

## บทที่ 2 การเลือกตัวเก็บพลังงานชนิดใหม่

ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ สารกึ่งตัวนำและตัวเก็บพลังงาน ซึ่งการเลือกตัวเก็บพลังงานที่สามารถใช้ควบคู่กับสารกึ่งตัวนำในระบบดังกล่าว ขึ้นอยู่กับการนำระบบนี้ไปประยุกต์ใช้ ซึ่งในที่นี้จะกล่าวถึงการนำระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้ในแง่ของการป้องกันการเกิดสนิมของสแตนเลสสตีล 304 (304 Stainless steel) โดยตัวเก็บพลังงานต้องมีคุณสมบัติดังนี้

- 1) สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์
- 2) ศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ของตัวเก็บพลังงานต้องมากกว่าความต่างศักย์ของแถบการนำของสารกึ่งตัวนำ
- 3) ศักย์ไฟฟ้ารีดอกซ์ของตัวเก็บพลังงานต้องน้อยกว่าศักย์ไฟฟ้าของศักย์ไฟฟ้าของการเกิดสนิมของโลหะ
- 4) ตัวรีดิวซ์ฟอร์มของตัวเก็บพลังงานจะต้องเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ยาก
- 5) ความเสถียร เมื่อเกิดการรีดอกซ์เข้าไปซ้ำมา

ดังนั้น การวิจัยนี้จะศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้วานาเดียมเพนทอกไซด์ ( $V_2O_5$ ) และ ซีเรียมไดออกไซด์ ( $CeO_2$ ) เป็นตัวเก็บพลังงาน ในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้เปรียบเทียบกับ ทังสแตนไดรอกไซด์ ( $WO_3$ )

การทดลองจะแบ่งออกเป็น 3 ตอน ดังนี้

1. การทดสอบความสามารถในการรับและเสียอิเล็กตรอนของตัวเก็บพลังงานเบื้องต้น
2. การใช้ตัวเก็บพลังงานควบคู่กับไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีขายทางการค้า
3. การใช้ตัวเก็บพลังงานควบคู่กับไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้น

### 2.1 วิธีการทดลอง

การทดลองจะใช้เทคนิคทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemistry) ในการทดสอบความสามารถในการเก็บประจุของตัวเก็บพลังงานเมื่อใช้ควบคู่กับไททาเนียมไดออกไซด์

#### ตอนที่ 1 การทดสอบความสามารถในการรับและเสียอิเล็กตรอนของตัวเก็บพลังงานเบื้องต้น

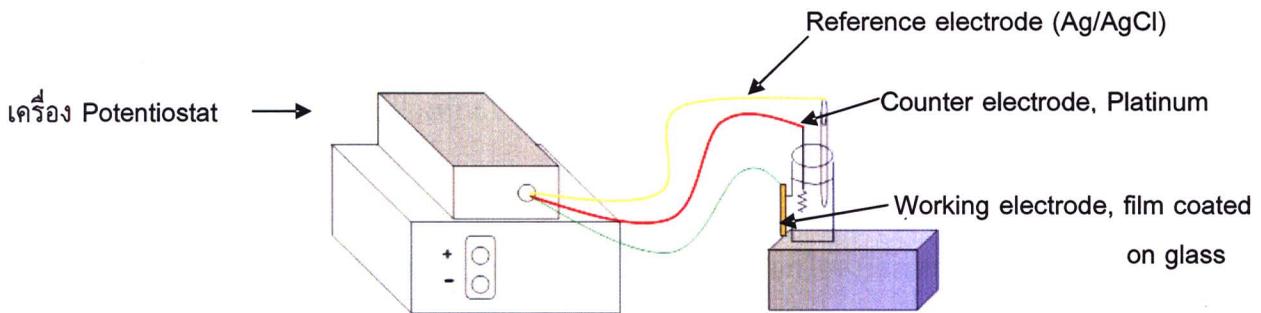
- 1) การเตรียมฟิล์มของ  $V_2O_5$ ,  $CeO_2$  และ  $WO_3$

ฟิล์มของตัวเก็บพลังงาน ( $V_2O_5$ ,  $CeO_2$  และ  $WO_3$ ) จะถูกเคลือบบนกระจกเคลือบด้วยอินเดียมทินออกไซด์ (Indium Tin-Oxide coated glass; ITO glass) โดยตัวเก็บพลังงานจะผสมกับตัวประสาน (Commercial binder) ซึ่งมีองค์ประกอบของซิลิกา เพื่อให้ฟิล์มยึดติดกับกระจก ITO ได้ดี และการเคลือบฟิล์มใช้วิธี Spin coating technique จากนั้นฟิล์มที่เตรียมได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 200 °C เวลา 1 ชม.

## 2) การทดสอบ Cyclic Voltammetry (CV)

ฟิล์มที่เตรียมได้ข้างต้น จะถูกนำมาประกอบในเซลล์ไฟฟ้าเคมีมาตรฐาน 3 ขั้ว โดยฟิล์มที่เตรียมได้จะเป็น Working electrode มี Platinum เป็น Counter electrode และมี Ag/AgCl เป็น Reference electrode (ดังรูปที่ 2.1) โดยใช้สารละลาย 0.1 M NaCl เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte solution)

การวิเคราะห์ทำโดยใช้เครื่อง Potentiostat เพื่อควบคุมการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ของฟิล์ม และวัดอัตราการไหลของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น (Cyclic Voltammetry; CV) โดยเริ่มปรับค่าความต่างศักย์ในช่วง -1 V ถึง 1 V (vs. Ag/AgCl) ด้วยอัตราการการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ 10 mV/s



รูปที่ 2.1 การวิเคราะห์ไฟฟ้าเคมี

### ตอนที่ 2 การใช้ตัวเก็บพลังงานควบคู่กับไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีขายทางการค้า

#### 1) การเตรียมฟิล์มของ $TiO_2$ -ตัวเก็บพลังงาน

คอมโพสิตฟิล์มของ  $TiO_2-V_2O_5$  และ  $TiO_2-CeO_2$  เปรียบเทียบกับคอมโพสิตฟิล์ม  $TiO_2-WO_3$  ทำโดยการเตรียมสารผสมของ  $TiO_2$ : ตัวเก็บพลังงาน ที่อัตราส่วนโดยโมล  $TiO_2$ : ตัวเก็บพลังงาน เท่ากับ 10:1 และควบคุมน้ำหนักฟิล์มแต่ละชนิด โดยการปรับความเร็วรอบของเครื่อง Spin coater เพื่อให้มีปริมาณของตัวเก็บพลังงานชนิดต่างๆ บนฟิล์มแต่ละแผ่นเท่าๆ กัน ซึ่งในที่นี้สารผสมของ  $TiO_2$  กับตัวเก็บพลังงาน ทำโดยการเตรียม 3 M bis (2, 4-pentanedionato) titanium oxide (Tokyo Kasei, Japan) ซึ่งเป็นอัลคอกไซด์ของไททาเนียมไดออกไซด์ ผสมในเอทานอลจนเป็นเนื้อเดียวกันในอัลตราโซนิกบัท (Ultrasonic bath) จากนั้นจึงเติมตัวเก็บพลังงานลงไปผสมให้เข้ากัน จากนั้นเคลือบสารผสมที่ได้บนกระจก ITO จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 350, 400 และ 450°C เพื่อศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่มีต่อโครงสร้างของคอมโพสิตฟิล์ม

#### 2) การทดสอบ Cyclic Voltammetry (CV)

คอมโพสิตฟิล์มที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิต่างๆ จะถูกนำมาทดสอบ Cyclic Voltammetry เช่นเดียวกับกับตอนที่ 1 ข้อ 2) เพื่อหาสภาวะการเตรียมฟิล์มที่เหมาะสม แล้วจึงเลือกสภาวะดังกล่าวในการทดสอบขั้นต่อไป

### 3) การทดสอบความสามารถในการเก็บประจุ

ความสามารถในการเก็บประจุของฟิล์ม วิเคราะห์โดยการหาอัตราเร็วในการเก็บประจุ (Initial charging rate) และอัตราเร็วในการคายประจุอย่างอิสระ (Self-discharging time) ซึ่งทั้งสองสามารถชี้ให้เห็นถึงประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุได้

การวิเคราะห์หาอัตราเร็วในการเก็บประจุ ทำโดย การควบคุมค่าศักย์ไฟฟ้าของคอมโพสิตฟิล์ม เท่ากับ  $-0.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  ซึ่งเป็นศักย์ไฟฟ้าภายใต้สภาวะการรับแสงอัลตราไวโอเลต (Photopotential) ของ  $\text{TiO}_2$  เป็นเวลา 10 นาที (การจำลองการจ่ายอิเล็กตรอนของ  $\text{TiO}_2$  ในที่ที่มีแสงอัลตราไวโอเลต ซึ่งในที่นี้จะใช้เครื่อง potentiostat ทำหน้าที่เป็นแหล่งจ่ายอิเล็กตรอนแทน  $\text{TiO}_2$ ) เรียกกระบวนการนี้ว่า ช่วงการอัดประจุ (Charging process) จากนั้นวัดปริมาณอิเล็กตรอนที่สะสมอยู่ในฟิล์ม โดยควบคุมอัตราการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากฟิล์มด้วยอัตรา  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ในสภาวะที่ปลอดภัยออกซิเจน

การวิเคราะห์หาอัตราเร็วในการคายประจุอย่างอิสระ ทำการอัดประจุเช่นเดียวกันเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นจะวัดการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของฟิล์มซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลาย

### ตอนที่ 3 การใช้ตัวเก็บพลังงานควบคู่กับไททานเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้น

#### 1) การเตรียมไททานเนียมไดออกไซด์โดยวิธีโซล-เจล (Sol-gel technique)

ไททานเนียมไดออกไซด์สังเคราะห์โดยวิธีโซล-เจล<sup>34</sup> โดยใช้ไททานเนียมเตตระไอโซโพรพอกไซด์ ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) 16.7 มิลลิลิตร ร่วมกับกรดไนตริก ( $\text{HNO}_3$  65 %) 1.4 มิลลิลิตรในน้ำกลั่นปราศจากไอออน (Deionized water) 200 มิลลิลิตร กวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 2-3 วัน จนกระทั่งสารละลายใส จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาไดอะไลซ์ (Dialyze) ด้วยเยื่อเลือกผ่าน (Membrane) เพื่อให้ได้โซลของไททานเนียมที่มีความเข้มข้นสูง โดยโซลที่ได้จะมีค่า pH  $3.5 \pm 0.1$

#### 2) การวิเคราะห์คุณสมบัติของอนุภาคไททานเนียมที่สังเคราะห์ได้

โซลของไททานเนียมที่สังเคราะห์ได้ จะถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิ  $350^\circ\text{C}$  และอนุภาคไททานเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ จะถูกนำไปวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกด้วย X-ray Diffractometer (XRD) และวิเคราะห์หาขนาดอนุภาคเครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM)

#### 3) การเตรียมฟิล์มของ $\text{TiO}_{2(\text{syn})}$ -ตัวเก็บพลังงาน

คอมโพสิตฟิล์มของ  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-V}_2\text{O}_5$  และ  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-CeO}_2$  เปรียบเทียบกับคอมโพสิตฟิล์ม  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-WO}_3$  เตรียมเช่นเดียวกันกับข้อ 2.2.1 โดยใช้โซลของไททานเนียมที่เตรียมได้แทนการใช้อัลคอกไซด์ของไททานเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการค้า การเตรียมสารผสม  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}$ : ตัวเก็บพลังงานที่อัตราส่วนโดยโมล เท่ากับ 10:1 และควบคุมน้ำหนักฟิล์มแต่ละชนิด โดยการปรับความเร็วรอบของเครื่อง Spin coater เพื่อให้มีปริมาณของตัวเก็บพลังงานชนิดต่างๆ บนฟิล์มแต่ละแผ่นเท่าๆ กัน จากนั้นนำคอมโพสิต

ฟิล์มของ  $\text{TiO}_2(\text{syn})\text{-V}_2\text{O}_5$  ,  $\text{TiO}_2(\text{syn})\text{-WO}_3$  และ  $\text{TiO}_2(\text{syn})\text{-CeO}_2$  ที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 350, 400 และ 450°C ตามลำดับ

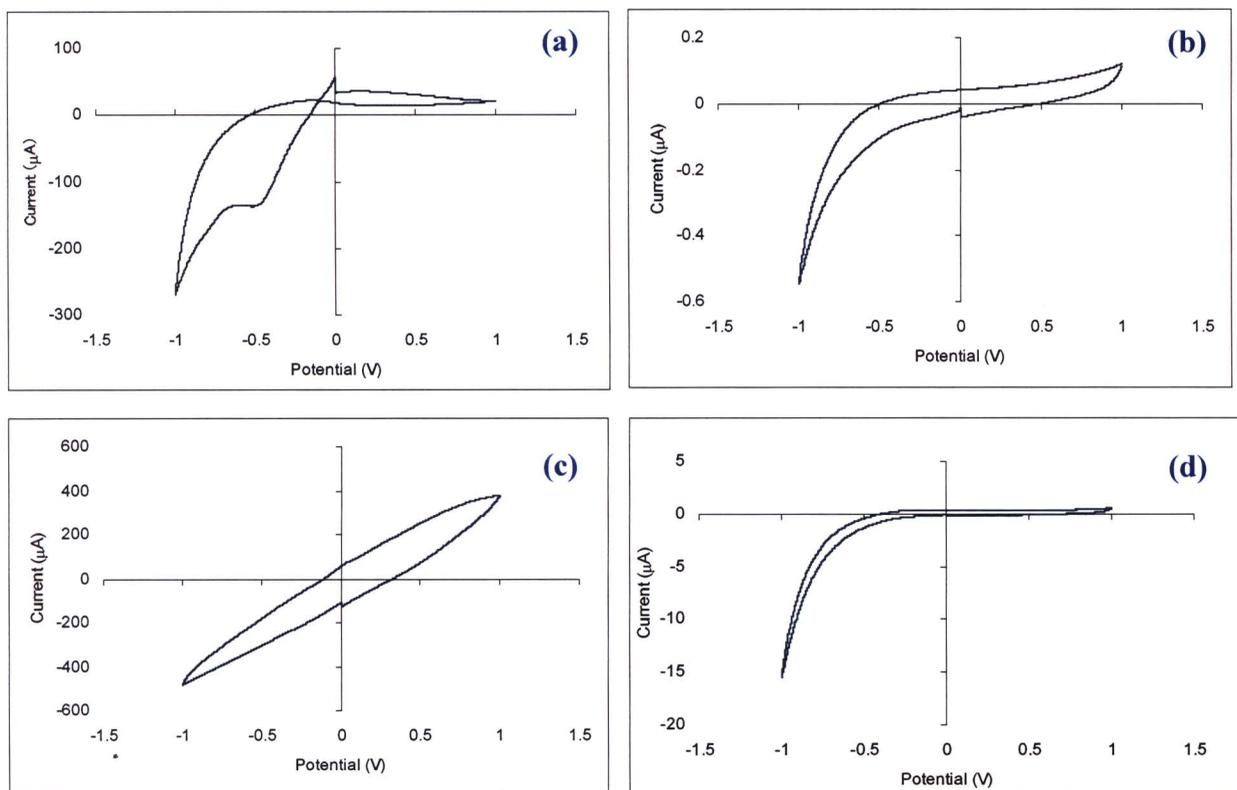
#### 4) การทดสอบความสามารถในการเก็บประจุ

การวิเคราะห์ความสามารถในการเก็บประจุของฟิล์ม จะศึกษาอัตราเร็วในการเก็บประจุ และอัตราเร็วในการคายประจุอย่างอิสระ เช่นเดียวกันกับการทดสอบในตอนนที่ 2 ข้อ 3)

## 2.2 ผลการทดลอง

### ตอนที่ 1 การทดสอบความสามารถในการรับและเสียอิเล็กตรอนของตัวเก็บพลังงานเบื้องต้น

การทดสอบ Cyclic Voltammetry (CV) ของฟิล์มตัวเก็บพลังงานดังแสดงในรูปที่ 2.2 โดยทำการปรับค่าศักย์ไฟฟ้าในช่วง -1 V ถึง 1 V (vs. Ag/AgCl) ด้วย scan rate 10 mV/s เพื่อทดสอบหาศักย์ไฟฟ้าในการรับอิเล็กตรอน (Reduction peak) และศักย์ไฟฟ้าในการจ่ายอิเล็กตรอน (Oxidation peak)



รูปที่ 2.2 CV ของฟิล์ม a)  $\text{WO}_3$ , b) binder, c)  $\text{V}_2\text{O}_5$  และ d)  $\text{CeO}_2$  ที่ scan rate 10 mV/s

โดยทั่วไปแล้ว ตัวเก็บพลังงานควรมีศักย์ไฟฟ้าในการรับอิเล็กตรอนควรจะอยู่ที่ -0.4 V vs. Ag/AgCl ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เหมาะสมในการใช้ควบคู่กับไททาเนียมไดออกไซด์ เนื่องจาก  $\text{TiO}_2$  จะมีค่าศักย์ไฟฟ้าภายใต้สภาวะการรับแสงอัลตราไวโอเล็ต (Photopotential) ประมาณ -0.4 V vs. Ag/AgCl และตัวเก็บพลังงานควรมีศักย์ไฟฟ้าในการจ่ายอิเล็กตรอนในช่วงที่ต้องการให้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งในที่นี้ตัว

เก็บพลังงานต้องปล่อยอิเล็กตรอนก่อนที่โลหะจะเกิดสนิม โดยค่าศักย์ไฟฟ้าในการเกิดสนิมของสแตนเลสสตีล 304 มีค่าเท่ากับ  $-0.1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  ดังนั้น ศักย์ไฟฟ้าในการปล่อยอิเล็กตรอนควรอยู่ในช่วง  $-0.4 \text{ V}$  ถึง  $-0.1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$

จากรูปที่ 2.2 พบว่า  $\text{WO}_3$  จะมีศักย์ไฟฟ้าในการรับอิเล็กตรอน (Reduction peak) ในช่วงที่เหมาะสม (รูปที่ 2.2 a) ในขณะที่ไม่สามารถเห็นตำแหน่งของศักย์ไฟฟ้าในการรับอิเล็กตรอนที่ไม่ชัดเจนในกรณีของ  $\text{V}_2\text{O}_5$  และ  $\text{CeO}_2$  (รูปที่ 2.2 c, d) และเมื่อพิจารณาฟิล์มของตัวประสาน (ดังรูปที่ 2.2 b) จะเห็นว่ากระแสไฟฟ้าแอโนดิก (Anodic current) และกระแสไฟฟ้าคาโทดิก (Cathodic current) มีค่าต่ำมาก ในขณะที่ฟิล์มของ  $\text{V}_2\text{O}_5$  (รูปที่ 2.2 c) แม้จะไม่เห็น reduction peak ชัดเจน แต่มีการไหลของ cathodic current และ anodic current ค่อนข้างสูงเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์ม  $\text{WO}_3$  ดังนั้น  $\text{V}_2\text{O}_5$  อาจมีความเป็นไปได้ในการใช้เป็นตัวเก็บพลังงาน ในทางกลับกันฟิล์มของ  $\text{CeO}_2$  (รูปที่ 2.2 d) มีการไหลของกระแสไฟฟ้าทั้งสองไม่สูงนัก จึงน่าจะมีความเป็นไปได้ต่ำกว่า  $\text{V}_2\text{O}_5$

ดังนั้น  $\text{V}_2\text{O}_5$  มีความเป็นไปได้ที่จะเป็นตัวเก็บพลังงานในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้ แม้ว่าจะไม่เห็นตำแหน่งของศักย์ไฟฟ้าในการรับและเสียอิเล็กตรอนที่ชัดเจน แต่ฟิล์มดังกล่าวมีความต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์มต่ำ จึงทำให้สามารถรับอิเล็กตรอนได้ง่าย ในขณะที่ การใช้  $\text{CeO}_2$  เป็นตัวเก็บพลังงานมีความเป็นไปได้ต่ำ

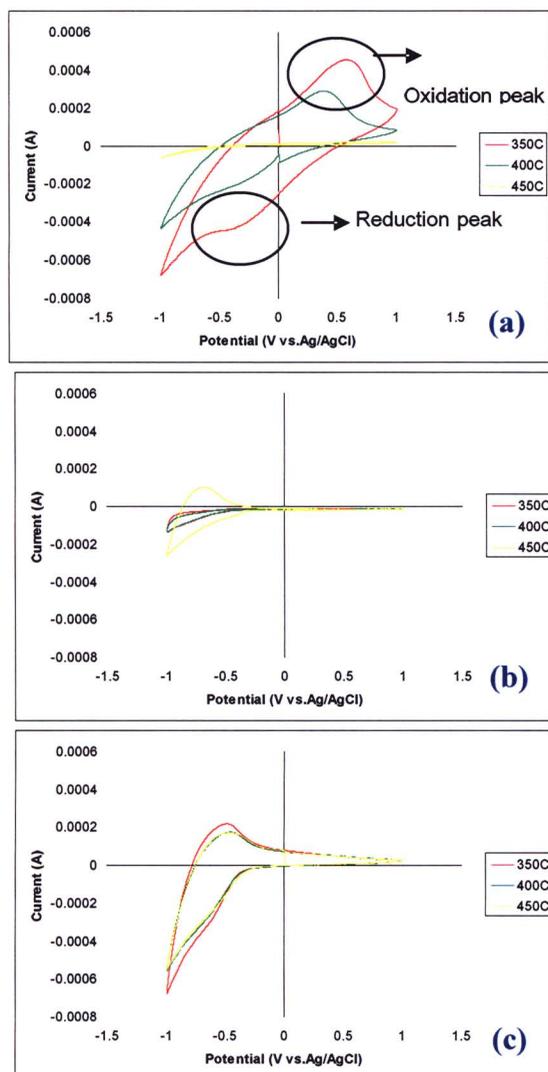
อย่างไรก็ตาม การประยุกต์ใช้ตัวเก็บพลังงานจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้ควบคู่กับไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งการอยู่ร่วมกันของสารทั้งสองอาจเกิดการการรบกวนกัน (Interaction) หรืออาจเกิดการแทรกตัวของตัวเก็บพลังงานในไททาเนียมไดออกไซด์ ผลดังกล่าวอาจทำให้ประสิทธิภาพการเก็บพลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลง ย่อมเป็นไปได้ ดังนั้น การทดลองวิเคราะห์ความสามารถในการเก็บพลังงานของคอมโพสิตฟิล์มระหว่างตัวเก็บพลังงานกับไททาเนียมไดออกไซด์จึงต้องทดสอบต่อไป

## ตอนที่ 2 การใช้ตัวเก็บพลังงานควบคู่กับไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีขายทางการค้า

เป็นที่ทราบกันดีว่า อุณหภูมิในการเผาฟิล์มส่งผลต่อโครงสร้างของฟิล์มและค่าความต้านทานทางไฟฟ้า (Electrical resistance) ของฟิล์ม ซึ่งจะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเก็บประจุของฟิล์ม ดังนั้น การวิเคราะห์ด้วยวิธี Cyclic Voltammetry (CV) ซึ่งคือการปรับค่าศักย์ไฟฟ้า (Potential) ในช่วงที่สนใจ (ในที่นี้จะปรับในช่วง  $-1 \text{ V}$  ถึง  $1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ) แล้ววัดการไหลของกระแส Cathodic current and Anodic current จะทำให้ทราบถึงค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์ม รวมถึงตำแหน่งของ Reduction peak (ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดการรับอิเล็กตรอนโดยตัวเก็บพลังงาน) และ Oxidation peak (ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากตัวเก็บพลังงาน)

Cyclic Voltammogram ของคอมโพสิตฟิล์มที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 หากพิจารณาฟิล์ม  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  พบว่า ฟิล์ม  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  เผาที่อุณหภูมิ  $350^\circ\text{C}$  จะมีค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์มต่ำสุด เนื่องจากมีกระแสไฟฟ้าแอโนดิกและกระแสไฟฟ้าคาโทดิกสูงที่สุด ในขณะที่ ฟิล์มของ  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  และ  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  มีค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์มต่ำสุด ที่อุณหภูมิ  $450^\circ\text{C}$  และ  $400^\circ\text{C}$  ตามลำดับ

หากเปรียบเทียบค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์มทั้งสาม พบว่า ฟิล์มที่มีความต้านทานไฟฟ้าสูงไปต่ำดังนี้  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2 > \text{TiO}_2\text{-WO}_3 > \text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$



รูปที่ 2.3 Cyclic voltammograms ที่ Scan rate 100 mV/s ของฟิล์ม (a)  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ , (b)  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  และ (c)  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ

สำหรับตำแหน่งของ Reduction peak ของฟิล์ม  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  และ  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  จะมีค่าศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.4 V vs. Ag/AgCl ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ชี้ให้เห็นถึงความเหมาะสมในการใช้ตัวเก็บพลังงานดังกล่าวควบคู่กับ  $\text{TiO}_2$  ในขณะที่ฟิล์ม  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  ไม่เห็น peak ได้ชัดเจน อย่างไรก็ตามตำแหน่งของ Oxidation peak ก็มีความสำคัญเช่นกัน จะเห็นว่า Oxidation peak ของ  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  อยู่ในช่วงที่ต้องการ (ในช่วง -0.4 V ถึง -0.1 V vs. Ag/AgCl) ในขณะที่ Oxidation peak ของ  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  จะอยู่ในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่เป็นบวก ซึ่งไม่น่าจะเหมาะกับระบบที่ต้องการ อย่างไรก็ตาม ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของฟิล์ม  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  อาจทำให้การเก็บสะสมอิเล็กตรอนเกิดได้ง่าย ดังนั้น การวัดปริมาณอิเล็กตรอนสะสมภายในคอมโพสิตจะดำเนินต่อไป

ดังนั้น สำหรับฟิล์ม  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ , และ  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  มีอุณหภูมิในการเผาฟิล์มที่เหมาะสม คือ  $350^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  และ  $400^\circ\text{C}$  ตามลำดับ ฟิล์มที่สภาวะดังกล่าวจะนำมาศึกษาความสามารถในการเก็บประจุของฟิล์ม จะในแง่ของอัตราเร็วในการเก็บประจุ (Initial charging rate) และปริมาณประจุที่สามารถเก็บได้ (Film capacity) ต่อไป

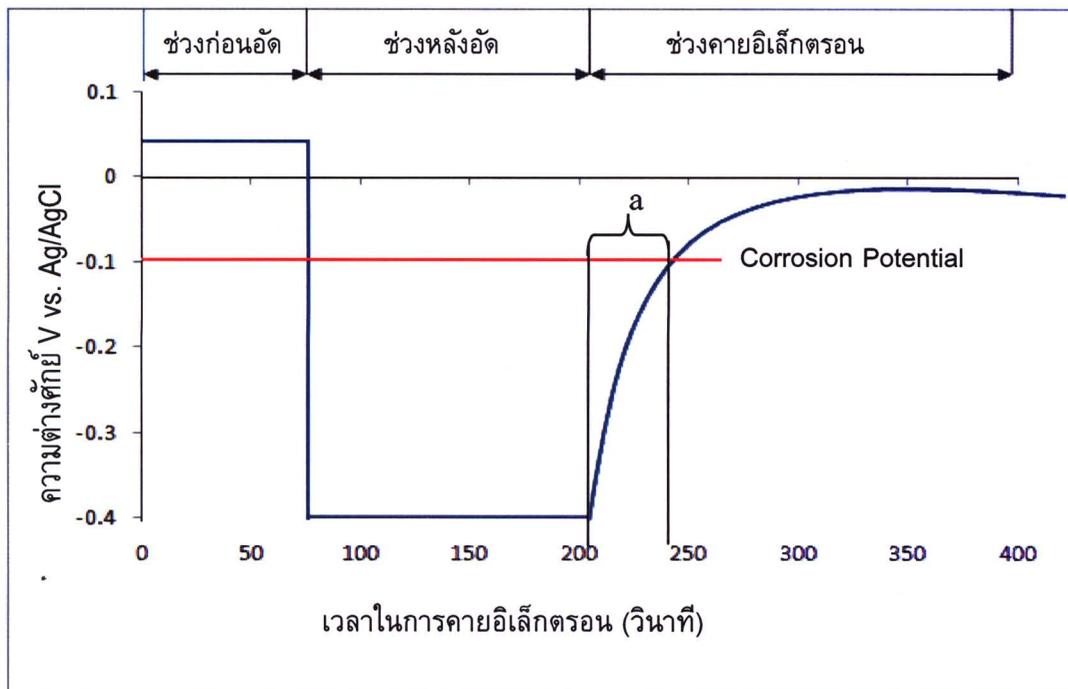
การวิเคราะห์หาอัตราเร็วในการเก็บประจุ ทำโดยการหาปริมาณอิเล็กตรอนที่สะสมภายในตัวเก็บพลังงานภายหลังจากการอัดประจุ ซึ่งการทำงานของเครื่อง Potentiostat แบ่งออกเป็น 3 ช่วง (รูปที่ 2.4) คือ 1) ช่วงก่อนอัดประจุ ความต่างศักย์ในช่วงนี้คือความต่างศักย์เริ่มต้น (Rest potential) ของฟิล์ม 2) ช่วงอัดประจุ คือ ช่วงที่มีการควบคุมความต่างศักย์ของฟิล์มให้มีค่า  $-0.4\text{ V vs. Ag/AgCl}$  3) ช่วงคายอิเล็กตรอน โดยการควบคุมอัตราการปล่อยอิเล็กตรอนออกจากฟิล์มด้วยอัตราคงที่  $1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  โดยเวลาการคายอิเล็กตรอนจะนับจากการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์จาก  $-0.4\text{ V}$  ถึง  $-0.1\text{ V vs. Ag/AgCl}$  (ช่วง a ในรูป 2.4) แล้วคำนวณหาปริมาณอิเล็กตรอนที่มีอยู่ในฟิล์มได้ดังสมการ 2.1

$$C = As \quad (2.1)$$

โดยที่ C คือ ค่าความสามารถในการเก็บประจุมีหน่วยเป็นไมโครคูลอมป์ ( $\mu\text{C}$ )

A คือ ค่ากระแสที่ไหลผ่านมีหน่วยเป็นไมโครแอมแปร์ ( $1\ \mu\text{A}$ )

S คือ ค่าเวลามีหน่วยเป็นวินาที (s)



รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ของฟิล์มตัวเก็บพลังงาน

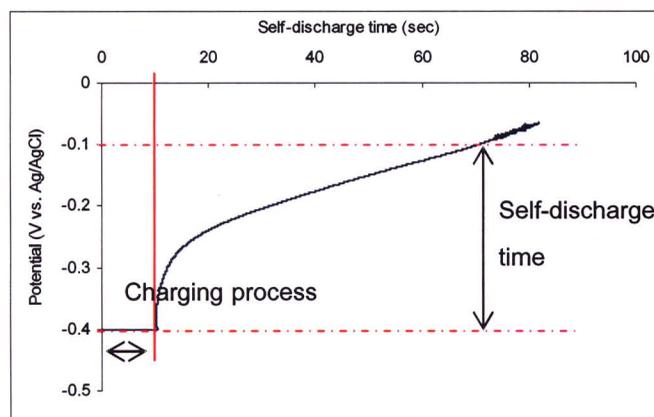
ปริมาณอิเล็กตรอนสะสมในฟิล์ม  $\text{TiO}_2$ -ตัวเก็บพลังงานชนิดต่างๆ ดังตารางที่ 2.1 พบว่า ปริมาณอิเล็กตรอนสะสมต่อโมลของตัวเก็บประจุในฟิล์ม  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3 > \text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  นั้นหมายถึง อัตราเร็วในการเก็บพลังงานของฟิล์ม  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3 > \text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  ตามลำดับ

ตารางที่ 2.1 ปริมาณอิเล็กตรอนที่สะสมอยู่ในคอมโพสิตฟิล์ม ภายหลังจากการอัดประจุ 10 นาที

ฟิล์ม	อุณหภูมิในการเผา (°C)	น้ำหนักฟิล์มเฉลี่ย (mg)	ปริมาณตัวเก็บประจุในฟิล์ม (mmol)	ปริมาณอิเล็กตรอนสะสมในฟิล์มเฉลี่ย ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	ปริมาณอิเล็กตรอนสะสมต่อตัวเก็บประจุ 1 mol ( $\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{mol}$ )
$\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$	350	4.9	0.055	32	0.58
$\text{TiO}_2\text{-WO}_3$	400	5.1	0.054	95	1.75
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$	450	5.0	0.057	5	0.09

แม้ว่าอัตราเร็วในการเก็บพลังงานของฟิล์ม (ปริมาณอิเล็กตรอนสะสมในฟิล์ม) มีความสำคัญต่อการป้องกันการเกิดสนิมของโลหะ อย่างไรก็ตาม อัตราการเกิดปฏิกิริยาของ Reduced form ของตัวเก็บพลังงานชนิดต่างๆ (ตัวเก็บพลังงานที่ได้รับอิเล็กตรอน) กับออกซิเจน จัดเป็นปัจจัยสำคัญอย่างหนึ่ง คือ หากอัตราการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน (Oxygen reduction) มีค่าสูง นั้นหมายถึง ปริมาณอิเล็กตรอนสะสมในฟิล์มจะลดลง และทำให้ปริมาณอิเล็กตรอนสะสมเพื่อใช้ในการป้องกันการเกิดสนิมลดลงด้วย

การวิเคราะห์หาอัตราเร็วในการคายประจุอย่างอิสระ ทำภายหลังจากการที่ฟิล์มถูกอัดประจุเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นทำ Open-circuit เพื่อให้อิเล็กตรอนที่สะสมในฟิล์มทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ละลายอยู่ในสารละลาย (Oxygen reduction) ซึ่งส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของฟิล์มมีค่าสูงขึ้น ดังนั้น เวลาในการคายอิเล็กตรอนอย่างอิสระ (Self-discharging time) คือ การวัดเวลาที่ฟิล์มยังคงมีค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดสนิมของสแตนเลส สตีล 304 (-0.1 V vs. Ag/AgCl) ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าของฟิล์ม  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  เเผาที่อุณหภูมิ 400 °C ภายหลังจากการอัดประจุ -0.4 V vs. Ag/AgCl เป็นเวลา 10 นาที

ดังนั้นอัตราอัตราการสูญเสียอิเล็กตรอนของฟิล์ม จำนวนได้จาก อัตราส่วนของปริมาณอิเล็กตรอนที่สะสมในฟิล์มเทียบกับเวลาในการคายประจุอิสระ ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 อัตราการปลดปล่อยอิเล็กตรอน ภายหลังจากการอัดประจุเป็นเวลา 10 นาที

ฟิล์ม	อุณหภูมิในการเผา (°C)	ปริมาณตัวเก็บประจุในฟิล์ม (mmol)	เวลาในการคายประจุอิสระ (sec)	ปริมาณอิเล็กตรอนสะสมในฟิล์มเฉลี่ย ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	อัตราการสูญเสียอิเล็กตรอน ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ )	อัตราการสูญเสียอิเล็กตรอนต่อตัวเก็บประจุ 1 mol ( $\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{mol}$ )
TiO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	350	0.055	260	32	0.123	0.0022
TiO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub>	400	0.054	544	95	0.175	0.0032
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	450	0.057	409	5	0.012	0.0002

จากตารางที่ 2.2 พบว่า ฟิล์ม TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> มีปริมาณอิเล็กตรอนสะสมในฟิล์มมากกว่า TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ประมาณ 3 เท่า ในขณะที่ฟิล์มทั้งสองมีอัตราการสูญเสียอิเล็กตรอนใกล้เคียงกัน 0.0022 C/cm<sup>2</sup>.s.mol สำหรับฟิล์ม TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> แม้ว่าจะมีอัตราการสูญเสียอิเล็กตรอนต่ำกว่าฟิล์ม TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> ถึง 16 เท่า อย่างไรก็ตาม ปริมาณอิเล็กตรอนสะสมในฟิล์มมีค่าต่ำกว่าฟิล์ม TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> ถึง 19 เท่า

ดังนั้น TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ยังคงมีความเป็นไปได้ที่จะใช้ในการเก็บพลังงาน แม้ว่าอัตราเร็วในการเก็บพลังงานจะมีค่าเพียงหนึ่งในสามของ TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> อย่างไรก็ตาม ความสามารถในการเก็บประจุของ TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ยังเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่ต้องทดสอบต่อไป สำหรับกรณี TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> แม้ว่าจะมีอัตราการสูญเสียอิเล็กตรอนต่ำกว่าฟิล์ม TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> ถึง 16 เท่า อย่างไรก็ตาม ปริมาณอิเล็กตรอนสะสมในฟิล์มของฟิล์มดังกล่าวมีค่าต่ำมาก การนำ TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> ไปใช้เป็นตัวเก็บพลังงานยังคงมีความเป็นไปได้ต่ำ

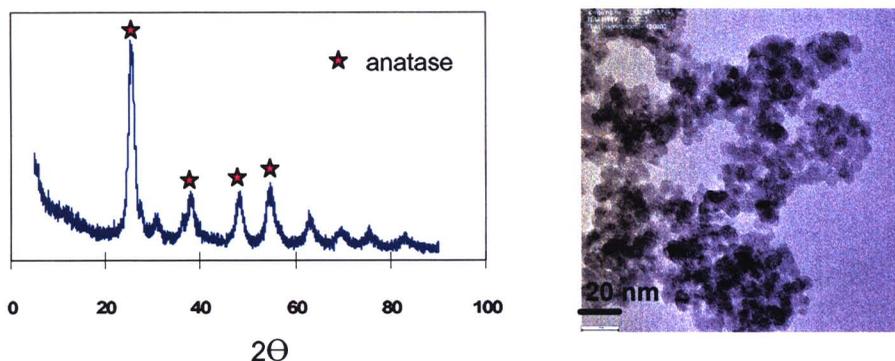
จากที่กล่าวมาข้างต้น การพัฒนาระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้นั้น ทำได้ 2 ส่วนหลักๆ คือ

- 1) การเลือกใช้ตัวเก็บพลังงานชนิดใหม่
- 2) สังเคราะห์ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้ให้มีขนาดนาโน

การทดลองใช้ตัวเก็บพลังงานควบคู่กับไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นซึ่งมีขนาดนาโน จะเป็นการพัฒนาระบบทั้งสองส่วนไปพร้อม ๆ กัน ซึ่งน่าจะส่งผลให้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แสงที่สามารถเก็บพลังงานได้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น

### ตอนที่ 3 การใช้ตัวเก็บพลังงานควบคู่กับไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้น

อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกวิเคราะห์โครงสร้างด้วย XRD และ TEM ดังแสดงในรูปที่ 2.6 พบว่าไททาเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นอนาเทส และมีขนาดอนุภาคประมาณ 10 นาโนเมตร



รูปที่ 2.6 XRD pattern และ TEM image ของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

การวิเคราะห์หาอัตราเร็วในการเก็บประจุ ทำโดยการหาปริมาณอิเล็กตรอนที่สะสมภายในตัวเก็บพลังงานภายหลังจากการอัดประจุ 10 นาที ปริมาณอิเล็กตรอนสะสมในฟิล์ม  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-V}_2\text{O}_5$  ,  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-WO}_3$  และ  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-CeO}_2$  ดังตารางที่ 2.3 พบว่า ปริมาณอิเล็กตรอนสะสมต่อโมลของตัวเก็บประจุในฟิล์ม หรืออัตราเร็วในการเก็บพลังงานของฟิล์ม  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-V}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-WO}_3 > \text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-CeO}_2$  ตามลำดับ

ตารางที่ 2.3 ปริมาณอิเล็กตรอนที่สะสมอยู่ในคอมโพสิตฟิล์ม ภายหลังจากการอัดประจุ 10 นาที

ฟิล์ม	อุณหภูมิในการเผา (°C)	น้ำหนักฟิล์มเฉลี่ย (mg)	ปริมาณตัวเก็บประจุในฟิล์ม (mmol)	ปริมาณอิเล็กตรอนสะสมในฟิล์มเฉลี่ย ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	ปริมาณอิเล็กตรอนสะสมต่อตัวเก็บประจุ 1 mol ( $\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{mol}$ )
$\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-V}_2\text{O}_5$	350	0.3	0.003	65	19.35
$\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-WO}_3$	400	0.4	0.004	6	1.34
$\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-CeO}_2$	450	0.3	0.003	4	1.19
$\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$	350	4.9	0.055	32	0.58
$\text{TiO}_2\text{-WO}_3$	400	5.1	0.054	95	1.75
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$	450	5.0	0.057	5	0.09

หากเปรียบเทียบผลของการลดขนาดอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ที่มีต่ออัตราเร็วในการเก็บประจุของฟิล์ม  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  กับ  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-WO}_3$  พบว่า ปริมาณอิเล็กตรอนสะสมต่อโมลของตัวเก็บประจุมีค่าใกล้เคียงกัน คือ 1.34 และ 1.75  $\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{mol}$  ตามลำดับ นั้นแสดงให้เห็นว่าการลดขนาดของอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ไม่ทำให้อัตราเร็วในการเก็บพลังงานของ  $\text{WO}_3$  เพิ่มขึ้น ซึ่งต่างจากในกรณีของฟิล์ม  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  กับ  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-V}_2\text{O}_5$  จะเห็นว่าปริมาณอิเล็กตรอนสะสมมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.58 เป็น 19.35  $\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{mol}$  และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกันสำหรับฟิล์ม  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-CeO}_2$  ที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นเพราะฟิล์มของ  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-V}_2\text{O}_5$  และ  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-CeO}_2$  อาจเกิดจากการกระจายตัวของตัวเก็บพลังงานบนฟิล์มได้ดี และ/หรือ การเติม  $\text{V}_2\text{O}_5$  และ  $\text{CeO}_2$  อาจเกิดเป็น solid solution ภายในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มจะศึกษาต่อไป

หากพิจารณาอัตราการสูญเสียอิเล็กตรอนของฟิล์มที่เป็นผลมาจากการลดขนาดอนุภาค  $\text{TiO}_2$  ดังแสดงในตารางที่ 2.4 พบว่า สำหรับ  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-WO}_3$  จะมีอัตราการสูญเสียอิเล็กตรอนช้ากว่าฟิล์ม  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  ประมาณ 4 เท่า ในทางกลับกัน  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-V}_2\text{O}_5$  มีอัตราการสูญเสียอิเล็กตรอนเร็วกว่า  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  ประมาณ 10 เท่า และ  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-CeO}_2$  มีอัตราการสูญเสียอิเล็กตรอนเร็วกว่า  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  ประมาณ 8 เท่า

ตารางที่ 2.4 อัตราการปลดปล่อยอิเล็กตรอน ภายหลังจากการอัดประจุเป็นเวลา 10 นาที

ฟิล์ม	อุณหภูมิในการเผา (°C)	ปริมาณตัวเก็บประจุในฟิล์ม (mmol)	เวลาในการคายประจุอิสระ (sec)	ปริมาณอิเล็กตรอนสะสมในฟิล์มเฉลี่ย ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	อัตราการสูญเสียอิเล็กตรอน ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}$ )	อัตราการสูญเสียอิเล็กตรอนต่อตัวเก็บประจุ 1 mol ( $\text{C}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{mol}$ )
$\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-V}_2\text{O}_5$	350	0.003	896	65	0.073	0.0243
$\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-WO}_3$	400	0.004	2122	6	0.003	0.0008
$\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-CeO}_2$	450	0.003	795	4	0.005	0.0017
$\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$	350	0.055	260	32	0.123	0.0022
$\text{TiO}_2\text{-WO}_3$	400	0.054	544	95	0.175	0.0032
$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$	450	0.057	409	5	0.012	0.0002

### 2.3 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาเบื้องต้นเพื่อหาตัวเก็บพลังงานชนิดใหม่ โดยการปรับอุณหภูมิในการเผา ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง และปรับลดขนาดอนุภาคของไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งส่งผลต่อการกระจายตัวของตัวเก็บพลังงานบนฟิล์ม และ/หรือ เกิดเป็น solid solution ภายในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ พบว่า วานาเดียมเพนทอกไซด์ที่ใช้ควบคู่กับไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้น ( $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-V}_2\text{O}_5$ ) มีแนวโน้มที่จะเป็นตัวเก็บพลังงานที่ดี เนื่องจาก ปริมาณอิเล็กตรอนสะสมต่อโมลของตัวเก็บประจุมีค่า  $19.35 \text{ C}/\text{cm}^2\cdot\text{mol}$  ซึ่งมีค่ามากกว่าฟิล์ม  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-WO}_3$  และ  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  ซึ่งมีค่า 1.34 และ  $1.75 \text{ C}/\text{cm}^2\cdot\text{mol}$  ตามลำดับ ในขณะที่ฟิล์มของ  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-CeO}_2$  มีค่าเพียง  $1.19 \text{ C}/\text{cm}^2\cdot\text{mol}$  แม้ว่าอัตราการสูญเสียอิเล็กตรอนของฟิล์ม  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}\text{-V}_2\text{O}_5$  มีแนวโน้มสูงกว่าฟิล์ม  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$  ประมาณ 30 เท่า อย่างไรก็ตาม ความสามารถในการเก็บประจุของฟิล์ม (Film capacity) ซึ่งนับเป็นปัจจัยที่สำคัญปัจจัยหนึ่ง จำเป็นต้องศึกษาต่อไป พร้อมๆ กับการปรับอัตราส่วนโดยโมลของ  $\text{TiO}_{2(\text{syn})}:\text{V}_2\text{O}_5$  และอุณหภูมิในการเผา เพื่อให้ได้สภาวะการเตรียมตัวเก็บประจุที่เหมาะสมต่อการใช้งานต่อไป