



การสังเคราะห์โครงสร้างไฮบริดของเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี/ท่อนานาโน
ทินออกไซด์ เพื่อการพัฒนาแอโนดสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน
Synthesis of $\text{TiO}_2(\text{B})$ NWs/ SnO_2 NTs Hybrid Structure for Developing
Lithium Ion Battery Anode

ภาณุมาศ ชูพูล
Parnumart Choopool

วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษิตตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
A Thesis Submitted in Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Doctor of Philosophy in Materials Engineering
Prince of Songkla University

2566

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



การสังเคราะห์โครงสร้างไฮบริดของเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี/ท่อนานาโน
ทินออกไซด์ เพื่อการพัฒนาแอโนดสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน
Synthesis of $\text{TiO}_2(\text{B})$ NWs/ SnO_2 NTs Hybrid Structure for Developing
Lithium Ion Battery Anode

ภาณุมาศ ชูพูล
Parnumart Choopool

วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษิตตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
A Thesis Submitted in Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Doctor of Philosophy in Materials Engineering
Prince of Songkla University
2566
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์โครงสร้างไฮบริดของเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปี/
ท่อนาโนทिनออกไซด์ เพื่อการพัฒนาแอโนดสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน

ผู้เขียน นายภาณุมาศ ชูพูล

สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิษณุ ราชเพ็ชร)

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วีระชัย แสงฉาย)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิษณุ ราชเพ็ชร)

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร. มัทนา ชังคะมโน)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. มัทนา ชังคะมโน)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มนตรี เลื่องชวนนท์)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำหรับ
การศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เกกิง วงศ์ศิริโชติ)
รักษาการแทนคณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิษณุ ราชเพ็ชร)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลงชื่อ

(รองศาสตราจารย์ ดร. มัทนา ชังคะมโน)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ลงชื่อ

(นายภาณุมาศ ชูพูล)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ

(นายภาณุมาศ ชูพูล)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์โครงสร้างไฮบริดของเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปี/ท่อนาโนทินออกไซด์ เพื่อการพัฒนาแอโนดสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน
ผู้เขียน	นายภาณุมาศ ชูพูล
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุ
ปีการศึกษา	2565

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์แมงกานีสออกไซด์ วัสดุผสมอนุภาคนาโนทินออกไซด์บนเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ การสังเคราะห์วัสดุผสมโครงสร้างไฮบริดของเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปี/ท่อนาโนทินออกไซด์เจือธาตุอิตเทรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล สามารถสังเคราะห์แมงกานีสออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นเส้นลวดที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับนาโนเมตรโดยมีขนาดประมาณ 74.6 nm วัสดุผสมอนุภาคนาโนทินออกไซด์บนเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ด้วยทินคลอไรด์ โดยพบอนุภาคนาโนทินออกไซด์เกาะทั่วทั้งแมงกานีสออกไซด์ มีลักษณะเป็นเส้นสั้นที่มีความขรุขระและไม่เรียบ เมื่อนำวัสดุผสมดังกล่าวรีดิวซ์ด้วยกรดออกซาลิกเพื่อกำจัดแกนกลาง คือ เส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ สามารถกำจัดแมงกานีสออกไซด์ออกเหลือเพียงแต่เปลือกหุ้มที่เป็นอนุภาคนาโนทินออกไซด์ซึ่งเกิดจากการเกาะกันเป็นท่อที่มีขนาดนาโน โดยเมื่อปริมาณสารตั้งต้นให้ออออนทิน (Sn^{2+}) ลดลง ท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคนาโนทินออกไซด์ลดลง ทำให้พื้นที่ผิวของท่อนาโนเพิ่มขึ้น ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ปริมาณทินคลอไรด์ที่ลดลงมีผลต่อปฏิกิริยาการประจุและคายประจุของไอออนลิเทียมในปฏิกิริยาการประจุและคายประจุไอออนลิเทียม (Li^+) ดีที่สุด และส่งผลให้สัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนสูงขึ้น

การศึกษาลักษณะสัญญาณวิทยาของวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีกับท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 2:1 และ 1:1 โดยน้ำหนัก เลือกใช้ท่อนาโนทินออกไซด์ที่มีผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่ดีที่สุด คือ S4 (0.10 g) การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลจะทำให้ท่อนาโนทินออกไซด์ที่มีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนกระจายทั่วทั้งวัสดุผสม กราฟ XRD ในตำแหน่ง 2θ ที่ช่วง 10-40 องศา พบการเลือนของกราฟที่ 14.2 องศา และ 25.0 องศา ส่วนความเข้มของกราฟที่บ่งบอกถึงโครงสร้างทินออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ ที่ 26.6 องศา มีความสูงลดลง เนื่องจากอะตอมอิตเทรียม (Y^{3+}) แทรกในโครงผลึก สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุผสมด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี อัตราส่วนทินออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นทำให้ความเข้มกราฟออกซิเดชันเพิ่มขึ้น และรีดักชันต่ำลง และสูงขึ้นจากเดิมประมาณ 6.6 เท่า เมื่อทดสอบจำนวนรอบ 25 รอบ ตำแหน่งกราฟออกซิเดชันเพิ่มมากขึ้นและรีดักชันลดต่ำลงอย่างมาก ซึ่งมีความมากกว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนมากกว่าขั้วไฟฟ้าเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีแต่เพียงอย่างเดียว

การศึกษสมบัติวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีกับท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุอิตเทรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลอัตราส่วนเทียบกับ

ไทเทเนียมที่แตกต่างกัน คือ 0 ถึง 1 %mole การเจือธาตุดังกล่าวมีอิทธิพลต่อสมบัติของขั้วไฟฟ้าวัสดุผสม ธาตุออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ตำแหน่งกราฟออกไซด์เด่นชัดขึ้น และมีค่าสูงสุดที่อัตราส่วนธาตุออกไซด์ 0.5 %mole เมื่อทดสอบจำนวนรอบเพิ่มขึ้นตำแหน่งกราฟออกไซด์เด่นชัดมากขึ้น และรีดักชันเลื่อนต่ำลง เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้เพิ่มมากขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (TS11) เจือด้วยธาตุออกไซด์ ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนในขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมดังกล่าวเพิ่มขึ้น 13 เท่า เปรียบเทียบกับวัสดุผสมที่ไม่เจือ โดยวัสดุผสมเจือธาตุออกไซด์ 0.5 %mole (TSY1150) มีค่าสูงสุด และลดลงเมื่อเจือออกไซด์เพิ่มขึ้นมากขึ้น การทดสอบอิมพีแดนซ์ขั้วแอโนดวัสดุผสมอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุออกไซด์ ทำให้ค่าความต้านทานเซลล์รวมและความต้านทานการประจุที่ลดลงกว่าวัสดุผสมที่ไม่เจือ ในขณะที่การทดสอบการประจุและคายประจุในเซลล์แบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วแอโนดวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีกับท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุออกไซด์ เปรียบเทียบกับวัสดุผสมที่ไม่เจือ การเจือธาตุออกไซด์ทำให้แบตเตอรี่มีความจุเพิ่มขึ้น และมากกว่าวัสดุผสมที่ไม่เจือ ความจุของแบตเตอรี่คงเหลือจากการคายประจุเพิ่มขึ้นและเมื่อทดสอบจำนวน 50 รอบ มีความจุจำเพาะของการคายประจุลดลงคงเหลือ 27.7 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งผลการศึกษาจะช่วยในการพัฒนาวัสดุเซลล์พลังงานต่อไปในอนาคต

Thesis Title	Synthesis of $\text{TiO}_2(\text{B})$ NWs/ SnO_2 NTs Hybrid Structure for Developing Lithium Ion Battery Anode
Author	Mr. Parnumart Choopool
Major Program	Materials Engineering
Academic Year	2022

Abstract

Manganese oxide (MnO_2), Tin oxide on Manganese oxide nanowires. Synthesis of hybrid structural composites of Titanium dioxide phase B nanowires ($\text{TiO}_2(\text{B})$) and Tin oxide nanotubes (SnO_2) was prepared by using hydrothermal method. Manganese oxide can be synthesized as a nanowire with a diameter of about 74.6 nm. Tin oxide nanoparticles were coated on manganese oxide nanowires by using Tin chloride. Tin oxide particles were found throughout on a short nanowire with roughness surface. The composite powder was reduced with oxalic acid to remove the manganese oxide nanowires core. It can be removed, only the tin oxide nanoparticle was formed to the nanotube by agglomeration. When the amount of precursor for Tin ion (Sn^{2+}) was reduced, the synthesized nanotubes had the size of tin oxide nanoparticles decrease cause of improvement of the surface area of the nanotubes. Results of the study of cyclic voltammetry technique show that the reduction of Tin chloride content affects the charge and discharge reactions of Lithium ions (Li^+) in the reaction. It has the best charging and discharging reactions cause of the rise of ion diffusion coefficient.

The morphology of $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanowire and SnO_2 nanotubes with ratio of 2:1 and 1:1 by weight which the best electrochemical properties, S4 (0.10 g) nanotubes were selected. Hydrothermal synthesis disperses the agglomerated nanotubes in the composite. XRD curves at the 2θ position at the range of 10-40 degrees were found to shift at $2\theta=14.2$ and 25.0 degrees while the height at $2\theta=26.6$ degrees decreased due to the insertion of Yttrium atom (Y^{3+}). Electrochemical properties of composites by cyclic voltammetry technique displayed increases the intensity of the oxidation curve when Yttrium ratio increases and lowers reduction by 1.3 times after 25 cycles which the oxidation peaks was strongly increased, the reduction peaks was reduced and the diffusion coefficient better than the pure $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanowire electrode.

Electrochemical properties of $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanowire and tin oxide nanotubes composite materials with 1:1 doped with Yttrium at the different ratio from 0 to 1

%mole displayed the influence of dopants on their properties that high the oxidation curve position which Yttrium was at 0.5 %mole has the highest electrochemical properties analyzed by using the cyclic voltammetry technique. At the 25 cycle testing, the oxidation curve position increased and reduction decreased due to increased reversibility reaction. The 0.5 %mole Yttrium (TSY1150) had a high diffusion coefficient 13 times approximately compared with undoped composite materials but it decreased when the dopant was increased. Impedance measurement of 1:1 by weight composite material doped Yttrium resulted in lower total cell resistance and charge resistance than undoped materials. While charging and discharging tests of battery cells using composite material as an anode, $\text{TiO}_2(\text{B})$ and SnO_2 at a ratio of 1:1 by weight doped with Yttrium, were fabricated and compared to undiluted composites. The addition of elemental atom increased the battery capacity which more than undoped composites materials. The capacity of the battery after 50 cycles was decreased which the capacity retention was reduced to 27.7 percent. The results of the study will help to the development of the power cell materials in the future.

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนใคร่ขอขอบพระคุณ ผศ. ดร.วิษณุ ราชเพ็ชร ประธานกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ. ดร. วีระชัย แสงฉาย ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รศ. ดร. มัทนา ชังคมโณ และ ผศ. ดร. มนตรี เลื่องชวนนท์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้เสียสละเวลาอันมีค่ายิ่งในการให้คำแนะนำที่ดีเสมอมา ตลอดจนช่วยตรวจสอบวิทยานิพนธ์ และให้ข้อเสนอแนะเพิ่มเติมในการสอบสัมภาษณ์ปากเปล่าขั้นสุดท้ายเพื่อความถูกต้องและสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ รศ. ดร. เล็ก สีคง รศ. กัลยาณี คุปตานนท์ และคณาจารย์ทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชา การคอยให้คำปรึกษาและแนะนำ ตลอดจนเป็นแบบอย่างในการนำวิชาความรู้ไปใช้ในการดำเนินชีวิตต่อไป

ขอขอบคุณ นางสาวอักษรา วงศ์สุวรรณ ที่เป็นกำลังใจ ช่วยเหลือ แนะนำ และที่ปรึกษาที่ดีในทุกโอกาส

ขอขอบพระคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่สนับสนุนงบประมาณในการทำวิจัย บัณฑิตวิทยาลัย คณะวิศวกรรมศาสตร์ และบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่จัดสรรงบประมาณอุดหนุนบางส่วนในการทำวิจัยครั้งนี้

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ ผศ. ดร. พิพัฒน์ ชูโต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์กายภาพ และ ผศ. ดร. วรากร ลิ้มบุตร สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่เอื้อเฟื้ออุปกรณ์และเครื่องมือทดสอบ และเจ้าหน้าที่ของสาขาวิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความร่วมมือ และคำปรึกษาต่าง ๆ เป็นอย่างดี รวมทั้งบุคคลท่านอื่น ๆ ที่ไม่สามารถเอ่ยนามไว้ในนี้ได้ทั้งหมด ที่สนับสนุน เสียสละเวลากำลังกายและให้กำลังใจผู้วิจัยมาโดยตลอด

ผู้วิจัยขออุทิศคุณค่าและประโยชน์อันพึงมีจากการทำวิทยานิพนธ์นี้ แต่บุพการี ผู้มีพระคุณ ซึ่งเป็นผู้คอยให้กำลังใจและให้คำปรึกษามาตลอดจนการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์

ภาณุมาศ ชูพูล

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ.....	(5)
Abstract.....	(7)
กิตติกรรมประกาศ.....	(9)
สารบัญ.....	(10)
รายการรูป.....	(14)
รายการตาราง.....	(19)
สัญลักษณ์ คำย่อ และตัวย่อ.....	(20)
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของหัวข้อวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎี หลักการ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน.....	4
2.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี (Titanium dioxide, TiO ₂ (B)).....	8
2.3 ทินออกไซด์ (Tin oxide, SnO ₂).....	11
2.4 การเพิ่มสมบัติวัสดุนาโนด้วยธาตุแรเอิร์ท (Rare earth).....	13
2.5 กระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์และทินออกไซด์.....	14
2.6 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical properties).....	18
2.7 ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่.....	25
2.8 อินเตอร์เฟสระหว่างของแข็งและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Solid-electrolyte-interphase, SEI).....	28
บทที่ 3 วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีดำเนินการวิจัย.....	32
3.1 วิธีดำเนินการวิจัย.....	32
3.2 อุปกรณ์และสารเคมี.....	33

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3 วิธีการวิจัย.....	34
3.4 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ.....	35
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	42
4.1 การศึกษาโครงสร้างเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เฟสปี และท่อ นาโนทินออกไซด์.....	42
4.2 การวิเคราะห์รูปร่างเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ ท่อนาโนทินออกไซด์ และเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปี.....	46
4.3 ผลการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุด้วยเทคนิค BET.....	47
4.4 ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีของ ขั้วไฟฟ้าท่อนาโนทินออกไซด์.....	49
4.5 การศึกษาโครงสร้างวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและ ท่อนาโนทินออกไซด์เจือด้วยธาตุอิตรียม.....	50
4.6 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียม ไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทินออกไซด์.....	53
4.7 การศึกษาโครงสร้างวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและ ท่อนาโนทินออกไซด์.....	57
4.8 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียม ไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทินออกไซด์เจือด้วยธาตุอิตรียม.....	58
4.9 การทดสอบอิมพีแดนซ์ของแบตเตอรี่.....	64
4.10 การทดสอบสมบัติการประจุและคายประจุของแบตเตอรี่.....	66
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ.....	69
บรรณานุกรม.....	72
ภาคผนวก.....	81
ประวัติผู้เขียน.....	98

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 ส่วนแบ่งการตลาดและการขายรถยนต์ไฟฟ้าทั่วโลก ปี ค.ศ. 2010-2021.....	2
1.2 ตัวถังรถยนต์ไฟฟ้า Tesla model S และแบตเตอรี่ลิเธียมไอออน.....	3
2.1 กระบวนการรับ-ส่งไอออนลิเธียมในกระบวนการประจุและคายประจุของแบตเตอรี่ ลิเธียมไอออน.....	5
2.2 การแทรกของไอออนลิเธียมในโครงสร้าง (a) กราไฟต์ (b) ลิเธียมไทเทเนียม ออกไซด์ และ (c) ซิลิกา และ (d) เปรียบเทียบการประจุและคายประจุไฟฟ้าของ ขั้วแอโนดที่แตกต่างกัน คือ ลิเธียมไทเทเนียมออกไซด์ โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ และ กราไฟต์ โดยใช้ลิเธียมโคบอลต์ไดออกไซด์เป็นแคโทด.....	7
2.3 หน่วยเซลล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและตำแหน่งที่เกิดการแทรกของไอออน ลิเธียม (อะตอม C).....	9
2.4 เปรียบเทียบการประจุและคายประจุของไอออนลิเธียม (a) ท่อนาโนไทเทเนียม ไดออกไซด์เฟสบีที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (b) ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟส บีที่มีรูปร่างแตกต่างกัน คือ อนุภาคนาโน (เส้นสีเขียว) และแผ่นที่มีขนาดนาโน (เส้นสีดำ) และ (c) ความจุของท่อนาโนทินออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นท่อนาโน และ อนุภาคนาโน ต่รอบการใช้งานที่เปลี่ยนแปลงไป.....	10
2.5 กระบวนการเกิดแผ่นนาโนและท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี ไฮโดรเทอร์มอล.....	16
2.6 ปัจจัยของสารตั้งต้น อุณหภูมิ และความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ใน กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลอิทธิพลต่อรูปร่างไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้.....	17
2.7 การทดสอบไซคลิกโวลแทมเมตริกแบบเซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (Three-electrode electrochemical cell).....	18
2.8 (a) ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ณ เวลาต่าง ๆ และ (b) ผลการวิเคราะห์ไซคลิกโวลแทม เมตริก.....	20
2.9 แบบของชั้นประจุสองชั้น (a) Helmholtz (b) Gouy Chapman และ (c) Stern model (x คือ ระยะห่างจากผิวขั้วไฟฟ้า).....	21
2.10 กราฟไนควิสต์พล็อต (Nyquist plot) อธิบายลักษณะแบตเตอรี่ลิเธียมไอออน ในช่วงความถี่ต่าง ๆ.....	22

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.11 กราฟในควิสต์และแบบจำลองวงจร (a) วงจร RC แบบอนุกรม (Parallel R-C circuit) (b) วงจรสมมูลแรนเดิลล์อย่างง่าย (Simplified Randles equivalent circuit) (c) วงจร สมมูลแบบแรนเดิลล์ (Randles equivalent circuit) และ (d) วงจรครึ่งเซลล์ของแบตเตอรี่ลิเทียม (C คือ ตัวเก็บประจุ CPE_{SEI} และ R_{SEI} คือ ตัวเก็บประจุ และความต้านทานชั้นอินเตอร์เฟส).....	24
2.12 อิทธิพลของอัตราการคายประจุของแบตเตอรี่ หรือ C rate ที่แตกต่างกัน ต่อเวลาการคายประจุของแบตเตอรี่แบบตะกั่วกรด (Lead acid battery).....	25
2.13 รอบการใช้งานของแบตเตอรี่แบบตะกั่วกรดที่ค่าความลึกของการคายประจุแตกต่างกัน.....	26
2.14 ค่าความจุของแบตเตอรี่ลิเทียมฟอสเฟตที่อุณหภูมิการใช้งานแตกต่างกัน.....	27
2.15 การคายประจุเองของแบตเตอรี่โดยอิทธิพลของ (a) เวลา และ (b) อุณหภูมิ.....	28
2.16 กระบวนการสร้าง SEI บริเวณแอโนด แสดง (a) ชั้นกราฟีนที่ล้อมรอบด้วยเกลืออิเล็กโทรไลต์และตัวทำละลายที่สูงกว่า 1.4 V vs Li/Li ⁺ (b) โพรพิลีนคาร์บอนेट (PC) การแทรกสอดด้วยลิเทียมไอออนในชั้นกราฟีนทำให้เกิดการปลดปล่อยที่ต่ำกว่า 0.9 V vs Li/Li ⁺ และ (c) การก่อตัว SEI ที่เสถียรในอิเล็กโทรไลต์ที่มีเอทิลีนคาร์บอนेट (EC) ต่ำกว่า 0.9 V vs Li/Li ⁺ ; ด้านระนาบที่มี SEI ที่บางกว่า และด้านขอบที่มี SEI ที่หนากว่า และ (d) การวิเคราะห์ EDX บนกราฟิตพบธาตุฟลูออรีน (F) และฟอสเฟส (P).....	30
2.17 กระบวนการสร้างฟิล์ม SEI เป็นไปตามกลไกการรวมตัวใกล้พื้นผิว สารประกอบอิเล็กโทรไลต์ที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันซึ่งมีความสามารถในการละลายในอิเล็กโทรไลต์ต่ำถูกดูดซับในอิเล็กโทรไลต์ได้ใกล้ ๆ พื้นผิวของขั้วไฟฟ้า เกิดการรวมตัวกันแล้วสะสมบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าเพื่อให้เกิดชั้น SEI สมบูรณ์.....	31
2.18 กลไกความเสียหายทางกลของ SEI บนวัสดุแอโนดที่แตกต่างกัน (a) กราไฟต์ (b) โลหะ และ (c) โลหะลิเทียม.....	31
3.1 กล้องควบคุมบรรยากาศอาร์กอนสำหรับเตรียมเซลล์แบตเตอรี่ ต่อเข้ากับเครื่องวัดปริมาณออกซิเจน Zirconia O ₂ analyzer ที่มีระบบดูดอากาศ.....	39
3.2 (a) และ (b) ส่วนประกอบเซลล์แบตเตอรี่ลิเทียม และ (c) ขั้วแอโนดจากวัสดุผสมเคลือบบนแผ่นทองแดง.....	40
3.3 การทดสอบไซคลิกโวลเทมเมตรี.....	41

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.1 XRD (a) เส้นลวดนาโนแมงกานีสไดออกไซด์เฟสบี อนุภาคนาโนทินออกไซด์เกาะบนเส้นลวดนาโนแมงกานีสไดออกไซด์ ที่ปริมาณ ทินคลอไรด์ (b) 0.30, (c) 0.15 และ (d) 0.10 g.....	43
4.2 แบบจำลองการสังเคราะห์ท่อนาโนทินออกไซด์.....	43
4.3 XRD (a) เส้นลวดนาโนแมงกานีสไดออกไซด์ ท่อนาโนทินออกไซด์ที่เกิดจากการรีดิวซ์วัสดุผสมอนุภาคนาโนทินออกไซด์บนเส้นลวดนาโนแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกรดออกซาลิก ปริมาณ ทินคลอไรด์ แตกต่างกัน คือ (b) 0.30, (c) 0.15, (d) 0.10, (e) 0.05 g และ (f) เส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี.....	45
4.4 FESEM (a) เส้นลวดนาโนแมงกานีสไดออกไซด์ (b) เส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี และอนุภาคนาโนทินออกไซด์เกาะบนเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ที่ปริมาณทินคลอไรด์ (c) 0.30 และ (d) 0.15 g.....	47
4.5 TEM ท่อนาโนทินออกไซด์สังเคราะห์ที่ปริมาณทินคลอไรด์ แตกต่างกัน คือ (a) 0.30, (b) 0.15, (c) 0.10 และ (c) 0.05 g.....	48
4.6 พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุด้วยเทคนิค BET ของท่อนาโนทินออกไซด์สังเคราะห์ด้วยทินคลอไรด์ปริมาณ 0.10 (S4), 0.15 (S3), 0.20 (S2) และ 0.30 (S1) g ตามลำดับ.....	48
4.7 ผลไซคลิกโวลแทมเมตริกทดสอบที่ความเร็ว 0.1 V/s ของท่อนาโนทินออกไซด์สังเคราะห์ด้วยทินคลอไรด์ ปริมาณ 0.10 (S4) และ 0.30 (S1) g ตามลำดับ.....	49
4.8 XRD ของเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี (a) วัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (b) และวัสดุผสมเจือด้วยอิตเทรียมที่สัดส่วนต่าง ๆ กัน คือ 0.25 (c), 0.5 (d) และ 1 (e) %mole.....	51
4.9 XRD ขยายช่วง 10-40 องศา ของเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี (a) วัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (b) และวัสดุผสมเจือด้วยอิตเทรียมที่สัดส่วนต่าง ๆ กัน คือ 0.25 (c), 0.5 (d) และ 1 (e) %mole.....	52
4.10 ผลการทดสอบหาธาตุอิตเทรียมด้วยวิธี ICP-OES ในวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 เจือด้วยอิตเทรียมที่ 0.5 (a), และ 1 (b) %mole.....	53

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.11 ผลการทดสอบเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตทรี (CV) รอบที่ 25 ของขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 2:1 (TS21) และ 1:1 (TS11) โดยน้ำหนัก (a) เส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปี (T) และท่อนาโนทिनออกไซด์ (S) (b).....	55
4.12 ผลไซคลิกโวลเทมเมตทรี 25 รอบ ทดสอบที่ความเร็ว 0.05 V/s ของขั้วไฟฟ้าเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปี (T) และท่อนาโนทिनออกไซด์ (S).....	56
4.13 ผลไซคลิกโวลเทมเมตทรี 25 รอบ ทดสอบที่ความเร็ว 0.05 V/s ของขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (TS11).....	57
4.14 (a) และ (b) FESEM วัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีผสมท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือด้วยอิตเทรียม 0.5 %mole, (c) FESEM ท่อนาโนทिनออกไซด์ และ (d) TEM ท่อนาโนทिनออกไซด์.....	58
4.15 ผลการทดสอบเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตทรี (CV) รอบที่ 25 ขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปี (T), ขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (TS11) เจือฮาตุอิตเทรียมที่อัตราส่วนแตกต่างกัน คือ 0.25 (TSY1125), 0.50 (TSY1150) และ 1 (TSY111) %mole.....	59
4.16 ผลการทดสอบเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตทรี (CV) รอบที่ 25 ขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก เจือฮาตุอิตเทรียม 0.50 (TSY2150) และ 1 (TSY211) %mole และขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือฮาตุอิตเทรียม 0.50 (TSY2150) %mole.....	60
4.17 ผลการทดสอบเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตทรี (CV) 25 รอบ ความเร็วการทดสอบ 0.05 V/s ขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเจือฮาตุอิตเทรียม 0.50 %mole อัตราส่วนเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์ (a) 2:1 (TSY2150) และ (b) 1:1 (TSY1150) โดยน้ำหนัก.....	61

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.18 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออน (D_0) ขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปี (T) และวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (TS11), วัสดุผสมเจือด้วยธาตุอิตเทรียมที่สัดส่วนต่าง ๆ กัน คือ 0.25 (TSY1125), 0.5 (TSY1150) และ 1 (TSY111) %mole.....	63
4.19 (a) กราฟในควิสต์พล็อตของแบตเตอรี่ที่มีขั้วแอโนดวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ที่เจือธาตุอิตเทรียม 0-1 %mole ทดสอบที่ความถี่ 0.1 ถึง 10^5 Hz (b) แบบจำลองวงจรจากกราฟในควิสต์พล็อตของวัสดุผสมอัตราส่วน 1:1 (TS11) และ (c) วัสดุผสมอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุอิตเทรียม 0.50 %mole (TSSY1150).....	65
4.20 กราฟประจุ-คายประจุของแบตเตอรี่ที่มีขั้วแอโนดวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ที่เจือธาตุอิตเทรียม 0.5 %mole ทดสอบรอบที่ 1 (เส้นทึบ) และรอบที่ 3 (เส้นประ) ใช้ขั้วแอโนด ที่กระแสไฟฟ้า 1 mA.....	66
4.21 (a) ค่าความจุการคายประจุจำเพาะ (Specific discharge capacity) และ (b) ค่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ (Capacity retention, %CR) ของแบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วแอโนดวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมเจือธาตุอิตเทรียม 0.5 %mole (TSY1150) ทำการทดสอบ 50 รอบ.....	68

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 รายละเอียดสัญลักษณ์ของตัวอย่าง.....	35
4.1 สมบัติของเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปี เส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์และท่อนาโนทिनออกไซด์.....	44
4.2 แลกทิจพารามิเตอร์ และขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์และทินออกไซด์ในวัสดุผสมเจือฮาตุอิตเทรียม.....	52
4.3 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออน (D_0) จากผลการทดสอบไซคลิกโวลเทมเมตทรีของขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์เจือฮาตุอิตเทรียมที่สัดส่วนวัสดุผสมแตกต่างกัน.....	62
4.4 ค่าความต้านทานเซลล์รวม (R_s) ความต้านทานการเคลื่อนที่ไอออน (R_{ct}) และความจุการเคลื่อนที่ไอออน (C_{CT}) วัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ที่เจือฮาตุอิตเทรียมที่แตกต่างกัน.....	65

สัญลักษณ์ ค่าย่อ และตัวย่อ

H_2SO_4	กรดซัลฟิวริก
$H_2C_2O_4$	กรดออกซาลิก
I	กระแสไฟฟ้า (A)
kWh	กิโลวัตต์ชั่วโมง
CuO	คิวปริกออกไซด์
R	ความต้านทาน (Ω)
ω	ความถี่เชิงมุมต่อวินาที
f	ความถี่ (Hz)
θ	ความต่างเฟส (rad)
λ	ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (nm)
C_0	ความเข้มข้นของไอออนลิเทียม ($mole/cm^3$)
R_s	ความต้านทานเซลล์รวม
R_{CT}	ความต้านทานการประจุ และความต้านทานการรวมตัว
CR	ความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ (Capacity retention, %)
C_{eff}	ค่าการเก็บประจุที่มีประสิทธิภาพจริง
DoD	ค่าความลึกของการคายประจุ (Depth of discharge)
LIBs	แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (Lithium-Ion Batteries)
cm^2/s	ตารางเซนติเมตรต่อวินาที
Li^+	ไอออนลิเทียม
FESEM	Field Emission Scanning electron microscopy
$Li_4Ti_5O_{12}$	ลิเทียมไทเทเนียมออกไซด์
$LiCoO_2$	ลิเทียมโคบอลต์ไดออกไซด์
Li_2CO_3	ลิเทียมคาร์บอเนต
$LiNiO_2$	ลิเทียมนิกเคิลไดออกไซด์
$LiMnO_2$	ลิเทียมแมงกานีสไดออกไซด์
$LiPF_6$	ลิเทียมเฮกซะฟลูออโรโรฟอสเฟต
PVDF	โพลีไวนิลลิดีน ฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride)
SnO_2	ทินออกไซด์
TiO_2	ไทเทเนียมไดออกไซด์
$TiO_2(B)$	ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี (Titanium dioxide phase B)
CNTs	ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube)
TEM	Transmittance electron microscopy
mAh/g	มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม

สัญลักษณ์ คำย่อ และตัวย่อ (ต่อ)

mA	มิลลิแอมแปร์
m ² /g	ตารางเมตรต่อกรัม
A	พื้นที่ผิวของตัวอย่าง (cm ²)
nm	นาโนเมตร
RGO	รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์
OCV	แรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด (Open circuit voltage)
MoS ₂	และโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์
Si	ซิลิกอน
Sn	ดีบุก
Ge	เจอร์เมเนียม
D ₀	สัมประสิทธิ์การแพร่ไอออน
Al	อะลูมิเนียม
EC/DEC	เอทิลีนคาร์บอนเนต/ไดเอทิลีนคาร์บอนเนต (1:1 v/v)
SEI	อินเตอร์เฟซระหว่างของแข็งและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Solid-electrolyte interphase)
XRD	X-ray Diffractometer
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
DMF	ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ (N, N-Dimethylformamide)
TiO ₂ P25	อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์
Y(NO ₃) ₃	อิตเทรียมไนเตรท
Z	อิมพีแดนซ์
-Z''	อิมพีแดนซ์ส่วนจินตภาพ
Z'	อิมพีแดนซ์ส่วนจริง
v	อัตราเร็วการทดสอบ (V/s)
C rate	อัตราการประจุและการคายประจุของแบตเตอรี่
Å	อังสตรอม
Ah	แอมแปร์ชั่วโมง
EDX	Energy dispersive x-ray spectrometer
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer
β	Line width at half maximum height (red)

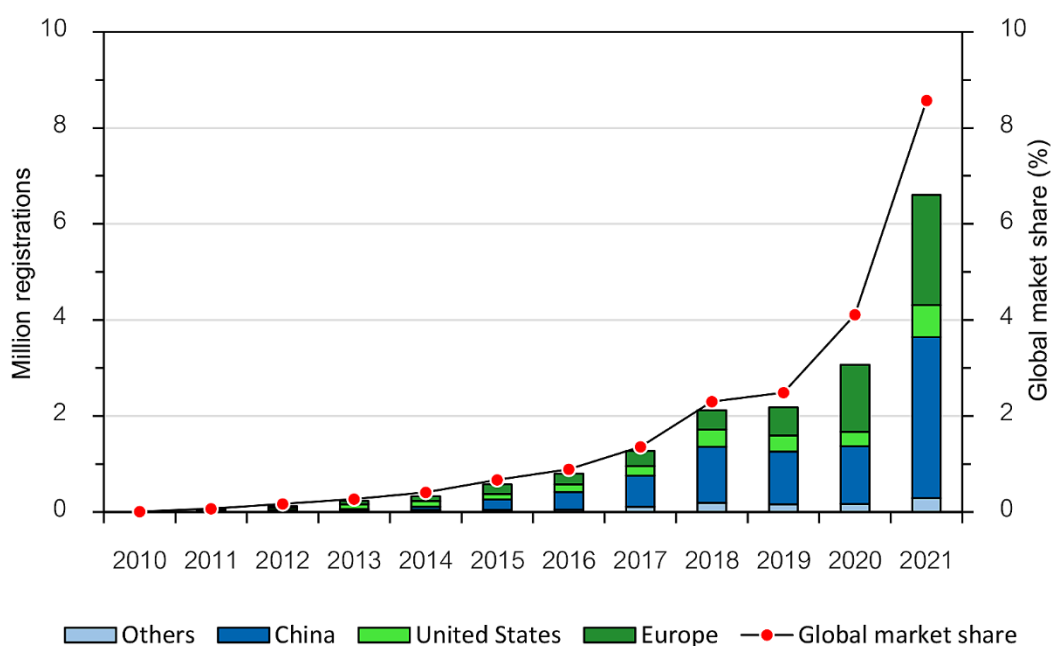
บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของหัวข้อวิจัย

น้ำมันและก๊าซธรรมชาติเป็นทรัพยากรธรรมชาติชนิดหนึ่งที่มีอยู่อย่างจำกัด ซึ่งใช้แล้วหมดไป ในขณะที่โลกยุคปัจจุบันทุกกิจกรรมมีส่วนใช้ทรัพยากรชนิดนี้เป็นปริมาณมาก เช่น อุตสาหกรรม และการผลิตไฟฟ้า เป็นต้น ซึ่งการดำรงชีวิตประจำวันก็ล้วนแล้วแต่ต้องใช้ไฟฟ้า เช่น แสงสว่าง โทรศัพทเคลื่อนที่ คอมพิวเตอร์ และอุปกรณ์ควบคุมระยะไกลต่าง ๆ เป็นต้น ส่งผลให้มีการใช้น้ำมันและก๊าซธรรมชาติเพิ่มสูงขึ้นทุกปี ซึ่งรายงานการไฟฟ้าฝ่ายผลิต พบว่าความต้องการใช้ไฟฟ้าภายในประเทศไทยเพิ่มสูงขึ้นทุกปี โดยในเดือน เมษายน พ.ศ. 2564 มีความต้องการใช้ไฟฟ้าสูงถึง 30,135.3 MW ซึ่งเชื้อเพลิงที่ใช้ในการผลิตไฟฟ้ามาจากก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน และพลังงานหมุนเวียน เช่น พลังงานน้ำ พลังงานลม เป็นต้น ในเดือนมกราคมถึงสิงหาคม พ.ศ. 2564 ร้อยละ 57.5, 23.2 และ 17.6 ตามลำดับ ในขณะที่การซื้อพลังงานไฟฟ้าจากเอกชนในเดือนสิงหาคม พ.ศ. 2564 สูงถึง ร้อยละ 72.3 หรือประมาณ 12,056.8 MWh [1] รวมถึงน้ำมันและก๊าซธรรมชาติที่ประเทศไทยนำเข้ามาเพื่อผลิตไฟฟ้าก็มียอดราคาแพงมากขึ้น ดังนั้นค่าใช้จ่ายเพื่อผลิตไฟฟ้าและราคาไฟฟ้าจึงสูงขึ้น ส่งผลทำให้ต้นทุน เช่น ราคาสินค้าเพิ่มสูงขึ้น และยังทำให้ค่าใช้จ่ายในภาคครัวเรือนสูงขึ้น เป็นต้น ดังนั้นการใช้พลังงานทางเลือกและพลังงานหมุนเวียนต่าง ๆ เช่น พลังงานน้ำ พลังงานลม พลังงานจากความร้อนใต้พิภพ และพลังงานแสงอาทิตย์ เป็นต้น เพื่อทดแทนทรัพยากรที่กำลังจะหมดไปในอนาคตอันใกล้จึงเป็นสิ่งสำคัญ ซึ่งนักพัฒนาได้เล็งเห็นความสำคัญด้านพลังงานดังกล่าว ทำให้การออกแบบยานพาหนะรุ่นใหม่ จึงใช้พลังงานไฟฟ้าทดแทนการใช้ใช้น้ำมันและก๊าซธรรมชาติมากขึ้น ซึ่งยานพาหนะเหล่านี้จำเป็นต้องมีแหล่งกักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพด้วยกันทั้งสิ้น แต่แบตเตอรี่ที่ใช้อยู่ในปัจจุบันยังมีขนาดใหญ่เทียบกับความจุ ทำให้รถยนต์มีน้ำหนักบรรทุกเพิ่มขึ้น ในขณะที่แบตเตอรี่ที่มีความจุและมีประสิทธิภาพไม่สูง เกิดการสูญเสียพลังงานไปในระหว่างการประจุไฟ (Charge) ดังนั้นการพัฒนาแบตเตอรี่ที่น้ำหนักเบา กักเก็บพลังงานไฟฟ้าสูง และไม่สูญเสียกำลังไฟระหว่างกักเก็บจึงเป็นงานวิจัยที่มีความน่าสนใจที่สามารถพัฒนาต่อไปได้ในอนาคต แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (Lithium-Ion batteries, LIBs) เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานที่มีประสิทธิภาพสูงกว่าแบตเตอรี่ทั่วไป เนื่องจากสมบัติที่มีน้ำหนักเบา สามารถกักเก็บพลังงานได้ปริมาณมากและประจุไฟใหม่ได้อย่างรวดเร็ว อายุการใช้งานนาน แบตเตอรี่ที่หมดอายุการใช้งานแล้วจะไม่เป็นมลพิษและไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม เนื่องจากไม่มีสารเคมีอันตราย เช่น โลหะหนักจำพวกตะกั่ว (Pb) และแคดเมียม (Cd) เป็นต้น ปริมาณการใช้แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนในด้านต่าง ๆ [2] จะเห็นได้ว่าแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนส่วนใหญ่จะใช้กับโทรศัพทเคลื่อนที่จำนวนมาก ในขณะที่ยานพาหนะที่ขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างมาก ซึ่งการคาดการณ์การจำหน่ายและส่วนแบ่งการตลาดรถยนต์ไฟฟ้าปี ค.ศ. 2010-2021 [3] รูปที่ 1.1 จะสังเกตเห็นได้ว่าปริมาณความต้องการรถยนต์ไฟฟ้ามากขึ้น โดยทั่วโลกให้ความสนใจรถยนต์ไฟฟ้าในสัดส่วนที่เพิ่มสูงขึ้นทุกปี และรถยนต์ไฟฟ้ามีส่วนแบ่งทางการตลาดเพิ่มขึ้นอีกด้วย นั่นคือจะต้องผลิตแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนสำหรับรถไฟฟ้าเป็นจำนวนมากขึ้น เพื่อรองรับความต้องการใช้

รถยนต์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น แต่ในปัจจุบันความจุของแบตเตอรี่ยังไม่มากนัก ทำให้รถยนต์ไฟฟ้าจะต้องประจุไฟหลายครั้ง นอกจากนี้ประสิทธิภาพแบตเตอรี่ค่าความจุลดลงหลักจากใช้งานไปหลายรอบ จากรูปที่ 1.2 ก่อนแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนขนาดเล็กจำนวนมากความจุไฟฟ้ารวม 103 kWh ถูกบรรจุอยู่บนตัวถังของรถยนต์ไฟฟ้า Tesla model S ซึ่งแบตเตอรี่ดังกล่าวมีอัตราการสิ้นเปลืองพลังงาน 18-20 kWh ต่อ 100 กิโลเมตร แต่ต้องใช้พื้นที่ติดตั้งบนตัวถังรถยนต์มาก และหากแบตเตอรี่เกิดการเสื่อมสภาพก็จะต้องเปลี่ยนทั้งชุดซึ่งมีค่าใช้จ่ายที่สูงหลายแสนบาท [4]

ปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน คือ ชนิดของวัสดุที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้า ซึ่งจะส่งผลต่อความจุไฟฟ้าและจำนวนรอบการใช้งานของแบตเตอรี่ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาขั้วไฟฟ้าสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน เพื่อการเพิ่มประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน โดยเลือกไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรใช้เป็นวัสดุที่เก็บประจุบริเวณขั้วแอโนด ซึ่งวัสดุชนิดนี้มีสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่ดี ความจุไอออนสูงกว่าวัสดุชนิดอื่น ๆ และไม่เกิดปฏิกิริยากับไอออนลิเทียม (Li^+) ในขณะที่วัสดุที่มีอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และเพิ่มประสิทธิภาพให้แบตเตอรี่สามารถใช้งานในจำนวนรอบสูงขึ้น เนื่องจากกระยะทางการแพร่ของไอออนเข้าและออกระหว่างอนุภาคลดลง และการเพิ่มสมบัติของขั้วไฟฟ้าไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีด้วยทินออกไซด์ เพื่อทำให้มีสมบัตินำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้มุ่งศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับสมบัติต่าง ๆ ที่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน ได้แก่ สภาวะการสังเคราะห์ที่ส่งผลต่อรูปร่างวัสดุ สัดส่วน และปริมาณสารเจือ เป็นต้น ซึ่งทางผู้วิจัยได้สังเกตเห็นถึงความสำคัญดังกล่าว และหวังเป็นอย่างยิ่งว่าหากงานวิจัยสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนได้สำเร็จก็จะเป็นประโยชน์ต่อไปในอนาคต



รูปที่ 1.1. ส่วนแบ่งการตลาดและการขายรถยนต์ไฟฟ้าทั่วโลก ปี ค.ศ. 2010-2021 [3]



รูปที่ 1.2. ตัวถังรถยนต์ไฟฟ้า Tesla model S และแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน [4, 5]

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาข้อดีข้อเสียของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เตรียมด้วยเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีร่วมกับท่อนาโนทिनออกไซด์ เจือธาตุแรเอิร์ท
- 2) เพื่อพัฒนาประสิทธิภาพข้อดีข้อเสียของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เตรียมด้วยเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีร่วมกับท่อนาโนทिनออกไซด์เจือธาตุแรเอิร์ท

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ได้รับความรู้จากการวิจัยพัฒนาข้อดีข้อเสียของแบตเตอรี่
- 2) สามารถพัฒนาข้อดีข้อเสียของแบตเตอรี่ที่มีประสิทธิภาพดีขึ้นได้
- 3) นำเสนอผลงานวิจัยและนำความรู้ถ่ายทอดให้แก่ผู้สนใจเพื่อนำไปพัฒนาต่อไป

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยเรื่องนี้มุ่งเน้นพัฒนาข้อดีข้อเสียของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน ที่มีสมบัติด้านไฟฟ้าที่ดี ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน ทำให้มีอายุการใช้งานยาวนานและไม่สูญเสียประสิทธิภาพการใช้งาน ซึ่งวัสดุที่งานวิจัยศึกษาเพื่อเตรียมข้อดีข้อเสีย คือ วัสดุผสมเส้นลวดนาโน (Nanowire) ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีร่วมกับท่อนาโนทินออกไซด์ที่เจือธาตุแรเอิร์ท คือ ธาตุอิตเทรียม (Yttrium, Y) โดยศึกษาปัจจัยของสัณฐานวิทยาวัสดุที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร และลักษณะรูปร่างเส้นลวดนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปี และท่อนาโนทินออกไซด์ ปัจจัยด้านระบบวัสดุผสมโครงสร้างไฮบริดเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีร่วมกับท่อนาโนทินออกไซด์ อิทธิพลของสารเจือ ต่อสมบัติด้านการประจุและคายประจุของข้อดีข้อเสีย ความจุ รอบการใช้งาน ประสิทธิภาพ และสมบัติอื่น ๆ ของข้อดีข้อเสีย

บทที่ 2

ทฤษฎี หลักการ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน [6]

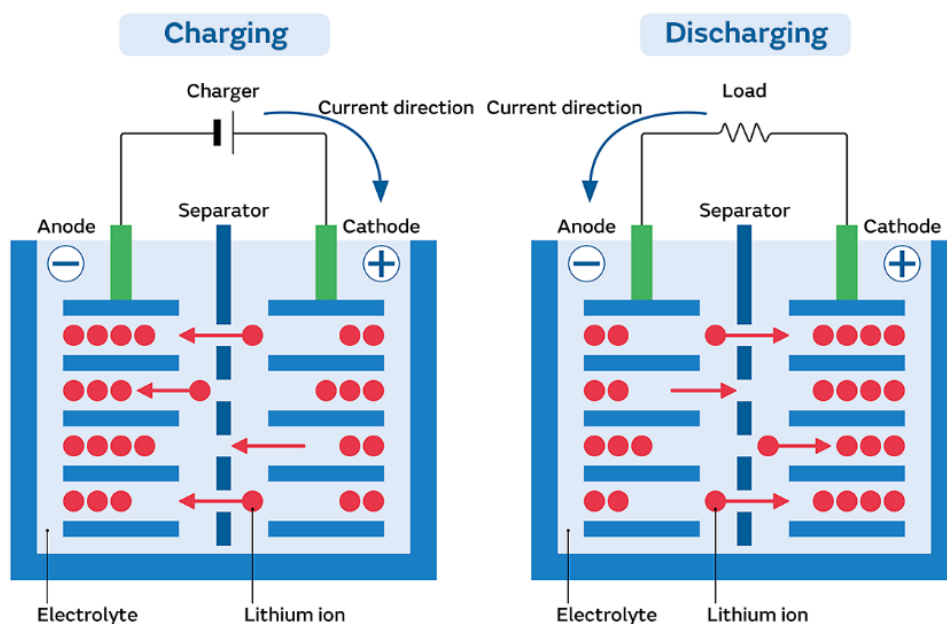
แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน คือ แบตเตอรี่ที่สามารถประจุไฟใหม่ได้โดยอาศัยหลักการไฟฟ้าเคมี (Electrochemical) มีสมบัติกักเก็บไฟฟ้าสูง สูญเสียพลังงานคายประจุต่ำ (Discharge) มีอายุการใช้งานยาวนานหลายพันรอบ (Cycles) ความหนาแน่นพลังงานและกำลังสูง (Power) แบตเตอรี่ชนิดนี้ถูกค้นพบตั้งแต่ปี ค.ศ. 1970 และปัจจุบันใช้เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานที่สำคัญในยานพาหนะที่ใช้พลังงานไฟฟ้าทดแทนการใช้น้ำมันซึ่งเป็นทรัพยากรที่กำลังลดน้อยลง แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีส่วนประกอบที่สำคัญดังรูปที่ 2.1

1) ขั้วแคโทด (Cathode) หรือขั้วบวก เป็นขั้วที่ให้ไอออนลิเทียม ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้เป็นสารจำพวกออกไซด์ของโลหะทรานซิชันหรือพวกฟอสเฟต เช่น ลิเทียมโคบอลต์ไดออกไซด์ (LiCoO_2) ลิเทียมนิกเคิลไดออกไซด์ (LiNiO_2) และลิเทียมแมงกานีสไดออกไซด์ (LiMnO_2) เป็นต้น

2) ขั้วแอโนด (Anode) หรือขั้วลบ เป็นวัสดุที่รับไอออนลิเทียมและอิเล็กตรอน วัสดุที่นิยมใช้ คือ กราไฟต์ (Graphite) ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube, CNTs) กราฟีน (Graphene) หรือรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (RGO) อื่น ๆ เช่น ซิลิกอน (Si) ดีบุก (Sn) เจอร์เมเนียม (Ge) และอะลูมิเนียม (Al) หรือ สารจำพวกออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน เช่น แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ทินออกไซด์ (SnO_2) และวัสดุผสม เช่น ลิเทียมไทเทเนียมออกไซด์ ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) และโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) เป็นต้น ซึ่งวัสดุที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าจะต้องมีสมบัติด้านมีความดันกระแสไฟฟ้าสูง (Higher potential) มีความจุประจุสูง และคายประจุได้ดี ซึ่งขั้วไฟฟ้าจะต้องรับไอออนลิเทียมจากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนดในระหว่างกระบวนการประจุไฟ และจากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทดในระหว่างกระบวนการคายประจุ

3) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) คือ สารที่แตกตัวเป็นไอออนได้อย่างอิสระทำให้สามารถนำไฟฟ้าได้ ซึ่งภายในมีไอออนลิเทียมเป็นส่วนประกอบด้วย เมื่อเกิดการประจุหรือคายประจุไอออนเหล่านี้จะเคลื่อนที่ระหว่างขั้วไฟฟ้า สารอิเล็กโทรไลต์ที่นิยมใช้ในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน ได้แก่ สารพวกพอลิโพรพิลีนผสมกับพอลิเอทิลีนและเกลือของลิเทียม เช่น ลิเทียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟต (LiPF_6) เป็นต้น ซึ่งสารอิเล็กโทรไลต์ชนิดสารอินทรีย์จะมีสมบัติติดไฟง่ายกว่าชนิดอื่น ๆ

4) แผ่นกั้น (Separator) กั้นอยู่ระหว่างขั้วแอโนดและแคโทด เป็นวัสดุที่มีหน้าที่ป้องกันไม่ให้ขั้วไฟฟ้าสัมผัสและเกิดการลัดวงจรกัน แต่ในขณะเดียวกันยังมีสมบัติยอมให้ไอออนผ่านได้ดี วัสดุที่ใช้เป็นแผ่นกั้น เช่น วัสดุที่มีรูพรุน แผ่นเยื่อพอลิเมอร์ที่มีรูพรุน (Polymer membranes) กลาสไฟเบอร์ (Glass fiber) และแผ่นเยื่อเซลลูโลส (Cellulose membranes) เป็นต้น



รูปที่ 2.1. กระบวนการรับ-ส่งไอออนลิเทียมในกระบวนการประจุและคายประจุของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน [7]

แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีหลักการกักเก็บและให้กระแสไฟฟ้าเกิดจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์ไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ คือ ในระหว่างการประจุไฟ แบตเตอรี่ต่อขั้วไฟฟ้ากับแหล่งพลังงานไฟฟ้าจากภายนอก ทำให้เกิดการประจุไฟฟ้าให้แก่เซลล์แบตเตอรี่ ความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าที่เกิดขึ้นทำให้ไอออนลิเทียมแพร่จากขั้วไฟฟ้าที่มีศักย์ไฟฟ้าเคมีสูง (แคโทด) ผ่านสารละลายอิเล็กโทรไลต์และแผ่นกั้นที่มีรูพรุนซึ่งยอมให้เฉพาะไอออนผ่านไปยังขั้วไฟฟ้าที่มีศักย์ไฟฟ้าเคมีต่ำกว่า (แอโนด) ในขณะที่อิเล็กตรอนก็เคลื่อนที่มายังแอโนดจากแหล่งประจุไฟจากภายนอก ซึ่งขั้วแอโนดจะกักเก็บประจุเหล่านี้ไว้ เมื่อประจุถูกกักเก็บไว้จนเต็มและขั้วแอโนดจะไม่สามารถรับประจุเพิ่มได้อีก แบตเตอรี่จึงพร้อมใช้งาน ระหว่างการคายประจุหรือเมื่อต่อขั้วไฟฟ้าแบตเตอรี่กับเครื่องใช้ไฟฟ้า ความต่างระหว่างศักย์ไฟฟ้าเคมีระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองที่เกิดขึ้นทำให้เกิดการคายประจุ ไอออนลิเทียมเกิดการแพร่ออกจากขั้วลบผ่านสารละลายอิเล็กโทรไลต์และแผ่นกั้นไปยังขั้วแคโทด ในขณะที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านทางวงจรภายนอกหรืออุปกรณ์ที่ต่อเข้ากับแบตเตอรี่ไปขั้วแคโทดหรือจากขั้วบวกไปยังขั้วลบ เกิดกำลังไฟฟ้าขึ้น เมื่อไอออนเหล่านี้ไหลไปจนหมด แบตเตอรี่จึงต้องการการประจุไฟอีกครั้ง ไอออนลิเทียมและอิเล็กตรอนเหล่านี้จะเคลื่อนที่ เมื่อเกิดการประจุไฟฟ้าจากแหล่งให้พลังงานไฟฟ้าภายนอกอีกครั้ง ซึ่งขั้วไฟฟ้าที่มีความต่างศักย์และประสิทธิภาพแตกต่างกันขึ้นกับวัสดุที่ใช้ทำขั้วแอโนดและแคโทด ซึ่งโดยทั่วไปแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด (Open circuit voltage, OCV) ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองมีค่าอยู่ในช่วง 2.7-3.4 V [8, 9] การพัฒนาแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนสามารถพัฒนาได้ในหลายส่วนด้วยกัน เช่น การเพิ่มประสิทธิภาพขั้วไฟฟ้าของแบตเตอรี่ การเพิ่มประสิทธิภาพสารอิเล็กโทรไลต์ เช่น แบตเตอรี่ชนิดที่ใช้สารอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งซึ่งกำลังวิจัยและพัฒนาอยู่ในปัจจุบัน เรียกว่า แบตเตอรี่สถานะของแข็ง (All solid state battery) [6] แบตเตอรี่ชนิดนี้มีสาร

อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกระจุกเติมไอออนของสารอัลคาไลน์ เช่น ไอออนลิเทียมหรือไอออนโซเดียม เป็นต้น เมื่อใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งแทนการใช้สารอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของเหลวที่ไวไฟ และสามารถระเบิดได้เมื่อเกิดการประจุไฟอย่างรวดเร็ว ทำให้แบตเตอรี่ชนิดนี้สามารถประจุไฟได้อย่างรวดเร็วโดยไม่เกิดการระเบิดอีกด้วย [10]

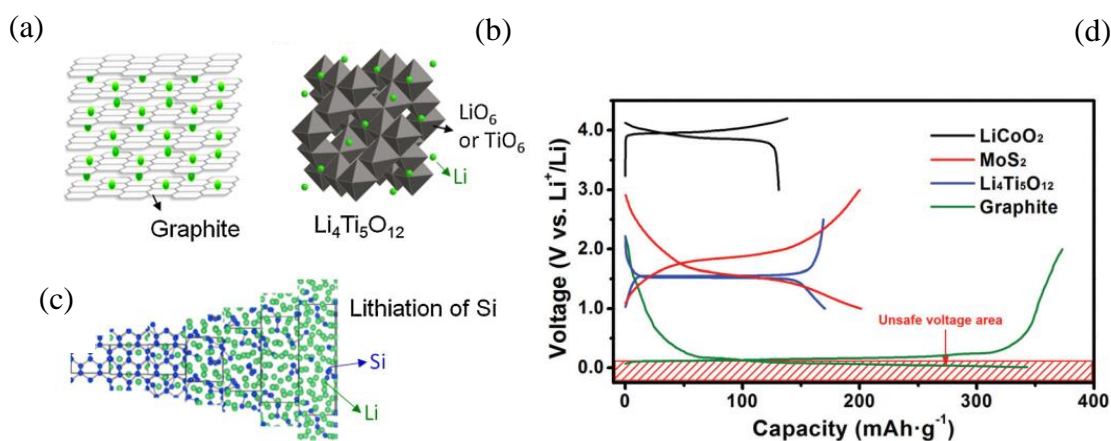
นอกจากนี้ยังมีการศึกษาแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนชนิดที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของก๊าซออกซิเจน เรียกแบตเตอรี่ชนิดนี้ว่า ลิเทียมแอร์ แบตเตอรี่ (Li-air battery) [11] แบตเตอรี่ชนิดนี้ใช้สารอิเล็กโทรไลต์ที่มีโครงสร้างสามารถเกิดปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนเพื่อนำส่งอิเล็กตรอนไปยังขั้วแคโทด เช่น เอทิลีนคาร์บอนेट/ไดเอทิลีนคาร์บอนेट (EC/DEC) เป็นต้น ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวให้ผลผลิตเป็นออกซิเจนไอออน (O^{2-}) ที่สามารถย่อยสลายก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หรือโมเลกุลน้ำได้ ส่งผลให้แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพลดลง ดังนั้นแบตเตอรี่ชนิดนี้จึงต้องป้องกันระบบให้ปราศจากโมเลกุลทั้งสองชนิดดังกล่าว ซึ่งจะต้องใช้แผ่นเยื่อที่มีราคาแพง ในส่วนของการพัฒนาขั้วไฟฟ้าควรมีสสมบัติดังนี้ [12]

- พื้นที่ผิวสูงและมีช่องว่างเพื่อกักเก็บไอออนลิเทียม
- ปริมาณไอออนลิเทียมที่แทรกไประหว่างโมเลกุลเหล่านี้จะต้องไม่มากเกินไป เพื่อให้แบตเตอรี่มีรอบการใช้งานเสถียรและอายุการใช้งานนาน
- มีรูพรุนขนาดใหญ่ และมีการแพร่ของไอออนได้อย่างรวดเร็วและไม่ลึกลับจากผิวมาก เพื่อสมบัติการกักเก็บที่ดี
- มีความต้านทานระหว่างกระบวนการประจุและคายประจุ (Charge-discharge process) ต่ำ
- วัสดุที่ใช้ผลิตไม่ควรเกิดสารประกอบใหม่กับไอออนลิเทียม
- ราคาถูกและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

กราไฟต์ถูกใช้เป็นขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมานานตั้งแต่ปี ค.ศ. 1977 [13] ไอออนลิเทียมสามารถแทรกไประหว่างชั้นของกราไฟต์ได้ พลังงานที่ไอออนลิเทียมใช้สำหรับการแทรกเข้าไประหว่างชั้นของ กราไฟต์จะเท่ากับหรือมากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นของกราไฟต์ คือ แรงวัลเตอร์วาล เกิดเป็นสารประกอบระหว่างลิเทียมและคาร์บอน (Li_xC_6) โดย $x = 1$ แต่เนื่องจากกราไฟต์มีสมบัติการคายประจุต่ำ ความจุจำเพาะ (Specific capacity) เพียง 370 mAh/g เกิดขึ้นของสารประกอบที่ผิวหน้าระหว่างรอยต่อของขั้วไฟฟ้ากับสารอิเล็กโทรไลต์ (Solid electrolyte interface, SEI) ที่ส่งผลต่อการใช้งาน คือ ทำให้ขั้วไฟฟ้ามีสภาพเป็นฉนวนที่ผิว และสมบัติการผันกลับของแบตเตอรี่ลดลง [13] จึงมีการพัฒนาใช้ขั้วแอโนดที่เป็นวัสดุโลหะผสมลิเทียม (Li alloy) เช่น โลหะผสมระหว่างลิเทียมกับซิลิกอน (Li-Si) และโลหะผสมระหว่างลิเทียมและดีบุก (Li-Sn) เป็นต้น ซึ่งทำให้ขั้วแอโนดมีสมบัติการประจุและคายประจุได้ดีขึ้น สมบัติการกักเก็บเพิ่มสูงขึ้นถึง 4,000 และ 990 mAh/g ตามลำดับ แต่ขั้วไฟฟ้าที่ใช้โลหะผสมลิเทียมเมื่อถูกใช้งานที่จำนวนรอบการใช้งานสูงขึ้นไปจะประสบปัญหาที่บริเวณขั้วไฟฟ้า ซึ่งในระหว่างการรับและส่งไอออนนี้ บริเวณขั้วไฟฟ้าจะเกิดการขยายและหดตัว (Expansion-contraction) เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลง

ปริมาตรซ้ำ ๆ ทำให้บริเวณขั้วไฟฟ้าเกิดความเค้น (Stress) และเกิดการรอยแตกขึ้น ส่งผลให้ขั้วแอโนดที่ใช้โลหะผสมลิเทียมมีอายุการใช้งานต่ำ ในขณะที่กราฟีนที่มีโครงสร้างคล้ายกราฟไฟต์แต่มีเพียงความหนาเพียงชั้นเดียวของคาร์บอนอะตอมก็ได้ถูกพัฒนาเพื่อใช้สำหรับขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน โดยผสมกับสารชนิดอื่น เช่น โทเทเนียมไดออกไซด์ ทินออกไซด์ ซิลิกา และคิวปริกออกไซด์ (CuO) เป็นต้น เพื่อเพิ่มสมบัติความจุจำเพาะเพิ่มขึ้น เช่น ขั้วแอโนดวัสดุผสมโทเทเนียมไดออกไซด์ ร่วมกับกราฟีนมีความจุจำเพาะเพิ่มขึ้นถึง 499 mAh/g นอกจากนี้ยังช่วยให้ไอเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้ดีอีกด้วย ที่เป็นเช่นนี้เพราะกราฟีนมีสมบัตินำไฟฟ้าที่ดีจึงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของขั้วแอโนดดังกล่าวให้มากขึ้น [14, 15]

ขั้วแอโนดที่ถูกใช้อย่างแพร่หลายในปัจจุบัน คือ ลิเทียมโทเทเนียมออกไซด์ ซึ่งเป็นวัสดุผสมของโลหะทรานซิชันที่มีอัตราการประจุ และรอบการใช้งานสูง โดยมีความจุ 175 mAh/g มีสมบัติเสถียรต่ออุณหภูมิ เมื่อเกิดการแทรกของไอออนลิเทียมดังรูปที่ 2.2 (a-d) ความจุไอออนลิเทียมสูงกว่ากราฟไฟต์และซิลิกาโดยสูงถึง 1.55 (1.55 V vs Li/Li⁺) ไอออนลิเทียมจะแทรกในช่องว่างของโครงสร้างผลึกโดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตร (Zero strain) หรือเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเพียง 0.2 เปอร์เซ็นต์ ทำให้ไม่เกิดอันตรายกับขั้วไฟฟ้าขณะใช้งาน แต่ลิเทียมโทเทเนียมออกไซด์มีข้อเสีย คือ สามารถเกิดปฏิกิริยากับสารอิเล็กโทรไลต์ชนิดสารอินทรีย์ทำให้เกิดก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ ซึ่งป้องกันได้โดยเคลือบขั้วแอโนดด้วยคาร์บอน แต่คาร์บอนมีสมบัติเป็นสารตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาการสลายตัวของสารอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิสูงและยังสามารถเกิดสารประกอบกับไอออนลิเทียมได้ดีอีกด้วย [16, 17]



รูปที่ 2.2. การแทรกของไอออนลิเทียมในโครงสร้าง (a) กราฟไฟต์ (b) ลิเทียมโทเทเนียมออกไซด์ และ (c) ซิลิกา และ (d) เปรียบเทียบการประจุและคายประจุไฟฟ้าของขั้วแอโนดที่แตกต่างกัน คือ ลิเทียมโทเทเนียมออกไซด์ โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ และกราฟไฟต์ โดยใช้ลิเทียมโคบอลต์ไดออกไซด์เป็นแคโทด [16, 18]

งานวิจัยพัฒนาวัสดุหลากหลายชนิดเพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน โพลีเมตริกคาร์บอนไคซัลไฟด์ จากการศึกษาพบว่าวัสดุชนิดนี้มีสมบัติใกล้เคียงกันกับลิเทียมไทเทเนียมออกไซด์ และความจุจำเพาะสูงถึง 670 mAh/g ซึ่งโพลีเมตริกคาร์บอนไคซัลไฟด์ระหว่างชั้นในโครงสร้างผลึกมีแรงวัลเตอร์วาลที่อ่อนกว่าแรงวัลเตอร์วาลที่ยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นกราไฟต์ ส่งผลให้ออออนลิเทียมสามารถแทรกไประหว่างชั้นของโครงสร้างวัสดุได้ง่าย แต่เมื่อใช้งานไปหลายรอบการใช้งาน ไอออนลิเทียมที่แทรกอยู่ระหว่างชั้นผลึกจะสลายพันธะของโพลีเมตริกคาร์บอนไคซัลไฟด์เกิดเป็นโลหะโพลีเมตริกคาร์บอนไคซัลไฟด์ (Li₂S) โลหะและวัสดุผสมชนิดนี้จะไม่เปลี่ยนกลับไปเป็นโพลีเมตริกคาร์บอนไคซัลไฟด์อีก นอกจากนี้ผลของการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวยังทำให้ปริมาณของขั้วไฟฟ้าเพิ่มขึ้นสูงถึง 103 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งทำให้เกิดการเสื่อมสภาพการใช้งานของขั้วไฟฟ้า [18]

ผลการวิจัยการสังเคราะห์ขั้วแอโนดที่เตรียมด้วยวัสดุผสม เช่น อนุภาคนาโนทินกระจายตัวในคาร์บอนมีสมบัติการใช้งานสูงถึง 200 รอบ และต้านทานสารเคมีโดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ซึ่งจากการศึกษาพบว่าขั้วไฟฟ้าที่มีวัสดุที่มีขนาดนาโนเมตรผสม เช่น เส้นใยที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร (Nanofibers, NFs) อนุภาคนาโน (Nanoparticles, NPs) แท่งนาโน (Nanorod) เส้นลวดนาโน (Nanowire, NWs) และท่อนาโน (Nanotubes, NTs) เป็นต้น มีส่วนช่วยเพิ่มกำลังไฟฟ้า เนื่องจากกำลังไฟฟ้าเกิดขึ้นจากการเคลื่อนที่ของไอออนลิเทียมระหว่างขั้วไฟฟ้า ทำให้ระยะทางการแพร่ของไอออนลิเทียมออกสู่วัสดุที่ขั้วไฟฟ้าจึงลดลงเมื่อวัสดุมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ส่งผลให้การประจุและคายประจุมีประสิทธิภาพสูงขึ้น วัสดุที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรเหล่านี้ยังมีพื้นที่ผิวมาก ซึ่งทำให้มีพื้นที่เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีมากกว่าวัสดุที่มีขนาดใหญ่อีกด้วย [2]

2.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี (Titanium dioxide, TiO₂(B))

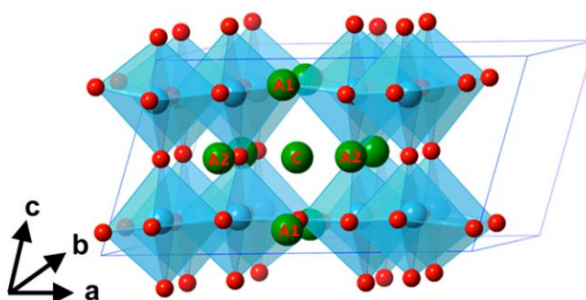
ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) ที่ถูกประยุกต์ใช้งานในหลายด้าน เช่น สารตัวเร่งที่ใช้แสงกระตุ้น (Photocatalyst) สารตรวจจับก๊าซ (Gas sensor) เซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ (Solar cell) และแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน เป็นต้น ไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างหลายชนิด เช่น รูไทล์ (Rutile) และอะนาเทส (Anatase) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ในขณะที่บรูคไคต์ (Brookite) มีโครงสร้างผลึกออร์โธรอมบิก (Orthorhombic) และไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีที่มีโครงสร้างผลึกโมโนคลินิก (Monoclinic) ดังรูปที่ 2.3 ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีลักษณะโครงสร้างออกตรงฮีตรอลที่ประกอบด้วยไทเทเนียม 1 อะตอม กับอะตอมออกซิเจน 6 อะตอม (TiO₆) โดยอะตอมออกซิเจน (อะตอมสีแดง) มีการใช้ขอบหรือมุมร่วมกัน และมีช่องเปิดต่อเนื่องขนานไปตามแกน b (b-axis) ซึ่งอยู่ระหว่างแกนของออกซิเจน ไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีด้วยการให้ความร้อนน้อยกว่า 350 °C [19, 20]

ไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกใช้เป็นขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน เนื่องจากจากสมบัติที่มีความเสถียรสูงแม้ทดสอบหลาย ๆ รอบ มีแรงดันไฟฟ้าคายประจุ (Discharge voltage) สูง (1.7 V vs Li/Li⁺) ไอออนลิเทียมแพร่ได้รวดเร็ว ราคาถูกและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แต่มีข้อเสีย คือ

ความจุและการนำไฟฟ้าต่ำ ซึ่งปฏิกิริยารับและส่งไอออนลิเทียมที่เกิดขึ้นในกระบวนการแสดงดังสมการที่ 1 [6, 12, 19, 20]



ซึ่ง x มีค่าตั้งแต่ 0 ถึง 1 ขึ้นกับชนิดโครงสร้าง ขนาดอนุภาคและสัณฐานวิทยา (Morphologies) ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งสมบัติทางด้านไฟฟ้าของวัสดุก็ขึ้นกับปัจจัยดังกล่าวอีกด้วย ทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสที่มีความหนาแน่นต่ำและโครงสร้างคล้ายชั้นเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) จัดเรียงตัวตามแนวยาวของช่องว่างที่เกิดขึ้นในแนวแกน b มีสมบัติเด่นเมื่อเทียบกับโครงสร้างอื่น ๆ คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสที่มีความหนาแน่นต่ำในระดับนาโนเมตรจะมีสมบัติเกิดการแพร่ของไอออนลิเทียมได้อย่างรวดเร็ว และความจุไอออนลิเทียมได้ปริมาณมากถึง 335 mAh/g หรือสัดส่วนอะตอมลิเทียมไอออนต่ออะตอมไทเทเนียมปริมาณ 1.00 ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างอะนาเทส รูไทล์และบรูคไคต์ ที่มีความหนาแน่นสูงในระดับนาโนสามารถบรรจุไอออนลิเทียมต่ออะตอมไทเทเนียมได้เพียง 0.85, 0.75 และ 0.5 อะตอม ตามลำดับ [22-25]

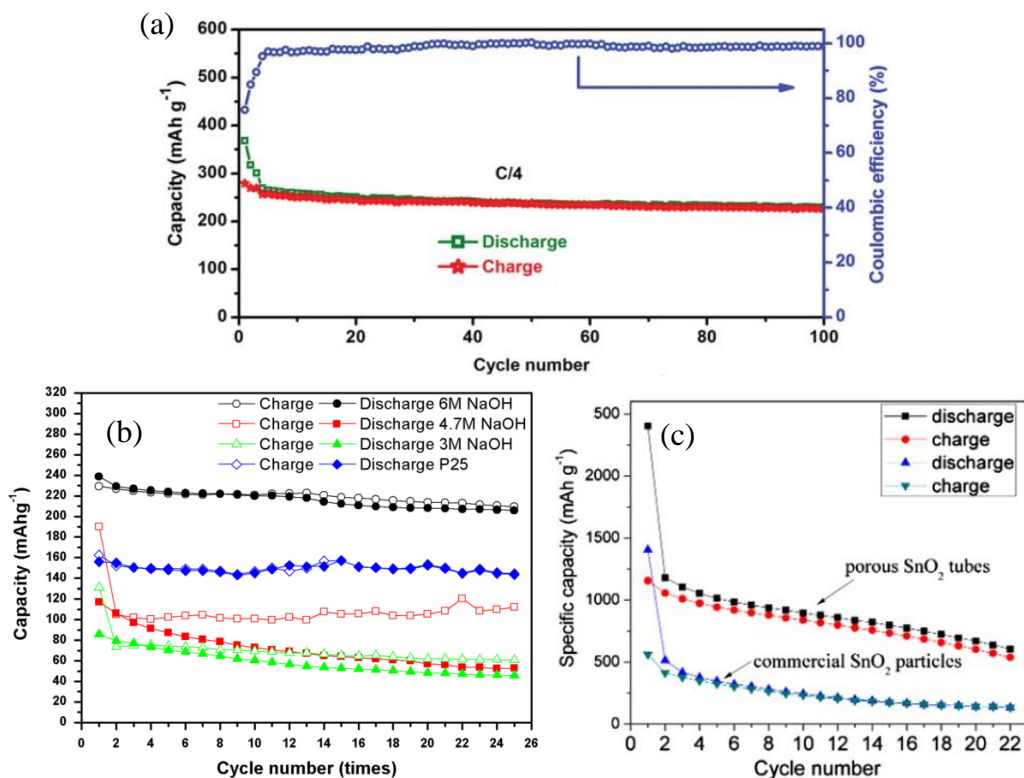


รูปที่ 2.3. หน่วยเซลล์ของไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสพีและตำแหน่งที่เกิดการแทรกของไอออนลิเทียม (อะตอม C) [23]

ในขณะที่โครงสร้างที่มีความหนาแน่นในระดับนาโนเมตรของไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสพีช่วยเพิ่มประสิทธิภาพให้การแพร่ของไอออนที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากมีขนาดอนุภาคที่เล็กลงทำให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น และทำให้ระยะทางการแพร่ของไอออนเข้าและออกโครงสร้างลดลง ในขณะที่สามารถดูดซับและกักเก็บไอออนได้อย่างรวดเร็วและปริมาณมาก เกิดการแพร่อย่างรวดเร็วตามขอบเกรนที่มีอยู่เป็นจำนวนมาก ทำให้ลดการเสื่อมสภาพของขั้วไฟฟ้า อนุภาคที่มีความหนาแน่นในระดับนาโนเมตรของไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสพีมีความจุคายประจุ (Discharge capacity) สูงกว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสพีที่มีความหนาแน่นระดับไมโครเมตร และสูงถึง 229 mAh/g ค่าประสิทธิภาพคูลอมบ์ (Coulombic efficiency) เมื่อทดสอบที่ 25 รอบ สูงถึง 96.0 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งประสิทธิภาพสูงกว่าอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสพีอีกด้วย [25-29] ในขณะที่โครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสพีที่เป็นเส้นลวดที่มีความหนาแน่นในระดับนาโนเมตร มีสมบัติประจุและคายประจุไฟฟ้าที่ดีกว่าไทเทเนียม

ไดออกไซด์เฟสปีที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร เนื่องจากเส้นลวดนาโนมีพื้นที่ผิวสูงและมากกว่าพื้นที่ผิวของอนุภาคนาโน ทำให้ไอออนและอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้ง่ายดังรูปที่ 2.4(b) [28, 30]

นอกจากนี้วัสดุที่มีรูปร่างในระดับนาโนเมตรจะช่วยเพิ่มสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่ดีแล้ว ถ้าหากโครงสร้างเหล่านี้ยังประกอบไปด้วยรูพรุนอยู่เป็นจำนวนมาก จะทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นและการประจุไอออนลิเทียมเพิ่มขึ้นอีกด้วย ซึ่งพบว่าเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีที่มีรูพรุนจำนวนมากมีสมบัติความจุคายประจุสูงถึง 310 mAh/g และค่าประสิทธิภาพโคลอมบ์เมื่อทดสอบ 50 รอบ สูงถึง 79 เปอร์เซ็นต์ ที่เป็นเช่นนี้เพราะเกิดจากไอออนลิเทียมเหล่านี้จะเข้าไปแทรกอยู่ในบริเวณรูพรุนของวัสดุ [31] ในขณะที่การสังเคราะห์ที่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลดังรูปที่ 2.4(a) สามารถปรับปรุงสมบัติไฟฟ้าเคมีให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งที่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีที่สังเคราะห์ได้มีความจุคายประจุสูงถึง 368 mAh/g และค่าประสิทธิภาพโคลอมบ์สูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์ เมื่อทดสอบ 100 รอบ ประสิทธิภาพสูงกว่าอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์และเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ [32]

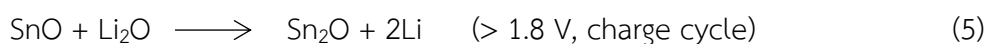
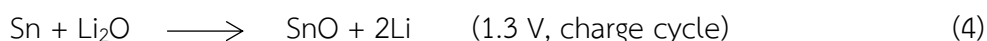
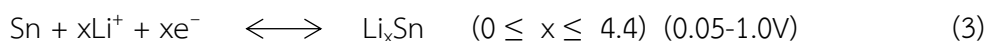
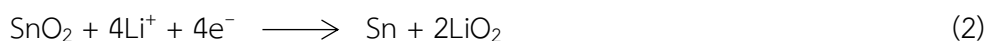


รูปที่ 2.4. เปรียบเทียบการประจุและคายประจุของไอออนลิเทียม (a) ที่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (b) ไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีที่มีรูปร่างแตกต่างกัน คือ อนุภาคนาโน (เส้นสีเขียว) และแผ่นที่มีขนาดนาโน (เส้นสีดำ) และ (c) ความจุของที่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นที่อนาโน และอนุภาคนาโน ต่อรอบการใช้งานที่เปลี่ยนแปลงไป [27, 32, 33]

2.3 ทินออกไซด์ (Tin oxide, SnO₂)

ทินออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่มีแถบช่องว่างพลังงานกว้างประมาณ 3.62 ถึง 4.20 eV ทินออกไซด์โครงสร้างรูไทล์จะมีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล แสดงสมบัติทางเคมี ทางแสง และทางไฟฟ้าเคมีที่ดี ทินออกไซด์มีความจุไฟฟ้าสูงถึง 782 mAh/g ในขณะที่ขั้วไฟฟ้ากราฟไฟต์มีความจุไฟฟ้าเพียง 372 mAh/g ทินออกไซด์ถูกใช้เป็นสารตัวเร่งในการออกซิไดซ์สารประกอบอินทรีย์ สารตรวจจับก๊าซ วัสดุทางแสง และแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน เป็นต้น [34, 35]

การประยุกต์ใช้ทินออกไซด์ในขั้วแอโนด ทินออกไซด์ของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน มีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ ปฏิกิริยาการเกิดโลหะผสมและการสูญเสียส่วนเจือ (Alloying/dealloying processes) แสดงดังสมการที่ 3-5 [36-38]



ซึ่งการแพร่ของไอออนลิเทียมเข้าสู่ขั้วไฟฟ้าที่เป็นทินออกไซด์จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดเป็นโลหะผสมของลิเทียมดีบุก (Li_xSn) ในเนื้อทินออกไซด์ทำให้ปริมาตรของโลหะผสมเพิ่มขึ้น เกิดการขยายตัวและเกิดความเครียดบริเวณรอบโลหะผสม เมื่อใช้งานหลาย ๆ ครั้ง จะทำให้ขั้วไฟฟ้าเกิดรอยแตกและไม่นำไฟฟ้าอีกต่อไป เป็นสาเหตุให้สมบัติไฟฟ้าลดลง [36, 38] ดังนั้นจึงมีการศึกษาพัฒนาขั้วไฟฟ้าลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ การศึกษาพบว่าตัวเก็บประจุทินออกไซด์ที่มีรูปร่างเป็นเส้นลวดนาโนหุ้มด้วยแมงกานีสไดออกไซด์สามารถทำให้วัสดุมีสมบัติเก็บประจุและมีความเสถียรสูง ดังรูปที่ 2.4(c) เนื่องจากเส้นลวดนาโนทินออกไซด์ช่วยให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ดีขึ้น [36, 39] สมบัติด้านอื่น ๆ ของท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยทินออกไซด์ เช่น สมบัติการเป็นตัวเร่งที่ใช้แสงในการย่อยสลายเมทิลีนบลู (Methylene blue) เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณทินออกไซด์ที่เจือเพิ่มขึ้น เนื่องจากอนุภาคทินออกไซด์ที่เกาะบนท่อมีแถบการนำที่อยู่ต่ำกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์จึงรับอิเล็กตรอนจากไทเทเนียมไดออกไซด์แล้วห่วงการกลับของอิเล็กตรอน ดังนั้นจึงเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนเพื่อเกิดซูเปอร์ออกซิเจนมากขึ้น [40]

การศึกษาการเจืออะตอมของดีบุกลงในท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้วัสดุผสมนั้นมีสมบัติที่มีความจุเพิ่มขึ้นและทำให้ไอออนลิเทียมแพร่ได้ดีขึ้น [41] ในระบบวัสดุผสมทินออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์ การทดลองความจุของแบตเตอรี่ที่ 30 รอบ พบว่าวัสดุผสมแผ่นนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยอนุภาคนาโนทินออกไซด์ และวัสดุผสมเส้นลวดนาโนทินออกไซด์เจือด้วยอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มีความจุไอออนลิเทียมเพิ่มสูงขึ้นโดยเพิ่มสูงถึง 868 และ 560 mAh/g ตามลำดับ และแสดงประสิทธิภาพคูลอมป์สูงถึง 99.9 เปอร์เซ็นต์ [42, 43] ในขณะการศึกษาทินออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างท่อนาโนที่มีลักษณะคอเชลล์ (Core-shell

NTs) [44] เช่น ทินออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร (Nanosphere) บรรจุอยู่ในอนุภาคนาโนทรงกลมกลวงของไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำให้วัสดุผสมนี้มีความจุไฟฟ้าเพิ่มสูงถึง 547 mAh/g และสูงกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์และทินออกไซด์เพียงอย่างเดียว อนุภาคคอปเปอร์ยังมีประสิทธิภาพสูงถึง 99.6 เปอร์เซ็นต์ หลังจากทดสอบไปแล้ว 100 รอบ ซึ่งมีความเสถียรมากกว่าท่อนาโนหรืออนุภาคทินออกไซด์และไทเทเนียมไดออกไซด์แต่เพียงอย่างเดียวอีกด้วย [45] สารเจืออื่น ๆ เช่น การเจือสตรอนเชียม (Sr) ในซัลไฟด์ที่เตรียมด้วยอนุภาคแลนทานัมแมงกานีส (LaMnO₃) สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ได้ เนื่องจากสตรอนเชียมที่เจือลงไปเพิ่มขึ้นจะทำให้ขนาดอนุภาคของแลนทานัมแมงกานีสลดลง และพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น จึงเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวเกิดปฏิกิริยากับสารอิเล็กโทรไลต์ได้เพิ่มขึ้น [46]

การพัฒนาขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่เตรียมจากวัสดุที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร เพื่อแก้ปัญหาต่าง ๆ ดังที่ได้กล่าวมา เช่น ไนโอเบียมเพนทอกไซด์ (Nb₂O₅) ที่มีเฟสออร์โธโรมบิกจะมีสมบัติการนำไอออนสูง เนื่องจากโครงสร้างผลึกออกตรอะตอมจะมีช่องว่างระหว่างระนาบ (001) ซึ่งไอออนลิเทียมสามารถบรรจุและแพร่ผ่านช่องว่างเหล่านี้ได้ และความเร็วในการแพร่ของไอออนสูงกว่าลิเทียมไทเทเนียมออกไซด์ คือ ในเวลา 1 นาที เกิดการแพร่เข้า-ออก ของไอออนลิเทียม 1.2 ไอออนต่อไนโอเบียมเพนทอกไซด์ [47] แต่ไนโอเบียมเพนทอกไซด์มีความจุจำเพาะเพียง 200 mAh/g และการนำไฟฟ้าต่ำ ซึ่งทำให้สมบัติต่าง ๆ ลดลง ดังนั้นงานวิจัยมีการพัฒนาไนโอเบียมเพนทอกไซด์ที่มีรูปร่างทรงกลมกลวงและมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร โครงสร้างที่มีรูพรุน รูปร่างแผ่นนาโน และการสังเคราะห์ในระบบของวัสดุผสมร่วมกับท่อนาโนคาร์บอน ส่งผลให้วัสดุมีสมบัติความจุจำเพาะเพิ่มขึ้นและมีประสิทธิภาพสูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์ แม้ว่าใช้งานไปจำนวนหลายรอบ [48, 49]

ขั้วแอโนดที่เตรียมจากวัสดุผสมเส้นใยนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์และทินออกไซด์ (TiO₂-SnO₂ nanofiber) สังเคราะห์ด้วยอิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning) [38] พบว่าการเติมทินออกไซด์ในวัสดุผสม 5 เปอร์เซ็นต์ ไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีโครงสร้างรูทูล การทดสอบประสิทธิภาพแบตเตอรี่พบว่าสามารถเพิ่มความจุแบตเตอรี่ได้ตั้งแต่ 400 ถึง 500 mAh/g และเมื่อทดสอบการประจุและคายประจุไฟฟ้า 50 รอบ ค่าความจุของแบตเตอรี่ลดลงเหลือ 100 mAh/g ค่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ 85 เปอร์เซ็นต์ แต่ถ้าหากปริมาณทินออกไซด์ที่มากจะส่งผลให้เกิดค่าความจุเพิ่มขึ้นถึง 600 mAh/g แต่เมื่อทดสอบการใช้งานพบว่าจะมีการสูญเสียความจุแบตเตอรี่ได้

การเจือสตรอนเชียมลงในขั้วแบตเตอรี่ไทเทเนียมไดออกไซด์ สามารถช่วยลดศักย์ไฟฟ้าในการกระตุ้น โดยพบว่าขั้วไฟฟ้าสตรอนเชียมไทเทเนียมออกไซด์ (SrTiO₃) ใช้ศักย์ไฟฟ้าลดลงระหว่าง 0.105 V และ 0.070 V (vs Li/Li⁺) ในขณะที่ไทเทเนียมไดออกไซด์ต้องใช้ศักย์ไฟฟ้าสูงถึง 1.0 V ถึง 1.5 V (vs Li/Li⁺) และยังเพิ่มความจุของแบตเตอรี่ลิเทียมไทเทเนียมออกไซด์ได้อีกด้วย โดยวัสดุผสมสตรอนเชียมลิเทียมไทเทเนียมออกไซด์ (SrLi₂Ti₆O₁₄) สามารถบรรจุไอออนลิเทียมได้ถึง 2.5 ไอออน ณ ศักย์ไฟฟ้า 1.4 V (vs Li/Li⁺) [50, 51]

2.4 การเพิ่มสมบัติวัสดุนาโนด้วยธาตุแรเอิร์ท (Rare earth)

ธาตุแรเอิร์ท (Rare earth) คือ ธาตุหายากที่พบได้บนโลก เช่น ซีเรียม (Cerium, Ce) ดิสโพรเซียม (Dysprosium, Dy) แลนทานัม (Lanthanum, La) แกโดลิเนียม (Gadolinium, Gd) และอิตเทรียม (Yttrium, Y) เป็นต้น ธาตุหายากเหล่านี้มีสมบัติเฉพาะด้านที่แตกต่างออกไปจากธาตุอื่น ๆ ธาตุแรเอิร์ทถูกนำมาประยุกต์ใช้หลายด้าน เช่น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ด้านสุขภาพ ด้านการบิน และแหล่งกักเก็บพลังงานสำหรับยานพาหนะที่ใช้พลังงานไฟฟ้า เป็นต้น ธาตุแรเอิร์ทช่วยปรับปรุงสมบัติวัสดุให้มีคุณสมบัติที่หลากหลายและประสิทธิภาพต่าง ๆ เพิ่มขึ้น เช่น เพิ่มประสิทธิภาพการขนส่งอิเล็กตรอน ลดค่าความต้านทาน ลดการดักจับอิเล็กตรอน และเพิ่มสมบัติตัวเร่งด้วยแสง เป็นต้น ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับปรุงสมบัติด้วยการเจือด้วยธาตุแรเอิร์ท พบว่าธาตุแรเอิร์ทช่วยเพิ่มสมบัติด้านไฟฟ้าของไทเทเนียมไดออกไซด์ให้ดีขึ้น เช่น อัตราการแพร่ของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น และขั้วไฟฟ้าไทเทเนียมไดออกไซด์เจือธาตุแรเอิร์ททำให้แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีความจุและการผันกลับเพิ่มขึ้น เป็นต้น [52-54] ที่เป็นเช่นนี้เพราะอะตอมของธาตุแรเอิร์ทจะแทรกเข้าไปในโครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์ทำให้โครงสร้างและระยะห่างระหว่างอะตอมในหน่วยเซลล์ (Lattice parameters) ถูกขยายออก ผลของการเจือด้วยธาตุแรเอิร์ทยังส่งผลให้วัสดุมีรูพรุนมากขึ้นและพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ธาตุแรเอิร์ทยังลดขนาดอนุภาคและแถบช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์อีกด้วย [55-57] ซึ่งจากการศึกษาพบว่าเมื่อเจือธาตุแรเอิร์ทลงในขั้วแคโทดที่เตรียมได้จากลิเทียมแมงกานีสไดออกไซด์ จะส่งผลให้ลิเทียมแมงกานีสไดออกไซด์มีขนาดผลึกลดลงและประสิทธิภาพการประจุและคายประจุสูงกว่าวัสดุที่ไม่เจือ โดยขั้วแคโทดลิเทียมแมงกานีสไดออกไซด์ที่เจือแลนทานัม 0.1 โดยโมล มีประสิทธิภาพสูงที่สุด เมื่อทดสอบที่ 100 รอบ และสูงถึง 97.0 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ขั้วแคโทดลิเทียมแมงกานีสไดออกไซด์ที่ไม่เจือธาตุแรเอิร์ทมีประสิทธิภาพการประจุและคายประจุเพียง 45.0 เปอร์เซ็นต์ เท่านั้น [58]

S. Khan, *et al.* [59] ศึกษาการเจือธาตุอิตเทรียม (Yttrium, Y) ในวัสดุแท่งนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2 nanorods) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลร่วมด้วยการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ 160 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าธาตุอิตเทรียมทำให้เกิดไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสรวมอะนาเทสและรูไทล์ มีอิทธิพลต่อสมบัติตัวเร่งโดยใช้แสง (Photocatalyst properties) ช่วยลดแถบช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ และเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตก๊าซไฮโดรเจนด้วยแสงยูวีได้ดีขึ้น เนื่องจากการเจืออะตอมแทรก คือ ธาตุอิตเทรียมมีไอออน Y^{3+} มีรัศมี 0.90 Å ซึ่งรัศมีใหญ่กว่ารัศมีไอออน Ti^{6+} ที่มีรัศมีอะตอม 0.61 Å ทำให้เกิดการบิดของโครงผลึกไทเทเนียม ส่งผลให้เกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกและช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancies) อีกทั้ง Y^{3d} ถูกเหนี่ยวนำที่แถบเวเลนซ์และแถบการนำไฟฟ้าของไทเทเนียมส่งผลให้แถบช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ลดลง

A.B. Ali Baig, *et al.* [60] ศึกษาการเจือธาตุอิตเทรียมลงในวัสดุอนุภาคนาโนทินออกไซด์ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล พบว่าช่วยให้แถบช่องว่างพลังงานของทินออกไซด์ลดลงและมีสมบัติย่อยสลายเมทิลีนบลูภายใต้แสงช่วงที่มองเห็นได้ ด้วยปฏิกิริยาตัวเร่งด้วยแสง คือ ธาตุ

อิตเทรียมมีไอออน Y^{3+} มีรัศมีใหญ่กว่ารัศมีไอออน Sn^{4+} (0.69 Å) ทำให้เกิดความไม่สมมาตรของผลึก และช่องว่างของออกซิเจน

H. Qiu, *et al.* [61] การเจือธาตุอิตเทรียมในวัสดุผสม Li_2FeSiO_4/C ด้วยวิธีโซล-เจล และเตรียมขั้วแคโทดของแบตเตอรี่ลิเทียม พบว่าการเจืออิตเทรียมเกิดวัสดุผสม $Li_2Fe_{1-x}Y_xSiO_4/C$ แบตเตอรี่ที่ใช้วัสดุผสมดังกล่าวเป็นขั้วแคโทดมีสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่ดี แบตเตอรี่มีค่าความจุสูง การสูญเสียประจุลดลง ทำให้รอบการใช้งานคงที่ ช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไอออนลิเทียมของวัสดุผสม ช่วยลดความต้านทานเซลล์และค่าอิมพีแดนซ์ของเซลล์ได้

M. Li, *et al.* [62] ศึกษาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอโรฟสไกต์ (Perovskite solar cell) โดยมีฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบด้วยอิตเทรียมคลอไรด์ด้วยวิธีหมุนเหวี่ยง (Spin coating) แล้วระเหยแห้ง เพื่อใช้เป็นชั้นถ่ายเทอิเล็กตรอน ผลการทดสอบสมบัติ พบว่าเซลล์แสงอาทิตย์มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (Power conversion efficiency, PEC) เพิ่มขึ้นถึง 19.6 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากการเจืออิตเทรียมช่วยลดความต้านทานภายในเซลล์ (R_s) ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นนั่นเอง

นอกจากนี้ X. Qu *et al.* [63] พบว่าสารละลายอิตเทรียมในเตรทยังสามารถตกตะกอนหรือเคลือบบริเวณของเกรน หรือ บนผิววัสดุในรูปสารประกอบอิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3) และเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ฟิล์มพูนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะของอนุภาคเกาะกันเป็นฟิล์มในช่วงแสงที่มองเห็นได้ (Visible light) โดยอัตราส่วนไทเทเนียมต่ออิตเทรียมที่เหมาะสมเท่ากับ 1:0.006 ในขณะที่เดียวกันการเจืออิตเทรียมในปริมาณมากเกินไปจะทำให้ความต้านทานการประจุไฟฟ้าเพิ่มขึ้น และส่งผลให้การผลิตกระแสไฟฟ้าลดลง

2.5 กระบวนการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์และทินออกไซด์

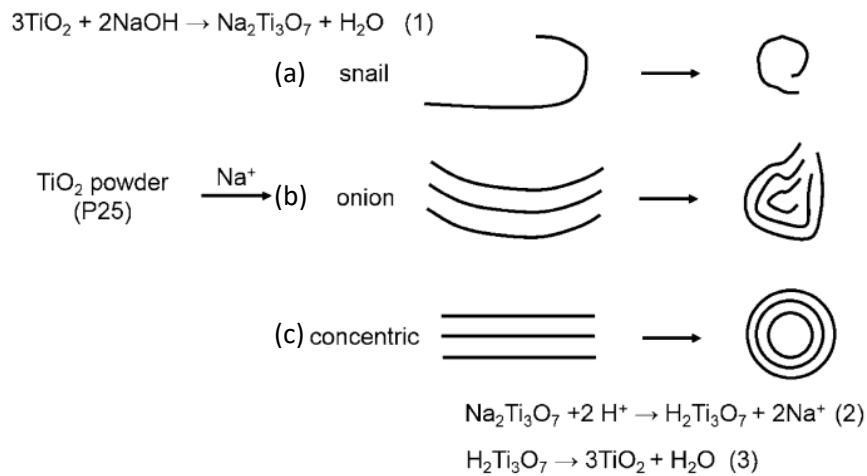
กระบวนการสังเคราะห์วัสดุรูปร่าง 1 มิติ และมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร สามารถเตรียมได้หลายวิธี ดังนี้

1) กระบวนการใช้แม่แบบ (Template method) วัสดุที่ใช้เป็นแม่แบบ เช่น แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) ที่มีรูปร่างเป็นแท่งขนาดนาโนเมตร [36] แผ่นเยื่อที่มีรูพรุน (Porous membranes) ซิลิกาที่มีโครงสร้างมีโซ (Silica mesostructures) และท่อนาโนคาร์บอน [64] เป็นต้น วิธีการนี้มีข้อเสีย คือ เป็นวิธีการยุ่งยาก ควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวท่อได้ยาก ความยาวท่ออาจถูกทำลายระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ และยังคงหลงเหลือท่อนาโนคาร์บอนอยู่อีกด้วย ซึ่งจะต้องใช้ความร้อนสูงถึง 650 °C เพื่อกำจัดท่อนาโนคาร์บอน แต่ความร้อนสูงนี้ทำให้โครงสร้างของอนุภาคเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม

2) กระบวนการออกซิเดชันแอโนดิกออกซิเดชัน (Anodic oxidation) [65] เป็นกระบวนการสังเคราะห์วัสดุนาโนที่ถูกประยุกต์ใช้ในงานหลายด้าน เช่น ด้านไฟฟ้าเคมี (Electrochemical) วัสดุทำความสะอาดตัวเอง (Self-cleaning) และด้านตัวเร่งที่ใช้แสงกระตุ้น (Photocatalyst) กระบวนการออกซิเดชันแอโนดิกออกซิเดชันอาศัยหลักการทางไฟฟ้าเคมีที่เกิดจากการให้ไฟฟ้ากระแสตรงตก

คร่อมขั้วไฟฟ้าเพื่อทำให้เกิดความต่างศักย์ เกิดปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชันระหว่างขั้วไฟฟ้า และเกิดการกัดกร่อนที่ขั้วแอโนด เกิดการโตของแท่งขนาดนาโนบนโลหะผสมที่ใช้เป็นวัสดุฐานและต่อกับขั้วแอโนด ซึ่งโลหะผสมไทเทเนียมที่ใช้เป็นวัสดุฐาน คือ โลหะไทเทเนียมที่ประกอบไปด้วย 2 เฟส คือ เฟสอัลฟา (α) ที่มีโครงสร้าง HCP และเฟสเบต้า (β) ที่มีโครงสร้าง FCC ซึ่งบริเวณที่มีเฟสทั้งสองผสมกันจะมีส่วนประกอบทางเคมีในแตกต่างจากส่วนอื่น จึงทำให้ไม่เกิดการกัดกร่อน ในขณะที่บริเวณอื่นๆ จะถูกกัดกร่อนด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์จนเกิดเป็นท่อนาโน สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่นิยมใช้จะมีส่วนประกอบของฟลูออไรด์ เช่น แอมโมเนียมฟลูออไรด์ผสมกรดอะซิติก ($\text{NH}_4\text{F}/\text{CH}_3\text{COOH}$) กรดซัลฟิวริกผสมกับกรดไฮโดรฟลูออริก ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$) และโซเดียมฟอสเฟตผสมโซเดียมฟลูออไรด์ ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaF}$) เป็นต้น ส่วนอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นสารอินทรีย์ เช่น แอมโมเนียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟตผสมแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ($(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4/\text{NH}_4\text{F}$) และแอมโมเนียมซัลเฟตผสมแอมโมเนียมฟลูออไรด์ ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{F}$) เป็นต้น ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการ เช่น ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ pH อุณหภูมิ กระแสไฟฟ้าและเวลาเกิดปฏิกิริยา เป็นต้น ข้อดีของกระบวนการนี้คือสามารถควบคุมเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวท่อได้ดี แต่มีข้อเสีย คือ ปริมาณการผลิตต่อครั้งจำกัดและส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเพราะสารเคมีจำพวกกรดไฮโดรฟลูออริก ที่ใช้ในกระบวนการมีความเป็นพิษสูง [66]

3) วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) [32, 67] เป็นวิธีการสังเคราะห์วัสดุที่มีรูปร่าง 1 มิติ และมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรที่ง่าย ปริมาณการผลิตได้ในปริมาณสูง สามารถประยุกต์ใช้ได้ในระดับอุตสาหกรรม สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเพียง 5-15 nm และมีความหนาเพียง 2-6 nm วิธีไฮโดรเทอร์มอลมีขั้นตอนการสังเคราะห์ เริ่มต้นจากอุณหภูมิของไทเทเนียมไดออกไซด์หรือสารตั้งต้นผสมลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และให้ความร้อนในหม้อออตอเครปตั้งแต่อุณหภูมิ 110-150 °C ความดันและความร้อนที่เกิดขึ้นเป็นเวลานานในระบบจะทำให้อนุภาคหรือสารตั้งต้นเหล่านั้นเกิดเป็นรูปร่างแผ่นนาโน ขดลวดหรือท่อนาโนซึ่งมีขนาดในระดับนาโนเมตร หลังจากนั้นตะกอนจะถูกกรอง ล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกและน้ำกลั่น กระบวนการเกิดขดลวดและท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดจากระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เกิดสารประกอบโซเดียมไททาเนต ($\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) ซึ่งมีโซเดียมแคตไอออน (Na^+) เกาะอยู่ระหว่างขอบของโครงสร้างออกตะฮีดรอลของไทเทเนียมไดออกไซด์ในระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โซเดียมแคตไอออนจะค่อย ๆ ถูกแทนที่ด้วยโมเลกุลน้ำ ดังสมการในรูปที่ 2.5(a) โมเลกุลน้ำมีขนาดใหญ่กว่าโซเดียมแคตไอออน จึงทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นของโครงสร้างผลึกเพิ่มขึ้น เพราะแรงยึดติดระหว่างชั้นของโครงสร้างออกตะฮีดรอลของไทเทเนียมไดออกไซด์น้อยกว่า เป็นผลให้ชั้นของโครงสร้างผลึกอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์หลุดออกและเกิดเป็นแผ่นนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งแผ่นนาโนเหล่านี้เกิดการม้วนตัวเป็นท่อนาโนได้ดังรูปที่ 2.5(b และ c) [27, 68]



รูปที่ 2.5. กระบวนการเกิดแผ่นนาโนและท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล [27]

ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อรูปร่างของผลิตภัณฑ์ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ได้แก่ ความเข้มข้นและชนิดสารตั้งต้น ความเข้มข้นสารละลายอัลคาไลน์ (Alkaline solution) เวลาและอุณหภูมิการสังเคราะห์ และการล้างตะกอนด้วยกรดไฮโดรคลอริก เป็นต้น ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.6 [67]

- สารตั้งต้น เช่น อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างอะนาเทส หรือ อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ P25 จะส่งผลต่อการหลุดออกเป็นแผ่นนาโนและสามารถควบคุมสมบัติของวัสดุนาโนได้ง่าย เนื่องจากมีสมบัติที่เป็นผลึกสูง ในขณะที่สารตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็กจนเกินไปจะไม่สามารถสังเคราะห์แท่งนาโนได้

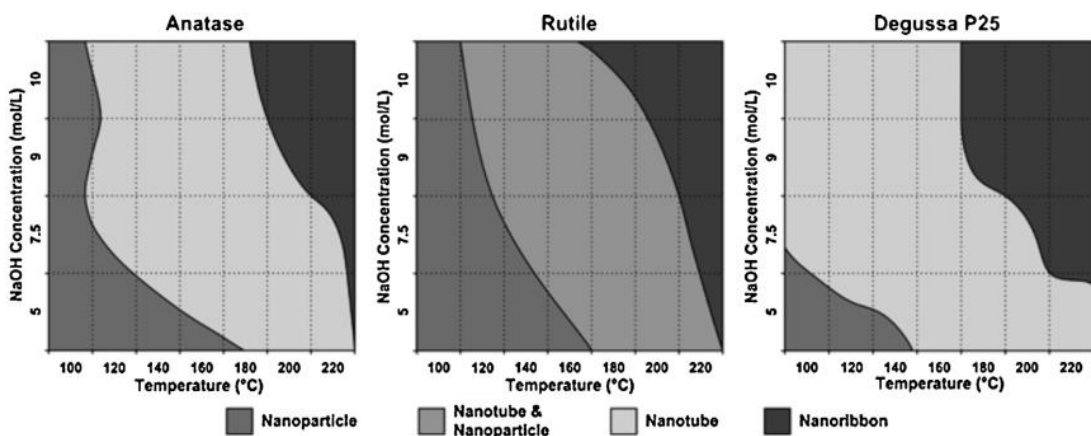
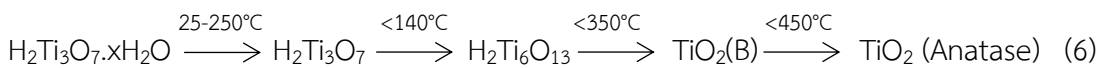
- ความเข้มข้นของสารละลายอัลคาไลน์ เป็นปัจจัยสำคัญในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในการสังเคราะห์วัสดุนาโนเกิดได้ดีขึ้น เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของสารละลายอัลคาไลน์ที่ใช้เพิ่มขึ้นจะเป็นการเร่งปฏิกิริยาการละลายของ Ti (IV) เพิ่มประสิทธิภาพการหลุดออกเป็นแผ่นของอนุภาคนาโนที่เกิดขึ้น เนื่องจากไฮดรอกไซด์ไอออนจะจับกับโครงสร้างออกตะฮีดรอลของไทเทเนียมไดออกไซด์มากขึ้น แล้วเกิดสารประกอบไฮดรอกไซด์ไทแทนต์ ตัวทำละลายที่นิยมใช้ คือ ไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น ในขณะที่อัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นและสารละลายอัลคาไลน์จะส่งผลต่อรูปร่างของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งอัตราส่วน NaOH/Ti เท่ากับ 80 และ 27 จะสามารถสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเพียง 10 nm ได้ ในขณะที่อัตราส่วน NaOH/Ti เท่ากับ 13 สังเคราะห์แท่งนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ได้

- อุณหภูมิและเวลาการทำปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดนิวเคลียสผลึก (Nucleation) และการโตของผลึก (Crystal growth) ซึ่งความเป็นผลึก ปริมาณผลผลิต และความยาวของท่อนาโนจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ซึ่งอุณหภูมิที่เหมาะสม คือ ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 130-150 °C ซึ่งอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะทำให้พันธะ Ti-O-Ti แตกออก เกิด Ti-O-Na⁺ และ Ti-OH ขึ้น ที่อุณหภูมิสูงกว่า 130 °C จะทำให้เกิดการแตกออกของแผ่นไทเทเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการเกิดท่อนาโน ในขณะที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะส่งผลต่อรูปร่างของผลผลิตที่

แตกต่างกันออกไป เช่น ที่อุณหภูมิ 130 °C เวลา 12 ชั่วโมง ผงที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นแผ่นที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร (Nanosheet) ผสมกับท่อนาโน เมื่อเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นเป็น 36 ชั่วโมง สามารถสังเคราะห์ผงที่มีรูปร่างเป็นท่อนาโน และเมื่อการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 150 °C ใช้เวลาเพียง 15 ชั่วโมง ก็เพียงพอในการสังเคราะห์ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ได้ [67, 69]

- การล้างตะกอนด้วยกรดส่งผลต่อโครงสร้างผลผลิต การล้างด้วยกรดแก่ (pH เท่ากับ 1.6) จะสามารถสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์โครงสร้างอะนาเทสผสมกับโปรโตเนตไททาเนต (Protonated titanate, $H_2Ti_3O_7 \cdot xH_2O$) ในขณะที่เมื่อล้างที่ pH เท่ากับ 0.38 จะพบเพียงโครงสร้างอะนาเทส การล้างด้วยกรดมีประโยชน์เพื่อ 1) การกำจัดแคตไอออนและโมเลกุลน้ำที่เกาะอยู่บนโครงสร้าง ซึ่งทำให้โครงสร้างท่อนาโนเกิดการบิดรูปและยังทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นโครงสร้างผลึกมากขึ้น และ 2) ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากแผ่นที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรเป็นท่อนาโน [70]

- การเผาผลผลิตที่อุณหภูมิต่าง ๆ ทำให้โปรโตเนตไททาเนต เปลี่ยนแปลงโครงสร้างไป โดยเมื่อนำผงอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเผาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 140-500 °C จะทำให้ผงมีโครงสร้างเปลี่ยนแปลงไปจากโปรโตเนตไททาเนต และ $TiO_2(B)$ ที่มีโครงสร้างโมโนคลีนิกเป็นโครงสร้างอะนาเทสตามลำดับ ดังสมการที่ 6 ในขณะที่ท่อนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีส่วนประกอบของไฮเดียมแคตไอออนปริมาณมากจะเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นอะนาเทสเมื่อเผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 550 °C [71]

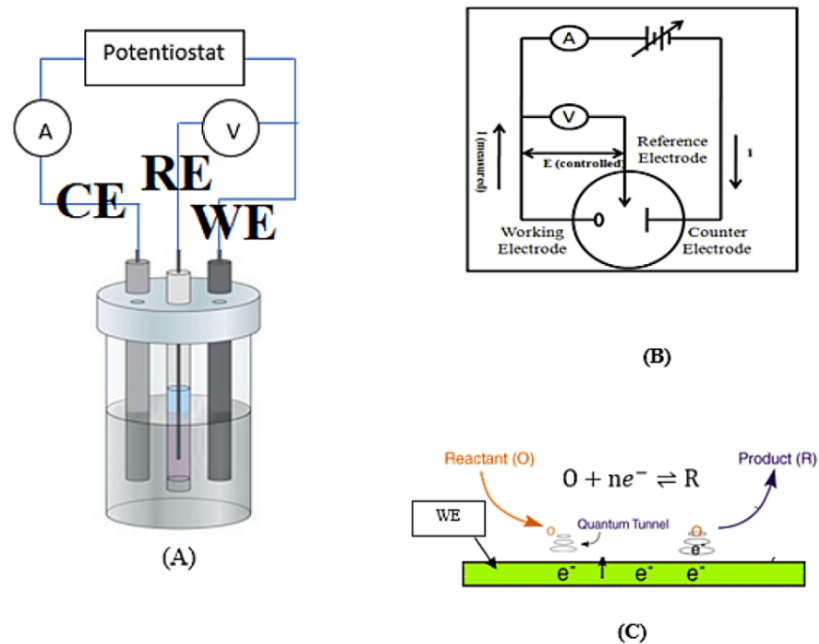


รูปที่ 2.6. ปัจจัยของสารตั้งต้น อุณหภูมิ และความเข้มข้นของไฮเดียมไฮดรอกไซด์ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลอิทธิพลต่อรูปร่างไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ [67]

2.6 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical properties)

1) ไชคลิกโวลเทมเมตทรี (Cyclic voltammetry)

โวลเทมเมตทรี (Voltammetry) มาจากคำว่า โวลต์ (Volt) และ แอมแปร์ (Ampere) เดิมในปี ค.ศ. 1920 นักวิทยาศาสตร์เรียกว่า โพลารอกราฟี (Polarography) และได้รับการพัฒนาเทคนิค วิธีวิเคราะห์ใหม่ ๆ จึงได้เรียกรวมว่า โวลเทมเมตทรี คือ วิธีวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมี ชนิดนอนโพเทนชิโอเมตริก (Non-potentiometric electroanalysis) ที่อาศัยความสัมพันธ์ระหว่าง กระแสและศักย์ไฟฟ้า โดยการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ขั้วไฟฟ้าทำงาน ปรากฏจากการคนสาร มีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกระแสขึ้น เนื่องจากเกิดสภาพขั้ว (Polarization) ที่ขั้วทำงาน กระแสที่เกิดขึ้นแปรผันตรงกับความเข้มข้น การควบคุมความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าเทียบได้กับการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน ดังนั้นโมเลกุลสารเคมีที่อยู่บนขั้วไฟฟ้าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงหรือเกิดปฏิกิริยา ทำให้มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนและเกิดกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น ซึ่งวิธีการให้ความต่างศักย์แก่ขั้วไฟฟ้ามีได้หลายชนิด เช่น การให้ความต่างศักย์แบบคงที่ การให้ความต่างศักย์แบบเส้นตรง และการให้ความต่างศักย์แบบขั้นบันได สามารถทดสอบได้ทั้งคุณภาพและปริมาณ ข้อมูลที่วัดได้เป็นค่าความต่างศักย์ของการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ออกซิเดชัน ซึ่งขึ้นกับลักษณะโครงสร้างทางเคมี สภาวะการทดสอบ แต่ไม่สามารถบ่งบอกถึงโครงสร้างทางเคมีได้ และความละเอียดวิเคราะห์ค่อนข้างต่ำ จึงวิเคราะห์ได้เพียงการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ออกซิเดชัน จำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ปริมาณ หรือความเข้มข้นของสารประกอบที่ต้องการศึกษา การทดสอบไชคลิกโวลเทมเมตทรี เครื่องโพเทนชิโอสแตตจะมีจะถูกต่อเข้ากับเซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (Three-electrode electrochemical cell) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 คือ



รูปที่ 2.7. การทดสอบไชคลิกโวลเทมเมตทรีแบบเซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (Three-electrode electrochemical cell) [72]

ก) ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) ขั้วไฟฟ้าที่ปฏิกิริยาของสารที่ต้องการวิเคราะห์จะเกิดขึ้น

ข) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) เป็นขั้วไฟฟ้ามาตรฐานที่มีความต่างศักย์คงที่ และมีหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้เปรียบเทียบกับทำให้รู้ค่าความต่างศักย์ขั้วไฟฟ้าทำงาน เช่น

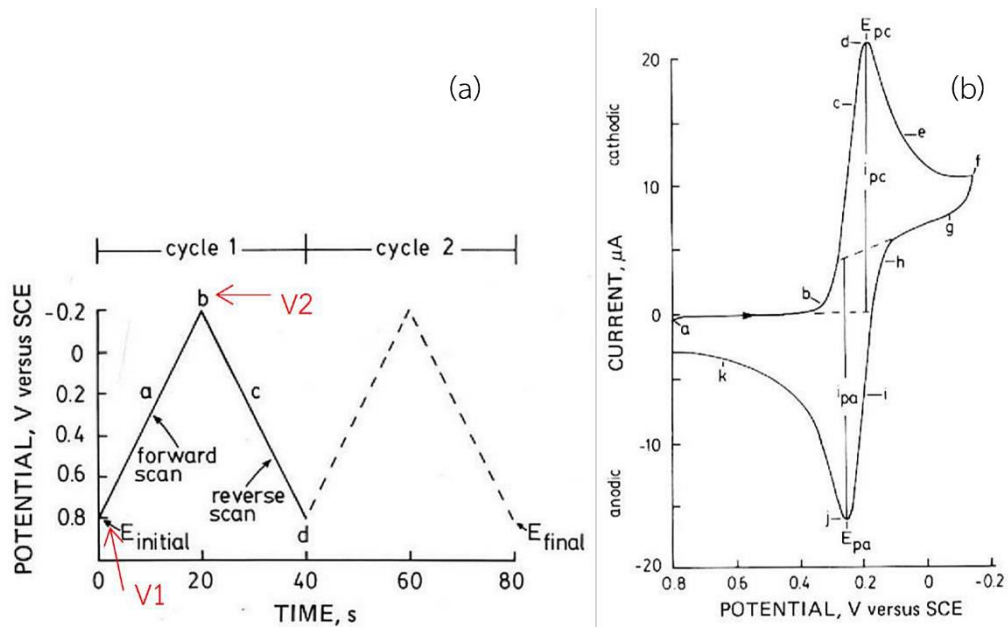
- ขั้วไฟฟ้าคาลอเมล (Saturated calomel reference electrode, SCE) ประกอบด้วย หลอดแก้ว 2 ชั้น หลอดแก้วชั้นในมีลวดตัวนำจุ่มอยู่ในส่วนผสมของโลหะปรอทและเมอร์คิวรัสคลอไรด์ (Hg_2Cl_2) หรือคาลอเมล หลอดแก้วชั้นนอกเป็นสารละลายโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) สารละลายจากหลอดแก้วทั้งสองชั้นติดต่อกันทางรูเล็ก ๆ ที่ก้นของหลอดแก้วตัวใน ที่หลอดแก้วตัวนอก ซึ่งเป็นส่วนของขั้วไฟฟ้าที่จุ่มในสารละลายตัวอย่างมีรูที่ส่วนปลายหลอด รูพรุนนี้ทำหน้าที่เป็นสะพานเกลือของขั้วไฟฟ้า

- ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl reference electrode) ประกอบด้วย หลอดแก้วที่มีลวดโลหะเงิน เคลือบด้วยซิลเวอร์คลอไรด์จุ่มอยู่ในสารละลายอิมมิตัวของโพแทสเซียมคลอไรด์และซิลเวอร์คลอไรด์ ส่วนปลายของหลอดแก้วเป็นแผ่นพรุนกั้นระหว่างของโพแทสเซียมคลอไรด์กับสารละลายและทำหน้าที่เป็นสะพานเกลือ

ค) ขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxiliary หรือ Counter electrode, CE) ขั้วไฟฟ้าที่ทำหน้าที่ให้ระบบครบวงจร วัสดุที่นิยมใช้มากที่สุด คือ สลวดแพลทินัม

ไซคลิกโวลแทมเมตริกเป็นเทคนิคทางโวลแทมเมตริกหนึ่ง เรียกว่า CV ศึกษาโดยการให้ความต่างศักย์เป็นรอบ โดยป้อนความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าโดยควบคุมค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเปลี่ยนแปลงในลักษณะเส้นตรง โดยครึ่งรอบแรกมีทิศทางตรงข้ามกับครึ่งรอบหลัง รูปที่ 2.8(a) เมื่อเริ่มต้นค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าอยู่ที่ V_1 และจะค่อย ๆ เปลี่ยนแปลงไปในทิศทางลบมากขึ้นไปสู่ V_2 เกิดจากการป้อนอิเล็กตรอนให้กับขั้วไฟฟ้าทำงาน เพราะฉะนั้นหากสารที่ทำงานเกิดปฏิกิริยาในช่วงนี้จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ส่งผลให้เกิดกระแสไฟฟ้า เรียกว่า กระแสแคโทด (Cathodic current) และเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้าเปลี่ยนจนถึงค่าที่กำหนดไว้ (Swathing potential) หลังจากนั้นโพแทนเชียลจะเปลี่ยนทิศทางของความต่างศักย์ไปทิศทางตรงข้าม คือ เปลี่ยนแปลงในทางบวกมากขึ้นจาก V_2 กลับสู่ V_1 หากสารที่วิเคราะห์เกิดปฏิกิริยาในช่วงนี้จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า เรียกว่า กระแสแอโนด (Anodic current) [73]

ผลการทดสอบจะแสดงด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้กับขั้วไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น เรียกว่า ไซคลิกโวลแทมโมแกรม (Cyclic voltammogram) ดังรูปที่ 2.8(b) โดยตำแหน่งที่กราฟสูงสุด คือ ค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยารีดักชัน (Cathodic peak potential, E_{pc}) และตำแหน่งที่ต่ำที่สุด คือ ค่าความต่างศักย์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (anodic peak potential, E_{pa}) ค่ากระแสตรงตำแหน่ง E_{pc} เป็นกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยารีดักชัน คือ กระแสแคโทดสูงสุด (Cathodic peak current, i_{pc}) และกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน เรียกว่า กระแสแอโนดสูงสุด (Anodic peak current, i_{pa}) [73]



รูปที่ 2.8. (a) ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ณ เวลาต่าง ๆ และ (b) ผลการวิเคราะห์ไซคลิกโวลแทมเมตรี [73, 74]

การเลือกสวิตชิงโพเทนเชียลมีความสำคัญในการวิเคราะห์ เช่น การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของสาร หากกำหนดช่วงกว้างมาก ค่าศักย์ไฟฟ้าที่สูงทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ วัสดุเสื่อมสภาพ หรือเปลี่ยนสภาพได้ อัตราการเปลี่ยนแปลงค่าความต่างศักย์ในการวิเคราะห์จะมีผลกับกระแสที่เกิดขึ้น คือ ถ้าใช้อัตราสูงจะทำให้กระแสที่ได้มีค่ามากและการวิเคราะห์ทำได้เร็ว แต่ทำให้การวิเคราะห์ผิดพลาดได้ในกรณีปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ แต่ถ้าหากถ้าใช้อัตราการเปลี่ยนแปลงค่าความต่างศักย์ต่ำก็จะศึกษาได้ละเอียดมากขึ้น แต่กระแสไฟฟ้าที่ได้ก็จะไม่สูงและใช้เวลาการวิเคราะห์นานขึ้น [73]

2) การศึกษาอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีเชิงไฟฟ้าเคมี (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)

การศึกษาอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีเชิงไฟฟ้าเคมีเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมี ได้ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในงานด้านวัสดุศาสตร์ เช่น ในการศึกษาลักษณะการเคลือบแบตเตอรี่ หรือเซลล์เชื้อเพลิง รวมไปถึงการวิเคราะห์การแพร่ของไอออนผ่านแผ่นกั้นและการศึกษารอยต่อของสารกึ่งตัวนำ

อิมพีแดนซ์ (Impedance) คือ ความต้านทานของไฟฟ้ากระแสสลับ (Alternating Current, AC) ซึ่งสามารถแสดงค่าอิมพีแดนซ์ได้โดยอาศัยกฎของโอห์ม (Ohm law) สมการที่ 7

$$E = IZ \quad (7)$$

เมื่อ E คือ ค่าศักย์ไฟฟ้า / คือ กระแสไฟฟ้า และ Z คือ อิมพีแดนซ์ หรือความต้านทานในรูปของกระแสลับ

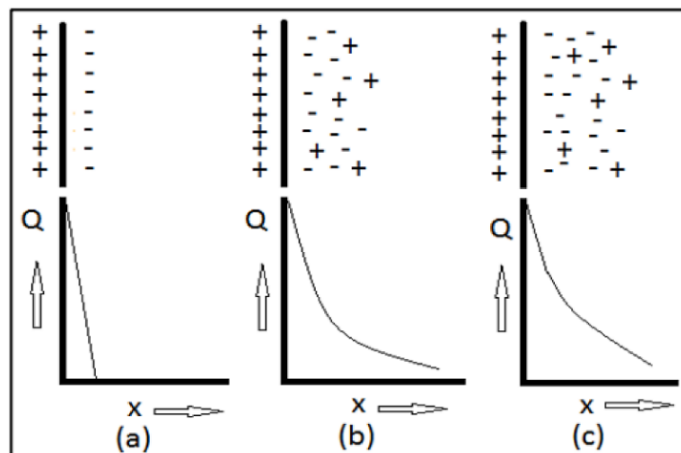
ค่าอิมพีแดนซ์จะเท่ากับความต้านทาน (R) เมื่อค่าต่างเฟส (Phase shift) ของ ศักย์ไฟฟ้า และกระแสมีค่าเท่ากับศูนย์ซึ่งในไฟฟ้ากระแสลับจะมีค่าต่างเฟสของศักย์ไฟฟ้าและกระแส ดังนั้นในรูปของกระแสลับขนาดอิมพีแดนซ์หาได้จากความสัมพันธ์ตามสมการที่ 8

$$Z = \frac{E_o \sin \omega t}{I_o \sin(\omega t + \theta t)} \quad (8)$$

เมื่อ ω คือ ความถี่เชิงมุมต่อวินาที มีค่าเท่ากับ $2\pi f$ เมื่อ f คือ ความถี่ (Hz) θ คือ ความต่างเฟส (rad)

$$\text{จะได้ว่า } Z = Z' + Z'' \quad (9)$$

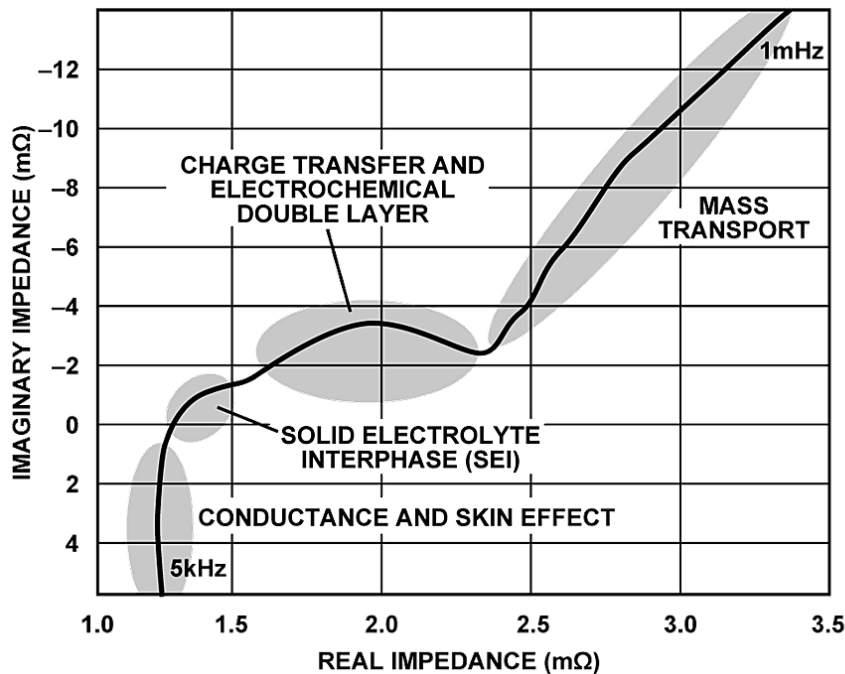
เมื่อ Z คือ ผลรวมอิมพีแดนซ์ของทั้งส่วนจริง (Z') และส่วนจินตภาพ (Z'') และ $\tan \theta = Z'' / Z'$



รูปที่ 2.9. แบบจำลองชั้นประจุสองชั้น (Electrochemical double layer) (a) Helmholtz (b) Gouy Chapman และ (c) Stern model (x คือ ระยะห่างจากผิวขั้วไฟฟ้า) [67]

ค่าอิมพีแดนซ์ที่ได้สามารถแปลให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์กับวงจรไฟฟ้าที่เหมาะสม และเป็นข้อมูลคาดคะเนพฤติกรรม ปฏิริยาการประจุ คายประจุของไอออนที่เกิดขึ้นภายในเซลล์จากผลของการเกิดชั้นประจุสองชั้น (Electrochemical double layer) ดังรูปที่ 2.9 ซึ่งเกิดบริเวณผิวของวัสดุที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีศักย์ไฟฟ้าสูง (Q) ที่สัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เกิดชั้นฟิล์มของ

ประจุไฟฟ้าที่จะเกิดแรงดูดและผลักระหว่างประจุบริเวณนั้น ทำให้เกิดการสะสมประจุที่มีขั้วต่างกัน บริเวณผิวขั้วไฟฟ้า ซึ่งเป็นปัจจัยทำให้เกิดการประจุไฟฟ้าหรือเกิดความต้านทานของแบตเตอรี่



: 20212-008

รูปที่ 2.10. กราฟไนควิสต์พล็อต (Nyquist plot) อธิบายลักษณะแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนในช่วงความถี่ต่าง ๆ [75]

อิมพีแดนซ์ประกอบด้วยอิมพีแดนซ์ส่วนจริง (Real Impedance) และอิมพีแดนซ์ส่วนจินตภาพ (Imaginary Impedance) [76, 77] โดยอิมพีแดนซ์ส่วนจริง หมายถึง ค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแส จะอยู่เฟสเดียวกับกระแส (In phase) ในทางตรงข้ามอิมพีแดนซ์จินตภาพค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแส จะอยู่ต่างเฟสกับกระแส (Out of phase) เมื่อนำอิมพีแดนซ์ทั้งสองมาสร้างกราฟโดยให้ค่าอิมพีแดนซ์จินตภาพ บนแกน y และอิมพีแดนซ์จริงบนแกน x จะได้กราฟที่มีลักษณะเฉพาะแตกต่างกัน เรียกว่า กราฟไนควิสต์พล็อต (Nyquist plot) โดย Series resistance (R_s) คือ ความต้านทานของทั้งเซลล์ และความต้านทานการประจุ (Charge transfer resistance, R_{CT}) คือ ความกว้างของครึ่งวงกลม แสดงถึงความต้านทานที่เป็นผลมาจากการประจุ และปฏิกิริยาเคมีที่เกิดในขั้ว ดังรูปที่ 2.10

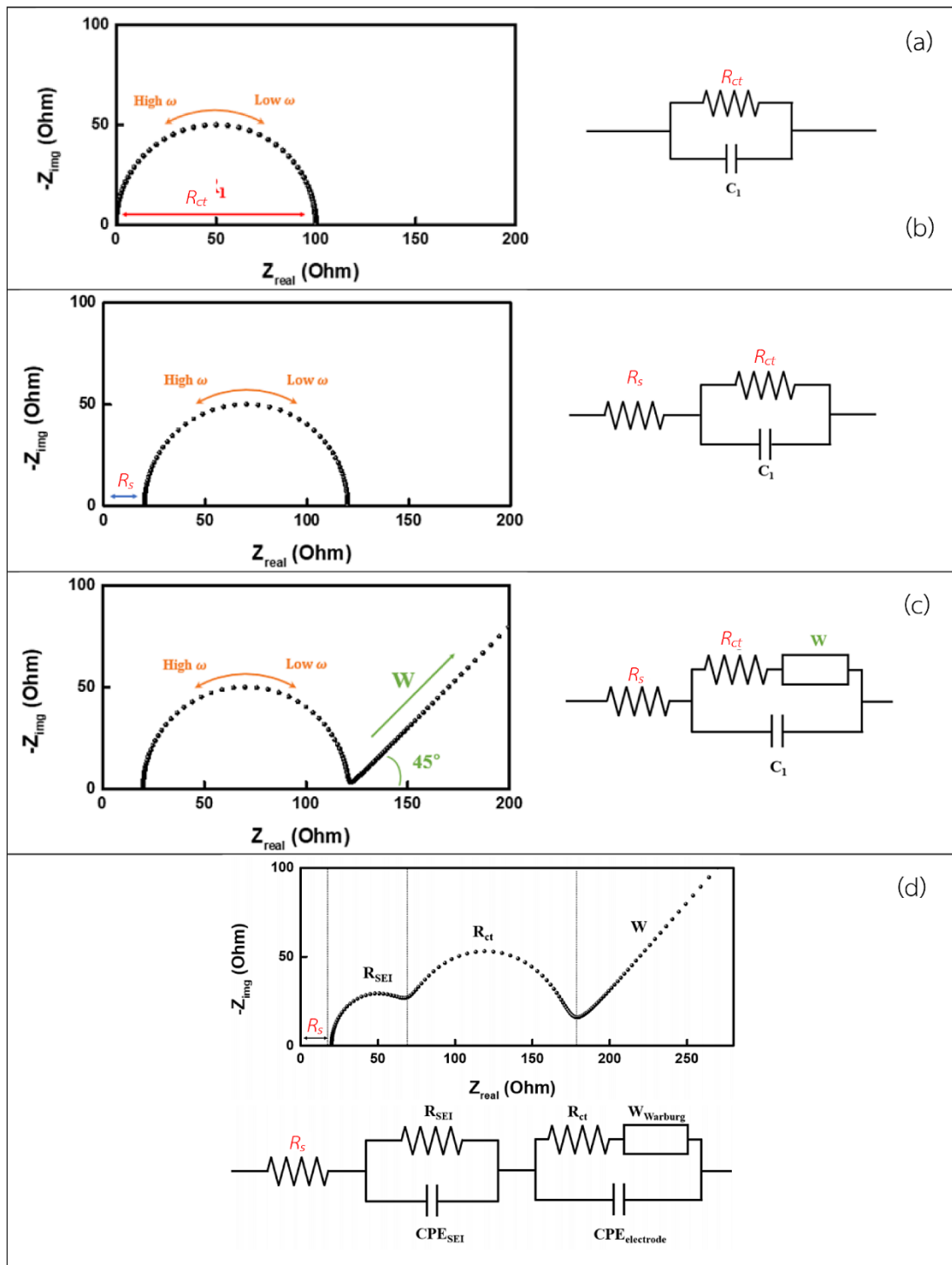
กราฟไนควิสต์พล็อตอธิบายมีลักษณะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับ วิธีการทดสอบ ส่วนประกอบของเซลล์แบตเตอรี่ที่ทดสอบ และองค์ประกอบภายในขั้วไฟฟ้า กราฟไนควิสต์พล็อตโดยทั่วไปมีส่วนประกอบ [76, 77] คือ

- ช่วงความถี่ที่สูงกว่า 1,000 Hz มีการตัดกับแกน x แสดงถึงการนำไฟฟ้า ความต้านทานรวมภายในเซลล์ซึ่งเกิดจากอิทธิพลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ หน้าผิวสัมผัสขั้วไฟฟ้า และแผ่นกั้น ซึ่งหากเข้าใกล้แกน x มาก ก็ยังมีความต้านทานภายในเซลล์ต่ำนั่นเอง

- ช่วงความถี่ช่วงตั้งแต่ 0.1-1,000 Hz ให้ผลการทดสอบเป็นครึ่งวงกลมบ่งบอกถึงการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีภายในเซลล์ สภาพขั้ว การเก็บประจุ ความต้านทาน การเคลื่อนที่ของไอออนลิเทียมผ่านอินเตอร์เฟสระหว่างของแข็งและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Solid-electrolyte interphase, SEI) บริเวณขั้วไฟฟ้า

- ช่วงความถี่ต่ำกว่า 0.1 Hz ค่าอิมพีแดนซ์ที่มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง ณ บริเวณความถี่ต่ำนี้จะบ่งบอกถึงอิมพีแดนซ์วาเบิร์ก (Warburg impedance, W) ซึ่งเกิดการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transfer) ซึ่งคือ การแพร่ของไอออนลิเทียมผ่านวัสดุขั้วไฟฟ้า และในอิเล็กโทรไลต์ ระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ที่เกิดจากการประจุจากผลของการถ่ายเทมวล เช่น ไอออนต่าง ๆ ซึ่งตามปกติแล้วการถ่ายเทอิเล็กตรอนจะเกิดขึ้นเร็วกว่าการถ่ายเทมวลสารมาก สำหรับปฏิกิริยาส่วนใหญ่กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจะถูกจำกัดด้วยอัตราการถ่ายเทมวลสารสู่ผิวขั้วไฟฟ้า และยังสามารถใช้ลักษณะของกราฟในควิสต์ในการเปรียบเทียบหาวงจรไฟฟ้าที่มีองค์ประกอบต่าง ๆ ของวงจรสมมูล (Equivalent circuit) ลักษณะของกราฟในควิสต์และแบบจำลองวงจรต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 2.11(a-d)

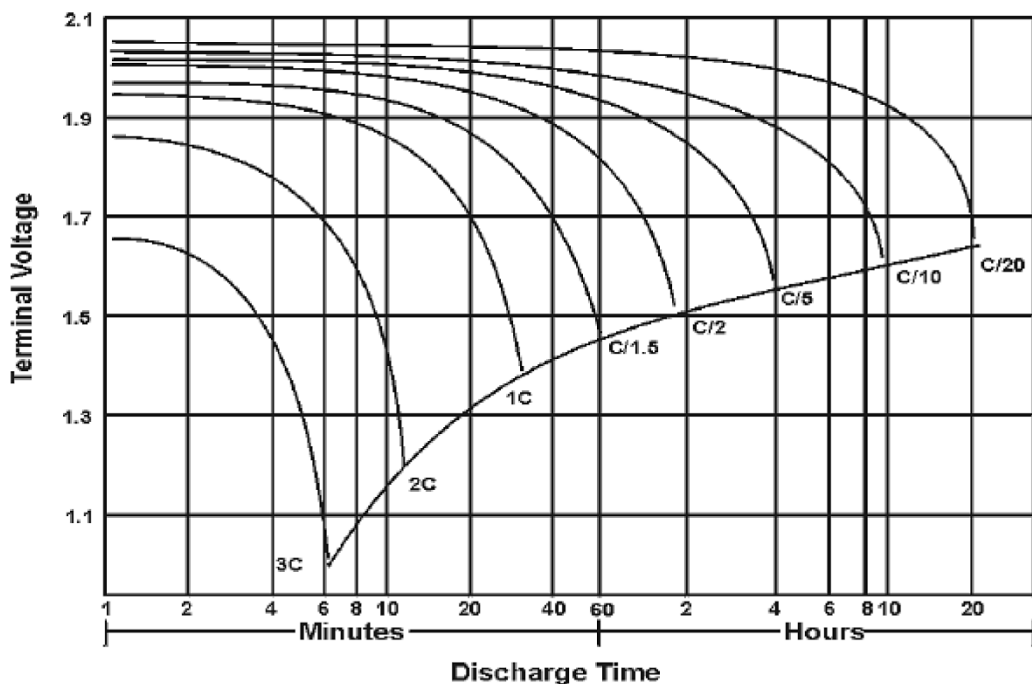


รูปที่ 2.11. กราฟไนควิสต์และแบบจำลองวงจร (a) วงจร RC แบบอนุกรม (Parallel R-C circuit) (b) วงจรสมมูลแรนเดิลส์อย่างง่าย (Simplified Randles equivalent circuit) (c) วงจรสมมูลแบบแรนเดิลส์ (Randles equivalent circuit) และ (d) วงจรครึ่งเซลล์ของแบตเตอรี่ลิเทียม (C คือ ตัวเก็บประจุ CPE_{SEI} และ R_{SEI} คือ ตัวเก็บประจุ และความต้านทานชั้นอินเทอร์เฟส) [78, 79]

2.7 ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่

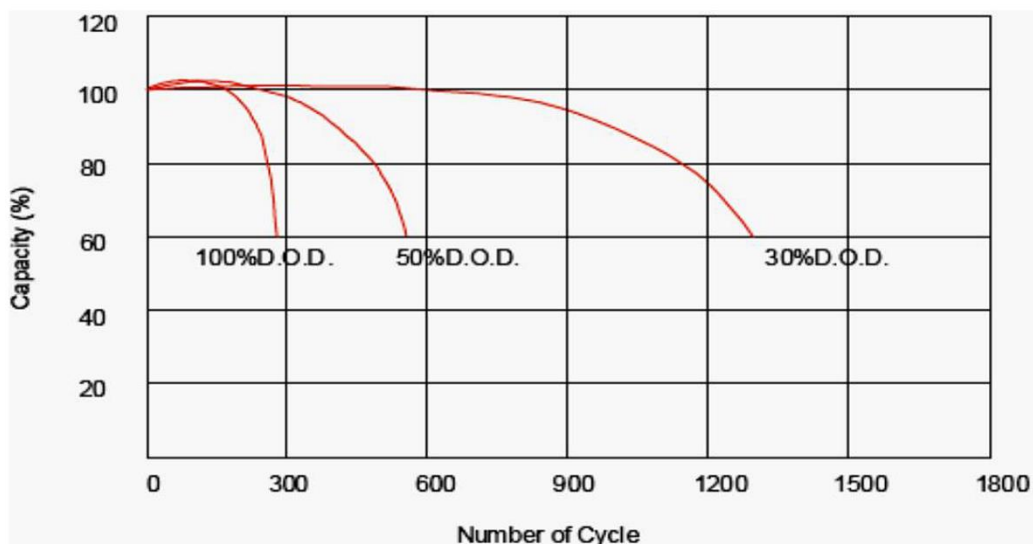
ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ ทั้งการประจุและคายประจุ ค่าความจุ และอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ เช่น อัตราการประจุและการคายประจุ (C rate) ค่าความลึกของการคายประจุ (Depth of discharge, DoD) อุณหภูมิการใช้งาน ปฏิกิริยาเคมีภายในเซลล์แบตเตอรี่ และการเกิดอินเตอร์เฟซระหว่างของแข็งและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Solid-electrolyte interphase, SEI) เป็นต้น

1). อัตราการประจุและการคายประจุของแบตเตอรี่ หรือ C rate ซึ่งคือ อัตราการประจุหรือคายประจุของแบตเตอรี่ใน 1 ชั่วโมง เช่น ถ้าแบตเตอรี่ที่มีความจุ 1 Ah ใช้อัตราการประจุและคายประจุ 1C จะใช้กระแสไฟในการประจุหรือคายประจุ 1 A โดยใช้เวลาประจุหรือคายประจุจนเต็มนาน 1 ชั่วโมง ดังนั้นถ้าแบตเตอรี่ที่มีความจุ 1 Ah ใช้อัตราการประจุและคายประจุ 0.5C จะใช้กระแสไฟในการประจุหรือคายประจุ 0.5 A ถ้าหากต้องการคายประจุไฟแบตเตอรี่ที่มีความจุ 1 Ah จะต้องใช้เวลาในการประจุหรือคายประจนาน 2 ชั่วโมง อัตราการประจุและการคายประจุมีอิทธิพลต่อค่าความจุของแบตเตอรี่ คือ หากแบตเตอรี่ใช้อัตราการประจุและการคายประจุสูง คือ C rate สูง จะทำให้ใช้อัตรากระแสไฟในการประจุและคายประจุสูง ปริมาณของพลังงานที่สามารถดึงออกมาได้จะลดลง และส่งผลให้แบตเตอรี่จะมีความจุต่ำ เนื่องจากปฏิกิริยาภายในเซลล์จะต้องอาศัยเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ในขณะที่เดียวกันถ้าหากแบตเตอรี่ใช้อัตราการประจุและการคายประจุต่ำ หรือ C rate ต่ำ อัตรากระแสไฟฟ้าในการคายประจุต่ำ จะทำให้พลังงานสามารถดึงออกมาสูงขึ้น และแบตเตอรี่มีความจุสูง รูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12. อิทธิพลของอัตราการคายประจุของแบตเตอรี่ หรือ C rate ที่แตกต่างกัน ต่อเวลาการคายประจุของแบตเตอรี่แบบตะกั่วกรด (Lead acid battery)

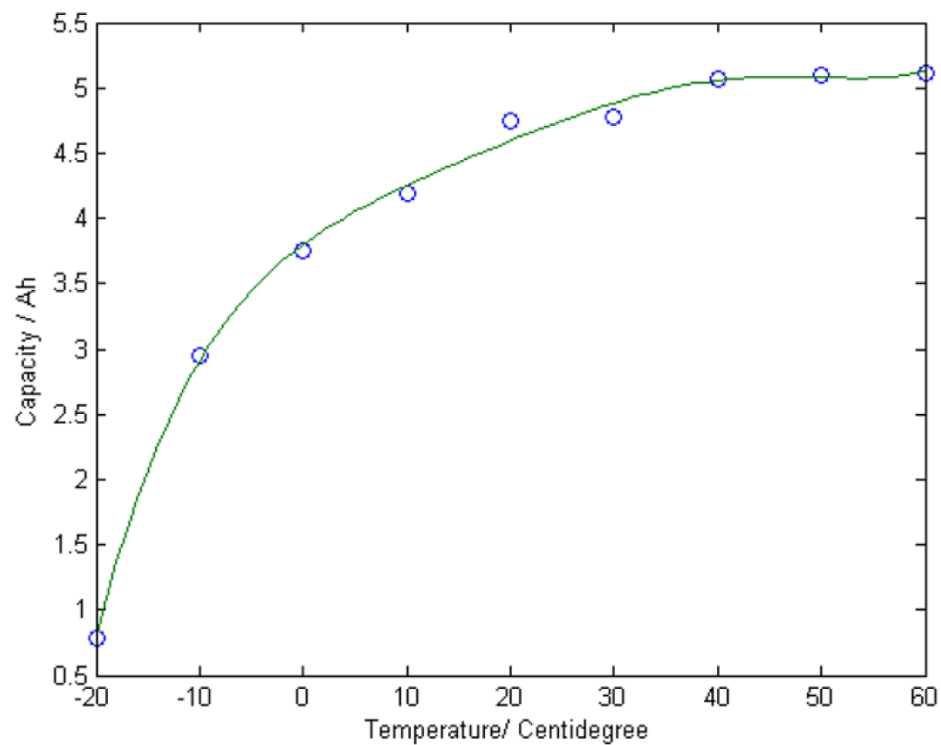
2). ค่าความลึกของการคายประจุ (Depth of discharge, DoD) คือ เปอร์เซ็นต์ความจุของแบตเตอรี่ที่ถูกใช้ไปในการคายประจุแต่ละรอบการใช้งาน เช่น แบตเตอรี่ที่ใช้จนหมด 30 เปอร์เซ็นต์ จะมี DoD 30 เปอร์เซ็นต์ และความจุเหลือ 70 เปอร์เซ็นต์ แต่ค่า DoD อาจมีค่ามากกว่า 100 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจาก ค่าความจุของแบตเตอรี่มีค่ามากกว่า เช่น ค่า DoD เท่ากับ 55 Ah และค่าความจุของแบตเตอรี่ 50 Ah คิดเป็น 110 เปอร์เซ็นต์ ยิ่งประจุและคายประจุแบตเตอรี่บ่อยเท่าใด อายุการใช้งานก็จะสั้นลงเท่านั้น ค่าความลึกของการคายประจุมีอิทธิพลต่ออายุการใช้งานของแบตเตอรี่ โดยทั่วไปผู้ผลิตแบตเตอรี่จะระบุ DoD สูงสุดที่แนะนำเพื่อประสิทธิภาพการใช้งานสูงสุด ซึ่งหากแบตเตอรี่คายประจุทั้งหมดในการใช้งาน จะทำให้อายุการใช้งานของแบตเตอรี่สั้นลงอย่างมาก ซึ่งจากรูปที่ 2.13 จะสังเกตเห็นได้ว่าการใช้งานโดยคายประจุทั้งหมด คือ 100 เปอร์เซ็นต์ จะมีอายุการใช้งานน้อยกว่าที่ 30 และ 50 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 2.13. รอบการใช้งานของแบตเตอรี่แบบตะกั่วกรดที่ค่าความลึกของการคายประจุแตกต่างกัน [80]

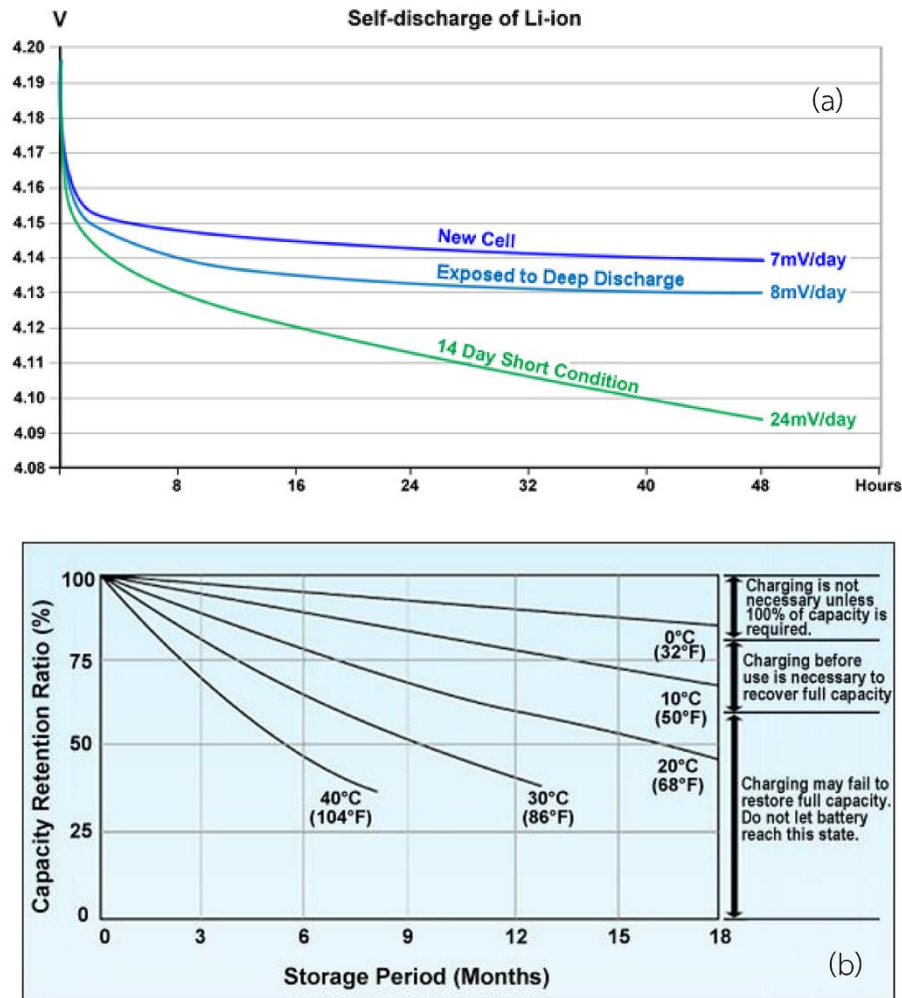
3). อุณหภูมิการใช้งาน ปกติแบตเตอรี่จะมีอุณหภูมิใช้งานที่อุณหภูมิ 25 °C แต่ถ้าหากใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ รูปที่ 2.14 จะสังเกตเห็นได้ว่าค่าความจุของแบตเตอรี่จะลดลง ในขณะที่ถ้าหากใช้งานที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ค่าความจุสูง เพิ่มอัตราการคายประจุ แต่ในขณะเดียวกันอายุการใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่าก็น้อยกว่าการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำอีกด้วย

4). ส่วนประกอบทางเคมีของขั้วไฟฟ้า เนื่องจากองค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่ที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อเวลาผ่านไปความสามารถในการจัดเก็บและจ่ายพลังงานจะลดลงอย่างช้า ๆ แม้ว่าจะใช้อุณหภูมิการจัดเก็บและการบำรุงรักษาที่เหมาะสม จึงเกิดการเสื่อมสภาพ นอกจากนี้การเกิดอินเตอร์เฟซระหว่างของแข็งและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Solid-electrolyte interphase, SEI) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างวัสดุบนขั้วไฟฟ้ากับไอออนลิเทียมหรือโมเลกุลในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ระหว่างการประจุ ทำให้ค่าความจุของแบตเตอรี่ลดลงเมื่อใช้งานไปหลายครั้ง



รูปที่ 2.14. ค่าความจุของแบตเตอรี่ลิเธียมฟอสเฟตที่อุณหภูมิการใช้งานแตกต่างกัน [81]

5). การคายประจุเอง (Self-discharging) ของแบตเตอรี่ เกิดจากปฏิกิริยาของสารเคมีในแบตเตอรี่ การคายประจุเองจะเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น การคายประจุเองไม่ใช่ข้อบกพร่องจากการผลิต แต่เป็นลักษณะของแบตเตอรี่แต่ละชนิด อัตราการคายประจุออกเองโดยทั่วไปจะเพิ่มเป็น 2 เท่า ทุก ๆ การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 10 °C เช่น แบตเตอรี่ลิเธียมไอออนมีการคายประจุเอง 1 ถึง 2 เปอร์เซ็นต์ ต่อเดือน แบตเตอรี่นิกเกิลมีการคายประจุเอง 10-15 เปอร์เซ็นต์ ต่อเดือน กราฟแสดงการคายประจุเอง (Self-discharging) ของแบตเตอรี่โดยอิทธิพลของเวลา และอุณหภูมิ ดังรูปที่ 2.15(a และ b) ตามลำดับ



รูปที่ 2.15. การคายประจุเองของแบตเตอรี่โดยอิทธิพลของ (a) เวลา และ (b) อุณหภูมิ [82]

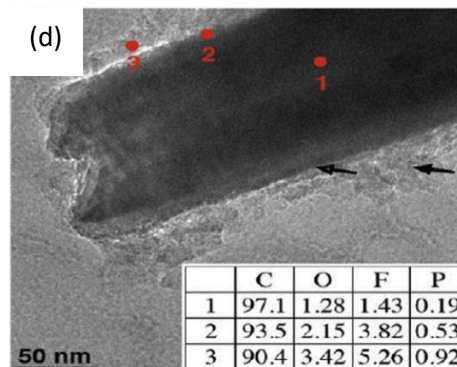
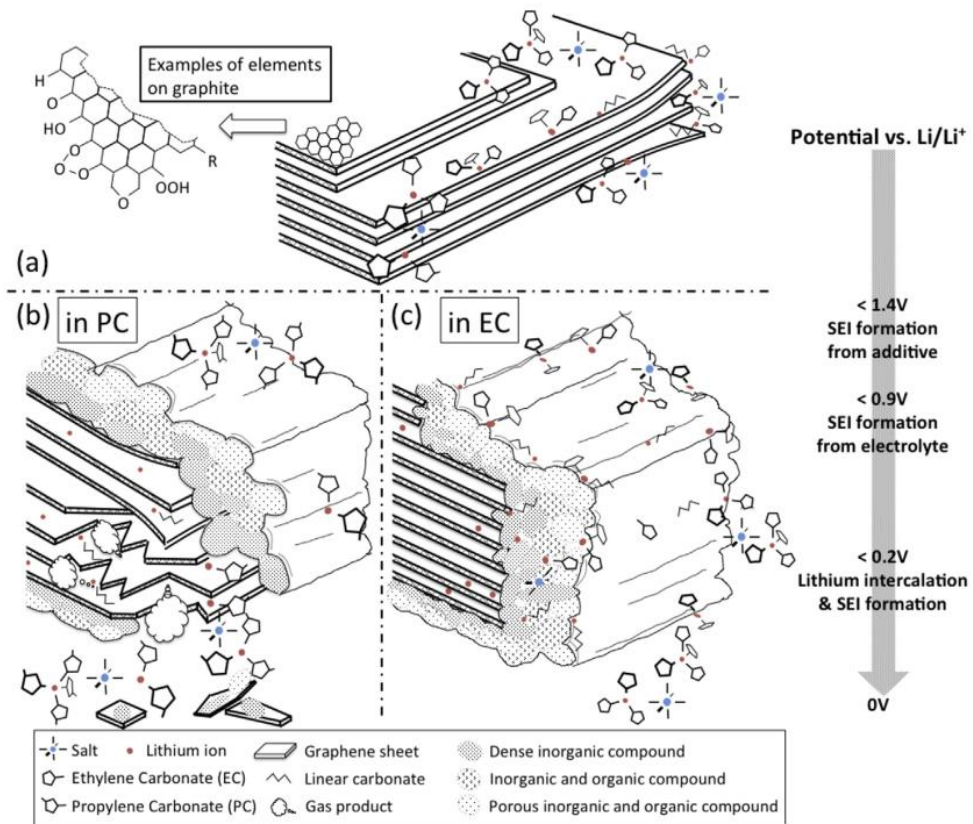
2.8 อินเทอร์เฟซระหว่างของแข็งและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Solid-electrolyte interphase, SEI)

อินเทอร์เฟซระหว่างของแข็งและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ คือ การเจริญเติบโตของอินเทอร์เฟซระหว่างของแข็งและสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นผลมาจากการสลายตัวของไฟฟ้าเคมีของอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นปฏิกิริยาที่ไม่สามารถย้อนกลับ ซึ่งที่มีความสามารถเกิดปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ฟาราดีก (Faradaic reaction) ที่พื้นผิวขั้วไฟฟ้า ในกรณีของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน SEI จะเกิดที่ขั้วลบ เนื่องจากอิเล็กโทรไลต์ทั่วไปไม่เสถียรทำให้ในระหว่างการทำงานของขั้วไฟฟ้าในระหว่างการประจุไฟ ผลผลิตที่เกิดจากการสลายตัวของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ก่อให้เกิดชั้นแข็งบนพื้นผิวของอิเล็กโทรด ดังรูปที่ 2.16 ปฏิกิริยาระหว่างผิวหน้ากับชั้น SEI เป็นส่งผลกระทบต่อการทำงานของแบตเตอรี่ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของอิเล็กโทรดที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของแอโนดและแคโทดตามลำดับ ดังนั้นชั้น SEI จึงมีความสำคัญต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ลิเทียม

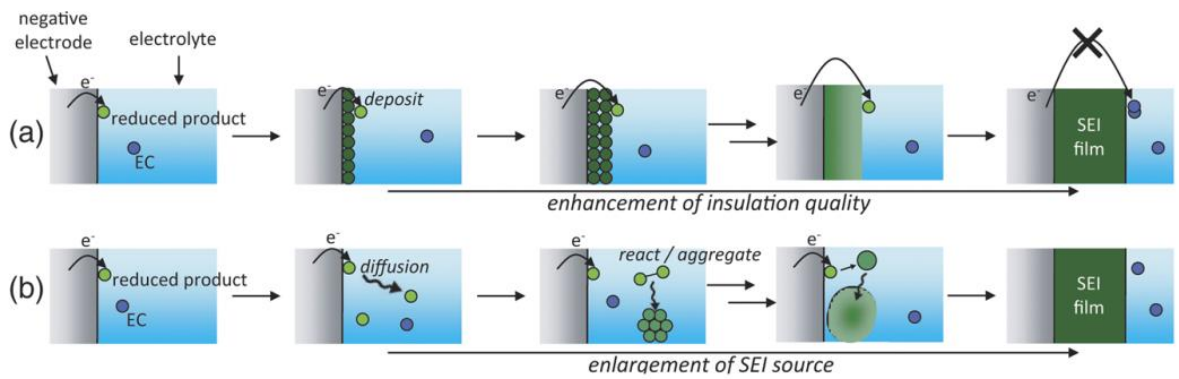
ไอออนในแง่ของข้อจำกัดอายุการใช้งาน ความสามารถในการย้อนกลับของไอออน และความปลอดภัย การแตกตัวของชั้น SEI เนื่องจากความเค้นที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของกราไฟต์ ในระหว่างการแทรกและปล่อยไอออน SEI ที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่เกิดขึ้นบนผิวขั้วไฟฟ้า เช่น ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) และสารประกอบอินทรีย์กึ่งเสถียร (Metastable organic compound) เช่น ROLi และ ROCO_2Li โดย R คือ หมู่อัลคิล (Alkyl group) [83]

กระบวนการเกิด SEI เริ่มต้นเมื่อตัวทำละลายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ดูดซับบนผิวขั้วไฟฟ้า และเกิดชั้นอิเล็กโทรไลต์สองชั้น (Electrolyte double layer structure) รูปที่ 2.17(a) แบบจำลองการเกิดชั้น SEI เมื่อแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนเริ่มการประจุและคายประจุ ไอออนลิเทียมจะถูกดึงออกจากวัสดุแคโทดเข้าสู่อิเล็กโทรไลต์ เคลื่อนที่ผ่านแผ่นกั้น และฝังตัวเข้าไปในช่องว่างชั้นของวัสดุคาร์บอนที่แอโนด จากนั้นอิเล็กตรอนจะออกมาจากแคโทดผ่านวงจรไฟฟ้า และเข้าสู่ขั้วไฟฟ้าแอโนด ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชันระหว่างอิเล็กตรอน รูปที่ 2.17(b) แบบจำลองการเกิด SEI เมื่อตัวทำละลายในอิเล็กโทรไลต์ และไอออนลิเทียม สารประกอบอิเล็กโทรไลต์ที่สลายตัวจะสลายตัวเข้าไปในอิเล็กโทรไลต์ใกล้พื้นผิวและก่อตัวกัน รวมตัวกัน และดูดซับบนพื้นผิวแอโนด ก่อตัวเป็นชั้นฟิล์ม SEI เกิดเป็นชั้นฟิล์มบางเคลือบอยู่บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าหนาหลายนาโนเมตร ชั้นฟิล์มค่อย ๆ ก่อตัวเพิ่มขึ้นในระหว่างปฏิกิริยารีดักชัน และการแทรกของไอออนลิเทียมบนผิวหน้า เมื่ออิเล็กโทรไลต์ถูกรีดิวซ์ สารประกอบที่สลายตัวเกิดการก่อตัว และขยายตัวบนชั้น SEI เรื่อย ๆ ทำให้ศักย์ไฟฟ้าเคมีที่ผิว และปริมาณอิเล็กตรอนหรือตัวทำละลายจะค่อย ๆ เปลี่ยนแปลงไป เมื่อความหนาของ SEI เพิ่มขึ้นจนถึงจุดที่อิเล็กตรอนไม่สามารถทะลุผ่านได้ จึงทำให้ปฏิกิริยารีดอกซ์ถูกยับยั้งในที่สุด

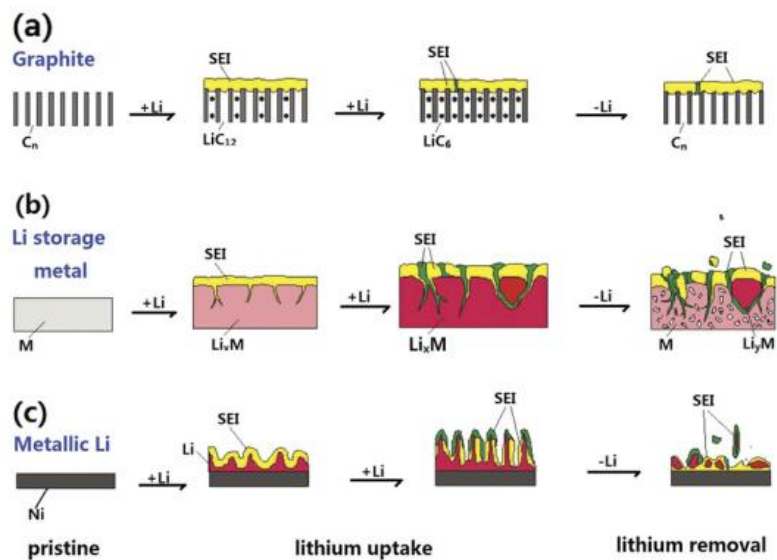
ผลของการก่อตัวของชั้นฟิล์ม SEI ส่งผลต่อประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า การกักเก็บไอออนลิเทียม ทำให้เกิดปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้มากขึ้น เกิดความเสียหายทางกล (Failure mechanisms) ของ SEI บนวัสดุแอโนดที่แตกต่างกัน ทำให้ประสิทธิภาพการประจุแล้วคายประจุของแบตเตอรี่ลดลง ส่งผลให้ความจุไฟฟ้าของแบตเตอรี่ลดลง รูปที่ 2.18 กลไกความเสียหายทางกลของ SEI บนวัสดุแอโนด SEI ค่อนข้างเสถียรบนขั้วไฟฟ้ากราไฟต์ แต่ขั้วไฟฟ้ายังสามารถแตกหักได้เนื่องจากกราไฟต์เกิดการขยายและหดตัว ทำให้ปริมาตรมีการเปลี่ยนแปลงในระหว่างการวงรอบการประจุและคายประจุ ขั้วไฟฟ้าจำพวกโลหะกักเก็บไอออนลิเทียม เช่น ซิลิกอน (Si) หรือดีบุก (Sn) มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรที่มากขึ้น เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวที่เกิดโลหะผสมของโลหะลิเทียมพร้อมกับการสร้างชั้น SEI ใหม่ในแต่ละวงรอบการประจุและคายประจุ [84]



รูปที่ 2.16. กระบวนการสร้าง SEI บริเวณแอโนด แสดง (a) ชั้นกราฟไฟท์ที่ล้อมรอบด้วยเกลืออิเล็กโทรไลต์และตัวทำละลายที่สูงกว่า 1.4V vs Li/Li^+ (b) โพรพิลีนคาร์บอเนต (PC) การแทรกสอดด้วยลิเทียมไอออนในชั้นกราฟไฟท์ทำให้เกิดการผลัดเซลล์ผิวที่ต่ำกว่า 0.9V vs Li/Li^+ และ (c) การก่อตัว SEI ที่เสถียรในอิเล็กโทรไลต์ที่มีเอทิลีนคาร์บอเนต (EC) ต่ำกว่า 0.9V vs Li/Li^+ ; ด้านระนาบที่มี SEI ที่บางกว่า และ (d) ด้านขอบที่มี SEI ที่หนากว่า และการวิเคราะห์ EDX บนกราฟไฟท์พบธาตุฟลูออรีน (F) และฟอสเฟส (P) [83]



รูปที่ 2.17. กระบวนการสร้างฟิล์ม SEI เป็นไปตามกลไกการรวมตัวใกล้พื้นผิว สารประกอบอเล็กโทรไลต์ที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันซึ่งมีความสามารถในการละลายในอเล็กโทรไลต์ต่ำถูกดูดซับในอเล็กโทรไลต์ได้ใกล้ ๆ พื้นผิวของขั้วไฟฟ้า เกิดการรวมตัวกัน แล้วสะสมบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าเพื่อให้เกิดชั้น SEI สมบูรณ์ [84]



รูปที่ 2.18. กลไกการเกิดความเสียหายของฟิล์ม SEI บนวัสดุแอโนดที่แตกต่างกัน (a) กราไฟต์ (b) โลหะ และ (c) โลหะลิเทียม [84]

บทที่ 3

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วิธีการดำเนินการวิจัย

งานวิจัยการปรับปรุงประสิทธิภาพขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนโดยใช้ระบบวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีพร้อมด้วยท่อนาโนทिनออกไซด์ที่มีโครงสร้างไฮบริดเจือธาตุอิเทรียม สามารถแบ่งขั้นตอนการวิจัย 3 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การสังเคราะห์เส้นลวดนาโนแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปี ทินออกไซด์เคลือบบนเส้นลวดนาโนแมงกานีสไดออกไซด์ และท่อนาโนทिनออกไซด์ แล้ววิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray powder diffraction, XRD) วิเคราะห์รูปร่างผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิวอิมิซัน (Field emission scanning electron microscope, FESEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) เตรียมขั้วไฟฟ้าแล้วทดสอบสมบัติด้านไฟฟ้าเคมี ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลต์แอมเพอเมตรี เป็นต้น

ขั้นตอนที่ 2 ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพขั้วแอโนดโดยใช้ระบบวัสดุผสมด้วยการสังเคราะห์วัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีร่วมกับท่อนาโนทินออกไซด์ที่มีโครงสร้างไฮบริด เจือธาตุอิเทรียม ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเพื่อเพิ่มสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุผสม แล้ววิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ วิเคราะห์รูปร่างผลึกและการกระจายตัวของสารเจือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด การวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค Energy dispersive x-ray spectrometer (EDX) การทดสอบหาธาตุอิเทรียมในผงวัสดุผสมด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เป็นต้น เตรียมขั้วไฟฟ้าแล้วทดสอบสมบัติด้านไฟฟ้าเคมี ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลต์แอมเพอเมตรี เป็นต้น

ขั้นตอนที่ 3 นำวัสดุผสมสัดส่วนที่มีสมบัติดีที่สุดเตรียมขั้วไฟฟ้าแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนเพื่อศึกษาสมบัติต่าง ๆ ซึ่งขั้วไฟฟ้าวัสดุผสม ทดสอบสมบัติด้านไฟฟ้า เตรียมขั้วไฟฟ้าผสมกับวัสดุผสมดังกล่าวเพื่อทดสอบประสิทธิภาพด้านการประจุและการเก็บประจุเมื่อจำนวนรอบการใช้งานเพิ่มขึ้น ด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปคโตรสโกปีเชิงเคมีไฟฟ้า เป็นต้น

ซึ่งการเพิ่มประสิทธิภาพขั้วแอโนดโดยใช้ระบบวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีพร้อมด้วยท่อนาโนทินออกไซด์ที่มีโครงสร้างไฮบริดเจือธาตุอิเทรียม ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ทางผู้วิจัยคาดว่ารูปร่างวัสดุผสมที่มีโครงสร้างไฮบริดและมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรคือ เส้นลวดนาโนและท่อนาโนทำให้วัสดุมีพื้นที่ผิวเพื่อเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น รูปร่างของวัสดุที่มีขนาดเพียงไม่กี่นาโนเมตรจะทำให้ระยะทางการแพร่ของไอออนเข้า-ออก ภายในโครงสร้างลดลง ในขณะที่โครงสร้างท่อนาโนทินออกไซด์ที่เป็นมีลักษณะเป็นท่อกวางหรือเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีที่มีลักษณะเป็นเส้นและมีช่องว่างในโครงสร้างยาวต่อเนื่อง จะทำให้ไอออนต่าง ๆ สามารถ

เคลื่อนที่ได้อย่างเป็นระเบียบและต่อเนื่องตามความยาวของท่อหรือเส้นลวดได้ ส่งผลให้ขั้วไฟฟ้ามีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นหรือประสิทธิภาพลดลงเพียงเล็กน้อย ไม่เกิดการสูญเสียประจุเมื่อใช้งานไปจำนวนหลาย ๆ รอบ ในขณะที่ระบบวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสพร้อมกับท่อนาโนทินออกไซด์เจือด้วยธาตุอิทเทรียม ทำให้การนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ไอออนจึงเคลื่อนที่บนวัสดุผสมโครงสร้างไฮบริดได้ดีขึ้น เนื่องจากธาตุอิทเทรียมช่วยปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าให้ดีขึ้น นอกจากนี้ธาตุอิทเทรียมยังทำให้เกิดรูพรุนบนเส้นลวดนาโนและท่อนาโนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้วัสดุผสมมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น และสามารถบรรจุไอออนลิเทียมได้เป็นจำนวนมากอีกด้วย

3.2 อุปกรณ์และสารเคมี

สารเคมี

1. Tin (II) chloride dihydrate ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
2. Potassium permanganate (KMnO_4)
3. Hydrochloric acid
4. Sodium hydroxide
5. Copper plate
6. Lithium plate
7. Carbon black N330
8. Polyvinylidene fluoride (PVDF)
9. N, N-Dimethylformamide (DMF)
10. Deionized water
11. Ethanol
12. 1 M Lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) in Ethylene carbonate/dimethyl carbonate (1:1 v/v)
13. Yttrium nitrate ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
14. Titanium dioxide P25 (TiO_2 P25)
15. Oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)
16. Argon gas (99.9% High purity)

อุปกรณ์

1. Hot plate stirrer
2. Hot air oven
3. Muffle furnace
4. Ultrasonic bath
5. Hydrothermal autoclave
6. pH meter
7. Vacuum oven
8. X-ray Diffractometer (XRD)
9. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)
10. Field Emission Scanning electron microscopy (FESEM)
11. Transmittance electron microscopy (TEM)
12. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)
13. Surface area and porosity analyzer (BET)
14. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES)
15. Argon Box
16. Zirconia O_2 analyzer

3.3 วิธีการวิจัย

1) การสังเคราะห์เส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ [32, 85]

การสังเคราะห์เส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีวิธีการดังนี้ คือ อนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂ Degussa P25) น้ำหนัก 1.0 g ผสมลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (98% NaOH, Loba chemis) ความเข้มข้น 10 M ปริมาตร 32 mL กวนด้วยคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นเทลงในหม้อออตเครปแล้วให้ความร้อนที่ 220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากหม้อออตเครปเย็นแล้วกรองและล้างตะกอนด้วยกรดไฮโดรคลอริก (36-38% HCl, J.T. Baker) ความเข้มข้น 0.1 M น้ำกลั่นและเอทานอล (99%, ACI Lab scan) จนกระทั่ง pH ~ 7 แล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 95 °C นาน 24 ชั่วโมง หลังจากเผาตะกอนที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ

2) การสังเคราะห์อนุภาคนาโนทินออกไซด์เกาะบนเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ [2, 6]

ก. การสังเคราะห์เส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ [39]

เส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄, Ajax Finchem) 0.211 g ละลายในน้ำ 25 mL เมื่อละลายแล้วเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นปริมาตร 0.4 mL กวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที เทสารละลายลงในหม้อออตเครปแล้วอบที่อุณหภูมิ 200 °C เวลา 12 ชั่วโมง แล้วเก็บตะกอนล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล จนกระทั่ง pH ~ 7 อบตะกอนให้แห้งที่อุณหภูมิ 95 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ข. การสังเคราะห์ท่อนาโนทินออกไซด์

ขั้นตอนที่ 1 สังเคราะห์อนุภาคนาโนทินออกไซด์เกาะบนเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ ซึ่งเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ 0.1 g ผสมน้ำกลั่นปริมาตร 30 mL กวนที่อุณหภูมิห้อง 30 นาที เติมผงทินคลอไรด์ (SnCl₂·2H₂O, Ajax Finchem) ปริมาณต่าง ๆ กัน ตั้งแต่ 0-0.30 g และกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น ปริมาตร 0.6 mL กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นเทสารดังกล่าวลงในหม้อออตเครปแล้วอบที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 4 ชั่วโมง เก็บตะกอน ล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล จน pH ~7 แล้วอบตะกอนให้แห้งที่อุณหภูมิ 95 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ขั้นตอนที่ 2 วัสดุผสมอนุภาคนาโนทินออกไซด์เกาะบนเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ จะถูกกำจัดแมงกานีสออกไซด์ด้วยวิธีการรีดิวซ์ด้วยกรดออกซาลิก (99.5% H₂C₂O₄, Kemaus) มีขั้นตอนดังนี้ คือ ชั่งวัสดุผสมดังกล่าว 0.1 g เติมลงในสารละลายกรดซัลฟิวริก (98% H₂SO₄, J.T. Baker) 10 %v/v ปริมาตร 30 mL เติมกรดออกซาลิก 0.2 g แล้วกวนที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 30 นาที เก็บและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลจนกระทั่ง pH ~7 อบตะกอนให้แห้งที่อุณหภูมิ 95 °C นาน 24 ชั่วโมง แล้วเผาที่อุณหภูมิ 400 °C นาน 2 ชั่วโมง เพื่อทดสอบสมบัติต่าง ๆ ต่อไป

- 3) การสังเคราะห์วัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีร่วมกับท่อนาโนทिनออกไซด์ที่มีโครงสร้างไฮบริด และเจือด้วยธาตุแรเอิร์ท

สารตั้งต้นให้ธาตุแรเอิร์ท คือ อิตเทรียมไนเตรท (99.8% $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Sigma aldrich) ผสมลงในสารละลายผสมระหว่างน้ำกลั่นและเอทานอลอัตราส่วน 1:1 ปริมาตร 30 mL แล้วกวนให้เข้ากัน และอิตเทรียมไนเตรทละลาย หลังจากนั้นเติมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี และท่อนาโนทिनออกไซด์ โดยคำนวณอัตราส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อธาตุอิตเทรียมต่าง ๆ กัน ตั้งแต่ 0 ถึง 1 %mole และกรดไฮโดรคลอริก 1 mL กวน 20 นาที เทลงในหม้ออ้อโตเครปแล้วอบให้ความร้อนที่ 95 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากหม้ออ้อโตเครปเย็นแล้วกรองและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่ง pH ~7 แล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 95 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.1 รายละเอียดสัญลักษณ์ของตัวอย่าง

สัญลักษณ์	รายละเอียด
T	TiO ₂ (B) NWs
S	SnO ₂ NTs
TS21	TiO ₂ (B) NWs/ SnO ₂ NTs อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก
TS11	TiO ₂ (B) NWs/ SnO ₂ NTs อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก
TSY1125	TiO ₂ (B) NWs/ SnO ₂ NTs อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุอิตเทรียม 0.25 %mole
TST1150	TiO ₂ (B) NWs/ SnO ₂ NTs อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุอิตเทรียม 0.50 %mole
TSY111	TiO ₂ (B) NWs/ SnO ₂ NTs อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุอิตเทรียม 1.00 %mole

3.4 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ

- 1) การศึกษาโครงสร้างของวัสดุผสมด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

ผงวัสดุผสมทั้งหมดศึกษาโครงสร้างของผลึกและคำนวณหาขนาดผลึกของสารเคลือบที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ดังสมการที่ 10

$$d = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (10)$$

เมื่อ d คือ ขนาดของผลึก (nm), λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ($CuK\alpha = 0.15406$ nm), β คือ ความกว้างของกราฟ ณ ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงกราฟที่สูงที่สุด (Line width at half maximum height, red) และ θ คือ มุมสะท้อน (red)

การคำนวณแลกทิกซพารามิเตอร์ a , b และ c บนระนาบ (hkl) ผลึกไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างโมโนคลินิก คำนวณได้ด้วยสมการที่ 11 [86]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right] \quad (11)$$

การคำนวณแลกทิกซพารามิเตอร์ a , b และ c บนระนาบ (hkl) ผลึกหินออกไซด์ที่มีโครงสร้างเตตระโกนอล คำนวณได้ด้วยสมการที่ 12 [86]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (12)$$

โดย β เท่ากับ 107.36 องศา, d คือ ค่าที่คำนวณได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (d-spacing, nm)

2) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning electron microscope, FESEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและรูปร่างของตัวอย่าง เนื่องจากภาพถ่ายที่ได้จากการทดสอบจะมีความละเอียดสูง สามารถเห็นรายละเอียดบนพื้นผิวของวัตถุที่มีขนาด 2-5 nm เครื่อง SEM บางรุ่นอาจมีกำลังขยายถึง 2,000,000 เท่า ภาพที่ได้จากการถ่ายจะมีความชัดลึกสูง มีมิติ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีหลักการทำงาน คือ ลำแสงอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) ที่เป็นขดลวดทั้งสแตน ซึ่งถูกกระตุ้นให้ปลดปล่อยอิเล็กตรอน และจะถูกควบคุมให้เป็นลำแสงอิเล็กตรอนและเคลื่อนที่โดยเลนส์รวมแสง (Condenser lens) และผ่านเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ซึ่งส่องกราดลงบนพื้นผิวของชิ้นงานเกิดเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) สัญญาณนี้จะถูกเปลี่ยนให้เป็นสัญญาณภาพบนจอรับภาพ ดังนั้นหากแหล่งกำเนิดลำแสงอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก เช่น หัวเข็มที่มีขนาดเล็กระดับนาโนจะเกิดลำแสงขนาดเล็ก และเกิดกำลังขยายสูง ภาพที่วิเคราะห์ได้ก็จะมีความคมชัดขึ้น นอกจากนี้ยังมีการติดตั้งเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy dispersive x-ray spectrometer, EDX) ที่สามารถศึกษา ชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุ หรือสารมลทินบนพื้นผิวของวัสดุ เครื่องนี้วิเคราะห์ธาตุได้ตั้งแต่ธาตุโบรอน (B) ถึงธาตุยูเรเนียม (U) โดยแสดงผลชนิดและปริมาณของธาตุ รวมถึงดูการกระจายตัวของธาตุ (Mapping) และแบบเส้น (Line scan) งานวิจัยนี้วิเคราะห์ลักษณะรูปร่างของตัวอย่างด้วย FESEM FEI, Apreo และวิเคราะห์ธาตุด้วยเครื่อง energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX)

3) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron microscope, TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเป็นเครื่องมือทดสอบวัสดุที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ใช้เทคนิคการให้ลำแสงอิเล็กตรอนส่องผ่านวัตถุ ดังนั้นชิ้นตัวอย่างต้องมีความบางหรือเตรียมตัวอย่างให้บางในระดับไม่กี่นาโนเมตร ลำแสงอิเล็กตรอนที่ส่องผ่านนี้จะทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างภายในของวัสดุ เช่น ความหนาของท่อนาโน ลักษณะของวัสดุนาโนที่ถูกห่อหุ้มและประกอบไปด้วยแกนและเปลือก หรือวัสดุกลมกลวง นอกจากนี้เทคนิคดังกล่าวยังมีกำลังขยายสูงจนสามารถศึกษาระยะห่างระหว่างโครงผลึกหรือขนาดอะตอมได้ เป็นต้น กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านมีหลักการทำงาน คือ ขดลวดทั้งสเตนที่ถูกเหนี่ยวนำทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนผ่านเลนส์ที่เป็นขดลวดเหนี่ยวนำ ทำให้เกิดเป็นลำแสงอิเล็กตรอน แล้วเคลื่อนที่ไปชนชิ้นงาน แสงก็จะถูกดักกลืน และบางส่วนก็จะสามารถทะลุผ่านชิ้นงานไปยังเลนส์วัตถุ ทางด้านล่างจะมีระบบเลนส์เพื่อแยกการมองออกเป็นสองเส้นทาง ทำให้ได้ภาพเป็นสองมิติโดยฉากรับภาพ ในงานวิจัยครั้งนี้จะศึกษาลักษณะรูปร่างและความหนาของผนังท่อท่อนาโนทึนออกไซด์และเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ด้วยเครื่อง TEM รุ่น JEM 2010, JEOL

4) การทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)

เทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) มาจากชื่อย่อของกลุ่มนักวิทยาศาสตร์คือ Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett และ Edward Teller ผู้ซึ่งได้เสนอแบบจำลองการดูดซับของก๊าซบนพื้นผิวของแข็งในปี ค.ศ. 1938 สำหรับวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ขนาดของรูพรุน (Pore size distribution) และปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (Total pore volume) โดยมีหลักการที่อาศัยการดูดซับก๊าซไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ พบว่าก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับจะมีโมเลกุลส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน แล้วก๊าซที่เหลือจะแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวบนชั้นถัดไปของวัสดุเกิดเป็นชั้นหลาย ๆ ชั้น โดยเริ่มต้นจะใช้ตัวอย่างทดสอบบรรจุภายในเซลล์ โดยเปรียบเทียบกับเซลล์อ้างอิง ซึ่งเซลล์ทั้ง 2 จะต้องถูกให้ความร้อนแก่เพื่อไล่ความชื้นและโมเลกุลของก๊าซอื่นออกไป และทำให้เซลล์อยู่ในสภาวะสุญญากาศ การทดสอบจะปล่อยก๊าซไนโตรเจนเข้าไปในกระบอกเซลล์ทั้ง 2 เซลล์ หลายครั้ง เพื่อให้เกิดการดูดซับบนพื้นที่ผิว การดูดซับก๊าซนี้จะทำให้ค่าความดันภายในเซลล์ (P) ลดลงเรื่อย ๆ ในขณะที่ความดันเซลล์อ้างอิงคงที่ตลอดการทดลอง (P_0) จนกระทั่งความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ≈ 1 เนื่องจากวัสดุไม่เกิดการดูดซับก๊าซอีก บันทึกผลค่าความดันสัมพัทธ์ และปริมาณก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับไว้ เพื่อคำนวณค่าพื้นที่ผิวของวัสดุต่อไป

ผงวัสดุทดสอบหาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett an-Teller (BET) ด้วย Micromeritics Surface area and porosity analyzer รุ่น ASAP2460 ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน (N_2) และอุณหภูมิในการกำจัดก๊าซ (Degas temperature) $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

5) การทดสอบหาราตุอิตเทรียมในผงวัสดุผสมด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES)

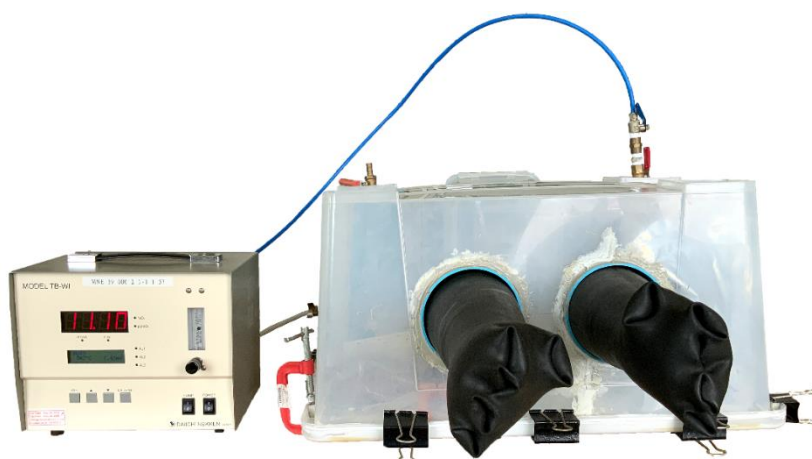
เครื่องวิเคราะห์ธาตุ (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES) มีหลักการทำงาน คือ การใช้พลาสมาที่มีอุณหภูมิสูงในช่วงประมาณถึง 10,000 K เพื่อให้ธาตุต่าง ๆ แยกตัวเป็นอะตอม เกิดการเปลี่ยนจากระดับพลังงานต่ำเป็นระดับพลังงานสูง (Excitation) และเกิดการแตกตัว (Ionization) แล้วตรวจวัดแถบความเข้มแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ตามองเห็นและช่วงอัลตราไวโอเล็ต (Visible and ultraviolet) โดยใช้หลักการเปล่งแสงของอะตอมหรือไอออนของธาตุที่เกิดจากการให้พลังงานกับอะตอม ซึ่งจะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในอะตอมถูกกระตุ้นจากสถานะพื้นเข้าสู่ช่วงระดับพลังงานสูง ซึ่งเป็นสถานะที่ไม่เสถียร ทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถอยู่ในระดับสถานะพลังงานระดับนี้ได้ยาวนาน ดังนั้นอิเล็กตรอนจะคายพลังงานออกมาเพื่อกลับเข้าสู่สถานะพื้นที่มีสถานะพลังงานกระตุ้นระดับต่ำกว่า พลังงานที่คายออกมาจะเป็นรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงความเข้มแสงเฉพาะที่แตกต่างกันแต่ละธาตุ ทำให้สามารถวิเคราะห์ระบุชนิดธาตุได้ตามความเข้มแสงนั้น และครั้งละหลายธาตุพร้อมกัน แม้อัตราที่นำมาวิเคราะห์จะมีปริมาณต่ำมากในระดับหน่วยส่วนในพันล้านส่วน (ppb)

การเตรียมสารละลายตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ทำได้โดยชั่งผงวัสดุผสม 0.1 g ละลายด้วยกรดไนตริกเข้มข้น (70% HNO₃, J.T. Baker) ปริมาตร 10 mL กวนที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 20 นาที แล้วเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้ปริมาตรรวมเท่ากับ 50 mL หลังจากนั้นกรองเก็บสารละลาย แล้วนำไปทดสอบหาราตุอิตเทรียมด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES) รุ่น Avio 500 บริษัท Perkin-Elmer

6) การเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงานสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน [6, 87-89]

ขั้วแอโนดมีขั้นตอนดังรูปที่ 3.1 ผงวัสดุผสมที่สังเคราะห์ไว้ต่อผงเขม่าดำ (Carbon black N330) ต่อผงพอลิไวนิลไคลด์ฟลูออไรด์ (PVDF, Alfa Aesar) อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 80:10:10 ผสมในตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (N,N Dimethylformamide, DMF, 99.8% Loba Chemis) กวนด้วยเครื่องอัลตราโซนิก แล้วเคลือบฟิล์มลงบนแผ่นทองแดง และนำไปประเหยตัวทำละลายบนเครื่องกวนสารชนิดให้ความร้อน (Hot plate stirrer) ที่ 60 °C หลังจากที่ทำละลายแห้งแล้วอบให้ความร้อนภายใต้สุญญากาศที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ตัดให้เป็นแผ่นขนาด 1.5x1.5 เซนติเมตร ขั้วแคโทดใช้แผ่นลิเทียม (99.9% Alfa Aesar) ขนาด 1.5x1.5 เซนติเมตร สารละลายอิเล็กโทรไลต์ คือ สารละลายลิเทียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟตความเข้มข้น 1 M (1 M LiPF₆) ในเอทิลคาร์บอเนตผสมกับไดเมทิลคาร์บอเนตอัตราส่วน 1:1 v/v (Ethylene carbonate/dimethyl carbonate), Alfa Aesar) ฟิล์มพอลิโพรพิลีน (Celgard[®] 2400) ที่มีรูพรุนเป็นแผ่นกั้นเพื่อไม่ให้ขั้วไฟฟ้าสัมผัสกัน การประกอบเซลล์ทั้งหมดจะต้องทำในกล่องควบคุมบรรยากาศที่ประดิษฐ์ขึ้นเอง ภายในบรรจุก๊าซอาร์กอนบริสุทธิ์สูง (99.9% Ar gas) และควบคุมปริมาณก๊าซออกซิเจน (O₂) ให้ต่ำกว่า 100 ppm โดยวัดปริมาณก๊าซออกซิเจนด้วยเครื่อง Zirconia O₂ analyzer รุ่น TB-WI บริษัท

Daiichinekken Co., Ltd. ดังรูปที่ 3.1 และรูปที่ 3.2 แล้วนำไปทดสอบสมบัติของการประจุและคายประจุชั่วคราว ด้วยเทคนิค Galvanostatic charge-discharge ของเครื่อง EIS โดยใช้กระแสไฟฟ้า 1 mA ในช่วงความต่างศักย์ 0.1 ถึง 4.2 V โดยศึกษาผลสัดส่วนของส่วนผสมต่อประสิทธิภาพของชั่วคราวแบตเตอรี่ที่เตรียมได้



รูปที่ 3.1. กล่องควบคุมบรรยากาศอาร์กอนสำหรับเตรียมเซลล์แบตเตอรี่ ต่อเข้ากับเครื่องวัดปริมาณออกซิเจน Zirconia O₂ analyzer ที่มีระบบดูดอากาศ

การทดสอบอิมพีแดนซ์ (Impedance) ต่อชั่วคราวแคโทดของแบตเตอรี่เข้ากับชั่วคราวช่วย (Counter electrode) ชั่วคราวอ้างอิง (Reference electrode) และต่อชั่วคราวทำงาน (Working electrode) เข้ากับชั่วคราวแอโนดของแบตเตอรี่ ทดสอบอิมพีแดนซ์ด้วยเทคนิค FRA Impedance potentiostatic ของเครื่อง EIS ใช้แอมป์จูด 10 mA ที่ช่วงความถี่ 0.1 ถึง 10⁵ Hz

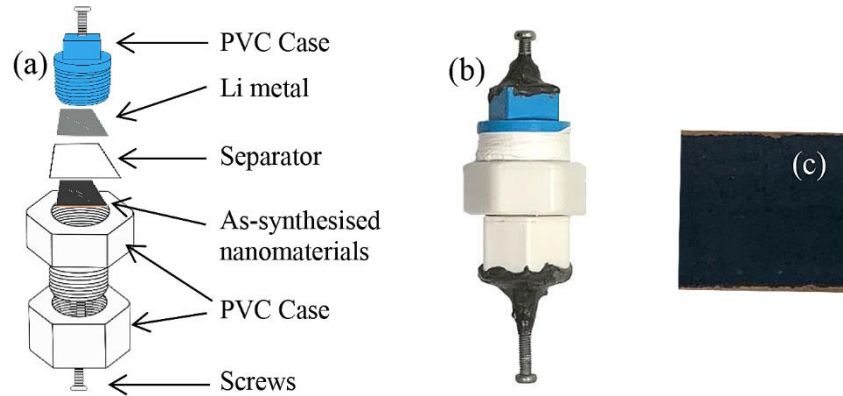
อิมพีแดนซ์องค์ประกอบเฟสคงที่ (The Constant Phase Element, CPE) คำนวณได้จากอิมพีแดนซ์ (Z) ดังสมการที่ 13

$$Z = 1/[Y_0 j \omega]^n \quad (13)$$

ค่าการเก็บประจุที่มีประสิทธิภาพจริง (The effective capacitance, C_{eff}) คำนวณได้จากกราฟไนควิสต์พล็อต ดังสมการที่ 14 [90]

$$C_{eff} = Y_0^{1/n} \left[\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_p} \right]^{\frac{n-1}{n}} \quad (14)$$

R_s และ R_p คือ ความต้านทานของเซลล์ และความต้านทานการเคลื่อนที่ไอออนตามลำดับ, $j = \sqrt{-1}$, ω คือ ความถี่ (Hz) Y_0 และ n คือ ค่าที่ได้จากการทดลอง โดย n เป็นค่าที่ขึ้นกับเซลล์ และ $n < 1$ ถ้า $n=1$ ทำให้ $Y_0=C$ นั่นคือ เซลล์ทำหน้าที่คล้ายตัวเก็บประจุ



รูปที่ 3.2. (a) และ (b) ส่วนประกอบและภาพถ่ายของเซลล์แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน และ (c) ขั้วแอโนดจากวัสดุผสมเคลือบบนแผ่นทองแดง

ค่าความจุการคายประจุจำเพาะ (Specific discharge capacity, C , mAh/g) คำนวณได้จากกราฟการประจุและคายประจุ โดยใช้สมการที่ 15

$$C = \frac{I}{m} \Delta T \quad (15)$$

โดย I คือ กระแสไฟฟ้า (mA), m คือ น้ำหนักของวัสดุขั้วแอโนด (g) และ ΔT คือ เวลาในการคายประจุ (ชั่วโมง)

ความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ (Capacity retention, CR) ในรอบการทดสอบที่ n คำนวณได้จากค่าความจุจำเพาะ ดังสมการที่ 16

$$CR (\%) = \frac{C_n}{C_1} \times 100 \quad (16)$$

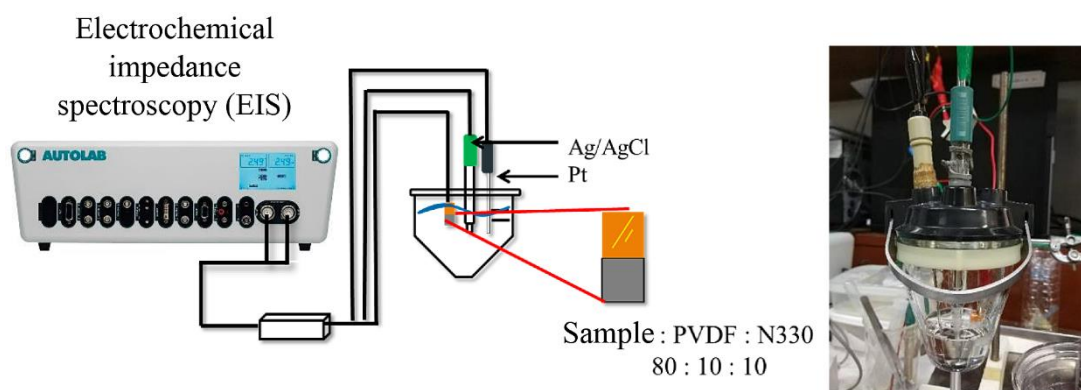
โดย C_1 และ C_n คือ ค่าความจุจำเพาะของการคายประจุในรอบการทดสอบที่ 1 และรอบที่ n ตามลำดับ

7) การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยไซคลิกโวลเทมเมตรี (Cyclic voltammetry)

ตัดชิ้นงานที่เคลือบบนแผ่นทองแดงไว้แล้วให้มีขนาด 1.0x1.0 cm การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตรี ให้ต่อชิ้นงานเข้ากับขั้วไฟฟ้าทำงาน ใช้แพลตินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงใช้ซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ คือ สารละลายลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3 , Mallinckrodt) ความเข้มข้น 0.1 M ทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีตั้งแต่ -0.6 ถึง $+0.6$ V อัตราเร็ว 0.05 V/s ด้วยฟังก์ชันไซคลิกโวลเทมเมตรีของเครื่อง EIS รูปที่ 3.3 ผลการทดสอบคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออน (D_0 , cm^2/s) จากกราฟไซคลิกโวลเทมเมตรีที่ตำแหน่งความเข้มออกซิเดชันสูงสุดด้วยสมการแรนเดล-ซีวิก (Randle-Sevcik) ดังสมการที่ 17 [91]

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (17)$$

เมื่อ i_p คือ ความเข้มที่ตำแหน่งออกซิเดชันสูงสุด (A) n คือ จำนวนอิเล็กตรอน A คือ พื้นที่ผิวของตัวอย่าง (cm^2) C_0 คือ ความเข้มข้นของไอออนลิเทียม (mole/cm^3) และ v คือ อัตราเร็วการทดสอบ (V/s)



รูปที่ 3.3. การทดสอบไซคลิกโวลเทมเมตรี

บทที่ 4 ผลการวิจัย

4.1 การศึกษาโครงสร้างเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์

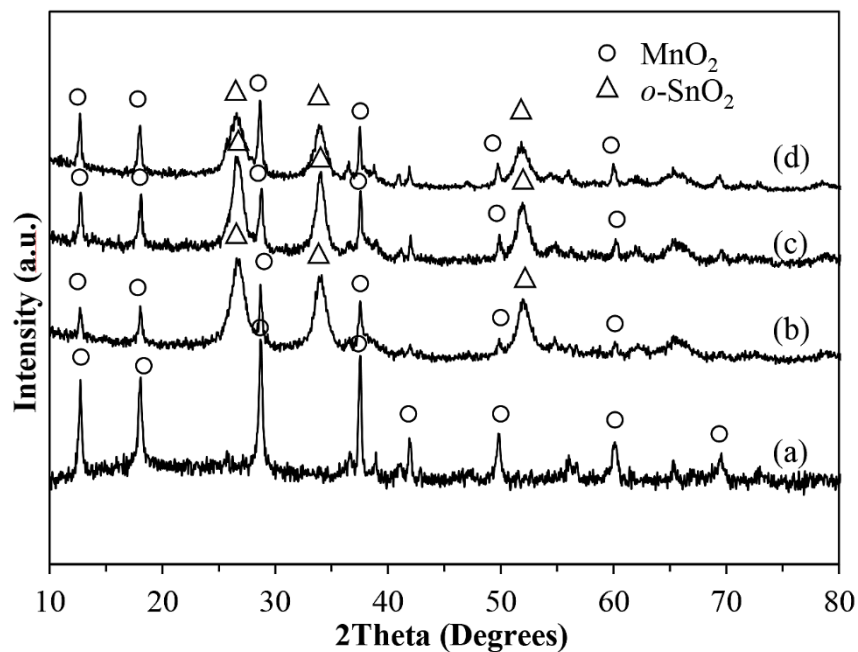
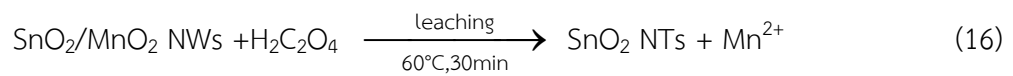
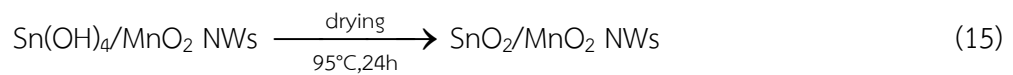
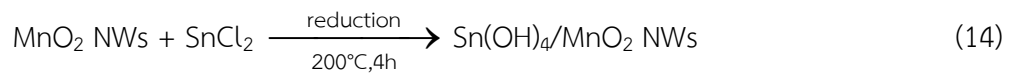
4.1.1 การศึกษาการสังเคราะห์ท่อนาโนทินออกไซด์

การสังเคราะห์ท่อนาโนทินออกไซด์ด้วยวิธีใช้ท่อนาโนทินออกไซด์เป็นแม่แบบด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่ 200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้ปริมาณสารตั้งต้นให้ Sn^{2+} คือ ทินคลอไรด์ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ปริมาณต่าง ๆ กัน ตั้งแต่ 0 ถึง 0.30 g หลังจากเก็บและล้างผงด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล แล้วอบให้แห้งที่ 95 °C 24 ชั่วโมง ผลการทดสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์เลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ แสดงดังรูปที่ 4.1(a) พบว่าผงตัวอย่างมีโครงสร้างหลัก คือ แมงกานีสออกไซด์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างเตตระโกนอล ($\alpha\text{-MnO}_2$) ซึ่งแสดงตำแหน่ง 2θ ที่สำคัญ คือ 12.7, 18.0, 29.1 และ 37.5 องศา ที่บ่งบอกถึงระนาบ (110), (200), (310) และ (211) ตามลำดับ (JCPDS No. 44-0141) ส่วนและคำนวณขนาดผลึกได้เท่ากับ 33.3 nm [39, 92]

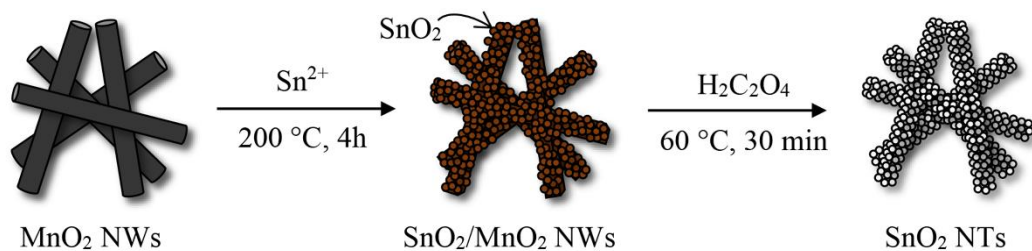
เมื่อสังเคราะห์ผงวัสดุผสมอนุภาคนาโนทินออกไซด์บนเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ และวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD รูปที่ 4.1(b-d) ผลการทดลองพบโครงสร้างแมงกานีสออกไซด์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างเตตระโกนอล ($\alpha\text{-MnO}_2$) ซึ่งแสดงตำแหน่ง 2θ ที่สำคัญ คือ 12.7, 18.0, 29.1 และ 37.5 องศา และโครงสร้างทินออกไซด์ที่มีโครงสร้างรูไทล์ ($\alpha\text{-SnO}_2$) แสดงตำแหน่ง 2θ ที่สำคัญ คือ 26.5, 33.8, 38.3 และ 51.9 องศา ที่บ่งบอกถึงระนาบ (110), (101), (200) และ (211) ตามลำดับ (JCPDS No. 41-1445) [93] ซึ่งเมื่อใช้สารตั้งต้นทินคลอไรด์ปริมาณเพิ่มขึ้น มีผลทำให้ตำแหน่งหลักของทินออกไซด์ที่ 2θ ที่ 26.5 องศา มีความเข้มสูงขึ้น นั่นคือ มีปริมาณผลึกทินออกไซด์เกาะบนเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์เพิ่มขึ้นนั่นเองซึ่งการเกิดปฏิกิริยาก่อให้เกิดอนุภาคนาโนทินออกไซด์เคลือบลงบนเส้นลวดนาโนทินออกไซด์แสดงดังปฏิกิริยาที่ 14-16 และรูปที่ 4.2

เมื่อนำผงวัสดุผสมอนุภาคนาโนทินออกไซด์บนเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์กำจัดแมงกานีสออกไซด์ด้วยวิธีการรีดิวซ์ด้วยกรดออกซาลิก ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ในสารละลายกรดซัลฟิวริก 10 %v/v ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 30 นาที หลังจากเก็บและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 95 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วเผาที่อุณหภูมิ 400 °C นาน 2 ชั่วโมง ผลการทดสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์เลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ แสดงดังรูปที่ 4.3(a-d) พบว่าเพียงโครงสร้างทินออกไซด์ที่มีโครงสร้างเตตระโกนอลหรือรูไทล์ ($\alpha\text{-SnO}_2$) แสดงตำแหน่ง 2θ ที่สำคัญ คือ 26.5, 33.8, 38.3 และ 51.9 องศา ที่บ่งบอกถึงระนาบ (110), (101), (200) และ (211) ตามลำดับ (JCPDS No. 41-1445) ส่วนแมงกานีสออกไซด์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างเตตระโกนอล ($\alpha\text{-MnO}_2$) ตรวจสอบไม่พบ นั่นคือการล้างวัสดุผสมอนุภาคนาโนทินออกไซด์เกาะบนเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์สามารถกำจัดแมงกานีสออกไซด์ออกไซด์ออกไปได้เป็นอย่างดี เพราะว่าแมงกานีสออกไซด์และทินออกไซด์มีศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (Standard reduction potential, E_0) ที่แตกต่างกันมาก คือ $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ มี $E_0=1.23$ V และ $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ มี $E_0=0.14$ V [89, 93, 94] ซึ่งทำให้แมงกานีสออกไซด์ออกไซด์ถูก

ออกซิเดชัน ได้ผลิตภัณฑ์ คือ ไอออนแมงกานีส ได้ดีกว่าทินออกไซด์ในสภาวะกรด ทำให้ส่วนที่เป็นแกนกลาง คือ เส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ ถูกกำจัดออกไปเหลือเพียงส่วนเปลือก คือ อนุภาคนาโนทินออกไซด์ ปฏิบัติการสังเคราะห์วัสดุผสมอนุภาคนาโนทินออกไซด์บนเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ และปฏิบัติการรีดิวซ์ด้วยกรดออกซาลิกดังสมการที่ 14 ถึง 16 [91]



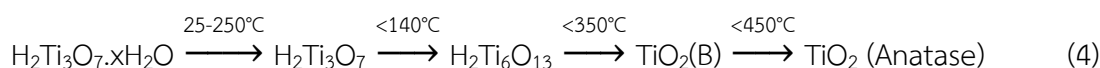
รูปที่ 4.1. XRD (a) เส้นลวดนาโนแมงกานีสไดออกไซด์เฟสปี อนุภาคนาโนทินออกไซด์เกาะบนเส้นลวดนาโนแมงกานีสไดออกไซด์ ที่ปริมาณทินคลอไรด์ (b) 0.30, (c) 0.15 และ (d) 0.10 g



รูปที่ 4.2. แบบจำลองการสังเคราะห์ที่่อนานาโนทินออกไซด์ [91]

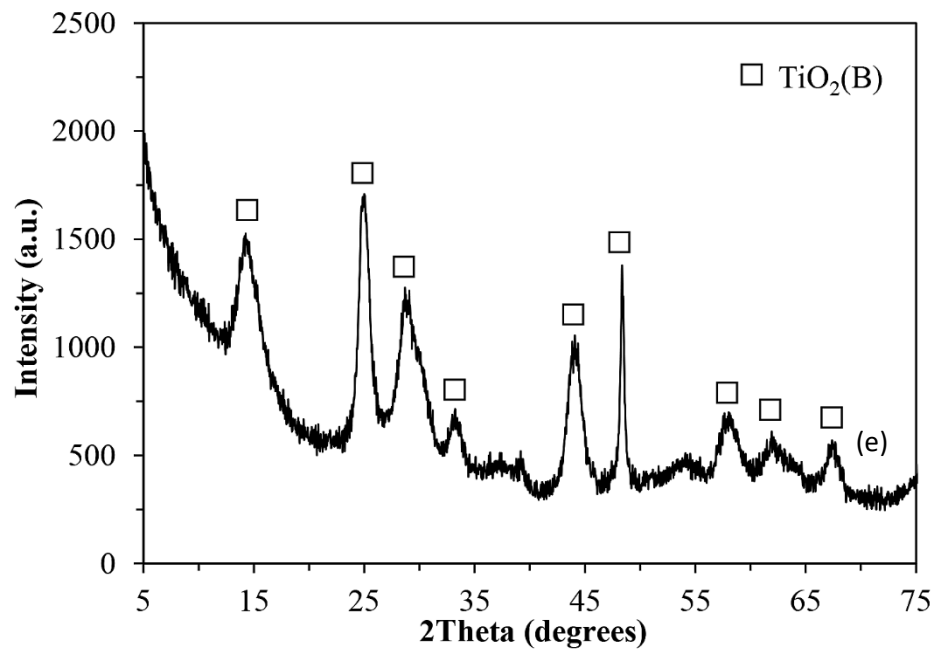
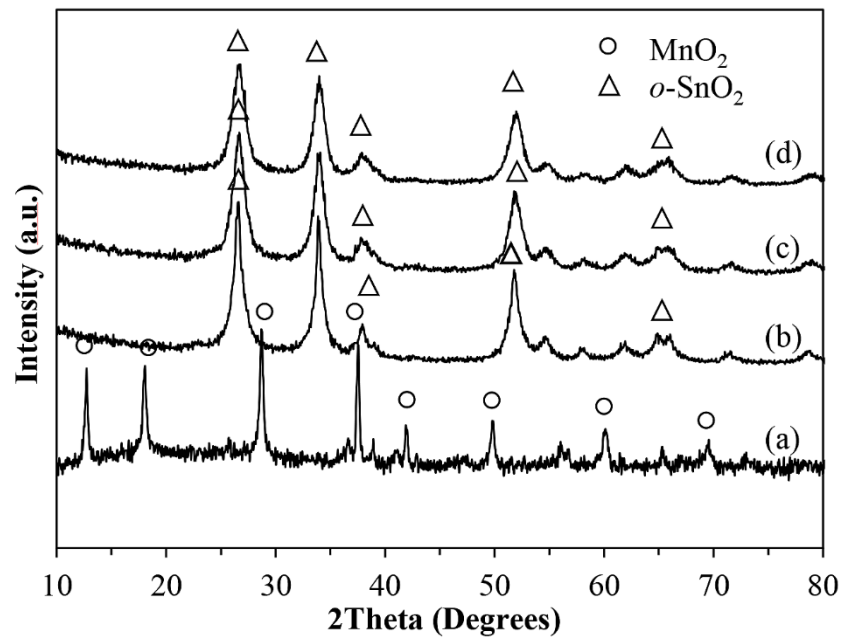
4.1.2 การศึกษาการสังเคราะห์เส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ P25 (TiO₂ P25) และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 M ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่ 220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาจึงเก็บและล้างตะกอนด้วยกรดไฮโดรคลอริก น้ำกลั่น และเอทานอล อบให้แห้งที่ 95 °C เวลา 24 ชั่วโมง แล้วเผาที่ 400 °C นาน 2 ชั่วโมง แล้วนำผงที่สังเคราะห์ได้วิเคราะห์ด้วยเทคนิควิเคราะห์เลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ดังรูปที่ 4.3(e) จากผลการทดลองพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์มีลักษณะโครงสร้างเป็นเฟสบี (TiO₂(B)) โครงสร้างโมโนคลินิก (Monoclinic) เพียงโครงสร้างเดียว และแสดงตำแหน่ง 2θ ที่สำคัญ คือ 14.5, 25.0, 30.0, 44.0 และ 48.0 องศา ที่บ่งบอกถึงระนาบ (200), (110), (002), (003) และ (020) ตามลำดับ (JCPDS 46-1238) [27] และคำนวณขนาดผลึกได้เท่ากับ 20.7 nm ซึ่งปริมาณสารตั้งต้น อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ การล้างตะกอนด้วยกรดไฮโดรคลอริก ส่งผลต่อลักษณะและรูปร่างไททาเนียมออกไซด์ และการเผาที่ 400 °C เวลา 2 ชั่วโมง สารประกอบไททาเนียมออกไซด์เปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีดังสมการปฏิกิริยาที่ 4



ตารางที่ 4.1. สมบัติของเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี เส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ และท่อนาโนทินออกไซด์

Sample	SnCl ₂ ·2H ₂ O (g)	Particle size (nm)	Wall thickness (nm)	Crystallite size (nm)	Surface area (m ² /g)
MnO ₂ NWs	-	-	-	33.3	-
TiO ₂ (B) NWs	-	-	-	20.7	-
S1	0.30	8.8	13.1	20.7	26.92
S2	0.20	8.6	11.6	10.4	44.04
S3	0.15	7.7	10.9	10.4	52.64
S4	0.10	6.6	8.2	9.2	60.08
S5	0.05	6.5	-	-	-



รูปที่ 4.3. XRD (a) เส้นลวดนาโนแมงกานีสไดออกไซด์ ท่อนานาทินออกไซด์ที่เกิดจากการรีดิวซ์วัสดุผสมอนุภาคนาโนทินออกไซด์บนเส้นลวดนาโนแมงกานีสไดออกไซด์ด้วยกรดออกซาลิก ปริมาณ ทินคลอไรด์ แตกต่างกัน คือ (b) 0.30, (c) 0.15, (d) 0.10 g และ (e) เส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี

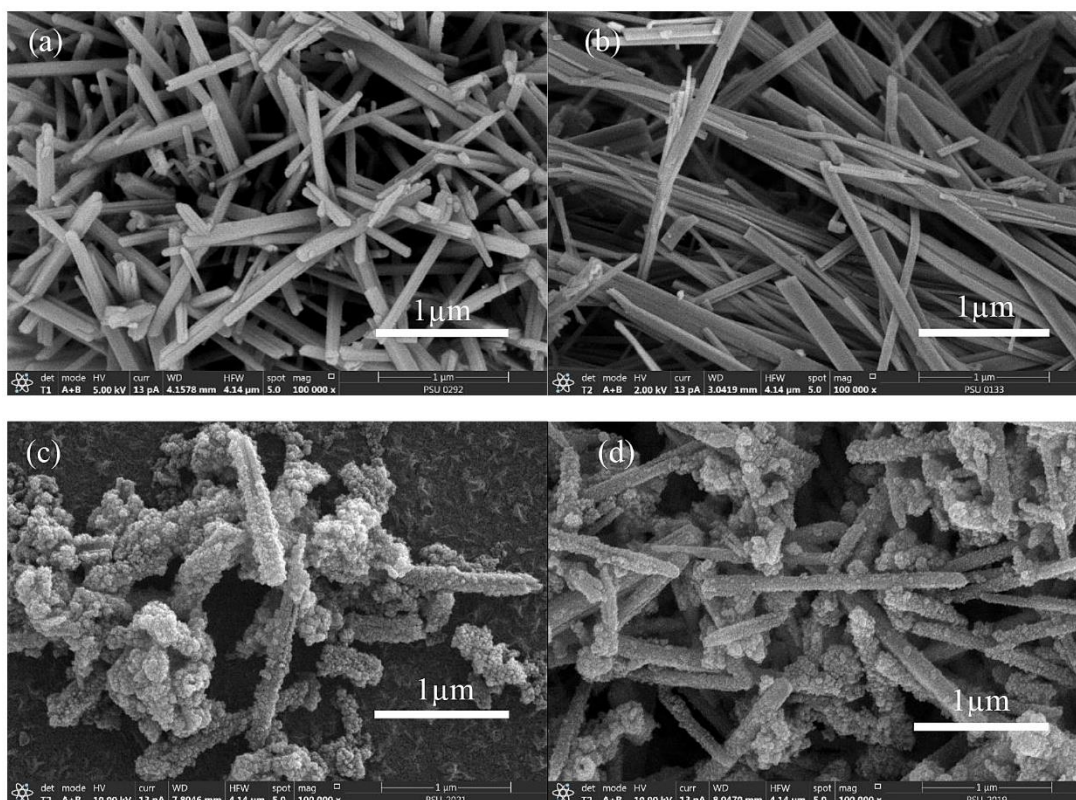
4.2 การวิเคราะห์รูปร่างเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ ท่อนานาทินออกไซด์ และเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี

ผลการศึกษารูปร่างแมงกานีสออกไซด์และวัสดุผสมอนุภาคนาโนทินออกไซด์เกาะบนเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM) ดังรูปที่ 4.4(a-c) พบว่าแมงกานีสออกไซด์มีลักษณะเป็นเส้นลวดที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กในระดับนาโน โดยบริเวณพื้นผิวของเส้นลวดมีลักษณะเรียบ เส้นลวดความยาวประมาณ 2-3 μm และมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 74.6 nm ในขณะที่วัสดุผสมอนุภาคนาโนทินออกไซด์บนแมงกานีสออกไซด์มีลักษณะเป็นเส้นลวดนาโนที่ผิวของเส้นลวดมีความขรุขระและไม่เรียบ เนื่องจากอนุภาคนาโนทินออกไซด์เกาะอยู่บนเส้นลวดแมงกานีสออกไซด์นั่นเอง ขนาดเส้นลวดนาโนมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 140 nm เนื่องจากผิวของทินออกไซด์ถูกรีดิวซ์เกินสารประกอบดีบุก (II) ไฮดรอกไซด์เกาะอยู่บนผิวของเส้นลวดนาโนทินออกไซด์

ผลการศึกษารูปร่างวัสดุผสมอนุภาคนาโนทินออกไซด์เกาะบนเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ เมื่อกำจัดแมงกานีสออกไซด์ออกด้วยการรีดิวซ์ด้วยกรดออกซาลิก จากการวิเคราะห์รูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) รูปที่ 4.5(a-d) และตารางที่ 4.1 พบว่ารูปร่างวัสดุผสมเปลี่ยนแปลงไปจากเส้นลวดนาโนที่มีลักษณะผิวขรุขระกลายเป็นท่อนานาโนมีลักษณะเกิดจากการเกาะกันของอนุภาคจนกลายเป็นท่อนที่มีขนาดนาโน ที่เป็นเช่นนี้เพราะเนื่องจากแกนกลางซึ่งเป็นเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ถูกรีดิวซ์ออกไป เหลือเพียงแต่เปลือกหุ้มที่เป็นอนุภาคนาโนทินออกไซด์ เมื่อปริมาณสารตั้งต้นให้ Sn^{2+} ลดลง พบว่าท่อนานาโนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคนาโนทินออกไซด์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยขนาดอนุภาคนาโนทินออกไซด์และขนาดผลึกลดลงเหลือเพียง 6.6 และ 9.2 nm เมื่อใช้ทินคลอไรด์ 0.10 g นอกจากนี้แล้วท่อนานาโนดังกล่าวมีผนังท่อนหนาประมาณ 13.1-8.2 nm เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 68-100 nm ซึ่งท่อนานาโนทินออกไซด์ใช้ปริมาณทินคลอไรด์ 0.10 g มีขนาดอนุภาคและความหนาผนังท่อนเพียง 6.6 และ 8.2 nm ตามลำดับ ในขณะที่ถ้าปริมาณทินคลอไรด์ น้อยกว่า 0.05 g จะส่งผลให้ไม่สามารถสังเคราะห์ท่อนานาโนทินออกไซด์ได้ เนื่องจากปริมาณสารตั้งต้นน้อย ทำให้อนุภาคนาโนทินออกไซด์เกาะบนผิวเส้นลวดนาโนทินออกไซด์กันอย่างห่าง ๆ เมื่อรีดิวซ์ด้วยกรดเพื่อกำจัดทินแกนกลางออกจึงทำให้อนุภาคไม่สามารถเกาะกันและคงรูปเป็นท่อนได้ อนุภาคเหล่านั้นจึงหลุดและแยกออกจากกันไม่เป็นรูปทรงท่อนได้

ผลการศึกษารูปร่างไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังรูปที่ 4.4(b) พบว่าผงตัวอย่างมีรูปร่างเป็นเส้นลวดนาโน ที่มีผิวขรุขระเล็กน้อย ซึ่งขนาดผลึกของเส้นลวดนาโนไทเทเนียมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 170 nm ซึ่งกระบวนการเกิดเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดจากระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับสารละลายไฮเดียมไฮดรอกไซด์เกิดสารประกอบไฮเดียมไททานेट ($\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) ซึ่งมีไฮเดียมแคดไอออน (Na^+) เกาะอยู่ระหว่างขอบของโครงสร้างออกตะฮีดรอลของไทเทเนียมไดออกไซด์ในระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล แคดไอออนเหล่านี้จะค่อย ๆ ถูกแทนที่ด้วยโมเลกุลน้ำ ดังสมการในรูปที่ 2.8 ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าไฮเดียมแคดไอออน จึงทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นของโครงสร้างผลึกเพิ่มขึ้นเพราะแรงยึดติดระหว่างชั้นของโครงสร้างออกตะฮีดรอลของ

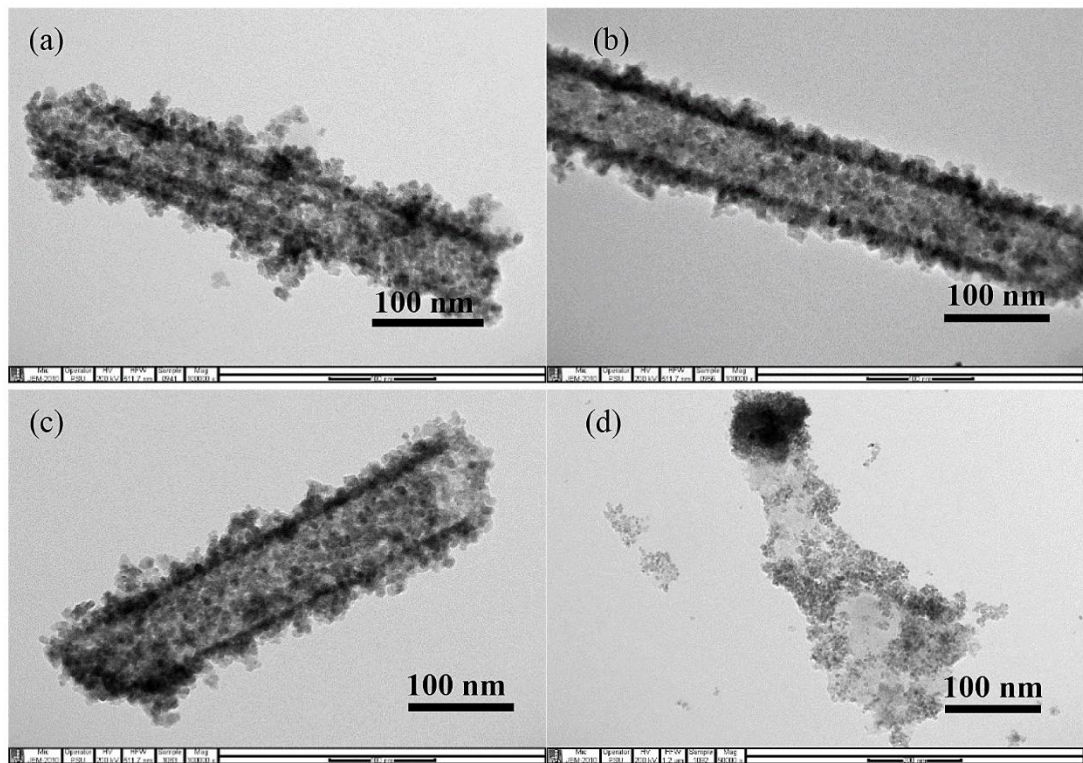
ไทเทเนียมไดออกไซด์น้อยกว่า เป็นผลให้ชั้นของโครงสร้างผลึกอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ หลุดออกและเกิดเป็นแผ่นนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งแผ่นนาโนเหล่านี้จะเกิดการม้วนตัวเป็นท่อ นาโนได้ดังรูปที่ 2.8(a-c) [26, 59]



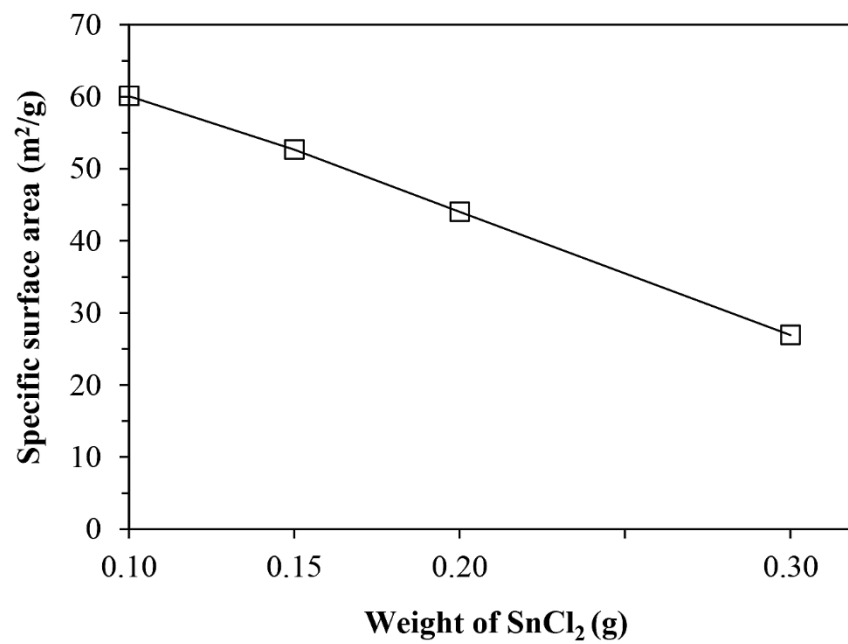
รูปที่ 4.4. FESEM (a) เส้นลวดนาโนแมงกานีสไดออกไซด์ (b) เส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ เฟสปี และอนุภาคนาโนทินออกไซด์เกาะบนเส้นลวดนาโนแมงกานีสไดออกไซด์ที่ปริมาณ ทินคลอไรด์ (c) 0.30 และ (d) 0.15 g

4.3 ผลการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุด้วยเทคนิค BET

รูปที่ 4.6 ผลการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะของท่อนาโนทินออกไซด์ พบว่าเมื่อลด ปริมาณสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ท่อนาโน จะทำให้สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนทินออกไซด์ที่มีพื้นที่ ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น โดยท่อนาโนที่สังเคราะห์ด้วยทินคลอไรด์ปริมาณ 0.10 g มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 60.08 m²/g ในขณะที่ปริมาณ ทินคลอไรด์ 0.30 g มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพียง 26.92 m²/g เนื่องจาก ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์ลดลง ทำให้ขนาดอนุภาคที่เกาะรวมตัวกันจนเป็นท่อมีขนาดลดลง ซึ่งสามารถสังเคราะห์ท่อนาโนทินออกไซด์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลง และผนังท่อบาง ส่งผลให้พื้นที่ ผิวของท่อนาโนเพิ่มขึ้นตามไปด้วย สอดคล้องกับผลการทดสอบ FESEM และ TEM



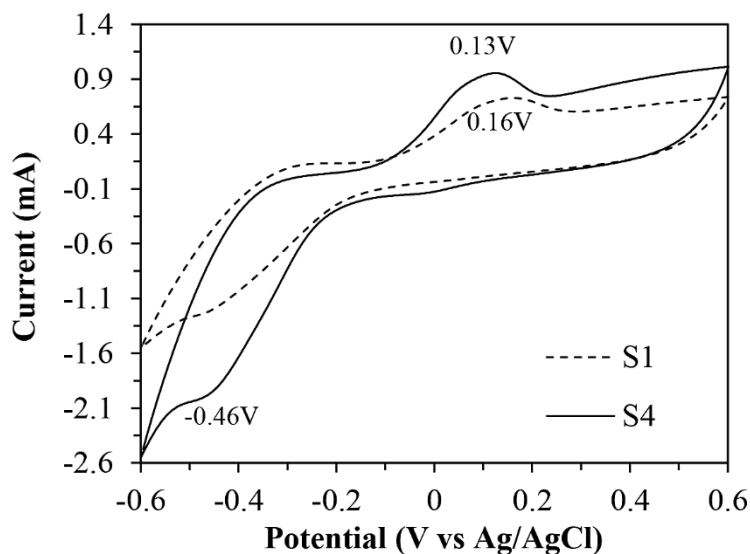
รูปที่ 4.5. TEM ท่อนาโนทินออกไซด์สังเคราะห์ที่ปริมาณทินคลอไรด์ แตกต่างกัน คือ (a) 0.30, (b) 0.15, (c) 0.10 และ (d) 0.05 g



รูปที่ 4.6. พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุด้วยเทคนิค BET ของท่อนาโนทินออกไซด์สังเคราะห์ด้วยทินคลอไรด์ปริมาณ 0.10 (S4), 0.15 (S3), 0.20 (S2) และ 0.30 (S1) g ตามลำดับ

4.4 ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตริกของขั้วไฟฟ้าท่อนาโนทินออกไซด์

ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าท่อนาโนทินออกไซด์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตริก ความต่างศักย์ตั้งแต่ -0.6 ถึง $+0.6$ V (vs Ag/AgCl) แสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่าที่ทุกท่อนาโนทินออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยทินคลอไรด์ที่ปริมาณ 0.30 (S1) และ 0.10 (S4) g พบกราฟแสดงปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ตำแหน่งความต่างศักย์ $+0.13$ ถึง $+0.16$ V และปฏิกิริยารีดักชันที่ความต่างศักย์ -0.46 V บ่งบอกถึงปฏิกิริยาการประจุและคายประจุของไอออนลิเทียมในปฏิกิริยา ปริมาณทินคลอไรด์ที่ลดลงเหลือ 0.10 g ในการสังเคราะห์ท่อนาโนทินออกไซด์ ตัวอย่าง S4 ส่งผลให้การทดลองมีความเข้มออกซิเดชันสูงขึ้นกว่าตัวอย่าง S1 และเลื่อนไปในตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำลงที่ตำแหน่ง $+0.13$ V จากเดิม $+0.16$ V ในขณะที่ปริมาณสารตั้งต้นที่ลดลง เหลือ 0.10 g (S4) นี้ ยังส่งผลให้ความเข้มรีดักชันมีกระแสที่ต่ำลงที่ตำแหน่งเดียวกันที่ -0.46 V เมื่อเปรียบเทียบกับกับตัวอย่างท่อนาโนทินออกไซด์ที่ใช้ ทินคลอไรด์ปริมาณ 0.30 g ตำแหน่งออกซิเดชันดังกล่าวแสดงถึงการคายประจุของไอออนลิเทียมในปฏิกิริยาการประจุและคายประจุไอออนลิเทียม ดังปฏิกิริยาที่ (3) ซึ่ง คือ การรีดักชัน Sn ของทินออกไซด์ เนื่องจากท่อนาโนสังเคราะห์ที่ปริมาณทินคลอไรด์ที่ลดลงมีพื้นที่ผิวมากกว่า [33, 95]



รูปที่ 4.7. ผลไซคลิกโวลเทมเมตริกทดสอบที่ความเร็ว 0.1 V/s ของท่อนาโนทินออกไซด์สังเคราะห์ด้วยทินคลอไรด์ ปริมาณ 0.10 (S4) และ 0.30 (S1) g ตามลำดับ

เมื่อคำนวณสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออน (D_0) ด้วยสมการที่ 17 จากความเข้มข้นกราฟ ช่วงออกซิเดชัน พบว่าท่อนาโนทिनออกไซด์ที่ใช้ทินคลอไรด์ปริมาณ 0.10 g (S4) มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนเพิ่มขึ้นถึง 1.94×10^{-8} cm²/s ซึ่งสูงกว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นทินคลอไรด์ปริมาณ 0.30 g (S1) ที่มีสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนเพียง 0.97×10^{-8} cm²/s ถึง 2 เท่า การเพิ่มขึ้นของสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวสัมผัสเพิ่มขึ้น จากสัญญาณวิทยาของท่อนาโนและเส้นลวดนาโนที่มีรูปร่าง 3 มิติ ทำให้ระยะทางการแพร่ของไอออนเข้าและออกสู่ผิววัสดุลดลง จึงมีส่วนช่วยให้สมบัติการแลกเปลี่ยนประจุและการนำไฟฟ้าดีขึ้น นอกจากนี้ลักษณะท่อขนาดนาโนหรือเส้นลวดนาโนที่มีอัตราส่วนลักษณะ (Aspect ratio) สูงกว่าอนุภาคนาโน จะช่วยส่งเสริมสมบัติการเคลื่อนที่ของประจุของไอออนได้ดี ทำให้เกิดการนำส่งประจุไปตามแนวของความยาวได้ดี อีกทั้งพื้นที่ผิวสัมผัสที่มากกว่าอนุภาคนาโน ทำให้พื้นที่เกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น [33, 95]

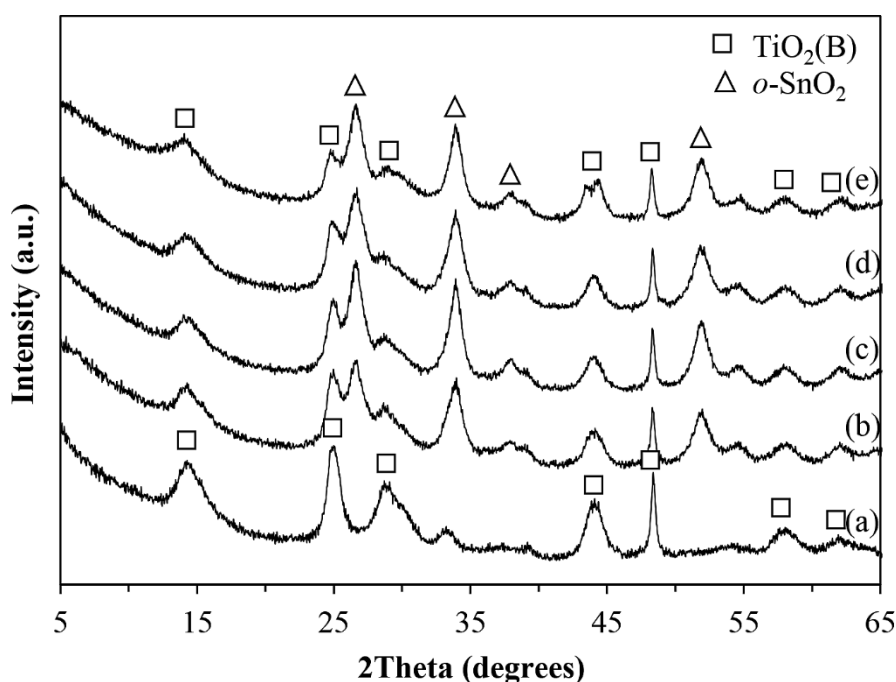
ดังนั้นในการเตรียมวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทिनออกไซด์ ผู้วิจัยจึงเลือกใช้ท่อนาโนทिनออกไซด์ที่มีผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตริกที่ดีที่สุด คือ ท่อนาโนทिनออกไซด์ที่ใช้สารตั้งต้นทินคลอไรด์ปริมาณ 0.10 g (S4) เพื่อสังเคราะห์วัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทिनออกไซด์เจือด้วยธาตุอิตเทรียม และทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีต่อไป

4.5 การศึกษาโครงสร้างวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทिनออกไซด์เจือด้วยธาตุอิตเทรียม

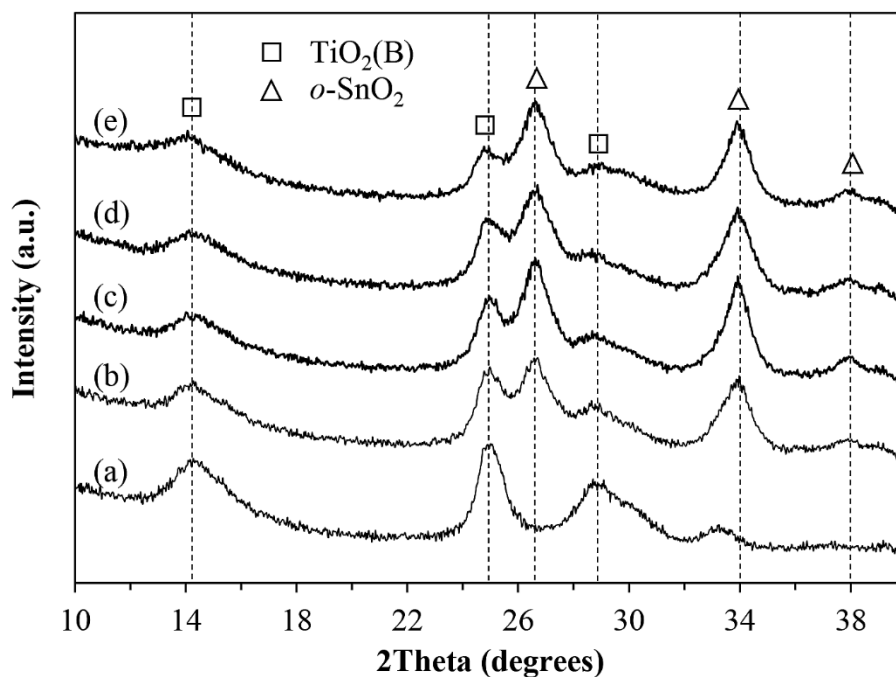
ลักษณะโครงสร้างวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีกับท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 เจือด้วยอิตเทรียมที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ด้วยเทคนิควิเคราะห์เลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ แสดงดังรูปที่ 4.8(a-e) พบว่าผงตัวอย่างมีโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นเฟสบี (TiO₂(B)) มีโครงสร้างเป็นโมโนคลินิกซึ่งแสดงตำแหน่ง 2θ ที่สำคัญ คือ 14.2, 25.0, 30.0, 44.0 และ 48.0 องศา ที่บ่งบอกถึงระนาบ (200), (110), (002), (003) และ (020) ตามลำดับ (JCPDS 46-1238) และโครงสร้างทिनออกไซด์รูไทล์ (o-SnO₂) แสดงตำแหน่ง 2θ ที่สำคัญ คือ 26.6, 33.8, 38.3 และ 51.9 องศา ที่บ่งบอกถึงระนาบ (110), (101), (200) และ (211) ตามลำดับ (JCPDS No. 41-1445)

เมื่อสังเกตดูกราฟในตำแหน่ง 2θ ที่ช่วง 10-40 องศา รูปที่ 4.9 พบการเลื่อนของกราฟที่บ่งบอกถึงโครงสร้างไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ ที่ 14.2 องศา ไปยัง 14.0 องศา มากขึ้น และการเลื่อนของกราฟที่ตำแหน่ง 2θ ที่ 25.0 องศา ไปยัง 24.8 องศา มากขึ้น เมื่อมีการเจือธาตุอิตเทรียมมากขึ้น ซึ่งเกิดจาก Y³⁺ ที่มีขนาดอะตอมใหญ่ (รัศมีไอออนิก 0.9 Å) แทรกอยู่ระหว่างโครงผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์ (T⁶⁺ รัศมีไอออนิก 0.61 Å) ทำให้เกิดการเลื่อนของกราฟที่ตำแหน่งดังกล่าว [59] ความเข้มของกราฟที่บ่งบอกถึงโครงสร้างทिनออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ ที่ 26.6 องศา ที่บ่งบอกถึงระนาบ (110) ดังรูปที่ 4.9 กราฟมีการเลื่อนไปตำแหน่ง 2θ ที่ 26.7 องศา เนื่องจาก Y³⁺ แทรกในโครงผลึกของ Sn⁴⁺ (รัศมีไอออนิก 0.69 Å) ทำให้เกิดความไม่สมบูรณ์ในผลึก และทำให้ความสูงของกราฟ XRD ตำแหน่งดังกล่าวลดลง [60, 96] ซึ่งยืนยันด้วยผลการคำนวณค่าแลกทิกซ์

พารามิเตอร์ แสดงดังตารางที่ 4.2 วัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีกับท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 เจือด้วยอิตเทรียม พบว่าโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีเกิดการขยายเมื่อปริมาณอิตเทรียมเจือเพิ่มขึ้น คือ เพิ่มขึ้นจาก $a=12.20$ Å, $b=3.76$ Å และ $c=6.53$ Å เป็น $a=13.14$ Å, $b=3.77$ Å และ $c=6.51$ Å และโครงสร้างผลึกท่อนาโนทिनออกไซด์ขยายจาก $a=3.16$ Å เป็น $a=3.18$ Å ซึ่งเกิดจากอะตอมแทรก คือ อิตเทรียมที่มีรัศมีไอออนิกใหญ่กว่าอะตอมไทเทเนียม และตีบ ทำให้เกิดการบิดของโครงสร้างเมื่ออิตเทรียมแทรกระหว่างโครงสร้าง นั่นคือ ความเป็นผลึกในวัสดุผสมลดลงนั่นเอง ส่วนขนาดผลึกเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีกับท่อนาโนทिनออกไซด์หลังกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มขึ้นจาก 9.9 นาเมตร เป็น 11.4 nm เนื่องจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลทำให้เกิดการเกิดผลึกใหม่ (Recrystallization) ภายใต้สภาวะความดันและความร้อน ซึ่งผลการเจือธาตุอิตเทรียมของวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 เจือด้วยอิตเทรียมยืนยันด้วยผลกาวิเคราะห์ธาตุ (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES) ดังรูปที่ 4.10 สารละลายวัสดุผสมในกรดไนตริกดังกล่าว พบความเข้มกราฟในตำแหน่ง 371.2 nm ที่เป็นตำแหน่งของธาตุอิตเทรียม ซึ่งจะมีความเข้มกราฟเพิ่มขึ้น เมื่อวัสดุผสมเจือธาตุอิตเทรียมเพิ่มขึ้นจาก 0.5 %mole เป็น 1 %mole อีกด้วย



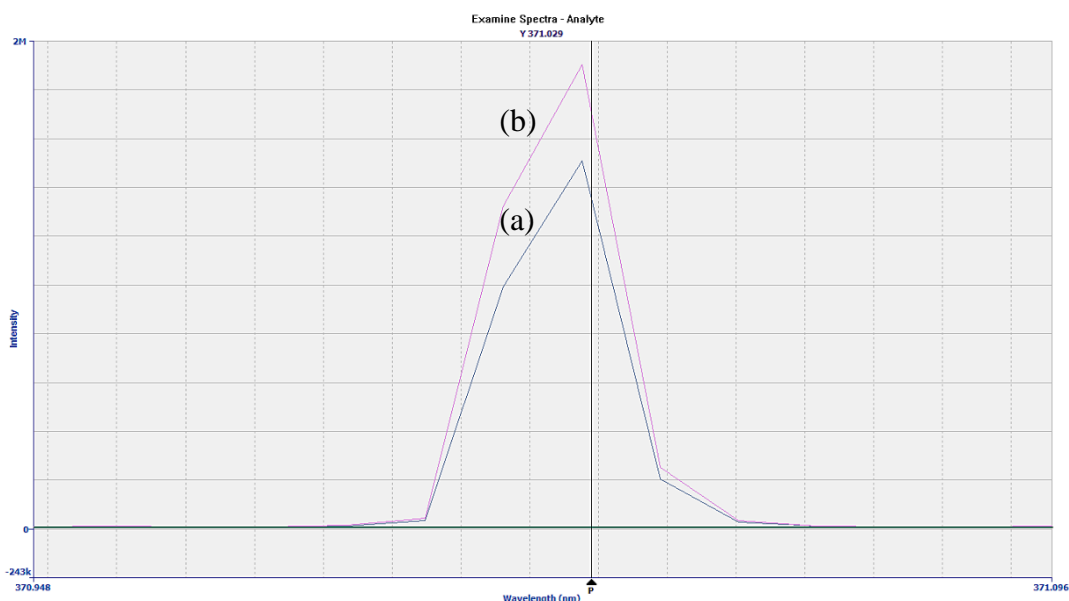
รูปที่ 4.8. XRD ของเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี (a) วัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 (b) และวัสดุผสมเจือด้วยอิตเทรียมที่สัดส่วนต่าง ๆ กัน คือ 0.25 (c), 0.5 (d) และ 1 (e) %mole



รูปที่ 4.9. XRD ขยายช่วง 10-40 องศา ของเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี (a) วัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (b) และ วัสดุผสมเจือด้วยอิตเทรียมที่สัดส่วนต่าง ๆ กัน คือ 0.25 (c), 0.5 (d) และ 1 (e) %mole

ตารางที่ 4.2. แลกทิจพารามิเตอร์ และขนาดผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์และทินออกไซด์ในวัสดุผสมเจือธาตุนิตเทรียม

Sample	Lattice parameter (Å) of TiO ₂			Lattice parameter (Å) of SnO ₂		Crystallite size (D, nm)	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a, b</i>	<i>c</i>	SnO ₂	TiO ₂
	T	12.20	3.76	6.53	-	-	-
S	-	-	-	4.73	3.16	9.2	-
TS11	13.10	3.77	6.52	4.74	3.19	9.9	9.9
TSY1125	13.06	3.77	6.50	4.74	3.18	9.9	9.9
TSY1150	13.14	3.77	6.51	4.74	3.18	11.4	11.4
TSY111	13.18	3.77	6.49	4.74	3.19	17.7	15.9



รูปที่ 4.10. ผลการทดสอบหาธาตุคิตเตรียมด้วยวิธี ICP-OES ในวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียม ไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือด้วยอิติเตรียมที่ 0.5 (a), และ 1 (b) %mole

4.6 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์

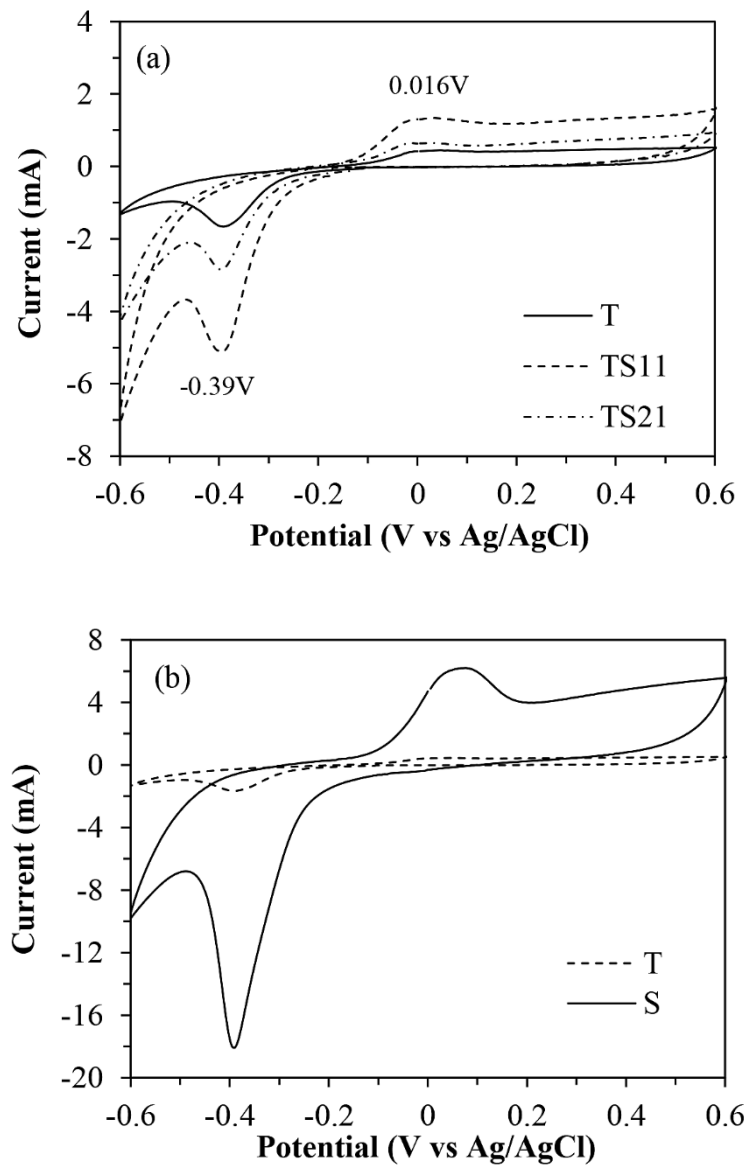
ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตริ ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.6 ถึง $+0.6$ V (vs Ag/AgCl) อัตราเร็วการทดสอบ 0.05 V/s ด้วยฟังก์ชันไซคลิกโวลเทมเมตริของ EIS โดยเลือกใช้ท่อนาโนทिनออกไซด์ที่มีผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่ดีที่สุด คือ S4 (0.10 g) แสดงดังรูปที่ 4.11(a และ b) พบว่ากราฟวัสดุผสมทั้งหมดแสดงปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ตำแหน่งความต่างศักย์ $+0.016$ V และปฏิกิริยารีดักชันที่ความต่างศักย์ -0.39 V บ่งบอกถึงปฏิกิริยาการประจุและคายประจุของไอออนลิเทียมในปฏิกิริยา โดยเมื่อขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีผสมกับท่อนาโนทिनออกไซด์ใช้อัตราส่วนเพิ่มขึ้นจากอัตราส่วน 2:1 เป็นอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ผลการทดลองไซคลิกโวลเทมเมตริขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมมีความเข้มกราฟช่วงออกซิเดชันที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้า 0.016 V สูงขึ้นจากเดิมประมาณ 3 เท่า โดยเพิ่มจาก 3.1×10^{-5} mA เป็น 8.0×10^{-5} mA แต่ไม่พบการเลื่อนของตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของออกซิเดชัน ส่วนสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์มีความเข้มกราฟออกซิเดชันต่ำกว่าทินออกไซด์ โดยมีความเข้มกราฟออกซิเดชันเพียง 2.2×10^{-5} mA นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์ที่อัตราส่วนเพิ่มขึ้นจากอัตราส่วน 2:1 ไปเป็นอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ทำให้ความเข้มกราฟที่ตำแหน่งรีดักชันลดต่ำลง โดยความเข้มกราฟรีดักชันที่ตำแหน่งความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ -0.39 V (vs Ag/AgCl) โดยอัตราส่วนวัสดุผสม 2:1 และ 1:1 โดยน้ำหนัก มีกระแสลดลงจาก -2.85 เป็น -5.09 mA ตามลำดับ ตำแหน่งรีดักชันดังกล่าวแสดงถึงการรีดักชัน Ti^{4+} เป็น Ti^{3+}

และ S_n ในกระบวนการประจุไอออนลิเทียมดังแสดงในปฏิกิริยาที่ (1) ถึง (5) [97] เมื่อสังเกตกราฟไซคลิกโวลเทมเมตริกของเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี ท่อนาโนทिनออกไซด์ และวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก รูปที่ 4.12 และรูปที่ 4.13 พบว่าเมื่อทดสอบจำนวนรอบเพิ่มขึ้น คือ 25 รอบ พบตำแหน่งกราฟออกซิเดชันและรีดักชันเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ คือ ปฏิกิริยาประจุและคายประจุไอออนเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง

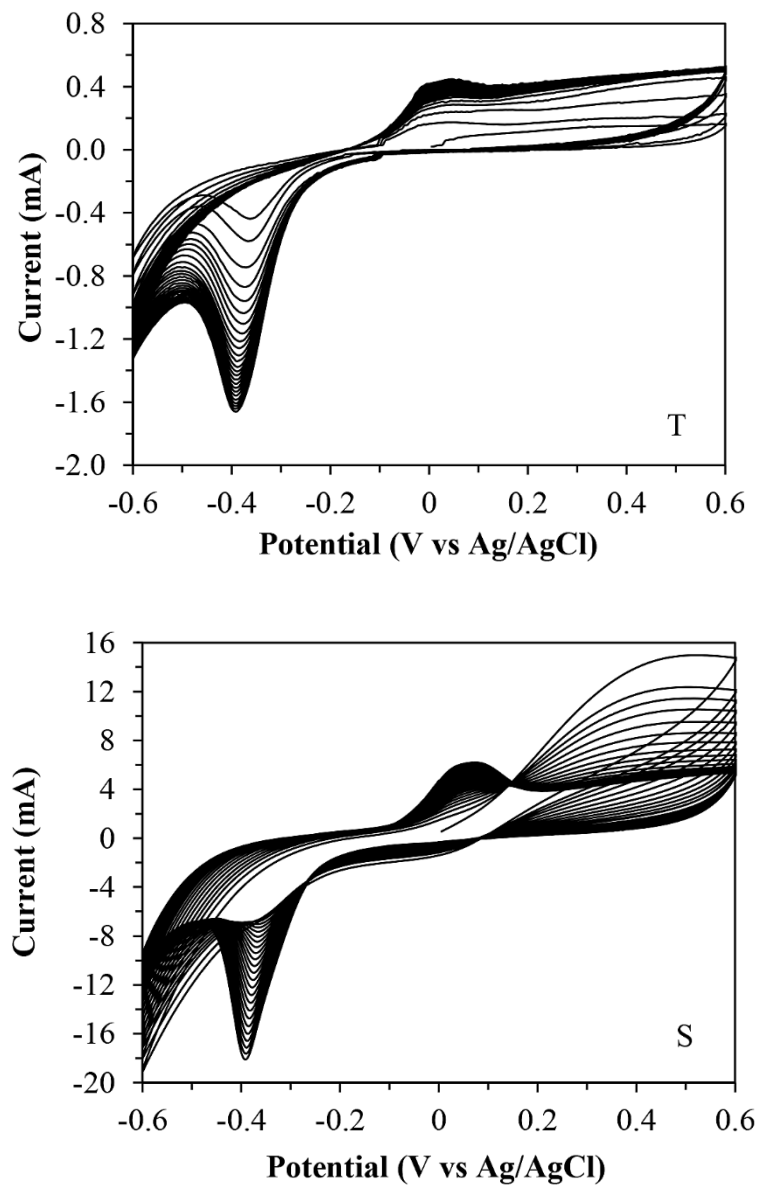
การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออน (D_0) จากผลการทดสอบไซคลิกโวลเทมเมตริก จากความสูงของกราฟที่มีความเข้มออกซิเดชันสูงสุด (i_{pc}) ด้วยสมการแรนเดล-ซีวิก สมการที่ 17 ณ. รอบที่ 25 รูปที่ 4.11 พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนสูงสุด คือ $1.94 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ อิทธิพลอัตราส่วนท่อนาโนทिनออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นในวัสดุผสมขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทिनออกไซด์จากอัตราส่วน 2:1 เป็นอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนเพิ่มขึ้นจาก 2.63×10^{-11} เป็น $1.75 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ตามลำดับ ซึ่งพบว่าวัสดุผสมดังกล่าวที่อัตราส่วนผสม 1:1 โดยน้ำหนัก มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนสูงกว่าเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีถึง 13 เท่า รูปที่ 4.11(b) โดยเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่เพียง $1.26 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$

จากผลการทดสอบไฟฟ้าเคมี ตำแหน่งออกซิเดชันดังกล่าวแสดงถึงการคายประจุของไอออนลิเทียมในปฏิกิริยาการประจุและคายประจุไอออนลิเทียม และตำแหน่งรีดักชันแสดงให้เห็นถึงการประจุไอออนที่มากกว่าตามปฏิกิริยาที่ (1), (2) และ (3) เนื่องจากท่อเส้นลวดนาโนและนาโนมีพื้นที่ผิวใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและการเคลื่อนที่ของประจุไปตามโครงสร้างได้ดีกว่าอนุภาคนาโน ผลการทดลองท่อนาโนทिनออกไซด์มีผลการประจุไอออนและค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สูง สอดคล้องกับงานวิจัยอื่น ๆ ที่รายงานว่าท่อนาโนทिनออกไซด์จะมีพื้นที่ผิวสูงกว่าอนุภาคนาโนทินออกไซด์ [93] ทำให้การเคลื่อนที่ของไอออน และการกักเก็บประจุที่สูง แต่ดีบุกที่ถูกใช้เตรียมขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน สามารถเกิดการขยายตัวของปริมาตรได้ง่ายเพราะเกิดสารประกอบกับไอออนลิเทียมได้ ทำให้แบตเตอรี่เกิดการเสื่อมประสิทธิภาพ

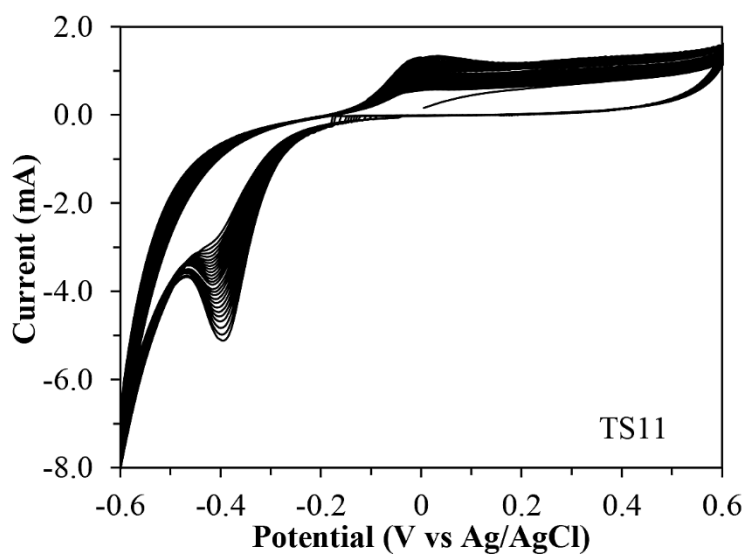
ดังนั้นในการสังเคราะห์วัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์เจอร์ธาตุอิตเทรียม จึงเลือกวัสดุผสมที่มีอัตราส่วนเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์ที่มีผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตริกดีที่สุด คือ วัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เพื่อทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีต่อไป



รูปที่ 4.11. ผลการทดสอบเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตทรี (CV) รอบที่ 25 ของขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 2:1 (TS21) และ 1:1 (TS11) โดยน้ำหนัก (a) เส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปี (T) และท่อนาโนทินออกไซด์ (S) (b)



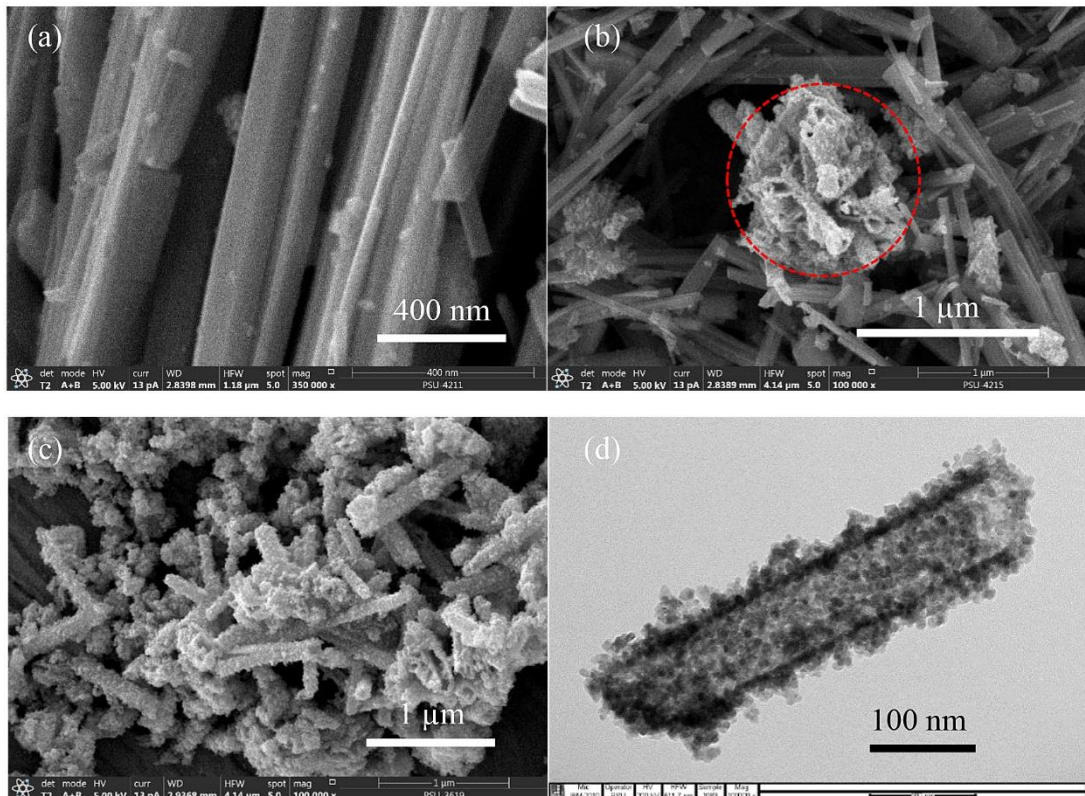
รูปที่ 4.12. ผลไซคลิกโวลเทมเมตทรี 25 รอบ ทดสอบที่ความเร็ว 0.05 V/s ของขั้วไฟฟ้าเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี (T) และท่อนาโนทินออกไซด์ (S)



รูปที่ 4.13. ผลไซคลิกโวลเทมเมตรี 25 รอบ ทดสอบที่ความเร็ว 0.05 V/s ของขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (TS11)

4.7 การศึกษาโครงสร้างวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทินออกไซด์

เมื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีกับท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 2:1 เจือด้วยธาตุอิทเทรียม 0.5 %mole สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ 95 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค FESEM และ TEM รูปที่ 4.14 พบว่าท่อนาโนทินออกไซด์ที่มีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนกระจายทั่วทั้งวัสดุผสม การเกาะกลุ่มของท่อนาโนทินออกไซด์เกิดจากการลดพลังงานพื้นผิวด้วยการเกาะกลุ่มกัน ในขณะที่ลักษณะของเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีไม่มีการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อน และไม่พบอนุภาคของธาตุอิทเทรียมเกาะบนพื้นผิวเส้นลวดนาโนหรือท่อนาโนแต่อย่างใด

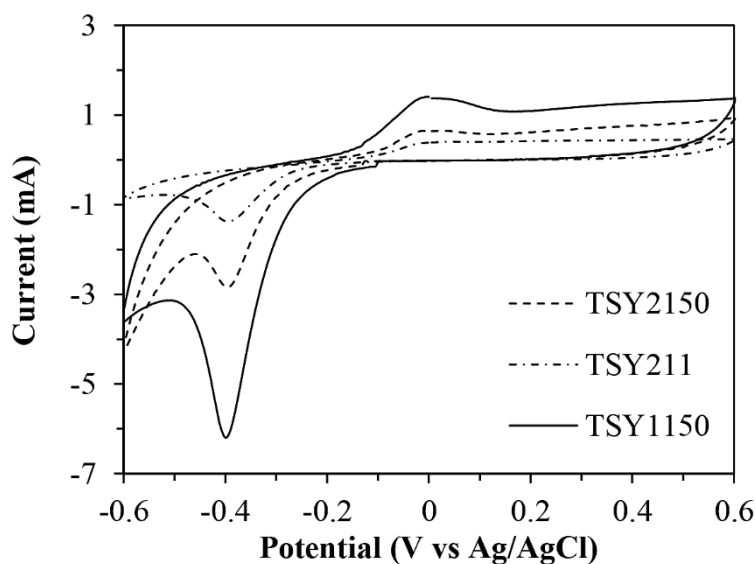


รูปที่ 4.14. (a) และ (b) FESEM วัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีผสมท่อนานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือด้วยธาตุอิเทรียม 0.5 %mole, (c) FESEM ท่อนานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ และ (d) TEM ท่อนานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์

4.8 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยธาตุอิเทรียม

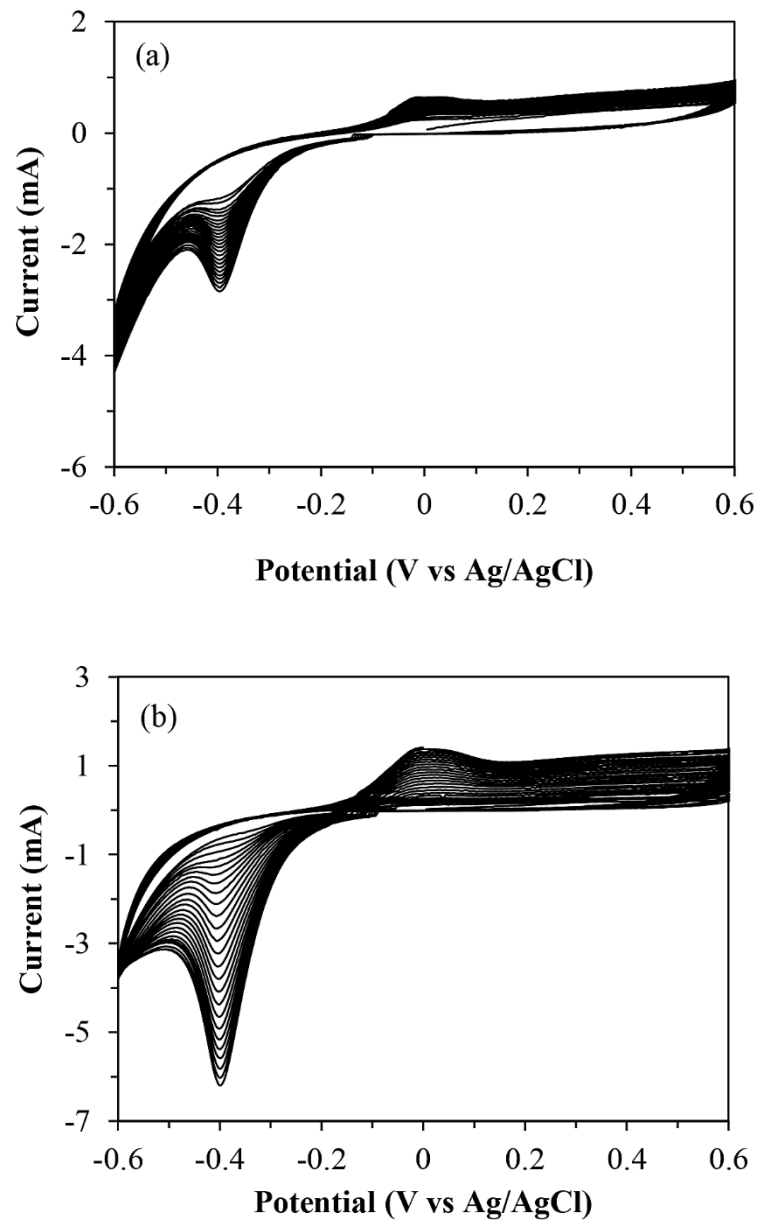
ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยธาตุอิเทรียมด้วยเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตริก ที่ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.6 ถึง $+0.6$ V (vs Ag/AgCl) อัตราเร็วการทดสอบ 0.05 V/s ด้วยฟังก์ชันไซคลิกโวลเทมเมตริกของ EIS โดยเลือกใช้ท่อนานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่ดีที่สุด คือ S4 (0.10 g) อัตราส่วนผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีต่อท่อนานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ 2:1 และ 1:1 โดยน้ำหนัก และเจือด้วยธาตุอิเทรียม 0.5 %mole พบว่าธาตุอิเทรียมทำให้สมบัติไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นทั้ง 2 อัตราส่วน ความเข้มข้นออกซิเดชันที่ตำแหน่งความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ $+0.01$ V (vs Ag/AgCl) เพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.15 และพบว่าความเข้มข้นออกซิเดชันลดลงเมื่ออัตราส่วนธาตุอิเทรียมมากกว่า 0.5 %mole ซึ่งผลการทดลองเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตริก (CV) รอบที่ 25 รูปที่ 4.15 ขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนานาโนไทเทเนียมไดออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือด้วยธาตุอิเทรียม 0.50 %mole (TSY1150) มีผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่มีความเข้มข้นออกซิเดชันสูงกว่า ที่อัตราส่วนวัสดุผสม 2:1 โดยน้ำหนัก (TSY2150) โดยมี

ความเข้มกราฟออกซิเดชันเท่ากับ 1.00×10^{-4} mA ในขณะที่วัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์ อัตราส่วนวัสดุผสม 2:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุนีโอไดมียม 0.50 %mole (TSY2150) มีความเข้มกราฟออกซิเดชันเพียง 3.54×10^{-5} mA



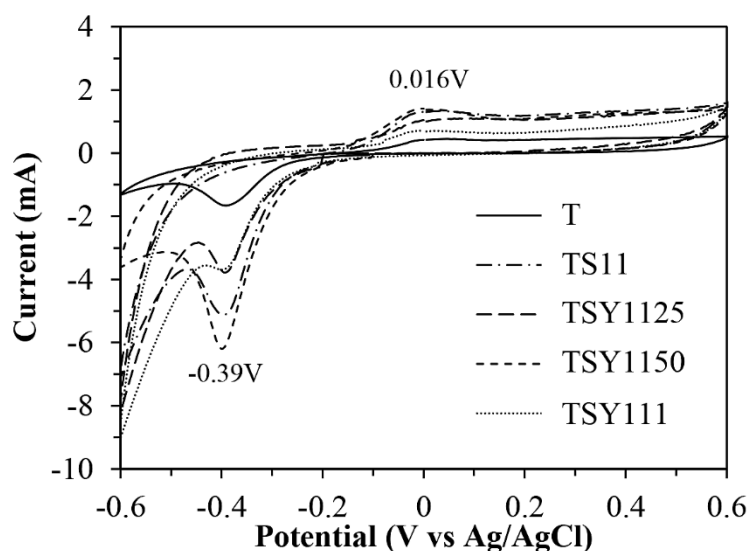
รูปที่ 4.15. ผลการทดสอบเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตรี (CV) รอบที่ 25 ขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุนีโอไดมียม 0.50 (TSY2150) และ 1 (TSY211) %mole และขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุนีโอไดมียม 0.50 (TSY2150) %mole

เมื่อทดสอบสมบัติไฟฟ้าทางเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตรีไป 25 รอบ พบว่ากราฟไซคลิกโวลเทมเมตรีของวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์ทั้ง 2 อัตราส่วน คือ อัตราส่วน 2:1 และอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุนีโอไดมียม 0.5 %mole จำนวน 25 รอบ รูปที่ 4.16(a และ b) พบว่าตำแหน่งกราฟออกซิเดชันเพิ่มขึ้นและรีดักชันลดต่ำลง เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ คือ ปฏิกิริยาประจุและคายประจุไอออนเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 4.16. ผลการทดสอบเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตรี (CV) ทดสอบ 25 รอบ ความเร็วการทดสอบ 0.05 V/s ขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเจือธาตุนิกเกิล 0.50 %mole อัตราส่วนเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทिनออกไซด์ (a) 2:1 (TSY2150) และ (b) 1:1 (TSY1150) โดยน้ำหนัก

การศึกษาอิทธิพลของสารเจือ คือ ธาตุอิตเทรียม ต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุผสม พบว่าความเข้มข้นกราฟฟิติกซีเดชันวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์ที่เจือธาตุอิตเทรียมอัตราส่วนเพิ่มขึ้น รูปที่ 4.17 ความเข้มข้นกราฟฟิติกซีเดชันที่ตำแหน่งความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 0.0016 V (vs Ag/AgCl) เพิ่มขึ้น และกราฟฟิติกซีเดชันที่ตำแหน่งความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ -0.39 V (vs Ag/AgCl) เลื่อนต่ำลง แสดงถึงการรีดักชัน Ti^{4+} เป็น Ti^{3+} และ Sn ในวัสดุผสมสูงขึ้น [97] ความเข้มข้นกราฟฟิติกซีเดชันวัสดุผสมลดลงต่ำ เมื่ออัตราส่วนธาตุอิตเทรียมเจือเพิ่มขึ้น โดยลดลงต่ำที่สุดเมื่อเจือธาตุอิตเทรียมอัตราส่วน 0.5 %mole คือ กระแสไฟฟ้า -6.19 mA แสดงถึงการประจุไอออนที่เพิ่มขึ้นด้วย แต่ที่อัตราส่วนเจืออิตเทรียมมากกว่า 0.5 %mole ตำแหน่งกราฟฟิติกซีเดชันเพิ่มขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เพราะปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชันมีการประจุไอออนได้ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตรี (CV) รอบที่ 25 รูปที่ 4.15 ขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 2:1 และอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก การเจือธาตุอิตเทรียมทำให้ความเข้มข้นกราฟฟิติกซีเดชันต่ำลง โดยวัสดุผสมอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุอิตเทรียม 0.50 %mole (TSY2150) มีความเข้มข้นกราฟฟิติกซีเดชันต่ำที่สุดด้วย



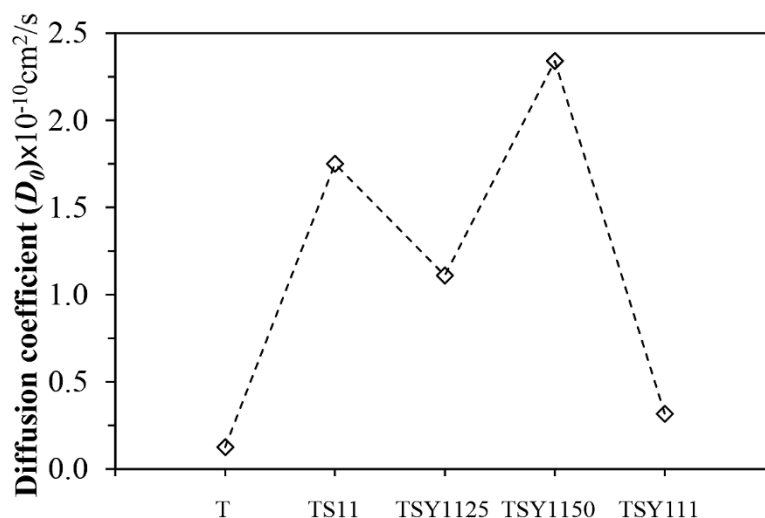
รูปที่ 4.17. ผลการทดสอบเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตรี (CV) รอบที่ 25 ขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี (T), ขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (TS11) เจือธาตุอิตเทรียมที่ อัตราส่วนแตกต่างกัน คือ 0.25 (TSY1125), 0.50 (TSY1150) และ 1 (TSY111) %mole

การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออน (D_0) จากผลการทดสอบไซคลิกโวลเทมเมตรีด้วยสมการแรนเดล-ซีวิก (Randle-Sevick) สมการที่ 17 ของข้อไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (TS11) เจือด้วยธาตุอิตเทรียมที่สัดส่วนต่าง ๆ กัน คือ 0.25 (TSY1125), 0.5 (TSY1150) และ 1 (TSY111) %mole ดังตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.18 พบว่าอิทธิพลของท่อนาโนทिनออกไซด์ทำให้สัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนของวัสดุผสมเพิ่มขึ้นได้ พบว่าเพิ่มอัตราส่วนผสมท่อนาโนทिनออกไซด์จากอัตราส่วน 2:1 เป็นอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก จะมีผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนเพิ่มขึ้นประมาณ 6.6 เท่า โดยวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (TS11) มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออน $1.75 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$

ผลการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนยังพบอีกว่า อิทธิพลสารเจือ คือ ธาตุอิตเทรียม ทำให้สัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนของวัสดุผสมเพิ่มขึ้นได้ โดยการเจือธาตุอิตเทรียมตั้งแต่ 0 ถึง 1 %mole ก็มีผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนในข้อไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่เจือสารใด ๆ โดยที่ข้อไฟฟ้าวัสดุผสมอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุอิตเทรียม 0.5 %mole (TSY1150) มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนสูงสุดเท่ากับ $2.34 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ โดยมีค่าสูงกว่าวัสดุผสมที่ไม่เจือ 1.3 เท่า แต่เมื่อเจืออิตเทรียมเพิ่มขึ้นมากกว่า 0.5 %mole จะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.18 ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนของข้อไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 2:1 เจือธาตุอิตเทรียม 0.5 %mole (TSY2150) เพียง $2.89 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$

ตารางที่ 4.3. ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออน (D_0) จากผลการทดสอบไซคลิกโวลเทมเมตรีของข้อไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์เจือธาตุอิตเทรียมที่สัดส่วนวัสดุผสมแตกต่างกัน

Sample	T/Sn ratio (by weight)	%mole Y	Diffusion Coefficient (D_0) $\times 10^{-10}$ (cm^2/s)
T	-	-	0.126
TSY11	1:1	-	1.750
TSY1125	1:1	0.25	1.110
TSY1150	1:1	0.50	2.340
TSY111	1:1	1.00	0.316
S	-	-	63.30
TSY2150	2:1	0.50	0.289



รูปที่ 4.18. ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (D_0) ขั้วไฟฟ้าวัสดุเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบี (T) และวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนานาโนทินออกไซด์ อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (TS11), วัสดุผสมเจือด้วยธาตุอิตเทรียมที่สัดส่วนต่าง ๆ กัน คือ 0.25 (TSY1125), 0.5 (TSY1150) และ 1 (TSY111) %mole

จากผลการทดลองเมื่อวัสดุผสมเจือด้วยธาตุอิตเทรียม จะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (D_0) เพิ่มขึ้น เนื่องจากอิตเทรียมสามารถเพิ่มการนำไฟฟ้าให้แก่วัสดุผสม ทำให้ผิววัสดุผสมทำให้เกิดเป็นช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancies) ทำให้การการแลกเปลี่ยนประจุ (Charge transfer) เพิ่มขึ้น [98] เป็นผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของวัสดุผสมเพิ่มสูงขึ้น และยังลดการทำให้เกิดการสูญเสียไฟฟ้า และสูญเสียทางไฟฟ้าเคมี เนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นอีกด้วย แต่การเจือมากเกินไปทำให้เกิดข้อบกพร่องบนผิวผลึกของเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนานาโนทินออกไซด์ นอกจากนี้การเจือในรูปสารละลายสามารถตกตะกอนบริเวณขอบเกรน หรือเคลือบบนพื้นผิวอนุภาคนาโน เป็นผลให้ประจุถูกกักไว้บนวัสดุผสมมากขึ้น และเกิดการแลกเปลี่ยนประจุได้ไม่ดี [98] เป็นผลให้สัมประสิทธิ์การแพร่ การถ่ายโอนประจุ และปฏิกิริยาผันกลับของขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเจือธาตุอิตเทรียมที่มีปริมาณไม่เหมาะสมจึงมีค่าลดลง [63, 99] การเจือธาตุอิตเทรียมยังช่วยลดแถบช่องว่างพลังงานของไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจาก Y4d ทำให้เกิดการขยายของแถบการนำของไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่งผลให้ช่องว่างแถบพลังงานลดลง และยังทำให้แถบพลังงานเฟอร์มิ (Fermi level) ของของไทเทเนียมไดออกไซด์ เลื่อนขึ้นเล็กน้อย ส่งผลให้ค่าแรงดันไฟฟ้าต่อนวงจรเปิด (Open circuit voltage, V_{oc}) ของเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์เพิ่มขึ้น

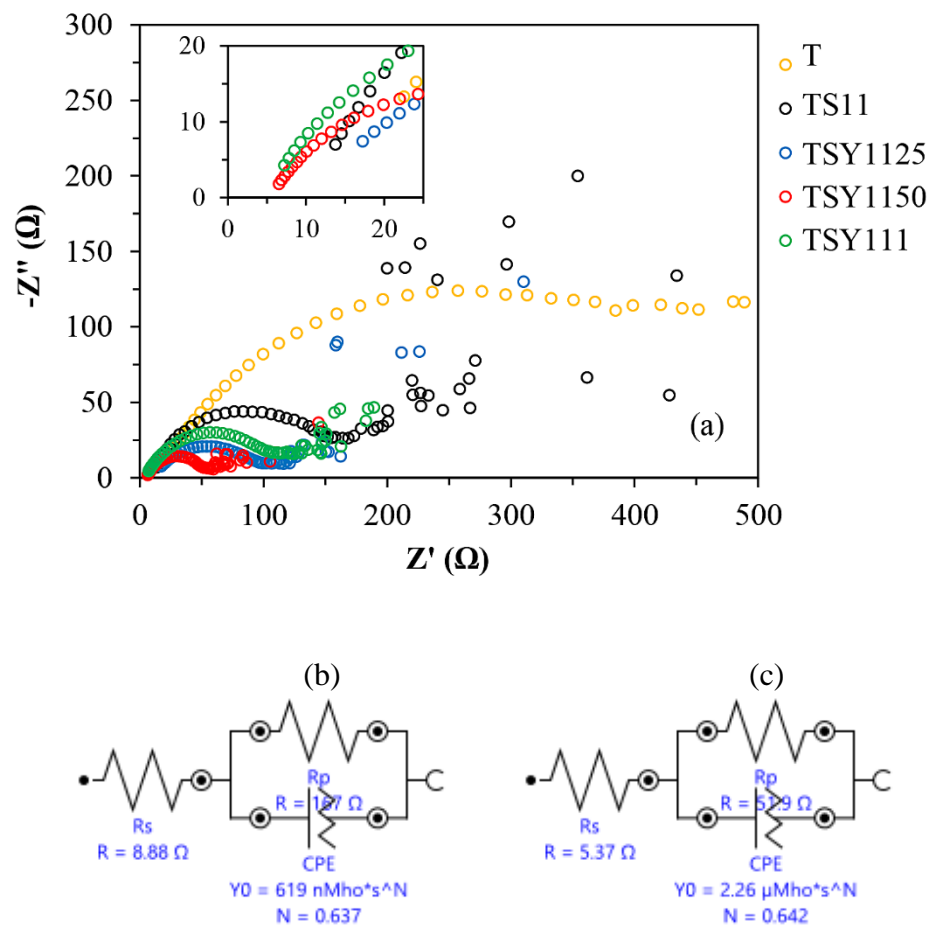
4.9 การทดสอบอิมพีแดนซ์ของแบตเตอรี่

การทดสอบอิมพีแดนซ์และสร้างกราฟไควสท์ของวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียม ไดออกไซด์เฟสปีและท่อานาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุนิอิตเทรียม 0.5 %mole (TSY1150) และวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อานาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (TS11) กราฟผลการทดสอบแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอิมพีแดนซ์ส่วนจริง (Z') และอิมพีแดนซ์ส่วนจินตภาพ ($-Z''$) ทดสอบที่ความถี่ 0.1 ถึง 10^5 Hz แสดงดังรูปที่ 4.19(a) ลักษณะกราฟประกอบไปด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่มีกราฟความสัมพันธ์เป็นครึ่งวงกลม และกราฟความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง กราฟในส่วนที่เป็นครึ่งวงกลมแสดงถึงจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางแสดงถึงความต้านทาน R_{CT} คือ ความต้านทานการประจุ (Charge transfer resistance) และ ความต้านทานการรวมตัว (Charge recombination resistance) ระหว่างรอยต่อของอนุภาคนาโนบนขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากการประจุไอออน และการเกิดชั้นประจุสองชั้น (Electric double layer) [76, 77] พบว่าวัสดุผสมเจือธาตุนิอิตเทรียมจะมีความต้านทานรวมและความต้านทานการประจุลดลง คือ มีความสัมพันธ์ของเส้นผ่านศูนย์กลางของครึ่งวงกลมเล็กกว่าจึงมีความต้านทานต่ำกว่า โดยความต้านทานภายในเซลล์ ซึ่งเป็นผลมาจากการเจือธาตุนิอิตเทรียมทำให้วัสดุนาโนมีการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นนั่นเอง ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษา M. Li และคณะ [62] ในขณะที่บริเวณความถี่ต่ำมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงจะแสดงให้เห็นถึงการความต้านทานการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transfer) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ หรืออิมพีแดนซ์วาร์เบิร์ก (Warburg impedance) ตารางที่ 4.4 พบว่าวัสดุผสมเจือธาตุนิอิตเทรียมในทุกอัตราส่วนมีความต้านทานเซลล์รวม (R_s) และความต้านทานการเคลื่อนที่ไอออน (R_{ct}) ต่ำกว่าวัสดุผสมที่ไม่เจือ ซึ่งวัสดุผสมเจือธาตุนิอิตเทรียมมีความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนต่ำที่สุด คือ วัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อานาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุนิอิตเทรียม 1.0 %mole มีความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนเพียง 57.8 Ω ในขณะที่วัสดุผสมที่ไม่เจือมีความต้านทานการเคลื่อนที่ของไอออนสูงถึง 167 Ω ส่วนความต้านทานของทั้งเซลล์แบตเตอรี่วิเคราะห์ได้จากแกนส่วนจริงของกราฟ พบว่าวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อานาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุนิอิตเทรียม 0.5 %mole มีความต้านทานของรวมของเซลล์เพียง 5.4 Ω ในขณะที่วัสดุผสมที่ไม่เจือมีความต้านทานของรวมของเซลล์ 8.8 Ω

การที่เซลล์แบตเตอรี่มีความต้านทานต่ำจะส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ไอออนระหว่างขั้วไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ดี ส่งผลให้การประจุคายประจุมีประสิทธิภาพดี [100, 101] โดยมีแบบจำลองวงจรเซลล์แสดงดังรูปที่ 4.19(b และ c) นอกจากนี้วัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีร่วมกับท่อานาโนทินออกไซด์ยังมีลักษณะเป็นตัวเก็บประจุมากกว่าวัสดุผสมที่เจือธาตุนิอิตเทรียม ซึ่งสังเกตได้จากค่า n ที่มีค่ามาก โดยถ้า $n=1$ เซลล์มีลักษณะเป็นตัวเก็บประจุ (Capacitor) [90] เมื่อคำนวณค่าการเก็บประจุที่มีประสิทธิภาพจริง (C_{eff}) จึงมีค่ามากกว่า และสูงถึง 60.2 nF โดยเมื่อเจือธาตุนิอิตเทรียม 1 %mole ทำให้ค่าการเก็บประจุที่มีประสิทธิภาพจริงเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.4. ค่าความต้านทานเซลล์รวม (R_s) ความต้านทานการเคลื่อนที่ไอออน (R_{CT}) และความจุการเคลื่อนที่ไอออน (C_{CT}) วัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ที่เจือธาตุนิตริเจนที่แตกต่างกัน

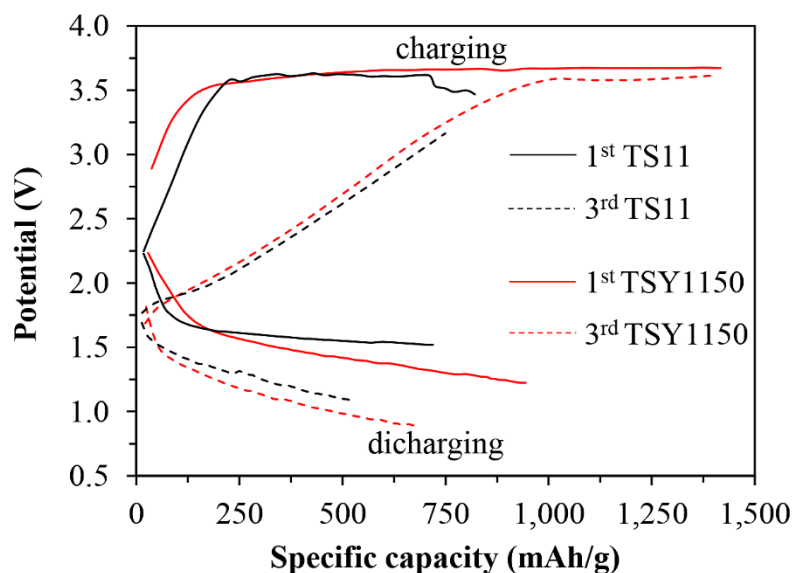
Sample	%mole Y	R_s (Ω)	R_{CT} (Ω)	C_{eff} (nF)	n
TS11	-	8.8	167	60.2	0.637
TSY1125	0.25	8.6	101	0.002	0.501
TSY1150	0.50	5.4	59.9	3.88	0.642
TSY111	1.00	4.6	57.8	9.19	0.692



รูปที่ 4.19. (a) กราฟไนควิสต์พล็อตของแบตเตอรี่ที่มีขั้วแอโนดวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ที่เจือธาตุนิตริเจน 0-1 %mole ทดสอบที่ความถี่ 0.1 ถึง 10^5 Hz (b) แบบจำลองวงจรจากกราฟไนควิสต์พล็อตของวัสดุผสมอัตราส่วน 1:1 (TS11) และ (c) วัสดุผสมอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุนิตริเจน 0.50 %mole (TSSY1150)

4.10 การทดสอบสมบัติการประจุและคายประจุของแบตเตอรี่

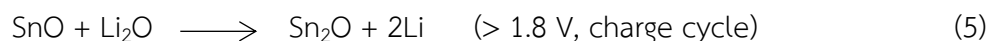
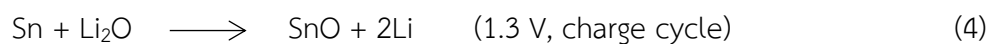
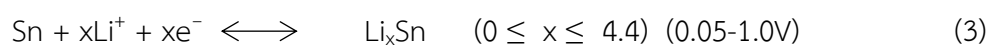
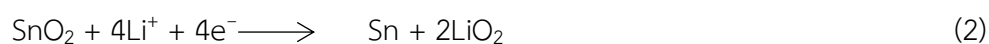
รูปที่ 4.20 แสดงสมบัติการประจุและคายประจุของเซลล์แบตเตอรี่ที่ใช้วัสดุผสมเป็นขั้วแอโนด โลหะลิเทียมเป็นขั้วแคโทด และสารละลายลิเทียมเฮกซะฟลูออโรฟอสเฟตความเข้มข้น 1 M ในเอทิลีนคาร์บอนเนตผสมกับไดเมทิลคาร์บอนเนตอัตราส่วน 1:1 v/v เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังรูปที่ 3.2 ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนวัสดุผสมเจืออิตเทรียมเปรียบเทียบกับวัสดุผสมไม่เจือต่อค่าความจุจำเพาะ (Specific charge capacity) การประจุ และการคายประจุของแบตเตอรี่ พบว่าอิทธิพลของสารเจือทำให้แบตเตอรี่มีความจุจำเพาะเพิ่มขึ้น อีกทั้งเมื่อทดสอบการประจุและคายประจุไปหลายรอบค่าความจุคงเหลือลดลง โดยเมื่อทดสอบประจุและคายประจุในรอบที่ 1 วัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ที่เจือธาตุนิอิตเทรียม 0.5 %mole มีค่าความจุจำเพาะการประจุและการคายประจุ เท่ากับ 1,416.7 และ 944.0 mAh/g ตามลำดับ ส่วนวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ไม่เจือธาตุนิอิตเทรียม (TS11) มีค่าความจุจำเพาะการประจุและการคายประจุ น้อยกว่าวัสดุผสมที่เจือ ซึ่งมีค่าความจุจำเพาะการประจุและคายประจุ เท่ากับ 821.1 และ 719.1 mAh/g เมื่อเปรียบเทียบสมบัติการประจุและคายประจุของเซลล์แบตเตอรี่ในรอบที่ 3 วัสดุผสมเจืออิตเทรียม 0.5 %mole และวัสดุผสมที่ไม่เจือธาตุนิอิตเทรียมจะมีค่าความจุจำเพาะการประจุและการคายประจุลดลง โดยวัสดุผสมเจืออิตเทรียม 0.5 %mole มีค่าความจุจำเพาะการประจุและคายประจุของเซลล์แบตเตอรี่เท่ากับ 1,393.7 และ 684.5 mAh/g ส่วนวัสดุผสมไม่เจือมีค่าความจุจำเพาะการประจุ และการคายประจุ เท่ากับ 749.1 และ 516.3 mAh/g

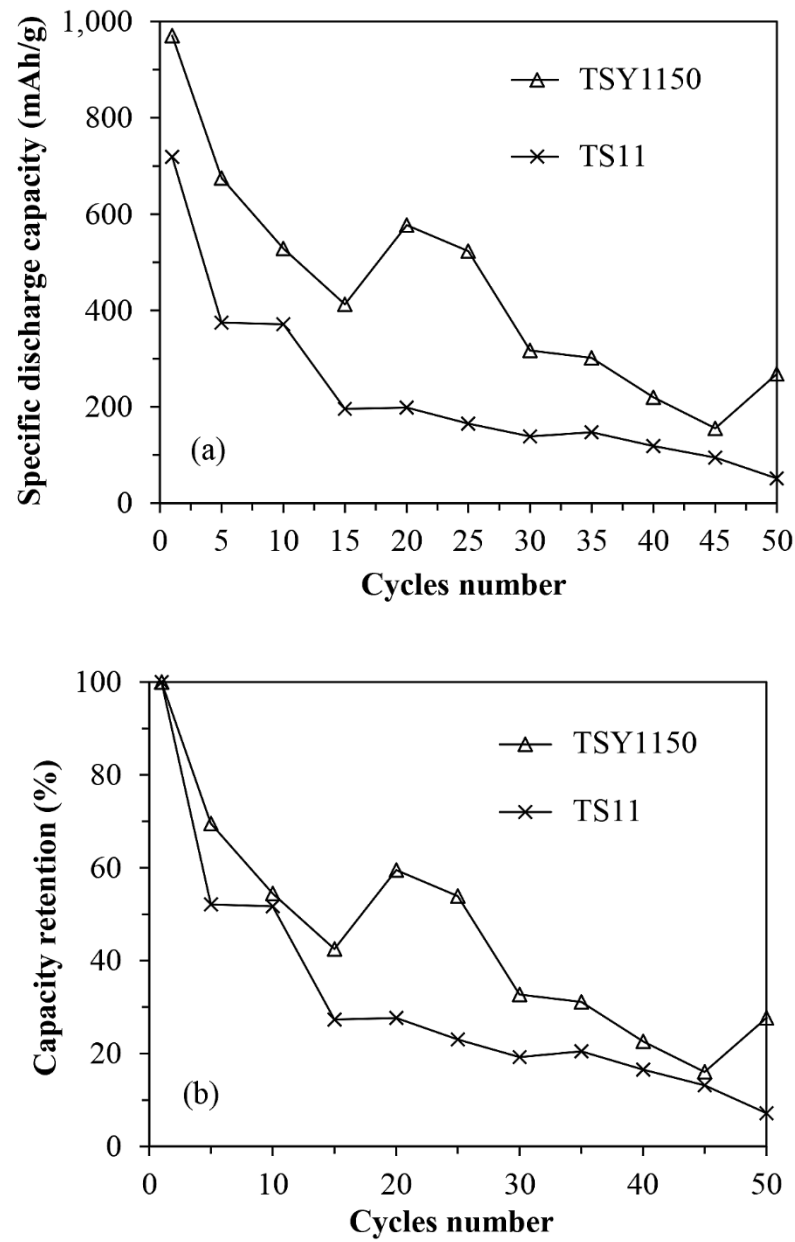


รูปที่ 4.20. กราฟประจุ-คายประจุของแบตเตอรี่ที่มีขั้วแอโนดวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสบีและท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ที่เจือธาตุนิอิตเทรียม 0.5 %mole ทดสอบรอบที่ 1 (เส้นทึบ) และรอบที่ 3 (เส้นประ) ใช้ขั้วแอโนด ที่กระแสไฟฟ้า 1 mA

เมื่อคำนวณความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ (Capacity retention, CR) รูปที่ 4.21 จากการทดสอบคายประจุ และคำนวณค่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ เมื่อทดสอบจำนวน 50 รอบ รูปที่ 4.21(a) พบว่าขั้วแอโนดของแบตเตอรี่ที่เตรียมจากวัสดุผสมเจืออิตเทรียม 0.5 %mole มีความจุจำเพาะของการคายประจุคงเหลือมากกว่าวัสดุผสมที่ไม่เจือธาตุนีออน โดยความจุจำเพาะของการคายประจุลดลงเหลือ 268.4 mAh/g ค่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือได้ 27.7 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ขั้วแอโนดที่เตรียมจากวัสดุผสมไม่เจือธาตุนีออนมีความจุลดลงอย่างมาก และเหลือค่าความจุจำเพาะการคายประจุเพียง 51.5 mAh/g ค่าความจุคงเหลือ เหลือเพียง 7.2 เปอร์เซ็นต์ ดังรูปที่ 4.21(b)

การลดลงของค่าความจุของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนเกิดจากสภาพขั้วของขั้วไฟฟ้าลดลง เนื่องจากการเกิดของชั้นฟิล์ม SEI ที่สกัดกั้นการเคลื่อนที่ของไอออน ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้เพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดสารประกอบของไทเทเนียมไดออกไซด์หรือทินออกไซด์กับไอออนลิเทียม ปฏิกิริยาที่ 1, 3, 4 และ 5 [38, 99, 100]





รูปที่ 4.21 (a) ค่าความจุการคายประจุจำเพาะ (Specific discharge capacity) และ (b) ค่าความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ (Capacity retention, %CR) ของแบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วแอโนดวัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์และทินออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก และวัสดุผสมเจือธาตุอินทรีย์ 0.5 %mole (TSY1150) ทำการทดสอบ 50 รอบ

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ผลการศึกษาการสังเคราะห์แมงกานีสออกไซด์ และวัสดุผสมอนุภาคนาโนทินออกไซด์บนเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์สามารถสังเคราะห์แมงกานีสออกไซด์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่มีลักษณะเป็นเส้นลวดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับนาโนเมตรประมาณ 74.6 nm ผลการการสังเคราะห์วัสดุผสมอนุภาคนาโนทินออกไซด์บนเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ด้วยทินคลอไรด์พบอนุภาคนาโนทินออกไซด์เกาะทั่วทั้งแมงกานีสออกไซด์ มีลักษณะเป็นเส้นสั้น ๆ ที่มีความขรุขระและไม่เรียบ เนื่องจากผิวของทินออกไซด์มีสารประกอบดีบุก (II) ไฮดรอกไซด์เกาะอยู่บนผิวของเส้นลวดนาโนทินออกไซด์ เมื่อนำวัสดุผสมดังกล่าวรีดิวซ์ด้วยกรดออกซาลิกเพื่อกำจัดแกนที่เป็นเส้นลวดนาโนแมงกานีสออกไซด์ การวิเคราะห์รูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพบว่าสามารถกำจัดแมงกานีสออกไซด์ออกเหลือเพียงแต่เปลือกหุ้มที่เป็นอนุภาคนาโนทินออกไซด์ซึ่งเกิดจากการเกาะกันเป็นท่อที่มีขนาดนาโน โดยเมื่อปริมาณสารตั้งต้นให้ไอออนทิน (Sn^{2+}) ลดลง ท่อนาโนที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคนาโนทินออกไซด์และมีผนังท่อลดลง โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 68-100 nm และพื้นที่ผิวของท่อนาโนเพิ่มขึ้น ในขณะที่ถ้าปริมาณทินคลอไรด์น้อยกว่า 0.05 g จะไม่สามารถสังเคราะห์ท่อนาโนทินออกไซด์ เพราะไม่สามารถคงรูปเป็นท่อได้

ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตรี ปริมาณทินคลอไรด์ที่ลดลง ในการสังเคราะห์ท่อนาโนทินออกไซด์มีผลต่อปฏิกิริยาการประจุและคายประจุของไอออนลิเทียมในปฏิกิริยา ซึ่งท่อนาโนทินออกไซด์ที่ใช้ทินคลอไรด์ปริมาณ 0.10 g มีปฏิกิริยาการประจุและคายประจุไอออนลิเทียมดีที่สุด โดยมีสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนจากความเข้มข้นกราฟฟ่งออกซิเดชันสูงสุด เนื่องจากลักษณะโครงสร้าง 1 มิติ ทำให้สมบัติการแลกเปลี่ยนประจุและการนำไฟฟ้าดีขึ้น นอกจากนี้ผนังท่อบางทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสที่มากกว่าอนุภาคนาโนและพื้นที่เกิดปฏิกิริยาสูงกว่า

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีกกับท่อนาโนทินออกไซด์อัตราส่วน 2:1 และ 1:1 โดยน้ำหนัก โดยเลือกใช้ท่อนาโนทินออกไซด์ที่มีผลการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่ดีที่สุด คือ S4 (0.10 g) พบว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลทำให้ท่อนาโนทินออกไซด์ที่มีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนกระจายทั่วทั้งวัสดุผสม เมื่อสังเกตกราฟในตำแหน่ง 2θ ที่ช่วง 10-40 องศา พบการเลื่อนของกราฟที่ 14.2 องศา และที่ 25.0 องศา มากขึ้น เมื่อมีการเจือธาตุดีเทียมมากขึ้น ซึ่งเกิดจาก Y^{3+} ที่มีขนาดอะตอมใหญ่ แทรกอยู่ระหว่างโครงผลึก T^{6+} ส่วนความเข้มของกราฟที่บ่งบอกถึงโครงสร้างทินออกไซด์ที่ตำแหน่ง 2θ ที่ 26.6 องศา แสดงถึงระนาบ (110) มีความสูงลดลง และเลื่อนไปตำแหน่ง 2θ ที่ 26.7 องศา เนื่องจาก Y^{3+} แทรกในโครงผลึกของ Sn^{4+} ทำให้เกิดความไม่สมบูรณ์ในผลึก

สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์ที่อัตราส่วนแตกต่างกัน ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตริก อิทธิพลของทินออกไซด์ในวัสดุผสมเพิ่มขึ้น ทำให้ความเข้มกราฟออกซิเดชันเพิ่มขึ้น และกราฟรีดักชันต่ำลง ซึ่งอัตราส่วนทินออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 2:1 เป็นอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ทำให้ความเข้มกราฟช่วงออกซิเดชันที่สูงขึ้นจากเดิมประมาณ 6.6 เท่า แต่ไม่พบการเลื่อนของตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าของออกซิเดชัน เมื่อทดสอบจำนวนรอบ 25 รอบ ตำแหน่งกราฟออกซิเดชันเพิ่มมากขึ้นและรีดักชันลดต่ำลงอย่างมาก ซึ่งมีค่ามากกว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนของขั้วไฟฟ้าเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีถึง 13 เท่า

การศึกษาลักษณะสัญญาณวิทยาของวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีกับท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุอิทเทรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนกระจายทั่วทั้งวัสดุผสม สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเจือธาตุอิทเทรียมที่อัตราส่วนเทียบกับไทเทเนียมที่แตกต่างกัน คือ 0 ถึง 1 %mole ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมตริก เมื่อธาตุอิทเทรียมมีอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้น จะทำให้ตำแหน่งกราฟออกซิเดชันสูงขึ้น และมีความเข้มกราฟออกซิเดชันจะลดลง เมื่อทดสอบจำนวนรอบเพิ่มขึ้นตำแหน่งกราฟออกซิเดชันเพิ่มมากขึ้น และรีดักชันลดต่ำลง ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนของขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีและท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (TS11) เมื่อเจือด้วยธาตุอิทเทรียมจะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนเพิ่มขึ้น โดยที่ขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมเจือธาตุอิทเทรียม 0.5 %mole (TSY1150) มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนสูงสุด และสูงกว่าวัสดุผสมที่ไม่เจือ 1.3 เท่า แต่ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไอออนลดลงเมื่อเจือธาตุอิทเทรียมเพิ่มขึ้นมากกว่า 5 %mole เนื่องจากธาตุอิทเทรียมเพิ่มการนำไฟฟ้าให้แก่วัสดุผสม ทำให้ผิววัสดุผสมทำให้เกิดเป็นช่องว่างของออกซิเจนและการแลกเปลี่ยนประจุเพิ่มขึ้น

การทดสอบอิมพีแดนซ์ขั้วแอโนดวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีกับท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุอิทเทรียม และวัสดุผสมที่ไม่เจือ ที่ความถี่ 0.1 ถึง 10^5 Hz อิทธิพลของธาตุอิทเทรียมทำให้ค่าความต้านทานเซลล์รวมและความต้านทานการประจุไอออนที่ลดลงกว่าวัสดุที่ไม่เจือ เป็นผลมาจากการเจือธาตุอิทเทรียมทำให้วัสดุนาโนมีการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ส่วนความถี่จะส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ไอออนระหว่างขั้วไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ดี ทำให้การประจุคายประจุมีประสิทธิภาพดี และรอบการใช้งานได้นานโดยไม่เกิดการสูญเสีย

การทดสอบการประจุและคายประจุในเซลล์แบตเตอรี่ที่ใช้ขั้วแอโนดวัสดุผสมเส้นลวดนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสปีกับท่อนาโนทिनออกไซด์อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เจือธาตุอิทเทรียมเปรียบเทียบกับวัสดุผสมที่ไม่เจือ การเจือธาตุอิทเทรียมทำให้แบตเตอรี่มีความจุจำเพาะเพิ่มขึ้น และมากกว่าวัสดุผสมไม่เจือมี การคำนวณความจุของแบตเตอรี่คงเหลือจากการคายประจุวัสดุผสมเจือธาตุอิทเทรียมจะมีความจุของแบตเตอรี่คงเหลือลดลง เมื่อทดสอบจำนวน 50 รอบ โดยวัสดุผสมเจือธาตุอิทเทรียม 0.5 %mole มีความจุจำเพาะของการคายประจุลดลงเหลือ 268.4 mAh/g และความจุของแบตเตอรี่คงเหลือ 27.7 เปอร์เซ็นต์ การลดลงของค่าความจุและค่าความจุ

ของแบตเตอรี่คงเหลือเป็นผลมาจากสภาพผิวของขั้วไฟฟ้าลดลง เนื่องจากการเกิดของชั้นฟิล์ม SEI และปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ภายในเซลล์แบตเตอรี่

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาการระบบกักเก็บพลังงานซึ่งเริ่มเข้ามาทดแทน หรือระบบแบตเตอรี่อื่นที่สามารถผลิตได้ง่ายเมื่อเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่ลิเธียมไอออน ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมเซลล์แบตเตอรี่ที่ไม่ยุ่งยาก และต้องระวังการทำปฏิกิริยาของขั้วโลหะลิเธียมกับอากาศ ซึ่งก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพ วัสดุกักเก็บพลังงาน เช่น แบตเตอรี่โลหะ-ออกซิเจน (Metal-air batteries) งานวิจัยเซลล์พลังงานใหม่ เช่น ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitor) และเซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน (Fuel cells) เป็นต้น

2. เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับดำเนินงานวิจัยในการศึกษาทางด้านแบตเตอรี่ยังไม่มีความพร้อม เช่น การเตรียมเซลล์แบตเตอรี่ที่จะต้องทำในสภาวะปราศจากออกซิเจนจึงจะไม่ทำให้โลหะลิเธียมและอิเล็กโทรไลต์เกิดปฏิกิริยากับบรรยากาศแล้วเสื่อมสภาพและสลายตัวได้ง่าย การประกอบเซลล์ยังมีอิเล็กโทรไลต์และอากาศรั่วไหลได้ การทดสอบสมบัติต่าง ๆ จะต้องใช้เครื่องมือที่มีความพร้อม เพื่อให้งานวิจัยสามารถดำเนินไปได้ด้วยดีและบรรลุเป้าหมายที่ต้องการได้อย่างรวดเร็ว

บรรณานุกรม

1. การไฟฟ้าฝ่ายผลิต. การผลิตและซื้อพลังงานไฟฟ้า. 2022; Available from: <https://www.egat.co.th>.
2. Scrosati, B. and J. Garche, Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(9): p. 2419-2430.
3. IEA, I.E.A., Electric Vehicles: Global sales and sales market share of electric cars 2010-2021. IEA, 2021.
4. Tesla, I., Tesla model S 2022; Available from: <https://www.tesla.com/models>.
5. Lambert, F., Tesla adds structural battery pack reference to Model Y owner's manual as production is imminent. 2022; Available from: <https://electrek.co/>.
6. Pfanzelt, M., et al., TiO₂ rutile-An alternative anode material for safe lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2011. 196(16): p. 6815-6821.
7. Murata Innovator in electronics. Part 1: What are lithium-ion batteries? An expert describes their mechanism and characteristics. 2022; Available from: <https://article.murata.com/en-us/article/basic-lithium-ion-battery-1>.
8. Zhao, K., Mechanics of Electrodes in Lithium-ion Batteries. 2013, Harvard University.
9. Alotaibi, N., Rutile-TiO₂ based materials for lithium ion batteries. 2015, University of Sheffield.
10. Braga, M. H., et al., Alternative strategy for a safe rechargeable battery. *Energy & Environmental Science*, 2017. 10(1): p. 331-336.
11. Zhu, Z., et al., Anion-redox nanolithia cathodes for Li-ion batteries. *Nature Energy*, 2016. 1(8): p. 1-7.
12. Liu, Y. and Y. Yang, Recent Progress of TiO₂-Based Anodes for Li Ion Batteries. *Journal of Nanomaterials*, 2016.
13. Mishra, A., et al., Electrode materials for lithium-ion batteries. *Materials Science for Energy Technologies*, 2018. 1(2): p. 182-187.
14. Zhu, J., et al., The application of graphene in lithium ion battery electrode materials. *SpringerPlus*, 2014. 3(1): p. 1-8.

15. Goriparti, S., et al., Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *Journal of power sources*, 2014. 257: p. 421-443.
16. Nitta, N., et al., Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 2015. 18(5): p. 252-264.
17. He, Y. B., et al., Gassing in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based batteries and its remedy. *Scientific reports*, 2012. 2(1): p. 1-9.
18. Hu, Z., et al., MoS_2 with an intercalation reaction as a long-life anode material for lithium ion batteries. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2016. 3(4): p. 532-535.
19. Liu, Z., et al., Nanostructured $\text{TiO}_2(\text{B})$: the effect of size and shape on anode properties for Li-ion batteries. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2013. 23(3): p. 235-244.
20. Gupta, A., et al., Ultraviolet radiation in wound care: sterilization and stimulation. *Advances in wound care*, 2013. 2(8): p. 422-437.
21. Chen, J.S. and X.W.D. Lou, SnO_2 and TiO_2 nanosheets for lithium-ion batteries. *Materials Today*, 2012. 15(6): p. 246-254.
22. Cai, Y., et al., Hierarchical nanotube-constructed porous $\text{TiO}_2\text{-B}$ spheres for high performance lithium ion batteries. *Scientific reports*, 2015. 5(1): p. 1-8.
23. Dylla, A.G., G. Henkelman, and K.J. Stevenson, Lithium insertion in nanostructured $\text{TiO}_2(\text{B})$ architectures. *Accounts of chemical research*, 2013. 46(5): p. 1104-1112.
24. Deng, D., et al., Green energy storage materials: Nanostructured TiO_2 and Sn-based anodes for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2009. 2(8): p. 818-837.
25. Armstrong, A.R., et al., Lithium-Ion Intercalation into $\text{TiO}_2\text{-B}$ Nanowires. *Advanced Materials*, 2005. 17(7): p. 862-865.
26. Sun, Z., et al., A carbon-coated $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanosheet composite for lithium ion batteries. *Chemical Communications*, 2014. 50(41): p. 5506-5509.
27. Wu, H. Y., et al., Preparation of $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanosheets by a hydrothermal process and their application as an anode for lithium-ion batteries. *Journal of electronic materials*, 2014. 43(4): p. 1048-1054.
28. Armstrong, A. R., et al., $\text{TiO}_2\text{-B}$ nanowires. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004. 43(17): p. 2286-2288.

29. Guo, Y. G., et al., Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices. *Advanced Materials*, 2008. 20(15): p. 2878-2887.
30. Zhu, X., et al., New Approach to Create TiO₂(B)/Carbon Core/Shell Nanotubes: Ideal Structure for Enhanced Lithium Ion Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016. 8(29): p. 18815-18821.
31. Wang, J., et al., Preparation of mesoporous TiO₂-B nanowires from titanium glycolate and their application as an anode material for lithium-ion batteries. *Journal of materials science*, 2015. 50(19): p. 6321-6328.
32. Tang, Y., et al., Mechanical force-driven growth of elongated bending TiO₂-based nanotubular materials for ultrafast rechargeable lithium ion batteries. *Advanced Materials*, 2014. 26(35): p. 6111-6118.
33. Wang, H., et al., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of porous SnO₂ nanotubes and their lithium ion storage properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012. 190: p. 104-110.
34. Pan, J., et al., One-dimensional SnO₂ nanostructures: synthesis and applications. *Journal of nanotechnology*, 2012. 2012.
35. Tan, L., et al., Hydrothermal synthesis of nanostructures with different morphologies and their optical properties. *Journal of Nanomaterials*, 2011. 2011.
36. Zhao, Q., et al., SnO₂-based nanomaterials: synthesis and application in lithium-ion batteries and supercapacitors. *Journal of Nanomaterials*, 2015. 2015.
37. Wang, H. and A. L. Rogach, Hierarchical SnO₂ nanostructures: recent advances in design, synthesis, and applications. *Chemistry of Materials*, 2014. 26(1): p. 123-133.
38. Ling, J., et al., Unraveling synergistic mixing of SnO₂-TiO₂ composite as anode for Li-ion battery and their electrochemical properties. *Journal of Materials Research*, 2021. 36(20): p. 4120-4130.
39. Yan, J., et al., Facile coating of manganese oxide on tin oxide nanowires with high-performance capacitive behavior. *ACS nano*, 2010. 4(7): p. 4247-4255.
40. Hou, L. R., et al., Synthesis and photocatalytic property of SnO₂/TiO₂ nanotubes composites. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 139(2): p. 310-315.

41. Kyeremateng, N.A., et al., Effect of Sn-doping on the electrochemical behaviour of TiO₂ nanotubes as potential negative electrode materials for 3D Li-ion micro batteries. *Journal of Power Sources*, 2013. 224: p. 269-277.
42. Yang, Z., et al., Dispersion of SnO₂ nanocrystals on TiO₂(B) nanowires as anode material for lithium ion battery applications. *RSC advances*, 2011. 1(9): p. 1834-1840.
43. Wu, H. Y., et al., Synthesis of TiO₂(B)/SnO₂ composite materials as an anode for lithium-ion batteries. *Ceramics International*, 2015. 41(8): p. 9527-9533.
44. Jeun, J. H., et al., SnO₂@ TiO₂ double-shell nanotubes for a lithium ion battery anode with excellent high rate cyclability. *Nanoscale*, 2013. 5(18): p. 8480-8483.
45. Ma, D., et al., Novel hollow SnO₂ nanosphere@ TiO₂ yolk-shell hierarchical nanospheres as anode material for high-performance lithium-ion batteries. *Materials Letters*, 2015. 157: p. 228-230.
46. Zhao, Y., et al., Strontium-doped perovskite oxide La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x= 0, 0.2, 0.6) as a highly efficient electrocatalyst for nonaqueous Li-O₂ batteries. *Electrochimica Acta*, 2017. 232: p. 296-302.
47. Come, J., et al., Electrochemical kinetics of nanostructured Nb₂O₅ electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014. 161(5): p. A718.
48. Liu, M., et al., Fabrication of Nb₂O₅ nanosheets for high-rate lithium ion storage applications. *Scientific reports*, 2015. 5(1): p. 1-6.
49. Sasidharan, M., et al., Nb₂O₅ hollow nanospheres as anode material for enhanced performance in lithium ion batteries. *Materials Research Bulletin*, 2012. 47(9): p. 2161-2164.
50. Johnson, D. C. and A. L. Prieto, Use of strontium titanate (SrTiO₃) as an anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2011. 196(18): p. 7736-7741.
51. Bae, S., et al., Tunable lithium storage properties of metal lithium titanates by stoichiometric modulation. *Electrochemistry Communications*, 2016. 64: p. 26-29.

52. Saqib, N., et al., A mini-review on rare earth metal-doped TiO₂ for photocatalytic remediation of wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016. 23(16): p. 15941-15951.
53. Liu, H., et al., The Progress of TiO₂ Nanocrystals Doped with Rare Earth Ions. *Journal of Nanomaterials*, 2012.
54. Niu, W., et al., TiO₂ Gel Thin Film Doped Ce and Sm Preparation and Cyclic Voltammetry Characteristics. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2013. 8: p. 11943-11950.
55. Štengl, V., et al., Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 2009. 114(1): p. 217-226.
56. Hassan, M. S., et al., TiO₂ nanofibers doped with rare earth elements and their photocatalytic activity. *Ceramics International*, 2012. 38(7): p. 5925-5930.
57. Xu, A. W., et al., The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 2002. 207(2): p. 151-157.
58. Sun, H., et al., Electrochemical performance of rare-earth doped LiMn₂O₄ spinel cathode materials for Li-ion rechargeable battery. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012. 16(3): p. 1247-1254.
59. Khan, S., et al., One-pot synthesis of anatase, rutile-decorated hydrogen titanate nanorods by yttrium doping for solar H₂ production. *ACS omega*, 2020. 5(36): p. 23081-23089.
60. Ali Baig, A. B., et al., Photodegradation activity of yttrium-doped SnO₂ nanoparticles against methylene blue dye and antibacterial effects. *Applied Water Science*, 2020. 10(2): p. 1-13.
61. Qiu, H., et al., Enhanced electrochemical performance of Li₂FeSiO₄/C positive electrodes for lithium-ion batteries via yttrium doping. *Electrochimica Acta*, 2016. 188: p. 636-644.
62. Li, M., et al., Efficient Yttrium (III) Chloride-Treated TiO₂ Electron Transfer Layers for Performance-Improved and Hysteresis-Less Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem*, 2018. 11(1): p. 171-177.
63. Qu, X., et al., Yttrium doped TiO₂ porous film photoanode for dye-sensitized solar cells with enhanced photovoltaic performance. *Results in Physics*, 2016. 6: p. 1051-1058.

64. Jia, Y., et al., Preparation of porous tin oxide nanotubes using carbon nanotubes as templates and their gas-sensing properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. 113(22): p. 9581-9587.
65. Roy, P., et al., TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011. 50(13): p. 2904-2939.
66. Indira, K., et al., A review on TiO₂ nanotubes: influence of anodization parameters, formation mechanism, properties, corrosion behavior, and biomedical applications. *Journal of bio-and tribo-corrosion*, 2015. 1(4): p. 1-22.
67. Liu, N., et al., A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catalysis Today*, 2014. 225: p. 34-51.
68. Chen, Q., et al., The structure of trititanate nanotubes. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 2002. 58(4): p. 587-593.
69. Nakahira, A., et al., Formation mechanism of TiO₂-derived titanate nanotubes prepared by the hydrothermal process. *Inorganic chemistry*, 2010. 49(13): p. 5845-5852.
70. Tsai, C. C. and H. Teng, Structural features of nanotubes synthesized from NaOH treatment on TiO₂ with different post-treatments. *Chemistry of Materials*, 2006. 18(2): p. 367-373.
71. Bavykin, D. V., et al., Application of magic-angle spinning NMR to examine the nature of protons in titanate nanotubes. *Chemistry of Materials*, 2010. 22(8): p. 2458-2465.
72. Fahmy Taha, M. H., et al., A brief description of cyclic voltammetry transducer-based non-enzymatic glucose biosensor using synthesized graphene electrodes. *Applied System Innovation*, 2020. 3(3): p. 32.
73. สุขศรีเมือง, ธ., การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry). *วารสารเทคโนโลยีวัสดุ*, 2558. 38: p. 76-79.
74. Kissinger, P. T. and W. R. Heineman, Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 1983. 60(9): p. 702-706.
75. Devices, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Batteries*. 2022; Available from: <https://www.analog.com/>.

76. Meddings, N., et al., Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review. *Journal of Power Sources*, 2020, 480, p. 228742.
77. Iurilli, P., et al., On the use of electrochemical impedance spectroscopy to characterize and model the aging phenomena of lithium-ion batteries: a critical review. *Journal of Power Sources*, 2021, 505, p. 229860.
78. Harrington, D. A., *Electrochemical impedance spectroscopy*. National Taiwan Normal University, 2014.
79. Choi, W., et al., Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for lithium-ion batteries. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 2020. 11(1): p. 1-13.
80. Helwig, A. and A. Ahfock, *Sizing nickel iron batteries for RAPS systems*. 2011.
81. Sun, J., et al., LiFePO_4 Optimal Operation Temperature Range Analysis for EV/HEV, in *Intelligent Computing in Smart Grid and Electrical Vehicles*. 2014, Springer. p. 476-485.
82. Buchmann, I. *Learn About Batteries*. 2022; Available from: <https://battery.university.com/>.
83. Jittiarporn, P., et al. Synthesis of h-MoO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ Using Precipitation Method at Various pH Values and their Photochromic Properties. in *Applied Mechanics and Materials*. 2016. Trans Tech Publ.
84. Wang, A., et al., Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries. *npj Computational Materials*, 2018. 4(1): p. 1-26.
85. Kasuga, T., et al., Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Advanced Materials*, 1999. 11(15): p. 1307-1311.
86. Edington, J. W., *Electron diffraction in the electron microscope*. 2016: Macmillan International Higher Education.
87. Zhang, Z., et al., Flower-like hydrogenated $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanostructures as anode materials for high-performance lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2014. 267: p. 388-393.
88. Ren, Y., et al., Nanoparticulate $\text{TiO}_2(\text{B})$: an anode for lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie*, 2012. 124(9): p. 2206-2209.

89. Beuvier, T., et al., TiO₂(B) nanoribbons as negative electrode material for lithium ion batteries with high rate performance. *Inorganic chemistry*, 2010. 49(18): p. 8457-8464.
90. Autolab, M., *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 3 – Data Analysis*. EIS03, Autolab Application Note, 2011.
91. Choopool, P., et al. The Effect of Sn (II) Precursor on Morphology and Surface Area of as Synthesis SnO₂ Nanotube. *Materials Science Forum*, 2020, 998, 227-232.
92. Gao, L., L. Fei, and H. Zheng, Preparation of α -MnO₂ nanowires through a γ -MnOOH precursor route. *Materials Letters*, 2007. 61(8-9): p. 1785-1788.
93. Zhang, J., et al., Reactive-template fabrication of porous SnO₂ nanotubes and their remarkable gas-sensing performance. *ACS applied materials & interfaces*, 2013. 5(16): p. 7893-7898.
94. Harris, D. C., *Quantitative chemical analysis*. 2010: Macmillan.
95. Raj, D. V., et al., Electrochemical behavior of nanostructured SnO₂ thin films in aqueous electrolyte solutions. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014. 26: p. 55-61.
96. Park, M. S., et al., The effect of morphological modification on the electrochemical properties of SnO₂ nanomaterials. *Advanced Functional Materials*, 2008. 18(3): p. 455-461.
97. Subramanian, V., et al., Nanocrystalline TiO₂ (anatase) for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2006. 159(1): p. 186-192.
95. Wen, W., et al., Improved electrochemical performance of the spherical LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ particles modified by nano-Y₂O₃ coating. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015. 19(4): p. 1235-1246.
99. Yang, G., et al., Reducing hysteresis and enhancing performance of perovskite solar cells using low-temperature processed Y-doped SnO₂ nanosheets as electron selective layers. *Small*, 2017. 13(2): p. 1601769.
100. Liu, J., et al., Aqueous rechargeable alkaline Co_xNi_{2-x}S₂/TiO₂ battery. *ACS nano*, 2016. 10(1): p. 1007-1016.

101. Wu, H. B., et al., Synthesis of SnO₂ hierarchical structures assembled from nanosheets and their lithium storage properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. 115(50): p. 24605-24610.

ภาคผนวก

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นายภาณุมาศ ชูพูล

รหัสประจำตัวนักศึกษา 5910130029

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมวัสดุ)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2559
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (พอลิเมอร์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2550

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการการศึกษา)

ทุนบัณฑิตศึกษาวิศวกรรมศาสตร์

ทุนมุ่งเป้า คณะวิศวกรรมศาสตร์

ทุนอุดหนุนวิจัย บัณฑิตศึกษา มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Choopool, P., Kooptarnond, K., Khangkhamano, M., & Rachpech, V. (2020). The Effect of Sn (II) Precursor on Morphology and Surface Area of as Synthesis SnO₂ Nanotube. Mater. Sci. Forum. 998, 227-232.

Choopool P., Rachpech, V., K., & Khangkhamano, M. (2023). Effect of Y-doped TiO₂(B)/SnO₂ 1 D structured nanocomposite on the performance and capacity of lithium-ion batteries. Dig. J. Nanomater. Biostructures, 18(1), 211-220.