



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การเตรียมพอลิไดแอลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์/พอลิสไตรีนซัลโฟเนต-ซิงค์คลอไรด์ เคลือบกระดาษเซลลูโลสสำหรับ สำหรับแผ่นเยื่อกั้นในแบตเตอรี่สังกะสี

Preparation of PDADMAC/PSS- $ZnCl_2$ coated on cellulose paper for zinc ion battery separator

ชื่อนิสิต นางสาวกชวรรณ โควิกภัย 6033201023
นายอภิสิทธิ์ พันธุ์ 6033285723

ภาควิชา วัสดุศาสตร์
แขนงวิชาพอลิเมอร์และสิ่งทอ

ปีการศึกษา 2563

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ประสิทธิ์ พัฒนนะวัฒน์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โครงการวิจัยระดับปริญญาตรี

เรื่อง

การเตรียมพอลิไดออกไซด์เมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์/พอลิสไตรีนซัลโฟเนต-ซิงค์คลอไรด์
เคลือบกระดาษเซลลูโลสสำหรับ สำหรับแผ่นเยื่อแก้วในแบตเตอรี่สังกะสี

เสนอ

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ตามระเบียบการศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวัสดุศาสตร์

นางสาวกชวรรณ	โควิกัย	6033201023
นายอภิสิทธิ์	พันธุ์	6033285723

อนุมัติโดย

ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์

(ผศ.ดร.ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์)

อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ

ปีการศึกษา 2563

หัวข้องานวิจัย	การเตรียมพอลิไดอะลิโดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์/พอลิสไตรีนซัลโฟเนต-ซิงค์คลอไรด์ เคลือบกระดาษเซลลูโลสสำหรับ สำหรับแผ่นเยื่อในแบตเตอรี่สังกะสี		
ชื่อผู้วิจัย	นางสาวชวรรณ โคววิกัย	6033201023	
	นายอภิสิทธิ์ พันธุ์	6033285723	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประสิทธิ์ พัฒนะภูวนันท์		

บทคัดย่อ

ในปัจจุบันแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนถูกนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงานไฟฟ้าในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์พกพาอย่างแพร่หลาย แต่อย่างไรก็ตามพบว่าข้อจำกัดหนึ่งของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนคือ อิเล็กโทรไลต์ฐานอินทรีย์ที่มีความไวไฟ และความปลอดภัยในการใช้งาน ผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะพัฒนาแบตเตอรี่สังกะสีไอออนที่มีความปลอดภัยสูง และสามารถใช้งานอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำได้ ในงานวิจัยนี้ได้เน้นพัฒนาส่วนของเยื่อที่ใช้เป็นพอลิไดอะลิโดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ที่มีความแข็งแรงและความยืดหยุ่น ซึ่ง PDADMAC/PSS เป็นวัสดุที่มีความน่าสนใจจากงานวิจัยของ Baowei SU และคณะที่ศึกษาประสิทธิภาพโดยการทำ Polyelectrolyte multilayers (PEMs) แต่ยังไม่มีการนำมาใช้ในแบตเตอรี่ งานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะนำมาทดสอบประสิทธิภาพในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนโดยในการทดลองหาอัตราส่วนของ PDADMAC ต่อ PSS ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (3:1, 1:1 และ 1:3) ในปริมาณการเติมไอออน Zn^{2+} จาก $ZnCl_2$ ที่ความเข้มข้นร้อยละโดยน้ำหนักต่าง ๆ (1, 2, 4, 6 และ 8) ที่เหมาะสมแก่การเคลือบผิวกระดาษกรองโดยใช้วิธีการเคลือบผ่านเครื่องกรองดูดสุญญากาศ ทำการทดสอบหาขนาดอนุภาคคอลลอยด์ของ PEMs ที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง Particle Size Analyzer และค่าวิเคราะห์ความสามารถในการนำไอออนของวัสดุ PEMs เคลือบกระดาษกรองด้วยเครื่อง Chemical Impedance Analyzer เมื่อนำ PEMs ที่เตรียมได้มาทดสอบหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยได้พบว่า ที่อัตราส่วน PDADMAC:PSS = 1:3 ร่วมกับ $ZnCl_2$ 1 และ 2 ร้อยละโดยน้ำหนัก ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 51.495 และ 54.365 μm ตามลำดับ และที่อัตราส่วน PDADMAC:PSS = 1:1 ร่วมกับ $ZnCl_2$ 1, 2, 4, 6 และ 8 ร้อยละโดยน้ำหนัก ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 9.661, 40.604, 28.515, 46.947 และ 94.226 μm ตามลำดับ และที่อัตราส่วน PDADMAC:PSS = 3:1 ร่วมกับ $ZnCl_2$ 1, 2 และ 4 ร้อยละโดยน้ำหนัก ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 455.799, 567.344 และ 113.258 μm ตามลำดับ โดยเมื่อวิเคราะห์จากผลความสามารถในการเคลือบ และขนาดอนุภาค PEMs พบว่าความสัมพันธ์กันในด้านนี้ ช่วงขนาดอนุภาค 9 – 47 μm อนุภาคสามารถจัดเรียงตัวได้อย่างสม่ำเสมอ ช่วงขนาดอนุภาค 51 – 55 μm สามารถเคลือบได้อย่างสม่ำเสมอแต่ต้องใช้เวลาในการเคลือบ และช่วงขนาดอนุภาคมากกว่า 100 μm ไม่สามารถเคลือบได้อย่างสม่ำเสมอเนื่องจากขนาดอนุภาคที่ใหญ่เกินไป โดยจากการประเมินความสามารถในการเคลือบด้วยตาเปล่าร่วมกับขนาดของอนุภาค PEMs ทำให้สรุปได้ว่าเยื่อกระดาษกรองเคลือบ PEMs อัตราส่วน PDADMAC:PSS 1:1 ร่วมกับ $ZnCl_2$ 1, 2, 4 และ 6 ร้อยละโดยน้ำหนัก มีความเหมาะสมที่จะนำมาทดสอบในขั้นต่อไป จากนั้นนำวัสดุ PEMs เคลือบกระดาษกรองที่มีความสม่ำเสมอมาวัดค่าความสามารถในการนำไอออนได้ พบว่าเยื่อกระดาษกรองเคลือบ PEMs อัตราส่วน PDADMAC:PSS 1:1 $ZnCl_2$ 1, 2, 4, และ 6 ร้อยละโดยน้ำหนัก ให้ผลค่าความต้านทานในการแลกเปลี่ยนไอออนที่ 17.4, 17.75, 17.2 และ 13.2 โอห์มตามลำดับ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าที่ 6 ร้อยละโดยน้ำหนัก มีความต้านทานในการแลกเปลี่ยนไอออนต่ำที่สุด เหมาะสมในการนำไปพัฒนาเพื่อเป็นเยื่อแลกเปลี่ยนในแบตเตอรี่สังกะสีลำดับต่อไป

คำสำคัญ : แบตเตอรี่สังกะสีไอออน, เยื่อกั้นแบตเตอรี่, PDADMAC/PSS, พอลิไดอะลิโดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์, ความสามารถการนำไอออน

Research title	Preparation of PDADMAC/PSS-ZnCl ₂ coated on cellulose paper for zinc ion battery separator		
Researchers	Kotchawan	Khowigkai	6033201023
	Abhisit	Phantui	6033285723
Advisor	Asst. Prof. Dr. Prasit Pattanauwat		

Abstract

Nowadays, Lithium-Ion Batteries are widely used as an electric power source in electronic devices. However, they have limited usage such as Flammable due to their organic-base electrolytes. Interestingly, the most researchers have been attempted to develop a highly safe metal-ion batteries with aqueous-base electrolyte such as zinc-ion batteries (ZIBs). In this research, we focused on the development of the flexible separator with low resistance utilizing for ZIBs. According to Baowei SU et. al., they demonstrated the potential features of PDADMAC/PSS polyelectrolyte multilayers (PEMs) for applying as coating materials on separator in ZIBs. Therefore, this research aimed to fabrication the coated materials on filter paper by vacuum filtration technique for ZIBs separator by using PDADMAC: PSS at different ratios (3:1, 1:1 and 1:3) with adding Zn²⁺ from ZnCl₂ at various concentrations (1,2,4,6 and 8 %w/w). Their efficiencies as separator for ZIBs was also investigated. The colloidal particle sizes of the as-prepared PEMs were determined by using the Particle Size Analyzer. The Ion conductivity analysis of the filter paper-coated PEMs was performed with the Chemical Impedance Analyzer. The results revealed that PDADMAC: PSS at 1:3 with 1 and 2 %w/w ZnCl₂ adding showed the average sizes of 51.495 and 54.365, respectively. PDADMAC: PSS at 3:1 with 1, 2 and 4 %w/w ZnCl₂ adding exhibited the particle sizes of 455.799, 567.344 and 113.258 μm, respectively. PDADMAC: PSS at 1:1 with ZnCl₂ adding of 1 to 8 %w/w showed the average sizes between 9.6661 to 94.226, respectively. The relationship for coating ability and PEMs particle sizes were described in range of 9 - 47 μm which possessed an excellent particle mobility. While, the particle sizes in rang of 51 - 55 μm also revealed a good particle mobility but it take too long time for coating . Besides, PEMs particle size at higher than 100 μm showed the inefficient coating on filter paper because its size particles is too large. For these reasons and coating ability, the appropriate PEMs coated separator was PDADMAC:PSS at 1:1 with 1, 2, 4 and 6 %w/w ZnCl₂ adding, which can deliver the surface resistance of 17.4, 17.75, 17.2 and 13.2 Ω, respectively. According to 6 %w/w, it has the lowest effective resistance, which will suitable for development as separator for Zinc-Ion battery in future work.

Keywords : Zinc-Ion battery, Separator, PDADMAC/PSS, Polyelectrolyte multilayer, PEMs, Impedance, Effective conductivity

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยระดับปริญญาตรี เป็นการเรียนการสอนเพื่อพัฒนาศักยภาพนิสิตให้เกิดประโยชน์สูงสุด ทั้งทักษะการคิดวิเคราะห์ สังเกต ให้เหตุผล และแก้ปัญหาอย่างเหมาะสม ตลอดจนการทำงานร่วมกับผู้อื่น อย่างมีประสิทธิภาพ โดยอาศัยความรู้ทางวิทยาศาสตร์ สารเคมีและอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ

รายงานงานวิจัยการเตรียมพอลิไดแอลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์/พอลิสไตรีนซัลโฟเนต-ซิงค์คลอไรด์ เคลือบกระดาษเซลลูโลสสำหรับ สำหรับแผ่นเยื่อแก้วในแบตเตอรี่สังกะสีสำเร็จไปได้ด้วยดีเนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์ การสนับสนุน และความช่วยเหลือทางด้านวิชาการ เงินทุนสนับสนุน สถานที่จากคณาจารย์ ตั้งแต่เริ่มต้นงานวิจัยเสร็จสมบูรณ์ ดังนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ประสิทธิ์ พัฒนะวัฒน์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ ส่งเสริมในด้านวิชาการและความช่วยเหลือในด้านการดำเนินงานตลอดจนจบงานวิจัยชิ้นนี้

ขอขอบคุณ พี่นิสิตปริญญาโทสาขาวิชาพอลิเมอร์และสิ่งทอ ที่ให้คำปรึกษาและช่วยเหลือระหว่างการทำงานในโครงการตลอดจนจบงานวิจัยชิ้นนี้

ขอขอบคุณเพื่อนนิสิตปริญญาตรีชั้นปีที่ 4 ที่ให้คำแนะนำ ร่วมด้วยช่วยกันให้คำปรึกษาตลอดการทำงานวิจัยชิ้นนี้

ขอขอบคุณภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้สถานที่ในการดำเนินงานศึกษาวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัวที่เป็นแบบอย่างที่ดีในการทำงาน และให้ความสนับสนุนตลอดจนส่งเสริมการศึกษาและให้กำลังใจทำให้การศึกษางานวิจัยครั้งนี้ลุล่วงไปอย่างดี

นางสาวกชวรรณ โควิทักัย

นายอภิสิทธิ์ พันธุ์

สารบัญ

สารบัญ	ก
สารบัญตาราง	ค
สารบัญรูป	ง
บทที่ 1	1
1.1 มูลเหตุจูงใจ และที่มาของโครงการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
บทที่ 2	3
2.1 แบตเตอรี่	3
2.1.1 ลักษณะและคุณสมบัติทั่วไปของแบตเตอรี่	3
2.1.2 ลักษณะของการปล่อยประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่	3
2.1.2.1 แบตเตอรี่ที่สามารถปล่อยประจุไฟฟ้าได้น้อย (Shallow-Cycle Battery)	3
2.1.2.2 แบตเตอรี่ที่สามารถปล่อยประจุไฟฟ้าได้มาก (Deep-Cycle Battery)	3
2.1.3 ประเภทของแบตเตอรี่	3
2.1.3.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ	3
2.1.3.2 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ	4
2.2 ลักษณะตัวเก็บประจุกับกลไกการเก็บและคายประจุ	4
2.2.1 ลักษณะและคุณสมบัติทั่วไปของตัวเก็บประจุ	4
2.2.2 ชนิดตัวเก็บประจุ	4
2.2.2.1 ตัวเก็บประจุแบบค่าคงที่ (Fixed Capacitor)	4
2.2.2.2 ตัวเก็บประจุแบบปรับค่าได้ (Variable Capacitor)	5
2.2.2.3 ตัวเก็บประจุแบบเลือกค่าได้ (Select Capacitor)	5
2.2.3 กลไกการเก็บและคายประจุ	5
2.2.3.1 การเก็บประจุ	5
2.2.3.2 การคายประจุ	5
2.3 แบตเตอรี่สังกะสีไอออน	6
2.3.1 วัสดุขั้วแคโทด (แมงกานีสไดออกไซด์)	7
2.3.2 วัสดุอิเล็กโทรไลต์	8

2.3.2.1 Polyelectrolyte multilayers (PEM: PDADMAC/PSS)-----	8
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง -----	9
บทที่ 3 -----	17
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง -----	17
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง ขึ้นรูป และการวิเคราะห์การทดลอง-----	17
3.3 ขั้นตอนการทดลอง -----	17
3.3.1 การเตรียมสารประกอบพอลิเล็กโทรไลต์-----	17
3.3.2 การเคลือบ Separator -----	18
3.4 การวิเคราะห์ผลทางไฟฟ้า-----	18
3.4.1 เทคนิคการทดสอบวัดค่าความต้านทานการนำผ่านของประจุ (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS)-----	18
3.5 การวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคคอลลอยด์ -----	19
3.5.1 เทคนิคการวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของแสง (Particle Size Distribution, PSD)-----	19
3.5 แผนภาพแสดงขั้นตอนการทดลอง -----	20
3.6 ระยะเวลาการดำเนินงาน-----	21
บทที่ 4 -----	22
4.1 ผลการตรวจสอบการเกิดคอลลอยด์ของการเตรียมเยื่อกันพอลิเล็กโทรไลต์ -----	22
4.2 ผลการวิเคราะห์ขนาดอนุภาค (Particle size analyzer)-----	23
4.3 ความสามารถในการเคลือบและลักษณะพื้นผิวของสารประกอบพอลิเล็กโทรไลต์ ลงบนกระดาษกรอง -----	27
4.4 ตรวจสอบพื้นผิวและการเลือกแผ่นเยื่อกันที่มีความเหมาะสม-----	28
4.5 ผลการวิเคราะห์ผลทางไฟฟ้า -----	29
4.6 วิจารณ์ผลการทดลอง -----	30
บทที่ 5 -----	31
5.1 สรุปผลการทดลอง-----	31
5.2 ข้อเสนอแนะ-----	32
รายการอ้างอิง-----	33

สารบัญตาราง

สารบัญ	ก
สารบัญตาราง	ค
สารบัญรูป	ง
บทที่ 1	1
บทที่ 2	3
ตารางที่ 2.1 ตารางค่าการเก็บประจุไฟฟ้าในขั้วcathode ที่ทำจากวัสดุเชิงประกอบ(composite) ชนิดต่าง ๆ	16
บทที่ 3	17
ตารางที่ 3.1 ความเข้มข้นของ PDADMAC,PSS และ NaCl ในการเตรียมสารประกอบอิเล็กโทรไลต์	18
บทที่ 4	22
ตารางที่ 4.1 แสดงขนาดอนุภาคของสารประกอบพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนต่างๆ	27
ตารางที่ 4.2 ลักษณะพื้นผิวหน้าของแผ่นเยื่อที่อัตราส่วนต่าง ๆ	28
ตารางที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบลักษณะการเคลือบบนกระดาษกรอง	29
บทที่ 5	31
รายการอ้างอิง	33

สารบัญรูป

สารบัญ	ก
สารบัญตาราง	ก
สารบัญรูป	ง
บทที่ 1	1
บทที่ 2	3
รูปที่ 2.1 แสดงรูปร่างโครงสร้างและสัญลักษณ์ของตัวเก็บประจุ	5
รูปที่ 2.2 ส่วนประกอบแบตเตอรี่สังกะสีไอออน	6
รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกของแมงกานีสไดออกไซด์ (α -, β -, γ -, δ -, และ λ -MnO ₂)	8
รูปที่ 2.4 ชั้นตอนการสังเคราะห์ polyelectrolyte multilayers (PEM)	9
รูปที่ 2.5 โครงสร้างของพอลิไดอัลลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (poly(diallyl-dimethylammonium chloride): PDADMAC) และ พอลิสไตรีนซัลโฟเนต (poly(styrene sulfonate) : PSS)	9
รูปที่ 2.6 ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนในสถานะของแข็งโดยทดสอบการทำลาย (a)ทดสอบการตัดโค้ง (b)ทดสอบด้วยก้อน (c)ทดสอบด้วยการเผาไหม้ (d)ทดสอบโดยการแช่ (e)ทดสอบการซักรีด (f)ทดสอบน้ำหนักโพล (g)ทดสอบการเจาะเป็นรู (h)ทดสอบการเย็บปัก โดยเมื่อ (a)ทดสอบการตัดโค้ง ที่ Bending cycles, (b)ทดสอบด้วยก้อน ใช้ก้อนทุบ5ครั้ง, (c)ทดสอบด้วยการเผาไหม้ โดยเผาไหม้ด้วยตะเกียงแอลกอฮอล์เป็นเวลามากกว่า5 นาที, (d)ทดสอบโดยการแช่ เป็นเวลา100นาที (e)ทดสอบการซักรีด นำไปซักรีดโดยการปั่นกวนในน้ำ30นาที (f)ทดสอบน้ำหนักโพล (g)ทดสอบการเจาะเป็นรู เมื่อเจาะแบตเตอรี่เป็นรู4รู ความจุไฟฟ้าขึ้นกับการหดตัวพื้นที่การเก็บพลังงาน, (h)ทดสอบการเย็บปัก โดยการเย็บปัก50ฝีเข็ม แบตเตอรี่สามารถคงความจุได้ที่ 93.1%, 95.3%, 87.2%, 88.5%, 88.3%, 94.8%, 90.5%, 91.2% จากความจุเริ่มต้น ตามลำดับ	10
รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแอตโนดเกิดการละลายหรือการฝังตัวของโลหะสังกะสีและที่แคโทดเกิดการแทรกตัวหรือหลุดออก ของโลหะสังกะสี ในโครงสร้างแมงกานีสไดออกไซด์	11
รูปที่ 2.8 โครงสร้างของพอลิไดอัลลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (poly(diallyl-dimethylammonium chloride): PDADMAC) และพอลิสไตรีนซัลโฟเนต (poly(styrene sulfonate) : PSS)	12

รูปที่ 2.9 พื้นผิวของ PDADMAC/PSS ที่ผ่านการทเป็น nanofiltration membrane ด้วยเทคนิคการสังเคราะห์ layer by layer ที่ต่างกัน (a) PS substrate (b) static assembly (PDADMAC/PSS) membrane (c) cross-flow dynamic assembly (PDADMAC/PSS) membrane และ (d) cross-flow dynamic-static assembly (PDADMAC /PSS) membrane (ซ้าย) ด้วยเทคนิค AFM และ (ขวา) ด้วยเทคนิค SEM	12
รูปที่ 2.10 contact angle ของ PDADMAC/PSS บน PS ที่เตรียมได้จากวิธีที่ต่างกัน	13
รูปที่ 2.11 Electrochemical performance ของ β -MnO ₂ @C	14
รูปที่ 2.12 การเก็บประจุของ P-milled β -MnO ₂ @C ในการเปรียบเทียบ manganese oxide cathodes ที่แตกต่างกัน	14
บทที่ 3	17
บทที่ 4	22
รูปที่ 4.1 การเกิดคอลลอยด์ของ PDADMAC:PSS = 3:1 ที่ ZnCl ₂ 1,2,4,6,8 กรัมตามลำดับ	22
รูปที่ 4.2 การเกิดคอลลอยด์ของ PDADMAC:PSS = 2:2 ที่ ZnCl ₂ 1,2,4,6,8 กรัมตามลำดับ	23
รูปที่ 4.3 การเกิดคอลลอยด์ของ PDADMAC:PSS = 1:3 ที่ ZnCl ₂ 1,2,4,6,8 กรัมตามลำดับ	23
รูปที่ 4.4 ขนาดอนุภาคของ PDADMAC:PSS = 3:1 ที่ ZnCl ₂ 1,2 และ 4 ตามลำดับ	24
รูปที่ 4.5 ขนาดอนุภาคของ PDADMAC:PSS = 1:1 ที่ ZnCl ₂ 1,2,4,6 และ 8 กรัม ตามลำดับ	25
รูปที่ 4.6 ขนาดอนุภาคของ PDADMAC:PSS = 1:3 ที่ ZnCl ₂ 1 และ 2 กรัม ตามลำดับ	26
รูปที่ 4.7 กราฟความต้านทานการนำผ่านของไอออนของ PDADMAC:PSS 1:1 ที่ ZnCl ₂ 1,2,4 และ 6 กรัม	30
บทที่ 5	31
รายการอ้างอิง	33

บทที่ 1

บทนำ

1.1 มูลเหตุจูงใจ และที่มาของโครงการวิจัย

ปัจจุบันอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น โทรศัพท์มือถือ Smart Watch หูฟังBluetooth หรือกล้องถ่ายรูป มีบทบาทสำคัญอย่างมากในการใช้ชีวิตประจำวันในปัจจุบันนี้ สามารถใช้ในการสื่อสาร ทำงาน หาข้อมูล สุขภาพ โฆษณาสื่อต่างๆ และธนาคาร โดยอุปกรณ์เหล่านี้การมีแบตเตอรี่ที่มีขนาดเล็กและสามารถใช้งานได้ตลอดทั้งวันจึงมีความสำคัญอย่างมากในการเลือกใช้อุปกรณ์ที่ใช้งานที่ต้องการให้ใช้งานอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้ได้ตลอดทั้งวัน ไม่ต้องชาร์จหลายครั้ง จึงได้มีการพัฒนาแบตเตอรี่มาอย่างต่อเนื่องให้ใช้งานได้ยาวนานมากขึ้นและปลอดภัยมากขึ้น

แบตเตอรี่เป็นอุปกรณ์จัดเก็บพลังงาน เป็นอุปกรณ์ที่เปลี่ยนจากพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ด้วย เซลล์กัลวานิก ซึ่งประกอบขั้วแอโนด (Anode) ขั้วแคโทด (Cathode) และสารอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งนำพาไอออนบวกและลบแลกเปลี่ยนซึ่งกันและกัน โดยปัจจุบันแบตเตอรี่ที่ได้รับความนิยมอย่างมากคือ แบตเตอรี่ทุติยภูมิ เนื่องจากเป็นอุปกรณ์ที่สามารถเก็บพลังงานไฟฟ้าในการอัดและคายประจุได้หลายครั้ง ซึ่งแบตเตอรี่ทุติยภูมิที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย คือ แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน เนื่องจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีประสิทธิภาพที่สามารถให้ศักย์ไฟฟ้าที่สูง และมีการพัฒนาเชิงการค้ามาอย่างต่อเนื่อง แต่แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนยังมีข้อจำกัดในเรื่องการใช้งาน ความปลอดภัย เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ราคาแพง และในการผลิตในไทยยังต้องพึ่งพาการนำเข้าลิเทียมจากต่างประเทศอยู่ ดังนั้นการพัฒนาของแบตเตอรี่ทุติยภูมิให้มีประสิทธิภาพควบคู่ไปกับการปลอดภัย และลดต้นทุนการผลิตในประเทศยังเป็นหัวข้อที่สนใจและพัฒนาอย่างต่อเนื่อง

แบตเตอรี่ชนิดทุติยภูมิสามารถพัฒนาโลหะขั้วแอโนดชนิดอื่น ๆ เพื่อนำมาทดแทนแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนจากโลหะได้หลายชนิด เช่น แมกนีเซียม อลูมิเนียม โซเดียม และสังกะสี เป็นต้น โลหะสังกะสีเป็นโลหะที่น่าสนใจในการนำมาเป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่สังกะสีไอออน โดยมีข้อดีคือ มีค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ต่ำ มีความปลอดภัยกว่าลิเทียม มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มีราคาถูก มีความสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และมีปริมาณที่มากเกินพอในประเทศไทย ในส่วนระบบของแบตเตอรี่สังกะสีนั้น วัสดุที่ถูกนำมาใช้เป็นขั้วตรงข้ามจำเป็นต้องเป็นวัสดุโลหะที่มีการให้และรับอิเล็กตรอนที่สอดคล้องกันเพื่อให้ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นไปได้อย่างมีประสิทธิภาพ ตัวอย่างเช่น โลหะแมงกานีส และวานาเดียม เป็นต้น และเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาจำเป็นต้องมี สาร electrolyte ซึ่งในการพัฒนาแบตเตอรี่ที่ต้องการความยืดหยุ่นนั้น การใช้ gel electrolyte หรือ polymer electrolyte เป็นสิ่งจำเป็นที่ต้องคำนึงถึง เพื่อให้วัสดุขั้วไฟฟ้าที่โค้งงอสามารถ นำพาประจุได้ในระหว่างการอัดและคายพลังงานงาน

โดยงานวิจัยนี้เป็นการศึกษา เกี่ยวกับ electrolyte แลกเปลี่ยนที่เกิดขึ้นระหว่างประจุบวกของพอลิแคตไอออน (polycation) และประจุลบของพอลิแอนไอออน (polyanion) ซึ่งในปัจจุบันมีการพัฒนาและสามารถใช้งานได้หลายชนิด เช่น PVDF-HFP, (P(MMA-AN-VAc)), PSS/PDADMAC เป็นต้น ซึ่งจะมีประสิทธิภาพและความเหมาะสมที่แตกต่างกันไปในแต่ละชนิด โดยพิจารณาความเหมาะสมตามการใช้งาน

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่าง PSS และ PDADMAC ในการเตรียม แผ่นเยื่อกั้นพอลิอิเล็กโทรไลต์ สำหรับแบตเตอรี่สังกะสี ไอออน

1.2.2 เพื่อทดสอบ ศึกษาและเปรียบเทียบความสามารถในการนำไอออน ที่อัตราส่วนของ PDADMAC/PSS ที่สามารถเคลือบบนกระดาษกรองได้อย่างเหมาะสม

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาผลของอัตราส่วนที่เหมาะสมของ พอลิแอลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์/พอลิสไตรีน ซัลโฟเนต เพื่อให้สามารถเคลือบบนกระดาษกรองได้อย่างเหมาะสม

1.3.2 ศึกษาขนาดอนุภาคของพอลิแอลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์/พอลิสไตรีนซัลโฟเนตที่สามารถเคลือบบนแผ่นกระดาษกรองด้วยเครื่องทดสอบ Particle Size Analyzer

1.3.3 ศึกษาความสามารถในการนำไอออนของพอลิแอลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์/พอลิสไตรีนซัลโฟเนต เครื่องทดสอบ Chemical Impedance Analyzer

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 แบตเตอรี่

2.1.1 ลักษณะและคุณสมบัติทั่วไปของแบตเตอรี่

แบตเตอรี่ (Battery) เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่ประกอบด้วย เซลล์ไฟฟ้าเคมี หนึ่งเซลล์หรือมากกว่า ที่มีการเชื่อมต่อภายนอกเพื่อให้พลังงานไฟฟ้าแก่อุปกรณ์ไฟฟ้า แบตเตอรี่ประกอบด้วย ขั้วบวก (anode) และ ขั้วลบ (cathode) โดยขั้วที่มีเครื่องหมายบวกจะมีพลังงานศักย์ไฟฟ้าสูงกว่าขั้วที่มีเครื่องหมายลบ ขั้วที่มีเครื่องหมายลบคือแหล่งที่มาของอิเล็กตรอนที่เมื่อเชื่อมต่อกับวงจรภายนอกแล้วอิเล็กตรอนเหล่านี้จะไหลและส่งมอบพลังงานไฟฟ้าให้กับอุปกรณ์ภายนอก เมื่อแบตเตอรี่เชื่อมต่อกับวงจรภายนอก นอกจากนี้ในแบตเตอรี่ยังประกอบด้วย สารอิเล็กโทรไลต์ ที่มีความสามารถที่เคลื่อนที่โดยทำตัวเป็นตัวพาประจุไอออน ยอมให้ปฏิกิริยาทางเคมีทำงานแล้วเสร็จในขั้วไฟฟ้าที่อยู่ห่างกัน เป็นการส่งมอบพลังงานไฟฟ้าให้กับวงจรภายนอก การเคลื่อนไหวของไอออนเหล่านี้ที่อยู่ในแบตเตอรี่ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลออกจากแบตเตอรี่เพื่อปฏิบัติงาน

2.1.2 ลักษณะของการปล่อยประจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่

ลักษณะของการปล่อยประจุไฟฟ้าแบตเตอรี่สามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบด้วยกัน ได้แก่

2.1.2.1 แบตเตอรี่ที่สามารถปล่อยประจุไฟฟ้าได้น้อย (Shallow-Cycle Battery)

คือ แบตเตอรี่ที่มีความสามารถในการปล่อยประจุไฟฟ้าได้ในระยะเวลาสั้น ๆ โดยเฉลี่ยประมาณ 10-20 เปอร์เซ็นต์ของประจุไฟฟ้ารวมก่อนจะทำการชาร์จประจุใหม่ การปล่อยประจุไฟฟ้าจะมีหน่วยเป็นแอมป์ ชั่วโมง (Ahr) โดยที่ 100 Ahr หมายถึงแบตเตอรี่สามารถปล่อยประจุกระแสไฟฟ้า 100 หน่วยได้ 1 ชั่วโมงนิยมนำมาใช้กับระบบที่ต้องการพลังงานไฟฟ้าในการจุดกำเนิด เช่น แบตเตอรี่รถยนต์

2.1.2.2 แบตเตอรี่ที่สามารถปล่อยประจุไฟฟ้าได้มาก (Deep-Cycle Battery)

คือ แบตเตอรี่ที่สามารถปล่อยประจุได้ถึง 60-80 เปอร์เซ็นต์ของประจุนรวมก่อนที่จะทำการชาร์จประจุใหม่ นิยมนำมาใช้กับระบบผลิตพลังงานไฟฟ้าในบ้านพักอาศัย

2.1.3 ประเภทของแบตเตอรี่

แบตเตอรี่สามารถจำแนกออกเป็น 2 ประเภทตามโครงสร้างและประเภทการใช้งานได้ดังนี้

2.1.3.1 แบตเตอรี่ปฐมภูมิ

แบตเตอรี่ปฐมภูมิ (Primary battery) เป็นแบตเตอรี่ที่เมื่อผ่านการใช้แล้วไม่สามารถนำกลับมาชาร์จประจุเพื่อกลับมาใช้ใหม่ได้ สารเคมีภายในแบตเตอรี่เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพจนหมด โดย

แบตเตอรี่ชนิดนี้เหมาะสำหรับใช้ในอุปกรณ์ขนาดเล็กที่ต้องการใช้กระแสไฟฟ้าต่ำ และ เคลื่อนย้ายได้สะดวก ตัวอย่างมีอยู่หลายชนิด เช่น ถ่านอัลคาไลน์ เป็นต้น

2.1.3.2 แบตเตอรี่ทุติยภูมิ

แบตเตอรี่ทุติยภูมิ (Secondary battery) เป็นแบตเตอรี่ที่เมื่อผ่านการใช้แล้วสามารถนำกลับมาชาร์จประจุเพื่อกลับมาใช้ใหม่ได้ เนื่องจาก สารเคมีภายในแบตเตอรี่ชนิดนี้สามารถทำให้กลับมาอยู่ในสภาพเดิมได้ จึงทำให้เมื่อคายประจุแล้ว ก็สามารถกลับมาอัดประจุใหม่อีกครั้ง เช่น แบตเตอรี่รถยนต์ที่ทำจากตะกั่ว-กรด แบตเตอรี่มือถือที่ทำจากนิกเกิล-แคดเมียม เป็นต้น

2.2 ลักษณะตัวเก็บประจุกับกลไกการเก็บและคายประจุ

2.2.1 ลักษณะและคุณสมบัติทั่วไปของตัวเก็บประจุ

ตัวเก็บประจุ^[4] หรือ คาปาซิเตอร์ (Capacitor หรือ Condenser) เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างหนึ่ง ทำหน้าที่เก็บพลังงานในรูปสนามไฟฟ้า ที่สร้างขึ้นระหว่างคู่ฉนวน โดยมีค่าประจุไฟฟ้าเท่ากัน แต่มีชนิดของประจุตรงข้ามกัน บางเรียกตัวเก็บประจุนี้ว่า คอนเดนเซอร์ (Condenser) แต่ส่วนใหญ่เรียกสั้น ๆ ว่า แคป (Cap) เป็นอุปกรณ์พื้นฐานสำคัญในงานอิเล็กทรอนิกส์ และพบได้แทบทุกวงจร มีคุณสมบัติตรงข้ามกับตัวเหนี่ยวนำ จึงมักใช้หักล้างกันหรือทำงานร่วมกันในวงจรต่าง ๆ เป็นหนึ่งในสามชิ้นส่วนวงจรเชิงเส้นแบบพาสซีฟที่ประกอบขึ้นเป็นวงจรไฟฟ้า ในระบบจ่ายไฟฟ้าใช้ตัวเก็บประจุเป็นชุดหลายตัวเพิ่มค่าตัวประกอบกำลัง (Power factor) ให้กับระบบไฟฟ้าที่เรียกว่า แคปแบงก์ (Cap Bank)

ตัวเก็บประจุนั้นประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว แต่ละขั้วจะเก็บประจุชนิดตรงกันข้ามกัน ทั้งสองขั้วมีสภาพความจุ และมีฉนวนหรือไดอิเล็กตริกเป็นตัวแยกคั่นกลาง ประจุนั้นถูกเก็บไว้ที่ผิวหน้าของเพลต โดยมีไดอิเล็กตริกคั่นเอาไว้ เนื่องจากแต่ละเพลตจะเก็บประจุชนิดตรงกันข้าม แต่มีปริมาณเท่ากัน ดังนั้นประจุสุทธิในตัวเก็บประจุ จึงมีค่าเท่ากับศูนย์เสมอ

2.2.2 ชนิดตัวเก็บประจุ

สามารถแบ่งตัวเก็บประจุได้เป็น 3 ชนิดด้วยกันดังนี้

2.2.2.1 ตัวเก็บประจุแบบค่าคงที่ (Fixed Capacitor)

ตัวเก็บประจุแบบค่าคงที่ (Fixed Capacitor) คือ ตัวเก็บประจุที่ไม่สามารถเปลี่ยนแปลงค่าได้ โดยปกติจะมีรูปลักษณะเป็นวงกลม หรือเป็นทรงกระบอก ซึ่งมักแสดงค่าที่ตัวเก็บประจุ เช่น 5 พิโกฟารัด(pF) 10 ไมโครฟารัด แผ่นเพลตตัวนำมักใช้โลหะและมีไดอิเล็กตริกประเภท ไมก้า เซรามิก อิเล็กโตรไลติก คั่นกลาง เป็นต้น การเรียกชื่อตัวเก็บประจุแบบค่าคงที่นี้จะเรียกชื่อตามไดอิเล็กตริกที่ใช้ เช่น ตัวเก็บประจุชนิดอิเล็กโตรไลติก ชนิดเซรามิก ชนิดไมก้า เป็นต้น

2.2.2.2 ตัวเก็บประจุแบบปรับค่าได้ (Variable Capacitor)

ตัวเก็บประจุแบบปรับค่าได้ (Variable Capacitor) คือ ค่าการเก็บประจุจะเปลี่ยนแปลงไปตามการเคลื่อนที่ของแกนหมุน โครงสร้างภายในประกอบด้วย แผ่นโลหะ 2 แผ่นหรือมากกว่าวางใกล้กัน แผ่นหนึ่งจะอยู่กับที่ส่วนอีกแผ่นหนึ่งจะเคลื่อนที่ได้ ได้อิเล็กตริกที่ใช้มีหลายชนิดด้วยกันคือ อากาศ ไมก้า เซรามิก และพลาสติก เป็นต้น

2.2.2.3 ตัวเก็บประจุแบบเลือกค่าได้ (Select Capacitor)

ตัวเก็บประจุแบบเลือกค่าได้ (Select Capacitor) คือ ตัวเก็บประจุในตัวถังเดียว แต่มีค่าให้เลือกใช้งานมากกว่าหนึ่งค่า

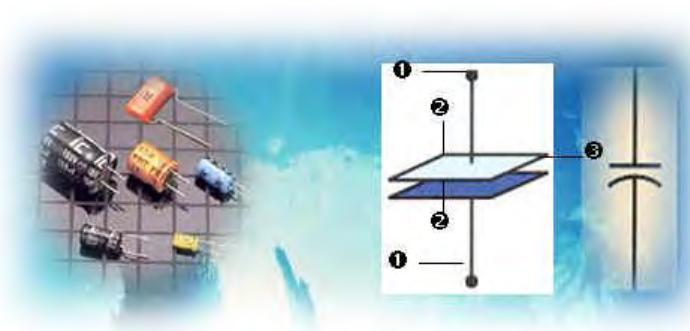
2.2.3 กลไกการเก็บและคายประจุ

2.2.3.1 การเก็บประจุ

การเก็บประจุ^[5] คือ การเก็บอิเล็กตรอนไว้ที่เพลตของตัวเก็บประจุ เมื่อนำแบตเตอรี่ต่อกับตัวเก็บประจุ อิเล็กตรอนจากขั้วลบของแบตเตอรี่ จะเข้าไปรวมกันที่แผ่นเพลต ทำให้เกิดประจุลบขึ้น และยังส่งสนามไฟฟ้าไป ผลักอิเล็กตรอนของแผ่นเพลตตรงข้าม ซึ่งโดยปกติในแผ่นเพลตจะมี ประจุเป็นบวก และ ลบ ปะปนกันอยู่ เมื่ออิเล็กตรอนจากแผ่นเพลตนี้ถูก ผลักให้หลุดออกไปแล้วจึงเหลือประจุบวกมากกว่าประจุลบ ยิ่งอิเล็กตรอนถูกผลักออกไปมากเท่าไร แผ่นเพลตนั้นก็จะเป็นบวกมากขึ้นเท่านั้น

2.2.3.2 การคายประจุ

การคายประจุคือ ตัวเก็บประจุที่ถูกประจุแล้ว ถ้าเรายังไม่นำขั้วตัวเก็บประจุมาต่อกัน อิเล็กตรอนก็ยังคงอยู่ที่แผ่นเพลต แต่ถ้ามีการครบวงจร ระหว่างแผ่นเพลตทั้งสองเมื่อไร อิเล็กตรอนก็จะวิ่งจากแผ่นเพลตทางด้านลบ ไปครบวงจรที่แผ่นเพลตบวกทันที



(ก) รูปร่าง

(ข) โครงสร้าง

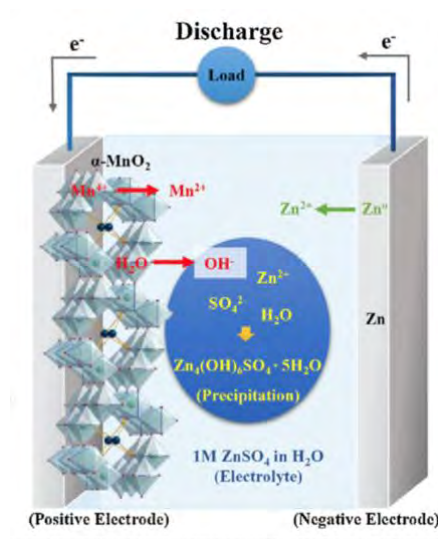
(ค) สัญลักษณ์

รูปที่ 2.1 แสดงรูปร่างโครงสร้างและสัญลักษณ์ของตัวเก็บประจุ

จากรูปที่ 2.1 (ข) แสดงลักษณะโครงสร้างของตัวเก็บประจุ โดยที่ (1) หมายถึงจุดที่ต่อใช้งานกับวงจร (2) หมายถึงสารตัวนำที่เป็นแผ่นเพลต (3) หมายถึงฉนวน ในที่นี้คืออากาศ ความจุทางไฟฟ้าเกิดจากการป้อนแรงเคลื่อนให้กับขั้วทั้งสองของจุดที่ต่อใช้งานของสารตัวนำซึ่งจะทำให้เกิดความต่างศักย์ทางไฟฟ้า สนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบนสารตัวนำที่เป็นแผ่นเพลต จะทำให้เกิดค่าความจุทางไฟฟ้าขึ้น ลักษณะนี้เรียกว่าการเก็บประจุ เมื่อต้องการนำไปใช้งานเรียกว่าการคายประจุ ประจุไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบริเวณแผ่นเพลตมีหน่วยเป็นคูลอมบ์ ส่วนค่าความจุทางไฟฟ้ามีหน่วยเป็นฟารัด

2.3 แบตเตอรี่สังกะสีไอออน

แบตเตอรี่สังกะสีไอออนประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าแอโนด(anode electrode) หรือ Negative electrode คือสังกะสีขั้วไฟฟ้าแคโทด (cathode electrode) หรือ Positive electrode เป็นโลหะอีกชนิดหนึ่งในแบตเตอรี่มักใช้เป็นแมงกานีสเนื่องจากมีค่า E^0_{cell} มีค่าสูงเมื่อเทียบกับโลหะชนิดอื่นนอกจากนี้ยังมีโลหะชนิดอื่นที่สามารถใช้ได้คือทองแดงและอื่นๆและส่วนของสารอิเล็กโทรไลต์และสะพานเกลือหรือเรียกรวมๆว่า วัสดุอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte)ซึ่งเป็นสารที่นำพาประจุและดุลประจุให้กับปฏิกิริยาดังรูปที่ 2.2

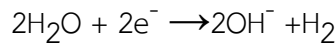


รูปที่ 2.2 ส่วนประกอบแบตเตอรี่สังกะสีไอออน

สังกะสี (zinc)^{[6][7]} เป็นโลหะหนึ่งที่ยิมนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนด (anode electrode) ที่ใช้กันแพร่หลายในระบบแมงกานีสไดออกไซด์-สังกะสี (Zn-MnO₂) โดยใช้สารละลายสังกะสีไอออนเป็นสารพาประจุเนื่องจากแบตเตอรี่ชนิดนี้ใช้สังกะสีเป็นขั้วแอโนดซึ่งมีข้อดีคือมีราคาถูกความปลอดภัยสูงเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีกระบวนการผลิตที่ง่ายจึงส่งผลให้มีการพัฒนาแบตเตอรี่ชนิดนี้เป็นอย่างมากขึ้นแต่อย่างไรก็

ตามปัญหาที่พบในการใช้งานแบตเตอรี่ชนิดนี้คือมีจำนวนรอบการใช้งานที่น้อยเนื่องจากเกิดการจ่ายประจุไฟฟ้าที่ไม่ผันกลับ (irreversible) และยังพบว่าค่าความจุไฟฟ้าเมื่อจ่ายประจุไฟฟ้ามีค่าจำกัดนอกจากปัญหาที่กล่าวมาข้างต้นยังพบว่าโลหะสังกะสีที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแอโนดนั้นสามารถเกิดกัดกร่อน (corrosion) ซึ่งเป็นผลมาจากการละลายของขั้วสังกะสีระหว่างจ่ายประจุไฟฟ้าที่ขั้วแอโนดและการเติบโตของเดนไดรต์ (dendrite growth) ซึ่งเป็นผลมาจากการฝังตัวใหม่อย่างไม่เป็นระเบียบ (non-uniform) ระหว่างการอัดประจุไฟฟ้าของสารละลายสังกะสีไอออนในระหว่างการอัดประจุไฟฟ้าดังเช่นในปฏิกิริยาการอัดและจ่ายไฟฟ้า

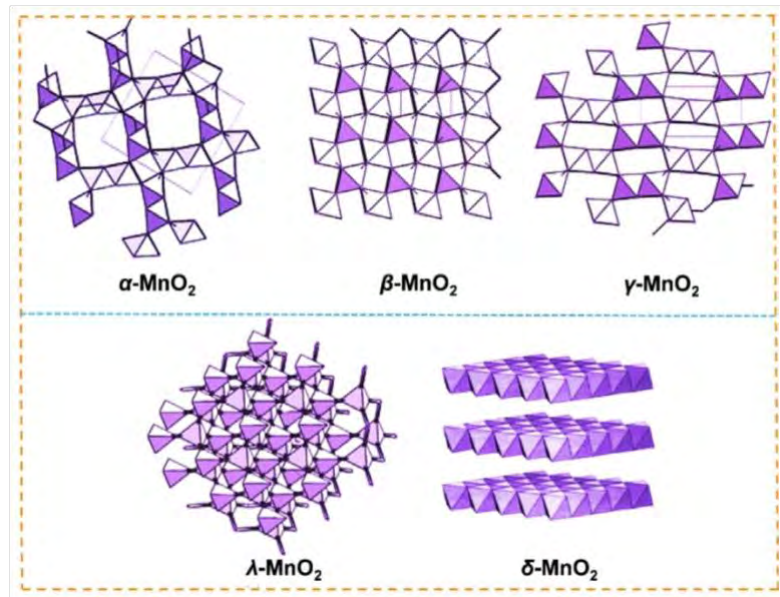
ในขณะเดียวกันการเกิดแก๊สไฮโดรเจนเป็นปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะเกิดขึ้นดังนี้



การเกิดแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen Evolution Reaction) ที่เกิดขึ้นทำให้เกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนส่งผลให้เกิดการเกิดการคายประจุเอง (self-discharge) ให้ประสิทธิภาพของการเก็บประจุไฟฟ้าและประสิทธิภาพต่อรอบระยะเวลาของการเก็บพลังงานไฟฟ้าลดลง

2.3.1 วัสดุขั้วแคโทด (แมงกานีสไดออกไซด์)

แมงกานีสไดออกไซด์เป็นสารประกอบอนินทรีย์ที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลเข้มหรือดำมีข้อดีคือมีปริมาณมากในธรรมชาติราคาถูกและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมแมงกานีสไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันคือแอลฟา (α - MnO_2), เบต้า (β - MnO_2), แกมมา (γ - MnO_2), เดลต้า (δ - MnO_2), แลมบ์ดา (λ - MnO_2) และอื่นๆดังรูปที่ 2.3 ซึ่งในแต่ละโครงสร้างมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกันโดยโครงสร้างแบบ α -, β -, และ γ - MnO_2 จะมีช่องในผลึกเป็นแบบหนึ่งมิติ (one-dimensional(1D) tunnels) โครงสร้างแบบ λ - MnO_2 ผลึกเป็นแบบ octahedral (three-dimensional(3D) spinel) และโครงสร้างแบบ δ - MnO_2 คือสารประกอบที่ผลึกจัดเรียงตัวกันเป็นชั้นในสองมิติ (two-dimensional(2D) layered) ในการนำ MnO_2 ในแต่ละโครงสร้างไปใช้งานในแบตเตอรี่ได้ต่างกันเนื่องจากแต่ละโครงสร้างจะให้ผลที่เป็นเอกลักษณ์ของแต่ละโครงสร้างและวิธีการสังเคราะห์โดยส่วนใหญ่มักใช้ α - MnO_2 เนื่องจากโครงสร้างมีผิวหน้าเป็นรูพรุนเป็นโพรงและมีขนาดระดับนาโนดังนั้นไอออนที่มาแทรก(สังกะสีไอออน)สามารถแทรกอยู่ได้และง่ายต่อการแลกเปลี่ยนของไอออนหรือประจุ



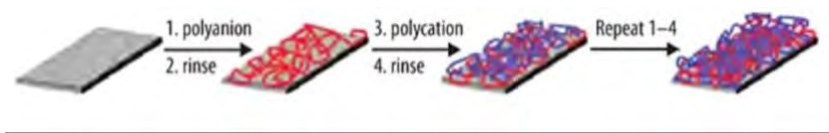
รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกของแมงกานีสไดออกไซด์(α -, β -, γ -, δ -, และ λ -MnO₂)

2.3.2 วัสดุอิเล็กโทรไลต์

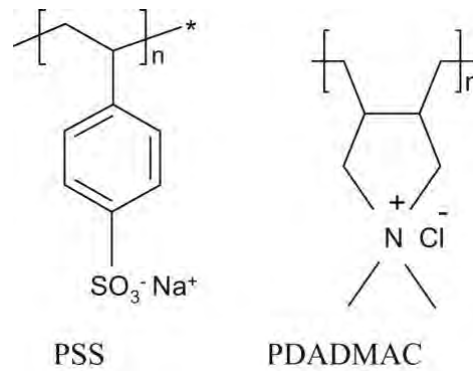
สารอิเล็กโทรไลต์คือสารที่สามารถแตกตัวเป็นไอออนอิสระเมื่อละลายน้ำหรือหลอมเหลวทำให้สามารถนำไฟฟ้าได้เนื่องจากโดยทั่วไปสารละลายนั้นจะประกอบไปด้วยไอออนจึงมักเรียกกันว่าสารละลายไอออนิกโดยปกติแล้วอิเล็กโทรไลต์จะอยู่ในรูปของกรดเบสหรือเกลือนอกจากนี้แก๊สบางชนิดอาจทำตัวเป็นอิเล็กโทรไลต์ได้ภายใต้อุณหภูมิสูงและความดันต่ำในแบตเตอรี่ การพัฒนาสารอิเล็กโทรไลต์หรือวัสดุอิเล็กโทรไลต์เป็นหนึ่งในทางเลือกการพัฒนาแบตเตอรี่แบบ solid state ซึ่งการใช้พอลิเมอร์เป็นองค์ประกอบหรือพอลิอิเล็กโทรไลต์(Polyelectrolyte) ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มหลัก^[8]คือ Solid Polymer Electrolyte(SEP), Polymer Gel Electrolyte(GPE) และ Polymer Composite Electrolyte

2.3.2.1 Polyelectrolyte multilayers (PEM: PDADMAC/PSS)

Polyelectrolyte multilayers (PEM) เป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์ 2 ชนิดสลับกันไปหลายๆชั้นโดยจะเป็นการสังเคราะห์พอลิแอไอออน(polyanion) และพอลิแคตไอออน(polycation) ดังรูปที่ 2.4 โดยพอลิแอไอออนและพอลิแคตไอออนที่เลือกใช้คือพอลิไดแอลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์(poly(diallyl-dimethylammonium chloride): PDADMAC) ทำหน้าที่เป็นพอลิแอไอออนและ พอลิสไตรีนซัลโฟเนต (poly(styrene sulfonate) : PSS) ทำหน้าที่เป็นพอลิแคตไอออนมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.5



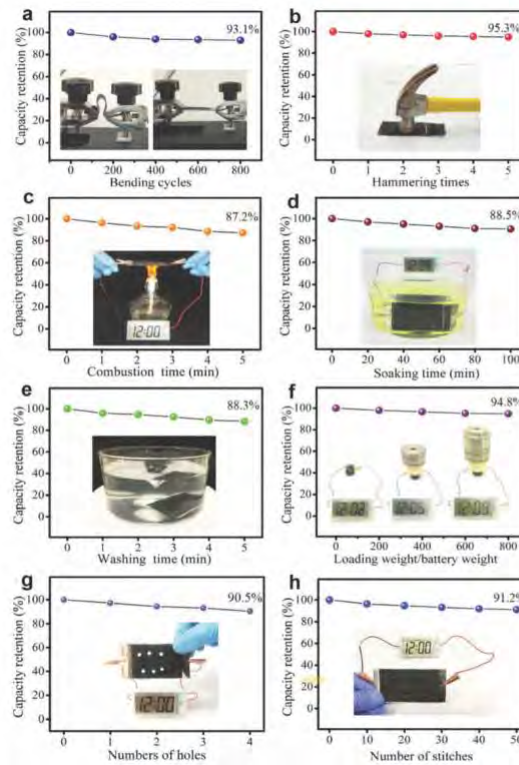
รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการสังเคราะห์ polyelectrolyte multilayers (PEM)



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของพอลิไดอัลลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (poly(diallyl-dimethylammonium chloride): PDADMAC) และ พอลิสไตรีนซัลโฟเนต (poly(styrene sulfonate) : PSS)

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

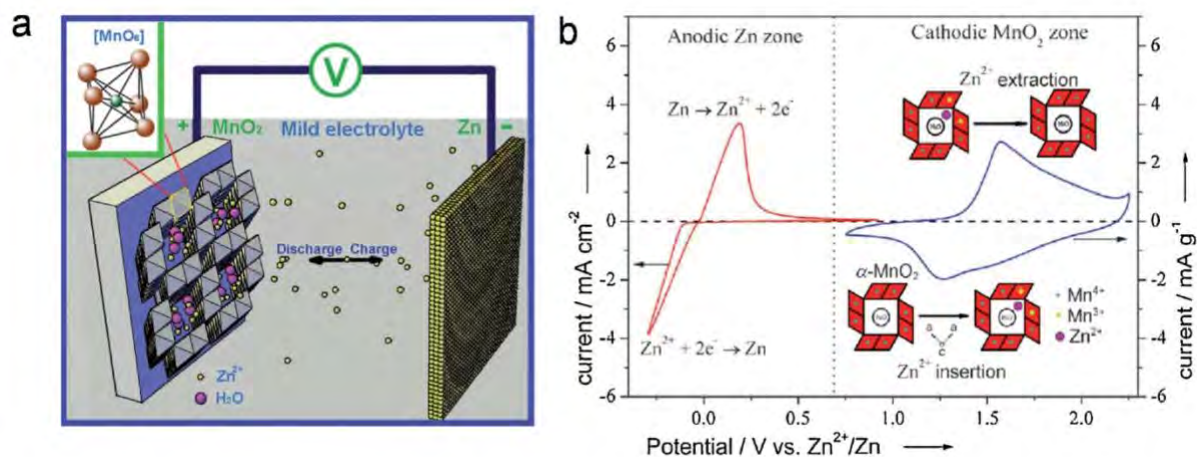
งานวิจัยของ Hongfei Li และคณะ^[9] ประสบความสำเร็จในการประดิษฐ์แบตเตอรี่สังกะสีไอออนในสถานะของแข็ง ที่สามารถชาร์จประจุเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้ สามารถสวมใส่ได้ และ มีความปลอดภัยในการใช้งานอย่างมาก พอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คือพอลิอะคริลาไมด์บนสายโซ่เจลาตินในเครือข่ายร่างแหของพอลิอะคริลาไมด์ ไตรอล โดยจุดเด่นที่แบตเตอรี่สังกะสีไอออนมีมากกว่าแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนคือ มีความปลอดภัยในการใช้งานที่สภาวะหลากหลายได้ดีกว่า เช่น การงอ การทนต่อน้ำ และการทนไฟเป็นต้น โดยทดสอบการใช้งาน ดังรูป 2.6



รูปที่ 2.6 ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสีไอออนในสถานะของแข็งโดยทดสอบการทำลาย (a)ทดสอบการดัดโค้ง (b)ทดสอบด้วยค้อน (c)ทดสอบด้วยการเผาไหม้ (d)ทดสอบโดยการแช่ (e)ทดสอบการซักล้าง (f)ทดสอบน้ำหนักโหลด (g)ทดสอบการเจาะเป็นรู (h)ทดสอบการเย็บปัก โดยเมื่อ (a)ทดสอบการดัดโค้ง ที่ Bending cycles, (b)ทดสอบด้วยค้อน ใช้ค้อนทุบ5ครั้ง, (c)ทดสอบด้วยการเผาไหม้ โดยเผาไหม้ด้วยตะเกียงแอลกอฮอล์เป็นเวลามากกว่า5นาที, (d)ทดสอบโดยการแช่ เป็นเวลา100นาที (e)ทดสอบการซักล้าง นำไปซักล้างโดยการปั่นกวนในน้ำ30นาที (f)ทดสอบน้ำหนักโหลด (g)ทดสอบการเจาะเป็นรู เมื่อเจาะแบตเตอรี่เป็นรู4รู ความจุไฟฟ้าขึ้นกับการหดตัวพื้นที่การเก็บพลังงาน, (h)ทดสอบการเย็บปัก โดยการเย็บปัก50ฝีเข็ม แบตเตอรี่สามารถคงความจุได้ที่ 93.1%, 95.3%, 87.2%, 88.5%, 88.3%, 94.8%, 90.5%, 91.2% จากความจุเริ่มต้น ตามลำดับ

Jun Ming และคณะ^[10] ได้ศึกษากระบวนการการประดิษฐ์แบตเตอรี่สังกะสีไอออน ซึ่งประกอบไปด้วยขั้วแคโทด แอโนด อิเล็กโทรไลต์ และ แผ่นกั้น ซึ่งเป็นส่วนประกอบภายในตัวแบตเตอรี่ ศึกษาเกี่ยวกับการใช้ขั้วแคโทด แอโนดที่ต่างกันส่งผลต่อความจุไฟฟ้าอย่างไร รวมถึงกลไกการทำงานของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน และคุณสมบัติที่สามารถนำไปใช้งานได้ ผ่านการทดสอบความแข็งแรง โดยสาเหตุที่ Zinc-ion batteries ซึ่งประกอบไปด้วยโลหะสังกะสีเป็นขั้วแอโนด สารอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบไปด้วยสังกะสี และขั้วแคโทดที่สามารถรับส่งประจุกับโลหะสังกะสี ได้รับความสนใจในการวิจัยอย่างมากมาย ประกอบไปด้วยหลายปัจจัย คือ ความหลากหลายในศักยภาพอิเล็กโทรไลต์ทั้งใน aqueous และ non aqueous อิเล็กโทรไลต์, ความหนาแน่นของ

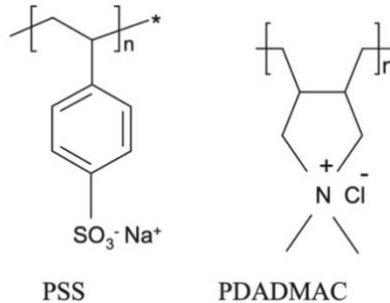
พลังงานในเชิงปริมาตรเมื่อเทียบกับ Lithium-ion batteries และ เนื่องด้วยในปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในสังกะสีมี ประจุ $2+$ ซึ่งมากกว่าลิเทียมที่มีประจุ $1+$ จึงสามารถทำหน้าที่รับจ่ายอิเล็กตรอนได้ดีกว่า ในงานวิจัยได้มีการศึกษาเกี่ยวกับการหาข้อจำกัด กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแอโนดเกิดการละลายหรือการฝังตัวของโลหะสังกะสีและที่แคโทดเกิดการแทรกตัวหรือหลุดออก ของโลหะสังกะสี ในโครงสร้างเมมเบรนสโตนไดออกไซด์

Baowei SU และคณะ^[11] ศึกษาการเตรียม Polyelectrolyte multilayers เป็น nanofiltration membrane ด้วยเทคนิคโดยการสังเคราะห์ Layer by Layer หรือ สังเคราะห์พอลิเมอร์ 2 ชนิดสลับกันไปหลายๆชั้นโดยจะเป็นการสังเคราะห์พอลิแอโอออนและพอลิแคตไอออน ในการศึกษาเลือกใช้คือ พอลิไดเออิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (poly(diallyl-dimethylammonium chloride): PDADMAC) ทำหน้าที่เป็นพอลิแอโอออน และพอลิสไตรีนซัลโฟเนต (poly(styrene sulfonate) : PSS) ทำหน้าที่เป็นพอลิแคตไอออน แสดงโครงสร้างในรูป 2.8 และจากรูปที่ 2.9 คือ การแสดง morphology ผิวของ PEM จากสังเคราะห์ด้วยเทคนิค Layer by Layer และใช้วิธีที่ต่างกัน แสดงลักษณะพื้นผิวหน้าเล็กได้ลักษณะที่ต่างกันในแต่ละวิธี คือ PS substrate, static assembly (PDADMAC/PSS) membrane, cross-flow dynamic assembly (PDADMAC/PSS) membrane และ cross-flow dynamic-static assembly (PDADMAC /PSS) membrane เพื่อยืนยันการพื้นผิวที่ได้จากวิธีสังเคราะห์ที่ต่างกัน และมีการพูดถึงความเป็น Hydrophobic ของ polyelectrolyte multilayer ในรูปที่ 2.10 แสดงความเป็น Hydrophobic ของ PEM ที่สังเคราะห์ได้โดยแสดงจาก contact angle โดยทั่วไปเราสามารถแบ่งความเป็น Hydrophobic และ Hydrophilic ด้วย contact angle ได้ที่ 90° โดย Hydrophobic ควรมี contact angle มากกว่า 90° และ Hydrophilic ควรมี

contact angle น้อยกว่า 90° ซึ่งในการทดสอบเป็นการยืนยันว่าที่ผิวของ PEM ที่สังเคราะห์ได้มีความเป็น Hydrophilic ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่ผิวของ PEM ที่สังเคราะห์ได้มีความมีขี้ จากการที่มี contact angle น้อยกว่า 90°



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของพอลิไดอัลไคโตเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (poly(diallyl-dimethylammonium chloride): PDADMAC) และพอลิสไตรีนซัลโฟเนต (poly(styrene sulfonate) : PSS)

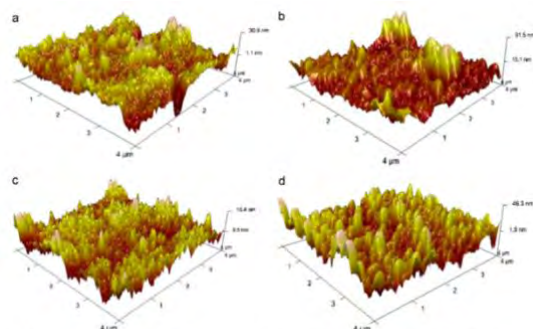


Fig. 5. AFM images of the IBL self-assembly membranes prepared by different methods. (a) static assembly (PDADMAC/PSS) membrane; (b) cross-flow dynamic (PDADMAC/PSS) membrane; (c) cross-flow dynamic-static assembly (PDADMAC/PSS) membrane; and (d) DL membrane

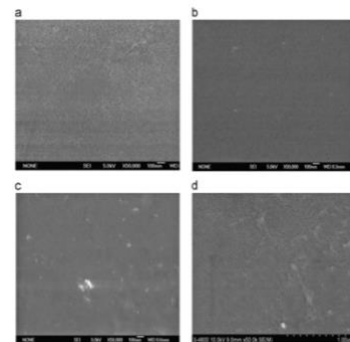


Fig. 4. SEM images of PS substrate and IBL self-assembled membranes prepared by different methods. (a) PS substrate; (b) static assembly (PDADMAC/PSS) membrane; (c) cross-flow dynamic assembly (PDADMAC/PSS) membrane; and (d) cross-flow dynamic-static assembly (PDADMAC /PSS) membrane

รูปที่ 2.9 พื้นผิวของ PDADMAC/PSS ที่ผ่านการทเป็น nanofiltration membrane ด้วยเทคนิคการสังเคราะห์ layer by layer ที่ต่างกัน (a) PS substrate (b) static assembly (PDADMAC/PSS) membrane (c) cross-flow dynamic assembly (PDADMAC/PSS) membrane และ(d) cross-flow dynamic-static assembly (PDADMAC /PSS) membrane (ซ้าย) ด้วยเทคนิค AFM และ (ขวา) ด้วยเทคนิค SEM

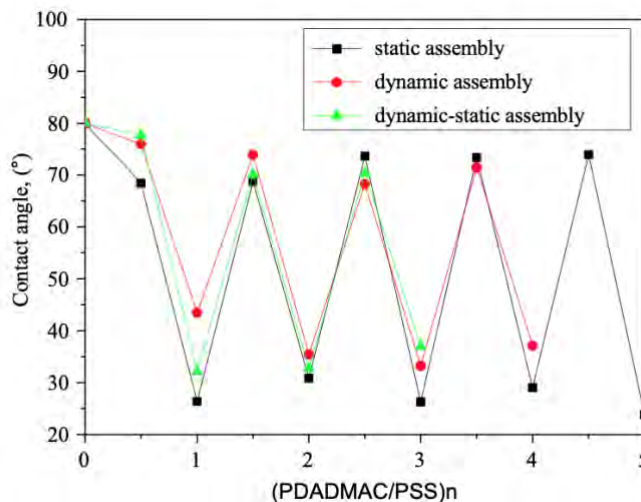
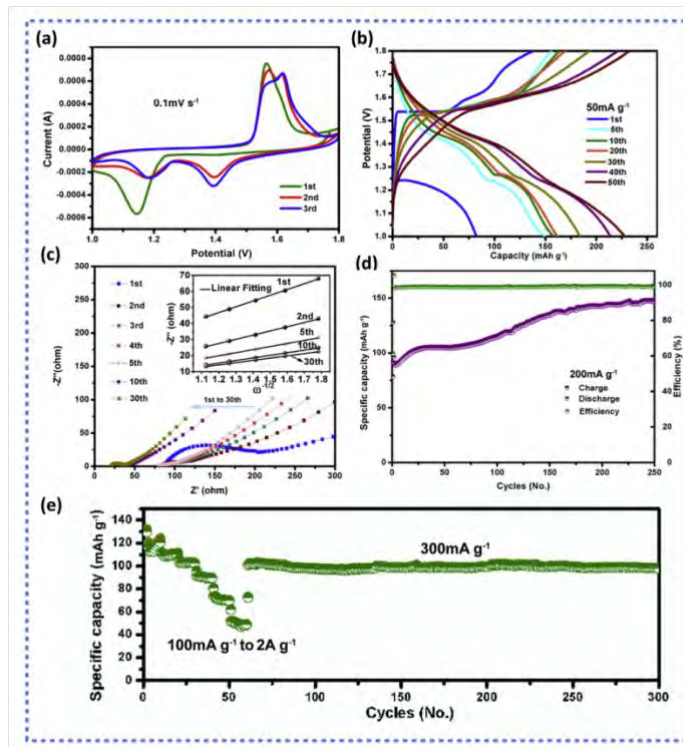


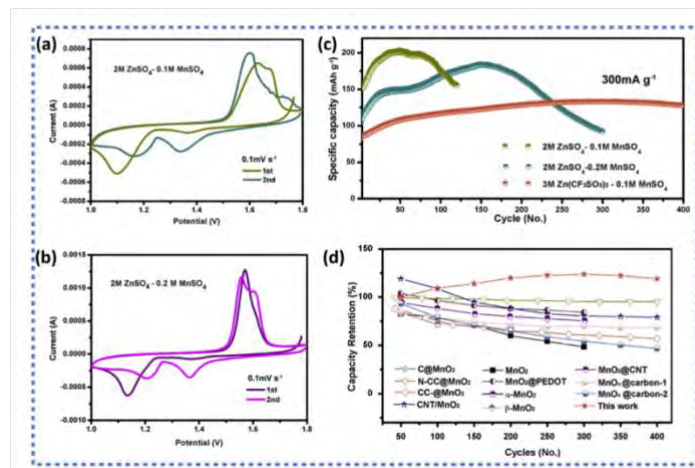
Fig. 6. Variation of contact angle with the deposition of PDADMAC/PSS on PS substrate prepared by different methods.

รูปที่ 2.10 contact angle ของ PDADMAC/PSS บน PS ที่เตรียมได้จากวิธีที่ต่างกัน

Wanwei Jiang และคณะ^[12] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ β -MnO₂@C hybrid หรือเป็นวัสดุเชิงประกอบระหว่าง MnO₂ และ carbon (graphite) มาใช้เป็นขั้ว cathode ของแบตเตอรี่ aqueous zinc-ion โดยกระบวนการที่เรียกว่า plasma assisted milling (P-milling) ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายและสะดวกเมื่อผ่านกระบวนการ P-milling พบว่าในรูปที่ 2.11 และ 2.12 แบตเตอรี่สามารถจุประจุไปไฟฟ้าได้มากกว่า 100 mAh g⁻¹ ที่มีอัตราการไหลของกระแสไฟฟ้า 300 mA g⁻¹ สามารถอัดเก็บและคายประจุได้ 100% หลังทดสอบ 400 รอบ (cycle) ซึ่งเป็นค่าที่ดีมากสำหรับการใช้ MnO₂ เป็นพื้นฐานในวัสดุขั้ว cathode และเมื่อใช้สาร electrolyte เป็น 3M Zn(CF₃SO₃)₂ และ 0.1M MnSO₄ จะทำให้เสถียรภาพของ β -MnO₂@C ดีขึ้นและยับยั้งการสลายตัวของ Mn²⁺ และทำให้ก่อตัวเป็น Zn₄SO₄(OH)₆·4H₂O ได้ง่ายจะช่วยลด stress of massive ของ Zinc ion ซึ่งสามารถยืดเวลาการใช้งานของแบตเตอรี่ zinc-ion



รูปที่ 2.11 Electrochemical performance ของ β - MnO_2 @C



รูปที่ 2.12 การเก็บประจุของ P-milled β - MnO_2 @C ในการเปรียบเทียบ manganese oxide cathodes ที่แตกต่างกัน

Yijian Tang และคณะ.^[13] ได้ทำการศึกษาการนำ MnO₂ และวัสดุเชิงประกอบ ของ MnO₂ (MnO₂/carbon, MnO₂/metal, MnO₂/metal oxide และอื่นๆ) มาทดสอบในแบตเตอรี่ (Li ion battery, Li battery, Li-air battery, Li-S battery, Zn battery, Zn-air battery, Zn ion battery, Na ion battery, Na- air battery, Mg battery, Mg ion battery, and Al-air battery) ด้วย MnO₂ และวัสดุเชิงประกอบของ MnO₂ มีสมบัติที่เฉพาะเช่น polymorphic forms, สามารถควบคุมโครงสร้าง, ลักษณะเป็นรูสูง, และอื่นๆ พบว่าการสังเคราะห์ MnO₂ ในระดับนาโนสามารถทำให้การเก็บประจุดีขึ้นมีโอกาสพัฒนาต่อในเชิงการค้า ได้ MnO₂ ที่เป็นวัสดุเชิงประกอบมีการใช้อย่างกว้างขวางโดยมีการอัดเก็บและประจุดังตารางที่ 2.1

Md-Jamal Uddin และคณะ.^[14] ได้ทำการศึกษาการนำ Lignin-polyvinyl alcohol มาพัฒนาเป็น เยื่อกั้นขวางภายในลิเธียมไอออนแบตเตอรี่ ที่มีความปลอดภัย ราคาถูกลงและมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยลิกนินและพอลิไวนิลคลอไรด์ล้วนมีคุณสมบัติความเป็นไปโอพอลิเมอร์ที่สามารถละลายน้ำได้ มีคุณสมบัติ ทางความร้อนและเคมีที่ดี ซึ่งคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของ Lignin-PVA membrane สามารถแสดงผ่านการ ทดสอบ Chemical Impedance Analysis ที่มีความสามารถในการนำไอออนสูง

และจากงานวิจัยของ Joanna Conder และคณะ.^[15] ได้ศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติการแลกเปลี่ยน ไอออนและผลของการเติมหมู่ฟังก์ชัน (sulfonate – จาก graft level) ของ polypropylene-graft- poly(lithium styrene sulfonate) [PP-g-PLiSS] Separators เมื่อเทียบกับ polypropylene-graft- poly(sodium styrene sulfonate) [PP-g-PNaSS] Separators ในแบตเตอรี่ลิเธียมไอออน โดยใช้เทคนิค ความต้านทานการนำไอออน (Electrochemical Impedance spectroscopy – EIS) ในการวัดค่าความต้าน ทานการนำไอออน (Effective conductivity, σ_{eff}) และค่าความต้านทานที่ผิวหน้า (Interfacial Resistance, R_{int}) ที่เป็นสมบัติที่สำคัญของแผ่นเยื่อกั้น (Separator) ด้วยเทคนิคนี้สามารถยืนยันการเติมหมู่ฟังก์ชันมากขึ้น ไม่ได้ทำให้ความต้านทานที่ผิวหน้าที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดรูพรุนมากขึ้นแล้วทำให้ความต้านทานที่ผิวหน้าลดลง อย่างมาก จึงทำให้การนำไอออนเกิดขึ้นได้ดีและสามารถคงไว้ในระดับที่ใช้งานได้จริง

Table 1
MnO₂ and its composites for LIBs.

Materials	Electrode	Rate (C or mA g ⁻¹)	^a CC/ ^b DC (mAh g ⁻¹)	^c RC (mAh g ⁻¹)	^d CN	Ref.
MnO ₂	Anode	C/0.2	1050/1711	-	-	[42]
MnO ₂	Anode	C/0.1	1206.1/1609.5	1404.7	100	[48]
MnO ₂	Anode	C/0.2	1285.9/1828.5	1387.1	100	[46]
MnO ₂	Anode	400	797.1 /1161.8	925.1	60	[37]
MnO ₂	Anode	100	380/1000	340	100	[47]
MnO ₂	Anode	100	-	154	50	[45]
MnO ₂	Anode	100	848/1743	840	60	[40]
MnO ₂	Anode	250	807/1212	347	80	[33]
MnO ₂	Cathode	C/0.1	210/310	175	100	[51]
MnO ₂	Cathode	C/0.5	-	110.6	200	[55]
MnO ₂	Cathode	C/5	-	131.8	60	[122]
MnO ₂	Cathode	C/0.1	1368/1696	1573	50	[56]
MnO ₂	Cathode	270	-	481	40	[53]
MnO ₂	Cathode	C/3	-	180	60	[54]
MnO ₂	Cathode	C/4	-	83	100	[52]
MnO ₂ /CNTs	Cathode	C/0.2	-/146.4	-	-	[63]
MnO ₂ /CNTs	Cathode	100	138/166	88	50	[59]
MnO ₂ /CNTs	Cathode	100	1144.0/1604.2	1097.3	50	[64]
MnO ₂ /CNTs	Cathode	308	-/254	150	200	[67]
MnO ₂ /CNTs	Anode	50	-/875	928	50	[66]
MnO ₂ /CNTs	Anode	240	-	903	50	[65]
MnO ₂ /CNTs	Anode	200	-	801	20	[35]
MnO ₂ /CNTs	Anode	100	633.1/1233.6	567.8	100	[123]
MnO ₂ /CNHs	Anode	450	-	565	60	[124]
MnO ₂ /graphene	Anode	500	949/1550	1079	200	[125]
MnO ₂ /graphene	Anode	100	483/971	595	60	[126]
MnO ₂ /graphene	Anode	100	797/1509.1	982.3	300	[70]
MnO ₂ /graphene	Anode	100	732.1/1572.9	1006.7	100	[76]
MnO ₂ /graphene	Anode	100	1142.3/1656.6	1172.5	100	[71]
MnO ₂ /graphene	Anode	100	-	880	50	[72]
MnO ₂ /graphene	Anode	60	-	998	30	[78]
MnO ₂ /graphene	Anode	100	-	1430	40	[79]
MnO ₂ /graphene	Anode	50	1105/1835	948	15	[28]
MnO ₂ /graphene	Anode	500	482.1/1146.8	600.3	650	[82]
MnO ₂ /graphene	Anode	5000	-	222	400	[83]
MnO ₂ /graphene	Anode	10000	1191.2/1945.8	1522	300	[75]
MnO ₂ /graphene	Anode	100	746/1589	752	65	[84]
MnO ₂ /graphene	Cathode	200	-	230	150	[127]
MnO ₂ /graphene	Cathode	50	-	225	200	[81]
Li _{1.2} Ni _{0.13} Co _{0.13} Mn _{0.54} O ₂	Cathode	20	-	239.2	55	[92]
Ti@β-MnO ₂	Cathode	C/10	-	70	100	[91]
Li _{1.2} Mn _{0.36} Ni _{0.16} Co _{0.066} O ₂	Cathode	C/5	-	157	50	[90]
0.3Li ₂ MnO ₅ ·0.7LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	Cathode	C/5	-/120.5	101.7	32	[93]
CS Ni(OH) ₂ @MnO ₂ NFS	Anode	200	-/2223	1210	80	[89]
Li[Li _{0.2} Mn _{0.44} Ni _{0.13} Co _{0.13}]O ₂ /MnO ₂	Cathode	C/0.1	209.8/236.9	-	30	[94]
MnO ₂ network-Ni/PVDF	Anode	200	1020.6/1585.2	500.2	70	[95]
Ni/MnO ₂	Anode	369	-/1142	690	120	[96]
MnO ₂ /Ni/PVDF	Anode	50	902.8/1178.4	1031.2	70	[88]
Fe ₃ O ₄ @(C-MnO ₂)	Anode	100	-/1100	979	150	[99]
α-MoO ₃ @MnO ₂	Anode	C/0.1	1450/1454	1475	50	[98]
MoO ₃ -MnO ₂	Anode	C/0.1	-/1760.1	1446.5	50	[105]
NiO@MnO ₂	Anode	530	-	1573	500	[128]
SnO ₂ -MnO ₂ -SnO ₂	Anode	C/20	-/224.2	716.0	50	[102]
ZnO/MnO ₂	Anode	200	878/2023	1259	100	[103]
TiO ₂ -C/MnO ₂	Anode	C/0.5	-/258	-	-	[104]
β-MnO ₂ /α-Fe ₂ O ₃	Anode	120	-	480	150	[100]
CuO@MnO ₂	Anode	150	-/120	127	100	[106]
TiO ₂ -MnO ₂ /MnO ₂	Anode	100	-/891	888	50	[107]
MnO ₂ @graphene/TiO ₂	Anode	250	-	243	150	[108]
CuO/MnO ₂	Anode	50	-	480	80	[109]
TiO ₂ @C@MnO ₂	Anode	C/3	-	278.7	200	[110]
NiO@MnO ₂	Anode	C/1	-	1000	160	[101]
Carbon nanofibers@MnO ₂	Anode	60	-	998	-	[121]
RGO-[Ni]MnO ₂ nanowire	Cathode	-	-	122	40	[119]
CoFe ₂ O ₄ /MnO ₂ /C	Anode	100	762.9/799.8	713.6	250	[113]
λ-MnO ₂ /α-SWCNTs	Anode	-	-	934	150	[117]
MnO@ZnMn ₂ O ₄ /N-C	Anode	50	-/820	803	100	[116]
MNGAs	Anode	400	-/909	-	200	[114]
Nitrogen-doped graphene/MnO ₂	Anode	100	-	638.6	200	[115]

^a CC: charge capacity;

^b DC: discharge capacity;

^c RC: reversible capacity;

^d CN: cycle number.

ตารางที่ 2.1 ตารางค่าการเก็บประจุไฟฟ้าในขั้วcathode ที่ทำจากวัสดุเชิงประกอบ(composite) ชนิดต่าง ๆ

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 1) พอลิไดอะลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (Poly (diallyldimethylammonium chloride), PDADMAC) (Average MW~200,000-350,000 Medium Molecular weight 20 wt% in H₂O)
- 2) พอลิสไตรีนซัลโฟเนต (Polystyrene sulfonate, PSS) (Average MW~70,000 powder)
- 3) ซิงค์คลอไรด์ (Zinc chloride, ZnCl₂)
- 4) น้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI water)
- 5) แผ่นอะคริลิก (Acrylic sheet)
- 6) แผ่นสังกะสี (Zinc sheet)
- 7) กระดาษกรอง (paper filter)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง ขึ้นรูป และการวิเคราะห์การทดลอง

- 1) เครื่องชั่งน้ำหนักสารเคมี (Balance)
- 2) บั๊มดูดสุญญากาศ (Vacuum pump)
- 3) เครื่องสั่นอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath)
- 4) เครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค (Particle Size Analyzer)
- 5) เครื่องวัดอิมพีแดนซ์ (Chemical Impedance Analyzer)

3.3 ขั้นตอนการทดลอง

3.3.1 การเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนพอลิอิเล็กโทรไลต์

- 1) เตรียม PDADMAC และ PSS ปริมาตรอย่างละ 50 มิลลิลิตร ดังตารางที่ 3.3.1 จากนั้นทำการปั่นกวนให้เข้ากัน
- 2) ใส่เกลือโซเดียมคลอไรด์ในอัตราส่วนต่างๆ ดังตารางที่ 3.3.1 โดยเทใส่อย่างช้าๆ
- 3) ทำการปั่นกวนต่อไปประมาณ 10 นาที
- 4) สังเกตการเปลี่ยนแปลง หาอัตราส่วนที่เหมาะสม (ลักษณะเป็นคอลลอยด์)

ตารางที่ 3.1 ความเข้มข้นของ PDADMAC, PSS และ NaCl ในการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนอิเล็กโทรไลต์

PDADMAC (mg/ml)	PSS (mg/ml)	ZnCl ₂ (% w/w)
3.0	1.0	1, 2, 4, 6, 8
2.0	2.0	1, 2, 4, 6, 8
1.0	3.0	1, 2, 4, 6, 8

3.3.2 การเคลือบเยื่อแก้วด้วยสารประกอบเชิงซ้อนพอลิอิเล็กโทรไลต์

- 1) นำสารประกอบที่ได้จากข้อ 3.3.1 กรองดูบนกระดาษกรองด้วยปั๊มสุญญากาศ ทำหนึ่งด้านแล้วพับไว้ให้แห้ง
- 2) สังเกตพื้นผิว และระยะเวลาในการกรองดูเพื่อเปรียบเทียบกับตัวอื่น

3.4 การวิเคราะห์ผลทางไฟฟ้า

3.4.1 เทคนิคการทดสอบวัดค่าความต้านทานอิมพีแดนซ์การนำผ่านของประจุ (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS)

- 1) เตรียมซีลคลอไรด์ความเข้มข้น 1M และ แผ่นอะคริลิกที่เจาะรูตรงกลาง 2แผ่น
- 2) นำขั้วสังกะสีหนีบเข้าคนละฝั่งของบีกเกอร์ ต่อเข้ากับเครื่อง Chemical Impedance Analyzer
- 3) เตรียมแผ่นเยื่อแก้วที่ขึ้นรูปจากข้อ 3.4.2 มาตัดให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่าขนาดของรูตรงกลาง วางไว้ตรงกลางของแผ่นอะคริลิกแล้วประกบเข้าด้วยกัน โดยหันด้านที่ถูกเคลือบเข้าขั้วสังกะสีเข้าฝั่งแอโนด

- 4) เติมซีลคลอไรด์ความเข้มข้น 1M ลงในบีกเกอร์ให้ท่วมแผ่นเยื่อแก้ว

5) สภาวะที่ทดสอบ :

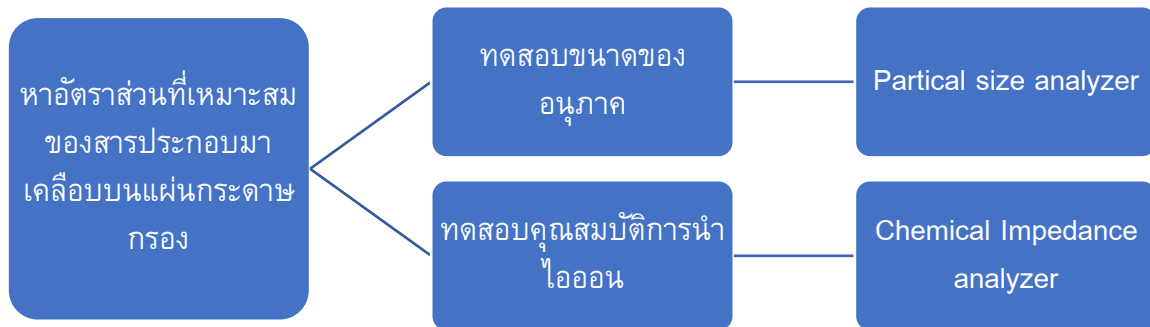
- Parameter
 - Parameter 1 = X
 - Parameter 2 = Rs
- Sweep Point Set
 - Start = 200000 Hz
 - Num = 50
 - Stop = 0.01 Hz
 - Scale = log
- Basic Set
 - FREQ = 1000 Hz
 - Range = Auto
 - Speed = Medium
 - Point delay = 0.0 s
 - Level = V , 1V
 - Low Z = off
 - AVG = 1
 - DCBIAS = off

3.5 การวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคคอลลอยด์

3.5.1 เทคนิคการวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของแสง (Particle Size Distribution, PSD)

- วิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของแสงด้วยเครื่อง Mastersizer2000 (0.02-2,000 ไมครอน)
 - ตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง : สารคอลลอยด์ PDADMAC/PSS ที่ความเข้มข้น $ZnCl_2$ 1, 2, 4, 6, และ 8 %wt. -วัสดุเชิงประกอบแกรฟีนออกไซด์/สารประกอบพอลิอิเล็กโทรไลต์ ความเข้มข้นเกลือ 2, 4, 6, 8 และ 10%wt.
 - สภาพะในการทดสอบ :
 - น้ำกลั่นเป็นตัวกลาง มี RI = 1.33
 - แกรฟีนออกไซด์ มี RI = 1.33
 - Pump 1500 rpm
 - Sonicate 11.5 rpm
- 1) ทำการ Run backgroundด้วยน้ำกลั่นควรมีค่าLaser intensityประมาณ74-75%
 - 2) ค่อยๆหยดสารคอลลอยด์ที่ต้องการทดสอบลงไปใต้น้ำกลั่น เพื่อให้เครื่องทำการ run ข้อมูล

3.5 แผนภาพแสดงขั้นตอนการทดลอง



3.6 ระยะเวลาการดำเนินงาน

ระยะเวลาการดำเนินงานตั้งแต่เดือน สิงหาคม 2563 ถึง พฤษภาคม 2564 ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ขอบเขตระยะเวลาการดำเนินงาน

การดำเนินงาน	เดือน									
	สิงหาคม	กันยายน	ตุลาคม	พฤศจิกายน	ธันวาคม	มกราคม	กุมภาพันธ์	มีนาคม	เมษายน	พฤษภาคม
1. สืบค้นข้อมูลทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง										
2. รวบรวม จัดหาสารเคมีและอุปกรณ์ใช้										
3. หาสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุด และ เตรียม PDADMAC/PSS ฟิล์ม										
4. วิเคราะห์และทดสอบขนาดของอนุภาค										
5. ทดสอบความสามารถในการนำไอออน										
6. รายงานผลการทดลองและวิเคราะห์ผล										

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ผลการตรวจสอบการเกิดคอลลอยด์ของการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนพอลิเล็กโทรไลต์

จากการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนพอลิเล็กโทรไลต์ โดยนำ PDADMAC และ PSS ในอัตราส่วน 3:1 1:1 และ 1:3 ตามลำดับ มาละลายในน้ำปราศจากไอออน 100 มิลลิลิตร แล้วทำการเติมเกลือ $ZnCl_2$ ที่ ปริมาณ 1,2,4,6 และ 8 ร้อยละโดยน้ำหนักตามลำดับ เมื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยตาเปล่าที่เกิดขึ้น พบว่า ที่อัตราส่วนของ PDADMAC ต่อ PSS ต่าง ๆ กันให้ลักษณะการเกิดเป็นสารประกอบคอลลอยด์ที่ปริมาณการเติมเกลือ $ZnCl_2$ แตกต่างกันดังนี้

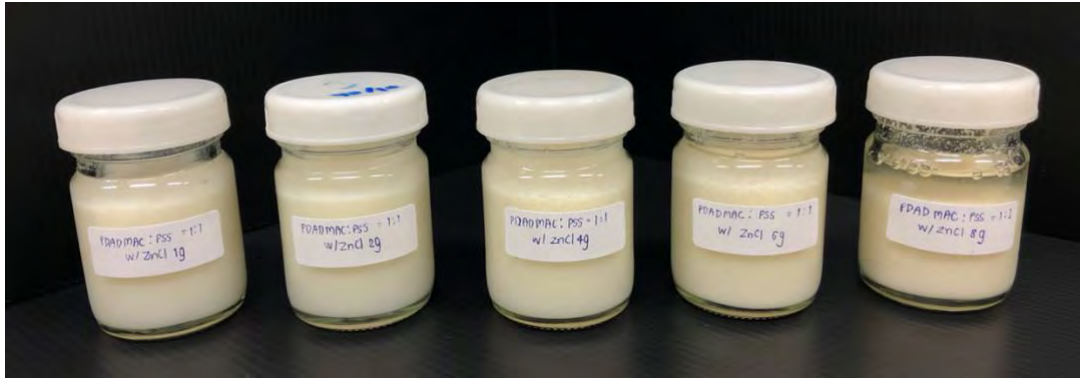
- ที่สัดส่วน PDADMAC และ PSS ในอัตราส่วน 3:1 พบว่าปริมาณการเติมในช่วงร้อยละ 1-4 โดย น้ำหนักจะมีลักษณะเป็นคอลลอยด์กระจายตัวในตัวกลาง และเสถียรโดยไม่เกิดการตกตะกอนขึ้นแต่ที่ปริมาณ การเติมเกลือ $ZnCl_2$ ที่มากขึ้นหรือในช่วงการเติมร้อยละ 6-8 โดยน้ำหนักพบว่าจะมีลักษณะการเกิดเป็นชั้น ตะกอนเกิดขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.1

- ที่สัดส่วน PDADMAC และ PSS ในอัตราส่วน 2:2 พบว่าปริมาณการเติมในช่วงร้อยละ 1-6 โดย น้ำหนักจะมีลักษณะเป็นคอลลอยด์กระจายตัวในตัวกลาง และเสถียรโดยไม่เกิดการตกตะกอนขึ้นแต่ที่ปริมาณ การเติมเกลือ $ZnCl_2$ ที่ร้อยละ 8 โดยน้ำหนักพบว่าจะมีลักษณะการเกิดเป็นชั้นตะกอนเกิดขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.2

- ที่สัดส่วน PDADMAC และ PSS ในอัตราส่วน 1:3 พบว่าปริมาณการเติมในช่วงร้อยละ 1-2 โดย น้ำหนักจะมีลักษณะเป็นคอลลอยด์กระจายตัวในตัวกลาง และเสถียรโดยไม่เกิดการตกตะกอนขึ้นแต่ที่ปริมาณ การเติมเกลือ $ZnCl_2$ ที่มากกว่าร้อยละ 4 โดยน้ำหนักพบว่าจะมีลักษณะการเกิดเป็นชั้นตะกอนเกิดขึ้น แสดง ดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.1 การเกิดคอลลอยด์ของ PDADMAC:PSS = 3:1 ที่ $ZnCl_2$ 1,2,4,6,8 ร้อยละโดยน้ำหนัก ตามลำดับ



รูปที่ 4.2 การเกิดคอลลอยด์ของ PDADMAC:PSS = 2:2 ที่ $ZnCl_2$ 1,2,4,6,8 ร้อยละโดยน้ำหนัก ตามลำดับ



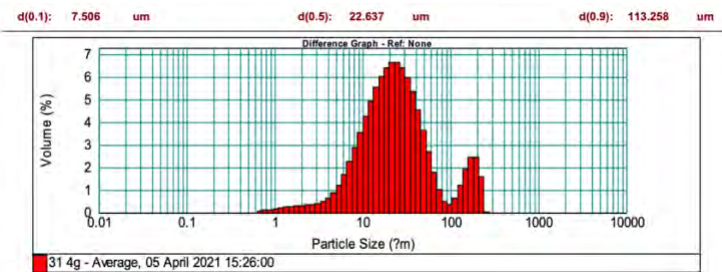
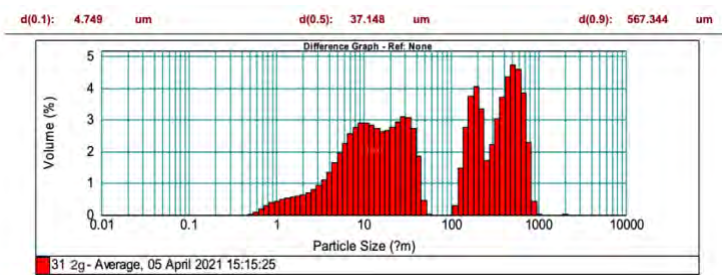
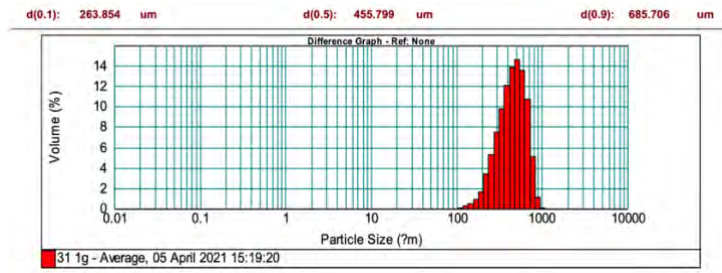
รูปที่ 4.3 การเกิดคอลลอยด์ของ PDADMAC:PSS = 1:3 ที่ $ZnCl_2$ 1,2,4,6,8 ร้อยละโดยน้ำหนัก ตามลำดับ

4.2 ผลการวิเคราะห์ขนาดอนุภาค (Particle size analyzer)

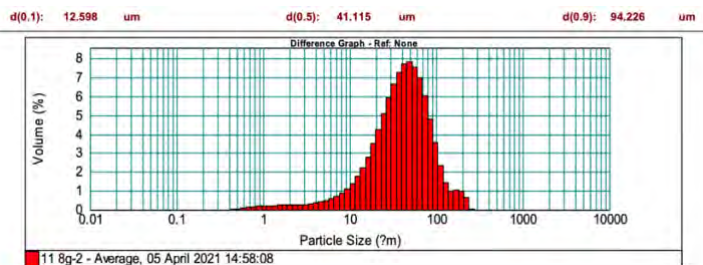
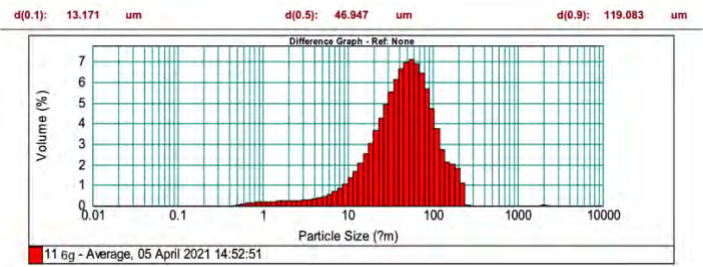
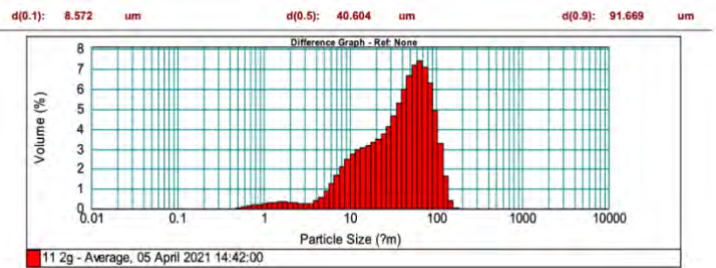
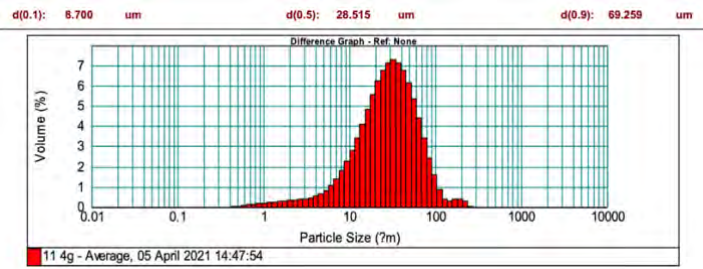
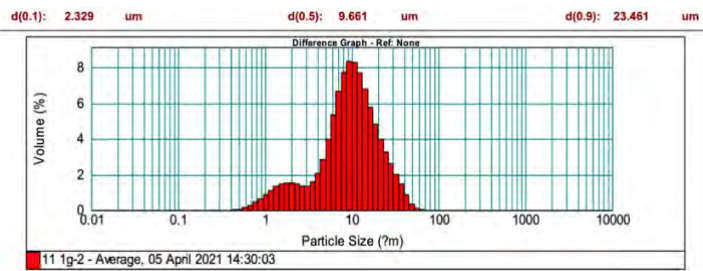
จากการนำสารประกอบเชิงซ้อนคอลลอยด์ที่ไม่ตกตะกอนในข้อ 4.1) มาวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาค เพื่อหาความสัมพันธ์ของขนาดอนุภาคที่เกิดขึ้นที่ผลต่อการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนคอลลอยด์ ดังรูปที่ 4.4 - 4.6 และขนาดอนุภาคที่อัตราส่วนต่างๆ แสดงในตารางที่ 4.1) โดยพบว่า มีลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาคดังนี้

- PDADMAC:PSS ที่อัตราส่วน 1:3 ในช่วงการเติม $ZnCl_2$ ร้อยละ 1-4 โดยน้ำหนัก มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 50-55 μm ,
- PDADMAC:PSS ที่อัตราส่วน 1:1 ในช่วงการเติม $ZnCl_2$ ร้อยละ 1-6 โดยน้ำหนัก มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 9 – 47 μm , และที่การเติม $ZnCl_2$ ร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก มีขนาดอนุภาคที่ประมาณ 94 μm
- PDADMAC:PSS ที่อัตราส่วน 3:1 ในช่วงการเติม $ZnCl_2$ ร้อยละ 1 และ 2 อยู่ในช่วง 113 – 568 μm

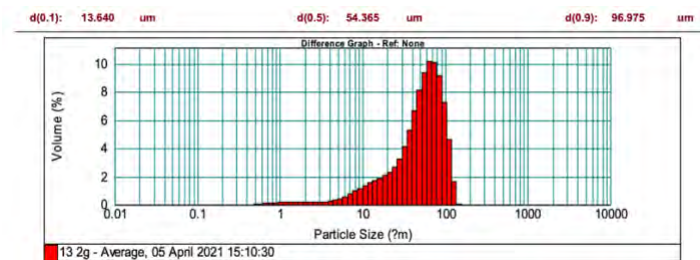
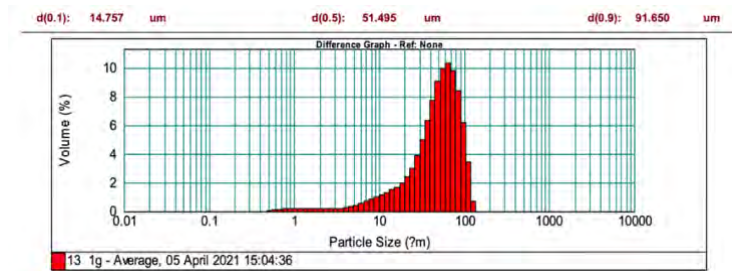
ซึ่งเห็นได้ชัดเลยว่า PDADMAC:PSS ที่อัตราส่วน 3:1 มีขนาดใหญ่มากกว่าที่อัตราส่วน 1:1 และ 1:3 อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งนำมาบันทึกขนาดอนุภาคของสารประกอบพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนต่างๆ ดังตารางที่ 4.1)



รูปที่ 4.4 ขนาดอนุภาคของ PDADMAC:PSS = 3:1 ที่ $ZnCl_2$ 1,2 และ 4 ร้อยละโดยน้ำหนักตามลำดับ



รูปที่ 4.5 ขนาดอนุภาคของ PDADMAC:PSS = 1:1 ที่ $ZnCl_2$ 1,2,4,6 และ 8 ร้อยละโดยน้ำหนัก ตามลำดับ



รูปที่ 4.6 ขนาดอนุภาคของ PDADMAC:PSS = 1:3 ที่ $ZnCl_2$ 1 และ 2 ร้อยละโดยน้ำหนัก ตามลำดับ



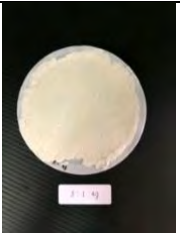
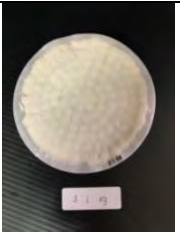


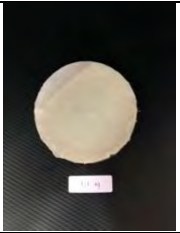




ตารางที่ 4.1 แสดงขนาดอนุภาคของสารประกอบพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วนต่างๆ

		Particle size (μm)			
PDADMAC:PSS(g:g)	ZnCl (g)	d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)	dเฉลี่ย
3:1	1	263.854	455.799	685.705	455.799
	2	4.749	37.148	567.344	567.344
	4	7.506	22.637	113.258	113.258
2:2	1	2.329	9.661	23.461	9.661
	2	8.572	40.604	91.669	40.604
	4	8.700	28.515	69.259	28.515
	6	13.171	46.947	119.083	46.947
	8	12.598	41.115	94.226	94.226
1:3	1	14.757	51.495	91.650	51.495
	2	13.640	54.365	96.975	54.365

4.3 ความสามารถในการเคลือบและลักษณะพื้นผิวของสารประกอบพอลิอิเล็กโทรไลต์ลงบนกระดาษกรอง

จากการนำสารคอลลอยด์ในข้อ 4.1) มาเคลือบบนกระดาษกรอง โดยเทคนิคการกรองด้วยเครื่องดูดสุญญากาศ สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า พบว่าสารคอลลอยด์สามารถเคลือบบนกระดาษกรองได้พื้นผิวที่ต่างกันตามขนาดอนุภาคของคอลลอยด์ โดยลักษณะที่เป็นคอลลอยด์สามารถเคลือบบนกระดาษกรองให้ผิวที่เรียบและผิวไม่แตกในด้านแรกหรือการเคลือบครั้งแรก พบว่าสารคอลลอยด์ในอัตราส่วน 1:1 ที่ ZnCl_2 1,2,4 และ 6 กรัมเท่านั้นที่สามารถเคลือบบนกระดาษกรองแล้วให้ผิวที่เรียบและไม่แตก ส่วนสารที่มีอนุภาคใหญ่หรือเกิดเป็นตะกอน เมื่อนำไปเคลือบบนกระดาษกรองจะให้ผิวที่ไม่เรียบหรือผิวแตกตั้งแต่การเคลือบบนกระดาษกรอง และที่อัตราส่วน 1:3 พบว่าสามารถเคลือบบนกระดาษกรองให้ผิวที่เรียบและผิวไม่แตกในการเคลือบ แต่พบว่าต้องใช้เวลา นานกว่าที่อัตราส่วนอื่น ๆ เป็นอย่างมากและเมื่อทำการเคลือบด้านที่สองพบว่าใช้เวลามากกว่าด้านแรกเป็นอย่างมากแล้วผิวที่เคลือบในด้านแรกเกิดการนูนหรือแตกเป็นรูจากแรงดูดของเครื่องดูดสุญญากาศ แสดงในตารางที่ 4.2)

ตารางที่ 4.2 ลักษณะพื้นผิวหน้าของแผ่นเยื่อที่อัตราส่วนต่าง ๆ

PDADMAC/PSS (g:g)	ZnCl ₂ (g)				
	1	2	4	6	8
3 : 1					Cannot coat - Too large particle
1 : 1					
1 : 3			Cannot coat - Too large particle	Cannot coat - Too large particle	Cannot coat - Too large particle

ซึ่งจากตารางการสังเกตลักษณะพื้นผิวหน้าของแผ่นเยื่อที่อัตราส่วนต่างๆ สามารถแบ่งลักษณะผิวการเคลือบได้เป็น 3 รูปแบบคือ 1. มีผิวเรียบสม่ำเสมอ 2. มีผิวเรียบแต่ไม่สม่ำเสมอ 3. มีตะกอนขนาดใหญ่ไม่สามารถเคลือบได้

4.4 ตรวจสอบพื้นผิวและการเลือกแผ่นเยื่อที่มีความเหมาะสม

จากตารางที่ 4.2) สามารถนำผลที่ได้มาเลือกแผ่นเยื่อที่เหมาะสมกับการนำไปวิเคราะห์สมบัติความต้านทานทางไฟฟ้า โดยทำการเลือกให้คะแนนตามเงื่อนไข คือ สามารถเคลือบได้ลักษณะของผิวที่มีความเรียบเนียนและสม่ำเสมอ แล้วไม่ทำการเคลือบต่อเมื่อพบอัตราส่วนที่ไม่เหมาะสม พบว่าในอัตราส่วน PDADMAC:PSS เท่ากับ 3:1 ที่การเติม ZnCl₂ ร้อยละ 1, 2 และ 4 โดยน้ำหนัก มีลักษณะผิวที่เรียบในช่วงแรก แต่เมื่อเก็บไว้สามารถสังเกตได้ว่าผิวเกิดการแตกเป็นรอยภายหลังและที่การเติม ZnCl₂ ร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก พบว่ามีลักษณะผิวที่ไม่เรียบเนียนและไม่สม่ำเสมอถือว่าไม่มีความเหมาะสม เนื่องจากมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ ที่อัตราส่วน 1:1 ที่การเติม ZnCl₂ ร้อยละ 1, 2, 4 และ 6 โดยน้ำหนัก เท่านั้นที่สามารถเคลือบบนกระดาษกรองได้อย่างเรียบเนียน สม่ำเสมอและใช้เวลาอย่างเหมาะสมเพราะมีขนาดอนุภาคที่เหมาะสมและที่การเติม ZnCl₂

ร้อยละ 8 โดยน้ำหนักได้ลักษณะผิวที่ไม่สม่ำเสมอเนื่องจากมีขนาดของอนุภาคที่เริ่มไม่เหมาะสม และที่อัตราส่วน 1:3 ที่การเติม $ZnCl_2$ 1 โดยน้ำหนัก สามารถเคลือบให้ผิวที่เรียบและสม่ำเสมอแต่การเคลือบต้องใช้เวลาในการเคลือบเป็นเวลานานและที่ 2 กรัม พบว่าต้องใช้เวลาในการกรองมากกว่า 6 ชั่วโมงในการกรอง 1 ครั้ง ซึ่งเป็นการเคลือบที่ใช้เวลามากเกินไป จึงให้คะแนนว่าไม่สามารถเคลือบได้ ดังตารางที่ 4.3)

ตารางที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบลักษณะจำลองการเคลือบบนกระดาษกรองจากผลตารางที่ 4.2

PDADMAC/PSS (g:g)	$ZnCl_2$ (g)				
	1	2	4	6	8
3 : 1					-
1 : 1					
1 : 3			-	-	-



คือ สามารถเคลือบได้ผิวที่เรียบเนียนและมีความสม่ำเสมอ



คือ สามารถเคลือบได้ผิวที่เรียบเนียนและสม่ำเสมอ แต่มีความไม่เหมาะสม เช่น ใช้เวลาในการเคลือบมากเกินไปหรือเกิดรอยแตกที่ผิว เป็นต้น



คือ ไม่สามารถเคลือบได้หรือไม่มีความเรียบเนียนและไม่สม่ำเสมอ



คือ สามารถนำไปวิเคราะห์ต่อไป

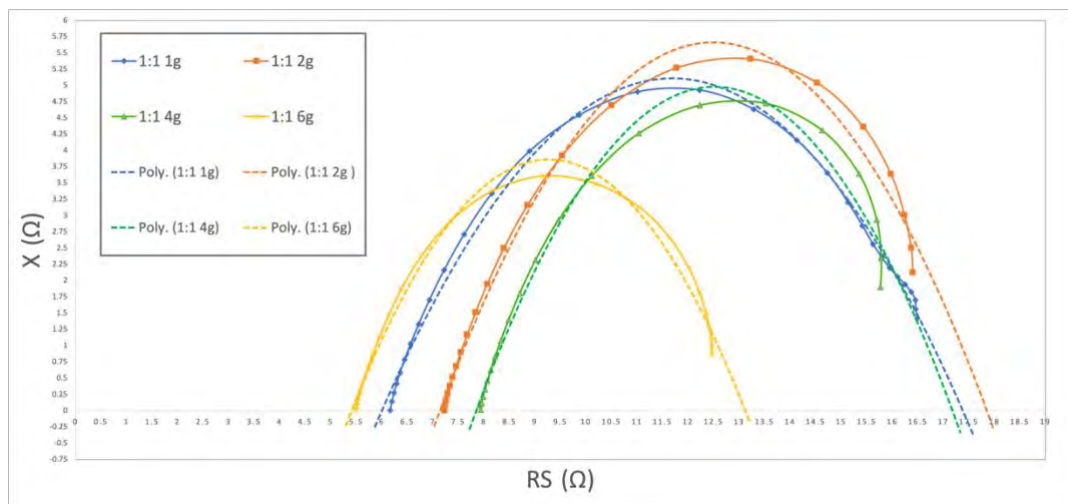


คือ ไม่มีความเหมาะสมในการนำไปวิเคราะห์ต่อไป

4.5 ผลการวิเคราะห์ผลทางไฟฟ้า

จากการนำตัวอย่างกระดาษกรองที่ผ่านกระบวนการเคลือบที่มีความสม่ำเสมอจากตารางที่ 4.3) นำมาวิเคราะห์ค่าความต้านทานอิมพีแดนซ์ด้วยเพื่อทดสอบความสามารถในแลกเปลี่ยนไอออนในระบบขั้วสังกะสีโดยเทคนิคการทดสอบวัดความต้านทานของการนำผ่านของประจุ (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS) ด้วยเครื่อง Chemical Impedance Analyzer พบว่าที่อัตราส่วน PDADMAC:PSS 1:1 ที่การเติม $ZnCl_2$ ร้อยละ 1, 2, 4, และ 6 โดยน้ำหนัก ให้ค่าความต้านทานอิมพีแดนซ์ที่ผิวหน้าที่ประมาณ 6, 7.25, 7.9 และ 5.5 โอห์มตามลำดับ และเมื่อทำการทดลองหาค่าความต้านทานอิมพีแดนซ์จนถึงที่ความถี่ 20000 Hz พบว่า ค่าความต้านทานในการแลกเปลี่ยนไอออนของ PDADMAC:PSS 1:1 ที่การเติม $ZnCl_2$ ร้อยละ 1, 2, 4, และ 6 โดยน้ำหนัก ที่ 17.4, 17.75, 17.2 และ 13.2 โอห์มตามลำดับ ดังรูปที่ 4.7) กล่าวคือที่

ZnCl₂ 6 กรัมมีความต้านทานอิมพีแดนซ์ที่ผิวหน้าและความต้านทานในการแลกเปลี่ยนไอออนต่ำที่สุด เป็นค่าที่เหมาะสมในการนำไปพัฒนาต่อเพื่อเป็นแผ่นเยื่อกั้นในระบบแบตเตอรี่สังกะสีไอออน



รูปที่ 4.7 กราฟความต้านทานการนำผ่านของไอออนของ PDADMAC:PSS 1:1 ที่ ZnCl₂ 1,2,4 และ 6 กรัม

4.6 วิจัยรณัผลการทดลอง

จากการทดลองหาปริมาณการเติม ZnCl₂ ที่เหมาะสมต่อพอลิอิเล็กโทรไลต์ของ PDADMAC:PSS พบว่าลักษณะคอลลอยด์ที่ได้เมื่อใส่ ZnCl₂ ในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้เกิดการตกตะกอนอย่างรวดเร็วเนื่องจาก ZnCl₂ ทำหน้าที่เป็น Ionic Crosslinker จึงสามารถเกิดการเหนียวนำไปพอลิอิเล็กโทรไลต์รวมตัวกันในโครงสร้างที่เป็นสารเชิงซ้อน (Complex Polyelectrolyte) ที่มีขนาดอนุภาคที่ใหญ่มากยิ่งขึ้นหรือการใส่ ZnCl₂ ในปริมาณที่มากขึ้นมีผลทำให้ขนาดอนุภาคที่ใหญ่มากขึ้น และเมื่อพิจารณาอัตราส่วนของ PDADMAC: PSS ที่มีพอลิแอนไอออนหรือพอลิแคทไอออนมากเกินไป (1:3 และ 3:1) พบว่าเมื่อมีปริมาณของ PDADMAC ในปริมาณที่มากเกินไปพบว่ามีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าอัตราส่วนอื่น ๆ อย่างชัดเจนอันเนื่องมาจาก PDADMAC มีขนาดโมเลกุลเฉลี่ยที่สูงทำให้อนุภาคที่ถูกเหนียวทำให้เกิดเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่าขนาดอนุภาคของอัตราส่วนที่ PSS มีปริมาณที่มากเกินไป ในขณะที่ PSS มีขนาดโมเลกุลเฉลี่ยที่ไม่สูงมากจึงเกิดการเหนียวทำให้เกิดอนุภาคขนาดเล็กไม่ใหญ่มากเมื่อเทียบกับ PDADMAC โดยขนาดของอนุภาคนั้นส่งผลต่อการนำไปใช้เคลือบบนกระดาษ cellulose ซึ่งอนุภาคที่มีช่วงขนาดอนุภาคที่เหมาะสมจะทำให้สามารถเคลือบให้ผิวที่มีความเรียบและสม่ำเสมอ มีการจัดเรียงตัวที่มีผิวเรียบและสม่ำเสมอ เนื่องจากอนุภาคขนาดเล็กมีการจัดเรียงกันอย่างเหมาะสมหรือมีช่องว่างระหว่างอนุภาค (Free volume) น้อย ต่างกับอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ที่เคลือบแล้วให้ผิวที่ไม่เรียบและไม่สม่ำเสมอสามารถให้ผิวที่ไม่สม่ำเสมอ เนื่องจากแต่ละอนุภาคเมื่อผ่านการจัดเรียงตัวแล้วมีช่องว่างระหว่างอนุภาค (Free volume) มากจึงมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคน้อยสามารถหลุดออกจากกันหรือเกิดเป็นรอยแตกที่ผิวได้ง่าย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อหาสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุดของพอลิไดแอลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์-พอลิสไตรีนซัลโฟเนต (PDADMAC/PSS) โดยทำการผสมส่วนผสมในอัตราส่วนดังตารางที่ 3.1) แล้วสังเกตด้วยตาเปล่าพบอัตราส่วนมีลักษณะคล้ายคอลลอยด์ คือ อัตราส่วน PDADMAC:PSS 3:1 ที่ $ZnCl_2$ 1, 2 และ 4 ร้อยละโดยน้ำหนัก อัตราส่วน 1:1 ที่ $ZnCl_2$ 1, 2, 4, 6 และ 8 ร้อยละโดยน้ำหนัก และอัตราส่วน 1:3 ที่ $ZnCl_2$ 1 และ 2 ร้อยละโดยน้ำหนัก ส่วนที่อัตราส่วนอื่น ๆ มีการตกตะกอนอย่างชัดเจน จากนั้นนำอัตราส่วนที่มีคล้ายคอลลอยด์ไปทดสอบขนาดของอนุภาคด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของแสง (Particle Size Distribution, PSD) โดยเครื่องวัดขนาดอนุภาคและเคลือบบนกระดาษ cellulose ด้วยเทคนิคกรองดูดสุญญากาศ (Vacuum Filtration) โดยเครื่องกรองดูดสุญญากาศ พบว่าอัตราส่วน 1:3 มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 50-55 μm ในอัตราส่วน 1:1 มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 9 – 47 μm ที่ $ZnCl_2$ 1 - 6 ร้อยละโดยน้ำหนัก และที่ 8 ร้อยละโดยน้ำหนัก อยู่ที่ประมาณ 94 μm และอัตราส่วน 3:1 อยู่ในช่วง 113 – 568 μm และเมื่อนำไปเคลือบบนกระดาษ cellulose นั้นเมื่อพิจารณาด้วยสายตาเปล่าพบว่า มีเพียงอัตราส่วน 1:1 ที่ $ZnCl_2$ 1 – 6 ร้อยละโดยน้ำหนัก เท่านั้นที่สามารถเคลือบให้ผิวที่เรียบและสม่ำเสมอ ซึ่งสอดคล้องกับขนาดอนุภาคในช่วง 9 – 47 μm มีความเหมาะสมในการนำไปเคลือบ และนำแผ่นเยื่อที่ มีความเรียบและสม่ำเสมอไปทดสอบสมบัติความต้านทานของการนำผ่านของประจุ (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS) ด้วยเครื่อง Chemical Impedance Analyzer พบว่าที่อัตราส่วน 1:1 $ZnCl_2$ 1, 2, 4, และ 6 ร้อยละโดยน้ำหนัก ให้ค่าความต้านทานที่ผิวหน้าที่ประมาณ 6, 7.25, 7.9 และ 5.5 โอห์มตามลำดับ และให้ผลค่าความต้านทานในการแลกเปลี่ยนไอออนที่ 17.4, 17.75, 17.2 และ 13.2 โอห์มตามลำดับ

จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

1. อัตราส่วนของพอลิไดแอลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์-พอลิสไตรีนซัลโฟเนต ที่ประสบความสำเร็จในการเคลือบบนกระดาษกรอง คือ 1:1 ที่ปริมาณซิงค์คลอไรด์ไม่เกินร้อยละ 6 %โดยน้ำหนัก
2. ขนาดอนุภาคที่สามารถเคลือบบนกระดาษกรองได้เรียบและสม่ำเสมออยู่ที่ช่วง 9 - 47 ไมครอน
3. อัตราส่วนของพอลิไดแอลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์-พอลิสไตรีนซัลโฟเนต ที่ให้ผลทดสอบความสามารถในการนำไอออนได้ดีที่สุดคือ 1 : 1 ที่ปริมาณซิงค์คลอไรด์ ร้อยละ 6%โดยน้ำหนัก

ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าที่ 6 กรัม มีขนาดอนุภาคที่เหมาะสม มีความต้านทานที่ผิวหน้าต่ำที่สุดและมีความต้านทานในการแลกเปลี่ยนไอออนต่ำที่สุด ไอออนสามารถแพร่ผ่านจากขั้วหนึ่งไปอีกขั้วหนึ่งได้ง่าย จึงเหมาะสมในการนำไปใช้พัฒนาเป็นเยื่อแลกเปลี่ยนในแบตเตอรี่สังกะสีไอออนต่อไป ซึ่งเป็นไปในทางเดียวกันกับงานวิจัยของ Joanna Conder และคณะ.^[15] ที่ [PP-g-PLiSS] Separators และ [PP-g-PNaSS] Separators ในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน โดยทดสอบใช้เทคนิคความต้านทานการนำไอออน (Electrochemical Impedance spectroscopy – EIS) ในการวัดค่าความต้านทานการนำไอออน (Effective conductivity, σ_{eff}) และค่าความต้านทานที่ผิวหน้า (Interfacial Resistance, R_{int}) ที่เป็นสมบัติที่สำคัญของแผ่นเยื่อ (Separator) ด้วยเทคนิคนี้สามารถยืนยันการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันมากขึ้นไม่ได้ทำให้ความต้านทานที่ผิวหน้าที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดรูพรุนมากขึ้น จึงทำให้ความต้านทานที่ผิวหน้าลดลงอย่างมากแล้วทำให้การนำไอออนเกิดขึ้นได้ดีและสามารถนำมาใช้ในระดับที่ใช้งานได้จริง

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ในการเก็บรักษาแผ่นเยื่อหลังผ่านการเคลือบควรเก็บภายใต้ความชื้น เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการหดตัวแห้งหรือแตกที่ผิวหน้าของแผ่นเยื่อ และเพื่อป้องกันพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่เคลือบไปยึดติดกับพื้นผิวอื่นแล้วหลุดออก
2. การเคลือบสารคอลลอยด์ควรทำหลังจากเตรียมสารคอลลอยด์เสร็จ ไม่ควรเก็บไว้เป็นเวลานาน ไม่เช่นนั้นสารคอลลอยด์นั้นจะมีการจับตัวและตกเป็นตะกอนที่ใหญ่ขึ้น ทำให้ไม่สามารถนำมาเคลือบได้
3. ในการทดสอบวัดขนาดของอนุภาค แนะนำให้ใช้เครื่อง Ultrasonic bath ช่วยไม่ให้เกิดการเกาะกลุ่มรวมตัวกันเองก่อนการทดสอบ
4. การทำงานควรวางแผนการใช้สารเคมีให้เพียงพอ เพื่อความต่อเนื่องในการทำงานที่ดี

รายการอ้างอิง

1. ความหมายและชนิดของแบตเตอรี่. [ออนไลน์]. 2016. แหล่งที่มา: <https://solarsmileknowledge.com/battery> [21 มีนาคม 2563]
2. แบตเตอรี่. [ออนไลน์]. 2562. แหล่งที่มา: <https://th.wikipedia.org/wiki/แบตเตอรี่> [21 มีนาคม 2563]
3. ประเภทของแบตเตอรี่. [ออนไลน์]. 2563. แหล่งที่มา: <https://sites.google.com/site/gunturbo555> [21 มีนาคม 2563]
4. ตัวเก็บประจุ. [ออนไลน์]. 2560. แหล่งที่มา: www.mwit.ac.th [25 มีนาคม 2563]
5. ตัวเก็บประจุ. [ออนไลน์]. 2562. แหล่งที่มา: <https://th.wikipedia.org/wiki/ตัวเก็บประจุ> [25 มีนาคม 2563]
6. N. Zhang, F. Cheng, J. Li, L. Wan, X. Liu, F. Li, and J. Chen. Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide battery with high energy and power density. **Nature Communications**, 2017. [21 มีนาคม 2563]
7. รศ.ดร.จตุพรวุฒิกนกกาญจน์. **วัสดุพอลิเมอร์สำหรับอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน** [21 มีนาคม 2563]
8. น.ส.ณิชาธิษัณกรสุติบุตร, น.ส.ธีรนนท์สุรเจริญชัยกุล. การเตรียมพอลิเมอร์นำไฟฟ้าห่อหุ้มอนุภาคสังกะสีออกไซด์และการประยุกต์ใช้เป็นขั้วแอโนดของแบตเตอรี่สังกะสีไอออน. [21 มีนาคม 2563]
9. H. Li, C. Han, Y. Huang, Y. Huang, M. Zhu, Z. Pei, Q. Xue, Z. Wang, Z. Liu, Z. Tang, Y. Wang, F. Kang, B. Li and C. Zhi. An extremely safe and wearable solid-state zinc ion battery based on a hierarchical structured polymer electrolyte. **The Royal Society of Chemistry** 2018, 2018, 11:941-951
10. J. Ming, J. Guo, C. Xia, W. Wang, Husam N. Alshareef. **Material Science & Engineering R135**, 2019, 58-84
11. B. SU, T. Wang, Z. Wang, X. Gao, C. Gao. Preparation and performance of dynamic layer-by-layer PDADMAC/PSS nanofiltration membrane. **Journal of Membrane Science** 423-424, 2012, 324-331

12. W. Jiang, X. Xu, Y. Liu, L. Tan, F. Zhou, Z. Xu. Facile plasma treated β -MnO₂@C hybrids for durable cycling cathodes in aqueous Zn-ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds** **827**, 2020, 154 - 273
13. Y. Tang, S. Zheng, Y. Xu, X. Xiao, H. Xue, H. Pang. Advanced batteries based on manganese dioxide and its composites. **Energy storage Materials****12**, 2018 ,284-309
14. Md-Jamal Uddin, Pankaj Kumar Alabona, L. Zhang, Sung-Jin Cho. A low-cost, environment-friendly lignin-polyvinyl alcohol nanofiber separator using a water-based method for safer lithium-ion batteries. **Material Science and Engineering B.**, 2017, 84-90
15. Joanna Condera, Claire Villevieillea, Sigita Trabesingera, Petr Nováka, Lorenz Gublera, Renaud Bouchet. Electrochemical impedance spectroscopy of a Li-S battery: Part 2. Influence of separator chemistry on the lithium electrode/electrolyte interface. **Electrochimica Acta vol.255**, 2017, 379–390