

รายงานฉบับสมบูรณ์

การนำไอออนิกของอิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูง

Ionic Conductivity in Molten Salt Electrolyte at High
Temperature

โดย

ดร. ศุภพัชรี รอดเดชา

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสถาบันเทคโนโลยีป้องกันประเทศ (องค์การมหาชน)

กระทรวงกลาโหม

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

รายงานฉบับสมบูรณ์

การนำไอออนิกของอิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูง

Ionic Conductivity in Molten Salt Electrolyte at High
Temperature

โดย

ดร. ศุภพัชรี รอดเดชา

ผศ.ดร. เมธี สายศรีหยุด

รศ.ดร. ไพศาล คงคาฉุยฉาย

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสถาบันเทคโนโลยีป้องกันประเทศ (องค์การมหาชน)

กระทรวงกลาโหม

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสถาบันเทคโนโลยีป้องกันประเทศ (องค์การมหาชน) กระทรวงกลาโหม ในการสนับสนุนเงินทุนเพื่อดำเนินโครงการวิจัยนี้

ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ แลหน่วยงานที่เกี่ยวข้องภายในคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่สนับสนุนการใช้สถานที่ เครื่องมือ อุปกรณ์ ในการวิเคราะห์ผลการวิจัยในโครงการนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ คุณชนาธิป อุทัย คุณสุพัตรา ศรีจิ๋ว และคุณปริญญา บุญทัน ที่ช่วยอบรมและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและ ช่วยดูแลให้คำปรึกษาเกี่ยวกับอุปกรณ์ในการทำโครงการวิจัย

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และครอบครัวที่ให้ความรักและความห่วงใยตลอดมา

ดร. ศุภพัชรี รอดเดชา

บทคัดย่อ

แบตเตอรี่ความร้อนเป็นแหล่งเก็บสะสมและเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าที่สามารถให้กำลังไฟฟ้าสูง ให้ความหนาแน่นพลังงานสูง และสามารถเก็บรักษาไว้ใช้งานได้มากกว่า 20 ปี จึงเหมาะที่จะนำมาใช้เป็นแหล่งสะสมพลังงานไฟฟ้าสำหรับงานด้านการทหาร เพื่อให้พลังงานแก่อุปกรณ์ที่ต้องใช้พลังงานไฟฟ้ากำลังสูง รวมถึงอาวุธยุทธโธปกรณ์อื่นๆ ที่ทำงานในสภาวะวิกฤต ส่วนประกอบสำคัญที่กำหนดประสิทธิภาพเชิงกำลัง ช่วงอุณหภูมิการใช้งาน และเสถียรภาพในการเก็บรักษาแบตเตอรี่ความร้อน คือ สารอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว ซึ่งจะอยู่ในสถานะของแข็งที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ จึงมีความสามารถในการนำไอออนต่ำ (10^{-4} - 10^{-3} S.cm⁻¹) การใช้งานแบตเตอรี่ความร้อน สารอิเล็กโทรไลต์จำเป็นต้องได้รับความร้อนจนหลอมเหลว เพื่อให้อยู่ในสถานะที่นำไอออนได้สูงขึ้นมากเทียบกับสถานะของแข็ง (0.1-5 S.cm⁻¹) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่การศึกษาค้นคว้าองค์ความรู้เพื่อการพัฒนาต้นแบบอิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลวของแบตเตอรี่ความร้อน ที่สามารถผลิตขึ้นเองภายในประเทศได้ ลดการนำเข้า และสอดคล้องกับการสร้างองค์ความรู้เพื่อรองรับกิจการของกองทัพ ขอบเขตงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้ออกแบบและสร้างชุดอุปกรณ์เพื่อการเตรียมสารอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว (LiCl-KCl/MgO) และใช้วัดค่าการนำไฟฟ้าของเกลืออิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิสูง ภายใต้สภาวะหลอมเหลว (ประมาณ 350-500°C) สารอิเล็กโทรไลต์ถูกเตรียมจากเกลืออิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl_(eutectic) และตัวประสาน MgO ที่อัตราส่วนผสมต่างๆ (65/35 และ 70/30 โดยร้อยละของน้ำหนัก) เพื่อศึกษาหาอัตราส่วนผสมที่สารอิเล็กโทรไลต์สามารถหลอมเหลวและให้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงในช่วงอุณหภูมิการใช้งานที่ต้องการ ผลการวิจัยพบว่าสารอิเล็กโทรไลต์ผลิตภัณฑ์สามารถเตรียมได้โดยวิธีหลอมผสมระหว่าง LiCl-KCl_(eutectic) และ MgO ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 500°C ระยะเวลาไม่น้อยกว่า 3 ชั่วโมง ได้สารอิเล็กโทรไลต์มีลักษณะเป็นผลึกแข็งสีขาว เกลืออิเล็กโทรไลต์และตัวประสานสามารถผสมกันเป็นเนื้อเดียวกันได้อย่างสม่ำเสมอ อุณหภูมิหลอมเหลวของอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมขึ้นทั้ง 2 อัตราส่วน มีค่าประมาณ 360-370°C พบว่าสารอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจากอัตราส่วน 65/35 โดยร้อยละของน้ำหนักของ LiCl-KCl/MgO มีค่าอุณหภูมิการหลอมเหลวต่ำกว่าที่เตรียมจากอัตราส่วน 70/30 เล็กน้อย ในการวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมขึ้น ทำโดยอาศัยอุปกรณ์การให้ความร้อนและสามารถควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ขณะทำการวัด ที่ผู้วิจัยประดิษฐ์ขึ้น ร่วมกับการใช้เทคนิคแบบขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ทรงกระบอกกลวง และวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าโดยใช้มัลติมิเตอร์ เทคนิคนี้ร่วมกับการปรับค่าให้แม่นยำเทียบกับสารละลายมาตรฐาน KCl พบว่าสามารถวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากทั้ง 2 อัตราส่วน ในช่วงอุณหภูมิ 350-500 °C มีค่าประมาณ 0.1-5 S.cm⁻¹ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าการนำไฟฟ้าที่วัดโดยกลุ่มวิจัยอื่น แม้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์สูงขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการวัดการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่า 450°C พบว่าสารอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจากอัตราส่วน 70/30 มีแนวโน้มที่จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ลดลง ในขณะที่การเตรียมจากอัตราส่วน 65/35 ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 400°C สารอิเล็กโทรไลต์ให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ค่อนข้างคงที่ ประมาณ 5 S.cm⁻¹ ในการพิจารณาเลือกอัตราส่วนผสมระหว่างเกลืออิเล็กโทรไลต์และตัวประสานที่เหมาะสมกับการนำไปใช้งาน ควรพิจารณาโดย

คำนึงถึงอุณหภูมิในการใช้งาน ผลการวิจัยบ่งชี้ว่าในช่วงอุณหภูมิการใช้งานประมาณ 500-350°C ควรเลือกใช้สารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วน 65:35 เนื่องจากให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ค่อนข้างคงที่ และมีค่าสูงถึงประมาณ 5 S.cm^{-1} ในการพัฒนาเพิ่มประสิทธิภาพการวัดค่าการนำไฟฟ้าโดยเทคนิคแบบขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ทรงกระบอกกลวง ผู้วิจัยเสนอแนะให้ใช้เครื่องมือวัดค่าความต้านทานที่มีความแม่นยำมากขึ้น เช่น เครื่อง electrical impedance spectroscopy เป็นต้น

Abstract

Thermal battery is an electrical energy storage and conversion device that can generate high power and high energy density with a long storage life more than 20 years. These advantages can benefit the army as the promising energy storage for devices that requires high power performance and weapons that have to be operated under critical conditions. The key component of thermal batteries that determines their power performance, operating temperature, and the storage life is their molten electrolyte. Since, the molten electrolyte is in a solid state under ambient temperature and pressure; it exhibits low ionic conductivity down to 10^{-4} - 10^{-3} S.cm⁻¹. To activate thermal batteries, their molten electrolytes are needed to be heat to their molten state where its ionic conductivity can be promoted up to 0.1-5 S.cm⁻¹. Hence, this research is aimed to study the fundamental knowledge of molten electrolyte for thermal batteries in order to develop and produce the thermal battery prototype for domestic used. This study can not only help the country reducing the importing cost, but also can be the fundamental knowledge for serving the army activities. The scope of this research covers the design and constructing of electrical conducting measurement cell that can either used as a the molten electrolyte preparation chamber or as an electrical conducting measurement cell that can stabilize the measurement condition to be under steady state at high constant temperature around 350-500°C. The molten electrolyte was prepared from fusing various weighting ratios of LiCl-KCl_(eutectic) electrolyte salt and MgO binder (*i.e.* 65/35 and 70/30 wt%) to explore the appropriate LiCl-KCl to MgO ratio that provides high ionic conductivity under targeted operating temperature. To obtain a homogeneous mixing solid molten electrolyte with a narrow melting transition temperature, LiCl-KCl_(eutectic) electrolyte salt and MgO binder have to be fused under high temperature (>500°C) for more than 3 hrs. The melting point of the obtained molten electrolyte is in the range of 360-370°C. It was found that the molten electrolyte prepared from the mixing ratio of 65/35 exhibits slightly lower melting point than the other one prepared from mixing ratio of 70/30. The electrical conductivity measurement of the molten electrolyte products was performed by employing the thermal chamber and electrical conducting measurement cell that has been produced, combining with the 2 probe measurement, using coaxial cylinder technique. The resistance of the molten electrolyte was measured by using multimeter. After calibrating the obtained electrical conductivity results with the accurate information using standard KCl

solution as the standard sample, the calculated electrical conductivity of the molten electrolyte prepared from both ratios was in the range of $0.1\text{--}5\text{ S.cm}^{-1}$ under the operating temperature range of $350\text{--}500^{\circ}\text{C}$. This obtained calculated electrical conductivity results are consistent with the results reported by other research groups. Increasing operating temperature tends to support ionic conductivity of the molten electrolyte. However, compared to the LiCl-KCl/MgO electrolyte prepared from the ratio of 65/35, at higher operating temperature more than 400°C the electrolyte prepared from mixing ratio of 70/30 tends to provide lower electrical conductivity. Meanwhile, the electrolyte product prepared from the ratio of 65/35 could provide stable electrical conductivity up to around 5 S.cm^{-1} during studied operating temperature. For a practical use, the most appropriate preparation ratio of the electrolyte salt and the binder should be considered from the range of operating temperature. During the operating temperature of $350\text{--}500^{\circ}\text{C}$, the LiCl-KCl/MgO electrolyte prepared from the ratio of 65/35 is more effective due to its stable electrical conductivity up to around 5 S.cm^{-1} . Further study to develop the performance of electrical conductivity measurement using coaxial cylinder technique, more accurate electrical resistance measuring instrument such as electrical impedance spectroscopy should be employed.

สารบัญ

	หน้า
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	1
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	1
บทที่ 2 แนวคิดทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	3
2.1.1 ลักษณะการใช้งานสารอิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลว	3
2.1.2 หลักการทำงานของอิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลว	3
2.1.3 ระบบไฟฟ้าเคมีภายในแบตเตอรี่ความร้อน	4
2.1.4 การเลือกวัสดุสำหรับแบตเตอรี่ความร้อน	4
2.1.5 ชนิดของอิเล็กโทรไลต์เกลือหลอมเหลว	5
2.1.6 ค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลว (Ionic conductivity of molten electrolyte)	5
2.1.7 ตัวประสาน (Binder)	6
2.1.8 แนวคิดในการออกแบบเซลล์วัดค่าสมบัติการนำไฟฟ้า	7
2.1.9 คุณสมบัติของ coaxial cylinder technique	8
2.1.10 ทฤษฎีการวัดสมบัติการนำไฟฟ้า (ionic conductivity, κ) โดยเทคนิค coaxial cylinder	9
2.2 สมมติฐาน	13
2.3 กรอบแนวคิดของการวิจัย	14
2.4 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ	14
บทที่ 3 ระเบียบวิธีวิจัย	17
3.1 การออกแบบเซลล์วัดค่าการนำไฟฟ้า	17
3.2 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว LiCl-KCl/MgO	18
3.3 การตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของสารอิเล็กโทรไลต์	18
3.4 การทดสอบวัดค่า electrical conductivity ของสารอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้ขั้วทั้งสแตนกลวง (coaxial cylinder electrode)	19
บทที่ 4 ผลการวิจัย	21
4.1 ผลการออกแบบเซลล์วัดค่าการนำไฟฟ้า	21
4.2 ผลการเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว LiCl-KCl/MgO	23
4.3 การตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของสารอิเล็กโทรไลต์	24
4.4 ผลการทดสอบวัดค่า electrical conductivity ของสารอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้ขั้วทั้งสแตนกลวง (coaxial cylinder electrode)	28

บทที่ 5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	38
	เอกสารอ้างอิง	40
	ประวัตินักวิจัย	41

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2-1 ค่าการนำไอออนิกของอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ	5
ตารางที่ 2-2 สัดส่วนที่เหมาะสมของตัวประสาน magnesia ต่อเกลืออิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ	16
ตารางที่ 4-1 ค่าความต้านทานที่วัดโดยเครื่อง multimeter โดยใช้ขั้วทั้งสอง (coaxial cylindrical Tungsten electrode) ของสารอิเล็กโทรไลต์ KCl-LiCl/ MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วน KCl-LiCl: เท่ากับ MgO 65:35	29
ตารางที่ 4-2 ค่าความต้านทานที่วัดโดยเครื่อง multimeter โดยใช้ขั้วทั้งสอง (coaxial cylindrical Tungsten electrode) ของสารอิเล็กโทรไลต์ KCl-LiCl/KCl-LiCl ที่เตรียมจากอัตราส่วน MgO: เท่ากับ MgO 70:30	30
ตารางที่ 4-3 เปรียบเทียบค่า electrical conductivity ของสารละลาย KCl มาตรฐาน ระหว่างค่าซึ่งคำนวณโดยเทคนิค coaxial cylinder technique โดยใช้เครื่อง multimeter วัดความต้านทาน กับค่าแม่นยำที่วัดโดยวิธีมาตรฐานของสารละลาย KCl_{aq} มาตรฐาน ความเข้มข้นต่างๆ	32
ตารางที่ 4.4 ข้อมูลสรุปค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วน 65:35 ซึ่งคำนวณจากข้อมูลค่าความต้านทาน จากรูปที่ 11 และใช้ 11 calibration factor เท่ากับ 8808	34
ตารางที่ 4.5 ข้อมูลสรุปค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วน 70:30 ซึ่งคำนวณจากข้อมูลค่าความต้านทาน จากรูปที่ 12 และใช้ calibration factor เท่ากับ 8808	34

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 2-1 ส่วนประกอบโดยทั่วไปของแบตเตอรี่ความร้อน	4
ภาพที่ 2-2 Ionic conductivities electrolytes as a function of temperature	6
ภาพที่ 2-3 Ionic conductivities of separator pellets as a function of temperature for select electrolyte compositions	7
ภาพที่ 2-4 เทคนิคการวัดค่าสมบัติการนำไฟฟ้าแบบต่างๆ	8
ภาพที่ 2-5 องค์ประกอบของ coaxial cylinder electrodes	9
ภาพที่ 2-6 Electrical Equivalent Circuit of coaxial cylinder cell	11
ภาพที่ 2-7 ภาพแสดงเส้นกระแสการนำไอออนของกระแสตามแนว radial และ fringe และลักษณะการเปลี่ยนแปลงความต้านทานทั้งสองซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงความลึก (immersion depth)	12
ภาพที่ 3-1 การออกแบบเซลล์วัดค่าการนำไฟฟ้าของเกลือหลอมเหลว	17
ภาพที่ 4-1 แบบเซลล์วัดค่าการนำไฟฟ้าของเกลือหลอมเหลว ซึ่งอาศัยเทคนิค coaxial cylinder electrodes ในการวัดความต้านทานของเกลือหลอมเหลวอิเล็กโทรไลต์	21
ภาพที่ 4-2 ตัวเตา (thermal chamber) และเครื่องควบคุมการให้ความร้อน (heating controller)	22
ภาพที่ 4-3 อุปกรณ์ในการประกอบส่วน Conductance cell	23
ภาพที่ 4-4 การจัดวางตัวเตาให้ความร้อนและเครื่องควบคุมการให้ความร้อน ภายใน glovebox เพื่อเตรียมสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO	23
ภาพที่ 4-5 ภาพถ่ายจากเครื่อง (Scanning Electron Microscope Differential SEM) แสดงลักษณะพื้นผิวระดับนาโนเมตรของสารอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจาก อัตราส่วน LiCl-KCl/MgO เท่ากับ 65:35	24
ภาพที่ 4-6 กราฟ (Differential Scanning Calorimetry DSC) แสดงจุดหลอมเหลว และพฤติกรรมเปลี่ยนเฟส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของสารอิเล็กโทรไลต์ ที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl/MgO เท่ากับ 65:35 (wax)	25
ภาพที่ 4-7 กราฟ Differential Scanning Calorimetry (DSC) (แสดงจุดหลอมเหลว และพฤติกรรมเปลี่ยนเฟส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของสารอิเล็กโทรไลต์ ที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl/MgO เท่ากับ 70:30 (wax)	25
ภาพที่ 4-8 กราฟ Differential Scanning Calorimetry (DSC) (เปรียบเทียบจุดหลอมเหลว และพฤติกรรมเปลี่ยนเฟส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของสารอิเล็กโทรไลต์ ที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl/MgO ต่างๆ	26
ภาพที่ 4-9 กราฟ DSCเปรียบเทียบจุดหลอมเหลวและพฤติกรรมเปลี่ยนเฟส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีลักษณะเป็นผลึกแข็งและแว็ก ที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl/MgO ต่างๆ	27

ภาพที่ 4-10	การวัดค่าความต้านทานของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมขึ้นโดยใช้ขั้วทั้งสแตนกลวง วัดด้วยเครื่อง multimeter	29
ภาพที่ 4-11	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $1/R_z$ และค่าความลึกของการจุ่มขั้ว (z) ของสารอิเล็กโทรไลต์ KCl-LiCl/KCl-LiCl ที่เตรียมจากอัตราส่วน MgO: MgO เท่ากับ 65:35	30
ภาพที่ 4-12	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $1/R_z$ และค่าความลึกของการจุ่มขั้ว (z) ของสารอิเล็กโทรไลต์ KCl-LiCl/KCl-LiCl ที่เตรียมจากอัตราส่วน MgO: MgO เท่ากับ 70:30	31
ภาพที่ 4-13	กราฟ Calibration แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า electrical resistivity ที่วัดได้โดยเทคนิค cylindrical cylinder ใช้เครื่อง เป็นเครื่องวัด multimeter ความต้านทานและค่า electrical resistivity ซึ่งวัดโดยวิธีมาตรฐาน	33
ภาพที่ 4-14	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Resistance และอุณหภูมิของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ซึ่งเตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl:MgO เท่ากับ 65:35 และ 70:30	35
ภาพที่ 4-15	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า ionic conductivity และอุณหภูมิของเกลืออิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ ก่อนเติมตัวเชื่อมประสาน MgO	35
ภาพที่ 4-16	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า ionic conductivity และอุณหภูมิของสารอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ เมื่อเติมตัวเชื่อมประสาน MgO	36

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

สถาบันเทคโนโลยีป้องกันประเทศ (สทป.) มีหน้าที่พัฒนาเทคโนโลยีพลังงานสำหรับงานทางทหารเพื่อให้เกิดความมั่นคงด้านพลังงานที่ใช้ในการขับเคลื่อนของกองทัพให้เป็นไปตามนโยบายของประเทศ แบตเตอรี่เป็นแหล่งเก็บสะสมพลังงานที่ถูกนำมาใช้งานด้านทหารที่จำเป็นต่อความมั่นคงระดับสูง เป็นแหล่งพลังงานสำหรับจรวดนำวิถีและอุปกรณ์ที่ใช้พลังงานไฟฟ้ากำลังสูง รวมถึงอาวุธยุทโธปกรณ์อื่นๆ ที่ทำงานในสภาวะวิกฤตด้วย

ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเร่งพัฒนาการวิจัยแบตเตอรี่ความร้อนซึ่งเป็นแหล่งเก็บสะสมพลังงานที่ถูกออกแบบมาเป็นพิเศษ สามารถให้กำลังไฟฟ้าสูง (High power density) ในช่วงการใช้งานระยะที่ต้องการได้อย่างรวดเร็ว โดยใช้อิเล็กโทรไลต์ของแบตเตอรี่ที่อยู่ในรูปของแข็ง กระตุ้นให้เกิดความร้อนสูงจนสามารถปลดปล่อยพลังงานไฟฟ้าออกมาได้ ซึ่งส่วนสำคัญหลักที่จะส่งผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ความร้อน คือค่า Ionic conductivity ของอิเล็กโทรไลต์ งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นไปที่การศึกษาค้นคว้าองค์ความรู้เพื่อการพัฒนาต้นแบบอิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลว ของแบตเตอรี่ที่สามารถผลิตขึ้นเองภายในประเทศได้ ลดการนำเข้า สอดคล้องกับการสร้างองค์ความรู้เพื่อรองรับกิจการของกองทัพ

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อเป็นแนวทางในการสร้างเซลล์อิเล็กโทรไลต์ของแบตเตอรี่ความร้อนขึ้นใช้เองภายในประเทศโดยศึกษาค่า Ionic conductivity ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกถึงประสิทธิภาพการทำงานของแบตเตอรี่
2. เพื่อศึกษาองค์ความรู้การจัดเก็บพลังงานของแบตเตอรี่เพื่อใช้ในการพัฒนาประสิทธิภาพและเหมาะสมกับลักษณะงานที่จะนำไปใช้และเป็นประโยชน์ต่อความมั่นคงของประเทศต่อไป
3. สร้างผลงานวิจัยของ สทป. และบทความวิชาการ เพื่อนำเสนอในระดับชาติและระดับนานาชาติ

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. พัฒนาชุดอุปกรณ์สำหรับวัดค่า Ionic conductivity ของสารอิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลวภายใต้อุณหภูมิสูงประมาณ 350 – 500 °C

2. ทำการเตรียมเกลืออิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO จากสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl_(eutectic) และตัวเชื่อมประสาน MgO ที่อัตราส่วนสารอิเล็กโทรไลต์ต่อตัวเชื่อมประสานต่างๆ ประกอบด้วย 65:35 และ 70:30 โดยร้อยละน้ำหนัก
4. ตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของเกลืออิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมได้
5. วัดค่า Ionic conductivity ของต้นแบบอิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลว LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิสูงในช่วงประมาณ 350 – 500 °C

บทที่ 2 แนวคิดทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

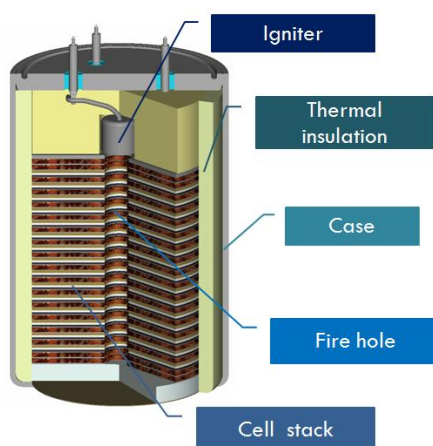
แบตเตอรี่ที่ถูกกระตุ้นด้วยความร้อน (Thermal battery) [1-2] ที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในทางทหาร เป็นแหล่งพลังงานไฟฟ้าที่ได้จากกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี โดยใช้ส่วนอิเล็กโทรไลต์เป็นชนิดเกลือหลอมเหลว (molten electrolyte) จากการไม่นำไฟฟ้าที่อุณหภูมิบรรยากาศ (Solid non-conducting inorganic salt) และเมื่อได้รับความร้อนด้วยกระบวนการไพโรเทคนิคจนอิเล็กโทรไลต์ถูกทำให้หลอมละลาย สารอิเล็กโทรไลต์ในสถานะหลอมเหลวจะสามารถถ่ายเทอิเล็กตรอนได้พลังงานไฟฟ้าที่มีความหนาแน่นเชิงกำลังสูง เมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ชนิดอื่นๆ นอกจากนั้น แบตเตอรี่ที่ถูกกระตุ้นด้วยความร้อนยังมีความแข็งแรงทนทาน เก็บได้ระยะเวลายาวนาน ไม่ต้องการบำรุงรักษา และด้วยคุณสมบัติพิเศษของอิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลว (Molten salt electrolyte) นี้ จึงสามารถประยุกต์ใช้กับพลังงานทางทหารที่เกินขีดความสามารถของแบตเตอรี่ทั่วไป

2.1.1 ลักษณะการใช้งานสารอิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลว เหมาะกับงานที่ให้ ความสำคัญกับประเด็นต่อไปนี้

1. High specific power (งานที่ต้องใช้กำลังไฟฟ้าสูงๆ)
2. No self-discharge (ไม่มีการคายประจุด้วยตัวเอง)
3. Absence of maintenance requirements (ไม่ต้องการการบำรุงรักษา)
4. Long storage life (สามารถเก็บได้ระยะเวลานาน)
5. Rugged construction (มีโครงสร้างที่แข็งแรง)
6. Fast activation (กระตุ้นหรือ activate ได้อย่างรวดเร็ว)

2.1.2 หลักการทำงานของอิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลว

1. อิเล็กโทรไลต์ถูกกระตุ้นการทำงานด้วยความร้อน (Thermally activate batteries) เนื่องจากเฉื่อยต่อการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิบรรยากาศ จึงต้องมีการกระตุ้นโดยใช้ความร้อนให้เกิดการลุกไหม้
2. Heat plate จะทำหน้าที่ให้การเก็บรักษาความร้อน เพื่อเป็นแหล่งพลังงานให้การหลอมอิเล็กโทรไลต์
3. เมื่อปริมาณความร้อนและอุณหภูมิสูงพอที่จะหลอมเหลวของสารอิเล็กโทรไลต์ (mp. LiCl-KCl 352 °C) อิเล็กโทรไลต์เกิดการหลอมเหลว สามารถทำหน้าที่ส่งผ่านไอออนในระบบแบตเตอรี่ ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนได้พลังงานไฟฟ้า และถูกนำไปใช้เป็นแหล่งพลังงานในการขับเคลื่อนและควบคุมระบบต่อไป



ภาพที่ 2-1 ส่วนประกอบโดยทั่วไปของแบตเตอรี่ความร้อน (รูปอ้างอิงจาก ref. [3])

2.1.3 ระบบไฟฟ้าเคมีภายในแบตเตอรี่ความร้อน (Electrochemical System)

แบตเตอรี่ที่ถูกกระตุ้นด้วยความร้อน (Thermal battery) จัดเป็นแบตเตอรี่ปฐมภูมิพร้อมใช้งาน (primary reserve battery) สามารถใช้ได้ครั้งเดียว โดยทั่วไปอิเล็กโทรไลต์จะเป็น solid non-conducting inorganic salt ที่อุณหภูมิบรรยากาศ สารอิเล็กโทรไลต์นี้จึงอยู่ในสถานะของแข็งที่อุณหภูมิห้อง แบตเตอรี่ชนิดนี้เริ่มต้นใช้งานโดยการกระตุ้นด้วยกระบวนการไฟโรเทคนิค เพื่อให้สารอิเล็กโทรไลต์ถูกทำให้หลอมละลายด้วยความร้อนจากสารไฟโรเทคนิคที่มากับแบตเตอรี่ แบตเตอรี่ชนิดนี้สามารถกระตุ้นได้ทั้งวิธีทางไฟฟ้าและทางกล ในความหมายของ “Thermal Battery” ไม่ได้หมายถึงเฉพาะระบบไฟฟ้าเคมีแบบเดี่ยว (single electrochemical system) แต่หมายถึงกลุ่มของแบตเตอรี่ที่ใช้ระบบไฟฟ้าเคมีที่แตกต่างกันหรือเป็นแบบคู่ โดยปกติแล้วแบตเตอรี่ มีรูปแบบโครงสร้างเป็นก้อน/แท่ง (cell stack) Thermal battery เป็นแบตเตอรี่ที่ให้ความหนาแน่นเชิงกำลังสูง มีความแข็งแรงทนทาน เก็บได้ระยะเวลายาวนานไม่ต้องมีการบำรุงรักษา และด้วยคุณสมบัติพิเศษของ thermal battery นี้ จึงสามารถประยุกต์ใช้ได้กับงานหลายๆงานที่ไม่เหมาะกับแบตเตอรี่ทั่วไป โดยเฉพาะงานด้านการทหาร ความสามารถในการกักเก็บพลังงานของแบตเตอรี่ที่สำคัญขึ้นอยู่กับการเลือกชนิดและสมบัติของวัสดุที่นำมาทำขั้วแคโทดและแอโนด และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ รวมถึงการออกแบบ Cell stack

2.1.4 การเลือกวัสดุสำหรับแบตเตอรี่ความร้อน ต้องมีคุณสมบัติต่อไปนี้

1. ความดันของแบตเตอรี่ไม่ควรมีการปล่อยก๊าซหรือการเปลี่ยนสถานะเป็นไอ (low vapor)
2. สามารถนำไฟฟ้าได้สูงเป็นสิ่งที่สำคัญมากต่อประสิทธิภาพเชิงกำลังในการใช้งาน
3. มีความเสถียรในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอิเล็กโทรไลต์กับแคโทดและแอโนด
4. มีความเสถียรในการเกิดออกซิเดชันของอิเล็กโทรไลต์และแคโทด
5. ไม่เกิดการรั่วไหลอันส่งผลให้ประสิทธิภาพลดลง
6. ความสามารถในการละลายต่ำของขั้วแอโนดและแคโทด ลดการเกิดคายประจุด้วยตนเอง (self-discharging process)

7. มีความเสถียรต่อความชื้นหรือออกซิเจน ป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และเกิดออกไซด์ในเกลือหลอมเหลว
8. สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีความสามารถในการยึดเกาะและช่วยลดความต้านทานภายในของแบตเตอรี่

2.1.5 ชนิดของอิเล็กโทรไลต์เกลือหลอมเหลว อิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลว (Molten salt Electrolyte) เป็นตัวนำที่ยอมให้อิออนบวกผ่านแต่ไม่ยอมให้อิเล็กตรอนไหลผ่าน ดังนั้นจึงควรเป็นตัวนำไอออนที่ดีแต่เป็นตัวนำอิเล็กตรอนที่ไม่ดี ซึ่งจะกั้นอยู่ระหว่างขั้วแอโนดและแคโทดไม่ให้เกิดปฏิกิริยาป้องกันการลัดวงจร โดยสมบัติทางกายภาพของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (เช่น จุดหลอมเหลว เสถียรภาพเชิงความร้อนและเคมี) จะเป็นตัวกำหนดอุณหภูมิและสภาวะการทำงานของแบตเตอรี่ วัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นเกลือหลอมละลายอย่างแพร่หลาย คือ

- LiCl-KCl (mp. 352 °C)
- Br-KBr-LiF (mp. 313 °C)
- LiCl-LiBr-KBr (mp. 321 °C)
- LiCl-LiBr-LiF (mp. 430 °C)

2.1.6 ค่าการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลว (Ionic conductivity)

อิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลวเป็นสื่อตัวนำไอออนที่ให้ค่าสูง เมื่อหลอมเหลวจะให้ค่าการนำไอออนสูงถึงประมาณ $1\text{--}5\text{ S.cm}^{-1}$ เมื่อเทียบกับอิเล็กโทรไลต์แข็ง (solid electrolyte) ที่อุณหภูมิ 700 °C ซึ่งให้ค่าความนำไอออนเพียง 10^{-6} ถึง 10^{-2} S.cm^{-1} [4] ค่าการนำไอออนิกของอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆสามารถแสดงได้ดัง ตารางที่ 2-1

ตารางที่ 2-1 ค่าการนำไอออนิกของอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ (รูปอ้างอิงจาก ref. [5])

Electrolyte	Composition (mass%)	Ionic conductivity (S cm^{-1})
LiCl-KCl	58.8–41.2	$18.7876 \exp(-1800.6/T \text{ (K)})$
LiI-KI	58.2–41.8	$10.0001 \exp(-1387.9/T \text{ (K)})$
LiCl-LiI	14.4–85.6	$13.0462 \exp(-907.3/T \text{ (K)})$
LiF-LiCl-LiBr	9.6–22–68.4	$17.8664 \exp(-1284.24/T \text{ (K)})$
LiF-LiBr-KBr	0.67–53.5–45.83	$20.5817 \exp(-1944.76/T \text{ (K)})$
	0.81–56–43.18	$23.021 \exp(-16204.9/RT \text{ (K)})$
LiCl-LiBr-KBr	12.05–36.54–57.41	–
LiF-LiCl-LiI	3.2–13–83.8	$8.895 \exp(-872.6/T \text{ (K)})$
LiBr-LiCl-LiI	19–24.3–56.7	$12.6746 \exp(-925.0/T \text{ (K)})$
LiCl-LiI-KI	2.6–57.3–40.1	$11.0055 \exp(-1329.4/T \text{ (K)})$

พฤติกรรมการนำไอออนิกเป็นไปตามการทดลองของอาร์เรเนียสดังสมการต่อไปนี้ [6]

$$\kappa = \kappa^0 \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right)$$

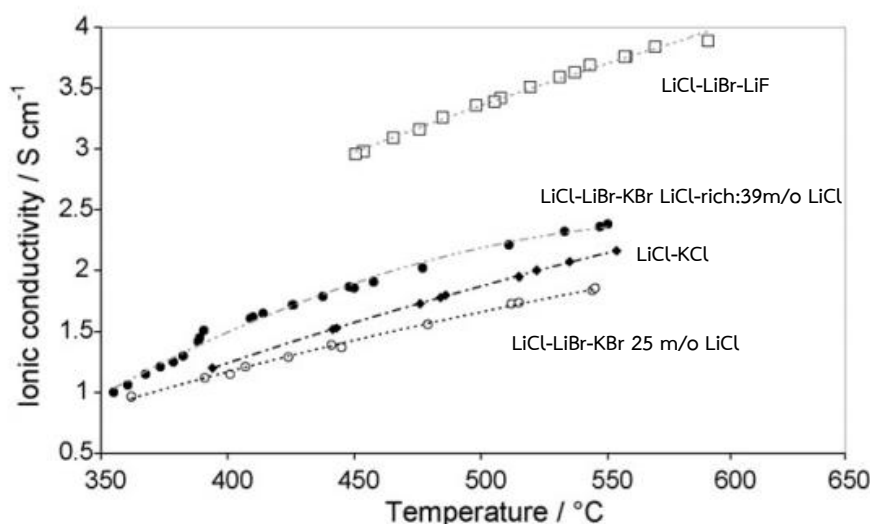
K คือ pre-exponential factor

E_a คือ activation energy

R คือ gas constant ($R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) และ

T คือ absolute temperature

จากพฤติกรรมการนำไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีส่วนประกอบหลักเป็น Li จะให้ค่าการนำไอออนิกที่สูงสุดเนื่องจากการเคลื่อนที่ของไอออน Li^+ ที่มีความไวมากกว่าธาตุชนิดอื่นเมื่อเปรียบเทียบกับในกลุ่มแอลคาไลน์ ดังแสดงในรูปที่ 2-2

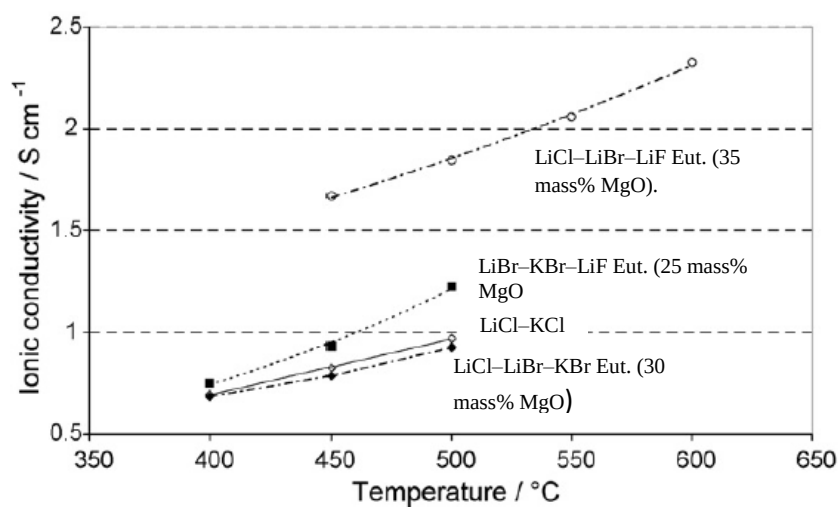


ภาพที่ 2-2 Ionic conductivities electrolytes as a function of temperature (รูปอ้างอิงจาก ref. [5])

2.1.7 ตัวประสาน (Binder)

เนื่องจากขณะใช้งานแบตเตอรี่ความร้อนมักจะอยู่ในสถานะที่มีความเครียดเชิงกล (mechanical stress) สูง (เช่น จากการกระตุ้น การสั่นสะเทือน และภายใต้อัตราเร่งสูง) ส่งผลให้สารอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลวขณะใช้งาน และอาจเกิดการรั่วไหลได้ ด้วยเหตุนี้อิเล็กโทรไลต์จึงจำเป็นต้องมีตัวประสานเพื่อเป็นโครงสร้างให้อิเล็กโทรไลต์ยึดเกาะ ซึ่งโดยทั่วไปแล้วตัวประสานจะถูกทำอยู่ในรูปแบบเป็นผง เช่น silica, alumina หรือ magnesia ซึ่งจะเป็นฉนวนไฟฟ้า MgO เป็นตัวเลือกที่มีความเหมาะสมเนื่องจากเสถียรด้านความร้อนและไม่ทำละลายหรือทำปฏิกิริยาได้น้อยกับสารอิเล็กโทรไลต์เกลือหลอมเหลว LiCl-KCl ที่อุณหภูมิสูง

ค่าความนำไอออนิกที่ถูกกล่าวมาข้างต้นเป็นตัวแปรที่สำคัญให้การพิจารณาคุณสมบัติของอิเล็กโทรไลต์เนื่องจากจะส่งผลต่อคุณสมบัติเชิงกลในสถานะที่อุณหภูมิหลอมเหลวของสารอิเล็กโทรไลต์ นอกจากนั้นชนิดของสารอิเล็กโทรไลต์ที่ต่างชนิดกัน รวมทั้งสัดส่วนของตัวประสานที่นำมาใช้แตกต่างกัน ล้วนส่งผลต่อคุณสมบัติทางกลและประสิทธิภาพกำลังไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์ สารอิเล็กโทรไลต์ต่างชนิดกันย่อมต้องการปริมาณตัวประสานที่ต่างกันเพื่อรักษาคุณสมบัติเชิงกลของสารผสมอิเล็กโทรไลต์ (separator) ซึ่งต้องถูกใช้งานที่อุณหภูมิสูง



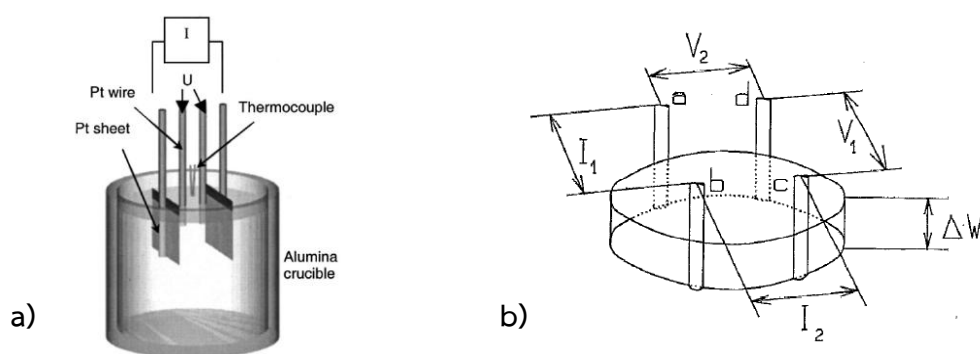
ภาพที่ 2-3 Ionic conductivities of separator pellets as a function of temperature for select electrolyte compositions (รูปอ้างอิงจาก ref. [5])

จากรูปที่ 2-3 ชนิดของอิเล็กโทรไลต์และอัตราส่วนผสมจะส่งผลต่อค่า ionic conductivity โดยสารประกอบ LiCl-KCl เป็นเกลือหลอมเหลวที่นิยมนำมาใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากการสังเคราะห์ที่ไม่ซับซ้อนและสามารถเข้ากันได้กับ MgO โดยไม่เกิดปฏิกิริยาและและไม่ได้เกิดสารตัวใหม่ขึ้นที่อุณหภูมิสูง

2.1.8 แนวคิดในการออกแบบเซลล์วัดค่าสมบัติการนำไฟฟ้า (Conductance cell)

ข้อควรพิจารณาในการออกแบบเซลล์เพื่อการวัดค่าสมบัติการนำไฟฟ้า (ionic conductivity) ของเกลือหลอมเหลว ประกอบด้วย 1) ปริมาณสารตัวอย่างที่นำมาวัด ซึ่งจะส่งผลต่อข้อจำกัดในการออกแบบลักษณะและขนาดของตัวเซลล์ พร้อมทั้งการเลือกเทคนิคที่จะนำมาใช้วัด 2) ความสามารถของเครื่องมือในการวัดความต้านทานเชิงซ้อน เช่น คุณสมบัติของเครื่อง impedance analyzer 3) ช่วงค่าการนำไฟฟ้าของเกลือหลอมเหลว ณ สถานะที่จะทำการวัด ซึ่งจะส่งผลต่อการออกแบบเซลล์และเทคนิคในการวัดเพื่อให้เหมาะสมกับประสิทธิภาพของเครื่องมือวัด 4) ความเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมีระหว่างเกลือหลอมเหลวและวัสดุที่ใช้ทำตัวเซลล์ ที่ผ่านมา ได้มีผู้เสนอเทคนิคในการวัดค่าการนำไฟฟ้า

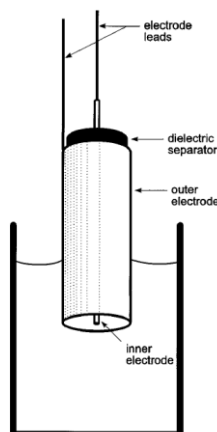
ของเกลือหลอมเหลวหลากหลายวิธี เช่น เทคนิคการวัดด้วยขั้ว 4 ขั้ว (the four-wire technique) [7] (แสดงในรูปที่ 2-4) และเทคนิคที่ถูกพัฒนาปรับปรุงขึ้น โดยใช้เทคนิคการวัดด้วยขั้ว 4 ขั้ว และมีการวัดเปรียบเทียบ 2 ตำแหน่ง (the four-wire with double immersion technique) [8] (แสดงในภาพที่ 2-3) แม้จะมีความสะดวกขึ้นเนื่องจากไม่ต้องทำการ calibrate เพื่อคำนวณหาค่า cell constant ของตัวเซลล์ อย่างไรก็ตาม ผลที่ได้ก็ยังไม่แม่นยำนัก หนึ่งในเทคนิคการวัดสมบัติการนำไฟฟ้าที่ได้การยอมรับว่าให้ความแม่นยำค่อนข้างสูง คือ เทคนิคการวัดโดยใช้ขั้ววัดไฟฟ้าบรรจุภายในหลอดขนาดเล็ก (capillary designed electrodes) [9] เทคนิคนี้แม้จะให้ความแม่นยำในวัดสูง แต่ปัญหาที่พบ คือ เกลือหลอมเหลวออกไซด์ (molten oxide) อาจทำปฏิกิริยากับตัวหลอด capillary ขณะทำการวัด



ภาพที่ 2-4 เทคนิคการวัดค่าสมบัติการนำไฟฟ้าแบบต่างๆ: a) the four-wire technique (รูปอ้างอิงจาก ref. [7]), b) the four-wire with double immersion technique (รูปอ้างอิงจาก ref. [8])

2.1.8 คุณสมบัติของ coaxial cylinder technique

coaxial cylinder technique เป็นเทคนิคที่ใช้ขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ที่มีลักษณะเป็นทรงกระบอกซ้อนกัน (coaxial cylinder) โดยขั้วไฟฟ้านั้น มีลักษณะเป็นขั้วไฟฟ้าทรงกระบอกขนาดเล็ก ซ่อนอยู่ภายในขั้วไฟฟ้าด้านนอก ซึ่งมีลักษณะเป็นท่อกลวง ขั้วทั้งสองนี้ จะถูกคั่นด้วยวัสดุ dielectric และวัสดุนี้ไม่ควรสัมผัสกับเกลือหลอมเหลวที่ทำการวัด การวัดด้วยเทคนิคนี้ ทำได้โดยจุ่มขั้วทั้งสองลงในสารที่ต้องการวัดที่ความลึกเริ่มต้นค่าหนึ่ง จากนั้นทำการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อน ภายหลังจากให้ไฟฟ้ากระแสสลับ (ac impedance) ที่มีการสแกนความถี่ ทำการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อนด้วยวิธีนี้ซ้ำอีก แต่เปลี่ยนตำแหน่งความลึกของการจุ่มขั้วไฟฟ้า จนได้ชุดข้อมูลค่าความต้านทานเชิงซ้อนที่วัดได้จำนวนหนึ่ง จากนั้นทำการคำนวณค่าสมบัติการนำไฟฟ้าของเกลือหลอมเหลวได้จากความสัมพันธ์ของความต้านทานเชิงซ้อนที่วัดได้กับความลึกของการจุ่มขั้วไฟฟ้า รายละเอียดของการวัดได้อธิบายไว้ในส่วนของทฤษฎีการวัดสมบัติการนำไฟฟ้า



ภาพที่ 2-5 องค์ประกอบของ coaxial cylinder electrodes (รูปอ้างอิงจาก ref. [9])

2.1.9 ทฤษฎีการวัดสมบัติการนำไฟฟ้า (ionic conductivity, κ) โดยเทคนิค coaxial cylinder

สมบัติการนำไฟฟ้า (ionic conductivity, κ) เป็นคุณสมบัติจำเพาะของวัสดุต่างๆ ซึ่งไม่สามารถทำการวัดได้โดยตรง โดยทั่วไปจะถูกคำนวณจากค่าความต้านทาน (resistance, R) ผ่านค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ (resistivity, ρ) ค่าการนำไฟฟ้า (κ) มีค่าเป็นสัดส่วนกลับกับค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ ρ หรือ $\kappa = 1/\rho$ ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานและความต้านทานจำเพาะสามารถแสดงได้ดังต่อไปนี้

$$R = \rho \left(\frac{l}{A} \right) = \left(\frac{1}{\kappa} \right) \left(\frac{l}{A} \right) = \left(\frac{G}{\kappa} \right) \quad (1)$$

เมื่อ l คือ ระยะห่างสัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้าซึ่งใช้วัดความต้านทาน 2 ขั้ว, A คือ พื้นที่หน้าตัดสัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ขั้ว และ G คือ ค่า cell factor ของเซลล์ที่ใช้วัดค่าความต้านทานไฟฟ้างดล่าว ปกติค่า l และ A ไม่สามารถวัดได้โดยตรง จึงต้องถูก calibrate ก่อน แล้วคำนวณออกมาในรูปของ cell factor

การ calibrate เซลล์วัดค่าความต้านทานไฟฟ้า สามารถทำได้โดยทำการวัดค่าความต้านทานของสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่างๆ (R_{std}) ซึ่งรู้ค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ (ρ) ที่แม่นยำ ณ อุณหภูมิที่ทำการวัด โดยทั่วไปสารละลายมาตรฐานที่ถูกนำมาใช้ คือ KCl จากนั้นทำการคำนวณค่า cell factor (G) จาก $R_{std} = \rho G$ จะพบว่า ค่า cell factor คือ ค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานของสารละลายมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่างๆ (R_{std}) และค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ (ρ) ของมัน

ในการวัดค่าการนำไฟฟ้าของเกลือหลอมเหลว (κ_{liq}) สามารถทำได้โดยวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อนของมัน (Z_{liq}) ด้วยเซลล์วัดค่าการนำไฟฟ้า (conductance cell) หนึ่งๆ แล้วทำการเก็บข้อมูลในส่วนที่เป็นความต้านทานจริง (purely resistive, R_{liq}) ซึ่งการวัดค่าความต้านทานเชิงซ้อนดังกล่าวทำได้โดยใช้เทคนิค Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) ค่าความต้านทานเชิงซ้อนซึ่งวัดได้จากเซลล์วัดค่าการนำไฟฟ้านั้นๆ (Z_{meas}) เกิดจากผลรวมของความต้านทานอื่นๆ ดังแสดงในความสัมพันธ์ด้านล่าง

ความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อน (impedance) ของเซลล์วัดการนำไฟฟ้า:

$$Z_{\text{meas}} = Z_{\text{liq}} + Z_{\text{electrode}} + Z_{\text{leads}} + Z_{\text{interfaces}} \quad (2)$$

เมื่อ Z_{meas} คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อนที่วัดได้จากเครื่องวัด

Z_{liq} คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อนของเกลือหลอมเหลวอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO

$Z_{\text{electrode}}$ คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อนของวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้า

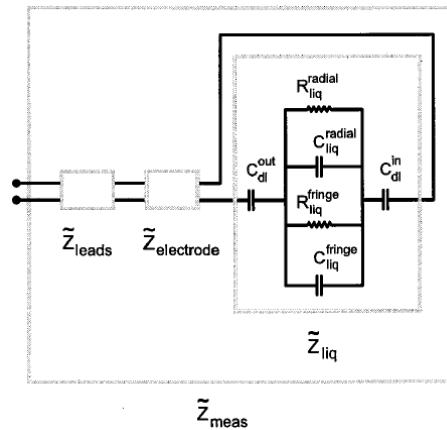
Z_{leads} คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อนของลวดนำไฟฟ้าที่เชื่อมต่อกับขั้วไฟฟ้าสู่เครื่องวัด
ค่าความต้านทานไฟฟ้า

$Z_{\text{interfaces}}$ คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อนบริเวณรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้าและเกลืออิเล็กโทรไลต์

โดยทั่วไปค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อน (impedance, Z_i) สามารถแสดงได้ในลักษณะคล้ายจำนวนเชิงซ้อน โดย $Z_i = Z_r + jZ_{im}$ เมื่อ Z_r คือ ส่วนที่เป็นจำนวนจริงของ Z_i ซึ่งจะเป็นความต้านทานไฟฟ้าจริง และ Z_{im} คือ ส่วนจินตภาพของ Z_i ซึ่งจะเป็นส่วนความต้านทาน ที่ขึ้นกับค่าความถี่ของไฟฟ้ากระแสสลับที่ใช้วัด และ $j = \sqrt{-1}$ การวัดด้วยเทคนิค Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) สามารถแสดงผลในรูปแบบกราฟเชิงเส้น Nyquist (Nyquist plot) ซึ่งจะพลอตค่าความต้านทานที่วัดได้จากเซลล์ (Z_{meas}) ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างเทอมจำนวนจริง (Z_r) และส่วนจินตภาพ (Z_{im})

การคำนวณค่าความต้านทานของเกลืออิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว (R_{liq}) จากค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อนที่วัดได้ของเซลล์ (Z_{meas}) สามารถทำได้โดยเก็บข้อมูลในบริเวณที่ความต้านทานในส่วนเทอมจินตภาพแสดงผลต่อค่า Z_{meas} น้อยมากจนสามารถละได้ เทอมจินตภาพดังกล่าวจะขึ้นกับความถี่ของกระแสไฟฟ้า เช่น ค่าความจุไฟฟ้าจากส่วน double layer บริเวณผิวรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารอิเล็กโทรไลต์ (double layer capacitance) ในทางปฏิบัติสามารถวัดได้จากกราฟ Nyquist โดยจะทำการเก็บค่า Z_{meas} ที่ตำแหน่งที่ค่า Z_{im} มีค่าเข้าใกล้ศูนย์มากที่สุด หรือค่า Z_{meas} ที่ตัดบนแกน Z_r ทั้งนี้ค่า Z_{meas} ที่ตำแหน่งดังกล่าวจะมีค่าเท่ากับความต้านทาน (R) ซึ่งเกิดจากผลรวมของความต้านทานไฟฟ้าของเกลือหลอมเหลว (R_{liq}) กับความต้านทานโอห์มอื่นๆ เช่น ความต้านทานของเส้นลวดตัวนำ (R_{lead}) และความต้านทานของโลหะที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้า ($R_{\text{electrode}}$) อย่างไรก็ตาม R_{lead} และ $R_{\text{electrode}}$ สามารถทำการวัดต่างหากจากภายนอกแล้วทำการหักลบออกจากความต้านทาน R

วงจรแสดงค่าความต้านทานเชิงซ้อน (Electrical Equivalent Circuit) ของเซลล์วัดค่าการนำไฟฟ้าแบบวิธี coaxial cylinder แสดงในรูป 2-6



ภาพที่ 2-6 Electrical Equivalent Circuit of coaxial cylinder cell (รูปอ้างอิงจาก ref. [5])

เมื่อ $\tilde{Z}_{meas}$ คือ ความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อนรวมที่วัดได้จากเครื่องวัด

$\tilde{Z}_{leads}$ คือ ความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อนของลวดตัวนำไฟฟ้า

$\tilde{Z}_{electrode}$ คือ ความต้านทานไฟฟ้าเชิงซ้อนของขั้วไฟฟ้า

R_{liq}^{radial} คือ ความต้านทานไฟฟ้าส่วนเชิงรัศมีของเกลืออิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว

C_{liq}^{radial} คือ ความจุไฟฟ้าส่วนเชิงรัศมีของเกลืออิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว

R_{liq}^{fringe} คือ ความต้านทานไฟฟ้าของเกลืออิเล็กโทรไลต์หลอมเหลวจากบริเวณปลายขอบของขั้วไฟฟ้า

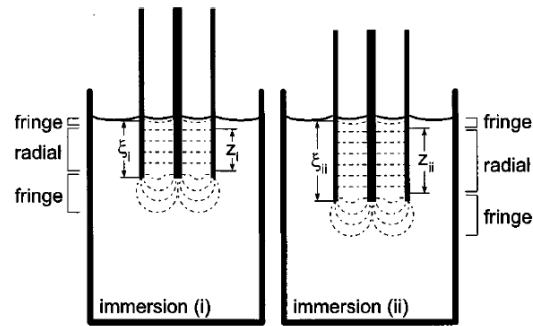
C_{liq}^{fringe} คือ ความจุไฟฟ้าของเกลืออิเล็กโทรไลต์หลอมเหลวจากบริเวณปลายขอบของขั้วไฟฟ้า

C_{dl}^{in} คือ ความจุไฟฟ้า double layer บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าด้านใน

C_{dl}^{out} คือ ความจุไฟฟ้า double layer บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าด้านนอก

ในส่วนความต้านทานไฟฟ้าของเกลือหลอมเหลว (R_{liq}) จากวิธี coaxial cylinder technique ที่ได้นำเสนอนั้น ประกอบด้วยความต้านทาน 2 ส่วน เนื่องจากเส้นทางการเคลื่อนที่ของกระแสไฟฟ้า คือ 1) ความต้านทานตามแนวรัศมี (R_{liq}^{radial}) จากกระแสที่เคลื่อนที่ออกจากผิวด้านนอกของขั้วไฟฟ้าทรงกระบอกด้านใน สู่วิถีหน้าของขั้วไฟฟ้าอีกขั้วซึ่งครอบอยู่ด้านนอก และ 2) ความต้านทานบริเวณขอบปลายของขั้วไฟฟ้า (R_{liq}^{fringe}) ซึ่งกระแสนี้ลักษณะเป็นเส้นโค้งไม่ตั้งฉากกับผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าทั้งสอง รูปภาพแสดงความต้านทานทั้ง 2 ส่วนแสดงดังรูป 2-7 ความสัมพันธ์ระหว่าง R_{liq} , R_{liq}^{radial} และ R_{liq}^{fringe} แสดงดังสมการที่ (3)

$$\frac{1}{R_{liq}} = \frac{1}{R_{liq}^{radial}} + \frac{1}{R_{liq}^{fringe}} \quad (3)$$



ภาพที่ 2-7 ภาพแสดงเส้นกระแสการนำไอออนของกระแสนำแนว radial และ fringe และลักษณะการเปลี่ยนแปลงความต้านทานทั้งสองซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงความลึก (immersion depth)

การคำนวณค่าการนำไฟฟ้า K จากลักษณะโครงสร้างของขั้วแบบ coaxial cylinder ค่า R_{liq}^{radial} จะมีความสัมพันธ์กับความลึก (immersion depth) ดังสมการที่ (4) ในขณะที่ R_{liq}^{fringe} จะไม่เปลี่ยนแปลงตามความลึกที่เปลี่ยนแปลงไป (สังเกตจากเส้นกระแสในรูปที่ 2-7)

$$\frac{1}{R_{liq}^{radial}} = \kappa \left(\frac{2\pi z}{\ln \left(\frac{b}{a} \right)} \right) = \kappa \left(\frac{1}{G} \right) \quad (4)$$

เมื่อ b คือ รัศมีด้านใน (inner radius) ของขั้วไฟฟ้าท่อกกลางอันนอก

a คือ รัศมี (radius) ของแท่งขั้วไฟฟ้าทรงกระบอกอันใน

z คือ ความลึกการจุ่มของแท่งขั้วไฟฟ้าซึ่งกระแสนำแนวรัศมีตกตั้งฉากกับผิวหน้าของขั้ว

G คือ cell factor ของเซลล์วัด

ค่า R_{liq}^{radial} สามารถแยกจาก R_{liq}^{fringe} โดยการวัดที่ความลึกหลายๆระดับ (เปลี่ยนแปลง immersion depth) เนื่องจากค่า R_{liq}^{fringe} มีค่าคงที่ แม้จะเปลี่ยนแปลงความลึกการจุ่ม การเปลี่ยนแปลงความต้านทานของเกลือเหลวเหลวที่วัดได้เทียบกับความลึกการจุ่มจึงแสดงได้ดังสมการที่ (5)

$$\frac{d\left(\frac{1}{R_{liq}}\right)}{dz} = \frac{d\left(\frac{1}{R_{liq}^{radial}}\right)}{dz} \quad (5)$$

เมื่อแทนค่า R_{liq}^{radial} จากสมการที่ (4) ลงในสมการที่ (5) จะได้ความสัมพันธ์ของค่าความต้านทานซึ่งสามารถเก็บข้อมูลจากผลการวัดด้วยเทคนิค EIS และค่าการนำไฟฟ้าของเกลือหลอมเหลวได้ดังสมการที่ (6)

$$\frac{d(\frac{1}{R_{liq}})}{dz} = \kappa \left(\frac{2\pi}{\ln(\frac{b}{a})} \right) \quad (6)$$

จากสมการที่ (6) บ่งชี้ว่ากราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{1}{R_{liq}}$ และ ความลึก z ซึ่งเส้นกระแสตามแนวรัศมีตกกระทบตั้งฉากกับผิวขั้วไฟฟ้า จะมีลักษณะเป็นเส้นตรง (linear relation) หากพิจารณาตามรูปที่ 2-7 ความลึกของระดับการจุ่มของขั้วไฟฟ้ามีขนาดเท่ากับ ξ แต่อย่างไรก็ตามขนาดของระยะ ξ มีค่าเท่ากับระยะความลึก z บวกกับค่าคงที่ค่าหนึ่งเสมอ (additive constant) ดังนั้นค่า differential $d\xi = dz$ และค่าการนำไฟฟ้าของเกลือหลอมเหลวจึงสามารถคำนวณได้ตามความสัมพันธ์ดังสมการที่ (7)

$$\kappa = \left(\frac{\ln(\frac{b}{a})}{2\pi} \right) \frac{d(\frac{1}{R_{liq}})}{d\xi} \quad (7)$$

จากความสัมพันธ์ดังสมการที่ (7) จะพบว่า ในทางปฏิบัติเราไม่จำเป็นที่จะต้องทราบความลึกการจุ่มที่แท้จริง (absolute depth) เพียงความลึกสัมพัทธ์ที่อ้างอิงจากระยะอ้างอิงค่าหนึ่ง (relative depth) ก็เพียงพอ และโดยเทคนิคนี้ ไม่มีความจำเป็นต้องทำการ calibrate เซลล์เพื่อหาค่า cell factor (G) ของเซลล์วัดการนำไฟฟ้า โดยค่า G สามารถคำนวณจากขนาดของ b และ a ซึ่งสามารถวัดจากภายนอกได้ จึงเป็นวิธีที่ค่อนข้างจะสะดวก อย่างไรก็ตาม ข้อควรระวังสำหรับการวัดค่าการนำไฟฟ้าเพื่อให้ผลการคำนวณแม่นยำตามสมการที่ (7) การสร้างเซลล์มีส่วนสำคัญมาก นั่นคือ ขั้วไฟฟ้าด้านในและขั้วไฟฟ้าที่กอลงทรงกระบอกต้องจัดวางให้ขนานกันตลอดแนว โดยขั้วไฟฟ้าด้านในต้องอยู่ที่จุดศูนย์กลางภายในขั้วไฟฟ้าที่กอลง และระดับความสูงของขั้วไฟฟ้าทั้งสองจากกันของภาชนะบรรจุเกลืออิเล็กโทรไลต์ต้องไม่น้อยกว่าขนาด $2(b-a)$

2.2 สมมติฐาน

สารอิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลวเป็นส่วนประกอบที่สำคัญของแบตเตอรี่ เนื่องจากมันเป็นส่วนสำคัญในการส่งผ่านไอออนจากขั้วแอโนดไปสู่ขั้วแคโทด [5] กระบวนการนี้มีส่วนสำคัญอย่างมากในการกำหนดกำลังไฟฟ้า (power performance) ของแบตเตอรี่ นอกจากนี้มันยังส่งผลต่ออายุการใช้งาน โดยมีส่วนในการเกิดกระบวนการ self-discharging คุณสมบัติทางกายภาพของสารอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว ไม่ว่าจะเป็นจุดหลอมเหลว ความหนาแน่น ความหนืดและความตึงผิวของสารในสถานะหลอมเหลว ล้วนมีผลต่อสมบัติการนำไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์ทั้งสิ้น โดยสมบัตินี้ดังกล่าวข้างต้นนั้น ขึ้นอยู่กับชนิดของสารอิเล็กโทรไลต์ และอัตราส่วนการผสมระหว่างสารอิเล็กโทรไลต์และตัวเชื่อมประสาน (binder) ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญต่อสมบัติทางกายภาพของสารอิเล็กโทรไลต์

หลอมเหลว ผู้วิจัยเชื่อว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างสารอิเล็กโทรไลต์และตัวเชื่อมประสานจะเป็นตัวแปรที่สำคัญในการกำหนดประสิทธิภาพการนำไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว และช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการนำไอออนของอิเล็กโทรไลต์

2.3 กรอบแนวคิดของการวิจัย

ในการวิจัยนี้ จะแบ่งการศึกษาเป็น 2 ส่วน ได้แก่

- 1) การปรับเปลี่ยนหาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างสารอิเล็กโทรไลต์และตัวเชื่อมประสาน LiCl-KCl/MgO ซึ่งให้ประสิทธิภาพในการใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลวสำหรับแบตเตอรี่สูงสุด
- 2) ประดิษฐ์อุปกรณ์ชุดวัดสมบัติการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ผสมที่เตรียมได้ โดยอุปกรณ์ชุดวัดดังกล่าวสามารถใช้วัดสมบัติการนำไฟฟ้าภายใต้อุณหภูมิการทำงานจริงของสารอิเล็กโทรไลต์ (ประมาณ 350-500 °C)

2.4 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ

แบตเตอรี่ถูกประดิษฐ์ขึ้นครั้งแรกประมาณปี 1940 โดยประเทศเยอรมันเพื่อใช้ในการสงคราม [1-3] ในปี 1992 P.B. Davis และ C.S. Winchester [2] ได้ศึกษาปัจจัยข้อจำกัดที่มีผลต่อเทคโนโลยี thermal battery เพื่อประยุกต์ใช้งานทางเรือ โดยในงานวิจัยได้อธิบายปัจจัยข้อจำกัดที่มีผลต่อเทคโนโลยีแบตเตอรี่ที่ใช้ Li เป็นขั้วแอโนดและใช้ sulfur metal เป็นขั้วแคโทดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกลือหลอมเหลว พร้อมทั้งปรับปรุงประสิทธิภาพการทำงานของแบตเตอรี่ สมบัติของแบตเตอรี่เพื่อใช้งานทางเรือต้องการความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูง ดังนั้นสมบัติดังกล่าวจึงเป็นข้อจำกัดของแบตเตอรี่ วิธีที่จะปรับปรุงความหนาแน่นกำลัง (power density) เพื่อที่จะสร้างความเปลี่ยนแปลงประสิทธิภาพการทำงานในระบบแบตเตอรี่ เช่น การใช้วัสดุอื่นมาทดแทนวัสดุแคโทด FeS_2 หรือการใช้โลหะผสมด้วยการผสมด้วย Li ในปริมาณสูงเพื่อให้เกิดการจ่ายประจุที่ศักย์ไฟฟ้าสูง วิธีการที่จะทำให้พลังงานจำเพาะหรือกำลังไฟฟ้าสูงประกอบด้วยการใช้สารอิเล็กโทรไลต์ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำมาก และใช้แคโทดที่มีความเสถียรภาพทางความร้อนสูง รวมทั้งการใช้วัสดุผสม หรือมีโครงสร้างแบบโลหะผสมเป็นแคโทด และพัฒนาฉนวนห่อหุ้ม จากการศึกษาพบว่าวิธีการที่กล่าวมาสามารถพัฒนาและปรับปรุงเทคโนโลยีแบตเตอรี่ได้

ในปี 2003 Ming Au [10] ได้ทำการวิจัยเรื่องผลกระทบของขนาดอนุภาคในระดับนาโนและไมครอนที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพทางไฟฟ้าของ thermal battery โดยวัสดุที่ใช้ในการทำขั้วแบตเตอรี่คือ LiSi/FeS_2 พบว่าในระดับขนาดอนุภาคนาโนที่สัดส่วนน้ำหนักของสารเท่ากัน ขนาดอนุภาคระดับนาโน สามารถอัดได้เม็ดที่มีขนาดบางกว่าถึง 23% และเพิ่มความหนาแน่นขึ้นได้ 31% สามารถลดปริมาตรลงได้ ส่งผลคือ การถูกกระตุ้น (Activated) สามารถทำได้เร็วขึ้น และเมื่อตรวจวัดพลังงานที่ได้จากวัสดุขนาดอนุภาคนาโนสามารถเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า คือ 109 J/g มากกว่าขนาดอนุภาคไมครอน 58 J/g นอกจากนั้นยังมีความแข็งแรงและยังเพิ่มการผลิตและลดต้นทุนลงได้ จากการวิเคราะห์พบว่าความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้าขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีซึ่งมีผลมาจากอุณหภูมิ จะช่วยให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนของ Li พบว่าในช่วงการกระตุ้นเพียงระยะเวลาสั้นนั้นไม่

สามารถทำให้ปฏิกิริยาเคมีใน thermal battery เกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ มันจะเกิดปฏิกิริยาเพียงบางส่วนเท่านั้น แต่เมื่อไหร่ก็ตามที่เราสามารถทำให้ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ก็จะช่วยเพิ่มความหนาแน่นของพลังงาน ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การเพิ่มพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาให้มากขึ้น การลดความหนาแน่นของขั้ว การหาสารอิเล็กโทรไลต์ชนิดใหม่ที่มีประสิทธิภาพในการแพร่กระจายไอออน Li สูง ดังนั้นจึงเป็นไปได้ที่การเลือกใช้ขนาดอนุภาคนาโนจะช่วยลดปัญหาเรื่องขนาดของแบตเตอรี่ และที่สำคัญเป็นการเพิ่มความหนาแน่นของพลังงานได้อีกด้วย

ในปี 2005 Patrick Masset และคณะ [11] ได้วิจัยสารอิเล็กโทรไลต์เพื่อใช้เป็นส่วนประกอบของเทอร์มอลแบตเตอรี่ โดยเกลือหลอมเหลวที่เลือกคือ LiF-LiCl-LiI และ LiF-LiBr-KBr ซึ่งสารอิเล็กโทรไลต์ทั้ง 2 มีจุดหลอมเหลวใกล้เคียงกัน จึงเลือกนำมาเปรียบเทียบประสิทธิภาพ มีจุดประสงค์เพื่อปรับปรุงการนำไอออน งานวิจัยนี้ถูกทดสอบร่วมกับเซลล์แบตเตอรี่ LiSi/FeS₂ อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง 400-580 °C เมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิสูงพบว่า พฤติกรรมของ LiF-LiCl-LiI ที่เป็นส่วนประกอบทางเลือกใหม่จะมีลักษณะคล้ายกับ LiF-LiBr-KBr แต่เมื่อเปรียบเทียบที่อุณหภูมิต่ำที่ช่วงอุณหภูมิ 400-450 °C พบว่า LiF-LiCl-LiI มีสมรรถนะดีที่สุด ซึ่งเป็นทางเลือกที่น่าสนใจในการนำมาประยุกต์กับแบตเตอรี่ความร้อน

ในปี 2007 Patrick Masset และ Ronald A. Guidotti ได้รวบรวมความรู้ในหัวข้อเรื่อง Thermal activated (thermal) battery technology Part II: Molten salt electrolytes ซึ่งได้เน้นในส่วนของอิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลว สารอิเล็กโทรไลต์ที่เหมาะสมสำหรับการนำมาประยุกต์ใช้กับแบตเตอรี่ความร้อนควรมีคุณสมบัติ ดังนี้

- ความดันไอต่ำ เนื่องจากภายในเทอร์มอลแบตเตอรี่ไม่ควรมไอน้ำเกิดขึ้น เพราะจะเกิดปฏิกิริยาเคมีและทำให้เซลล์เสียหายได้
- สามารถเป็นตัวนำไอออนได้ดี ซึ่งเป็นส่วนที่สำคัญช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น
- มีช่วงการทำงานกว้าง (Large electrochemical window) และห้ามเกิดปฏิกิริยาระหว่างขั้ว
- มี Li₂O ต่ำ เนื่องจากจะเกิดปฏิกิริยาไปทำลายเซลล์ได้
- มีการละลายของ Li และ Li alloy ต่ำ เนื่องจากเป็นสารที่ใช้ทำขั้ว และจะไปลดประสิทธิภาพของแบตเตอรี่

สารอิเล็กโทรไลต์ที่นิยมใช้คือ LiCl-KCl แต่มีข้อเสีย คือ เมื่อทำงานที่อุณหภูมิสูงมากๆ จะส่งผลให้ LiCl-KCl แยกตัวและเกาะที่บริเวณขั้วทำให้ลดประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ซึ่งช่วงอุณหภูมิที่ควรใช้คือ จุดหลอมเหลวของสารอิเล็กโทรไลต์ + 50 °C เพื่อเลี่ยงการเกาะตัวที่ขั้วทั้ง 2 อีกหนึ่งส่วนที่ควรให้ความสำคัญ คือ เนื่องจากแบตเตอรี่ความร้อนมีความเค้นทางกลสูง การเชื่อมประสาน การสั่น จึงจำเป็นต้องเพิ่มความแข็งแรง และป้องกันการรั่วไหลของสาร จึงจำเป็นอย่างมากที่ต้องใช้ตัวประสาน (Binder) ส่วนใหญ่ที่นิยมใช้คือ MgO เนื่องจากมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงและละลายได้ดีใน LiCl-KCl นอกจากนั้นบางการออกแบบมีการออกแบบให้มี fiber เพื่อเป็นตัวให้สารอิเล็กโทรไลต์ยึดเกาะเพิ่มอีกด้วย โดยจะใช้ Fiberfrax® Ceramic Fiber ซึ่งทำจาก alumina-silica มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง มีความต้านทานต่อความร้อนได้ดี นำไฟฟ้าต่ำ น้ำหนักเบา ทนต่อการกัดกร่อน โดย

การนำมาผสมกับสารอิเล็กโทรไลต์ แต่อย่างไรก็ตาม การเพิ่มตัวประสานในปริมาณที่มากเกินไป อาจเป็นการเพิ่มความต้านทานให้แก่แบตเตอรี่ ดังนั้นจึงควรมีสัดส่วนที่เหมาะสมพารามิเตอร์ของอิเล็กโทรไลต์ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ คือ magnesia type, particle size และ morphology โดยสารอิเล็กโทรไลต์ก่อนการขึ้นรูปเป็นเซลล์จะต้องผ่านขั้นตอนการอบแห้งเพื่อไล่ความชื้น ป้องกันการเกิดปฏิกิริยา Hydration นอกจากนั้นคุณสมบัติอื่นๆ density, surface tension, thermal property ก็มีผลต่อประสิทธิภาพของแบตเตอรี่เช่นกัน

ตารางที่ 2-2 สัดส่วนที่เหมาะสมของตัวประสาน magnesia ต่อเกลืออิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ

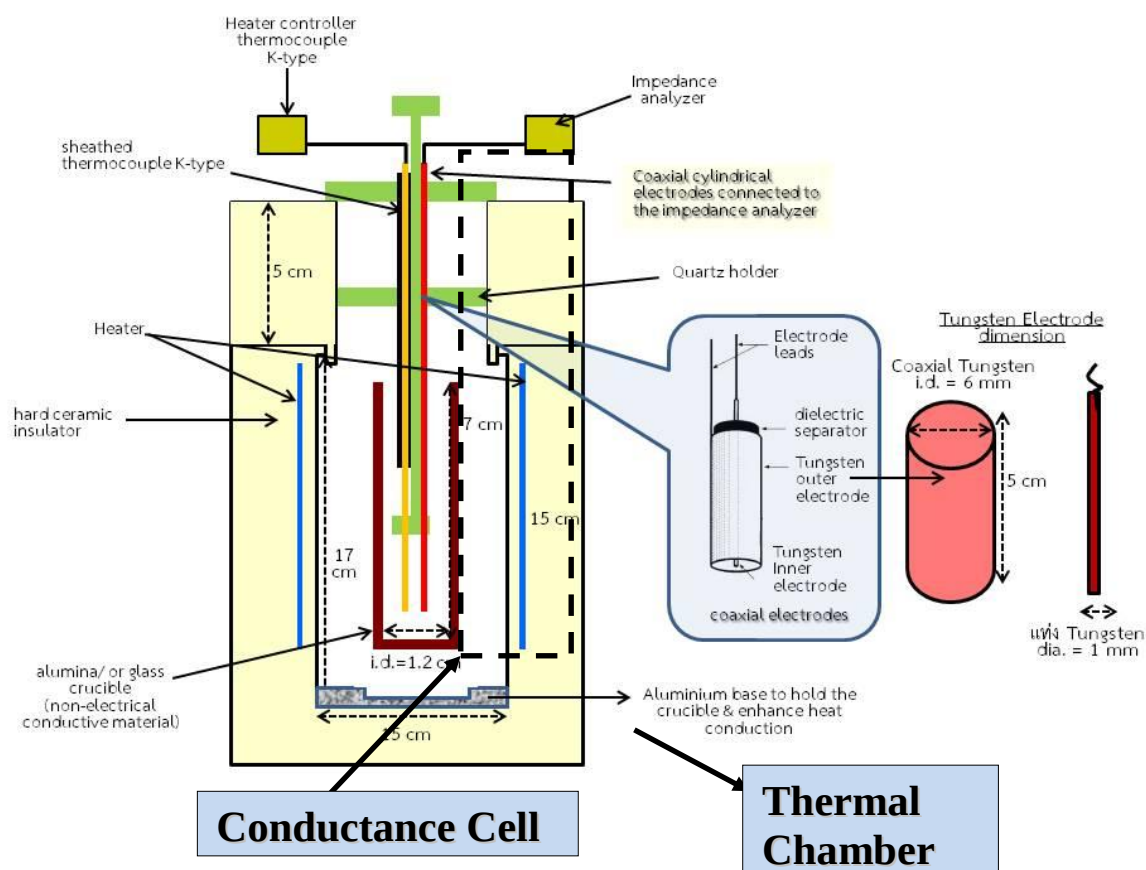
	LiCl-KCl	LiF-LiBr-LiCl	LiI-KI	LiF-LiCl-LiI
ψ_{MgO} (wt.%) [51]	35	30	35	32.5
ψ_{Mg} (vol.%) [49]	23.3	25.4	30.3	27

จากการศึกษาและทบทวนวรรณกรรมเบื้องต้นแสดงให้เห็นว่า Thermal battery มีประโยชน์ในการทหารเป็นอย่างมาก อีกทั้งยังนำไปประยุกต์ใช้ต่อ ซึ่งแบตเตอรี่นี้โดยทั่วไปมีอายุและสภาพพร้อมใช้งานเป็นระยะเวลานานถึง 25 ปี จึงเป็นเทคโนโลยีที่ควรพัฒนาและมีไว้เพื่อเป็นประโยชน์ต่อไป

บทที่ 3 ระเบียบวิธีวิจัย

3.1 การออกแบบเซลล์วัดค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductance cell)

การออกแบบเซลล์เพื่อการวัดค่าสมบัติการนำไฟฟ้าในการวิจัยครั้งนี้ ผู้วิจัยได้คำนึงถึงข้อพิจารณาที่ได้กล่าวข้างต้น ทั้งในด้านของปริมาณสารตัวอย่างเกลือหลอมเหลว ซึ่งมีปริมาณน้อย เนื่องจากมีราคาแพง เพราะต้องสั่งซื้อจากต่างประเทศ ความสะดวกและความแม่นยำของผลการวัด ผู้วิจัยจึงได้ปรับปรุงเทคนิคการวัดการนำไฟฟ้า ซึ่งเรียกว่า coaxial cylinder technique เสนอโดย Schiefelbein และคณะ [12] รูปแบบโครงสร้างเซลล์อย่างย่อ ได้เสนอไว้ดังรูปที่ 3-1



ภาพที่ 3-1 การออกแบบเซลล์วัดค่าการนำไฟฟ้าของเกลือหลอมเหลว ซึ่งอาศัยเทคนิค coaxial cylinder electrodes ในการวัดความต้านทานของเกลือหลอมเหลวอิเล็กโทรไลต์

การออกแบบเซลล์วัดค่าการนำไฟฟ้าได้ถูกปรับปรุงให้เหมาะสมกับการวัดเกลือหลอมเหลว LiCl-KCl/MgO ที่อุณหภูมิประมาณ 350 – 500 °C ประกอบด้วย ส่วนเซลล์วัดค่าการนำ

ไฟฟ้า (conductance cell) ส่วนให้ความร้อน (thermal chamber) และส่วนกันความร้อน (insulator) เพื่อควบคุมให้อุณหภูมิขณะวัดคงที่ ฉนวนกันความร้อนผลิตจากวัสดุเซรามิกหนา ส่วนให้ความร้อน คือ heating wire ซึ่งจะติดตั้งโดยทำการเจาะที่ผนังอิฐของภาชนะ (thermal chamber) เพื่อต่อขั้วความต้านทาน (heater cartridges) สำหรับให้ความร้อนลงไป โดยขั้วให้ความร้อนนี้จะต่อเชื่อมกับเครื่องควบคุมปรับระดับความร้อน heater controller เทียบกับอุณหภูมิของเกลียวหลอมเหลว ซึ่งวัดโดย thermocouple K-type probe ที่จุ่มสัมผัสกับสารเกลียวหลอมเหลว โดยเกลียวหลอมเหลวที่จะทำการวัดจะถูกบรรจุลงในภาชนะ alumina crucible แล้วนำ alumina crucible ดังกล่าวใส่ลง Thermal chamber เพื่อให้ความร้อน ขั้วไฟฟ้า, thermocouples และ heater cartridges จะถูกยึดด้วยอุปกรณ์ยึด (holder) ซึ่งจะถูกออกแบบให้สามารถปรับระดับความสูงของขั้วไฟฟ้าได้ ทำให้สามารถทำการวัดค่าความต้านทานที่ระดับความสูงของการจุ่มขั้วลงในเกลียวหลอมเหลวได้หลายระดับ เพื่อรองรับการวัดค่าการนำไฟฟ้าแบบ coaxial cylinder technique ดังที่ได้กล่าวไว้แล้ว

3.2 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว LiCl-KCl/MgO

ผู้วิจัยทำการเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว LiCl-KCl/MgO จำนวน 2 อัตราส่วนผสม ของ LiCl-KCl:MgO คือ 65:35 และ 70:30 โดยมีขั้นตอน ดังนี้

1. นำผง MgO ประมาณ 10 g มาบดให้ละเอียดด้วยโม่ร่อน แล้วนำไปให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้อง จนถึง 850 °C เพื่อไล่ความชื้น ด้วยอัตราการให้ความร้อนประมาณ 6 °C/นาที เป็นเวลา 15 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน โดยใช้ tube furnace ส่วน LiCl-KCl (eutectic) นั้นผู้วิจัยมิได้ให้ความร้อนเพื่อไล่ความชื้น เนื่องจาก LiCl-KCl (eutectic) ได้ถูกบรรจุมาอย่างดี ในแคปซูลแก้วปิดจากผู้ผลิต ดังนั้นผู้วิจัยจึงนำไปใช้เลย โดยทำการเปิดแคปซูลแก้วใน glove box และให้ความร้อนพร้อมกับ MgO เพื่อหลอมรวม (fuse) เป็นอิเล็กโทรไลต์ตัวอย่างเลย
2. หลังจากอบไล่ความชื้นแล้ว MgO และ LiCl-KCl (eutectic) จะถูกนำไปเก็บไว้ใน glove box
3. นำผง MgO ที่ได้ไล่ความชื้นแล้วและ LiCl-KCl (eutectic) มาผสมด้วยอัตราส่วน LiCl-KCl (eutectic) ต่อ MgO โดยร้อยละน้ำหนัก คือ 65:35 และ 70:30 โดยวิธี fused ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลาประมาณ 4 ชั่วโมง
4. ภายหลังจากปล่อยให้สารผสมเย็นตัวลงช้าๆ จนถึงอุณหภูมิห้อง จากนั้นก่อนนำไปตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ หรือวัดค่าการนำไฟฟ้า จะต้องทำการบดสารอิเล็กโทรไลต์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย grinder ใน glove box เสียก่อน

3.3 การตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของสารอิเล็กโทรไลต์

3.2.1 การตรวจสอบสัณฐานระดับนาโนเมตร

การตรวจสอบสัณฐานระดับนาโนเมตร (morphology) ของสารอิเล็กโทรไลต์ ทำโดยอาศัยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM) เพื่อตรวจสอบลักษณะพื้นผิว และความสม่ำเสมอ

(homogeneous) ของการผสมเกลืออิเล็กโทรไลต์และตัวเชื่อมประสาน การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อทดสอบโดยเทคนิคนี้ ทำโดยเคลือบบางๆที่ผิวด้านนอกของสารตัวอย่างด้วยวัสดุนำไฟฟ้า เช่น ทอง หรือสารคาร์บอน โดยอาศัยเทคนิค sputtering สารตัวอย่างที่เคลือบด้วยวัสดุนำไฟฟ้าแล้ว จะถูกนำไปตรวจสอบด้วย microscope ซึ่งอาศัยลำอิเล็กตรอน เพื่อการสร้างภาพขยายพื้นผิววัสดุขนาดนาโนเมตร

3.2.2 การตรวจสอบจุดหลอมเหลวและพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของสารอิเล็กโทรไลต์ หลอมเหลวภายใต้การเปลี่ยนอุณหภูมิ (Thermal phase transition)

จุดหลอมเหลวและพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของภายใต้การเปลี่ยนอุณหภูมิของสารอิเล็กโทรไลต์ ทำโดยอาศัยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) เพื่อนำข้อมูลของจุดหลอมเหลวมาใช้เป็นอุณหภูมิการทำงาน (operating temperature) ของอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมได้ และลักษณะการดูดความร้อนของสารผลิตภัณฑ์ (endothermic curve) สามารถใช้เป็นข้อมูลวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของสารที่เตรียมได้

3.4 การทดสอบวัดค่า electrical conductivity ของสารอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้ ขั้วทั้งสองแกนกลาง (coaxial cylinder electrode)

ผู้วิจัยได้ทดสอบวัดค่า Electrical conductivity ของเกลืออิเล็กโทรไลต์โดยใช้เทคนิค coaxial cylinder ซึ่งทำโดยการวัดค่าความต้านทานของสารตัวอย่างด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว (2 probe technique) ขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ประกอบด้วยขั้วที่มีลักษณะเป็นท่อกลวง (coaxial cylinder tube) และขั้วที่มีลักษณะเป็นทรงกระบอกตัน วางในแนวขนานและอยู่กึ่งกลางภายในท่อกลวง การวัดค่าความต้านทานของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่สภาวะหลอมเหลว ใช้ multimeter เป็นเครื่องมือตรวจวัดค่าความต้านทาน โดยมีขั้นตอนปฏิบัติดังนี้

1. ชั่งสารอิเล็กโทรไลต์ผลิตภัณฑ์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 1 ประมาณ 4 กรัม โดยบดให้สารมีขนาดเล็กลงก่อนบรรจุใส่ crucible ทรงสูง (น้ำหนักของสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้คำนวณโดยประมาณจากความหนาแน่นของสารเมื่อหลอมเหลวและขนาดของ crucible ที่ใช้ เพื่อให้ได้ปริมาณสารอิเล็กโทรไลต์เมื่อหลอมเหลวแล้ว มีความสูงอย่างน้อยประมาณ 4 เซนติเมตร

2. นำ crucible ทรงสูง ซึ่งบรรจุสารอิเล็กโทรไลต์แล้ว ใส่ลงใน Thermal chamber เพื่อให้ความร้อนหลอมสารอิเล็กโทรไลต์ให้อยู่ในสภาวะของเหลว (สารอิเล็กโทรไลต์จะหลอมเหลวที่อุณหภูมิประมาณ 360 °C

3. เมื่อให้ความร้อนแก่สารอิเล็กโทรไลต์จนหลอมเหลวแล้ว ทำการวัดค่าความต้านทานของสารอิเล็กโทรไลต์ดังกล่าวโดยใช้ขั้วทรงกระบอก (coaxial cylinder) ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า และทำการวัดในลักษณะแบบ 2 ขั้ว (2-probed measurement) ต่อขั้วทั้งสองด้วยลวดตัวนำไฟฟ้าเข้ากับเครื่องมือวัดค่าความต้านทานไฟฟ้า ในเบื้องต้นผู้วิจัยใช้เครื่อง multimeter เป็นเครื่องมือในการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้า ผ่านไฟฟ้ากระแสตรง จากนั้นทำการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้า (R) ของสารอิเล็ก

โตรไลต์ที่ห่อหุ้มหลอด เมื่อจุ่มขั้วทรงกระบอกลงในสารอิเล็กโทรไลต์ที่ความสูงระยะต่างๆ (R_{h1} , R_{h2} , R_{h3} ...) โดยเริ่มจากระยะที่จุ่มขั้วลงไปลึกที่สุด จนไม่สามารถกดลงไปได้อีก นับเป็นระยะความสูง 0 เซนติเมตร แล้วเพิ่มระยะความสูงขึ้นทีละ 0.5 เซนติเมตร วัดค่าความต้านทานไฟฟ้า ตั้งแต่ระยะ 0-2.5 เซนติเมตร จากระยะเริ่มต้น ทำการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่าง ส่วนกลับของความต้านทาน (R_h) ที่วัดได้จากแต่ละความลึกการจุ่มขั้ว ($1/R_{z1}$, $1/R_{z2}$, $1/R_{z3}$) และความลึกของการจุ่มขั้ว (z) (ค่า z เป็นระยะความสูงเปรียบเทียบกับค่าอ้างอิง โดยคิดจากระยะความลึกการจุ่มจากผิวของของเหลว จนถึงปลายขั้ว สามารถดูรายละเอียดการพิจารณาความสัมพันธ์ได้จากภาพ 2-7 ในหัวข้อการวัดสมบัติการนำไฟฟ้า (ionic conductivity, κ) โดยเทคนิค coaxial cylinder

4. หากขั้วด้านในอยู่ในแนวกึ่งกลางและวางตัวในแนวขนานกับท่อทั้งสองด้านนอก ตลอดแนว ขณะทำการวัด ผลการพล็อตข้างต้นควรจะได้ความสัมพันธ์แบบเส้นตรง (linear relation)

5. นำค่าความชันที่ได้จากการพล็อตความสัมพันธ์ดังข้อที่ 3 คำนวณหาค่า electrical conductivity, κ จากสูตรการคำนวณ ดังสมการ ซึ่งแสดงไว้ด้านล่าง

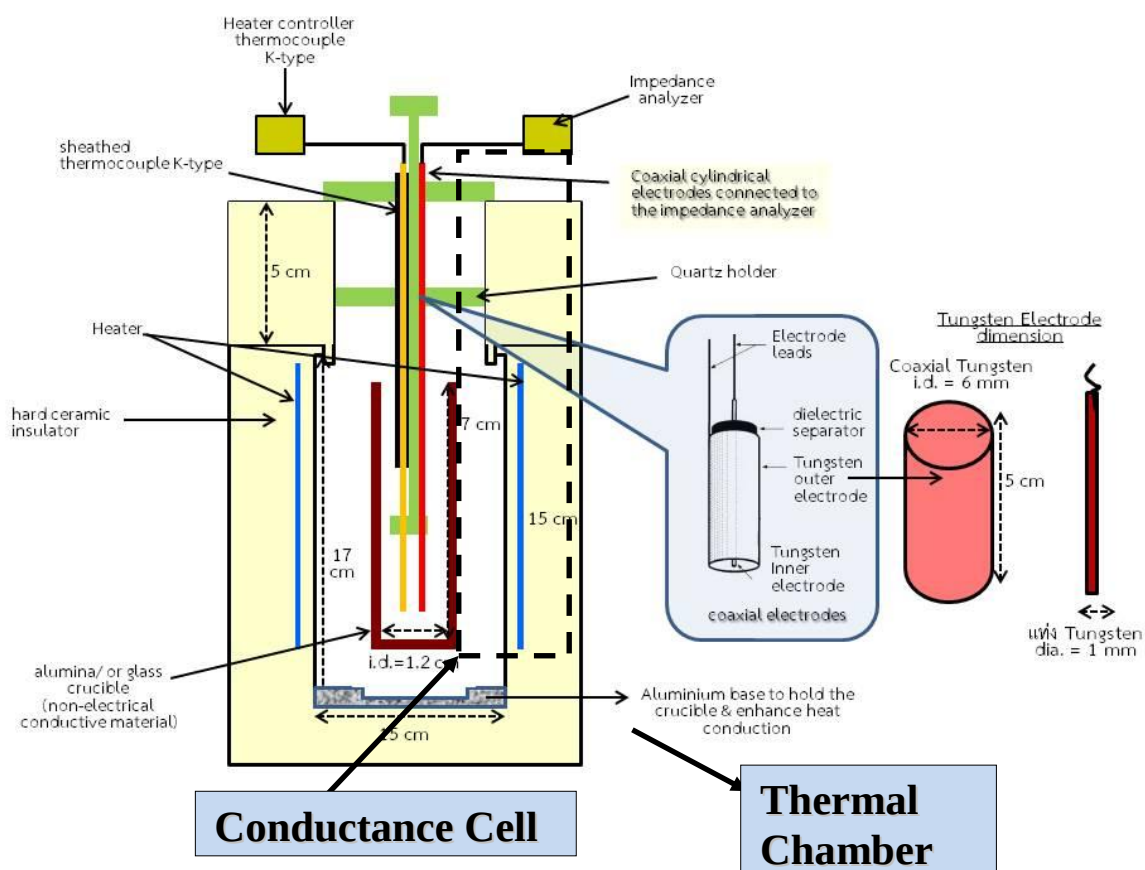
$$\kappa = \left(\frac{\ln \left(\frac{b}{a} \right)}{2\pi} \right) \frac{d\left(\frac{1}{R_z} \right)}{dz} \quad (7)$$

เมื่อ b = ขนาดรัศมีของหลอดขั้วทั้งสองด้านใน

a = ขนาดรัศมีด้านในของท่อทั้งสองด้านนอก

บทที่ 4 ผลการวิจัย

4.1 การออกแบบเซลล์วัดค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductance cell design)



ภาพที่ 4-1 แบบเซลล์วัดค่าการนำไฟฟ้าของเกลือหลอมเหลว ซึ่งอาศัยเทคนิค coaxial cylinder electrodes ในการวัดความต้านทานของเกลือหลอมเหลวอิเล็กโทรไลต์

ภาพ 4-1 แสดงแบบชุดอุปกรณ์วัดค่า Ionic conductivity ของเกลืออิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิสูง ที่ ผู้วิจัยได้ทำการออกแบบ ซึ่งจะประกอบด้วยส่วนประกอบหลัก 2 ส่วน คือ 1) Thermal Chamber ประกอบด้วยตัวเตาและเครื่องมือควบคุมอัตราการให้ความร้อน (thermal controller) และ 2) Conductance Cell ประกอบด้วย 2.1 alumina crucible และ 2.2 ขั้วไฟฟ้าทังสเตนทรงกระบอกกลวง (Tungsten coaxial cylinder electrode) ชุดอุปกรณ์วัดค่า Ionic conductivity สามารถนำไปใช้งานทั้งในการเตรียมสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO โดยวิธี fusion ซึ่งต้องให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง ($>500^{\circ}\text{C}$) ภายใต้อากาศเฉื่อย และต้องทำการเตรียมสารใน

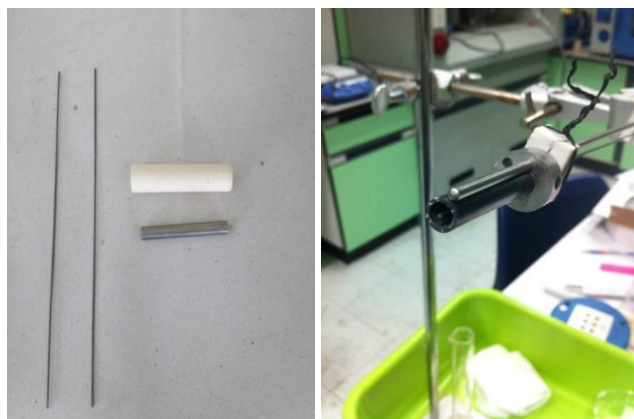
glovebox ชุด thermal chamber นี้ จึงถูกออกแบบให้มีขนาดเล็ก สามารถเคลื่อนย้ายเข้าไปใน glovebox ได้

นอกจากนั้นชุดอุปกรณ์ให้ความร้อนที่ออกแบบขึ้นยังสามารถใช้สร้างสภาวะภายใต้อุณหภูมิสูงเพื่อการหลอมเหลวสารอิเล็กโตรไลต์ และสามารถควบคุมอุณหภูมิของเซลล์วัดค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโตรไลต์ให้อยู่ในสภาวะภายใต้ความร้อนที่อุณหภูมิคงที่ขณะวัด ชุดอุปกรณ์ให้ความร้อนสามารถให้ความร้อนถึงอุณหภูมิประมาณ 900 °C อย่างไรก็ตาม เนื่องจากการทดลองวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโตรไลต์ต้องกระทำภายใน glovebox เนื่องจากโดยทั่วไปการระบายความร้อนของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นใน glovebox ทำได้ค่อนข้างช้า ดังนั้นอุณหภูมิการวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโตรไลต์จึงถูกจำกัดที่อุณหภูมิที่ไม่ก่อให้เกิดความเสียหายแก่ glovebox โดยทั่วไปอุณหภูมิที่ใช้ทดสอบวัดค่าการนำไฟฟ้าที่ต้องทำการวัดใน glovebox โดยใช้อุปกรณ์การวัดค่าการนำไฟฟ้าที่ออกแบบขึ้น ไม่ควรเกิน 600 °C

ภาพด้านล่างแสดงชุดตัวเตาให้ความร้อน (thermal chamber) และเครื่องควบคุมการให้ความร้อน (thermal controller) พร้อมทั้งอุปกรณ์ชิ้นทั้งสแตนเลสทรงกระบอ

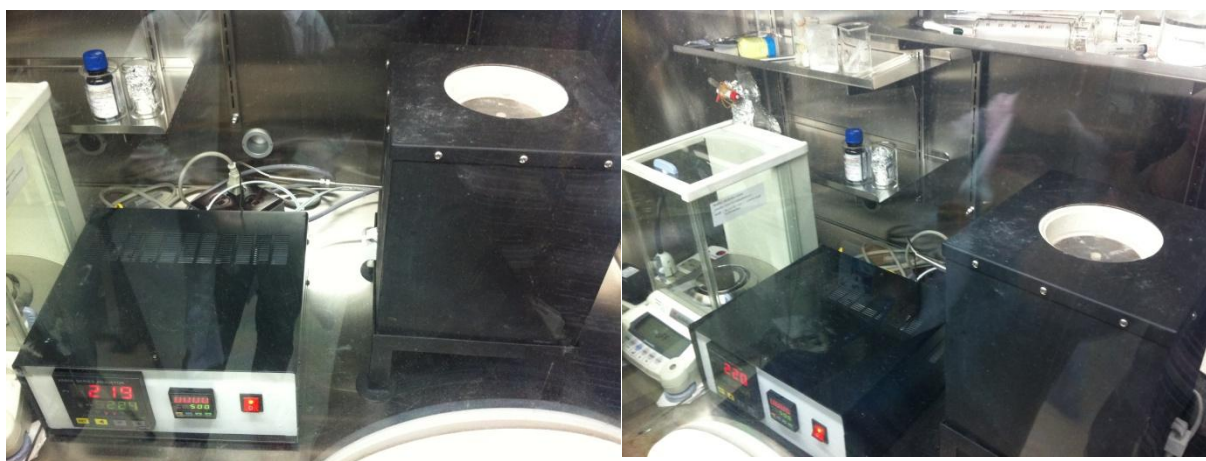


ภาพที่ 4-2 ตัวเตา (thermal chamber) และเครื่องควบคุมการให้ความร้อน (heating controller)



ภาพที่ 4-3 อุปกรณ์ในการประกอบส่วน conductance cell ซึ่งประกอบด้วย ลวดตัวนำทั้งสแตนเลสและ
 ขั้ว coaxial ทั้งสแตนเลสทรงกระบอก และ alumina crucible (ช้าย), และชุดขั้วทั้งสแตนเลสทรงกระบอก
 กลวง (ขวา) ผู้วิจัยได้ใช้ซีเมนต์ทนความร้อนเป็นสาร dielectric ชั้นระหว่างขั้วด้านในและขั้ว
 ทรงกระบอกกลวงด้านนอก

4.2 ผลการเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว LiCl-KCl/MgO



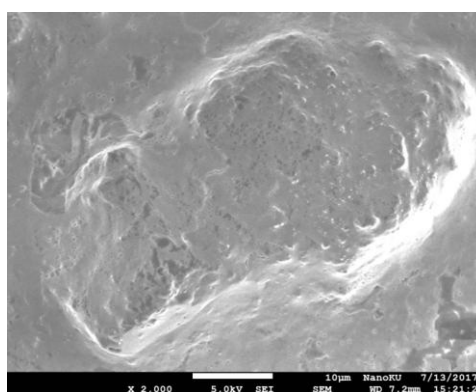
ภาพที่ 4-4 การจัดวาง (setup) ตัวเตาให้ความร้อนและเครื่องควบคุมการให้ความร้อน (thermal
 controller) ภายใน glovebox เพื่อเตรียมสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO

จากการเตรียมสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ตามขั้นตอนที่ได้แสดงไว้ในหัวข้อ 3.2 ใน
 หัวข้อระเบียบวิธีวิจัย พบว่าสารอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมได้ทั้ง 2 อัตราส่วน คือ อัตราส่วนสารอิเล็กโทร
 ไลต์ LiCl-KCl ต่อตัวเชื่อมประสาน MgO เท่ากับ 65:35 และ 70:30 โดยร้อยละน้ำหนัก มีลักษณะ
 เป็นผลึกแข็งสีขาว ข้อควรระวังในการเตรียม พบว่าหากเวลาในการให้ความร้อนในการหลอมไม่
 เพียงพอ เช่น หากให้ความร้อนในการหลอมผสม LiCl-KCl และ MgO ที่อุณหภูมิ 500 °C น้อยกว่า 3

ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นของแข็งที่ไม่เป็นผลึก มีลักษณะคล้ายเทียนไข (wax) เนื่องจากสารอิเล็กโตรไลต์จะดูดความชื้นได้อย่างรวดเร็วมาก เมื่อเจอกับความชื้นในบรรยากาศ การเตรียมสารอิเล็กโตรไลต์ อีกเทคนิคอาจทำได้โดยหลอมผสม LiCl-KCl และ MgO ที่อุณหภูมิที่ค่อนข้างสูง ประมาณ 800 °C ผู้วิจัยพบว่าหากใช้อุณหภูมิการหลอมสูง (>800 °C) สามารถลดเวลาการหลอมเหลือเพียง 1-2 ชั่วโมง เพื่อให้ได้สารอิเล็กโตรไลต์ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นผลึกแข็งสีขาวเช่นกัน ผู้วิจัยพบว่าลักษณะทางกายภาพของสารอิเล็กโตรไลต์ที่เตรียมได้ (เช่น มีลักษณะเป็นผลึกแข็ง หรือมีลักษณะคล้ายเทียนไข) สามารถบ่งบอกถึงพฤติกรรมเชิงความร้อนได้ (รายละเอียดเพิ่มเติมเกี่ยวกับพฤติกรรม การเปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับความร้อนของสารอิเล็กโตรไลต์ ได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 4.3)

4.3 การตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของสารอิเล็กโตรไลต์

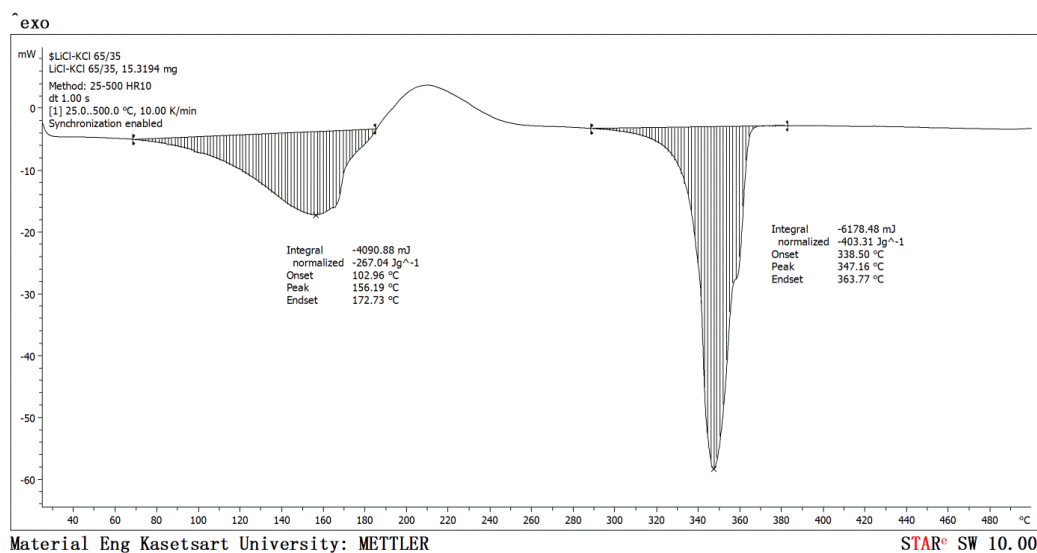
4.3.1 สัณฐานระดับนาโนเมตรของสารอิเล็กโตรไลต์ผลิตภัณฑ์ LiCl-KCl/MgO



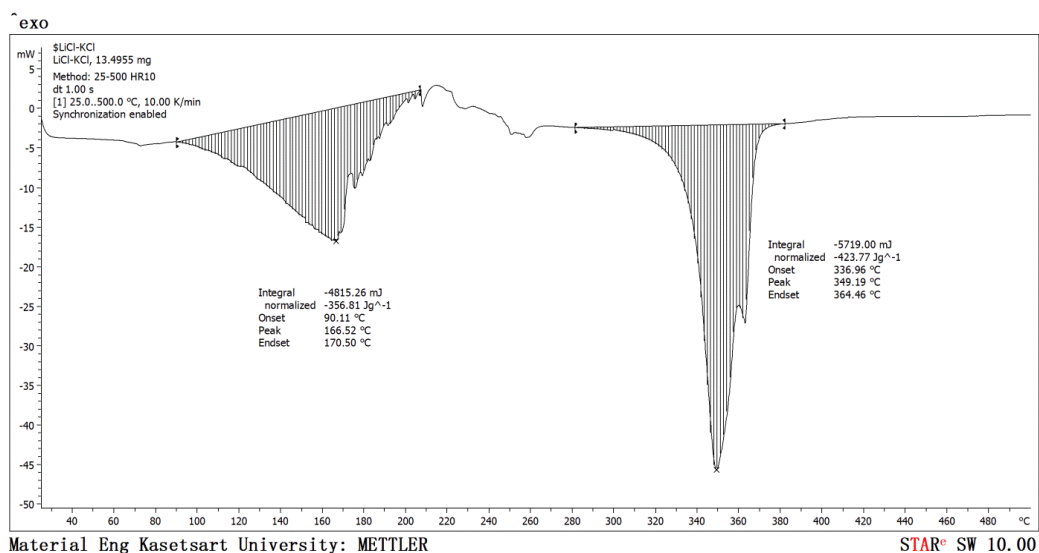
ภาพที่ 4-5 ภาพถ่ายจากเครื่อง Scanning Electron Microscope Differential Scanning (SEM) แสดงลักษณะพื้นผิวระดับนาโนเมตรของสารอิเล็กโตรไลต์ที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl/MgO เท่ากับ 65:35

จากผลการตรวจสอบลักษณะทางกายภาพด้วยเทคนิค SEM พบว่า การหลอม LiCl-KCl และ ตัวเชื่อมประสาน MgO สามารถผสมกันได้สม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกัน เนื้อผสมค่อนข้างเรียบ ไม่มีลักษณะการแยกเฟส แม้อยู่ในสเกลเล็กระดับไมโครเมตร หรือเกิดลักษณะของสารผสมที่เป็นรูพรุน

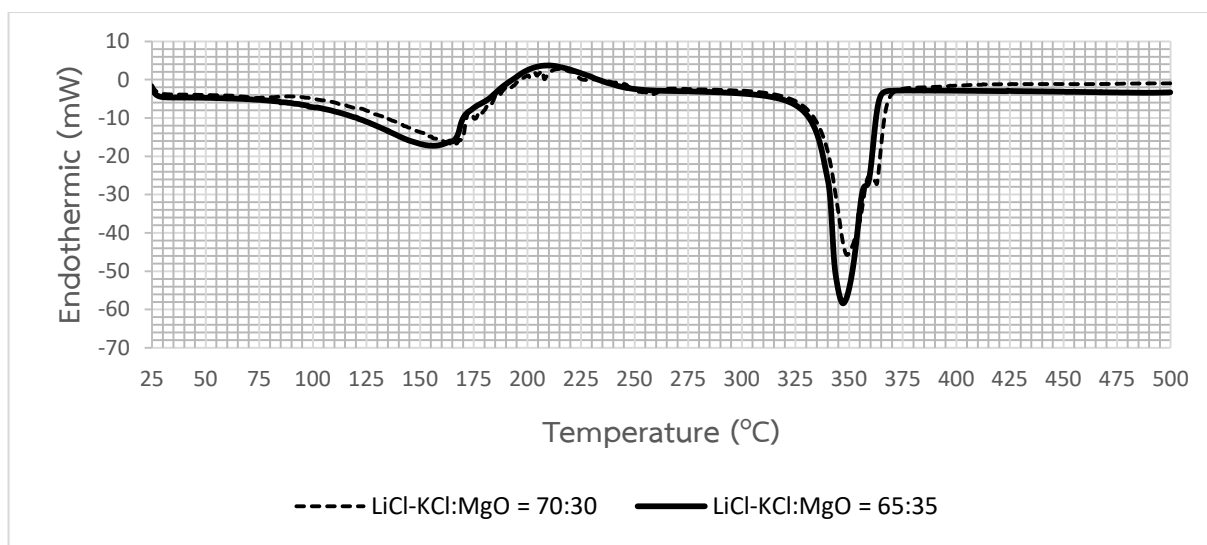
4.3.2 จุดหลอมเหลวและพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสของสารอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลวภายใต้การเปลี่ยนอุณหภูมิ (thermal phase transition)



ภาพที่ 4.6 กราฟ Differential Scanning Calorimetry (DSC) แสดงจุดหลอมเหลวและพฤติกรรม การเปลี่ยนเฟส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของสารอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl/MgO เท่ากับ 65:35 (wax)



ภาพที่ 4-7 กราฟ Differential Scanning Calorimetry (DSC) แสดงจุดหลอมเหลวและพฤติกรรม การเปลี่ยนเฟส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของสารอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl/MgO เท่ากับ 70:30 (wax)

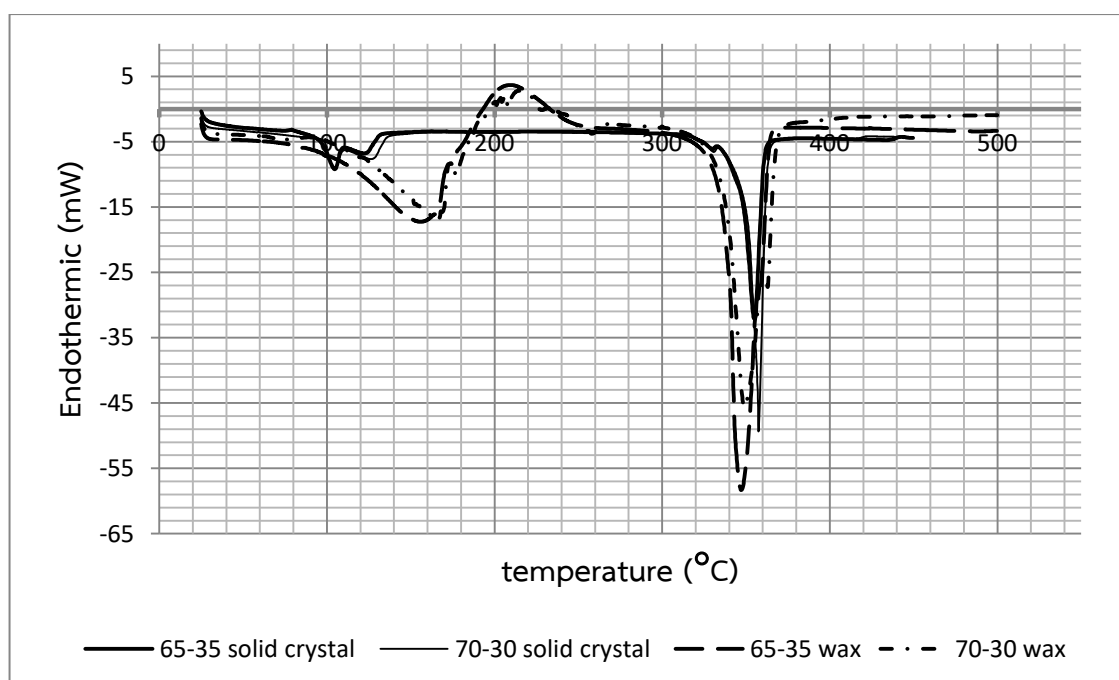


ภาพที่ 4-8 กราฟ Differential Scanning Calorimetry (DSC) เปรียบเทียบจุดหลอมเหลวและพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของสารอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl/MgO ต่างๆ (wax)

ในการทดสอบครั้งแรก ผู้วิจัยพบว่าในระหว่างการเตรียมเกลืออิเล็กโทรไลต์ เมื่อทำการหลอมรวม LiCl-KCl และ MgO ที่อุณหภูมิ 500 °C ใน glovebox จะทำให้มีความร้อนแผ่จากตัวเตาหลอม ส่งผลให้อุณหภูมิภายใน glovebox สูงขึ้น จนถึงเกือบ 60 °C ซึ่งอาจทำให้ตัว glovebox เสียหาย ผู้วิจัยจึงต้องหยุดให้ความร้อน หลังจากทำการหลอมไปประมาณ 1.5 ชั่วโมง พบว่าสารอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมได้ มีสีขาว มีความอ่อนคล้ายเทียนไข เมื่อนำไปทดสอบคุณสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค DSC (แสดงดังภาพที่ 4-6 และ 4-7) จะสังเกตได้ว่าพฤติกรรมของการเปลี่ยนเฟส ณ จุดหลอมเหลวมีการกระจายตัวกว้าง (peak broad) นอกจากนั้น โดยปกติพีคในช่วงประมาณ 100 °C ซึ่งแสดงการระเหยของน้ำในผลึก ที่อาจพบได้ เนื่องจากสารอิเล็กโทรไลต์ดูดความชื้นจากสิ่งแวดล้อมขณะทำการเตรียมตัวอย่างเพื่อวัดสมบัติเชิงความร้อน โดยปกติพีคนี้จะมีขนาดเล็กเนื่องจากมีน้ำเพียงเล็กน้อย แต่สารอิเล็กโทรไลต์ที่ลักษณะคล้ายเทียนไขที่เตรียมได้ พบว่าพีคในช่วงประมาณ 100 °C มีลักษณะกว้าง เนื่องจากอาจมีน้ำในผลึกเป็นปริมาณมาก และช่วงเวลาการหลอมที่สั้นเกินไป อาจทำให้เกลืออิเล็กโทรไลต์และตัวเชื่อมประสานรวมตัวกันได้ไม่สม่ำเสมอ และมีความเป็นผลึกต่ำ อย่างไรก็ตาม ก่อนวัดค่าการนำไฟฟ้า ผู้วิจัยได้หลอมสารอิเล็กโทรไลต์ดังกล่าวอีกครั้งที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น คือ ประมาณ 600 °C เป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง (ผู้วิจัยได้พยายามหาวิธีลดการแผ่ความร้อนของเตา ทำให้สามารถหลอมได้นานขึ้นเล็กน้อย) จนได้สารอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นผลึกแข็งสีขาว เมื่อเปรียบเทียบพฤติกรรมเชิงความร้อนกับกรณีที่ได้สารอิเล็กโทรไลต์เป็นผลึกแข็งสีขาว เมื่อได้รับความร้อนจนถึงจุดหลอมเหลว การ

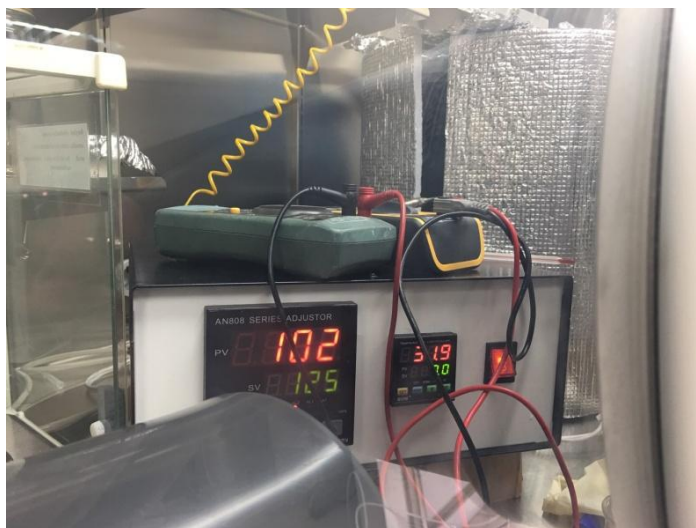
หลอมเหลวจะเกิดอย่างรวดเร็วและสม่ำเสมอ พิกการเปลี่ยนเฟส ณ จุดหลอมเหลวจะมีลักษณะการกระจายตัวแคบ (sharp) ในขณะที่ หากสารอิเล็กโตรไลต์ที่เตรียมได้มีลักษณะคล้ายเทียนไข ขณะที่เกิดการหลอมเหลว การเปลี่ยนเฟสจะเกิดขึ้นไม่สม่ำเสมอ พิกการเปลี่ยนเฟสมีลักษณะการกระจายตัวกว้าง (broad) นอกจากนี้ ยังพบว่าสารอิเล็กโตรไลต์ที่มีลักษณะเป็นแว็กซ์ มีค่าจุดหลอมเหลวต่ำกว่า สารอิเล็กโตรไลต์ที่เป็นผลึกของแข็ง (ดังแสดงในรูปที่ 4-9)

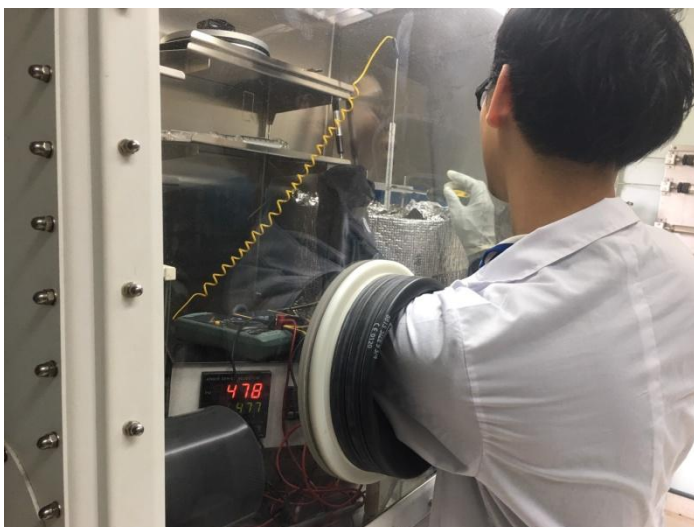
เมื่อทำการเปรียบเทียบจุดหลอมเหลวที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl ต่อปริมาณ MgO ตัวเชื่อมประสาน ที่แตกต่างกัน (65:35 และ 70:30 โดยร้อยละน้ำหนัก) พบว่าสารอิเล็กโตรไลต์ที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl:MgO เท่ากับ 65:35 มีจุดหลอมเหลวในช่วงประมาณ 350 °C ซึ่งเป็นค่าการหลอมเหลวของสาร LiCl-KCl (eutectic) ต่ำกว่าตัวอย่างที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl:MgO เท่ากับ 70:30 เล็กน้อย ที่เป็นเช่นนี้ อาจเป็นผลจากปริมาณ MgO ในสารผสมของกรณีอัตราส่วน 65:35 (MgO 35% โดยน้ำหนัก) มีค่ามากกว่ากรณี 70:30 (MgO 30% โดยน้ำหนัก) ผลกระทบจากสารผสม (secondary phase) ในปริมาณที่มากกว่าอาจส่งผลให้ค่าการหลอมเหลวของสาร LiCl-KCl ลดต่ำลงเล็กน้อย



ภาพที่ 4.9 กราฟ DSCเปรียบเทียบจุดหลอมเหลวและพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ของสารอิเล็กโตรไลต์ที่มีลักษณะเป็นผลึกแข็งและแว็กซ์ ที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl/MgO ต่างๆ

4.4 ผลการทดสอบวัดค่า electrical conductivity ของสารอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้
ขั้วทั้งสแตนกลาง (coaxial cylinder electrode)



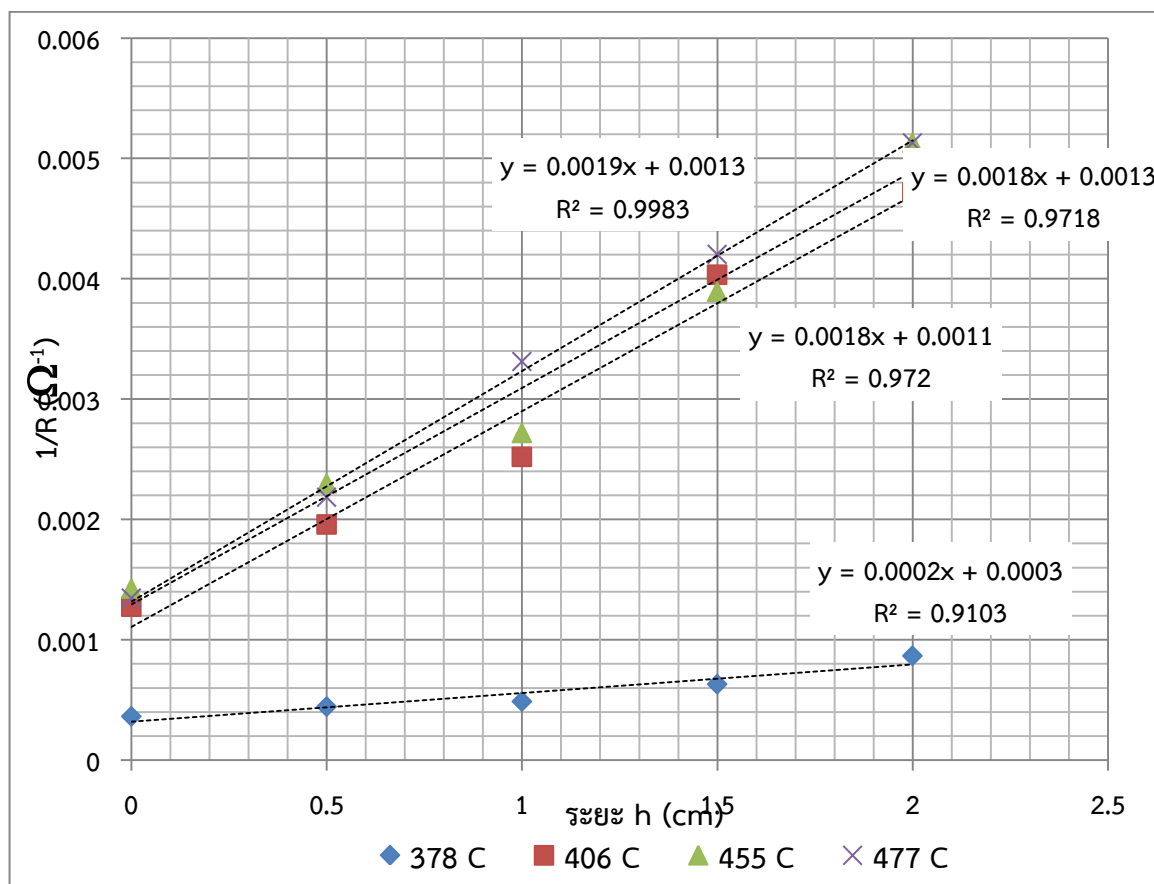


ภาพที่ 4-10 การวัดค่าความต้านทานของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมขึ้นโดยใช้ขั้วทั้งสอง วัดด้วยเครื่อง multimeter

ผู้วิจัยได้ทดสอบวัดค่า Electrical conductivity ของเกลืออิเล็กโทรไลต์โดยใช้เทคนิค coaxial cylinder ซึ่งทำโดยการวัดค่าความต้านทานของสารตัวอย่างด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว (2 probe technique) ขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ประกอบด้วยขั้วที่มีลักษณะเป็นท่อกลวง (coaxial cylinder tube) และขั้วที่มีลักษณะเป็นทรงกระบอกตัน วางในแนวขนานและอยู่กึ่งกลางภายในท่อกลวง การวัดค่าความต้านทานของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่สภาวะหลอมเหลว ใช้ multimeter เป็นเครื่องมือตรวจวัดค่าความต้านทาน

ตารางที่ 4-1 ค่าความต้านทานที่วัดโดยเครื่อง multimeter โดยใช้ขั้วทั้งสอง (coaxial cylindrical Tungsten electrode) ของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl:MgO เท่ากับ 65:35

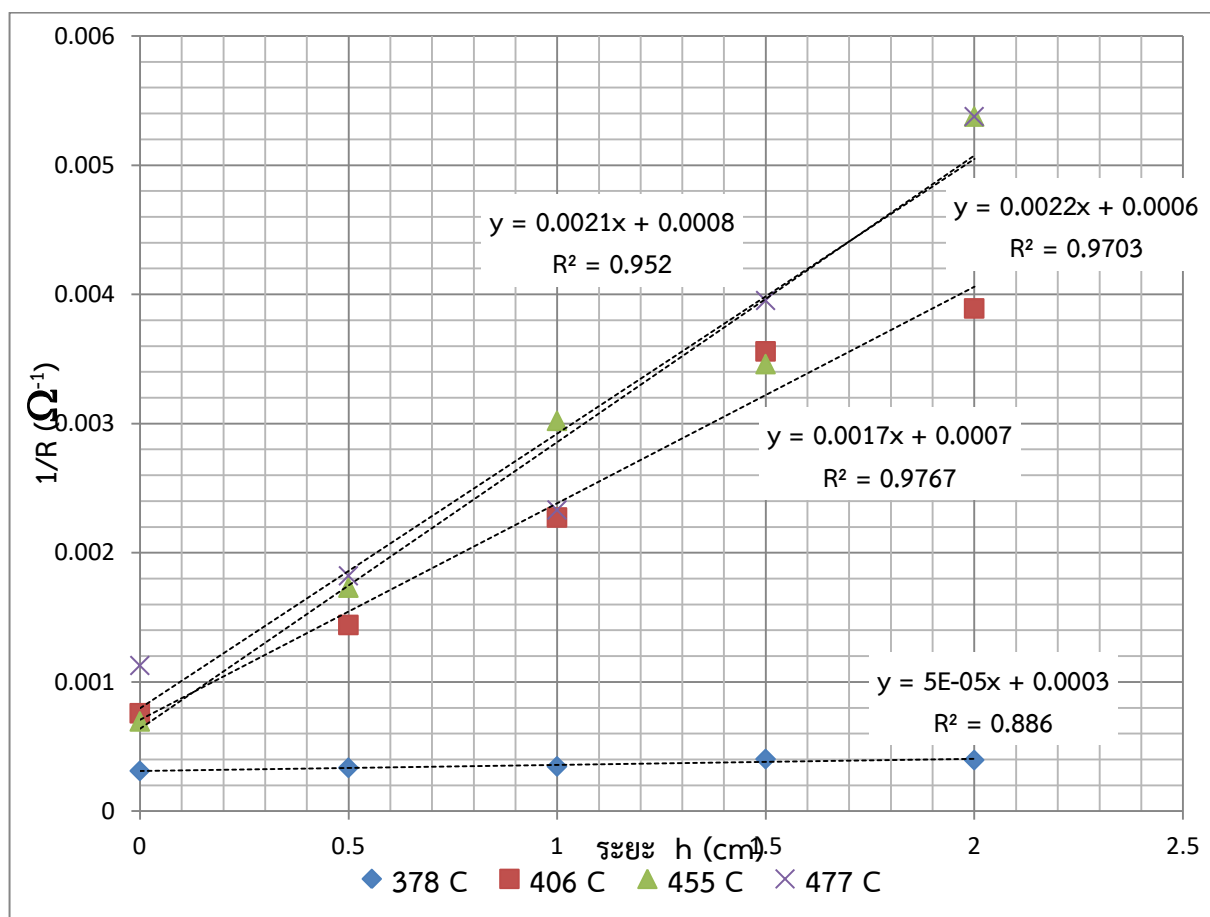
temperature (°C)	observed resistance, R_z (Ω) 65/35				
	z = 0 cm	z = 0.5 cm	z = 1 cm	z = 1.5 cm	z = 2 cm
375-380	1155	1587	2056	2254	2759
400-408	212	248	397	511	785
450-454	191	257	368	435	702
475-480	195	238	302	458	743



ภาพที่ 4-11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $(1/R_z)$ และค่าความลึกของการจุ่มขั้ว, z ของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl:MgO เท่ากับ 65:35

ตารางที่ 4-2 ค่าความต้านทานที่วัดโดยเครื่อง multimeter โดยใช้ขั้วทั้งสแตนกลวง (coaxial cylindrical Tungsten electrode) ของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl:MgO เท่ากับ 70:30

temperature (°C)	observed resistance, R_z (Ω) 70/30				
	$z = 0$ cm	$z = 0.5$ cm	$z = 1$ cm	$z = 1.5$ cm	$z = 2$ cm
375-382	2530	2480	2890	2980	3210
400-413	257	281	440	694	1320
450-460	302	289	331	578	1440
475-480	186	253	429	549	887



ภาพที่ 4-12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $(1/R_z)$ และค่าความลึกของการจุ่มขั้ว, z ของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl:MgO เท่ากับ 70:30

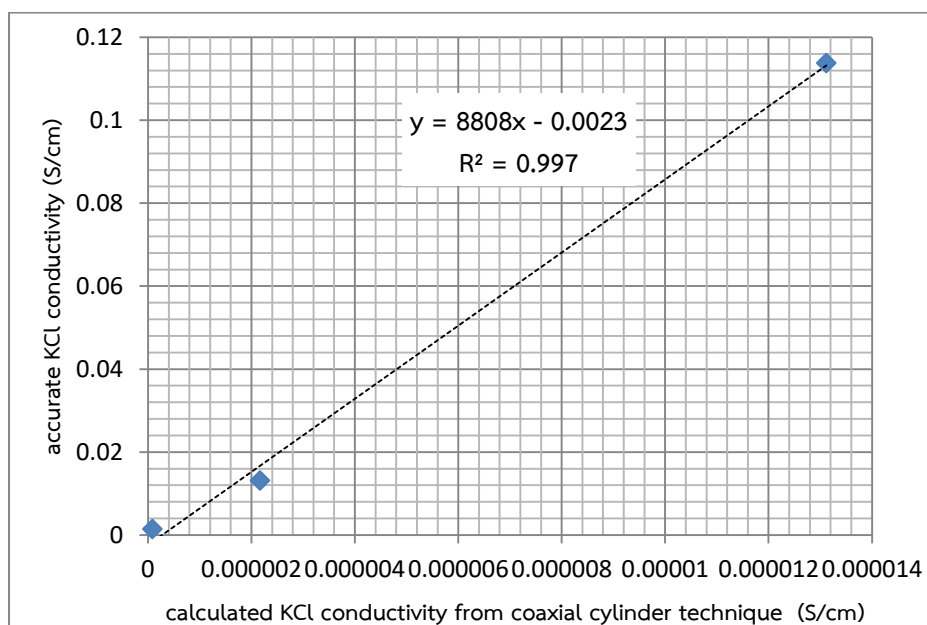
จากผลการวัดค่าการนำไฟฟ้า พบว่าผลลัพธ์ที่ได้ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 และ 4.2 เป็นไปตามที่คาด เนื่องจากการจุ่มที่ความลึกที่ตื้นกว่า ทำให้ขั้วไฟฟ้าสัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์ได้น้อยกว่า จึงทำให้ได้ค่า cell constant สูงกว่า (ค่า cell constant (G) สามารถคำนวณจาก $G = L/a$ เมื่อ L คือ ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง และ a คือ พื้นที่หน้าตัดที่ขั้วไฟฟ้าสัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์) หรืออีกนัยหนึ่ง คือ ส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อความยาวมีค่าสูงกว่านั่นเอง (ค่าความต้านทาน R , สามารถคำนวณได้จาก $R = \rho \cdot G$ เมื่อ ρ คือ ค่า resistivity ของสารอิเล็กโทรไลต์ที่วัด) ซึ่งจะสังเกตได้ว่าที่ระยะการจุ่มตื้น (z มีค่าน้อย) จะให้ค่าความต้านทานที่วัดได้สูงกว่าที่ระยะการจุ่มลึกกว่า (z มีค่ามาก) นั่นเอง จากภาพที่ 4-11 และ 4.12 เมื่อพล็อตค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่า $(1/R_z)$ และค่าความลึกของการจุ่มขั้ว (z) ในสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl:MgO เท่ากับ 65:35 และ 70:30 ตามลำดับ พบว่าความสัมพันธ์ที่ได้มีลักษณะเป็นกราฟเชิงเส้นตรง ซึ่งบ่งบอกว่าสามารถจัดอุปกรณ์วัดโดยใช้ขั้วทรงกระบอกได้อย่างเหมาะสม กล่าวคือ ขั้วทรงกระบอกทั้ง 2 ชิ้นในแนวตั้งตรง แท่งลวดด้านในวางตัวในแนวขนานกับขั้วที่กึ่งกลางด้านนอกตลอดแนว และให้ผลการ

วัดเป็นไปตามแนวทางทฤษฎีของการวัดโดยวิธีนี้ จากนั้นจะนำค่าความชันที่ได้ในแต่ละกราฟไปคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) ดังสมการที่ (7) ในหัวข้อ 3.4 ต่อไป

อย่างไรก็ดี หากต้องการความแม่นยำในการวัดความต้านทานของสารอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว ผู้วัดควรวัดค่าวัดความต้านทานดังกล่าวโดยเทคนิค electrical impedance spectroscopy (EIS) แต่เนื่องจากหากต้องการวัดด้วยเครื่อง EIS ต้องมีการเชื่อมต่ออย่างถูกต้อง และมีความซับซ้อนมากขึ้น คือ ควรเชื่อมต่ออุปกรณ์เครื่อง EIS ให้อยู่ด้านนอกของ glovebox แล้วต่อสายไฟและขั้วไฟฟ้าจากเครื่อง EIS เข้าสู่ glovebox ไม่แนะนำให้นำเครื่อง EIS เข้าไปใช้วัดใน glovebox โดยตรง เพราะขณะทำการวัดใน glovebox ที่มีปริมาตรไม่ใหญ่นัก จะเกิดความร้อนแผ่ออกมาจากเตาหลอมค่อนข้างมากออกสู่ glovebox สามารถทำให้ glovebox มีอุณหภูมิสูงถึง 70 °C ได้ ซึ่งอาจก่อให้เกิดความเสียหายกับเครื่อง EIS ได้ ดังในการทดลองนี้ เนื่องจาก glovebox ที่ใช้เป็น glovebox ของทางภาควิชา จึงไม่สามารถทำการต่อเติม เจาะช่องเพื่อต่อสารวัดจากด้านนอกเข้าสู่ตัวเครื่องได้ ผู้วิจัยจึงจำเป็นต้องใช้เครื่องมือวัดความต้านทานที่สามารถนำเข้าไปใน glovebox ได้ และสามารถทำการวัดค่าจากด้านใน และสามารถทนอุณหภูมิที่สูงได้ ผู้วิจัยจึงได้เลือก multimeter แบบมือถือ เป็นเครื่องมือในการวัดค่าความต้านทานอย่างง่าย

ตารางที่ 4-3 เปรียบเทียบค่า electrical conductivity ของสารละลาย KCl มาตรฐาน ระหว่างค่าซึ่งคำนวณโดยเทคนิค coaxial cylinder technique โดยใช้เครื่อง multimeter (K_{cal}) วัดความต้านทาน กับค่าแม่นยำที่วัดโดยวิธีมาตรฐานของสารละลาย $KCl_{(aq)}$ มาตรฐาน ($K_{acc.}$) ที่ความเข้มข้นของ $KCl_{(aq)}$ ต่างๆ

[KCl] (molar)	$K_{acc.}(S/cm)$	$K_{cal.}(S/cm)$
0.01	0.001441	8.555E-08
0.1	0.01313	2.16727E-06
1	0.11377	1.31177E-05



ภาพที่ 4-13 กราฟ Calibration แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า electrical resistivity ที่วัดได้ โดยเทคนิค cylindrical cylinder ใช้เครื่อง multimeter เป็นเครื่องวัดความต้านทานและค่า electrical resistivity ซึ่งวัดโดยวิธีมาตรฐาน

ในการคำนวณหาการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิต่างๆที่แม่นยำ โดยวิธี coaxial cylinder technique ที่นำเสนอไว้ข้างต้น ผู้วิจัยได้ทำการพล็อตค่าความสัมพันธ์ระหว่าง K_{acc} และค่า K_{cal} หาความสัมพันธ์ระหว่างค่า electrical conductivity ที่คำนวณได้โดยวิธี coaxial cylinder และค่า electrical conductivity ที่แม่นยำจากการวัดโดยวิธีมาตรฐาน เพื่อ calibrate สร้างสมการความสัมพันธ์ระหว่างผลการวัดโดยใช้เทคนิค coaxial cylinder กับผลการวัดด้วยวิธีมาตรฐาน และคำนวณหาค่า calibration factor จากความชันที่ได้จากสมการความสัมพันธ์ดังกล่าว

จากข้อมูลกราฟ calibration ดังภาพที่ 4-13 พบว่า calibration factor ของการวัดโดยระบบของผู้วิจัย คือ การใช้ขั้วทรงกระบอกกลวงและใช้เครื่อง multimeter เป็นเครื่องมือวัดค่าความต้านทาน มีค่าเท่ากับ 8808 เป็นที่น่าสังเกตว่า เมื่อผู้วิจัยทำการ calibrate ตัวขั้ว coaxial cylinder ด้วยเทคนิคเดียวกัน แต่ใช้เครื่อง electrical impedance spectroscopy เป็นเครื่องมือวัดความต้านทาน พบว่า calibration factor ที่ได้มีค่าน้อยกว่ากรณีที่ใช้ multimeter ถึงประมาณ 2000 เท่า (ค่า calibration factor ที่ได้ มีค่าประมาณ 4.1) ดังนั้นการ calibration เพื่อคำนวณหาค่า calibration factor จึงเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการใช้เครื่องมือวัดความต้านทานวิธีต่างๆ ค่า calibration factor ที่ได้ จะถูกนำไปคูณกับผลการวัดค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้โดยตรงด้วยเทคนิค coaxial cylinder เพื่อให้ได้ค่าที่แม่นยำยิ่งขึ้น

จากกราฟความสัมพันธ์ในภาพที่ 4-11 และ 4-12 ข้างต้นสามารถนำความชันของกราฟมาใช้คำนวณหาการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วนทั้งสอง ที่แต่ละอุณหภูมิได้จากความสัมพันธ์ดังสมการที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น คือ

$$\kappa = \left(\frac{\ln \left(\frac{b}{a} \right)}{2\pi} \right) \frac{d \left(\frac{1}{Rz} \right)}{dz} \quad (7) \text{ หรือ เท่ากับ coaxial constant } \times \text{ slope of } 1/R_z \text{ VS. } z$$

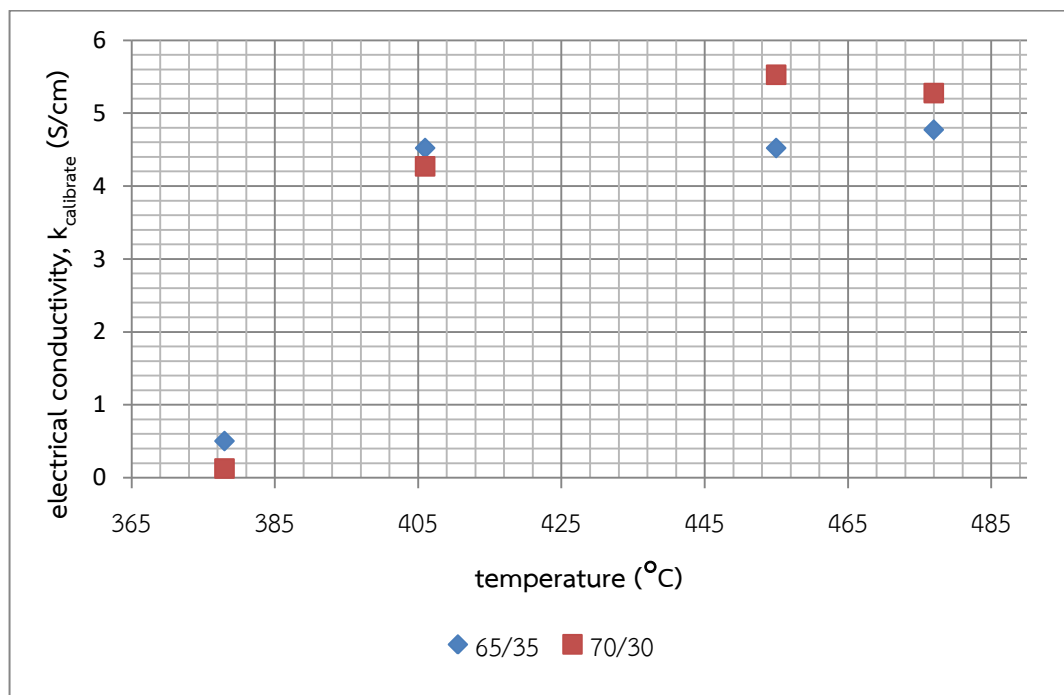
ในที่นี้ $b = 3 \text{ mm}$ และ $a = 0.5 \text{ mm}$ ดังนั้น coaxial constant มีค่าเท่ากับ 0.285

ตารางที่ 4-4 ข้อมูลสรุปค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วน 65:35 ซึ่งคำนวณจากค่าความต้านทาน จากรูปที่ 4-11 และใช้ calibration factor เท่ากับ 8808

ระยะ h (cm)	1/Rz of samples at temperature ($^{\circ}\text{C}$)			
	375-382	400-413	450-460	475-480
0	0.00036245	0.001273885	0.001424501	0.001345895
0.5	0.000443656	0.001956947	0.002298851	0.002183406
1	0.000486381	0.002518892	0.002717391	0.003311258
1.5	0.00063012	0.004032258	0.003891051	0.004201681
2	0.000865801	0.004716981	0.005128205	0.005128205
slope	0.0002	0.0018	0.0018	0.0019
$\mathbf{K}_{\text{cal}}$ (จาก Eq. 1)	5.70333E-05	0.0005133	0.0005133	0.000541817
$\mathbf{K}_{\text{calibrate}}$	0.502349675	4.521147079	4.521147079	4.772321917

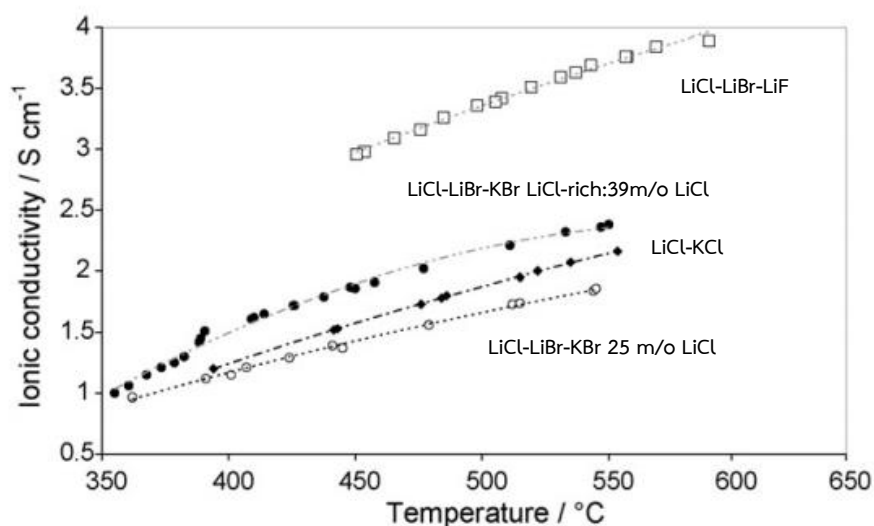
ตารางที่ 4-5 ข้อมูลสรุปค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วน 70:30 ซึ่งคำนวณจากค่าความต้านทาน จากรูปที่ 4-12 และใช้ calibration factor เท่ากับ 8808

ระยะ h (cm)	1/Rz of samples at temperature ($^{\circ}\text{C}$)			
	375-382	400-413	450-460	475-480
0	0.000311526	0.000757576	0.000694444	0.001127396
0.5	0.00033557	0.001440922	0.001730104	0.001821494
1	0.000346021	0.002272727	0.003021148	0.002331002
1.5	0.000403226	0.003558719	0.003460208	0.003952569
2	0.000395257	0.003891051	0.005376344	0.005376344
slope	0.00005	0.0017	0.0022	0.0021
$\mathbf{K}_{\text{cal}}$ (จาก Eq. 1)	1.42583E-05	0.000484783	0.000627367	0.00059885
$\mathbf{K}_{\text{calibrate}}$	0.125587419	4.269972242	5.52584643	5.274671593

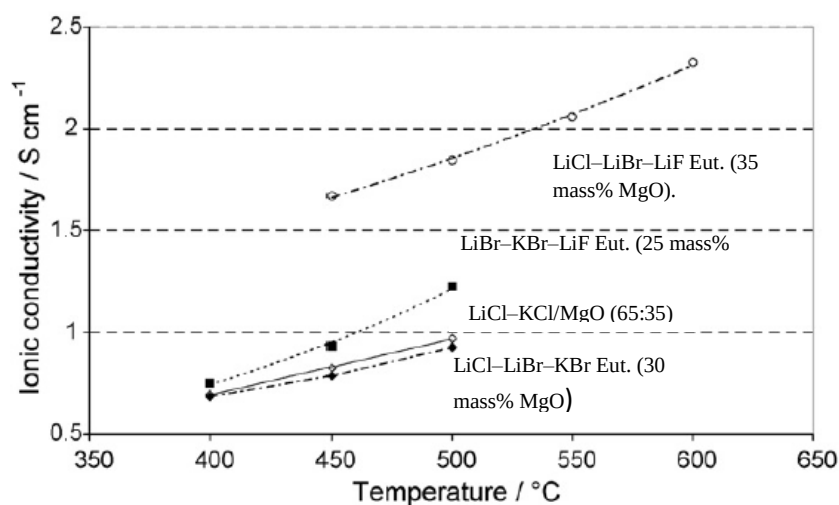


ภาพที่ 4-14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Resistance และอุณหภูมิของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ซึ่งเตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl:MgO เท่ากับ 65:35 และ 70:30

เมื่อทำการคำนวณค่าการนำไฟฟ้าตามสมการที่ (7) โดยใช้ข้อมูลสรุปจากตารางที่ 4-4 และ 4-5 แล้วคูณด้วย calibration factor เท่ากับ 8808 พบว่าค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วน 65/35 และ 70/30 ($K_{\text{calibrate}}$) ให้ผลดังรูปที่ 4-14



ภาพที่ 4-15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า ionic conductivity และอุณหภูมิของเกลืออิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ ก่อนเติมตัวเชื่อมประสาน MgO (ภาพจากเอกสารอ้างอิง [5])



ภาพที่ 4-16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า ionic conductivity และอุณหภูมิของสารอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่างๆ เมื่อเติมตัวเชื่อมประสาน MgO (ภาพจากเอกสารอ้างอิง [5])

แนวโน้มเชิงทฤษฎีของสารอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว เมื่อมีอุณหภูมิสูงขึ้น ควรแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น อย่างไรก็ตามผลการวัดพบว่า ค่าการนำไฟฟ้ามีค่าสูงขึ้นในช่วงแรกและตกลงเล็กน้อยที่อุณหภูมิสูงขึ้นมากๆ (เช่น มากกว่า 450 °C) ที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นผลมาจาก ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่วัดได้มีผลมาจากอย่างน้อย 2 ส่วน คือ สารอิเล็กโทรไลต์ และความต้านทานจากขั้วทั้งสอง ในส่วนของสารอิเล็กโทรไลต์ความต้านทานจะลดลงเมื่อมีอุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากไอออนเคลื่อนที่ได้เร็วขึ้น แต่ขั้วโลหะที่อุณหภูมิสูงจะมีค่าความต้านทานที่สูงขึ้นด้วยเนื่องจากผลของความถี่การสั่นของ phonon ที่เพิ่มขึ้น จึงขัดขวางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน นอกจากนั้นผลจากการใช้ multimeter ก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่อาจส่งผลความคลาดเคลื่อนในการวัด เมื่อเปรียบเทียบการวัดโดยเทคนิค electrical impedance spectroscopy (EIS)

อย่างไรก็ดี พบว่าค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว LiCl-KCl/MgO ตัวอย่าง ที่วัดได้โดยเทคนิค coaxial cylinder ให้ผลค่อนข้างใกล้เคียงกับค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ซึ่งทำการศึกษาโดยนักวิจัยกลุ่มอื่น [5] เมื่อเทียบสารละลายอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลวชนิดเดียวกัน คือ LiCl-KCl/MgO ที่อัตราส่วน 65:35 ในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน (ประมาณ 400-500 °C) โดยค่าการนำไฟฟ้าซึ่งวัดได้โดยกลุ่มวิจัยของ Redey และคณะ อยู่ในช่วงประมาณ 0.6-1.2 S/cm (ดังแสดงในรูปที่ 4-16) ในขณะที่ค่าการนำไฟฟ้าที่ผู้วิจัยวัดได้ โดยใช้ขั้วทรงกระบอกกลวงและ multimeter เป็นเครื่องวัดความต้านทาน พบว่าให้ค่าการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วงประมาณ 4.5-4.8 S/cm ซึ่งได้ค่าการนำไอออนสูงกว่าและมีความแตกต่างในระดับประมาณ 1 order of magnitude (มีค่าแตกต่างกันโดยเฉลี่ยประมาณ 5 เท่า) ผู้วิจัยเชื่อว่าค่าความคลาดเคลื่อนที่ได้เกิดจากปัจจัยหลัก คือ การใช้ multimeter เป็นเครื่องมือวัด ซึ่งวัดความต้านทานโดยอาศัยไฟฟ้ากระแสตรง ได้ค่าความต้านทาน (resistance) โดยมีไม่อิทธิพลของ inductance และ capacitance รวมอยู่ในส่วนของความต้านทานที่วัดได้ แต่อาจมีผลจาก polarization ของไอออนที่สะสมอยู่ที่ผิวขั้ว เทียบกับการวัดค่าการนำไอออนโดยทั่วไป ซึ่งนิยมใช้เครื่อง EIS เป็นเครื่องมือวัดค่าความต้านทานสุทธิ (effective resistance) ซึ่งวัด

ความต้านทานโดยอาศัยไฟฟ้ากระแสสลับ ค่าความต้านทานสุทธิที่ได้จะมีผลของความต้านทานเชิงซ้อนในส่วนของ inductance และ capacitance อันเป็นผลจากอิทธิพลของไฟฟ้ากระแสสลับรวมอยู่ด้วย จึงทำให้โดยทั่วไปค่าความต้านทานที่วัดได้โดยเทคนิคไฟฟ้ากระแสตรงจะมีค่าน้อยกว่าค่าความต้านทานที่วัดได้โดยเทคนิคไฟฟ้ากระแสสลับ ดังนั้นค่าการนำไอออน (ionic conductivity) ซึ่งเป็นส่วนกลับของค่าความต้านทานไฟฟ้า ที่ได้จากเทคนิคการวัดด้วยไฟฟ้ากระแสตรงจึงมีค่ามากกว่าการวัดด้วยเทคนิคไฟฟ้ากระแสสลับ กล่าวโดยสรุป คือ หากเป็นไปได้ ผู้วิจัยแนะนำให้ใช้เครื่องมือวัดที่แม่นยำและเหมาะสมกับการวัดสารอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว เช่น เครื่อง EIS ซึ่งค่าความต้านทานที่ได้ จะถูกประมวลผลของ capacitance และ inductance ของสารอิเล็กโทรไลต์ผ่านการวัดด้วยเทคนิคการให้ไฟฟ้ากระแสสลับ ในขณะที่การใช้ multimeter วัดความต้านทาน ผ่านการวัดด้วยไฟฟ้ากระแสตรง และข้อมูลที่ได้เป็นเพียงส่วนของ R (resistance) เท่านั้น ข้อมูลที่ได้อาจไม่สมบูรณ์นัก และอาจมีผลจาก polarization ของไอออนที่สะสมอยู่ที่ผิวขั้ว

เมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจากอัตราส่วนของเกลืออิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl และตัวเชื่อมประสาน MgO ที่แตกต่างกัน ซึ่งในที่นี้เปรียบเทียบ 2 อัตราส่วนระหว่าง LiCl-KCl และ MgO เท่ากับ 65:35 และ 70:30 โดยร้อยละน้ำหนัก พบว่าที่อัตราส่วน 65:35 ให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำกว่าอัตราส่วน 70:30 เล็กน้อย ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 °C ที่เป็นเช่นนี้เป็นผลเนื่องจากที่อัตราส่วน 70:30 มีปริมาณเกลืออิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวนำไอออน (ionic carrier) ในสารผสมมากกว่าอัตราส่วน 65:35 อย่างไรก็ดี ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400 °C สารอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วน 70:30 ให้ค่าการนำไฟฟ้าต่ำกว่าอัตราส่วน 65:35 เล็กน้อย เนื่องจากเมื่อพิจารณาจุดหลอมเหลวของสารอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วน 70:30 มีค่าสูงกว่าที่อัตราส่วน 65:35 เล็กน้อย ดังนั้นมีความเป็นไปได้ว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400 °C สภาพการหลอมเหลวของสารอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราส่วน 70:30 อาจยังเกิดการหลอมเหลวไม่สมบูรณ์นักเทียบกับที่อัตราส่วน 65:35 ทำให้มีค่า ionic mobility ต่ำกว่ากรณีของอัตราส่วน 65:35 เล็กน้อย ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้ามีค่าต่ำกว่า อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองบ่งชี้ว่า เมื่อทำการวัดค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่า 450 °C ค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วน 70:30 มีแนวโน้มลดลงเรื่อยๆ ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากที่อุณหภูมิสูง อัตราส่วนผสม LiCl-KCl/MgO ที่ 70/30 โดยร้อยละน้ำหนัก อาจไม่เสถียรและเกิดการแยกเฟส ทำให้สารผสมอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO เกิดความไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นในการเลือกอัตราส่วนการเตรียมสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl ที่เหมาะสมในการนำไปใช้งาน จึงควรพิจารณาถึงช่วงอุณหภูมิในการใช้งาน จากผลการวิจัยในช่วงอุณหภูมิการใช้งานประมาณ 350-500°C บ่งชี้ว่าควรเลือกใช้สารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วน 65:35 เนื่องจากให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ค่อนข้างคงที่ และมีค่าสูงประมาณเกือบ 5 S.cm⁻¹

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้ออกแบบและสร้างชุดอุปกรณ์ต้นแบบเพื่อใช้วัดค่าการนำไฟฟ้าของเกลืออิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว (molten electrolyte) LiCl-KCl/MgO ที่สภาวะหลอมเหลว ซึ่งต้องทำการวัดที่อุณหภูมิสูง ประมาณ $350\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ชุดอุปกรณ์ถูกออกแบบให้มีขนาดเล็ก เพื่อใช้วัดค่าการนำไฟฟ้าของเกลืออิเล็กโทรไลต์ที่มีปริมาณน้อย (ขนาดน้อยกว่า 10 กรัม) สามารถเคลื่อนย้ายเข้าออก glovebox ได้ ส่วนประกอบหลักของชุดอุปกรณ์ดังกล่าว ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนภาชนะให้ความร้อน (thermal chamber) และส่วนเซลล์เพื่อใช้วัดค่าการนำไฟฟ้าของเกลืออิเล็กโทรไลต์หลอมเหลว (conductance cell) ซึ่งสามารถต่อกับเครื่องมือวัดค่าความต้านทานแบบต่างๆได้ เช่น electrical impedance spectroscopy หรือ ohm meter ดังนั้นชุดอุปกรณ์นี้จึงสามารถใช้เป็นภาชนะให้ความร้อน เพื่อใช้เตรียมสารอิเล็กโทรไลต์หลอมเหลวโดยวิธีหลอมผสม (fusion) ภายใต้บรรยากาศเฉื่อย ใน glovebox และสามารถใช้เป็นภาชนะให้ความร้อน พร้อมทั้งควบคุมให้อุณหภูมิขณะทำการวัดค่าการนำไฟฟ้าคงที่ ผู้วิจัยได้ใช้ภาชนะให้ความร้อนที่สร้างขึ้น ในการเตรียมสารอิเล็กโทรไลต์ผสม LiCl-KCl/MgO โดยทำการหลอมผสมเกลือ $\text{LiCl-KCl}_{(\text{eutectic})}$ และตัวประสาน MgO ที่อัตราส่วนผสมต่างๆ ประกอบด้วย อัตราส่วนผสมระหว่าง $\text{LiCl-KCl}_{(\text{eutectic})}$ และ MgO โดยร้อยละ น้ำหนัก เท่ากับ 65:35 และ 70:30 เพื่อทำการศึกษาหาอัตราส่วนผสมระหว่าง $\text{LiCl-KCl}_{(\text{eutectic})}$ และ MgO ที่เหมาะสม ที่สามารถให้ค่าการนำไฟฟ้าสูง ในช่วงอุณหภูมิที่ต้องการใช้งาน (operating temperature) เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพเชิงกำลังแก่แบตเตอรี่ความร้อน (thermal battery) ต่อไป

ผลการศึกษาการเตรียมสารอิเล็กโทรไลต์ผสม LiCl-KCl/MgO โดยวิธีหลอมผสม และผลการตรวจวัดลักษณะทางกายภาพและสมบัติเชิงความร้อนของสารอิเล็กโทรไลต์ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ บ่งชี้ว่าสารอิเล็กโทรไลต์ผสม LiCl-KCl/MgO ซึ่งเตรียมขึ้นจากทั้ง 2 อัตราส่วนผสม มีลักษณะเป็นผลึกของแข็ง สีขาว เนื้อผสมระหว่าง LiCl-KCl และ MgO มีลักษณะสม่ำเสมอ (homogeneous) ถึงระดับไมโครเมตร อย่างไรก็ตาม ลักษณะทางกายภาพและสมบัติเชิงความร้อนของสารอิเล็กโทรไลต์ผลิตภัณฑ์ขึ้นอยู่กับสถานะในการเตรียมสารอิเล็กโทรไลต์ในขั้นตอนการหลอมผสม หากอุณหภูมิที่ใช้หลอมผสมมีค่าต่ำเกินไป ($< 500^{\circ}\text{C}$) หรือระยะเวลาการหลอมผสมสั้นเกินไป จะทำให้ได้สารอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเป็นผลึกต่ำ และมีช่วงอุณหภูมิการหลอมเหลวที่กว้าง ในทางตรงกันข้าม หากใช้อุณหภูมิหลอมผสมที่ค่อนข้างสูง ($> 600^{\circ}\text{C}$) สามารถย่นระยะเวลาการหลอมผสมให้สั้นลงได้ เพื่อให้ได้สารอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเป็นผลึกสูง

ในส่วนการวัดค่าการนำไฟฟ้า ผู้วิจัยได้ใช้ชุดอุปกรณ์การวัดค่าการนำไฟฟ้าที่สร้างขึ้น และอาศัยเทคนิค coaxial cylinder ซึ่งเป็นเทคนิคแบบ 2 ขั้ว (two-probe measurement) โดยใช้ขั้วแท่งทั้งสแตนเลสและท่อทั้งสแตนเลสเป็นขั้วไฟฟ้า พร้อมกันนั้นก็ใช้ multimeter และวิธี multi

immersion ในการวัดค่าความต้านทานของสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีความลึกต่างๆ แล้วนำค่าความต้านทานดังกล่าวไปหาความสัมพันธ์ เพื่อคำนวณค่าการนำไฟฟ้า นอกจากนั้น เพื่อให้การวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์มีความแม่นยำ ผู้วิจัยจึงได้ทำการ calibrate หาความสัมพันธ์ของวิธีการวัดค่าการนำไฟฟ้าด้วยวิธี coaxial cylinder เทียบกับค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายมาตรฐาน KCl เพื่อคำนวณค่า calibration factor ผลการวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ซึ่งเตรียมขึ้นจากทั้ง 2 อัตราส่วนผสม ภายหลังจาก calibrate เทียบกับค่ามาตรฐาน พบว่าภายใต้สภาวะหลอมเหลวของสารอิเล็กโทรไลต์ผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิประมาณ $350-500^{\circ}\text{C}$ มีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วงประมาณ $0.1-5 \text{ S.cm}^{-1}$ ค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้โดยเทคนิค coaxial cylinder นี้ มีค่าใกล้เคียงกับค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่วัดได้จากกลุ่มวิจัยอื่น มีค่าแตกต่างกันไม่เกิน 5 เท่า จึงสามารถอนุมานได้ว่าเทคนิค coaxial cylinder ที่นำมาใช้หาค่าการนำไฟฟ้าในงานวิจัยนี้ ให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ค่อนข้างแม่นยำ มีความสะดวกในการวัด และสามารถนำมาประยุกต์ใช้ศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ปริมาณน้อยได้ เมื่อพิจารณาค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วน LiCl-KCl/MgO เท่ากับ 65/35 และ 70/30 พบว่าสารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วน 70/30 ให้ค่าการนำไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิประมาณ $360-450^{\circ}\text{C}$ ต่ำกว่าสารอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจากอัตราส่วน 65/35 เล็กน้อย แต่เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิขึ้นสูงพบว่ามันให้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าสารอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจากอัตราส่วน 65/35 เล็กน้อย อย่างไรก็ดี เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนสูงกว่า 450°C ค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจากอัตราส่วน 70/30 มีแนวโน้มลดลง ในขณะที่สารอิเล็กโทรไลต์ที่เตรียมจากอัตราส่วน 65/35 ให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ค่อนข้างคงที่ ตลอดช่วงอุณหภูมิการวัดที่ทำการศึกษา ($360-500^{\circ}\text{C}$) ดังนั้นในการพิจารณาเลือกอัตราส่วนผสมของ LiCl-KCl และ MgO เพื่อการใช้งานในแบตเตอรี่ความร้อนอย่างมีประสิทธิภาพ ผู้ใช้งานจึงควรคำนึงถึงอุณหภูมิการใช้งานเป็นสำคัญ ผลการวิจัยในช่วงอุณหภูมิการใช้งานประมาณ $350-500^{\circ}\text{C}$ บ่งชี้ว่า ควรเลือกใช้สารอิเล็กโทรไลต์ LiCl-KCl/MgO ที่เตรียมจากอัตราส่วน 65:35 เนื่องจากให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ค่อนข้างคงที่ และมีค่าสูงประมาณเกือบ 5 S.cm^{-1}

แม้ว่าผลการวัดค่าการนำไฟฟ้าโดยวิธี coaxial cylinder ที่ได้นำเสนอแล้วนั้น มีค่าค่อนข้างแม่นยำ อย่างไรก็ตาม หากต้องการเพิ่มความแม่นยำในการวัดค่าการนำไฟฟ้า ผู้วิจัยขอเสนอให้มีการศึกษาการวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารอิเล็กโทรไลต์โดยใช้เครื่อง electrical impedance spectroscopy ซึ่งเชื่อว่าจะให้ค่าความต้านทานที่มีความแม่นยำสูงกว่าการวัดค่าความต้านทานโดยใช้ไฟฟ้ากระแสตรง เนื่องจากการวัดความต้านทานโดยไฟฟ้ากระแสสลับจะช่วยลดค่า polarization ที่ขั้วไฟฟ้าและค่าความต้านทานสุทธิที่วัดได้ ได้รวมผลกระทบจากส่วน inductance และ capacitance ของสารอิเล็กโทรไลต์ไว้ด้วย

เอกสารอ้างอิง

1. B. H. van Domelen, and R. D. Wehrle, “A Review of แบตเตอรี่ Technology,” *Intersoc EnergyConvers. Conf.*, 1974.
2. R. A. Guidotti, P. Masset “Thermally activated (“thermal”) battery technology Part I: An overview” *J. Power Sources*, 161, 1443, 2006.
3. G. O. Erb, “Theory and Practice of Thermal Cells,” *Publication BIOS/Gp 2/HEC 182 Part II*, Halstead Exploiting Centre, June 6, 1945.
4. V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, “Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review”, *Solid State Ionics* 174, 135, 2004.
5. P. Masset, R. G. Guidotti “Thermal activated (thermal) battery technology Part II. Molten salt electrolytes” *J. Power Sources*, 164, 397, 2007.
6. P. Masset, A. Henry, J.-Y. Poinso, J.-C. Poignet, “Ionic conductivity measurements of molten iodide-based electrolytes” *J. Power Sources* 160, 752, 2006.
7. C. Simonnet, J. Phalippou, M. Malki, A. Grandjean “Electrical conductivity measurements of oxides from molten state to glassy state” *Rev. Sci. Instrum.* 74, 2805, 2003.
8. A. Silny, B. Haugsdal “Electrical conductivity measurements of corrosive liquids at high temperature” *Rev. Sci. Instrum.* 64, 532, 1993.
9. K. B. Kim, D. R. Sadoway “Electrical Conductivity Measurements of Molten Alkaline-Earth Fluorides” *J. Electrochem Soc.* 139, 1027, 1992.
10. M. Au “Nanostructured thermal batteries with high power density” *J. Power Sources*, 115, 360, 2008.
11. P. Masset, S. Schoeffert, J. Y. Poinso, J. C. Poignet “LiF-LiCl-LiI vs. LiF-LiBr-KBr as Molten Salt Electrolyte in Thermal Batteries” *J. Electrochem. Soc.* 152, A405, 2005.
12. S. L. Schiefelbein, N. A. Fried, K. G. Rhoads, D. R. Sadoway “A high-accuracy, calibration-free technique for measuring the electrical conductivity of liquids” *Rev. Sci. Instrum.* 69, 3308, 1998.

ประวัตินักวิจัย

หัวหน้าโครงการวิจัย

1. ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) นางสาวศุภพัชรี รอดเดชา
ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Miss Supacharee Roddecha
2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3250100366221
3. หน่วยงานและสถานที่อยู่ติดต่อได้สะดวก พร้อมหมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ
ไปรษณีย์อิเล็กทรอนิกส์ (e-mail)
สถาบันต้นสังกัด มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
สถานที่ติดต่อ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
50 ถนนงามวงศ์วาน แขวงลาดยาว เขตจตุจักร
กรุงเทพมหานคร 10900
โทรศัพท์ 0-2797-0999 ต่อ 1251
โทรสาร 0-2561-4621
E-mail fengsrro@ku.ac.th
4. ประวัติการศึกษา

2012	Ph.D. (Chemical Engineering) University of Rochester, Rochester, U.S.A
2006	M.S. Physical Chemistry Mahidol University
2004	B.S. (Chemistry) Mahidol University, Thailand
5. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
 1. Sustainable energy; fuel cell and batteries
 2. Advanced membrane materials for electrochemical applications
 3. Theoretical Chemistry
6. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ
 - 2016 หัวหน้าโครงการวิจัย:

การนำไอออนิกของอิเล็กโทรไลต์ชนิดเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูง

แหล่งทุน: สถาบันเทคโนโลยีป้องกันประเทศ (องค์การมหาชน)

- **2015 หัวหน้าโครงการวิจัย:**

การเตรียมและประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของแผ่นขั้วลิเทียมแบตเตอรี่แคโทด ซึ่งเตรียมจากเส้นใยระดับนาโนเมตรของลิเทียมไฮดรอกไซด์ที่เคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนที่มีเฮเทอโรอะตอมเป็นองค์ประกอบ (ว-ท(ด)56.59)

แหล่งทุน: สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (KUIDI)

- **2014-2015 หัวหน้าโครงการวิจัย:**

การสังเคราะห์อนุภาคลิเทียมเฟอโรฟอสเฟต ซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบเพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดประสิทธิภาพสูงสำหรับลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ (ม-ว 14.57)

แหล่งทุน: สำนักงานสนับสนุนกองทุนการวิจัย (สกว.)

- **2014-2015 หัวหน้าโครงการวิจัย:**

การสังเคราะห์อนุภาคลิเทียมเฟอโรฟอสเฟตระดับนาโนเมตร ซึ่งเคลือบด้วยสารประกอบคาร์บอนเมทริกซ์พอร์ซุสจากโพลิเมอร์เรซินของอนุพันธ์เมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์โดยปฏิกิริยาในภาชนะเดียว เพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดประสิทธิภาพสูงสำหรับลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ (ร-ม 18.57)

แหล่งทุน: สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (KUIDI)

- **2012-21013** Postdoctoral Researcher, Department of Chemical Engineering,

University of Rochester

- เป็นผู้ร่วมทำวิจัยกับ Prof. Mitchell Anthamatten, Department of Chemical Engineering, Rochester, NY, USA ในหัวข้อเรื่อง การพัฒนาประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า (electrodes) และแผ่นคัดเลือกไอออน (ion selective membranes) ในแบตเตอรี่ไหลผ่าน โดยใช้ปฏิกิริยากรด-เบส (acid-base flow batteries)
- เป็นผู้ร่วมทำวิจัยกับ Prof. Mitchell Anthamatten, Department of Chemical Engineering, Rochester, NY, USA และบริษัท BSN

Medical, Germany ในหัวข้อเรื่อง การพัฒนาประสิทธิภาพของ shape memory material เพื่อใช้ในการแพทย์สำหรับผู้ป่วยไขข้อเสื่อม

- **2006-2012** Graduate Research Assistant, Department of Chemical Engineering, University of Rochester, NY USA

ผลงานทางวิชาการ

Dissertation

Roddecha S. Design and Synthesis of Novel Proton Conducting Electrolytes: Protogenic Liquid Crystals and Electrospun Quaternary Ammonium Ionomers

Articles in Scientific Journals

* รายชื่อเหล่านี้มีส่วนร่วมในการวิจัยในอัตราส่วนที่เท่าเทียมกัน

1. **Roddecha, S.***, Anthamatten, M.* Mechanical Properties and Ionic Conductivity of Electrospun Quaternary Ammonium Ionomers Journal of Membrane Science 2012, 389, 478.
2. **Roddecha, S.***, Anthamatten, M.* Synthesis and Thermotropic Behavior of Imidazole-terminated Liquid Crystals” Liquid Crystal 2010, 37, 389.
3. Zou, L., **Roddecha, S.**, Anthamatten, M. Morphology, hydration, and proton transport in novel sulfonated polyimide–silicananocomposites Polymer 2009, 50, 3136.
4. Tantirunrote, Y., **Roddecha, S.**, Panyain, K., Toochinda, P. Assessment of mixed basis set and ONIOM methods on the activation energy of ring opening reactions of substituted cyclobutenes Journal of Molecular Structure-THEOCHEM **2009**, 893, 98.
5. Tantirungrotechai, Y., Phanasant, K., **Roddecha, S.**, Surawatanawong, P., Sutthikhum, V., Limtrakul, J. Scaling factors for vibrational frequencies and zero-point vibrational energies of some recently developed exchange-correlation functionals Journal of Molecular Structure-THEOCHEM **2006**, 760, 189.

Proceedings and Conferences

1. **Roddecha, S.**, Tayer, P., Jorne', J., Anthamatten, M. Physical Property Requirements of Ion-exchange Polymer Membranes for Acid-base Flow Batteries” American Physical Society (APS) meeting, **2013** Baltimore, Maryland.
2. **Roddecha, S.**, Anthamatten, M. Ionic conductivity of imidazole-functionalized liquid crystal mesogens American Physical Society (APS) meeting. **2012**, Boston, Massachusetts.
3. Anthamatten, M., **Roddecha, S.**, Jorne, J., Coughlan, A. Bipolar membrane for Acid and Base flow Batteries American Physical Society (APS) meeting, **2011** Dallas, Texas.
4. **Roddecha, S.**, Dong, Z., Wu, Y., Anthamatten, M. Electrospinning of an Alkaline Polymer Electrolyte American Physical Society (APS) meeting, **2010** Portland, Oregon.
5. **Roddecha, S.**, Anthamatten, M. Synthesis and Characterization of Protogenic Liquid Crystals American Institute of Chemical Engineer (AIChE) meeting, **2008** Philadelphia, Pennsylvania.

