

การทบทวนวรรณกรรมงานวิจัยเกี่ยวกับ ความรู้พื้นฐาน สถานะ และการพัฒนาวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน ในระดับนาโนที่ใช้ทำเป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่โซเดียมไอออน

ปณิตต์ ทาสิน^{1*}

วันที่รับ 23 กันยายน 2565 วันที่แก้ไข 28 ตุลาคม 2565 วันที่ตอบรับ 28 ตุลาคม 2565

บทคัดย่อ

การพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตและกักเก็บพลังงานที่มีราคาถูกและมีความปลอดภัยสูงถือเป็นเป้าหมายที่สำคัญของโลก เพื่อขับเคลื่อนทุก ๆ ประเทศให้เป็นกลางทางคาร์บอนก่อนปี ค.ศ. 2050 ในปัจจุบัน เทคโนโลยีแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนได้ทำให้ชีวิตของมนุษย์มีความทันสมัยมากขึ้นและยังช่วยให้พลังงานแก่กริดไฟฟ้าอีกด้วย แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนจึงถูกนำมาใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่สามารถเคลื่อนไหวได้และยานพาหนะอิเล็กทรอนิกส์ที่ไม่ปลดปล่อยมลพิษ อย่างไรก็ตาม นักวิจัยหลายท่านได้คำนึงถึงแหล่งกำเนิดของธาตุลิเทียม เนื่องจากธาตุลิเทียมมีอยู่ปริมาณจำกัดบนเปลือกโลก ส่งผลให้ราคาของธาตุลิเทียมเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังนั้นความต้องการนำแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานขนาดใหญ่จึงลดลง เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าว นักวิจัยในปัจจุบันจึงได้สนใจระบบกักเก็บพลังงานชนิดอื่น แบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนจึงถูกพิจารณาให้เป็นแหล่งพลังงานทางเลือกที่ดีที่สุด เนื่องจากธาตุโซเดียมหาง่ายและมีสมบัติทางเคมีคล้ายคลึงกับธาตุลิเทียม เนื่องจากแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนมีความสามารถในการกักเก็บพลังงานสูง ($160-220 \text{ Wh kg}^{-1}$) มีค่าการกักเก็บประจุสัมพัทธ์มาก และมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน จึงทำให้แบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนได้ถูกนำมาใช้ในอากาศยานไร้คนขับขนาดเล็ก ในปัจจุบันนักวิจัยหลายท่านได้ทำการพัฒนาวัสดุคาร์บอนที่มีขนาดรูพรุนในระดับนาโน สารประกอบซัลไฟด์ของโลหะทรานซิชัน และวัสดุคอมโพสิตของวัสดุคาร์บอนและสารประกอบของโลหะทรานซิชัน เพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออน ในบทความชิ้นนี้ ผู้ประพันธ์ได้ทำการสรุปและวิจารณ์งานวิจัยเกี่ยวกับวัสดุที่ใช้ทำเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนในปัจจุบัน ดังนั้นบทความชิ้นนี้จึงได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพของแบตเตอรี่โซเดียมไอออนและความสำคัญของวัสดุที่ใช้ทำเป็นขั้วแอโนด

คำสำคัญ : วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโน, สารประกอบซัลไฟด์ของโลหะทรานซิชัน, วัสดุคอมโพสิต, แบตเตอรี่โซเดียมไอออน, ขั้วแอโนด

¹ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

* ผู้แต่ง, อีเมล: fscipths@ku.ac.th

Fundamentals, Status, and Research Development on Anode Materials Based Mesoporous Carbons for Sodium-Ion Batteries

Panitat Hasin ^{1*}

Received 23 September 2022, Revised 28 October 2022, Accepted 28 October 2022

Abstract

The development of energy production and storage technologies with low-cost and safety is the truly global coalition of every country for carbon neutrality by 2050. During the past decade, lithium-ion battery (LIB) advancement has improved today's modern world and empowered the world's electric grids. LIBs have been widely deployed in the portable electronics market and electrical vehicle mobility. The concerns for Li availability are increasing due to expected demand growth associated with the significant increase in the LIB market. Therefore, whether LIBs alone can satisfy the rapid development of large-format energy storage systems (ESSs) remains unclear. To mitigate these issues, the researchers have focused on alternative energy storage systems. Sodium-ion batteries (SIBs) are the promising alternatives for large-scale energy storage due to the similar operating principle, low cost, and abundance of sodium. Due to their high energy density (ranging between 160 - 220 Wh kg⁻¹), specific capacity, and long cycle life, SIBs have also been successfully applied to unmanned aerial vehicles. Mesoporous carbon materials, transition metal sulfides, and carbon/transition metal compound composites are considered as the promising anode materials for SIBs in order to improve electrochemical sodium storage behavior. This article systematically summarizes the latest research progress of materials and proposes future directions for SIBs. This presents the implication of SIBs from detailing the importance of anode materials.

Keywords : Mesoporous carbon, Transition metal sulfides, Composite material, Sodium-ion batteries, Anode

¹ Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Ministry of Higher Education, Science, Research and Innovation, Faculty of Science, Kasetsart University

* Corresponding author, E-mail: fscipths@ku.ac.th

1. บทนำ

อนาคตรถไฟฟ้าส่งสัญญาณความชัดเจนมากขึ้นทุกขณะ ผู้ผลิตรถยนต์แทบทุกค่ายต่างทุ่มเม็ดเงินเพื่อลงทุนทั้งในส่วนของการผลิต การวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีต่าง ๆ ซึ่งแน่นอนว่า ‘แบตเตอรี่’ คือ หนึ่งในเทคโนโลยีที่ยังคงต้องได้รับการคิดค้น พัฒนาอย่างต่อเนื่อง เพื่อประสิทธิภาพสูงสุด เนื่องจากแบตเตอรี่ถือเป็นหัวใจสำคัญของการขับเคลื่อนรถไฟฟ้า (รูปที่ 1) [1]



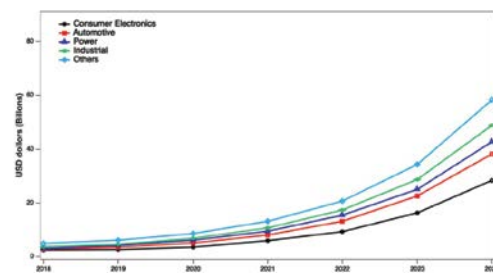
รูปที่ ๑ แบตเตอรี่ [1]

อย่างไรก็ตาม เทคโนโลยีของแบตเตอรี่ในปัจจุบันยังคงได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง แม้ว่ามาตรฐานด้านความสามารถในการอัดประจุของแบตเตอรี่ จะขึ้นอยู่กับระบบการกักเก็บพลังงานซึ่งประกอบด้วยลิเทียมไอออน ที่มีสถานะเป็นบวก และอิเล็กตรอนที่มีสถานะเป็นลบ เนื่องจากลิเทียมไอออนจะมีการเคลื่อนที่ไปยังอิเล็กตรอนซึ่งเป็นการประจุแบตเตอรี่ [2]

ทั้งนี้ นักวิทยาศาสตร์และผู้เชี่ยวชาญด้านเคมีได้แนะนำว่าองค์ประกอบใหม่ของแบตเตอรี่ในอนาคตที่ควรนำมาใช้ทดแทนลิเทียมคือ ‘โซเดียม’ ซึ่งเรียกว่า ‘โซเดียมไอออน’ (sodium-ion) เบื้องต้นได้มีการนำแบตเตอรี่แบบโซเดียมไอออนไปใช้งานจริงแล้ว แม้จะ

เป็นเพียงรถจักรยานไฟฟ้า หรือ ‘e-Bike’ ที่ได้รับการออกแบบและผลิตเพื่อใช้งานจริงในประเทศอังกฤษเมื่อปี ค.ศ. 2015 แล้วก็ตาม [3]

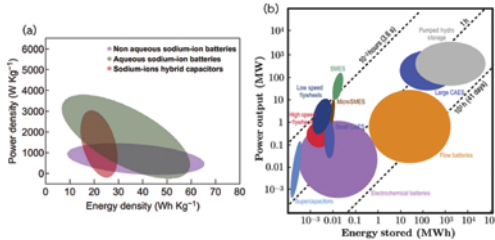
แบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนจะใช้โซเดียมไอออนเป็นสารตัวนำประจุ ซึ่งถือเป็นแบตเตอรี่ชนิดใหม่เมื่อเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่ชนิดอื่น และเกลือที่ใช้ในแบตเตอรี่ชนิดนี้จะมีราคาถูกกว่าเกลือที่ใช้ในแบตเตอรี่ชนิดอื่นอีกด้วย โดยบริษัท พอร์ต มอเตอร์ ถือเป็นบริษัทแรกที่ได้นำแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนมาใช้ในยานพาหนะเชิงพาณิชย์ในปี ค.ศ. 1967 ส่งผลให้แบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนได้รับความสนใจจากนักวิจัยทั่วโลกในการเป็นแบตเตอรี่ทางเลือกแทนแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน รูปที่ 2 แสดงอุปสงค์ของแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนในงานด้านต่างๆ ในช่วงเวลา 4 ปี ที่ผ่านมา รวมถึงแสดงการทำนายอุปสงค์ของแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนทั่วโลกในช่วงเวลา 3 ปีต่อไปอีกด้วย [4]



รูปที่ ๒ อุปสงค์ (USD ในหน่วยหนึ่งพันล้าน) ของแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนในเชิงการค้าปีต่อปี [4]

รูปที่ 3(a) แสดงความสามารถในการกักเก็บพลังงานหน่วยเป็น วัตต์-ชั่วโมงต่อกิโลกรัม (Wh kg^{-1}) และความสามารถในการคายพลังงานหน่วยเป็น วัตต์ต่อกิโลกรัม (W kg^{-1}) ของแบตเตอรี่โซเดียมไอออนชนิดต่างๆ [5] โดยความต้องการของแบตเตอรี่โซเดียมไอออนเพื่อใช้ร่วมกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

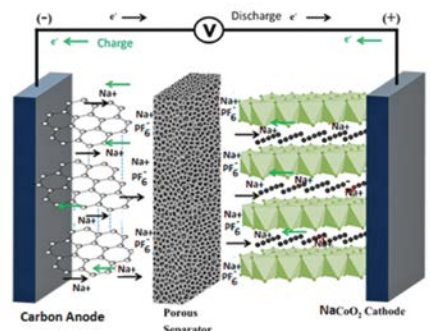
จะเพิ่มมากขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยการประยุกต์ใช้งานของแบตเตอรี่โซเดียมไอออนจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการกักเก็บพลังงาน และความสามารถในการคายพลังงาน ดังแสดงในรูปที่ 3(b) [6]



รูปที่ 3 (a) Ragone พล็อตของแบตเตอรี่โซเดียมไอออนชนิดต่าง ๆ [5] และ (b) ความสามารถในการกักเก็บพลังงานและความสามารถในการคายพลังงานของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ [6]

1.1 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออน

แบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนมีส่วนประกอบหลักที่สำคัญ 4 ส่วน คือ 1) ขั้วไฟฟ้า ประกอบด้วยขั้วแคโทด (Cathode) ซึ่งมักใช้เป็นวัสดุอินทรีย์ สารประกอบออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน และสารประกอบฟอสเฟต และขั้วแอโนด (Anode) ซึ่งมักใช้เป็นสารประกอบซิลิไซด์ สารประกอบอินทรีย์ และวัสดุคาร์บอน 2) เซพเรเตอร์ (Separator) เป็นส่วนที่ป้องกันไม่ให้ขั้วแคโทดสัมผัสกับขั้วแอโนดจนเกิดการลัดวงจร 3) อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) เป็นสารละลายเกลือของโซเดียม ซึ่งเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ยอมให้ไอออนไหลผ่านแต่ไม่ยอมให้อิเล็กตรอนไหลผ่าน จึงเป็นตัวนำไอออนิกที่ดี แต่เป็นตัวนำอิเล็กตรอนิกส์ที่ไม่ดี และ 4) Current collector เป็นส่วนโลหะตัวนำที่ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนไหลผ่านออกสู่วงจรภายนอก และเกิดการนำพลังงานไฟฟ้าไปใช้ประโยชน์ต่าง ๆ ได้ (รูปที่ 4) [7]



รูปที่ 4 ส่วนประกอบของแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออน [7]

1.2 หลักการทำงานของแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออน

แบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนทำงานโดยอาศัยหลักการทางไฟฟ้าเคมี โดยขณะที่ประจุไฟพลังงานไฟฟ้าที่เราประจุไฟเข้าไป ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีภายในแบตเตอรี่ ซึ่งจะบังคับให้โซเดียมไอออนไหลออกจากโครงสร้างของวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทด แล้วไหลผ่านอิเล็กโทรไลต์แล้วผ่าน Separator และเข้าไปสอดตัว (Intercalate) อยู่ในโครงสร้างของวัสดุที่ใช้ทำขั้วแอโนด ดังแสดงในรูปที่ 2 ผลของปฏิกิริยานี้ จะทำให้วัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทด เช่น ลิเทียมโลหะออกไซด์ (LiMO_2 หรือ LiM_2O_4), ลิเทียมโลหะฟอสเฟต (LiMPO_4) และวัสดุที่ใช้ทำขั้วแอโนด เช่น คาร์บอน (C), ดีบุก (Sn), ซิลิกอน (Si) อยู่ในสภาวะไม่เสถียร ส่วนในขณะที่ใช้งาน (คายประจุ) ปฏิกิริยาเคมีในแบตเตอรี่จะสามารถเกิดขึ้นได้เอง (Spontaneous reaction) กล่าวคือโซเดียมไอออนที่ไหลออกจากโครงสร้างของวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทด และไปแทรกตัวอยู่ที่ขั้วแอโนดนั้น จะไหลออกจากโครงสร้างของวัสดุที่ใช้ทำขั้วแอโนด และเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทดตามเดิม ทำให้ระบบมีสภาพเสถียรอีกครั้ง พร้อมกับให้อิเล็กตรอนผ่านวงจรไฟฟ้า (โดยที่อิเล็กตรอนจะไหลผ่านโลหะ current collector) และให้พลังงานไฟฟ้าออกมา เมื่อใดก็ตามที่โซเดียมไอออนไหลกลับไป

ที่เดิมหมด ปฏิกริยาก็จะสิ้นสุดหรือถ่านหมดนั่นเอง หากต้องการนำแบตเตอรี่ไปใช้ใหม่ก็ต้องประจุไฟอีกครั้ง และเกิดเป็นเช่นนี้ต่อเนื่องไปจนกว่าแบตเตอรี่จะหมดสภาพและอายุการใช้งาน [8]

ประเด็นความน่าสนใจของเทคโนโลยีแบตเตอรี่โซเดียมไอออนคือ โซเดียมไอออนสามารถสร้างขึ้นได้จากเกลือที่ใช้ในการปรุงอาหาร ซึ่งโซเดียมไอออนนั้นนอกจากจะเอื้อให้การผลิตแบตเตอรี่มีความสะดวกมากขึ้นแล้ว ยังมีความได้เปรียบด้านต้นทุนการผลิตอีกด้วย เนื่องจากต้นทุนการผลิตโซเดียมไอออนต่ำกว่าการผลิตลิเทียมไอออน อีกทั้งแบตเตอรี่โซเดียมไอออนยังมีความปลอดภัยสูงกว่า เมื่อพิจารณาตามหลักการทางเคมี [9]

ล่าสุด นักวิจัยและนักวิทยาศาสตร์ยังคงให้ความสนใจกับการพัฒนาโซเดียมไอออนอย่างต่อเนื่อง โดยพบว่าทีมค้นคว้าในประเทศฝรั่งเศสได้ก้าวสู่การพัฒนาแบตเตอรี่แบบชาร์จใหม่ได้ที่ต้นทุนต่ำกว่าแบตเตอรี่ลิเทียม ซึ่งนับเป็นครั้งแรกที่มีการพัฒนาแบตเตอรี่ ‘โซเดียมไอออน’ ด้วยการใช้เกลือของโซเดียม ในรูปแบบที่เรียกว่า ‘แบตเตอรี่ 18650’ ซึ่งเป็นแบตเตอรี่ที่ใช้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทั้งหลาย ไม่ว่าจะเป็นแบตเตอรี่ในตลับกิก ไฟฉาย LED หรือแม้กระทั่งรถยนต์ไฟฟ้า อย่าง Tesla Model S ฯลฯ โดยคาดว่าในอนาคตแบตเตอรี่โซเดียมไอออนนี้ จะได้รับการพัฒนามากขึ้น สามารถนำไปใช้กับอุปกรณ์ต่างๆ ในรูปแบบที่หลากหลายมากขึ้น [10]

อย่างไรก็ตาม คุณภาพของวัสดุ ถือเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่โซเดียมไอออน โดยในปี ค.ศ. 1980 หลายบริษัทในประเทศสหรัฐอเมริกาและญี่ปุ่นได้ทำการพัฒนาแบตเตอรี่โซเดียมไอออน โดยใช้วัสดุคอมโพสิตของโลหะผสมระหว่างโซเดียม-ตะกั่ว และ Na_xCoO_2 เป็นขั้วแอโนดและแคโทด ตามลำดับ ถึงแม้ว่าแบตเตอรี่ดังกล่าว

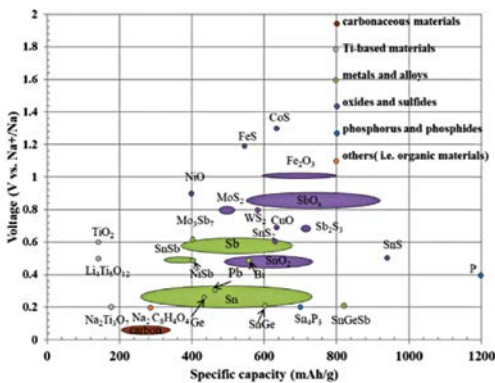
จะสามารถนำมาใช้งานได้มากถึง 300 รอบ แต่ค่าความต่างศักย์เฉลี่ยในกระบวนการคายประจุยังต่ำกว่า 3.0 V ซึ่งมีค่าต่ำกว่าแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนของ carbon/LiCoO₂ ซึ่งมีค่าความต่างศักย์เฉลี่ยในกระบวนการคายประจุสูงถึง 3.7 V โดยการพัฒนาวัสดุเพื่อนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้า โดยเฉพาะขั้วแอโนดให้มีค่าความต่างศักย์ในการกักเก็บ Na ที่เหมาะสม มีค่าการกักเก็บประจุมาก และมีความเสถียรเชิงโครงสร้างสูง ยังคงเป็นอุปสรรคในการพัฒนาแบตเตอรี่โซเดียมไอออน โดยงานวิจัยส่วนใหญ่มักจะเป็นการพยายามพัฒนาวัสดุที่สามารถประจุโซเดียมไอออนเข้าไปในโครงสร้างได้ในปริมาณมาก โดยที่โครงสร้างไม่มีการขยายตัวมากเกินไป เพื่อที่จะสามารถลดปริมาณวัสดุที่ใช้ทำขั้วแอโนด ลดต้นทุนการผลิตจากค่าวัสดุ รวมถึงทำให้แบตเตอรี่มีน้ำหนักเบาและมีขนาดเล็กลงด้วย

ในบทความชิ้นนี้ ผู้ประพันธ์ได้ทำการสรุปและวิจารณ์งานวิจัยเกี่ยวกับวัสดุที่ใช้ทำขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออน โดยจะให้ความสนใจแก่วัสดุคาร์บอนที่มีขนาดรูพรุนในระดับนาโน สารประกอบซัลไฟด์ของโลหะทรานซิชัน และวัสดุคอมโพสิตของวัสดุคาร์บอนและสารประกอบของโลหะทรานซิชัน

1.3 การออกแบบวัสดุเพื่อนำมาใช้เป็นขั้วแอโนด

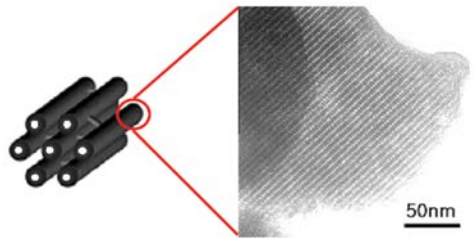
อย่างไรก็ตาม กราไฟต์ที่ถูกนำมาใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนจะมีค่าการเก็บประจุเชิงทฤษฎี (372 mA h/g) และมีอัตราการเกิด กระบวนการแทรกเข้า/เอาออกของลิเทียม (lithiation/delithiation) ที่ต่ำ จึงทำให้กราฟไฟต์เป็นวัสดุที่ไม่เหมาะสมต่อการนำมาใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่โซเดียมไอออน เพราะโซเดียมไอออนมีขนาดใหญ่กว่าลิเทียมไอออน (Na^+ 0.204 nm, Li^+

0.152 nm) จึงทำให้การแทรกเข้าของโซเดียมไอออนในโครงสร้างของกราฟต์เกิดขึ้นได้ยาก ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทำการพัฒนาวัสดุที่มีความสามารถในการกักเก็บพลังงานมาก มีราคาถูกลง และมีอัตราการเกิด sodiation/desodiation ที่เร็วเพื่อนำมาใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่โซเดียมไอออน (รูปที่ 5) ส่งผลให้เทคโนโลยีการพัฒนาแบตเตอรี่โซเดียมไอออนยังคงได้รับความสนใจในแง่ของวัสดุที่นำมาใช้เป็นองค์ประกอบในการผลิตเป็นแบตเตอรี่เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคาร์บอนชนิดอื่น วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนถือว่าเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในแง่ของการปรับปรุงความสามารถในการกักเก็บและคายประจุ เพื่อนำไปใช้ในอุปกรณ์กักเก็บ/แปรรูปพลังงาน โดยรูพรุนที่เป็นระเบียบจะทำให้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนมีพื้นที่สัมผัสตรงบริเวณรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้า/สารละลายอิเล็กโทรไลต์มากขึ้น มีเส้นทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่ต่อเนื่อง และทำให้เกิดการผ่อนคลายความเครียด (strain relaxation) ในระหว่างกระบวนการอัด/คายประจุ [11]



รูปที่ 5 ค่าศักย์ไฟฟ้าเฉลี่ย versus ค่าการคายประจุของวัสดุที่นำมาใช้ทำเป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่โซเดียมไอออน (sodium-ion batteries; SIBs) [11]

ในบรรดาวัสดุคาร์บอน ยกตัวอย่างเช่นคาร์บอนอสัณฐาน กราไฟต์ และกราฟีน วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโน (mesoporous carbon) ถือเป็นวัสดุคาร์บอนชนิดหนึ่งที่มีศักยภาพสูงในการนำมาใช้ทำเป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่โซเดียมไอออน เนื่องจากวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนมีปริมาณรูพรุนมาก มีพื้นที่ผิวสูง มีความเสถียรเชิงโครงสร้างที่ดี มีความสามารถในการอัดและคายประจุที่สูง และมีราคาถูกลง (รูปที่ 6) [12]

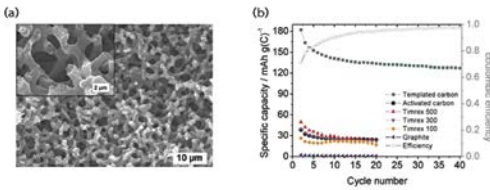


รูปที่ 6 วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโน (mesoporous carbon) [12]

1.4 วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโน (mesoporous carbon)

เป็นที่รู้กันดีว่ารูพรุนที่มีขนาดในระดับนาโนและเชื่อมติดกันอย่างเป็นระเบียบนั้นจะช่วยให้อัตราการแทรกเข้าของโซเดียมเกิดได้เร็วขึ้น ส่งผลให้วัสดุคาร์บอนดังกล่าวมีค่าการเก็บประจุมากขึ้นเมื่อนำมาใช้เป็นขั้วแอโนด ดังนั้น S. Wenzel และคณะ [13] ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนเชื่อมต่อกันโดยวิธี nanocasting route (รูปที่ 7(a)) เพื่อนำมาใช้เป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่โซเดียมไอออน จากผลการทดลองที่ได้พบว่าขั้วแอโนดที่ทำมาจากวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนเชื่อมต่อกันจะมีค่าการเก็บประจุสูงถึง 100 mA h g^{-1} ที่ C/5 มีความสามารถในการอัด/คายประจุที่ดี และมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน

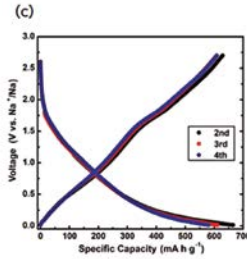
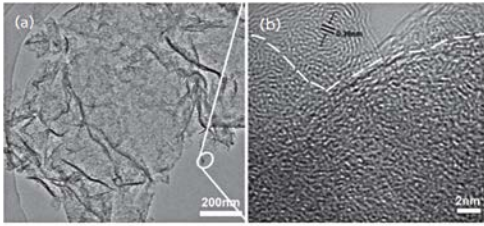
(รูปที่ 7(b)) เนื่องจาก (1) โครงสร้างรูพรุนที่เชื่อมต่อกันจะช่วยลดระยะทางการแพร่ภายในขั้วไฟฟ้าและวัสดุคาร์บอน (2) การใช้ mesophase pitch เป็นแหล่งของคาร์บอนจะช่วยให้โครงสร้างจุลภาค (microstructure) ของวัสดุคาร์บอนมีความเป็นระเบียบมากขึ้น จึงส่งผลให้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนเชื่อมต่อกันมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น เมื่อเทียบกับวัสดุคาร์บอนที่เตรียมมาจากแหล่งคาร์บอนชนิดอื่น งานวิจัยชิ้นนี้จึงเป็นการเปิดโอกาสในการพัฒนาวัสดุที่เหมาะสมที่นำไปใช้ในแบตเตอรี่โซเดียมไอออนที่ถูกนำไปใช้งานที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ ๙ (a) ภาพถ่ายขยายด้วย SEM และ (b) ค่าการเก็บประจุและค่าประสิทธิภาพฟูลอมป์ของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนเชื่อมต่อกัน [13]

โครงสร้างรูพรุนที่เชื่อมติดกันสามารถเพิ่มความสามารถเชิงเคมีไฟฟ้าในแบตเตอรี่ลิเธียมไอออนของวัสดุคาร์บอนได้อย่างมีประสิทธิภาพ เพราะเป็นการลดระยะทางการแพร่ของ Li⁺ โดยการแพร่ของ Na⁺ ภายในขั้วไฟฟ้าจะมีความคล้ายคลึงกับ Li⁺ ซึ่งกระบวนการดังกล่าวถือเป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการอัด/คายประจุ ดังนั้นการออกแบบโครงสร้างรูพรุนที่เชื่อมติดกันจึงเป็นกลยุทธ์ที่มีประสิทธิภาพในการช่วยเพิ่มความสามารถในการกักเก็บประจุของวัสดุคาร์บอนดีขึ้น เนื่องจากการเพิ่มประสิทธิภาพการเคลื่อนที่ของ Na⁺ ให้ดีขึ้นด้วย ดังนั้น Y. Yan และคณะ [14] ได้ทำ

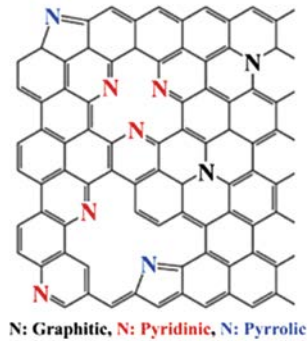
การสังเคราะห์วัสดุนาโนคอมโพสิตของวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนที่เชื่อมติดกันและกราฟีนที่มีลักษณะคล้ายแซนดวิช (รูปที่ 8(a) และรูปที่ 8(b)) เพื่อแก้ปัญหาที่เกิดจากวัสดุคาร์บอนอสัณฐาน จากผลการทดลองที่ได้พบว่าวัสดุนาโนคอมโพสิตดังกล่าวมีค่าการเก็บประจุสูงถึง 400 mAh g⁻¹ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 50 mA g⁻¹ และมีความเสถียรที่ดี (250 mAh g⁻¹ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1 A g⁻¹ หลังจากใช้งาน 1000 รอบ) (รูปที่ 8(c)) เนื่องจากสาเหตุดังต่อไปนี้ (1) วัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนที่เชื่อมติดกันที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นกราฟไฟต์ต่ำ จึงทำให้มีระยะห่างระหว่างระนาบของคาร์บอนมากถึง 0.418 nm จึงทำให้ Na⁺ สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างได้ (2) โครงสร้างที่เป็นรูพรุนที่เชื่อมติดกันจะทำหน้าที่เป็นแหล่งกักเก็บ Na⁺ จึงทำให้ Na⁺ แพร่ได้ดีขึ้น (3) การผสมกราฟีนลงไปวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนที่เชื่อมติดกันจะช่วยเพิ่มความสามารถเชิงเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า ยิ่งไปกว่านั้นการเติมกราฟีนเข้าไปยังช่วยเพิ่มบริเวณว่องไวและพื้นที่ผิวสำหรับกระบวนการอัด/คายประจุอีกด้วย และ (4) โครงสร้างที่คล้ายแซนดวิชที่เกิดจากการเติมกราฟีนลงไปวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนที่เชื่อมติดกันจะทำให้วัสดุนาโนคอมโพสิตที่ได้มีความสามารถในการอัด/คายประจุที่ดี เพราะปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นได้ง่าย งานวิจัยชิ้นนี้จึงเป็นการเปิดโอกาสในการนำวัสดุนาโนคอมโพสิตของวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนที่เชื่อมติดกันและกราฟีนที่มีลักษณะคล้ายแซนดวิชมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่เกี่ยวข้องกับโลหะไอออนที่มีขนาดใหญ่กว่าลิเธียม



รูปที่ ๘ (a) ภาพถ่ายขยายด้วย TEM (b) HRTEM และ (c) ค่าการเก็บประจุของวัสดุนาโนคอมโพสิตของวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นรูปพรุนที่เชื่อมติดกันและกราฟีนที่มีลักษณะคล้ายแซนดวิช [14]

อย่างไรก็ตาม การที่โครงสร้างของวัสดุคาร์บอนที่มีรูปพรุนในระดับนาโนมีความเป็นกราฟิตต่ำ จึงส่งผลให้วัสดุคาร์บอนดังกล่าวมีค่าการนำไฟฟ้า มีค่าประสิทธิภาพคูลอมบ์ (*coulombic efficiency*) และมีความสามารถในการอัดและคายประจุที่ไม่ดี ดังนั้นเพื่อเป็นการแก้ปัญหาดังกล่าว นักวิจัยส่วนใหญ่ จึงทำการควบคุมสัดส่วนวิชา ควบคุมขนาดอนุภาค เจือเฮเทอโรอะตอม (*heteroatom*) และเพิ่มความพรุน เพื่อเพิ่มบริเวณเร่ง (*active sites*) บริเวณบกพร่อง (*defect*) และช่องว่าง (*void*) เพื่อเพิ่มค่าการนำไฟฟ้า ความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุ และความสามารถในการอัดและคายประจุ ซึ่งการเจือธาตุไนโตรเจนถือเป็นวิธีที่มีศักยภาพวิธีหนึ่งในการเพิ่มบริเวณเร่งและค่าการนำไฟฟ้า เนื่องจากธาตุไนโตรเจนที่เจือเข้าไปในวัสดุคาร์บอนจะช่วยปรับปรุงคุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์และความเป็น

ผลึกของวัสดุคาร์บอนให้ดีขึ้น เนื่องมาจากการที่ธาตุไนโตรเจนมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (3.5) ที่สูงกว่าคาร์บอน (3.0) เพราะธาตุไนโตรเจนมีขนาดเล็กกว่า จึงทำให้วัสดุคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนเกิดอันตรกิริยาที่ตึงเครียด ส่งผลให้เกิดการแทรกเข้าของลิเทียมได้ดี จึงทำให้วัสดุคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนมีค่าการเก็บประจุมากกว่าวัสดุคาร์บอนที่ไม่ได้ถูกเจือด้วยธาตุใดๆ ยิ่งไปกว่านั้นการเจือธาตุไนโตรเจนเข้าไปในโครงข่ายกราฟิตของวัสดุคาร์บอนจะทำให้วัสดุคาร์บอนมีสมบัติการนำไฟฟ้าคล้ายกับสารกึ่งตัวนำชนิด N อีกด้วย เนื่องจากธาตุไนโตรเจนจะไปสร้างชั้นระดับพลังงานที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (*donor states*) ใกล้กับระดับเฟอร์มิ (*Fermi level*) (รูปที่ 9)

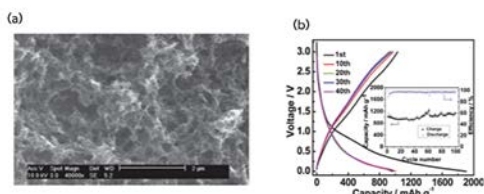


รูปที่ ๙ วัสดุคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจน

1.5 วัสดุคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจน (N-doped carbon)

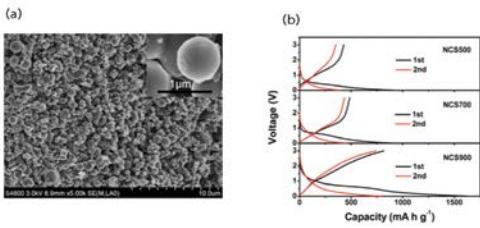
Y. Mao และคณะ [15] ได้ทำการประเมินความสามารถเชิงเคมีไฟฟ้าของวัสดุคาร์บอนที่มีรูปพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจน ซึ่งเตรียมได้จากการเผาเจลาตินโดยใช้ CaCO_3 ที่มีขนาดในระดับนาโนเป็นแม่พิมพ์ (รูปที่ 10(a)) จากผลการทดลองพบว่าโครงสร้างที่เป็นรูปพรุนในระดับนาโน

และปริมาณธาตุไนโตรเจนที่สูงจะทำให้วัสดุคาร์บอนดังกล่าวมีค่าการเก็บประจุสูงถึง 1200 mA h g^{-1} (รูปที่ 10(b)) เนื่องจากธาตุไนโตรเจนที่เจือเข้าไปจะทำให้วัสดุคาร์บอนมีบริเวณบกพร่องมาก ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดการแทรกเข้าของลิเทียม จึงส่งผลให้วัสดุดังกล่าวมีความสามารถในการกักเก็บลิเทียมได้ดี นอกจากนี้ pyridinic nitrogen และอะตอมไฮโดรเจนยังช่วยเพิ่มความสามารถในการอัด/คายประจุของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนอีกด้วย ดังนั้นพลังงานการดูดซับของลิเทียมไอออนที่มากตรงบริเวณบกพร่องที่มีโครงสร้างคล้าย pyridinic และพลังงานกระตุ้นของการแทรกซึมลิเทียมตรงบริเวณบกพร่องที่ต่ำ จึงทำให้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนมีความสามารถในการกักเก็บลิเทียมได้ดี ในขณะที่โครงสร้างที่เป็นรูพรุนในระดับนาโนของวัสดุคาร์บอนจะช่วยเพิ่มความเสถียรเนื่องจากการลดระยะการแพร่ของลิเทียมไอออนและยังเป็นการเพิ่มพื้นผิวตรงบริเวณรอยต่อของขั้วไฟฟ้า/อิเล็กโทรไลต์สำหรับการแลกเปลี่ยนประจุอีกด้วย งานวิจัยชิ้นนี้ได้แสดงให้เห็นว่าวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์แปรรูปและกักเก็บพลังงานอื่น ๆ ได้อย่างแพร่หลาย ยกตัวอย่างเช่น ตัวเก็บประจุยิ่งยวด ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงเคมีไฟฟ้า เซลล์ลิเทียม-ซัลเฟอร์ หรือเซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น



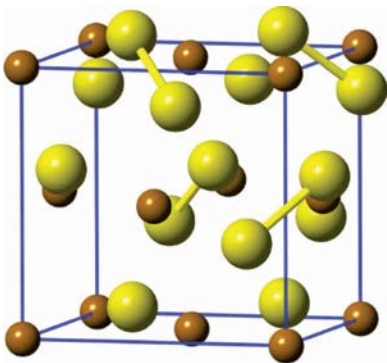
รูปที่ ๑๐ (a) ภาพถ่ายขยายด้วย SEM และ (b) ค่าการเก็บประจุของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจน [15]

นอกจากนี้ วัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นรูปทรงกลมได้ถูกนำมาใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่โซเดียมไอออนเป็นอย่างมาก เนื่องจากวัสดุที่มีรูปร่างเป็นรูปทรงกลมนั้นจะมีความหนาแน่นมาก มีพื้นที่ต่อปริมาตรต่ำ มีความเสถียรเชิงโครงสร้างสูง และสามารถเตรียมเป็นฟิล์มบนขั้วไฟฟ้าได้ง่าย ยกตัวอย่างเช่น ไมโครบีดส์ที่มีรูพรุนในระดับนาโน (mesocarbon microbeads) ดังนั้น T. Chen และคณะ [16] ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นรูปทรงกลมที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนด้วยเทคนิคไมโครเวฟ โดยใช้ซูโครสที่ละลายในตัวทำละลายของน้ำและเอทิลีนไกลคอลเป็นแหล่งของคาร์บอน (รูปที่ 11(a)) จากผลการทดลองที่ได้พบว่า วัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นรูปทรงกลมที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนมีค่าการเก็บประจุสูงถึง 816 mA h g^{-1} ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 50 mA g^{-1} และยังคงค่าการเก็บประจุอยู่ที่ 660 mA h g^{-1} หลังการใช้งาน 50 รอบ หรือแม้แต่ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1000 mA g^{-1} วัสดุคาร์บอนดังกล่าวยังมีค่าการเก็บประจุที่ 255 mA h g^{-1} (รูปที่ 11(b)) เนื่องมาจากวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นรูปทรงกลมที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนมีพื้นที่ผิวสูงที่สามารถกักเก็บลิเทียมได้ในปริมาณมาก มีปริมาณ graphitic nitrogen สูง จึงช่วยเพิ่มความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของวัสดุคาร์บอนในช่วงความต่างศักย์สูง ส่งผลให้วัสดุคาร์บอนดังกล่าวมีความสามารถในการกักเก็บลิเทียมได้ดี งานวิจัยชิ้นนี้ได้แสดงให้เห็นว่าวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นรูปทรงกลมที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนมีศักยภาพสูงในการนำมาใช้เป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่โซเดียมไอออน



รูปที่ ๑๑ (a) ภาพถ่ายขยายด้วย SEM และ (b) ค่าการเก็บประจุของวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นรูพรongกลมที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจน [16]

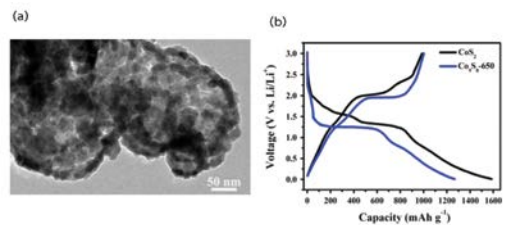
นอกจากนี้ สารประกอบประเภทโลหะออกไซด์ และโลหะซัลไฟด์ยังได้ถูกนำมาศึกษาเพื่อใช้เป็นวัสดุที่นำมาทำเป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่โซเดียมไอออนอีกด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง สารประกอบประเภทโลหะซัลไฟด์ ยกตัวอย่างเช่น SnS_2 , MoS_2 , FeS_2 , TiS_2 และ CoS_2 จัดว่าเป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมในปัจจุบันเป็นอย่างมาก เนื่องจากสารประกอบดังกล่าวมีความจุเชิงทฤษฎีสูง และมีพันธะ M-S ที่อ่อน จึงทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี ซึ่งสารประกอบโคบอลต์ซัลไฟด์ (CoS , CoS_2 , Co_3S_4 และ Co_9S_8) ถือเป็นวัสดุที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก นอกจากนี้ สารประกอบดังกล่าวยังถูกนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน และตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย (รูปที่ 12)



รูปที่ ๑๒ โครงสร้างของสารประกอบโคบอลต์ซัลไฟด์

1.6 สารประกอบซัลไฟด์ (sulfide compound)

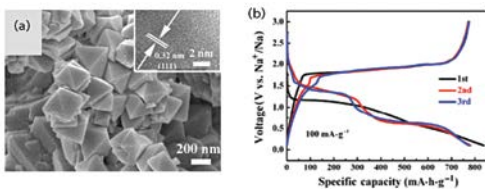
สารประกอบ Co_9S_8 ถือเป็นสารประกอบโคบอลต์ซัลไฟด์ที่นักวิจัยส่วนใหญ่นำมาใช้ทำเป็นขั้วแอโนดเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าสูง มีความเสถียรเชิงความร้อนที่ดี และมีค่าการเก็บประจุเชิงทฤษฎีมาก ดังนั้น Y. Zhou และคณะ [17] จึงได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ Co_9S_8 ที่มีลักษณะเป็นรูพรongกลมกลวงที่มีรูพรongในระดับนาโน โดยปฏิกิริยา solvothermal แล้วตามด้วยการเผาภายใต้บรรยากาศ Ar/H_2 ที่อุณหภูมิสูง (รูปที่ 13(a)) ซึ่งสารประกอบ Co_9S_8 ที่มีลักษณะเป็นรูพรongกลมกลวงที่มีรูพรongในระดับนาโนที่สังเคราะห์ได้นั้นจะมีค่าการเก็บประจุสูงถึง 1414 mA h g^{-1} หลังจากใช้งาน 100 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 100 mA g^{-1} (รูปที่ 13(b)) โดยการที่สารประกอบ Co_9S_8 มีความสามารถในการกักเก็บโซเดียมได้นั้น จึงทำให้สารประกอบ Co_9S_8 ที่มีลักษณะเป็นรูพรongกลมกลวงที่มีรูพรongในระดับนาโนมีศักยภาพสูงในการนำมาทำเป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่โซเดียมไอออน



รูปที่ ๑๓ (a) ภาพถ่ายขยายด้วย TEM และ (b) ค่าการเก็บประจุของสารประกอบ Co_9S_8 ที่มีลักษณะเป็นรูพรongกลมกลวงที่มีรูพรongในระดับนาโน [17]

เพื่อให้สารประกอบโคบอลต์ซัลไฟด์สามารถนำไปผลิตเป็นขั้วไฟฟ้าในแบตเตอรี่โซเดียมไอออน เพื่อนำไปขายเชิงการค้า สารประกอบโคบอลต์ซัลไฟด์ควรที่จะมีโครงสร้างในระดับ

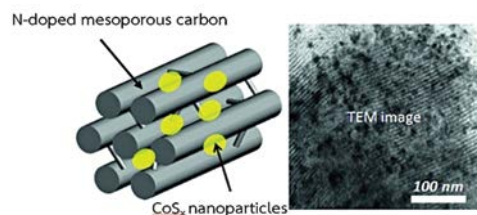
ไมโครเมตร/นาโนเมตร เนื่องจากโครงสร้างดังกล่าวมีค่าการเก็บประจุเชิงปริมาตรสูงและมีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ดี ซึ่งเป็นผลมาจากโครงสร้างที่มีขนาดในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตรตามลำดับ ดังนั้น X. Liu และคณะ [18] จึงได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ CoS_2 ที่มีขนาดในระดับไมโครเมตร/นาโนเมตรโดยใช้วิธี hydrothermal/solvothermal (รูปที่ 14(a)) จากผลการทดลองที่ได้พบว่าสารประกอบ CoS_2 ที่มีขนาดในระดับไมโครเมตร/นาโนเมตรนั้นจะมีค่าการเก็บประจุสูงถึง 690 mA h g^{-1} ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1 A g^{-1} หลังจากใช้งาน 100 รอบในช่วงความต่างศักย์ $0.1\text{-}3.0 \text{ V}$ และมีค่าการเก็บประจุสูงถึง 240 mA h g^{-1} หลังจากใช้งาน 800 รอบในช่วงความต่างศักย์ $1.0\text{-}3.0 \text{ V}$ (รูปที่ 14(b)) งานวิจัยชิ้นนี้ได้แสดงให้เห็นว่าสารประกอบ CoS_2 มีความสามารถในการกักเก็บโซเดียมได้ดี จึงสามารถนำสารประกอบ CoS_2 ดังกล่าวมาใช้เป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่โซเดียมไอออนได้



รูปที่ ๑๔ (a) ภาพถ่ายขยายด้วย SEM และ (b) ค่าการเก็บประจุของสารประกอบ CoS_2 ที่มีขนาดในระดับไมโคร/นาโนเมตร [18]

อย่างไรก็ตาม สารประกอบโคบอลต์ซัลไฟด์ (CoS_x) จะมีอายุการใช้งานที่สั้น ซึ่งมีสาเหตุมาจากการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตรที่เกิดจากการแตกของเนื้อวัสดุ (pulverization) จึงส่งผลให้แบตเตอรี่ที่ทำมาจากสารประกอบโคบอลต์ซัลไฟด์มีความสามารถในการอัด/คายประจุที่ต่ำ เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

ที่ขั้วไฟฟ้าจะเกิดได้ไม่ดี เมื่อเร็ว ๆ นี้ จึงได้มีนักวิจัยหลายท่านได้ทำการปรับปรุงคุณสมบัติการกักเก็บ Na โดยการสังเคราะห์วัสดุนาโนคอมโพสิตของ CoS_x /คาร์บอน โดยวัสดุนาโนคอมโพสิตดังกล่าวจะทำให้อนุภาคของ CoS_x ที่มีขนาดเล็กลง ซึ่งส่งผลให้ระยะทางการแพร่ของไอออนสั้นลงไปด้วย ยิ่งไปกว่านั้นวัสดุคาร์บอนในนาโนคอมโพสิตจะช่วยให้การแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนเกิดได้ดีขึ้น นอกจากนี้ยังทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตรอันเนื่องมาจากความเครียดของวัสดุอีกด้วย และเนื่องจากวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนมีพื้นที่ผิวสูงตั้งได้กล่าวไปแล้วข้างต้น จึงทำให้วัสดุคาร์บอนดังกล่าวถูกนำมาใช้เป็นตัวพองอนุภาคของโคบอลต์ซัลไฟด์ที่มีขนาดในระดับนาโนในวัสดุนาโนคอมโพสิต เพื่อที่จะนำมาทำเป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน ดังนั้นจึงเป็นสิ่งที่ท้าทายอย่างมากในการพัฒนาขั้วแอโนดที่ทำมาจากวัสดุนาโนคอมโพสิตของ CoS_x /วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของแบตเตอรี่โซเดียมไอออนให้สูงขึ้น (รูปที่ 15)

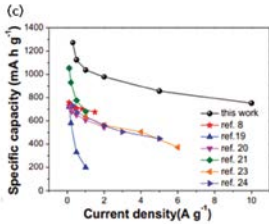
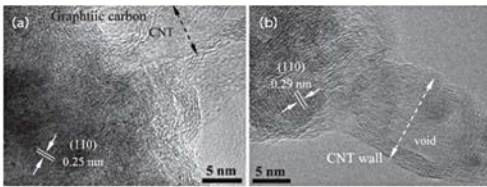


รูปที่ ๑๕ วัสดุนาโนคอมโพสิตของ CoS_x /วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจน

1.7 วัสดุคอมโพสิตของโคบอลต์ซัลไฟด์บนวัสดุคาร์บอน (cobalt sulfide/carbon composite)
เมื่อเร็ว ๆ นี้ นักวิจัยส่วนใหญ่ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบโลหะซัลไฟด์ที่มีรูพรุนใน

ระดับนาโนและมีลักษณะกลวงข้างในโครงสร้าง โดยสารประกอบโลหะซัลไฟด์ที่มีพื้นฐานวิทยาศาสตร์กล่าวจะทำให้ Na^+ สามารถแพร่เข้าไปในวัสดุได้ดี เป็นการลดระยะทางการแพร่ของ Na^+ นอกจากนี้ ยังเป็นการเพิ่มปริมาตรของวัสดุเพื่อลดความเครียดของโครงสร้าง ส่งผลให้เกิดการแทรกเข้า/แทรกออกของ Na^+ ได้อย่างต่อเนื่อง จึงทำให้สารประกอบโลหะซัลไฟด์ที่มีรูพรุนในระดับนาโนและมีลักษณะกลวงข้างในโครงสร้างมีความเสถียรสูง ยิ่งไปกว่านั้นการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตของโลหะซัลไฟด์กับวัสดุคาร์บอนที่นำไฟฟ้าถือเป็นวิธีหนึ่งที่ทำให้แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีประสิทธิภาพเชิงเคมีไฟฟ้าที่ดีขึ้น ซึ่งวัสดุคาร์บอนที่นำไฟฟ้านั้นจะช่วยให้อายุการใช้งานของวัสดุคอมโพสิตมีความยืดหยุ่นเชิงกลที่ดี และช่วยป้องกันการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของวัสดุอีกด้วย จึงส่งผลให้ขั้วไฟฟ้ามีอายุการใช้งานที่ยาวนานขึ้น ดังนั้น R. Wu และคณะ [19] ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตของโคบอลต์ซัลไฟด์บนวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนและท่อนาโนคาร์บอนผ่านปฏิกิริยาการละลายตัวและการเติมซัลไฟด์ (sulfidation) ของแม่พิมพ์โคบอลต์ที่ถูกเจือในโครงข่ายของ zeolitic imidazolate (ZIF-67) (รูปที่ 16(a) และรูปที่ 16(b)) เมื่อนำวัสดุคอมโพสิตดังกล่าวไปทำเป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน แล้วนำมาทดสอบความสามารถในการเก็บประจุ พบว่าวัสดุคอมโพสิตที่สังเคราะห์ได้มีความสามารถในการอัด/คายประจุสูงถึง 1668 mA h g^{-1} หลังจากใช้งาน 100 รอบ และมีค่าการเก็บประจุสูงที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่าง ๆ อีกด้วย ($1038, 979, 858$ และ 752 mA h g^{-1}) ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1, 2, 5 และ 10 A g^{-1}) (รูปที่ 16(c)) การที่วัสดุคอมโพสิตของโคบอลต์ซัลไฟด์บนวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนและท่อนาโน

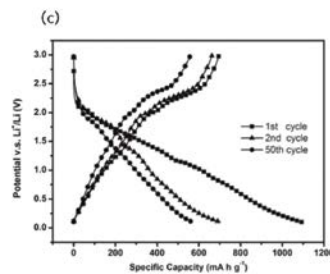
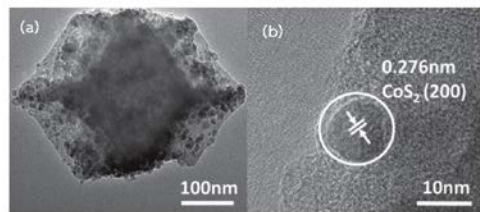
คาร์บอนมีค่าการเก็บประจุสูง มีความเสถียรที่ดี และความสามารถในการอัด/คายประจุที่มาก เนื่องมาจากข้อดีของสารประกอบโคบอลต์ซัลไฟด์และวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโน/ท่อนาโนคาร์บอนดังต่อไปนี้ (1) ผลึกโคบอลต์ซัลไฟด์ที่มีขนาดในระดับนาโนจะช่วยลดระยะทางการแพร่ของ Na^+ ซึ่งจะช่วยให้ปฏิกิริยาการแทรกเข้า/แทรกออกของ Na^+ เกิดได้ดีขึ้น จึงช่วยเพิ่มความสามารถในการอัด/คายประจุของวัสดุคอมโพสิต (2) สันฐานวิทยาศาสตร์เป็นช่องว่างและกลวงภายในวัสดุ รวมทั้งความพรุนตรงบริเวณรอบนอกของวัสดุจะช่วยป้องกันการเปลี่ยนแปลงปริมาตรที่เกิดจากกระบวนการแทรกเข้า/แทรกออกของ Na^+ จึงทำให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์แพร่ผ่านไปในโครงข่ายของวัสดุได้เร็วขึ้น (3) วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนและท่อนาโนคาร์บอนจะทำหน้าที่เป็นตัวพอง เพื่อลดความเครียดของโครงสร้าง ลดการรวมตัวกันของอนุภาค และลดความต้านทานตรงบริเวณรอยต่อของอนุภาคอีกด้วย จึงทำให้โครงสร้างของวัสดุคอมโพสิตยังคงรูปเหมือนเดิมเมื่อนำไปใช้งาน และ (4) ท่อนาโนคาร์บอนที่อยู่บนพื้นผิวของวัสดุคอมโพสิตจะทำให้ Na^+ สามารถแพร่ผ่านได้ทุกทิศทาง และยังสามารถช่วยเพิ่มพื้นผิวสัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้าและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ให้มากขึ้นอีกด้วย จึงส่งผลให้ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนเกิดได้ดีขึ้น ส่งผลให้ความสามารถเชิงเคมีไฟฟ้าของวัสดุคอมโพสิตดีขึ้น ดังนั้น วัสดุคอมโพสิตของโคบอลต์ซัลไฟด์บนวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนและท่อนาโนคาร์บอนที่ถูกนำเสนอในงานวิจัยชิ้นนี้จึงสามารถนำมาใช้ในอุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่มีความสามารถในการกักเก็บ/คายพลังงานสูง นอกจากนี้ยังสามารถนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมด้านสิ่งแวดล้อมอีกด้วย



รูปที่ ๑๖ (a) และ (b) ภาพถ่ายขยายด้วย HRTEM และ (c) กราฟแสดงการเปรียบเทียบค่าการเก็บประจุของวัสดุคาร์บอนคอมโพสิตของวัสดุคอมโพสิตของโคบอลต์ซัลไฟด์กับวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนและท่อคาร์บอน [19]

Q. Wang และคณะ [20] ได้ใช้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนเป็นโครงสร้างหลัก เพื่อให้ที่ว่างแก่ CoS₂ ในการขยายปริมาตรและเพื่อป้องกันการแตกของเนื้อวัสดุ ที่สำคัญไปกว่านั้นวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนยังสามารถดูดซับและจับ polysulfide ที่เป็นสารมัธยันต์ เพื่อช่วยยืดอายุการใช้งานของวัสดุอีกด้วย ดังนั้น Q. Wang และคณะ จึงทำการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิตของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน/CoS₂ โดยใช้ ZIF-67 ที่ประกอบด้วย Co²⁺ และ methylimidazole ligand ที่มีธาตุ N เป็นองค์ประกอบเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ (รูปที่ 17(a) และรูปที่ 17(b)) จากผลการทดลองที่ได้พบว่าวัสดุคอมโพสิตของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน/CoS₂ มีค่าการเก็บประจุสูงถึง 560 mA h g⁻¹ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 100 mA g⁻¹ หลังจากใช้งาน 50 รอบ หรือแม้แต่ว่าความหนาแน่น

กระแสไฟฟ้าสูงถึง 2,500 mA g⁻¹ วัสดุคอมโพสิตดังกล่าวยังมีค่าการเก็บประจุที่ 410 mA h g⁻¹ (รูปที่ 17(c)) การที่วัสดุคอมโพสิตของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนถูกเจือด้วยไนโตรเจน/CoS₂ มีความสามารถในการเก็บประจุและมีความเสถียรที่ดีเมื่อนำไปใช้ในแบตเตอรี่ เนื่องมาจากอนุภาค CoS₂ ที่มีขนาดเล็กและชั้นวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนถูกเจือด้วยไนโตรเจนที่บาง ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ช่วยในเรื่องการพัฒนาแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน โดยใช้วัสดุคอมโพสิตของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน/CoS₂ มาทำเป็นขั้วไฟฟ้า



รูปที่ ๑๗ (a) ภาพถ่ายขยายด้วย TEM (b) HRTEM และ (c) ค่าการเก็บประจุของวัสดุคอมโพสิตของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน/CoS₂ [20]

ชนิดของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ใช้ทำเป็นขั้วแอโนด ค่าการเก็บประจุ ค่าความต่างศักย์เฉลี่ย ช่วงความต่างศักย์สำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนได้สรุปดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ใช้ทำเป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่โซเดียมไอออน

วัสดุ	ค่าการเก็บประจุ (mA h g ⁻¹)	ค่าความต่างศักย์เฉลี่ย (V)	ช่วงความต่างศักย์ (V)	เอกสารอ้างอิง
วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนเชื่อมต่อกัน	100	0.80	0.0-1.6	13
วัสดุนาโนคอมโพสิตของวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนที่เชื่อมติดกันและกราฟีนที่มีลักษณะคล้ายแซนดวิช	400	1.25	0.0-2.5	14
วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจน	1200	1.25	0.0-3.0	15
วัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นรูปทรงกลมที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจน	816	1.25	0.0-3.0	16
สารประกอบ Co ₉ S ₈ ที่มีลักษณะเป็นรูปทรงกลมกลวงที่มีรูพรุนในระดับนาโน	1414	1.5	0.0-3.0	17
สารประกอบ CoS ₂ ที่มีขนาดในระดับไมโครเมตร/นาโนเมตร	690	1.25	0.0-3.0	18
วัสดุคอมโพสิตของโคบอลต์ซัลไฟด์บนวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนและท่อนาโนคาร์บอน	1668	1.75	0.0-3.0	19
วัสดุคอมโพสิตของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน/CoS ₂	560	1.75	0.0-3.0	20

2. บทสรุป

แบตเตอรี่โซเดียมไอออนได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในเชิงวิชาการตั้งแต่ปี ค.ศ. 2010 และวัสดุชนิดใหม่ที่ใช้ทำเป็นขั้วแอโนดก็ได้ถูกค้นพบเป็นอย่างมากในโลก โดยผลการศึกษาที่ผ่านมาทำให้นักวิจัยหลายท่านสามารถออกแบบแบตเตอรี่ที่มีประสิทธิภาพดีขึ้น ซึ่งแบตเตอรี่โซเดียมไอออนถือเป็นแบตเตอรี่ที่สามารถชาร์จใหม่ได้ที่สามารถถูกยกระดับให้อยู่ในอุตสาหกรรมได้ในอนาคตอันใกล้

ถึงแม้ว่าจะมีอุปสรรคที่ยากที่จะแก้ไขก็ตาม ดังนั้นการแข่งขันกับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่มีความล้ำสมัยและมีค่าการกักเก็บพลังงานที่สูง (ระบบ graphite/LiCoO₂) ไม่ได้เป็นเรื่องง่าย โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าการกักเก็บพลังงานเชิงปริมาตร ส่งผลให้นวัตกรรมของวัสดุมีความจำเป็นอย่างยิ่ง อย่างไรก็ตาม เทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับแบตเตอรี่โซเดียมไอออนก็มีข้อดีอย่างมากในแง่ของการปลดปล่อย

พลังงานและราคา ทำให้แบตเตอรี่โซเดียมไอออน มีศักยภาพในการนำมาใช้ในระบบแบตเตอรี่สำหรับ ยานพาหนะไฮบริดและระบบการกักเก็บพลังงาน เชิงไฟฟ้า ซึ่งต้องการแบตเตอรี่ที่มีการปลดปล่อย พลังงานอย่างรวดเร็วและราคาถูกลงตามลำดับ ดังนั้น นักวิจัยหลายท่านจึงมีความเชื่อว่าแบตเตอรี่โซเดียม ไอออนจะกลายเป็นระบบแบตเตอรี่ที่สามารถ ชาร์จใหม่ได้ที่มีความสำคัญในชีวิตประจำวันของเรา เทียบเท่ากับระบบลิเทียมที่มีค่าการกักเก็บพลังงานสูง

3. กิตติกรรมประกาศ

แผนงานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี จากการได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากทุนอุดหนุน โครงการวิจัย ประจำปีงบประมาณ 2564 สถาบัน เทคโนโลยีป้องกันประเทศ กระทรวงกลาโหม และ ขอขอบพระคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทาง เคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย เกษตรศาสตร์ ในการให้ความอนุเคราะห์ทั้งอุปกรณ์ สถานที่ และเวลาในการทำงาน เพื่อให้คณะผู้วิจัย สามารถดำเนินงานได้อย่างคล่องตัว

4. เอกสารอ้างอิง

- [1] J.-M. Tarascon, "Is lithium the new gold?," *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 6, pp. 510 - 510, 2010.
- [2] S.-W. Kim, D.-H. Seo, X. Ma, G. Ceder, and K. Kang, "Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 7, pp. 710 - 721, 2012.
- [3] T. Oshima, M. Kajita, and A. Okuno, "Development of Sodium-Sulfur Batteries," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 1, no. 3, pp. 269-276, 2004.
- [4] Sodium-Ion Batteries Market To 2024 Key Application Categories (Consumer Electronics, Automotive, Power, Industrial), Regional Segmentation, Competitive Dynamics, M&A Insights, Pricing Analysis (OPP, IPP, RAP) and Segment Forecast, Ameri Res.
- [5] Y. Fang, L. Xiao, J. Qian, Y. Cao, X. Ai, Y. Huang, and H. Yang, "3D Graphene Decorated $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Microspheres as a Superior High-Rate and Ultracycle-Stable Anode Material for Sodium Ion Batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 19, 2016, doi: 10.1002/aenm.201502197.
- [6] M. Farag, "Lithium-Ion Batteries: Modelling and State of Charge Estimation," M.S. thesis, Dept. Mech. Eng., McMaster Univ., Ontario, Canada, 2013.
- [7] M. S. Whittingham, "Chemistry of Intercalation Compounds: Metal Guests in Chalcogenide Hosts," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 12, no. 1, pp. 41 - 99, 1978.
- [8] C. Delmas, J.-J. Braconnier, C. Fouassier, and P. Hagemuller, "Electrochemical Intercalation of Sodium in Na_xCoO_2 Bronzes," *Solid State Ion.*, vol. 3-4, pp. 165 - 169, 1981.

- [9] K. M. Abraham, "Intercalation Positive Electrodes for Rechargeable Sodium Cells." *Solid State Ion.*, vol. 7, no. 3, pp. 199 - 212, 1982.
- [10] R. Fong, U. von Sacken, and J. R. Dahn, "Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 7, pp. 2009 - 2013, 1990.
- [11] H. Kim *et al.*, "Sodium Intercalation Chemistry in Graphite," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 10, pp. 2963 - 2969, 2015.
- [12] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-González, and T. Rojo, "Na-ion Batteries, Recent Advances and Present Challenges to Become Low Cost Energy Storage Systems," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 5884 - 5901, 2012.
- [13] S. Wenzel, T. Hara, J. Janek, and P. Adelhelm, "Room-temperature Sodium-ion Batteries: Improving the Rate Capability of Carbon Anode Materials by Templating Strategies," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 9, pp. 3342 - 3345, 2011.
- [14] Y. Yan, Y.-X. Yin, Y.-G. Guo, and L.-J. Wan, "A Sandwich-Like Hierarchically Porous Carbon/Graphene Composite as a High-Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 8, p. 1301584, 2014.
- [15] Y. Mao *et al.*, "Lithium storage in Nitrogen-rich Mesoporous Carbon Materials," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 7, pp. 7950 - 7955, 2012.
- [16] T. Chen *et al.*, "Porous Nitrogen-doped Carbon Microspheres as Anode Materials for Lithium Ion Batteries," *Dalton Trans.*, vol. 43, no. 40, pp. 14931 - 14935, 2014.
- [17] Y. Zhou *et al.*, "Hollow Nanospheres of Mesoporous Co₉S₈ as a High-capacity and Long-life Anode for Advanced Lithium Ion Batteries," *Nano Energy*, vol. 12, pp. 528 - 537, 2015.
- [18] X. Liu, K. Zhang, K. Lei, F. Li, Z. Tao, J. Chen, "Facile Synthesis and Electrochemical Sodium Storage of CoS₂ Micro/Nano-structures," *Nano Res.*, vol. 9, no. 1, pp. 198 - 206, 2016.
- [19] R. Wu *et al.*, "In-Situ Formation of Hollow Hybrids Composed of Cobalt Sulfides Embedded within Porous Carbon Polyhedra/Carbon Nanotubes for High-Performance Lithium-Ion Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 19, pp. 3038 - 3044, 2015.
- [20] Q. Wang *et al.*, "Facile Synthesis of Ultrasmall CoS₂ Nanoparticles within Thin N-Doped Porous Carbon Shell for High Performance Lithium-Ion Batteries," *Small*, vol. 11, no. 21, pp. 2511 - 2517, 2015.