

วัสดุเชิงประกอบแกรไฟีนเจือไนโตรเจน/โคบอลต์และแมงกานีสออกไซด์/พอลิพีร์โรลสำหรับการ
ประยุกต์เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด



นายเวสารัช เสมอชีพ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

N-DOPED GRAPHENE/COBALT AND MANGANESE OXIDE/POLYPYRROLE
COMPOSITES FOR SUPERCAPACITOR APPLICATION



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Applied Polymer Science and Textile

Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2017

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

วัสดุเชิงประกอบแกรไฟีนเจือไนโตรเจน/โคบอลต์และ
แมงกานีสออกไซด์/พอลิพีร์โรลสำหรับการประยุกต์เป็นตัว
เก็บประจุยิ่งยวด

โดย

นายเวสาร์ช เสมอชีพ

สาขาวิชา

วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. ประณัฐ โปธิยะราช

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

อาจารย์ ดร. ประสิทธิ์ พัฒนนะวัฒน์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ดวงดาว อัจจงค์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร. ประณัฐ โปธิยะราช)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(อาจารย์ ดร. ประสิทธิ์ พัฒนนะวัฒน์)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. รจนา พรประเสริฐสุข)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ อาษาไฉย บัวศรี)

เวสารัช เสมอชีพ : วัสดุเชิงประกอบแกรฟีนเจือไนโตรเจน/โคบอลต์และแมงกานีสออกไซด์/พอลิไพร์โรลสำหรับการประยุกต์เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด (N-DOPED GRAPHENE/COBALT AND MANGANESE OXIDE/ POLYPYRROLE COMPOSITES FOR SUPERCAPACITOR APPLICATION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. ประณัฐ โปธิยะราช, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: อ. ดร. ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์, 61 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาวัสดุสำหรับใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีประสิทธิภาพสูงจากแกรฟีนเจือไนโตรเจนซึ่งมีกลไกการเก็บประจุแบบสองชั้นร่วมกับพอลิไพร์โรลและโลหะออกไซด์ผสมซึ่งมีกลไกการเก็บประจุแบบซูโดคาแพซิทีฟ โดยเริ่มจากนำแกรฟีนมารีฟลักซ์ร่วมกับเมลามีนในน้ำที่อุณหภูมิ 97 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ทำให้เกิดการเจือไนโตรเจนเข้าไปในโครงสร้างของแกรฟีน การเจือไนโตรเจนเข้าไปในแกรฟีนนี้ได้รับการยืนยันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี จากนั้นสังเคราะห์พอลิไพร์โรลลงบนพื้นผิวของแกรฟีนเจือไนโตรเจนโดยใช้แอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟตภายใต้คลื่นความถี่สูง เพื่อให้เกิดชั้นของพอลิไพร์โรลที่ปกคลุมพื้นผิวของแกรฟีนเจือไนโตรเจนได้อย่างสม่ำเสมอและทั่วถึง เมื่อนำแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่เคลือบด้วยพอลิไพร์โรลที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอไปทดสอบด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จพบว่าให้ค่าการเก็บประจุจำเพาะที่ดีโดยมีค่าสูงถึง 150.63 F/g ที่กระแสไฟฟ้า 1 A/g ส่วนโลหะออกไซด์ผสมเตรียมจากโพแทสเซียมเปอร์แมงกานีส (KMnO₄) และโคบอลต์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Co(NO₃)₂·6H₂O) ใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C 4 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนโดยโมลที่เท่ากัน เพื่อเปลี่ยนธาตุทั้งสองให้กลายเป็นเป็นอนุภาคของโลหะออกไซด์ผสม โลหะออกไซด์ผสมที่ได้ (MnCo₂O₄) มีสัญญาณวิทยาที่ดีและเกิดกลไกการเก็บประจุแบบซูโดคาปาซิเตอร์ได้ดีกว่าแมงกานีสออกไซด์หรือโคบอลต์ออกไซด์ที่ใช้วิธีเดียวกันในการสังเคราะห์ และเมื่อนำแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่เคลือบด้วยพอลิไพร์โรลมาผสมกับโลหะออกไซด์ผสม พบว่าที่อัตราส่วนร้อยละ 60 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุด โดยให้ค่าการเก็บประจุสูงถึง 217.5 F/g ที่กระแสไฟฟ้า 1 A/g ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าวัสดุที่พัฒนาขึ้นนี้สามารถนำไปประยุกต์เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีประสิทธิภาพสูงได้

ภาควิชา	วัสดุศาสตร์	ลายมือชื่อนิสิต
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก
		ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม
ปีการศึกษา	2560	

5972061323 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEYWORDS: NITROGEN- DOPED GRAPHENE / POLYPYRROLE / METAL OXIDE / SUPERCAPACITOR

WESARACH SAMOECHIP: N- DOPED GRAPHENE/ COBALT AND MANGANESE OXIDE/POLYPYRROLE COMPOSITES FOR SUPERCAPACITOR APPLICATION. ADVISOR: ASSOC. PROF. PRANUT POTIYARAJ, Ph.D., CO-ADVISOR: PRASIT PATTANANUWAT, Ph.D., 61 pp.

This research aims at developing materials to be applied as high performance supercapacitors from N- doped graphene, which exploits the double- layer capacitive mechanism together with polypyrrole and mixed metal oxide utilizing the pseudocapacitive mechanism. Initially, graphene was refluxed with melamine in water at 97 °C for 12 hours in order to dope graphene with nitrogen. The product was evidently confirmed as N-doped graphene using the infrared and x- ray photoelectron spectroscopies. The synthesis of polypyrrole on N- doped graphene surfaces using ammonium persulfate under ultrasonication demonstrated the obtained uniform structure through polypyrrole coating on the N-doped graphene. Thus, the uniformly distributed polymer provides an electron storage through pseudo- capacitive mechanism up to 150.63 F/g at 1 A/g using the galvanostatic charge– discharge testing method. Subsequently, the preparation of mixed metal oxide from KMnO_4 and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ using equivalent molar ratio via a hydrothermal technique at 120 °C for 4 hours was carried out in order to change the two metals into mixed metal oxide particles. The mixed metal oxide, MnCo_2O_4 , showed a good morphology and better pseudo- capacitive energy storage mechanism than sole manganese oxide or cobalt oxide which was synthesized by the same method. The polypyrrole coated N- doped graphene was then mixed with the mixed metal oxide. It was found that the supercapacitor electrode with the content of 60 % by weight of manganese- cobalt oxide provides the optimal condition that gives the capacitance up to 217.50 F/g at 1 A/g. The results indicated that the developed materials can be effectively applied as supercapacitors.

Department: Materials Science Student's Signature

Field of Study: Applied Polymer Science Advisor's Signature

and Textile Technology Co-Advisor's Signature

Academic Year: 2017

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เพราะคำแนะนำและความช่วยเหลือจากหลายฝ่าย ทั้งในเรื่องคำแนะนำด้านวิชาการ ทุนสนับสนุนการศึกษาและวิจัย สารเคมี อุปกรณ์ เครื่องมือและสถานที่ รวมไปถึงความร่วมมืออื่น ๆ ดังนี้

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โปธิยะราช และอาจารย์ ดร.ประสิทธิ์ พัฒนะนิววัฒน์ ที่ได้ให้คำปรึกษาและแนะแนวทางในการทำวิจัย รวมถึงการจัดหาสารเคมีและวัสดุ อุปกรณ์ที่จำเป็นสำหรับการวิจัย อีกทั้งยังให้ความช่วยเหลือในการตรวจทาน และแก้ไขให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ถูกต้องสมบูรณ์มาโดยตลอด และยังคงขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ดวงดาว อางองค์, รองศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข และรองศาสตราจารย์ อาชาไนย บัวศรี ที่ได้สละเวลาอันมีค่าในการเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์และให้คำแนะนำในการเขียนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบพระคุณนายอภิวัฒน์ พงศ์วิสุทธิรักษ์ รวมถึงเพื่อนนักศึกษาในกลุ่มวิจัยและในหลักสูตรวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการทำวิจัย ทั้งในเรื่องการจัดหาสารเคมีที่ใช้ วิธีการทดลอง และใช้งานเครื่องมือทดสอบ วิธีการเขียนวิทยานิพนธ์และเรื่องอื่น ๆ ที่ส่งผลให้วิทยานิพนธ์นี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณทุนอุดหนุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาจากบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เพื่อเฉลิมฉลองวโรกาสที่พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวภูมิพลอดุลยเดช ทรงเจริญพระชนมายุครบ 72 พรรษา ที่ได้มอบทุนการศึกษาและค่าใช้จ่ายในการศึกษาระดับมหาบัณฑิต

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดาและบุคคลในครอบครัวทุกท่านที่ได้ให้การสนับสนุนและให้กำลังใจในการศึกษาระดับมหาบัณฑิต งานวิจัยและการเขียนวิทยานิพนธ์ ประกอบการศึกษาได้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
สารบัญตาราง.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 มูลเหตุจูงใจ และที่มาของโครงการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ และขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
บทที่ 2 วารสารปริทัศน์.....	3
2.1 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด.....	3
2.1.1 ลักษณะทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวด.....	3
2.1.2 ประเภทและกลไกในการเก็บพลังงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวด.....	3
2.1.3 การศึกษาและการพัฒนาเกี่ยวกับตัวเก็บประจุยิ่งยวด.....	4
2.2 แกรไฟต์และอนุพันธ์ของแกรไฟต์.....	8
2.2.1 แกรไฟต์ (graphite).....	8
2.2.2 แกรไฟต์ออกไซด์ (graphite oxide).....	8
2.2.3 แกรฟีนออกไซด์ (graphene oxide).....	9
2.2.4 แกรฟีน (graphene).....	10
2.2.5 แนวคิดในการพัฒนาแกรฟีนเพื่อใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด.....	12
2.3 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า.....	13

2.3.1 สมบัติของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า.....	13
2.3.2 พอลิพีร์โรล.....	14
2.3.3 แนวคิดในการพัฒนาพอลิพีร์โรลเพื่อใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด.....	16
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	18
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	18
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย	19
3.3 วิธีการทดลอง	20
3.3.1 การเตรียมแกรฟีนออกไซด์.....	20
3.3.2 การเตรียมแกรฟีนเจือไนโตรเจน.....	20
3.3.3 การสังเคราะห์พอลิพีร์โรลด้วยกระบวนการ <i>in situ</i> polymerization.....	20
3.3.4 การสังเคราะห์โลหะออกไซด์ผสม.....	21
3.3.5 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบที่มีโลหะออกไซด์ผสมและแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่มีพอลิพีร์โรลเป็นองค์ประกอบ.....	21
3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์และศึกษาสมบัติ.....	22
3.4.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในสารตัวอย่าง	22
3.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของสารตัวอย่าง	22
3.4.3 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา	23
3.4.4 การวิเคราะห์การทำพันธะระหว่างธาตุในสารตัวอย่าง	23
3.4.5 การวิเคราะห์ความสามารถในการเก็บประจุ	23
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	25
4.1 การทดสอบสมบัติของแกรฟีนออกไซด์และแกรฟีนเจือไนโตรเจน	25
4.2 การทดสอบสมบัติของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิพีร์โรล	30
4.3 การทดสอบสมบัติของโลหะออกไซด์ผสมของแมงกานีสและโคบอลต์	39

4.4 การทดสอบสมบัติการเก็บประจุของแกรไฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิพีร์โรล/โลหะออกไซด์ ผสม 48	
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ	54
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	54
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	55
รายการอ้างอิง	56
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	61



สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 2.1 แผนภูมิแสดงประเภทของตัวเก็บประจุยิ่งยวด	4
รูปที่ 2.2 XRD ดิฟแฟรกโทแกรมของ uncalcined precursor ($\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผา (Co_3O_4)	5
รูปที่ 2.3 ภาพระดับจุลภาคของ ($\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) ด้วยเทคนิค FE-SEM ที่ (a) กำลังขยายต่ำ (b) กำลังขยายสูง	5
รูปที่ 2.4 กราฟ CV ของ Co_3O_4 ที่อัตราการสแกนต่าง ๆ.....	6
รูปที่ 2.5 (a) กราฟ GCD ของแมงกานีสบนแกรไฟิน (b) แมงกานีสที่เจือด้วยซีเรียมและ (c) กราฟ GCD ของแมงกานีสบนแกรไฟิน (d) แมงกานีสที่เจือด้วยซีเรียมบนแกรไฟินที่กระแสไฟฟ้าต่าง ๆ	7
รูปที่ 2.6 ลักษณะและโครงสร้างเคมีของแกรไฟต์.....	8
รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของแกรไฟต์ออกไซด์.....	9
รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีที่เปลี่ยนแปลงไปจากการสังเคราะห์แกรไฟินออกไซด์จากแกรไฟต์	9
รูปที่ 2.9 ผลของการเติมฟิลเลอร์ที่เพิ่มขึ้นต่อสมบัติเชิงกลของ Plasticized films	10
รูปที่ 2.10 โครงสร้างของแกรไฟิน.....	11
รูปที่ 2.11 (a) CV และ (c) GCD curve ของแกรไฟินและแกรไฟินผสมพอลิอะนิลีนที่ผ่านการเผาด้วยอุณหภูมิ 800 °C.....	12
รูปที่ 2.12 (a) XPS spectrum (b) N1s ของแกรไฟินเจือไนโตรเจน	13
รูปที่ 2.13 โครงสร้างของ (a) พอลิอะเซทิลีน (b) พอลิอะนิลีน (c) พอลิไฮโอฟิน	14
รูปที่ 2.14 โครงสร้างทางเคมีของพีร์โรล.....	14
รูปที่ 2.15 ปฏิกิริยาการเตรียมพีร์โรลจากฟูแรนและแอมโมเนีย	14
รูปที่ 2.16 (a) ปฏิกิริยาออกซิเดชันของพีร์โรล (b) พีร์โรลแคทไอออนเรดิคัล (c) กลไกการเกิดปฏิกิริยาของพีร์โรลแคทไอออนเรดิคัล.....	15
รูปที่ 2.17 สเปกตรัม FT-IR ของโคบอลต์ออกไซด์ที่มีพอลิพีร์โรล.....	17
รูปที่ 2.18 (a) กราฟ CV และ (b) GCD ของโคบอลต์ออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์/พอลิพีร์โรล ...	17
รูปที่ 4.1 สเปกตรัม FT-IR ของแกรไฟต์ แกรไฟินออกไซด์ และแกรไฟินเจือไนโตรเจน	26

รูปที่ 4.2 สเปกตรัม XPS ของแกรฟีนออกไซด์ (a) สำรวมโดยรวม (b) ช่วง N1s.....	27
รูปที่ 4.3 XRD ดิฟแฟรกโทแกรมของแกรฟีนออกไซด์และแกรฟีนเจือไนโตรเจน.....	28
รูปที่ 4.4 สันฐานวิทยาระดับจุลภาคของ (a) แกรฟไฟต์ (b) แกรฟีนออกไซด์ (c) แกรฟีนเจือไนโตรเจน.....	29
รูปที่ 4.5 สเปกตรัม FT-IR ของแกรฟีนเจือไนโตรเจนและแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์พอลิพีร์โรลต่างกัน.....	31
รูปที่ 4.6 สันฐานวิทยาระดับจุลภาคของแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์พอลิพีร์โรล (a) 10 นาที (b) 20 นาที และ (c) 30 นาที.....	32
รูปที่ 4.7 กราฟ CV ของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิพีร์โรลที่ใช้เวลาการสังเคราะห์ต่างกัน (อัตราการใช้ศักย์ไฟฟ้า 10 mV/s).....	33
รูปที่ 4.8 กราฟ CV ของ (a) แกรฟีนเจือไนโตรเจนและแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์พอลิพีร์โรล (b) 10 นาที (c) 20 นาที (d) 30 นาที ที่อัตราการใช้ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน.....	34
รูปที่ 4.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุจำเพาะของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิพีร์โรล (F/g) ที่อัตราการใช้ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี.....	35
รูปที่ 4.10 กราฟ GCD ของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิพีร์โรลที่ใช้เวลาการสังเคราะห์ต่างกัน (กระแสไฟฟ้า 1 A/g).....	36
รูปที่ 4.11 กราฟ GCD (a) แกรฟีนเจือไนโตรเจนและแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์พอลิพีร์โรล (b) 10 นาที (c) 20 นาที (d) 30 นาที ที่กระแสไฟฟ้าต่างกัน.....	37
รูปที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุจำเพาะของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิพีร์โรล (F/g) ที่กระแสไฟฟ้าต่างกัน โดยเทคนิคควาโนสแททิกชาร์จ-ดิสชาร์จ.....	38
รูปที่ 4.13 ภาพระดับจุลภาคของ (a, b) แมงกานีสออกไซด์ (c, d) โคบอลต์ออกไซด์ (e, f) แมงกานีสและโคบอลต์ออกไซด์ที่สกัดส่วนโมลสารตั้งต้นที่เท่ากัน.....	40
รูปที่ 4.14 XRD ดิฟแฟรกโทแกรมของแมงกานีสออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ และโลหะออกไซด์ผสมระหว่างแมงกานีสและโคบอลต์.....	41
รูปที่ 4.15 กราฟ CV ของโลหะออกไซด์ผสมที่ใช้แมงกานีสและโคบอลต์เป็นสารตั้งต้น ที่สกัดส่วนโมลต่างกัน (อัตราการใช้ศักย์ไฟฟ้า 10 mV/s).....	42

รูปที่ 4.16 กราฟ CV ของโลหะออกไซด์ผสมที่ใช้แมงกานีสและโคบอลต์เป็นสารตั้งต้นที่สัดส่วน โมล (a) 0/100 (b) 25/75 (c) 50/50 (d) 75/25 (e) 100/0 ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน.....	43
รูปที่ 4.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุจำเพาะของโลหะออกไซด์ผสม (F/g) ที่ อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	44
รูปที่ 4.18 กราฟ GCD ของโลหะออกไซด์ผสมที่ใช้แมงกานีสและโคบอลต์เป็นสารตั้งต้น ที่ สัดส่วนโมลต่างกัน (กระแสไฟฟ้า 1 A/g).....	45
รูปที่ 4.19 กราฟ GCD ของโลหะออกไซด์ผสมที่ใช้แมงกานีสและโคบอลต์เป็นสารตั้งต้นที่สัดส่วน โมล	46
รูปที่ 4.20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุจำเพาะของโลหะออกไซด์ผสม (F/g) ที่ กระแสไฟฟ้าต่างกัน โดยเทคนิคควาโนสแนททิกชาร์จ-ดิสชาร์จ	47
รูปที่ 4.21 กราฟ CV ของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่มีการผสมโลหะออกไซด์ที่สัดส่วน โดยน้ำหนักต่างกัน (อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้า 10 mV/s).....	48
รูปที่ 4.22 กราฟ CV ของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่มีการผสมโลหะออกไซด์ (a) ร้อย ละ 20 (b) ร้อยละ 40 (c) ร้อยละ 60 (d) ร้อยละ 80 โดยน้ำหนัก ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้า ต่างกัน.....	49
รูปที่ 4.23 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุจำเพาะของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิ ไพร์โรลที่มีการผสมโลหะออกไซด์ (F/g) ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน โดยเทคนิคไซคลิกโ ลแทมเมตรี.....	50
รูปที่ 4.24 กราฟ GCD ของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่มีการผสมโลหะออกไซด์ที่สัดส่วน โดยน้ำหนักต่างกัน (กระแสไฟฟ้า 1 A/g)	51
รูปที่ 4.25 กราฟ GCD ของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่มีการผสมโลหะออกไซด์ (a) ร้อย ละ 20 (b) ร้อยละ 40 (c) ร้อยละ 60 (d) ร้อยละ 80 โดยน้ำหนัก ที่กระแสไฟฟ้าต่างกัน.....	52
รูปที่ 4.26 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุจำเพาะของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิ ไพร์โรลที่มีการผสมโลหะออกไซด์ (F/g) ที่กระแสไฟฟ้าต่างกัน โดยเทคนิคควาโนสแนททิกชาร์จ- ดิสชาร์จ.....	53

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนและไนโตรเจนใน PLA ที่มีการเติม GO และ GNP [15].....	10
ตารางที่ 3.1 ปริมาณ KMnO_4 และ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ใช้ในการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ผสม	21
ตารางที่ 3.2 ปริมาณโลหะออกไซด์ผสมและแกรฟีนเจือไนโตรเจน-พอลิพีร์โรลที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติการเก็บประจุ	22
ตารางที่ 4.1 ค่าการเก็บประจุจำเพาะของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิพีร์โรล (F/g) โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี	34
ตารางที่ 4.2 ค่าการเก็บประจุจำเพาะของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิพีร์โรล (F/g) โดยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ	37
ตารางที่ 4.3 ค่าการเก็บประจุจำเพาะของโลหะออกไซด์ผสม (F/g) โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี	44
ตารางที่ 4.4 ค่าการเก็บประจุจำเพาะของโลหะออกไซด์ผสม (F/g) โดยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ	47
ตารางที่ 4.5 ค่าการเก็บประจุจำเพาะของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิพีร์โรลที่มีการผสมโลหะออกไซด์ (F/g) โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี	50
ตารางที่ 4.6 ค่าการเก็บประจุจำเพาะของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิพีร์โรลที่มีการผสมโลหะออกไซด์ (F/g) โดยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ	52

บทที่ 1

บทนำ

1.1 มูลเหตุจูงใจ และที่มาของโครงการวิจัย

พลังงานถือได้ว่าเป็นปัจจัยสำคัญต่อสิ่งมีชีวิตบนโลก โดยทั่วไปสิ่งมีชีวิตได้รับพลังงานความร้อนจากดวงอาทิตย์ในการให้ความอบอุ่นต่อร่างกาย เพื่อช่วยสร้างภาวะที่เหมาะสมต่อการดำรงชีวิต เมื่อมนุษย์เริ่มมีวิวัฒนาการมากขึ้นจนเกิดการประดิษฐ์สิ่งของต่าง ๆ เพื่อใช้ในการอำนวยความสะดวกในชีวิตประจำวัน ทั้งในด้านการดำรงชีพ ด้านความปลอดภัย และเพื่อช่วยให้มีชีวิตความเป็นอยู่ที่ดีขึ้น พลังงานก็เป็นสิ่งหนึ่งที่ถูกนำมาใช้เพื่อตอบสนองต่อความต้องการดังกล่าวของมนุษย์ เช่น เครื่องปรับอากาศ เตาให้ความร้อนสำหรับประกอบอาหาร อุปกรณ์ส่องสว่าง เป็นต้น

การพัฒนาเศรษฐกิจเชิงอุตสาหกรรมที่มีมาอย่างต่อเนื่อง แหล่งพลังงานในรูปแบบต่าง ๆ จึงถือเป็นทรัพยากรที่มีคุณค่าอย่างมาก แต่ด้วยเพราะพลังงานนั้นมีอยู่อย่างจำกัด การพัฒนาประสิทธิภาพในการใช้งานให้ได้ดียิ่งขึ้นจึงเป็นสิ่งที่จำเป็น [1] ตัวอย่างเช่น การพัฒนารถยนต์ให้ประหยัดน้ำมันมากขึ้น หรือการปรับปรุงหลอดไฟส่องสว่าง เป็นรุ่นประหยัดพลังงาน นอกจากนั้นการพัฒนาความสามารถในการเก็บพลังงานของวัสดุที่ใช้ในการกักเก็บพลังงาน เพื่อให้สามารถยืดระยะเวลาในการใช้งานอุปกรณ์ต่าง ๆ ได้ยาวนานขึ้นและมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น [2]

ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitors) เป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่สามารถเก็บพลังงานไฟฟ้าไว้และปลดปล่อยพลังงานดังกล่าวออกมาตามเวลาที่ต้องการ วัสดุเก็บพลังงานชนิดนี้มีจุดเด่นคือสามารถให้พลังงานปริมาณมากในเวลาที่ยกจำกัดได้ [3] จึงเหมาะแก่การนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงานสำหรับอุปกรณ์หลากหลายชนิดที่ต้องการพลังงานไฟฟ้าในปริมาณมากแค่บางเวลา เช่น โทรศัพท์มือถือ กล้องถ่ายรูป รวมไปถึงรถยนต์ที่ขับเคลื่อนด้วยพลังงานไฟฟ้า จึงทำให้นักวิจัยเริ่มมีความสนใจที่จะพัฒนาตัวเก็บประจุยิ่งยวดให้ตอบสนองต่อความต้องการของอุปกรณ์ต่าง ๆ ได้ โดยในปัจจุบันมีวัสดุหลายชนิดที่สามารถนำมาใช้งานเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้ เช่น โลหะออกไซด์ พอลิเมอร์นำไฟฟ้าต่าง ๆ รวมถึงวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งคือ สารประกอบในกลุ่มที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก

จากจุดเด่นของวัสดุดังกล่าว จึงเป็นแนวคิดสำคัญสำหรับงานวิจัยนี้ คือความต้องการในการพัฒนาความสามารถของวัสดุที่นำมาใช้งานเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยเริ่มจากการปรับปรุงโครงสร้างของแกรฟีนที่เป็นโครงสร้างของระดับนาโนของธาตุคาร์บอน ด้วยการเติมธาตุไนโตรเจนที่มีขนาดอะตอมใกล้เคียงกับคาร์บอนเข้าไป โดยคาดว่าไนโตรเจนที่เติมเข้าไปจะทำให้ชั้นของแกรฟีนมีความสามารถในการนำมาทำเป็นวัสดุเชิงประกอบร่วมกับแมงกานีสออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ และ

พอลิเมอร์นำไฟฟ้า ที่มีสมบัติในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ อันจะส่งผลร่วมกันในเพิ่มขีดความสามารถในการเก็บประจุให้สูงขึ้นได้

1.2 วัตถุประสงค์ และขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาปริมาณสารและภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบของแกรฟีนเจือไนโตรเจน ที่มีการเติมโลหะออกไซด์และพอลิพีร์โรลด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal technique)
2. ประเมินความเหมาะสมและประสิทธิภาพของวัสดุที่เตรียมขึ้นเพื่อใช้งานเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดโดยพิจารณาจากสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ใช้เมลามีนเป็นสารให้ธาตุไนโตรเจนกับแกรฟีนออกไซด์ด้วยเทคนิครีฟลักซ์ (reflux technique) ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย
2. โลหะออกไซด์ที่ใช้ในการศึกษาสังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้นที่มีโคบอลต์หรือแมงกานีสเป็นองค์ประกอบ
3. ใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry) และกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (galvanostatic charge-discharge) ในการประเมินสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบแกรฟีน เพื่อใช้งานเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด

บทที่ 2 วารสารปริทัศน์

2.1 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด

2.1.1 ลักษณะทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวด

ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitor) เป็นอุปกรณ์ชนิดหนึ่งที่มีความสามารถในการเก็บพลังงานไฟฟ้าไว้กับตัว และสามารถปลดปล่อยพลังงานออกมาได้ นิยามคำว่า “ตัวเก็บประจุ” (capacitor) นั้น มาจากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดหนึ่งซึ่งทำหน้าที่ในการเก็บประจุไฟฟ้า และปล่อยประจุไฟฟ้าให้กับวงจรไฟฟ้าได้ [4] โดยทั่วไปตัวเก็บประจุก่อสร้างจากวัสดุเซรามิกที่เป็นฉนวนไฟฟ้า ในลักษณะแผ่นวัสดุประกบกันโดยมีพื้นที่ว่างอยู่ตรงกลาง เพื่อให้แต่ละด้านทำหน้าที่เป็นพื้นที่ในการเก็บประจุไฟฟ้า ในขณะที่ตัวเก็บประจุยิ่งยวดนั้นเป็นวัสดุที่ผลิตขึ้นเพื่อเก็บพลังงานไฟฟ้าเช่นเดียวกันกับตัวเก็บประจุ แต่มีสมบัติที่เหนือกว่าคือ สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้รวดเร็ว สามารถให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (power density) ได้สูง กล่าวคือ สามารถปลดปล่อยพลังงานในปริมาณมากออกมาให้กับระบบได้ในเวลาสั้น ๆ อีกทั้งยังมีเสถียรภาพที่ดี แม้ว่าจะใช้งานในจำนวนรอบที่สูง [5] จากสมบัติดังกล่าว จึงทำให้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เพราะสามารถนำไปตอบโจทย์การใช้งานในปัจจุบันได้อย่างหลากหลาย เช่น เป็นตัวเก็บพลังงานสำหรับรถยนต์ขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้า โทรศัพท์มือถือ กล้องถ่ายรูป [6, 7] เป็นต้น

2.1.2 ประเภทและกลไกในการเก็บพลังงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวด

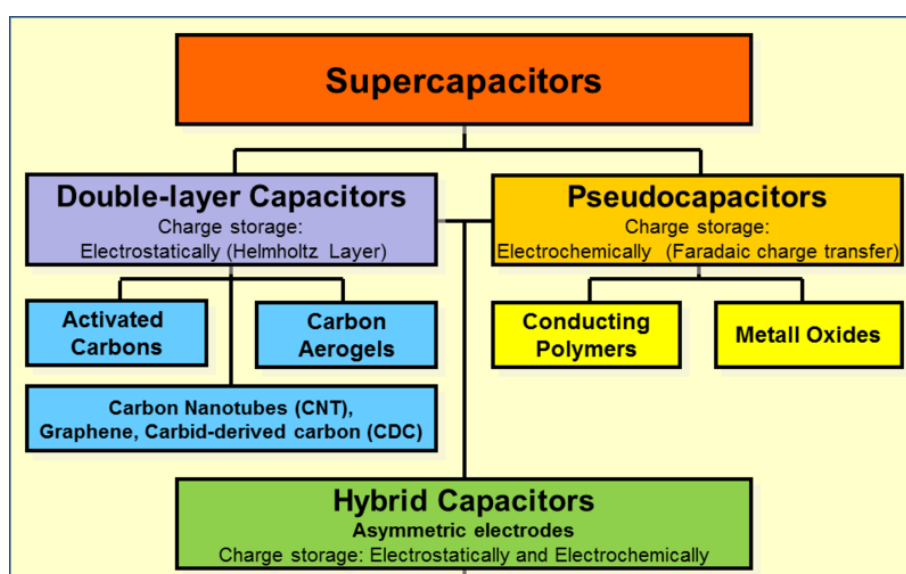
ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีการศึกษากันอยู่ในปัจจุบัน ผลิตจากวัสดุที่หลากหลายประเภท ซึ่งสามารถนำมาแบ่งเป็นประเภทตามกลไกการเก็บพลังงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้เป็น 2 ประเภท [3, 4] ดังนี้

1. ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบ 2 ชั้น (electrical double-layer capacitor: EDLC) เป็นการเก็บประจุโดยใช้กลไกแบบไฟฟ้าสถิต (electrostatic) ในการเก็บประจุไฟฟ้าจากอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ที่ถูกดูดซับ (adsorption) และคายซับ (desorption) กับขั้วอิเล็กโทรด (electrode) โดยกลไกในลักษณะนี้เกิดได้ดีเมื่อวัสดุที่เป็นขั้วอิเล็กโทรดมีพื้นที่ผิวสูง มีรูพรุนสูง และตัววัสดุเองสามารถนำไฟฟ้าในผ่านตัววัสดุนั้น ๆ ได้ดี วัสดุที่เป็นกลุ่มคาร์บอนที่มีรูพรุนสูง เช่น แอกติเวตคาร์บอน (activated carbon) คาร์บอนนาโนทิวป์ (carbon nanotube) รวมถึงแกรไฟิน จึงได้รับความนิยมสูง ในการนำมาใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ใช้กลไกการเก็บประจุลักษณะนี้

2. ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบซูโดคาแพซิเตอร์ (pseudocapacitors) เป็นกลไกในการเก็บพลังงานไฟฟ้าด้วยการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีกับตัววัสดุที่ใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด ซึ่งตัวเก็บประจุ

ประเภทนี้จะมีประสิทธิภาพดีหรือไม่ ขึ้นกับความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน โดยวัสดุที่สามารถเกิดการเก็บประจุแบบนี้มี 2 กลุ่มคือ กลุ่มโลหะออกไซด์ ที่ทำมาจากโลหะทรานสิชันที่สามารถให้ค่าสถานะออกซิเดชันได้หลากหลาย และกลุ่มพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์กลับไปมาได้ระหว่างการอัดและคายประจุ [7, 8]

นอกจากตัวเก็บประจุทั้ง 2 ประเภทที่ได้กล่าวมา ปัจจุบันเริ่มมีการนำตัวเก็บประจุทั้ง 2 ประเภทมาใช้ร่วมกัน เพื่อเสริมประสิทธิภาพการเก็บประจุให้ดียิ่งขึ้นผ่านกลไกการเก็บประจุทั้งสองประเภท ซึ่งตัวเก็บประจุแต่ละประเภทสามารถแบ่งแยกย่อยได้ตามรูปที่ 2.1

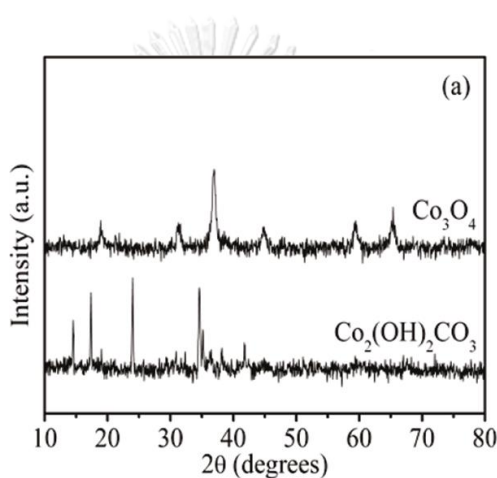


รูปที่ 2.1 แผนภูมิแสดงประเภทของตัวเก็บประจุยิ่งยวด [9]

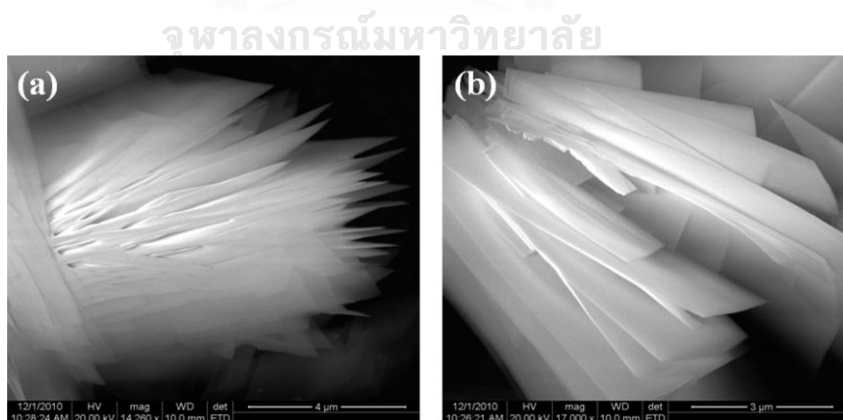
2.1.3 การศึกษาและการพัฒนาเกี่ยวกับตัวเก็บประจุยิ่งยวด

ในการพัฒนากลุ่มวัสดุที่สามารถเก็บพลังงานได้นั้น หากเป็นวัสดุที่อาศัยหลักการเกิดด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์ สารประกอบในกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่มาจากโลหะในกลุ่มทรานสิชันเป็นสารหนึ่งที่ต้องนำมาศึกษาด้วย เนื่องจากโลหะทรานสิชัน เมื่ออยู่ในรูปไอออนมีสถานะออกซิเดชัน หรือเลขออกซิเดชันได้หลายค่า ซึ่งการเปลี่ยนสถานะดังกล่าว ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งทำให้เกิดการให้หรือรับอิเล็กตรอน จึงสามารถนำความสามารถดังกล่าวมาใช้เป็นวัสดุเก็บพลังงานได้ โดยในงานวิจัยของ Meher และคณะ [10] ได้ศึกษาถึงความสามารถของโคบอลต์ในรูปของ Co_3O_4 ในการใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดด้วยการใช้ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Triton X-100 และยูเรียเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัล ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าเมื่อนำตัวอย่างไปศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction: XRD) ตัวอย่างที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยความร้อนปรากฏฟีกของ $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ขึ้น และเมื่อนำตะกอนที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 300°C ในอากาศ พบว่า

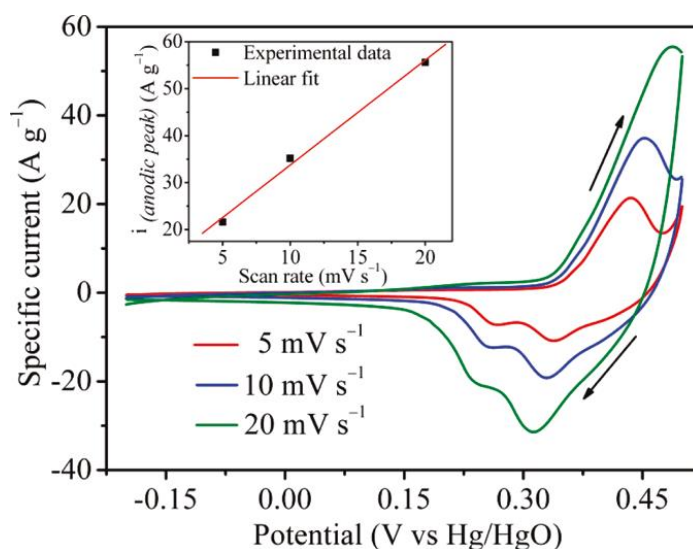
ของแข็งที่ได้มีพฤติกรรมการเลี้ยวเบนที่ต่างไปจากเดิม คือปรากฏฟีกของ Co_3O_4 ดังแสดงในรูปที่ 2.2 โดยวิธีการสังเคราะห์นี้ ตัวอย่างที่ได้มีลักษณะเป็นแผ่นแบนเรียงกันเป็นชั้น (ultralayer) ซึ่งการเกิดเป็นชั้นในระดับนาโนส่งผลต่อพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมี ดังที่ปรากฏเป็นภาพถ่ายจากเทคนิค FE-SEM ในรูปที่ 2.3 และจากการศึกษาผ่านเทคนิคไซคลิก โวลแทมเมทรี (CV) ตามรูปที่ 2.4 ซึ่งเป็นการให้ความต่างศักย์ตั้งแต่ -0.2 ถึง 0.5 V (vs Hg/HgO) พบว่าปรากฏฟีกของการเกิดออกซิเดชันที่บริเวณตั้งแต่ 0.4 V และรีดักชันตั้งแต่ 0.3 V การปรากฏทั้งสองฟีกนี้ เป็นข้อมูลที่สามารถยืนยันให้เห็นได้ว่า โคบอลต์ ซึ่งเป็นธาตุในกลุ่มทรานซิชัน สามารถเกิดการรีดออกซิได้ที่การให้ไฟฟ้าบริเวณศักย์ไฟฟ้าดังกล่าว และสามารถนำไปประยุกต์กับการใช้งานเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้



รูปที่ 2.2 XRD ดิฟแฟร็กโทแกรมของ uncalcined precursor ($\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผา (Co_3O_4) [10]

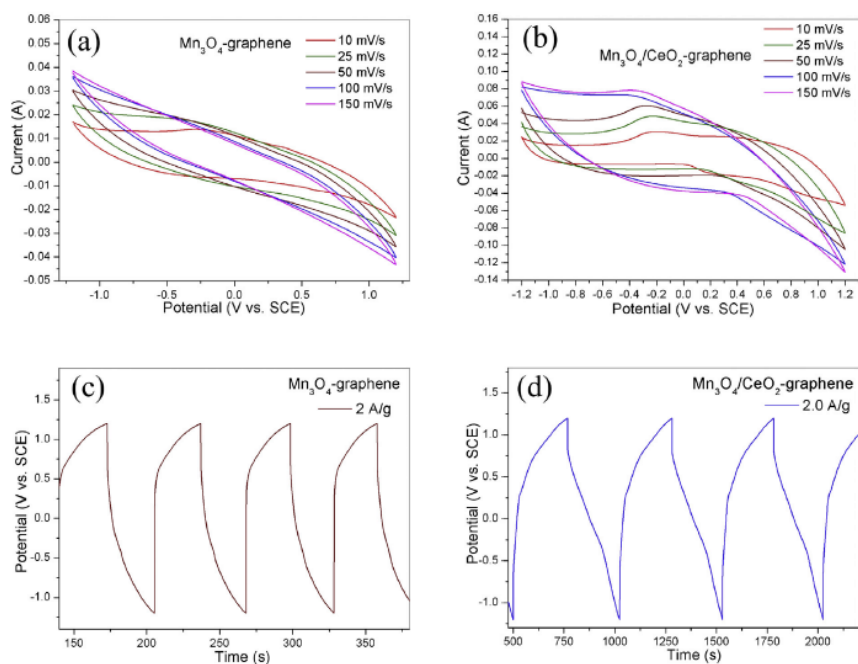


รูปที่ 2.3 ภาพระดับจุลภาคของ $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ด้วยเทคนิค FE-SEM ที่ (a) กำลังขยายต่ำ (b) กำลังขยายสูง [10]



รูปที่ 2.4 กราฟ CV ของ Co_3O_4 ที่อัตราการสแกนต่าง ๆ [10]

นอกจากนี้ยังพบว่าในการใช้โลหะทรานสิชันแต่ละชนิดมีค่าการเก็บประจุที่จำกัด เพราะความสามารถดังกล่าวถือเป็นสมบัติเฉพาะตัวของโลหะแต่ละชนิดภายใต้สภาวะของอิเล็กโทรไลต์ที่ต่าง ๆ กัน นักวิจัยจึงเริ่มมีการหาวิธีใหม่ ๆ เพื่อเพิ่มขีดความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ อันส่งผลต่อค่าการเก็บประจุจำเพาะ (specific capacitance) วิธีการหนึ่งที่มีความสนใจคือ การใช้โลหะทรานสิชันหลายชนิดในรูปของออกไซด์มาเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด เพื่อให้ตัววัสดุมีสถานะออกซิเดชันได้มากขึ้น ดังเช่นการศึกษาของ Liu และคณะ [11] ที่ได้สังเคราะห์ระบบโลหะออกไซด์ผสมระหว่างแมงกานีสและซีเรียม ด้วยการใส่ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ KMnO_4 ผสมกันในอัตราส่วน 1:7 ต่อโมลในสารละลายแกรไฟินด้วยการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัลในออตโตเคลฟสแตนเลส ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้เป็นของแข็งตกตะกอนลงมา เมื่อนำไปทดสอบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ด้วยเทคนิค CV และกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (GCD) ในสารละลายเกลือโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) ความเข้มข้น 1 molar ดังแสดงในรูปที่ 2.5 พบว่าการเติมธาตุซีเรียมลงไป ทำให้เวลาในการปล่อยประจุไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 2 A/g และเมื่อนำเวลาในการปล่อยประจุไฟฟ้าไปคำนวณหาค่าการเก็บประจุจำเพาะ พบว่า $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ -graphene ให้ค่าการเก็บประจุจำเพาะสูงถึง 209.2 F/g ซึ่งมากกว่าถึง 7.5 เท่า เมื่อเทียบกับแมงกานีสเมื่อไม่ได้มีการเจือด้วยซีเรียม (27.5 F/g)



รูปที่ 2.5 (a) กราฟ GCD ของแมงกานีสบนแกรฟีน (b) แมงกานีสที่เจือด้วยซีเรียม และ (c) กราฟ GCD ของแมงกานีสบนแกรฟีน (d) แมงกานีสที่เจือด้วยซีเรียมบนแกรฟีนที่ กระแสไฟฟ้าต่าง ๆ [11]

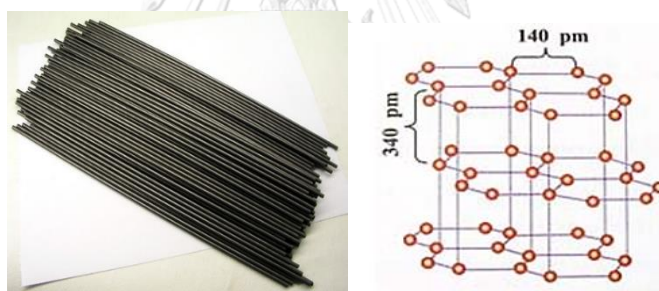
จากตัวอย่างดังกล่าว จะเห็นได้ว่าโลหะออกไซด์หลายชนิดสามารถมีพฤติกรรมในการเก็บประจุได้จากการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ทำให้สามารถเกิดการเก็บประจุแบบซูโดคาแพซิเตอร์ได้ ทำให้การศึกษาความสามารถในการเก็บประจุจากวัสดุดังกล่าว มีความน่าสนใจ และมีจุดให้สามารถพัฒนาต่อยอดได้ต่อไป ในส่วนวัสดุอื่น ๆ ที่สามารถนำมาใช้งานเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้ ดังจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

2.2 แกรไฟต์และอนุพันธ์ของแกรไฟต์

2.2.1 แกรไฟต์ (graphite)

แกรไฟต์ เป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่เกิดจากการทำพันธะโคเวเลนต์ มีโครงสร้างที่แตกต่างจากเพชร ซึ่งเป็นวัสดุที่เกิดจากการทำพันธะของคาร์บอนเหมือนกัน กล่าวคือแกรไฟต์เป็นคาร์บอน 6 อะตอมเรียงต่อกันเป็นรูปร่างวง 6 เหลี่ยมต่อเนื่องกันในระนาบเดียวกัน อะตอมในชั้นเดียวกันยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยว แต่แต่ละชั้นอยู่ห่างกันประมาณ 340 pm ยึดกันด้วยแรงอ่อน ๆ การจัดเรียงอะตอมเป็นโครงสร้างผลึกนี้ [12] ส่งผลให้คาร์บอนอะตอมเกิดการยึดกันไว้นาน ทำให้แกรไฟต์มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูง [13]

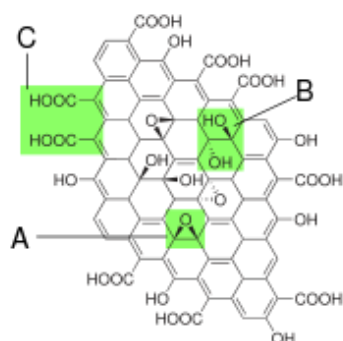
คาร์บอนอะตอมในโครงสร้างผลึกของแกรไฟต์ประกอบด้วย 4 เวเลนซ์อิเล็กตรอน ดังแสดงในรูปที่ 2.6 โดยในแต่ละอะตอมจะมีการสร้างพันธะกับคาร์บอน 3 อะตอมที่อยู่ใกล้เคียงกัน จึงมี 1 อิเล็กตรอนอิสระที่สามารถเคลื่อนที่ไปทั่วภายในชั้น ด้วยเหตุนี้แกรไฟต์จึงสามารถนำไฟฟ้าได้ดีเฉพาะภายในชั้นเดียวกัน แต่เนื่องจากระยะห่างของคาร์บอนอะตอมระหว่างชั้น ยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ แกรไฟต์จึงสามารถเลื่อนไถลไปตามชั้นได้ง่าย ทำให้มีสมบัติในการหล่อลื่นที่ดี [13]



รูปที่ 2.6 ลักษณะและโครงสร้างเคมีของแกรไฟต์

2.2.2 แกรไฟต์ออกไซด์ (graphite oxide)

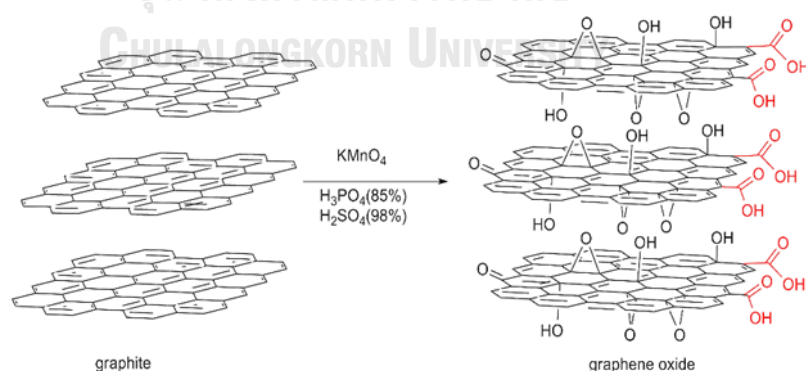
เป็นวัสดุที่เกิดจากการนำสารออกซิแดนต์ (oxidizing agent) มาใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) แกรไฟต์ เพื่อให้ได้เป็นแกรไฟต์ออกไซด์ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น ออกไซด์ ไฮดรอกซิล คาร์บอกซิลิก และคาร์บอนิลจะเข้าไปเกาะบนระนาบพื้นผิวในแต่ละชั้นของแกรไฟต์ [12] ดังรูปที่ 2.7 ทำให้ระยะระหว่างชั้นของแกรไฟต์กว้างขึ้นและมีแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างชั้นที่ลดลง



รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของแกรไฟต์ออกไซด์ [14]

2.2.3 แกรฟีนออกไซด์ (graphene oxide)

เมื่อแกรไฟต์ออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแรงกระทำระดับหนึ่ง เช่น การใช้คลื่นความถี่สูง (sonication) แกรไฟต์ออกไซด์จะเกิดการหลุดลอกออกของแต่ละระนาบเป็น “แกรฟีนออกไซด์” (graphene oxide) ซึ่งโครงสร้างทางเคมีที่เปลี่ยนแปลงไปจากแกรไฟต์มาเป็นแกรฟีนออกไซด์ [15] ได้แสดงในรูปที่ 2.8 แกรฟีนออกไซด์มีสมบัติในการเข้ากับน้ำได้ดี สามารถนำไฟฟ้าได้เล็กน้อย เนื่องจากมีโครงสร้างคอนจูเกต (conjugate) และสามารถทำปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ด้วยสารรีดิวซ์ (reducing agent) เช่น ไฮดราซีนไฮเดรต หรือกรดแอสคอร์บิก ได้เป็น “รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์” (reduced graphene oxide) หรือ “แกรฟีน” ซึ่งสามารถรองและกระจายตัวได้ดีบนวัสดุรองรับ ใช้เป็นฟิล์มบางนำไฟฟ้า เช่น กระดาษนำไฟฟ้า (conducting graphene paper) [16]



รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีที่เปลี่ยนแปลงไปจากการสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์จากแกรไฟต์ [17]

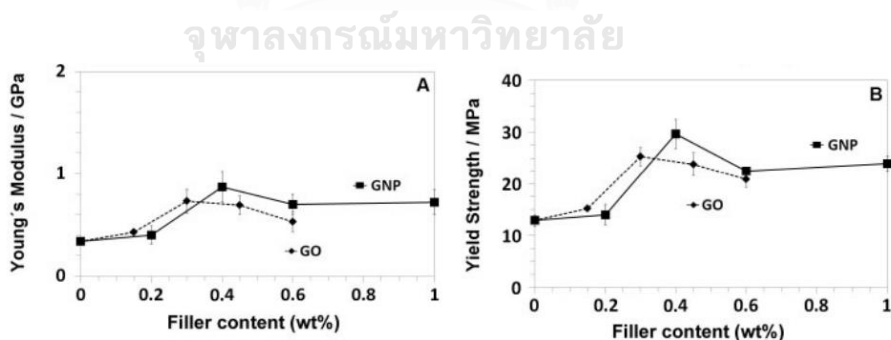
แกรฟีนออกไซด์เริ่มได้รับความนิยมในการนำมาศึกษา เพื่อใช้เป็นสารเติมแต่งในพอลิเมอร์ ด้วยลักษณะที่มีหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้ว มีพื้นที่ผิวที่สูง และเป็นระนาบระดับนาโน ตัวอย่างเช่น การขัดขวาง การเคลื่อนที่ของแก๊สในเนื้อพอลิเมอร์ด้วยแกรฟีนออกไซด์ในพอลิแลกติกแอซิด (PLA) ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนและไนโตรเจนมีแนวโน้มลดลงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนและไนโตรเจนใน PLA ที่มีการเติม GO และ GNP [15]

Sample	O_2 ($\times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)		N_2 ($\times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)	
	Permeability	Standard deviation ($n = 3$)	Permeability	Standard deviation ($n = 3$)
PLA	3.76	0.1980	1.10	0.1334
GO 0.2 wt%	1.34	0.0212	0.271	– ^a
GO 0.4 wt%	1.23	0.0141	0.306	– ^a
GO 0.6 wt%	1.49	0.0033	0.502	– ^a
GNP 0.2 wt%	1.34	0.0265	0.270	– ^a
GNP 0.4 wt%	1.20	0.1556	0.250	– ^a
GNP 0.6 wt%	1.30	0.0555	0.237	0.1533

^a Standard deviation not computed since only a single measurement was performed.

แกรฟีนออกไซด์มีหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนเป็นจำนวนมาก ซึ่งหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ก็ช่วยลดเสถียรภาพความร้อนลง บางครั้งก็ช่วยให้เกิดแรงกระทำและการเข้ากันได้ดีกับพอลิเมอร์ กรณีเช่น Wang กับคณะ [15] ได้ปรับปรุง Young's modulus ของไคโตซานได้เพิ่ม 51% และ Tensile strength เพิ่ม 91% โดยการใช้แกรฟีนออกไซด์เพียงร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ดังแสดงในรูปที่ 2.9

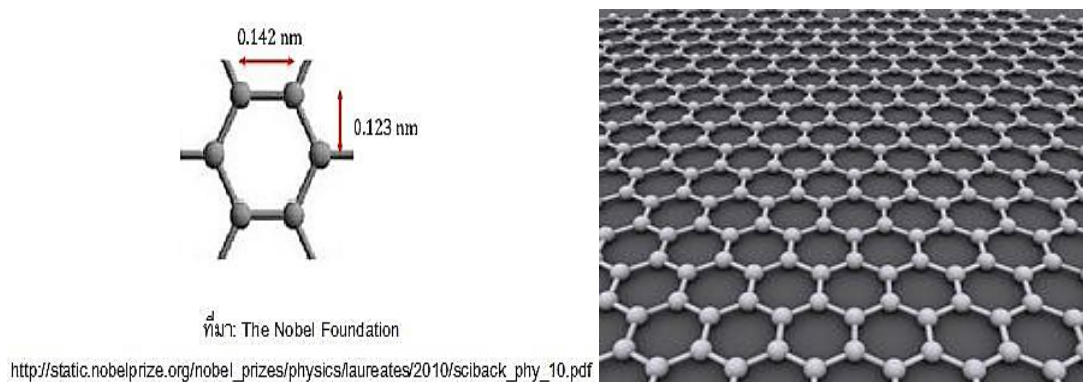


รูปที่ 2.9 ผลของการเติมฟิลเลอร์ที่เพิ่มขึ้นต่อสมบัติเชิงกลของ Plasticized films [15]

2.2.4 แกรฟีน (graphene)

วัสดุที่มีโครงสร้างที่เกิดจากการจัดเรียงกันของคาร์บอนอะตอมแบบวงหกเหลี่ยม (hexagonal configuration) ในแนวระนาบ 2 มิติ (two dimension) หลาย ๆ วงต่อกันเป็นโครงผลึกร่างตาข่ายเกิดเป็นแผ่นแกรฟีนขนาดนาโน ไม่มีการเรียงต่อกันเป็นชั้นเหมือนแกรไฟต์ [12, 18]

ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ซึ่งแกรฟีนนั้นเป็นหน่วยพื้นฐานที่สำคัญของทั้งแกรไฟต์ (graphite) หลอดคาร์บอนนาโน (carbon nanotube) และบัคกี้บอล (bucky ball)



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของแกรฟีน [19]

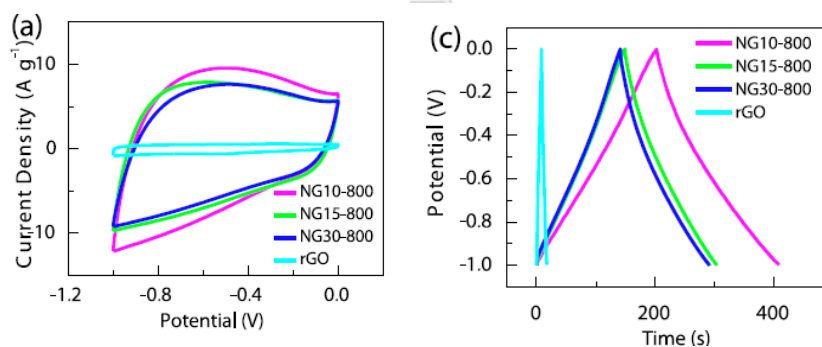
การเกิดพันธะในระดับชั้นพลังงานแบบ sp^2 ของคาร์บอนอะตอมที่เกิดพันธะกันเป็นบริเวณกว้างทั่วทั้งแผ่นของแกรฟีน เมื่อเปรียบเทียบกับหลอดคาร์บอนนาโนแบบผนังเดี่ยว (single wall carbon nanotube) แล้ว แกรฟีนมีการเกิดพันธะในระดับชั้นพลังงานแบบ sp^2 มากกว่าหลอดคาร์บอนนาโนแบบผนังเดี่ยวอย่างชัดเจน ดังนั้นแกรฟีนจึงถูกนำมาประยุกต์ใช้กับงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์หลากหลายด้าน เช่น ทรานซิสเตอร์ อุปกรณ์บันทึกความจำ เซลล์แสงอาทิตย์ เซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้า และอุปกรณ์สะสมพลังงาน เป็นต้น โดยการนำแกรฟีนมาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์สะสมพลังงานนั้นได้รับความสนใจอย่างมากจากนักวิจัย ด้วยคุณสมบัติของแกรฟีนที่มีข้อดีหลายประการทั้งค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงเป็น 60 เท่าเมื่อเทียบกับหลอดคาร์บอนนาโน ความสามารถในการเคลื่อนตัวของอิเล็กตรอน (electron mobility) ที่สูงกว่าสารกึ่งตัวนำอย่างซิลิกอน และความสามารถในการเก็บประจุได้อย่างรวดเร็ว [8, 18] เป็นต้น ปัจจุบันแกรฟีนจึงถูกใช้เป็นส่วนประกอบหนึ่งของแบตเตอรี่ โดยเฉพาะในการใช้งานเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดกันอย่างกว้างขวาง

ปัจจุบันได้มีการนำแกรฟีนมาผสมกับพอลิเมอร์เพื่อเพิ่มคุณสมบัติในหลายด้าน โดยเฉพาะในด้านทางกล และการเพิ่มความสามารถทางด้าน การนำไฟฟ้า โดยพบว่า การนำแกรฟีนมาผสมกับพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าอย่าง พอลิอะนิลีน (polyaniline) พอลิไพร์โรล (polypyrrole) และพอลิเอทิลีนไดออกซีไทโอเฟน (polyethylenedioxythiophene) ซึ่งมีคุณสมบัติเด่นในเรื่องการนำไฟฟ้า ความยืดหยุ่น น้ำหนักเบา การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้อย่างรวดเร็วเพื่อรับส่งอิเล็กตรอน (redox switching) อีกทั้งยังมีความเสถียรได้ที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นการเตรียมวัสดุผสมระหว่างแกรฟีนและพอลิเมอร์นำไฟฟ้า สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการใช้งาน พัฒนาอุปกรณ์สะสมพลังงานที่มีความบาง

น้ำหนักเบา และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเนื่องจากสามารถลดการใช้งานของสารอันตรายที่มีในแบตเตอรี่ทั่วไปได้ [6]

2.2.5 แนวคิดในการพัฒนาแกรฟีนเพื่อใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด

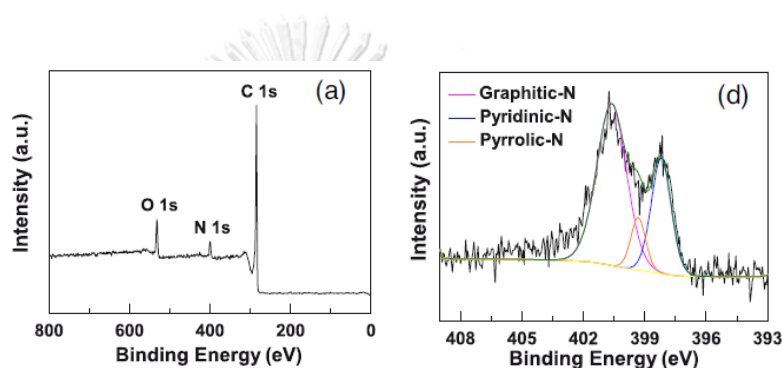
แกรฟีนเป็นวัสดุที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้ โดยการเก็บประจุของแกรฟีนนั้น มีกลไกในรูปแบบตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบ 2 ชั้น หรือ electrical double-layer capacitor: EDLC ที่อาศัยการเก็บประจุจากไอออนของอิเล็กโทรไลต์ที่ผิวของตัวอิเล็กโทรด ดังที่กล่าวไปในหัวข้อ 2.1.2 จึงกล่าวได้ว่า การพัฒนาให้แกรฟีนมีความสามารถในการเก็บประจุได้ดียิ่งขึ้น ต้องทำให้แกรฟีนมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น มีรูพรุนสูงขึ้น มีการกระจายตัวของแต่ละระนาบดี และต้องทำให้มีการนำไฟฟ้าดีขึ้น กลยุทธ์หนึ่งที่ได้รับค่านิยมคือ การเจือ (dope) ธาตุบางชนิดลงไปในโครงสร้างของแกรฟีน เช่น ไนโตรเจน [6, 20] หรือโบรอน [21] ซึ่งในงานของ W.D. Wang [22] และคณะเป็นตัวอย่างของการเจือธาตุไนโตรเจนลงไปโครงสร้างได้เป็นอย่างดี โดยใช้การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนให้เกาะอยู่บนโครงสร้างของแกรฟีน และนำสารที่ได้ไปเผา (pyrolysis) ที่อุณหภูมิ 800 °C เพื่อใช้เป็นแหล่งให้ไนโตรเจนสำหรับแกรฟีน และเมื่อพิจารณาการเก็บประจุของตัวแกรฟีน พบว่ามีค่าการเก็บประจุมากขึ้นอย่างชัดเจน ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 (a) CV และ (c) GCD curve ของแกรฟีนและแกรฟีนผสมพอลิอะนิลีนที่ผ่านการเผาด้วยอุณหภูมิ 800 °C [22]

การใช้พอลิอะนิลีนเป็นสารตั้งต้นในการให้ธาตุไนโตรเจนสำหรับแกรฟีนผ่านการเผา ทำให้เกิดพฤติกรรมเก็บประจุที่ดียิ่งขึ้น จากพื้นที่ของกราฟ CV และสังเกตเวลาในการปลดปล่อยประจุของกราฟ GCD พบว่า เวลาในการปลดปล่อยประจุไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อนำเวลาที่สามารถปลดปล่อยประจุได้มาคำนวณหาค่าการเก็บประจุจำเพาะเมื่อให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 1 A/g พบว่าค่าดังกล่าวเพิ่มขึ้นจาก 8.5 F/g สูงขึ้นถึง 206 F/g เมื่อมีการใช้แกรฟีนร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

ในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนแบบ *in situ* polymerization ประสิทธิภาพในการเก็บประจุที่เพิ่มขึ้นนั้นสามารถอธิบายผ่านเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) ดังแสดงในรูปที่ 2.12 ที่ได้ศึกษาพลังงานพันธะระหว่างธาตุในตัวอย่างแกรฟีนที่เจือด้วยไนโตรเจน มีสัญญาณของพลังงานพันธะระหว่างคาร์บอนและไนโตรเจนที่ตำแหน่ง N1s ขึ้นมา ซึ่งเป็นหลักฐานยืนยันได้ว่าการเติมธาตุไนโตรเจนเข้าไปในโครงสร้างของแกรฟีน และเมื่อนำสัญญาณฟิตดังกล่าว มาดีคอนโวลูชัน (deconvolute) พบว่าเกิดพันธะระหว่างคาร์บอนและไนโตรเจน 3 แบบคือ Graphitic-N, Pyridinic-N และ Pyrrolic-N จึงกล่าวได้ว่าพันธะที่เกิดขึ้นทำให้พฤติกรรมการเก็บประจุแบบ EDLC สามารถเกิดได้ดีขึ้น



รูปที่ 2.12 (a) XPS spectrum (b) N1s ของแกรฟีนเจือไนโตรเจน [22]

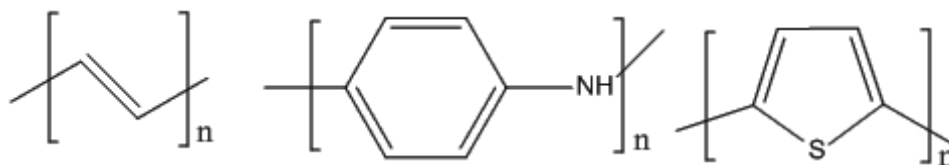
วิธีการเติมธาตุอื่น (heteroatom) ลงไปบนแกรฟีน ถือเป็นวิธีในการเพิ่มประสิทธิภาพการเก็บประจุไฟฟ้าของแกรฟีนในการเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้อย่างมีประสิทธิภาพ มีความน่าสนใจแก่การนำไปพัฒนาต่อยอดต่อไป

CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.3 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า

2.3.1 สมบัติของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า

พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (conductive polymer) เป็นพอลิเมอร์ที่มีองค์ประกอบเป็นคาร์บอนที่ต่อเรียงกันเป็นสายโซ่โมเลกุลยาวที่ต่อกันด้วยพันธะคอนจูเกต (π -conjugated bond) ทำให้มีสมบัติพิเศษคือสามารถนำไฟฟ้าได้ ต่างจากพอลิเมอร์ทั่วไปที่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า เช่น พอลิอะเซทิลีน พอลิอะนิลีน และพอลิไพโรล [23-25] ซึ่งมีโครงสร้างเคมี ดังแสดงในรูปที่ 2.13 เป็นต้น พอลิเมอร์ที่มีพันธะคอนจูเกตได้เริ่มได้รับความสนใจจากการทดลองของ Letheby ที่ได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของอะนิลีนบนแพลตินั่มอิเล็กโทรดที่อยู่ในกรดซัลฟูริกเจือจาง จนได้เป็นพอลิอะนิลีน ในปี ค.ศ. 1862 [26] และได้นำพอลิเมอร์ดังกล่าวมาศึกษาในฐานะที่เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถนำไฟฟ้าได้จากการปรับปรุงสมบัติของพอลิอะเซทิลีนโดยใช้ตัวรีดิวซ์หรือตัวออกซิไดซ์ [23]

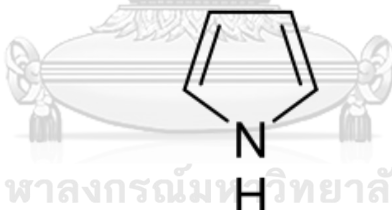


รูปที่ 2.13 โครงสร้างของ (a) พอลิอะเซทิลีน (b) พอลิอะนิลีน (c) พอลิไทโอฟีน [23]

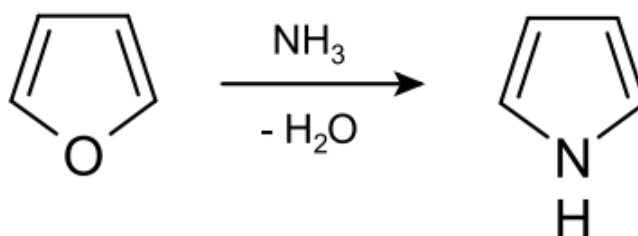
พอลิเมอร์นำไฟฟ้าสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลายรูปแบบ โดยอาศัยสมบัติความสามารถในการนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปตามสภาวะแวดล้อม เช่น ตัวรับรู้ (sensor) ตัวเก็บประจุยิ่งยวด อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ตัวปลดปล่อยยา [23, 24]

2.3.2 พอลิไพร์โรล

พอลิไพร์โรล (polypyrrole) เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่สามารถนำไฟฟ้าได้ สังเคราะห์ได้จากไพร์โรล ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างทางเคมีเป็นวง 5 เหลี่ยม โดยมีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ ดังแสดงในรูปที่ 2.14 สารดังกล่าวมีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสีจนถึงสีอ่อน [27] โดยทั่วไปในอุตสาหกรรมใช้วิธีการสังเคราะห์ผ่านการใช้ฟูแรน (furan) และแอมโมเนีย (ammonia) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด เช่น Al_2O_3 ดังแสดงในรูปที่ 2.15



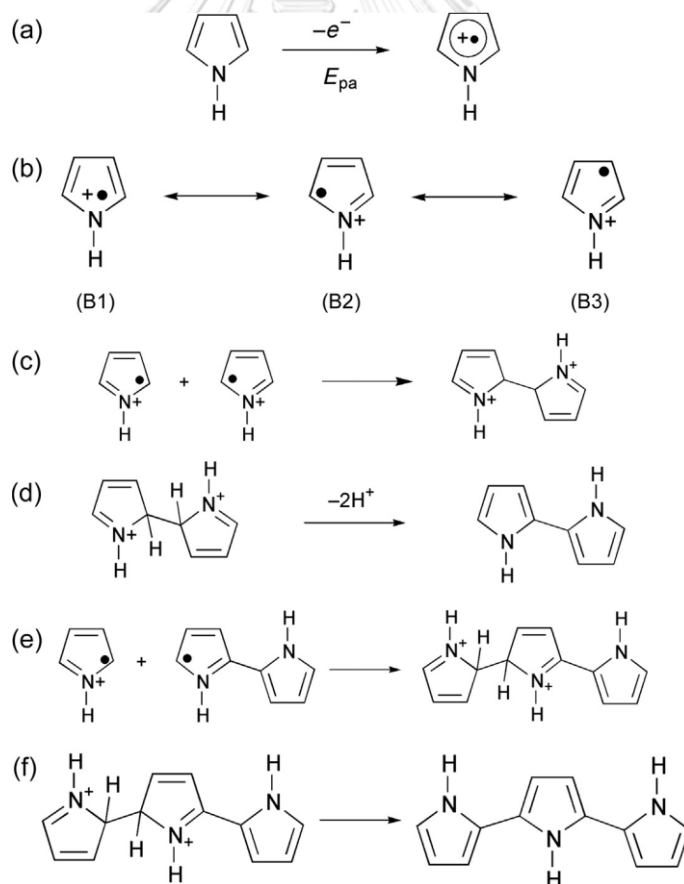
รูปที่ 2.14 โครงสร้างทางเคมีของไพร์โรล [28]



รูปที่ 2.15 ปฏิกิริยาการเตรียมไพร์โรลจากฟูแรนและแอมโมเนีย [28]

พรีโรลสามารถสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์ได้หลายรูปแบบ วิธีหนึ่งที่เป็นที่นิยมคือการใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของพรีโรล ที่สามารถอธิบายตามกลไก ดังแสดงในรูปที่ 2.16 [24] โดยเริ่มต้นจากสารออกซิไดซ์ทำให้พรีโรลเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เกิดเป็นแคทไอออนแรดิคัล (cation radical) ที่มีความเสถียร เพราะมีอิเล็กตรอนอิสระสามารถเคลื่อนที่ไปตามคาร์บอนตำแหน่งต่าง ๆ ในวงของพรีโรล ดังแสดงในรูปที่ (b) เกิดปฏิกิริยากันด้วยการรวมกันของแรดิคัล เชื่อมต่อกันเกิดเป็นพรีโรลสายยาวจนกลายเป็นพอลิเมอร์ ดังแสดงในรูปที่ (c-f)

นอกจากพอลิพรีโรลจะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูง และมีเสถียรภาพในสภาวะออกซิไดซ์แล้ว พอลิพรีโรลยังมีสมบัติที่แตกต่างจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้าอื่น ๆ คือ มีความสามารถในการละลายน้ำได้ดี มีต้นทุนในการสังเคราะห์ที่ต่ำ มีสีที่แตกต่างกันตามระดับออกซิเดชัน (degree of oxidation) ตั้งแต่สีเหลือง เปลี่ยนเป็นสีฟ้า และสีดำ ตามลำดับ เมื่อมีระดับออกซิเดชันที่สูงขึ้น พอลิพรีโรลสลายตัวที่อุณหภูมิสูงถึง 150-300 °C ค่าการนำไฟฟ้ามีค่าตั้งแต่ 10 ถึง 1000 S/m ขึ้นกับสภาวะของพอลิเมอร์นั้น ๆ [24]

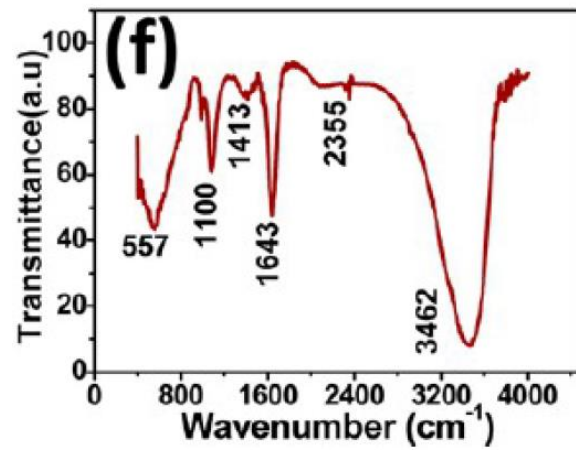


รูปที่ 2.16 (a) ปฏิกิริยาออกซิเดชันของพรีโรล (b) พรีโรลแคทไอออนแรดิคัล

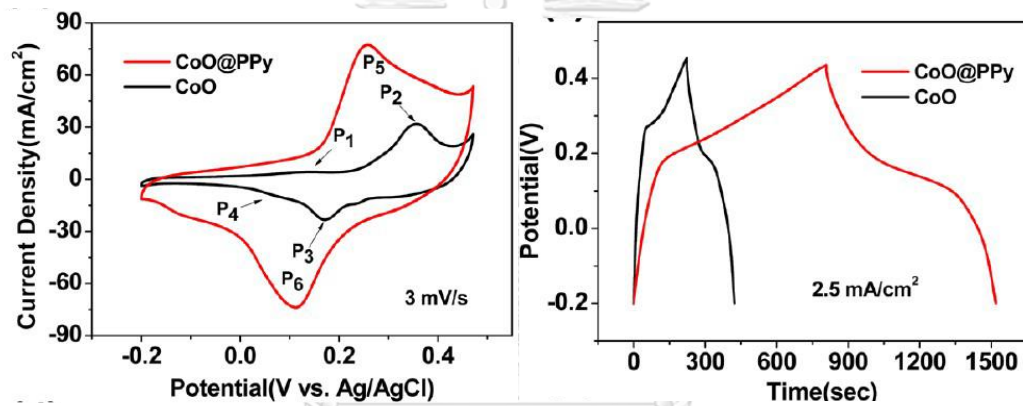
(c) กลไกการเกิดปฏิกิริยาของพรีโรลแคทไอออนแรดิคัล [24]

2.3.3 แนวคิดในการพัฒนาพอลิพีร์โรลเพื่อใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด

พอลิพีร์โรลมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดี เช่นเดียวกับพอลิเมอรรนำไฟฟ้าอื่น ๆ จึงสามารถนำพอลิพีร์โรลมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้ เช่นเดียวกับโลหะออกไซด์ แต่ด้วยวัสดุชนิดนี้มีจุดเด่นคือ สามารถนำไฟฟ้าเข้าไปในเนื้อวัสดุได้ ทำให้ภายในสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกับที่พื้นผิว ต่างจากโลหะออกไซด์ที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ต่ำ ดังเช่นงานวิจัยของ Zhou และคณะ [29] ที่ได้พัฒนาความสามารถในการเก็บประจุของโคบอลต์ออกไซด์โดยการใช้พอลิพีร์โรลที่สังเคราะห์ผ่าน *in situ* polymerization ให้เกาะอยู่บนพื้นผิวของโคบอลต์ออกไซด์ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีสามารถยืนยันได้ว่า พอลิพีร์โรลถูกสังเคราะห์ลงบนผิวโคบอลต์ออกไซด์สำเร็จ เพราะปรากฏพีกที่ตำแหน่ง 1643 cm^{-1} ที่เป็นการสั่นของวงแหวนพีร์โรล และที่ 1100 cm^{-1} ที่เป็นการสั่นและยึดตัวของพันธะ C-N ดังแสดงในรูปที่ 2.17 กราฟ CV จากรูปที่ 2.18 (a) เป็นการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เข้มข้น 3 โมลาร์ เป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยโคบอลต์ออกไซด์ปรากฏพีกการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ 2 คู่ ที่ได้จากการเปลี่ยนสถานะออกซิเดชันของ $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ และ $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ หลังจากที่มีพอลิพีร์โรลเกาะอยู่บนผิวของโคบอลต์ออกไซด์แล้ว กราฟ CV มีขนาดที่ใหญ่ขึ้นอย่างชัดเจน และตำแหน่งของพีกการเกิดรีดอกซ์มีการซ้อนทับกัน เนื่องจากผลของการเกิด doping/dedoping ของพอลิพีร์โรลในสารละลายเบสด้วย ซึ่งจากการทดสอบ GCD พบว่ากราฟ GCD มีค่าเวลาในการปลดปล่อยประจุที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ดังแสดงในรูปที่ 2.18 (b) และเมื่อนำค่าดังกล่าวไปคำนวณหาความสามารถในการเก็บประจุจำเพาะ พบว่าค่าดังกล่าวเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนถึง 4 เท่า (4.43 F/cm^2) เมื่อเทียบกับโคบอลต์ออกไซด์เพียงอย่างเดียว (1.23 F/cm^2) โดยจากค่าดังกล่าว แสดงให้เห็นว่าการใช้พอลิเมอรรนำไฟฟ้าสามารถช่วยทำให้มีการเก็บประจุที่ดีขึ้น และเป็นวิธีที่ดีในการนำไปประยุกต์ใช้ในการพัฒนาวัสดุเพื่อใช้งานเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด



รูปที่ 2.17 สเปกตรัม FT-IR ของโคบอลต์ออกไซด์ที่มีพอลิพีร์โรล [29]



รูปที่ 2.18 (a) กราฟ CV และ (b) GCD ของโคบอลต์ออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์/พอลิพีร์โรล [29]

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. แกรไฟต์ (graphite) ขนาด <20 ไมครอน จาก Aldrich
2. โซเดียมไนเตรต (sodium nitrate; Na_2SO_4) จาก RCI Labscan
3. กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid; H_2SO_4) เข้มข้นร้อยละ 97 จาก RCI Labscan
4. โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (potassium permanganate; KMnO_4) จาก Univar
5. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide; H_2O_2) ความเข้มข้นร้อยละ 30 จาก Chem-supply
6. กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid; HCl) เข้มข้นร้อยละ 37 จาก RCI Labscan
7. น้ำปราศจากไอออน (deionized water; DI water)
8. เมลามีน (melamine; $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) จาก Aldrich
9. กรดแอสคอร์บิก (L-ascorbic acid) จาก Unilab
9. แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (ammonium persulfate; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) จาก Univar
10. ไพร์โรล (pyrrole; $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$) จาก Aldrich
11. โคบอลต์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (cobalt nitrate hexahydrate; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) จาก Univar
12. แอมโมเนีย (ammonia; NH_3) จาก Applichem
13. ยูเรีย (urea; $\text{CO}(\text{NH})_2$) จาก Qrec
14. เมทานอล (methanol; CH_3OH) จาก RCI Labscan
15. คาร์บอนแบล็ก (carbon black; Valcan XC 72R)
16. พอลิเททระฟลูออโรเอทิลีน (polytetrafluoroethylene; PTFE) ในน้ำ ความเข้มข้นร้อยละ 60 จาก Aldrich
17. โพแทสเซียมโบรไมด์ (potassium bromide; KBr)
18. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide; NaOH) จาก Univar

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

1. แทนให้ความร้อนพร้อมอุปกรณ์หมุนที่ใช้แท่งแม่เหล็ก (hotplate stirrer)
2. เครื่องสั่นด้วยความถี่สูง (ultrasonic bath)
3. เครื่องปั่นเหวี่ยงแยกตะกอน (centrifugal machine)
4. ชุดให้ความร้อนแบบรีฟลักซ์ (reflux reactor)
5. เครื่องอบแห้งแบบแช่แข็ง (freeze drying machine)
6. Teflon-lined stainless steel autoclave ขนาด 50 mL
7. เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) รุ่น Nicolet 6700 ของบริษัท Thermo Scientific ประเทศเยอรมัน
8. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffractometer, XRD) รุ่น D8 Advance ของบริษัท Bruker ประเทศอังกฤษ
9. เครื่องทดสอบสมบัติเคมีไฟฟ้า Autolab Potentiostat/Galvanostat รุ่น PCSTAT-30 ประเทศสวิสเซอร์แลนด์
10. เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) รุ่น AXIS Ultra DLD ของบริษัท Kratos Analytical Ltd. ประเทศอังกฤษ
11. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) รุ่น SU3500 ของบริษัท Hitachi ประเทศญี่ปุ่น

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมแกรไฟีนออกไซด์

สังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์จากการปรับปรุงวิธีการของแฮมเมอร์ (Modified Hummer's method) [12, 30] ดังนี้ นำแกรไฟต์ 3 g และ NaNO_3 1.5 g ผสมลงในกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ในปริมาตร 69 mL ที่อุณหภูมิ 0 °C จากนั้นเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) ส่วนแรกในปริมาณ 9 g เพื่อใช้เป็นตัวออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 20 °C กวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 35 °C เป็นเวลา 7 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตส่วนที่สองในปริมาณ 9 g กวนต่ออย่างต่อเนื่องและควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 50 °C เป็นเวลา 7 ชั่วโมง เมื่อครบระยะเวลาที่กำหนดแล้วจึงนำของผสมที่ทำปฏิกิริยาเติมลงในน้ำแข็ง และเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ตามลงไปจนกระทั่งไม่เกิดฟองแก๊สเกิดขึ้นอีก นำสารที่ได้มาปั่นเหวี่ยง กรอง และล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกเจือจางและน้ำปราศจากไอออนจนได้ pH เป็นกลาง อบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C

นำแกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้มากระจายตัวในน้ำปราศจากไอออน ที่อัตราส่วนแกรไฟต์ออกไซด์ต่อน้ำปราศจากไอออน 2 g/mL แล้วกระจายตัวด้วยคลื่นความถี่สูงเป็นเวลา 3 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง เพื่อให้ขนาดของคาร์บอนแยกออกมาเป็นแกรไฟีนออกไซด์

3.3.2 การเตรียมแกรไฟีนเจือไนโตรเจน

เตรียมแกรไฟีนออกไซด์ที่มีการเจือไนโตรเจนด้วยการนำน้ำปราศจากไอออนที่มีแกรไฟีนละลายอยู่ 100 mL ผสมสารละลายเมลามีนที่มีความเข้มข้น 2 g/mL ในปริมาตรที่เท่ากัน นำสารละลายที่ได้ใส่ขวดก้นกลมในชุดการให้ความร้อนแบบรีฟลักซ์ (reflux reactor) ที่อุณหภูมิ 97 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำสารที่ได้มาปั่นเหวี่ยงและทำให้แห้งด้วยการอบแบบแช่แข็ง (freeze dry) เพื่อนำไปใช้ต่อไป

3.3.3 การสังเคราะห์พอลิพีร์โรลด้วยกระบวนการ *in situ* polymerization

นำแกรไฟีนออกไซด์ 30 mg มากระจายตัวในน้ำที่ปราศจากไอออน 30 mL เป็นเวลา 30 นาที เติมแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (APS) 51.3 mg กวนให้เข้ากัน จากนั้นหยดพีร์โรล 0.031 mL และกรดไฮโดรคลอริกในจำนวนโมลที่เท่ากับพีร์โรลตามลำดับ กวนให้เข้ากันเป็นเวลา 3 นาที นำสารผสมไปสั่นด้วยคลื่นความถี่สูง 5, 10, 20 และ 30 นาที นำตัวอย่างที่ได้ไปปั่นเหวี่ยงและอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 °C เพื่อเปรียบเทียบเวลาที่เหมาะสม ที่ให้ผลด้านการเก็บประจุที่ดีที่สุด

3.3.4 การสังเคราะห์โลหะออกไซด์ผสม

ศึกษาสัดส่วนการผสมสารตั้งต้นที่มีโลหะแมงกานีสและโคบอลต์เป็นองค์ประกอบ โดยนำโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) และ โคบอลต์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ผสมกันในน้ำที่ปราศจากไอออน 40 mL ดังตารางที่ 3.1 ให้ละลาย หยดเมทานอล 2 mL ที่ละลาย ทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง และเติมยูเรีย 145.50 g และแอมโมเนีย 2 mL กวนผสมให้เข้ากัน นำสารที่ได้ใส่ใน Teflon-lined stainless steel autoclave ให้ความร้อนที่ $120\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ตั้งทิ้งไว้ให้เย็น ปั่นหเวียงและอบแห้งที่อุณหภูมิ $60\text{ }^\circ\text{C}$

ตารางที่ 3.1 ปริมาณ KMnO_4 และ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ใช้ในการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ผสม

ชื่อเรียก	สัดส่วนการผสมแมงกานีสต่อโคบอลต์ (ร้อยละโดยโมล)	KMnO_4 (mg)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mg)
MnCo-0/100	0 : 100	0	145.50
MnCo-25/75	25 : 75	19.75	109.13
MnCo-50/50	50 : 50	39.50	72.75
MnCo-75/25	75 : 25	59.25	39.38
MnCo-100/0	100 : 0	79.00	0

3.3.5 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบที่มีโลหะออกไซด์ผสมและแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่มีพอลิพีร์โรลเป็นองค์ประกอบ

ผสมตัวอย่างโลหะออกไซด์ผสมและแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่มีพอลิพีร์โรล ตามสัดส่วนในตารางที่ 3.2 และนำไปผสมกับคาร์บอนแบล็กและพอลิเทตระฟลูออโรเอทีลีน (PTFE) เพื่อขึ้นรูปเป็นขั้ว และนำไปศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเก็บประจุด้วยเทคนิค CV และ GCD

ตารางที่ 3.2 ปริมาณโลหะออกไซด์ผสมและแกรฟีนเจือไนโตรเจน-พอลิไพร์โรลที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติการเก็บประจุ

ชื่อเรียก	ปริมาณโลหะผสมที่ใช้ (ร้อยละ)	แกรฟีนเจือไนโตรเจน- พอลิไพร์โรล (mg)	โลหะออกไซด์ผสม (mg)
NGPPy/MnCo-20	20	2	6
NGPPy/MnCo-40	40	3.2	4.8
NGPPy/MnCo-60	60	4.8	3.2
NGPPy/MnCo-80	80	6	2

3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์และศึกษาสมบัติ

3.4.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในสารตัวอย่าง

ศึกษาและวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของแกรไฟต์ แกรฟีนออกไซด์ และแกรฟีนออกไซด์ที่มีการเจือด้วยไนโตรเจน ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีในช่วงคลื่น $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ขึ้นรูปชิ้นงานตัวอย่างด้วยการผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ในอัตราส่วน 9:1 อัดให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องอัดแรงดันสูง

3.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของสารตัวอย่าง

ศึกษาลักษณะระยะห่างระหว่างระนาบผลึกของแกรไฟต์ แกรฟีนออกไซด์ และแกรฟีนออกไซด์ที่เจือไนโตรเจนด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันตั้งแต่มุม $5-50$ องศา ที่อัตรา 5 องศาต่อวินาที ศึกษาลักษณะของผลึกโลหะออกไซด์และโลหะออกไซด์ที่มุม $10-70$ องศา ที่อัตรา 5 องศาต่อวินาที โดยใช้รังสีเอกซ์จากทองแดง ($\text{CuK}\alpha$) ซึ่งระยะห่างระหว่างระนาบของแกรฟีนสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (1)

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

เมื่อ	d	คือ ค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (nm)
	θ	คือ มุมที่เกิดพีคจากเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (องศา)
	n	คือ จำนวนเต็ม (ในที่นี้เท่ากับ 1)
	λ	คือ ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ที่ให้ (0.154 nm)

3.4.3 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา

ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ในระดับกำลังขยายตั้งแต่ 1,500 ถึง 10,000 เท่า ด้วยการนำสารตัวอย่างที่เป็นผงโรยลงแผ่นกาวคาร์บอนเทป เคลือบด้วยทองเพื่อให้เกิดภาพที่ชัดเจนขึ้น โดยใช้ศักย์ไฟฟ้าในการศึกษาที่ 15 kV

3.4.4 การวิเคราะห์การทำพันธะระหว่างธาตุในสารตัวอย่าง

ศึกษาพลังงานพันธะระหว่างธาตุของแกรไฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจนด้วยเครื่องเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (XPS) โดยนำพลังงานพันธะที่ได้มาแปลผลเป็นพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างธาตุในสารตัวอย่างที่ศึกษา

3.4.5 การวิเคราะห์ความสามารถในการเก็บประจุ

ศึกษาสมบัติในการเก็บประจุของสารตัวอย่างในแต่ละขั้นตอน ด้วยเครื่องทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีแบบ 3 อิเล็กโทรด ใช้สารตัวอย่างเป็น working electrode, แผ่นแพลตินัมเป็น counter electrode และ Ag/AgCl เป็น reference electrode โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นอิเล็กโทรไลต์ เทคนิคไซคลิก โวลแทมเมทรี (CV) ในช่วงความต่างศักย์ที่เหมาะสม ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้า 10 ถึง 100 mV/s และกัลวานอสแตติก ชาร์จ-ดิสชาร์จ (GCD) ที่กระแสไฟฟ้าตั้งแต่ 1 ถึง 5 A/g ในช่วงศักย์ไฟฟ้าเดียวกัน

การเตรียม working electrode จะใช้สารที่ต้องการทดสอบ (active material) ร้อยละ 80 ผสมกับคาร์บอนแบล็ก (Vulcan XC 72R) ร้อยละ 15 และพอลิเทตระฟลูออโรเอทีลีน (PTFE) ร้อยละ 5 บดและคลุกผสมรวมกัน ให้มีลักษณะเป็นของเหลวข้นหนืด ทิ้งไว้ให้น้ำบางส่วนระเหย ปาดบนแผ่นนิกเกิลโพลีมีขนาด 1×2 cm ด้านหนึ่ง อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงก่อนนำมาทดสอบ

การวิเคราะห์หาค่าการเก็บประจุจำเพาะ (specific capacitance) จากกราฟ CV และ GCD สามารถคำนวณได้ตามสมการ (2) และ (3)

$$C_{CV} = \frac{\int I \, dV}{m \cdot \Delta V \cdot v} \quad (2)$$

$$C_{GCD} = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad (3)$$

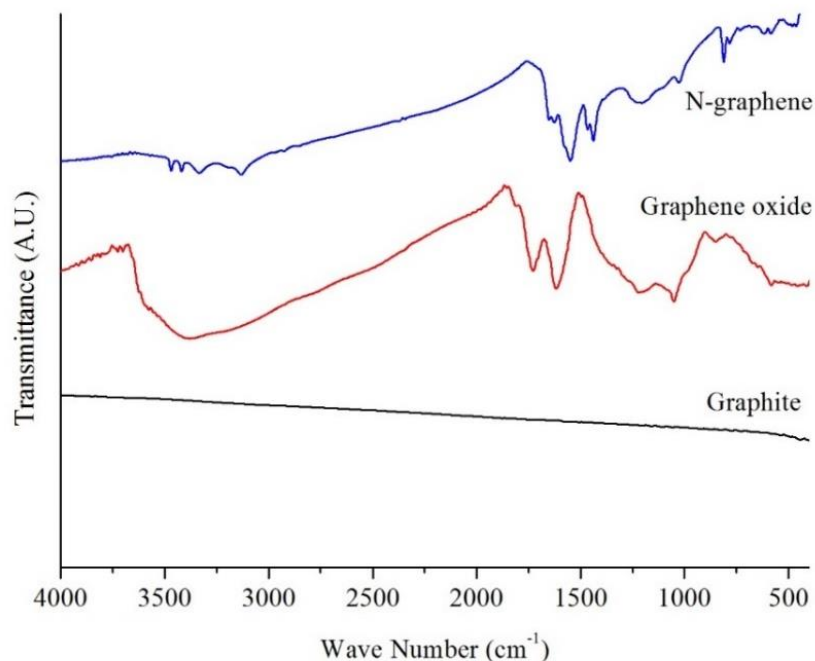
เมื่อ	C_{CV} และ C_{GCD}	คือ ค่าการเก็บประจุจำเพาะจากกราฟ CV และ GCD (F/g)
	$\int I \, dV$	คือ ค่าพื้นที่ (integral area) ของกราฟ CV
	m	คือ มวลของสารตัวอย่างที่ทดสอบ (active material) (g)
	ΔV	คือ ช่วงความต่างศักย์ที่ใช้ในการทดสอบ (V)
	v	คือ อัตราในการสแกนความต่างศักย์ (V/s)
	I	คือ กระแสไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมา (A)
	t	คือ เวลาที่ปลดปล่อยประจุไฟฟ้า (s)

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

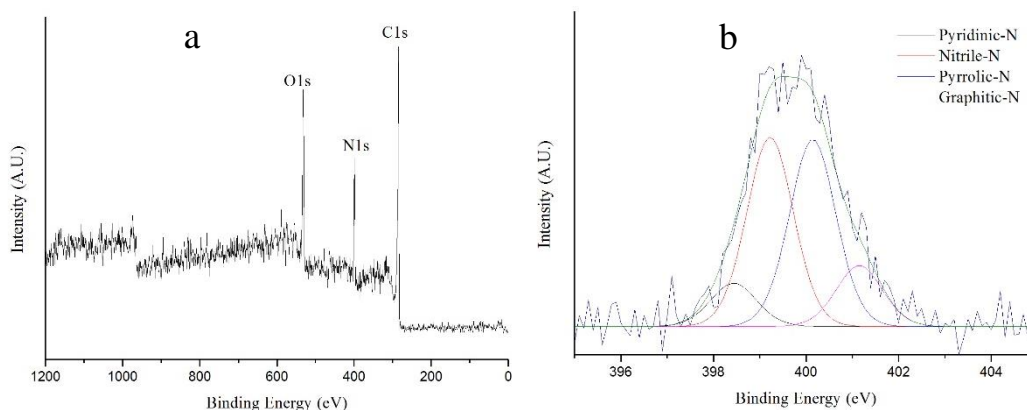
4.1 การทดสอบสมบัติของแกรฟีนออกไซด์และแกรฟีนเจือไนโตรเจน

การตรวจสอบคุณลักษณะโครงสร้างของหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของแกรฟีนออกไซด์ที่ถูกเตรียมโดยการออกซิไดซ์แกรไฟต์ และโครงสร้างทางเคมีของแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่ถูกเตรียมโดยการด้วยการวิธีการรีฟลักซ์แกรไฟต์ออกไซด์ด้วยเมลามีน นั้นถูกวิเคราะห์โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ตั้งแต่เลขคลื่นที่ $4000-400\text{ cm}^{-1}$ จากรูปที่ 4.1 พบว่าในตัวอย่างแกรไฟต์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในตัวอย่างอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากแกรไฟต์มีองค์ประกอบเป็นธาตุคาร์บอนเพียงอย่างเดียว และไม่มีหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้าง ในตัวอย่างแกรฟีนออกไซด์ที่ได้จากการนำแกรไฟต์มาทำปฏิกิริยาด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่เป็นสารออกซิไดซ์ ในกรดซัลฟูริกเข้มข้น พบว่าแกรฟีนออกไซด์ แสดงถึงการเกิดหมู่ฟังก์ชันร่วมระหว่างคาร์บอนและออกซิเจน โดยพบสัญญาณการดูดกลืนที่สำคัญคือ การเกิดพีกที่บริเวณเลขคลื่น >3000 , 1730 และ 1618 cm^{-1} เป็นการยืด (stretching) ของ O-H, C=O และ C=C ตามลำดับ [31] เป็นหลักฐานที่แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างทางเคมีของแกรไฟต์เปลี่ยนไปเป็นแกรฟีนออกไซด์ ในตัวอย่างแกรฟีนออกไซด์ที่ถูกปฏิกิริยาต่อหมู่ฟังก์ชัน (functionalization) ด้วยเมลามีน พบว่าความเข้มของสัญญาณที่แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันลดลงไปอย่างชัดเจน ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแกรฟีนออกไซด์ และการถูกแทนที่ของหมู่ออกซิเจนฟังก์ชันด้วยเมลามีน และมีการปรากฏของสัญญาณค่าการดูดกลืนพลังงานที่บริเวณ $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ และ 1536 , 1439 cm^{-1} ที่เป็นการยืดและงอ (bending) ของหมู่เอมีนปฐมภูมิ (primary amine) แสดงว่าไนโตรเจนสามารถเข้าไปเจือบนแกรฟีน เปลี่ยนจากแกรฟีนออกไซด์ไปเป็นแกรฟีนเจือไนโตรเจนได้สำเร็จ การปรากฏหมู่ฟังก์ชันที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบดังกล่าว [31] จึงเป็นข้อมูลยืนยันให้เห็นได้ว่า เมลามีนเป็นสารเคมีที่มีประสิทธิภาพในการใช้เป็นส่วนให้ไนโตรเจนในการเจือบนโครงสร้างของแกรฟีน



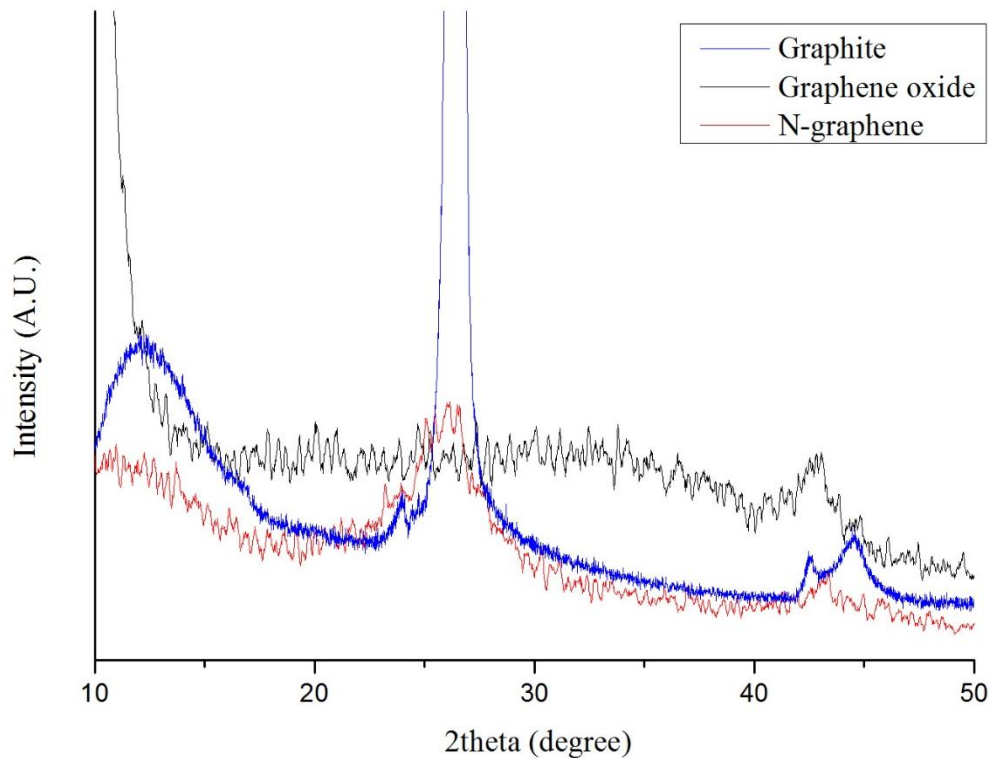
รูปที่ 4.1 สเปกตรัม FT-IR ของแกรไฟต์ แกรฟีนออกไซด์ และแกรฟีนเจือไนโตรเจน

นอกจากนี้เพื่อเป็นการศึกษาพันธะระหว่างคาร์บอนและไนโตรเจนของแกรฟีนเจือไนโตรเจนเพิ่มเติม เทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปีจึงถูกนำมาใช้ในการทดสอบ จากการสำรวจค่าพลังงานพันธะของแกรฟีนเจือไนโตรเจน โดยการสแกนอย่างหยาบในช่วง 0 ถึง 800 eV ได้ผลดังรูปที่ 4.2 (a) ปรากฏพีกของการปลดปล่อยพลังงานพันธะจากการได้รับรังสีเอกซ์ 3 ตำแหน่งที่บริเวณค่าพลังงานพันธะ 283, 396 และ 533 eV สามารถอธิบายได้ว่าเป็นพลังงานพันธะจาก C1s, N1s และ O1s ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าแกรฟีนเจือไนโตรเจนมีธาตุที่เป็นองค์ประกอบอยู่ 3 ธาตุ ได้แก่ คาร์บอน ออกซิเจนและไนโตรเจน จึงเป็นการยืนยันให้เห็นว่า แกรฟีนเจือไนโตรเจนสามารถใช้เมลามีนเป็นสารเจือได้ และพบว่ามีปริมาณธาตุออกซิเจนที่หลงเหลืออยู่เมื่อผ่านกระบวนการรีฟลักซ์ด้วยความร้อน รูป 4.2 (b) เป็นผลมาจากการสแกนอย่างละเอียดในช่วง การเกิดพันธะจากช่วงพลังงานพันธะของ N1s และเมื่อทำการดีคอนโวลูชัน (deconvolution) พบว่าพีกที่ได้จากการทดสอบ มีการซ้อนทับของพลังงานพันธะ 4 ชนิด คือที่พีกบริเวณ 398.4, 399.2, 400.1 และ 401.1 eV ที่สามารถเชื่อมโยงได้ว่าเป็นพลังงานจากพันธะ Pyridinic-N, Nitrile-N, Pyrrolic-N และ Graphitic-N ตามลำดับ [20, 32-34] ทำให้สามารถสรุปได้อย่างชัดเจนถึงการมีอยู่ของอะตอมธาตุไนโตรเจนในโครงสร้างของแกรฟีน



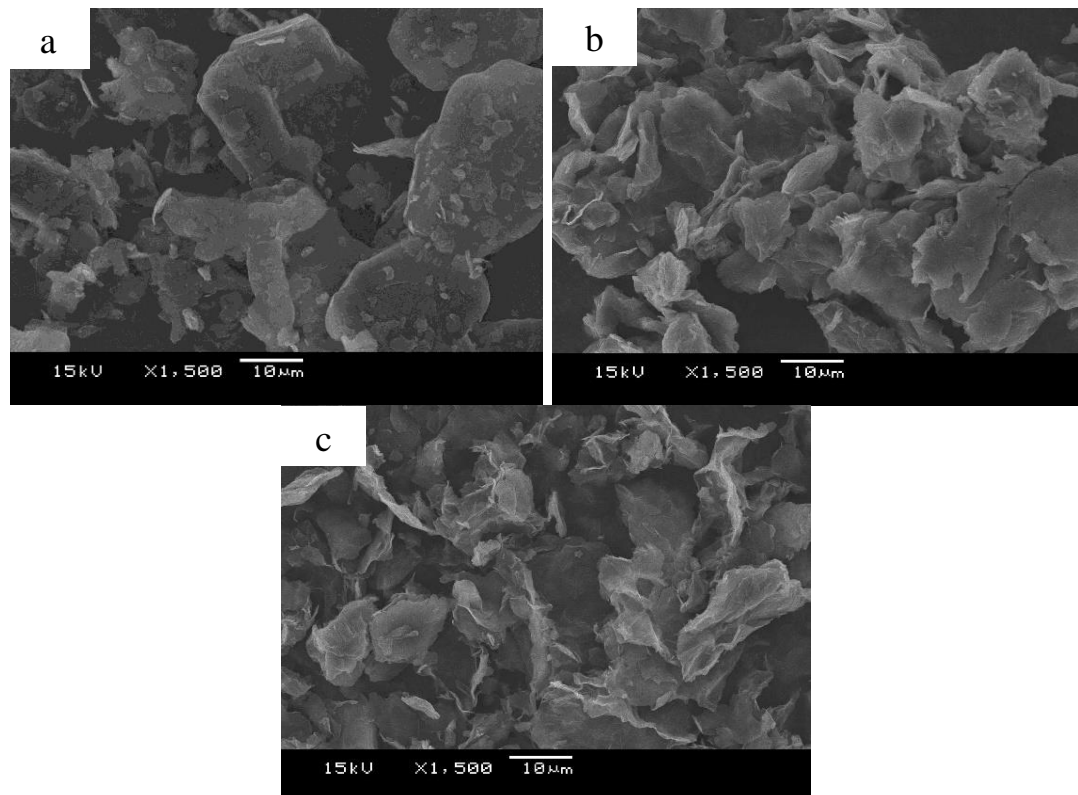
รูปที่ 4.2 สเปกตรัม XPS ของแกรฟีนออกไซด์ (a) สํารวจโดยรวม (b) ช่วง N1s

ในการศึกษาระยะห่างระหว่างระนาบของแกรฟีนออกไซด์และแกรฟีนเจือไนโตรเจนด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันสเปกโทรสโกปีด้วยการให้รังสีจากทองแดง (CuK α) ดังรูปที่ 4.3 ตั้งแต่มุม 2θ เท่ากับ 5 ถึง 50° จะเห็นว่าการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของแกรไฟต์เพื่อให้เป็นแกรฟีนออกไซด์ เกิดพิภของการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบที่ชัดเจนบริเวณมุม 2θ เท่ากับ 10.5° ที่สามารถนำไปคำนวณค่าได้วาระนาบระหว่างชั้นแกรฟีนหลังจากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็น 0.812 nm เมื่อเทียบกับแกรไฟต์ที่จะปรากฏมุม 2θ ที่ตำแหน่ง 26.60° มีความระยะห่างระหว่างชั้นแกรไฟต์ 0.335 nm [35] เมื่อทำการปรับปรุงแกรฟีนออกไซด์ด้วยการทำรีฟลักซ์กับเมลามีน จะทำให้ระยะนาบความเป็นระเบียบของแกรฟีนออกไซด์หายไป และพบว่าระยะนาบปรากฏที่บริเวณมุม 2θ เท่ากับ 26.39° ที่แสดงให้เห็นวาระนาบแกรฟีนปริมาณเล็กน้อยกลับมารวมตัวกันเป็นระเบียบ โดยมีระยะห่างระหว่างระนาบประมาณ 0.338 nm แต่โดยส่วนใหญ่จะมีระยะห่างระหว่างระนาบที่แตกต่างกันออกไป จากผลการทดสอบนี้จึงกล่าวได้ว่า การเจือไนโตรเจนเข้าไปในโครงสร้างของแกรฟีน สามารถช่วยป้องกันการเกาะกันระหว่างแผ่นซีทของระนาบแกรฟีนได้



รูปที่ 4.3 XRD ดิฟแฟร็กโทแกรมของแกรไฟต์ออกไซด์และแกรไฟน์เจือไนโตรเจน

การศึกษาสัณฐานวิทยาในระดับจุลภาคของแกรไฟต์ แกรไฟน์ออกไซด์และแกรไฟน์เจือไนโตรเจน นั้น ได้ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในการศึกษาที่ความต่างศักย์ 15 kV ในรูปที่ 4.4 (a) พบว่าอนุภาคของแกรไฟต์มีลักษณะเป็นแผ่นเกล็ดขนาดใหญ่ ที่มีลักษณะหนา เกาะตัวกันแน่น ผิวมีลักษณะค่อนข้างเรียบ เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตในรูปที่ 4.4 (b) จะเห็นว่าแผ่นแกรไฟน์เปลี่ยนไปเป็นลักษณะแผ่นที่เล็กลง มีริ้วรอยพับไปมาที่บริเวณปลายแผ่น ดังกล่าวมากขึ้น แต่ยังพบว่าแผ่นดังกล่าวยังมีการซ้อนกันเป็นชั้นที่ยังค่อนข้างหนาอยู่ ซึ่งเป็นผลมาจากแรงกระทำต่อกันที่ยังมีค่ามากระหว่างแผ่นแกรไฟน์ และในรูปที่ 4.4 (c) เป็นลักษณะของแผ่นแกรไฟน์ที่เปลี่ยนไปเมื่อทำปฏิกิริยารีดักชัน พบว่าการเติมเมลามีนลงไปบนโครงสร้างแกรไฟน์ ทำให้ความหนาของชั้นแกรไฟน์ที่ซ้อนกันอยู่ลดลง อันเนื่องมาจากไนโตรเจนที่เติมเข้ามา ช่วยป้องกันการกลับมาเรียงตัวซ้อนทับกันของแผ่นแกรไฟน์ที่ได้รับการยืนยันจากเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปีด้วยการปรากฏหมู่ฟังก์ชันของไนโตรเจนและการพบพลังงานพันธะระหว่างคาร์บอนและไนโตรเจน และเห็นได้จากการที่การทดสอบ XRD ว่าระยะห่างระหว่างระนาบลดลงอย่างชัดเจน นอกจากนี้แล้ว ยังพบว่าพื้นผิวของแกรไฟน์มีการโค้งงอและพับไปมาที่ดี ซึ่งเป็นการบ่งบอกถึงพื้นที่ผิวที่มากขึ้นของโครงสร้างแกรไฟน์เจือไนโตรเจนที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิคการรีดักชัน

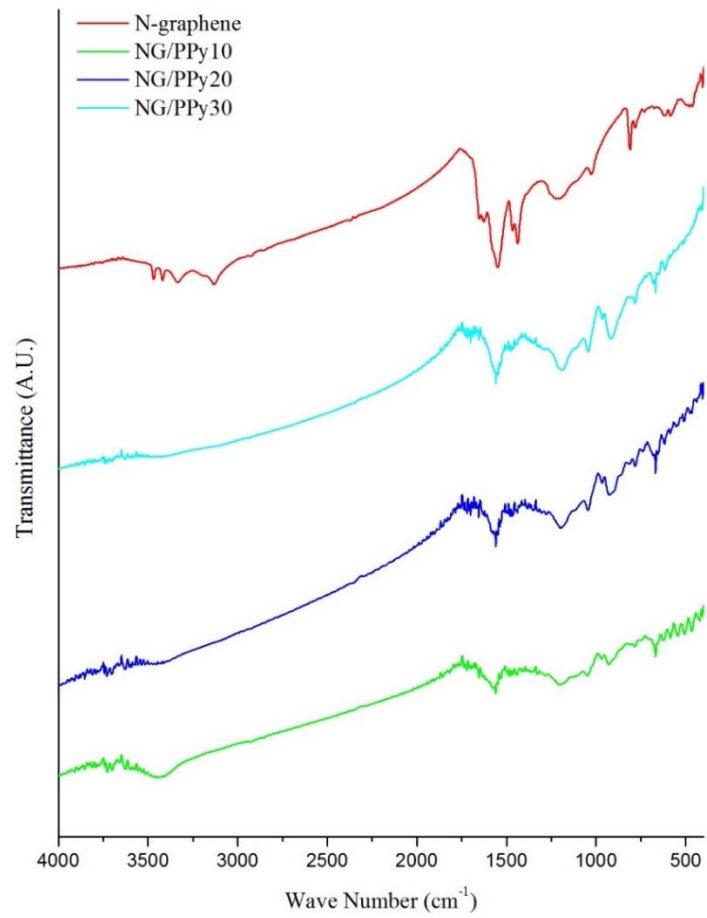


รูปที่ 4.4 สัณฐานวิทยาในระดับจุลภาคของ (a) แกรไฟต์ (b) แกรฟีนออกไซด์ (c) แกรฟีนเจือไนโตรเจน

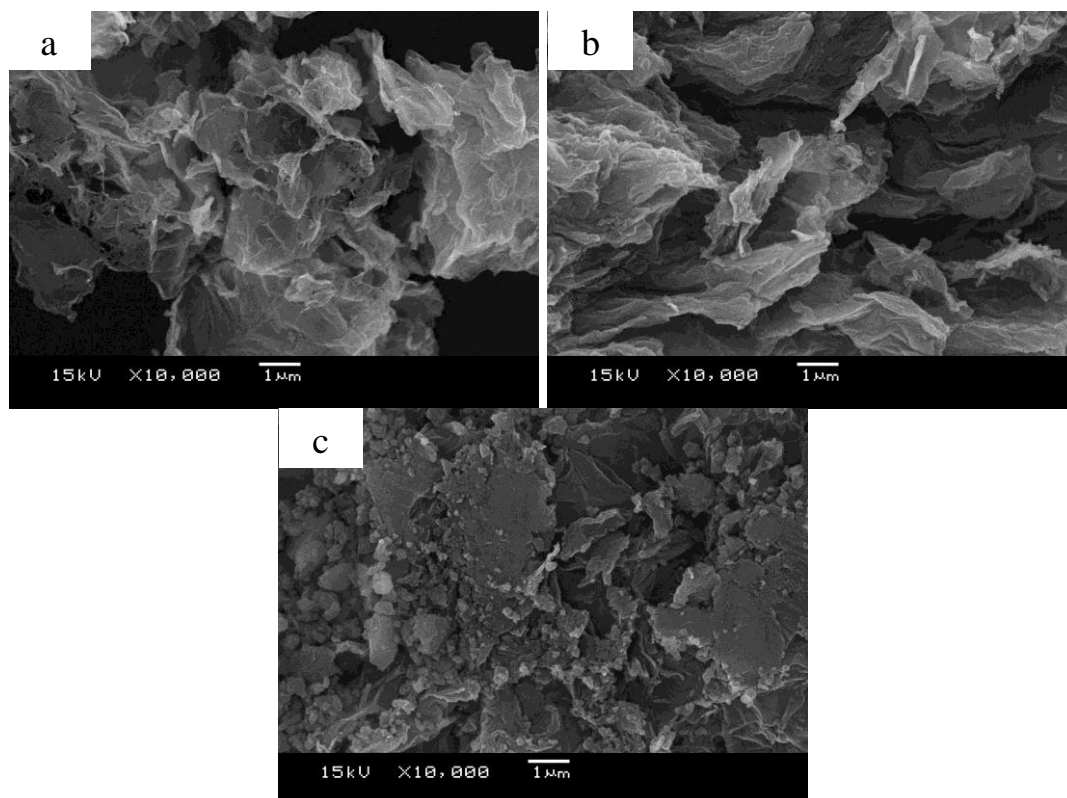
4.2 การทดสอบสมบัติของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิพีร์โรล

จากรูปที่ 4.5 เป็นผลจากการติดตามการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิพีร์โรลภายใต้คลื่นอัลตราโซนิกส์ ที่ความถี่ 25 kHz บนพื้นผิวของแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่เวลา 0, 10, 20 และ 30 นาที โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี จากผลสเปกตรัมพบว่าเมื่อให้เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที สเปกตรัมของแกรฟีนเจือไนโตรเจนจะเปลี่ยนไปอย่างชัดเจน กล่าวคือคือพบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่บริเวณ 1557, 1047 และ 667 cm^{-1} ที่กล่าวได้ว่าเป็นผลมาจากการยืดของวงพีร์โรล (pyrrole ring stretching) การสั่นและยืดของพันธะ C-N (C-N stretching vibration) และการงอออกนอกระนาบของพันธะ C-H จากวงพีร์โรล (C-H out of plane bending) ตามลำดับ [36, 37] ข้อมูลดังกล่าวจึงเป็นสิ่งยืนยันให้เห็นว่า มีการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิพีร์โรลเกิดขึ้นในระบบที่มีแกรฟีนออกไซด์ และเมื่อเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นเป็น 20 และ 30 นาที ก็จะพบว่าหมู่ฟังก์ชันที่เกี่ยวข้องกับธาตุออกซิเจนมีความเข้มข้นของสัญญาณรังสีอินฟราเรดลดลง อันเนื่องมาจากปริมาณพอลิพีร์โรลเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับปริมาณของแกรฟีนเจือไนโตรเจน ซึ่งลักษณะทางสัญญาณวิทยาในการเกิดพอลิพีร์โรลบนแผ่นแกรฟีนเจือไนโตรเจนก็จะใช้ภาพระดับจุลภาคในการศึกษาลำดับต่อไป

การใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดเพื่อศึกษาถึงปริมาณและลักษณะในการกระจายตัวของพอลิพีร์โรลบนพื้นผิวของแกรฟีนเจือไนโตรเจน จากรูป 4.6 (a) จะเห็นว่ามีพอลิพีร์โรลที่สังเคราะห์ภายใต้คลื่นอัลตราโซนิกส์ เกาะอยู่บนอนุภาคแกรฟีนเจือไนโตรเจนอย่างชัดเจน เป็นเยื่อบาง ๆ กระจายตัวไปเกือบตลอดพื้นผิว เมื่อเทียบกับรูปที่ 4.4 (c) จึงสามารถยืนยันร่วมกับการพบหมู่ฟังก์ชันของพอลิพีร์โรลในสเปกตรัม FI-IR ว่าการสังเคราะห์พอลิพีร์โรลด้วยวิธีการนี้ประสบความสำเร็จ แต่ก็อย่างไรก็ตามพบว่าจะมีบางบริเวณที่สังเกตว่าการปกคลุมของพอลิพีร์โรลยังไม่ทั่วถึง แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์ขึ้นเป็น 20 นาที พบว่าการเกิดพอลิพีร์โรลกระจายตัวดีขึ้น สามารถปกคลุมพื้นผิวของแกรฟีนเจือไนโตรเจนได้เป็นอย่างดี ดังรูปที่ 4.6 (b) แต่เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์พอลิเมอร์เป็น 30 นาที จะได้ผลในด้านสัญญาณวิทยาที่ด้อยลง อันเนื่องมาจากพอลิพีร์โรลเริ่มรวมกันเองเป็นอนุภาค และอนุภาคดังกล่าวก็ไม่ได้กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนพื้นผิวของแกรฟีนออกไซด์ ดังปรากฏในรูปที่ 4.6 (c)

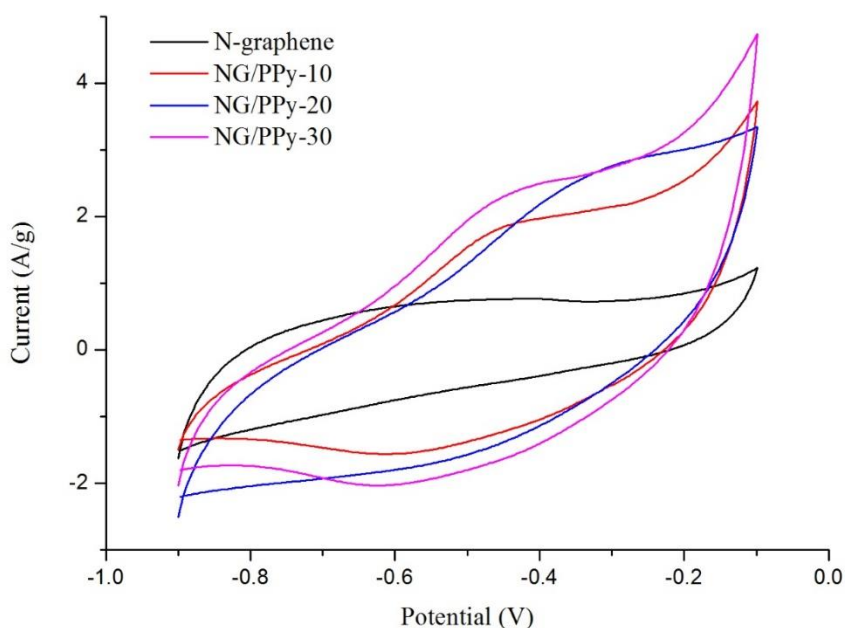


รูปที่ 4.5 สเปกตรัม FT-IR ของแกรฟีนเจือไนโตรเจนและแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์พอลิพีไรโรต่างกัน



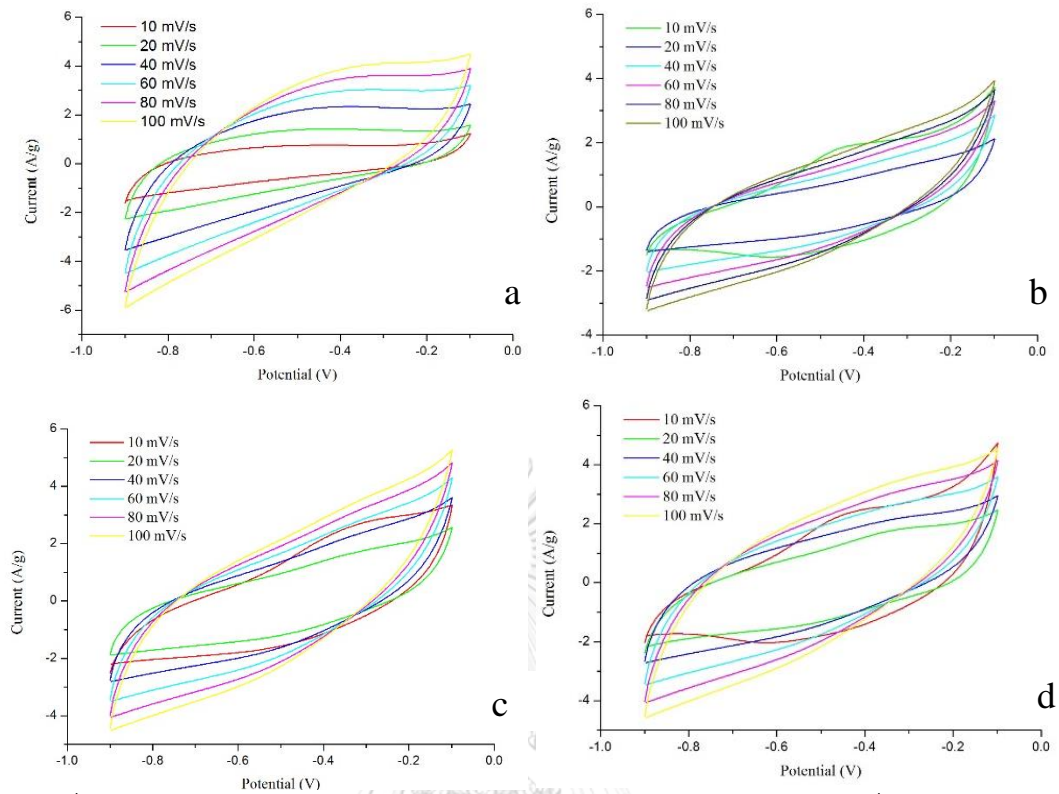
รูปที่ 4.6 สัณฐานวิทยาในระดับจุลภาคของแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์พอลิไพร์โรล (a) 10 นาที (b) 20 นาที และ (c) 30 นาที

จากรูปที่ 4.7 เป็นการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของแกรฟีน แกรฟีนเจือไนโตรเจน และแกรฟีน/พอลิไพร์โรลคอมพอสิต ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้า 10 mV/s พบว่าลักษณะกราฟ CV ของแกรฟีนเจือไนโตรเจนมีรูปร่างใกล้เคียงสี่เหลี่ยมผืนผ้าสมมาตรซึ่งเป็นลักษณะการเก็บประจุเฉพาะตัวของตัวเก็บประจุแบบสองชั้น เมื่อมีการสังเคราะห์พอลิไพร์โรลลงไปบนพื้นผิวของแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่ระยะเวลา 10 นาที พบว่ากราฟ CV มีพีกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของพอลิไพร์โรลเกิดขึ้นที่บริเวณ -0.4 และ -0.6 V ตามลำดับ ที่เป็นลักษณะการเก็บประจุแบบซูโดคาแพซิเตอร์ และพื้นที่ภายในกราฟ CV มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน และเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการสังเคราะห์พอลิไพร์โรลจาก 10 นาที เป็น 30 นาที พบว่ามีพีกการเกิดออกซิเดชันและรีดักชันสูงขึ้น และพื้นที่ภายในกราฟ CV เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ซึ่งสังเกตได้จากภาพถ่ายระดับจุลภาคว่ามีพอลิไพร์โรลบนพื้นผิวของแกรฟีนเจือไนโตรเจนมากขึ้น เมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์พอลิไพร์โรลให้นานขึ้น โดยจากการคำนวณค่าการเก็บประจุโดยเทคนิค CV ของแกรฟีนเจือไนโตรเจน และแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลคอมพอสิตที่ระยะเวลาการสังเคราะห์ 10, 20 และ 30 นาที ให้ค่าการเก็บประจุดังนี้ 109.60, 221.25, 237.25 และ 293.13 F/g ตามลำดับ



รูปที่ 4.7 กราฟ CV ของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่ใช้เวลาการสังเคราะห์ต่างกัน (อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้า 10 mV/s)

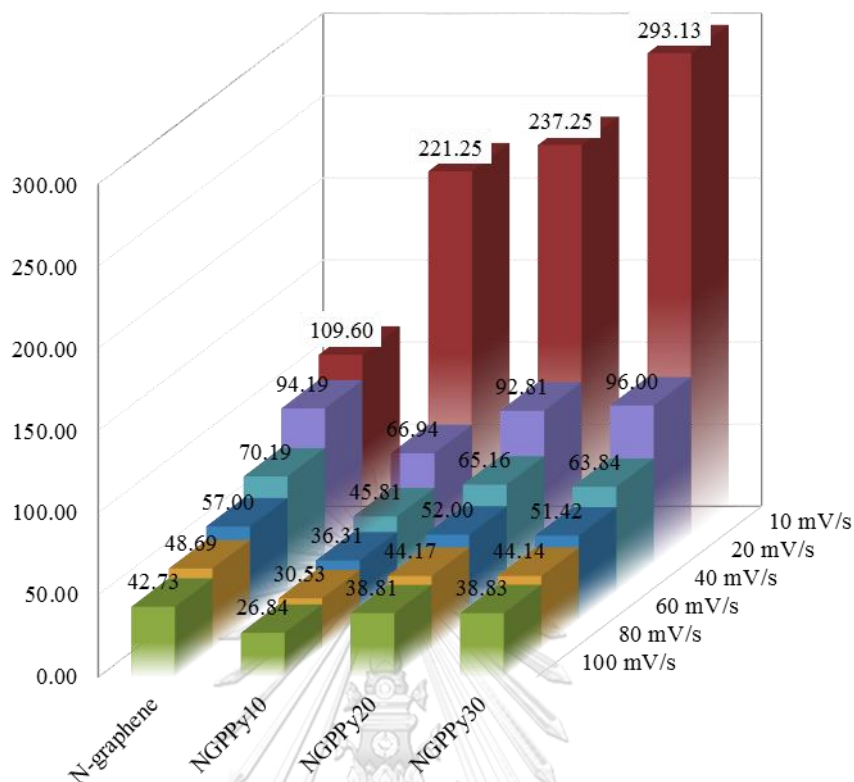
จากรูปที่ 4.8 เป็นการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมตรีของแกรฟีนเจือไนโตรเจน ที่ความเร็วในการให้ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 10 ถึง 100 mV/s พบว่ากราฟ CV ของแกรฟีนเจือไนโตรเจนมีแนวโน้มในทิศทางเดียวกันคือ มีการตอบสนองต่อค่ากระแสไฟฟ้าที่มีค่าสูงขึ้น เมื่อให้ความเร็วในการให้ศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น แต่อย่างไรก็พบว่าลักษณะของกราฟที่ได้มีลักษณะที่บิดเบี้ยวไปจากความเป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้าสมมาตรมากขึ้นเมื่อความเร็วในการให้ศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากวัสดุไม่สามารถตอบสนองต่อการให้และรับประจุไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในขณะที่แกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลคอมพอสิต ดังแสดงในรูปที่ 4.8 พบว่า ที่อัตราเร็วในการให้ศักย์ไฟฟ้า 10 และ 20 mV/s ปรากฏพีกออกซิเดชันและรีดักชันของพอลิไพร์โรล แต่เมื่อให้อัตราเร็วในการให้ศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น พีกที่แสดงถึงการเกิดออกซิเดชันและรีดักชันไม่ปรากฏขึ้น และลักษณะของกราฟ CV ที่ได้มีความไม่สมมาตรมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าพอลิไพร์โรลไม่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ดังกล่าวได้ และวัสดุไม่สามารถตอบสนองต่อการให้และรับประจุไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟาลดลงเมื่อให้อัตราเร็วศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น โดยค่าการเก็บประจุไฟฟ้าประจุจำเพาะของวัสดุที่คำนวณได้จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ถูกแสดงดังตารางที่ 4.1 และกราฟในรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.8 กราฟ CV ของ (a) แกรฟีนเจือไนโตรเจนและแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์พอลิไพร์โรล (b) 10 นาที (c) 20 นาที (d) 30 นาที ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน

ตารางที่ 4.1 ค่าการเก็บประจุจำเพาะของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรล (F/g) โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

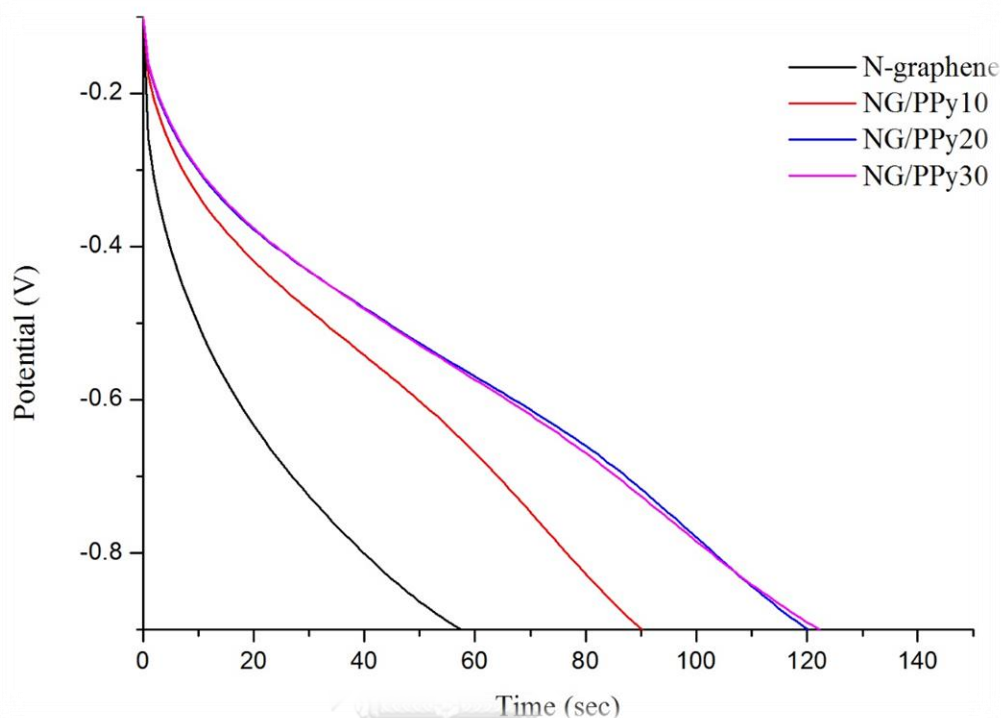
สารตัวอย่าง	อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้า					
	10 mV/s	20 mV/s	40 mV/s	60 mV/s	80 mV/s	100 mV/s
N-Graphene	109.60	94.19	70.19	57.00	48.69	42.73
NG/PPy-10	221.25	66.94	45.81	36.31	30.53	26.84
NG/PPy-20	237.25	92.81	65.16	52.00	44.17	38.81
NG/PPy-30	293.13	96.00	63.84	51.42	44.14	38.83



รูปที่ 4.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุจำเพาะของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรล (F/g) ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

ในส่วนที่เพิ่มเข้ามาของการทดสอบสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้า แกรฟีน แกรฟีนเจือไนโตรเจน และแกรฟีน/พอลิไพร์โรลคอมพอสิตโดยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ เพื่อสังเกตค่าเวลาที่ใช้ในการปลดปล่อยประจุไฟฟ้าตามรูปที่ 4.10 ที่กระแสไฟฟ้า 1 A/g พบว่าจากค่าศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.1 ถึง -0.9 V แกรฟีนเจือไนโตรเจน มีกราฟการปลดปล่อยประจุเป็นเส้นที่มีความชันใกล้เคียงกับเส้นตรงมาก ซึ่งเป็นสมบัติที่แสดงถึงกลไกในการเก็บประจุแบบตัวเก็บประจุสองชั้น ที่เป็นผลสนับสนุนที่สอดคล้องกับลักษณะการเก็บประจุที่ศึกษาด้วยเทคนิค CV ในรูปที่ 4.7 เมื่อมีการสังเคราะห์พอลิไพร์โรลเป็นเวลา 10 นาทีบนแกรฟีนเจือไนโตรเจนมีบริเวณที่เส้นกราฟ มีลักษณะเป็นลาดเอียงไปตามแนวแกนเวลาเล็กน้อยที่บริเวณศักย์ไฟฟ้าประมาณ -0.6 V ที่เป็นช่วงศักย์ไฟฟ้าเดียวกันกับการเกิดรีดักชันของพอลิไพร์โรลในกราฟ CV ตามรูปที่ 4.7 กล่าวได้ว่าอิทธิพลจากกลไกการเก็บประจุแบบซูโดคาแพซิเตอร์ ช่วยให้เวลาในการปลดปล่อยประจุดีขึ้น เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการสังเคราะห์พอลิไพร์โรลจาก 10 นาทีเป็น 30 นาที พบว่ามีช่วงที่เส้นกราฟ GCD มีความชันลาดเอียงมากขึ้น ทำให้เวลาในการปลดปล่อยประจุเพิ่มขึ้นอย่างเด่นชัดตามปริมาณการเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์พอลิไพร์โรล จากการใช้ค่าเวลาในการปล่อยประจุไฟฟ้าของแกรฟีนเจือไนโตรเจนและ

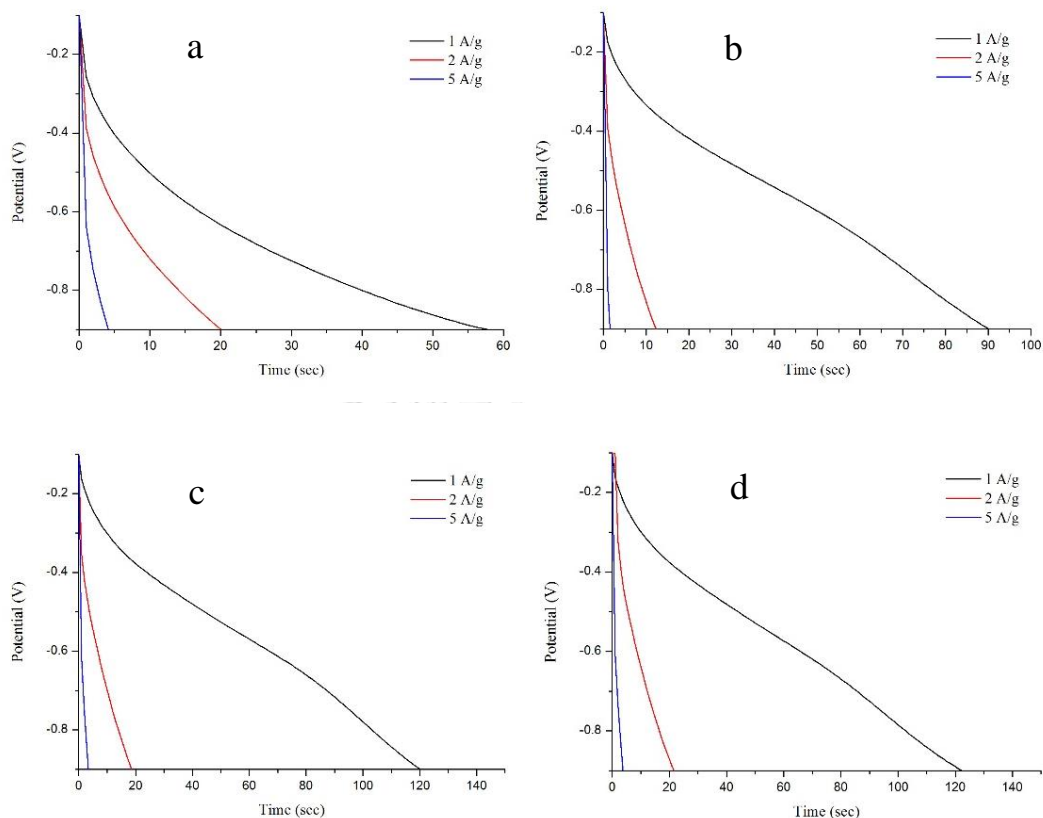
แกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลคอมพอสิตที่ใช้เวลา 10, 20 และ 30 นาที ไปคำนวณค่าการเก็บประจุด้วยเทคนิค GCD ให้ค่าการเก็บประจุ 72.50, 113.25, 150.63 และ 153.25 F/g ตามลำดับ



รูปที่ 4.10 กราฟ GCD ของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่ใช้เวลาการสังเคราะห์ต่างกัน (กระแสไฟฟ้า 1 A/g)

ในการศึกษาผลจากการเพิ่มค่ากระแสไฟฟ้าในการอัดและปล่อยประจุไฟฟ้าด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จตั้งแต่ 1 ถึง 5 A/g ในรูปที่ 4.11 (a) พบว่ากราฟ GCD ที่ได้ของแกรฟีนเจือไนโตรเจนมีลักษณะที่เป็นไปในทิศทางเดียวกัน คือเมื่อให้กระแสไฟฟ้าไฟฟ้าที่สูงขึ้น จะทำให้ระยะเวลาในการปลดปล่อยประจุไฟฟ้าลดลง เนื่องจากวัสดุไม่สามารถตอบสนองต่อการรับและให้ประจุไฟฟ้าได้อย่างเต็มประสิทธิภาพ ส่วนการทดสอบสมบัติแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลคอมพอสิต เป็นไปตามรูปที่ 4.11 (b, c, d) พบว่าการให้กระแสไฟฟ้าที่ 1 A/g ปรากฏบริเวณลาดเอียงที่เกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ แต่เมื่อให้กระแสไฟฟ้าไฟฟ้าเพิ่มขึ้น บริเวณลาดเอียงดังกล่าวก็ไม่ปรากฏขึ้นอีก แสดงว่าพอลิไพร์โรลไม่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ ส่งผลให้วัสดุไม่สามารถตอบสนองต่อการรับและให้ประจุไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ ประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าจึงลดลง เมื่อให้กระแสไฟฟ้าไฟฟ้าสูงขึ้น ซึ่งค่าการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะที่ได้จากเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.2 และกราฟในรูปที่ 4.12 จากข้อมูลที่กล่าวมา จะเห็นว่า การสังเคราะห์พอลิไพร์โรล 20 นาที ให้ค่าการเก็บประจุจำเพาะใกล้เคียงกับการใช้เวลาในการ

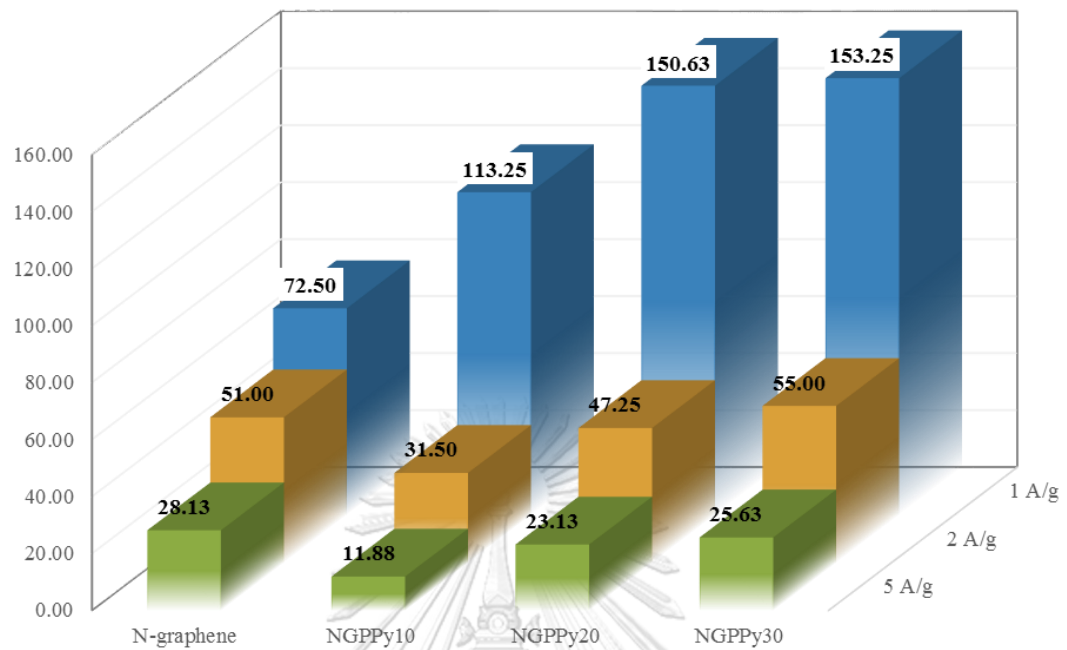
สังเคราะห์ 30 นาที มาก เนื่องจากเวลาดังกล่าวจะเป็นเวลาที่พอลิพีร์โรลกระจายตัวได้อย่างทั่วถึงตลอดพื้นผิวของแกรฟีนเจือไนโตรเจน ไม่พบการเกาะกลุ่มของพอลิพีร์โรลเหมือนกับการสังเคราะห์พอลิพีร์โรล 30 นาที จึงเลือกแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์พอลิพีร์โรล 20 นาที เป็นวัสดุที่จะใช้ทำการศึกษาต่อไป



รูปที่ 4.11 กราฟ GCD (a) แกรฟีนเจือไนโตรเจนและแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์พอลิพีร์โรล (b) 10 นาที (c) 20 นาที (d) 30 นาที ที่กระแสไฟฟ้าต่างกัน

ตารางที่ 4.2 ค่าการเก็บประจุจำเพาะของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิพีร์โรล (F/g) โดยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ

สารตัวอย่าง	กระแสไฟฟ้า		
	1 A/g	2 A/g	5 A/g
N-graphene	72.50	51.00	28.13
NG/PPy-10	113.25	31.50	11.88
NG/PPy-20	150.63	47.25	23.13
NG/PPy-30	153.25	55.00	25.63



รูปที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุจำเพาะของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรล (F/g) ที่กระแสไฟฟ้าต่างกัน โดยเทคนิคัลวานอสแตทิกชาร์จ-ดิสชาร์จ

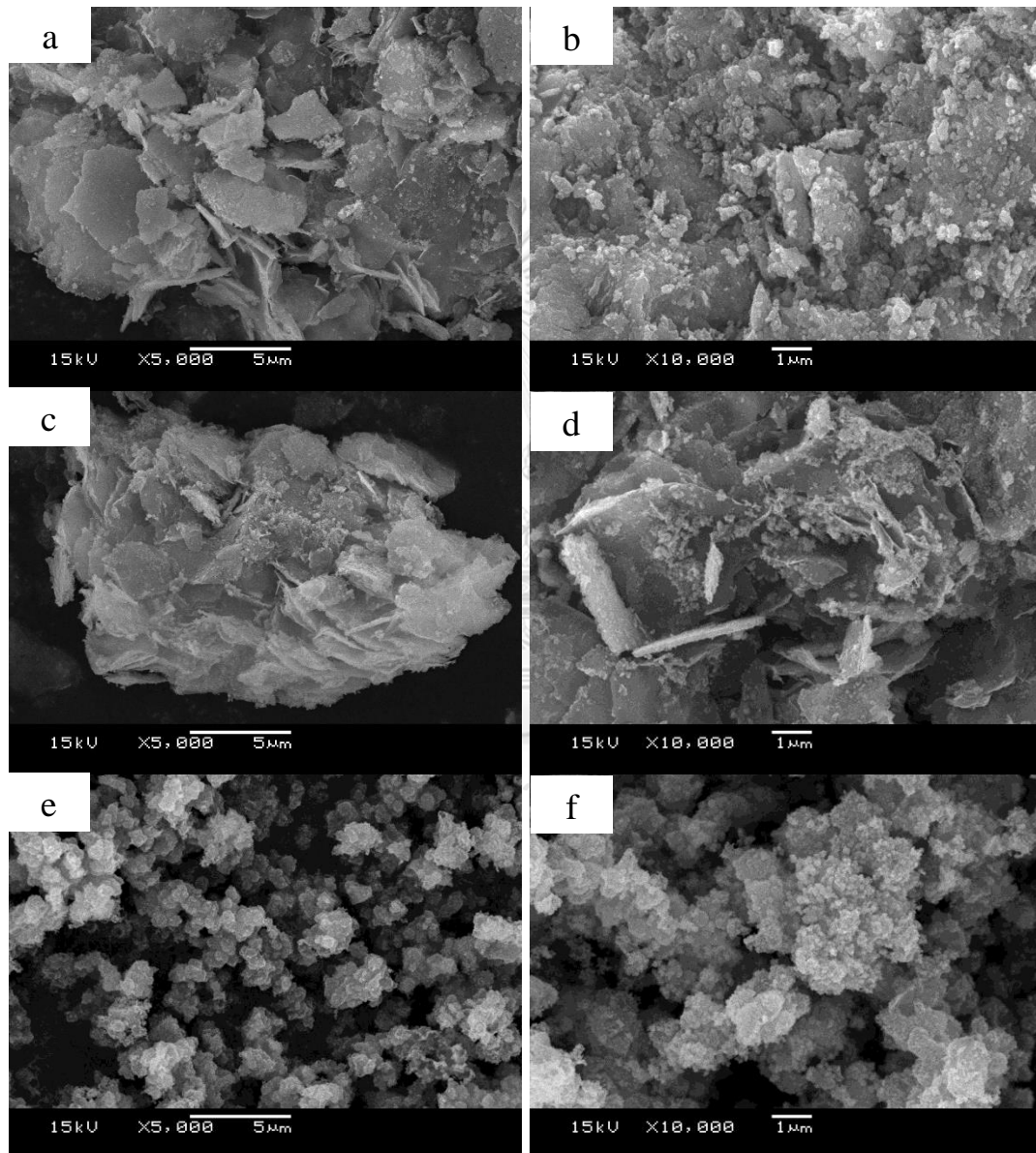
4.3 การทดสอบสมบัติของโลหะออกไซด์ผสมของแมงกานีสและโคบอลต์

รูปที่ 4.13 เป็นสัณฐานวิทยาในระดับจุลภาคของแมงกานีสออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ และโลหะออกไซด์ผสมระหว่างแมงกานีสกับโคบอลต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด จากรูปที่ 4.13 (a) พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นแผ่น ขนาดเล็ก เกาะกลุ่มเป็นอนุภาคที่ขนาดใหญ่ขึ้น และเมื่อศึกษาที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ดังรูปที่ 4.13 (b) จะเห็นว่าบนพื้นผิวของโลหะออกไซด์แต่ละแผ่นมีลักษณะขรุขระคล้ายการเกิดเป็นเกล็ดเล็ก ๆ กระจายตัวบนแผ่นแมงกานีสออกไซด์ชั้นใหญ่ รูปที่ 4.13 (c) เป็นอนุภาคของโคบอลต์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นขนาดเล็กเกาะตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่เช่นกันเดียวกับแมงกานีสออกไซด์ แต่จะมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าแมงกานีสออกไซด์ที่กำลังขยายสูงขึ้น ดังรูปที่ 4.13 (d) จะเห็นว่าพื้นผิวของโคบอลต์ออกไซด์มีลักษณะคล้ายคลึงกันกับแมงกานีสออกไซด์ แต่การเกิดเกล็ดขนาดเล็กน้อยกว่าแมงกานีสออกไซด์ แต่เมื่อทำการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ผสมที่อัตราส่วนโมลเท่ากัน ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเช่นเดียวกับแมงกานีสออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ และนำอนุภาคของแข็งที่ได้มาศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน โดยรูปที่ 4.13 (e, f) จะพบว่าสัณฐานวิทยาของสารที่ได้ต่างไปจากแมงกานีสออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์อย่างชัดเจน อนุภาคที่ได้จะมีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กกว่าโลหะออกไซด์ทั้งสอง มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอโดยตลอด และภาพขยายจะทำให้เห็นว่าบนพื้นผิวอนุภาคทรงกลมจะมีลักษณะเป็นแท่งขนาดเล็กชี้ขึ้นมาตลอดพื้นผิวอย่างสม่ำเสมอ ลักษณะดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการใช้สารตั้งต้นจากโลหะผสม ให้ลักษณะทางจุลภาคที่แตกต่างไปอย่างชัดเจน และอาจจะทำให้ประสิทธิภาพการเก็บประจุเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งจะศึกษาต่อไป

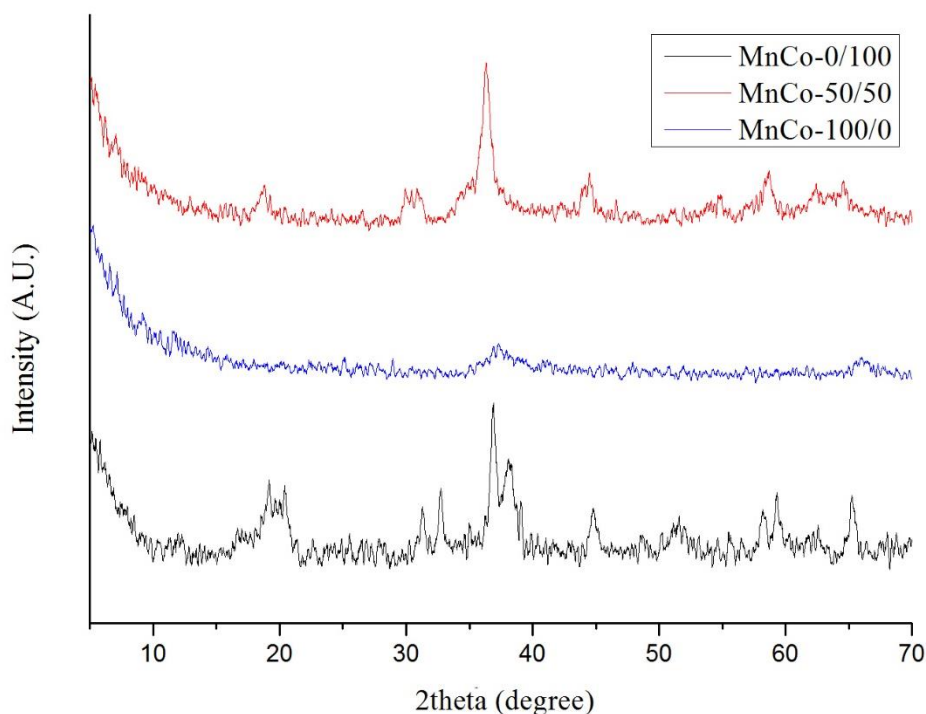
จากรูปที่ 4.14 เป็น XRD ดิฟแฟร็กโทแกรมของแมงกานีสออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ และโลหะออกไซด์ที่มีแมงกานีสและโคบอลต์เป็นองค์ประกอบ แมงกานีสออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากกรให้เมทานอลเป็นตัวรีดิวซ์และให้ความร้อนด้วยการทำไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C จะเห็นว่าดิฟแฟร็กโทแกรมที่ได้มีลักษณะค่อนข้างราบเรียบ ไม่มีลักษณะการเกิดผลึกที่เห็นได้ชัด แต่จะพบว่าปรากฏการขึ้นพีกเล็กน้อยที่บริเวณมุม 2θ เท่ากับ 66° ซึ่งมุมดังกล่าวเป็นบริเวณที่สามารถอธิบายได้ว่าเป็นการเกิดผลึกของ α-MnO₂ ที่เกิดจากการใช้สารกลุ่มแอลกอฮอล์ในการรีดิวซ์แมงกานีส [38] ส่วนโคบอลต์ออกไซด์ จะปรากฏการเกิดพีกที่หลากหลาย โดยเฉพาะที่บริเวณ มุม 2θ เท่ากับ 37° เป็นรูปแบบที่เกิดขึ้นได้ของ Co₃O₄ (ตามข้อมูลจาก JCPDS หมายเลข 00-042-1467) และที่ 2θ เท่ากับ 19° ที่เป็นการเกิดผลึกของ Co(OH)₂ (ตามข้อมูลจาก JCPDS หมายเลข 01-074-1057) เป็นผลึกหลัก 2 ชนิดที่เกิดขึ้นจากการทำไฮโดรเทอร์มัลของ Co(NO₃)₂·6H₂O กับยูเรียที่อุณหภูมิ 120 °C

แต่เมื่อผสม KMnO₄ และ Co(NO₃)₂·6H₂O ให้ละลายในน้ำที่อัตราส่วนโมลเท่ากัน และนำสารผสมไปรีดิวซ์ด้วยเมทานอลและทำไฮโดรเทอร์มัลกับยูเรียที่อุณหภูมิ 120 °C พบว่าผลึกของ Co₃O₄ ยังปรากฏอยู่ที่ตำแหน่งเดิมอย่างชัดเจน และยังมี การขึ้นพีกของ MnO₂ ที่บริเวณมุม 2θ

เท่ากับ 66° [38] แล้ว ยังพบว่ามีการเกิดพีกที่บริเวณมุม 2θ เท่ากับ 36° ที่สามารถอธิบายได้ว่าเป็นลักษณะการเกิดผลึกของ MnCo_2O_4 (ตามข้อมูลจาก JCPDS หมายเลข 01-084-0482) ที่ได้จากการทดลองผสมสารตั้งต้นทั้งสองชนิด ซึ่งการเกิดผลึกหลากหลายชนิดในอนุภาคของแข็งที่ได้จากการทดลองนี้ น่าจะส่งผลให้เกิดพฤติกรรมการเก็บประจุได้ ซึ่งจะได้ศึกษาในขั้นต่อไป



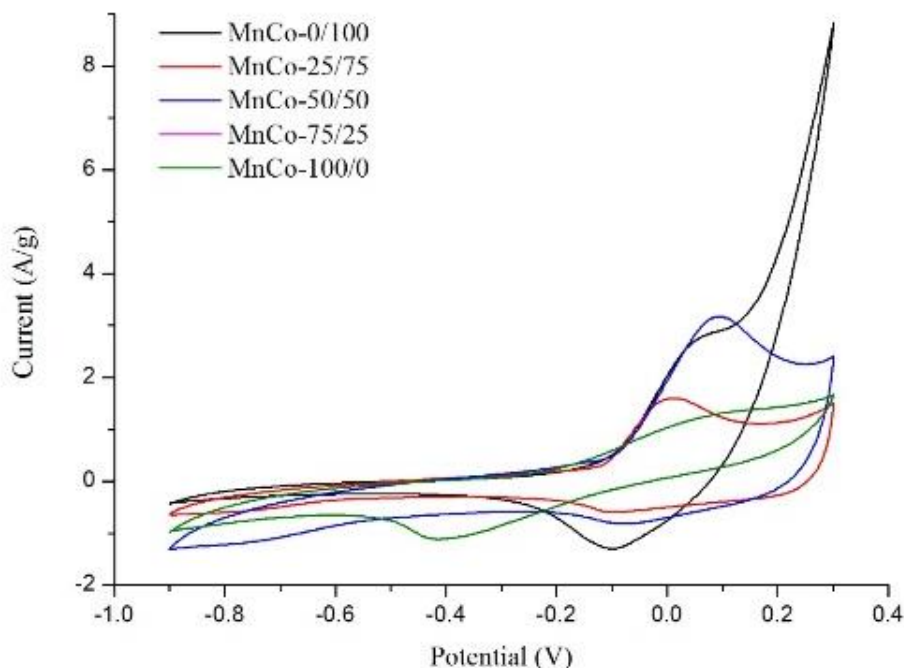
รูปที่ 4.13 ภาพระดับจุลภาคของ (a, b) แมงกานีสออกไซด์ (c, d) โคบอลต์ออกไซด์ (e, f) แมงกานีสและโคบอลต์ออกไซด์ที่สัดส่วนโมลสารตั้งต้นที่เท่ากัน



รูปที่ 4.14 XRD ดิฟแฟร็กโทแกรมของแมงกานีสออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ และโลหะออกไซด์ผสมระหว่างแมงกานีสและโคบอลต์

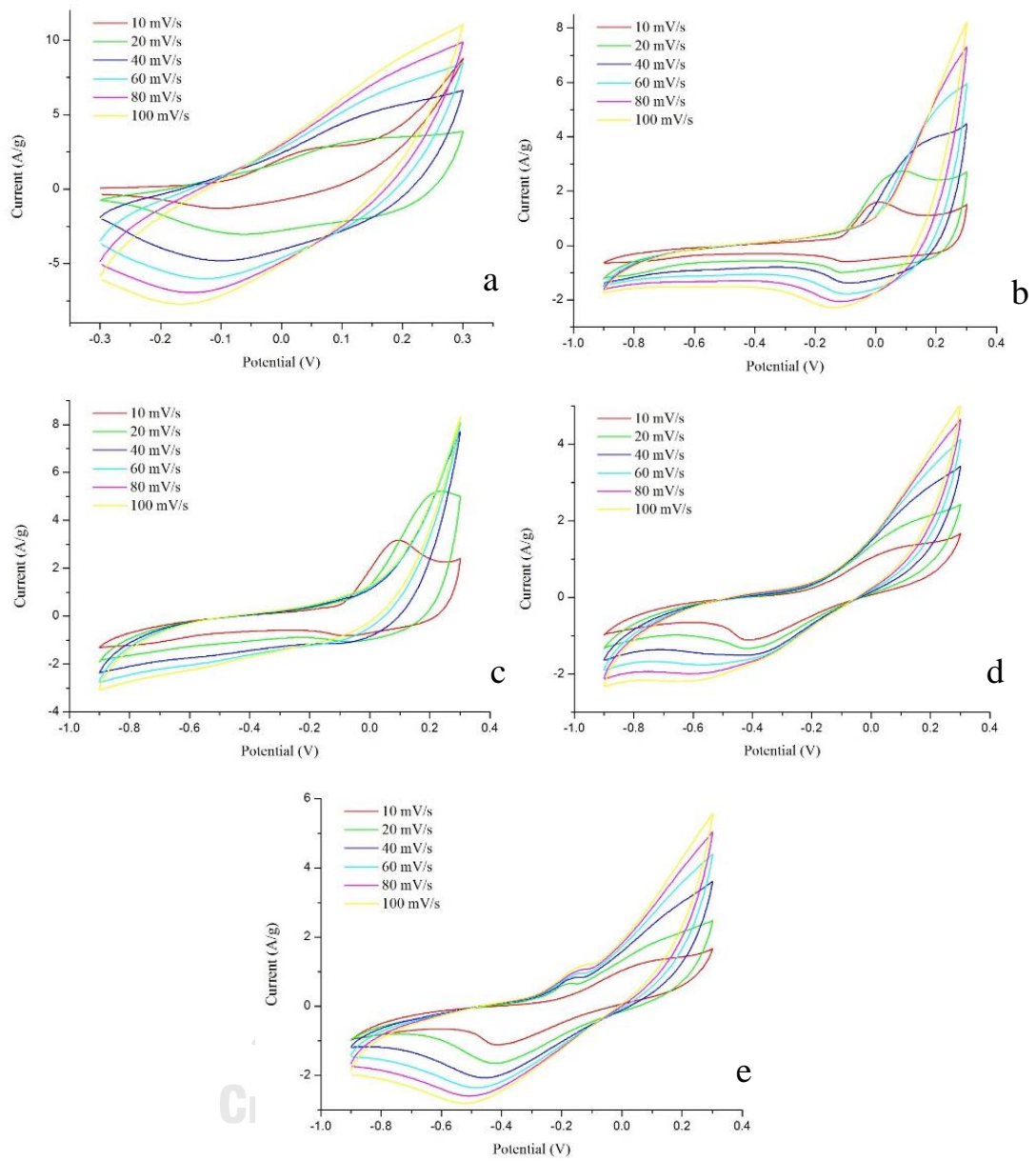
การทดสอบสมบัติเคมีไฟฟ้าของแมงกานีสออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ แมงกานีสและโคบอลต์ออกไซด์ ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้า 10 mV/s เป็นดังรูปที่ 4.15 พบว่าโคบอลต์ออกไซด์ในสูตร MnCo-0/100 ปรากฏฟีกของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันที่บริเวณ 0.05 และ -0.1 V ตามลำดับ และแมงกานีสออกไซด์ในสูตร MnCo-100/0 ปรากฏฟีกที่บริเวณ 0.1 และ -0.4 V ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าโลหะออกไซด์ทั้งสองสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ ซึ่งเป็นลักษณะของการเก็บประจุแบบซูโดคาแพซิเตอร์ ผลดังกล่าวเกิดจากการเปลี่ยนสถานะออกซิเดชันของโลหะทั้งสองที่เป็นธาตุในกลุ่มทรานซิชัน เมื่อมีการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ผสมด้วยการผสมสารตั้งต้นที่สัดส่วนต่าง ๆ ก่อนการทำปฏิกิริยา พบว่าลักษณะของฟีกที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม บริเวณที่เกิดฟีกของโลหะแต่ละชนิดจะมีค่าลดลงเป็นไปตามสัดส่วนของปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ผสม แต่ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์จะกว้างขึ้น ซึ่งคาดได้ว่าเป็นผลจากการเกิดผลึกของโลหะผสมทั้งสองในรูปของ $MnCo_2O_4$ นอกจากการเกิดผลึกของโลหะแต่ละชนิดแยกกันไป และยังเป็นอิทธิพลจากการเปลี่ยนแปลงลักษณะในระดับจุลภาคจากการเป็นแผ่นมาเป็นลักษณะอนุภาคทรงกลมผิวขรุขระที่มีขนาดเล็กลง ส่งผลให้ค่าพื้นที่ภายในกราฟ CV โดยรวมเพิ่มขึ้น ค่าการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะจึงสูงขึ้น เมื่อคำนวณค่าการเก็บประจุจำเพาะของแมงกานีสออกไซด์

โคบอลต์ออกไซด์ และโลหะออกไซด์ผสมที่มีแมงกานีสร้อยละ 25, 50 และ 75 มีค่าเท่ากับ 200.00, 77.92, 70.82, 117.83 และ 78.82 F/g ตามลำดับ



รูปที่ 4.15 กราฟ CV ของโลหะออกไซด์ผสมที่ใช้แมงกานีสและโคบอลต์เป็นสารตั้งต้น ที่สัดส่วนโมลต่างกัน (อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้า 10 mV/s)

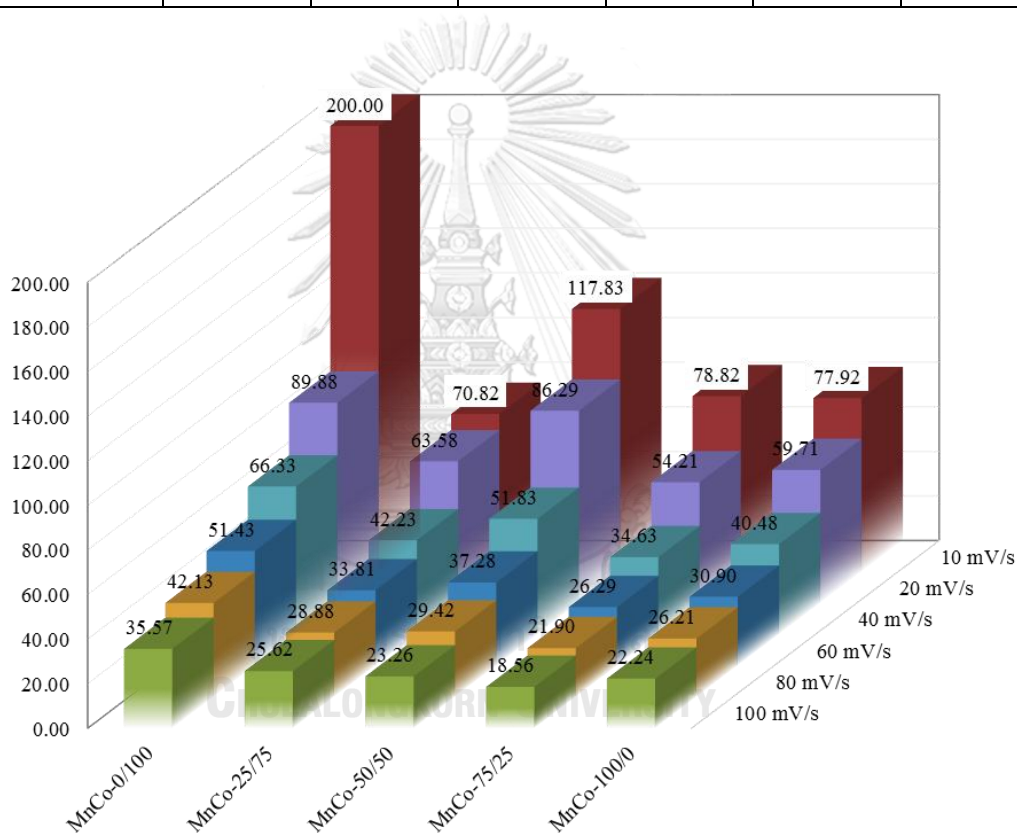
ในการเปรียบเทียบอิทธิพลจากการให้อัตราเร็วในการให้ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 10 ถึง 100 mV/s ดังรูปที่ 4.16 พบว่ากราฟ CV ของแมงกานีสออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ และโลหะออกไซด์ผสมมีแนวโน้มในการตอบสนองในลักษณะเดียวกัน กล่าวคือ มีการตอบสนองต่อค่ากระแสไฟฟ้าสูงขึ้น คือ พื้นที่ของกราฟ CV มีขนาดใหญ่ขึ้น และกราฟมีลักษณะเอียงยกด้านที่มีศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น เมื่อให้อัตราเร็วในการให้ศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น ซึ่งผลที่ได้ เป็นผลมาจากความต้านทานภายในที่สูงของโลหะออกไซด์เอง และตัววัสดุไม่สามารถตอบสนองต่อพฤติกรรมกรให้และรับกระแสไฟฟ้าได้เต็มประสิทธิภาพเมื่ออัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น พิกของการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของทั้งแมงกานีสและโคบอลต์จะลดลงเป็นอย่างมาก อันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์จะเกิดขึ้นแคในบริเวณศักย์ไฟฟ้าช่วงหนึ่งเท่านั้น เมื่ออัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ลักษณะความสูงของพิกเมื่อเทียบกับเส้นกราฟจึงลดลง การคำนวณค่าการเก็บประจุจำเพาะด้วยการคำนวณจากกราฟ CV ได้ค่าดังตารางที่ 4.3 และกราฟในรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.16 กราฟ CV ของโลหะออกไซด์ผสมที่ใช้แมงกานีสและโคบอลต์เป็นสารตั้งต้นที่สัดส่วนโมล (a) 0/100 (b) 25/75 (c) 50/50 (d) 75/25 (e) 100/0 ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน

ตารางที่ 4.3 ค่าการเก็บประจุจำเพาะของโลหะออกไซด์ผสม (F/g) โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

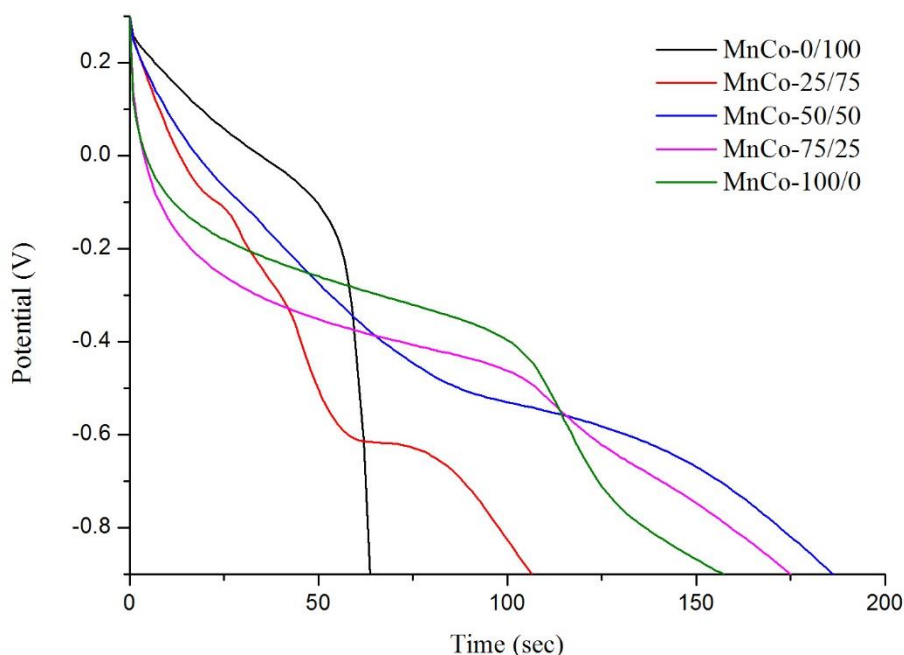
สารตัวอย่าง	อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้า					
	10 mV/s	20 mV/s	40 mV/s	60 mV/s	80 mV/s	100 mV/s
MnCo-0/100	200.00	89.88	66.33	51.43	42.13	35.57
MnCo-25/75	70.82	63.58	42.23	33.81	28.88	25.62
MnCo-50/50	117.83	86.29	51.83	37.28	29.42	23.26
MnCo-75/25	78.82	54.21	34.63	26.29	21.90	18.56
MnCo-100/0	77.92	59.71	40.48	30.90	26.21	22.24



รูปที่ 4.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุจำเพาะของโลหะออกไซด์ผสม (F/g) ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

จากรูปที่ 4.18 เป็นการทดสอบความสามารถในการเก็บประจุของตัวอย่างโลหะออกไซด์ด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จของแมงกานีสออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ และโลหะออกไซด์ผสม ที่กระแสไฟฟ้าไฟฟ้า 1 A/g เพื่อสังเกตค่าเวลาที่วัสดุแต่ละตัวสามารถปลดปล่อยประจุได้ พบว่าโคบอลต์ออกไซด์สามารถปลดปล่อยประจุได้ในช่วงตั้งแต่ศักย์ไฟฟ้า 0.3 V จนถึงประมาณ -0.1 V

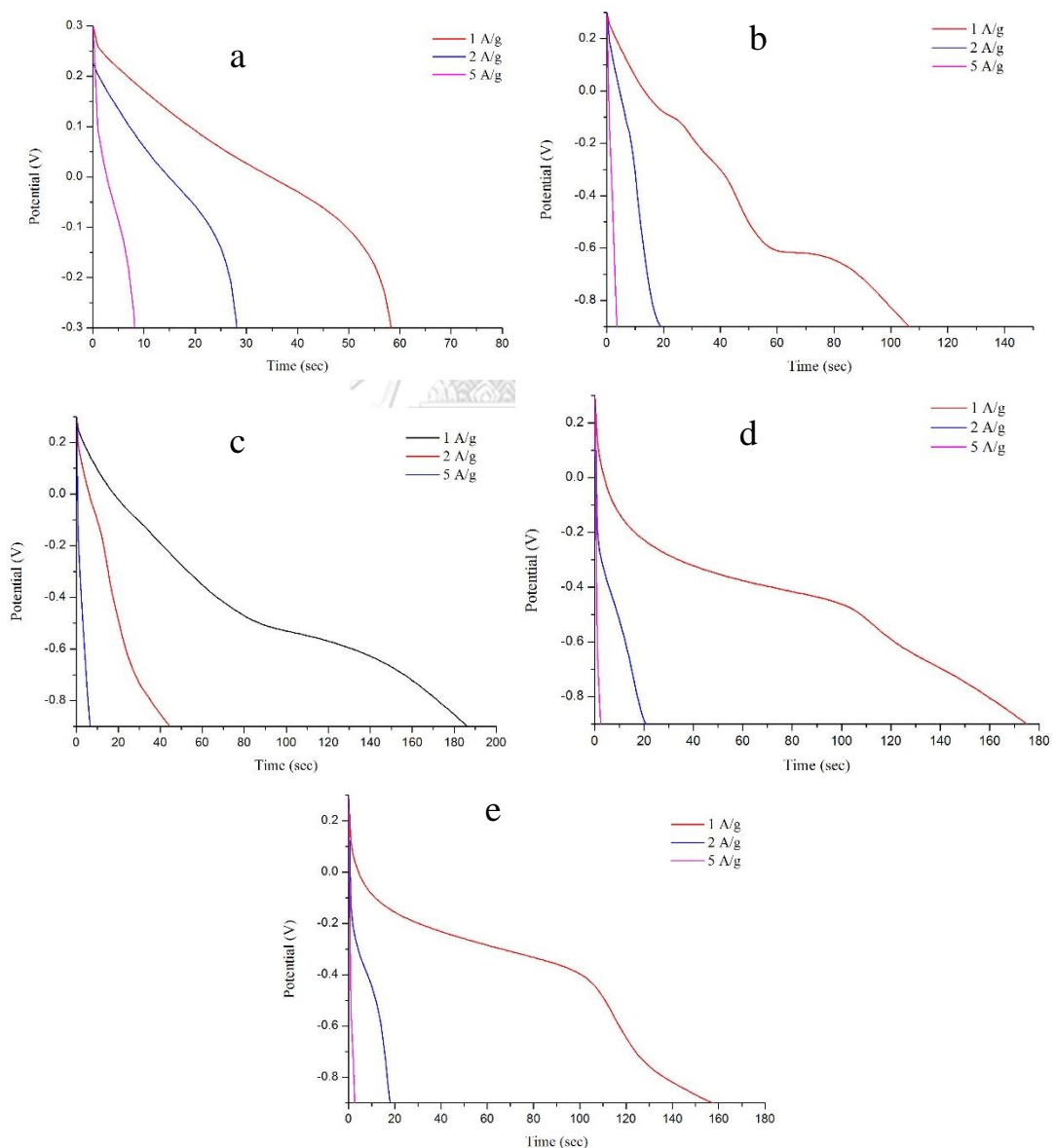
เท่านั้น ซึ่งมีความสัมพันธ์กับการเกิดปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนสถานะออกซิเดชันของโคบอลต์ แสดงให้เห็นว่าโคบอลต์ออกไซด์มีสมบัติในการเก็บประจุแบบซูโดคาแพซิเตอร์ สอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยเทคนิค CV ส่วนแมงกานีสออกไซด์ พบว่าช่วงศักย์ไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ที่ตั้งแต่ประมาณ -0.3 V ทำให้เวลาในการปลดปล่อยประจุไฟฟ้ามากขึ้น การใช้สารตั้งต้นที่สังเคราะห์โลหะออกไซด์ผสมกัน ส่งผลต่อลักษณะกราฟ GCD ให้มีความแตกต่างไปจากเดิม คือช่วงในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์กว้างขึ้น ทำให้ค่าเวลาที่ปล่อยประจุไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดลักษณะโลหะออกไซด์ผสมระหว่างแมงกานีสและโคบอลต์ที่ยืนยันได้จาก XRD ดิฟแฟร็กโทแกรม ว่าเกิดลักษณะโลหะผสมทั้งสองในรูปของ MnCo_2O_4 นอกจากการเกิดผลึกของโลหะแต่ละชนิดแยกกันไป และยังเป็นอิทธิพลจากการเปลี่ยนลักษณะในระดับจุลภาคจากการเป็นแผ่นมาเป็นลักษณะอนุภาคทรงกลม ผิวขรุขระที่มีขนาดเล็กลง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ที่สัดส่วนของโลหะออกไซด์ที่ใช้แมงกานีสและโคบอลต์ร้อยละ 50 เมื่อนำเวลาดังกล่าวไปคำนวณเพื่อหาค่าการเก็บประจุจำเพาะของแมงกานีสออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ และโลหะออกไซด์ผสมที่มีแมงกานีสร้อยละ 25, 50 และ 75 จะได้ค่าดังกล่าวเท่ากับ 48.92, 89.08, 155.58, 146.17 และ 131.33 F/g ตามลำดับ



รูปที่ 4.18 กราฟ GCD ของโลหะออกไซด์ผสมที่ใช้แมงกานีสและโคบอลต์เป็นสารตั้งต้นที่สัดส่วนโมลต่างกัน (กระแสไฟฟ้า 1 A/g)

การศึกษาอิทธิพลจากการเพิ่มกระแสไฟฟ้าในการอัดและปล่อยประจุไฟฟ้าของโลหะออกไซด์ต่าง ๆ ด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จตั้งแต่ 1 ถึง 5 A ในรูปที่ 4.19 ทั้งแมงกานีส

ออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์ และโลหะออกไซด์ผสม จะมีลักษณะในการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าไฟฟ้าที่สูงขึ้นในทิศทางเดียวกัน คือมีค่าการปลดปล่อยประจุไฟฟ้าลดลง เมื่อให้กระแสไฟฟ้าสูงขึ้น กล่าวคือ ไม่สามารถปล่อยประจุไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไฟฟ้าสูงขึ้น ค่าการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะที่ได้จากการนำค่าเวลาในการปลดปล่อยประจุไฟฟ้าจากกราฟ GCD ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.4 และกราฟในรูปที่ 4.20 ซึ่งจะเห็นว่าค่าการเก็บประจุของโลหะออกไซด์ที่มีแมงกานีสและโคบอลต์เป็นสารตั้งต้นในอัตราส่วนร้อยละ 50 ต่อ 50 เป็นสูตรที่ให้ค่าดังกล่าวได้ดีที่สุด จึงเป็นโลหะออกไซด์ผสมที่มีความน่าสนใจในการนำไปใช้พัฒนาความสามารถในการเก็บประจุได้

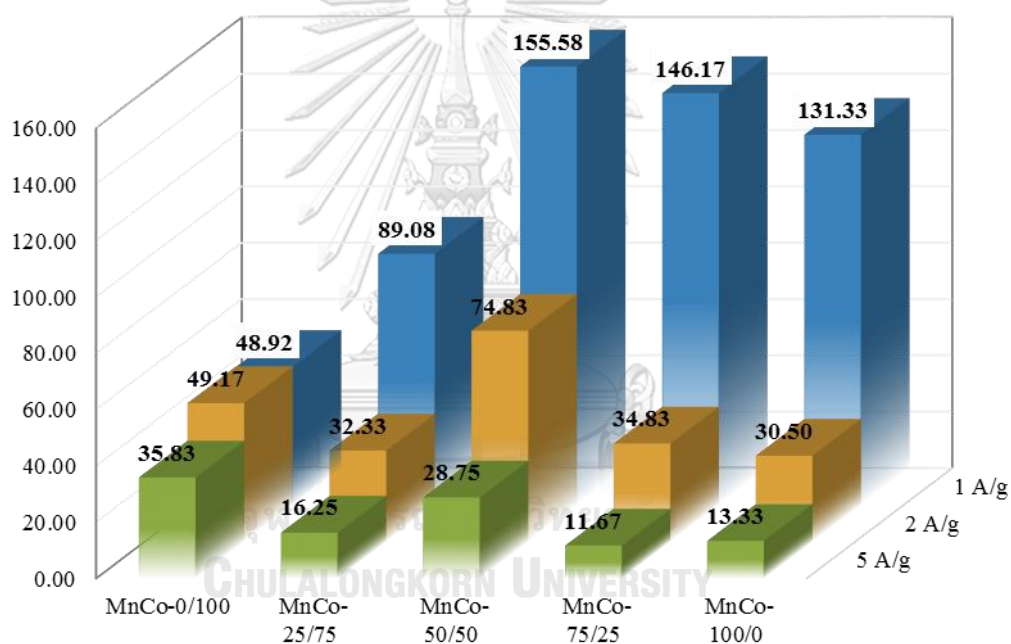


รูปที่ 4.19 กราฟ GCD ของโลหะออกไซด์ผสมที่ใช้แมงกานีสและโคบอลต์เป็นสารตั้งต้นที่สัดส่วนโมล

(a) 0/100 (b) 25/75 (c) 50/50 (d) 75/25 (e) 100/0 ที่กระแสไฟฟ้าต่างกัน

ตารางที่ 4.4 ค่าการเก็บประจุจำเพาะของโลหะออกไซด์ผสม (F/g) โดยเทคนิคกัลวานอสแตทิกชาร์จ-ดิสชาร์จ

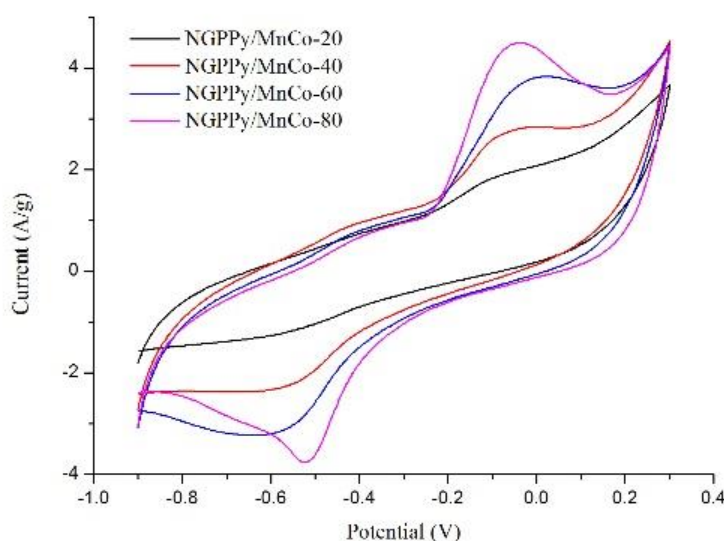
สารตัวอย่าง	กระแสไฟฟ้า		
	1 A/g	2 A/g	5 A/g
MnCo-0/100	48.92	49.17	35.83
MnCo-25/75	89.08	32.33	16.25
MnCo-50/50	155.58	74.83	28.75
MnCo-75/25	146.17	34.83	11.67
MnCo-100/0	131.33	30.50	13.33



รูปที่ 4.20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุจำเพาะของโลหะออกไซด์ผสม (F/g) ที่กระแสไฟฟ้าต่างกัน โดยเทคนิคกัลวานอสแตทิกชาร์จ-ดิสชาร์จ

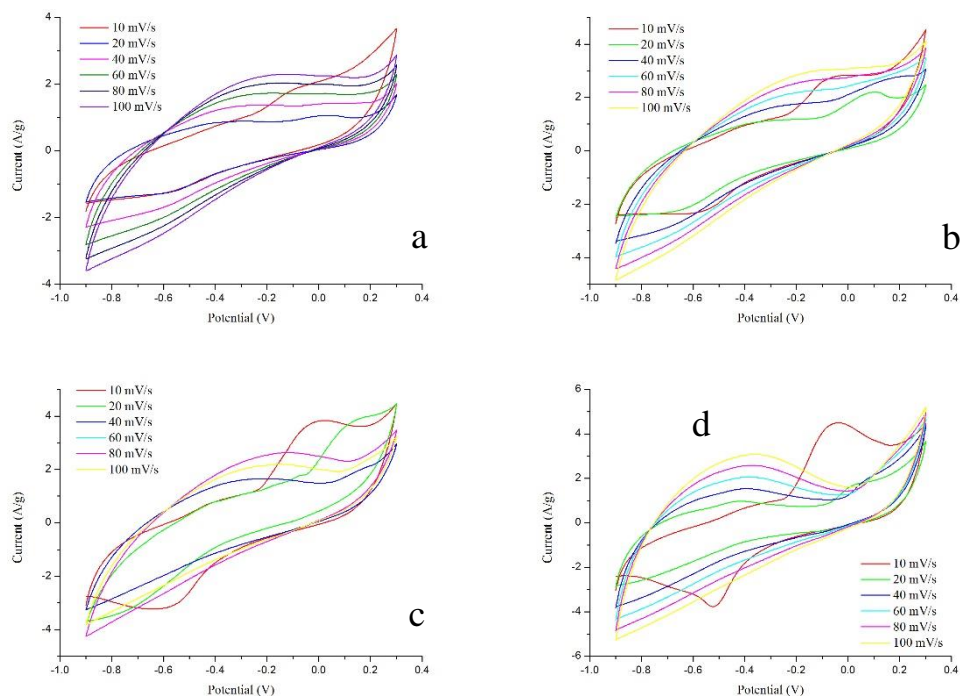
4.4 การทดสอบสมบัติการเก็บประจุของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรล/โลหะออกไซด์ผสม

จากการศึกษาในหัวข้อก่อนหน้านี้ พบว่าแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่ใช้เวลาสังเคราะห์ 20 นาที และแมงกานีสและโคบอลต์ออกไซด์ที่ใช้อัตราส่วน 50:50 โดยโมล เป็นวัสดุที่มีค่าที่การเก็บประจุที่ดี จึงนำวัสดุทั้งสองชนิดมาผสมกันโดยตรง และนำไปทดสอบสมบัติเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ รูปที่ 4.21 แสดงกราฟ CV ของวัสดุที่มีการใส่โลหะออกไซด์ผสมลงไปในอัตราส่วนต่าง ๆ พบว่าปรากฏฟิสิกการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ เพราะว่าโลหะออกไซด์ที่มีลักษณะการเก็บประจุแบบซูโดคาแพซิเตอร์ ทำให้พื้นที่ภายในกราฟ CV เพิ่มขึ้นได้ และเมื่อเพิ่มปริมาณโลหะออกไซด์ที่ผสมเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 20 เป็นร้อยละ 40, 60 และ 80 พบว่าฟิวดังกล่าวสูงขึ้น เมื่อมีปริมาณโลหะออกไซด์มากขึ้น ที่แสดงให้เห็นถึงกลไกในการเก็บประจุแบบซูโดคาแพซิเตอร์ และฟิวดังกล่าวทำให้พื้นที่ภายในกราฟ CV มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อนำค่าพื้นที่ดังกล่าวไปคำนวณค่าการเก็บประจุจำเพาะด้วยเทคนิค CV ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้า 10 mV/s ในแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรล/โลหะออกไซด์ผสม ให้ค่าการเก็บประจุจำเพาะ 181.33, 239.50, 251.75, 261.42 F/g ตามลำดับ



รูปที่ 4.21 กราฟ CV ของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่มีการผสมโลหะออกไซด์ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักต่างกัน (อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้า 10 mV/s)

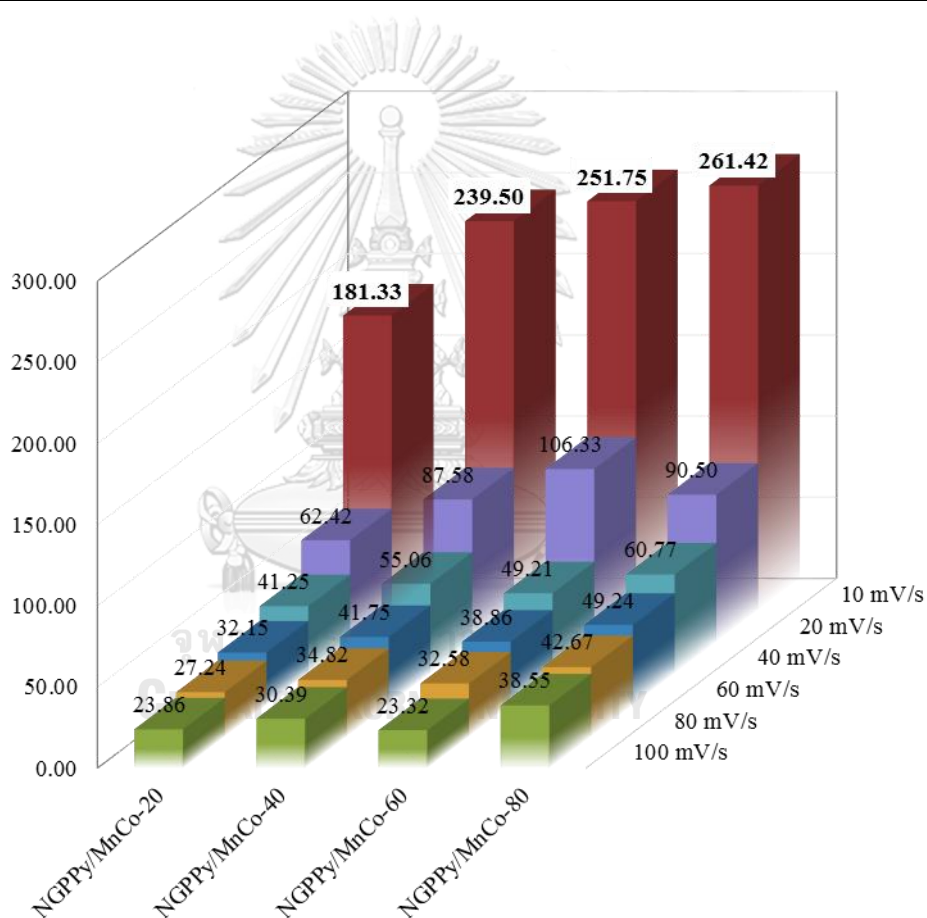
ในรูปที่ 4.22 เป็นการทดสอบไซคลิกโวลแทมเมทรีของวัสดุคอมพอสิตที่อัตราเร็วในการให้ ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 10 ถึง 100 mV/s พบว่ากราฟ CV ของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิพีร์โรล/โลหะผสม มีแนวโน้มในการตอบสนองต่อค่ากระแสไฟฟ้าที่มีค่าสูงขึ้น เมื่อให้อัตราเร็วในการให้ศักย์ไฟฟ้าที่สูงขึ้น แต่พีกของการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์จะลดลงอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากโลหะออกไซด์ผสมไม่สามารถ เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ กราฟ CV ดังกล่าวจึงมีแนวโน้มที่ไม่สมบรูณ์มากขึ้น เพราะวัสดุไม่สามารถ ตอบสนองต่อการให้และรับประจุไฟฟ้าได้อย่างเต็มที่ ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้า ลดลง เมื่อให้อัตราเร็วศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น โดยค่าการเก็บประจุไฟฟ้าของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/ พอลิพีร์โรล/โลหะออกไซด์ผสมที่ได้จากกราฟ CV เป็นดังแสดงในตารางที่ 4.5 และกราฟในรูปที่ 4.23



รูปที่ 4.22 กราฟ CV ของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิพีร์โรลที่มีการผสมโลหะออกไซด์ (a) ร้อยละ 20 (b) ร้อยละ 40 (c) ร้อยละ 60 (d) ร้อยละ 80 โดยน้ำหนัก ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้า ต่างกัน

ตารางที่ 4.5 ค่าการเก็บประจุจำเพาะของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่มีการผสมโลหะออกไซด์ (F/g) โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

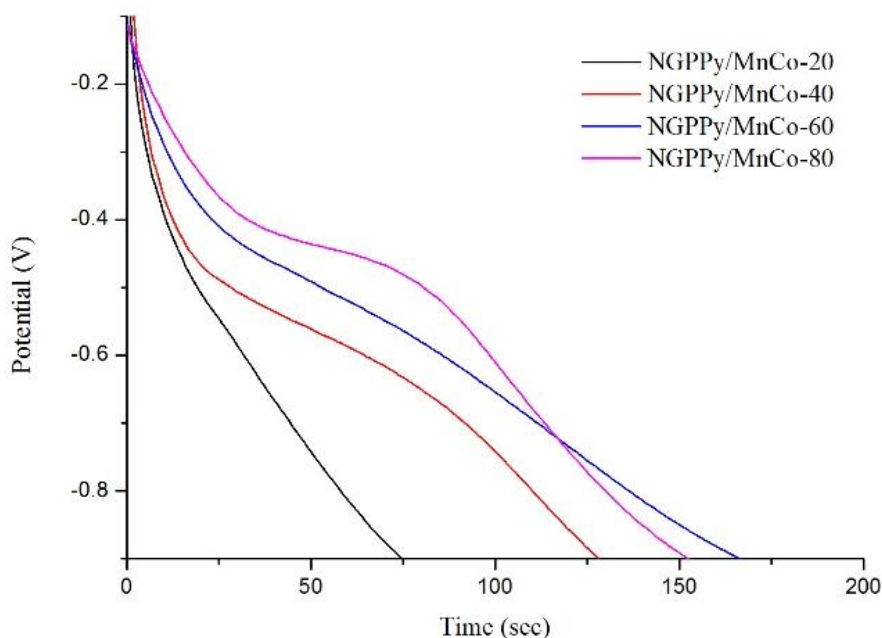
สารตัวอย่าง	อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้า					
	10 mV/s	20 mV/s	40 mV/s	60 mV/s	80 mV/s	100 mV/s
NGPPy/MnCo-20	181.33	62.42	41.25	32.15	27.24	23.86
NGPPy/MnCo-40	239.50	87.58	55.06	41.75	34.82	30.39
NGPPy/MnCo-60	251.75	106.33	49.21	38.86	32.58	23.32
NGPPy/MnCo-80	261.42	90.50	60.77	49.24	42.67	38.55



รูปที่ 4.23 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุจำเพาะของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่มีการผสมโลหะออกไซด์ (F/g) ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าต่างกัน โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี

รูปที่ 4.24 ที่ได้จากการทดสอบกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่มีการเติมโลหะออกไซด์ผสมในสัดส่วนต่าง ๆ ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้า 1 A/g พบว่ากราฟ GCD จะแสดงให้เห็นถึงระยะเวลาในการคายประจุที่เพิ่มมากขึ้น อันเป็นอิทธิพลมาจากการเติม

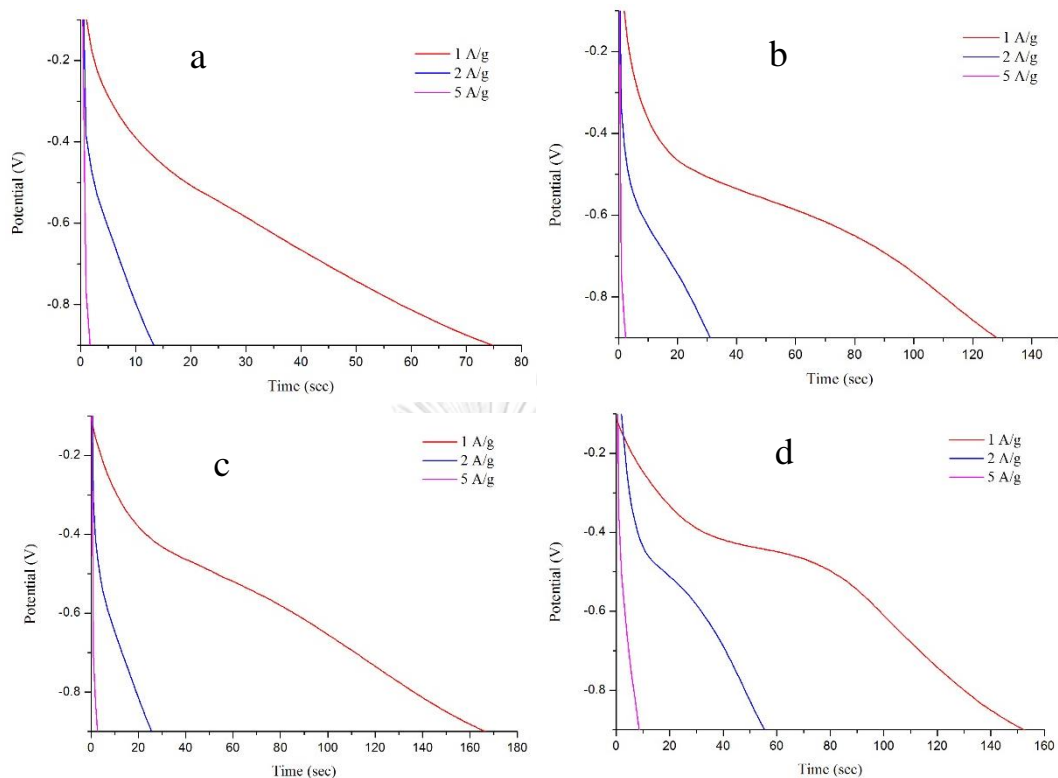
โลหะออกไซด์ ที่มีสมบัติการเก็บประจุแบบซูโดคาปาทอร์ลงไป ช่วยให้เวลาในการปลดปล่อยประจุไฟฟ้ายาวนานมากขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพในการเก็บประจุของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลดีขึ้น เมื่อมีการเติมโลหะออกไซด์จากร้อยละ 20 เพิ่มขึ้นจนถึงร้อยละ 60 พบว่า ระยะเวลาที่วัสดุสามารถปลดปล่อยประจุได้มีค่าสูงขึ้นตามปริมาณของโลหะออกไซด์ผสมที่เติมลงไป และมีเวลาในการปลดปล่อยประจุสูงที่สุด เมื่อนำกราฟ GCD ของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่ปริมาณการเติมโลหะออกไซด์ผสมต่างกัน พบว่าได้ค่าการเก็บประจุจำเพาะอยู่ที่ 51.25, 160.75, 217.50, 204.75 F/g เมื่อให้กระแสไฟฟ้า 1 A/g ในการทดสอบ ตามลำดับ



รูปที่ 4.24 กราฟ GCD ของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่มีการผสมโลหะออกไซด์ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักต่างกัน (กระแสไฟฟ้า 1 A/g)

การศึกษาระยะเวลาในการปลดปล่อยประจุไฟฟ้า เมื่อให้กระแสไฟฟ้าไฟฟ้าเพิ่มขึ้น จาก 1 A/g ถึง 5 A/g ดังรูปที่ 4.25 พบว่ากราฟ GCD ของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่มีการเติมโลหะออกไซด์ลงไป มีการเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางเดียวกัน คือเมื่อให้กระแสไฟฟ้าไฟฟ้าสูงขึ้น จะทำให้ระยะเวลาในการปลดปล่อยประจุไฟฟ้าลดลงอย่างชัดเจน เนื่องจากการรับและให้ประจุไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ไม่เต็มประสิทธิภาพ และการเติมสัดส่วนของโลหะออกไซด์ผสมที่มากขึ้น พฤติกรรมการลดลงของค่าระยะเวลาการปลดปล่อยประจุดังกล่าวก็จะเกิดขึ้นมากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากกลไกการเก็บประจุแบบซูโดคาปาซิแทนซ์ของโลหะออกไซด์เกิดขึ้นได้น้อยลง เมื่อมีการให้กระแสไฟฟ้าไฟฟ้าที่

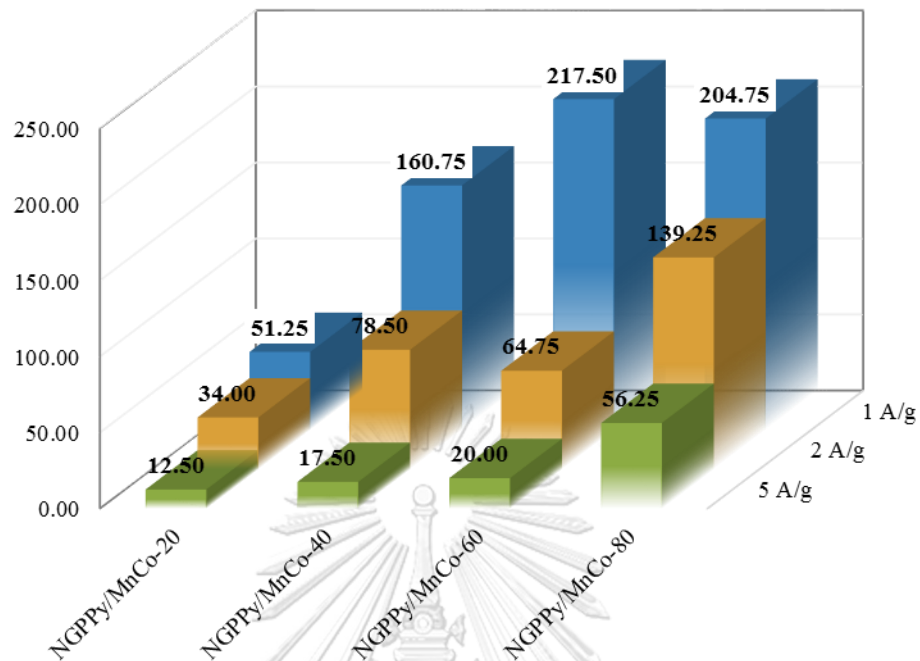
สูงขึ้น ซึ่งเวลาในการปลดปล่อยประจุของวัสดุที่มีการเติมโลหะออกไซด์ผสมในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน จะแสดงไว้ในตารางที่ 4.6 และกราฟในรูปที่ 4.26



รูปที่ 4.25 กราฟ GCD ของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่มีการผสมโลหะออกไซด์ (a) ร้อยละ 20 (b) ร้อยละ 40 (c) ร้อยละ 60 (d) ร้อยละ 80 โดยน้ำหนัก ที่กระแสไฟฟ้าต่างกัน

ตารางที่ 4.6 ค่าการเก็บประจุจำเพาะของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่มีการผสมโลหะออกไซด์ (F/g) โดยเทคนิคควาโนสแททิกชาร์จ-ดิสชาร์จ

สารตัวอย่าง	กระแสไฟฟ้า		
	1 A/g	2 A/g	5 A/g
NGPPy/MnCo-20	51.25	34.00	12.50
NGPPy/MnCo-40	160.75	78.50	17.50
NGPPy/MnCo-60	217.50	64.75	20.00
NGPPy/MnCo-80	204.75	139.25	56.25



รูปที่ 4.26 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุจำเพาะของแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่มีการผสมโลหะออกไซด์ (F/g) ที่กระแสไฟฟ้าต่างกัน โดยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ

เมื่อพิจารณาค่าการเก็บประจุแกรฟีนเจือไนโตรเจน/พอลิไพร์โรลที่มีการเติมโลหะออกไซด์ผสมในสัดส่วนแตกต่างกัน จะพบว่าที่กระแสไฟฟ้า 1 A/g ประสิทธิภาพในการทำงานของโลหะออกไซด์ผสมและพอลิไพร์โรล ซึ่งเป็นวัสดุที่มีการเก็บประจุแบบซูโดคาแพซิเตอร์ ทำงานได้ดีที่สุด จะพบว่าวัสดุที่มีการผสมโลหะออกไซด์ผสมร้อยละ 60 สูงถึง 217.50 F/g เป็นตัวเลือกที่เหมาะสมในการนำไปพัฒนาและประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการพัฒนาประสิทธิภาพการเก็บประจุของแกรฟีนเจือไนโตรเจนด้วยพอลิพีร์โรลและโลหะออกไซด์ผสม เพื่อนำไปประยุกต์เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยใช้เทคนิคต่างๆ เพื่อศึกษาสมบัติของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงไปรวมทั้งใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จเพื่อประเมินประสิทธิภาพในการเก็บประจุ โดยศึกษาวัสดุที่เตรียมได้ในแต่ละขั้นตอน คือ ขั้นตอนการเตรียมแกรฟีนเจือไนโตรเจนด้วยเทคนิคการรีฟลักซ์ ขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิพีร์โรลด้วยการใช้สารเคมีร่วมกับคลื่นความถี่สูงเพื่อเคลือบบนแกรฟีนเจือไนโตรเจน ขั้นตอนการนำโลหะออกไซด์ผสมจากแมงกานีสและโคบอลต์มาใช้ร่วมกับแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่เคลือบด้วยพอลิพีร์โรล ซึ่งสามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. เมื่อนำแมลามีนมารีฟลักซ์ร่วมกับแกรฟีนออกไซด์ พบว่าแมลามีนเป็นแหล่งที่ให้ไนโตรเจนกับแกรฟีนออกไซด์ได้ โดยการทดสอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีปรากฏพีกของหมู่ฟังก์ชันเอมีนที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ และการหายไปของหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบจำนวนมาก ในขณะที่การทดสอบด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปีพบว่าไนโตรเจนมีการสร้างพันธะกับคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบหลักของแกรฟีน การเจือไนโตรเจนเข้าไปในแกรฟีนยังทำให้วัสดุมีพื้นที่ผิวมากขึ้นจากการโค้งงอและพับไปมาของแผ่นแกรฟีน ซึ่งสามารถช่วยป้องกันชั้นแกรฟีนกลับมาซ้อนตัวกันอันเนื่องมาจากแรงกระทำระหว่างชั้นแกรฟีนได้เป็นอย่างดี

2. พอลิพีร์โรลสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเก็บประจุของวัสดุได้ด้วยกลไกการเก็บประจุแบบซูโดคาปาซิเตอร์ ซึ่งไปเสริมการทำงานของแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่มีกลไกการเก็บประจุแบบสองชั้น การทดสอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีพบว่ามีเกิดการเกิดพีกที่แสดงถึงปฏิกริยารีดอกซ์ ทำให้พื้นที่ภายในกราฟ CV เพิ่มขึ้น และทำให้ระยะเวลาการปลดปล่อยประจุจากเทคนิค GCD เพิ่มขึ้นได้อย่างชัดเจน ทั้งนี้ พบว่าการใช้เวลาในการสังเคราะห์ในภาวะที่มีคลื่นความถี่สูง 20 นาที ได้วัสดุที่มีประสิทธิภาพในการเก็บประจุดีที่สุด เพราะพอลิเมอร์นำไฟฟ้าสามารถปกคลุมพื้นผิวของแกรฟีนเจือไนโตรเจนอย่างทั่วถึงและครอบคลุมโดยไม่เกิดการเกาะกลุ่มกัน

3. การสังเคราะห์โลหะออกไซด์ผสมระหว่างแมงกานีสและโคบอลต์โดยใช้ KMnO_4 และ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น พบว่าการใช้สารตั้งต้นในสัดส่วน 1:1 โดยโมล เป็นสัดส่วนที่ดีที่สุด โลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมได้ที่สัดส่วนดังกล่าวมีประสิทธิภาพการเก็บประจุสูงกว่าการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ผสมที่สัดส่วนอื่น และสูงกว่าการใช้โลหะออกไซด์เพียงชนิดเดียว โลหะออกไซด์ผสมนี้มีกลไกการเก็บประจุแบบซูโดคาปซิเตอร์เช่นเดียวกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้า จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน พบว่าแมงกานีสและโคบอลต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้อยู่ในรูปของสารประกอบ MnCo_2O_4 โลหะออกไซด์ผสมดังกล่าวมีโครงสร้างจุลภาคที่ดี เกิดเป็นอนุภาคขนาดเล็กอย่างสม่ำเสมอ มีลักษณะสัญญาณต่างไปอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับโลหะออกไซด์ชนิดเดียว ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดการเก็บประจุได้ดีขึ้น

4. สารทั้งสามชนิดที่สังเคราะห์ได้สามารถทำงานร่วมและส่งเสริมซึ่งกันและกัน ส่งผลต่อประสิทธิภาพการเก็บประจุอย่างเห็นได้ชัด โดยสังเกตได้จากการเก็บประจุจำเพาะที่สูงถึง 217.50 F/g เมื่อมีการให้กระแสไฟฟ้า 1 A/g เมื่อเทียบกับการใช้แกรฟีนเจือไนโตรเจนเพียงอย่างเดียวที่ได้ค่าการเก็บประจุจำเพาะเท่ากับ 72.50 F/g [39]

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. พัฒนาประสิทธิภาพการเก็บประจุของวัสดุที่เตรียมจากสารทั้งสามประเภท โดยการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ผสมในขั้นตอนเดียวกันกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์นำไฟฟ้า เพื่อให้การกระจายตัวของอนุภาคลงบนพื้นผิวของแกรฟีนเจือไนโตรเจนสม่ำเสมอมากขึ้น
2. การใช้สารเคมีเพื่อให้เกิดการรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์อย่างเต็มที่ อาจเป็นวิธีการที่สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเก็บประจุของแกรฟีนเจือไนโตรเจนได้ดียิ่งขึ้น

รายการอ้างอิง

- [1] Zhang, J., Xia, Z., and Dai, L. Carbon-based electrocatalysts for advanced energy conversion and storage. Science Advances 1(7) (2015).
- [2] Farid, M.M., Khudhair, A.M., Razack, S.A.K., and Al-Hallaj, S. A review on phase change energy storage: materials and applications. Energy Conversion and Management 45(9-10) (2004): 1597-1615.
- [3] Numan, A., Duraisamy, N., Saiha Omar, F., Mahipal, Y.K., Ramesh, K., and Ramesh, S. Enhanced electrochemical performance of cobalt oxide nanocube intercalated reduced graphene oxide for supercapacitor application. RSC Advances 6(41) (2016): 34894-34902.
- [4] Kwak, M.-J., Ramadoss, A., Yoon, K.-Y., Park, J., Thiyagarajan, P., and Jang, J.-H. Single-Step Synthesis of N-Doped Three-Dimensional Graphitic Foams for High-Performance Supercapacitors. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 5(8) (2017): 6950-6957.
- [5] Ahuja, P., Ujjain, S.K., and Kanojia, R. Electrochemical behaviour of manganese & ruthenium mixed oxide@ reduced graphene oxide nanoribbon composite in symmetric and asymmetric supercapacitor. Applied Surface Science 427 (2018): 102-111.
- [6] Tan, Y., et al. Synthesis of ultrathin nitrogen-doped graphitic carbon nanocages as advanced electrode materials for supercapacitor. ACS Appl Mater Interfaces 5(6) (2013): 2241-8.
- [7] Tian, Y., et al. Facile Synthesis of Mn₃O₄ Nanoplates-Anchored Graphene Microspheres and Their Applications for Supercapacitors. Electrochimica Acta 257 (2017): 155-164.
- [8] Li, Z.F., Zhang, H., Liu, Q., Sun, L., Stanciu, L., and Xie, J. Fabrication of high-surface-area graphene/polyaniline nanocomposites and their application in supercapacitors. ACS Appl Mater Interfaces 5(7) (2013): 2685-91.
- [9] Supercapacitor [Online]. Available from: <https://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitor> [June 16th]

- [10] Meher, S.K. and Rao, G.R. Ultralayered Co₃O₄ for High-Performance Supercapacitor Applications. The Journal of Physical Chemistry C 115(31) (2011): 15646-15654.
- [11] Liu, C., et al. Ultrafine Mn₃O₄/CeO₂ nanorods grown on reduced graphene oxide sheets as high-performance supercapacitor electrodes. Journal of Alloys and Compounds 722 (2017): 54-59.
- [12] Song, J., Wang, X., and Chang, C.-T. Preparation and Characterization of Graphene Oxide. Journal of Nanomaterials 2014 (2014): 1-6.
- [13] Kim, J.-H., Jeong, E., and Lee, Y.-S. Preparation and characterization of graphite foams. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 32 (2015): 21-33.
- [14] Graphite Oxide [Online]. Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Graphite_oxide [June 19th, 2018]
- [15] Pinto, A.M., Cabral, J., Tanaka, D.A.P., Mendes, A.M., and Magalhães, F.D. Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films. Polymer International 62(1) (2013): 33-40.
- [16] Zhou, H. and Zhai, H.-J. A highly flexible solid-state supercapacitor based on the carbon nanotube doped graphene oxide/polypyrrole composites with superior electrochemical performances. Organic Electronics 37 (2016): 197-206.
- [17] Zuo, P.-P., et al. Fabrication of biocompatible and mechanically reinforced graphene oxide-chitosan nanocomposite films. Chemistry Central Journal 7(1) (2013): 39.
- [18] Cao, X., Yin, Z., and Zhang, H. Three-dimensional graphene materials: preparation, structures and application in supercapacitors. Energy Environ. Sci. 7(6) (2014): 1850-1865.
- [19] Graphene [Online]. Available from: <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>
- [20] Liu, X., Wu, Z., and Yin, Y. Highly nitrogen-doped graphene anchored with Co₃O₄ nanoparticles as supercapacitor electrode with enhanced electrochemical performance. Synthetic Metals 223 (2017): 145-152.

- [21] Thirumal, V., Pandurangan, A., Jayavel, R., and Ilangoan, R. Synthesis and characterization of boron doped graphene nanosheets for supercapacitor applications. Synthetic Metals 220 (2016): 524-532.
- [22] Wang, W.-D., Lin, X.-Q., Zhao, H.-B., and Lü, Q.-F. Nitrogen-doped graphene prepared by pyrolysis of graphene oxide/polyaniline composites as supercapacitor electrodes. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 120 (2016): 27-36.
- [23] Naveen, M.H., Gurudatt, N.G., and Shim, Y.-B. Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review. Applied Materials Today 9 (2017): 419-433.
- [24] Yi, N. and Abidian, M.R. Conducting polymers and their biomedical applications. (2016): 243-276.
- [25] Snook, G.A., Kao, P., and Best, A.S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. Journal of Power Sources 196(1) (2011): 1-12.
- [26] Letheby, H. XXIX.-On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. Journal of the Chemical Society 15(0) (1862): 161-163.
- [27] Gholap, S.S. Pyrrole: An emerging scaffold for construction of valuable therapeutic agents. Eur J Med Chem 110 (2016): 13-31.
- [28] Pyrrole [Online]. Available from: <https://en.wikipedia.org/wiki/Pyrrole> [June 19th, 2018]
- [29] Zhou, C., Zhang, Y., Li, Y., and Liu, J. Construction of high-capacitance 3D CoO@polypyrrole nanowire array electrode for aqueous asymmetric supercapacitor. Nano Lett 13(5) (2013): 2078-85.
- [30] Marcano, D.C., et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. ACS Nano 4(8) (2010): 4806-4814.
- [31] Zhang, L., Ji, B., Wang, K., and Song, J. Synthesis of nitrogen-doped graphene via solid microwave method. Materials Science and Engineering: B 185 (2014): 129-133.
- [32] Balaji, S.S., Elavarasan, A., and Sathish, M. High performance supercapacitor using N-doped graphene prepared via supercritical fluid processing with an oxime nitrogen source. Electrochimica Acta 200 (2016): 37-45.

- [33] Deng, D., et al. Toward N-Doped Graphene via Solvothermal Synthesis. Chemistry of Materials 23(5) (2011): 1188-1193.
- [34] Xue, Y., Chen, H., Qu, J., and Dai, L. Nitrogen-doped graphene by ball-milling graphite with melamine for energy conversion and storage. 2D Materials 2(4) (2015): 044001.
- [35] Fryczkowski, R., Gorczowska, M., Ślusarczyk, C., Fryczkowska, B., and Janicki, J. The possibility of obtaining graphene/polymer composites from graphene oxide by a one step process. Composites Science and Technology 80 (2013): 87-92.
- [36] Xiaomiao, F., et al. Preparation of Graphene/Polypyrrole Composite Film via Electrodeposition for Supercapacitors. IEEE Transactions on Nanotechnology 11(6) (2012): 1080-1086.
- [37] Arenas, M.C., Rodriguez-Nunez, L.F., Rangel, D., Martinez-Alvarez, O., Martinez-Alonso, C., and Castano, V.M. Simple one-step ultrasonic synthesis of anatase titania/polypyrrole nanocomposites. Ultrason Sonochem 20(2) (2013): 777-84.
- [38] Chodankar, N.R., Gund, G.S., Dubal, D.P., and Lokhande, C.D. Alcohol mediated growth of α -MnO₂ thin films from KMnO₄ precursor for high performance supercapacitors. RSC Adv. 4(106) (2014): 61503-61513.
- [39] Yang, C., et al. High-performance flexible all-solid-state supercapacitors based on densely-packed graphene/polypyrrole nanoparticle papers. Applied Surface Science 387 (2016): 666-673.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายเวสารัช เสมอชีพ เกิดเมื่อวันพฤหัสบดีที่ 27 สิงหาคม พ.ศ. 2535 สำเร็จการศึกษาในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (ปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์) เกียรตินิยมอันดับสอง จากคณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2557 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ) จากคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2559

ประสบการณ์ทำงานและฝึกงาน

- เจ้าหน้าที่วิจัยและพัฒนา แผนกสีงานไม้ ฝ่ายวิจัยและพัฒนานวัตกรรม บจก. บี.เอ็น.บราเดอร์ ระหว่างวันที่ 2 กันยายน พ.ศ. 2558 ถึงวันที่ 20 เมษายน พ.ศ. 2559

- นักศึกษาฝึกงาน หน่วย Operation Competency Management บมจ.พีทีที โกลบอล เคมิคอล ระหว่างวันที่ 1 เมษายน พ.ศ. 2557 ถึงวันที่ 30 พฤษภาคม พ.ศ. 2557

- นักศึกษาฝึกงาน สังกัดห้องปฏิบัติการเทคโนโลยีพลาสติก หน่วยวิจัยโพลิเมอร์ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ระหว่างวันที่ 7 ตุลาคม พ.ศ. 2556 ถึงวันที่ 25 ตุลาคม พ.ศ. 2556

- นักศึกษาโครงการฝึกฝนทักษะ Best Practice ด้านงานวิจัยภาคฤดูร้อน พ.ศ. 2555 ระหว่างวันที่ 1 มีนาคม พ.ศ. 2556 ถึงวันที่ 3 พฤษภาคม พ.ศ. 2556

ผลงานจากการนำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ถูกนำเสนอในการประชุม The Third International Conference on Applied Engineering, Materials and Mechanics 2018 ณ เมืองนาฮะ จังหวัดโอกินาวะ ประเทศญี่ปุ่น ระหว่างวันที่ 20-22 เมษายน พ.ศ. 2560 ในหัวข้อ Synthesis of Graphene Functionalized Melamine and Its Application for Supercapacitor Electrode