

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ **MRG5480195**
ชื่อโครงการ **สารเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวดนาโนแมงกานีสออกไซด์บน
วัสดุรองรับคาร์บอนนาโนโฟม**
ชื่อนักวิจัย **ดร. มนตรี สว่างพฤษ์**
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
E-mail Address **fengmrs@ku.ac.th**
ระยะเวลาโครงการ **มิถุนายน 2554 – มิถุนายน 2556**

ปัจจุบันโลกกำลังเผชิญปัญหาโลกร้อนและขาดแคลนพลังงาน ดังนั้นประชาคมวิจัยจึงต้องให้ความสำคัญต่อพลังงานทางเลือก และพลังงานสะอาดเพิ่มมากขึ้น ตัวอย่างเช่น พลังงานแสงอาทิตย์ และพลังงานลม กำลังได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากเป็นพลังงานหมุนเวียนและยังยั่งยืนอย่างไรก็ตามในการนำพลังงานหมุนเวียนมาใช้ จำเป็นต้องมีตัวเก็บพลังงานคุณภาพสูง เพื่อเก็บพลังงานไว้ในช่วงเวลาที่ไม่มีแสงอาทิตย์ และไม่มีลม เป็นต้น ตัวเก็บพลังงาน เช่น แบตเตอรี่และตัวเก็บประจุที่มีคุณภาพสูงมีความสำคัญอย่างยิ่ง ปัจจุบันตัวเก็บพลังงานดังกล่าวยังมีคุณภาพต่ำ ราคาแพง ไม่คงทน ไม่เพียงพอต่อความต้องการ อีกทั้งเก็บพลังงานต่อหน่วยปริมาตรของตัวเก็บพลังงานได้ต่ำ และอายุการใช้งานสั้นสร้างปัญหาเรื่องขยะที่ทำลายยาก เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ด้วยข้อจำกัดดังกล่าวจึงทำให้พลังงานทางเลือกยังไม่ได้ถูกนำมาใช้มากเท่าที่ควร

วัสดุแมงกานีสออกไซด์ถูกใช้เป็นขั้วไฟฟ้าของแบตเตอรี่ และกำลังได้รับความสนใจในฐานะขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวด เพราะมีราคาถูก ใช้เทคโนโลยีที่เรียบง่ายที่ปัจจุบันถูกใช้ทำขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวดแต่มีราคาค่อนข้างแพง ค่าการเก็บประจุไฟฟ้าเคมีของฟิล์มหนาแมงกานีสออกไซด์ (มากกว่า 100 ไมโครเมตร) จะเก็บประจุไฟฟ้าเคมีได้ค่อนข้างต่ำประมาณ 150-250 ฟารัดต่อกรัม ถือว่าน้อยกว่า 720 ฟารัดต่อกรัมของรูที่นิยมออกไซด์ เนื่องจากการนำไฟฟ้าของฟิล์มหนาแมงกานีสออกไซด์ค่อนข้างต่ำ ในทางตรงกันข้ามการเก็บประจุไฟฟ้าของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ (น้อยกว่า 5 ไมโครเมตร) จะมีข้อจำกัดเรื่องเสถียรภาพ

ในงานนี้จึงมีเป้าหมายในการเตรียมวัสดุแมงกานีสออกไซด์ให้สามารถเก็บประจุไฟฟ้าเคมีมากกว่า 720 ฟารัดต่อกรัมของรูที่นิยมออกไซด์ โดยใช้เทคนิคการเตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนด้วยกระแสไฟฟ้าและกระบวนการพอลิออล โดยคาร์บอนนาโนโฟม วัสดุที่มีพื้นผิวสูง (600 ตารางเมตรต่อกรัม) ถูกใช้เป็นวัสดุรองรับ ผลการวิจัยพบว่าขั้วไฟฟ้าของวัสดุผสมระหว่างเงินและแมงกานีสออกไซด์ ที่มีสัณฐานวิทยาแบบไบโมดัลและมีรูพรุนสูงคล้ายโฟมบนวัสดุรองรับคาร์บอนนาโนโฟมถูกเตรียมจากการใช้เทคนิคการตกตะกอนด้วยกระแสไฟฟ้าโดยใช้สารลดแรงตึงผิวในฐานะแม่แบบ โดยสารลดแรงตึงผิว โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต และซีทิลเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ถูกใช้ทำ ถูกใช้เป็นแม่แบบผ่านโครงสร้างไมเซลแบบครึ่งทรงกลมบนผิวของขั้วไฟฟ้า การเติมโลหะเงินไปในโครงสร้างของแมงกานีสออกไซด์ช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุผสม และควบคุมโครงสร้างของวัสดุผสมโดยใช้สารลดแรงตึงผิวทำให้ได้สารที่มีรูพรุนส่งผลให้การเคลื่อนที่ของมวลสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้รวดเร็วมากขึ้น ค่าการเก็บประจุไฟฟ้าเคมีจำเพาะ ของวัสดุผสมที่มีรูพรุนสูงที่ถูกวัดในสารละลาย 0.5 โมลาร์ โซเดียมซัลเฟตที่อัตราเร็วในการสแกน 1 มิลลิโวลต์ต่อวินาที มีค่าประมาณ 800 ฟารัดต่อกรัม ค่าการเก็บประจุไฟฟ้าเคมีดังกล่าวสูงกว่าวัสดุแมงกานีสออกไซด์ถึง 2.7 เท่า และสูงกว่าวัสดุผสมระหว่างโลหะเงินและแมงกานีสออกไซด์ที่ปราศจากการใช้สารลดแรงตึงผิวถึง 1.4 เท่า อีกด้านหนึ่งอนุภาคนาโนของแมงกานีสออกไซด์ ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.8 ± 0.2 นาโนเมตรถูกเตรียมด้วยกระบวนการพอลิออล อนุภาคนาโนของแมงกานีสออกไซด์ดังกล่าวถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตนาโนแมงกานีสออกไซด์

สามมิติที่รูปทรงสูงโดยใช้แม่แบบผลึกคอลลอยด์ของอนุภาคทรงกลมโพลิสไตรีน เพื่อทำขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวด การเก็บประจุไฟฟ้าของแมงกานีสออกไซด์สามมิติที่รูปทรงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 200 นาโนเมตร มีการเก็บประจุสูงกว่า แมงกานีสออกไซด์สามมิติที่รูปทรงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 400 และ 900 นาโนเมตร 3 และ 2 เท่า ตามลำดับ ค่าการเก็บประจุของนาโนแมงกานีสออกไซด์สามมิติที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของช่องว่างอากาศขนาด 200 นาโนเมตร ในสารละลาย 0.5 โมลาร์ โซเดียมซัลเฟตที่อัตราเร็วในการสแกน 2 มิลลิโวลต์ต่อวินาที มีค่าเท่ากับ 765 ฟารัดต่อกรัม

คำหลัก: ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวด แมงกานีสออกไซด์ ตัวเก็บพลังงาน

Abstract

Project Code **MRG5480195**
Project Title **Ultrahigh Electrochemical Capacitance of Manganese Oxide
Deposited on Carbon Nanofoam**
Investigator **Dr. Montree Sawangphruk**
 Department of Chemical Engineering, Kasetsart University
E-mail Address **fengmrs@ku.ac.th**
Project Period **June 2011-June 2013**

Global warming and the shortage of fossil fuels require society to move towards sustainable and renewable energies with low carbon emission. There are increasing interests in renewable energy production from the sun and wind but the big problem in this area is that there is insufficient good electrical energy storage capacity available to store energy for use during hours of darkness and when there is no direct sunlight or there is no wind to power the electrical generators. In order to overcome this problem, high efficiency energy storage receptacles such as batteries and electrochemical capacitors (ECs) are needed. Unlike batteries, ECs can operate at high charge and discharge rates over an almost unlimited number of cycles and enable energy recovery in heavier-duty systems.

Manganese oxides (MnO_2) are an important and well-studied class of electrode materials for batteries, and have more recently been investigated as electrochemical capacitors (ECs) and it is envisaged that MnO_2 will serve as a low-cost replacement for hydrous RuO_2 , the state-of-the-art EC metal oxide. When prepared as micrometer-thick deposits ($> 100 \mu\text{m}$) or in composite electrode forms containing carbon and binders, MnO_2 delivers a specific capacitance of $\sim 150\text{-}250 \text{ F/g}$, which is competitive with carbon supercapacitors, but falls far short of the 720 F/g obtained with hydrous RuO_2 . The capacitance for thick MnO_2 films or conventional composite electrodes is ultimately limited by the poor electrical conductivity of MnO_2 . In turn, EC device performance using the planar ultrathin configuration is restricted because of low mass loading.

This work therefore aims to produce MnO_2 with ultrahigh capacitance ($>720 \text{ F/g}$) at the economical mass loading level (about 0.5 mg/cm^2) by using the simple electrodeposition and polyol techniques. Carbon nanofoam (CNF) with very high surface area ($600 \text{ m}^2/\text{g}$) was used as a supporting material. The results showed that Ag-doped MnO_2 pseudocapacitor electrodes with dendrite and foam-like structures were successfully produced using an electrodeposition method employing structure-directing agents i.e. sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) acting through micelle formation at solid-liquid interfaces. Doping silver with MnO_2 enhanced their electronic conductance. Controlling pseudocapacitor electrode morphologies with surfactants accelerated ion transport. The specific capacitance values of the Ag-doped MnO_2 films produced with SDS and CTAB, measured in $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ at a scan rate of 1 mV s^{-1} were about 800 F g^{-1} . These values are about 2.7-fold higher than that of the pure MnO_2 film and about 1.4-fold higher than that of the Ag-doped MnO_2 film made without using surfactants. On the other hand, MnO_2

nanoparticles (NPs) with 1.8 ± 0.2 nm in diameter were successfully produced using an ethylene glycol. The tiny NPs were used as precursors for producing three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) electrodes using a colloidal crystal-templating (CCT) method. The specific capacitances of 3DOM MnO_2 electrodes depend on their pore diameters. The 3DOM electrode with about 200-nm pore diameter provides 3.0-, 2.0-, and 1.3-fold higher specific capacitance than the dense film and the 3DOM electrodes with larger pores, 400 nm and 900 nm, respectively. The ultrahigh specific capacitance of the 200-nm 3DOM electrode is 765 F g^{-1} measured in 0.5 M Na_2SO_4 at the scan rate of 2 mV s^{-1} .

Keywords: Supercapacitor; Manganese oxide; Energy storage