

วัสดุพอลิเมอร์สำหรับอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน

รศ.ดร. จตุพร วุฒิกนกกาญจน์

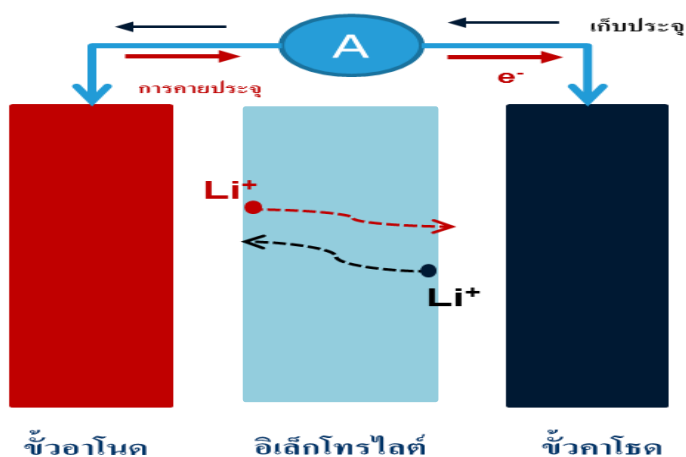
ศูนย์ความเป็นเลิศ นาโนเทคโนโลยีมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ด้านวัสดุนาโนไฮบริดสำหรับพลังงานทางเลือก
คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

บทนำ

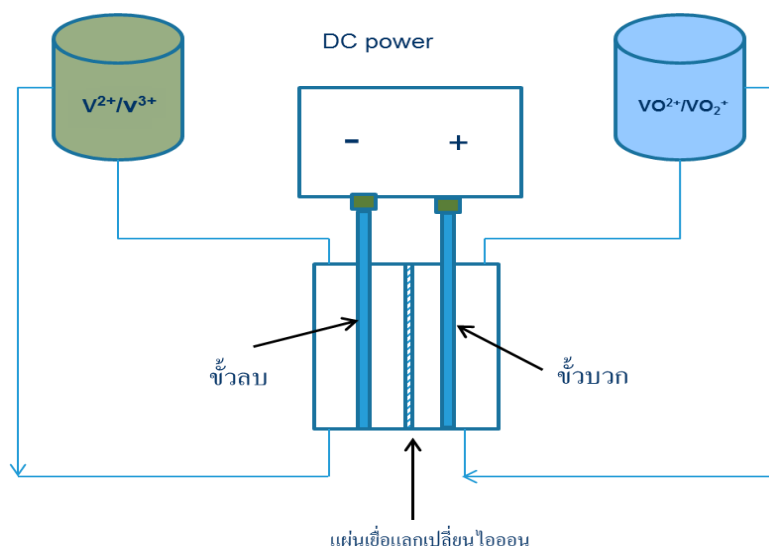
ด้วยความก้าวหน้าของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบพกพา และรถไฟฟ้าแบบไฮบริด ส่งผลให้เกิดความต้องการใช้อุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่มีขนาดกะทัดรัด สมรรถนะสูง และราคาไม่แพง ซึ่งเทคโนโลยีการกักเก็บพลังงานที่สำคัญได้แก่ ตัวเก็บประจุ เซลล์เชื้อเพลิง และแบตเตอรี่ชนิดต่าง ๆ โดยในกรณีของเซลล์เชื้อเพลิงและแบตเตอรี่นั้น อุปกรณ์ดังกล่าวจะประกอบไปด้วยชิ้นส่วนที่สำคัญได้แก่ ขั้วอิเล็กโทรด และสารอิเล็กโทรไลต์

โดยนิยามแล้ว อิเล็กโทรไลต์ คือสารที่สามารถแตกตัวเป็นไอออนอิสระเมื่อละลายน้ำหรือหลอมเหลว ซึ่งทำให้มีความสามารถในการนำประจุได้ โดยทั่วไปแล้ว แต่เดิมสารดังกล่าว มักจะอยู่ในรูปของของเหลว อย่างไรก็ตามในงานบางด้าน เช่น แบตเตอรี่ลิเธียม (รูปที่ 1) หรือแม้แต่ เซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง พบว่าการใช้สารอิเล็กโทรไลต์แบบของเหลวมีข้อเสียในด้านการหลุดรั่ว และอันตรายจากสารเคมีไวไฟ ดังนั้นในปัจจุบัน งานวิจัยและพัฒนาในปัจจุบัน ส่วนใหญ่จึงมุ่งเน้นไปที่การพัฒนาสารอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็ง และหรือสารอิเล็กโทรไลต์แบบของเหลวที่ไม่ระเหยเป็นได้ง่าย เช่น room temperature ionic liquid

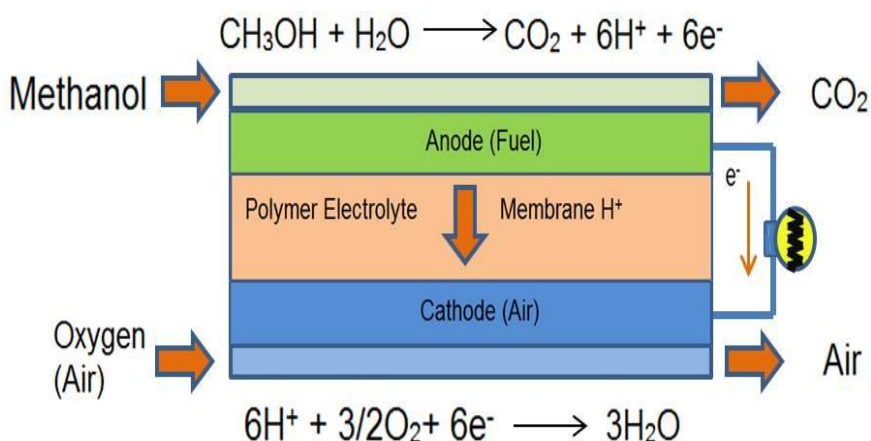
ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานอุณหภูมิต่ำ เช่น แบบที่ใช้ไฮโดรเจน และ/หรือแบบที่ใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง (direct methanol fuel cell, ชื่อย่อ DMFC) รวมทั้งแบตเตอรี่บางชนิด เช่น แบบ vanadium redox flow (VRF) [1] จะมีการใช้สารอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นมีลักษณะเป็นของแผ่นเยื่อ อย่างไรก็ตาม แผ่นเยื่อทางการค้าที่ใช้ในปัจจุบันสำหรับงานกลุ่มดังกล่าวข้างต้น คือ Nafion ยังคงมีข้อจำกัดและจำเป็นต้องมีการพัฒนาวัสดุใหม่มาทดแทน



รูปที่ 1 องค์ประกอบของแบตเตอรี่แบบลิเธียมไอออน



รูปที่ 2 องค์ประกอบของแบตเตอรี่แบบวานาเดียม (Vanadium Redox Flow Battery)



รูปที่ 3 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมทานอล

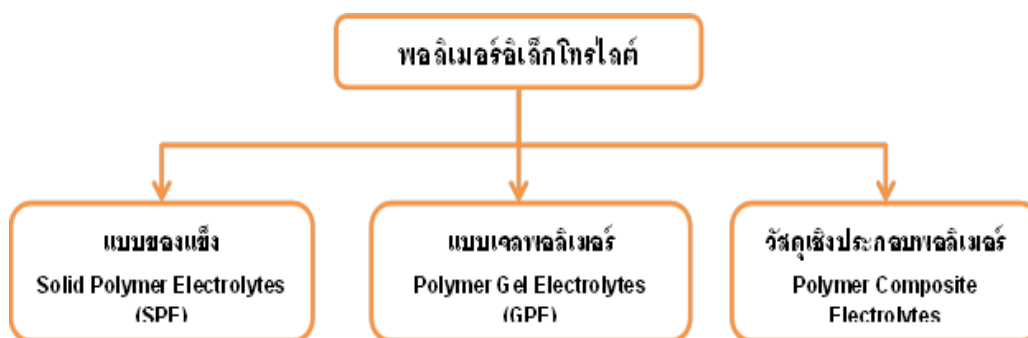
การใช้ room temperature ionic liquid

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่า เนื่องจากสารอิเล็กโทรไลต์แบบดั้งเดิม (เช่นระบบที่ประกอบด้วย ตัวทำละลายอินทรีย์ และสารเสริมสภาพพลาสติกเช่น เอธิลีนคาร์บอเนตและอะซิโตรไนไตรล์) ยังคงมีปัญหาในด้านของความปลอดภัยอันเนื่องมาจากโอกาสในการติดไฟของสารอินทรีย์ระเหยง่าย โดยเฉพาะอย่างยิ่งในงานด้านแบตเตอรี่ ดังนั้นเพื่อความปลอดภัยในการใช้งาน แนวทางในการพัฒนา ที่สำคัญประการหนึ่ง ได้แก่การใช้สาร room temperature molten salt หรือ room temperature ionic liquid เป็นสารประเภทเกลือที่มีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิต่ำ (เช่นที่ อุณหภูมิห้อง) มีความเสถียรในด้านของการทนต่อสารเคมีและ ทนต่อความร้อน ไม่เกิดการระเหยกลายเป็นไอ ไม่ติดไฟ และยังมีค่าการนำไอออนที่สูงมาก ตัวอย่างของไอออนบวกและไอออนลบที่ใช้เป็นองค์ประกอบของ สาร RTIL ได้แก่สารใน

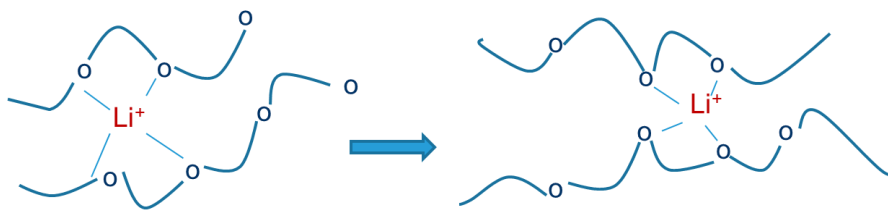
ตระกูลอิมิดาโซเลียม โดยมีข้อสังเกตว่าการจับคู่ของไอออนที่ต่างกัน จะทำให้เกิดความหลากหลายในด้านของสภาพ ขั้วการละลายและความสามารถในการนำไอออน ตัวอย่างเช่น 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMImBF₄), 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluoro phosphate (BMImPF₆) จะมีความชอบน้ำสูงเมื่อเทียบกับ สารประกอบอิมิดาโซเลียม (Imidazoleum) ประเภทที่จับกับไอออนลบชนิดอื่นๆ เช่น N(SO₂CF₃)₂-(NTf₂-) อย่างไรก็ตาม แม้ว่าสาร room temperature ionic liquid จะเกิดการระเหยกลายเป็นไอได้ยาก แต่การที่สารดังกล่าวมี สภาพเป็นของเหลวก็ยังคงถือเป็นข้อเสียของการพัฒนาแบตเตอรี่ยุคใหม่ นอกจากนี้ ยังพบว่าการใช้สาร RTIL ประเภท 1-ethyl-3-methyl imimidazolium จะมีข้อจำกัดในด้านของความเสถียรเมื่อใช้ร่วมกับโลหะลิเทียม ในขณะที่การใช้ RTIL ประเภท N-alkyl-N-methylpyrrolidinium ร่วมกับ PEO และเกลือลิเทียม (LiTFSI) ได้ค่าการนำไอออนสูงสุด ประมาณ 0.7×10^{-3} S/cm เมื่อทดสอบที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส [2] ทั้งนี้ทั้งนั้น ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่าง ionic liquid กับเกลือโลหะลิเทียมด้วย ซึ่งเป็นค่าที่สูงขึ้นมากอย่างเห็นได้ชัด เมื่อเทียบกับค่าการนำไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์ระบบเดียวกันที่ปราศจาก ionic liquid ดังกล่าว โดยในกรณีหลังพบว่ามีค่าอยู่ในช่วงประมาณต่ำกว่า 10^{-5} S/cm ซึ่งค่าการนำไอออน (Li) ที่เพิ่มขึ้น ในกรณีดังกล่าว อธิบายได้ว่าเป็นผลเนื่องมาจาก อันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่าง Li ไอออน กับ TFSI ส่งผลให้ความแข็งแรงของพันธะโคออดิเนชันระหว่าง Li ไอออนกับออกซิเจนอะตอมของ PEO ลดลง และไอออนดังกล่าวสามารถเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น [3-5]

พอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์

อีกทางเลือกหนึ่งของสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้แทนของเหลวคือ การใช้พอลิเมอร์เป็นองค์ประกอบ โดยทั่วไปแล้ว สารอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งที่ทำจากพอลิเมอร์ สามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มหลัก [6] (ดังรูปที่ 4) กล่าวคือ กลุ่มที่ 1 ได้แก่วัสดุพอลิเมอร์ในสถานะของแข็ง (solid state polymer electrolyte) เช่น พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ผสมกับสารอิเล็กโทรไลต์เช่น LiClO₄ หรือ I₂/NaI โดยปราศจากตัวทำละลายและหรือสารเสริมสภาพพลาสติก (plasticizer) ใดๆ ทั้งสิ้น โดยในกรณีนี้ PEG จะทำหน้าที่เป็น host หรือ matrix โดยมีไอออนเคลื่อนที่อยู่ภายใน โดยอาศัยแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอนอิสระ (free electrons) ของออกซิเจนกับไอออนบวกของโลหะที่กำลังพยายามเคลื่อนที่ผ่าน PEG ที่มีโครงสร้างเป็นแบบเกลียว (helical conformation) (รูปที่ 5)



รูปที่ 4 ประเภทของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์



รูปที่ 5 ลักษณะการเคลื่อนที่ของไอออนลิเทียมผ่านตัวกลางพอลิเมอร์ชนิด PEO [7]

สารอิเล็กโทรไลต์กลุ่มที่ 2 ได้แก่ polymer gel electrolyte หรือ quasi-solid state polymer electrolyte ในกรณีนี้ ระบบจะอาศัยพอลิเมอร์ทำหน้าที่เป็นเจล (gelator) ผสมกับสารอิเล็กโทรไลต์เช่น LiClO_4 และนอกจากนั้น ยังมีการเติมตัวทำละลายลงไปด้วยเพื่อที่จะลดความเป็นผลึกและเพิ่มความสามารถในการนำไอออนให้กับสารพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ ตัวอย่างของพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นเจลในสารอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่พอลิเมอร์ในตระกูลพอลิอะคริเลต พอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF)พอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์-เฮกซะฟลูออโรโพรพิลีน โคพอลิเมอร์ P(VDF-HEP) พอลิเอทิลีนออกไซด์ (PEO) และพอลิโพรพิลีนออกไซด์ (PPO) เป็นต้น

กลุ่มที่ 3 ได้แก่ วัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ที่มีการเติมสารเติม (fillers) บางชนิดลงไป ทั้งประเภทที่ active (เกิดปฏิกิริยาและมีส่วนร่วมในการนำประจุ) เช่น เช่น Li_3N , $\gamma\text{-LiAlO}_2$ และประเภทที่ไม่ active เช่น ออกไซด์ของเซรามิก $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$ และวัสดุเพอโรอิเล็กทริก (BaTiO_3)

แนวทางการพัฒนาพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ที่ผ่านมา

ตารางที่ 1-3 แสดงค่าการนำไอออนของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ระบบต่างๆ จะเห็นได้ว่านอกจากความหลากหลายในด้านของชนิดของพอลิเมอร์ที่ใช้แล้ว ค่าการนำไอออนของระบบพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ยังขึ้นอยู่กับตัวแปรอื่นๆ เช่น ชนิดของสารอิเล็กโทรไลต์ การใช้และชนิดของสารเสริมสภาพพลาสติก อุณหภูมิที่ทดสอบ และวิธีการขึ้นรูป

นอกจากนั้น ยังมีข้อสังเกตว่าค่าการนำไอออนของพอลิเมอร์ยังคงต่ำกว่าเมื่อเทียบกับค่าการนำไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของเหลว (10^{-2} S/cm ที่อุณหภูมิห้อง) ทั้งนี้ทั้งนั้น เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์บางชนิดมีลักษณะกึ่งผลึกและหรือบางชนิดมีค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วสูงจึงทำให้การเคลื่อนไหวของสายโซ่ (chain mobility) ต่ำ

ตารางที่ 1 แสดงค่าการนำไอออนของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์แบบเจล (gel polymer electrolyte) ชนิดต่างๆ

ชนิดของพอลิเมอร์	สารอิเล็กโทรไลต์	สารเสริมสภาพพลาสติก (plasticizer)	ค่าการนำไอออน (S/cm)	อุณหภูมิ ทดสอบ (-C)	ที่มา
PEO	LiClO ₄	EC:PC,20 mol%	1×10^{-3}	20	[6]
PEO	LiCF ₃ SO ₃	PC,90 wt%	5×10^{-5}	100	[8]
PEO	LiClO ₄	PC,50 wt%	8×10^{-4}	20	[9]
PAN	LiClO ₄	EC:PC, 38:21 mol%	1×10^{-3}	20	[6]
PAN	LiClO ₄	EC:PC:DMF	4×10^{-4}	25	[9]
PAN	LiCF ₃ SO ₃	EC:PC	1×10^{-3}	20	[9]
PAN	LiClO ₄	PC,BL	3.71×10^{-3}	20	[7]
PAN	LiClO ₄	EC:DEC	4×10^{-3}	25	[10]
PVdF	LiN(LiCF ₃ SO ₂)	EC:PC,75 wt%	1.5×10^{-3}	20	[6]
PVdF	LiClO ₄	PC:DEC	1.3×10^{-3}	30	[11]
PVdF-HFP	LiClO ₄	PC:DEC	7.5×10^{-3}	30	[11]
PMMA	LiClO ₄	EC:PC	1×10^{-3}	25	[12]
PMMA	LiCF ₃ SO ₃	EC:PC:VBL	1×10^{-3}	Room	[13]
PVC	LiClO ₅	EC:PC	1×10^{-3}	25	[10]

ตารางที่ 2 แสดงค่าการนำไอออนของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์แบบของแข็ง (solid polymer electrolyte) ชนิดพอลิเอทิลีนออกไซด์ (PEO)

ชนิดของพอลิเมอร์	สารอิเล็กโทรไลต์	ค่าการนำไอออน (S/cm)	อุณหภูมิทดสอบ (-C)	ที่มา
PEO	-	3.25×10^{-10}	25	[14]
PEO	LiPF ₆ (20 wt%)	1×10^{-4}	Room	[15]
PEO	LiPF ₆ (20 wt%)	4.1×10^{-5}	25	[14]
PEO	LiPF ₆	1×10^{-8}	30	[16]
PEO	LiClO ₄	1×10^{-8}	20	[6]
PEO	LiClO ₄	1×10^{-7}	25	[17]
PEO	LiCF ₃ SO ₃	4.5×10^{-5}	25.5	[18]
PEO	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1×10^{-4}	Room	[9]
PEO	LiCF ₃ SO ₃	1×10^{-9}	40	[9]
PEO	LiBF ₄	1×10^{-6}	25	[9]
PEO	NaF	4.73×10^{-7}	30	[19]

ตารางที่ 3 แสดงค่าการนำไอออนของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์จากวัสดุเชิงประกอบ (composite polymer electrolyte) ที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน

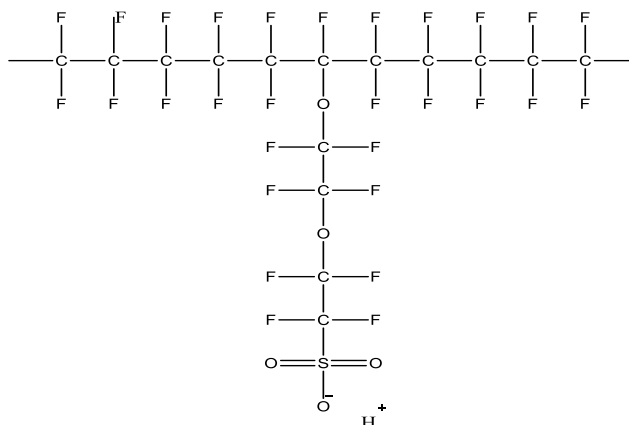
ชนิดของพอลิเมอร์	สารอิเล็กโทรไลต์	การขึ้นรูป	สารเติมแต่ง	ค่าการนำไอออน (S/cm)	อุณหภูมิ ทดสอบ (°C)	ที่มา
P(VdF-HFP)	1M LiPF ₆ / EC:DMC (1:1)	phase inversion	TiO ₂ (50 wt%)	6×10 ⁻⁴	23	[20]
		cast	TiO ₂ (40 wt%)	4×10 ⁻⁵	23	[20]
P(VdF-HFP)	1M LiPF ₆ / EC:DMC	electrospining	-	4.21×10 ⁻³	25	[21]
			Al ₂ O ₃	5.92×10 ⁻³	25	[21]
			SiO ₂	6.45×10 ⁻³	25	[21]
			BaTiO ₃	7.21×10 ⁻³	25	[21]
P(VdF-HFP)	1M LiClO ₄ / EC:DMC (2:1)	cast	SiO ₂	2×10 ⁻⁴	23	[22]
P(VdF-HFP)	1M LiClO ₄ / EC:DMC (2:1)	cast	TiO ₂ (30 wt%)	2.8×10 ⁻³	23	[23]
P(VdF-HFP)	1M LiPF ₆ / EC:DEC (1:1)	cast	TiO ₂ (10 wt%)	1.25×10 ⁻²	23	[23]

ดังนั้นเพื่อที่จะปรับปรุงให้มีค่าการนำไอออนสูงขึ้น จึงได้มีการพัฒนาโดยอาศัยแนวทางต่างๆ เช่น

- การใช้ PEG ในรูปของโคพอลิเมอร์ เช่น poly(ethylene oxide-co-epichlorohydrin) ซึ่งจะมีค่า T_g ที่ต่ำลงเมื่อเทียบกับ PEG และมีค่า ion conductivity อยู่ในช่วงประมาณ 2.0×10⁻⁴–1.5 × 10⁻⁵ S/cm ทั้งนี้ทั้งนั้น ขึ้นอยู่กับค่าความชื้นสัมพัทธ์ [24]
- การใช้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบพอลิเมอร์อสัณฐาน เช่น poly(acrylonitrile-co-styrene) ซึ่งจากการศึกษาพบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้จากการใช้สารอิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้จะมีประสิทธิภาพ (overall energy conversion efficiency) สูงถึง 2.75 % [25]
- การเติมสารเสริมสภาพพลาสติก (plasticizer) ลงไป เช่นตัว ethylene carbonate และ propylene carbonate หรือพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น poly(ethylene glycol) methyl ether [26]
- การผสมสารเติมแต่งที่มีขนาดมิติในระดับนาโน (nano-fillers) เช่นอนุภาค TiO₂ ลงไปซึ่งพบว่าช่วย ทำให้พอลิเมอร์มีความเป็นผลึกลดลงและมีโครงสร้างแบบอสัณฐานมากขึ้น ส่งผลให้ค่าการนำไอออนสูงขึ้นถึงระดับ 10⁻⁵ S/cm [27, 28] รวมทั้งสารเติมแต่งที่ช่วยในการนำประจุได้ดีขึ้น เช่น คาร์บอนนาโนทิวป์ และนาโนเคลย์ ตัวอย่างเช่น Scully และคณะ [29] ปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติด้านการเก็บรักษาตัวทำละลาย (solvent retention) ในเจล พอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ โดยการเติมสารเติมแต่งนาโน ประเภท layer silicate particle ลงไปผสมกับพอลิเมอร์ จากการศึกษาคพบว่านาโนคอมโพสิตเจล พอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ที่ได้ มีค่าการนำไอออนประมาณ 2.6 10⁻³ S/cm และเซลล์แสงอาทิตย์ที่ได้จะมีค่า power conversion efficiency ใกล้เคียงกันกับกรณีที่ใช้สารอิเล็กโทรไลต์เป็นของเหลว

แผ่นเยื่อพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง

ในกรณีของอุปกรณ์เซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ เช่น เซลล์เชื้อเพลิงไฮโดรเจน โดยทั่วไปแล้ววัสดุพอลิเมอร์ที่นิยมใช้ทำแผ่นเยื่อ ได้แก่ Nafion ซึ่งเป็นชื่อทางการค้าของพอลิเมอร์ในตระกูลฟลูออโรที่มีหมู่กรดซัลโฟนิกอยู่ในโครงสร้าง (รูปที่ 6) ทั้งนี้เนื่องจาก Nafion มีข้อดีในด้านของการทนต่อสารเคมี



รูปที่ 6 โครงสร้างเคมีของแผ่นเยื่อพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ชนิด Nafion

อย่างไรก็ตามข้อเสียของวัสดุดังกล่าวคือค่าการนำโปรตอนจะขึ้นกับปริมาณน้ำในแผ่นเยื่อทำให้ไม่สามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงได้ (ในขณะที่ค่าการนำ จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ) นอกจากนี้วัสดุดังกล่าวยังมีราคาแพงและในกรณีที่ใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง (โดยปราศจาก reforming unit) พบว่าจะเกิดปัญหาด้าน methanol crossover เกิดขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้มีการสูญเสียเชื้อเพลิงเมทานอล และทำให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาทางด้านขั้ว cathode ลดลงไปด้วย ดังนั้น จึงมีความพยายามที่จะพัฒนาแผ่นเยื่อพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ สำหรับใช้แทน Nafion โดยมีความหลากหลายในแง่ของแนวคิดพอสมควร ซึ่งสามารถจำแนกประเภทของแผ่นเยื่อดังกล่าวที่ได้มีการศึกษาวิจัยได้ ออกเป็น 2 กลุ่มหลัก คือ กลุ่มที่ใช้พอลิเมอร์ในตระกูลฟลูออโร (PTFE, PVDF, PVDF₂, PVDF-HFP) มาพัฒนาเป็นแผ่นเยื่อสำหรับ DMFC และกลุ่มที่พัฒนาแผ่นเยื่อสำหรับ DMFC จาก non-perfluorinated polymer หรือจากพอลิเมอร์ในตระกูลไฮโดรคาร์บอน

อนึ่ง สำหรับตัวอย่างของแผ่นเยื่ออิเล็กโทรไลต์สำหรับใช้กับ DMFC ที่นักวิจัยจากศูนย์ความเป็นเลิศฯ ได้พัฒนาขึ้นจากงานที่ผ่านมา ได้แก่ วัสดุเชิงประกอบนาโนของซิลโฟเนตพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ผสมเคลย์ [30] และแผ่นเยื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่างซิลโฟเนตพอลิอีเธอร์อีเธอร์คีโตน (sPEEK) กับพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) [31] ซึ่งพบว่ามีค่าอัตราส่วนระหว่างการนำโปรตอนต่อค่าการซึมผ่านของเมทานอล (C/P ratio) สูงกว่า Nafion

แนวโน้มงานวิจัยในอนาคต

ในอนาคต ผู้เขียนเชื่อว่าการพัฒนาสารอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งโดยใช้พอลิเมอร์เป็นวัสดุองค์ประกอบพื้นฐานจะเริ่มมีมากขึ้น เนื่องจากเหตุผลด้านความเสถียรและความปลอดภัยของผู้ใช้ โดยมีทิศทางการพัฒนาไปในรูปของวัสดุเชิงประกอบนาโนของเจลพอลิเมอร์ ทั้งนี้เพื่อลดปริมาณความเป็นผลึก ปรับปรุงค่าการนำไอออน และช่วยด้านสมบัติเชิงกล อนึ่ง ในปัจจุบันศูนย์ความเป็นเลิศฯ กำลังอยู่ระหว่างการดำเนินการพัฒนาสารอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็ง

จากวัสดุเชิงประกอบนาโนของพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์-เฮกซะฟลูออโรโโคพอลิเมอร์เจล โดยใช้เทคนิคการขึ้นรูปโดยวิธีการปั่นด้วยไฟฟ้าสถิต

นอกจากนั้นในกรณีที่ใช้กับเซลล์แสงอาทิตย์แบบสีย้อมไวแสง โฟทอในด้านการบรรจุสารอิเล็กโทรไลต์แบบของแข็งหรือแบบเจลเข้าไปในเซลล์ (หลังจากปิดผนึกเซลล์แล้ว ด้วยวัสดุ Surlyn ซึ่งเป็นไอโอโนเมอร์ ในตระกูลเอธิลีน-อะคริลิก) โดยที่ยังคงรักษาการนำไอออนได้ดีเหมือนสภาพก่อนขึ้นรูป ก็ยังเป็นเรื่องที่ทำหายทั้งนี้เนื่องจากพอลิเมอร์จะมีความหนืดสูงกว่าของเหลว ในขณะที่การเติมสารโมโนเมอร์ลงไปในเซลล์ก่อนแล้วค่อยให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันภายในเซลล์ ก็อาจจะมีปัญหาด้านอันตรกิริยาระหว่างสารในเซลล์กับตัวเริ่มปฏิกิริยา เช่นปฏิกิริยาระหว่างไอโอดีนกับอนุมูลอิสระ [32]

ในส่วน of แผ่นเยื่ออิเล็กโทรไลต์สำหรับใช้กับ vanadium redox flow battery งานวิจัยในอนาคต จะมุ่งเน้นไปในด้านการพัฒนาพอลิเมอร์เพื่อใช้แทนแผ่นเยื่อ Nafion โดยมีเป้าหมายเพื่อปรับปรุงค่า selectivity (โดยยอมให้ไอออนบวกของวานาเดียมผ่านได้น้อยที่สุด ในขณะที่การนำไอออน H^+ และ SO_4^- สูง) และปรับปรุงความเสถียร หรือการทนต่อสารเคมี (เช่นกรดและสารละลายของไอออนวานาเดียมที่ไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน) รวมทั้งพัฒนาพอลิเมอร์ที่มีราคาถูกลงเพื่อลดต้นทุน โดยแผ่นเยื่อที่พัฒนาขึ้นอาจจะเป็นทั้งประเภท cation exchange เช่น พอลิเมอร์ในตระกูลซัลโฟเนตพอลิอีเธอร์อีเธอร์คีโตน (PEEK) [33] หรือตระกูลฟลูออโรพอลิเมอร์ที่มีหมู่ซัลโฟเนต [34] และแผ่นเยื่อแบบ anion exchange เช่น โคพอลิเมอร์ระหว่าง N-vinylimidazole และ hexafluorobutyl methacrylate [35] เป็นต้น

นอกจากนั้น ในส่วนของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานประเภทตัวเก็บประจุ (capacitor, supercapacitor) พบว่ามีความต้องการในการพัฒนาและประยุกต์ใช้วัสดุพอลิเมอร์เป็นส่วนประกอบด้วยเช่นกัน ตัวอย่าง เช่น การพัฒนาวัสดุเชิงประกอบโดยการผสมสารอินทรีย์จำพวกเซรามิกเข้ากับพอลิเมอร์ เพื่อให้ได้วัสดุไดอิเล็กทริกที่มีค่าความหนาแน่นพลังงานสูง ทั้งนี้เนื่องจากวัสดุเซรามิกจะมีข้อดีในด้านของค่า dielectric permittivity สูง แต่มีค่า breakdown strength ต่ำ ในขณะที่พอลิเมอร์ส่วนใหญ่จะมีค่า breakdown strength สูง แต่มีค่า permittivity ต่ำ (น้อยกว่า 10) อย่างไรก็ตาม ปัญหาที่สำคัญในการพัฒนาวัสดุเชิงประกอบดังกล่าวคือ การควบคุมการกระจายตัวและการยึดเกาะกับเฟสพอลิเมอร์ของอนุภาคสารอินทรีย์ที่เติมลงไป และการเพิ่มค่า dielectric permittivity โดยเติมอนุภาคเซรามิกส์ลงไปน้อยที่สุด ซึ่งประเด็นดังกล่าว เป็นโจทย์วิจัยที่ทำหายและต้องอาศัยความรู้ด้านเคมี วัสดุ และพอลิเมอร์ ตัวอย่างเช่น การตัดแปรรผิวของของอนุภาคนาโน ($BaTiO_3$) ด้วยการกราฟสายโซ่พอลิเมธิลเมธาคริเลต ผ่านปฏิกิริยา ATRP [36] เป็นต้น

เอกสารอ้างอิง

1. Yang,Z., Zhang, J., Kintner, M.C.W., Choi, X. Lu, D. and Lemmon, J.P., in press, "Electrochemical Energy Storage for Green Grid", **Chemical Reviews**.
2. Shin, J.H., Henderson, W. A. and Passerini, S., 2003, "Ionic liquids to the rescue? Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes", **Electrochemistry Communications**, Vol. 5, pp. 1016–1020.
3. Castriota, M., Caruso, T., Agostino, R. G., Cazzanelli, E., Henderson, W. A., and Passerini,S., 2005, "Raman Investigation of the Ionic Liquid N-Methyl-N-propylpyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and Its Mixture with $Li(N(SO_2CF_3)_2$ ", **The Journal of Physical Chemistry A**, Vol.109, pp. 92-96.

4. Nicotera, I., Oliviero, C., Henderson, W. A., Appetecchi G. B. and Passerini, S., 2005, "NMR investigation of ionic liquid-LiX mixtures: pyrrolidinium cations and TFSI⁻ anions", **The Journal of Physical Chemistry B**, Vol.109, pp. 22814-22819.
5. Joost, M., Kiriam, K., Jeong, S., Schönhoff, M., Winter, M. and Passerini, S., 2012, "Ionic mobility in ternary polymer electrolytes for lithium-ion batteries", **Electrochimica Acta**, Vol. 86, pp. 330-338.
6. Dias, F.B., Plomp, L. and Veldhuis, J.B.J., 2000, "Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries", **Journal of Power Sources**, Vol. 88, pp. 169-191.
7. Stephan, A.M., 2006, "Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries", **European Polymer Journal**, Vol. 42, pp. 21-42.
8. Frech, R. and Chintapalli, S., 1996, "Effect of propylene carbonate as a plasticizer in high molecular weight PEO-LiCF₃SO₃ electrolytes", **Solid State Ionics**, Vol. 85, pp. 61-66.
9. Agrawal, R. C., and Pandey, G. P., 2008, "Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview", **Journal of Physics D: Applied Physics**, Vol. 41, p. 18.
10. Alamgir, M. and Abraham, K.M., 1995, "Room temperature rechargeable polymer electrolyte batteries", **Journal of Power Sources**, Vol. 54, pp. 40-45.
11. Saikia, D. and Kumar, A., 2004, "Ionic conduction in P(VDF-HFP)/PVDF-(PC+DEC)-LiClO₄", **Electrochimica Acta**, Vol. 49, pp. 2581-2589.
12. Vondrak, J., Sedlarikova, M., Velicka, J., Klapste, B., Novak, V. and Reiter, J., 2001, "Gel polymer electrolytes based on PMMA", **Electrochimica Acta**, Vol. 46, pp. 2047-2048.
13. Sekhon, S.S., Deepa and Agnihotry, S.A., 2000, "Solvent effect on gel electrolytes containing lithium salts", **Solid State Ionics**, Vol. 136-137, pp. 1189-1192.
14. Ibrahim, S., Yasin, S. M. M., Ahmad, R. and Johan, M. R., 2012, "Conductivity and optical studies of plasticized solid polymer electrolytes doped with carbon nanotube", **Journal of Luminescence**, Vol. 132, pp. 147-152.
15. Ibrahim, S., Yasin, S. M. M., Ahmad, R. and Johan, M. R., 2012, "Conductivity, thermal and morphology studies of PEO based salted polymer electrolytes", **Solid State Sciences**, Vol. 14, pp. 1111-1116.
16. Magistris, A., Mustarelli, P., Quartarone, E. and Tomasi, C., 2000, "Transport and thermal properties of (PEO)-LiPF₆ electrolytes for super-ambient applications", **Solid State Ionics**, Vol. 136-137, pp. 1241-1247.
17. Hu, L., Tang, Z. and Zhang, Z., 2007, "New composite polymer electrolyte comprising mesoporous lithium aluminate nanosheets and PEO/LiClO₄", **Journal of Power Sources**, Vol. 166, pp. 226-232.
18. Johan, M. R., Shy, O. H., Ibrahim, S., Yassin, S. M. M. and Hui, T. Y., 2011, "Effects of Al₂O₃ nanofiller and EC plasticizer on the ionic conductivity enhancement of solid PEO-LiCF₃SO₃ solid polymer electrolyte", **Solid State Ionics**, Vol. 196, pp. 41-47.
19. Sasikala, U., Kumar, P. N., Rao, V. V. R. N. and Sharma, A. K., 2012, "Structural, electrical and parametric studies of a PEO based polymer electrolyte for battery applications", **International Journal of Engineering Science & Advanced Technology**, Vol. 2, pp. 722 - 730.

20. Kim, K. M., Kim, J. C. and Ryu, K. S., 2006, "Characteristics of PVdF-HFP/TiO₂ composite electrolytes prepared by a phase inversion technique using Dimethyl acetamide solvent and water non-solvent", **Macromolecular Materials and Engineering**, Vol. 291, pp. 1495–1502.
21. Raghavana, P., Zhaoa, X., Kima, J.K., Manuela,J., Chauhana, G.S. , Ahna, J.H. and Nahb, C., 2008, "Ionic conductivity and electrochemical properties of nanocomposite polymer electrolytes based on electrospun poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) with nano-sized ceramic fillers", **Electrochimica Acta**, Vol. 54, pp. 228–234.
22. Kim, K. M., Ryu, K. S. , Kang, S.G. ,Chang, S. H. and Chung, I. J., 2001, "The effect of silica addition on the properties of poly((vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene)-based polymer electrolytes", **Macromolecular Chemistry and Physics**, Vol. 202, pp. 866–872.
23. Kim, K.M., Park, N.G., Ryu, K. S. and Chang, S. H., 2002, "Characterization of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) based polymer electrolyte filled with TiO₂ nanoparticles" **Polymer**, Vol. 43, pp. 3951-3957.
24. Nogueira, A. F. , Spinace, M.A.S., Gazotti,W.A., Giroto,E.M. and Paoli, M.A. d., 2001, "Poly(ethylene oxide-co-epichlorohydrin) /NaI: a promising polymer electrolyte for photoelectrochemical cells", **Solid State Ionics**, Vol. 140, pp. 327-335.
25. Lan, Z., Wu, J., Wang, D., Hao, Sancun, Lin, J. and Huang, Y., 2006, "Quasi-solid state dye-sensitized solar cells based on gel polymer electrolyte with poly(acrylonitrile-co-styrene)/NaI+I₂", **Solar Energy**, Vol. 80, pp. 1483–1488.
26. Nogueira, V.C., Longo, C., Nogueira, A. F., Soto-Oviedo, M. A. and De Paoli, M. A., 2006, "Solid-state dye-sensitized solar cell: Improved performance and stability using a plasticized polymer electrolyte", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Vol.181, pp. 226–232.
27. S Stergiopoulos,T., Arabatzis, I. M., Katsaros, G. and Falaras, P., 2002, "Binary polyethylene oxide/titania solid-state redox electrolyte for highly efficient nanocrystalline TiO₂ photoelectrochemical cells", **Nanoletters**, Vol. 2, pp. 1259-1261.
28. Katsaros, G., Stergiopoulos, T., Arabatzis, I.M., Papadokostaki, K.G. and Falaras, P., 2002, "A solvent-free composite polymer/inorganic oxide electrolyte for high efficiency solid-state dye-sensitized solar cells", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Vol. 149, pp. 191–198.
29. Scully, S.R., Lloyd, M.T., Herrera,R., Giannelis, E.P. and Malliaras, G.G., 2004, "Dye-sensitized solar cells employing a highly conductive and mechanically robust nanocomposite gel electrolyte", **Synthetic Metals**, Vol. 144, pp. 291–296.
30. Duangkaew, P., and Wootthikanokkhan, J., 2008, **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 109, pp. 452–458
31. Wootthikanokkhan, J., and Seeponkai, N., 2006, **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 102, pp. 5941–5947.
32. Lacroix-Desmazes, P., Tonnar, J. and Boutevin, B., 2007, "Reverse Iodine transfer polymerization (RITP) in emulsion", **Macromolecular Symposia**, Vol. 248, pp. 150-157.
33. Jia, C., Liu, J. and Yan, C., 2010, "A significantly improved membrane for vanadium redox flow battery", **Journal of Power Sources**, Vol. 195, pp. 4380–4383.

34. Skyllas-Kazacos, M., Milne, N.A. and Kazacos, G.C., 2008, "Membrane properties and behaviour in the generation 2 vanadium bromide redox flow batteries", **Materials Forum**, Vol. 32, pp. 72-77.
35. Fang, J., Xu, H. and We, X., 2012, "Performance of vanadium redox flow battery with a novel anion exchange membrane", **2012 International Conference on Future Electrical Power and Energy Systems** Vol. 9, pp. 52-55.
36. Xie, L., Huang, X. , Wu, C. and Jiang, P., 2011, "Core-shell structured poly(methyl methacrylate)/BaTiO₃ nanocomposites prepared by in situ atom transfer radical polymerization: a route to high dielectric constant materials with the inherent low loss of the base polymer", **Journal of Materials Chemistry**, Vol. 21, pp. 5897-5906.