



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การเตรียมขั้วไฟฟ้าวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีน
เพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดด้วยวิธีการขึ้นรูปแบบซิลค์สกรีน
Preparation of NS-doped graphene/polyaniline for supercapacitor
electrode by silkscreen technique

ชื่อนิสิต นายพงศ์ธร เรืองวงษ์ เลขประจำตัว 5933240023
นางสาวบุษยมาส มีราศรี 5933235923

ภาควิชา วัสดุศาสตร์
แขนงพอลิเมอร์และสิ่งทอ

ปีการศึกษา 2561

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โครงการวิจัยระดับปริญญาตรี

เรื่อง

การเตรียมขั้วไฟฟ้าวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีน
เพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดด้วยวิธีการขึ้นรูปแบบซิลค์สกรีน

เสนอ

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ตามระเบียบการศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

นางสาวบุษยามาส มีราศรี	5933235923
นายพงศธร เรืองวงษ์	5933240023

อนุมัติโดย

ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์

(อ.ดร.ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์)

อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ



(ศ.ดร.ประณัฐ โพธิยะราช)

อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการร่วม

ปีการศึกษา 2561

หัวข้องานวิจัย	การเตรียมขั้วไฟฟ้าวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีน เพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดด้วยวิธีการขึ้นรูปแบบซิลค์สกรีน
ชื่อผู้วิจัย	บุษยมาส มีราศรี พงศธร เรืองวงษ์
อาจารย์ที่ปรึกษา	อาจารย์ ดร.ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โปธิยะราช

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาและเปรียบเทียบความสามารถในกักเก็บประจุไฟฟ้า และประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงานของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวด โดยนำวัสดุกราฟีน (graphene) ที่มีความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้า และพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เช่น พอลิอะนิลีน (polyaniline) มาเสริมประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงาน และนำมาพัฒนาเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวด โดยวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีนถูกสังเคราะห์โดยวิธีอินซิเทอโรเซชัน โดยองค์ประกอบในการศึกษามุ่งเน้นศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีน โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของกราฟีนเจือไนโตรเจน/ซัลเฟอร์และอะนิลีนมอนอเมอร์ที่แตกต่างกัน ได้แก่ 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 50:50, 30:70 และ 0:100 ตามลำดับ โดยลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด พบว่าพอลิอะนิลีนมีลักษณะเป็นแผ่นและเส้นใยเล็ก ๆ กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของกราฟีน และโครงสร้างทางเคมีหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของกราฟีน พอลิอะนิลีน และกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีนที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นนั้นถูกยืนยันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี หลังจากนั้นวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีนนั้นถูกนำไปขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคซิลค์สกรีนเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกักเก็บประจุไฟฟ้า โดยจากการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี และเทคนิคกัลวานิกสแตติกชาร์จดิสชาร์จ พบว่าวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีนที่อัตราส่วนกราฟีนเจือไนโตรเจน/ซัลเฟอร์และพอลิอะนิลีนที่ 80:20 ให้ค่าในการกักเก็บประจุไฟฟ้าสูงสุด คือ 276 ฟารัดต่อกรัม และให้ค่าความหนาแน่นพลังงานเท่ากับ 138 วัตต์-ชั่วโมงต่อกิโลกรัม และค่าความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้าเท่ากับ 1931 วัตต์ต่อกิโลกรัม แสดงให้เห็นว่ามีความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้าได้ดียิ่งขึ้น เนื่องจากการทำงานร่วมกันอย่างมีประสิทธิภาพระหว่างกราฟีนเจือไนโตรเจน/ซัลเฟอร์และพอลิอะนิลีนที่อัตราส่วนที่เหมาะสม

คำสำคัญ : ตัวเก็บประจุยิ่งยวด, กราฟีน, พอลิเมอร์นำไฟฟ้า, พอลิอะนิลีน, กราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีน, ซิลค์สกรีน

Research title	Preparation of N,S-doped graphene/polyaniline for supercapacitor electrode by silkscreen technique
Researchers	Pongthorn Ruengwong Boossayamas Meerasri
Advisor	Dr. Prasit Pattananuwat
Co-advisor	Prof. Pranut Potiyaraj

Abstract

N,S-doped graphene/polyaniline composites are successfully synthesized via in-situ polymerization. The different weight ratio of N,S-doped graphene to polyaniline ranging from 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 50:50, 30:70 and 0:100 is investigated the electrochemical properties. Scanning Electron Microscopy indicates the surface morphology of N,S-doped graphene/polyaniline composites, demonstrating the successful coating of polyaniline on graphene surface. The chemical structure is studied by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, confirming the evident signals of graphene, polyaniline, N,S-doped graphene/polyaniline characteristics. The electrochemical properties of N,S-doped graphene/polyaniline electrode is characterized by cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge curve (GCD). The synthesized rGO-NS/PANI electrode at N,S-doped graphene/polyaniline ratio of 80:20 can reach the highest specific capacitance of 276.0 F g^{-1} and the energy density can reach 138 Wh kg^{-1} at a power density of 1931 W kg^{-1} , resulting from the synergistic effect between N,S-doped graphene and polyaniline.

Keyword : supercapacitor, graphene, conductive polymer, polyaniline, N,S-doped graphene/polyaniline, silkscreen

กิตติกรรมประกาศ

รายงานโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์ การสนับสนุน และความช่วยเหลือทั้งในด้านวิชาการ การดำเนินงาน และเงินทุนสนับสนุนจากคณาจารย์ ท่านทั้งหลายและหน่วยงานต่าง ๆ ดังนี้

ขอขอบพระคุณ ดร.ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ ให้ความช่วยเหลือ และคำปรึกษาตลอดการศึกษาวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โปธิยะราช ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ ส่งเสริม ในด้านวิชาการและความช่วยเหลือในการดำเนินงาน

ขอขอบคุณพีนิสิตปริญญาเอก ปริญญาโท สาขาวิชาพอลิเมอร์และสิ่งทอ และเพื่อนนิสิตปริญญาตรี ชั้นปีที่4 ที่ให้ความรู้คำแนะนำ และเป็นกำลังใจในการศึกษาวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัว ที่เป็นแบบอย่างที่ดี ตลอดจนส่งเสริมการศึกษา และให้กำลังใจเป็นอย่างดีทำให้การศึกษาวิจัยครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

นางสาวบุษยามาส มีราศรี

นายพงศ์ธร เรืองวงศ์

สารบัญ

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญรูป.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ช
บทที่ 1	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
บทที่ 2	3
2.1 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด.....	3
2.2 ชนิดของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวด.....	6
2.3 กราฟีน.....	8
2.4 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า.....	10
2.5 พอลิอะนิลีน.....	11
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	12
บทที่ 3	16
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี.....	16
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	16
3.3 แผนภาพแสดงขั้นตอนการทดลอง.....	17
3.4 ขั้นตอนการทดลอง.....	18
3.4.3 การเตรียมหมึกกราฟีนเจือไนโตรเจน/ซัลเฟอร์ที่ห่อหุ้มด้วยพอลิอะนิลีน.....	19
3.4.4 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและโครงสร้างทางเคมี.....	19
3.4.5 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมี.....	21

3.5 ระยะเวลาการดำเนินงาน	23
บทที่ 4	27
4.1 ผลการเตรียมกราฟินเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์	27
4.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	27
4.1.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	27
4.1.3 วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	29
4.2 ผลการเตรียมพอลิอะนิลีน	29
4.2.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	29
4.2.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	30
4.2.3 วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	31
4.3 ผลการเตรียมวัสดุเชิงประกอบกราฟินเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ห่อหุ้มด้วยพอลิอะนิลีน.....	31
4.3.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	31
4.3.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	32
4.4 ทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุเชิงประกอบ	33
4.4.1 วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี	33
4.4.2 วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ	34
บทที่ 5	37
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	37
5.2 ข้อเสนอแนะ	38
เอกสารอ้างอิง.....	39

สารบัญรูป

รูปที่ 2.1	กราฟเรโกเน (Ragone chart) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการจ่ายพลังงานและการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้า	3
รูปที่ 2.2	ลักษณะการกระจายตัวของประจุขณะกำลังอัดประจุ เมื่ออัดประจุจนเต็ม และเมื่อคายประจุ	4
รูปที่ 2.3	ค่าแรงดันไฟฟ้าของแบตเตอรี่ และตัวเก็บประจุยิ่งยวด ขณะอัดและคายประจุ	5
รูปที่ 2.4	แผนภาพแสดงชนิดของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวด	7
รูปที่ 2.5	แผนภาพแสดงการเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้นของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวดชนิดอีดีแอลซี	7
รูปที่ 2.6	ความเชื่อมโยงเชิงโครงสร้างของอีซูรูปต่าง ๆ ของคาร์บอนผ่านโครงสร้าง 2 มิติของกราฟีน	8
รูปที่ 2.7	แผนภาพจำลองการสังเคราะห์กราฟีนด้วยเทคนิค CVD และขั้นตอนการเคลื่อนย้ายกราฟีนที่สังเคราะห์ได้	9
รูปที่ 2.8	โครงสร้างทางเคมีของแกรไฟต์ และแกรไฟท์ออกไซด์ก่อนและหลังปฏิกิริยารีดักชัน	9
รูปที่ 2.9	โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าบางชนิด	10
รูปที่ 2.10	การผันกลับได้ของกระบวนการได้พอลิเมอร์นำไฟฟ้า ตัวอย่างคือพอลิโรล (PPy)	10
รูปที่ 2.11	โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนแบบต่าง ๆ สมบัติทางไฟฟ้า สี การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์และปฏิกิริยากรด-เบส	12
รูปที่ 2.12	โครงสร้างของกราฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์ หลังจากผ่านการรีดิวซ์ด้วยไทโอยูเรีย	13
รูปที่ 2.13	เปรียบเทียบความสามารถในการเก็บประจุของกราฟีนออกไซด์ ก่อนและหลังผ่านการรีดิวซ์ด้วยไทโอยูเรีย	13
รูปที่ 2.14	เปรียบเทียบความสามารถในการกักเก็บประจุของกราฟีน(GNS), พอลิอะนิลีน(PANI) และวัสดุคอมโพสิตของ GNS/PANI	14
รูปที่ 2.15	ภาพจำลองกระบวนการซิลค์สกรีน (Silkscreen)	15
รูปที่ 3.1	ขั้นตอนการทดลอง	17
รูปที่ 3.2	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JEOL JSM-6610LV	20
รูปที่ 3.3	เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) รุ่น Nicole t 6700	20
รูปที่ 3.4	เครื่องทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมี Autolab Potentiostat/Galvanostat รุ่น PGSTAT-30 ยี่ห้อ Metrohm Autolab	22
รูปที่ 4.1	สัณฐานวิทยาของ a) กราไฟต์ออกไซด์ b) กราฟีนเจือไนโตรเจน/ซิลเฟอร์	27
รูปที่ 4.2	สเปกตรัมของกราฟีนออกไซด์ กราฟีนเจือไนโตรเจน/ซิลเฟอร์ กราไฟต์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	28
รูปที่ 4.3	กราฟการทดสอบด้วยเทคนิค CV ของ rGO-NS ที่ scan rate ต่าง ๆ	29
รูปที่ 4.4	สัณฐานวิทยาของพอลิอะนิลีน	30
รูปที่ 4.5	สเปกตรัมของพอลิอะนิลีนที่ได้จากเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	30
รูปที่ 4.6	กราฟการทดสอบด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry ของพอลิอะนิลีนที่ scan rate ต่าง ๆ	31
รูปที่ 4.7	สัณฐานวิทยาของวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์ที่ห่อหุ้มด้วยพอลิอะนิลีนที่อัตราส่วนต่างๆ	32

รูปที่ 4.8	สเปกตรัมของพอลิอะนิลีน กราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ และวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีน	33
รูปที่ 4.9	กราฟไซคลิกโวลแทมเมตริกของขั้วไฟฟ้า a) NSGP30 b) NSGP80 c) NSGP90 ที่ 10 ถึง 100 mV s ⁻¹ และ d) เปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าของ rGO-NS PANI และคอมโพสิตที่อัตราส่วนต่าง ๆ ที่ 10 mV s ⁻¹	34
รูปที่ 4.10	กราฟการทดสอบด้วยเทคนิค Galvanostatic Charge-Discharge ของ a) rGO-NS, b) PANI, c) NSGP30, d) NSGP80 และ e) NSGP90 ที่กระแสไฟฟ้าต่าง ๆ โดยใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์เป็นอิเล็กโทรไลต์ และ f) เปรียบเทียบ discharge time ที่กระแสไฟฟ้า 1 A g ⁻¹	35

สารบัญตาราง

ตารางที่ 3.1	ปริมาณกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ต่ออะนินมोनอเมอร์ที่ใช้ในอัตราส่วนต่าง ๆ	19
ตารางที่ 3.2	ขอบเขตระยะเวลาการดำเนินงาน	23
ตารางที่ 4.1	ค่าความสามารถในการเก็บประจุของวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิน ที่อัตราส่วนกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ต่ออะนินมोनอเมอร์ต่าง ๆ	36

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการ

การเติบโตและการพัฒนาเทคโนโลยีอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ และอุปกรณ์ไฟฟ้าเป็นไปอย่างรวดเร็วในปัจจุบัน ทำให้มีความต้องการกำลังไฟฟ้าที่สูง มีอัตราการชาร์จไฟที่รวดเร็ว และมีความยืดหยุ่นสูง ซึ่งเทคโนโลยีแบตเตอรี่เพียงอย่างเดียวไม่สามารถตอบสนองต่อความต้องการเหล่านี้ได้ จึงมีการพัฒนาเทคโนโลยีตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitors) ซึ่งมีสมบัติที่โดดเด่นกว่าแบตเตอรี่หลายประการ คือ มีความสามารถในการให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและความหนาแน่นพลังงานไฟฟ้าที่สูง สามารถอัดประจุและคายประจุได้ในระยะเวลาอันสั้น และมีรอบการใช้งานที่ยาวนาน สืบเนื่องจากกลไกการเก็บประจุสองชั้น (Electrostatic double-layer capacitors, EDLCs) ที่อาศัยหลักการปลดปล่อยไฟฟ้าสถิต และปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีควบคู่กัน ซึ่งแตกต่างจากแบตเตอรี่ที่อาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเพียงอย่างเดียว อีกทั้งยังมีราคาต่ำ และมีประสิทธิภาพต่อน้ำหนักที่สูงกว่าแบตเตอรี่อีกด้วย

การพัฒนาตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวดในปัจจุบันนั้น มีการนำวัสดุกราฟีน (graphene) ซึ่งประกอบด้วยคาร์บอนยึดกันไว้ด้วยพันธะโควาเลนต์คู่สลับเดี่ยวที่มีความหนาเพียงหนึ่งอะตอม มีโครงสร้างผลึกคล้ายรูปร่างแบบสองมิติที่มีพื้นที่ผิวที่สูง ทำให้สามารถเก็บประจุไฟฟ้าแบบสองชั้นได้ดี และมีการนำไฟฟ้าดีกว่าทองแดงถึง 4 เท่า แต่ยังมีข้อจำกัดคือไม่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ ทำให้มีความหนาแน่นพลังงานที่ต่ำ อย่างไรก็ตามเพื่อเพิ่มความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้า สามารถทำได้โดยการปรับปรุงพื้นผิวของกราฟีนด้วยการเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ผ่านกระบวนการรีฟลักซ์กับไทโอยูเรีย ซึ่งจะช่วยให้สามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าได้ดีขึ้น นอกจากนี้การเสริมประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานโดยอาศัยวัสดุรีด็อกซ์ในกลุ่มพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เช่น พอลิอะนิลีน (polyaniline) เป็นหนึ่งในแนวทางที่สามารถช่วยเสริมการทำงานร่วมกันได้อย่างมีประสิทธิภาพ (synergistic effect) ยิ่งไปกว่านั้นการศึกษาภาวะในการสังเคราะห์เพื่อให้วัสดุเชิงประกอบที่ได้มีโครงสร้างในระดับนาโนที่มีพื้นที่ผิวที่สูงเป็นสิ่งจำเป็น โดยกระบวนการแบบ in-situ polymerization เป็นหนึ่งในกระบวนการที่ง่ายและไม่ซับซ้อน จึงถูกนำมาศึกษาในการออกแบบวัสดุคอมโพสิตร่วมระหว่างพอลิอะนิลีนและกราฟีน และขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแบตเตอรี่ด้วยเทคนิคการซิลค์สกรีน (silk screen) ซึ่งเป็นเทคนิคพื้นฐานที่เหมาะสมที่จะทำอุปกรณ์ขนาดเล็ก มีความยืดหยุ่นสูงและสามารถประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรมได้ อีกทั้งยังมีราคาถูก ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงมีความสนใจในการพัฒนาตัวเก็บประจุยิ่งยวดของวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีน โดยอาศัยวิธีการขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าแบบซิลค์สกรีน เพื่อศึกษาการทำงานร่วมกันในการกักเก็บประจุไฟฟ้า

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาอัตราส่วนกราฟีนต่ออะนิลีนมอนอเมอร์ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีนด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ in-situ polymerization
2. เพื่อขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าจากวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีน ด้วยวิธีการขึ้นรูปแบบซิลค์สกรีน ซึ่งใช้งานเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด

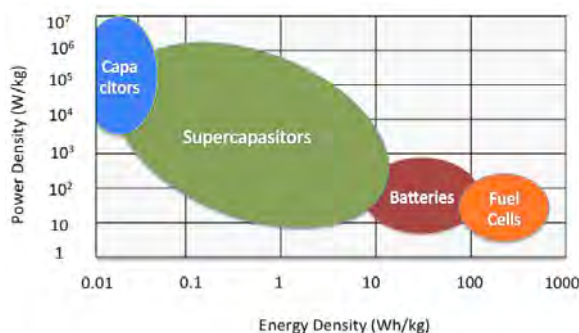
บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์

พลังงานไฟฟ้าถือได้ว่าเป็นปัจจัยที่จำเป็นและมีความสำคัญต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์ เนื่องจากพลังงานไฟฟ้าถือเป็นพื้นฐานที่สำคัญสำหรับการใช้ชีวิต และพัฒนาคุณภาพชีวิตของมนุษย์และสิ่งมีชีวิตบนโลก อีกทั้งยังช่วยพัฒนาเทคโนโลยีด้านการสื่อสาร คมนาคม การศึกษา รวมไปถึงการพัฒนาเศรษฐกิจและเพิ่มผลผลิตทางการเกษตรได้อีกด้วย แต่อย่างไรก็ตาม ผลกระทบเมื่อความต้องการในการใช้พลังงานไฟฟ้ามีมากยิ่งขึ้น ส่งผลให้มีการพัฒนาอุปกรณ์สำหรับกักเก็บประจุไฟฟ้าให้มีความสามารถในการเก็บประจุได้มาก และจ่ายไฟได้อย่างรวดเร็ว ทำให้นักวิจัยมากมายสนใจในการผลิตและพัฒนาวัสดุอุปกรณ์ดังกล่าว เพื่อตอบสนองความต้องการของมนุษย์ อุปกรณ์ที่ใช้ในการกักเก็บประจุไฟฟ้า ยกตัวอย่างเช่น เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell), แบตเตอรี่ (Battery), ตัวเก็บประจุ (Capacitor) และตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitor) เป็นต้น ซึ่งอุปกรณ์แต่ละชนิดล้วนมีคุณสมบัติและความสามารถในการกักเก็บและจ่ายประจุที่แตกต่างกันไป ทั้งนี้การเลือกใช้จึงขึ้นอยู่กับลักษณะการนำไปใช้งาน

2.1 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด

ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitor) หรือเรียกอีกชื่อว่า ultracapacitor หรือ electrochemical capacitor เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมากมีคุณสมบัติพิเศษตรงที่มีค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) สูงกว่าตัวเก็บประจูนอื่น ๆ มากถึง 100-10,000 เท่า อีกทั้งยังสามารถอัดประจุให้เต็มได้ภายในเวลาอันรวดเร็วเพียง 1-10 วินาที เทียบกับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนซึ่งต้องใช้เวลาโดยเฉลี่ย 10-60 นาที และการคายประจุก็สามารถทำได้ภายในเวลา 1 วินาทีเช่นกัน จุดเด่นอีกประการของตัวเก็บประจุยิ่งยวดคือ เราสามารถที่จะอัดและคายประจุได้กว่า 500,000 รอบ มากกว่าความสามารถของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนถึง 100 เท่า และมากกว่าแบตเตอรี่ชนิดตะกั่ว-กรด 1,000 - 10,000 เท่าเลยทีเดียว นอกจากนี้ยังทนต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ แรงกระแทก และการสั่นสะเทือนได้ดีอีกด้วย แต่อย่างไรก็ตามความสามารถในการกักเก็บพลังงานยังต่ำกว่าแบตเตอรี่อยู่มาก ดังรูปที่ 2.1

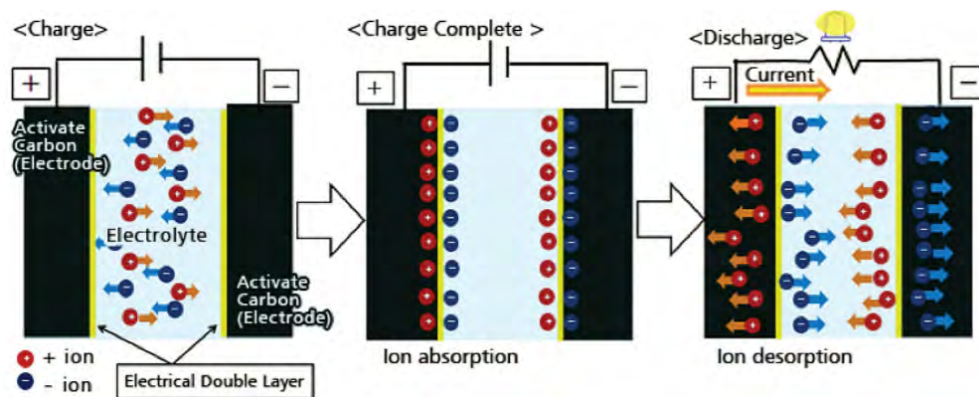


รูปที่ 2.1 ตารางเรโกเน (Ragone chart) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการจ่ายพลังงานและการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้า^[1]

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีส่วนประกอบหลัก คือ

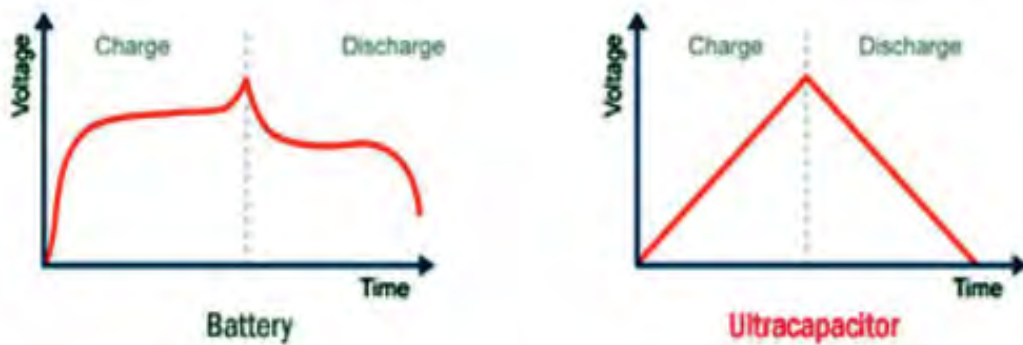
1. ขั้วบวกและลบ มักทำด้วยคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูง มีรูพรุนจำนวนมาก เช่น activated carbon
2. แผ่นกั้นระหว่างขั้ว (separator) ซึ่งไอออนสามารถผ่านได้เช่นเดียวกับแบตเตอรี่
3. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ซึ่งมักจะเป็น acetonitrile หรือ polycarbonate

เมื่อให้ความต่างศักย์หรือกระแสไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าทั้งสองข้าง เช่นเมื่อต่อตัวเก็บประจุยิ่งยวดเข้ากับแบตเตอรี่ ประจุที่เป็นบวกภายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะถูกดึงดูดเข้าหาขั้วลบของตัวเก็บประจุยิ่งยวดและประจุที่เป็นลบในสารละลายก็จะเข้าไปหาขั้วบวก การที่ใช้คาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงเป็นการเพิ่มพื้นที่ในการกักเก็บประจุ เนื่องจากประจุของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถที่จะแทรกตัวเข้าไปในรูพรุนได้ จึงมีจุดที่มีการดึงดูดกันระหว่างประจุบวกและลบเพิ่มขึ้น ตัวเก็บประจุยิ่งยวดจึงเสมือนกับการนำตัวเก็บประจุแบบธรรมดา (capacitor) ขนาดเล็ก ๆ มารวมด้วยกันจำนวนมาก ดังรูปที่ 2.2 แสดงการกระจายตัวของประจุภายในตัวเก็บประจุยิ่งยวดขณะอัดประจุ เมื่ออัดประจุจนเต็มแล้ว และขณะคายประจุ



รูปที่ 2.2 ลักษณะการกระจายตัวของประจุขณะกำลังอัดประจุ (ซ้าย) เมื่ออัดประจุจนเต็ม (กลาง) และเมื่อคายประจุ (ขวา)^[1]

ข้อแตกต่างที่สำคัญประการหนึ่งระหว่างแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่กล่าวมา คือ ตัวเก็บประจุยิ่งยวดไม่อาศัยปฏิกิริยาทางเคมีในการเก็บพลังงาน หากแต่ใช้แรงไฟฟ้าสถิต (electrostatic charge) ระหว่างประจุต่างขั้วกัน ในขณะที่แบตเตอรี่ทุกชนิดอาศัยปฏิกิริยาเคมีนี้คือสาเหตุหนึ่งที่ตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีอายุตามจำนวนรอบการใช้งานที่มากกว่า เนื่องจากไม่เกิดการเสื่อมสภาพจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาที่ไม่พึงประสงค์ นอกจากตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักและไม่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีแล้วยังมีตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ทำงานโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีอีกด้วย (เรียกว่า pseudo capacitor) โดยส่วนใหญ่แล้วตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบที่อาศัยปฏิกิริยาจะมีขั้วข้างหนึ่งเป็นคาร์บอนเช่นเดิม แต่ขั้วอีกข้างหนึ่งทำจากวัสดุเช่น โลหะออกไซด์ เมื่อใช้งานจะมีปฏิกิริยาทางเคมีเกิดขึ้นที่พื้นผิวอย่างรวดเร็วที่ขั้วโลหะออกไซด์ จุดประสงค์ที่เพิ่มขั้วที่เกิดปฏิกิริยานั้นก็เพื่อเพิ่มความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดนั่นเอง จากกราฟจะสามารถเปรียบเทียบพฤติกรรมของแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุขณะอัดและคายประจุด้วยกระแสคงที่ (constant current charge/discharge) ได้ ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ค่าแรงดันไฟฟ้าของแบตเตอรี่ (ซ้าย) และตัวเก็บประจุยิ่งยวด (ขวา) ขณะอัดและคายประจุ^[1]

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถนำมาใช้งานได้หลายด้าน ตัวอย่างของการใช้งานมีดังนี้

1. การรักษาความคงที่ของแรงดันไฟฟ้าในกริดกระจาย เมื่อมีการกระชากของแรงดันไฟฟ้าในสายส่งไฟฟ้าขึ้น จำเป็นต้องมีอุปกรณ์เก็บพลังงานที่สามารถรับพลังงานไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นได้อย่างรวดเร็ว และเมื่อแรงดันไฟฟ้ามีการลดลงชั่วขณะก็สามารถที่จะคืนแรงดันไฟฟ้าสู่กริดได้อย่างรวดเร็ว เรียกกลไกนี้ว่า Dynamic Voltage Restoration (DVR)

2. ใช้แทนแบตเตอรี่หรือตัวเก็บประจุในเครื่องสำรองไฟฟ้า (UPS) และอุปกรณ์ป้องกันไฟกระชากแรงดันสูงชั่วขณะ (surge protector) ส่วนใหญ่เวลาไฟตกหรือกระชากจะใช้เวลาน้อยกว่า 1 วินาที สัดส่วนของพลังงานต่อกำลังของตัวเก็บประจุยิ่งยวดเหมาะสมกว่าแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุ นอกจากนี้ ยังสามารถลดขนาด ค่าใช้จ่ายในระยะยาวและเพิ่มความเชื่อถือได้ของอุปกรณ์ด้วย

3. ใช้ควบคู่กับแบตเตอรี่ในอุปกรณ์ไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ เช่น เครื่องคอมพิวเตอร์แบบ notebook หรือโทรศัพท์มือถือ อุปกรณ์เหล่านี้มักจะดึงกระแสและกำลังไฟฟ้าสูงในจังหวะสั้นๆ (หลัก ms หรือ s) เป็นระยะๆ ซึ่งทำให้แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพในการจ่ายกระแสลดลง ดังนั้น การใช้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดกับแบตเตอรี่ โดยให้แบตเตอรี่จ่ายภาระเฉลี่ย (average load) ส่วนตัวเก็บประจุใช้ในการจ่าย pulse current จะเป็นการช่วยยืดอายุแบตเตอรี่ได้

4. ใช้ในยานพาหนะไฟฟ้าควบคู่กับแบตเตอรี่หรือเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อต้องขับขึ้นเขาชันเขา หรือเร่งเครื่องเพื่อแซงตัวเก็บประจุยิ่งยวดก็สามารถให้กำลังสูงในเวลาอันสั้นได้ และเมื่อมีเหยียบเบรกของรถ ตัวเก็บประจุยิ่งยวดก็สามารถที่จะกักเก็บพลังงานกลที่แปลงเป็นพลังงานไฟฟ้าไว้ได้ เรียกว่า regenerative braking นอกจากนี้ ตัวเก็บประจุยังสามารถใช้ในการติดเครื่องได้อีกด้วย ไม่ว่าจะเป็นเครื่องยนต์ของรถยนต์หรือเครื่องยนต์ดีเซลของรถไฟ

5. ใช้กักเก็บพลังงานที่ได้จากแหล่งพลังงานทางเลือก เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ หรือกังหันลมผลิตไฟฟ้า เมื่อใช้แบตเตอรี่ในการกักเก็บพลังงานจากเซลล์แสงอาทิตย์หรือกังหันลม แบตเตอรี่จะต้องผ่านการอัดและคายประจุในลักษณะ deep cycle (คือคายประจุ $\geq 80\%$ ของความจุของแบตเตอรี่) ซึ่งส่งผลให้แบตเตอรี่เสื่อมสภาพเร็ว และอาจต้องเปลี่ยนแบตเตอรี่ภายในเวลาไม่กี่ปี แต่ตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถที่จะผ่านการ

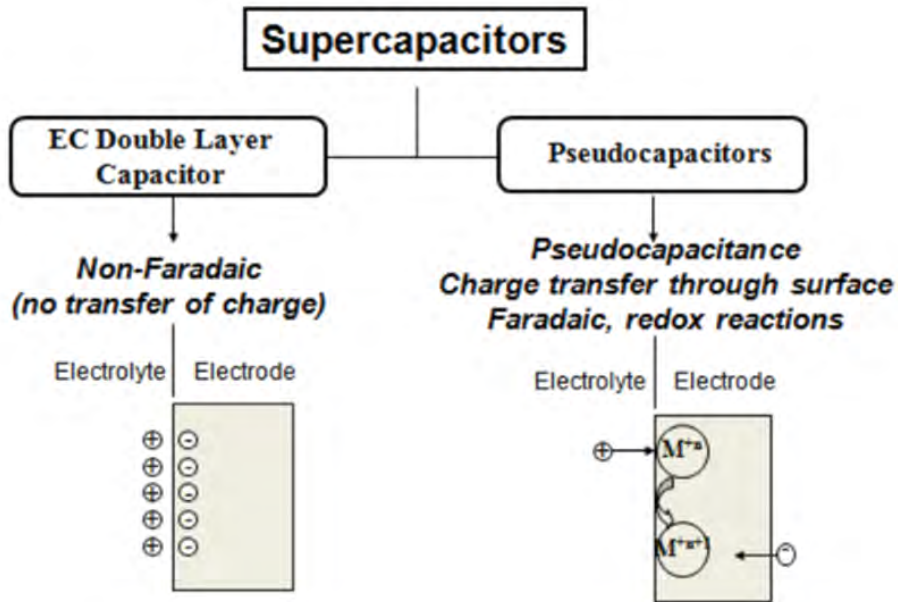
อัดและคายประจุในลักษณะ deep cycle ได้โดยไม่มีผลต่ออายุ ตัวเก็บประจุสามารถใช้ได้นานถึง 20 ปี (ซึ่งใกล้เคียงกับอายุการใช้งานของแผงเซลล์แสงอาทิตย์) ถือเป็นทางเลือกค่าใช้จ่ายตลอดอายุของอุปกรณ์

6. ใช้ในเครื่องมือแบบพกพา ตัวอย่างเช่น ส่วนแบบไร้สาย ซึ่งไม่ต้องใช้งานเป็นเวลานาน และหากคายประจุจนหมดแล้วยังสามารถที่จะอัดประจุให้เต็มได้ภายในเวลา 90 วินาที นอกเหนือจากตัวอย่างที่ยกมาแล้ว ตัวเก็บประจุยิ่งยวดยังสามารถใช้งานได้อีกหลายอย่าง เช่น เครื่องมือการแพทย์ (เครื่องกำหนดการเต้นของหัวใจ เครื่องกระตุ้นหัวใจด้วยไฟฟ้า แหล่งจ่ายไฟฟ้าให้กับเครื่องเอกซเรย์) และเครื่องมือทางการแพทย์ (actuator สำหรับป้องกันน้ำท่วมเรือดำน้ำ แทนส่งเครื่องบินบนเรือรบ การติดเครื่องรถเกราะในสภาพอากาศที่ร้อนหรือเย็นมาก ๆ) ^[1]

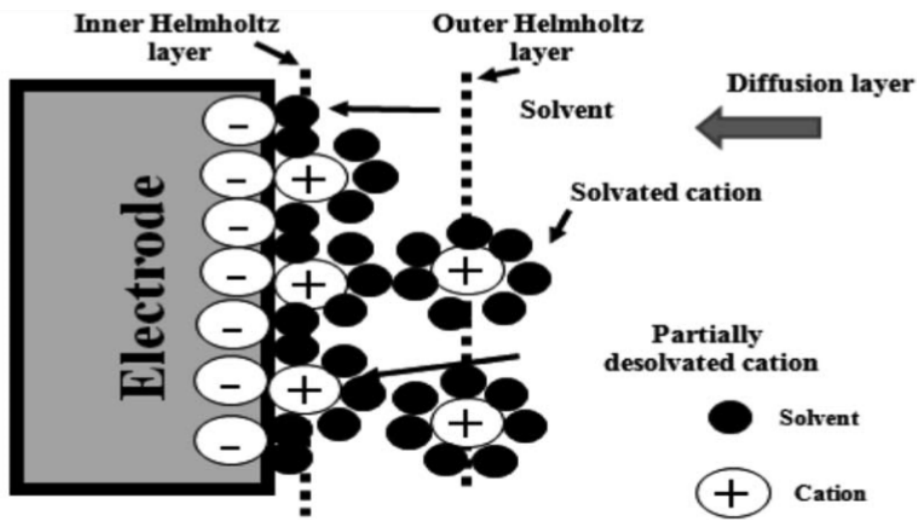
2.2 ชนิดของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวด

ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีแบ่งออกเป็นสองชนิด ชนิดแรก คือ อีดีแอลซี (EDLC, electrochemical double layer capacitor) หรือ ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น โดยสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะถูกดูดซับบนขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุ ชนิดที่สอง คือ ซูโดคาปาซิเตอร์ (Pseudo capacitors) จะเก็บประจุบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าเช่นเดียวกับ อีดีแอลซี และมีถ่ายเทอิเล็กตรอน หรือปฏิกิริยา รีดอกซ์เกิดขึ้นภายในวัสดุที่ถูกใช้เป็นขั้วไฟฟ้า ดังรูปที่ 2.4 ส่งผลให้ซูโดคาปาซิเตอร์สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้สูงกว่า อีดีแอลซี

1) ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมี อีดีแอลซี ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีถูกคิดค้นโดย H. I. Becker ในปี ค.ศ. 1957 การเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบอีดีแอลซี ดังรูปที่ 2.5 ที่มีการเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น โดยชั้นในถูกเรียกว่า อินเนอร์ เฮลล์มโฮลทซ์ และชั้นนอกถูกเรียกว่า เอาเตอร์ เฮลล์มโฮลทซ์ โดยในชั้นอินเนอร์ เฮลล์มโฮลทซ์ จะประกอบด้วยประจุบวกของอิเล็กโทรไลต์ที่ถูกล้อมรอบด้วยตัวทำละลายลักษณะครึ่งทรงกลมเกาะที่ผิวของขั้วไฟฟ้าของอีดีแอลซี ที่ถูกเหนี่ยวนำให้เกิดประจุลบด้วยการให้ศักย์ไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดไฟฟ้าภายนอก ในขณะที่ชั้นที่สอง หรือ เอาเตอร์ เฮลล์มโฮลทซ์ ประกอบด้วยประจุบวกที่ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลตัวทำละลาย มีลักษณะเป็นทรงกลม ถัดจากนั้นก็จะเป็นชั้นการแพร่ของสารละลาย การเก็บประจุไฟฟ้าเคมีของอีดีแอลซี เก็บประจุไฟฟ้าเคมีได้สูงกว่าตัวเก็บประจุ โดยทั่วไปหลายร้อยเท่า



รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงชนิดของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวด^[2]

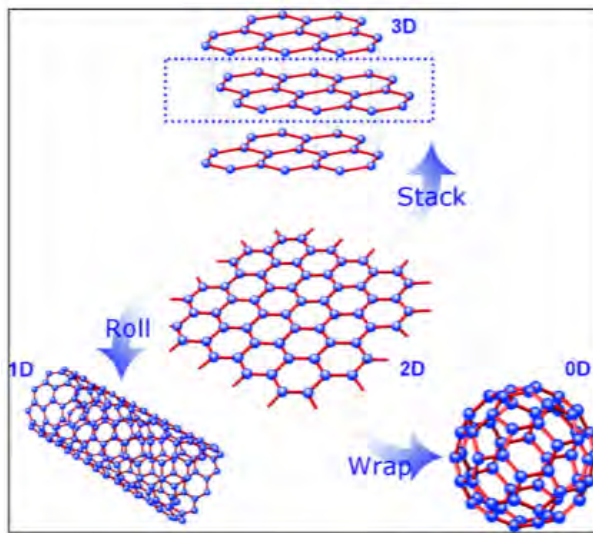


รูปที่ 2.5 แผนภาพแสดงการเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้นของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวดชนิดอีดีแอลซี^[2]

2) ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมี ซูโดคาร์ปาซิเตอร์ การเก็บประจุไฟฟ้าของซูโดคาร์ปาซิเตอร์จะมีค่าการเก็บประจุสูงกว่าอีดีแอลซี เนื่องจากซูโดคาร์ปาซิเตอร์เก็บประจุไฟฟ้า เช่น Na^+ และ H^+ ที่พื้นผิวเหมือนกับ อีดีแอลซี แล้วยังมีการเก็บประจุ (อิเล็กตรอน) ผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ภายในวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้า โดยกระบวนการนี้คล้ายกับปฏิกิริยารีดอกซ์ของแบตเตอรี่ทำให้มีค่าการเก็บประจุไฟฟ้าสูง^[2]

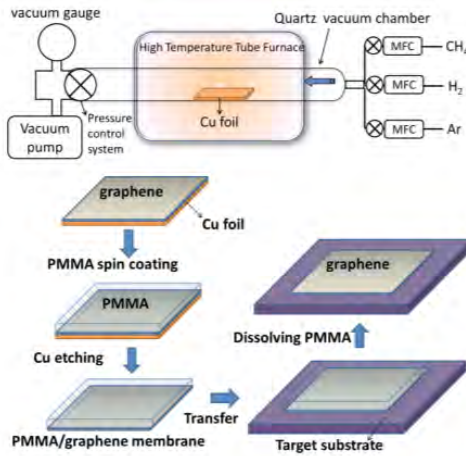
2.3 กราฟีน

กราฟีนประกอบด้วยธาตุคาร์บอนเรียงตัวต่อกันเป็นวงหกเหลี่ยม (hexagonal) ด้วยพันธะโคเวเลนต์ที่มีความแข็งแรง และเชื่อมต่อกันเป็นโครงร่างลักษณะเหมือนกับรังผึ้ง ทำให้กราฟีนมีความแข็งแรงกว่าเพชร และแข็งแรงกว่าเหล็กกล้าถึง 200 เท่า โดยแผ่นกราฟีนสามารถรองรับน้ำหนักของข้างหนึ่งตัวที่ตกลงบนพื้นที่เท่ากับหัวดินสอขนาดเล็กได้ ขณะเดียวกันกราฟีนยังนำไฟฟ้าได้ดีกว่าโลหะทองแดง เพราะการส่งผ่านอิเล็กตรอนเป็นไปอย่างรวดเร็ว และในทางทฤษฎีกราฟีนที่มีน้ำหนักเพียงแค่ 1 กรัม จะมีพื้นที่ผิวมากถึง 2,360 ตารางเมตร หากนำวัสดุสองมิติอย่างกราฟีนมาต่อกันเป็นชั้น ๆ ก็จะได้วัสดุสามมิติคือ กราไฟต์แต่ถ้านำมาม้วนเป็นทรงกระบอก จะได้วัสดุหนึ่งมิติอย่างท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotube) และถ้าถูกห่อให้เป็นทรงกลม จะได้ฟูลเลอร์ริน หรือที่คุ้นหูกันในชื่อ Buckyball ดังรูปที่ 2.6



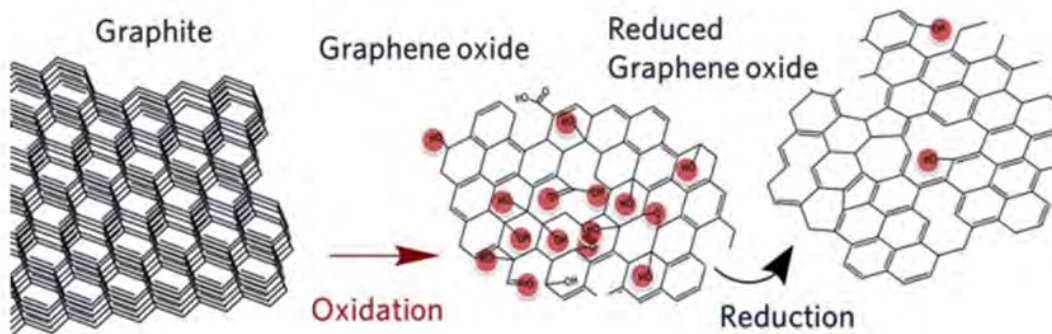
รูปที่ 2.6 ความเชื่อมโยงเชิงโครงสร้างของอัญรูปต่าง ๆ ของคาร์บอนผ่านโครงสร้าง 2 มิติของกราฟีน^[3]

การสังเคราะห์กราฟีนสำหรับใช้ในอุตสาหกรรมกราฟีนที่ได้จากวิธีการลอกด้วยสก๊อตเทปนั้นมีขนาดเล็กและรูปร่างไม่สม่ำเสมอ นักวิทยาศาสตร์จึงพยายามคิดค้นวิธีการผลิตกราฟีนให้มีขนาดใหญ่ขึ้น และมีสมบัติที่ควบคุมได้จากการควบคุมโครงสร้างการสังเคราะห์ที่นิยมและเหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมมี 2 วิธีได้แก่ วิธีที่ 1 การผลิตกราฟีนโดย Chemical Vapor Deposition หรือ CVD เป็นการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนบนแผ่นโลหะ โดยเริ่มต้นจากการปล่อยก๊าซมีเทนที่อุณหภูมิห้องเข้าไปในเตาเผาที่มีก๊าซไฮโดรเจนอยู่ด้วยเล็กน้อย เมื่อก๊าซมีเทนสัมผัสกับโลหะ เช่น ทองแดง หรือนิกเกิล ที่อุณหภูมิสูงระดับ 1000 °C จะเกิดการสลายตัวเหลือเพียงอะตอมของคาร์บอนเกาะอยู่บนแผ่นโลหะ และจัดเรียงโครงสร้างเป็นกราฟีนได้ในสภาวะที่เหมาะสม ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แผนภาพจำลองการสังเคราะห์กราฟีนด้วยเทคนิค CVD และขั้นตอนการเคลื่อนย้ายกราฟีนที่สังเคราะห์ได้^[3]

ตามหลักการแล้วการสลายตัวของก๊าซมีเทนและการเกิดโครงสร้างแบบกราฟีนต้องใช้ความร้อนสูงถึง 2500°C แต่โลหะทองแดง หรือนิกเกิล มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้อุณหภูมิที่ใช้ลดลงเป็นอย่างมาก จากนั้นกราฟีนที่อยู่บนโลหะจะถูกเคลือบผิวด้านบนด้วยโพลิเมอร์ PMMA (Poly(methyl methacrylate)) แล้วกำจัดเอาแผ่นโลหะออกโดยกระบวนการกัดกรด (etching) และทำการเคลื่อนย้ายแผ่นกราฟีนที่เคลือบด้วย PMMA ไปวางบนวัสดุหรือชิ้นงานที่ต้องการ ตามด้วยการละลายเอา PMMA ออกในที่สุด กราฟีนที่ผลิตขึ้นโดยเทคนิค CVD นี้ เป็นกราฟีนที่มีคุณภาพสูง สามารถควบคุมจำนวนชั้นของกราฟีนได้ และมีการนำไฟฟ้าที่ดี จึงเหมาะสมอย่างยิ่งกับการนำไปใช้ในงานด้านอิเล็กทรอนิกส์ วิธีที่ 2 การผลิตกราฟีนโดยกระบวนการทางเคมี เริ่มจากการออกซิไดซ์กราฟไฟต์เพื่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันที่ไปกั้นระหว่างชั้นของกราฟไฟต์ให้ห่างออกจากกัน (exfoliation) และเรียกผลผลิตที่ได้ว่ากราฟไฟต์ออกไซด์ หรือ กราฟีนออกไซด์ ขึ้นอยู่กับความหนาของวัสดุ (กราฟีนออกไซด์ 1 ชั้นมีความหนาประมาณ 0.9 นาโนเมตรเท่านั้น) จากนั้นทำปฏิกิริยารีดักชัน เพื่อลดจำนวนหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนลง และเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าให้มากขึ้นด้วย ดังรูปที่ 2.8 ซึ่งวิธีการนี้มีข้อดีคือสามารถผลิตกราฟีนได้ในจำนวนมาก ๆ และต้นทุนต่ำกว่าวิธีแรกมาก แม้กราฟีนที่ได้จะมีสมบัติหรือคุณภาพที่ด้อยกว่าก็ตาม แต่ก็ยังมีประโยชน์ต่อการประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ ได้เป็นอย่างดีเช่น การนำไปใช้ในวัสดุคอมโพสิต เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับวัสดุ^[3]



รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของแกรไฟต์ และแกรฟีนออกไซด์ก่อนและหลังปฏิกิริยารีดักชัน^[3]

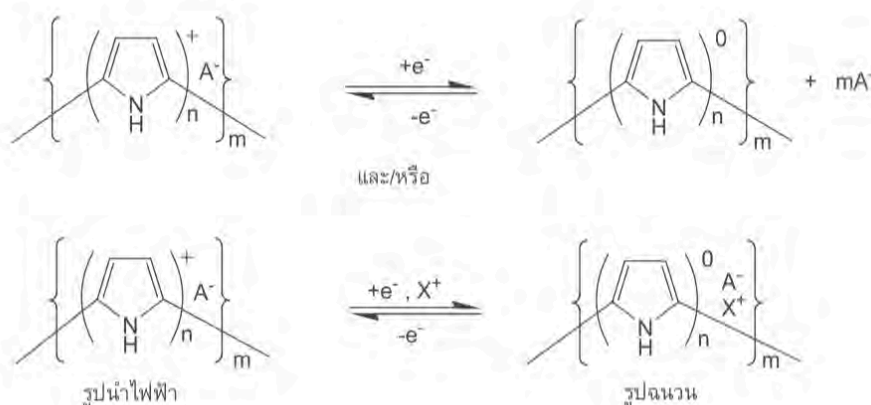
2.4 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า

พอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีโครงสร้างทางเคมีแบบไพ-คอนจูเกต (π -conjugated Polymer) ที่สายโซ่ประกอบด้วยพันธะเดี่ยวสลับกับพันธะคู่ การทำให้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าได้หรือที่เรียกว่า “การโด๊ป” (Doping Process) อาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation -Reduction Reaction) หรือปฏิกิริยาการเติมโปรตอน (Protonation) ขึ้นกับชนิดของพอลิเมอร์ พอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีการศึกษากันมาก ได้แก่ พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PAn) พอลิไทโอฟิน (Polythiophene, PTh) และพอลิอะเซทีลีน (Polyacetylene, PAc) ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมี ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าบางชนิด (ในรูปที่ยังไม่โด๊ป) [4]

การโด๊ปทำให้พอลิเมอร์เหล่านี้ซึ่งเดิมเป็นฉนวนไฟฟ้าหรือกึ่งตัวนำที่มีค่าการนำไฟฟ้าในช่วง 10^{-10} ถึง 10^{-5} S.cm⁻¹ เปลี่ยนเป็นวัสดุเหมือนโลหะที่มีค่าการนำไฟฟ้าในช่วง $1-10^4$ S.cm⁻¹ ได้ ทั้งนี้ค่าการนำไฟฟ้าขึ้นกับชนิดของพอลิเมอร์ วิธีการสังเคราะห์และชนิดของสารโด๊ป นอกจากนี้ระดับหรือองศาของการโด๊ป (Degree of Doping) ซึ่งสัมพันธ์กับค่าการนำไฟฟ้ายังสามารถควบคุมได้อีกด้วย และที่สำคัญคือสภาพตัวนำและฉนวนไฟฟ้าของพอลิเมอร์สามารถผันกลับได้ ดังรูปที่ 2.10



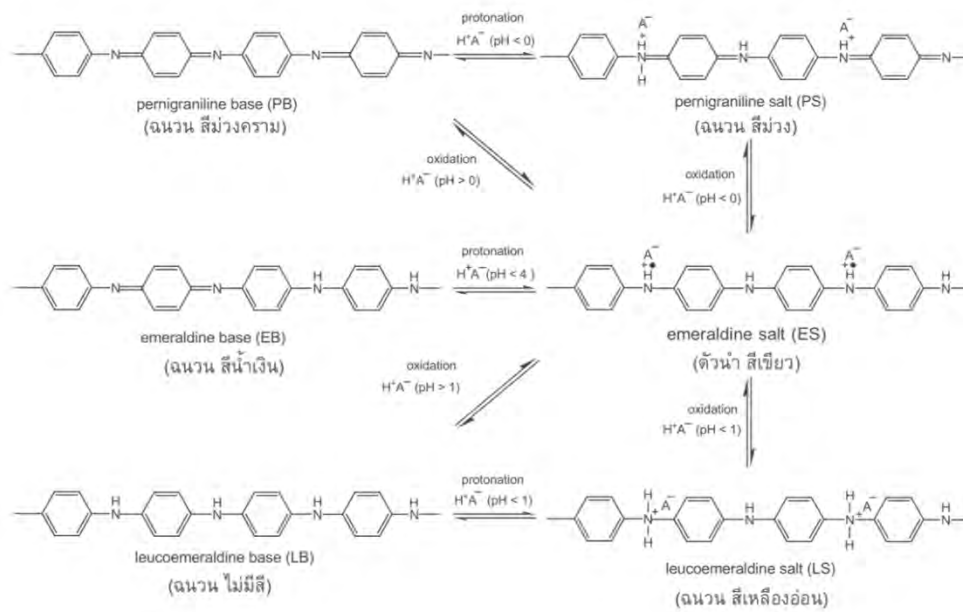
รูปที่ 2.10 การผันกลับได้ของกระบวนการโด๊ปพอลิเมอร์นำไฟฟ้า ตัวอย่างคือพอลิไพร์โรล (PPy) (A- คือแอนไอออน

ของสารโด๊ป X+ คือแคทไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์) [4]

กล่าวคือการโด๊ปและการดีโด๊ป (Doping-dedoping) สามารถเกิดขึ้นได้ไม่จำกัด จึงมีสมบัติเป็นสวิตช์ (Switching Property) นอกจากนี้ในกระบวนการโด๊ปและดีโด๊ป ซึ่งมีการเข้าออกของสารโด๊ปในโครงสร้างของพอลิเมอร์ นอกจากจะเกิดสภาพพวณแล้ว ยังมักทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติอื่นด้วย เช่น สี และปริมาตร ทำให้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าจัดเป็นวัสดุแอคทีฟ (Active Materials) ด้วยเหตุผลต่าง ๆ เหล่านี้ ทำให้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจมากทั้งในด้านเคมี ฟิสิกส์ วัสดุศาสตร์ และวิศวกรรมศาสตร์ และมีการนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง อาทิเช่น ด้านการแพทย์ (เช่น การนำยาเข้าสู่เป้าหมาย (Drug Delivery) และอวัยวะเทียม) ด้านพลังงาน (เช่น แบตเตอรี่ เซลล์เชื้อเพลิง) และด้านอุตสาหกรรม (เช่น การป้องกันการกัดกร่อน การป้องกันรังสีรบกวน การป้องกันไฟฟ้าสถิต) เป็นต้น พอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ถูกนำไปใช้ประโยชน์มากที่สุด ได้แก่ PAN, PPy และ PTh เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วงที่ใช้ประโยชน์ได้ และมีความเสถียร^[4]

2.5 พอลิอะนิลีน

พอลิอะนิลีน (PANI) นับเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีการศึกษาและการนำไปใช้ประโยชน์มากที่สุดชนิดหนึ่ง ทั้งนี้เนื่องจากมีคุณสมบัติเด่นคือสังเคราะห์ได้ง่ายทั้งวิธีทางเคมีและเคมีไฟฟ้า ราคาถูก ทนต่อสภาพแวดล้อมได้ดีและมีลักษณะเฉพาะที่พิเศษคือมีโครงสร้างทางเคมีที่หลากหลายถึง 6 แบบที่เกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์และปฏิกิริยากรด-เบส ดังรูปที่ 2.11 แต่โครงสร้างที่นำไฟฟ้าได้มีเพียงแบบเดียวเท่านั้น คือเกลือเอมเมอร์ลิติน (Emeraldine Salt, ES) ดังนั้นการโด๊ปจึงเกิดได้ทั้งจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของลูโคเอมเมอร์ลิติน (Leucoemeraldine) และการเติมโปรตอนให้กับเบส เอ็มเมอร์ลิติน (Emeraldine Base, EB) ด้วยการทำปฏิกิริยากับกรดประเภทโปรโทนิค (Protonic Acid) จึงกล่าวได้ว่า พอลิอะนิลีนมีสมบัติทั้งรีดอกซ์สวิตช์และพีเอชสวิตช์ (Redox Switching and pH Switching) นอกจากนี้โครงสร้างที่แตกต่างกันยังส่งผลทำให้เกิดสีที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนอีกด้วยเช่น เกลือเอมเมอร์ลิติน (ES) สีเขียว เบสเอมเมอร์ลิติน (EB) สีน้ำเงิน ลูโคเอมเมอร์ลิตินสีเหลืองอ่อน และเพอร์นิกรานิลินสีม่วง ทำให้มีการนำพอลิอะนิลีนไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ มากมาย อุปสรรคสำคัญในการนำพอลิอะนิลีนไปใช้งานจะเหมือนกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้าส่วนใหญ่ คือกระบวนการขึ้นรูปทำได้ยาก (Poor Processability) เพราะไม่สามารถหลอมหรือหล่อขึ้นรูป (Infusible and Unmolding) และไม่ละลายในตัวทำละลายทั่วไป (Insoluble) เนื่องจากโครงสร้างหลักของสายโซ่พอลิเมอร์มีพันธะคู่หรือพันธะไพ (π -bond) อยู่มากทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่ที่แข็งแรงมาก (π - π Interaction)^[4]

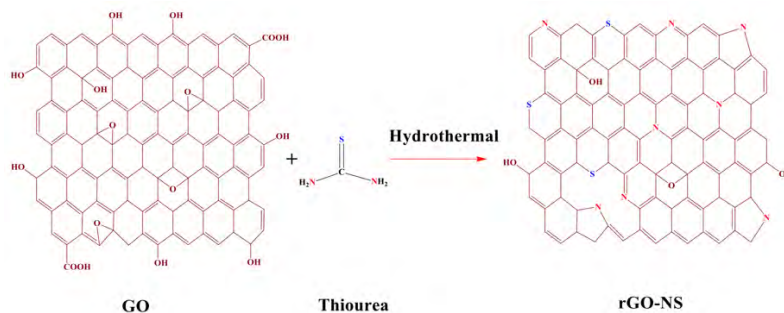


รูปที่ 2.11 โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนแบบต่าง ๆ สมบัติทางไฟฟ้า สี การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์และปฏิกิริยากรด-เบส^[4]

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

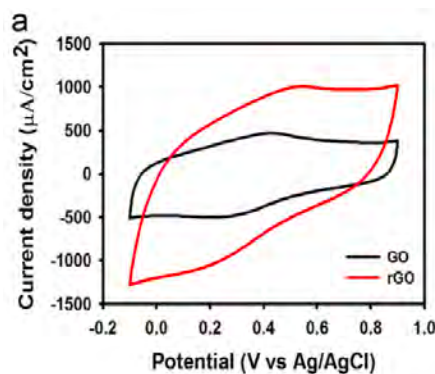
การเติบโตและการพัฒนาเทคโนโลยีอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ และอุปกรณ์ไฟฟ้าเป็นไปอย่างรวดเร็วในปัจจุบัน ทำให้มีความต้องการกำลังไฟฟ้าที่สูง มีอัตราการชาร์จไฟที่รวดเร็ว และมีความยืดหยุ่นสูง ซึ่งเทคโนโลยีแบตเตอรี่เพียงอย่างเดียวไม่สามารถตอบสนองต่อความต้องการเทคโนโลยีเหล่านี้ได้ จึงมีการพัฒนาเทคโนโลยีตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitors) ซึ่งมีสมบัติที่โดดเด่นกว่าแบตเตอรี่หลายประการ คือ มีความสามารถในการให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและความหนาแน่นพลังงานไฟฟ้าที่สูง สามารถอัดประจุและคายประจุได้ในระยะเวลาอันสั้น และมีรอบการใช้งานที่ยาวนาน โดยวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าที่นิยมคือ กราฟีน (graphene) เนื่องจากมีพื้นที่ผิวที่สูงทำให้สามารถเก็บประจุไฟฟ้าแบบสองชั้นได้ดี แต่ยังมีข้อจำกัดคือไม่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ ทำให้มีความหนาแน่นพลังงานที่ต่ำ สามารถทำได้โดยการปรับปรุงพื้นผิวของกราฟีนด้วยการเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ผ่านกระบวนการรีฟลักซ์กับไทโอยูเรีย ซึ่งจะช่วยให้สามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าได้ดีขึ้น นอกจากนี้การเสริมประสิทธิภาพการกักเก็บพลังงานโดยอาศัยวัสดุรีดิวซ์ในกลุ่มพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เช่น พอลิอะนิลีน (polyaniline) เป็นหนึ่งในแนวทางที่สามารถช่วยเสริมการทำงานร่วมกันได้อย่างมีประสิทธิภาพ (synergistic effect) งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ และอะนิลีนมอนอเมอร์ ที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีน ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ in-situ polymerization และศึกษาการขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีน ด้วยวิธีการขึ้นรูปแบบแบบซิลค์สกรีน เพื่อใช้งานเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด

จากงานวิจัยของ Rochman และคณะ^[5] ได้ทำการเตรียมกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ โดยการรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ด้วยไทโอยูเรีย ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารตั้งต้นที่ให้เฮเทอโรอะตอมของไนโตรเจนและซัลเฟอร์ แก่โครงสร้างของกราฟีน จากผลการวิจัย เมื่อนำมาทดสอบหุ้มฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ 400-4000 cm^{-1} พบว่าพีคที่ตำแหน่ง 1522-1573 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน C=N และที่ตำแหน่ง 1172-1189 cm^{-1} แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน C-N และ C-S ซึ่งยืนยันว่าไนโตรเจนและซัลเฟอร์อะตอมสามารถเกิดขึ้นได้บนโครงสร้างของกราฟีน ดังรูปที่ 2.12



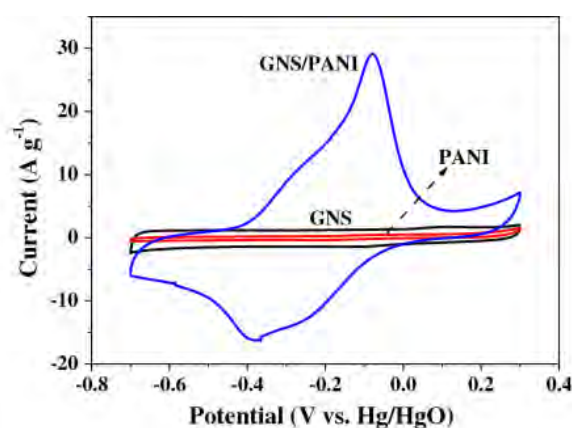
รูปที่ 2.12 โครงสร้างของกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ หลังจากผ่านการรีดิวซ์ด้วยไทโอยูเรีย^[5]

จากงานวิจัยของ K. Satheesh และคณะ^[6] ได้ทำการเตรียมกราฟีน โดยรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ร่วมกับไทโอยูเรีย ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ และเมื่อทดสอบหุ้มฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ 400-4000 cm^{-1} พบว่าตำแหน่งพีคที่ 3425 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน O-H มีปริมาณลดลงอย่างเห็นได้ชัด และเมื่อทดสอบความสามารถในการกักเก็บประจุด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตริกที่ 10 mV s^{-1} พบว่ากราฟีนที่เตรียมได้มีค่าความจุไฟฟ้า (specific capacitance) เท่ากับ 821.4 F g^{-1} ในขณะที่กราฟีนออกไซด์ให้ค่าความจุไฟฟ้าเท่ากับ 172.7 F g^{-1} ซึ่งกราฟีนให้ค่ามากกว่ากราฟีนออกไซด์ถึง 4.7 เท่า เป็นผลมาจากการเกิดโครงสร้างไนโตรเจนและซัลเฟอร์อะตอมบนกราฟีน และกราฟที่ไดจากการทดสอบดังรูปที่ 2.13 แสดงให้เห็นพีครีดอกซ์ที่เกิดขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากอะตอมของไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่เกิดขึ้นบนโครงสร้างของกราฟีนหลังผ่านรีดิวซ์ด้วยไทโอยูเรีย



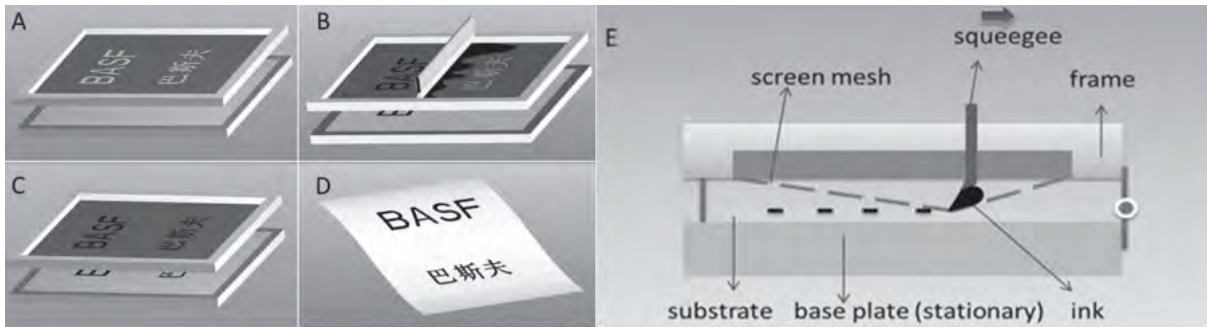
รูปที่ 2.13 เปรียบเทียบความสามารถในการเก็บประจุของกราฟีนออกไซด์ ก่อนและหลังผ่านการรีดิวซ์ด้วยไทโอยูเรีย^[6]

จากงานวิจัยของ J. Yan และคณะ^[7] ศึกษาการเตรียมวัสดุคอมโพสิตของแผ่นนาโนกราฟีน (GNS) และพอลิอะนิลีน (PANI) ที่สังเคราะห์โดยกระบวนการ in-situ polymerization โดยสมบัติทางไฟฟ้าทดสอบได้ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี พบว่าแผ่นนาโนกราฟีนจะเป็นวัสดุที่ช่วยให้การกักตัวของ พอลิอะนิลีน เกิดได้ดีขึ้น ซึ่งบริเวณนั้นจะเกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนกันอย่างหนาแน่น แผ่นนาโนกราฟีนจะถูกเคลือบบนพื้นผิวทั้งสองด้วยอนุภาคนาโนของพอลิอะนิลีนทำให้วัสดุนี้มีค่าการเก็บประจุเฉพาะสูงถึง 1046 F g^{-1} ซึ่งมีความมากกว่าเมื่อเทียบกับวัสดุที่ประกอบด้วยพอลิอะนิลีน เพียงอย่างเดียว คือ 115 F g^{-1} ดังรูปที่ 2.14 เนื่องจากเกิดการทำงานร่วมกันอย่างมีประสิทธิภาพ (synergistic effect) ระหว่างกราฟีนและพอลิอะนิลีน



รูปที่ 2.14 เปรียบเทียบความสามารถในการกักเก็บประจุของกราฟีน(GNS), พอลิอะนิลีน(PANI) และวัสดุคอมโพสิตของ GNS/PANI^[10]

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของ Y. Xu และคณะ^[8] ศึกษาทดลองการขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าจากวัสดุเชิงประกอบกราฟีน/พอลิอะนิลีนด้วยวิธีการซิลค์สกรีน (Silkscreen) เป็นแผ่นฟิล์มบาง เพื่อนำมาใช้ผลิตเป็นขั้วไฟฟ้าในเชิงอุตสาหกรรม โดยนำกราฟีน (Nano graphene platelets : NGP) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีฮัมเมอร์ มาสังเคราะห์ร่วมกับพอลิอะนิลีนในอัตราส่วนต่าง ๆ โดยให้เหตุผลที่เลือกใช้วิธีในการขึ้นรูปขั้วแบบการพิมพ์สกรีน คือ สามารถนำไปใช้ในเชิงอุตสาหกรรมได้ เนื่องจากมีค่าใช้จ่ายไม่สูงนัก ทำได้ทีละปริมาณมาก ๆ และมีความรวดเร็ว นอกจากนี้ยังสามารถควบคุมบริเวณที่จะทำการพิมพ์สกรีนได้ง่าย และหมึกที่ใช้พิมพ์สกรีนสามารถผนึกติดได้กับพื้นผิวที่หลากหลาย เช่น กระดาษ เส้นใย พลาสติก ฯลฯ ซึ่งปัจจัยที่มีผลอย่างมากต่อคุณภาพของหมึกที่ผนึกติดกับขั้วในการพิมพ์สกรีน ได้แก่ ความเร็วที่ใช้ในการพิมพ์สกรีน เสถียรภาพของหมึก และความหนืดของหมึก เป็นต้น



รูปที่ 2.15 ภาพจำลองกระบวนการซิลค์สกรีน (Silkscreen) ^[8]

ดังนั้นจากการทบทวนวรรณกรรมที่ได้กล่าวมาจะเห็นว่ากราฟีนเพียงอย่างเดียวให้ค่าความจุไฟฟ้าต่ำ โครงการวิจัยนี้จึงมีความสนใจในการนำกราฟีนที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์มาสังเคราะห์ร่วมกับพอลิอะนิลีนซึ่งเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกักเก็บประจุ ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบ in-situ polymerization โดยศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมต่อการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระหว่างกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีน และขึ้นรูปวัสดุเชิงประกอบที่ได้ด้วยวิธีการขึ้นรูปแบบซิลค์สกรีนเพื่อใช้งานเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

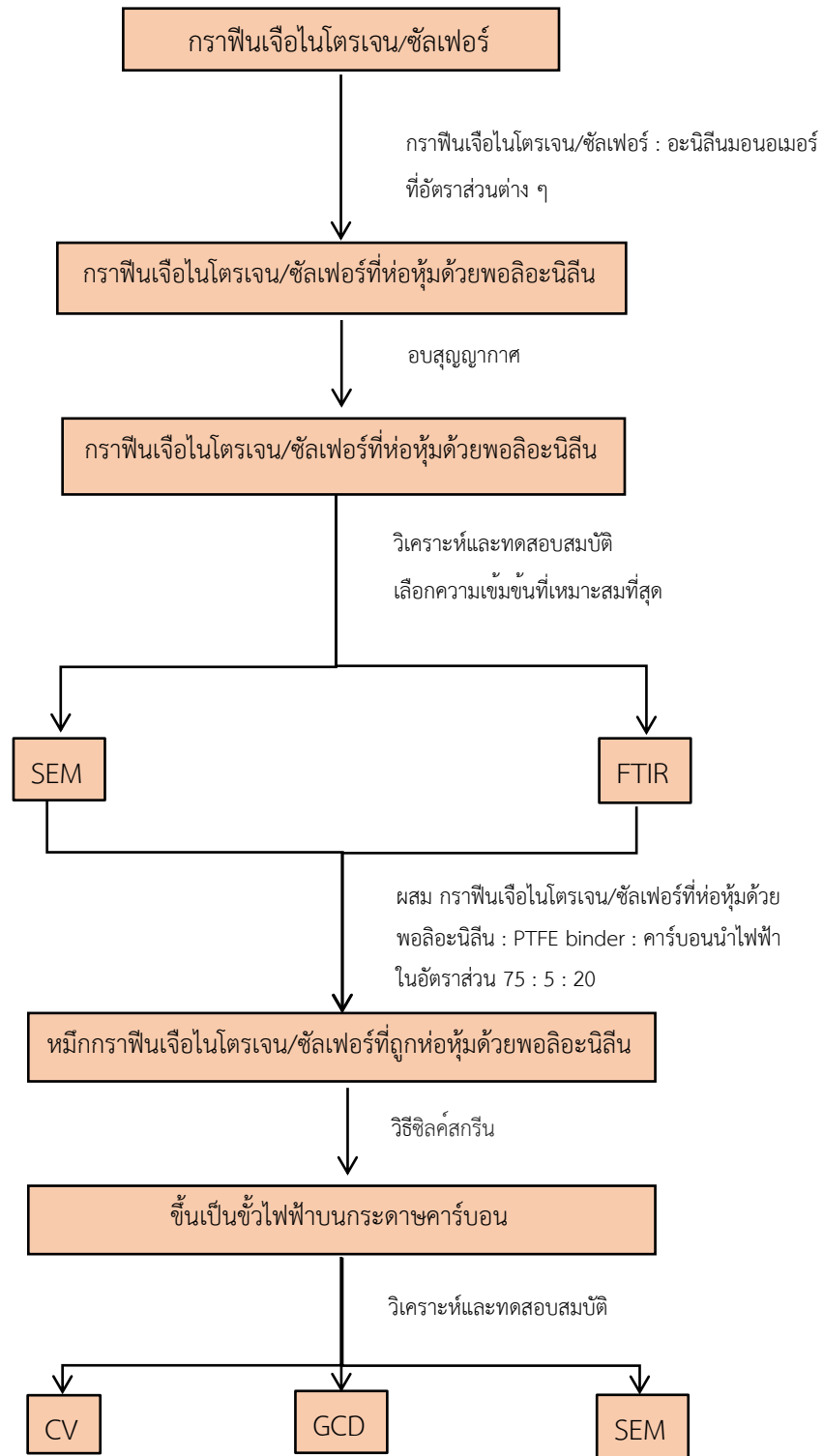
3.1 วัสดุดิบและสารเคมี

- 1) ผงกราไฟต์ (graphite powder)
- 2) อะนิลีน (aniline, $C_6H_5NH_2$)
- 3) กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid, H_2SO_4)
- 4) โซเดียมไนเตรด (sodium nitrate, $NaNO_3$)
- 5) โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (potassium permanganate, $KMnO_4$)
- 6) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogenperoxide, H_2O_2)
- 7) แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (ammonium persulfate, $(NH_4)_2S_2O_8$)
- 8) กระดาษเส้นใยคาร์บอน (carbon fiber paper)
- 9) พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (polytetrafluoroethylene, PTFE)
- 10) เอทานอล (ethanol, CH_3OH)
- 11) ไทโอยูเรีย (Thiourea, CH_4N_2S)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 1) ขวดก้นกลม (Round bottom)
- 2) ปีกเกอร์ (Beaker)
- 3) บิวเรต (Burette)
- 4) ปิเปต (Pipette)
- 5) กระบอกตวง (Cylinder)
- 6) เครื่องกวนสาร (Magnetic stirrer)
- 7) เครื่องสั่นอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath)
- 8) ตู้อบสูญญากาศ (Vacuum oven)

3.3 แผนภาพแสดงขั้นตอนการทดลอง



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการทดลอง

3.4 ขั้นตอนการทดลอง

3.4.1 การเตรียมกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์

- 1) นำผงกราฟไฟต์ 10 กรัมและโซเดียมไนเตรด 5 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ที่ตั้งอยู่ในอ่างน้ำเย็น เติมน้ำกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 230 มิลลิลิตร กวนผสมด้วยเครื่องกวนสาร (magnetic stirrer)
- 2) เติมนิโพลีเอทิลีนออกไซด์ 30 กรัมอย่างช้า ๆ โดยให้อุณหภูมิของปฏิกิริยาดำเนินไปต่ำกว่า 20 องศาเซลเซียสเสมอ เป็นระยะเวลา 7 ชั่วโมง
- 3) เติมนิโพลีเอทิลีนออกไซด์ 30 กรัม อีกครั้งหนึ่ง ทิ้งให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นระยะเวลา 14 ชั่วโมง
- 4) เติมน้ำกลั่น 1000 มิลลิลิตร ลงไปช้า ๆ สังเกตสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้มของกราฟไฟต์ออกไซด์ แล้วจึงเติมนิโตรเจนเปอร์ออกไซด์ 10 มิลลิลิตรเพื่อหยุดปฏิกิริยา
- 5) ทิ้งให้ตกตะกอนและทำการปรับ pH และล้างด้วยน้ำกลั่นจนสารผสมมีค่า pH 5.5-6 นำสารผสมที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 6) ขั้นต่อไปทำการกระจายตัวกราฟไฟต์ออกไซด์ที่ได้ในตัวอย่างน้ำที่ความเข้มข้น 2 มิลลิกรัม/มิลลิลิตรด้วยเครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonication) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ได้เป็นกราฟีนออกไซด์
- 7) เติมนิโพลีเอทิลีนออกไซด์ลงในอัตราส่วนกราฟีนออกไซด์ต่อโพลีเอทิลีนเท่ากับ 1 : 1 ทำการรีฟลักซ์เป็นเวลา 15 ชั่วโมง เพื่อรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ได้ให้เป็นกราฟีนเจือไนโตรเจน/ซัลเฟอร์

3.4.2 การเตรียมกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ห่อหุ้มด้วยพอลิอะนิลีน

สังเคราะห์กราฟีนเจือไนโตรเจนซัลเฟอร์ที่ห่อหุ้มด้วยพอลิอะนิลีนด้วยวิธี in-situ polymerization

- 1) นำกราฟีนเจือไนโตรเจน/ซัลเฟอร์ที่ได้จากขั้น 3.4.1 ผสมกับอะนิลีนมอนอเมอร์ 0.25 โมลาร์ (ละลายในกรดซัลฟิวริก 1.0 โมลาร์) ในอัตราส่วนกราฟีนเจือไนโตรเจนซัลเฟอร์/อะนิลีนมอนอเมอร์ 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 50:50, 30:70 และ 0:100
- 2) จากนั้นนำไปสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาทีที่อุณหภูมิห้อง
- 3) หยดสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ ใส่ลงในของผสมอย่างช้า ๆ ภายใต้อุณหภูมิ 0-4 องศาเซลเซียส ดำเนินปฏิกิริยาต่อไปจนครบ 4 ชั่วโมง
- 4) กรองและล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลเพื่อกำจัดแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตและโอลิโกเมอร์
- 5) นำไปทำให้แห้งเยือกแข็ง (freeze dry) เป็นเวลา 2 วัน

ตารางที่ 3.1 ปริมาณกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ต่ออะนินิลินมอนอเมอร์ที่ใช้ในอัตราส่วนต่าง ๆ

ชื่อของตัวอย่าง	อัตราส่วนที่ใช้ (%wt/wt)	
	กราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์	อะนินิลินมอนอเมอร์
rGO-NS	100	0
NSGP90	90	10
NSGP80	80	20
NSGP70	70	30
NSGP50	50	50
NSGP30	30	70
PANI	0	100

3.4.3 การเตรียมหมึกกราฟีนเจือไนโตรเจน/ซัลเฟอร์ที่ห่อหุ้มด้วยพอลิอะนินิลิน

นำกราฟีนเจือไนโตรเจน/ซัลเฟอร์ที่ห่อหุ้มด้วยพอลิอะนินิลินที่ได้ผสมกับสารยึดพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE binder) และคาร์บอนนำไฟฟ้า ในอัตราส่วน 75 : 5 : 20 ตามลำดับ หลังจากนั้นทำการปาดสารที่ผสมไว้ลงบนวัสดุรองรับแผ่นคาร์บอนนำไฟฟ้า แล้วนำไปอบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเพื่อเตรียมเป็นขี้ไฟฟ้าตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวด

3.4.4 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและโครงสร้างทางเคมี

3.4.4.1 วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของกราฟไฟต์ออกไซด์ กราฟีนเจือไนโตรเจน/ซัลเฟอร์ กราฟีนเจือไนโตรเจน/ซัลเฟอร์ที่ห่อหุ้มด้วยพอลิอะนินิลินที่อัตราส่วนต่าง ๆ และพอลิอะนินิลิน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)



รูปที่ 3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JEOL JSM-6610LV

3.4.4.2 วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีโดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

นำกราฟต์ กราฟีนออกไซด์ กราฟีนเจือไนโตรเจน/ซิลเฟอร์ และพอลิอะนิลีน ที่เตรียมได้มาวิเคราะห์และเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชัน ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ในช่วงความยาวคลื่น $400-4000\text{ cm}^{-1}$ โดยการขึ้นรูปขึ้นทดสอบตัวอย่างด้วยการอัดผงตัวอย่างร่วมกับโพแทสเซียมโบรไมด์



รูปที่ 3.3 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) รุ่น Nicole t 6700

3.4.5 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมี

3.4.5.1 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic Charge-Discharge Curve, GCD)

นำตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดที่เตรียมได้จากกราฟีนเจือไนโตรเจน/ซิลเฟอร์ที่ห่อหุ้มด้วยพอลิอะนิลีนมาวัด GCD ด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตทรุ่น PG120 (two-electrode electrochemical cell) โดยทำการอัดประจุที่ปริมาณคูลอมป์ต่าง ๆ ที่ 1, 2, 3, 5 และ 7 แอมป์ต่อกรัม ในช่วงความต่างศักย์ตั้งแต่ -0.1 ถึง 0.9 โวลต์ โดยมีขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วอ้างอิงและแพลตินัมเป็นขั้วตรงข้ามในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1.0 โมล กรดซัลฟิวริก หาค่าความสามารถในการเก็บประจุได้จากสมการ 3.1

$$C_s = \frac{I(mA) \times t (h)}{m (g)} \quad (3.1)$$

C_s = ค่าความเก็บประจุจำเพาะ (F/g)

I = กระแสไฟฟ้า (A)

m = มวล (g)

t = เวลาในการคายประจุ (h)

3.4.5.2 การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry, CV)

วิเคราะห์ CV ด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตทในช่วงความต่างศักย์ตั้งแต่ 10 ถึง 80 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยมีขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วอ้างอิงและแพลตินัมเป็นขั้วตรงข้ามในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 1.0 โมล กรดซัลฟิวริก สามารถคำนวณหาค่าความสามารถในการเก็บประจุได้จากสมการที่ 3.2

$$C_s = \int_{V_a}^{V_c} \frac{i dV}{vmV} \quad (3.2)$$

C_s = ค่าความเก็บประจุจำเพาะ (F/g)

i = กระแสไฟฟ้า (A)

V = ค่าความต่างศักย์ (v)

m = มวล (g)



รูปที่ 3.4 เครื่องทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมี Autolab Potentiostat/Galvanostat รุ่น PGSTAT-30 ยี่ห้อ Metrohm Autolab

3.5 ระยะเวลาการดำเนินงาน

ตารางที่ 3.2 ขอบเขตระยะเวลาการดำเนินงาน

การดำเนินงาน	เดือนที่									
	สิงหาคม	กันยายน	ตุลาคม	พฤศจิกายน	ธันวาคม	มกราคม	กุมภาพันธ์	มีนาคม	เมษายน	พฤษภาคม
1. สืบค้นข้อมูล ที่เกี่ยวข้องกับการทดลอง										
2. รวบรวมและจัดหาสารเคมี และอุปกรณ์ที่ใช้										
3. สังเคราะห์กราฟีนเจือ ไนโตรเจน/ซิลเฟอร์										
4. สังเคราะห์กราฟีนเจือ ไนโตรเจน/ซิลเฟอร์ที่ห่อหุ้มด้วย พอลิอะนิลีน										
5. นำไปขึ้นรูป วิเคราะห์และ ทดสอบสมบัติ										
6. รายงานผลการทดลอง และวิเคราะห์ผล										

หมายเหตุ : พื้นที่สีเทายังดำเนินการไม่สำเร็จ เนื่องจากสถานการณ์ covid-19

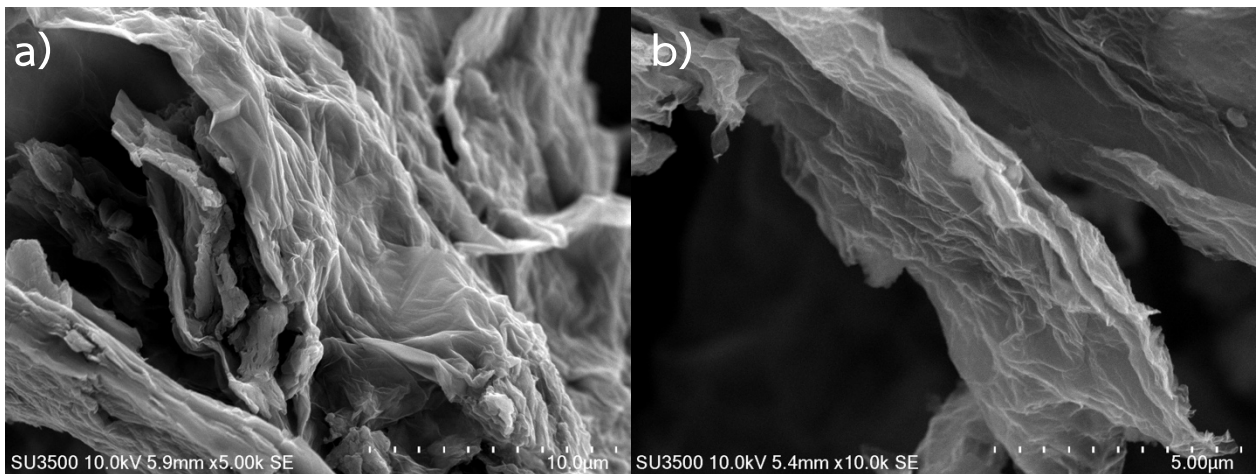
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ผลการเตรียมกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์

4.1.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

จากรูปที่ 4.1 เป็นผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคขนาดนาโนของกราฟต์ออกไซด์ และกราฟีนเจือไนโตรเจน/ซัลเฟอร์ จากรูป 4.1 a) พบว่า อนุภาคของกราฟต์ออกไซด์มีลักษณะโครงสร้างเป็นแผ่นที่เรียงชิดติดกันเป็นชั้น แต่เมื่อผ่านการรีดิวซ์กราฟต์ออกไซด์ จากรูป 4.1 b) พบว่า โครงสร้างเกิดการกระจายตัวแยกออกจากกัน ทำให้ได้เป็นกราฟีนเจือไนโตรเจน/ซัลเฟอร์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นบางๆ ซ้อนทับกันอยู่ ซึ่งโครงสร้างในลักษณะนี้จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าให้มากขึ้นด้วย



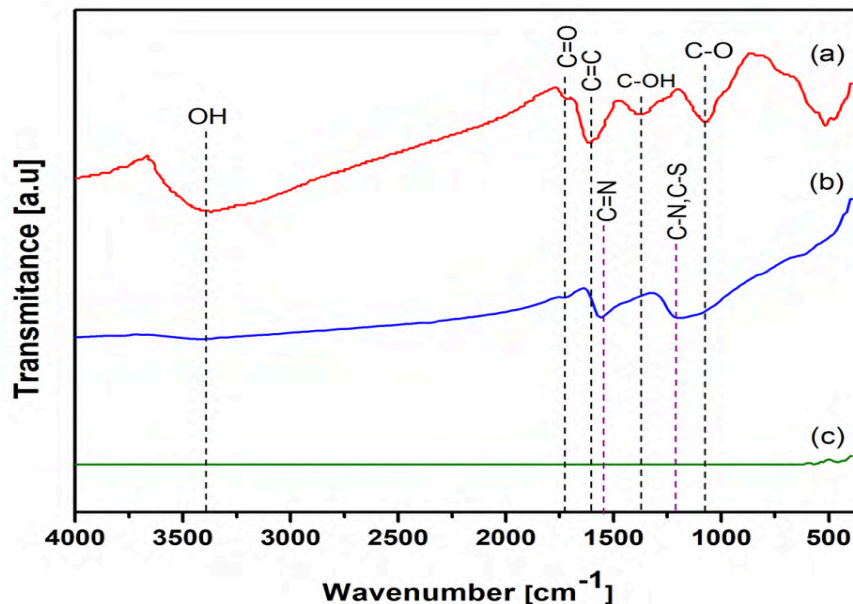
รูปที่ 4.1 สัณฐานวิทยาของ a) กราฟต์ออกไซด์ b) กราฟีนเจือไนโตรเจน/ซัลเฟอร์

4.1.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

จากรูป 4.2 แสดงสเปกตรัมของหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ 400-4000 cm^{-1} เพื่อดูค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความถี่ต่าง ๆ ของกราฟต์ออกไซด์ และ กราฟีนเจือไนโตรเจน/ซัลเฟอร์ พบว่าสเปกตรัมของกราฟต์ออกไซด์ในรูปที่ 4.2c มีลักษณะแบนราบไม่ปรากฏพีคของหมู่ฟังก์ชันใด ๆ เนื่องจากกราฟต์มีโครงสร้างเป็นเพียงอะตอมของคาร์บอนที่เชื่อมกันด้วยพันธะโควาเลนต์เพียงอย่างเดียว

นอกจากนี้ จากรูป 4.2a กราฟอินฟราเรด พบพีกที่มีลักษณะกว้าง (broad) ที่ตำแหน่งประมาณ 3400 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน O-H ในขณะที่ตำแหน่ง 1720 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} และ 1068 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นของพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนและออกซิเจน ได้แก่ C=O, C-OH และ C-O ตามลำดับ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกราฟไฟต์ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างบริเวณผิวของกราฟไฟต์จากพันธะคู่ของอะตอมคาร์บอนให้กลายเป็นคาร์บอนที่มีหมู่ฟังก์ชันร่วมกับออกซิเจน นอกจากนี้ ยังปรากฏพีกที่ตำแหน่ง 1620 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นของ sp^2 ของอะตอมคาร์บอน (C=C)

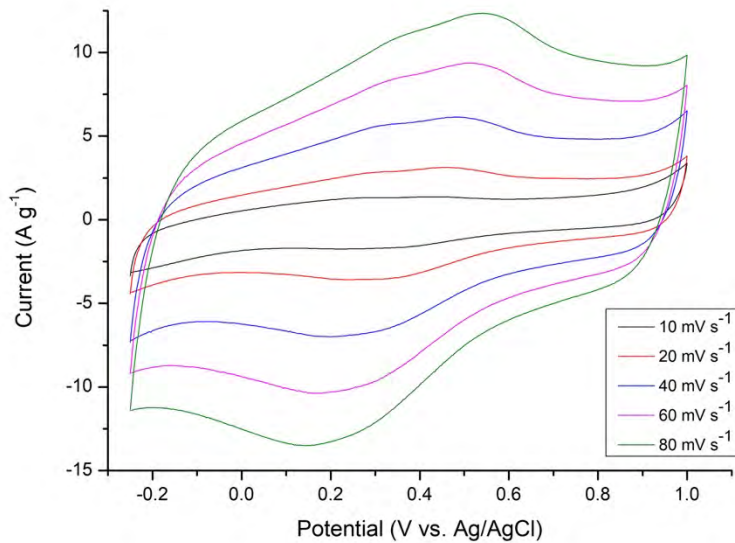
จากรูปที่ 4.2b สเปกตรัมของกราฟฟีนเจือไนโตรเจน/ซิลเฟอร์ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยารีดักชันของกราฟฟีนออกไซด์กับไทโอยูเรีย พบว่า พีกของหมู่ฟังก์ชันระหว่างอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนหายไป ซึ่งบ่งบอกถึงความสามารถในการทำปฏิกิริยารีดักชันของกราฟฟีนออกไซด์ โดยใช้ไทโอยูเรียเป็นตัวรีดิวซ์ และ ณ ตำแหน่งประมาณ 3400 cm^{-1} ที่แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (O-H) มีปริมาณลดลงอย่างเห็นได้ชัด แต่ยังคงสังเกตเห็นพีกอยู่ เนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชัน N-H เกิดขึ้น นอกจากนี้ ณ ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1560 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นของพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนและไนโตรเจน (C=N) ในขณะที่ตำแหน่งประมาณ $1175\text{--}1195\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงการสั่นของพันธะ C-N และ C-S ที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้างของกราฟฟีน ซึ่งสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์สามารถยืนยันว่า ไทโอยูเรียใช้ในการเตรียมกราฟฟีนเจือไนโตรเจน/ซิลเฟอร์ได้



รูปที่ 4.2 สเปกตรัมของ (a) กราฟฟีนออกไซด์ (b) กราฟฟีนเจือไนโตรเจน/ซิลเฟอร์ (c) กราฟไฟต์
ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

4.1.3 วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

จากการวิเคราะห์ความสามารถในการเก็บประจุโดยใช้เทคนิค Cyclic Voltammetry (CV) ซึ่งเป็นการพลอตกราฟระหว่างกระแสไฟฟ้า (แกนตั้ง) กับศักย์ไฟฟ้า (แกนนอน) โดยใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และให้ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.25 ถึง 1 โวลต์ ในการทดสอบความสามารถในการกักเก็บประจุของกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ (rGO-NS) พบว่ากราฟที่ได้มีพฤติกรรมใกล้เคียงกับกราฟีนทั่วไป ซึ่งอาศัยกลไกการเก็บประจุแบบสองชั้น (EDLC) และยังพบพีคการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันที่ตำแหน่ง 0.2 และ 0.5 โวลต์ ดังรูปที่ 4.3 เนื่องจากการมีหมู่ฟังก์ชันของ N และ S เกิดขึ้นบนโครงสร้างของกราฟีน หลังผ่านการรีดิวซ์ด้วยไฮโอยูเรีย และเมื่อนำพื้นที่ใต้กราฟที่ 10 และ 80 mV s^{-1} มาคำนวณหาค่าความสามารถในการกักเก็บประจุและเปรียบเทียบกัน พบว่าความสามารถในการกักเก็บประจุลดลง 9.55% เนื่องจากการเพิ่ม scan rate ที่ใช้ทดสอบให้สูงขึ้น จะส่งผลให้พื้นที่ผิวที่มีอยู่อย่างจำกัดเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนหรืออิเล็กตรอนไม่ทัน การกักเก็บและคายประจุจึงมีประสิทธิภาพที่แย่งลง

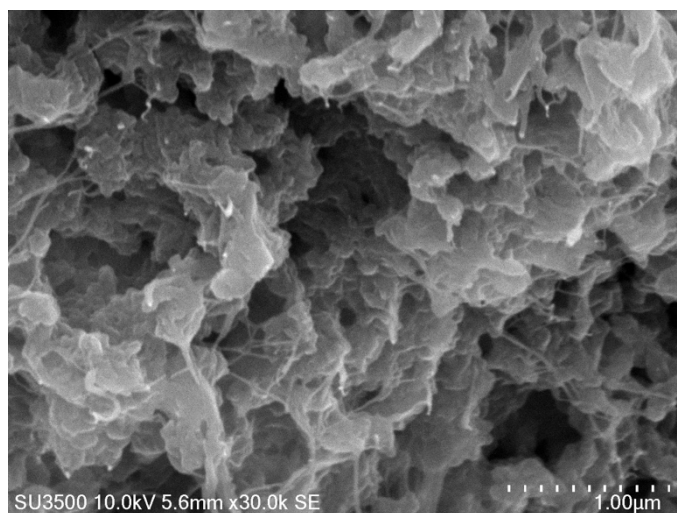


รูปที่ 4.3 กราฟการทดสอบด้วยเทคนิค CV ของ rGO-NS ที่ scan rate ต่าง ๆ

4.2 ผลการเตรียมพอลิอะนิลีน

4.2.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

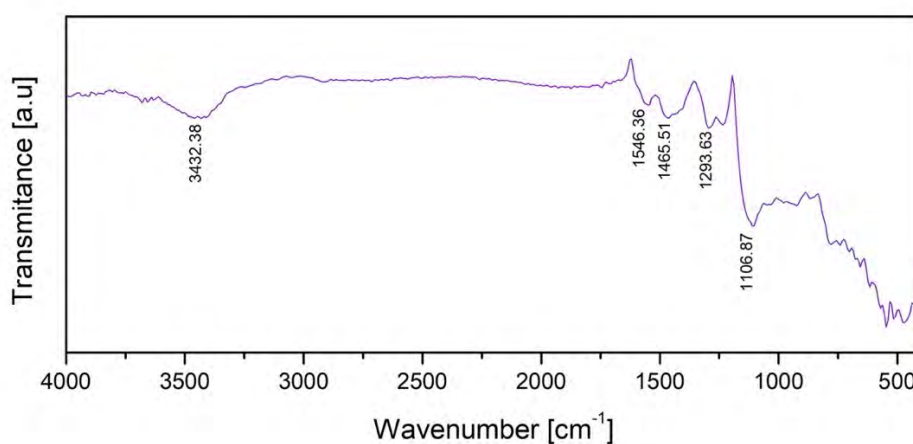
จากรูปที่ 4.4 เป็นผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพอลิอะนิลีน เพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของพื้นผิว พบว่า พอลิอะนิลีนมีโครงสร้างอยู่ 2 ลักษณะ คือ มีลักษณะเป็นแผ่น เรียงตัวกันอย่างหนาแน่น และมีลักษณะเป็นเส้นใยเล็กๆอยู่ร่วมด้วย



รูปที่ 4.4 สัณฐานวิทยาของพอลิอะนิลีน

4.2.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

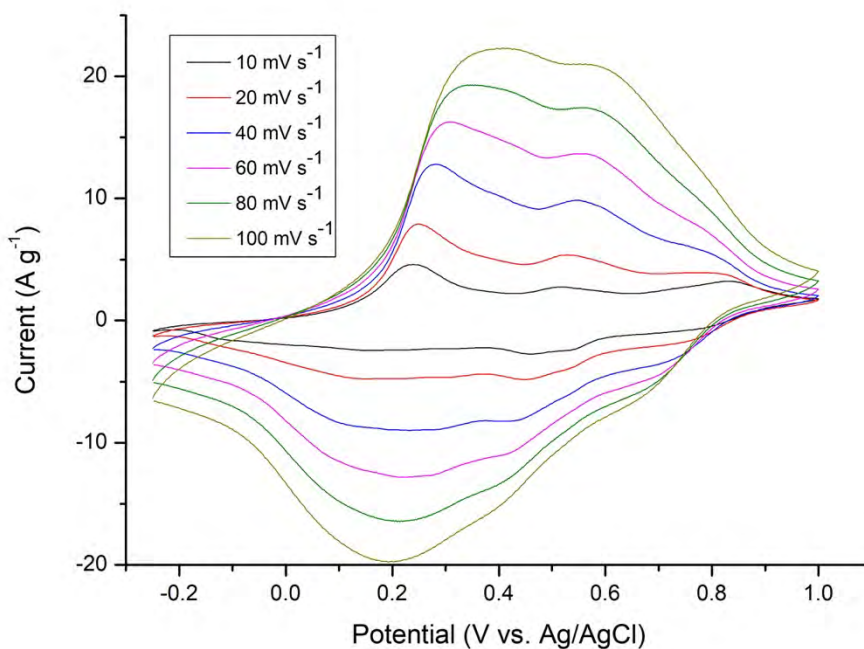
จากรูปที่ 4.5 แสดงสเปกตรัมของหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ของพอลิอะนิลีน เกิดพีคที่มีลักษณะกว้าง (broad) ที่ตำแหน่ง 3432 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน N-H นอกจากนี้เกิดพีคที่ตำแหน่ง 1546 cm^{-1} และ 1465 cm^{-1} เนื่องจากการสั่นของพันธะ C=C ในโครงสร้าง quinoid และ benzenoid ของพอลิอะนิลีนตามลำดับ และพีคที่ตำแหน่ง 1293 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นของพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนและไนโตรเจน (C-N) บนโครงสร้าง benzenoid ring



รูปที่ 4.5 สเปกตรัมของพอลิอะนิลีนที่ได้จากเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

4.2.3 วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

จากการวิเคราะห์ความสามารถในการเก็บประจุโดยใช้เทคนิค Cyclic Voltammetry (CV) ซึ่งเป็นการพลอตกราฟระหว่างกระแสไฟฟ้า (แกนตั้ง) กับศักย์ไฟฟ้า (แกนนอน) โดยใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และให้ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.25 ถึง 1 โวลต์ ในการทดสอบความสามารถในการกักเก็บประจุของพอลิอะนิลีน พบพิกัดที่บ่งบอกการผันกลับได้ของปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันอย่างชัดเจน โดยพิกัดออกซิเดชันเกิดที่ตำแหน่ง 0.3 และ 0.6 โวลต์ ในขณะที่พิกัดรีดักชันเกิดที่ตำแหน่ง 0.2 และ 0.5 โวลต์ ซึ่งเป็นการยืนยันว่าพอลิอะนิลีนมีพฤติกรรมการกักเก็บประจุแบบซูโดคาปาซิแตนซ์ (Pseudo capacitance) โดยการผันกลับได้นี้ เนื่องมาจากโครงสร้างที่ผันกลับได้ทั้ง 4 รูปของพอลิอะนิลีน^[9] และเมื่อคำนวณค่าความจุไฟฟ้าจากพื้นที่ใต้กราฟที่ 10 และ 80 mV s^{-1} พบว่ามีประสิทธิภาพลดลง 30.93%



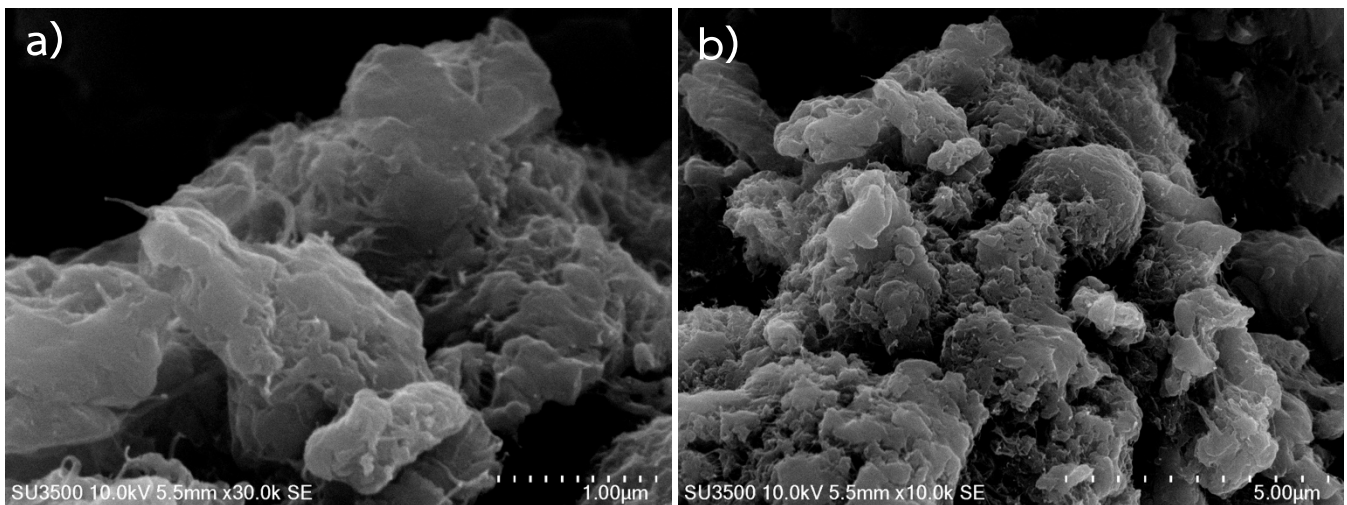
รูปที่ 4.6 กราฟการทดสอบด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry ของพอลิอะนิลีนที่ scan rate ต่าง ๆ โดยใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 โมลาร์เป็นอิเล็กโทรไลต์

4.3 ผลการเตรียมวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ห่อหุ้มด้วยพอลิอะนิลีน

4.3.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

จากรูปที่ 4.7 เป็นผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ห่อหุ้มด้วยพอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วนกราฟีนเจือไนโตรเจน/ซัลเฟอร์และพอลิอะนิลีน 80:20 และ 30:70 เพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของพื้นผิว จากรูป 4.7 a) ซึ่งเป็นของอัตราส่วน 80:20 พบว่า อนุภาคเกิดการรวมตัวเป็นเฟสเดียวกัน คือ พื้นผิว

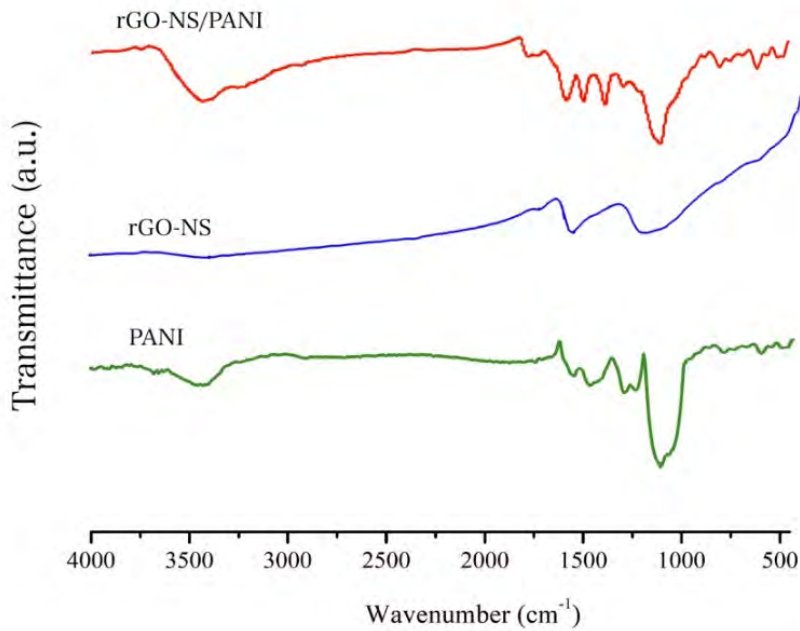
ของกราฟีนถูกปกคลุมไปด้วยอนุภาคของพอลิอะนิลีน ซึ่งโครงสร้างนี้ช่วยส่งผลต่อการทำงานร่วมกันได้ดียิ่งขึ้น และเมื่อสัดส่วนของพอลิอะนิลีนเพิ่มมากขึ้นเป็น 30:70 จากรูป 4.7 b) พบว่าอนุภาคของพอลิอะนิลีนเกิดการจับกันเองเป็นกลุ่มก้อน ทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดได้น้อยลง จึงมีผลทำให้ประสิทธิภาพในการกักเก็บประจุไฟฟ้าน้อยลงไปด้วย



รูปที่ 4.7 สัณฐานวิทยาของวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่ห่อหุ้มด้วยพอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วนกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์:พอลิอะนิลีน a) 80:20 b) 30:70

4.3.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

จากรูปที่ 4.8 แสดงสเปกตรัมของหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ $500-4000\text{ cm}^{-1}$ เพื่อดูค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความถี่ต่าง ๆ ของกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ (rGO-NS) พอลิอะนิลีน (PANI) และ กราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีน (rGO-NS/PANI) พบว่าสเปกตรัมของวัสดุเชิงประกอบระหว่างกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีนที่ได้หลังจากการสังเคราะห์ร่วมแบบ in-situ polymerization พิกซ์ที่เกิดขึ้นมีความคล้ายคลึงกับพิกซ์ของพอลิอะนิลีน เนื่องจากการที่สัญญาณของพอลิอะนิลีนซ้อนทับกับพิกซ์ของกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ซึ่งสามารถยืนยันได้เช่นเดียวกับสัณฐานวิทยาว่า พอลิอะนิลีนสามารถห่อหุ้มพื้นผิวของกราฟีนได้



รูปที่ 4.8 สเปกตรัมของพอลิอะนิลีน กราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ และวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีน

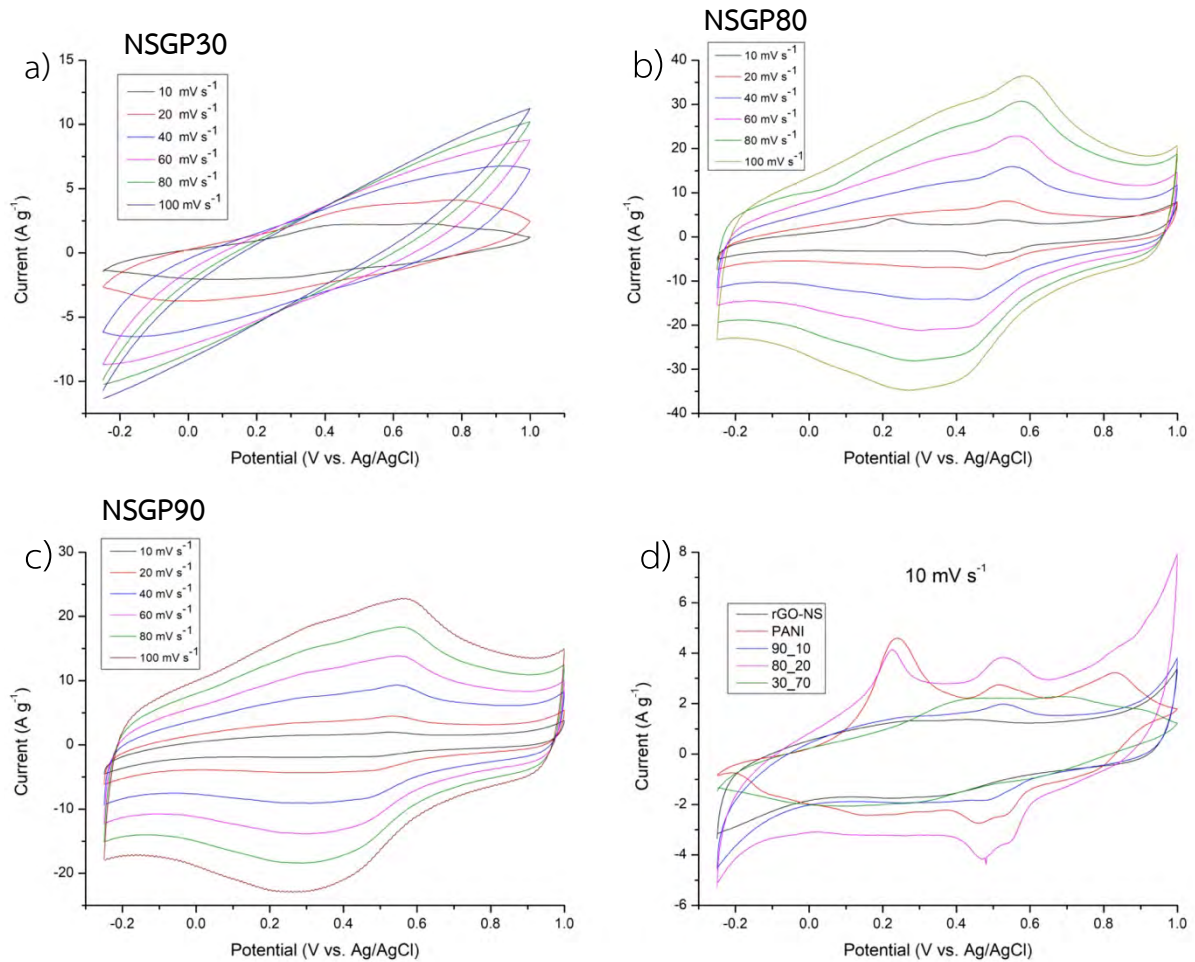
4.4 ทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุเชิงประกอบ

4.4.1 วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

การศึกษาความสามารถในการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีน ในอัตราส่วนต่าง ๆ เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุด ถูกทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ผ่านระบบ 3 ขั้วไฟฟ้า โดยใช้ขั้วแพลทินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง และใช้ สารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ รูปที่ 4.9 a) แสดงกราฟของไซคลิกโวลแทมเมตรีในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.25 ถึง 1 โวลต์ ที่อัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ตั้งแต่ 10 ถึง 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ของขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีนในอัตราส่วน 30:70 (NSGP30) พบว่า กราฟที่ได้ไม่แสดงพฤติกรรมการกักเก็บประจุทั้งแบบสองชั้น (EDLC) และซูโดคาปาซิแตนซ์ (Pseudo capacitance) แสดงให้เห็นว่าไม่เกิดการทำงานร่วมกันอย่างมีประสิทธิภาพระหว่างกราฟีนเจือไนโตรเจน และซัลเฟอร์กับพอลิอะนิลีน

จากรูปที่ 4.9 b) และ c) แสดงกราฟของไซคลิกโวลแทมเมตรีของ NSGP80 และ NSGP90 ในช่วง ศักย์ไฟฟ้า -0.25 ถึง 1 โวลต์ ที่อัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ตั้งแต่ 10 ถึง 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พบว่ามีพฤติกรรมของปฏิกิริยารีดอกซ์ที่คล้ายคลึงกัน โดยพีกออกซิเดชันเกิดที่ตำแหน่ง 0.6 โวลต์ และพีก รีดักชันเกิดที่ตำแหน่ง 0.3 โวลต์ อีกทั้งกราฟที่ได้ยังมีพฤติกรรมการกักเก็บประจุแบบสองชั้นด้วย แสดงให้เห็น ถึงการทำงานร่วมกันอย่างมีประสิทธิภาพ (synergistic effect) ระหว่างกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ และพอลิอะนิลีน

จากรูปที่ 4.9 d) แสดงกราฟของไซคลิกโวลแทมเมตริกในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.25 ถึง 1 โวลต์ ที่อัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ตั้งแต่ 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ของขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีนในอัตราส่วนต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.1 พบว่าที่อัตราส่วนกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ต่ออะนิลีนมอโนเมอร์ 80:20 แสดงพีกของปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ชัดเจน และมีพื้นที่ใต้กราฟที่ใหญ่ที่สุด ส่งผลให้มีค่าความจุไฟฟ้าสูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่น ๆ

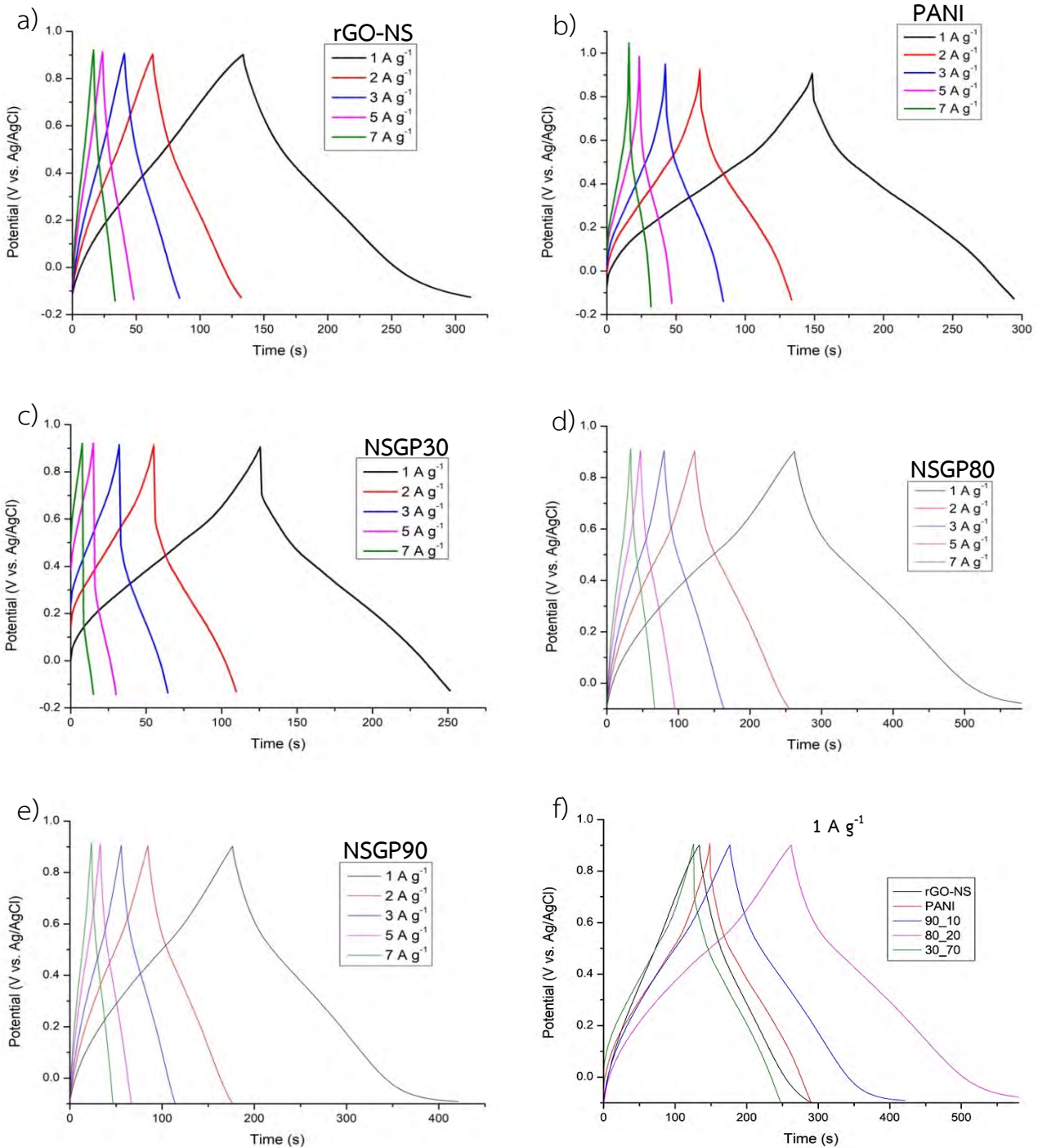


รูปที่ 4.9 กราฟไซคลิกโวลแทมเมตริกของขั้วไฟฟ้า a) NSGP30 b) NSGP80 c) NSGP90 ที่ 10 ถึง 100 mV s⁻¹ และ d) เปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าของ rGO-NS PANI และคอมโพสิตที่อัตราส่วนต่าง ๆ ที่ 10 mV s⁻¹

4.4.2 วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ

จากการทดสอบความสามารถในการเก็บประจุโดยใช้เทคนิค Galvanostatic Charge-Discharge ซึ่งเป็นการพลอตกราฟระหว่างความต่างศักย์ (แกนตั้ง) กับเวลา (แกนนอน) โดยใช้สารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และให้กระแสไฟฟ้าคงที่ที่ปริมาณต่าง ๆ ดังนี้ 1, 2, 3, 5 และ 7 A g⁻¹ ในช่วงความต่างศักย์ตั้งแต่ -0.1 ถึง 0.9 โวลต์ จากรูปที่ 4.10 (a), (b), (c), (d) และ (e) พบว่าพีกที่ได้มี

การชาร์จและดิสชาร์จที่ค่อนข้างสมมาตร และเมื่อให้กระแสเพิ่มมากขึ้นเรื่อย ๆ จาก 1 จนถึง 7 A g^{-1} พบว่าเวลาในการดิสชาร์จลดลง ซึ่งมีความสอดคล้องกับกราฟไซคลิกโวลแทมเมตรี เมื่อมีการให้อัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ที่สูงขึ้น เป็นผลมาจากพื้นที่ผิวของวัสดุที่มีอยู่อย่างจำกัด เมื่อให้กระแสที่มากขึ้น การแลกเปลี่ยนไอออนที่บริเวณพื้นผิวไม่สามารถเกิดการกักเก็บและคายประจุได้ทัน ส่งผลให้ประจุที่สามารถปลดปล่อยออกมาเพื่อใช้งานมีปริมาณลดลงด้วย



รูปที่ 4.10 กราฟการทดสอบด้วยเทคนิค Galvanostatic Charge-Discharge ของ a) rGO-NS, b) PANI, c) NSGP30, d) NSGP80 และ e) NSGP90 ที่กระแสไฟฟ้าต่าง ๆ โดยใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์เป็นอิเล็กโทรไลต์ และ f) เปรียบเทียบ discharge time ที่กระแสไฟฟ้า 1 A g^{-1}

จากรูปที่ 4.10 (f) แสดงกราฟกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ ซึ่งเปรียบเทียบเวลาในการคายประจุของขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วนกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ต่ออะนิลีนมอนอเมอร์ต่าง ๆ พบว่าเวลาในการคายประจุของ rGO-NS, NSGP90, NSGP80, NSGP30 และ PANI คือ 136, 172, 257, 125 และ 145 วินาที ตามลำดับ และเมื่อนำไปคำนวณค่าความสามารถในการเก็บประจุ พบว่าได้ค่าดังแสดงในตารางที่ 4.1 โดยอัตราส่วนที่ให้ค่าความสามารถในการเก็บประจุที่สูงที่สุดคือกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ต่ออะนิลีนมอนอเมอร์ 80:20 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 276.0 F g^{-1}

ตารางที่ 4.1 ค่าความสามารถในการเก็บประจุของวัสดุเชิงประกอบกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์/พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วนกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ต่ออะนิลีนมอนอเมอร์ต่าง ๆ

วัสดุ	ค่าความสามารถในการเก็บประจุ (F g^{-1})
rGO-NS	142.2
NSGP90	186.8
NSGP80	276.0
NSGP70	N/A
NSGP50	N/A
NSGP30	121.9
PANI	140.6

หมายเหตุ : NA แสดงถึง ไม่ได้ทำการทดสอบ เนื่องจากติดสถานการณ์โควิด-19

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาอัตราส่วนกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ต่ออะนิลีนมอนอเมอร์ที่ให้ค่าความสามารถในการเก็บประจุที่ดีที่สุด โดยใช้วิธีการสังเคราะห์แบบ in-situ polymerization และขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการขึ้นรูปแบบซิลค์สกรีน เมื่อทำการทดสอบความสามารถในการเก็บประจุด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตริกและกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ พบว่าอัตราส่วนอัตราส่วนกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ต่ออะนิลีนมอนอเมอร์ที่ให้ค่าความจุไฟฟ้าต่ำที่สุด คือ 30:70 มีค่ากับ 121.9 F g^{-1} ซึ่งมีค่าน้อยที่สุด เมื่อเทียบกับกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ และพอลิอะนิลีนเพียงอย่างเดียว (142.2 และ 140.6 F g^{-1} ตามลำดับ) เนื่องจากพอลิอะนิลีนเกิดการรวมกับกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ส่งผลให้อนุภาคที่ได้มีขนาดใหญ่ พื้นที่ผิวที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน/อิเล็กตรอน มีปริมาณน้อยลงไปด้วย ซึ่งจากกราฟไซคลิกโวลแทมเมตริกที่ได้ ไม่สามารถสังเกตเห็นกลไกการเก็บประจุแบบสองชั้นและแบบซูโดคาปาซิแตนซ์ได้อย่างชัดเจน และอัตราส่วนกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ต่ออะนิลีนมอนอเมอร์ที่ให้ค่าความจุไฟฟ้าที่สูงที่สุด คือ 80:20 มีค่าเท่ากับ 276.0 F g^{-1} เนื่องจากเกิดการทำงานร่วมกันอย่างมีประสิทธิภาพระหว่างกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์และพอลิอะนิลีน สังเกตได้จากพฤติกรรมของกลไกการเก็บประจุที่เกิดขึ้น คือ แบบสองชั้น (EDLC) และแบบซูโดคาปาซิแตนซ์ (Pseudo capacitance) และการวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาพบว่าอนุภาคของกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ถูกห่อหุ้มด้วยพอลิอะนิลีน ส่งผลให้พื้นที่ผิวที่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน/อิเล็กตรอนมีมากขึ้น ทำให้สามารถกักเก็บและคายประจุได้ดีขึ้น จากแนวโน้มในงานวิจัยอื่น ๆ^[10, 11] พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของอะนิลีนมอนอเมอร์ ส่งผลให้ค่าความสามารถในการเก็บประจุมีประสิทธิภาพลดลง ทำให้คาดการณ์ทิศทางการวิจัยนี้ว่า อัตราส่วนกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ต่ออะนิลีนมอนอเมอร์ที่ 50:50 จะมีค่าความจุไฟฟ้าลดลง เมื่อเทียบกับที่อัตราส่วน 80:20 แต่อย่างไรก็ตามยังไม่สามารถสรุปได้ชัดเจนว่าที่อัตราส่วนกราฟีนเจือไนโตรเจนและซัลเฟอร์ต่ออะนิลีนมอนอเมอร์ที่ 80:20 และ 70:30 อัตราส่วนใดจะให้ค่าความสามารถในการเก็บประจุสูงที่สุด เนื่องจากยังขาดผลการทดสอบทางไฟฟ้าเคมีและทางสัณฐานวิทยา เนื่องจากวิกฤตการณ์โควิด-19 ซึ่งทำให้ไม่สามารถดำเนินการทดสอบจนเสร็จสิ้นได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีและทางสัณฐานวิทยาของอัตราส่วนกราฟีนเจือไนโตรเจน และซิลเฟอร์ต่ออะนินโมโนเมอร์ที่ 70:30 และ 50:50 เพื่อยืนยันว่าอัตราส่วนใดให้ค่าความสามารถในการเก็บประจุที่สูงที่สุด
2. ศึกษาเสถียรภาพต่อรอบการใช้งานซ้ำไฟฟ้า เพื่อเปรียบเทียบอายุการใช้งานว่ามีปริมาณมากน้อยเพียงใดในอัตราส่วนกราฟีนเจือไนโตรเจนและซิลเฟอร์ต่ออะนินโมโนเมอร์ต่าง ๆ
3. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์พอลิอะนินแบบอื่น ๆ เพื่อให้ได้โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาที่เป็นเส้นใยขนาดนาโนอย่างสม่ำเสมอ
4. ในการขึ้นรูปซ้ำไฟฟ้าแบบซิลค์สกรีน ควรทำการวิเคราะห์ความหนืดของหมึกที่เตรียมได้ เพื่อศึกษาผลของความหนืดที่มีต่อโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาและทางไฟฟ้าเคมี

เอกสารอ้างอิง

- [1] ดร.วรวริศ กอปรสิริพัฒน์, ตัวเก็บประจุยิ่งยวด อุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่กำลังมาแรง, TEMCA 2014, 2 (21), 75-78.
- [2] มนตรี สว่างพฤกษ์, นาโนเทคโนโลยีนวัตกรรมของตัวเก็บพลังงาน ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวด, วิศวกรรมสาร มก, 26(85), 9-25.
- [3] ดร.ศิริกาญจน์ วิเศษสุวรรณภูมิ, แกรฟีนวัสดุ 2 มิติ เพื่ออนาคต, M.T.E.C. 2017, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 65-69.
- [4] ยิ่งพิศ พรพัฒน์กุล, พอลิเมอร์นำไฟฟ้าพอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีดีสเพอร์ชันพอลิเมอร์ไรเซชัน, J. KMUTNB, 21 (2011), 220-229.
- [5] K. Satheesh, R. Jayavel, Synthesis and electrochemical properties of reduced graphene oxide via chemical reduction using thiourea as a reducing agent, M. Letters, 113 (2013), 5-8.
- [6] R.A. Rochman, S. Wahyuningsih, A.H. Ramelan, Q.A. Hanif, Preparation of nitrogen and Sulphur Co-doped reduced graphene oxide (rGO-NS) using N and S heteroatom of thiourea, Mater. Sci Eng. 509 (2019), 012119.
- [7] J. Yan, T. Wei, B. Shao, Z. Fan, W. Qian, M. Zhang, F. Wei, Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance, Carbon, 48 (2010), 487-493
- [8] Y. Xu, M.G. Schwab, A.J. Strudwick, I. Hennig, X. Feng, Zh. Wu, K. Mullen, Screen-printable thin film supercapacitor device utilizing graphene/polyaniline inks, Adv. Energy Mater, (2013).
- [9] Ed. Song, J-W Choi, Conducting polyaniline nanowire and its application in Chemiresistive sensing, Nanomaterials, 3 (2013), 498-523.
- [10] A.M. Solonaru, M. Grigoras, Water-soluble polyaniline/graphene composites as materials for energy storage applications, eXPRESS Poly Letters, 11 (2017), 127-139.
- [11] K. Zhang, L.L. Zhang, X.S. Zhao, J. Wu, Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes, Chem. Mater, 22 (2010), 1392-1401.