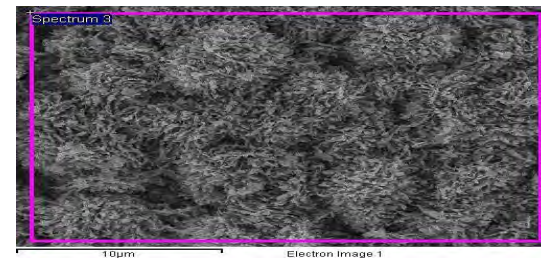
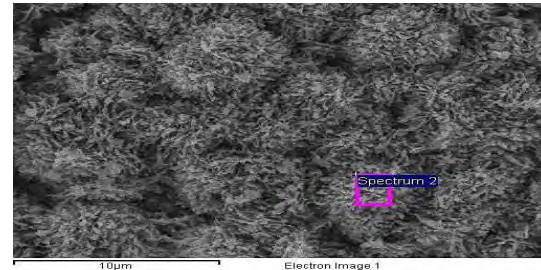
นิกเกิลอะซิเตตเตตระไฮเดรต	1.25	มิลลิโมล
โคบอลต์อะซิเตตเตตระไฮเดรต	2.5	มิลลิโมล
ไทโอยูเรีย	6	มิลลิโมล
น้ำ DI	30	มิลลิลิตร
แอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์	10	มิลลิลิตร
160 องศาเซลเซียส, 10 ชั่วโมง		

อะตอมมิก %			สัดส่วน			น้ำหนัก (มิลลิกรัม)		
Ni	Co	S	Ni	Co	S	น้ำหนัก กระดาษ	น้ำหนัก หลังการ สังเคราะห์	น้ำหนักตัวเร่ง ปฏิกิริยา
13.23	15.37	38.82	1	1.2	2.7	27.5	36.4	7.9

SEM



EDS



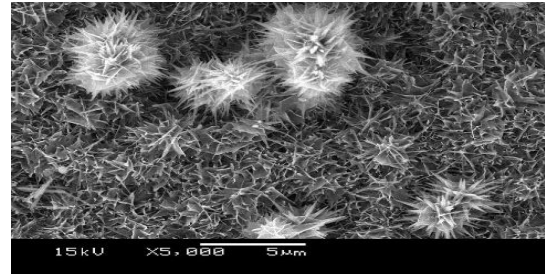


ตัวอย่างที่ 4

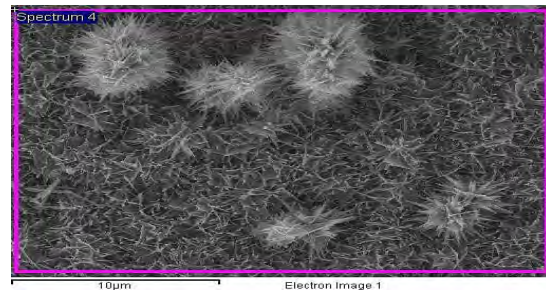
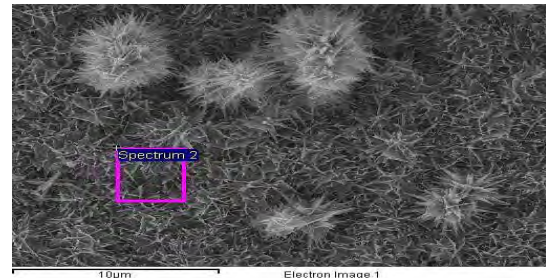
- นิกเกิลอะซิเตตเตรไฮเดรต            1.25   มิลลิโมล
- โคบอลต์อะซิเตตเตรไฮเดรต            2.5   มิลลิโมล
- ไทโอยูเรีย                                    6   มิลลิโมล
- น้ำ DI    30   มิลลิลิตร
  
- 160 องศาเซลเซียส, 3 ชั่วโมง

อะตอมมิก %			สัดส่วน			น้ำหนัก (มิลลิกรัม)		
Ni	Co	S	Ni	Co	S	น้ำหนัก กระดาษ	น้ำหนัก หลังการ สังเคราะห์	น้ำหนักตัวเร่ง ปฏิกิริยา
20.28	17.81	43.48	1	0.9	2.1	27.3	63.1	35.8

SEM



EDS

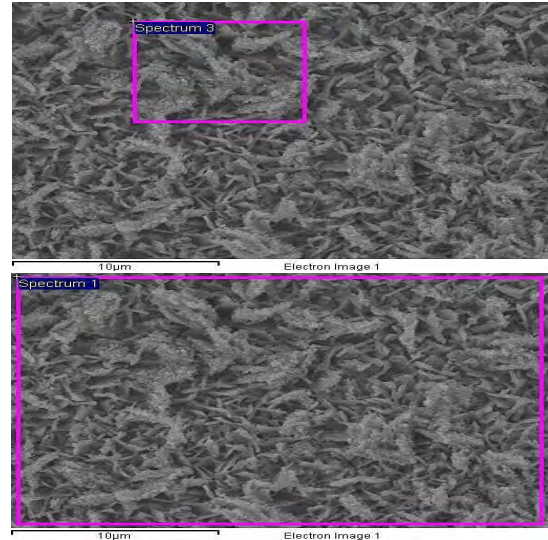


ตัวอย่างที่ 5

- นิกเกิลอะซิเตตเตรไฮเดรต            0.625 มิลลิโมล
- โคบอลต์อะซิเตตเตรไฮเดรต            2.5    มิลลิโมล
- ไทโอยูเรีย                                    6      มิลลิโมล
- น้ำ DI    30     มิลลิลิตร
- 160 องศาเซลเซียส, 10 ชั่วโมง

อะตอมมิก %			สัดส่วน			น้ำหนัก (มิลลิกรัม)		
Ni	Co	S	Ni	Co	S	น้ำหนัก กระดาษ	น้ำหนัก หลังการ สังเคราะห์	น้ำหนักตัวเร่ง ปฏิกิริยา
8.36	36.32	50.41	1	3.9	6.0	27.6	29.3	1.7

EDS



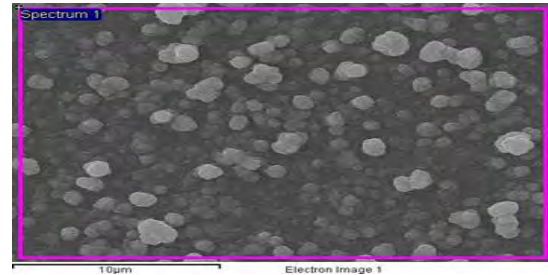
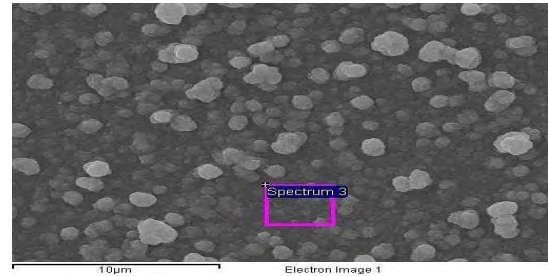


## ตัวอย่างที่ 6

นิกเกิลอะซิเตตเตตระไฮเดรต	3	มิลลิโมล
โคบอลต์อะซิเตตเตตระไฮเดรต	6	มิลลิโมล
ไทโออะซิตาไมด์	18	มิลลิโมล
น้ำ DI	60	มิลลิลิตร
200 องศาเซลเซียส, 6 ชั่วโมง		

อะตอมมิก %			สัดส่วน			น้ำหนัก (มิลลิกรัม)		
Ni	Co	S	Ni	Co	S	น้ำหนัก กระดาษ	น้ำหนัก หลังการ สังเคราะห์	น้ำหนักตัวเร่ง ปฏิกิริยา
11.02	27.96	52.98	1	2.5	4.8	27.2	32	4.8

## EDS

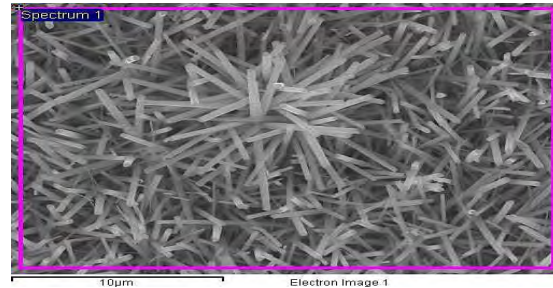
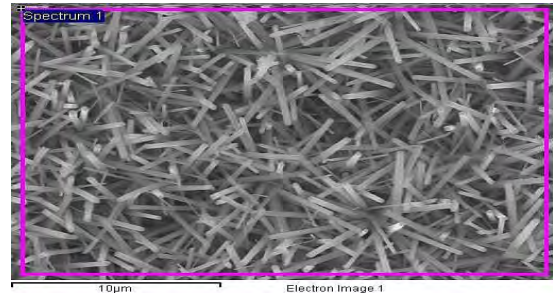


## ตัวอย่างที่ 7

นิกเกิลอะซิเตตเตรไฮเดรต	3	มิลลิโมล
โคบอลต์อะซิเตตเตรไฮเดรต	6	มิลลิโมล
ไทโอยูเรีย	18	มิลลิโมล
น้ำ DI	60	มิลลิลิตร
200 องศาเซลเซียส, 6 ชั่วโมง		

อะตอมมิก %			สัดส่วน			น้ำหนัก (มิลลิกรัม)		
Ni	Co	S	Ni	Co	S	น้ำหนัก กระดาษ	น้ำหนัก หลังการ สังเคราะห์	น้ำหนักตัวเร่ง ปฏิกิริยา
20.58	25.52	49.61	1	1.2	2.4	27.4	31.6	4.2

## EDS

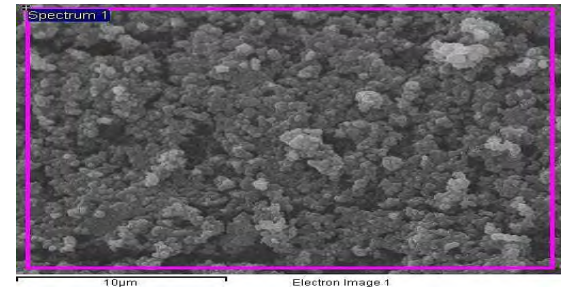
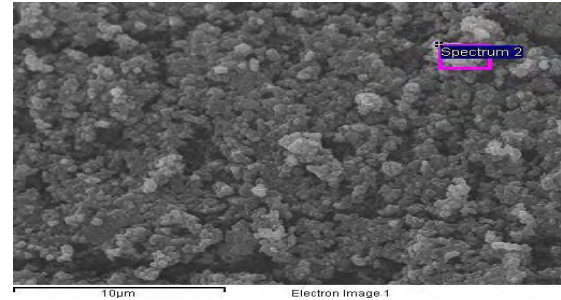


## ตัวอย่างที่ 8

นิกเกิลอะซิเตตเตรไฮเดรต	3	มิลลิโมล
โคบอลต์อะซิเตตเตรไฮเดรต	6	มิลลิโมล
ไทโออะซิตาไมด์	18	มิลลิโมล
เอทีลีน ไกลคอล	60	มิลลิลิตร
200 อนุภาคนาโน, 6 ชั่วโมง		

อะตอมมิก %			สัดส่วน			น้ำหนัก (มิลลิกรัม)		
Ni	Co	S	Ni	Co	S	น้ำหนัก กระดาษ	น้ำหนัก หลังการ สังเคราะห์	น้ำหนักตัวเร่ง ปฏิกิริยา
6.02	15.8	21.5	1	2.6	3.3	27.2	29	1.8

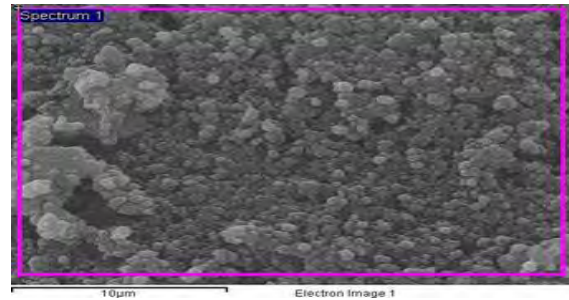
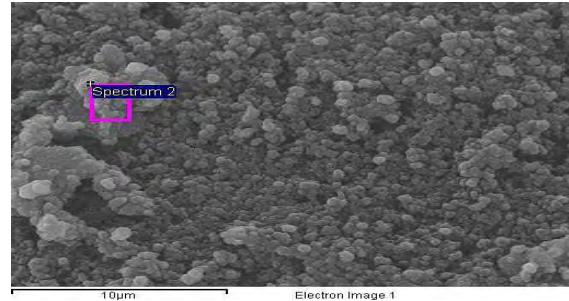
## EDS



## ตัวอย่างที่ 9

## EDS

นิกเกิลอะซิเตตเตรไฮเดรต	3	มิลลิโมล
โคบอลต์อะซิเตตเตรไฮเดรต	6	มิลลิโมล
ไทโอยูเรีย	18	มิลลิโมล
เอทีลิน ไกลคอล	60	มิลลิลิตร
200 องศาเซลเซียส, 6 ชั่วโมง		



อะตอมมิต %			สัดส่วน			น้ำหนัก (มิลลิกรัม)		
Ni	Co	S	Ni	Co	S	น้ำหนัก กระดาษ	น้ำหนัก หลังการ สังเคราะห์	น้ำหนักตัวเร่ง ปฏิกิริยา
5.74	8.81	7.9	1	1.5	1.4	27.4	29	1.6

จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDS จากหลายตัวอย่าง พบว่าตัวอย่าง 6 และ 8 มีอัตราส่วนของ Ni : Co : S ใกล้เคียงกับอัตราส่วน 1 : 2 : 4 มากที่สุด คือมีอัตราส่วนเป็น 1 : 2.5 : 4.8 และ 1 : 2.6 : 3.6 ตามลำดับ และมีน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 4.8 และ 1.8 ตามลำดับ โดยทั้งสองตัวอย่างสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสและ 6 ชั่วโมงเหมือนกัน ใช้ไทโออะซิตาไมด์เหมือนกัน ซึ่งตัวอย่างที่ 6 มีการใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย แต่ตัวอย่างที่ 8 มีการใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย จากน้ำหนักของตัวอย่างที่ 6 ซึ่งมากกว่าตัวอย่างที่ 8 แสดงว่า น้ำสามารถละลายสารตั้งต้นและทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มากกว่าเอทิลีนไกลคอล

#### 4.2 ผลการการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมโมแกรม

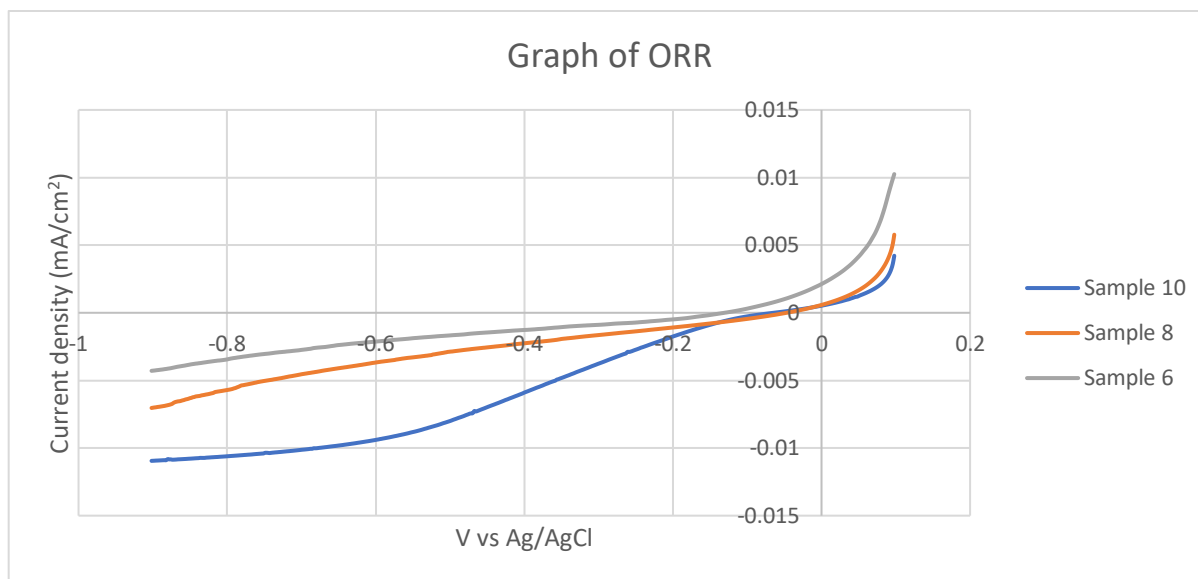
จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมโมแกรมแบบ LSV จะทำการทดลองกับปฏิกิริยา ORR โดยใช้ช่วงของความต่างศักย์ (Potential range) 0.1 ถึง -0.9 โวลต์, อัตราการกราดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีและจำนวนรอบในการทดสอบ (Number of repetitions) 3 รอบต่อตัวอย่าง โดยทำการทดลองกับ 3 ตัวอย่าง

ตารางที่ 4.2.1 ตารางแสดงข้อกำหนดของแต่ละตัวอย่างที่ใช้การทดลอง

ตัวอย่าง ที่	นิกเกิลอะซิ เตต เตตระไฮเดรต (มิลลิโมล)	โคบอลต์อะซิ เตตเตตระไฮ เดรต (มิลลิโมล)	ไทโออู เรีย (มิลลิ โมล)	ไทโออะซิตาไมด์ (มิลลิโมล)	เอทิลีน ไกล คอล (มิลลิลิตร)	น้ำ DI (มิลลิลิตร)	แอมโมเนีย ไฮดรอกไซด์	เวลา สังเคราะห์ ชั่วโมง	อุณหภูมิที่ใช้ใน การสังเคราะห์ เซลเซียส
6	3	6	-	18	-	60	-	6	200
8	3	6	-	18	60	-	-	6	200
10	3	6	-	18	60	-	10	6	200

ได้ผลดังกราฟ 4.2.1

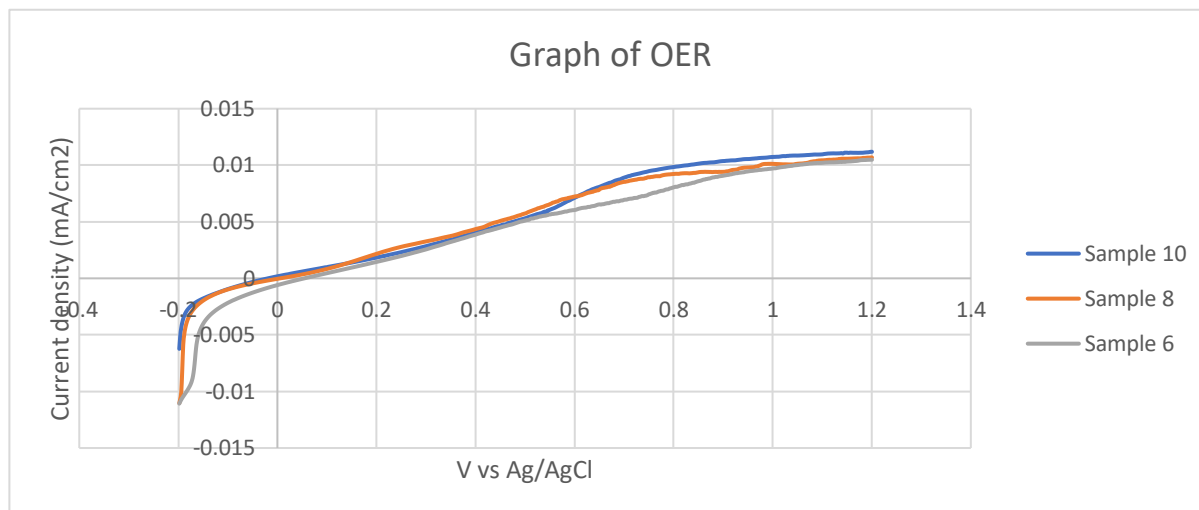
กราฟ 4.2.1 กราฟ LSV ของปฏิกิริยา ORR



จากกราฟจะเห็นว่า จากในตัวอย่างทั้งสามตัว ตัวอย่างที่ 10 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เอทิลีนไกลคอลและเสริมประสิทธิภาพด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ในการสังเคราะห์ นั้นมีความชันมากกว่า นั่นหมายถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ORR ได้ดีกว่าอีก 2 ตัวอย่างที่ใช้เอทิลีนและน้ำแต่ไม่มีการเสริมประสิทธิภาพด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งอีก 2 ตัวอย่างนั้นมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ORR ที่ใกล้เคียงกัน

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมโมแกรมแบบ LSV จะทำการทดลองกับปฏิกิริยา OER โดยใช้ช่วงของความต่างศักย์ (Potential range) -0.2 ถึง 1.2 โวลต์, อัตราการกวาดศักย์ไฟฟ้า (Scan rate) 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีและจำนวนรอบในการทดสอบ (Number of repetitions) 3 รอบต่อตัวอย่าง โดยทำการทดลองกับ 3 ตัวอย่างตามตาราง 4.2.1 ได้ผลดังกราฟ 4.2.2

กราฟ 4.2.2 กราฟ LSV ของปฏิกิริยา OER



จากกราฟจะเห็นว่าตัวอย่างทั้งสามมีความชันและลักษณะของกราฟที่ค่อนข้างใกล้เคียงกัน จึงสรุปได้ว่ามีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ORR ที่ใกล้เคียงกัน

#### 4.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแบดเตอร์เทสเตอร์

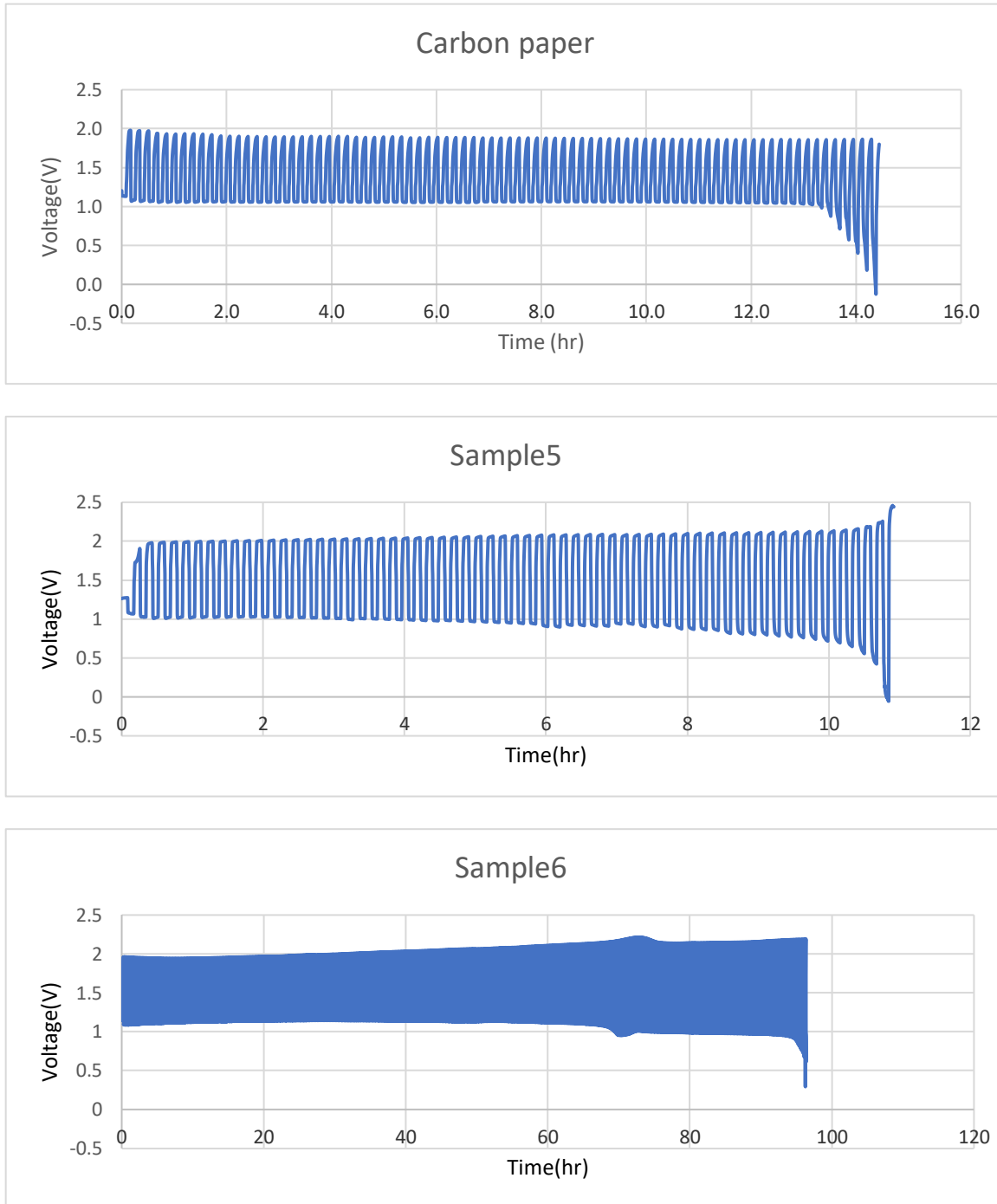
จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแบดเตอร์เทสเตอร์จะทำการทดลองโดยตั้งค่าต่าง ๆ ใช้ความหนาแน่นกระแส 9.95 mA/cm<sup>2</sup>, Step time 5 นาที, Cycle 1-5000 รอบ, Safety lower limit = 0.01 v และ upper limit = 4 v ขนาดพื้นที่ของตัวอย่าง = 0.5024 cm<sup>2</sup> โดยทำการทดลองกับ 3 ตัวอย่าง

ตารางที่ 4.3.1 ตารางแสดงข้อกำหนดของแต่ละตัวอย่างที่ใช้การทดลอง

ตัวอย่าง	นิกเกิลอะซีเตต (มิลลิโมล)	โคบอลต์อะซีเตต (มิลลิโมล)	ไทโอยูเรีย (มิลลิโมล)	ไทโออะซีตาไมด์ (มิลลิโมล)	เอทิลีนไกลคอล (มิลลิลิตร)	น้ำ DI (มิลลิลิตร)	แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์	เวลาสังเคราะห์ ชั่วโมง	อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ เซลเซียส
Carbon	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	0.625	2.5	6	-	-	30	-	10	160
6	3	6	-	18	-	60	-	6	200

ได้ผลดังกราฟ4.3.1

กราฟ 4.3.1 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่โดยใช้เครื่อง Battery test



จากกราฟของทั้ง 3 ตัวอย่าง จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าตัวอย่างที่ 6 นั้นมีอายุการใช้งานยาวนานที่สุดเมื่อเทียบกับอีกสองตัวอย่างแต่ค่าของความต่างศักย์ยังไม่ค่อยคงที่เมื่อเทียบกับตัวอย่างที่เป็น carbon เปล่าๆ และเมื่อสังเกตตัวอย่างที่ 5 นั้นจะได้ว่ามีอายุการใช้งานน้อยที่สุดและมีการโอเวอร์โพเทนเซียมมากกว่าเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่เป็น carbon เปล่าๆ



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้จะศึกษาการหาภาวะที่เหมาะสม ทั้งอุณหภูมิ เวลาที่ใช้สำหรับทำปฏิกิริยา รวมถึงชนิดของGDL และความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  นำมาวิเคราะห์ผลของการสังเคราะห์ผ่านวิธี solvothermal ด้วยเครื่องSEM และเทคนิค EDS แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ผลในด้านประสิทธิภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีผ่านเครื่อง Potentiostat/Galvanostat และทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ผ่านเครื่อง battery test ผลการทดลองสรุปได้ดังนี้

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 จากผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์และปริมาณของสารตั้งต้น จะพบว่าภาวะที่ทำให้เกิด  $\text{Ni} : \text{Co} : \text{S}$  ใกล้เคียงกับอัตราส่วน  $1 : 2 : 4$  มากที่สุด โดยใช้อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลาในการสังเคราะห์ 6 ชั่วโมง และความเข้มข้นของ นิกเกิลอะซิเตตเตตระไฮเดรต 3 มิลลิโมล , โคบอลต์อะซิเตต เตตระไฮเดรต 6 มิลลิโมล และไทโออะเซตาไมด์ 18 มิลลิโมล เป็นภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยาเพื่อที่จะสังเคราะห์ให้ได้  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$

5.1.2 จากผลของเทคนิคไซคลิกโวลแทมโมแกรมจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เอทิลีนไกลคอล และเสริมประสิทธิภาพด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ในการสังเคราะห์มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ORR ได้ดีที่สุดในด้านของปฏิกิริยา OER นั้นมีความสามารถใกล้เคียงกันทั้งสามตัวอย่าง

5.1.3 จากผลวิเคราะห์ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่โดยใช้เครื่อง Battery test จะพบว่าภาวะที่ใช้ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลาในการสังเคราะห์ 6 ชั่วโมง และความเข้มข้นของ นิกเกิลอะซิเตตเตตระไฮเดรต 3 มิลลิโมล , โคบอลต์อะซิเตต เตตระไฮเดรต 6 มิลลิโมล และไทโออะเซตาไมด์ 18 มิลลิโมล เป็นภาวะที่สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  ที่มีอายุการใช้งานยาวนานที่สุด

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 เนื่องจากทดสอบประสิทธิภาพด้วย Battery test จำเป็นต้องมีความระมัดระวังเป็นอย่างสูงมีฉะนั้นถ้าขณะการทดสอบเกิดการรั่วไหลของอิเล็กโทรไลต์จะทำให้การทดสอบนั้นเสียหายและต้องจบลงได้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] กฤตพร วงศ์รุจิโรจน์. (2559). การปรับปรุงการวนซ้ำของขั้วแอโนดของแบตเตอรี่สังกะสีอากาศโดยใช้อนุภาคสังกะสีเคลือบด้วยกรดซिटริก. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [2] ชนาภาณูจน์ เรื่องกิจ (2557). ผลของชั้นแพร์แก๊สต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่เตรียมโดยการพอกพูนด้วยไฟฟ้าสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงพีอีเอ็ม. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [3] วัชรพิศุทธ ธนพงศ์อมร (2558). ผลของกลยุทธ์การประจุไฟสำหรับแบตเตอรี่สังกะสีอากาศ. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [4] Gu P, Zheng M, Zhao Q, Xiao X. Rechargeable zinc-air batteries: A promising way to green energy. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017; 5: 7651-7666
- [5] Li Y, Dai H. Recent advances in zinc-air batteries. *Chemical Society Reviews*. 2014; 43: 5257-5275
- [6] Tsehaye M,T, Alloin F, lojoju C. Prospects for Anion-Exchange Membranes in Alkali Metal-Air Batteries. *Energies*. 2019; 12: 4702-4728
- [7] Cai X, Lai L, Lin J, Shen Z. Recent advances in air electrodes for Zn-air batteries: electrocatalysis and structural design. *Materials Horizons*. 2017; 4: 945-976
- [8] Wang X, Xu X, Chen J, Wang Q. Combination of Zn-NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and Zn-Air Batteries at the Cell Level: A Hybrid Battery Makes the Best of Both Worlds. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019; 7,14: 12331-12339
- [9] Ren S, Duan X, Liang S, Zhang M, Zheng H. Bifunctional electrocatalysts for Zn-air batteries: recent developments and future perspectives. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020; 8: 6144-6182
- [10] Davari C, Ivery D.G. Bifunctional electrocatalysts for Zn-air batteries. *Sustainable Energy & Fuels*. 2018; 2:39-67
- [11] Jinlong L, Tongxiang L, Meng Y, Ken S, Hideo M. Performance comparison of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> formed on Ni foam for supercapacitor. *Composites Part B: Engineering*. 2017; 123: 28-33
- [12] Li Y, Han X, Yi T, He Y, Li X. Review and prospect of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based composite materials for supercapacitor electrodes. *Journal of Energy Chemistry*. 2019; 31: 54-78

- [13] Tang Z, Yang H. Transition metal chalcogenides for energy storage and conversion. 2020; 11: 355-391
- [14] Xu X, Tian X, Li X, Yang T, He T, Wang K, Song Y, Liu Z. Structural and chemical synergistic effect of NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanoparticles and carbon cloth for high performance binder-free asymmetric supercapacitors. 2019; 465: 635-642
- [15] Li B, Luo B, Zhao J, Pan Y, Zhou H, Xiao Y, Lei S, Cheng B. High electrical conductivity-induced enhancement effect of electrochemical performance in mesoporous NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanorod-based supercapacitor. 2019; 26: 100955
- [16] Liang Y, Gong Q, Sun X, Xu N, Gong P, Qiao J. Rational fabrication of thin-layered NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> loaded graphene as bifunctional non-oxide catalyst for rechargeable zinc-air batteries. 2020; 342: 136108
- [17] วิภรณ์ กรองทอง. รู้จักอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: [https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/301\\_11.pdf](https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/301_11.pdf) [20 เมษายน 2563]
- [18] อัจฉราพร ศรีอ่อน. หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: [https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/299\\_77.pdf](https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/299_77.pdf) [20 เมษายน 2563]
- [19] วันวิสาข์ ธรรมานนท์, ดวงกมล อัสวมาศ. การใช้เทคนิควิเคราะห์ทางวิทยาศาสตร์เพื่อศึกษาภาษาเหนดินเผาโบราณจากแหล่งเตาเผาบ้านดี จังหวัดปัตตานี. งานวิจัยของคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี.
- [20] ตะวันฉาย ถือสมบัติ. การเตรียมและอิเล็กโทรแคทาลิติกวิตีสำหรับเอทานอลออกซิเดชันของเส้นใยนาโนเชิงประกอบแพลทินัม-ไทเทเนียมออกไซด์/กราฟีนเพื่อการประยุกต์ในเซลล์เชื้อเพลิงไดเรกต์เอทานอล. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [21] Liu W, Zhang J, Bai Z, Jiang. Controllable Urchin-Like NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Microsphere Synergized with Sulfur-Doped Graphene as Bifunctional Catalyst for Superior Rechargeable Zn-Air Battery. 2018; 28
- [22] Ren D, Ying J, Xizo M, Deng Y.P. Hierarchically Porous Multimetal-Based Carbon Nanorod Hybrid as an Efficient Oxygen Catalyst for Rechargeable Zinc-Air Batteries. 2019; 30
- [23] Liang K, He W, Deng X, Ma H, Xu X. Controlled synthesis of NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> hollow spheres as high-performance electrode materials for supercapacitors. Journal of Alloys and Compounds. 2018; 735: 1395-1401

- [24] Liu C, Wu X. NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>nanotube arrays grown onflexible carbonfibers as battery-typeelectrodes for asymmetric supercapacitors. 2018; 103: 55-62
- [25] Yang W, Chen Liang, Yang J, Zhang X, Fang C, Chen Z, Huang Lin Liu J, Zhou Y, Zou Z. One-step growth of 3D CoNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanorods and cross-linked NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanosheet arrays on carbon paper as anodes for high-performance lithium ion batteries. 2016; 52: 30
- [26] บุญรักษ์ กาญจนวรวณิชย์. ถ่านไฟฉายและแบตเตอรี่.[ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: [www.electron.rmutphysics.com/sciencenews/index.php?option=com\\_content&task=view&id=1089&Itemid=0&limit=1&limitstart=0](http://www.electron.rmutphysics.com/sciencenews/index.php?option=com_content&task=view&id=1089&Itemid=0&limit=1&limitstart=0) [20 เมษายน 2563]
- [27] Valenzuela E, Gamboa S.A, Sebastian P.J. Proton Charge Transport in Nafion Nanochannels. Journal of Nano Research. 2009; 5: 31-36
- [28] การสังเคราะห์สาร โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (**Hydrothermal synthesis**). [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: <http://glasswarechemical.com/tag/hydrothermal-synthesis/> [22 เมษายน 2563]
- [29] Zhong H, Mirkovic T, Scholes G.D. Nanocrystal Synthesis. Comprehensive Nanoscience and Technology. 2011; 5: 153-201
- [30] ธนวิทย์ โพธิ์ศรี. นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: [https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/258\\_66-70.pdf](https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/258_66-70.pdf) [22 เมษายน 2563]
- [31] มหาวิทยาลัยมหิดล. ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: <https://il.mahidol.ac.th/e-media/ap-chemistry2/kinetics/catalyst.htm> [22 เมษายน 2563]