การสังเคราะห์ปรัสเซียนบลูสำหรับใช้เป็นขั้วบวกของแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออน

The Synthesis of Prussian Blue for the Cathode Electrode in Potassium ion Battery

ณรงค์ชัย นุ่นไธสง (Narongchai Nunthaisong)* ดร.วิรัตน์ เจริญบุญ (Dr.Wirat Jarernboon)**

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารปรัสเซียนบลู (Prussian Blue หรือ PB) ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีโดยมีเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 4 เงื่อนไขได้แก่อุณหภูมิ 60 70 80 และ 90 °C จากนั้นทำการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนลำรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าทั้ง 4 เงื่อนไขการสังเคราะห์ให้อนุภาคของปรัสเซียนบลูที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Face-centered cubic (FCC) และทำการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าปรัสเซียนบลูมีขนาดอนุภาคประมาณ 1.10-2.50 μm และอนุภาคส่วนมากเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนโดยขนาดอนุภาคมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่สังเคราะห์ พร้อมทั้งศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของปรัสเซียนบลูที่ถูกเคลือบลงบนแผ่นอะลูมิเนียมด้วยวิธีด็อกเตอร์เบลด พบว่าสารปรัสเซียนบลูที่อุณหภูมิ 60 70 80 และ 90 °C มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเท่ากับ 17.9 53.6 61.2 และ 64.8 mAh/g เมื่อทำการวัดที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคงที่ 0.3 A/g ตามลำดับ การที่ปรัสเซียนบลูที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 90 °C มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมากที่สุดเพราะโครงสร้างผลึกมีความสมบูรณ์ทำให้ไอออนของโพแทสเซียมสามารถเคลื่อนที่เข้าออกได้อย่างรวดเร็วส่งผลให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดีจึงเหมาะสำหรับนำมาประยุกต์ใช้เป็นอิเล็กโทรดของแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออน

ABSTRACT

In this paper, Prussian blue was synthesized by a chemical precipitation process with four different temperature conditions ranging from 60 to 90 °C**.** The crystal structure of the obtained sample was studied using X-ray diffraction (XRD) technique. The result show that Prussian blue sample have faced-centered cubic (FCC) structure for all different temperature conditions. The sample morphologies were studied using scanning electron microscopy (SEM). The SEM results show that the Prussian blue particle size are in the range of 1.10-2.50 μm and these are increased with increasing preparing temperature. Accumulation of particles are also observed. In electrochemical study, the Prussian blue sample were coated by nickel foam using the doctor blade technique. The PB-60, PB-70, PB-80 and PB-90 give specific capacitance of 17.9, 53.6, 61.2 and 64.8 mAh/g when measured at a current density of 0.3 A/g, respectively. The electrode PB-90 has highest specific capacitance because its perfect structure supports a higher potassium ion movement. Thus, a higher degree of redox reaction can be taken place suggesting that it is suitable for use as a Potassium ion battery electrode.

คำสำคัญ: ปรัสเซียนบลู แบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออน แบตเตอรี่

Keywords: Prussian blue, Potassium ion battery, Battery

*นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

**ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

ในทศวรรษที่ผ่านมามนุษย์มีการใช้พลังงานเชื้อเพลิงจากซากฟอสซิลจำนวนมากในการขับเคลื่อนอุตสาหกรรมทำให้มีการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นต้นเหตุทำให้เกิดสภาวะโลกร้อน (Elshahawy et al., 2019) มนุษย์จึงให้ความสนในการใช้พลังงานจากแหล่งพลังงานทางเลือกเพิ่มขึ้นเช่น พลังงานน้ำ พลังงานลม และพลังงานจากแสงอาทิตย์ แต่พลังงานทางเลือกยังมีข้อจำกัดเนื่องจากไม่สามารถผลิตพลังงานได้อย่างต่อเนื่อง (Wang et al., 2014) ทำให้อุปกรณ์กักเก็บพลังงานมีความจำเป็นอย่างยิ่ง โดยอุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่สามารถกักเก็บพลังงานได้มากที่สุดคือ แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไออ อน (Lithium ion battery, LIBs) แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนมีความสามารถในการเก็บพลังงานสูงทั้งในเชิงปริมาตรและมวล ทำให้แบตเตอรี่ชนิดนี้มีขนาดเล็กและน้ำหนักเบาและถูกประยุกต์ใช้งานหลากหลายกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (Linden et al., 2002) แต่ยังมีข้อเสียเนื่องจากอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ชนิดที่ระเหยได้เร็ว และสามารถเกิดปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนทำให้เกิดความเสียหายกับอิเล็กโทรไลต์ได้ อีกทั้งยังก่อให้เกิดอันตรายจากการเผาไหมที่เกิดขึ้นได้เอง (Zhou et al., 2016)

ถึงแม้แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนจะมีการศึกษาและพัฒนาอย่างต่อเนื่องแต่ยังมีข้อจำกัดด้านแหล่งทรัพยากรของแร่ลิเทียมที่มีอย่างจำกัดและมีราคาแพง (Wang et al., 2015) ดังนั้นการมองหาวัสดุอื่นที่มีอยู่บนเปลือกโลกเพื่อนำมาทดแทนแร่ลิเทียมเป็นสิ่งจำเป็น แร่โลหะโซเดียมและโพแทสเซียมเป็นตัวเลือกที่น่าสนใจ เนื่องจากปริมาณของโลหะลิเทียมที่อยู่บนโลกเพียง 0.01% เท่านั้นเมื่อเทียบกับโลหะโซเดียมและโพแทสเซียมที่มีปริมาณมากถึง 2.83% และ 2.59% ในเปลือกโลกตามลำดับ (Li et al., 2019) แบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนมีความน่าสนใจที่ค่าความหนาแน่นพลังงานที่ค่อนข้างสูงโดยมีศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตราฐานต่ำ (-2.93 V เมื่อเทียบกับ E_0) ซึ่งใกล้เคียงกับศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของลิเทียมมาตราฐาน (-3.04 V เมื่อเทียบกับ E_0) ขณะเดียวกันศักย์ไฟฟ้ารีดักชันของโซเดียมก็มีค่าสูงเช่นกัน (-2.71 V เมื่อเทียบกับ E_0) (Zhang et al, 2019)

แบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนถูกประดิษฐ์ขึ้นมาครั้งแรกในปี ค.ศ. 2004 โดยนักวิจัย Eftekhari ใช้วัสดุที่เป็นขั้วไฟฟ้าแคโทดจากปรัสเซียนบลู และขั้วไฟฟ้าแอโนดจากโลหะโพแทสเซียม โดยใช้ KBF_4 ความเข้มข้น 1 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์และมีอายุการใช้งานมากกว่า 500 รอบ (Eftekhari, 2004) พร้อมทั้งมีรายงานวิจัยที่สนับสนุนแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนที่ใช้ปรัสเซียนบลูเป็นขั้วไฟฟ้าจากนักวิจัย Neff ในปี ค.ศ.1978 ได้ศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าจากฟิล์มบางของสารปรัสเซียนบลู (Prussian blue) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KCl (Neff, 1978) จากนั้นในปี ค.ศ. 1982 นักวิจัย Itaya และทีมวิจัยได้รายงานว่าการเคลื่อนที่ของโพแทสเซียมไอออนผ่านเข้าออกโครงสร้างของสารปรัสเซียนบลูได้ค่อนข้างรวดเร็วในอิเล็กโทรไลต์ชนิดน้ำเป็นตัวทำละลาย (Itaya et al., 1982) จากงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้น สารตัวอย่างปรัสเซียนบลูเป็นวัสดุแรกเริ่มในการประยุกต์ใช้เป็นขั้วแคโทดของแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ Face-centered cubic (FCC) และมี space group แบบ $Fm\bar{3}m$ ในโครงสร้างของปรัสเซียนบลูประกอบด้วยธาตุเหล็กที่มีวาเลนส์อิเล็กตรอน Fe(II) และ Fe(III) สำหรับเชื่อมต่อกับพันธะไซยาไนด์ (CN^-) ที่ตำแหน่งขอบของหน่วยเซลล์ทำให้เกิดช่องว่างขนาดใหญ่ที่ทำให้โพแทสเซียมไอออนเคลื่อนที่ผ่านเข้าออกได้ (Cho et al., 2017) นอกจากนี้ปรัสเซียนบลูยังมีค่าศักย์ไฟฟ้าที่สูง มีค่าความหนาแน่นพลังงานสูง มีราคาถูกและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

ปัจจุบันงานวิจัยของแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนกำลังได้รับความนิยมเป็นอย่างมากโดยในปี ค.ศ. 2017 นักวิจัย Zhang พร้อมคณะได้รายงานการทดสอบแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนโดยใช้ขั้วแคโทดจากปรัสเซียนบลู และขั้วแอโนดจากคาร์บอนกัมมันต์ในเชิงพาณิชย์พบว่ามีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเท่ากับ 68.5 mAh/g ที่ความหนาแน่นกระแส 100 mA/g และมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะคงเหลือถึง 93.4% หลังจากใช้งานไปแล้ว 50 รอบ (Zhang et al., 2017) และในปี ค.ศ. 2020 นักวิจัย Xia และคณะได้รายงานเกี่ยวกับแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนที่ใช้ปรัสเซียนบลูเป็นขั้วอิเล็กโทรดโดยใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงถึง 80 mAh/g และมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะคงเหลือมากถึง 82.4% หลังจากการอัดและคายประจุไฟฟ้าไปแล้ว 500 รอบ (Xia et al., 2020) แต่ยังมีค่าน้อยและยังไม่เป็นที่น่าพอใจสำหรับการใช้งานในเชิงพาณิชย์

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะมุ่งเน้นพัฒนาแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออนโดยใช้ขั้วอิเล็กโทรดที่ทำจากปรัสเซียนบลูที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีซึ่งมีความน่าสนใจคือ มีค่าความหนาแน่นพลังงานสูง มีค่าศักย์ไฟฟ้าที่สูง มีราคาถูก โดยจะใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นแบบชนิดที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายข้อดีคือ ไม่ติดไฟ มีต้นทุนต่ำ มีค่าการนำไอออนสูง และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ในการเตรียมอิเล็กโทรดจากปรัสเซียนบลูจะถูกเคลือบลงบนแผ่นอลูมิเนียมด้วยวิธีด็อกเตอร์เบลด จากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วอิเล็กโทรดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและเทคนิคการอัดและคายประจุไฟฟ้าในระบบ 3 ขั้วโดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไนเตรตความเข้มข้น 1 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. สังเคราะห์ปรัสเซียนบลูสำหรับนำมาใช้เป็นขั้วแคโทดของแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออน
2. เพื่อหาเงื่อนไขการสังเคราะห์ปรัสเซียนบลูที่เหมาะสมสำหรับนำมาใช้เป็นขั้วแคโทดของแบตเตอรี่ชนิดโพแทสเซียมไอออน
3. ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของปรัสเซียนบลู

วิธีการวิจัย

การสังเคราะห์ปรัสเซียนบลู

การสังเคราะห์ปรัสเซียนบลูความเข้มข้น 0.03 โมลาร์ที่มีอุณหภูมิแตกต่างกัน 4 เงื่อนไขในน้ำปราศจากไอออน (DI) ปริมาตร 500 ml ต่อไปนำน้ำ DI ไปกวนบนเครื่อง Hot magnet stirrer ที่อุณหภูมิ 60 70 80 และ 90 °C ตามลำดับ หลังจากนั้นเติมกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ปริมาตร 10 ml และโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ปริมาณ 12.67 กรัม แล้วเติมโพแทสเซียมเฟอร์โรไซยาไนด์ ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$) ปริมาณ 6.3 กรัม พร้อมกับโพลีไวนิลไพโรลิโดน (PVP) ปริมาณ 2.5 กรัม จากนั้นกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 8 ชั่วโมงแล้วปล่อยให้ตกตะกอนที่อุณหภูมิห้อง นำตะกอนที่ได้มากรองและล้างด้วยน้ำ DI ปริมาตร 1500 ml ก่อนนำไปอบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

การวิเคราะห์เชิงวัสดุ

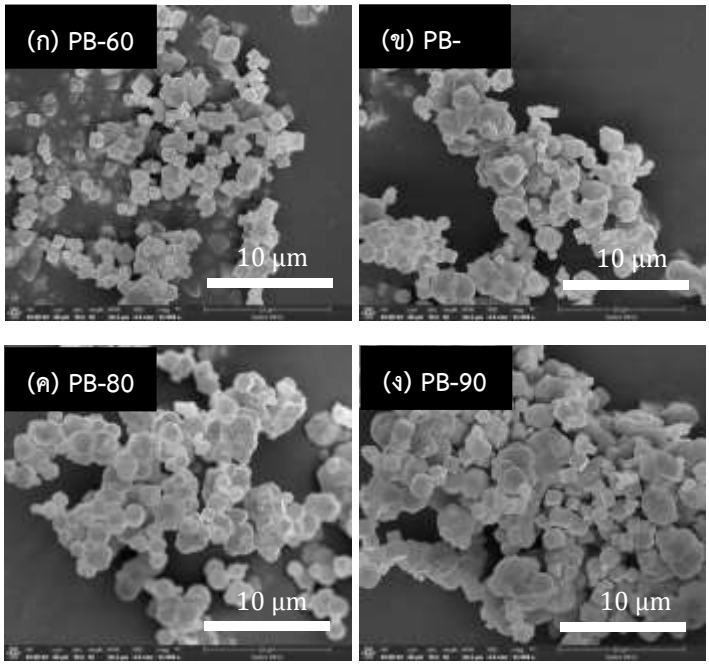
ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนลำรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD รุ่น PANalytical EMPYREAN) และศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM รุ่น Helios Nanolad G3 CX, FEI)

การเตรียมขั้วอิเล็กโทรดและวัดคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

ปรัสเซียนบลูที่สังเคราะห์ได้ผสมกับคาร์บอนแบล็คและโพลีไวนิลิดีนไดฟลูออไรด์ (PVDF) ในอัตราส่วน 80:15:5 โดยน้ำหนัก และทำการกวนสารให้ผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำมาเคลือบลงบนแผ่นอลูมิเนียมด้วยวิธีดอกเตอร์เบลดโดยขั้วอิเล็กโทรดของตัวอย่างมีพื้นที่ขนาด 2.0×2.0 cm^2 แล้วนำไปอบให้แห้งในตู้สุญญากาศ (Vaccuum Oven รุ่น DZF-6050) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry, CV ยี่ห้อ Wuhan Corrtest Instruments) และเทคนิคการอัดและคายประจุไฟฟ้า (Galvanostatic charge discharge, GCD ยี่ห้อWuhan Corrtest Instruments) ในระบบ 3 ขั้วซึ่งประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE) ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode, CE) ในการทดลองนี้จะใช้โลหะแพลทตินัม (Pt) และขั้วไฟฟ้ามาตราฐานที่มีศักย์ไฟฟ้าคงที่ (Reference electrode, RE) จะใช้เป็นชนิด Ag/AgCl โดยมีสารละลายโพแทสเซียมไนเตรตความเข้มข้น 1 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

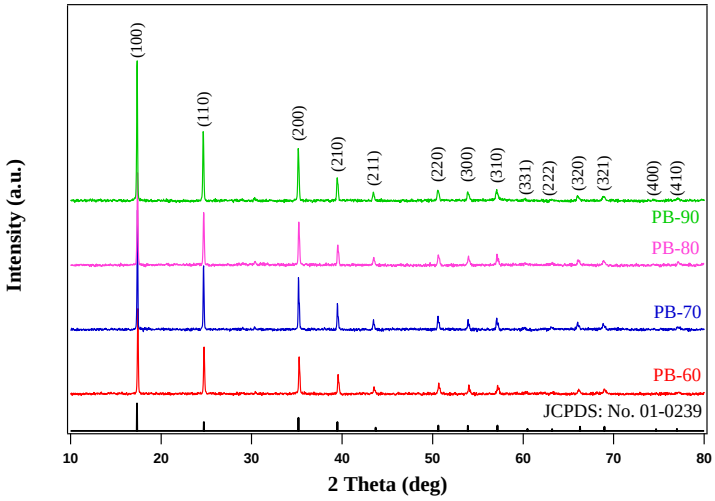
ผลการวิจัย

ลักษณะสัณฐานวิทยาของปรัสเซียนบลูที่วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope : FE-SEM) ดังแสดงในภาพที่ (1ก-ง) พบว่าลักษณะสัณฐานวิทยาของปรัสเซียนบลูที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนทางเคมีที่อุณหภูมิ 60 70 80 และ 90 °C ทั้ง 4 เงื่อนไขมีลักษณะเป็นรูปทรงลูกบาศก์ โดยมีขนาดของอนุภาคประมาณ 1.10-2.50 μm และขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสอดคล้องกับผล XRD ของทั้ง 4 เงื่อนไขเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นจะพบพีคที่ชัดเจนมากขึ้นซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นผลึกที่สมบูรณ์และมีขนาดของผลึกที่ใหญ่ขึ้น



ภาพที่ 1 ภาพถ่ายพื้นผิวด้วย SEM ของตัวอย่าง (ก) PB-60 (ข) PB-70 (ค) PB-80 และ (ง) PB-90

การศึกษาโครงสร้างผลึกของปรัสเซียนบลูด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนลำรังสีเอกซ์ รูปแบบการเลี้ยวเบนลำรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งมุม 2θ แสดงดังภาพที่ 2 พบพีคที่สอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบ Face-centered cubic (FCC) เมื่อเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานจากฐานข้อมูล JCPDS No. 01-0239 โดยพบระนาบของการเลี้ยวเบน (100) (110) (200) (210) (220) (300) (310) (311) (222) (320) (321) (400) และ (410) ปรากฏเฟสเดี่ยวที่ชัดเจนแสดงถึงอนุภาคของปรัสเซียนบลูที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีทั้ง 4 เงื่อนไขมีความบริสุทธิ์สูงและไม่พบเฟสแปลกปลอม (second phase) เมื่อพิจารณาในแต่ละเงื่อนไขพบว่าปรัสเซียนบลูที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 90 °C มีความสูงของพีคที่สูงมากกว่าเงื่อนไขอื่นและความสูงของพีคจะลดลงเมื่อลดอุณหภูมิในการสังเคราะห์เป็น 80 70 และ 60 °C ตามลำดับ บ่งบอกถึงเมื่อลดอุณหภูมิในการสังเคราะห์อนุภาคมีความเป็นผลึกลดลงตามไปด้วยซึ่งจะส่งผลต่อการเคลื่อนที่เข้าออกภายในโครงสร้างของโพแทสเซียมไอออน (Yong et al., 2019)



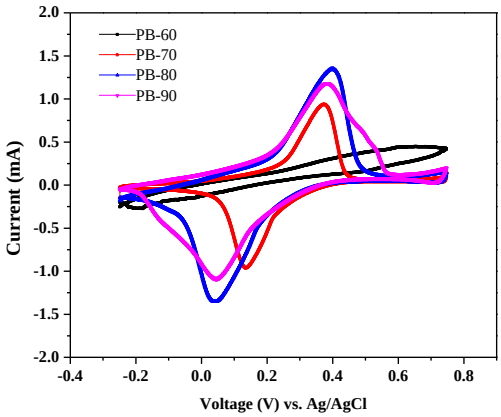
ภาพที่ 2 แสดงรูปแบบการเลี้ยงเบนลำรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง (ก) PB-60 (ข) PB-70 (ค) PB-80 และ (ง) PB-90

การศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของปรัสเซียนบลูด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี เป็นการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าแบบคงที่เพื่อวัดกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการเก็บประจุไฟฟ้าเปลี่ยนแปลง เพื่อใช้ในการอธิบายลักษณะของกลไกลการเก็บประจุไฟฟ้า จากภาพที่ 3 กราฟ CV แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของสารปรัสเซียนบลูทั้ง 4 เงื่อนไขซึ่งเกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออนของเหล็ก Fe^{2+} หรือ Fe^{3+} กับไอออนของ NO_3^- จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Xia et al., 2020) โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นที่ความต่างศักย์ระหว่าง 0.25 ถึง 0.45V และปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นที่ความต่างศักย์ระหว่าง -0.25 ถึง 0.2V ตามสมการที่ 1 โดยแสดงเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของปรัสเซียนบลูดังต่อไปนี้ (Ricci et al., 2005)

$$KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6 + K^+ + e^- \underset{\text{คายประจุ}}{\overset{\text{อัดประจุ}}{\rightleftharpoons}} K_2Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6 \qquad (1)$$

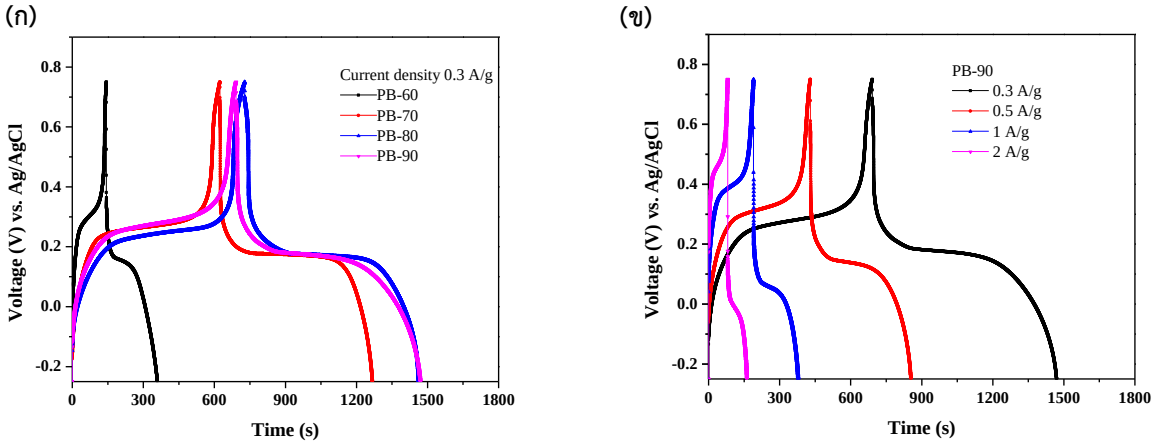
พบว่าสารตัวอย่าง PB-60 แสดงการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์น้อยสุดเนื่องจากมีความเป็นผลึกต่ำไอออนของโพแทสเซียมสามารถเคลื่อนที่เข้าออกภายในโครงสร้างได้ยาก (Yong et al., 2019) และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์เป็น 70 80 และ 90 °C สารปรัสเซียนบลูสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้มากขึ้นตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในการสังเคราะห์

สารตัวอย่างจะมีโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ทำให้ไอออนของโพแทสเซียมสามารถเคลื่อนที่เข้าออกภายในโครงสร้างได้อย่างรวดเร็ว และเกิดการเก็บประจุไฟฟ้าผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ได้มากขึ้นทำให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน



ภาพที่ 3 แสดงภาพ CV curve ของสารตัวอย่าง PB-60 PB-70 PB-80 และ PB-90

การหาค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของขั้วปรัสเซียนบลูด้วยเทคนิคการอัดและคายประจุไฟฟ้าเป็นการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคงที่ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของวัสดุจากภาพที่ 4(ก) เมื่อวัดที่ความหนาแน่นกระแสคงที่ 0.3 A/g ได้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของตัวอย่าง PB-60 PB-70 PB-80 และ PB-90 เท่ากับ 17.9 53.6 61.2 และ 64.8 mAh/g ตามลำดับ เมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Husmann และคณะในปี ค.ศ. 2020 ได้สังเคราะห์ปรัสเซียนบลูคอมโพสิตกับท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งจากการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้ามีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเท่ากับ 75 mAh/g ที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 A/g (Husmann et al, 2020) มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมากกว่าเนื่องจากใช้ความหนาแน่นกระแสในการอัดและคายประจุฟ้าที่ต่ำกว่าทำให้ไอออนของโพแทสเซียมสามารถเคลื่อนที่ผ่านเข้าออกไปทันกับปริมาณกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4 แสดงภาพ GCD curve ของสารตัวอย่าง (ก) PB-60 PB-70 PB-80 และ PB-90 ที่ความหนาแน่นกระแสคงที่ 0.3 A/g และ (ข) PB-90 ที่ความหนาแน่นกระแสคงที่ 0.3 0.5 1 และ 2 A/g

โดยที่ PB-90 มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมากที่สุดเนื่องจากมีโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ทำให้ไอออนโพแทสเซียมเคลื่อนที่เข้าออกภายในโครงสร้างได้อย่างรวดเร็วและสามารถเก็บประจุไฟฟ้าจากการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้มากที่สุดตามภาพที่ 3 ในขณะเดียวกันเมื่อลดอุณหภูมิในการสังเคราะห์ปรัสเซียนบลูทำให้อนุภาคมีความเป็นผลึกต่ำลงอาจจะส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของโพแทสเซียมไอออนในการเคลื่อนที่เข้าออกภายในโครงสร้างทำให้สามารถเก็บประจุไฟฟ้าภายในโครงสร้างได้ลดลงส่งผลให้ค่าความจุไฟฟ้าลดลง จากภาพที่ 4(ข) เมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระไฟฟ้าคงที่ในการวัดประสิทธิภาพ PB-90 เป็น 0.3 0.5 1 และ 2 A/g พบว่าสารตัวอย่าง PB-90 ให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ 64.8 59.0 52.2 และ 45.1 mAh/g ตามลำดับ ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากที่ไอออนสามารถเคลื่อนที่เข้าออกภายในวัสดุไม่ทันปริมาณกระแสไฟฟ้าที่วิ่งเข้ามา

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมสารปรัสเซียนบลูที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 4 เงื่อนไขได้แก่อุณหภูมิ 60 70 80 และ 90 °C พบว่าปรัสเซียนบลูทั้ง 4 เงื่อนไขมีโครงสร้างผลึกแบบ Face-centered cubic (FCC) และมีขนาดอนุภาคประมาณ 1.10-2.50 µm อนุภาคส่วนมากเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนโดยขนาดอนุภาคมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่สังเคราะห์ จากผลการศึกษาการวัดประสิทธิภาพค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะด้วยเทคนิคการอัดและคายประจุไฟฟ้าพบว่าสารปรัสเซียนบลูที่อุณหภูมิ 60 70 80 และ 90 °C มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเท่ากับ 17.9 53.6 61.2 และ 64.8 mAh/g เมื่อวัดที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคงที่ 0.3 A/g ตามลำดับ พบว่าสารตัวอย่าง PB-60 มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะน้อยที่สุดเนื่องจากอนุภาคมีความเป็นผลึกต่ำทำให้ไอออนของโพแทสเซียมสามารถเคลื่อนที่เข้าออกภายในโครงสร้างได้ยากและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ปรัสเซียนบลู พบว่าอนุภาคมีความเป็นผลึกสูงขึ้นทำให้ไอออนของโพแทสเซียมสามารถเคลื่อนที่เข้าออกภายในโครงสร้างได้อย่างรวดเร็วและเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้มากขึ้นซึ่งส่งผลให้มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมากขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

ผู้ทำวิจัยขอขอบคุณทุนสนับสนุนการวิจัยจากศูนย์เครือข่ายการวิจัยด้านนาโนเทคโนโลยี นาโนเทค-มหาวิทยาลัยแก่นด้านนวัตกรรมวัสดุนาโนเพื่อพลังงาน ขอขอบคุณสาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่การสนับสนุนเครื่องมือในการทำวิจัยครั้งนี้ และขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. วิรัตน์ เจริญบุญ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงงานวิจัยเป็นอย่างสูง ที่ให้คำปรึกษาและข้อเสนอแนะในการดำเนินงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

Chu Z, Liu Y, Jin W. Recent progress in Prussian blue films: Methods used to control regular nanostructures for electrochemical biosensing applications. Biosensors and Bioelectronics 2017; 96: 17–25.

Eftekhari A, Potassium secondary cell base on Prussian blue cathode. J. Power Sources 2004; 126: 221.

Elshahawy AM, Guan C, Zang W, Ding S, Kou Z, Pennycook J, Yang, N, Wang J. Phospho-oxynitride layer protected cobalt phosphonitride nanowire array for high rate and stable supercapacitors. American Chemical Society Applied. Energy Mater 2019; 2: 616-626.

Husmann, S, Zarbin, A, Dryfe, R. High-performance aqueous rechargeable potassium batteries prepared via interfacial synthesis of a Prussian blue-carbon nanotube composite. Electrochimica Acta 2020: 349: 136243.

Itaya K, Akahoshi H, Toshima S. Electrochemistry of Prussian blue Modified Electrodes: An Electrochemical Preparation Methode. J. Electrochem. Soc 1982; 129:1498-1500.

Li F, Wei Z, Manthiram A, Feng Y, Ma JL. Sodium-based batteries: from critical materials to battery systems. Journal of Materials Chemistry 2019; 7: 9406-9431.

Linden D, Reddy TB. Handbook of batteries. New York 2002.

Neff VD. Electrochemical oxidation and reduction of thin film of Prussian blue. J. Electrochem. Soc 1978; 125: 886.

Ricci, R, Palleschi, G. Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes. Biosensors and Bioelectronics 2005; 21: 389–407.

Wang FX, Wang WX, Chang Z, Wu WX, Liu X, Fu LJ, Zhu YS, Wu YP, Huang W. A Quasi-Solid-State Sodium-Ion Capacitor with High Energy Density. Advanced Materials 2015; 27: 6962-6968.

Wang L, Xiaocheng Li, Tieming G, Xingbin Y, Kang B. Three-dimensional $Ni(OH)_2$ nanoflakes/graphene/nickel foam electrode with high rate capability for supercapacitor applications. International Journal of Hydrogen Energy 2014; 39: 7876-7884.

Wu X, Cao M, Changwen H, Xiaoyan H. Sonochemical Synthesis of Prussian Blue Nanocubes from a Single-Source Precursor Crystal. American Chemical Society 2006; 6: 26-28.

Xia M, Zhang X, Liu T, Yu H, Chen S, Peng N, Zheng R, Zhang J, Shu J. Commercially available Prussian blue get energetic in aqueous K-ion batteries. Chemical Engineering Journal 2020; 394: 124923.

Yong L, Xin H, Yue Z, YU Lan YU, Tong L, Yi L, Rong Z, Yu W. Prussian Blue Cathode Materials for Aqueous Sodium-ion Batterie: Preparation and Electrochemical Performance. Journal of Inorganic Materials 2019; 34.

Zhang C, Xu Y, Zhou M, Liang L, Dong H, Wu M, Yang Y, Lie Y. Potassium Prussian blue Nanoparticles: A Low-Cost Cathode Material for Potassium-Ion Batteries. Advanced Functional Materials 2017; 27: 1604307.

Zhang W, Liu Y, Guo Z. Approaching high-performance potassium-ion batteries via advanced design strategies and engineering. Science Advances 2019; 5:7412-7424.

Zhou L, Yang Z, Li C, Chen B, Wang Y, Fu L, Zhu L, Liu X, Wu Y. Prussian blue as positive electrode material for aqueous sodium-ion capacitor with excellent performance. The Royal Society of Chemistry Advances 2016; 6: 109340–109345.