



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ Zn/MnO_2 แบตเตอรี่ที่ทำโดยจีโอโพลิเมอร์

โดย ดร. แก้วตา เจตศรีสุภาพ และคณะ

กรกฎาคม 2561

สัญญาเลขที่ MRG 5980219

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ Zn/MnO₂ แบตเตอรี่ที่ทำโดยจีโอโพลิเมอร์

คณะผู้วิจัย สังกัด

1. ดร.แก้วตา เจตศรีสุภาพ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
2. ศ. ดร. ปริญญา จินดาประเสริฐ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ.และสกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

Abstract

Project Code : MRG 5980219

Project Title : Novel Zn/MnO₂ battery with continuous geopolymer matrix

Investigator : Dr.Kaewta Jetsrisuparb

Faculty of Engineering, Khonkaen University

E-mail Address : kaewta@kku.ac.th

Project Period : May 2, 2016 – May 1, 2018

Continuous worldwide economic development and population growth have steeply increased the demand for energy storage devices. For this purpose, batteries are frequently used, which require high stability, high power, high energy density and low cost. The state-of-the-art Li-ion battery has achieved a durability of several thousands of hours and delivers both high power and high energy density; nevertheless, scarcity and safety issues of lithium cannot be ignored. This drives the need for alternative energy storage systems. In the present study, zinc anode with geopolymer binder was prepared and its potential application as anode materials for Zn/MnO₂ battery and alkaline water electrolysis has been investigated. Zinc has received considerable attention as anode material for battery applications due to its attractive cost, safety and availability. The use of geopolymer as electrode binder has been motivated by the ease of preparation, low cost, and design flexibility. In addition geopolymer matrix contains a pore solution that may serve as electrolyte, facilitating ion transfer. The mixed ionic/electronic property of the geopolymer possesses potential as battery materials. Cyclic voltammetry (CV) has been carried out to characterize the electrochemical behavior of the electrodes composed of zinc powder, fly ash geopolymer and graphite or multiwalled carbon nanotubes (MWCNT). The prepared electrodes containing geopolymer binder suffer from its high resistance due to the formation of insulation layer of ZnO as well as the insulation property of geopolymer. The lack of high conductivity makes the prepared electrode not suitable as battery materials yet the prepared electrode containing MWCNT may be attractive as anode for alkaline water electrolysis for hydrogen production. The FE-SEM images indicated that the composite electrodes containing MWCNT were better dispersed than those containing graphite. The surface morphology, homogeneity and chemical

compositions lead to the change of the electrocatalyst activity towards oxygen evolution reaction (OER).

Keywords : Geopolymer, carbon nanotubes, alkaline water electrolysis, Zn/MnO₂ battery

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG 5980219

ชื่อโครงการ : Zn/MnO₂ แบตเตอรี่ที่ทำโดยจีโอโพลิเมอร์

ชื่อนักวิจัย : ดร.แก้วตา เจตศรีสุภาพ

หน่วยงาน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

E-mail Address : kaewta@kku.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 2 พฤษภาคม พ.ศ. 2559 ถึงวันที่ 1 พฤษภาคม พ.ศ. 2561

การพัฒนาทางเศรษฐกิจและการเพิ่มขึ้นของประชากรทำให้ความต้องการพลังงานมีมากขึ้น เครื่องมือที่ใช้ในการเก็บกักพลังงานที่มักถูกนำมาใช้ได้แก่แบตเตอรี่ แบตเตอรี่คืออุปกรณ์ที่ใช้จัดเก็บพลังงาน ซึ่งแบตเตอรี่ที่นิยมใช้กันมากในปัจจุบันคือแบตเตอรี่ชนิดลิเทียม-ไอออน เนื่องจากค่าพลังงานต่อน้ำหนักแบตเตอรี่สูง สามารถใช้ได้นานเป็นพันชั่วโมงและความสามารถในการรีชาร์จเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้ แต่อย่างไรก็ตามแบตเตอรี่ชนิดลิเทียม-ไอออน ก็ยังมีปัญหาในเรื่องประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ที่มีอัตราการจ่ายกระแสที่ยังไม่สูง รวมถึงปัญหาเรื่องความปลอดภัยจากตัวลิเทียมและปริมาณลิเทียมซึ่งมีจำกัด จึงมีความจำเป็นต้องหาทางเลือกอื่นเพื่อใช้เก็บกักพลังงาน ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาขั้วสังกะสีแอโนดที่มีจีโอโพลิเมอร์เป็นวัสดุเชื่อมประสานขึ้น และศึกษาความเป็นไปได้ในการนำมาใช้เป็นขั้วในแบตเตอรี่สังกะสี/แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn/MnO₂ battery) และเป็นขั้วที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า (alkaline water electrolysis) สังกะสีได้รับความสนใจเป็นวัสดุแอโนดในแบตเตอรี่เนื่องจากราคาถูก ความปลอดภัย และปริมาณที่มีค่อนข้างมาก ส่วนการนำจีโอโพลิเมอร์มาใช้เป็นวัสดุเชื่อมประสานนั้นเนื่องจากสามารถขึ้นรูปได้ง่ายและราคาไม่แพง โครงสร้างของจีโอโพลิเมอร์ประกอบด้วยรูพรุนซึ่งมีสารละลายบรรจุไอออนอยู่ จึงทำให้สามารถใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์และช่วยการส่งผ่านไอออนได้ คุณสมบัติการนำไอออนและการนำไฟฟ้าของจีโอโพลิเมอร์จึงนับว่าน่าจะเป็นไปได้เพื่อใช้เป็นวัสดุในแบตเตอรี่ ในการวิจัยได้นำ cyclic voltammetry (CV) มาใช้เพื่อวิเคราะห์คุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของอิเล็กโทรดที่ประกอบด้วยผงสังกะสี ถั่วลอม กราไฟต์หรือท่อคาร์บอนนาโน โดยอิเล็กโทรดที่สังเคราะห์ขึ้นมีความต้านทานการนำไฟฟ้าสูง ซึ่งอาจจะเกิดจากการเกิดชั้น

ZnO และคุณสมบัติของจีโอโพลิเมอร์ซึ่งมีความเป็นฉนวน อย่างไรก็ตามก็พบว่าการผสมท่อคาร์บอนนาโนลงในอิเล็กโทรดนั้นมีความเป็นไปได้ที่จะเป็นขั้วแอโนดสำหรับการผลิตไฮโดรเจนโดยการแยกน้ำ จากการทดลองโดยเทคนิค FE-SEM พบว่าการกระจายตัวของท่อคาร์บอนนาโนดีกว่ากราฟไฟต์ และสรุปผลได้ว่าโครงสร้างบนพื้นผิว ความเข้ากันของวัสดุที่นำมาเป็นขั้ว และส่วนประกอบทางเคมี ส่งผลต่อความว่องไวของการเกิดออกซิเจนในปฏิกิริยา oxygen evolution reaction (OER) ในกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า

คำหลัก : จีโอโพลิเมอร์ ท่อคาร์บอนนาโน การแยกน้ำด้วยไฟฟ้า แบตเตอรี่ Zn/MnO₂

Executive Summary

On the basis of a continuing economic development and population growth, the demand for energy has been constantly increasing, but the fossil fuels are depleting and the environmental problems as results of fossil fuel usage are well known. This leads to a major challenge to deliver enough energy supply to the society while minimizing the use of gas, oil or coal. Renewable energies such as wind or solar can be seen as solutions for next generation energy sources as replacement of the hydrocarbon based fuels. However, one major concern of most renewable energy sources is the unreliable production, a mismatch between energy demand and supply is highly probable. For these reasons, it is crucial to find a safe and reliable technology to efficiently store such energy and buffer the power supplied from intermittent renewables. The state-of-the-art electrical energy storage technologies are batteries and supercapacitors. Both offer their advantages for a specific application. Another alternative to store energy is in the form of hydrogen. Water electrolysis is seen as a suitable mean to produce hydrogen from renewable source.

Among batteries, Zn/MnO₂ battery is a promising energy storage technology for various applications. Although this type of battery is less popular compared with Li-ion battery because of its inferior energy density, zinc and MnO₂ are cheaper, safer and more abundant than lithium. In addition, zinc are 100% recyclable. Both zinc and MnO₂ can be produced with reasonably high surface area, suitable as electrode materials.

Attempts have been made to incorporate cement in alkaline battery. The cement is commonly used as a binder to improve the strength of concrete. The use of cement as a battery component allows design flexibility and easy scale-up of the system. When the battery is integrated as construction material, low energy density of Zn/MnO₂ battery is compensated by large surface area of the concrete, enabling high storage capacity. However, the production of cement is energy intensive and causes impact on environment and health. An alternative to Ordinary Portland Cement (OPC) is geopolymer cement (GPC), which can be produced from industrial byproducts (e.g. fly ash from coal combustion). Therefore GPC can be seen as a more sustainable environmental construction material.

Geopolymer is an alkali aluminosilicate binders formed under basic conditions. To prepare geopolymer, fly ash or aluminosilicate-reactive materials is mixed with strong alkaline solution such as NaOH, KOH, sodium silicate or potassium silicate, forming chemical crosslinked long-chain inorganic polymer material between tetrahedral AlO₄ and SiO₄ (Si–O–Al bonds). The presence of aluminosilicate particles hardens the geopolymer, leading to superior mechanical properties to OPC. Moreover, GPC offers several advantages such as heat resistance and fire retardant (up to 1000 °C), high dimensional stability, high resistance to a range of different acids and salt solutions, immunity to degradation of alkali–aggregate, and low thermal conductivity. The synthesized geopolymer also possess reasonable electrical conductivity of $1.5 \cdot 10^{-6}$ S/cm at room temperature. Besides, an inherently high residual pH environment of GPC may offer potential benefits to ion transport in the electrolyte of alkaline batteries. Since electrical and ionic conductivity are prerequisites of the electrodes and the electrolyte, respectively, geopolymer could be the material of choice for electrochemical applications.

The aim of this study was to investigate the potential use of geopolymer binder for zinc-based electrodes in electrochemical applications. Composite electrodes containing zinc, carbonaceous materials (MWCNT and graphite) and different geopolymer contents were prepared. The morphology and chemical composition of the composite electrodes were characterized by FE-SEM/EDX and XRD analyses and their electrochemical behaviour in 1 M KOH were studied by cyclic voltammetry (CV). The results indicated that although

zinc is distributed throughout the matrix, the high resistance of geopolymer may inhibit the formation of electronic percolation. The electrochemical behaviour of zinc was not observed, therefore the prepared electrodes may not be suitable for zinc anode battery. Nevertheless, the composite electrodes showed lower overpotential for the OER than that of zinc. The electrocatalyst activity of the electrode composites for OER is largely affected by the electrode composition. Such electrodes may find use as anode in alkaline water electrolysis for hydrogen production.

เนื้อหาทางวิจัย

1. ที่มาและความสำคัญ

เนื่องจากปัญหาสภาวะโลกร้อนและกระแสการอนุรักษ์พลังงาน ทำให้มีการนำวัสดุทดแทนปูนซีเมนต์มาใช้ในอุตสาหกรรมคอนกรีตเพิ่มมากขึ้น กระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ด้วยเทคโนโลยีที่มีในปัจจุบันก่อให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณมากถึง 0.5 ตัน ในทุกๆ 1 ตันของน้ำหนักปูนซีเมนต์ที่ผลิตขึ้นซึ่งเป็นสาเหตุของปรากฏการณ์เรือนกระจก [1] ดังนั้นเพื่อลดผลกระทบดังกล่าวจึงนำวัสดุอีโพลิเมอร์มาทดแทนปูนซีเมนต์ในปัจจุบัน ซึ่งวัสดุดังกล่าวมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับปูนซีเมนต์ รวมถึงมีแรงอัดสูง มีความทนทาน มีการหดตัวต่ำและป้องกันการกัดกร่อนของกรดได้ [2], [3]

อีโพลิเมอร์เป็นวัสดุเชื่อมประสานซึ่งเป็นโพลิเมอร์ประเภทหนึ่งที่สามารถสังเคราะห์ได้จากซิลิกา อะลูมินา โดยวัสดุปอซโซลานที่นิยมนำมาใช้เป็นวัสดุตั้งต้น เช่น ดินเหนียว เถ้าหิน เถ้าแกลบ และเถ้าลอย โดยเฉพาะเถ้าลอยนั้นเป็นวัสดุตั้งต้นของอีโพลิเมอร์ที่น่าสนใจ เพราะมีปริมาณอะลูมินา (Al_2O_3) และซิลิกา (SiO_2) มาก และจัดเป็นของเสียจากอุตสาหกรรมผลิตไฟฟ้าในการเผาไหม้ถ่านหิน ในปัจจุบันมีการใช้ถ่านหินแพร่หลายทั่วโลก โดยผลิตเถ้าลอยที่เป็นของเสียประมาณ 500 ล้านตันต่อปี ในประเทศไทยนั้นเกิดเถ้าลอยถึง 3 ล้านตันจากกระบวนการผลิตไฟฟ้าแม่เมาะ [4]

ในกระบวนการสังเคราะห์อีโพลิเมอร์จะใช้อัลคาไลน์เป็นตัวกระตุ้นวัสดุปอซโซลานทำให้เกิดเป็นอะลูมิโนซิลิเกตเจล (Al_2SiO_5) ซึ่งมีคุณสมบัติในการเชื่อมประสาน ภายในรูพรุนของอีโพลิเมอร์จะมีโมเลกุลของน้ำและสารละลายไฮดรอกไซด์บรรจุอยู่เรียกว่า Pore solution ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าและนำไอออนได้ [5]–[7] คุณสมบัติทางไฟฟ้าดังกล่าวทำให้อีโพลิเมอร์มีความเป็นไปได้ที่จะนำมาใช้ในเซลล์ไฟฟ้าเคมี

การนำวัสดุโครงสร้างจำพวกซีเมนต์มาศึกษาการประยุกต์ใช้ในทางไฟฟ้าเคมีได้มีการทำมาบ้างแล้ว โดยเริ่มแรกเกิดจากการสังเกตพบการกัดกร่อนของโลหะที่ใช้เพิ่มความแข็งแรงในวัสดุโครงสร้างเมื่อสัมผัสกับซีเมนต์เป็นเวลานาน โดยต่อมา Meng และคณะ ได้นำซีเมนต์มา

เป็นส่วนประกอบของแบตเตอรี่ [8] โดยพบว่าสารละลายในรูพรุน (Pore solution) ของซีเมนต์มีคุณสมบัติเป็นเบส และสามารถนำไอออนได้ จึงสามารถนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ได้ [1] ข้อดีของแบตเตอรี่ที่ใช้วัสดุก่อสร้างเช่นซีเมนต์หรืออีโพลีเมอร์เป็นส่วนประกอบหลักของทั้งขั้วแอโนด แคโทด และอิเล็กโทรไลต์นั้นจะมีลักษณะผสมกันทั้งหมดทำให้แบตเตอรี่ไม่เกิดการรั่วไหลเหมือนแบตเตอรี่ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีสถานะเป็นของเหลว อีกทั้งยังสามารถออกแบบรูปร่างของแบตเตอรี่ได้ตามความต้องการของผู้ใช้ สามารถพัฒนาเป็นแบตเตอรี่แบบพกพาได้ หรือแบบติดตั้งได้

ในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาความเป็นไปได้โดยการนำอีโพลีเมอร์มาทดแทนการใช้ซีเมนต์เพื่อเป็นวัสดุเชื่อมประสานในขั้วสังกะสีแอโนด ซึ่งสารละลายในรูพรุนของอีโพลีเมอร์มีความเป็นเบส และมีค่า pH สูง และสามารถนำไอออนได้ [7]

2. วัตถุประสงค์

2.1 เพื่อพัฒนาแบตเตอรี่อัลคาไลน์ต้นแบบที่ใช้อีโพลีเมอร์เชื่อมประสาน

2.2 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ที่ทำจากอีโพลีเมอร์

หมายเหตุ มีการเปลี่ยนแปลงวัตถุประสงค์ในข้อที่ 2 จากการศึกษาศักยภาพของแบตเตอรี่ที่ทำจากอีโพลีเมอร์ตามลำดับ เนื่องจากการขึ้นรูปและศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วสังกะสีที่มีอีโพลีเมอร์เชื่อมประสาน พบว่าความแข็งแรงของขั้วและความสามารถในการเป็นขั้วอิเล็กโทรดขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของขั้วเป็นสำคัญ เป็นต้นว่าส่วนประกอบของถั่วลอยต่อสารละลายต่างและปริมาณผงสังกะสี โดยความท้าทายในงานวิจัยเกิดจากธรรมชาติของวัสดุอีโพลีเมอร์ที่มีความต้านทานไฟฟ้าสูง ปริมาณอีโพลีเมอร์ที่น้อยเกินไปทำให้ขั้วไม่แข็งแรง แต่หากมากเกินไปก็จะทำให้ขั้วนั้นไม่นำไฟฟ้า ทำให้ขาดคุณสมบัติความเป็นขั้วแบตเตอรี่ ส่งผลให้การวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมีไม่แสดงผลของสังกะสี จึงทำให้ไม่สามารถดำเนินการวิจัยดังที่ได้วางแผนไว้และจำเป็นต้องเปลี่ยนแนวทางการวิจัยโดยมุ่งเน้นการทำขั้วที่มีอีโพลีเมอร์เชื่อมประสานเพื่อใช้ในระบบการเก็บพลังงานทางไฟฟ้าเคมีทั้งในรูปขั้วสังกะสีแอโนด และขั้วที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากการแยกน้ำ ซึ่งยังคงมีความสับสนเกี่ยวกับข้อมูลที่ได้จากผลการวิจัย

3. วิธีทดลอง

3.1 วัสดุ

ในงานวิจัยใช้ถั่วลอยชนิด F ที่ได้จากโรงไฟฟ้าแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ประเทศไทย ใช้เป็นแหล่งอลูมิเนียมซิลิเกต ซึ่งมีองค์ประกอบทางเคมีดังแสดงใน [4] สารละลายที่ใช้ได้แก่

โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, 85% บริสุทธิ์, ACI Labscan Limited, ประเทศไทย) โซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3 , ที่ประกอบด้วย 12.0-12.8% Na_2O และ 28.5-30.5% SiO_2 , Wee-rin Chemical Limited Partnership, ประเทศไทย) ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังหลายชั้น (MWCNT, >90% บริสุทธิ์, 10 nm diameter, Nano generation, ประเทศไทย) และแผ่นสังกะสีที่ใช้ในเชิงการค้า ซึ่งความบริสุทธิ์ของแผ่นสังกะสีเท่ากับ 99.94% ตามที่วิเคราะห์ได้จากเครื่องวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี (Optical Emission Spectroscopy) (ARL 3460 OES, Thermo Fischer Scientific) โดยในการทดสอบใช้แผ่นสังกะสีที่มีพื้นที่ 1x2 ตารางเซนติเมตร

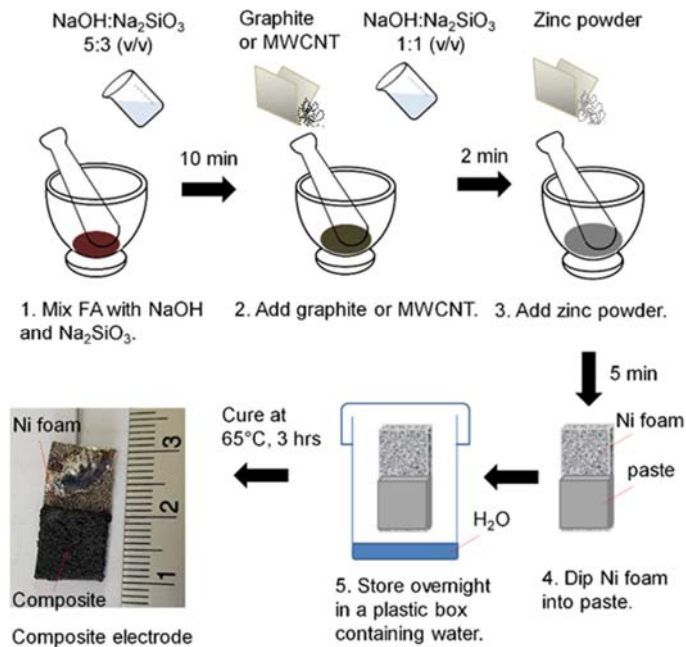
3.2 การเตรียมขั้วสังกะสี

3.2.1 การเตรียมขั้วสังกะสีจากแผ่นสังกะสี

นำแผ่นสังกะสีมาตัดเป็นพื้นที่ขนาด 1x2 ตารางเซนติเมตร และนำกระดาษทรายมาขัดผิวของแผ่นสังกะสีเพื่อกำจัดชั้นซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ใช้เอทานอลเช็ดทำความสะอาดที่ขั้วแผ่นสังกะสีจากนั้นนำกาวยาแนวมาทาขอบแผ่นสังกะสีเหนือพื้นที่ 1x1 ตารางเซนติเมตร เพื่อระบุพื้นที่ที่ใช้ทำปฏิกิริยาของแผ่นสังกะสีที่แน่นอนก่อนนำขั้วไปทดสอบ

3.2.2 ขั้นตอนการเตรียมและวิธีสังเคราะห์ขั้วอิเล็กโทรดจากจีโอโพลิเมอร์คอมโพสิต

ขั้นตอนการสังเคราะห์ขั้วแบตเตอรี่จากวัสดุประกอบแสดงในรูปที่ 1 โดยผสมเกลาลอยสังกะสีและท่อคาร์บอนนาโนแบบหลายชั้น (MWCNT) หรือแกรไฟต์ ในอัตราส่วนต่อมวลคิดเป็น 12:6:1 และ 6:6:1 โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 โมลาร์และโซเดียมซิลิเกต ในอัตราส่วนต่อปริมาตรคิดเป็น 6:4 ตามลำดับ มาใช้ในการกระตุ้นเกลาลอย ในอัตราส่วนเกลาลอยต่อสารละลาย คิดเป็น 12:10 (มวล:ปริมาตร) โดยขั้นตอนแรกผสมเกลาลอยกับสารผสมระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมซิลิเกต FA: NaOH: Na_2SiO_3 ลงในโถรงบดสาร คิดเป็นอัตราส่วน 12:5:3 (มวลต่อปริมาตรต่อปริมาตร) ขั้นตอนที่สองกวนสารให้เข้ากัน 10 นาที แล้วเติม MWCNT หรือ แกรไฟต์ ลงในสารที่กวนไว้แล้วกวนต่อไปอีก 2 นาที ขั้นตอนที่สามเติมผงสังกะสีและกวนต่อเนื่องจนครบ 5 นาที หลังจากนั้นนำสารที่ได้มาเคลือบบนนิกเกิลโฟมที่เตรียมไว้ให้มีขนาดพื้นที่ 2 ตารางเซนติเมตร (ความยาว 1 ซม. x ความกว้าง 1 ซม.) จากนั้นปล่อยให้วัสดุเซตตัวที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาข้ามคืน จากนั้นอบขั้วอิเล็กโทรดที่ได้ ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส โดยมีน้ำบ่มตลอดเวลา 3 ชั่วโมง สำหรับการสังเคราะห์ขั้วจีโอโพลิเมอร์จะคล้ายกับการสังเคราะห์ขั้วอิเล็กโทรดจากวัสดุประกอบแตกต่างกันตรงที่ไม่เติมผงสังกะสีและวัสดุคาร์บอนลงในขั้นตอนการสังเคราะห์ขั้วอิเล็กโทรดที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสาน



รูปที่ 1 วิธีการขึ้นรูปขั้วแบบบางบนนิกเกิลโฟม

วิธีการขึ้นรูปโดยใช้แม่พิมพ์อะคริลิกจะนำอิเล็กโทรดเพสต์ที่ได้อัดลงในแบบพิมพ์ (รูปที่ 2) โดยมีนิกเกิลโฟมเป็นแผ่นนำไฟฟ้า



รูปที่ 2 แม่พิมพ์อะคริลิกที่ใช้ในการขึ้นรูปขั้วสังกะสีที่มีอีพอกซีโพลีเมอร์เชื่อมประสาน ปริมาตร $1 \times 2 \times 0.4$ ลูกบาศก์เซนติเมตร

3.3 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุ

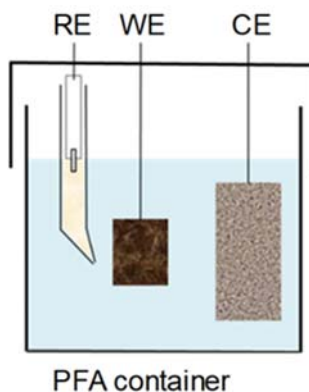
เครื่อง Powder X-ray diffraction (XRD) (Model D8 Discover, Bruker AXS, Germany) ใช้ในการวิเคราะห์หาสารประกอบที่อยู่ในชิ้นงานตัวอย่างโดยใช้รังสี Cu K α กับ $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 40 kV และ 44 mA ในช่วงการสแกนที่ 20° - 65° ที่อุณหภูมิห้องและความเร็วในการสแกน 1° ต่อนาที เพื่อศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและองค์ประกอบของพื้นที่ตัดขวางของ

ขั้วอิเล็กโทรดต่าง ๆ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM, Carl Zeiss Auriga) ที่แรงดันไฟฟ้าเร่ง 3 kV

3.4 การวิเคราะห์ผลทางไฟฟ้าเคมี

ผลที่ได้จากการศึกษาลักษณะทางเคมีไฟฟ้าได้มาจากการวิเคราะห์ผลจากเครื่อง Gamry R600 potentiostat ก่อนที่จะมีการทดลอง cyclic voltammetry (CV) เซลล์จะถูกควบคุมภายใต้แรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด (OCV) เพื่อให้แน่ใจว่าแรงดันไฟฟ้าคงที่เป็นเวลาอย่างน้อย 10 นาทีโดยใช้เซลล์ต่อกันกับนิกเกิลโฟมเป็นขั้ว counter electrode (CE) และแผ่นสังกะสีหรือขั้วที่ต้องการศึกษาเป็นขั้วทำงาน working electrode (WE) โดยแผ่นสังกะสีจะถูกขัดด้วยกระดาษทรายแล้วล้างด้วยเอทานอลและนำไปทำความสะอาดด้วยการสั่นสะเทือนด้วยคลื่นอัลตราโซนิกในเอทานอลเป็นเวลา 15 นาทีเพื่อขจัดคราบไขมันและสิ่งสกปรกบนพื้นผิว

การวิเคราะห์ผลด้วย CV ใช้เซลล์สามจุด กับแผ่นสังกะสีหรือขั้วแบตเตอรี่ที่สังเคราะห์จากคอมโพสิตหรือขั้วแบตเตอรี่โพลิเมอร์ในรูปขั้ว (WE) เทียบกับ Ag / AgCl ขั้วอ้างอิงอิเล็กตรอน KCl (RE) และนิกเกิลโฟม (CE) (รูปที่ 3) ขั้ว RE จะเชื่อมต่อกับสะพานเกลือ KCl เพื่อเชื่อมต่อกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เพื่อลดข้อผิดพลาดที่เกิดจากการลดลงของ iR ซึ่งการวิเคราะห์ผลทางไฟฟ้าเคมีนี้ดำเนินการที่อุณหภูมิห้อง โดยมีอัตราการสแกน 10 mV/s ความหนาแน่นกระแส (A/cm^2) เพื่อลดผลกระทบจากพื้นที่ผิว และนำผลไปเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพของขั้วอิเล็กโทรดที่มีวัสดุประกอบที่แตกต่างกันได้



รูปที่ 3 การวิเคราะห์ผลด้วย CV ใช้เซลล์สามจุด (3 point probe configuration) โดยใช้ นิกเกิลโฟมเป็น counter electrode (CE), Ag/AgCl ใน KCl อิมมัลชันเป็นขั้วอ้างอิงมาตรฐาน (RE) และนำขั้วที่ต้องการศึกษาเป็นขั้วทำงาน (WE)

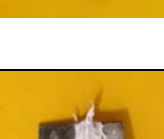
4. ผลการทดลอง

อิเล็กโทรไลต์นั้นมีความสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี อิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมจะทำให้ประสิทธิภาพของแบตเตอรี่สูงเพราะเป็นตัวกลางในการแลกเปลี่ยนไอออน สารละลายอิเล็กโทรไลต์นั้นมีหลายประเภทคือ สารละลายกรด สารละลายเบส สารละลายเกลือแบบไอออนิกลิควิด และแบบเจลโพลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ เป็นต้น ซึ่งแต่ละประเภทก็จะมีคุณสมบัติที่ต่างกัน อิเล็กโทรไลต์แบบเจลโพลิเมอร์มีการใช้อย่างแพร่หลายในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน ในอะลูมิเนียมแบตเตอรี่ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของเหลวไอออนิกที่เป็นสารละลายเกลือที่อุณหภูมิห้องนั้นมีความเหมาะสมและปลอดภัย [9] ส่วนอิเล็กโทรไลต์ประเภทไอออนิกลิควิดก็ถูกนำมาใช้ร่วมกับแบตเตอรี่โซเดียมไอออน ส่วนใหญ่อิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในแบตเตอรี่ Zn/MnO_2 หรือแบตเตอรี่สังกะสี-อากาศเป็นสารละลายอัลคาไลน์เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาที่เกิดในขั้วขั้วและขั้วอากาศเกิดได้ดี แต่ข้อเสียของสารละลายอัลคาไลน์คือมีความอันตรายและจะทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างขั้วขั้วและอิเล็กโทรไลต์ก่อนการใช้งานจริง [10] และการใช้น้ำเกลือเป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่ดีที่จะใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ ในการศึกษาการต่อขั้ววงจรไฟฟ้าโดยใช้แบตเตอรี่อากาศในการต่อวงจร [10] และยังพบว่าเมื่อ เมื่อเทียบกับการใช้ควบคู่กับลิเทียมแบตเตอรี่ จึงทำให้ผู้จัดทำมีความสนใจที่จะศึกษาการนำสารละลายเกลือมาเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ควบคู่กับสังกะสีแอโนด โดยเปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ในสารละลายอัลคาไลน์อิเล็กโทรไลต์ (สารละลาย KOH) และในสารละลายเกลือ CH_3COONa

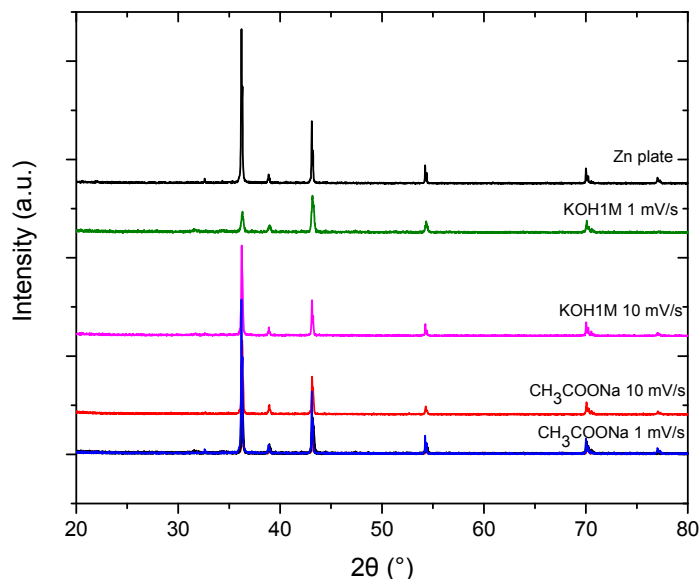
4.1 ลักษณะทางกายภาพของแผ่นสังกะสี

ลักษณะทางกายภาพของแผ่นสังกะสีก่อนทำการทดสอบนั้นมีลักษณะเป็นสีเงินวาวพื้นผิวเรียบ หลังจากนำแผ่นสังกะสีไปศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันภายใต้ความเป็นด่างและความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ต่างกันโดยเทคนิค CV ที่อัตราการสแกนเท่ากับ 1 และ 10 mV/s จะเห็นได้ว่าลักษณะของพื้นผิวของแผ่นสังกะสีจะมีสีเข้มขึ้นและมีร่องรอยของการถูกกัดกร่อนที่ต่างกัน (ตารางที่ 1) ลักษณะพื้นผิวที่เปลี่ยนแปลงไปเกิดจากการสร้างชั้น ZnO ที่สร้างบนพื้นผิวของสังกะสี จากรูปจะเห็นได้ว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ความเข้มข้นต่างกันก็มีผลต่อการกัดกร่อนของแผ่นสังกะสี

ตารางที่ 1 ลักษณะพื้นผิวของแผ่นสังกะสีหลังจากการศึกษาด้วยเทคนิค CV ที่อัตราการสแกนเท่ากับ 1 และ 10 mV/s ภายใต้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นเบสและเป็นกลาง

Number	Electrolyte	Scan Rate (mV/s)	After Reaction
1	KOH 6 โมลาร์	1	
2	CH ₃ COONa 1.77 โมลาร์	1	
3	KOH 6 โมลาร์	10	
4	CH ₃ COONa 1.77 โมลาร์	10	
5	KOH+ CH ₃ COONa 6.77 โมลาร์	1	
6	KOH 1 M	10	
7	KOH 1 M	1	
8	-	-	 แผ่นสังกะสีก่อนการเกิดปฏิกิริยา

การศึกษาความเป็นผลึกและองค์ประกอบของแผ่นสังกะสีด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) ที่ 2θ ในช่วง 10-80 องศา แสดงพีคของสังกะสีออกไซด์ที่ 38 องศาและพีคของสังกะสีทั้งก่อนและหลังการสแกนด้วยวิธี CV ดังรูปที่ 4



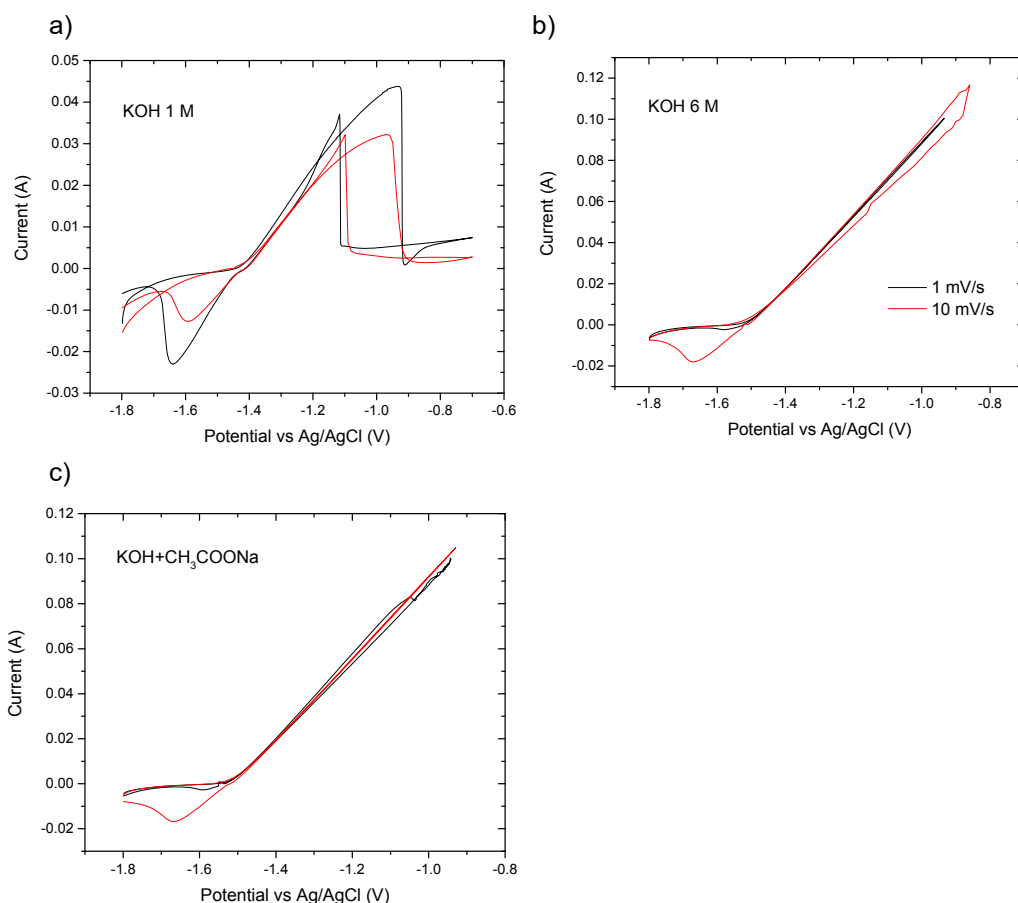
รูปที่ 4 ผลการตรวจวิเคราะห์หาองค์ประกอบของแผ่นสังกะสี เปรียบเทียบกับแผ่นสังกะสีที่ผ่านการทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชัน และปฏิกิริยารีดักชัน ในสารละลาย CH_3COONa 1.77 M KOH 1 M และ 6 M ที่การตั้งค่าอัตราการสแกน 1 mV/s และ 10 mV/s

4.2 การศึกษาพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วแอโนดและอัลคาไลน์

อิเล็กโทรไลต์โดยใช้เทคนิค cyclic voltammetry

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันของแผ่นสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นเบสและเป็นกลางแสดงในรูปที่ 5 จะเห็นได้ว่าลักษณะการเกิดออกซิเดชันของแผ่นสังกะสีภายใต้ความเข้มข้น KOH 1 M (รูปที่ 5 (a)) นั้นมีลักษณะใกล้เคียงกับผลการศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของ Cai และคณะ [11] ในการสแกนไปข้างหน้า (anodic sweep) พบปฏิกิริยาออกซิเดชันเริ่มเกิดที่ประมาณ -1.43 V เมื่อใช้ Ag/AgCl เป็นขั้วอ้างอิง และหยุดที่ประมาณ -0.9 V การออกซิเดชันจะทำให้เกิดซิงค์ไฮดรอกไซด์ (Zn(OH)_4^{2-}) และ (Zn(OH)_4^{2-}) เป็นผลิตภัณฑ์ เมื่อสารประกอบที่เกิดขึ้นเมื่ออิมมูบิไลซ์แล้วจะเกิดเกิดชั้นฟิล์ม ZnO เคลือบบนพื้นผิวซึ่งมีคุณสมบัติเป็นฉนวนป้องกันการกัดกร่อนของสังกะสี จึงเห็นการหยุดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เมื่อสแกนย้อนกลับ (cathodic sweep) จะเห็นพีคกระแสที่แสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอีกครั้ง ซึ่งอาจจะเกิดจากฟิล์ม ZnO ถูกละลายออกมาในรูปของ (Zn(OH)_4^{2-}) ทำให้สังกะสีภายใต้ชั้นฟิล์มสัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยตรงและเกิดออกซิเดชัน และเมื่อลดความต่างศักย์ลงเรื่อยๆ จะสังเกตเห็นการเกิดกระแสที่เป็นลบแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ความต่างศักย์ประมาณ -1.4 V

เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ KOH จาก 1 M เป็น 6 M จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ความต่างศักย์ -1.5 V และการเกิดออกซิเดชันดำเนินต่อไปเรื่อยๆ โดยไม่พบการตกลงของกระแส ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าที่ความเข้มข้นของเบสที่มากขึ้นส่งผลต่อการละลายผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งอาจจะละลายได้มากขึ้น ทำให้การอิ่มตัวของ $(\text{Zn}(\text{OH})_4)^{2-}$ ยังไม่เกิดขึ้น และไม่เกิดขึ้นเคลือบของออกไซด์บนแผ่นแผ่นสังกะสีในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นออกซิเดชันจึงดำเนินต่อไป การสแกนย้อนกลับแสดงให้เห็นว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชันมากขึ้นเมื่อใช้อัตราการสแกนที่เร็วขึ้น ค่า pH สูงจะส่งผลให้ขั้วถูกละลายและมีค่าการสลายตัวของวัสดุโดยไม่เกิดงานที่เป็นประโยชน์ (high self discharge rate) [12] ในสารละลาย CH_3COONa 1.77 M กลับไม่พบแสดงการเกิดออกซิเดชันที่ชัดเจนของสังกะสี ชั้นสังกะสีออกไซด์ที่เกิดขึ้นเมื่อแผ่นสังกะสีสัมผัสกับอากาศนั้นน่าจะยังคงมีอยู่ และไม่ถูกละลายออกในสารละลายเกลือ จึงยับยั้งการเกิดออกซิเดชันของสังกะสี เมื่อมีการ polarize สังกะสีที่ความต่างศักย์สูงขึ้นจะสังเกตเห็นการเกิดออกซิเดชันของน้ำเป็นออกซิเจน หรือที่เรียกว่าปฏิกิริยา OER เหมือนในขั้วแอโนดของการผลิตไฮโดรเจนในการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า



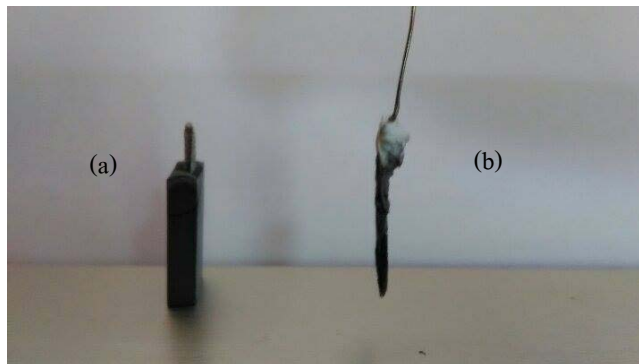
รูปที่ 5 CV เปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน ของแผ่นสังกะสีที่การตั้งค่าอัตราการสแกนที่ 1 mV/s และ 10 mV/s ใน (a) อิเล็กโทรไลต์ KOH 1 โมลาร์ (b)

อิเล็กโทรไลต์ KOH 6 โมลาร์ (c) อิเล็กโทรไลต์ CH_3COONa 1.77 โมลาร์ โดยใช้ Ag/AgCl เป็นขั้วอ้างอิง

จากการทดลองจึงอาจสรุปได้ว่าอิเล็กโทรไลต์นั้นส่งผลต่อประสิทธิภาพและพฤติกรรม การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์อย่างชัดเจน ค่า pH ของอิเล็กโทรไลต์มีผลต่อความต่างศักย์ที่ใช้ในการ ออกซิเดชันของขั้วสังกะสี อิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH สูง เกิดออกซิเดชันที่ความต่างศักย์น้อยกว่าอิเล็กโทรไลต์ที่มีค่า pH ต่ำ และไม่พบการเกิดออกซิเดชันของแผ่นสังกะสีในสภาวะอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกลาง นอกจากนี้ยังพบว่าที่ความเข้มข้น 6 M อัตราการสแกนสูงทำให้การเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่สูงด้วย เนื่องจากอัตราการสแกนที่สูงทำให้ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันอาจยังไม่แพร่ไปไกลจากขั้วสังกะสี

4.3 การขึ้นรูปขั้วต่อปฏิกิริยารีดอกซ์ของสังกะสี

ผลการวิจัยข้างต้นจึงได้ถูกนำมาออกแบบการทดลอง โดยการขึ้นรูปขั้วโดยใช้วัสดุจีโอโพลิเมอร์เพื่อเป็นตัวเชื่อมประสานและมีวัสดุนำไฟฟ้า (current collector) เพื่อประกอบเป็นขั้วอิเล็กโทรด โดยการเลือกวัสดุนำไฟฟ้าที่ดีจะต้องทนต่อการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน รีดักชัน และวัสดุนั้นจะต้องมีความเสถียร ไม่ทำปฏิกิริยากับอิเล็กโทรไลต์ ในงานวิจัยนี้ได้ใช้นิกเกิลโพลีเมอร์เป็นวัสดุนำไฟฟ้า โดยทำการทดลองขึ้นรูปขั้วอิเล็กโทรด 2 แบบ (รูปที่ 6)

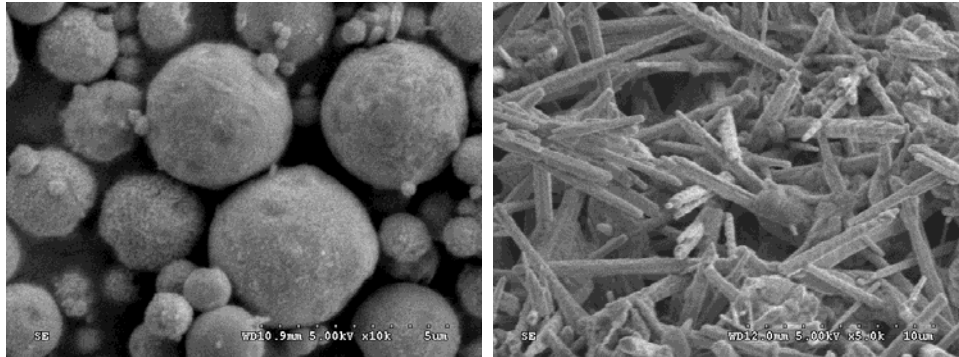


รูปที่ 6 เปรียบเทียบความหนาของขั้วสังกะสีแอโนดที่ได้จากการเตรียมขั้วจีโอโพลิเมอร์โดยใช้โมลอะคริลิก (a) และจากการเตรียมขั้วโดยการป้ายส่วนผสมของขั้วลงบนแผ่นนิกเกิลโกลโฟม (b)

โดยพบว่าขั้วที่ขึ้นรูปด้วยโมลอะคริลิกนั้นมีความหนาทำให้ให้อิเล็กโทรไลต์ซึมผ่านได้ยาก เมื่อขึ้นรูปแล้วไม่สามารถนำไปทดสอบโดยเทคนิค CV ทันที ก่อนการศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีนั้นจึงมีการนำขั้วไปแช่ใน NaOH 4 M เพื่อให้อิเล็กโทรไลต์ซึมผ่านเข้าไปในขั้วและอนุภาคโลหะสัมผัสกับอัลคาไลน์อิเล็กโทรไลต์ โดยสังเกตปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเปรียบเทียบกับผงสังกะสี ที่แช่ในสารละลาย NaOH ผงสังกะสีได้ทำปฏิกิริยากับอัลคาไลน์เบสโดยเกิดก๊าซไฮโดรเจนขึ้นมาเป็นจำนวนมาก [10] เช่นเดียวกันระหว่างแช่ขั้วจีโอโพลิเมอร์ก็พบว่าเกิดฟองแก๊สขึ้นตลอดเวลาที่แช่ สันนิษฐานว่าสังกะสีในขั้วแอโนดทำปฏิกิริยากับอัลคาไลน์อิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นสังกะสีบางส่วน

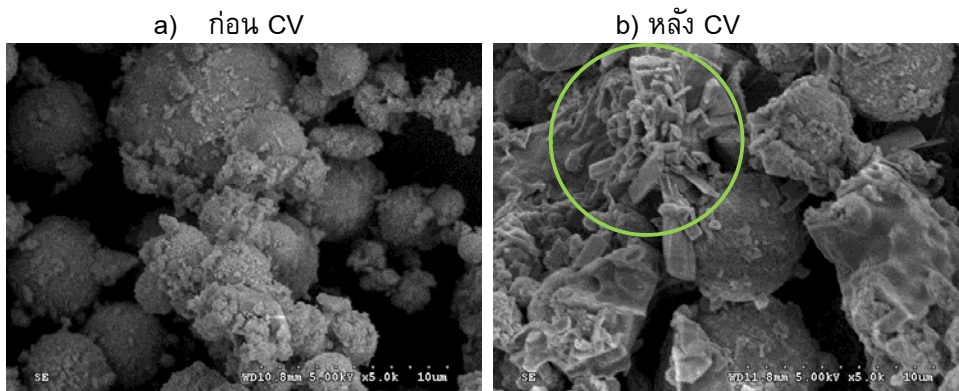
น่าจะสูญเสียไปตั้งแต่กระบวนการเตรียมการทดลองและอาจทำให้สังกะสีที่เหลืออยู่มีปริมาณลดลง

การศึกษาลักษณะของพื้นผิวขั้วแอโนดโดยลำแสงอิเล็กตรอนจะส่องกราด (SEM) ไปบนผิวของขั้วทำให้ได้ภาพ 3 มิติของขั้วแอโนดก่อนทำ CV และหลังทำ CV ที่ 90 รอบ จากรูปจะเห็นได้ว่าสังกะสีเปลี่ยนจากลักษณะก่อนกลมเป็นรูปแท่งเรียวยาวหลังการแช่ ซึ่งมีลักษณะคล้ายคลึงกับลักษณะของ ZnO [13] (รูปที่ 7)



รูปที่ 7 ลักษณะทางกายภาพของ (a) ผงสังกะสี และ (b) ผงสังกะสีที่แช่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 4 M

จากรูปที่ 8 (a) แสดงรูปร่างของขั้วสังกะสีแอโนดก่อนทดสอบ CV โดยมีลักษณะคล้ายมอสปกคลุมทั่วไปบนรูปทรงกลมของถั่วลอ่ยที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาจีโอโพลิเมอไรเซชัน (geopolymerisation) เมื่อขั้วสังกะสีแอโนดผ่านการทดสอบทางไฟฟ้าเคมีแล้วแสดงผลที่มีรูปร่างลักษณะที่เปลี่ยนไป โดยมีผลึกวางซ้อนกันเกิดบนถั่วลอ่ย จากการศึกษานี้ของ [14] ได้แสดงถึงลักษณะการเกิดเดนไดรต์ในขั้วแบตเตอรี่ที่มีรูปร่างคล้ายแผ่นหินซ้อนทับกัน (Boulder) คล้าย รูปที่ 8 (b) โดยเดนไดรต์นี้เมื่อเกิดการสะสมบนขั้วมากขึ้นส่งผลให้สูญเสียพื้นผิวในการทำปฏิกิริยาจึงให้แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพลดลงและสามารถทำให้แบตเตอรี่เกิดการลัดวงจร



รูปที่ 8 ขั้วแอโนดที่มีสังกะสี 28% โดยมวลขณะเปิกที่มีวัสดุจีโอโพลิเมอร์เป็นตัวเชื่อมประสาน เมื่อ (a) ก่อนนำไปทดสอบ CV และ (b) หลังนำไปทดสอบ CV ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 4 M อัตราการสแกน 10 mV/s ที่ 90 รอบ [15]

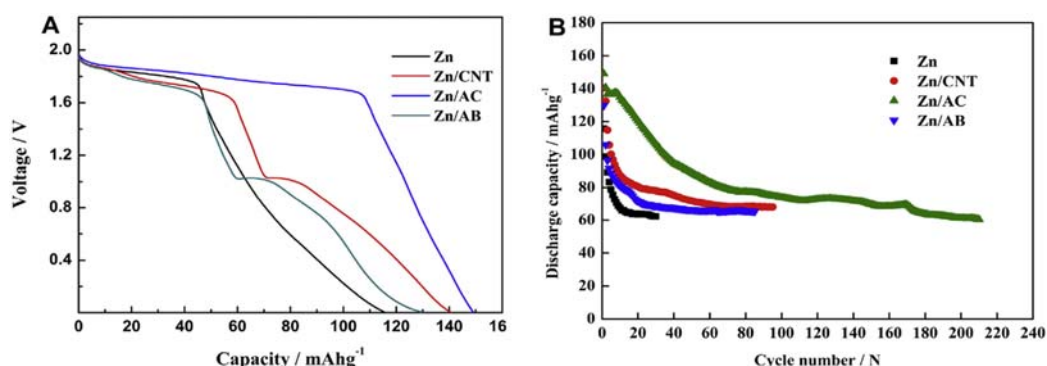
จากการทดสอบ CV พบว่าขั้วสังกะสีที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสานไม่ปรากฏปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันของสังกะสี ซึ่งอาจเกิดได้จากการลดลงของปริมาณสังกะสีในระหว่างกระบวนการขึ้นรูปขั้วซึ่งต้องสัมผัสกับสารละลายอัลคาไลน์ แยกได้เป็นชั้นๆดังนี้

(1) การเตรียมขั้วซึ่งต้องใช้สารละลาย NaOH ละลายถั่วลยเพื่อให้เกิดกระบวนการจีโอโพลิเมอร์เซชัน

(2) หลังจากขึ้นรูปแล้วจีโอโพลิเมอร์มีสารละลายในรูปพูน ที่มีความเป็นเบส pH มากกว่า 10 [6], [7] ทำให้อนุภาคสังกะสีที่อยู่รอบๆ สารละลายในรูปพูนในเนื้อจีโอโพลิเมอร์และที่สัมผัสกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ถูกออกซิไดซ์

(3) เกิดจากวิธีการเตรียมการทดลอง CV ที่ต้องแช่ขั้วลงในสารละลายอัลคาไลน์เพื่อให้สารละลายซึมเข้าในขั้วและสัมผัสกับโลหะสังกะสี

ดังนั้นเพื่อลดการสูญเสียสังกะสีก่อนการตรวจสอบ CV จึงมีการพัฒนาขั้วที่บางขึ้น (รูปที่ 6) เพื่อลดขั้นตอนการแช่ขั้วในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ นอกจากนี้ความต้านทานของจีโอโพลิเมอร์ที่สูงทำให้อนุภาคสังกะสีที่กระจายในขั้วไม่มีเครือข่ายในการนำอิเล็กตรอน จึงได้ผสมวัสดุ นอกเหนือจากจีโอโพลิเมอร์และผงสังกะสีเพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้า โดยพบว่าการเพิ่มคาร์บอน (carbon additive) เช่น เส้นใยคาร์บอน ในวัสดุจีโอโพลิเมอร์ทำให้จีโอโพลิเมอร์เกิดการนำไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้น [16] นอกจากนี้คุณสมบัติในการนำไฟฟ้าวัสดุคาร์บอน เช่น acetylene black และ ท่อคาร์บอนนาโน ยังนำมาผสมใช้ในแบตเตอรี่ที่มีขั้วสังกะสีเป็นแอโนดเพื่อลดการเกิดเดนไดรต์และเพิ่มรอบการทำงานของแบตเตอรี่ได้อีกด้วย (รูปที่ 9) [17]

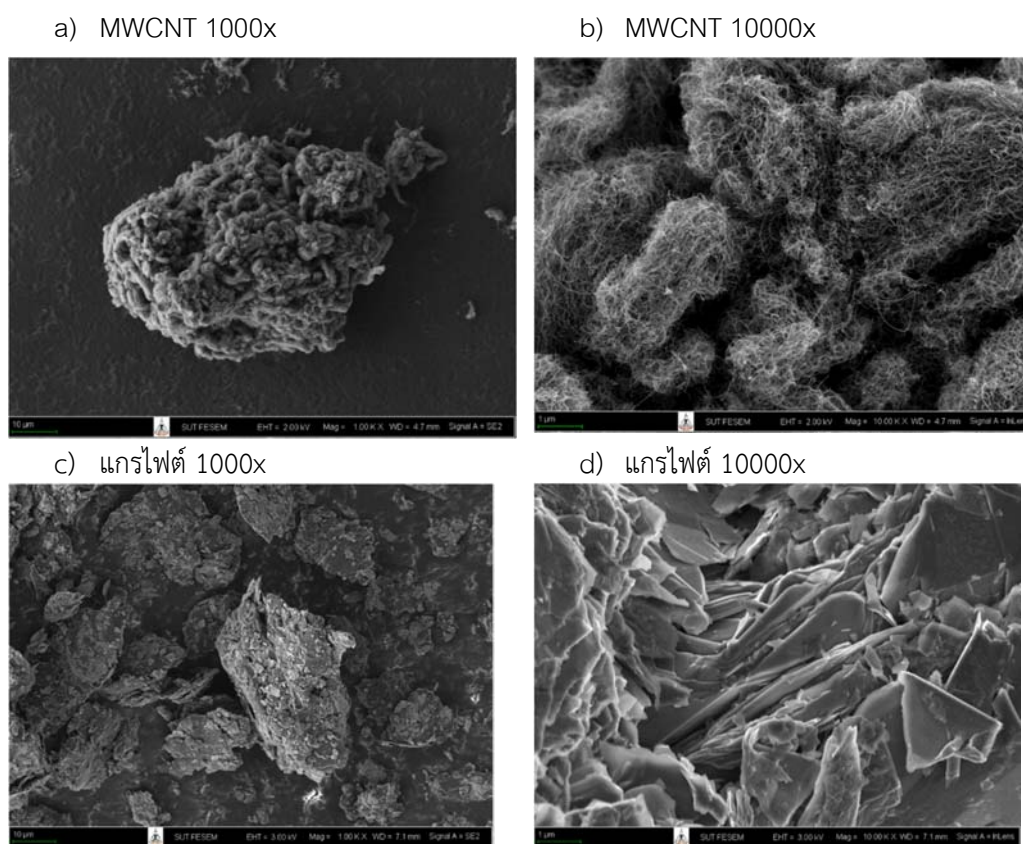


รูปที่ 9 ผลการทดสอบประสิทธิภาพของขั้วสังกะสีในแบตเตอรี่ rechargeable ที่ใช้คาร์บอนชนิดต่างๆ [17]

4.4 การสมบัติทางกายภาพและไฟฟ้าเคมีของขั้วสังกะสีที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสาน

4.4.1 อิทธิพลของวัสดุคาร์บอนต่อปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (Oxygen evolution reaction)

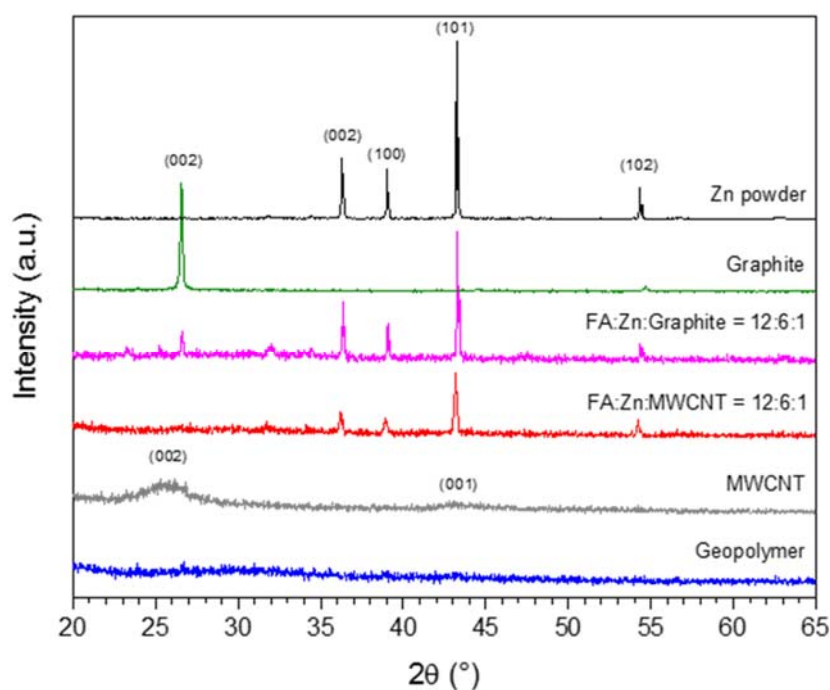
ผู้วิจัยจึงได้เตรียมสารผสม (electrode paste) เพื่อขึ้นรูปขั้วแบบบาง โดยส่วนผสมของขั้วประกอบด้วยแกรไฟต์หรือท่อคาร์บอนนาโนแบบผนังหลายชั้น (MWCNT) ผงสังกะสี และจีโอโพลิเมอร์ ลักษณะทางกายภาพของ MWCNT และแกรไฟต์แสดงในรูปที่ 10 โดยจะเห็นได้ว่า MWCNT มีลักษณะเป็นท่อขดรวมกัน โดยแต่ละท่อมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 นาโนเมตร ส่วนลักษณะของแกรไฟต์เป็นเกร็ดและมีขนาดในช่วงไมครอน



รูปที่ 10 ลักษณะทางกายภาพจาก FE-SEM ของท่อคาร์บอนนาโน (a, b) และแกรไฟต์ (c,d) ที่กำลังขยาย 1000 เท่า และ 10000 เท่า ตามลำดับ

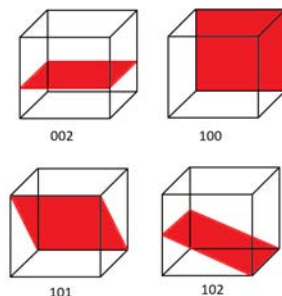
ผลจากการศึกษาความเป็นผลึกและองค์ประกอบของสังกะสี แกรไฟต์ MWCNT จีโอโพลิเมอร์ และขั้วที่เตรียมได้ ดังแสดงในรูปที่ 11 พบว่าจีโอโพลิเมอร์มีลักษณะที่เป็นอสัณฐาน [18] ในขณะที่ MWCNT แสดงลักษณะพีคที่ 25° (รูปแบบโครงสร้าง 002) และ 43° (รูปแบบโครงสร้าง 101) ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงลักษณะผลึกระดับนาโนแบบหกเหลี่ยมของ MWCNT [19] เมื่อเติม

MWCNT ร่วมกับอิเล็กโทรดโพสท์ ที่ประกอบด้วย FA:Zn:MWCNT เท่ากับ 12:6:1 ไม่พบพีคที่แสดงลักษณะของ MWCNT เนื่องจากมีปริมาณ MWCNT ที่ต่ำ สำหรับแกรไฟต์จะพบพีคชัดเจนที่ตำแหน่ง 27° (รูปแบบโครงสร้าง 002) ซึ่งแสดงโครงสร้างของผลึก [20] โดยลักษณะโครงสร้างของแกรไฟต์จะพบในตัวอย่าง FA:Zn:แกรไฟต์ ลักษณะโครงสร้างของผงสังกะสีพบที่ตำแหน่งพีค 36° 39° 43° และ 54° ซึ่งแสดงถึงรูปแบบโครงสร้างที่ตำแหน่ง 002 100 101 และ 102 ตามลำดับ [21] รูปแบบโครงสร้างดังกล่าวแสดงในรูปที่ 12 ซึ่งโครงสร้างผลึกของซิงค์จะพบในตัวอย่างที่มีการเติมซิงค์ กล่าวคือ FA:Zn:Graphite และ FA:Zn:MWCNT ซึ่งในชั้นงานตัวอย่างเหล่านี้ ยังพบลักษณะพีคของ ZnO ที่ตำแหน่ง 32° และ 34° [22] ซึ่งเกิดขึ้นในระหว่างการเตรียมอิเล็กโทรด โดยปฏิกิริยาระหว่างผงสังกะสีและสารละลายต่าง สำหรับอิเล็กโทรดคอมพอสิตพบว่าไม่แสดงลักษณะความเป็นผลึกในชั้นงาน



รูปที่ 11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอิเล็กโทรดคอมพอสิต ที่ประกอบด้วย FA:Zn:MWCNT และ FA:Zn:Graphite เท่ากับ 12:6:1 โดยเปรียบเทียบกับวัสดุเริ่มต้น (จีโอโพลิเมอร์ MWCNT แกรไฟต์ และผงสังกะสี)

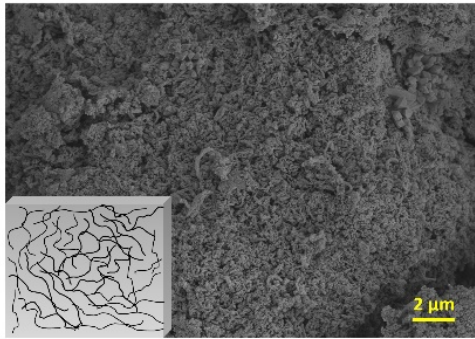
หมายเหตุ: ความสูงของพีค (Peak intensity) สำหรับแกรไฟต์และผงซิงค์ปรับให้ลดลง 10 เท่า



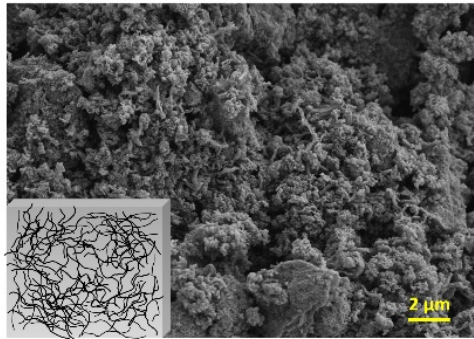
รูปที่ 12 โครงสร้างผลึกที่พบในการวิเคราะห์ XRD ที่ตำแหน่ง 002 100 101 และ 102 ตามลำดับ

จากการวิเคราะห์ภาพตัดขวางและธาตุบนพื้นผิวชั้นของอิเล็กโทรดคอมพอสิตด้วยเทคนิค FE-SEM แสดงในรูปที่ 13 (a) ถึง (d) รูปที่ 13 (a) แสดงภาพตัดขวางของอิเล็กโทรดที่ประกอบด้วย FA:Zn:MWCNT = 12:6:1 โดยพื้นผิวของชั้นงานจะมีลักษณะขรุขระซึ่งปกคลุมด้วยท่อของ MWCNT และผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาอีโพลีเมอร์ไรเซชัน นอกจากนี้ยังพบบางส่วนที่มีลักษณะเป็นท่อคล้ายผลึกของยิปซัมรวมอยู่ด้วย รวมถึง FA ที่ยังไม่ละลายโดยมีลักษณะเป็นทรงกลมที่สามารถมองเห็นได้ หลังจากทีลดปริมาณอีโพลีเมอร์ (FA:Zn: MWCNT = 6:6:1) ทำให้ MWCNT มีความหนาแน่นมากขึ้นและจับเป็นก้อนกันมากขึ้นเนื่องจากความเข้มข้นที่สูงขึ้น รูปที่ 13 (b) เมื่อ MWCNT ถูกแทนที่ด้วยแกรไฟต์ ผลึกของอนุภาคแกรไฟต์เข้าไปอยู่ในตัวเชื่อมประสานอีโพลีเมอร์ (รูปที่ 13 (c)) เนื่องจากอิเล็กโทรดเพลสที่มีความหนืดมากขึ้นเนื่องจากการลดปริมาณสารละลายทำให้การผสมไม่มีประสิทธิภาพ ส่งผลให้มีการกระจายตัวของวัสดุคาร์บอนแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน นอกจากนี้การลดปริมาณสารละลายเชื่อมประสานยังทำให้แกรไฟต์จับตัวเป็นก้อน (รูปที่ 13 (d)) ดังนั้นการใช้แกรไฟต์อาจมีประสิทธิภาน้อยลงและอาจลดค่าการนำไฟฟ้าลงได้ แม้ว่าสังกะสีจะไม่มีโครงสร้างที่เฉพาะเจาะจง แต่สามารถวิเคราะห์จาก EDX เพื่อยืนยันการมีอยู่ของสังกะสีและคาร์บอนตลอดทั้งวัสดุเชื่อมประสานอีโพลีเมอร์ (ไม่แสดง) วัสดุคาร์บอนที่ใส่ในวัสดุเชื่อมประสานที่ใช้ในการสังเคราะห์ขั้วแบตเตอรี่ประกอบด้วย MWCNT (รูปที่ 13 (a) และ (b)) ปรากฏเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าอนุภาคแกรไฟต์ที่มีขนาดไมครอน (รูปที่ 13 (c) และ (d))

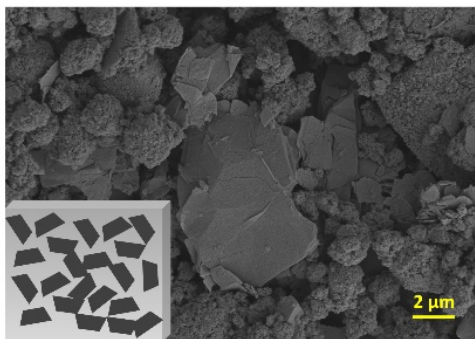
a) FA:Zn:MWCNT = 12:6:1



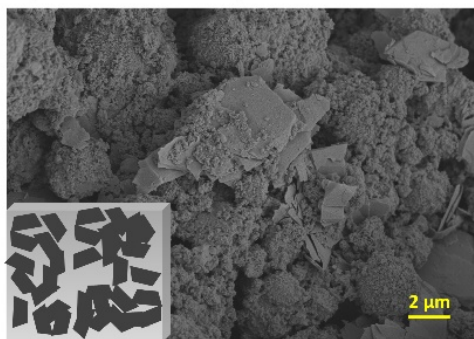
b) FA:Zn:MWCNT = 6:6:1



c) FA:Zn:Graphite = 12:6:1

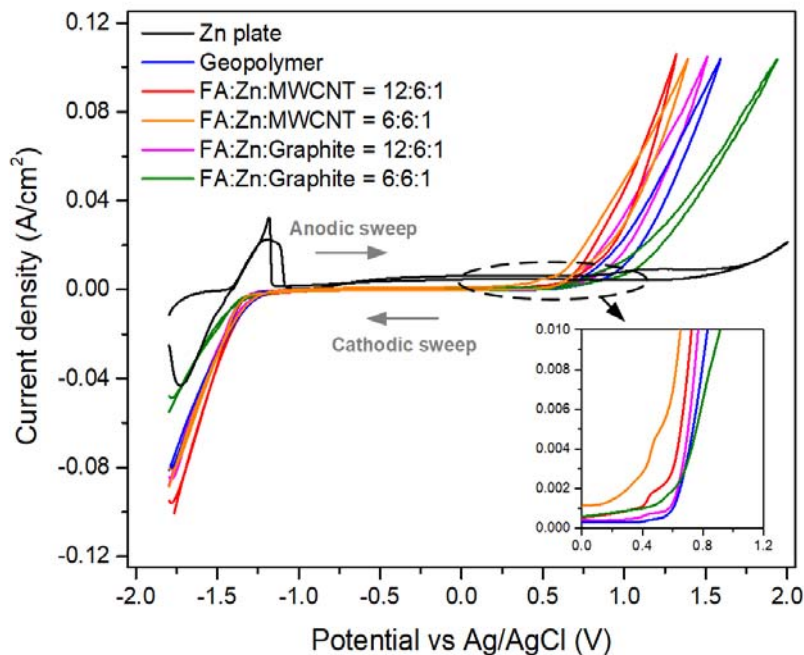


d) FA:Zn:Graphite = 6:6:1



รูปที่ 13 ภาพตัดขวาง FE-SEM ของอิเล็กโทรดคอมพอสิตที่ประกอบด้วย FA:Zn:MWCNT ที่อัตราโดยมวล (a) 12:6:1 และ (b) 6:6:1, และคอมพอสิตที่ประกอบด้วย FA:Zn:แกรไฟต์ ที่อัตราโดยมวล (c) 12:6:1 และ (d) 6:6:1.

รูปที่ 14 แสดง cyclic voltammogram และความต่างศักย์ที่เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในสารละลาย KOH ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่อัตราสแกน 10 mV/s โดยเปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของแผ่นสังกะสีและขั้วที่มีโพลิเมอร์เชื่อมประสาน



รูปที่ 14 CV ของขั้วแบตเตอรี่ที่สังเคราะห์ ในสารละลาย KOH ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่ อัตราสแกน 10 mV/s ซึ่งแสดงให้เห็นถึงศักยภาพที่มากกว่าที่วัดได้ที่ 10 mA / cm² ซึ่งวัดได้ ระหว่างการเกิดกระแสแอโนดิก

สำหรับแผ่นสังกะสีพบช่วงที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแผ่นสังกะสีระหว่าง -1.43 ถึง -0.9 V เมื่อเทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl อันเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแผ่นสังกะสีที่ทำให้เกิดกระแสบวก ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแผ่นสังกะสีนี้ค่อนข้างคล้ายกับการออกซิเดชันของแผ่นสังกะสีในสารละลาย NH₄Cl ที่ความเข้มข้น 2.34 M และ 0.51 M ZnCl₂ [12] ในสารละลายอัลคาไลน์การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสังกะสีเกิดจากการสลายตัวของสังกะสีที่กลายเป็นซิงค์เฮกซะไฮดรอกไซด์ Zn(OH)₄²⁻ และ Zn(OH)₃⁻ ซึ่งมีกลไกในการขึ้นรูปที่ซับซ้อน (สมการ (2-3)) [11]

เมื่อปริมาณของซิงค์เฮกซะไฮดรอกไซด์ในสารละลายถึงจุดอิ่มตัวจะทำให้เกิดชั้นของสังกะสีออกไซด์บนผิวของแผ่นสังกะสี (สมการ (4)) ชั้นสังกะสีออกไซด์นี้ทำหน้าที่เป็นฉนวนกันและเป็นอุปสรรคต่อการแพร่กระจายของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และในที่สุดก็จะหยุดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสังกะสีทำให้การเกิดปฏิกิริยาลดลงอย่างมาก [11] ลักษณะการทำงานนี้เป็นลักษณะของการเคลือบผิวของสังกะสี



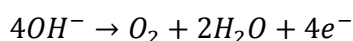
กระแสแคโทดิกแสดงปฏิกิริยาออกซิเดชันอีกครั้งที่ความต่างศักย์ -1.1 V (สมการ (5)) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าชั้นของสังกะสีออกไซด์ จะถูกละลายในสารละลายอัลคาไลน์และหลุดออกจากผิวของขั้วอิเล็กโทรดในที่สุด ทำให้แผ่นสังกะสีจะสัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์และสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ สิ่งนี้ทำให้เห็นถึงข้อจำกัดของแบตเตอรี่อัลคาไลน์สังกะสีเนื่องจากการสลายตัวของฟิล์มทำให้สูญเสียความสามารถในการจุไฟฟ้าและลดอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ [11] อย่างไรก็ตามการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในขณะที่เกิดกระแส แคโทดิก ไม่ได้เกิดขึ้นในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกลาง [12] ซึ่งหมายความว่า การสลายตัวของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากออกซิเดชันมีค่าสูงกว่าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นอัลคาไลน์

ฟีดของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแผ่นสังกะสีเริ่มต้นที่ -1.42 V ซึ่งความกว้างของพีคที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันนี้จะเท่ากับพีครวมของพีคที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งการแพร่กระจายของผลิตภัณฑ์ไกลจากขั้วสังกะสีอิเล็กโทรดออกจากขั้วสังกะสีอิเล็กโทรด อาจทำให้ไอออนสังกะสีไม่สามารถกลับมารีดิวซ์ที่ขั้วเดิมได้ เพื่อปรับปรุงอายุการใช้งานและความสามารถในการจุไฟฟ้าของขั้วสังกะสีอิเล็กโทรดโดยการจำกัดการเคลื่อนที่ของสังกะสีไอออน จึงมีการประยุกต์ใช้วิธีการต่าง ๆ เช่น การเพิ่มวัสดุที่มีโครงสร้างรูพรุนเช่นถ่านกัมมันต์ [23] ในอิเล็กโทรดเพื่อรองรับสังกะสีไอออนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ขั้วที่มีจีโอโพลิเมอร์เป็นวัสดุเชื่อมประสานจะประกอบด้วย สังกะสี และวัสดุคาร์บอน (FA:Zn:MWCNT และ FA:Zn:Graphite) โดยมีนิกเกิลโพลีเมอร์เป็นแผ่นนำไฟฟ้า (current collector) แม้จะมีผงสังกะสีอยู่ในอิเล็กโทรดที่สังเคราะห์ขึ้น แต่ขั้วก็ไม่ได้มีการตอบสนองต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสังกะสี และแสดงกราฟ voltammogram คล้ายกับขั้วจีโอโพลิเมอร์ (จีโอโพลิเมอร์ป้ายลงบนนิกเกิลโพลีเมอร์) เนื่องจากจีโอโพลิเมอร์อาจทำให้ขั้วอิเล็กโทรดมีความต้านทานสูง แม้จะลดปริมาณสารยึดเกาะลงครึ่งหนึ่ง (FA:Zn:MWCNT หรือ Graphite เป็น 6:6:1) ก็ยังได้ผลเหมือนเดิม จึงพบว่าจีโอโพลิเมอร์มีคุณสมบัติเพิ่มความต้านทานไฟฟ้าให้กับขั้วอิเล็กโทรด

แม้ว่าการวิเคราะห์ FE-SEM / EDX จะแสดงการกระจายของสังกะสีและคาร์บอนตลอดทั้งขั้วแบตเตอรี่ (รูปที่ 13) การก่อกำเนิดของเครือข่ายวัสดุที่นำไฟฟ้าอาจยังไม่สมบูรณ์ การลดปริมาณสารยึดเกาะในวัสดุเชื่อมประสานอาจช่วยให้เกิดการก่อกำเนิดเครือข่ายอิเล็กตรอนเชื่อมต่อกันของวัสดุนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น อย่างไรก็ตามเสถียรภาพทางกลจะลดลง ขั้วอิเล็กโทรดที่มีอัตราส่วนต่อน้ำหนัก FA: Zn: MWCNT หรือ แกรไฟต์ 6:6:1 จะมีความเสถียรเชิงกลต่ำ

กระแสแอโนดิกที่เกิดขึ้นเมื่อศักย์ที่ใช้กับขั้วอิเล็กโทรดมากกว่า 0.6 V สำหรับขั้วที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสาน และ 1.1 V สำหรับแผ่นสังกะสี บ่งชี้ถึงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮดรอกไซด์ไอออนที่ทำให้เกิดออกซิเจนตามดังสมการ



(6)

ค่าความต่างศักย์ที่ลดลงของขั้วที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสานเปรียบเทียบกับแผ่นสังกะสีนี้ทำให้จะเป็นผลดีต่อกระบวนการเกิดไฮโดรเจนในกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า (alkaline water electrolysis) เพราะปฏิกิริยาที่เป็นตัวกำหนดอัตราคือการเกิดออกซิเจน

(oxygen evolution reaction, OER) ในกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าโดย polymer electrolyte membrane electrolyzer [24] ความแตกต่างของความต่างศักย์ (overpotential) ที่ชัดเจนระหว่างแผ่นสังกะสีและขั้วที่สังเคราะห์ขึ้นน่าจะเกิดจากธรรมชาติของวัสดุ ซึ่งทั้งนิกเกิลและสังกะสีเป็นโลหะที่เคยถูกนำมาใช้เพื่อเป็นคะตะลิสต์ในปฏิกิริยา OER ทั้งสิ้น โดยมีการนำสังกะสีผสมกับโลหะออกไซด์เพื่อเร่งปฏิกิริยา OER [25], [26] ส่วนคะตะลิสต์ที่มีส่วนผสมของนิกเกิลจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนเช่นเดียวกัน [27]–[29] ซึ่งนิกเกิลโพลีเมอร์เป็นวัสดุที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรดสำหรับกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าเนื่องจากมีปริมาณพื้นที่ผิวสูง [25] และช่วยลด overpotential ของปฏิกิริยา OER อย่างเห็นได้ชัด

ความต่างศักย์ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถนำมาเปรียบเทียบประสิทธิภาพของขั้วอิเล็กโทรดสำหรับ alkaline water electrolysis ได้ โดยขั้วแอโนดที่มีความต่างศักย์ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่ำ แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการให้พลังงานไฟฟ้าได้ดี [25] ข้อมูลจากรูปที่ 14 รูปที่ 2 และตารางที่ 2 ได้ทำการสรุปค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วแต่ละชนิดที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสานที่ 10 mA/cm^2 ที่อุณหภูมิห้อง ในสารละลาย KOH 1 โมลาร์ ซึ่งจะเป็นสภาวะที่แตกต่างจากที่ McCrory และคณะได้ศึกษา ตรงที่ใช้สารละลาย KOH 1 โมลาร์แทนการใช้สารละลาย NaOH [25]

ตารางที่ 2 แสดงการเปรียบเทียบค่าความต่างศักย์ (overpotential) ของปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (OER) โดยใช้ Ag/AgCl เป็นขั้วอ้างอิงสำหรับขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้จีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสานในสภาวะ การสแกนแอโนดิก ที่ 10 mA/cm^2 ที่อุณหภูมิห้อง ในสารละลาย KOH 1 M โดยมีนิกเกิลโพลีเมอร์เป็นแผ่นนำไฟฟ้า (current collector)

	Overpotential (mV) at 10 mA/cm^2	Loading (g/cm^2)
Geopolymer	830	0.17
FA:Zn:MWCNT = 12:6:1	724	0.25
FA:Zn:MWCNT = 6:6:1	650	0.20
FA:Zn:Graphite = 12:6:1	768	0.19
FA:Zn:Graphite = 6:6:1	914	0.32

ค่าความต่างศักย์ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (OER) ของขั้วอิเล็กโทรดที่สังเคราะห์จากวัสดุประกอบ FA:Zn:MWCNT และ FA:Zn:Graphite ที่อัตราส่วน 12:6:1 มีค่าความต่างศักย์ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันน้อยกว่าขั้วที่ฉาบด้วยจีโอโพลิเมอร์เล็กน้อย ซึ่งหมายความว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้ามากกว่า ซึ่งอัตราส่วนต่อน้ำหนักนี้ของ MWCNT หรือแกรไฟต์ มีผลกระทบต่อค่าความต่างศักย์เพียงเล็กน้อย ซึ่งอาจจะบ่งชี้ได้ว่าปริมาณของวัสดุจีโอโพลิเมอร์มีอิทธิพลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีมากกว่าวัสดุคาร์บอนที่เติมแต่งในขั้วอิเล็กโทรด เมื่อลดปริมาณของวัสดุจีโอโพลิเมอร์ลงเป็นอัตราส่วน FA:Zn:MWCNT คือ

6:6:1 พบค่าความต่างศักย์ในการเกิดปฏิกิริยา OER ต่ำที่สุด (650 mV ที่ 10 mA/cm²) เมื่อเปรียบเทียบกับขั้วอิเล็กโทรดที่สังเคราะห์จากวัสดุประกอบอื่นๆ แสดงว่ามีประสิทธิภาพในการใช้เป็นขั้วแอโนดในกระบวนการ alkaline water electrolysis ในขณะที่ขั้วอิเล็กโทรดที่มีอัตราส่วนของ FA:Zn:Graphite เท่ากับ 6:6:1 มีค่าความต่างศักย์ในการเกิด OER สูงสุดและมีความเหมาะสมน้อยที่สุดหากนำมาใช้เป็นขั้วแอโนดในกระบวนการเดียวกัน จากการแสดงผลของประสิทธิภาพขั้วอิเล็กโทรดที่มี MWCNT เป็นส่วนประกอบในการเกิดปฏิกิริยา OER ผลการวิจัยพบที่มีความสอดคล้องกับ Dubey และคณะ [30] โดยรายงานว่า MWCNT มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา OER มากกว่าในแกรไฟต์ เพราะไอออนไฮดรอกไซด์สามารถทำปฏิกิริยากับความบกพร่องในโครงสร้าง (defect) ใน MWCNT ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮดรอกไซด์เพื่อสร้างออกซิเจนง่ายขึ้น [30] นอกจากนี้ภาพ FE-SEM ของ FA:Zn: Graphite = 6:6:1 แสดงให้เห็นว่าแกรไฟต์กระจายตัวไม่ดี (รูปที่ 13(d)) จากผลที่ได้จึงอาจสรุปได้ว่าองค์ประกอบของวัสดุในขั้วอิเล็กโทรด (แกรไฟต์ และ MWCNT) รวมทั้งพวกคุณสมบัติความเป็นเนื้อเดียวกันของตัวอย่างส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา OER ในกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า ถึงแม้ว่าค่าความต่างศักย์ของ OER จากการศึกษาขั้วอิเล็กโทรดที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสานนั้นยังสูงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าโลหะชนิดนิกเกิลและโลหะออกไซด์ทั่วไป [25], [31] อย่างไรก็ตามคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและสัณฐานวิทยาของขั้วที่สังเคราะห์โดยใช้จีโอโพลิเมอร์เป็นตัวเชื่อมประสานยังสามารถปรับให้เหมาะสมในการปรับปรุงให้ดีขึ้นในครั้งต่อไป

4.4.2 คุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วสังกะสีที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสาน

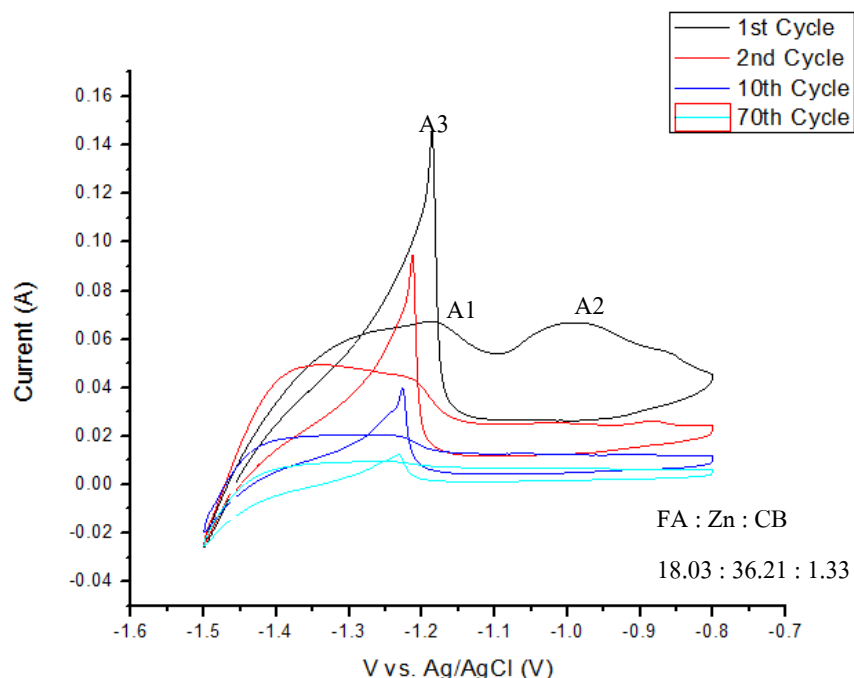
จากผลการทดลองที่กล่าวมาพบว่าวัสดุเชื่อมประสานมีส่วนสำคัญอย่างยิ่งต่อประสิทธิภาพของขั้วอิเล็กโทรด ซึ่งความต้านทานสูงของจีโอโพลิเมอร์นั้นส่งผลให้ขั้วขาดเครือข่ายเชื่อมโยงของอิเล็กตรอนและทำให้ไม่ปรากฏการเกิดออกซิเดชันของสังกะสีในขั้วอิเล็กโทรดคอมโพสิต นอกเหนือจากการเพิ่มวัสดุคาร์บอนแล้ว การบีบอัดก็จะส่งผลให้วัสดุนำไฟฟ้าในขั้วและอนุภาคสังกะสีใกล้ชิดกันมากยิ่งขึ้น ดังนั้นจึงได้ทำการทดสอบโดยหลังจากการบ้ายอิเล็กโทรดเพสต์ลงบนนิกเกิลโฟมแล้วได้ทำการบีบขั้วที่ 0.4 MPa เป็นเวลา 1 นาที ก่อนรอให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

โดยวัสดุคาร์บอนที่เลือกใช้ได้แก่คาร์บอนแบล็ก เนื่องจากความสามารถในการนำไฟฟ้า รวมทั้งผลการวิจัยที่ระบุว่าคาร์บอนแบล็ก (CB) ลงในขั้วทำให้แบตเตอรี่ rechargeable มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น [17]

สำหรับขั้วที่นำมาศึกษามีสัดส่วนโดยมวลระหว่างถั่วลอย:สังกะสี:ผงคาร์บอน คือ 18.03 : 36.21 : 1.33 โดยทำการทดสอบในสารละลาย KOH 6 M โดยเริ่มแอโนดิกสแกนที่ -1.5 ถึง -0.8 V เทียบกับขั้วอ้างอิง Ag/AgCl (รูปที่ 15) จากการทดลองที่ 1 รอบ พบแอโนดิกพีคที่ -1.2 V เมื่อเทียบกับ Ag/AgCl มาตรฐาน ที่การทดสอบ 1 รอบที่แสดงเกิดออกซิเดชันจากสังกะสีทำปฏิกิริยากับอัลคาไลน์อิเล็กโทรไลต์ทำให้เกิดสารประกอบเขตไอออน Zn(OH)_4^{2-} (พีค

A1) ดังสมการ 2 เมื่อเกิด Zn(OH)_4^{2-} ในปริมาณมากจะมีซิงค์ออกไซด์ฟิล์มเคลือบผิวของอนุภาคสังกะสี (passive film ของ ZnO) ลักษณะของซิงค์ออกไซด์ที่เคลือบลงบนพื้นผิวของอนุภาคสังกะสีนั้นมีลักษณะเป็นรูพรุนและอนุญาตให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถแพร่ผ่านได้เพียงบางส่วน ดังนั้นความเข้มข้นของไฮดรอกซิลไอออน (OH^-) ที่แพร่เข้าสู่อนุภาคสังกะสีภายใต้ชั้นฟิล์มจึงมีค่าน้อยกว่าความเข้มข้นของไฮดรอกซิลไอออนที่พื้นผิวที่สัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยตรง ปฏิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นจึงเกิดภายใต้สภาวะที่ปริมาณไฮดรอกไซด์ไอออนจำกัดและจะเกิดขึ้นฟีด A2 ดังสมการ 3 สรุปได้ว่าปฏิริยาออกซิเดชันของสังกะสีทั้งสองปฏิริยาเกิดขึ้นที่ความต่างศักย์มีค่าแตกต่างกัน ซึ่งในการศึกษา CV ของแผ่นสังกะสี (รูปที่ 5) ไม่แสดงการเกิดฟีด A1 และ A2 ที่แยกกันอย่างชัดเจน

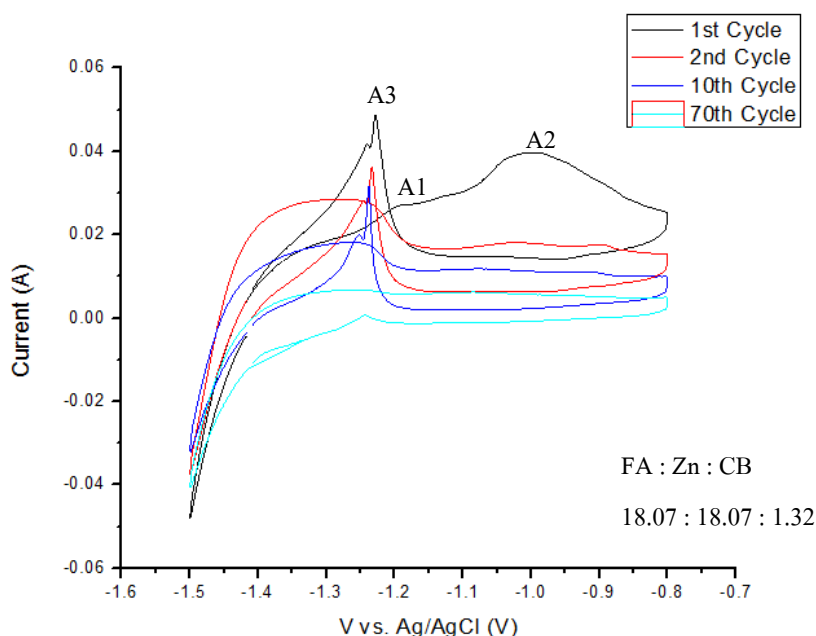
ในคาโทดิกสแกนพบฟีด A3 ที่บริเวณ -1.2 V และสอดคล้องกับผลการทดลองของ Cai และคณะ [11] และผลการทดลอง CV ของแผ่นสังกะสี บ่งชี้ว่าซิงค์ออกไซด์ที่เคยเคลือบผิวของอนุภาคสังกะสีอยู่นั้น ถูกละลายออกไปในสารละลายเบส ทำให้สังกะสีที่อยู่ภายใต้พื้นผิวสามารถทำปฏิริยากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จึงเกิดเป็นและเกิดฟีด A3 ขึ้น ลักษณะของการเกิดฟีดออกซิเดชันทั้ง 3 ฟีดมีความสอดคล้องกับผลของ Cai และคณะ [11] อย่างไรก็ตามการทดลองนี้ไม่แสดงฟีดรีดักชันดังที่พบในแผ่นสังกะสี ทำให้ปริมาณสังกะสีลดลงตลอดการทดลองโดยสังกะสีที่ถูกออกซิไดซ์ไปไม่สามารถกลับมาเกาะที่ขั้วและนำไปใช้ซ้ำได้ ดังนั้นเมื่อมีการเพิ่มจำนวนรอบพบว่าปริมาณกระแสที่เกิดขึ้นลดลงอย่างเห็นได้ชัด



รูปที่ 15 ผลการทดสอบ CV ของขั้วสังกะสีที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสาน (FA:Zn:CB = 18.03 : 36.21 : 1.33 โดยมวล) ในสารละลาย KOH 6 M ณ อุณหภูมิห้องที่อัตราการสแกน 10 mV/s

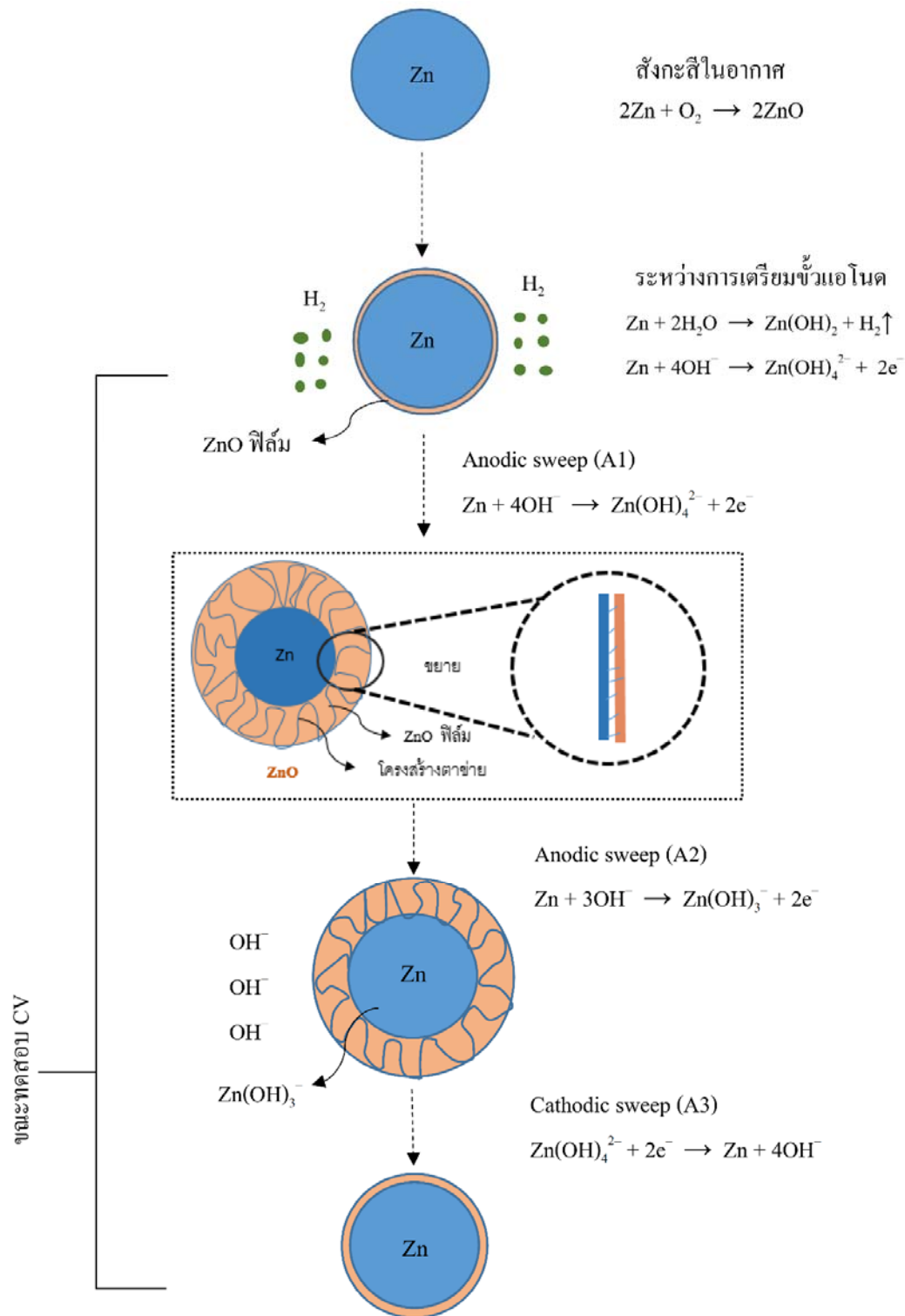
เมื่อนำผล CV ที่ได้เปรียบเทียบกับลักษณะการเกิดออกซิเดชันในแผ่นสังกะสีภายใต้ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ KOH เท่ากับ 6 M (รูปที่ 5) พบว่ามีความแตกต่างกันอย่างชัดเจนโดยลักษณะการเกิดออกซิเดชันของขั้วจีโอโพลิเมอร์ที่มีวัสดุเชื่อมประสานนั้นมีลักษณะใกล้เคียงกับ CV ของแผ่นสังกะสีในสารละลาย KOH 1 M จึงอาจกล่าวได้ว่า โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูพรุนของจีโอโพลิเมอร์นั้นมีผลต่อการแพร่ของอิเล็กโทรไลต์ ทำให้ความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ที่สัมผัสกับอนุภาคสังกะสีภายในขั้วที่สังเคราะห์น้อยกว่าจากความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ในสารละลาย (bulk concentration)

เมื่อลดสัดส่วนอนุภาคสังกะสีลงโดยมีสัดส่วนโดยมวลของ FA:Zn:CB เท่ากับ 18.07 : 18.07 : 1.32 ดังรูปที่ 16 พบว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและฟีดทั้ง 3 ได้แก่ A1, A2 และ A3 ที่ตำแหน่งเดียวกัน แต่ปริมาณกระแสลดลงตามสัดส่วนสังกะสีในขั้วที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสาน



รูปที่ 16 ผลการทดสอบ CV ของขั้วสังกะสีที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสาน (FA:Zn:CB = 18.07 : 18.07 : 1.32 โดยมวล) ในสารละลาย KOH 6 M ณ อุณหภูมิห้องที่อัตราการสแกน 10 mV/s ตามลำดับ

ดังนั้นวิธีการเตรียมขั้วสังกะสีที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสาน จึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง โดยเฉพาะหากนำไปใช้ในแบตเตอรี่ การผสมวัสดุคาร์บอนแบล็กและการบีบอัดขั้วทำให้เกิดโครงสร้างเครือข่ายอิเล็กตรอนและวัดการเกิดกระแสไฟฟ้าได้ ภาพจำลองการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของอนุภาคสังกะสีในขั้วที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสานแสดงในรูปที่ 17



รูปที่ 17 ภาพจำลองการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของอนุภาคสังกะสีในขั้วที่มีอีพอกซีโพลีเมอร์เชื่อมประสาน

5. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

5.1 การศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแผ่นสังกะสีในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกลาง และเป็นเบส

จากการศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีโดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry ของแผ่นสังกะสีภายใต้สภาวะความเป็นต่างที่ต่างกัน พบว่าการเกิดออกซิเดชันของแผ่นสังกะสีจะสูงที่สภาวะความเป็นต่างมาก (6 M KOH) และจะเกิดลดลงที่ความเป็นต่างน้อยกว่า (1 M KOH) เนื่องจากผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้เกิดชั้นฟิล์ม ZnO ที่ช่วยลดการกัดกร่อนของสังกะสีซึ่งอาจช่วยลดการเกิด self discharge ในแบตเตอรี่ได้ เมื่อลดความเป็นต่างลง พบว่าการเกิดออกซิเดชันในสารละลายเกลือเกิดขึ้นที่ความต่างศักย์สูงกว่าในสารละลายต่าง ซึ่งจะส่งผลให้ความต่างศักย์ของเซลล์แบตเตอรี่ต่ำ สภาวะความเป็นต่างที่ไม่มาก (1 M KOH) จึงน่าจะเหมาะสมต่อการนำไปใช้

5.2 การเกิดรีดักชันของแผ่นสังกะสี

5.2.1 ปริมาณการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแผ่นสังกะสีขึ้นอยู่กับอัตราการแพร่ของไอออนสังกะสีสู่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ จากการทดลอง cyclic voltammetry โดยการสแกนย้อนกลับพบว่าเมื่อใช้อัตราการสแกน (scan rate) สูงการเกิดปฏิกิริยารีดักชันก็มากขึ้น อาจอธิบายได้ว่าผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันยังอยู่ใกล้ขั้วสังกะสี ทำให้เมื่อทำการสแกนย้อนกลับไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในบริเวณใกล้ขั้วสามารถกลับไปเกาะบนขั้วได้ดียิ่งขึ้น การทดลองนี้อาจนำไปประยุกต์ต่อเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของขั้วโดยการเติมวัสดุดูดซับไอออนเพื่อจำกัดการแพร่ของผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน เพื่อควบคุมการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและทำให้การเกิดรีดักชันเกิดได้อย่างเป็นระเบียบ และอาจจะสามารถต่อยอดไปเพื่อลดการเกิดเดนไดรต์ในขั้วสังกะสี

5.2.2 จากการศึกษาการสแกนย้อนกลับยังพบว่า นอกจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสังกะสีแล้ว สังกะสีนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในระหว่างการสแกนย้อนกลับได้ด้วย เนื่องจากชั้นฟิล์ม ZnO ละลาย ทำให้พื้นผิวของสังกะสีที่อยู่ภายใต้ฟิล์มเกิดการออกซิเดชันขึ้น หากพิจารณาจะพบว่ากระบวนการสแกนย้อนกลับในการทดลอง cyclic voltammetry เป็นการจำลองการชาร์จแบตเตอรี่ แสดงว่าระหว่างการชาร์จแบตเตอรี่จะเกิดการกัดกร่อนของขั้วที่ไม่ส่งผลให้เกิดงาน จึงเป็นข้อจำกัดของแบตเตอรี่แบบ rechargeable

5.2.3 การศึกษาผลของสัดส่วนสังกะสีต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วสังกะสีแอโนดที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสาน

จากการขึ้นรูปขั้วสังกะสีโดยมีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสาน พบว่าขั้วสังกะสีที่พัฒนาขึ้นไม่แสดงการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของสังกะสี จนกว่าขั้วจะมีการบีบอัด ซึ่งอาจจะเนื่องมาจากความต้านทานของจีโอโพลิเมอร์ที่สูง ปริมาณสัดส่วนจีโอโพลิเมอร์ในขั้วจึงมีความสำคัญ หากมีจีโอโพลิ

ลิเมอร์ในปริมาณที่มากเกินไปก็จะยิ่งเพิ่มความต้านทานของขั้ว แต่หากน้อยเกินไปก็จะส่งผลให้ขั้วไม่แข็งแรง การเพิ่มสัดส่วนของสังกะสีจึงเป็นทางเลือกที่ใช้เพื่อลดความต้านทาน อย่างไรก็ตาม การเพิ่มสัดส่วนสังกะสีในขั้วกลับไม่พบความแตกต่าง อาจจะเป็นเพราะธรรมชาติของสังกะสีที่เพียงแค่สัมผัสอากาศก็จะเกิด ZnO ซึ่งเป็นฉนวน ทำให้การเพิ่มสัดส่วนของสังกะสีในขั้วไม่น่าจะช่วยลดความต้านทานได้มากนัก การเพิ่มสัดส่วนวัสดุคาร์บอนเพื่อนำไฟฟ้าและการบีบอัดทำให้ขั้วมีเครือข่ายอิเล็กตรอน และสามารถแสดงการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของผงสังกะสีได้

5.3 การศึกษาผลกราฟไฟต์และท่อนคาร์บอนนาโนต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วสังกะสีแอโนดที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสาน

ขั้วสังกะสีที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสานไม่เหมาะสมกับการนำมาใช้เป็นขั้วแบตเตอรี่เนื่องจากความต้านทานสูง แต่กลับพบว่าองค์ประกอบในขั้วทำให้อัตราการเกิดออกซิเจน (oxygen evolution reaction, OER) จากสารละลายอัลคาไลน์เป็นออกซิเจนในกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า (alkaline water electrolysis) เปลี่ยนแปลง

การผลิตไฮโดรเจนโดยการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าประกอบด้วยปฏิกิริยาลด คือ ปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction, HER) และปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (OER) ซึ่งกระบวนการ OER นี้เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ช้าที่สุด จึงเป็นขั้นกำหนดอัตรา (rate determining step) การเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (electrocatalyst) เพื่อลด overpotential ของ OER จึงมีความจำเป็นและทำให้การผลิตไฮโดรเจนมีประสิทธิภาพ

ผลจากการศึกษาพบว่านิกเกิลโพลีเมอร์ที่นำมาใช้เป็นแผ่นนำกระแสของขั้วจีโอโพลิเมอร์นั้นมีความสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ดีสำหรับปฏิกิริยา OER และการเติมท่อนคาร์บอนนาโนที่เป็นสารเติมแต่งในขั้วที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสานนั้นช่วยลด overpotential ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายอัลคาไลน์ที่ความหนาแน่นกระแส (current density) เท่ากับ 10 mA/cm^2 ได้ เมื่อเปรียบเทียบกับขั้วที่มีกราฟไฟต์เติมแต่งพบว่าค่า overpotential ของขั้วที่มีกราฟไฟต์เติมแต่งสูงกว่าขั้วที่มีท่อนคาร์บอนนาโน นอกจากท่อนคาร์บอนนาโนจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา OER ร่วมกับนิกเกิลโพลีเมอร์ที่ดีแล้ว การนำไฟฟ้าที่สูงและการกระจายของท่อนคาร์บอนนาโนในเมทริกซ์จีโอโพลิเมอร์ดีกว่ากราฟไฟต์อาจส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา OER ในสารละลายอัลคาไลน์มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น ผลการทดลองที่ได้นี้เป็นแนวทางการพัฒนาขั้วแอโนดที่มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น

6. ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

6.1 ข้อเสนอแนะเพื่อการศึกษาต่อ

การพัฒนาขั้วแบตเตอรี่ที่มีจีโอโพลิเมอร์เป็นตัวเชื่อมประสานนั้นมีจุดมุ่งหมายสูงสุดที่จะพัฒนาไปเป็นโครงสร้างอัจฉริยะที่นอกจากจะให้ความแข็งแรงแล้ว และใช้งานเป็นแบตเตอรี่ทางเลือกเพื่อเก็บกักพลังงานหมุนเวียนสำหรับที่อยู่อาศัย ทั้งยังเป็นแนวทางหนึ่งที่ช่วยแก้ปัญหาเร่งด่วนของโลกสองด้านหลัก ได้แก่ ปัญหาสภาวะโลกร้อนและการขาดแคลนพลังงาน

พอสมควรอย่างไรก็ดีเนื่องจากการศึกษาครั้งนี้มุ่งศึกษาเฉพาะคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วสังกะสีที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสานเพียงขั้วเดียวเท่านั้น จึงควรมีการขยายการศึกษาต่อเพื่อสร้างระบบแบตเตอรี่ที่มีจีโอโพลิเมอร์แมทริกซ์ทั้งเซลล์ นอกจากนี้ผลจากการศึกษาขั้วสังกะสีแอโนดที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสานนั้นพบว่าขั้วที่พัฒนาขึ้นโดยมีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสานมีการลดลงของกระแสอย่างรวดเร็วหลังจากการนำไปใช้ซ้ำๆ จึงควรหาสาเหตุการลดลงของกระแสนี้

การเพิ่มสารเติมแต่งเพื่อลดความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุจีโอโพลิเมอร์โดยที่ยังคงไว้ซึ่งความแข็งแรงจะเพิ่มประสิทธิภาพของขั้ว จะส่งผลต่อการเพิ่มความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสังกะสีในระหว่างการชาร์จได้ อีกทั้งการเติมวัสดุมีรูพรุนอาจช่วยปรับปรุงการกระจายของตัวของสังกะสีหากมีการใช้ซ้ำๆ และลดการเกิดเดนไดรต์ในขั้ว ซึ่งจะเกิดผลดีต่อประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าให้กับขั้วอิเล็กโทรดและเพิ่มอายุการใช้งานของขั้วอิเล็กโทรด

ขั้วที่พัฒนาขึ้นโดยมีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสานนี้ นอกจากจะนำไปใช้แทนขั้วแอโนดของสังกะสีในระบบแบตเตอรี่ที่ใช้อัลคาไลน์อิเล็กโทรไลต์แล้ว ยังสามารถนำไปใช้ในกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าได้ ซึ่งพบว่าวัสดุคาร์บอนที่ใช้มีส่วนช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการ OER จึงควรมีการต่อยอดพัฒนาขั้วที่นำไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้น โดยอาจจะใช้เทคนิคการขึ้นรูปโดย electrophoretic deposition เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไฮโดรเจน

6.2 ข้อเสนอแนะเพื่อการปรับปรุงการทำวิจัย

การศึกษานี้ได้ทำการทดสอบ CV ของขั้วที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสาน ซึ่งพบปัญหาและอุปสรรคในการทดสอบ คือ ความเปราะของวัสดุจีโอโพลิเมอร์ และลักษณะการไม่นำไฟฟ้า ทำให้การพัฒนาขั้วสังกะสีแอโนดใช้เวลานาน จึงควรมีการแก้ไขขั้นตอนในการขึ้นรูปขั้วให้เหมาะสม และอาจจะมีการนำวัสดุเชื่อมประสานชนิดอื่นมาใช้ร่วม เพื่อให้วัสดุมีความเหมาะสมในการนำไปใช้ทดสอบ และพัฒนางานวิจัยต่อไป

7. เอกสารอ้างอิง

- [1] J. Davidovits, Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions: Proceedings of the World Congress Geopolymer 2005. Geopolymer Institute, 2005.
- [2] T. Tho-In, V. Sata, K. Boonserm, and P. Chindaprasirt, "Compressive strength and microstructure analysis of geopolymer paste using waste glass powder and fly ash," J. Clean. Prod., vol. 172, pp. 2892–2898, 2018.
- [3] T. Bakharev, "Resistance of geopolymer materials to acid attack," Cem. Concr. Res., vol. 35 (4), pp. 658–670, 2005.

- [4] P. Chindaprasirt, T. Chareerat, and V. Sirivivatnanon, "Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 29 (3), pp. 224–229, 2007.
- [5] S. Hanjitsuwan, P. Chindaprasirt, and K. Pimraksa, "Electrical conductivity and dielectric property of fly ash geopolymer pastes," *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 18 (1), pp. 94–99, 2011.
- [6] R. Pouhet and M. Cyr, "Carbonation in the pore solution of metakaolin-based geopolymer," *Cem. Concr. Res.*, vol. 88, pp. 227–235, 2016.
- [7] R. R. Lloyd, J. L. Provis, and J. S. J. van Deventer, "Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 9 (40), pp. 1386–1392, 2010.
- [8] Q. Meng and D. D. L. Chung, "Battery in the form of a cement-matrix composite," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, (10), pp. 829–839, 2010.
- [9] Zaki Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control 1st Edition*. Butterworth-Heinemann..
- [10] Y. Li and H. Dai, "Recent advances in zinc–air batteries," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43 (15), pp. 5257–5275, 2014
- [11] M. Cai and S.-M. Park, "Spectroelectrochemical Studies on Dissolution and Passivation of Zinc Electrodes in Alkaline Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143 (7), pp. 2125–2131, 1996.
- [12] F. W. T. Goh, Z. Liu, T.S.A. Hor, J. Zhang, X. Ge, Y. Zong, A. Yu and W. Khoo, "A Near-Neutral Chloride Electrolyte for Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161 (14), pp. A2080–A2086, 2014.
- [13] S. Liang, L. Zhu, G. Gai, Y. Yao, J. Huang, X. Ji, X. Zhou, D. Zhang and P. Zhang "Synthesis of morphology-controlled ZnO microstructures via a microwave-assisted hydrothermal method and their gas-sensing property," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21 (4), pp. 1335–1342, 2014.
- [14] A. R. Mainar, L. C. Colmenares, J. A. Blázquez, and I. Urdampilleta, "A brief overview of secondary zinc anode development: The key of improving zinc-based energy storage systems," *Int. J. Energy Res.*, 2018 (Article in pressed)
- [15] วิมลวรรณ พลรักษา, ชัยภัทร เครือหงส์, วิรัตน์ เจริญบุญ, and แก้วตา เจตศรีสุภาพ, "การศึกษาทางไฟฟ้าเคมีของสังกะสีแอโนดที่มีอีพอกซีโพลีเมอร์เป็นวัสดุเชื่อมประสาน," *วิศวกรรมสาร*, vol. 34 (4), pp. 37–41.
- [16] P. Payakaniti, S. Pinitsoontorn, P. Thongbai, V. Amornkitbamrung, and P. Chindaprasirt, "Electrical conductivity and compressive strength of carbon fiber

- reinforced fly ash geopolymeric composites,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 135, pp. 164–176, 2017.
- [17] H. Tao, X. Tong, L. Gan, S. Zhang, X. Zhang, and X. Liu, “Effect of adding various carbon additives to porous zinc anode in rechargeable hybrid aqueous battery,” *J. Alloys Compd.*, vol. 658, Supplement C, pp. 119–124, 2016.
- [18] K. Somna, C. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanukul, and P. Chindaprasirt, “NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature,” *Fuel*, vol. 90 (6), pp. 2118–2124, 2011.
- [19] Y. W. Hsu, C. C. Wu, S.-M. Wu, and C. C. Su, “Synthesis and Properties of Carbon Nanotube-Grafted Silica Nanoarchitecture-Reinforced Poly(Lactic Acid),” *Materials*, vol. 10 (7), p. 829, 2017.
- [20] K. Zhang, Y. Zhang, and S. Wang, “Enhancing thermoelectric properties of organic composites through hierarchical nanostructures,” *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 3448, 2013.
- [21] “Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr. - PubMed - NCBI.” [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26023878>. [Accessed: 03-Aug-2018].
- [22] J. T. N. Knijnenburg, F. M. Hilty, F. Krumeich, M. B. Zimmermann, and S. E. Pratsinis, “Multimineral nutritional supplements in a nano-CaO matrix,” *J. Mater. Res.*, vol. 28 (8), pp. 1129–1138, 2013.
- [23] H. Li, C. Xu, C. Han, Y. Chen, C. Wei, B. Li and F. Kang, “Enhancement on Cycle Performance of Zn Anodes by Activated Carbon Modification for Neutral Rechargeable Zinc Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162 (8), pp. A1439–A1444, 2015.
- [24] F. M. Sapountzi, J. M. Gracia, C. J. (Kees-J) Weststrate, H. O. A. Fredriksson, and J. W. (Hans) Niemantsverdriet, “Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 58, pp. 1–35, 2017.
- [25] N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, and H. M. Chen, “Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46 (2), pp. 337–365, 2017.
- [26] X. Liu, Z. Chang, L. Luo, T. Xu, X. Lei, J. Liu and X. Sun, “Hierarchical Zn_xCo_{3-x}O₄ Nanoarrays with High Activity for Electrocatalytic Oxygen Evolution,” *ACS. Chem. Mater.*, 2018 (Article in press)
- [27] F. J. Pérez-Alonso, C. Adán, S. Rojas, M. A. Peña, and J. L. G. Fierro, “Ni/Fe electrodes prepared by electrodeposition method over different substrates for

- oxygen evolution reaction in alkaline medium,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39 (10), pp. 5204–5212, 2014.
- [28] E. Fabbri, A. Haberer, K. Waltar, R. Kötter, and T. J. Schmidt, “Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4 (11), pp. 3800–3821, 2014.
- [29] S. Seetharaman, R. Balaji, K. Ramya, K. S. Dhathathreyan, and M. Velan, “Electrochemical behaviour of nickel-based electrodes for oxygen evolution reaction in alkaline water electrolysis,” *Ionics*, vol. 20 (5), pp. 713–720, 2014.
- [30] P. K. Dubey, A. S. K. Sinha, S. Talapatra, N. Koratkar, P. M. Ajayan, and O. N. Srivastava, “Hydrogen generation by water electrolysis using carbon nanotube anode,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35 (9), pp. 3945–3950, 2010.
- [31] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, and T. F. Jaramillo, “Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135 (45), pp. 16977–16987, 2013.

เอกสารแนบหมายเลข 3

ผลลัพธ์ที่ได้จากโครงการ (Output)

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า) หรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาโครงการ
1. สิ่งพิมพ์ หรือสื่อทั่วไป
✓ จัดประชุม/อบรม

จะมีการจัดแสดงผลการศึกษาในรูปแบบโปสเตอร์ในโครงการประชุมวิชาการนำเสนอผลงานวิจัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น ปีงบประมาณ 2561 ในวันที่ 3 สิงหาคม 2561 ณ ราชาวดี รีสอร์ท แอนด์ โฮเทล จังหวัดขอนแก่น ให้แก่นักศึกษา นักวิจัยและผู้เกี่ยวข้อง เรื่อง An electrochemical investigation of zincate formation during oxidation and reduction of zinc in alkaline and neutral electrolyte

และการบรรยายในโครงการประชุมวิชาการนำเสนอผลงานวิจัย CLEAR 2018 ณ Hong Kong Polytechnic University สาธารณรัฐประชาชนจีน ระหว่างวันที่ 16-19 สิงหาคม 2561 ให้แก่นักวิจัยนานาชาติ เรื่อง Electrochemical properties of rechargeable zinc anode and the effects of carbon materials

2. สิ่งพิมพ์ทางวิชาการ (วารสาร, การประชุม ให้ระบุรายละเอียดแบบการเขียน เอกสารอ้างอิง เพื่อการค้นหาคำควรประกอบด้วยชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง แหล่งพิมพ์ ปี พ.ศ. (ค.ศ.) ฉบับที่ หน้า)

Sawitta Triamthaisong, Chaiyaput Kruehong, Wirat Jarernboon, Vittaya Amornkitbamrung, Prinya Chindapasirt, Kaewta Jetsrisuparb (2018). Development of composite electrodes containing geopolymer binder for electrochemical applications, Journal of Engineering Science and Technology, Accepted on July 10, 2018.

Nontipa Supanchaiyamat, Kaewta Jetsrisuparb, Jesper T Knijnenburg, Daniel C Tsang, Andrew John Hunt (xxxx). Lignin-based materials for adsorption: current trend, perspectives and opportunities, Bioresource Technology, Submitted on June 30, 2018

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ด้านวิชาการ

มีการต่อยอดงานวิจัย และผลิตนักวิจัยรุ่นใหม่จากนักศึกษาระดับ ป.ตรี และ ป.โท รวมทั้งนำองค์ความรู้ที่ได้ไปเผยแพร่ในวิชา Hydrogen power and fuel cell technology

เอกสารปกปิด ห้ามเผยแพร่ก่อนได้รับอนุญาต

เอกสารแนบหมายเลข 4

แบบสรุปปิดโครงการวิจัย (จัดทำแยกต่างหากจากรายงานฉบับสมบูรณ์)สัญญาเลขที่ MRG 5980219 ชื่อโครงการ Zn/MnO₂ แบตเตอรี่ที่ทำโดยจีโอโพลิเมอร์

หัวหน้าโครงการ ดร.ดร.แก้วตา เจตศรีสุภาพ หน่วยงาน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

โทรศัพท์ 0956611805 โทรสาร - อีเมล kaewta@kku.ac.th

สถานะผลงาน ☐ ปกปิด ☒ ไม่ปกปิด**ความสำคัญ / ความเป็นมา**

เนื่องจากปัญหาสถานะโลกร้อนและกระแสการอนุรักษ์พลังงาน ทำให้มีการนำวัสดุทดแทนปูนซีเมนต์มาใช้ในอุตสาหกรรมคอนกรีตเพิ่มมากขึ้น กระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ด้วยเทคโนโลยีที่มีในปัจจุบันก่อให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณมากถึง 0.5 ตัน ในทุกๆ 1 ตันของน้ำหนักปูนซีเมนต์ที่ผลิตขึ้นซึ่งเป็นสาเหตุของปรากฏการณ์เรือนกระจก ดังนั้นเพื่อลดผลกระทบดังกล่าวจึงนำวัสดุจีโอโพลิเมอร์มาทดแทนปูนซีเมนต์ในปัจจุบัน ในกระบวนการสังเคราะห์จีโอโพลิเมอร์จะใช้แอลคาไลน์เป็นตัวกระตุ้นวัสดุปอลิโซลานทำให้เกิดเป็นอะลูมิโนซิลิเกตเจลซึ่งมีคุณสมบัติในการเชื่อมประสาน และภายในรูพรุนของจีโอโพลิเมอร์จะมีโมเลกุลของน้ำและสารละลายไฮดรอกไซด์บรรจุอยู่ ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าและนำไอออนได้ งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาความเป็นไปได้โดยการนำจีโอโพลิเมอร์มาทดแทนการใช้ซีเมนต์เพื่อเป็นวัสดุส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้าในเซลล์ไฟฟ้าเคมี ข้อดีของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้วัสดุก่อสร้าง เช่น ซีเมนต์หรือจีโอโพลิเมอร์เป็นเป็นส่วนประกอบหลักของทั้งขั้วแอโนด แคโทด และอิเล็กโทรไลต์นั้นจะมีลักษณะผสมกันทั้งหมดทำให้ไม่เกิดการรั่วไหลเหมือนเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีสถานะเป็นของเหลว อีกทั้งยังสามารถออกแบบรูปร่างของเซลล์ไฟฟ้าเคมีได้ตามความต้องการของผู้ใช้ สามารถพัฒนาเป็นแบตเตอรี่แบบพกพาได้หรือแบบติดตั้งได้

ในปัจจุบันมีการนำเซลล์ไฟฟ้าเคมีประเภทแบตเตอรี่ชนิดลิเทียม-ไอออนมาใช้อย่างแพร่หลายเพื่อเก็บพลังงาน เนื่องจากค่าพลังงานต่อน้ำหนักแบตเตอรี่สูง สามารถใช้ได้นานเป็นพันชั่วโมงและความสามารถในการรีชาร์จเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้ แต่อย่างไรก็ตามแบตเตอรี่ชนิดลิเทียม-ไอออน มีปัญหาในเรื่องประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ที่มีอัตราการจ่ายกระแสยังไม่สูง รวมถึงปัญหาเรื่องความปลอดภัยจากตัวลิเทียมและปริมาณลิเทียมซึ่งมีจำกัด การเก็บกักพลังงานในรูปแบบอื่นจึงมีความจำเป็น แบตเตอรี่สังกะสี/แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn/MnO₂ battery) จึงจัดเป็นทางเลือกที่น่าสนใจเนื่องจากสังกะสีที่ใช้เป็นวัสดุในขั้วแอโนดในแบตเตอรี่เนื่องจากราคาถูก ความปลอดภัย และปริมาณที่มีค่อนข้างมาก นอกจากแบตเตอรี่สังกะสี/แมงกานีสไดออกไซด์ (Zn/MnO₂ battery) อีกหนึ่งทางเลือกที่น่าสนใจคือการเก็บพลังงานในรูปไฮโดรเจนโดยกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า จุดประสงค์ของงานวิจัยคือการหาความเป็นไปได้ของขั้วที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสานเพื่อใช้ในกระบวนการเก็บพลังงานทางไฟฟ้าเคมีทั้งในรูปขั้วสังกะสีแอโนด และขั้วแอโนดที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากการแยกน้ำ

วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อพัฒนาแบตเตอรี่อัลคาไลน์ต้นแบบที่ใช้จีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสาน
2. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ที่ทำจากจีโอโพลิเมอร์

หมายเหตุ มีการเปลี่ยนแปลงวัตถุประสงค์ในข้อที่ 2 จากการศึกษาศักยภาพของแบตเตอรี่ที่ทำจากจีโอโพลิเมอร์ เนื่องจากการขึ้นรูปและศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วสังกะสีที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสาน พบว่าความแข็งแรงของขั้วและความสามารถในการเป็นขั้วไฟฟ้าขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของขั้วเป็นสำคัญ เป็นต้นว่าส่วนประกอบของเกลือต่อสารละลายต่างและปริมาณผงสังกะสี โดยความท้าทายในงานวิจัยเกิดจากธรรมชาติของวัสดุจีโอโพลิเมอร์ที่มีความต้านทานไฟฟ้าสูง ปริมาณจีโอโพลิเมอร์ที่น้อยเกินไปทำให้ขั้วไม่แข็งแรง แต่หากมากเกินไปก็จะทำให้ขั้วนั้นไม่นำไฟฟ้า ทำให้ขาดคุณสมบัติของขั้วแบตเตอรี่ ส่งผลให้การวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมีไม่แสดงผลการเกิดปฏิกิริยาของสังกะสี จึงทำให้ไม่สามารถดำเนินการวิจัยดังที่ได้วางแผนไว้และจำเป็นต้องเปลี่ยนแนวทางการวิจัยโดยมุ่งเน้นเฉพาะการทำขั้วแอโนดที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสานเพื่อใช้ในกระบวนการเก็บพลังงานทางไฟฟ้าเคมีทั้งในรูปขั้วสังกะสีแอโนด และขั้วแอโนดที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า ซึ่งยังคงมีความสืบเนื่องกับข้อมูลที่ได้จากผลการวิจัย แผนการศึกษาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ที่ทำจากจีโอโพลิเมอร์

ผลการวิจัย (สั้น ๆ ที่บ่งชี้ประเด็นข้อค้นพบ กระบวนการ ผลผลิต และการเรียนรู้)

1. การศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแผ่นสังกะสีในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกลางและเป็นเบส

จากการศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีโดยใช้เทคนิค Cyclic voltammetry ของแผ่นสังกะสีภายใต้สภาวะความเป็นกรดที่ต่างกัน พบว่าการเกิดออกซิเดชันของแผ่นสังกะสีจะสูงที่สภาวะความเป็นกรดต่ำ (6 M KOH) และจะเกิดลดลงที่ความเป็นกรดน้อย (1 M KOH) เนื่องจากผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้เกิดชั้นฟิล์ม ZnO ที่ช่วยลดการกัดกร่อนของสังกะสีซึ่งอาจช่วยลดการเกิด self discharge ในแบตเตอรี่ได้ เมื่อลดความเป็นกรดลง พบว่าการเกิดออกซิเดชันในสารละลายเกลือเกิดชั้นที่ความต่างศักย์สูงกว่าในสารละลายต่าง ซึ่งจะส่งผลให้ความต่างศักย์ของเซลล์แบตเตอรี่ต่ำ สภาวะความเป็นกรดที่ไม่มาก (1 M KOH) จึงน่าจะเหมาะสมต่อการนำไปใช้

2. การเกิดรีดักชันของแผ่นสังกะสี

2.1 ปริมาณการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแผ่นสังกะสีขึ้นอยู่กับอัตราการแพร่ของไอออนสังกะสีสู่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ จากการทดลอง cyclic voltammetry โดยการสแกนย้อนกลับ พบว่าเมื่อใช้อัตราการสแกน (scan rate) สูงการเกิดปฏิกิริยารีดักชันก็มากขึ้น อาจอธิบายได้ว่าผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันยังอยู่ใกล้ขั้วสังกะสี ทำให้เมื่อทำการสแกนย้อนกลับไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในบริเวณใกล้ขั้วสามารถกลับไปเกาะบนขั้วได้ดียิ่งขึ้น การทดลองนี้อาจนำไปประยุกต์ต่อเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของขั้วโดยการเติมวัสดุดูดซับไอออนเพื่อจำกัดการแพร่ของผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน เพื่อควบคุมการเกิดปฏิกิริยารีดักชันและทำให้การเกิดรีดักชันเกิดได้อย่างเป็นระเบียบ และอาจจะสามารถต่อยอดไปเพื่อลดการเกิดเดนไดรต์ในขั้วสังกะสี

2.2 จากการศึกษากการสแกนย้อนกลับยังพบว่า นอกจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสังกะสีแล้ว สังกะสีนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในระหว่างการสแกนย้อนกลับได้ด้วย เนื่องจากชั้นฟิล์ม ZnO ละลาย ทำให้พื้นผิวของสังกะสีที่อยู่ภายใต้ฟิล์มเกิดการออกซิเดชันขึ้น หากพิจารณาพบว่ากระบวนการสแกนย้อนกลับในการทดลอง cyclic voltammetry เป็นการจำลองการชาร์จแบตเตอรี่ แสดงว่าระหว่างการชาร์จแบตเตอรี่จะเกิดการกัดกร่อนของขั้วที่ไม่ส่งผลให้เกิดงาน จึงเป็นข้อจำกัดของแบตเตอรี่แบบ rechargeable

3. การศึกษาผลของสัดส่วนสังกะสีต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วสังกะสีแอโนดที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสาน

จากการขึ้นรูปขั้วสังกะสีโดยมีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสาน พบว่าขั้วสังกะสีที่พัฒนาขึ้นไม่แสดงการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของสังกะสี ซึ่งอาจจะเนื่องมาจากความต้านทานของจีโอโพลิเมอร์ที่สูง ปริมาณสัดส่วนจีโอโพลิเมอร์ในขั้วจึงมีความสำคัญ หากมีจีโอโพลิเมอร์ในปริมาณที่มากเกินไปก็จะยิ่งเพิ่มความต้านทานของขั้ว แต่หากน้อยเกินไปก็จะส่งผลให้ขั้วไม่แข็งแรง การเพิ่มสัดส่วนของสังกะสีจึงเป็นทางเลือกที่ใช้เพื่อลดความต้านทาน อย่างไรก็ตามการเพิ่มสัดส่วนสังกะสีในขั้วกลับไม่พบความแตกต่าง อาจจะเป็นเพราะธรรมชาติของสังกะสีที่เพียงแค่สัมผัสอากาศก็จะเกิด ZnO ซึ่งเป็นฉนวน ทำให้การเพิ่มสัดส่วนของสังกะสีในขั้วไม่น่าจะช่วยลดความต้านทานได้มากนัก การเพิ่มสัดส่วนวัสดุคาร์บอนเพื่อนำไฟฟ้าและการบีบอัดทำให้ขั้วมีเครือข่ายอิเล็กตรอน และสามารถแสดงการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของสังกะสีได้

4. การศึกษาผลกราฟิต์และท่อคาร์บอนนาโนต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วสังกะสีแอโนดที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสาน

ขั้วสังกะสีที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสานไม่เหมาะสมกับการนำมาใช้เป็นขั้วแบตเตอรี่เนื่องจากความต้านทานสูง แต่กลับพบว่าองค์ประกอบในขั้วทำให้อัตราการเกิดออกซิเจน (oxygen evolution reaction, OER) จากสารละลายอัลคาไลน์เป็นออกซิเจนในกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า (alkaline water electrolysis) เปลี่ยนแปลง

การผลิตไฮโดรเจนโดยการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อย คือ ปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction, HER) และปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจน (OER) ซึ่งกระบวนการ OER นี้เป็นปฏิกิริยาที่เกิดช้าที่สุด จึงเป็นขั้นกำหนดอัตรา (rate determining step) การเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (electrocatalyst) เพื่อลด overpotential ของ OER จึงมีความจำเป็นและทำให้การผลิตไฮโดรเจนมีประสิทธิภาพ

ผลจากการศึกษาพบว่านิกเกิลโพลิเมอร์ที่นำมาใช้เป็นแผ่นนำกระแสของขั้วจีโอโพลิเมอร์นั้นมีความสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ดีสำหรับปฏิกิริยา OER และการเติมท่อคาร์บอนนาโนที่เป็นสารเติมแต่งในขั้วที่มีจีโอโพลิเมอร์เชื่อมประสานนั้นช่วยลด overpotential ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารละลายอัลคาไลน์ที่ความหนาแน่นกระแส (current density) เท่ากับ 10

mA/cm² ได้ เมื่อเปรียบเทียบกับขั้วที่มีกราฟต์เติมแต่งพบว่าค่า overpotential ของขั้วที่มีกราฟต์เติมแต่งสูงกว่าขั้วที่มีท่อคาร์บอนนาโน นอกจากท่อคาร์บอนนาโนจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา OER ร่วมกับนิเกิลโฟมที่ดีแล้ว การนำไฟฟ้าที่สูงและการกระจายของท่อคาร์บอนนาโนในเมทริกซ์จีโอโพลิเมอร์ดีกว่ากราฟต์อาจส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา OER ในสารละลายอัลคาไลน์มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น ผลการทดลองที่ได้นี้เป็นแนวทางการพัฒนาขั้วแอโนดที่มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น

คำสืบค้น (Keywords)

จีโอโพลิเมอร์ ท่อคาร์บอนนาโน การแยกน้ำด้วยไฟฟ้า แบตเตอรี่ Zn/MnO₂

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ (ดูคำจำกัดความ และตัวอย่างด้านหลังแบบฟอร์ม)

☐ ด้านนโยบาย โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง).....

มีการนำไปใช้อย่างไร

☐ ด้านสาธารณะ โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

มีการนำไปใช้อย่างไร

☐ ด้านชุมชนและพื้นที่ โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง) เกษตรกรไร่อ้อย จ.ขอนแก่น

มีการนำไปใช้อย่างไร

☐ ด้านพาณิชย์ โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

มีการนำไปใช้อย่างไร

✓ ด้านวิชาการ โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

มีการนำไปใช้อย่างไร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

มีการต่อยอดงานวิจัยและพัฒนานักวิจัยในระดับ ป. ตรี และโท เพื่อสร้างนวัตกรรมและเทคโนโลยีการเก็บกักพลังงาน และการนำผลงานวิจัยตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ นอกจากนี้ยังมีการนำองค์ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยไปพัฒนาการสอนในระดับ ป. ตรี และโท เพื่อให้มีประสิทธิภาพและทันสมัยมากขึ้น

☐ ยังไม่มีการนำไปใช้ (โปรดกรอกในกรอบถัดไป)

(กรณีที่ยังไม่มีการใช้ประโยชน์) ผลงานวิจัยมีศักยภาพในการนำไปใช้ประโยชน์

☐ ด้านนโยบาย ☐ ด้านสาธารณะ ☐ ด้านชุมชนและพื้นที่ ☐ ด้านพาณิชย์ ☐ ด้านวิชาการ

ข้อเสนอแนะเพื่อให้ผลงานถูกนำไปใช้ประโยชน์

การเผยแพร่/ประชาสัมพันธ์ (กรุณาให้รายละเอียด พร้อมแนบหลักฐาน)

3. สิ่งพิมพ์ หรือสื่อทั่วไป

☐ หนังสือพิมพ์ ☐ วารสาร ☐ โทรทัศน์ ☐ วิทยุ ☐ เว็บไซต์ ☐ คู่มือ/แผ่นพับ ✓ จัดประชุม/อบรม ☐ อื่น ๆ

ๆ

จะมีการจัดแสดงผลการศึกษาในรูปแบบโปสเตอร์ในโครงการประชุมวิชาการนำเสนอผลงานวิจัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น ปีงบประมาณ 2561 ในวันที่ 3 สิงหาคม 2561 ณ ราชวาทิ รีสอร์ท แอนด์ โฮเทล จังหวัดขอนแก่น ให้แก่นักศึกษา นักวิจัยและ

ผู้เกี่ยวข้อง เรื่อง An electrochemical investigation of zincate formation during oxidation and reduction of zinc in alkaline and neutral electrolyte

และการบรรยายในโครงการประชุมวิชาการนำเสนอผลงานวิจัย CLEAR 2018 ณ Hong Kong Polytechnic University สาธารณรัฐประชาชนจีน ระหว่างวันที่ 16-19 สิงหาคม 2561 ให้แก่นักวิจัยนานาชาติ เรื่อง Electrochemical properties of rechargeable zinc anode and the effects of carbon materials

4. สิ่งพิมพ์ทางวิชาการ (วารสาร, การประชุม ให้ระบุรายละเอียดแบบการเขียนเอกสารอ้างอิง เพื่อการค้นหาซึ่งควรประกอบด้วย ชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง แหล่งพิมพ์ ปี พ.ศ. (ค.ศ.) ฉบับที่ หน้า)

Sawitta Triamthaisong, Chaiyaput Kruehong, Wirat Jarernboon, Vittaya Amornkitbamrung, Prinya Chindaprasirt, **Kaewta Jetsrisuparb (2018)**. Development of composite electrodes containing geopolymer binder for electrochemical applications, *Journal of Engineering Science and Technology*, Accepted on July 10, 2018.

Nontipa Supanchaiyamat, **Kaewta Jetsrisuparb**, Jesper T Knijnenburg, Daniel C Tsang, Andrew John Hunt (xxxx). Lignin-based materials for adsorption: current trend, perspectives and opportunities, *Bioresource Technology*, Submitted on June 30, 2018

ภาคผนวก



Tuesday, July 10, 2018

Letter of Acceptance

To Whom It May Concern:

This is to certify that

Sawitta Triamthaisong, Chaiyaput Kruehong, Wirat Jarernboon,
Vittaya Amornkitbamrung, Prinya Chindaprasirt, Kaewta Jetsrisuparb

have submitted the paper entitled

*DEVELOPMENT OF COMPOSITE ELECTRODES
CONTAINING GEOPOLYMER BINDER FOR ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS*

The paper has been reviewed and accepted for publication in

Volume 13, Issue 10 (October 2018).

Best regards

Dr. Abdulkareem Sh. Mahdi Al-Obaidi, CEng MIMechE
Executive Editor, Journal of Engineering Science & Technology
<http://jestec.taylors.edu.my/>

DEVELOPMENT OF COMPOSITE ELECTRODES CONTAINING GEOPOLYMER BINDER FOR ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS

SAWITTA TRIAMTHAISONG¹, CHAIYAPUT KRUEHONG¹, WIRAT JARERNBOON^{2,4},
VITTAYA AMORNKITBAMRUNG^{2,4}, PRINYA CHINDAPRASIRT^{3,5}, KAEWTA
JETSRI SUPARB^{1,5,*}

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,

²Department of Physics, Faculty of Science,

³Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering,

⁴Integrated Nanotechnology Research Center,

⁵Sustainable Infrastructure Research and Development Center,

Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand

*Corresponding Author: kaewta@kku.ac.th

Abstract

The requirements for electrode materials are high electronic conductivity, fast kinetics, high mechanical stability, and high chemical stability under oxidative and reductive environment. In this work, composite electrodes have been prepared containing geopolymer (made from fly ash (FA)), zinc, and multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) or graphite deposited on a nickel foam with different compositions (FA:Zn:MWCNT or FA:Zn:Graphite, mass ratio = 12:6:1 or 6:6:1). While the commercial zinc plate demonstrated clear oxidation and reduction reactions during cyclic voltammetry, no electrochemical reactions of zinc were observed with the composite electrodes. The composite electrodes suffered from high resistance, which could not be overcome even with reduced geopolymer content. The FE-SEM images indicated that the composite electrodes containing MWCNT were better dispersed than those containing graphite. Moreover, the composite electrode containing FA:Zn:MWCNT = 6:6:1 showed a lower overpotential for oxygen evolution reaction (OER) compared to those with FA:Zn:Graphite at the same mass ratio. The surface morphology, homogeneity and chemical compositions lead to the change of the electrocatalyst activity towards OER. The electrode containing MWCNT may be attractive as anode for alkaline water electrolysis for hydrogen production. Further experiments should focus on optimization of the electrode composition to enhance its conductivity, activity and stability.

Keywords: Geopolymer binder, Zinc electrode, Cyclic voltammetry, Oxygen evolution reaction.

1. Introduction

Nowadays, the demand for safe, environmentally friendly, robust and reliable energy storage is continuously increasing due to the growing needs of renewable power generation to replace the use of depleting fossil fuels [1]. Although the technology of lithium ion batteries is well established in mobile and stationary applications, lithium has a limited reserve and a high future demand has been forecasted [2]. From an industrial viewpoint, zinc batteries are of particular interest since these represent a safe, environmentally friendly, and potentially cost-effective alternative to the state-of-the-art lithium ion batteries [3, 4].

Zinc as electrode material has been extensively studied [5-8] and electrically rechargeable zinc electrode based batteries are developing [4]. However, zinc dissolution at high pH leads to a high self-discharge rate, limiting its use in many electrochemical applications [9]. Zinc is also applied as an electrocatalyst for the production of hydrogen by water splitting. Incorporation of zinc into the metal oxide catalyst shows an enhancement of the reactivity of oxygen evolution reaction (OER) in alkaline electrolyzers [10, 11].

Electrodes can be produced in various sizes and shapes according to the applications. To ensure fast reaction kinetics, the active surface area is commonly enlarged by using (nano)powders. Binders are usually added to hold the electrode materials together and offer mechanical stability to the electrode. In addition, binders should facilitate electron and ion transfer to assist electrochemical reactions. Polymer materials such as PVDF, PVA, PTFE are commonly used as binders [3] due to their high chemical resistance, but their electronic insulation property leads to high electrode resistance. Alternatively, construction materials such as cement have been used for their high strength and the high alkalinity in the pore solution may aid the ion transport [12]. Yet, the production of cement is energy-intensive and cement industry is estimated to produce at least 5-7% of the CO₂ emission [13]. Geopolymer is seen as a potential alternative to cement [14]. During geopolymerization, dissolution of aluminosilicate with alkaline solution takes place leading to a network of geopolymer. The physical structure of geopolymer is mostly amorphous gel with a small amount of crystalline zeolite formed during geopolymerization [15]. It has the strength comparable to the cement counterpart and can be produced from waste. In addition, the presence of the alkaline pore solution of the geopolymer can serve as an electrolyte (pH typically higher than 10) [16, 17]. Moreover, geopolymer possesses reasonable electrical conductivity of 1.5×10^{-6} S/cm at room temperature [18]. Therefore, geopolymer could be regarded as a potential binder for electrodes.

Carbonaceous materials such as graphite, acetylene black and carbon nanotubes are commonly used as additives to improve the electronic properties of materials [19, 20]. Incorporation of carbon nanotubes in geopolymer has proven to reduce the absolute value of impedance and feasibly increase the electron conductivity of the geopolymer [21].

The aim of this study was to investigate the potential use of geopolymer binder for zinc-based electrodes in electrochemical applications. Composite electrodes containing zinc, carbonaceous materials (MWCNT and graphite) and different geopolymer contents were prepared. The morphology and chemical composition of the composite electrodes were characterized by FE-SEM/EDX and XRD analyses and their electrochemical behaviour in 1 M KOH were studied by cyclic voltammetry (CV). The result indicated that although zinc is distributed throughout the matrix, the high resistance of geopolymer may inhibit the formation of electronic percolation. The electrochemical behaviour of zinc was not observed, therefore the prepared electrodes may not be suitable for zinc anode battery. Nevertheless, the composite electrodes showed lower overpotential for the OER than that of zinc. The electrocatalyst activity of the electrode composites for OER is largely affected by the electrode composition. Such electrodes may find use as anode in alkaline water electrolysis for hydrogen production.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Class F fly ash (FA) from Mae Moh Power Plant in Lampang province, Thailand was used as aluminosilicate source for geopolymer binder. The chemical composition of the fly ash has been reported previously [22]. Sodium hydroxide (NaOH, 85% purity, ACI Labscan Limited, Thailand), sodium silicate (Na₂SiO₃, solution containing 12.0-12.8% Na₂O and 28.5-30.5% SiO₂, Wee-rin Chemical Limited Partnership, Thailand), zinc powder (99.9% purity, Ajax Finechem, Auckland, New Zealand) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT, >90% purity, 10 nm diameter, Nano generation, Thailand) were used as received. Commercial zinc plate (tested area 2 cm²) was used as control

experiment in cyclic voltammetry. The purity of the zinc plate is 99.94% as determined by optical emission spectrometer (ARL 3460 OES, Thermo Fischer Scientific).

2.2. Preparation of Composite Electrodes

The composite electrodes were prepared in one-pot as shown schematically in Fig. 1. The fly ash (FA) was mixed with zinc powder and MWCNT or graphite with the mass ratio of FA:Zn:MWCNT or FA:Zn:Graphite = 12:6:1 and 6:6:1. The FA was activated using 1 M NaOH and Na_2SiO_3 solution with the ratio of 6:4 (v/v), respectively. The ratio of FA to liquid was 12:10 (m/v). The electrode components were added as follows: First, the FA was mixed with 1 M NaOH and Na_2SiO_3 solution with FA:NaOH: Na_2SiO_3 = 12:5:3 (m/v/v) using a ceramic pestle. The liquid solution was added dropwise to form a smooth paste for 10 minutes. Second, graphite or MWCNT was added into the paste and mixed with the rest of NaOH and Na_2SiO_3 solution for two minutes. Third, zinc powder was added to the slurry and the mixing continued for 5 minutes till the paste thickened. Next, the electrode paste was cast on a nickel foam current collector (2 cm long x 1 cm wide) and left to set at room temperature overnight. Finally, the electrodes were cured at 65°C in a closed plastic container in the presence of water for 3 hours. For geopolymer electrode, the same sequence of preparation was applied without the addition of zinc powder and carbonaceous materials. The final deposited area was 2 cm² (1 cm x 1 cm, two-sided).

2.3. Material Characterization

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were collected on a diffractometer (Model D8 Discover, Bruker AXS, Germany) using Cu K α radiation with $\lambda = 1.5418\text{\AA}$, 40 kV and 44 mA, at a scan range of 20°-65° at room temperature and scan speed of 1° per min. The morphology and compositions of the cross-sectional areas of various electrodes were studied using a field emission scanning electron microscope (FE-SEM, Carl Zeiss Auriga) at an acceleration voltage of 3 kV.

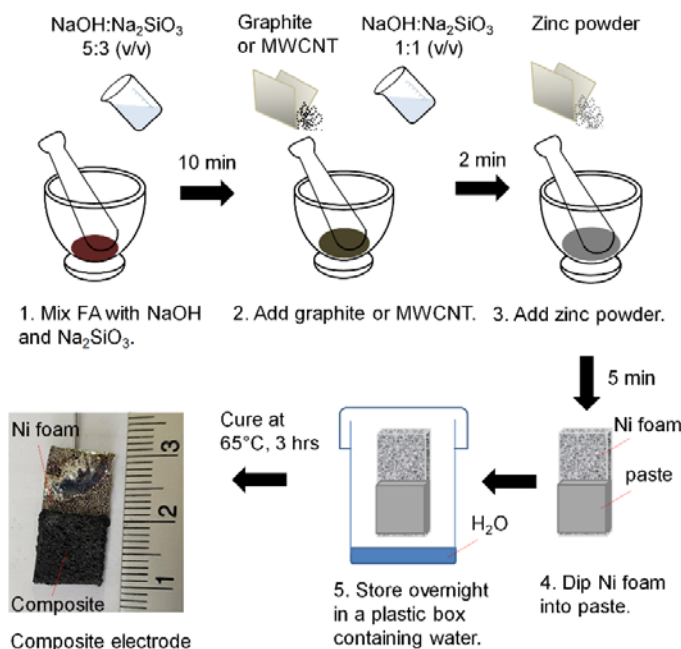


Fig. 1. Schematic representation of electrode preparation.

2.4. Electrochemical Characterization

Electrochemical characterization was carried out using a Gamry R600 potentiostat. Prior to the cyclic voltammetry (CV) experiments, the cell was conditioned under open circuit voltage (OCV) to ensure constant voltage for at least 10 minutes using a two-point-probe cell with a nickel foam counter electrode (CE) and a commercial zinc plate or composite electrodes with geopolymer binder as working electrode (WE). Prior to use, the zinc plate was polished with sandpaper, rinsed with ethanol and sonicated in ethanol for 15 minutes to remove grease and contaminations on its surface.

The CV experiments employed a three-point-probe cell with a zinc plate or electrode composite WE, an Ag/AgCl in saturated KCl reference electrode (RE), and a nickel foam CE (Fig. 2). A Luggin capillary filled with KCl salt bridge was placed in the electrolyte near to the working electrode surface to minimize errors caused by iR drop. The electrolyte was 1 M KOH solution. A nickel foam was used as counter electrode. All experiments were carried out at room temperature with the scan rate of 10 mV/s. The current density (A/cm^2) is reported to eliminate the effects of geometrical surface area. In this way, different electrode materials can be compared.

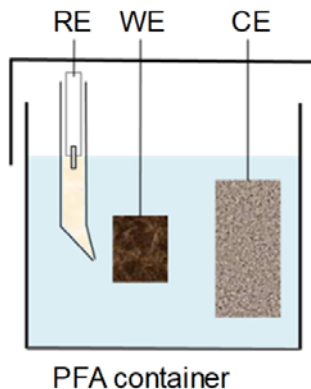


Fig. 2. Three-point probe configuration for cyclic voltammetry experiment with a nickel foam counter electrode (CE), Ag/AgCl in saturated KCl reference electrode (RE) and zinc plate or composite electrodes as working electrodes (WE). The electrolyte used in this study is 1 M KOH solution at room temperature.

3. Results and Discussion

To investigate the crystallinity and composition of zinc, graphite, MWCNT, geopolymer and the as-prepared electrodes, XRD analysis was carried out as shown in Fig. 3. The geopolymer was amorphous as indicated by the absence of any crystalline peaks [23]. The XRD pattern of MWCNT shows characteristic peaks for the plane (002) and (101) at $2\theta = 25^\circ$ and 43° , respectively, confirming the nanocrystalline hexagonal structure of MWCNT [24]. When the MWCNTs are incorporated in the electrode paste containing the ratio of FA:Zn:MWCNT = 12:6:1, these peaks are not detected in the XRD pattern because of the low intensity. For graphite, a sharp peak at $2\theta = 27^\circ$ relative to plane (002) is found, indicating a crystalline structure [25]. This characteristic graphite peak is clearly seen in the FA:Zn:Graphite sample. The diffraction pattern of zinc powder shows prominent peaks at $2\theta = 36^\circ$, 39° , 43° and 54° which can be ascribed to the (002), (100), (101) and (102) planes, respectively [26]. These characteristic diffraction peaks can also be found when zinc is incorporated in the electrode composites (samples FA:Zn:Graphite and FA:Zn:MWCNT). It is likely that the composites may contain trace amounts of ZnO as indicated by small peaks at $2\theta = 32^\circ$ and 34° [27]. ZnO could have been formed when zinc powder was exposed to the alkaline solution during electrode preparation. No other diffraction peaks were detected, indicating that no other crystalline species exist in the electrode composites.

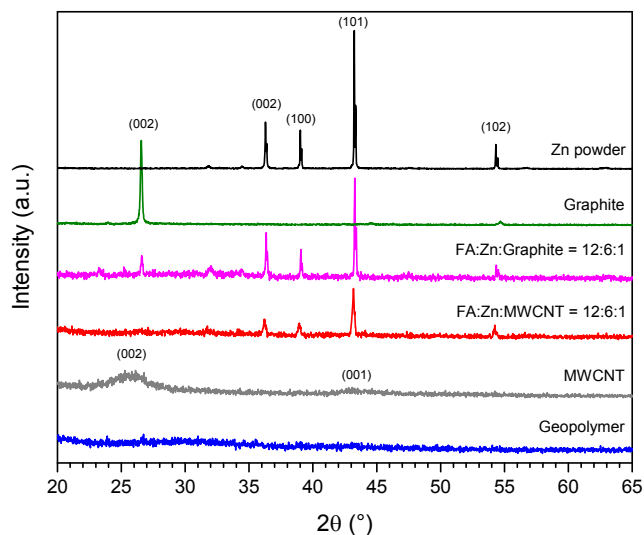


Fig. 3 XRD patterns of electrode composites containing ratios of FA:Zn:MWCNT and FA:Zn:Graphite = 12:6:1 compared to starting materials (geopolymer, MWCNT, graphite, and zinc powder). Peak intensities for graphite and Zn powder were scaled down 10 times for better comparison.

FE-SEM/EDX analyses were carried out to investigate the morphology and confirm the distribution of elements present in the composite electrodes. As depicted in Fig. 4(a), the cross-sectional surface of the electrode with FA:Zn:MWCNT = 12:6:1 appears rough and is covered with MWCNT bundles and products of the geopolymerization reaction. Few rod-like crystal structures of gypsum imbedded in the matrix can be observed. In addition, the original sphere shape of undissolved FA is still visible. With a decrease in geopolymer content (FA:Zn: MWCNT = 6:6:1) the MWCNT bundles are more dense and more agglomerated, likely because of the higher concentration (Fig. 4(b)). When MWCNT is replaced by micron-sized graphite, various crystal sizes of graphite particles coexist in the geopolymer matrix as well as undissolved FA (Fig. 4(c)). Since the viscosity of the electrode paste rises with decreasing geopolymer content, mixing is less effective, resulting in nonhomogeneous distribution of carbonaceous materials. A decrease in the geopolymer content leads to formation of graphite clusters (Fig. 4(d)). Thereby the utilization of graphite could be less effective and may eventually lower the conductivity. Although no specific structure is observed for zinc, the EDX analysis confirmed the presence of zinc and carbon throughout the matrix of each electrode composite (not shown). The insets symbolize the distribution of carbonaceous materials in the electrode matrix. The composite electrodes containing MWCNT (Figs. 4(a) and (b)) appear more homogeneous than those containing micron-sized graphite particles (Figs. 4(c) and (d)).

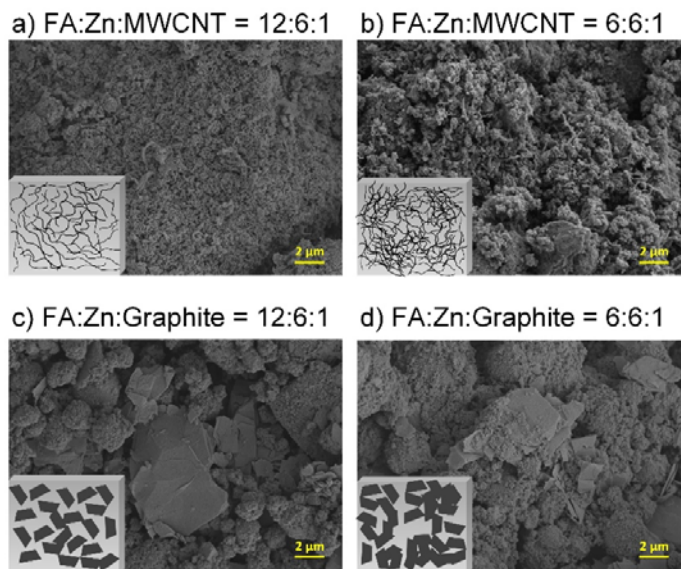


Fig. 4. Cross-sectional FE-SEM images of electrode composites containing FA:Zn:MWCNT with mass ratios of (a) 12:6:1 and (b) 6:6:1, and composites containing FA:Zn:Graphite with mass ratios of (c) 12:6:1 and (d) 6:6:1. Figure insets are schematic representations of carbonaceous materials (MWCNT and graphite) distribution in the composites.

Figure 5 shows the voltammograms obtained in 1 M KOH using a scan rate of 10 mV/s. During the anodic sweep of the commercial zinc plate, a zinc stripping loop from -1.43 to -0.9 V is observed, as a result of the oxidation of zinc that causes a positive current flow. The shape of this zinc stripping loop is quite similar to zinc oxidation in a solution containing 2.34 M NH_4Cl and 0.51 M ZnCl_2 solution [9]. In alkaline solution, oxidation of zinc leads to zinc dissolution to form zincate complex ions that dissolve in the alkaline electrolyte (Eq. (1-2)). Cai et al. [28] reported that oxidation of zinc in 1 M KOH shows two prominent anodic peaks according to formation of $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ and $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$. Once the concentration of zincate complex ions reaches saturation, a porous ZnO layer deposits on the zinc metal surface (Eq. (3)). This ZnO layer acts as an insulating layer as well as barrier for electrolyte diffusion, and eventually stops oxidation of zinc, causing dramatic current drop [28]. This behaviour is characteristic for passivation of zinc. In the last step of the anodic sweep, oxygen gas is formed by oxidation of hydroxide ions when the potential applied on the electrode is more than 1.1 V (Eq. (4)).



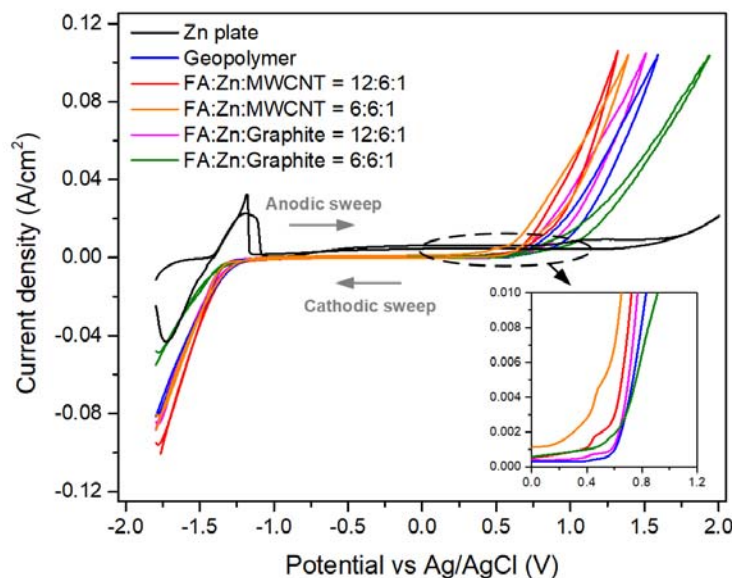


Fig. 5. Cyclic voltammograms of composite electrodes in 1 M KOH with a scan rate of 10 mV/s. The inset figure presents the overpotentials at 10 mA/ cm² measured during anodic sweep.

During the cathodic sweep, a second anodic peak is observed at -1.1 V, indicating that the insulating ZnO layer is dissolved in alkaline solution and removed from the surface. Zinc is then exposed to the electrolyte and oxidation can further take place. This emphasizes the difficulties of alkaline zinc batteries since dissolution of the passive film leads to capacity loss and shortens the battery lifetime [28]. Oxidation during the cathodic sweep, however, has not been observed in neutral electrolyte [9], implying that dissolution of oxidation products is higher in alkaline electrolyte than in neutral electrolyte.

The zinc reduction loop starts at -1.42 V. The amplitude of current generated in the cathodic loop is comparable to the sum of oxidation peaks. The difference could be due to the diffusion of zinc oxidation products away from the electrode. Thus the zinc plate is not fully rechargeable if the ions migrate away from the electrode. To improve the electrode lifetime and capacity, the electrode could be designed to restrict ion motion. Different methods have been applied, for example, incorporation of structured materials such as activated carbon [5] in the electrode to accommodate the ions during oxidation.

In the presence of geopolymer binder, the voltammograms of composite electrodes containing zinc and carbonaceous materials (FA:Zn:MWCNT and FA:Zn:Graphite) are similar to that of the geopolymer electrode (Fig. 5). Despite the presence of zinc powder in the composite electrodes, no current response associated with zinc oxidation is observed. Since the geopolymer could potentially lead to high electrode resistance, reduction of binder content by half (FA:Zn:MWCNT or graphite of 6:6:1) has been investigated, yet the same trend is obtained. The result implies that the insulating property of geopolymer inhibited the reaction kinetics of active zinc in the electrodes. Although the FE-SEM/EDX analyses show distribution of zinc and carbon throughout the electrode matrix (Fig. 4), the formation of a conductive path may not be completed. Further reduction in the binder content may help to form electronic percolation however the mechanical stability will be lower. We found that the composite electrodes with mass ratio FA:Zn:MWCNT or graphite of 6:6:1 have a low mechanical stability.

The oxidation of hydroxide ions to oxygen (Eq. (4)) of all electrode composites takes place at lower than 0.6 V which is considerably lower than that of zinc plate (>1 V). Such lowering of the voltage required for oxidation of hydroxyl ions to oxygen could be beneficial for hydrogen production by water electrolysis, because the sluggish kinetics of the oxygen evolution are the bottleneck of polymer electrolyte membrane electrolyzers [29]. Nickel-based electrodes are well-known to have a catalytic activity in OER [30-32] and nickel foam is considered a suitable substrate for electrocatalyst loading due to its high surface area [11]. The presence of nickel foam as current collector of the composite electrodes might as well play a role in lowering the oxidation potential.

The overpotential is one of the electrocatalytic kinetic parameters used to evaluate the performance of electrocatalysts. A low overpotential is preferred since it indicates a low activation energy, implying superior electrocatalytic ability [11]. The inset of Fig. 5 and the data in Table 1 show the overpotential

at 10 mA/cm² at room temperature and 1 M KOH. These conditions are slightly different to the protocol developed by McCrory et al. [33] since 1 M KOH was used instead of NaOH [11].

Table 1: Comparison of the overpotentials vs Ag/AgCl of various composite electrodes measured during anodic sweep at 10 mA/cm² in 1 M KOH at room temperature, and composite loading on a nickel foam current collector.

	Overpotential (mV) at 10 mA/cm ²	Loading (g/cm ²)
Geopolymer	830	0.17
FA:Zn:MWCNT = 12:6:1	724	0.25
FA:Zn:MWCNT = 6:6:1	650	0.20
FA:Zn:Graphite = 12:6:1	768	0.19
FA:Zn:Graphite = 6:6:1	914	0.32

The overpotentials of composite electrodes containing FA:Zn:MWCNT and FA:Zn:Graphite of 12:6:1 are slightly lower than that of the geopolymer electrode, implying better electrocatalytic performance. For these samples, only small effects of MWCNT or graphite were observed at this mass ratio, which may indicate that high amount of geopolymer predominates the electrochemical property of the composite electrodes. When reducing the geopolymer content, the composite electrode containing mass ratios FA:Zn:MWCNT of 6:6:1 shows the lowest overpotential (650 mV at 10 mA/cm²) for OER compared to the other electrodes, while the electrode with mass ratio of FA:Zn:Graphite = 6:6:1, however, shows an inferior OER performance. The result found is in good agreement with Dubey et al. [34]. They reported that MWCNT has a superior activity towards OER over graphite because the hydroxide ions react with defects (displacement or absence of carbon atoms) in MWCNT, facilitating the dissociation reaction of hydroxide to oxygen [34]. Moreover, the FE-SEM image of FA:Zn:Graphite = 6:6:1 indicates that the graphite is poorly dispersed (Fig. 4(d)). These results may imply that the activity of OER is largely affected by the electrode composition (i.e., graphite versus MWCNT) as well as homogeneity of the samples. Although the overpotentials found for the composite electrodes are still high compared to typical noble metal and metal oxide electrocatalysts for OER [11, 33], the electrochemical property and morphology of composite electrodes using geopolymer binder can be tailored for further improvements.

4. Conclusions

Electrode composites have been prepared containing geopolymer, zinc, and carbonaceous material (MWCNT or graphite) deposited on a nickel foam current collector. The electrochemical behaviour of composite electrodes containing geopolymer strongly depends on the electrode composition (fly ash content and carbonaceous material). During cyclic voltammetry, the commercial zinc plate shows a pronounced oxidation and reduction, while no electrochemical reactions of zinc are observed with the composite electrodes. This is likely due to the high resistance of the composite: when binder (in this case geopolymer) is present, the resistance of the electrode increases and predominates the electrochemical properties of zinc. The prepared electrodes might not be suitable for zinc anode batteries. Even though no zinc reactivity was seen, the composites containing MWCNT were better dispersed than those containing graphite (as evidenced by FE-SEM). In addition, the electrode composite containing MWCNT at the mass ratios of FA:Zn:MWCNT = 6:6:1 showed a lower overpotential for OER than its graphite counterpart during the anodic sweep, indicating that these materials could be used as anodes for alkaline water electrolysis for hydrogen production. Therefore, geopolymer could be considered an interesting material of choice as electrode binder for OER electrocatalysts. Further tests should be conducted to establish the feasibility of the geopolymer composite electrodes.

Greek Symbols

θ	Diffraction angle (Fig. 3), deg.
λ	Radiation wavelength, nm

Abbreviations

CE	Counter electrode
CV	Cyclic voltammetry
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
FA	Fly ash
FE-SEM	Field emission scanning electron microscopy

MWCNT	Multi-walled carbon nanotubes
OCV	Open circuit voltage
OER	Oxygen evolution reaction
OES	Optical emission spectrometer
PFA	Perfluoroalkoxy alkane
PTFE	Polytetrafluoroethylene
PVA	Polyvinyl alcohol
PVDF	Polyvinylidene fluoride
RE	Reference electrode
WE	Working electrode
XRD	X-ray diffraction

Acknowledgments

This work has been supported by the Thailand research fund (MRG5980219) and office of the Higher Education Commission. The authors would like to thank Ms. Supanniga Awirutpanich, Ms. Sarisa Nuchsuwan for electrode preparation, Mr. Napapon Massa-Angkul for carrying out OES experiment of commercial zinc plate, Dr. Jesper Knijnenburg and Dr. Pornnapa Kasemsiri for fruitful discussions.

References

1. Gyuk, I.; Johnson, M.; Vetrano, J.; Lynn, K.; Parks, W.; Handa, R.; Kannberg, L.; Hearne, S.; Waldrip, K.; and Braccio, R. (2013). Grid energy storage. *US Department of Energy*.
2. Talens Peiró, L.; Villalba Méndez, G.; and Ayres, R.U. (2013). Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 65(8), 986-996.
3. Mainar, A.R.; Colmenares, L.C.; Blázquez, J.A.; and Urdampilleta, I. (2018). A brief overview of secondary zinc anode development: The key of improving zinc-based energy storage systems. *International Journal of Energy Research*, 42(3), 903-918.
4. Linden, D.; and Reddy, T.B. (2002). *Handbook of batteries* (3rd ed.). New York: McGraw Hill Professional.
5. Li, H.; Xu, C.; Han, C.; Chen, Y.; Wei, C.; Li, B.; and Kang, F. (2015). Enhancement on cycle performance of Zn anodes by activated carbon modification for neutral rechargeable zinc ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(8), A1439-A1444.
6. Zhang, X.G. (2006). Fibrous zinc anodes for high power batteries. *Journal of Power Sources*, 163(1), 591-597.
7. Zhang, N.; Cheng, F.; Liu, J.; Wang, L.; Long, X.; Liu, X.; Li, F.; and Chen, J. (2017). Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities. *Nature Communications*, 8(1), 405.
8. Parker, J.F.; Chervin, C.N.; Nelson, E.S.; Rolison, D.R.; and Long, J.W. (2014). Wiring zinc in three dimensions re-writes battery performance - Dendrite-free cycling. *Energy and Environmental Science*, 7(3), 1117-1124.
9. Thomas Goh, F.W.; Liu, Z.; Andy Hor, T.S.; Zhang, J.; Ge, X.; Zong, Y.; Yu, A.; and Khoo, W. (2014). A near-neutral chloride electrolyte for electrically rechargeable zinc-air batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(14), A2080-A2086.
10. Liu, X.J.; Chang, Z.; Luo, L.; Xu, T.H.; Lei, X.D.; Liu, J.F.; and Sun, X.M. (2014). Hierarchical Zn_xCo_{3-x}O₄ nanoarrays with high activity for electrocatalytic oxygen evolution. *Chemistry of Materials*, 26(5), 1889-1895.
11. Suen, N.T.; Hung, S.F.; Quan, Q.; Zhang, N.; Xu, Y.J.; and Chen, H.M. (2017). Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, 46(2), 337-365.
12. Meng, Q.; and Chung, D.D.L. (2010). Battery in the form of a cement-matrix composite. *Cement and Concrete Composites*, 32(10), 829-839.
13. McLellan, B.C.; Williams, R.P.; Lay, J.; Van Riessen, A.; and Corder, G.D. (2011). Costs and carbon emissions for geopolymers pastes in comparison to ordinary portland cement. *Journal of Cleaner Production*, 19(9-10), 1080-1090.
14. Srinivasan, K.; and Sivakumar, A. (2013). Geopolymer binders: A need for future concrete construction. *ISRN Polymer Science*, 1-8.

15. Provis, J.L.; Lukey, G.C.; and Van Deventer, J.S.J. (2005). Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? a reexamination of existing results. *Chemistry of Materials*, 17(12), 3075-3085.
16. Lloyd, R.R.; Provis, J.L.; and Van Deventer, J.S.J. (2010). Pore solution composition and alkali diffusion in organic polymer cement. *Cement and Concrete Research*, 40(9), 1386-1392.
17. Cyr, M.; and Pouhet, R. (2016). Carbonation in the pore solution of metakaolin-based geopolymer. *Cement and Concrete Research*, 88, 227-235.
18. Cui, C.M.; Zheng, G.J.; Han, Y.C.; Su, F.; and Zhou, J. (2008). A study on electrical conductivity of chemosynthetic Al_2O_3 - 2SiO_2 geopolymer materials. *Journal of Power Sources*, 184(2), 652-656.
19. Payakaniti, P.; Pinitsoontorn, S.; Thongbai, P.; Amornkitbamrung, V.; and Chindaprasirt, P. (2017). Electrical conductivity and compressive strength of carbon fiber reinforced fly ash geopolymeric composites. *Construction and Building Materials*, 135, 164-176.
20. Marinho, B.; Ghislandi, M.; Tkalya, E.; Koning, C.E.; and de With, G. (2012). Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. *Powder Technology*, 221, 351-358.
21. Kusak, I.; Lunak, M.; and Rovnanik, P. (2016). Electric conductivity changes in geopolymer samples with added carbon nanotubes. *Procedia Engineering*, 151, 157-161.
22. Chindaprasirt, P.; Jaturapitakkul, C.; and Sinsiri, T. (2007). Effect of fly ash fineness on microstructure of blended cement paste. *Construction and Building Materials*, 21(7), 1534-1541.
23. Somna, K.; Jaturapitakkul, C.; Kajitvichyanukul, P.; and Chindaprasirt, P. (2011). NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Fuel*, 90(6), 2118-2124.
24. Hsu, Y.W.; Wu, C.C.; Wu, S.M.; and Su, C.C. (2017). Synthesis and properties of carbon nanotube-grafted silica nanoarchitecture-reinforced poly(lactic acid). *Materials*, 10(7), 829.
25. Zhang, K.; Zhang, Y.; and Wang, S. (2013). Enhancing thermoelectric properties of organic composites through hierarchical nanostructures. *Scientific Reports*, 3, 3448.
26. Li, H.F.; Xie, X.H.; Zheng, Y.F.; Cong, Y.; Zhou, F.Y.; Qiu, K.J.; Wang, X.; Chen, S.H.; Huang, L.; Tian, L.; and Qin, L. (2015). Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr. *Scientific Reports*, 5, 10719.
27. Knijnenburg, J.T.N.; Hilty, F.M.; Krumeich, F.; Zimmermann, M.B.; and Pratsinis, S.E. (2013). Multiminerall nutritional supplements in a nano-CaO matrix. *Journal of Materials Research*, 28(8), 1129-1138.
28. Cai, M.; and Park, S.M. (1996). Spectroelectrochemical studies on dissolution and passivation of zinc electrodes in alkaline solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(7), 2125-2131.
29. Sapountzi, F.M.; Gracia, J.M.; Weststrate, C.J.K.J.; Fredriksson, H.O.A.; and Niemantsverdriet, J.W.H. (2017). Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Progress in Energy and Combustion Science*, 58, 1-35.
30. Pérez-Alonso, F.J.; Adán, C.; Rojas, S.; Peña, M.A.; and Fierro, J.L.G. (2014). Ni/Fe electrodes prepared by electrodeposition method over different substrates for oxygen evolution reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(10), 5204-5212.
31. Seetharaman, S.; Balaji, R.; Ramya, K.; Dhathathreyan, K.S.; and Velan, M. (2014). Electrochemical behaviour of nickel-based electrodes for oxygen evolution reaction in alkaline water electrolysis. *Ionics*, 20(5), 713-720.
32. Fabbri, E.; Haberer, A.; Waltar, K.; Kötz, R.; and Schmidt, T.J. (2014). Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. *Catalysis Science and Technology*, 4(11), 3800-3821.
33. McCrory, C.C.L.; Jung, S.; Ferrer, I.M.; Chatman, S.M.; Peters, J.C.; and Jaramillo, T.F. (2015). Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices. *Journal of the American Chemical Society*, 137(13), 4347-4357.
34. Dubey, P.K.; Sinha, A.S.K.; Talapatra, S.; Koratkar, N.; Ajayan, P.M.; and Srivastava, O.N. (2010). Hydrogen generation by water electrolysis using carbon nanotube anode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(9), 3945-3950.



Kaewta Jetsrisuparb <kaewta@kku.ac.th>

Submission Confirmation

1 message

Bioresource Technology <eesserver@eesmail.elsevier.com>

Sun, Jul 1, 2018 at 2:40 AM

Reply-To: Bioresource Technology <bite@elsevier.com>

To: andrew@kku.ac.th, andrew.john.hunt@gmail.com, andrew.hunt@york.ac.uk

Cc: kaewta@kku.ac.th, jesphe@kku.ac.th, dan.tsang@polyu.edu.hk, nontsu@kku.ac.th

Bioresource Technology

Title: Lignin-based materials for adsorption: current trend, perspectives and opportunities

Authors: Nontipa Supanchayamat; Kaewta Jetsrisuparb; Jesper T Knijnenburg; Daniel C Tsang; Andrew John Hunt, Ph.D.

Article Type: VSI:Lignin Valorisation

Dear Andy,

We have received your article "Lignin-based materials for adsorption: current trend, perspectives and opportunities" for consideration for publication in Bioresource Technology.

Your manuscript will be given a reference number once an editor has been assigned.

To track the status of your paper, please do the following:

1. Go to this URL: <https://ees.elsevier.com/bite/>

2. Enter these login details:

Your username is: andrew@kku.ac.th

If you need to retrieve password details, please go to: http://ees.elsevier.com/BITE/automail_query.asp.

3. Click [Author Login]

This takes you to the Author Main Menu.

4. Click [Submissions Being Processed]

Thank you for submitting your work to this Journal.

Please do not hesitate to contact me if you have any queries.

Kind regards,

Bioresource Technology

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

Please note that the editorial process varies considerably from Journal to Journal. To view a sample editorial process, please click here:

http://help.elsevier.com/app/answers/detail/p/7923/a_id/160