

พอลิอะนิลีน/เหล็กออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจนคอมพอสิตเพื่อเป็นขั้วไฟฟ้าตัวเก็บ  
ประจุยิ่งยวด



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2562  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

POLYANILINE/IRON OXIDE/NITROGEN-DOPED REDUCED GRAPHENE OXIDE COMPOSITES  
AS SUPERCAPACITOR ELECTRODES



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

Department of Materials Science

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	พอลิอะนิลีน/เหล็กออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เจือ ไนโตรเจนคอมพอสิตเพื่อเป็นขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวด
โดย	น.ส.กัณจน์ชญาณ์ พุ่งสวย
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	อาจารย์ ดร.ประสิทธิ์ พัฒนະนุวัฒน์

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	
.....	ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ดวงดาว อัจจงค์)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.ประสิทธิ์ พัฒนະนุวัฒน์)	
.....	กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โพธิยะราช)	
.....	กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.กาวี ศรีกุลกิจ)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.อภิสิทธิ์ โฆษิตชัยยงค์)	

กัญจน์ชญาณ์ พุงส์่วย : พอลิอะนิลีน/เหล็กออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน  
คอมพอสิตเพื่อเป็นขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวด. ( POLYANILINE/IRON  
OXIDE/NITROGEN-DOPED REDUCED GRAPHENE OXIDE COMPOSITES AS  
SUPERCAPACITOR ELECTRODES) อ.ที่ปรึกษาหลัก : อ. ดร.ประสิทธิ์ พัฒนนะวัฒน์

ในงานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาขั้วประจุไฟฟ้ายิ่งยวดจากวัสดุเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจือรีดิวซ์  
แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีน โดยมีการใช้สารสกัดเซริซินจากกระบวนการลอกกาวยุคใหม่เป็นแหล่ง  
ไนโตรเจนอะตอมในการเจือ ซึ่งจากกระบวนการเตรียมไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วย  
กระบวนการรีฟลักซ์และรีดิวซ์ด้วยกรดวิตามินซี พบว่าสามารถเจือไนโตรเจนถึง 11.68% ในโครงสร้าง  
ของไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ วัสดุขั้วไฟฟ้าเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจือ  
รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีนคอมพอสิตที่ได้จากการพอกพูนทางไฟฟ้าเคมีแสดงลักษณะสัณฐาน  
วิทยาของนาโนไฟบริลพอลิอะนิลีนร่วมกับโครงสร้างแผ่นไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และถูก  
ยืนยันองค์ประกอบต่าง ๆ ด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม  
อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี และการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อนำขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากวัสดุ  
ไนโตรเจนเจือรีดิวซ์วัสดุพอลิอะนิลีน แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีน และเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจือ  
รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีนคอมพอสิตมาประเมินความประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงาน พบว่า  
ให้ค่าเก็บประจุที่ 151.76, 190 และ 221 ฟารัดต่อกรัมที่ 1 แอมป์ต่อกรัมตามลำดับ บ่งชี้ถึงประสิทธิภาพ  
ในการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติมไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และเหล็กออกไซด์  
นอกจากนี้ขั้วเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีนคอมพอสิตยังสามารถแสดง  
เสถียรภาพของประสิทธิภาพต่อรอบการใช้งานทางไฟฟ้าได้สูงถึงร้อยละ 79 หลังการใช้งาน 5000 รอบ  
ซึ่งจากผลการทดลองบ่งชี้ให้เห็นขั้วไฟฟ้าเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีน  
คอมพอสิตมีความเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดตัวเก็บประจุยิ่งยวด  
ประสิทธิภาพสูง

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์ ลายมือชื่อนิสิต .....

และเทคโนโลยีสิ่งทอ

ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....



## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ ด้วยความกรุณาของอาจารย์ ดร. ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ เป็นอย่างยิ่ง ที่ได้ให้คำแนะนำ คำปรึกษา ข้อชี้แนะ ตลอดถึงให้ความช่วยเหลือและความอนุเคราะห์เสียสละเวลาอันมีค่ายิ่งในการช่วยตรวจสอบวิทยานิพนธ์ที่เอื้อประโยชน์ต่อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้เสร็จอย่างสมบูรณ์ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ดวงดาว อัจจงค์ ประธานสอบวิทยานิพนธ์ และ ศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โพธิยะราช รองศาสตราจารย์ ดร. กาวี ศรีกุลกิจ ดร. อภิสสิทธิ์ โฆษิตชัยยงค์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้สละเวลาและกรุณาให้คำแนะนำเพิ่มเติมเพื่อแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ของงานวิจัย ในการสอบป้องกันวิทยานิพนธ์เพื่อความถูกต้องและสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณทุนอุดหนุนการวิจัยจากรัฐบาลประจำปีงบประมาณ 2562 ที่ให้เงินทุนสนับสนุนสำหรับงานวิจัยโครงการ "นวัตกรรมใหม่ไทยสมบัติพิเศษ (ใหม่ไทย 4.0)" เป็นอย่างสูงตลอดการทำวิจัย ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยและภาควิชาวิศวกรรมศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สนับสนุนงบประมาณบางส่วนในการทำวิจัยและทุนสำหรับการนำเสนองานทางวิชาการภายนอกประเทศในการทำวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาวิศวกรรมศาสตร์ทุกท่านที่คอยอำนวยความสะดวกในงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี และขอบคุณเพื่อนนิสิตระดับปริญญาโทสาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย ที่คอยช่วยเหลือ เสียสละเวลา เป็นกำลังใจและให้คำปรึกษาที่ดีตลอดระยะเวลาในการศึกษา

ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว ที่ให้การสนับสนุนด้านการศึกษาและให้กำลังใจที่ดี เสมอมา สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอมอบคุณงามความดีและประโยชน์จากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบแก่ทุกท่านที่สนใจในการศึกษาและนำไปประยุกต์ใช้ในการปฏิบัติ รวมถึงเสริมสร้างความรู้แก่ผู้วิจัยท่านอื่นในครั้งต่อไป

กัณจน์ชญาน์ พุ่งสวย

## สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	ง
กิตติกรรมประกาศ .....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ .....	ญ
สารบัญตาราง.....	ณ
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา .....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	4
1.4 วิธีที่จะดำเนินการวิจัยโดยย่อ.....	5
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัยนี้ .....	5
บทที่ 2 วารสารปริทัศน์.....	6
2.1 ระบบกักเก็บพลังงาน (energy storage system).....	6
2.1.1 นิยามโดยทั่วไปของระบบกักเก็บพลังงาน .....	6
2.1.2 ชนิดของระบบกักเก็บพลังงาน .....	7
2.2 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด.....	9
2.2.1 องค์ประกอบของตัวเก็บประจุยิ่งยวด.....	10
2.2.2 หลักการทำงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวด .....	12

2.2.3 ประเภทของตัวเก็บประจุ .....	13
2.3 แกรฟีน .....	18
2.3.1 สมบัติของแกรฟีน .....	18
2.3.2 วิธีการสังเคราะห์.....	19
2.4 แกรฟีนเจือไนโตรเจน (N-doped graphene, NGO) .....	23
2.4.1 การสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจน .....	25
2.5 เหล็กออกไซด์ (Iron oxide, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).....	28
2.5.1 สมบัติของเหล็กออกไซด์ หรือ เพอริกออกไซด์.....	28
2.5.2 การสังเคราะห์เหล็กออกไซด์.....	29
2.6 พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANi) .....	31
2.6.1 สมบัติของพอลิอะนิลีน.....	31
2.6.2 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีน .....	34
2.6.3 ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิอะนิลีน .....	35
2.7 สารสกัดเซริซิน (Sericin extraction).....	36
2.7.1 สมบัติทางกายภาพของเซริซิน.....	36
2.7.2 การสกัดเซริซิน [48].....	38
2.8 การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้า (Electrode fabrication).....	40
2.9 เทคนิคการวิเคราะห์สำหรับกลไกการกักเก็บพลังงาน (Characterization techniques for energy storage mechanisms).....	42
2.9.1 ไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry technique, CV) .....	43
2.9.2 การประจุที่กระแสดังที่ (Galvanostatic charge-discharge cycling, GCD) .....	44
2.10 การพัฒนาขั้วไฟฟ้าวัสดุแกรฟีนของตัวเก็บประจุยิ่งยวด .....	45
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย .....	52
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง .....	52



3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	53
3.3 วิธีการดำเนินงานวิจัย .....	54
3.3.1 การเตรียมการสกัดเซรีซินจากรังไหม.....	56
3.3.2 สังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์และสังเคราะห์รีดิวซ์ไนโตรเจนเจือบนพื้นผิวของแกรไฟต์ออกไซด์.....	58
3.3.3 การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าทำงานสำหรับตรวจสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของแกรไฟต์ออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซรีซินและรีดิวซ์แกรไฟต์ออกไซด์เจือไนโตรเจน .....	62
3.3.4 การพอกพูนขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีน ขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตของไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรไฟต์ออกไซด์/พอลิอะนิลีน และขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตของเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรไฟต์ออกไซด์/พอลิอะนิลีน.....	62
3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารสังเคราะห์.....	66
3.4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของแกรไฟต์ออกไซด์เจือไนโตรเจนจากแกรไฟต์ออกไซด์และรีดิวซ์แกรไฟต์ออกไซด์เจือไนโตรเจน .....	66
3.4.2 การวิเคราะห์ผลผลิตที่สกัดได้โดยน้ำหนัก .....	66
3.4.3 การศึกษาโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมี .....	67
3.4.4 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าที่ประดิษฐ์ขึ้น .....	71
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	74
4.1 การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์แกรไฟต์ออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซรีซินและไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรไฟต์ออกไซด์.....	74
4.1.1 การสังเคราะห์สารแกรไฟต์ออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซรีซิน.....	74
4.1.2 การสังเคราะห์ไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรไฟต์ออกไซด์.....	80
4.2 การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรไฟต์ออกไซด์/ พอลิอะนิลีนคอมพอสิต .....	91
4.2.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีน .....	91
4.2.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรไฟต์ออกไซด์/พอลิอะนิลีนคอมพอสิต .....	102

4.2.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจอร์ดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ พอลิอะนิลีน คอมพอสิต .....	110
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	122
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	123
บรรณานุกรม.....	124
ประวัติผู้เขียน.....	131



## สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 1.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและความหนาแน่นความจุไฟฟ้าของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้า [2] .....	2
รูปที่ 2.1 องค์ประกอบของตัวเก็บประจุยิ่งยวด [19] .....	12
รูปที่ 2.2 การแบ่งชนิดของตัวเก็บประจุยิ่งยวดตามกลไกพื้นฐาน.....	13
รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงการสะสมประจุไฟฟ้าในตัวเก็บประจุสองชั้น (EDLC).....	14
รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงการสะสมประจุไฟฟ้าในตัวเก็บประจุแบบซูโดคาปาซิเตอร์.....	15
รูปที่ 2.5 กราฟตัวอย่างแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเกิดฟิสิกส์คลิกโวลแทมเมตรีและการเปลี่ยนแปลงสถานะของเลขออกซิเดชันของแมงกานีสออกไซด์โดยเทคนิคคลิกโวลแทมเมตรี [23] .....	16
รูปที่ 2.6 (ก) โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าทั่วไป (ข) กลไกปฏิกิริยาของพอลิอะนิลีนเมื่อเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ [24] .....	16
รูปที่ 2.7 อัญรูปรูปแบบต่าง ๆ ของอะตอมของคาร์บอน .....	18
รูปที่ 2.8 (ก) พันธะโคเวเลนต์แบบซิกมาและพันธะไพในโครงสร้างแกรฟีน [30] และ (ข) การเชื่อมกันแบบไพคอร์จูเกตโดยพันธะไพออร์บิทัลของแกรฟีน [31] .....	19
รูปที่ 2.9 กระบวนการสังเคราะห์แกรฟีน [29].....	20
รูปที่ 2.10 การปลูกแกรฟีน (Epitaxial growth of graphene) [33].....	21
รูปที่ 2.11 แผนผังการสังเคราะห์แกรฟีนโดยการลอกออกด้วยวิธีทางเคมี [31].....	22
รูปที่ 2.12 การเจือด้วยไนโตรเจนอะตอมลงในโครงสร้างแกรฟีน.....	23
รูปที่ 2.13 พันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนและไนโตรเจนในแกรฟีนเจือไนโตรเจน [38].....	24
รูปที่ 2.14 แผนผังการสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจนจากกรดอะมิโนผ่านการสังเคราะห์แบบอินซิทู [39] .....	25
รูปที่ 2.15 แผนผังการสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจนจากกรดอะมิโนผ่านการสังเคราะห์แบบการผสมโดยตรง [39] .....	26

รูปที่ 2.16 แผนผังการสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจนผ่านการสังเคราะห์แบบโซลโวเทอร์มอล [39]	27
รูปที่ 2.17 การสังเคราะห์ผ่านกระบวนการรีฟลักซ์ [41]	28
รูปที่ 2.18 แสดงโครงสร้างผลึกของสารประกอบของเหล็กทั่วไป 3 ชนิด (ก) $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (ข) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> และ (ค) $\alpha$ -FeOOH)	29
รูปที่ 2.19 แผนภาพแสดงไดอะแกรมอุปกรณ์สังเคราะห์ผ่านวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้า	31
รูปที่ 2.20 โครงสร้างของพอลิอะนิลีน	31
รูปที่ 2.21 โครงสร้างเรโซแนนซ์แบบต่าง ๆ ของแรติคัลประจุของพอลิอะนิลีน	35
รูปที่ 2.22 ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิอะนิลีน	36
รูปที่ 2.23 ภาพ SEM แสดงส่วนของไฟโบอินและเซรีซินของเส้นไหม [46]	37
รูปที่ 2.24 ลักษณะการประติษฐานไฟฟ้าแบบการพิมพ์สกรีน [49]	40
รูปที่ 2.25 ขั้วไฟฟ้าที่ประติษฐานการอัดรีด	41
รูปที่ 2.26 การประติษฐานไฟฟ้าแบบฝังตัวทางเคมีไฟฟ้า	42
รูปที่ 2.27 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม	44
รูปที่ 2.28 กราฟ GCD แสดงการอัดและคายประจุ	45
รูปที่ 2.29 (ก) กราฟ CV ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และ (ข) กราฟ CV ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน (ค) กราฟแสดงประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าระหว่างรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน	46
รูปที่ 2.30 (ก) ภาพ SEM ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และ (ข) ภาพ SEM ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน	47
รูปที่ 2.31 กราฟแสดงปริมาณร้อยละของไนโตรเจนอะตอมในวัสดุแกรฟีนผ่านการเจือไนโตรเจนจากแหล่งของอะตอมไนโตรเจนต่างชนิดกัน	48
รูปที่ 2.32 (ก) แผนภาพประกอบการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิต GO/PANi (ข) กราฟ CV ของ GP ที่ระดับความเข้มข้น GO แตกต่างกัน และ (ค) กราฟแสดงประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า PANi และ GP [54]	49

รูปที่ 2.33 แผนผังแสดงการขึ้นชั้นไฟฟ้าคอมพอสิตสามองค์ประกอบงานวิจัยของ Mondal และคณะ [5] .....	51
รูปที่ 2.34 (ก) กราฟ GCD ของชั้นไฟฟ้าคอมพอสิต rGO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI ที่ความหนาแน่นของ กระแสไฟฟ้า 1 แอมแปร์ต่อกรัม และ(ข) กราฟแสดงชั้นไฟฟ้าคอมพอสิต PANi/MnO <sub>2</sub> /Graphene [5] .....	51
รูปที่ 3.1 แผนงานวิจัยการเตรียมชั้นไฟฟ้าเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจอร์ริตวิซแกรฟีนออกไซด์/ พอลิอะนิลีน.....	55
รูปที่ 3.2 รังไหมที่ผ่านการตัด.....	56
รูปที่ 3.3 สารสกัดเซรีซินที่ได้จากรังไหม .....	57
รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการสกัดเซรีซินออกจากรังไหมหรือการลอกกาวไหม .....	57
รูปที่ 3.5 แผนผังการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์จากแกรไฟต์.....	59
รูปที่ 3.6 ขั้นตอนการสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์ตัดแปรสารสกัดเซรีซิน .....	60
รูปที่ 3.7 ขั้นตอนการสังเคราะห์รีตวิซแกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน .....	61
รูปที่ 3.8 ชั้นไฟฟ้าที่ประดิษฐ์เพื่อใช้ในการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมี .....	62
รูปที่ 3.9 การต่อระบบชั้นไฟฟ้าที่ใช้ในการเตรียมชั้นไฟฟ้าพอลิอะนิลีนโดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้า 63	
รูปที่ 3.10 การต่อระบบชั้นไฟฟ้าที่ใช้ในการเตรียมคอมพอสิตของไนโตรเจนเจอร์ริตวิซแกรฟีนออกไซด์ และพอลิอะนิลีนโดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้า .....	64
รูปที่ 3.11 ขั้นตอนการสังเคราะห์ FN-rGO.....	65
รูปที่ 3.12 การต่อระบบชั้นไฟฟ้าที่ใช้ในการเตรียมชั้นไฟฟ้า FNGOP.....	66
รูปที่ 3.13 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รุ่น D8 Advance ยี่ห้อ Bruker.....	67
รูปที่ 3.14 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น Nicolet 6700 ยี่ห้อ Thermo .....	68
รูปที่ 3.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดพิวอิมิชันและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ รุ่น JSM-7610F ยี่ห้อ Jeol.....	69

รูปที่ 3.16 เครื่องวิเคราะห์ห้องค์ประกอบธาตุ รุ่น FLASH 2000 CHNS/O Analyzers ยี่ห้อ Thermo	70
รูปที่ 3.17 เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ XPS รุ่น AXIS Ultra DLD ยี่ห้อ Kratos Analytical	71
รูปที่ 4.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของการปลูกสารสกัดเซริซินบนโครงสร้างแกรฟีนออกไซด์ผ่านกระบวนการอัลตราโซนิกและการรีฟลักซ์	74
รูปที่ 4.2 ภาพสัณฐานวิทยาของแกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซริซินที่สัดส่วนการสังเคราะห์ระหว่างแกรฟีนออกไซด์ต่อสารสกัดเซริซิน และอุณหภูมิ ต่าง ๆ (ก) 0.5 mg/ml, 3 ชั่วโมง, (ข) 0.5 mg/ml, 6 ชั่วโมง, (ค) 1 mg/ml, 3 ชั่วโมง, (ง) 1 mg/ml, 6 ชั่วโมง, (จ) 2 mg/ml, 3 ชั่วโมง และ (ฉ) 2 mg/ml, 6 ชั่วโมง	76
รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ (ก) ไนโตรเจนฟังก์ชันนอลแกรฟีนออกไซด์ และ (ข) รีดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยสารเคมี ด้วยเทคนิค XRD	77
รูปที่ 4.4 (ก) ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าตัวอย่างที่มีอัตราส่วน แกรฟีนออกไซด์ต่อสารสกัดเซริซินที่แตกต่างกัน (ข) ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการรี ฟลักซ์ 3 และ 6 ชั่วโมง	79
รูปที่ 4.5 สเปกตรัม FTIR ของแกรฟีนออกไซด์ (GO) รีดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน (N-rGO) และ แกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซริซิน (FGO)	81
รูปที่ 4.6 (ก) ภาพถ่ายจาก SEM แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแกรไฟต์ออกไซด์, (ข) แกรฟีนออกไซด์, (ค) แกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซริซิน, (ง) ไนโตรเจนเจือรีดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์ และ (จ) ผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบเชิงธาตุของแกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซริซิน	83
รูปที่ 4.7 XPS สเปกตรัมเปรียบเทียบของค์ประกอบธาตุของแกรฟีนออกไซด์ (GO), แกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซริซิน (FGO) และ ไนโตรเจนเจือรีดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์ (N-rGO)	85
รูปที่ 4.8 สเปกตรัมของธาตุคาร์บอน (C1s) และธาตุไนโตรเจน (N1s) ของ (ก) แกรฟีนออกไซด์ (GO), (ข) ไนโตรเจนฟังก์ชันนอลแกรฟีนออกไซด์ (FGO) และ (ค) ไนโตรเจนเจือรีดิวิซ์ แกรฟีนออกไซด์ (N-rGO)	86
รูปที่ 4.9 (ก) ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า FGO และขั้วไฟฟ้า N-rGO , (ข) ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าทำงานของ GO , (ค) และ (ง) ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าของ FGO และ N-rGO ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ ตามลำดับ	88

รูปที่ 4.10 โวลแทมโมแกรมจากเทคนิค GCD ของขั้วไฟฟ้าทำงานของ GO FGO และขั้วไฟฟ้า N-rGO ที่ 1 แอมแปร์ต่อกรัม .....	90
รูปที่ 4.11 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิดอิเล็กโทรพอลิเมอร์โรเซชันของ (ก) พอลิอะนิลีนในการให้ศักย์ไฟฟ้า 1 รอบ และ (ข) 3 รอบ.....	92
รูปที่ 4.12 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิดอิเล็กโทรพอลิเมอร์โรเซชันของพอลิอะนิลีนในการให้ศักย์ไฟฟ้าจำนวนรอบต่าง ๆ (ก) PANi5, (ข) PANi10, (ค) PANi15, (ง) PANi20, (จ) PANi25 และ (ฉ) PANi30 .....	93
รูปที่ 4.13 กราฟไซคลิกโวลแทมเมตริกของ (ก) ขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนที่จำนวนรอบต่าง ๆ และ (ข) กราฟแสดงค่าการเก็บประจุจากเทคนิค CV ของขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีน .....	97
รูปที่ 4.14 ไซคลิกโวลแทมเมตริกของขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนที่จำนวนรอบและอัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ต่าง ๆ (ก) PANi5, (ข) PANi10, (ค) PANi15, (ง) PANi20, (จ) PANi25 และ (ฉ) PANi30 .....	98
รูปที่ 4.15 ลักษณะการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนจำนวนรอบต่าง ๆ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 ถึง 10 แอมแปร์ต่อกรัม (ก) PANi5, (ข) PANi10, (ค) PANi15, (ง) PANi20, (จ) PANi25 และ (ฉ) PANi30.....	101
รูปที่ 4.16 (ก) การอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้า PANi สังเคราะห์จำนวนรอบแตกต่างกัน และ (ข) ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า PANi ที่ความหนาแน่นกระแส 1 ถึง 10 แอมแปร์ต่อกรัม.....	102
รูปที่ 4.17 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการสังเคราะห์ขั้วไฟฟ้า NGOP .....	103
รูปที่ 4.18 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า NGOP ที่ระดับความเข้มข้นของ N-rGOแตกต่างกัน (ก) 0.025 mg/ml, (ข) 0.05 mg/ml, (ค) 0.1 mg/ml และ (ง) 0.2 mg/ml .....	104
รูปที่ 4.19 กราฟไซคลิกโวลแทมเมตริกของ (ก) ขั้วไฟฟ้า NGOP ที่อัตราส่วนความเข้มข้นต่าง ๆ และ (ข) กราฟแสดงค่าการเก็บประจุจากเทคนิค CV ของขั้วไฟฟ้า NGOP.....	105
รูปที่ 4.20 ไซคลิกโวลแทมเมตริกของขั้วไฟฟ้า NGOP ที่ระดับความเข้มข้นของ N-rGOแตกต่างกัน (ก) 0.025 mg/ml, (ข) 0.05 mg/ml, (ค) 0.1 mg/ml และ (ง) 0.2 mg/ml.....	106
รูปที่ 4.21 ลักษณะการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต NGOP ที่ระดับความเข้มข้นของ N-rGO แตกต่างกัน (ก) 0.025 mg/ml, (ข) 0.05 mg/ml, (ค) 0.1 mg/ml และ (ง) 0.2 mg/ml ที่ความหนาแน่นกระแส 1 ถึง 10 แอมแปร์ต่อกรัม .....	108

รูปที่ 4.22 (ก) การคายประจุของขั้วไฟฟ้า NGOP และ (ข) ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า NGOP108	
รูปที่ 4.23 แสดงแผนภาพการเกิดโครงสร้างไฟบริลสำหรับขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต NGOP โดยวิธี อิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันหรือการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า .....	109
รูปที่ 4.24 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการขึ้นขั้วไฟฟ้า FNGOP.....	110
รูปที่ 4.25 ลักษณะทางสัญญาณวิทยาของขั้วไฟฟ้า FNGOP ในอัตราส่วนการผสม N-rGO ต่อเหล็กแตกต่างกัน (ก) 1:1, (ข) 1:5, (ค) 1:10 และ (ง) 1:15.....	112
รูปที่ 4.26 สเปกตรัม FTIR ของขั้วไฟฟ้า PANi, ขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต NGOP และขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต FNGOP .....	113
รูปที่ 4.27 ไซคลิกโวลแทมเมตริกของ (ก) ขั้วไฟฟ้า FNGOP ที่อัตราส่วนความเข้มข้นของเหล็กออกไซด์ต่าง ๆ และ (ข) กราฟแสดงค่าการเก็บประจุจากเทคนิค CV ของขั้วไฟฟ้า FGOP.....	115
รูปที่ 4.28 ไซคลิกโวลแทมเมตริกของขั้วไฟฟ้า FNGOP ที่ในอัตราส่วนการผสม N-rGO ต่อเหล็กแตกต่างกัน (ก) 1:1, (ข) 1:5 (ค) 1:10 และ (ง) 1:15 .....	116
รูปที่ 4.29 ลักษณะการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต FNGOP ที่ในอัตราส่วนการผสม N-rGO ต่อเหล็กแตกต่างกัน (ก) 1:1, (ข) 1:5 (ค) 1:10 และ (ง) 1:15.....	117
รูปที่ 4.30 (ก) การคายประจุของขั้วไฟฟ้า FNGOP อัตราส่วนความเข้มข้นของเหล็กออกไซด์ต่าง ๆ และ (ข) ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า FNGOP ที่ความเข้มข้นของเหล็กออกไซด์ต่าง ๆ.....	118
รูปที่ 4.31 กราฟเปรียบเทียบค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า N-rGO, PANi, NGOP และFNGOP จากเทคนิค (ก) ไซคลิกโวลแทมเมตริก และ (ข) การประจุที่กระแสคงที่ .....	119
รูปที่ 4.32 ส่วนประกอบของกระดุมเซลล์.....	120
รูปที่ 4.33 เปรียบเทียบเสถียรภาพการใช้งานของขั้วไฟฟ้าหลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง 5000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 แอมแปร์ต่อกรัม .....	121



## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 เทคโนโลยีที่ใช้ในระบบกักเก็บพลังงานซึ่งจำแนกประเภทโดยใช้ลักษณะการใช้งานเป็น เกณฑ์ .....	7
ตารางที่ 2.2 เทคโนโลยีที่ใช้ในการเก็บพลังงานซึ่งจำแนกประเภทโดยใช้รูปแบบการจัดเก็บพลังงาน เป็นเกณฑ์.....	8
ตารางที่ 2.3 ข้อมูลชี้วัดการเปรียบเทียบประสิทธิภาพพื้นฐานระหว่างระบบกักเก็บพลังงานไฟฟ้าเคมี ที่ต่างกัน [17].....	10
ตารางที่ 2.4 สมบัติของแกรไฟิน [29].....	19
ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของ NGO และแกรไฟิน [38].....	24
ตารางที่ 2.6 รูปแบบโครงสร้างสายโซ่ที่แตกต่างของพอลิอะนิลีน [44].....	33
ตารางที่ 2.7 ประเภทของกรดอะมิโนในเซรีซิน (กรดอะมิโนเป็นกรัมในโปรตีน 100 กรัม) [47].....	38
ตารางที่ 3.1 สัญลักษณ์ย่อของสารสังเคราะห์ไนโตรเจนฟังก์ชันนอลแกรไฟินออกไซด์ (FGO).....	60
ตารางที่ 3.2 สภาวะของเครื่องโพเทนชิโอสแตทกลาวโนสแตทที่ใช้ในการทดสอบโวลแทมเมตรี .....	72
ตารางที่ 3.3 สภาวะของเครื่องโพเทนชิโอสแตทกลาวโนสแตทที่ใช้ในการทดสอบการประจุที่กระแส คงที่ .....	73
ตารางที่ 4.1 ค่าการเก็บประจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าที่ประดิษฐ์ขึ้นด้วยวิธีการอัดรีดตัวอย่างโดยใช้ กระดาษคาร์บอนเป็นแผ่นรองรับขั้วไฟฟ้า.....	79
ตารางที่ 4.3 ข้อมูลจากสเปกตรัม FTIR ที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของแกรไฟินออกไซด์ รีดิซ์แกรไฟินออกไซด์ เจือไนโตรเจน และแกรไฟินออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซรีซิน.....	81
ตารางที่ 4.4 แสดงปริมาณร้อยละของธาตุของ GO, FGO และ N-rGO .....	87
ตารางที่ 4.5 ลักษณะทางสัญญาณวิทยาของขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนที่จำนวนรอบ 5, 10 และ 15 ของ การให้ศักย์ไฟฟ้า.....	95

ตารางที่ 4.6 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของข้าวไฟฟ้าพอลิอะนิลีนที่จำนวนรอบ 20, 25 และ 30 ของการให้ศักย์ไฟฟ้า.....	96
ตารางที่ 4.7 ข้อมูลจากสเปกตรัม FTIR ที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของข้าวไฟฟ้า PANi, ข้าวไฟฟ้าคอมพอลิเมอร์ NGOP และข้าวไฟฟ้าคอมพอลิเมอร์ FNGOP.....	114



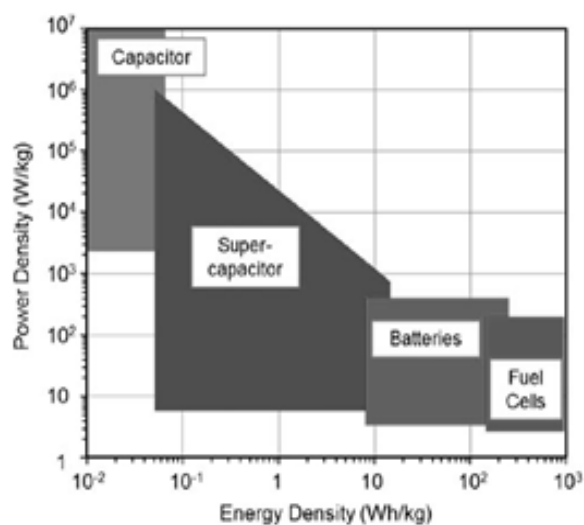
## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันปัญหาการขาดแคลนพลังงานของโลกและปัญหามลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ถือเป็นประเด็นหลักที่ส่งผลกระทบต่อตรงต่อการดำเนินชีวิตและการพัฒนาเศรษฐกิจ [1] การแก้ไขปัญหาเหล่านี้ นำไปสู่การเปลี่ยนแปลงรูปแบบการใช้พลังงานทดแทนหรือพลังงานสะอาดแทนการใช้พลังงานจากปิโตรเลียม การใช้พลังงานเหล่านี้ให้เกิดประโยชน์สูงสุดได้ จะต้องมียุทธศาสตร์ในการกักเก็บที่มีประสิทธิภาพมากพอ โดยรูปแบบหนึ่งที่ใช้ในการกักเก็บ คือ อุปกรณ์กักเก็บพลังงาน (energy storage device) ช่วยในการกักเก็บพลังงานทดแทน ซึ่งในปัจจุบันได้มีการแบ่งประเภทของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานเป็นหลายชนิด ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิง แบตเตอรี่ ตัวเก็บประจุ และตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยแต่ละชนิดมีความจำเพาะต่อการใช้งานแตกต่างกัน

ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitors, SCs) ถือว่าเป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่กำลังได้รับความนิยมอย่างมาก เมื่อพิจารณาจากกราฟของราโกเน แสดงดังรูปที่ 1.1 โดยการเปรียบเทียบความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (power density) และความหนาแน่นความจุไฟฟ้า (energy density) เห็นได้ว่าตัวเก็บประจุยิ่งยวดแสดงค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงและแบตเตอรี่ นอกจากนี้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดยังมีอายุการใช้งานที่ยาวนานมากกว่าแบตเตอรี่ เนื่องด้วยการประจุพลังงานไฟฟ้าแต่ละครั้ง ไม่ขึ้นอยู่กับจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (electrochemical reaction) แต่อาศัยการดูดซับทางฟิสิกส์ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จึงส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการอัดและคายประจุไฟฟ้าอย่างรวดเร็ว [2-4] นอกจากนี้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดยังมีข้อดีอีกหลายประการ ได้แก่ มีค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่สูง การอัดและการคายประจุที่รวดเร็ว อายุการใช้งาน และราคาถูก ยิ่งไปกว่านี้ยังมีเสถียรภาพที่ดีเมื่อผ่านการใช้งานเป็นระยะเวลาอันยาวนาน [5] จากข้อดีเหล่านี้ ทำให้มีการมุ่งเน้นในพัฒนาวัสดุขั้วไฟฟ้าของกักเก็บพลังงานไฟฟ้าให้มีประสิทธิภาพสูงเหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งาน



รูปที่ 1.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและความหนาแน่นความจุไฟฟ้าของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้า [2]

ในทศวรรษที่ผ่านมาวัสดุแกรฟีนได้รับความสนใจในการประดิษฐ์ตัวเก็บประจุยิ่งยวด เนื่องจากแกรฟีนมีลักษณะโครงสร้างของอะตอมคาร์บอนหกเหลี่ยมที่เชื่อมกันแบบโครงข่ายสองมิติ ทำให้แกรฟีนเมื่อได้รับกระแสไฟฟ้าสามารถกระจายกระแสไฟฟ้าได้ทั่วทั้งวัสดุได้ในระยะเวลาที่สั้น ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของแกรฟีนสูงกว่าวัสดุคาร์บอนชนิดอื่น ยิ่งไปกว่านั้นแกรฟีนยังมีจุดเด่นในแง่ของความแข็งแรง ง่ายต่อการสังเคราะห์ให้ได้ปริมาณที่สูง และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง แต่อย่างไรก็ตามแกรฟีนยังมีข้อจำกัดในตัว นั่นก็คือมีกลไกการเก็บประจุแบบสองชั้น หรือแบบ EDLC เพียงอย่างเดียวทำให้ค่าการเก็บประจุที่ได้มีค่าที่ต่ำเมื่อเทียบกับกลไกการเก็บประจุแบบและซูโดคาปาซิเตอร์ ทำให้ในงานวิจัยหลายๆ งานจึงมุ่งเน้นศึกษาไปที่การพัฒนาให้วัสดุแกรฟีนให้มีกลไกการเก็บประจุแบบและซูโดคาปาซิเตอร์ ซึ่งการพัฒนาประสิทธิภาพการเก็บประจุของตัวเก็บประจุของตัวเก็บประจุของตัวเก็บประจุทำได้หลายวิธี ได้แก่ การเพิ่มการส่งผ่านอิเล็กตรอนภายในระบบให้มากขึ้นโดยการเจือ (doping) อะตอมต่างชนิด (heteroatom) โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเจือด้วยไนโตรเจนอะตอมลงไปโครงสร้างแกรฟีน [6, 7] พบว่ามีประสิทธิภาพที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับอะตอมชนิดอื่น ๆ การเพิ่มการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากปฏิกิริยารีดอกซ์ผ่านโลหะออกไซด์และพอลิเมอร์นำไฟฟ้า ซึ่งในบรรดาโลหะออกไซด์ เหล็กออกไซด์ ( $Fe_3O_4$ ) เป็นหนึ่งในโลหะออกไซด์ที่ได้รับความสนใจจากงานวิจัยเป็นอย่างมาก เนื่องจากเหล็กออกไซด์เป็นโลหะออกไซด์ที่มีต้นทุนต่ำ มีช่วงการเก็บประจุที่กว้าง (-1.2 ถึง 0.25 โวลต์) ให้ค่าเก็บประจุทาง

ทฤษฎีที่สูง ไม่มีความเป็นพิษและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [5] ในขณะที่พอลิอะนิลีน (polyaniline) เป็นหนึ่งในพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่งานวิจัยส่วนใหญ่นิยมนำมาพัฒนาการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าแกรฟีน ซึ่งข้อเด่นของพอลิเมอร์ชนิดนี้ คือ มีความยืดหยุ่น มีช่วงการเก็บประจุที่กว้าง ง่ายต่อการขึ้นรูป เปลี่ยนสภาพตัวนำและฉนวนไฟฟ้าได้ง่าย เสถียรต่อสภาวะแวดล้อม สังเคราะห์ได้ง่าย น้ำหนักเบา และราคาถูก [1, 8] โดยแนวทางที่ได้กล่าวไปข้างต้นสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเก็บประจุ เพิ่มความเสถียรต่อรอบการใช้งานที่สูงและเพิ่มสมบัติการนำไฟฟ้าให้กับขั้วไฟฟ้าแกรฟีนของตัวเก็บประจุยิ่งยวด

เป็นที่ทราบกันว่าประเทศไทยเป็นแหล่งผลิตไหมไทยและผลิตภัณฑ์ไหมไทยที่มีคุณภาพและมีชื่อเสียงมากแห่งหนึ่งของโลก ส่วนใหญ่อุตสาหกรรมการผลิตไหมส่วนของโปรตีนกาวไหมจะถูกกำจัดออกมาจากเส้นไหม ถือได้ว่าเป็นของเหลือทิ้งจากระบวนการผลิตเส้นไหมดิบ โดยไม่มีการนำกลับมาใช้ประโยชน์ ซึ่งน้ำกาวไหมหรือสารสกัดเซรีซิน (sericin extraction) ต่างอุดมไปด้วยหมู่กรดอะมิโนที่เป็นแหล่งของไนโตรเจนอะตอมที่สำคัญในการปรับปรุงคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุฐานคาร์บอน [9, 10]

ดังนั้นจุดประสงค์ของงานวิจัยครั้งนี้ คือ ศึกษาการปรับปรุงวัสดุแกรฟีนออกไซด์ที่ผ่านการเจือไนโตรเจนด้วยสารสกัดจากรังไหม ซึ่งมีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าวิธีการเจือจากไตรเจนจากสารเคมีโดยตรง โดยนำแกรฟีนเจือไนโตรเจนที่ได้มาทำการสังเคราะห์ร่วมกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้าพอลิอะนิลีน และเหล็กออกไซด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดมากขึ้น โดยคาดว่าวัสดุขั้วไฟฟ้านี้จะสามารถนำมาประยุกต์ใช้ใน SCs ที่มีความหนาแน่นพลังงานสูงความหนาแน่นพลังงานสูง และวงจรชีวิตยาว

## 1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีนคอมพอสิต

1.2.2 ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าในการเก็บประจุพลังงานไฟฟ้ายิ่งยวดของ เหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีน/คอมพอสิต

### 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 จัดหาวัตถุดิบ (รังไหมดิบจากบริษัท จิม ทอมป์สัน (อุตสาหกรรมไหมไทย) จำกัด) เพื่อใช้ในงานวิจัย

1.3.2 ศึกษาผลของความเข้มข้นการเจือของแกรฟีน (0.5, 1 และ 2 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร) และระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการรีฟลักซ์ (3 และ 6 ชั่วโมง) ในการสังเคราะห์ไนโตรเจนเจือกราฟีนออกไซด์ (FGO) และไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (N-rGO) ที่ส่งผลต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

1.3.3 ศึกษาผลของจำนวนรอบที่เหมาะสมสำหรับขึ้นขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีน (10, 15, 20, 25 และ 30 รอบ) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี ที่ส่งผลต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

1.3.4 ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่เตรียมจากคอมพอสิตของเหล็กออกไซด์/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน/พอลิอะนิลีน ภายใต้เงื่อนไขในการสังเคราะห์คือปริมาณ N-rGO ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ได้แก่ 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 และ 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรและอัตราส่วนความเข้มข้นของ N-rGO :  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  เพื่อสังเคราะห์ FN-rGO สำหรับขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต FNGOP ได้แก่ 1:1, 1:5, 1:10 และ 1:15 โดยน้ำหนัก

1.3.5 วิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยา และสมบัติของขั้วไฟฟ้า

- วิเคราะห์การจัดเรียงตัวของผลึกด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD)

- วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคฟูเรียร์แทรนสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)

- วิเคราะห์พื้นฐานวิทยาและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ร่วมกับเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS/EDX) เพื่อวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบของธาตุวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีและเลขออกซิเดชันด้วยเทคนิค (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

- วิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry; CV) และเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (galvanostatic charge/discharge; GCD) ด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตทกัลวานอสแตท (Potentiostat/Galvanostat)

## 1.4 วิธีที่จะดำเนินการวิจัยโดยย่อ

### 1.4.1 สืบค้นข้อมูลทางวิชาการและทบทวนวรรณกรรม

- ศึกษาค้นคว้าทฤษฎี และสืบค้นรวบรวมข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- วางแผนงานวิจัยกำหนดขั้นตอนและวิธีการทดลอง

### 1.4.2 จัดหาวัสดุดิบ สารเคมี และอุปกรณ์การทดลอง

- จัดหา เตรียมวัสดุดิบสารเคมีและอุปกรณ์การทดลอง
- ศึกษาการใช้เครื่องมือในการทดลอง

### 1.4.3 ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้า

- การสกัดเซรีซินจากรังไหม
- สังเคราะห์แกรไฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ด้วยกระบวนการรีฟลักซ์

(refluxing method)

1.4.4 ขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดด้วยวัสดุคอมพอสิตเหล็กออกไซด์/รีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน/พอลิอะนิลีน

### 1.4.5 วิเคราะห์ลักษณะสัญญาณวิทยา และสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้

1.4.6 รวบรวม วิเคราะห์ สรุปผลงานวิจัย เพื่อ เผยแพร่ผลงานวิจัยทั้งในการประชุมทางวิชาการระดับชาติและ/หรือนานาชาติ

### 1.4.7 เขียนรายงานฉบับสมบูรณ์

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัยนี้

ได้ขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่เตรียมจากคอมพอสิตของเหล็กออกไซด์/รีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน/พอลิอะนิลีน

## บทที่ 2 วารสารปริทัศน์

บทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตของตัวเก็บประจุยิ่งยวดของเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีน คอมพอสิต ซึ่งมีเนื้อหาประกอบด้วย ความรู้เกี่ยวกับอุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดตัวเก็บประจุยิ่งยวด สมบัติทั่วไปของพอลิอะนิลีน เหล็กออกไซด์ รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน และสารสกัดเซรีซินจากเส้นไหม นอกจากนี้ยังได้มีการรายงานผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดบนพื้นฐานของวัสดุ ไนโตรเจนเจือแกรฟีน พอลิเมอร์นำไฟฟ้าและโลหะทรานซิชันเหล็กออกไซด์ ซึ่งมีรายละเอียด ดังนี้

### 2.1 ระบบกักเก็บพลังงาน (energy storage system)

#### 2.1.1 นิยามโดยทั่วไปของระบบกักเก็บพลังงาน

พลังงานหมุนเวียน (Renewable Energy) หรือ พลังงานทดแทน คือ แหล่งพลังงานที่ได้จากธรรมชาติรอบตัวเรา ที่นำมาใช้ได้ไม่มีวันหมด ซึ่งสามารถสร้างทดแทนได้ในเวลาสั้น ๆ โดยธรรมชาติหลังจากมีการใช้ไป ตัวอย่างของพลังงาน ได้แก่ พลังงานแสงอาทิตย์, พลังงานลม, พลังงานน้ำ, พลังงานชีวมวล, พลังงานความร้อนใต้พิภพและพลังงานไฮโดรเจน เป็นต้น [11] พลังงานเหล่านี้ถือว่าเป็นพลังงานแห่งอนาคตที่ทั่วโลกให้ความสำคัญในการพัฒนาเทคโนโลยีให้สามารถใช้งานได้ อย่างยั่งยืน ทำให้เกิดแนวคิดในการกักเก็บพลังงานที่เรียกว่า ระบบกักเก็บพลัง (Energy storage system)

ระบบกักเก็บพลัง คือ ระบบใดๆที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการแปลงพลังงานที่ยากต่อการจัดเก็บให้อยู่รูปแบบอื่นเพื่อสะสม ซึ่งสามารถนำพลังงานมารวบรวมเก็บไว้ได้ในสถานะใด ๆ ที่มีปริมาณมากพอที่จะนำมาใช้ได้อีกครั้งเมื่อต้องการ โดยเปลี่ยนรูปแบบมาเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ตลอดเวลา ซึ่งระบบกักเก็บพลังสามารถควบคุมและสั่งการให้สะสม หรือจ่ายพลังงานได้อย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดความสะดวกและเอื้อต่อการนำพลังงานเหล่านั้นไปใช้ประโยชน์ได้อย่างเต็มประสิทธิภาพ [12, 13] ในระหว่างการกักเก็บพลังงานจะมีกระบวนการเปลี่ยนสถานะของพลังงานหรือไม่ก็ได้ขึ้นอยู่กับชนิดของระบบสะสมพลังงานและวัตถุประสงค์ในการใช้งาน



ประโยชน์ของระบบสะสมพลังงาน คือ สามารถนำพลังงานที่เหลือใช้ในช่วงเวลาที่มีการผลิตพลังงานได้มากหรือมีการใช้งานน้อยมาเก็บสะสมไว้และจะนำกลับมาใช้เมื่อมีความต้องการใช้พลังงานมากกว่ากำลังการผลิตในขณะนั้น [14]

### 2.1.2 ชนิดของระบบกักเก็บพลังงาน

ระบบกักเก็บพลังงานมีอยู่หลายรูปแบบ โดยแต่ละรูปแบบจะมีลักษณะและขนาดในการกักเก็บรวมทั้งจุดเด่นและจุดด้อยที่แตกต่างกันออกไป ทั้งนี้ขึ้นกับการนำไปประยุกต์ใช้งานให้เหมาะสมในการใช้งานรวมถึงวัตถุประสงค์ของการใช้งานและผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งการกักเก็บพลังงานสามารถจำแนกประเภทได้โดยใช้ลักษณะการใช้งาน และรูปแบบการจัดเก็บพลังงานเป็นเกณฑ์ [15] ดังนี้ แบ่งได้เป็นชนิดต่าง ๆ การจัดเก็บพลังงานแต่ละประเภทเกี่ยวข้องกับเทคโนโลยีต่าง ๆ ที่ใช้ในการเก็บพลังงาน ดังแสดงในตารางที่ 2.1

#### 2.1.2.1 ลักษณะการใช้งาน สามารถแบ่งการจัดเก็บพลังงานออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่

1. การเก็บพลังงานเพื่อปรับคุณภาพพลังงาน
2. การเก็บพลังงานเพื่อช่วยในการจัดการพลังงาน

**ตารางที่ 2.1** เทคโนโลยีที่ใช้ในระบบกักเก็บพลังงานซึ่งจำแนกประเภทโดยใช้ลักษณะการใช้งานเป็นเกณฑ์

ลักษณะการใช้งาน	เทคโนโลยีที่ใช้ในการเก็บพลังงาน
การปรับคุณภาพพลังงาน	<ul style="list-style-type: none"> <li>● ตัวเก็บประจุ</li> <li>● ตัวเก็บประจุยิ่งยวด</li> <li>● การเก็บพลังงานโดยใช้สนามแม่เหล็กของตัวนำยิ่งยวด</li> <li>● ล้อตุ้มกำลัง</li> <li>● แบตเตอรี่</li> </ul>
การจัดการพลังงาน	<ul style="list-style-type: none"> <li>● การเก็บพลังงานโดยใช้การปั้มน้ำเก็บไว้</li> <li>● การเก็บพลังงานโดยการอัดอากาศเก็บไว้</li> <li>● แบตเตอรี่ขนาดใหญ่</li> <li>● เซลล์เชื้อเพลิง</li> <li>● การเก็บพลังงานความร้อน</li> </ul>

2.1.2.2 รูปแบบการจัดเก็บพลังงาน สามารถแบ่งการจัดเก็บพลังงานได้ 5 รูปแบบ ได้แก่

1. ระบบกักเก็บพลังงานเชิงกล (Mechanical Energy Storage)
2. ระบบกักเก็บพลังงานความร้อน (Thermal Energy Storage)
3. ระบบกักเก็บพลังงานเคมี (Chemical Energy Storage)
4. ระบบกักเก็บพลังงานไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Energy Storage)
5. ระบบกักเก็บพลังงานไฟฟ้า (Electrical Energy Storage)

การจัดเก็บพลังงานแต่ละรูปแบบเกี่ยวข้องกับเทคโนโลยีต่าง ๆ ที่ใช้ในการเก็บพลังงาน ดังแสดงในตารางที่ 2. 2

**ตารางที่ 2. 2** เทคโนโลยีที่ใช้ในการเก็บพลังงานซึ่งจำแนกประเภทโดยใช้รูปแบบการจัดเก็บพลังงานเป็นเกณฑ์

รูปแบบการจัดเก็บพลังงาน	เทคโนโลยีที่ใช้ในการเก็บพลังงาน
ระบบกักเก็บพลังงานเชิงกล (พลังงานจลน์ และพลังงานศักย์)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● ล้อตุ้มกำลัง</li> <li>● การเก็บพลังงานโดยใช้การบีมน้ำเก็บไว้</li> <li>● การเก็บพลังงานโดยการอัดอากาศเก็บไว้</li> </ul>
ระบบกักเก็บพลังงานความร้อน	<ul style="list-style-type: none"> <li>● การเก็บความร้อนสัมผัส</li> <li>● การเก็บความร้อนแฝง</li> </ul>
ระบบกักเก็บพลังงานเคมี	<ul style="list-style-type: none"> <li>● เซลล์เชื้อเพลิง</li> </ul>
ระบบกักเก็บพลังงานไฟฟ้าเคมี	<ul style="list-style-type: none"> <li>● แบตเตอรี่</li> </ul>
ระบบกักเก็บพลังงานไฟฟ้า	<ul style="list-style-type: none"> <li>● แบตเตอรี่ที่มีการไหลของส่วนเก็บพลังงาน</li> <li>● ตัวเก็บประจุ</li> <li>● ตัวเก็บประจุยิ่งยวด</li> <li>● การเก็บพลังงานโดยใช้สนามแม่เหล็กของตัวนำยิ่งยวด</li> </ul>

### 2.1.2.3 ตัวแปรในการเลือกใช้ระบบสะสมพลังงาน

1. ปริมาณในการจัดเก็บ (Storage capacity) กำหนดโดยจำนวนพลังงานที่พร้อมใช้งานหลังจากทำการบรรจุจนเต็ม
2. กำลังงานที่ใช้งานได้ (Energy available) กำหนดโดยขนาดของระบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าที่ใช้ในกระบวนการแปลงพลังงานที่เก็บไว้ พลังงานที่มีอยู่มากแสดงเป็นค่าเฉลี่ย
3. ระยะเวลาในการปล่อยประจุ (Discharge time) คืออัตราส่วนของพลังงานที่เก็บได้ทั้งหมดและกำลังสูงสุด ได้ผลลัพธ์มีหน่วยเป็นวินาที
4. ประสิทธิภาพ (Efficiency) ประเมินจากอัตราส่วนระหว่างพลังงานที่ปล่อยออกมาและพลังงานที่เก็บไว้
5. ความทนทาน (Durability) กำหนดโดยจำนวนครั้งที่อุปกรณ์จัดเก็บพลังงานสามารถปล่อยพลังงานได้จากระดับที่ออกแบบไว้มันจะแสดงเป็นจำนวนสูงสุดของรอบ (N) แต่แต่ละครั้งที่สอดคล้องกับ กระบวนการอัดและการคายประจุ
6. การปลดปล่อย (Autonomy) หมายถึง เวลาสูงสุดที่ระบบสามารถปล่อยพลังงานได้อย่างต่อเนื่อง

ตัวแปรเหล่านี้จะเกี่ยวข้องกับการตัดสินใจในการเลือกใช้ชนิดของระบบสะสมพลังงานที่เหมาะสมกับการใช้งานของแต่ละอุปกรณ์ แต่ในปัจจุบันได้มีระบบกักเก็บพลังงานชนิดหนึ่งที่ได้รับ ความนิยมและใช้กันอย่างแพร่หลายพร้อมกับมีการพัฒนาเทคโนโลยีที่เหมาะสม นั่นก็คือตัวเก็บประจุ ยิงยาว ที่ถือว่าเป็นเทคโนโลยีที่มีจุดเด่นมากมาย โดยจะกล่าวรายละเอียดในหัวข้อถัดไป

## 2.2 ตัวเก็บประจุยิงยาว

ตัวเก็บประจุยิงยาว (Supercapacitors, SCs) หรือที่รู้จักในชื่อของตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้า (Electrochemical capacitor) หรือ อัลต้าคาปาซิเตอร์ (Ultracapacitor) เป็นเทคโนโลยีที่ใช้กักเก็บ พลังงานค่อนข้างใหม่ ซึ่ง SCs มาเติมช่องว่างของการประยุกต์งานที่ประสิทธิภาพมากขึ้นระหว่างตัว เก็บประจุแบบดั้งเดิม (Capacitors) และแบตเตอรี่ (Battery) ทั่วไป โดยหลักการทำงานของตัวเก็บ ประจุยิงยาวมีความคล้ายคลึงกับตัวเก็บประจุแบบดั้งเดิมแต่มีความสามารถในการกักเก็บพลังงาน หรือความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (Energy densities) ที่มากกว่า ในขณะที่เดียวกันตัวเก็บประจุยิงยาวมี

ความเร็วในการอัดและคายประจุสูงเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ [16, 17] ผลเนื่องจากกลไกในการกักเก็บพลังงานที่ต่างกัน โดยกลไกการกักเก็บพลังงานของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวดอาศัยการดูดซับเชิงฟิสิกส์ของอิเล็กโทรไลต์ ส่วนแบตเตอรี่อาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีนอกจากนี้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีส่วนประกอบที่แตกต่างจากแบตเตอรี่ทั่วไป โดยการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte solution) ระหว่างตัวนำไฟฟ้าสองด้านที่เป็นของแข็ง (Solid conductors) จึงทำให้สามารถใช้งานได้ยาวนานกว่าแบตเตอรี่ทั่วไป ซึ่งข้อมูลการเปรียบเทียบจุดเด่นและจุดด้อยระหว่างตัวเก็บประจุแบบดั้งเดิม แบตเตอรี่ทั่วไปและตัวเก็บประจุยิ่งยวดแสดงดังในตารางที่ 2.3

**ตารางที่ 2.3** ข้อมูลชี้วัดการเปรียบเทียบประสิทธิภาพพื้นฐานระหว่างระบบกักเก็บพลังงานไฟฟ้าเคมีที่แตกต่างกัน [17]

คุณสมบัติ	ตัวเก็บประจุ	ตัวเก็บประจุยิ่งยวด	แบตเตอรี่
ค่าความจุพลังงานจำเพาะ (specific energy, Wh kg <sup>-1</sup> )	น้อยกว่า 0.1	สูงถึง 1091	สูงถึง 1606
ค่ากำลังจำเพาะ (specific power, W kg <sup>-1</sup> )	มากกว่า 10,000	สูงถึง 196,000	น้อยกว่า 1000
เวลาคายประจุ (discharge time)	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-3</sup> วินาที	ในช่วงนาที่	0.03-3 ชั่วโมง
เวลาอัดประจุ (charge time)	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-3</sup> วินาที	ในช่วงนาที่	1-5 ชั่วโมง
อายุการใช้งาน (รอบ) (cycle life)	เกือบไม่สิ้นสุด	มากกว่า 500,000	ประมาณ 1000
ลักษณะการกักเก็บประจุ	Electrode area และ dielectric	Microstructure of electrode และ electrolyte	Thermodynamics และ active mass

### 2.2.1 องค์ประกอบของตัวเก็บประจุยิ่งยวด

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดประกอบไปด้วยส่วนต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.1

ขั้วไฟฟ้า (Electrodes) ขั้วไฟฟ้าถือเป็นส่วนประกอบที่สำคัญ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของการกักเก็บประจุ โดยประสิทธิภาพเหล่านั้นขึ้นอยู่กับวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้า ซึ่งนิยมใช้เป็นเกณฑ์ใน

การจำแนกประเภทของ SCs โดยกล่าวละเอียดในหัวข้อถัดไป วัสดุที่สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้สูง เช่น กราฟีน แมงกานีสออกไซด์ และ พอลิอะนิลีน เป็นต้น

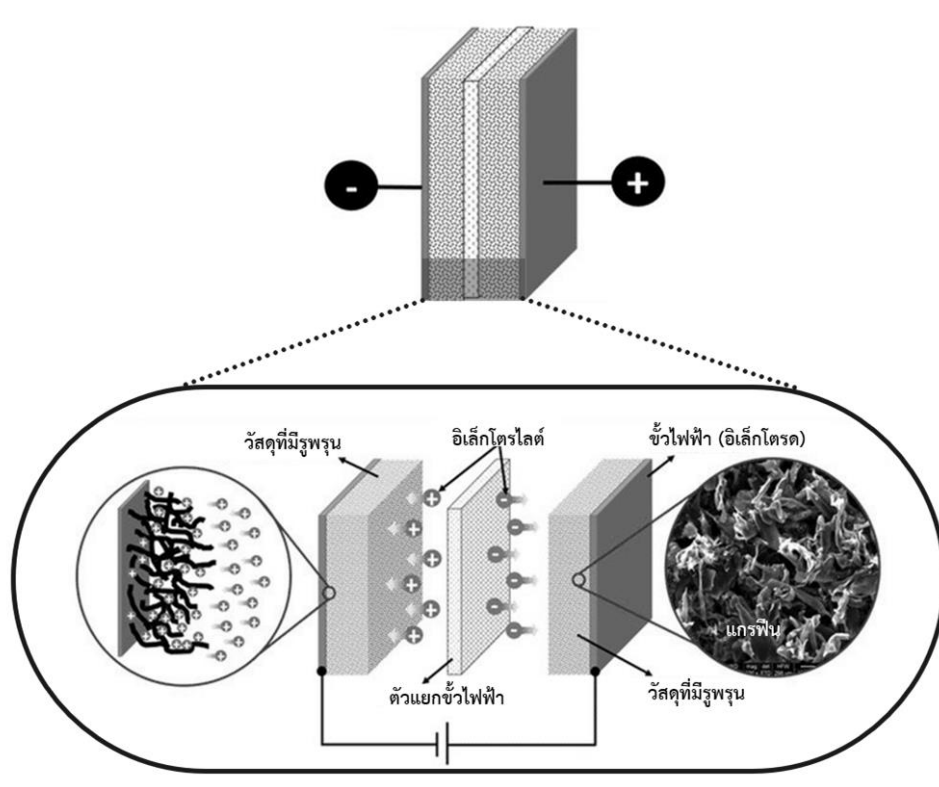
ตัวเก็บกระแส (Current collectors) จัดอยู่ในส่วนประกอบแบบเฉื่อยงาน (Passive component) ถือว่าเป็นส่วนประกอบที่รับพลังงานเพียงอย่างเดียวไม่สามารถจ่ายพลังงานได้ หรือในแง่เป็นอุปกรณ์นำไฟฟ้า การเลือกใช้วัสดุตัวเก็บกระแสขึ้นอยู่กับชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และวัสดุขั้วไฟฟ้า กรณีสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นสารละลายกรด (Acid based electrolytes) จะนิยมใช้แผ่นเปลวโลหะ (Metal foil) เพื่อต้านการกัดกร่อน นอกจากนั้นแล้วเพื่อช่วยลดต้นทุนของอุปกรณ์ ตัวเก็บประจุยิ่งยวด มีการนำเอาวัสดุแผ่นอินเดียม ทิน ออกไซด์ (Indium tin oxide, ITO) และวัสดุประเภทคาร์บอน (Carbon based materials) ได้รับความสนใจและพัฒนาขึ้นมา ส่วนกรณีสารละลายเป็นสารละลายเบส (Alkaline electrolytes) นิยมเลือกใช้วัสดุชนิดที่เป็นตัวเก็บกระแส เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีต้นทุนต่ำ และเหมาะสำหรับเป็นวัสดุที่ใช้สะสมกระแสไฟฟ้า ยิ่งไปกว่านั้นพบว่า วัสดุนิกเกิลโพลีมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาที่มากที่เอื้อต่อคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุขั้วไฟฟ้า นอกจากนั้นวัสดุนิกเกิลโพลีสามารถช่วยเพิ่มค่าของการเก็บประจุ (เนื่องจากปริมาณของ นิกเกิล ออกไซด์/ $\text{Ni(OH)}_x$  บนพื้นผิว) นอกจากนิกเกิลโพลี สามารถใช้พวกโลหะชนิดอื่น ๆ ได้แก่ สเตนเลส (Stainless steel foils), อลลอยโลหะผสม (Alloy) และกระดาษคาร์บอน (Carbon paper) ส่วนกรณีสารละลายเป็นกลาง (Neutral electrolytes) มีการใช้ตัวเก็บกระแสที่หลากหลาย ได้แก่ วัสดุแผ่นอินเดียม ทิน ออกไซด์, สเตนเลส, นิกเกิล, ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes, CNT) และไทเทเนียมออกไซด์ไนไตรด์ (titanium oxynitride) เป็นต้น

ตัวแยกขั้วไฟฟ้า (Separators) จัดอยู่ในส่วนประกอบแบบเฉื่อยงาน (Passive component) คล้ายตัวเก็บกระแส แม้ตัวแยกขั้วไฟฟ้าจะไม่มีส่วนร่วมในการเพิ่มประสิทธิภาพของการเก็บประจุ แต่ส่วนประกอบชนิดนี้มีบทบาทสำคัญในการป้องกันการสัมผัสกันทางกายภาพระหว่างขั้วไฟฟ้าและการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างสองส่วน ซึ่งสมบัติของตัวแยกขั้วไฟฟ้า ได้แก่ เป็นฉนวนไฟฟ้า, มีความสามารถในการถ่ายโอนประจุหรือไอออน, เชื่อมต่อการทำปฏิกิริยา, มีความแข็งแรงเชิงกลสูง และมีความหนาที่เหมาะสม ส่วนใหญ่จะต้องดูดซับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ มีวัสดุหลากหลายชนิดที่ใช้เป็นตัวแยกขั้วไฟฟ้า เช่น โพรพิลีน (Polypropylene), โพลีไวนิลลิดีน ฟลูออไรด์ (Polyvinylidene difluoride, PVDF), โพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene,

PTFE), เยื่อเซลลูโลส พวกเซลลูโลสไนเตรต (Cellulose nitrate), เส้นใยแก้ว (Glass fiber) และฟิล์มแกรฟีนออกไซด์ (Graphene oxide films) เป็นต้น

ฉนวนป้องกันการรั่วซึมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เช่น ไมลาร์ (Mylar) เป็นต้น

แผ่นโลหะนำไฟฟ้า หุ้มส่วนประกอบต่าง ๆ ทั้งสาม เช่น เหล็กกล้าไม่เป็นสนิม (Stainless steel) เป็นต้น [18-20]



รูปที่ 2.1 องค์ประกอบของตัวเก็บประจุยิ่งยวด [19]

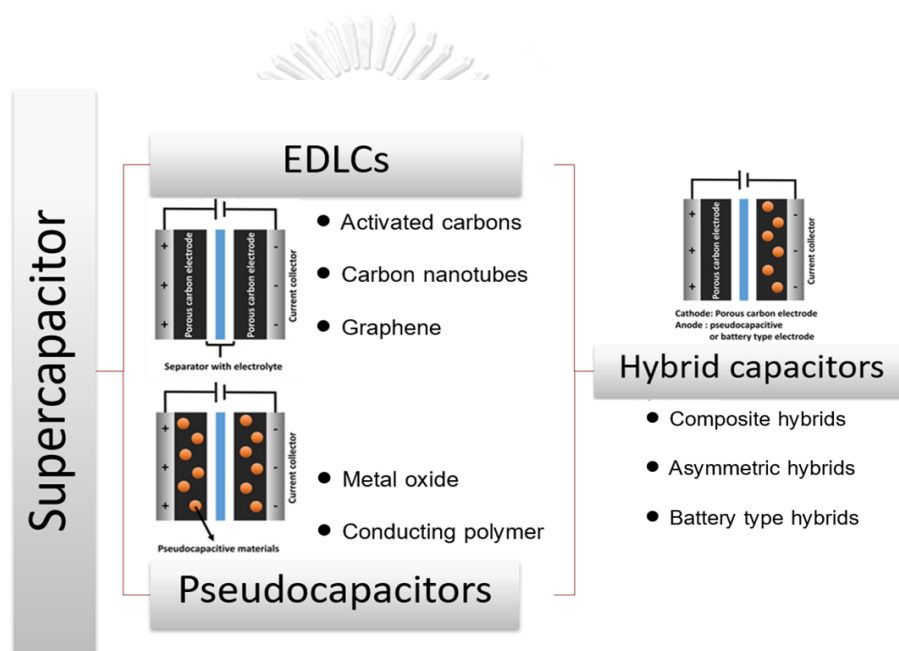
### 2.2.2 หลักการทำงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวด

เริ่มจากวัสดุที่มีรูพรุน หรือ วัสดุขั้วไฟฟ้า ทำหน้าที่เป็นตัวสะสมกระแสไฟฟ้าและสารอิเล็กโทรไลต์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวนำประจุไฟฟ้าที่จะแทรกผ่านรูพรุนของวัสดุ เมื่อมีการให้กระแสไฟฟ้ากับระบบ หรือให้กระแสไฟฟ้าเข้าไปในตัวเก็บประจุยิ่งยวด แผ่นขั้วไฟฟ้าที่ต่ออยู่กับขั้วบวกจะดึงอิเล็กตรอนที่เป็นขั้วลบจากสารอิเล็กโทรไลต์ให้มาสะสมอยู่บนพื้นผิว ส่วนแผ่นขั้วไฟฟ้าที่ต่ออยู่กับขั้วลบจะดึง

ประจุบวกจากอิเล็กโทรไลต์มาที่พื้นผิวของอิเล็กโทรด เพื่อให้ประจุไฟฟ้าที่พื้นผิวของอิเล็กโทรดทั้งสองขั้วสมดุล

### 2.2.3 ประเภทของตัวเก็บประจุ

ตัวเก็บประจุมายังสามารถแบ่งออกได้เป็นสามประเภทตามเกณฑ์การจำแนกกลไกการกักเก็บประจุ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ได้แก่ ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบสองชั้น (Electric double layer capacitors, EDLCs), ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบซูโดคาปาซิเตอร์ (Pseudocapacitors, PDCs) และตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบไฮบริดคาปาซิเตอร์ (Hybrid capacitors)



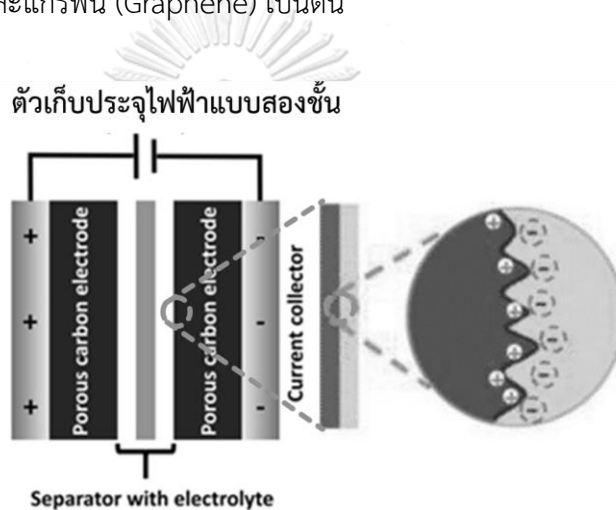
CHULALONGKORN UNIVERSITY

รูปที่ 2.2 การแบ่งชนิดของตัวเก็บประจื่อยิ่งยวดตามกลไกพื้นฐาน

- ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบสองชั้น (Electric double layer capacitors, EDLCs)

ตัวเก็บประจุไฟฟ้าชนิดนี้มีกลไกการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าขึ้นกับการดูดซับทางกายภาพ (Adsorption/Desorption) ระหว่างไอออนกับพื้นผิวของวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้า โดยอาศัยหลักการทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatics) ซึ่งตัวเก็บประจุ EDLCs ประกอบด้วยแผ่นขั้วไฟฟ้าสองแผ่น ตำแหน่งที่สะสมประจุอยู่ที่รอยต่อระหว่างผิวของวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าและสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยไม่มีการถ่ายโอนหรือแลกเปลี่ยนประจุบริเวณและรอยต่อระหว่างวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าและสายละลาย

อิเล็กโทรไลต์ [21] ตามที่แสดงในรูปที่ 2.3 [16] ในขณะที่เกิดกระบวนการอัดประจุ (Charging process) จะทำให้ภายในตัวเก็บประจุ เกิดการเคลื่อนที่อิเล็กตรอนจากขั้วลบไปยังขั้วบวกผ่านลูปภายนอก (External loop) ขณะเดียวกันการสะสมประจุไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าบริเวณรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารอิเล็กโทรไลต์และประจุชนิดตรงข้ามจะสะสมอยู่ในสารอิเล็กโทรไลต์ และเมื่อเกิดกระบวนการถ่ายประจุ (Discharge process) จะเกิดปรากฏตรงกันข้ามดังกับกระบวนการอัดประจุ [16] [22] ซึ่งค่าการเก็บประจุจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าโดยต้องมีความเป็นรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง วัสดุขั้วไฟฟ้าที่นิยมใช้ ได้แก่ คาร์บอนนาโนทิวป์ (Carbon nanotubes), ถ่านกัมมันต์ (Activated carbons) และแกรฟีน (Graphene) เป็นต้น



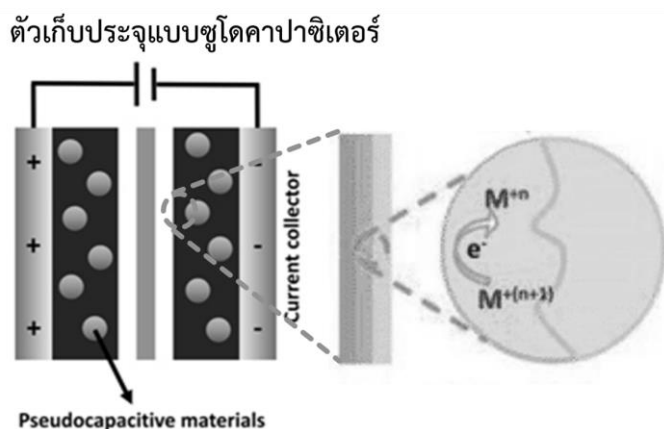
รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงการสะสมประจุไฟฟ้าในตัวเก็บประจุสองชั้น (EDLC)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- ตัวเก็บประจุแบบซูโดคาปาซิเตอร์ (Pseudocapacitors, PDCs)

มีกลไกการเก็บประจุจากสองส่วน ได้แก่ มีการเก็บประจุบนพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าเช่นเดียวกับตัวเก็บประจุไฟฟ้าสองชั้นและมีการเก็บประจุผ่านการเกิดปฏิกิริยาเคมีผันกลับได้ หรือเรียกว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) แสดงดังรูปที่ 2.4 ซึ่งปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นเป็นผลเนื่องจากวัสดุที่ใช้ในการทำขั้วไฟฟ้าเกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน (เกิดการรับ-ถ่ายโอน อิเล็กตรอน) ส่งผลให้ซูโดคาปาซิเตอร์ให้ค่าการเก็บประจุที่มากกว่า EDLC



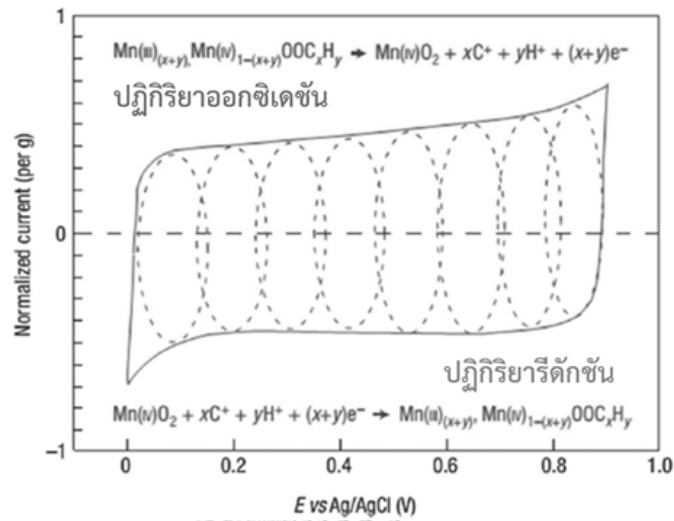


รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงการสะสมประจุไฟฟ้าในตัวเก็บประจุแบบซูโดคาปาซิเตอร์

สำหรับวัสดุที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์บนขั้วไฟฟ้ามี 2 ประเภท ได้แก่ ประเภทที่ 1 คือ วัสดุที่มีเลขออกซิเดชันได้หลายสถานะ เช่น พวกละอองออกไซด์ (metal oxide) แมงกานีสออกไซด์ (Manganese dioxide) โคบอลต์ออกไซด์ (Cobalt oxide) และเหล็กออกไซด์ (Iron Oxide) เป็นต้น โดยกลไกการกักเก็บประจุอาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างขั้วไฟฟ้าจากพวกละอองออกไซด์ เนื่องจากพวกละอองออกไซด์จัดเป็นธาตุทรานซิชันที่มีอิเล็กตรอนชั้นสุดท้ายหลายตัว ทำให้เกิดเลขออกซิเดชันได้หลาย ซึ่งมีผลช่วยให้เกิดการผันกลับได้ของปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้า ยกตัวอย่างเช่น พวกละอองออกไซด์ ( $\text{MnO}_2$ ) กับไอออนของ สารละลายอิเล็กโทรไลต์ ( $\text{C}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+$  และ  $\text{K}^+$ ) [22] สามารถอธิบายได้ดังสมการ 2.1

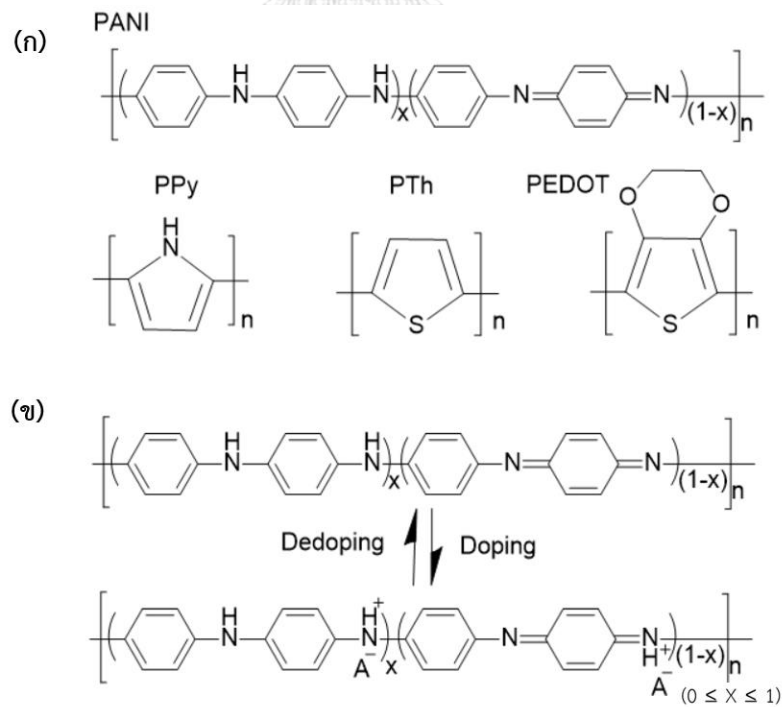


จากสมการข้างต้น พบว่าเมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ระบบตัวเก็บประจุภายในขั้วไฟฟ้าเกิดการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของอะตอมแมงกานีสจาก +4 เป็น +3 ในช่วงที่เกิดปฏิกิริยารีดัก (reduction reaction) ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของอะตอมแมงกานีสจาก +3 เป็น +4 แสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กราฟตัวอย่างแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเกิดพีคไซคลิกโวลแทมเมตรีและการเปลี่ยนแปลงสถานะของเลขออกซิเดชันของแมงกานีสออกไซด์โดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี [23]

ส่วนประเภทที่ 2 คือ พวกรพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conductive polymer) เช่น พอลิอะนิลีน (Polyaniline) และพอลิไพร์โรล (Polypyrrole) เป็นต้น [3, 4] ซึ่งประเภทที่ 2 เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ผ่านการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในรูปแบบของประจุทางไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ 2.6



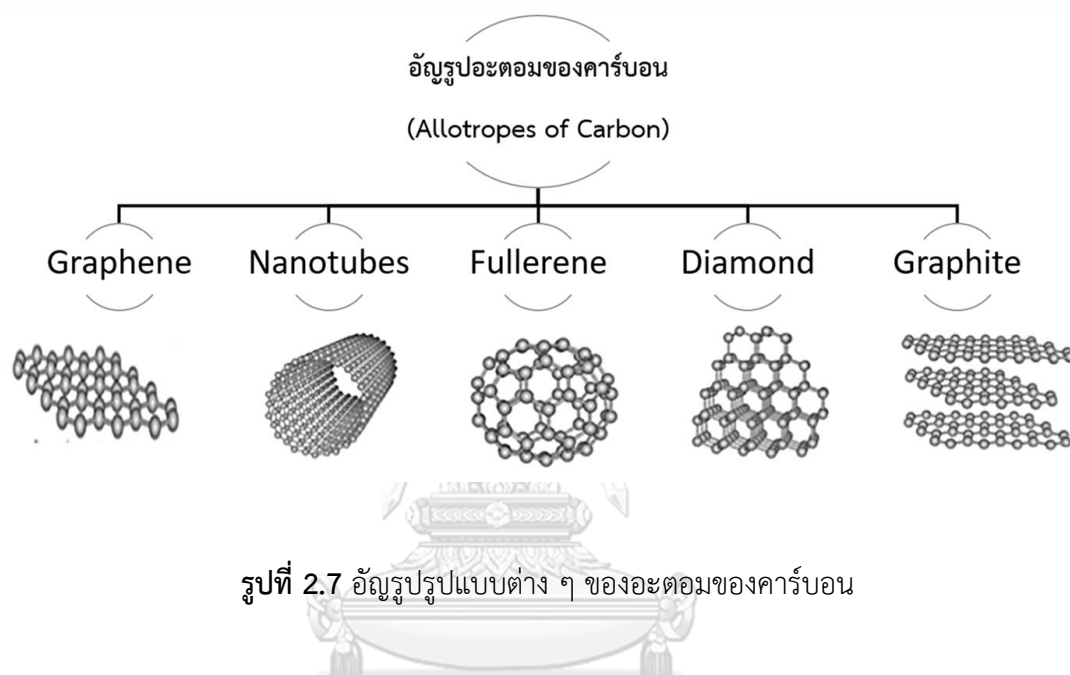
รูปที่ 2.6 (ก) โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าทั่วไป (ข) กลไกปฏิกิริยาของพอลิอะนิลีนเมื่อเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ [24]



## 2.3 แกรฟีน

### 2.3.1 สมบัติของแกรฟีน

แกรฟีน คือ อัญรูปพื้นฐานของวัสดุที่มีอะตอมของคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบของอัญรูปอื่น ๆ แสดงดังรูปที่ 2.7 ยกตัวอย่างเช่น แกรฟีนม้วนเป็นทรงกระบอกทำให้เกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอน (Nanotube) และเมื่อแผ่นแกรฟีนซ้อนทับกันหลาย ๆ ชั้น จะเกิดเป็นแกรไฟต์ (Graphite) เป็นต้น

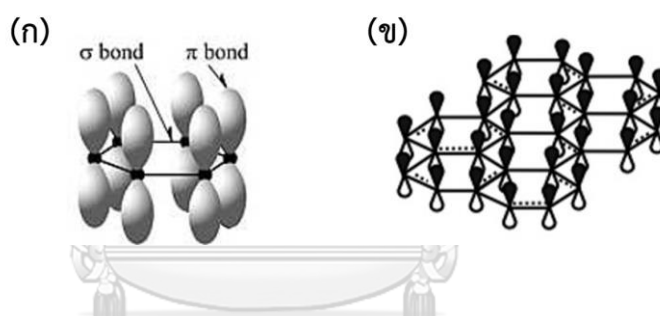


แกรฟีนถูกค้นพบในปี 2004 โดยคอนสแตนติน โนโวเซลอฟ (Konstantin Novoselov) และคณะ ผ่านกระบวนการลอกออกด้วยวิธีเชิงกลออกมาจากแกรไฟต์ (mechanical exfoliation) จัดเป็นรูปแบบหนึ่งของโครงสร้างคาร์บอนอะตอมที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $^2C=1s^2 2s^2 2p^6$  ที่มีลักษณะการจัดเรียงโครงสร้างอะตอมแบบหกเหลี่ยม (Hexagonal configuration) ในแนวระนาบ 2 มิติ คล้ายรังผึ้ง แต่ละอะตอมคาร์บอนมีการสร้างด้วยพันธะโคเวเลนต์แบบซิกมา ( $\sigma$  bond) 3 พันธะ และสร้างพันธะไพ ( $\pi$  bond) 1 พันธะ แสดงดังรูปที่ 2.8 (ก) ซึ่งอิเล็กตรอนในระบบพันธะไพ ออร์บิทัลส่งผลให้เกิดการเชื่อมกันแบบไพคอร์จูเกต ทำให้วาเลนส์อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ดี ในระนาบ แสดงดังรูปที่ 2.8 (ข) ส่งผลให้แกรฟีนมีสมบัติทางไฟฟ้า นอกจากนี้แกรฟีนยังมีสมบัติที่เด่นอีกมากมาย ดังแสดงใน

ตารางที่ 2.4 เนื่องจากสมบัติที่โดดเด่นหลายด้านของวัสดุแกรฟีน ทำให้ได้มีการนำไปประยุกต์ใช้งานในหลายด้าน ยกตัวอย่างเช่น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์, เซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าและอุปกรณ์ทางการแพทย์ เป็นต้น

ตารางที่ 2.4 สมบัติของแกรฟีน [29]

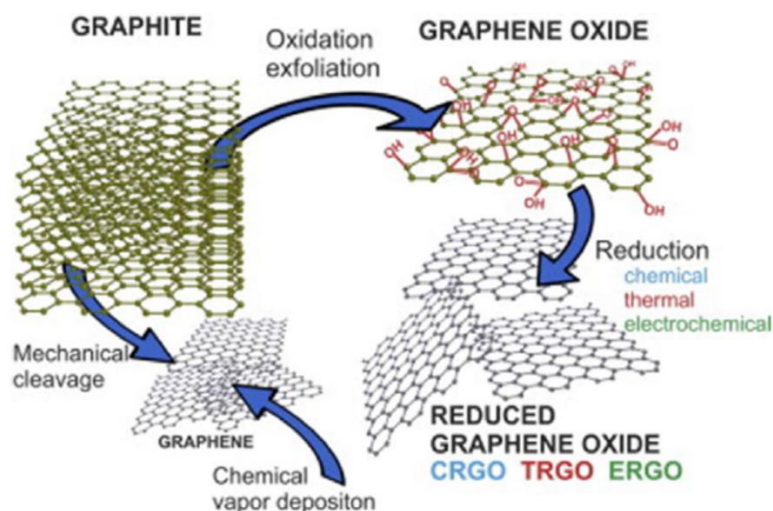
สมบัติของแกรฟีน (Properties of graphene)	
ความทนแรงดึง (Tensile strength)	>100 GPa
มอดูลัสของยัง (Young's modulus)	$\approx 1\text{TPa}$
ค่าการนำความร้อน (Thermal conductivity)	$\approx 5 \times 10^3 \text{ W mK}^{-1}$
ค่าการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)	$1 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$
พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area)	$\approx 2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$



รูปที่ 2.8 (ก) พันธะโคเวเลนต์แบบซิกมาและพันธะไพในโครงสร้างแกรฟีน [30] และ (ข) การเชื่อมกันแบบไพคอจรูเกิดโดยพันธะไพออร์บิทัลของแกรฟีน [31]

### 2.3.2 วิธีการสังเคราะห์

กระบวนการสังเคราะห์แกรฟีนมีหลายวิธี แสดงดังรูปที่ 2.9 ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กระบวนการใหญ่ ซึ่งแต่ละกระบวนการใหญ่มีกระบวนการย่อย ๆ ที่มีจุดเด่นและจุดด้อยแตกต่างกัน



รูปที่ 2.9 กระบวนการสังเคราะห์แกรฟีน [29]

### 2.3.2.1 กระบวนการสังเคราะห์จากล่างขึ้นบน (Bottom-up process)

วิธีล่างขึ้นบน คือ การสังเคราะห์แกรฟีนจากการเลือกบรรจุอะตอมของคาร์บอนจากแหล่งกำเนิดคาร์บอน เช่น มีเทน ( $\text{CH}_4$ ), เบนซีน ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) และโพรเพน ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) เป็นต้น ลงบนวัสดุรองรับที่แน่นอน ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นวิธีต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

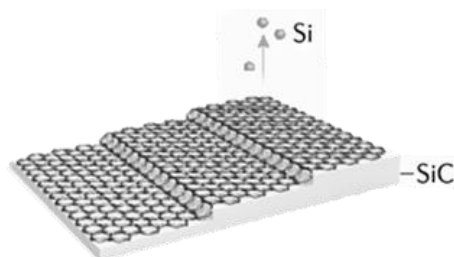
#### - การเคลือบผิวด้วยไอเคมี (Chemical vapor deposition)

การเคลือบด้วยไอเคมีเป็นกระบวนการที่ทำการเคลือบสารเคมีลงบนพื้นผิวโลหะผ่านการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนบนแผ่นโลหะ ในขั้นตอนการสังเคราะห์เริ่มจากการปล่อยสารตั้งต้นเข้าสู่ระบบเพื่อไปสัมผัสผิวของวัสดุรองรับ หลังจากนั้นให้อุณหภูมิสูงแก่ระบบ สารตั้งต้นจะเกิดการสลายตัวหรือเกิดการแตกตัว (Decomposition) ของก๊าซสารตั้งต้นที่ใช้เหลือเพียงคาร์บอนอะตอมที่เกาะบนวัสดุรองรับ วัสดุรองรับที่นิยมนำมาใช้ ได้แก่ นิกเกิล (Ni), พาราเดียม (Pd), รูทีเดียม (Ru), อิริเดียม (Ir) และทองแดง (Cu) เป็นต้น [32] วิธีนี้สามารถสังเคราะห์ฟิล์มแกรฟีนหนา 1-10 ชั้น ปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะแผ่นแกรฟีน เช่น อุณหภูมิ ความดัน อัตราการไหลของก๊าซและสัดส่วนอะตอมของธาตุคาร์บอนต่อออกซิเจนและไฮโดรเจน ( $\text{C}:\text{O}:\text{H}$ ) ในระบบ

#### - การปลูกแกรฟีน (Epitaxial growth of graphene)

เป็นวิธีการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงภายใต้สุญญากาศสูงมากลงบนวัสดุรองรับซิลิกอนคาร์ไบด์ (Silicon carbide, SiC) โดยการให้ความร้อนแก่ซิลิกอนคาร์ไบด์ ทำให้อะตอมของซิลิกอนบางส่วนเกิดการระเหิดออกมาจากผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ ทำให้เกิดชั้นผลึกของคาร์บอนอะตอมขึ้นมาบนผิว

ของซิลิกอนคาร์ไบด์ หลังจากนั้นจะเกิดการกักร่อนแบบแกรไฟต์ (graphitization) ของอะตอมคาร์บอนที่ว่างข้างหลังหรือการทำให้เกิดชั้นผลึกของคาร์บอนอะตอมขึ้นแทนชั้นซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ระเหิด [32, 33] ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 การปลูกแกรฟีน (Epitaxial growth of graphene) [33]

### 2.3.2.2 กระบวนการสังเคราะห์จากบนลงล่าง (Top-down process)

คือกระบวนการสังเคราะห์แกรฟีน โดยการย่อย การบด จากขนาดใหญ่ให้มีขนาดเล็กลง ซึ่งเป็นการแยกชั้นแกรฟีนออกจากชั้นแกรไฟต์ที่ซ้อนทับกันโดยการทำลายแรงแวนเดอวาล์ว (Van der Waals forces) สามารถแบ่งออกเป็นวิธีต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

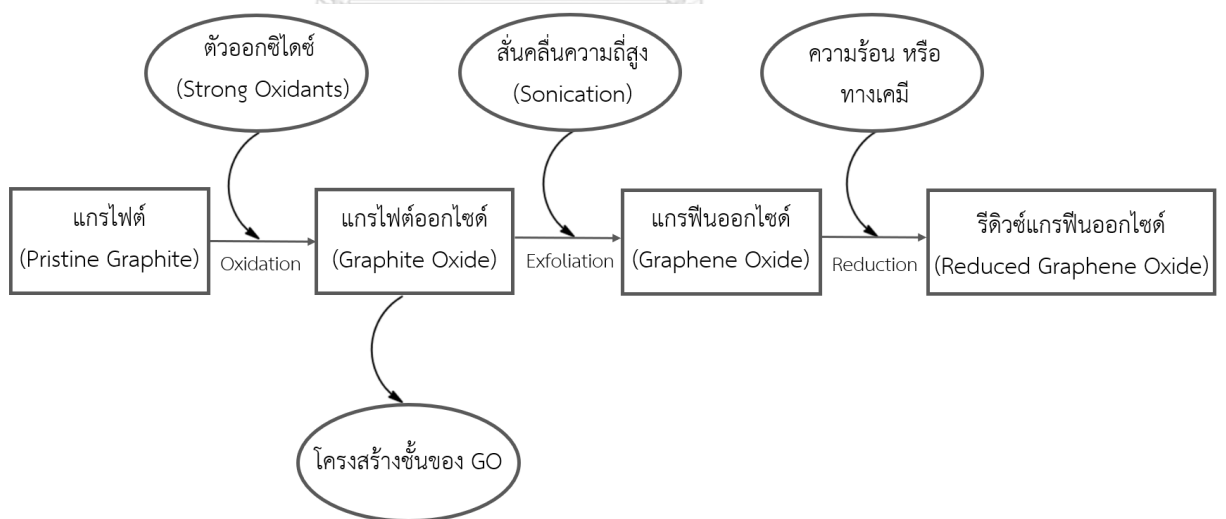
#### - การลอกออกด้วยวิธีทางเชิงกล (Mechanical exfoliation)

วิธีการลอกเชิงกลเป็นวิธีแรกที่ได้รับการยอมรับในการสังเคราะห์แกรฟีน ซึ่งเป็นการลอกชั้นแกรไฟต์โดยใช้เทปติดเพื่อลอกชั้นของแกรไฟต์ ออกเป็นชั้น ๆ แผ่นแกรฟีนที่ผ่านการลอกซ้ำ ๆ ทำให้ได้ซึ่งแกรฟีนชั้นเดียว แกรฟีนที่ได้จากการลอกชั้นแกรไฟต์จะมีระยะห่างระหว่างชั้น (Interlayer distance) เท่ากับ 3.34 อังสตรอม และมีพลังงานระหว่างชั้น (Interlayer bond energy) เท่ากับ 2 eV/nm<sup>2</sup> และในการสังเคราะห์วิธีนี้ต้องใช้แรงภายนอกในการแยกชั้นแกรฟีนหนึ่งชั้นจากแกรไฟต์ ประมาณ 300 nN/μm<sup>2</sup> [32]

#### - การลอกออกด้วยวิธีทางเคมี (Chemical exfoliation)

การลอกออกด้วยวิธีทางเคมีถือว่าเป็นวิธีที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์แกรฟีน กระบวนการนี้ประกอบด้วยกระบวนการย่อยสามขั้นตอนตามการสังเคราะห์ของวิธีฮัมเมอร์ (Hummers method) แสดงดังรูปที่ 2.11 ขั้นตอนแรกคือการเพิ่มระยะห่างระหว่างชั้นผ่านกระบวนการออกซิเดชันของแกรไฟต์ ด้วยสารละลายกรดและตัวออกซิไดซ์ เช่น กรดซัลฟิวริก (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) กรดฟอสฟอริก (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) และโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO<sub>4</sub>) เป็นต้น โดยการออกซิไดซ์แกรไฟต์ จะทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันออกไซด์ (-OX), ไฮดรอกซิล (R-OH), คาร์บอกซิลิก (R-COOH) และคาร์บอนิล

(R-COO-R') ไปแทรกตัวระหว่างชั้นของแกรไฟต์ให้ห่างออกจากกัน (Exfoliation) และลดแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างชั้นลง ในขั้นตอนนี้จะเรียกวัสดุที่ได้ว่าแกรไฟต์ออกไซด์ (Graphite oxide) ลักษณะของ GO ที่ได้จะมีลักษณะคล้ายแกรไฟต์ แต่มีจำนวนชั้นน้อยกว่า ขั้นตอนที่สองคือการลอกโครงสร้างแกรไฟต์ออกไซด์ด้วยคลื่นความถี่สูง (Sonication) หรือการให้ความร้อนอย่างรวดเร็ว ผลลัพธ์เมื่อผ่านกระบวนการนี้ คือ สามารถหลุดออกเป็นแกรฟีนออกไซด์ (Graphene oxide, GO) ได้ โดยแผ่นแกรฟีนออกไซด์จะมีหมู่ฟังก์ชันที่คล้ายกับแกรไฟต์ออกไซด์ เช่น หมู่ไฮดรอกซิลและหมู่อีพอกไซด์ (R-O-O-R') เกาะอยู่บริเวณระนาบ ส่วนหมู่คาร์บอนิลและหมู่คาร์บอกซิลจะเกาะบริเวณขอบของแผ่นแกรฟีนออกไซด์ หมู่ฟังก์ชันเหล่านี้มีความเป็นขั้วที่สูง ดังนั้นจึงสมบัติชอบน้ำและกระจายตัวในน้ำได้ จากนั้นเข้าสู่กระบวนการสุดท้าย คือ กระบวนการทำปฏิกิริยารีดักชัน เพื่อปรับปรุงสมบัติของวัสดุแกรฟีนให้ดียิ่งขึ้น ซึ่งในขั้นตอนนี้จะเป็นการลดจำนวนของหมู่ฟังก์ชันในระบบลง เพื่อให้ได้ซึ่งแผ่นแกรฟีนที่ไม่มีออกซิเจนในระบบ หรือเรียกว่า แกรฟีนออกไซด์ที่ถูกรีดิวซ์ (Reduced graphene oxide, rGO) วัสดุที่ได้จะมีประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น [34-36] กระบวนการรีดักชันแกรฟีนออกไซด์สามารถทำได้ 2 วิธี ได้แก่ การรีดิวซ์ด้วยสารเคมี (Chemical reduction) และการรีดิวซ์ด้วยอุณหภูมิสูง (Thermal reduction)

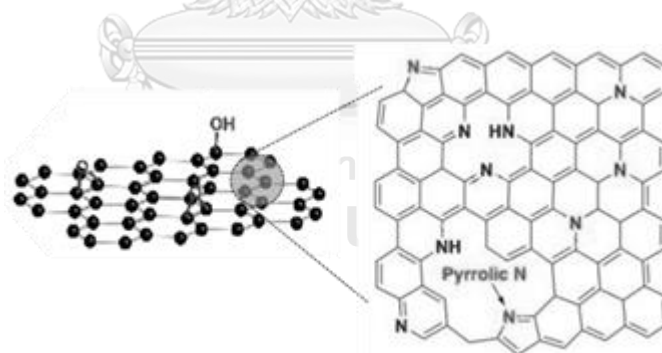


รูปที่ 2.11 แผนผังการสังเคราะห์แกรฟีนโดยการลอกออกด้วยวิธีทางเคมี [31]



## 2.4 แกรฟีนเจือไนโตรเจน (N-doped graphene, NGO)

ทางทฤษฎีแกรฟีน คือ วัสดุที่มีคุณสมบัติของการนำไฟฟ้าที่สูง เมื่อเทียบกับกับวัสดุคาร์บอนชนิดอื่น ๆ เนื่องจากแกรฟีนมีลักษณะโครงสร้างของอะตอมวงคาร์บอนที่เชื่อมกันแบบคอร์จูกัดแบบสองมิติ ทำให้แกรฟีนเมื่อได้รับกระแสไฟฟ้าสามารถกระจายกระแสไฟฟ้าได้ทั่วทั้งวัสดุได้ในระยะเวลาที่สั้น ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของแกรฟีนสูงกว่าวัสดุคาร์บอนชนิดอื่น ยิ่งไปกว่านั้นแกรฟีนยังมีจุดเด่นในแง่ของความแข็งแรง ง่ายต่อการสังเคราะห์ให้ได้ปริมาณที่สูง และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง แต่อย่างไรก็ตามแกรฟีนยังมีข้อจำกัดในตัว นั่นก็คือมีกลไกการเก็บประจุแบบสองชั้น หรือแบบ EDLC เพียงอย่างเดียวทำให้ค่าการเก็บประจุที่ได้มีค่าที่ต่ำเมื่อเทียบกับกลไกการเก็บประจุแบบและซูโดคาปาซิเตอร์ ดังนั้นในงานวิจัยหลายๆ งานจึงมุ่งเน้นศึกษาไปที่การพัฒนาให้วัสดุแกรฟีนให้มีกลไกการเก็บประจุแบบสองชั้นและแบบซูโดคาปาซิเตอร์ ซึ่งการพัฒนาประสิทธิภาพการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าแกรฟีนทำได้หลายวิธี หนึ่งในแนวคิดการพัฒนานั้นคือ การเพิ่มการส่งผ่านอิเล็กตรอนภายในระบบให้มากขึ้น โดยการเจือ (doping) อะตอมต่างชนิด (heteroatom) เช่น ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ หรือ โบรอน ลงไปแทนที่พวกคาร์บอนอะตอม [37] ซึ่งจากงานวิจัยก่อนพบว่าการเจือด้วยไนโตรเจนอะตอมลงไปโครงสร้างแกรฟีน (รูปที่ 2.12) พบว่ามีประสิทธิภาพที่สูงที่สุดเมื่อเทียบอะตอมชนิดอื่น ๆ



รูปที่ 2.12 การเจือด้วยไนโตรเจนอะตอมลงในโครงสร้างแกรฟีน

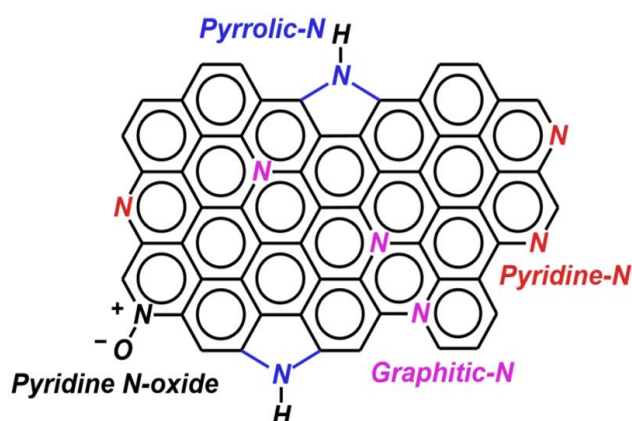
เหตุผลทำให้ไนโตรเจนอะตอมเป็นตัวเลือกของอะตอมต่างชนิดที่มีประสิทธิภาพในการเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุแกรฟีน ข้อแรกคือ ไนโตรเจนอะตอมเป็นอะตอมที่มีขนาดใกล้เคียงกับคาร์บอนอะตอม ส่งผลให้ง่ายต่อการแทนที่อะตอมในโครงสร้างของวัสดุแกรฟีน และจำนวนของอิเล็กตรอนทั้งหมดในระบบสามารถกำหนดได้จากปริมาณของการเจือไนโตรเจนอะตอม นอกจากนี้ไนโตรเจนมีรัศมีของอะตอมที่มีค่าใกล้เคียงกับคาร์บอนอะตอม เมื่อเกิดการแทนที่ของไนโตรเจนอะตอมลงในระบบของโครงสร้างแกรฟีนจะไม่ส่งผลที่ทำให้ระบบโครงสร้างหลักเสียความเป็นโครงสร้างแกรฟีน ข้อสุดท้าย

คือ การเจือด้วยไนโตรเจนสามารถนำไปสู่การประยุกต์ใช้ในสารกึ่งตัวนำประเภทเอ็น (N-Type) ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอนจำนวนมาก โดยถือว่าเป็นจุดเด่นในการใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ได้ การเจือไนโตรเจนในโครงสร้างแกรฟีนนั้นส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพ (Physical properties) และสมบัติทางเคมี (Chemical properties) [38] แสดงดังตารางที่ 2.5 แสดงถึงข้อแตกต่างระหว่าง NGO และแกรฟีน

**ตารางที่ 2.5** เปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของ NGO และแกรฟีน [38]

สมบัติ	แกรฟีน	แกรฟีนเจือไนโตรเจน
สภาพเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (Mobility, $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	$\sim 15000$ สำหรับอิเล็กตรอนและโฮล	5-450
สภาพการนำไฟฟ้า ( $\text{S}/\text{cm}$ )	$10^6$	8,333 (ฟิล์ม rGO)
มุมสัมผัส	ขึ้นอยู่กับวัสดุรองรับ	$75.4^\circ$
ค่าการเก็บประจุแบบซูโดคาปาซิเตอร์	ไม่มี	มี

โดยปกติการเชื่อมพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนและไนโตรเจน (C-N bond) มีสามรูปแบบหลัก ได้แก่ ไพโรลิก-เอ็น (Pyrrolic-N), ไพริดีนิก-เอ็น (Pyridinic-N) และแกรฟิกติก-เอ็น (Graphitic-N หรือ quaternary-N) และหนึ่งรูปแบบย่อย คือ ไพริดีน-เอ็น-ออกไซด์ (Pyridine N-oxide) แสดงดังรูปที่ 2.13



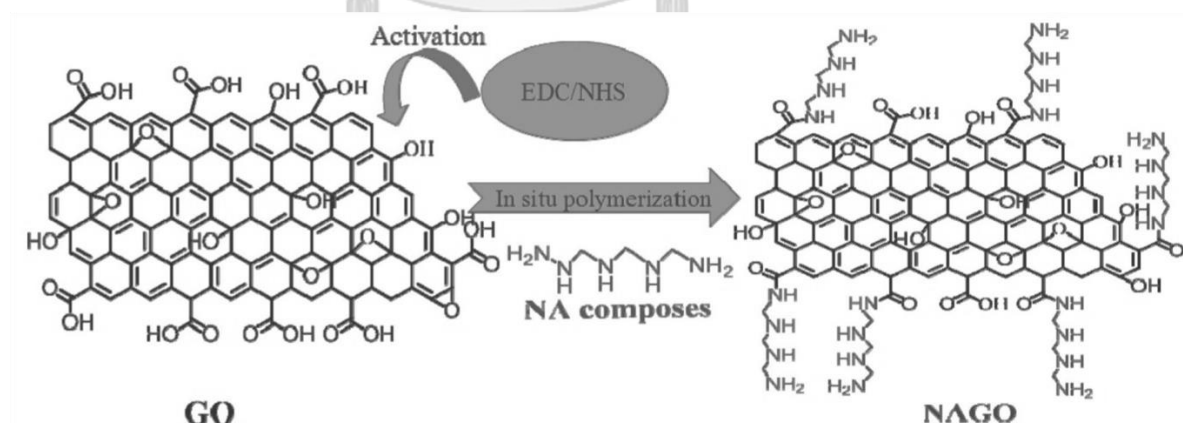
**รูปที่ 2.13** พันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนและไนโตรเจนในแกรฟีนเจือไนโตรเจน [38]

#### 2.4.1 การสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจน

ในกระบวนการสังเคราะห์การฟังก์ชันนอลไนโตรเจนอะตอมบนแผ่นแกรฟีน เพื่อนำไปประยุกต์งานหลายๆด้าน สามารถสังเคราะห์ผ่านกระบวนการเคมีได้หลายวิธี เช่น การสังเคราะห์แบบอินซิทู (In situ polymerization) การสังเคราะห์แบบการผสมโดยตรง (Direct compounding) การสังเคราะห์แบบโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal or hydrothermal synthesis) และการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการรีฟลักซ์ (Refluxing) เป็นต้น

##### - การสังเคราะห์แบบอินซิทู

เป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจน ซึ่งการสังเคราะห์โดยวิธีนี้ถูกพบว่าสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการกระจายตัวของสารประกอบพวกหมู่ของไนโตรเจนบนแผ่นวัสดุแกรฟีน โดยในการสังเคราะห์จะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรซ์กลุ่มของสารประกอบไนโตรเจนกับหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลของแกรฟีนออกไซด์ ซึ่งสารประกอบไนโตรเจนอะตอมเหล่านั้นจะถูกเชื่อมติด (Graft) บนพื้นผิวของแผ่นแกรฟีนผ่านปฏิกิริยาเอมิเดชัน (Amidation reaction) แสดงดังรูปที่ 2.14 ถึงแม้ว่าการสังเคราะห์ผ่านวิธีนี้จะมีประสิทธิภาพและผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีคุณสมบัติพื้นผิวที่ดี แต่ในอุตสาหกรรมกลับไม่นิยมใช้วิธีนี้ เนื่องจากว่าสารกระตุ้นที่ใช้ให้เกิดปฏิกิริยามีราคาแพงและมีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

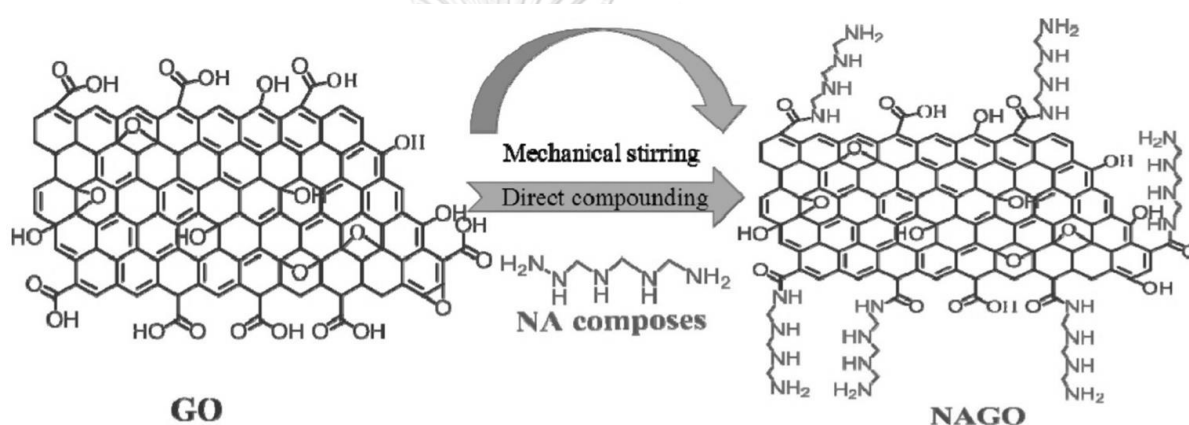


รูปที่ 2.14 แผนผังการสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจนจากกรดอะมิโนผ่านการสังเคราะห์แบบอินซิทู

[39]

- การสังเคราะห์แบบการผสมโดยตรง

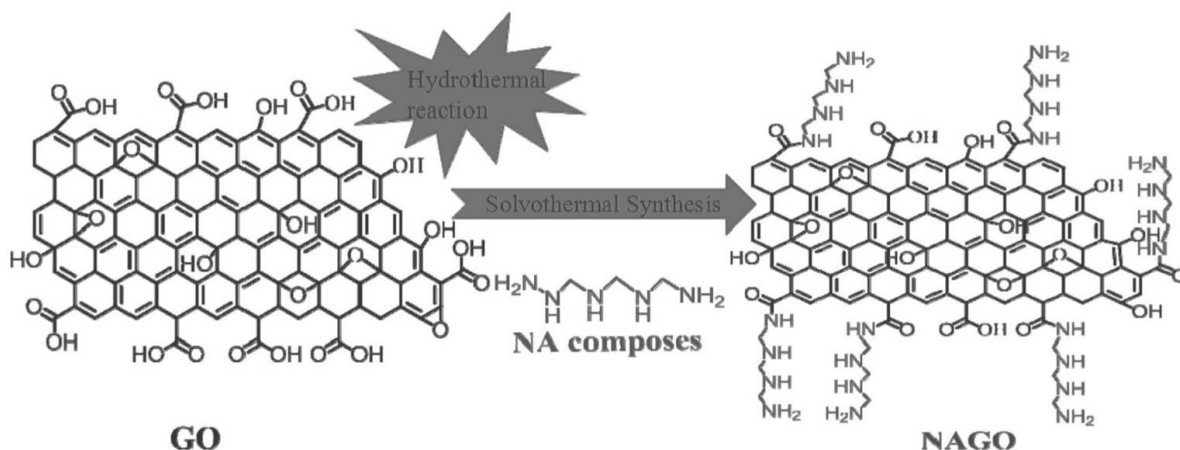
การสังเคราะห์แบบการผสมโดยตรงเป็นการสังเคราะห์ที่ง่าย เนื่องจากวิธีไม่จำเป็นต้องมีสารกระตุ้นหรือเงื่อนไขในการเกิดปฏิกิริยา แต่เป็นวิธีที่สามารถสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจนโดยการผสมสารตั้งต้นระหว่างสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์และสารประกอบไนโตรเจนอะตอมภายใต้การกวนเชิงกล (Mechanical stirring) แสดงดังรูปที่ 2.15 แต่ข้อเสียของวิธีนี้ คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณน้อย ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (By-product) มากและไม่สามารถควบคุมการเกิดปฏิกิริยาได้ ดังนั้นวิธีการสังเคราะห์แบบผสมโดยตรงจึงไม่เป็นที่นิยมในการสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจน



รูปที่ 2.15 แผนผังการสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจนจากกรดอะมิโนผ่านการสังเคราะห์แบบการผสมโดยตรง [39]

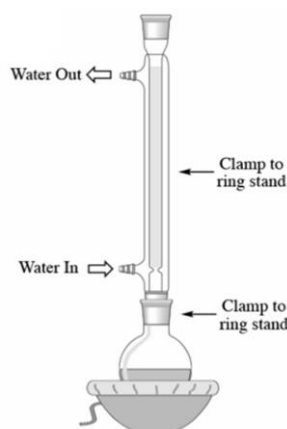
- การสังเคราะห์แบบไฮลิวเทอร์มอล

การสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจนด้วยวิธีนี้ พบว่าเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสำหรับการสังเคราะห์ นอกจากนี้วิธีนี้ยังสามารถควบคุมสัดส่วนของสารประกอบบนแผ่นแกรฟีน โดยปกติแล้วสารประกอบไนโตรเจนและสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์จะถูกทำปฏิกิริยากับตัวทำละลายภายใต้อุณหภูมิและแรงดันในกระบอกเทฟลอน ในระหว่างทำปฏิกิริยาแกรฟีนออกไซด์จะถูกเปลี่ยนเป็นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ในขณะเดียวกันนั้นจะเกิดการเชื่อมพันธะกับสารประกอบไนโตรเจนร่วมด้วย (Simultaneously) แสดงดังรูปที่ 2.16 จุดเด่นของการสังเคราะห์โดยวิธีนี้ คือ ไม่จำเป็นต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาและสามารถสังเคราะห์ได้ในขั้นตอนเดียว โดยถือว่าเป็นหนึ่งในกระบวนการสังเคราะห์สีเขียวที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 2.16 แผนผังการสังเคราะห์แกรฟีนเจือไนโตรเจนผ่านการสังเคราะห์แบบโซลโวเทอร์มอล [39]  
การสังเคราะห์ผ่านกระบวนการรีฟลักซ์

การสังเคราะห์ผ่านกระบวนการรีฟลักซ์ แสดงดังรูปที่ 2.17 เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการการควบแน่นของสารละลาย ซึ่งการควบแน่นที่ต่อเนื่องเกิดขึ้นจากอุณหภูมิภายนอกที่ให้กับระบบการสังเคราะห์ วิธีการสังเคราะห์โดยการรีฟลักซ์เป็นวิธีที่ง่ายและมีต้นทุนในการสังเคราะห์ที่ต่ำ นอกจากนั้นแล้ววิธีการสังเคราะห์ง่ายต่อการควบคุมปริมาณผลิตภัณฑ์หรือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้อย่างแม่นยำ วิธีนี้มีการใช้ในการสังเคราะห์วัสดุระดับนาโนต่าง ๆ เช่น อนุภาคระดับนาโน (Nanoparticles), ลวดนาโน (Nanowires) แท่งนาโน (Nanorods) โครงสร้างนาโนแกนกลางและเปลือกหุ้ม (Core-shell nanostructures) และโครงสร้างนาโนแบบแตกแขนง (Hierarchical nanostructures) เป็นต้น จากโครงสร้างรูปแบบต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ได้ แสดงให้เห็นว่าวิธีนี้สามารถควบคุมขนาดสัญญาณวิทยาและความเป็นผลึกของวัสดุได้ภายใต้ปัจจัยที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้น และชนิดของตัวทำละลาย เป็นต้น ปัจจัยเหล่านี้ควรมีการปรับให้เหมาะสม เพื่อให้ได้ซึ่งเฟสการสังเคราะห์และสัญญาณวิทยาของโครงสร้างที่ต้องการ [40]



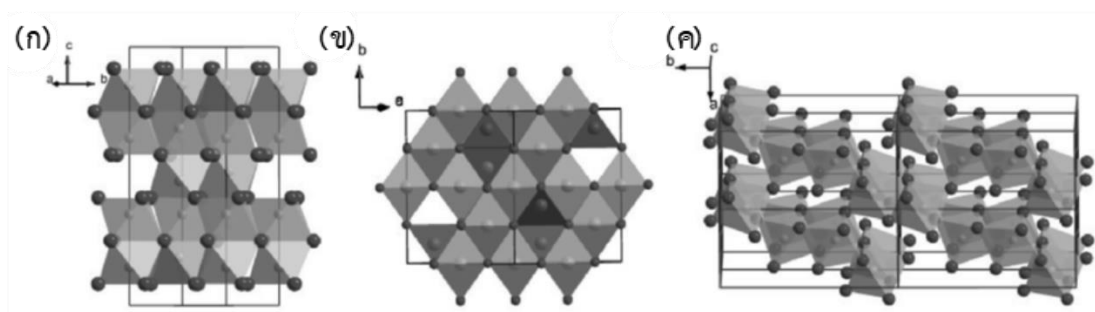
รูปที่ 2.17 การสังเคราะห์ผ่านกระบวนการรีฟลักซ์ [41]

## 2.5 เหล็กออกไซด์ (Iron oxide, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

### 2.5.1 สมบัติของเหล็กออกไซด์ หรือ เพอริกออกไซด์

เหล็กออกไซด์ หรือ เพอริกออกไซด์ เป็นของแข็งที่มีไอออนบวกของโลหะและน้ำเป็นส่วนประกอบ ซึ่งรวมถึงสารประกอบของโลหะที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นไฮดรอกไซด์(-OH) ออกซีไฮดรอกไซด์(-OOH) และออกไซด์(-O) มีรูปแบบทางเคมีหลายรูปแบบ เช่น  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (Ferric hydroxide),  $\text{FeO}$  (Ferrous oxide),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Ferric oxide หรือ Hematite),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Ferrous ferric oxide หรือ Magnetite) และ  $\text{FeOOH}$  (Goethite) เป็นต้น ประการที่สอง คือ สารประกอบของเหล็กเป็นโลหะออกไซด์ที่สามารถให้ศักย์ไฟฟ้าช่วงลบได้ ทำให้มีการนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายมากยิ่งขึ้น นอกจากนั้นแล้วสารประกอบของเหล็กมีความเป็นพิษน้อยและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าเมื่อเทียบกับโลหะออกไซด์ชนิดอื่น ๆ ประการสุดท้าย คือ เหล็กถูกพบว่าเป็นธาตุที่พบปริมาณมากในเปลือกโลก ส่งผลทำให้สารประกอบเหล็กมีราคาไม่แพง ซึ่งเหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในเชิงพาณิชย์

เหล็กออกไซด์มีรูปแบบโครงสร้างเสถียรที่หลากหลาย เช่น  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\beta\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$  และ  $\delta\text{-FeOOH}$  เป็นต้น ตัวอย่างเช่นรูปที่ 2.18 ที่แสดงโครงสร้างผลึกของสารประกอบของเหล็กทั่วไป 3 ชนิด ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  และ  $\alpha\text{-FeOOH}$ ) โดยทั่วไปรูปแบบโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันเหล่านี้ จะทำให้คุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และเคมีไฟฟ้าแตกต่างกันอย่างชัดเจนและมีเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่เฉพาะเจาะจง



**รูปที่ 2.18** แสดงโครงสร้างผลึกของสารประกอบของเหล็กทั่วไป 3 ชนิด (ก)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , (ข)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  และ (ค)  $\alpha\text{-FeOOH}$

แต่ถึงอย่างไรก็ตามยังมีข้อด้อย คือ มีการนำไฟฟ้าที่ต่ำและเสถียรภาพของโครงสร้างในระหว่างกระบวนการอัดและคายประจุที่ส่งผลกระทบต่อการใช้งานอย่างมีประสิทธิภาพทางการกักเก็บพลังงาน เพื่อปรับปรุงสมบัติของเฟอริกออกไซด์ให้มีการใช้งานทางการกักเก็บประจุมากขึ้น จึงมีการพัฒนาและปรับปรุงทางด้านความหนาแน่นของประจุให้มีค่าใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎี ปรับปรุงทางด้านความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและการปรับปรุงระยะเวลาของอายุการใช้งานที่นานขึ้น เพื่อประยุกต์ใช้งานเชิงพาณิชย์ สำหรับการพัฒนาประสิทธิภาพทางด้านไฟฟ้าเคมีของตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้มีการนำ  $\text{MnO}_2$  ผสมร่วมกับวัสดุที่มีการนำไฟฟ้าได้สูง เช่น แกรฟีน ท่อนาโนคาร์บอนและพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เป็นต้น [42]

### 2.5.2 การสังเคราะห์เหล็กออกไซด์

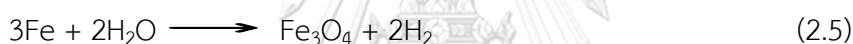
สังเคราะห์เหล็กออกไซด์สามารถสังเคราะห์ผ่านวิธีการต่าง ๆ ได้แก่ สังเคราะห์ผ่านวิธี โซล-เจล (Sol-gel), สังเคราะห์ผ่านวิธีการตกเคลือบด้วยไอเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD), สังเคราะห์ผ่านวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition) และวิธีไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal method) เป็นต้น

- สังเคราะห์ผ่านวิธีโซล-เจล

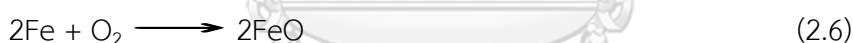
โซล-เจลเป็นหนึ่งในวิธีการสังเคราะห์ที่ได้รับความนิยมในการสังเคราะห์อนุภาคของโลหะออกไซด์รวมถึงออกไซด์ผสม ซึ่งในกระบวนการการสังเคราะห์จะเริ่มด้วยการละลายของสารละลายเกลือ  $Fe^{3+}$  ที่สภาวะพีเอชสูงและอุณหภูมิที่ใช้ต้องต่ำจะเกิดเป็นเหล็กออกไซด์ในรูปแบบ  $FeOOH$  แต่ถ้าสภาวะพีเอชต่ำกว่า 4 และอุณหภูมิสูงจะเกิดเป็นเหล็กออกไซด์ในรูปแบบ  $Fe_2O_3$  ส่วน  $Fe_3O_4$  ผ่านการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ  $Fe_2O_3$  หรือ ออกซิเดชันของ  $Fe(OH)_2$

- สังเคราะห์ผ่านกระบวนการทางเคมี

การสังเคราะห์ผ่านวิธีนี้จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำเป็นองค์ประกอบอยู่ในโครงสร้างผลึกมาก โดยเหล็กที่ทำปฏิกิริยากับน้ำและออกซิเจน จะได้เป็นเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์ ดังสมการที่ 2.4 เหล็กที่ทำปฏิกิริยากับน้ำ จะได้เป็นเฟอร์โรเฟอร์ริกออกไซด์ (แมกนีไทต์) ดังสมการที่ 2.5 ตามลำดับ



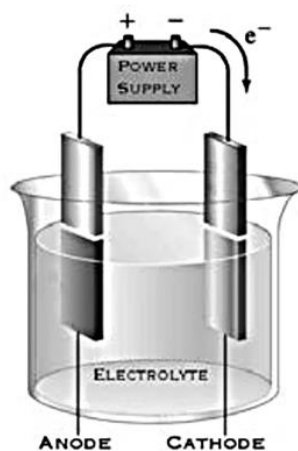
เหล็กที่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนอย่างเดียว จะได้เป็นเฟอร์รัสออกไซด์ เฟอร์ริกออกไซด์ และเฟอร์โรเฟอร์ริกออกไซด์ ดังสมการที่ 2.6, 2.7 และ 2.8 ตามลำดับ



- สังเคราะห์โดยการตกตะกอนด้วยไฟฟ้า

การสังเคราะห์ด้วยวิธีทางไฟฟ้า เป็นวิธีสังเคราะห์ที่มีการส่งกระแสไฟฟ้าผ่านสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ผลคือจะเกิดการไหลของประจุจากขั้วไฟฟ้าข้างหนึ่งไปยังอีกขั้วหนึ่ง โดยกระบวนการนี้ จะใช้แผ่นทองคำขาวเป็นขั้วลบ ส่วนแผ่นเหล็กทำหน้าที่เป็นขั้วบวก แสดงดังรูปที่ 2.19



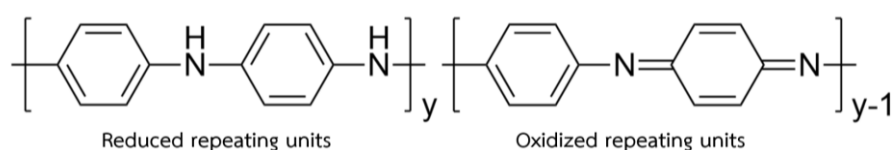


รูปที่ 2.19 แผนภาพแสดงไดอะแกรมอุปกรณ์สังเคราะห์ผ่านวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้า

## 2.6 พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANi) [43]

### 2.6.1 สมบัติของพอลิอะนิลีน

พอลิอะนิลีน (polyaniline) จัดเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าประเภทแบบอิเล็กทรอนิกส์ (Electronically conducting polymer) ที่มีการนำไฟฟ้าแบบ conjugate ที่ภายในสายโซ่โมเลกุลของโครงสร้างจะประกอบด้วยพันธะเดี่ยวสลับคู่ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ตามระนาบของออร์บิทัลที่ซ้อนเหลื่อมกัน สายโซ่พอลิเมอร์ของ PANi ประกอบด้วยสองส่วน คือ Reduced repeating units และ Oxidized repeating units แสดงดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 โครงสร้างของพอลิอะนิลีน

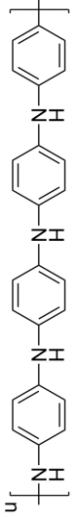
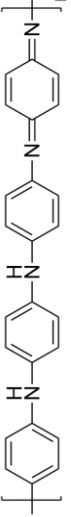
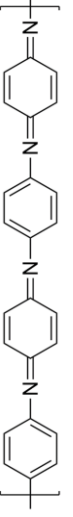
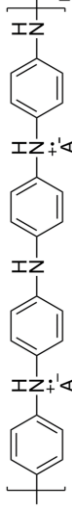
โดย PANi สามารถเกิดรูปแบบของโครงสร้าง 3 รูปแบบโดยพิจารณาตามอัตราส่วนของ Reduced repeating units และ Oxidized repeating units คือ โครงสร้างสายโซ่แบบลูโคเอมเมอร์รอดีน (Leucoemeraldine) ที่มีรูปแบบบริดจ์แบบเต็มตัว โดยที่ค่า  $y$  เท่ากับ 1 ตามสูตรโครงสร้าง โครงสร้างสายโซ่ถัดมา คือ เอมเมอร์รอดีน (Emeraldine) ที่มีรูปแบบออกซิไดซ์ครึ่งหนึ่ง โดยที่ค่า  $y$

เท่ากับ 0.5 ตามสูตรโครงสร้างและโครงสร้างสายโซ่สุดท้าย คือ เพอร์นิกรานิลีน (Pernigraniline) ที่มีรูปแบบออกไซด์แบบเต็มตัว โดยที่ค่า  $y$  เท่ากับ 0 ตามสูตรโครงสร้าง โดยสมบัติการนำไฟฟ้าของ PANi ขึ้นอยู่กับรูปแบบโครงสร้างสายโซ่ reduced repeating unite รูปแบบที่สามารถนำไฟฟ้าได้ คือ พอลิเอมเมอร์รอลดีล หรือ เกลือของพอลิเอมเมอร์รอลดีล ส่วนรูปแบบที่ไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ คือ เบสของพอลิเอมเมอร์รอลดีล โดยรูปแบบนี้เราสามารถเปลี่ยนให้สามารถนำไฟฟ้าได้โดยการโด๊ป (Doping) ด้วยสารละลายกรดแก่ เช่น กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก เป็นต้น จากสมบัติดังกล่าว สามารถแบ่งรูปแบบโครงสร้างของ PANi ที่มีสมบัตินำไฟฟ้าและไม่สามารถนำไฟฟ้าแสดงดังตารางที่

2.6



ตารางที่ 2.6 รูปแบบโครงสร้างสายโซ่ที่แตกต่างกันของพอลิอะนิลีน [44]

ค่า $y$	ชื่อรูปแบบ	สี	ค่าการนำไฟฟ้า	โครงสร้างสายโซ่
$y = 1$ (รีดิวซ์แบบเต็มตัว)	ลูโคเอมเมอร์อัลดีนเบส (Leucoemeraldine base)	เหลือง	$< 10^{-5}$	
$y = 0.5$ (ออกซิไดซ์ครึ่งหนึ่ง)	เอมเมอร์อัลดีน (Emeraldine)	ฟ้า	$< 10^{-5}$	
$y = 0$ (รีดิวซ์แบบเต็มตัว)	เพอร์นิกรานิลีน (Pernigraniline)	ม่วง	$< 10^{-5}$	
	เกลือของเอมเมอร์อัลดีน (Emeraldine salt)	เขียว	$\sim 1.5$	

## 2.6.2 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีน

การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนสามารถทำได้หลายวิธี เช่น ผ่านกระบวนการเผา (Pyrolysis), ผ่านกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical polymerization) และผ่านกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical synthesis) เป็นต้น [44, 45]

### - สังเคราะห์ผ่านกระบวนการเผา

การสังเคราะห์วิธีนี้เกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนกับมอนอเมอร์ของ PANi เพื่อใช้ในการกำจัดตัวทำละลายที่ระเหยได้ออกไปจากระบบโดยใช้ช่วงอุณหภูมิที่ต่ำ หลังจากนั้นค่อยเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นในช่วง 350-600 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นค่อยลดอุณหภูมิในระบบลง PANi จะค่อยๆเกิดขึ้น ข้อเสียวิธีนี้ คือ ใช้อุณหภูมิสูง

### - สังเคราะห์ผ่านการบวนการสังเคราะห์ทางเคมี

การสังเคราะห์วิธีนี้เป็นการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของมอนอเมอร์อะนิลีนกับสารออกซิแดนต์หรือตัวรีเอเจนต์ (Oxidant) เช่น แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (Ammonium persulfate,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), โพแทสเซียมไดโครเมต (Potassium dichromate,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) หรือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) เป็นต้น โดยจะทำการสังเคราะห์ในภาวะกรดเพื่อทำให้เกิดการละลายของมอนอเมอร์ การสังเคราะห์โดยวิธีนี้จะสามารถเตรียมได้ปริมาณที่สูง พอลิเมอร์ที่ได้มีความบริสุทธิ์และไม่ต้องใช้เครื่องมือเฉพาะ ส่วนข้อเสีย คือ ควบคุมภาวะในการเกิดปฏิกิริยาได้ยาก

### - สังเคราะห์ผ่านกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า

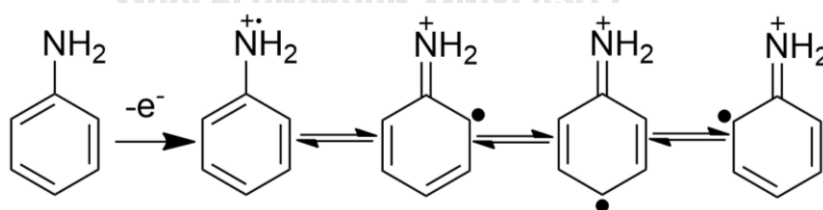
การสังเคราะห์ผ่านการป้อนกระแสไฟฟ้าที่มีศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมลงในสารละลายมอนอเมอร์เพื่อออกซิไดซ์ให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เรชันที่ขั้วไฟฟ้า โดยกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีทางไฟฟ้าที่ใช้สำหรับสังเคราะห์ PANi มี 3 วิธี ได้แก่

- วิธีกัลวานอสแตติก (Galvanostatic method) โดยให้กระแสไฟฟ้าคงที่
- วิธีโพเทนชิโอสแตติก (Potentiostatic method) โดยให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่
- วิธีโพเทนชิโอดนามิก (Potentiodynamic method) โดยให้กระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าตามระยะเวลาที่ต้องการสังเคราะห์

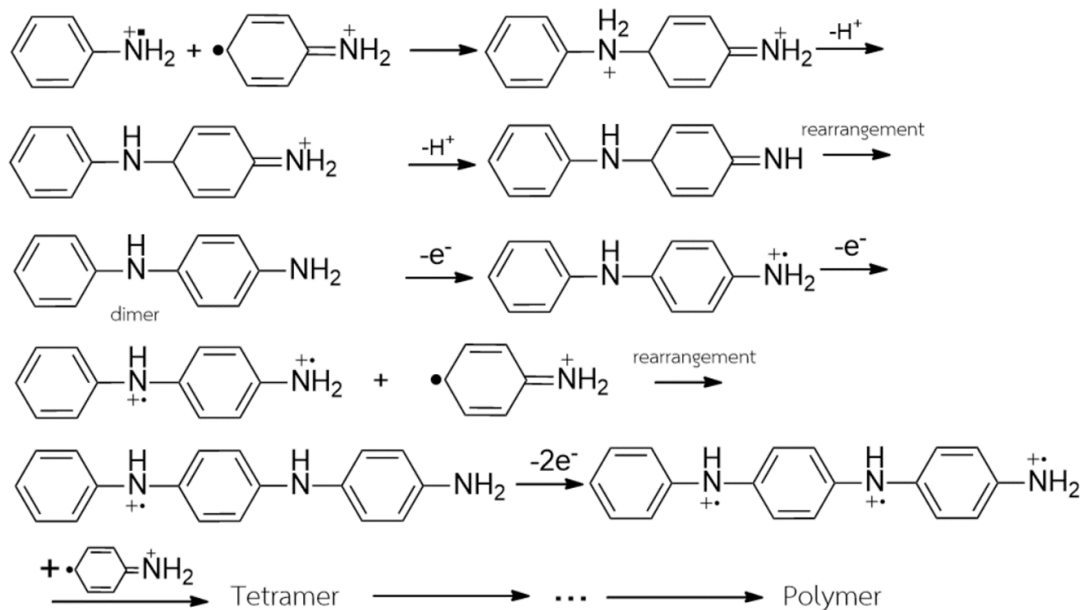
การสังเคราะห์วิธีนี้จะใช้ขั้วไฟฟ้า 3 ชนิดในการในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ให้สะสม (Deposited) บนขั้วไฟฟ้า โดย PANi ที่สังเคราะห์ได้สามารถลอกออกจากขั้วไฟฟ้าโดยการจุ่มในสารละลายกรด และเมื่อเปรียบเทียบกระบวนการสังเคราะห์ระหว่างทางเคมีและทางเคมีไฟฟ้า พบว่าการสังเคราะห์ผ่านทางเคมีไฟฟ้ามีข้อดีหลายประการ PANi ที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์สูง ปราศจากตัวทำละลายมอนอเมอร์และตัวออกซิแดนต์ นอกจากนั้นแล้วยังสามารถควบคุมความหนาบนขั้วไฟฟ้าได้ ทำให้วิธีนี้เป็นที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์นำไฟฟ้าหลายชนิด

### 2.6.3 ปฏิกริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิอะนิลีน

ขั้นตอนการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของ PANi แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นตอนที่ 1 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมอนอเมอร์เพื่อให้ได้ซึ่งแรดิคัลประจุบวก โดยแรดิคัลเหล่านี้สามารถเกิดการเรโซแนนส์ได้หลายโครงสร้าง แสดงดังรูปที่ 2.21 ขั้นตอนที่ 2 คือ การเกิดการรวมตัวกันของแรดิคัลประจุของมอนอเมอร์อะนิลีน ภายใต้สภาวะสารละลายกรด โดยในขั้นตอนนี้จะมีการดึงโปรตอนออก (Deprotonation) ได้รูปแบบเป็นโครงสร้างไดเมอร์ (Dimer) โดยปฏิกิริยานี้จะเชื่อมต่อกันของไดเมอร์ต่อไป ส่วนในขั้นตอนที่ 3 เป็นขั้นขยายสายโซ่โดยแรดิคัลประจุของไดเมอร์ ไตรเมอร์ เตตระเมอร์และสายโซ่พอลิเมอร์ตามลำดับ โดยขั้นตอนการพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิอะนิลีนแสดงดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.21 โครงสร้างเรโซแนนส์แบบต่าง ๆ ของแรดิคัลประจุของพอลิอะนิลีน

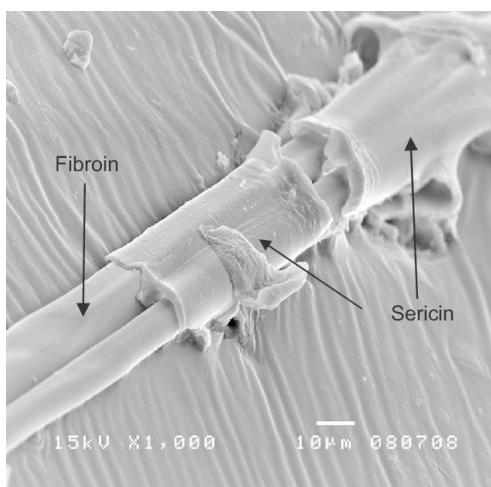


รูปที่ 2.22 ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิอะนิลีน

## 2.7 สารสกัดเซรีซิน (Sericin extraction)

### 2.7.1 สมบัติทางกายภาพของเซรีซิน

เส้นไหมทั่วไปประกอบด้วยส่วนประกอบ 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนของเส้นใยที่เรียกว่า ไฟโบอีน (Fibroin) และกาวไหม หรือ เซรีซิน (Sericin) เซรีซินจัดเป็นโปรตีนโมเลกุลใหญ่ (macromolecular protein) ที่อยู่รอบ ๆ ไฟโบอีน มีรูปร่างที่ไม่แน่นอนและไม่เป็นระเบียบ (amorphous) โดยทำหน้าที่หลักเป็นกาวเพื่อยึดเส้นไฟโบอีนเข้าด้วยกัน แสดงดังรูปที่ 2.23 ซึ่งส่วนประกอบเซรีซินคิดเป็นร้อยละ 20-30 ของน้ำหนักเส้นไหมดิบ โดยขึ้นอยู่กับชนิดของพันธุ์ไหม



รูปที่ 2.23 ภาพ SEM แสดงส่วนของไฟโบรอินและเซรีซินของเส้นไหม [46]

เซรีซินส่วนใหญ่จะถูกกำจัดทิ้งระหว่างกระบวนการผลิตผ้าไหมดิบหรือกระบวนการอื่นในการผลิตเส้นไหม ปัจจุบันเซรีซินส่วนใหญ่ถูกทิ้งเป็นของเสียจากกระบวนการผลิตผ้าไหม ในการผลิตไหมแห่ง 4 แสตนตันพบว่าปริมาณเซรีซินเหลือทิ้ง 5 มื้อนตันถือว่าเป็นปริมาณที่สูง ซึ่งถ้าสามารถนำเซรีซินที่ถูกทิ้งนำกลับมาใช้ใหม่ก็จะเป็นหนทางที่เป็นประโยชน์ต่อเศรษฐกิจและสิ่งแวดล้อม เซรีซินจัดเป็นโปรตีนโมเลกุลขนาดคล้ายกับไฟโบรอิน น้ำหนักโมเลกุลของมันอยู่ในช่วงที่กว้าง ตั้งแต่ 10 ถึง 300 kDa โปรตีนเซรีซินประกอบไปด้วยกรดอะมิโนถึง 18 ชนิด แสดงดังตารางที่ 2.7 โดยส่วนใหญ่จะเป็นโมเลกุลที่มีขั้วสูง เช่น ไฮดรอกซิล คาร์บอกซิลและกลุ่มอะมิโนที่ไม่มีขั้ว เช่น เซอรีนและกรดแอสพาทิก เป็นต้น [47]

ตารางที่ 2.7 ประเภทของกรดอะมิโนในเซรีซิน (กรดอะมิโนเป็นกรัมในโปรตีน 100 กรัม) [47]

ประเภทกรดอะมิโน	กรดอะมิโน	โครงสร้าง	เซรีซินทั้งหมด
กรดอะมิโนไม่มีขั้ว	Glycine	H-A	8.66
	Alanine	CH <sub>3</sub> -A	3.51
	Valine	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-A	3.14
	Leucine	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -A	1.02
	Isoleucine	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-A	0.77
	Proline	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> NHCH <sub>2</sub> -A	0.66
	Phenylalanine	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> -A	0.50
กรดอะมิโนแบบกรด	Aspartic acid	HOOC(NH <sub>2</sub> )CHCH <sub>2</sub> COOH	17.0
	Glutamic acid	HOOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COOH	3 7.46
กรดอะมิโนแบบเบส	Arginine	NH <sub>2</sub> C(NH)NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -A	6.07
	Histidine	N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCCH <sub>2</sub> -A	1.88
	Lysine	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -A	4.95
กรดอะมิโนแบบมีออกซิเจน	Serine	CH <sub>2</sub> OH-A	27.3
	Threonine	CH <sub>3</sub> CH(OH)-A	2
	Tyrosine	HOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -A	7.48 4.43
กรดอะมิโนแบบมีซัลเฟอร์	Methionine	CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -A	-
	Cystine	(-S-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -A	0.20
รวม			95.0

\*\*หมายเหตุ A คือ amino acid -CH(NH<sub>2</sub>) COOH

### 2.7.2 การสกัดเซรีซิน [48]

การสกัดเซรีซินหรือเรียกกระบวนการนี้ว่า การลอกกาวไหม (Slik degumming) ผ่านการทำไฮโดรไลต์หรือทำลายพันธะเพปไทด์ของกาวไหมให้เป็นสารโมเลกุลเล็ก ๆ ที่มีสมบัติละลายน้ำได้ เช่น กรดอะมิโน หรือโอลิโกเมอร์ของกรดอะมิโน โดยโครงสร้างของเซรีซินที่ได้จากการสกัดจะขึ้นอยู่กับวิธีที่ใช้ในการสกัด อุณหภูมิที่ใช้ ซึ่งปกติการสกัดสามารถทำได้หลากหลายวิธี ดังนี้



- การต้มด้วยน้ำร้อน (Boiling water)

การต้มด้วยน้ำร้อนเป็นวิธีที่ทำได้ง่าย ไม่มีความซับซ้อน วิธีการนี้เป็นวิธีที่ไม่ค่อยมีประสิทธิภาพ ในขณะที่เดียวกันใช้ระยะเวลาที่นานในการสกัด แต่ข้อดีของวิธีนี้คือไหมที่ได้ปราศจากสิ่งเจือปน

- การสกัดด้วยกรดหรือด่าง (Acid and alkaline hydrolysis)

การสกัดวิธีนี้จะถูกเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กรด หรือ ด่าง ในการสกัด ปัจจุบันวิธีนี้นิยมนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเกือบทั้งหมด ซึ่งเป็นวิธีที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นวิธีที่ไม่ทำลายเส้นใย และง่ายต่อการสกัด กรณีใช้ด่าง เซลลูโลสจะถูกกำจัดออกได้อย่างรวดเร็วและสมบูรณ์โดยใช้ระยะเวลาไม่นานเมื่อเทียบกับกรณีใช้กรด ในการสกัดเซลลูโลสควรใช้โซเดียมคาร์บอเนตในการสกัดเพราะพบว่าเป็นสารที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดในการสกัดเซลลูโลสและไม่ทำลายเส้นใยเมื่อเทียบกับสารตัวอื่น เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นต้น

- การสกัดด้วยสบู่ (Soap extraction)

การสกัดด้วยสบู่เป็นกระบวนการสกัดที่มีมานาน โดยยังมีหลายโรงหรือในหมู่บ้านใช้ในการสกัดเซลลูโลส การสกัดโดยวิธีนี้ต้องมีความระมัดระวังเพื่อไม่ให้เส้นใยถูกทำลาย ทำภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิไม่เกิน 95 องศาเซลเซียส ระยะเวลาชั่วโมงครึ่งถึงสองชั่วโมง ในขั้นตอนล้างควรใช้น้ำที่ปราศจากการกระด้างเพื่อไม่ให้มีสบู่ตกค้างและปนเปื้อนในเส้นใย ข้อเสียของวิธีการสกัดด้วยสบู่ คือ มีราคาแพง และต้องใช้ปริมาณสบู่ที่มาก

- การสกัดด้วยน้ำภายใต้ความดันสูง (High Pressure Water extraction)

การสกัดใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลาสองชั่วโมง หลังจากนั้นทำซ้ำ 3-4 รอบ ซึ่งการสกัดรอบครั้ง จะค่อยๆทำให้เส้นไหมเกิดการเสื่อมสลายและไฮโดรลีสอย่างช้า ๆ ซึ่งวิธีนี้มีการใช้ระยะเวลาที่นาน ไม่ค่อยนิยมใช้ทางด้านอุตสาหกรรม

- การสกัดด้วยเอนไซม์

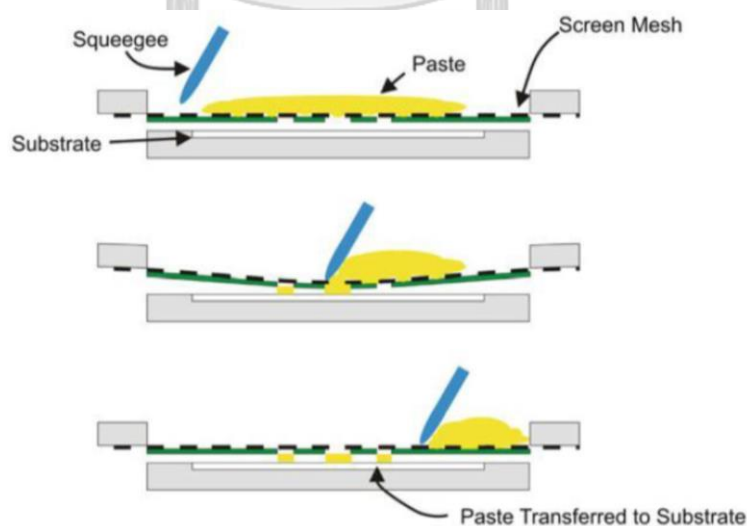
เป็นวิธีการสกัดที่มีประสิทธิภาพและลดการใช้ปริมาณน้ำ พลังงานและสารเคมีในการสกัด นอกจากนั้นเซลลูโลสที่สกัดได้มีคุณภาพสูงนิยมนำไปใช้งานทางด้วยเครื่องสำอาง ข้อเสียของวิธีนี้คือราคาของเอนไซม์สูงมาก จึงเป็นข้อจำกัดการนำวิธีนี้ไปใช้งานทางด้านอุตสาหกรรม

## 2.8 การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้า (Electrode fabrication)

การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้า หรือ การขึ้นรูปของขั้วไฟฟ้ามีหลากหลายวิธี โดยการเลือกใช้ขึ้นอยู่กับลักษณะของขั้วไฟฟ้าที่ต้องการ และความยากง่ายของการประดิษฐ์ เช่น การพิมพ์สกรีน (Screen printing techniques), การพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition), การพ่นละออง (Spray) และการประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าแบบการอัดรีด เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีมีการเตรียมและองค์ประกอบที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งมีผลต่อคุณสมบัติของขั้วไฟฟ้าที่ได้ เช่น ความหนา ความพรุน การนำกระแสไฟฟ้าและความต้านทาน โดยสมบัติดังกล่าวต่างส่งผลต่อสมรรถนะการทำงานของขั้วไฟฟ้า

### - การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าแบบการพิมพ์สกรีน (Screen printing techniques)

เทคนิคการขึ้นขั้วแบบพิมพ์สกรีนสามารถใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงานได้ ผ่านการเตรียมโดยการสร้างบล็อกสำหรับใช้พิมพ์สกรีนขั้วไฟฟ้า ซึ่งภายในบล็อกจะมีช่องว่างตาข่ายสำหรับให้หมึกที่สามารถนำไฟฟ้าทะลุผ่านได้โดยการใช้แรงถูบังคับให้ทะลุลงไปบนวัสดุรองรับ แสดงดังรูปที่ 2.24 วิธีเหมาะสำหรับการเตรียมสเกลขนาดเล็ก และการขึ้นขั้วไฟฟ้าวิธีนี้เหมาะสำหรับการประยุกต์ในทางด้านเซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้า [49] แต่อย่างไรก็ตามการขึ้นขั้วโดยเทคนิคนี้ มีการผสมสารยึดเกาะที่มีสมบัติความเป็นฉนวนไฟฟ้า ซึ่งฉนวนไฟฟ้าเหล่านี้จะทำหน้าที่ขัดขวางสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุที่ใช้ในการทำขั้วไฟฟ้า เช่น การขนส่งอิเล็กตรอนและลดความไวทางเคมีไฟฟ้า เป็นต้น



รูปที่ 2.24 ลักษณะการประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าแบบการพิมพ์สกรีน [49]

- การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าแบบพ่นละออง (Spray)

กระบวนการพ่นละออง หัวใจสำคัญของวิธีนี้คือ สารละลายที่ใช้พ่นจะต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูงต้องมีความละเอียดและผสมกันจนเป็นเนื้อเดียวกัน โดยทั่วไปมักจะใช้กระดาษคาร์บอนเป็นวัสดุรองรับ การเตรียมเริ่มจากการเตรียมสารตัวอย่างและตัวทำละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน โดยต้องคำนึงถึงความหนืด (Viscosity) ของสารผสมก่อนการพ่นละอองและระยะเวลาในการแห้ง (Drying time) ของสารที่ต้องการขึ้นขั้วหลังจากการพ่นตัวทำละลายจะเกิดการระเหยและสารตัวอย่างจะจับกับแผ่นรองรับ หลังจากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่ขึ้นได้ไปทำให้แห้ง

- การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าแบบการอัดรีด

การขึ้นขั้วไฟฟ้าผ่านเทคนิคการอัดรีดตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ลงบนกระดาษคาร์บอนเป็นแผ่นรองรับ เริ่มจากการผสม (mixing) จะนำวัสดุที่ติดตั้งได้แก่ ผงอนุภาคของวัสดุที่จะใช้ทำขั้วไฟฟ้า (active materials) ผงวัสดุที่นำไฟฟ้า (conductive additives) และตัวยึด (binder) ซึ่งทำหน้าที่ยึดผงอนุภาคให้ติดกัน ทำการผสมส่วนประกอบทั้งหมดเข้าด้วยกัน หลังจากนั้นนำวัสดุผสมที่ได้ไปฉาบ (coating) บาง ๆ บนตัวรับกระแส เช่น กระดาษคาร์บอน หรือ นิกเกิลโพลีเมอร์ เป็นต้น ให้มีได้ความหนาที่สม่ำเสมอมากที่สุด นำขั้วไฟฟ้าที่ขึ้นได้ไปอบแห้ง (drying) ซึ่งลักษณะขั้วไฟฟ้าที่ขึ้นได้แสดงดังรูปที่ 2.25 ข้อเสียของการขึ้นขั้วโดยวิธีนี้คือ การยากต่อการควบคุมความหนาของวัสดุผสมบนวัสดุรองรับ และตัวยึดที่ใช้ในการผสมขัดขวางประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าทำให้ค่าที่วัดได้คลาดเคลื่อนจากความเป็นจริง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

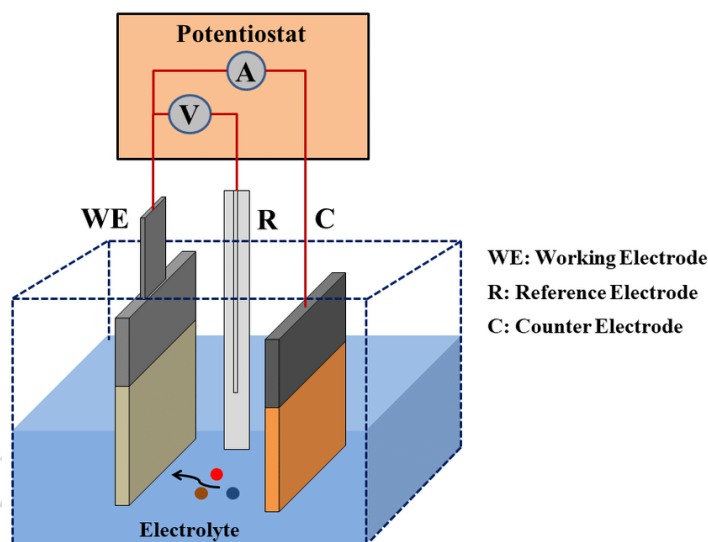
วัสดุผสม →  ← กระดาษคาร์บอน

รูปที่ 2.25 ขั้วไฟฟ้าที่ประดิษฐ์ผ่านการอัดรีด

- การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าแบบการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition)

กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่มีการฝังตัวอย่างที่ต้องการสังเคราะห์ลงบนวัสดุรองรับที่จุ่มในสารละลายของตัวอย่างที่ต้องการให้เกิดการพอกพูนบนขั้วไฟฟ้าหรือวัสดุรองรับ โดยวัสดุรองรับต้องมีสมบัตินำไฟฟ้าจากอิเล็กโทรไลต์ที่มีไอออนของสารตัวอย่างโดยใช้กระแสไฟฟ้าในการสังเคราะห์หรือขึ้นขั้วไฟฟ้า ซึ่งภายในระบบจะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ชนิด ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์

(Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) ขั้วไฟฟ้าแพตทินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode, CE) และขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) โดยแสดงดังรูปที่ 2. 26



รูปที่ 2. 26 การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าแบบฝั่งตัวทางเคมีไฟฟ้า

ข้อดีของการขึ้นขั้วไฟฟ้าโดยวิธี คือ จะได้ขั้วไฟฟ้าที่สามารถควบคุมความหนาหรือน้ำหนักที่แน่นอนได้ นอกจากนั้นยังได้ขั้วไฟฟ้าที่ไม่มีสิ่งปนเปื้อนอื่น ซึ่งระหว่างมีการให้กระแสไฟฟ้าเข้าไปในระบบ จะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของไอออนที่แต่ละขั้วโดยที่ขั้วลบไอออนที่ทำหน้าที่เป็นสารออกซิไดซ์จะเคลื่อนที่มาเกิดปฏิกิริยารีดักชันเป็นสารตัวอย่างที่ต้องการศึกษามาเกาะอยู่ที่บริเวณขั้วแคโทด [50] จากนั้นนำขั้วไฟฟ้าที่ขึ้นขั้วได้ไปล้างให้ปราศจากไอออนและทำให้แห้ง

## 2.9 เทคนิคการวิเคราะห์สำหรับกลไกการกักเก็บพลังงาน (Characterization techniques for energy storage mechanisms)

สำหรับการวิเคราะห์ด้วยทางเคมีไฟฟ้านี้โดยทั่วไปแล้วจะใช้การต่อขั้วไฟฟ้าแบบ 3 ขั้ว (Three-electrode method) ซึ่งระบบจะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าต่าง ๆ ดังนี้

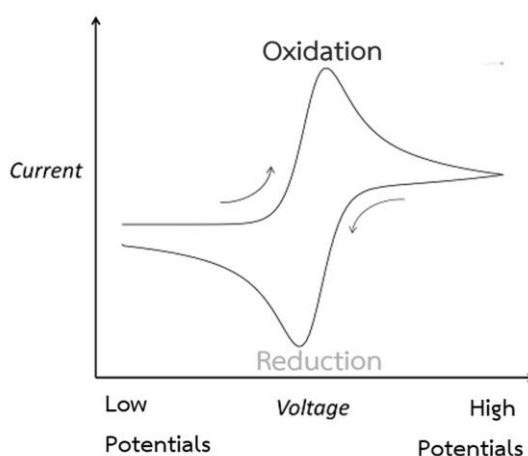
1. ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) ขั้วไฟฟ้าทำงานมีหน้าที่ให้ความต่างศักย์หรือกระแสไฟฟ้าเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ผลจากการเกิดปฏิกิริยาขั้วไฟฟ้าทำงานจะทำหน้าที่ส่งความต่างศักย์หรือกระแสไฟฟ้าไปยังตัวตรวจวัดและตัวแปลงสัญญาณต่อไป เพื่อให้ได้สัญญาณทางไฟฟ้า

2. ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode, CE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่รับค่ากระแสไฟฟ้าจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงส่งผ่านสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วไฟฟ้าทำงาน ทำให้วงจรเคมีไฟฟ้าสมบูรณ์และเกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าในระบบ ทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีเพื่อให้สารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์เกิดปฏิกิริยาเคมีโดยขั้วไฟฟ้าช่วยที่ดีในขณะที่เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างจะต้องไม่มีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ เกิดขึ้น

3. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) เป็นขั้วไฟฟ้ามีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ตลอดการทดลอง เพื่อที่ใช้ในการอ้างอิงและเปรียบเทียบค่าของปฏิกิริยาที่ต้องการวัด

### 2.9.1 ไชคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry technique, CV)

การวิเคราะห์วิธีนี้ เป็นวิธีวิเคราะห์ที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เพื่อที่จะวิเคราะห์ลักษณะเบื้องต้นของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า โดยเกี่ยวข้องกับการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ควบคุมได้ จากวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอกแก่ขั้วไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาอันตรกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า วิธีการวัด ต้องมีการป้อนค่าศักย์ไฟฟ้าที่ต้องการศึกษาเข้าไป และให้เครื่องวิเคราะห์ผลโดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับกระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้ แสดงดังรูปที่ 2.27 พารามิเตอร์ที่สำคัญใน CV คือ ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุดและกระแสสูงสุดของสัญญาณแบบแคโทดิกและแอนโนดิก การปฏิกิริยาที่สารออกซิแดนท์รับอิเล็กตรอนหรือเกิดปฏิกิริยารีดักชัน มีอัตราเร็วเท่ากับสารรีดิวซ์ให้อิเล็กตรอน หรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเรียกปฏิกิริยาแบบนี้ว่า เป็นปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าแบบผันกลับได้ (Electrochemically reversible)



รูปที่ 2.27 ไซคลิกโวลแทมโมแกรม

พื้นที่ภายในกราฟเส้นโค้ง CV สามารถนำไปประมาณค่าความจุจำเพาะเคมีไฟฟ้า ได้ดังสมการ 2.9 โดยข้อดีเทคนิคนี้สามารถบอกได้ถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาบอกได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้อยู่ในรูปถูกออกซิไดซ์ (Oxidized) หรือถูกรีดิวซ์ (Reduced) สมการใช้คำนวณค่าการเก็บประจุ

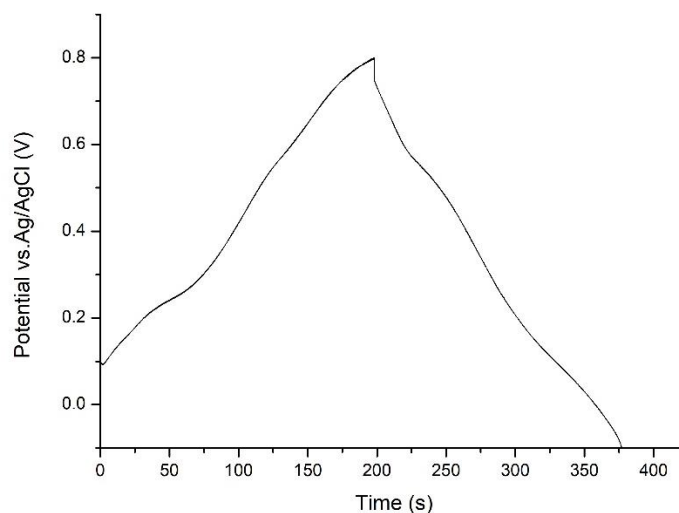
$$C_{sp} = \frac{\int Idt}{Um_{el}} \quad (2.9)$$

เมื่อ  $\int Idt$  คือ พื้นที่รอบเส้นโค้งเฉลี่ยของกราฟ CV,  $m$  คือ มวลของตัวอย่างภายในขั้วไฟฟ้า มีหน่วย g,  $U$  คือ อัตราการสแกน

### 2.9.2 การประจุที่กระแสคงที่ (Galvanostatic charge-discharge cycling, GCD)

ในการตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค GCD เป็นการตรวจการอัดและคายประจุ (charge /discharge) คือการให้กระแสคงที่ (Constant current :  $I$ ) กับขั้วไฟฟ้า แล้ววัดการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ (Potential :  $V$ ) ที่เปลี่ยนไปจากการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ขั้วไฟฟ้าเมื่อเวลาผ่านไป ดังรูปที่ 2.28 ซึ่งเทคนิคนี้ใช้วัดความต่างศักย์เวลาอัดและคายประจุเทียบกับ

เวลา นำกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับเวลาและนำค่าระยะเวลาที่ได้ไปคำนวณหาค่าการเก็บประจุ (Capacitance) แสดงดังสมการ 2.10



รูปที่ 2.28 กราฟ GCD แสดงการอัดและคายประจุ

สมการใช้คำนวณค่าการเก็บประจุ

$$C_{sp} = \frac{I\Delta t}{\Delta V} \quad (2.10)$$

เมื่อ  $I$  คือ ความหนาแน่นกระแสในการคายประจุ มีหน่วย  $A/g$ ,  $\Delta t$  คือ เวลาในการคายประจุ มีหน่วย วินาที และ  $\Delta V$  คือ ค่าความต่างศักย์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

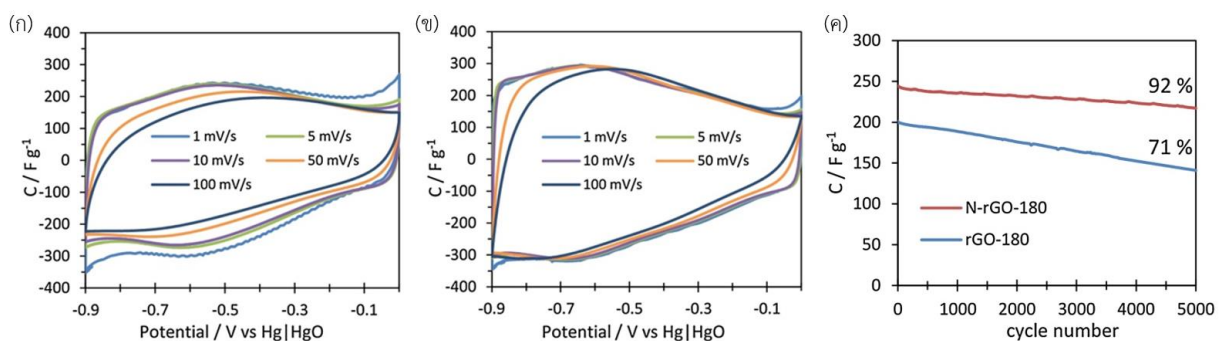
CHULALONGKORN UNIVERSITY

## 2.10 การพัฒนาขั้วไฟฟ้าวัสดุแกรฟีนของตัวเก็บประจุยิ่งยวด

ถึงแม้ว่าแกรฟีนจะมีคุณสมบัติของการนำไฟฟ้าที่สูงเมื่อเทียบกับวัสดุคาร์บอนชนิดอื่น ๆ แต่แกรฟีนยังมีข้อจำกัดในตัว นั่นก็คือ การมีกลไกการจัดเก็บประจุแบบสองชั้น หรือแบบ EDLC ดังนั้นแนวทางการพัฒนาทำให้วัสดุกราฟีนมีการนำไฟฟ้าแบบซูโดคาปาซิเตอร์ ทำให้ในงานวิจัยหลายๆ งานจึงมุ่งเน้นศึกษาไปที่การพัฒนาให้วัสดุแกรฟีนให้มีกลไกการเก็บประจุแบบและซูโดคาปาซิเตอร์ ซึ่งการพัฒนาประสิทธิภาพการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าแกรฟีนทำได้หลายวิธี ดังนี้

- การเจืออะตอมต่างชนิดบนแผ่นวัสดุแกรฟีน

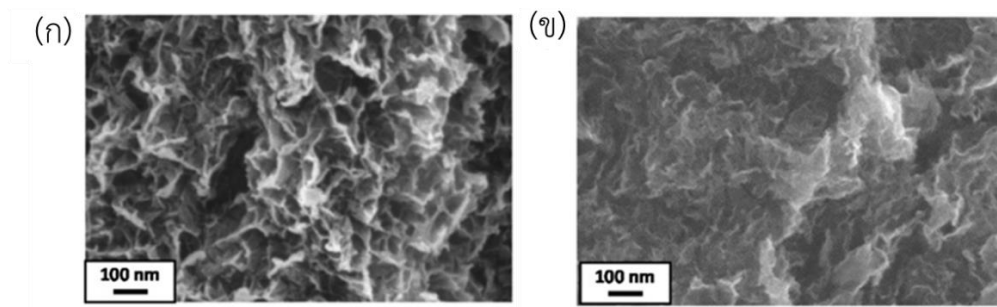
การเจือ (Doping) อะตอมต่างชนิด (Heteroatom) ลงไปแทนที่พวกคาร์บอนอะตอมเป็นหนึ่ง ในแนวคิดการพัฒนาในการเพิ่มการส่งผ่านอิเล็กตรอนภายในระบบให้มากขึ้น ซึ่งจากการศึกษา งานวิจัยก่อนหน้าพบว่า การเจือด้วยไนโตรเจนอะตอมลงไปในโครงสร้างแกรฟีน พบว่ามีประสิทธิภาพที่สูง ที่สุดเมื่อเทียบอะตอมชนิดอื่น ๆ ในงานวิจัยของ [51] ที่ได้ทำการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของ ขั้วไฟฟ้ารีดิวซ์แกรฟีนที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจน (N-rGO) โดยใช้อะมิโทรล (Amitrole) เป็นสารเจือ (Doping agent) โดยทำการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) จากการ ทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้า N-rGO สามารถช่วยเพิ่มสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ทำให้สมบัติการเก็บประจุไฟฟ้า จำเพาะเพิ่มขึ้นและสามารถช่วยเพิ่มค่าการเก็บประจุจำเพาะเพิ่มขึ้น 42 เปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบกับ ตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจน แสดงดังรูปที่ 2.29 (ก) และ (ข) ยิ่งไปกว่านั้นพบว่าขั้วไฟฟ้ามี ประสิทธิภาพร้อยละ 92 เมื่อผ่านการใช้งาน 5000 รอบ แสดงดังรูปที่ 2.29 (ค)



รูปที่ 2.29 (ก) กราฟ CV ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และ (ข) กราฟ CV ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ เจือไนโตรเจน (ค) กราฟแสดงประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าระหว่างรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน

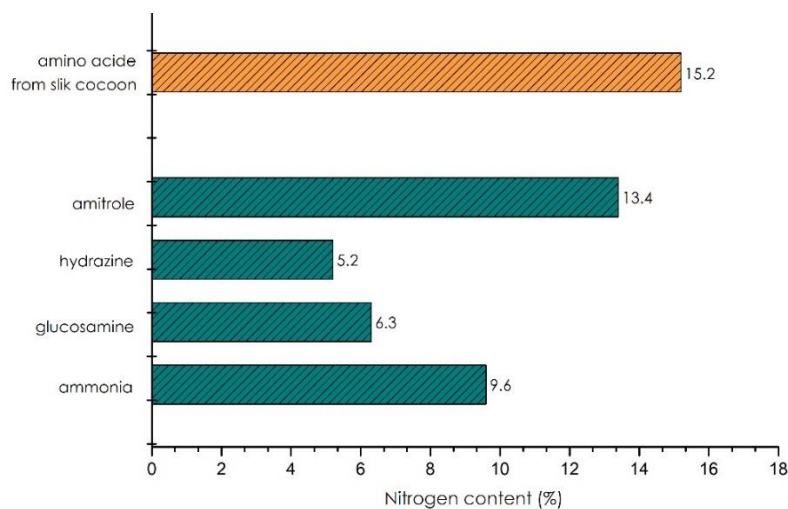
การเจือไนโตรเจนบนแผ่นแกรฟีนนอกจากจะเพิ่มประสิทธิภาพของการเก็บประจุแล้ว ยัง สามารถช่วยในการปรับปรุงผิวของวัสดุขั้วไฟฟ้าให้มีพื้นผิวสัมผัสที่เรียบเนียนมากกว่ากรณีไม่เจือด้วย ไนโตรเจน ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.30 จากภาพ SEM แสดงให้เห็นถึงความเรียบเนียนและระยะห่าง ระหว่างชั้นที่ชัดเจนการตัวอย่างรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์





**รูปที่ 2.30** (ก) ภาพ SEM ของรีติวร์แกรฟีนออกไซด์ และ (ข) ภาพ SEM ของรีติวร์แกรฟีนออกไซด์ เจือไนโตรเจน

นอกจากใช้อะมิโทรลเป็นแหล่งของอะตอมไนโตรเจน ยังมีการใช้สารเคมีตัวอื่น ได้แก่ แอมโมเนีย (ammonia) [52], สารออร์แกนิกประเภทเอไมด์ (Organic amines), ยูเรีย (Urea) และไฮดราซีนไฮเดรต (Hydrazine hydrate) เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามการใช้แหล่งไนโตรเจนจากสารเคมีเหล่านี้มีข้อเสียบางประการที่เกี่ยวข้องกับปริมาณไนโตรเจน ราคาต้นทุน มลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมและความเป็นพิษ ทำให้มีหลายงานวิจัยได้ทำการศึกษาการเจือไนโตรเจนผ่านสารเจือที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เช่น กรดอะมิโน [10] และรังไหม[53, 54] เป็นต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเจือไนโตรเจนจากรังไหมพบว่าสามารถให้ปริมาณของไนโตรเจนอะตอมในระบบที่สูง (สูงถึงร้อยละ 15) เมื่อเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ได้กล่าวไป แสดงดังรูปที่ 2.31 ที่แสดงการเปรียบเทียบปริมาณร้อยละของไนโตรเจนอะตอมในวัสดุแกรฟีนผ่านการเจือไนโตรเจนจากแหล่งของอะตอมไนโตรเจนต่างชนิดกัน โดยปริมาณของไนโตรเจนบนวัสดุสามารถช่วยปรับปรุงความสามารถในการเปียกผิวของวัสดุแกรฟีนเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะสำหรับการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับไอออนและปฏิกิริยารีดอกซ์สำหรับการเก็บประจุแบบซูโดคาปาซิเตอร์ของขั้วไฟฟ้าวัสดุแกรฟีนให้มากขึ้น ส่งผลทำให้มีค่าการเก็บประจุที่สูงขึ้น

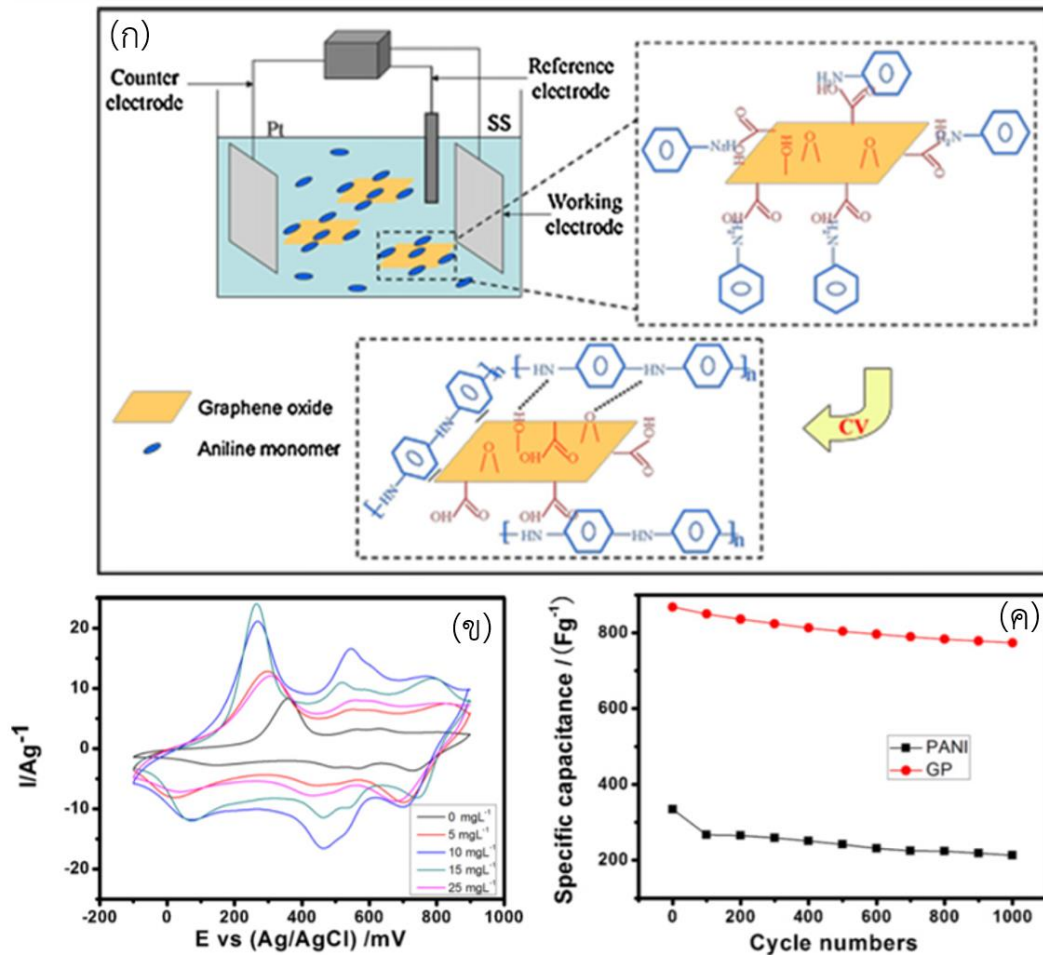


**รูปที่ 2.31** กราฟแสดงปริมาณร้อยละของไนโตรเจนอะตอมในวัสดุแกรฟีนผ่านการเจือไนโตรเจนจากแหล่งของอะตอมไนโตรเจนต่างชนิดกัน

- เพิ่มการถ่ายเทอิเล็กตรอนผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์

การพัฒนาวัสดุชีวไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถเพิ่มการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากปฏิกิริยารีดอกซ์ให้เกิดขึ้นภายในวัสดุชีวไฟฟ้าแกรฟีนด้วยการทำคอมโพสิตร่วมกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้า ซึ่งพอลิเมอร์นำไฟฟ้าจะแสดงพฤติกรรมทางไฟฟ้าคล้ายกับสารกึ่งตัวนำ กล่าวคือสามารถนำไฟฟ้าเมื่อผ่านการโด๊ปโดยอาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์หรือปฏิกิริยาการเติมโปรตอน (protonation) และเป็นฉนวนเมื่อผ่านการดีโด๊ป โดยสภาพตัวนำและฉนวนไฟฟ้าของพอลิเมอร์สามารถผันกลับได้ ในแง่ของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า พอลิอะนิลีน (polyaniline) เป็น พอลิเมอร์ที่น่าสนใจเนื่องจากเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ให้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูง ในขณะที่เดียวกันยังมีความเสถียรในสภาวะต่าง ๆ ทนการกัดกร่อน สังเคราะห์ได้ง่าย และราคาถูก จากข้อดีที่ได้กล่าวไปทำให้พอลิอะนิลีนถูกใช้เป็นชีวไฟฟ้าคอมโพสิตของแกรฟีน/พอลิอะนิลีน ดังตัวอย่างงานวิจัยของ Zhang และคณะ [54] ได้ทำการศึกษาการทำคอมโพสิตร่วมกันระหว่างวัสดุแกรฟีนและพอลิอะนิลีน (GO/PANI, GP) ผ่านกระบวนการขึ้นชั้นแบบฝังตัว (Electrodeposition) โดยสังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านกระบวนการสังเคราะห์โดยเคมีไฟฟ้า (Electropolymerization) บนวัสดุรองรับ แผ่นโลหะ (stainless steel) ผ่านการปฏิกิริยาระหว่างสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์และมอนอเมอร์อะนิลีน แสดงแผนภาพการทำวิจัยดังแสดงรูปที่ 2.32 (ก) ปัจจัยที่ทำการศึกษาคือ ผลของความเข้มข้นแกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ได้แก่ 0, 5, 10, 15 และ 25 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ที่ส่งผลต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของชีวไฟฟ้าที่สังเคราะห์ได้ โดยจากการ

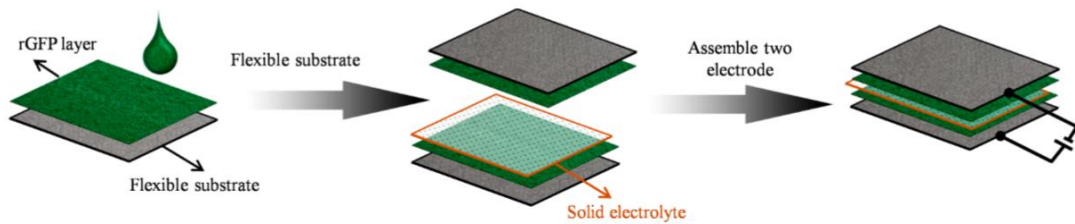
ทดลองพบว่าการทำคอมโพสิตร่วมกันของวัสดุแกรฟีนและพอลิอะนิลีนให้ผลทางประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าที่ยอดเยี่ยม ผลเนื่องจากการทำงานร่วมกันระหว่างสองวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้า



รูปที่ 2.32 (ก) แผนภาพประกอบการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิต GO/PANI (ข) กราฟ CV ของ GP ที่ระดับความเข้มข้น GO ต่างกัน และ (ค) กราฟแสดงประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า PANI และ GP [54]

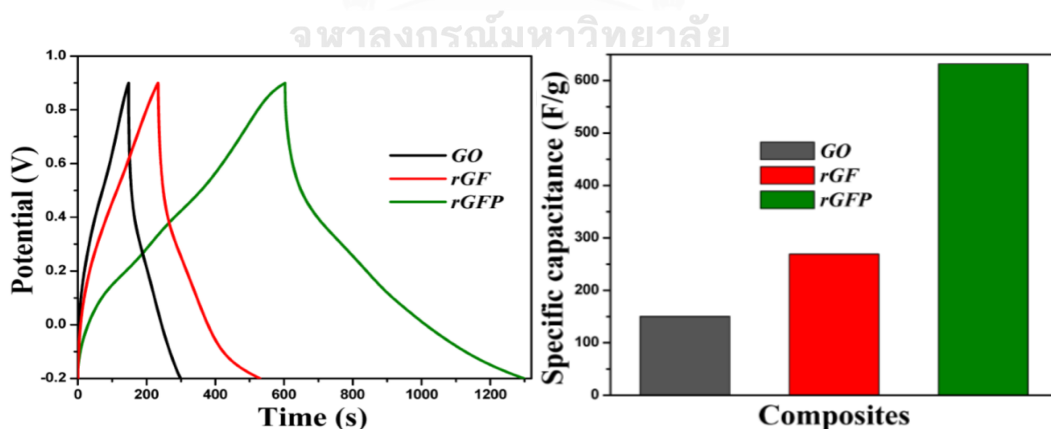
ในช่วงอัตราการสแกน (Scan rate) เดียวกันพบว่า GP มีค่าการเก็บประจุที่สูงกว่า PANI เป็นอย่างมาก ซึ่งสูงถึง 1136.4 ฟารัดต่อกรัม ที่อัตราการสแกน  $1 \text{ mV s}^{-1}$  ในขณะที่ขั้วไฟฟ้า PANI มีค่าการเก็บประจุอยู่ที่ 484.5 ฟารัดต่อกรัม และเมื่อพิจารณาจากรูปที่ 2.32 (ข) พบว่าที่ระดับความเข้มข้น GO ที่แตกต่างกันค่าการเก็บประจุที่ได้ก็มีค่าที่แตกต่างกัน โดยที่ระดับความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรมีประสิทธิภาพในการกักเก็บประจุที่สูงที่สุด จากค่าการเก็บประจุจะเห็นได้ว่าเมื่อนำ GO

และ PANi มาทำคอมโพสิต ทำให้วัสดุทั้งสองเสริมฤทธิ์ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเก็บประจุของ  
 ชั่วไฟฟ้า นอกจากนี้โครงสร้างของ PANi มีความเป็นเส้นเล็ก ๆ และปริมาณที่เยอะทำให้เป็นการช่วย  
 ในการแทรกซึมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ง่ายและเพิ่มพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาในการเก็บประจุได้  
 สูงขึ้น นอกจากนั้นยังรวมถึงความชอบน้ำ (Hydrophilicity) ของ GO ทำให้ง่ายต่อการที่สัมผัสกับ  
 ประจุไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จากเหตุผลที่ได้กล่าวไปจึงทำให้การทดลองนี้ได้ค่าการเก็บ  
 ประจุจำเพาะที่สูง และเมื่อพิจารณากราฟประสิทธิภาพของชั่วไฟฟ้าระหว่าง GP และ PANi พบว่า  
 GP แสดงเสถียรภาพในการทำงานที่ดีกว่า PANi อยู่ที่ร้อยละ 89 เมื่อผ่านการใช้งาน 1000 รอบ  
 นอกจากนั้นแล้วเมื่อเร็ว ๆ นี้ ได้มีการศึกษาแนวทางการเพิ่มปฏิกิริยารีดอกซ์ให้เกิดขึ้นภายในวัสดุ  
 ชั่วไฟฟ้าแกรฟีนให้มากขึ้น โดยนำเอาโลหะออกไซด์มาคอมโพสิตร่วมกับ GO และ PANi เพื่อเพิ่ม  
 ประสิทธิภาพให้กับชั่วไฟฟ้าวัสดุแกรฟีนผ่านการเพิ่มปฏิกิริยารีดอกซ์ให้กับชั่วไฟฟ้า จากบททวน  
 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้องพบว่าการใช้โลหะออกไซด์ร่วมกับแกรฟีนในการขึ้นชั่วไฟฟ้า สามารถเพิ่ม  
 ประสิทธิภาพในการเก็บประจุได้ดี มีความเสถียรต่อรอบการใช้งานที่สูง ซึ่งในบรรดาโลหะออกไซด์  
 เฟอร์ริกออกไซด์ ( $Fe_2O_3$ ) เป็นหนึ่งในโลหะออกไซด์ที่ได้รับความสนใจจากนักวิจัยเป็นอย่างมากใน  
 การนำมาประยุกต์ทางด้านวัสดุชั่วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด เนื่องจากข้อดีที่สำคัญ ได้แก่  
 ประการแรกคือ สารประกอบของเหล็กมีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า ( $Fe^0$ ,  $Fe^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$ ) ส่งผลทำ  
 ให้มีปฏิกิริยารีดอกซ์ที่หลากหลาย ได้แก่  $Fe^0/Fe^{2+}$ ,  $Fe^0/Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  ในขณะเดียวกันก็ส่งผลให้  
 สารประกอบเหล็กให้ค่าการกักเก็บประจุที่สูง ซึ่งเหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุ  
 ประกอบร่วมเพื่อเพิ่มปฏิกิริยารีดอกซ์หรือรูปแบบการกักเก็บประจุแบบซูโดคาปาซิเตอร์ให้กับ  
 ชั่วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวด นอกจากนั้นยังมีผลเนื่องมาจากคุณสมบัติทางกายภาพและสมบัติทาง  
 เคมีที่มีลักษณะเฉพาะที่เอื้อต่อการนำประยุกต์ใช้ในงานที่หลากหลาย ได้แก่ การแลกเปลี่ยนไอออน  
 (ion exchange) การเร่งปฏิกิริยา (catalysis) การดูดซับทางโมเลกุล (molecular adsorption)  
 และการกักเก็บพลังงาน (energy storage) เป็นต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการประยุกต์ใช้เป็นวัสดุ  
 ชั่วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด [5] ดังตัวอย่างงานวิจัยของ Mondal และคณะ [5] ได้ทำการศึกษา  
 ชั่วไฟฟ้าวัสดุคอมโพสิต rGO/ $Fe_3O_4$ /PANi ผ่านกระบวนการสังเคราะห์การขึ้นชั่วไฟฟ้าแสดงดังรูปที่



รูปที่ 2.33 แผนผังแสดงการขึ้นขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตสามองค์ประกอบงานวิจัยของ Mondal และคณะ [5]

จากการทดลองพบว่าขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตสามองค์ประกอบสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของการกักเก็บประจุได้เพิ่มขึ้น โดยพิจารณาจากกราฟ GCD (รูปที่ 2.34) พบว่าขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตสามองค์ประกอบให้ระยะเวลาในการคายประจุที่นานที่สุดเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าสององค์ประกอบและองค์ประกอบเดียว และเมื่อนำค่าการคายประจุที่ได้ไปคำนวณค่ากักเก็บประจุ พบว่าขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตสามองค์ประกอบ rGFP ให้ค่าการกักเก็บประจุสูงถึง 631.7 ฟารัดต่อกรัม ส่วนขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตสององค์ประกอบ rGF และขั้วไฟฟ้า GO ให้ค่าการกักเก็บประจุ 136.9 และ 269.2 ฟารัดต่อกรัมตามลำดับ ภายใต้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่ 1 แอมแปร์ต่อกรัม แสดงดังรูปที่ 2.34 (ข) ซึ่งจากผลการทดลองแสดงให้เห็นถึงการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ผ่านการร่วมเข้าด้วยกันของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า วัสดุแกรฟีนและโลหะออกไซด์



รูปที่ 2.34 (ก) กราฟ GCD ของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI ที่ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า 1 แอมแปร์ต่อกรัม และ(ข) กราฟแสดงขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต PANi/MnO<sub>2</sub>/Graphene [5]

### บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 1) แกรไฟต์ (Graphite) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสวีตเซอร์แลนด์
- 2) กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl) 37 % เกรดวิเคราะห์ บริษัท RCL Labscan ประเทศไทย
- 3) กรดไนตริก (Nitric acid, HNO<sub>3</sub>) 90 % เกรดวิเคราะห์ บริษัท RCL Labscan ประเทศไทย
- 4) แมงกานีสซัลเฟตมอนอไฮเดรต (Manganese sulfate monohydrate, MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Univar ประเทศออสเตรเลีย
- 5) โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (potassium permanganate, KMnO<sub>4</sub>) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Ajax Finechem ประเทศออสเตรเลีย
- 6) กระจกคาร์บอน เกรดวิเคราะห์ ประเทศมาเลเซีย
- 7) โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Fisher Scientific ประเทศเยอรมัน
- 8) อะนิลีนมอนอเมอร์ (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Ajax Finechem ประเทศออสเตรเลีย
- 9) เอทานอล (Ethanol) เกรดการค้า บริษัท RCL Labscan ประเทศไทย
- 10) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Chem-supply ประเทศออสเตรเลีย
- 11) น้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI water) เกรดวิเคราะห์ บริษัท RCL Labscan ประเทศไทย
- 12) กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 98 % เกรดวิเคราะห์ บริษัท RCL Labscan ประเทศไทย
- 13) โพลีโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต (Poly (sodium 4-styrenesulfonate)) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Aldrich Chemistry ประเทศเบลเยียม
- 14) เหล็ก
- 15) PSS

### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 1) ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 50 และ 100 มิลลิลิตร
- 2) ขวดก้นกลม (Round bottom flask) ขนาด 100 มิลลิลิตร
- 3) ขวดปรับปริมาตร (Volumetric flask) ขนาด 100, 250, 500 และ 1000 มิลลิลิตร
- 4) หลอดหยด (Dropper)
- 5) ช้อนตักสาร (Spatula)
- 6) แท่งแก้วคนสาร (Stirring rod)
- 7) ปิเปต (Pipette) ขนาด 1,10 และ 25 มิลลิลิตร
- 8) หลอดเซนตริฟิวก์ (Centrifuge tube) ขนาด 50 มิลลิลิตร
- 9) เครื่องชั่งดิจิทัล (Digital balance) ทศนิยมสี่ตำแหน่ง รุ่น PA214 ยี่ห้อ OHAUS
- 10) ประเทศสหรัฐอเมริกาเครื่องกวนสารแบบให้ความร้อน (Hot plate stirrer) รุ่น C-MAG HS7 ยี่ห้อ IKA ประเทศเยอรมัน
- 11) เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuged machine) รุ่น 2420 ยี่ห้อ KUBOTA ประเทศญี่ปุ่น
- 12) เครื่องทำแห้งภายใต้ความเย็นและสุญญากาศ (Freeze Dryer)
- 13) ตู้อบความร้อน (Oven) รุ่น RD56 ยี่ห้อ Binder ประเทศเยอรมัน
- 14) ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump) รุ่น RT-3 ยี่ห้อ Refcenter ประเทศไต้หวัน
- 15) ตู้ดูดควัน (Fume hood) ยี่ห้อ Intel Inter Marketing ประเทศไทย
- 16) เครื่องฟูเรียร์แทรนสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) รุ่น Nicolet 6700 ยี่ห้อ Thermo ประเทศเยอรมัน
- 17) เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray differctometer, XRD) รุ่น D8 Advance ยี่ห้อ Bruker ประเทศอังกฤษ
- 18) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) รุ่น JSM-6610LV ยี่ห้อ JEOL ประเทศญี่ปุ่น
- 19) เครื่อง Elemental analyzer รุ่น Perkin Elmer 2400 series II ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 20) เครื่องโพเทนชิโอสแตทกัลวานอสแตท (Potentiostat/Galvanostat) รุ่น PGSTAT-30 ยี่ห้อ Metrohm Autolab ประเทศสวิสเซอร์แลนด์

### 3.3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยประกอบด้วยการทำงาน 3 ขั้นตอนหลัก ซึ่งมีรายละเอียดแต่ละขั้นตอนดังนี้

- ส่วนที่ 1 เตรียมการสกัดเซรีซินจากรังไหม

การเตรียมสกัดเซรีซินจากรังไหมผ่านการสกัดด้วยด่าง (โซเดียมคาร์บอเนต) ภายใต้ความร้อนที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมงครึ่ง

- ส่วนที่ 2 สังเคราะห์ไนโตรเจนเจือบนพื้นผิวของแกรฟีนออกไซด์

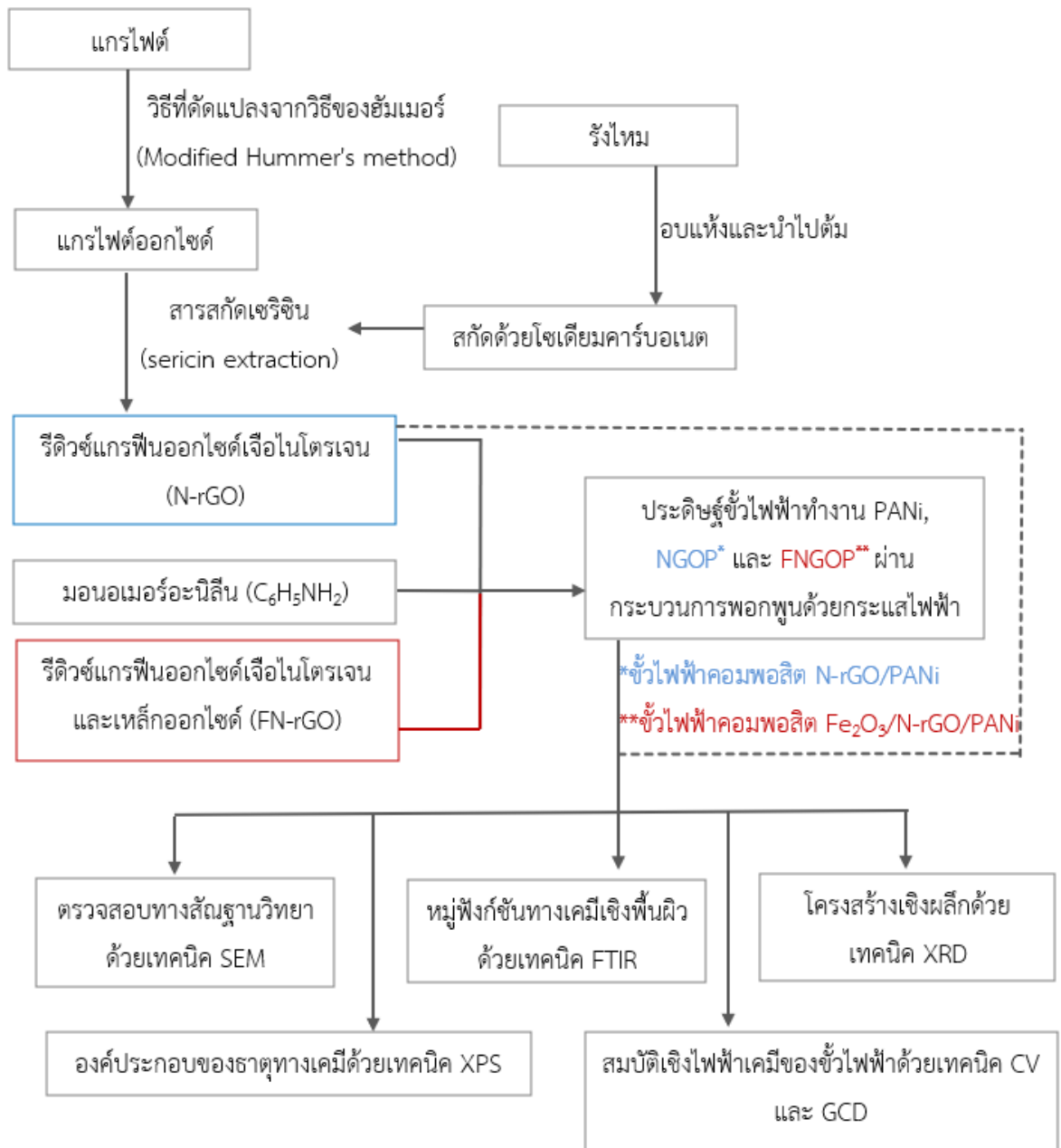
การสังเคราะห์สารประกอบไนโตรเจนด้วยสารสกัดเซรีซินจากรังไหมบนพื้นผิวของแกรฟีน ทำการศึกษาตัวแปรความเข้มข้นของแกรฟีนออกไซด์ (FGO) ที่เข้มข้นสารแขวนลอย GO ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ได้แก่ 0.5 ,1 และ 2 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร และอิทธิพลของระยะเวลาที่ใช้ในการรีฟลักซ์ (time reflux reaction) ที่ 3 และ 6 ชั่วโมงที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุแกรฟีนเจือไนโตรเจน

- ส่วนที่ 3 ประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าทำงาน PANi, NGOP และ FNGOP

การเตรียมขั้วไฟฟ้า PANi, ขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต N-rGO/PANi (NGOP) และขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต  $Fe_3O_4/N-rGO/PANi$  (MNGOP) ผ่านการขึ้นขั้วโดยการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า ภายใต้การศึกษาตัวแปร ได้แก่ จำนวนรอบการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าสำหรับ PANi (10, 15, 20, 25 และ 30 รอบ) ปริมาณ N-rGO ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ได้แก่ 0.05, 0.1, 0.2 และ 0.3 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรและอัตราส่วนระหว่าง N-rGO:  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  สำหรับสังเคราะห์ FNGOP ได้แก่ 1:1, 1:5, 1:10 และ 1:15 ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าบนวัสดุฐานกระดาษคาร์บอน

โดยตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จะถูกตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา หมู่ฟังก์ชันทางเคมีเชิงพื้นผิว โครงสร้างเชิงผลึกและองค์ประกอบของธาตุทางเคมีโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) ฟูเรียร์อินฟราเรด (FTIR) การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าที่ประดิษฐ์ขึ้น 2 วิธี คือ โวลแทมเมตรี (CV) และการประจุที่กระแสคงที่ (GCD) ดังนั้นการดำเนินงานวิจัยข้างต้นแบบย่อแสดงดังรูปที่ 3.1





รูปที่ 3.1 แผนงานวิจัยการเตรียมขั้วไฟฟ้าเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรไฟต์ออกไซด์/  
พอลิอะนิลีน

### 3.3.1 การเตรียมการสกัดเซรีซินจากรังไหม

#### - การเตรียมวัตถุดิบ

นำรังไหมมาทำความสะอาด ตัดให้มีขนาดประมาณ 1 ตารางเซนติเมตร นำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำรังไหมที่ได้เก็บ แสดงดังรูปที่ 3.2 ในภาชนะที่มิดชิดไว้สำหรับการทดลองต่อไป



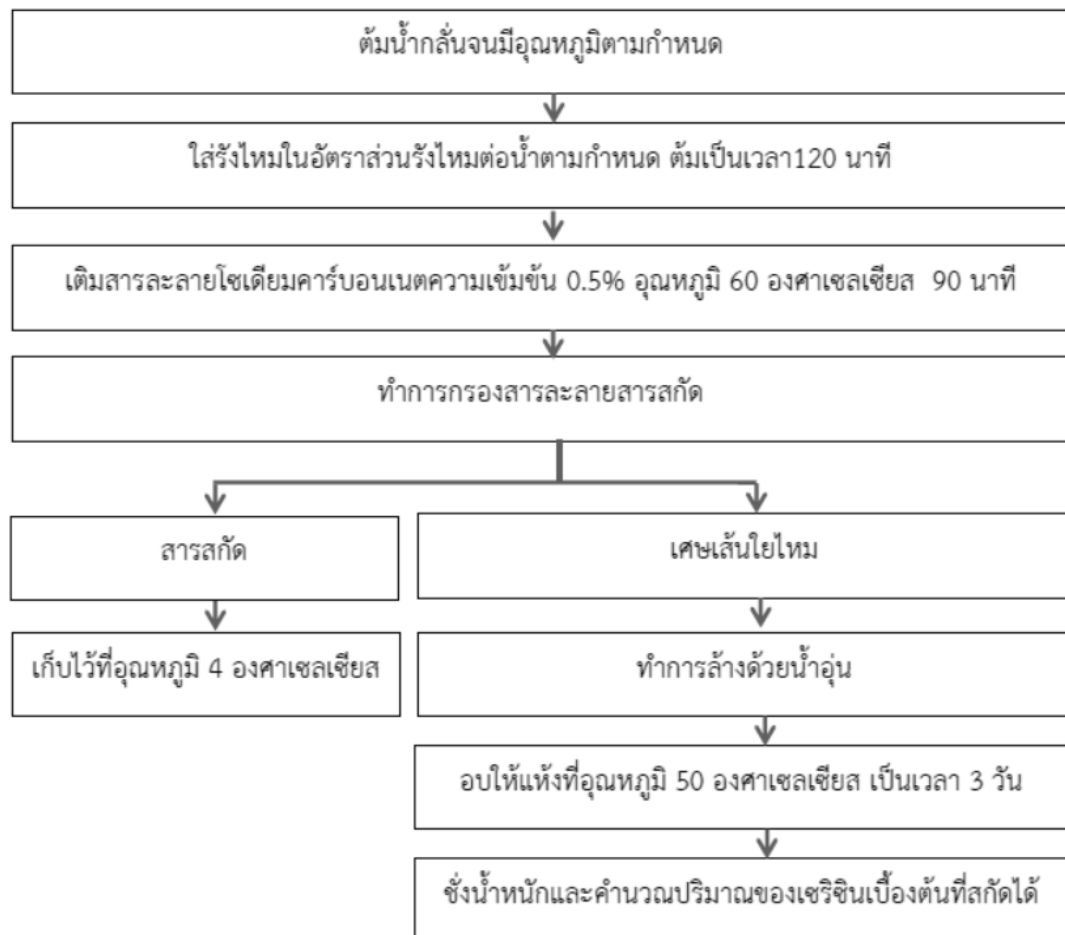
รูปที่ 3.2 รังไหมที่ผ่านการตัด

#### - การสกัดเซรีซินจากรังไหม

นำรังไหมที่เตรียมได้ไปต้มในน้ำกลั่นเดือด ด้วยอัตราส่วน 1 กรัมต่อน้ำ 25 มิลลิลิตร เป็นเวลา 120 นาที เติมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้น 0.5% ให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที จากนั้นทำการกรองสารสกัดออกมาและเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เพื่อใช้ในการทดลองต่อไปโดยได้ลักษณะของสารเซราซินที่สกัดได้ดังรูปที่ 3.3 ส่วนเศษไหมที่ได้จากการกรอง นำไปทำการล้างด้วยน้ำอุ่น 4-5 ครั้ง แล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 วัน ซึ่งน้ำหนักแห้งของเศษไหมหลังการอบก่อนและหลังการสกัดด้วยน้ำ นำน้ำหนักที่ได้คำนวณน้ำหนักที่หายไปหลังการสกัดและรายงานเป็นร้อยละของน้ำหนักเส้นไหมดิบที่หายไปหลังการสกัด โดยคำนวณจาก 
$$\left[ \frac{\text{น้ำหนักแห้งเส้นไหมดิบก่อนการสกัด} - \text{น้ำหนักแห้งหลังการสกัด}}{\text{น้ำหนักแห้งเส้นไหมดิบก่อนการสกัด}} \right] \times 100$$
 ซึ่งขั้นตอนการสกัดแสดงดังแผนภาพในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.3 สารสกัดเซรีซินที่ได้จากรังไหม

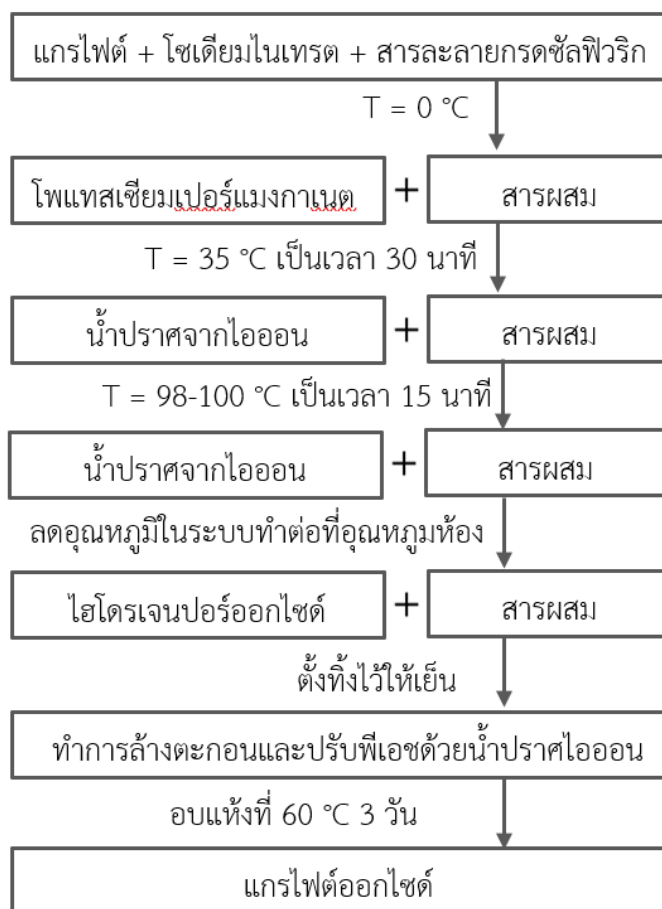


รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการสกัดเซรีซินออกจากรังไหมหรือการลอกกาวไหม

### 3.3.2 สังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์และสังเคราะห์รีดิวซ์ไนโตรเจนเจือบนพื้นผิวของแกรไฟต์ออกไซด์

#### - การสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ (Graphite oxide)

การสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์จากแกรไฟต์ผ่านการสังเคราะห์จากวิธีที่ดัดแปลงจากวิธีของฮัมเมอร์ (Modified Hummer's method) ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน เริ่มจากการผสมผงแกรไฟต์ 9.0 กรัม กับโซเดียมไนเตรต 4.5 กรัม ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 98 เปอร์เซ็นต์ 207 มิลลิลิตร หลังจากนั้นทำการกวนภายใต้อุณหภูมิของสาร 0 องศาเซลเซียส ที่มีภาชนะใส่น้ำแข็งรองรับอยู่ด้านล่างของบีกเกอร์ใส่สารผสม เมื่อสารผสมถูกกวนเป็นเนื้อเดียวกันแล้วจึงทำการเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 27 กรัม อย่างช้า ๆ ซึ่งขั้นตอนนี้ต้องทำอย่างระมัดระวังไม่ให้อุณหภูมิของระบบไม่เกิน 20 องศาเซลเซียส เอาอ่างน้ำแข็งออกและทำการกวนทิ้งไว้ 30 นาที ภายใต้อุณหภูมิของระบบ 35 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นจึงทำการเติมน้ำ 414 มิลลิลิตร ในขั้นตอนนี้จะเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนจนมีอุณหภูมิ 98-100 องศาเซลเซียส ควบคุมอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นทำให้เย็นตัวลงโดยใช้อ่างน้ำแข็งเป็นเวลา 10 นาที ทำการเติมน้ำ 1260 มิลลิลิตรและ 30% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 9 มิลลิลิตรลงไป กวนต่อเนื่องพร้อมทั้งทิ้งสารให้เย็นในอุณหภูมิห้อง ในขั้นสุดท้ายของผสมจะถูกนำมาปรับสภาพพีเอชให้เป็นกลาง ทำการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนโดยวิธีการปั่นเหวี่ยงและนำตะกอนที่ได้ใส่ภาชนะ แล้วนำสารไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 วันหรือจนกว่าจะแห้ง ทำยสุดท้ายจะได้แกรไฟต์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นสีน้ำตาลเข้ม วิธีการสังเคราะห์แกรไฟต์แสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แผนผังการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์จากแกรไฟต์

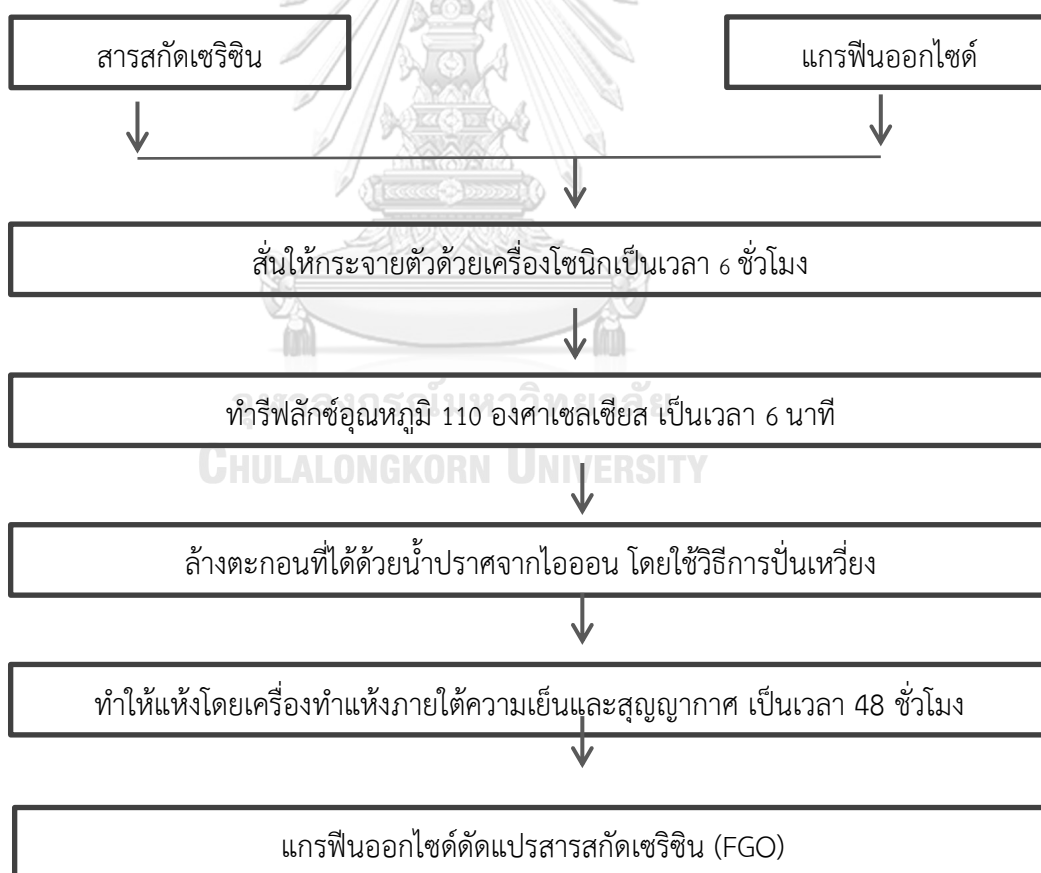
- การสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซริซิน (Functional graphene oxide, FGO) การสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซริซิน หรือ ฟังก์ชันอลแกรไฟต์ออกไซด์ผ่านกระบวนการทางเคมีด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยเริ่มจากการผสมแกรไฟต์ออกไซด์ที่ผ่านการสังเคราะห์จากวิธีที่ดัดแปลงจากวิธีของฮัมเมอร์ (Modified Hummer's method) และสารสกัดเซริซิน ในความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 0.5, 1 และ 2 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร สันของแข็งให้กระจายตัวด้วยเครื่องโซนิก เป็นเวลา 3 และ 6 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำสารตัวอย่างทำการรีฟลักซ์ที่ 110 องศาเซลเซียส ที่เวลาแตกต่างกัน ( 3 และ 6 ชั่วโมง) ทำการล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออน จนกระทั่งมีค่าพีเอชเป็นกลาง โดยใช้วิธีการปั่นเหวี่ยง สุดท้ายนำไปทำให้แห้งโดยเครื่องทำแห้งภายใต้ความเย็นและสุญญากาศ (Freeze Dryer) เป็นเวลา 48 ชั่วโมง โดยตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้แทนด้วยสัญลักษณ์แสดงดัง

ตารางที่ 3.1 วิธีการสังเคราะห์แกรไฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจนจากแกรไฟต์ออกไซด์แสดงดังรูปที่

3.6

ตารางที่ 3.1 สัญลักษณ์ย่อของสารสังเคราะห์ไนโตรเจนฟังก์ชันนอลแกรไฟีนออกไซด์ (FGO)

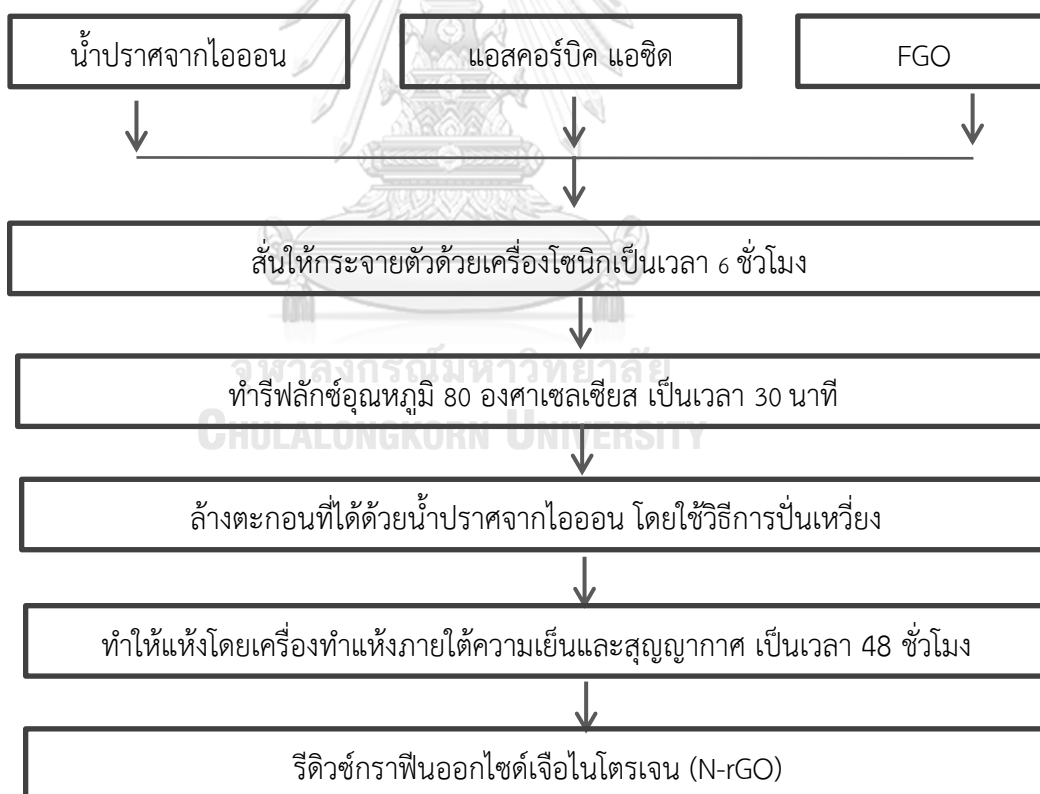
สัญลักษณ์ย่อ	อัตราส่วนแกรไฟต์ออกไซด์ : สารสกัดเชริชิน	ระยะเวลารีฟลักซ์
FGO1-3HR	0.5 mg/ml	3 ชั่วโมง
FGO1-6HR	0.5 mg/ml	6 ชั่วโมง
FGO2-3HR	1 mg/ml	3 ชั่วโมง
FGO2-6HR	1 mg/ml	6 ชั่วโมง
FGO3-3HR	2 mg/ml	3 ชั่วโมง
FGO3-6HR	2 mg/ml	6 ชั่วโมง



รูปที่ 3.6 ขั้นตอนการสังเคราะห์แกรไฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเชริชิน

- การสังเคราะห์รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน (N-dope reduced graphene oxide, N-rGO)

การสังเคราะห์รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจนด้วยปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้กรดแอสคอร์บิกเป็นตัวรีดิวซ์ ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 3.7 เริ่มจากการผสมผงแกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจนจากขั้นตอนข้างต้นกับกรดแอสคอร์บิก แอซิด อัตราส่วนต่อมวล 1:1 ในน้ำปราศจากไอออนความเข้มข้น 1 มิลลิกรัม/มิลลิลิตร หลังจากนั้นนำไปสั่นเป็นเวลา 30 นาที นำสารดีสเพอร์สตัวอย่างที่ได้ทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที โดยจะสังเกตเห็นได้ว่าตัวอย่างที่ได้มีลักษณะเป็นสีดำและเกิดการตกตะกอน ทำการล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออนเพื่อกำจัดกรดแอสคอร์บิกและจากนั้นไปทำการแยกตะกอนที่ได้โดยใช้เครื่องปั่นเหวี่ยง นำไปทำให้แห้งโดยเครื่องทำแห้งภายใต้ความเย็นและสุญญากาศ (Freeze Dryer) เป็นเวลา 48 ชั่วโมง



รูปที่ 3.7 ขั้นตอนการสังเคราะห์รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน

### 3.3.3 การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าทำงานสำหรับตรวจสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของแกรฟีนออกไซด์ตัดแปรสารสกัดเซริซินและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน

การเตรียมขั้วไฟฟ้าเพื่อใช้ในการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมี ในงานวิจัยนี้ใช้การขึ้นขั้วไฟฟ้าผ่านเทคนิคการอัดรีดตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ลงบนกระดาษคาร์บอนเป็นแผ่นรองรับ เริ่มจากการผสม (mixing) จะนำวัสดุตั้งต้น ได้แก่ ผงอนุภาคของวัสดุที่จะใช้ทำขั้วไฟฟ้า (active materials) ผงวัสดุที่นำไฟฟ้า (conductive additives) และตัวยึด (binder) ซึ่งทำหน้าที่ยึดผงอนุภาคให้ติดกัน โดยในงานวิจัยนี้ใช้อัตราส่วนระหว่างรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน ผงคาร์บอน และสารยึดพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน คือ 85%, 10% และ 5% ตามลำดับ หลังจากนั้นนำวัสดุผสมที่ได้ไปฉาบ (coating) บาง ๆ บนตัวรับกระแสในขั้นนี้ คือ กระดาษคาร์บอน ให้มีความหนาที่สม่ำเสมอ นำขั้วไฟฟ้าที่ขึ้นได้ไปอบแห้ง (drying) ในเตาอบสูญญากาศ โดยใช้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งลักษณะขั้วไฟฟ้าที่ขึ้นได้แสดงดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 ขั้วไฟฟ้าที่ประดิษฐ์เพื่อใช้ในการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมี

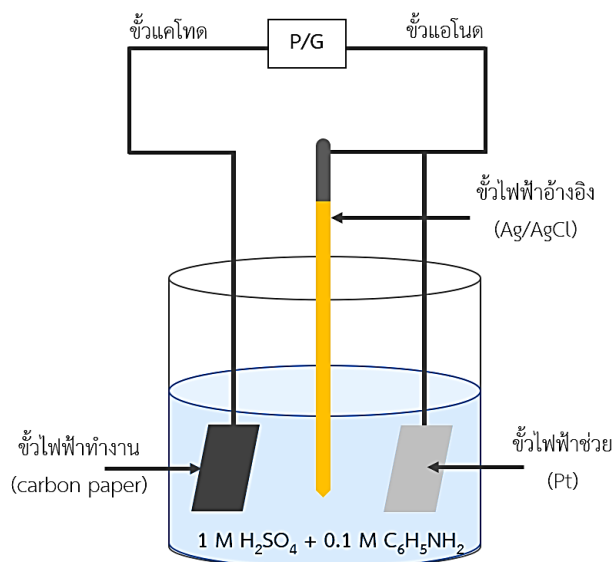
### 3.3.4 การพอกพูนขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีน ขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตของไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีน และขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตของเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีน

- การศึกษาภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการขึ้นขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนด้วยกระบวนการพอกพูนทางเคมีไฟฟ้า

การขึ้นขั้วผ่านเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีผ่านระบบพอกพูนด้วยเคมีไฟฟ้าประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว แสดงดังรูปที่ 3.9 ขั้วไฟฟ้าที่ต้องการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนบนวัสดุรองรับกระดาษคาร์บอนขนาด 2x1 ตารางเซนติเมตร (ขั้วไฟฟ้าทำงาน) ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง) และขั้วไฟฟ้าแพทตินัม (ขั้วไฟฟ้าช่วย) โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งหมดในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 โมลาร์ ที่มีสารละลายมอนอเมอร์อะนิลีนความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ หลังจากนั้นให้ศักย์ไฟฟ้ากับระบบในช่วง -1 ถึง 1 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที โดยทำการศึกษาตัวแปร



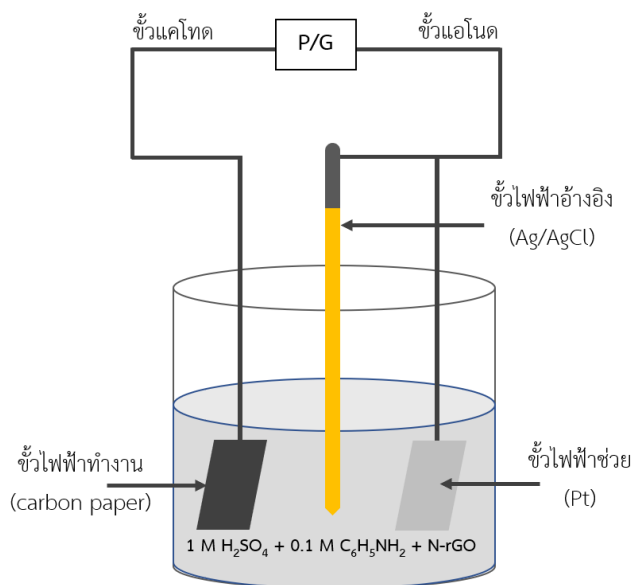
ของจำนวนรอบที่ให้ศักย์ไฟฟ้ากับระบบ ได้แก่ 10, 15, 20, 25 และ 30 รอบ เพื่อหาจำนวนรอบที่เหมาะสมสำหรับการทดลองในการสังเคราะห์ขั้นต่อไป



รูปที่ 3.9 การต่อระบบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนโดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้า

- การศึกษาภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการขึ้นขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตของไนโตรเจนเจอร์ดิทซ์แกรฟีนออกไซด์และพอลิอะนิลีน (NGOP) ด้วยกระบวนการพอกพูนทางเคมีไฟฟ้า

ในขั้นตอนการขึ้นขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตของไนโตรเจนเจอร์ดิทซ์แกรฟีนออกไซด์และพอลิอะนิลีน จะเลือกสภาวะที่เหมาะสมจากขั้นตอนการขึ้นขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนที่ได้กล่าวไปข้างต้น นำมาทำการศึกษาหาปริมาณของไนโตรเจนเจอร์ดิทซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ได้แก่ 0.05, 0.1, 0.2 และ 0.3 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ในสารละลายกรดซัลฟิวริก เข้มข้น 1 โมลาร์ ที่มีสารละลายมอนอเมอร์อะนิลีนความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ หลังจากนั้นให้ศักย์ไฟฟ้ากับระบบในช่วง -1 ถึง 1 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที แสดงดังรูปที่ 3.10 หลังจากนั้นเลือกภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทดลองในขั้นตอนต่อไป



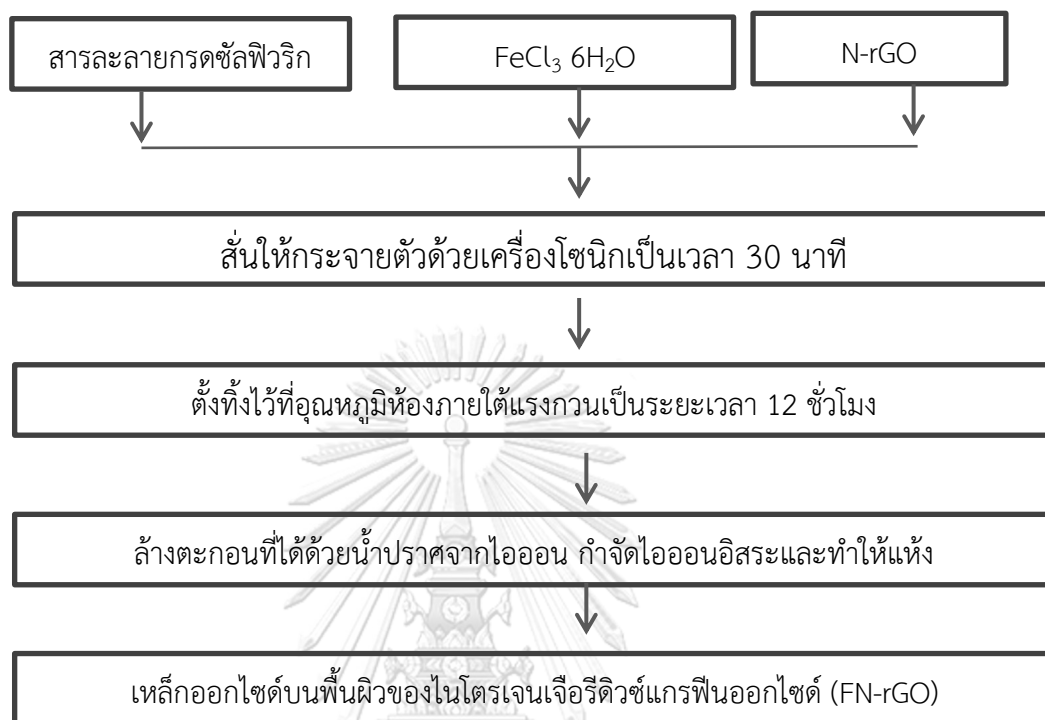
**รูปที่ 3.10** การต่อระบบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเตรียมคอมพอสิตของไนโตรเจนเจอร์ริตวซ์แกรฟีนออกไซด์ และพอลิอะนิลีนโดยวิธีการพอกพูนด้วยไฟฟ้า

- การศึกษาภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการขึ้นขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตของเหล็กออกไซด์ ไนโตรเจนเจอร์ริตวซ์แกรฟีนออกไซด์และพอลิอะนิลีน ด้วยกระบวนการพอกพูนทางเคมีไฟฟ้า

ในขั้นตอนการขึ้นขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตของเหล็กออกไซด์ ไนโตรเจนเจอร์ริตวซ์แกรฟีนออกไซด์ และพอลิอะนิลีน เริ่มจากการสังเคราะห์เหล็กออกไซด์บนพื้นผิวของไนโตรเจนเจอร์ริตวซ์แกรฟีนออกไซด์ และทำการขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตของเหล็กออกไซด์ ไนโตรเจนเจอร์ริตวซ์แกรฟีนออกไซด์ และพอลิอะนิลีน (FN-GOP) โดยมีรายละเอียด ดังนี้ การเตรียมสังเคราะห์เหล็กออกไซด์บนพื้นผิวของไนโตรเจนเจอร์ริตวซ์แกรฟีนออกไซด์ (FN-rGO) ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์แสดงดัง

รูปที่ 3.11 ในอัตราส่วนระหว่าง N-rGO ต่อ  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ได้แก่ 1:1, 1:5, 1:10 และ 1:15 โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังต่อไปนี้ ซึ่ง N-rGO เข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาณ 10 มิลลิลิตร และ  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนข้างต้น หลังจากนั้นเติมสารละลายกรดซัลฟิวริก 10 มิลลิลิตร นำไปทำการสั่น 30 นาที หลังจากนั้นนำของผสมตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องภายใต้แรงกวนเป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง ทำการปั่นแยกตะกอนของของผสมและตะกอนที่ได้มาทำการกำจัดไอออนอิสระ โดยเยื่อเลือกผ่าน (Dialysis

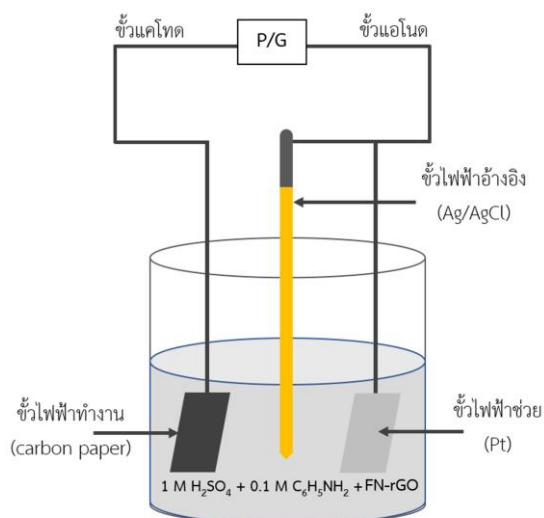
membrane) สูดทำยนำตะกอนที่ได้มาอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ทำให้ได้ซึ่งตัวอย่าง FN-rGO ที่ใช้ทำการสังเคราะห์ส่วนถัดไป



รูปที่ 3.11 ขั้นตอนการสังเคราะห์ FN-rGO

การขึ้นขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตของเหล็กออกไซด์ ไนโตรเจนเจือร็ดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และพอลิอะนิลีน (FNGOP) นำตัวอย่าง FN-rGO มาชั่ง 0.05 มิลลิกรัม ในสารละลายสารละลายกรดซัลฟิวริก เข้มข้น 1 โมลาร์ 100 มิลลิลิตรที่มีสารละลายมอนอเมอร์อะนิลีนความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ หลังจากนั้นให้ศักย์ไฟฟ้ากับระบบในช่วง -1 ถึง 1 โวลต์ ด้วยอัตราการสแกน 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที แสดงดังรูปที่

3.12



รูปที่ 3.12 การต่อระบบขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า FNGOP

### 3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารสังเคราะห์

#### 3.4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของแกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจนจากแกรไฟต์ออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน

ทำการทดสอบตัวอย่างสารสกัดเซริซินจากรังไหมและการสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจนจากแกรไฟต์ออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน ซึ่งทำการศึกษาผลของอัตราส่วนแกรไฟต์ออกไซด์ต่อการเจือไนโตรเจนลงบนพื้นผิวของแกรฟีนออกไซด์และผลของระยะเวลาที่ใช้ในการทำรีดิวซ์ ที่มีผลต่อการกระจายตัวของไนโตรเจนหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของแกรฟีนออกไซด์ โดยเทคนิคต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

#### 3.4.2 การวิเคราะห์ผลผลิตที่สกัดได้โดยน้ำหนักรังไหม

วิเคราะห์ผลผลิตที่สกัดได้โดยน้ำหนักรังไหม โดยชั่งน้ำหนักรังไหมแห้งของเส้นไหมดิบที่ผ่านการทำความสะอาดและการอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 48 ชั่วโมง ก่อนและหลังการสกัด นำน้ำหนักรังไหมที่ได้คำนวณน้ำหนักรังไหมที่หายไปหลังการสกัดเซริซิน และรายงานเป็นร้อยละของน้ำหนักรังไหมดิบที่หายไปหลังการสกัด โดยคำนวณตามสมการ 3.1 ดังนี้

$$\frac{(\text{น้ำหนักรังไหมดิบก่อนการสกัด} - \text{น้ำหนักรังไหมดิบหลังการสกัด})}{\text{น้ำหนักรังไหมดิบก่อนการสกัด}} \times 10 \quad (3.1)$$

### 3.4.3 การศึกษาโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมี

- การวิเคราะห์การจัดเรียงตัวของผลึกด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD)

เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับวิเคราะห์โครงสร้างสาร ระบุขนาดผลึกและทิศทางการจัดเรียงตัว ลักษณะความกว้างของพีคและขนาดของอนุภาค โดยอาศัยหลักการของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบบนพื้นผิวของตัวอย่างที่มุมต่าง ๆ กัน ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบน รังสีเอกซ์ แสดงดังรูปที่ 3.13 ซึ่งในการทดสอบใช้ช่วงของ 2-Theta คือ มุม 5 ถึง 60 องศา และใช้อัตราการวิเคราะห์ 2 องศาต่อนาที



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 3.13 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รุ่น D8 Advance ยี่ห้อ Bruker

- การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)

เป็นเทคนิคการวิเคราะห์สารในเชิงคุณภาพ เพื่อยืนยันสูตรโครงสร้างหรือหมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่างด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ แสดงดังรูปที่ 3.14 โดยการพิจารณาเปรียบเทียบกับอินฟราเรดสเปกตรัมของสารตัวอย่างกับสารประกอบมาตรฐาน โดยนำสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้บดผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ในอัตราส่วน 1:99 หลังจากนั้นนำไปอัด

ลงแม่พิมพ์ผ่านการใช้แรงอัด 10000 psi จากนั้นนำแผ่นที่ได้ทำการวิเคราะห์ต่อไป ในส่วนของ  
 ขั้วไฟฟ้าที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ PANi, NGOP และ FNGOP โหมดเออาร์ในการตรวจวิเคราะห์แทน



รูปที่ 3.14 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ รุ่น Nicolet 6700 ยี่ห้อ Thermo

- การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ  
 ส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ร่วมกับเทคนิคการวัดการกระจาย  
 พลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS/EDX)

การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ผ่านกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน  
 แบบส่องกราด แสดงดังรูปที่ 3.15 ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า และ 10,000 เท่า ตัวอย่างที่จะทำการ  
 วิเคราะห์ต้องทำการอบไล่ความชื้นที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำผง  
 ตัวอย่างที่จะใช้วิเคราะห์ติดลงบนแท่งวางตัวอย่างอะลูมิเนียม (stub) ซึ่งมีการติดเทปกาวสองหน้า  
 แล้วทำการฉาบด้วยไอทองคำผ่านเครื่อง sputter-coater แล้วถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์  
 อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะได้ภาพที่มีลักษณะเป็น 3 มิติและหลังจากนั้นใช้กล้องจุลทรรศน์ SEM  
 ร่วมกับเทคนิค EDS/EDX (SEM-EDS/EDX) ก็จะทำให้สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบและการมีอยู่  
 ของธาตุนบนตัวอย่างได้



รูปที่ 3.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิวอิมิชชั่นและอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุ รุ่น JSM-7610F ยี่ห้อ Jeol

- การวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบธาตุด้วยเครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ (Elemental analyzer)

ใช้วิเคราะห์ปริมาณธาตุ C H N และ S ในตัวอย่างสารอินทรีย์ทุกชนิดในระดับปริมาณที่เกินกว่า 0.4 % ขึ้นไป การวิเคราะห์ดังกล่าวนี้ เป็นเทคนิคที่มีความน่าเชื่อถือในการประเมินความบริสุทธิ์ และองค์ประกอบทางเคมีของสารประกอบต่าง ๆ และสามารถนำไปใช้กับตัวอย่างต่าง ๆ ได้หลากหลายประเภท ซึ่งสามารถดำเนินการได้ในเครื่องมือเฉพาะทางที่เรียกว่า เครื่องวิเคราะห์ธาตุ แสดงดังรูปที่ 3.16 ผ่านกระบวนการเผาไหม้ตัวอย่างเพื่อให้ได้ซึ่งแก๊สที่มีองค์ประกอบของธาตุ C, H, N และ S ที่มีลักษณะเป็นแบบเดียวกัน โดยผลิตภัณฑ์จากการเผาไหม้เหล่านี้ (เช่น  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  และอื่น ๆ) จะได้รับการตรวจวัดโดยใช้เทคนิคโครมาโตกราฟีแก๊ส จากนั้นจะมีการกำหนดอัตราส่วนขององค์ประกอบในตัวอย่างดั้งเดิม โดยสามารถกำหนด C, H, N และ S ทั้งหมดพร้อมกันได้



รูปที่ 3.16 เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ รุ่น FLASH 2000 CHNS/O Analyzers ยี่ห้อ Thermo

- การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและเลขออกซิเดชันด้วยเทคนิค (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

ในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและเลขออกซิเดชันของเหล็กออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XPS ซึ่งเป็นการศึกษาการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมในช่วงพลังงานใกล้เคียงหรือสูงกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม ซึ่งเทคนิควิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในหลายแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมีและสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น แสดงเครื่องมือ ดังรูปที่ 3.17





รูปที่ 3.17 เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ XPS รุ่น AXIS Ultra DLD ยี่ห้อ Kratos Analytical

#### 3.4.4 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าที่ประดิษฐ์ขึ้น

ในการศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้าเคมี (Electrochemical) หรือการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox Reaction) ซึ่งปฏิกิริยาเกี่ยวกับการรับส่งอิเล็กตรอนของตัวอย่างที่เราขึ้นขั้วไฟฟ้าได้ ในงานวิจัยนี้เลือกใช้ 2 เทคนิคในการศึกษา คือ โวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry technique, CV) และ การประจุที่กระแสคงที่ (Galvanostatic charge-discharge cycling, GCD) ใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตทกัลวานอสแตท (Potentiostat/Galvanostat) ในการทดสอบและใช้อิเล็กโทรดหรือขั้วไฟฟ้า 3 ชนิดในการตรวจวัด คือ ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) ขั้วไฟฟ้าแพลตินัม (Pt) เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode, CE) และขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ประดิษฐ์ขึ้น โดยใช้สารละลายกรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) ความเข้มข้น 2 โมลาร์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) โดยกราฟการทดสอบที่ได้จะเรียกว่า โวลแทมโมแกรม แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสและค่าศักย์ไฟฟ้า โดยสภาวะที่ใช้ในการทดสอบ CV และ GCD ของเครื่องโพเทนชิโอสแตทกัลวานอสแตท โดยสภาวะที่ใช้วัดสมบัติทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทั้งหมด แสดงดังตารางที่ 3.2 และตารางที่ 3.3 ตามลำดับ

**ตารางที่ 3.2** สภาวะของเครื่องโพเทนชิโอสแตทท์กลาวานอสแตทท์ที่ใช้ในการทดสอบโวลแทมเมตรี

ขั้วไฟฟ้าทำงาน FGO	
Start potential (V)	0
First vertex potential (V)	0
Second vertex potential (V)	0.6
Scan rate (mV/s)	10, 20, 40, 60, 80, 100
ขั้วไฟฟ้าทำงาน N-rGO	
Start potential (V)	0
First vertex potential (V)	0
Second vertex potential (V)	0.8
Scan rate (mV/s)	10, 20, 40, 60, 80, 100
ขั้วไฟฟ้าทำงาน PANi	
Start potential (V)	-0.2
First vertex potential (V)	-0.2
Second vertex potential (V)	0.8
Scan rate (mV/s)	10, 20, 40, 60, 80, 100
ขั้วไฟฟ้าทำงาน N-rGO/PANi	
Start potential (V)	-0.2
First vertex potential (V)	-0.2
Second vertex potential (V)	0.8
Scan rate (mV/s)	10, 20, 40, 60, 80, 100
ขั้วไฟฟ้าทำงาน Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /N-rGO/PANi	
Start potential (V)	-0.2
First vertex potential (V)	-0.2
Second vertex potential (V)	0.8
Scan rate (mV/s)	10, 20, 40, 60, 80, 100

**\*\*หมายเหตุ** FGO = Functional graphene oxide, N-rGO = N-dope reduced graphene oxide

PANi = Polyaniline, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = Iron (III) oxide

**ตารางที่ 3.3** สภาวะของเครื่องโพเทนชิโอสแตทกัลวานอสแตทที่ใช้ในการทดสอบการประจุที่กระแสดังนี้

ขั้วไฟฟ้าทำงาน FGO	
Start potential (V)	0
First vertex potential (V)	0
Second vertex potential (V)	0.6
Current (A/g)	1, 3, 5, 7, 10
ขั้วไฟฟ้าทำงาน N-rGO	
Start potential (V)	0
First vertex potential (V)	0
Second vertex potential (V)	0.8
Current (A/g)	1, 3, 5, 7, 10
ขั้วไฟฟ้าทำงาน PANi	
Start potential (V)	-0.2
First vertex potential (V)	-0.2
Second vertex potential (V)	0.8
Current (A/g)	1, 3, 5, 7, 10
ขั้วไฟฟ้าทำงาน N-rGO/PANi	
Start potential (V)	-0.2
First vertex potential (V)	-0.2
Second vertex potential (V)	0.8
Current (A/g)	1, 3, 5, 7, 10
ขั้วไฟฟ้าทำงาน Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /N-rGO/PANi	
Start potential (V)	-0.2
First vertex potential (V)	-0.2
Second vertex potential (V)	0.8
Current (A/g)	1, 3, 5, 7, 10

**\*\*หมายเหตุ** FGO = Functional graphene oxide, N-rGO = N-dope reduced graphene oxide

PANi = Polyaniline, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = Iron (III) oxide

## บทที่ 4

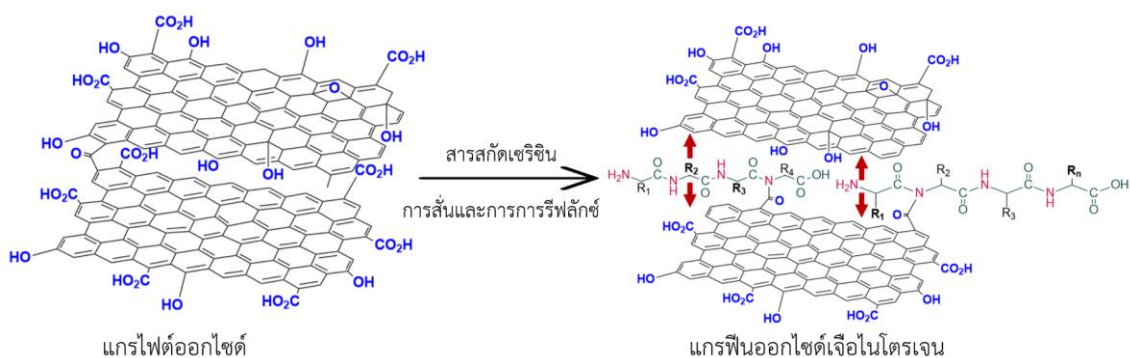
### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเตรียมเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจอร์ริตซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีนคอมพอสิตที่มีผลต่อสมบัติเก็บประจุยิ่งยวดเคมีไฟฟ้า โดยผลการทดลองที่ได้แบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน คือ การเตรียมไนโตรเจนเจอร์ริตซ์แกรฟีนออกไซด์ และการเตรียมเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจอร์ริตซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีนคอมพอสิต

#### 4.1 การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์แกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซริซินและไนโตรเจนเจอร์ริตซ์แกรฟีนออกไซด์

##### 4.1.1 การสังเคราะห์สารแกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซริซิน

ขั้นตอนนี้เป็นการศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซริซิน โดยในการสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซริซิน นั้นใช้สารสกัดเซริซินเป็นแหล่งให้ไนโตรเจน ซึ่งสารสกัดเซริซินจัดเป็นโปรตีนโมเลกุลใหญ่ที่เกิดจากรวมตัวกันของหมู่กรดอะมิโน โดยในขั้นตอนแรกสารสกัดเซริซินถูกดูดซับและแทรกตัวในชั้นของแกรฟีนออกไซด์ในระหว่างทำการกระจายตัวด้วยเทคนิคอัลตราโซนิกดังแสดงในรูปที่ 4.1 ทำการศึกษาอิทธิพลของน้ำหนักแกรฟีนออกไซด์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ได้แก่ 0.5, 1, และ 2 มิลลิกรัมต่อสารสกัดเซริซิน 1 มิลลิลิตร ทำการรีฟลักซ์ที่ระยะเวลาต่าง ๆ ได้แก่ 3 และ 6 ชั่วโมง

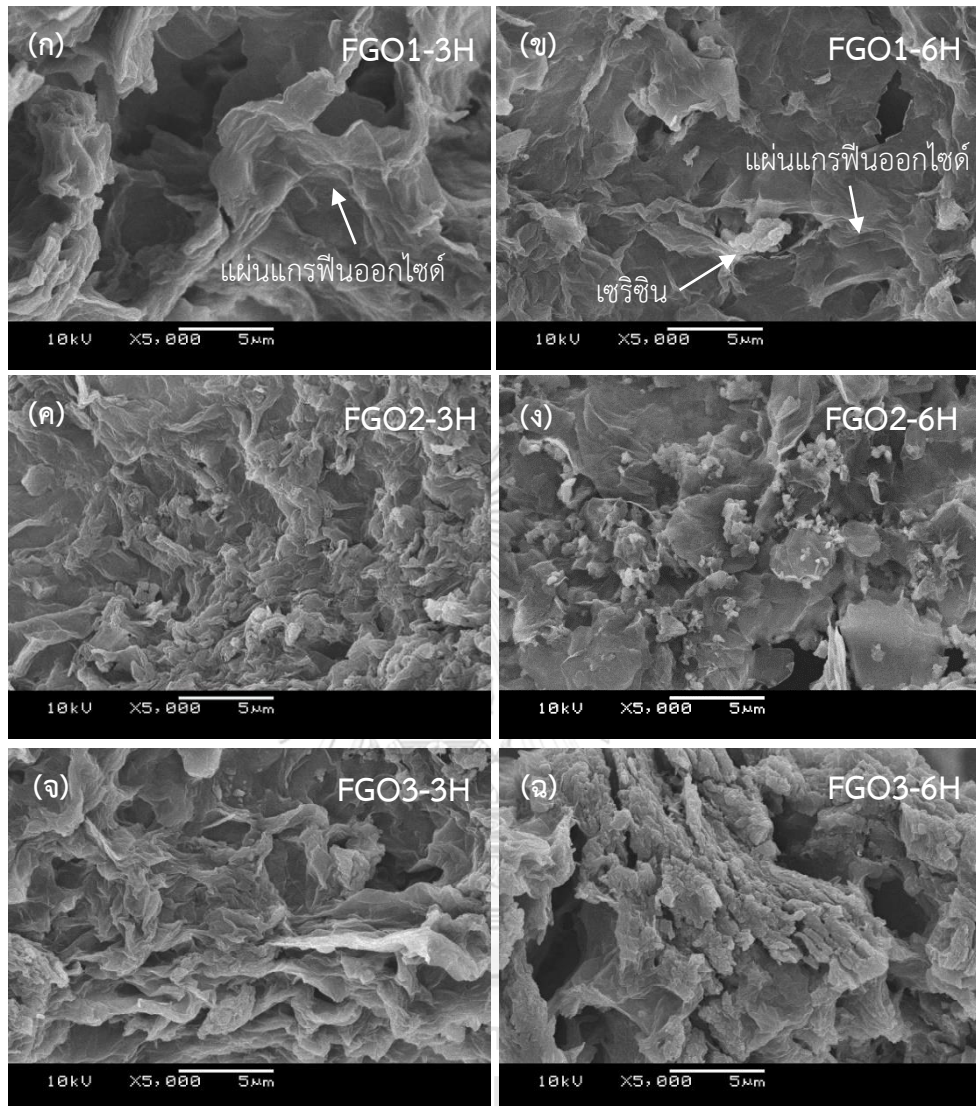


รูปที่ 4.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของการปลูกสารสกัดเซริซินบนโครงสร้างแกรฟีนออกไซด์ผ่านกระบวนการอัลตราโซนิกและการรีฟลักซ์

#### 4.1.1.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแกรไฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซริซิน

จากการทดลองพบว่าเมื่อสังเคราะห์ภายใต้ความเข้มข้นของสารสกัดเซริซินที่แตกต่างกันและระยะเวลาในการรีฟลักซ์ที่ต่างกัน ลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จะแสดงลักษณะที่แตกต่างแสดงดัง

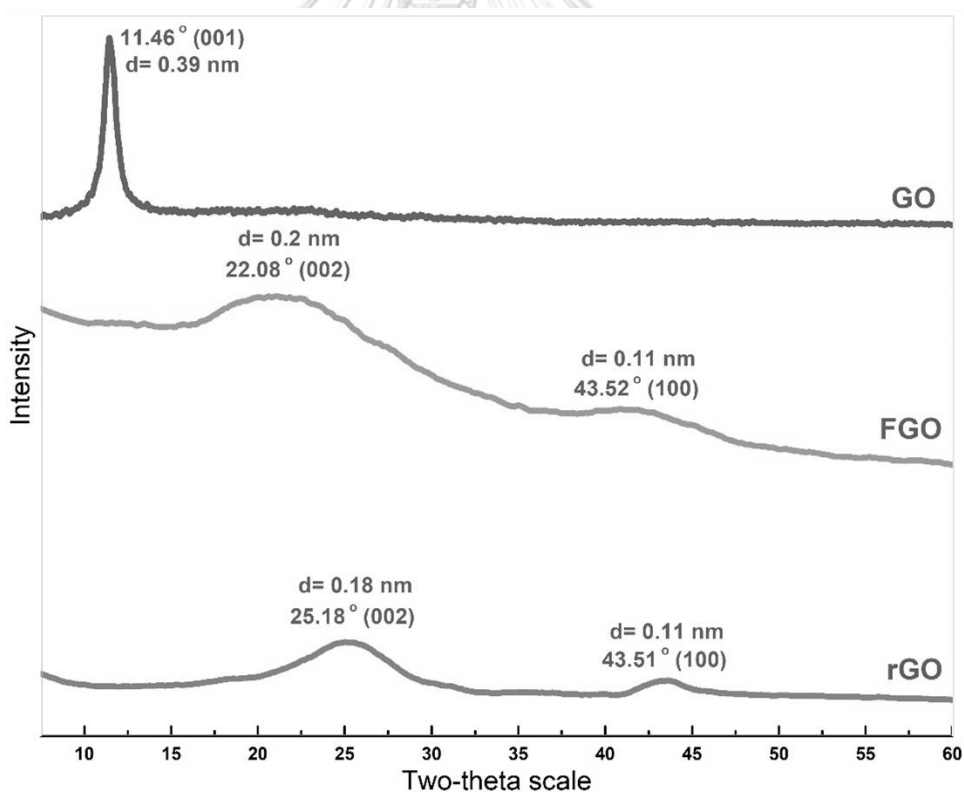
รูปที่ 4.2 โดยแกรไฟีนออกไซด์มีลักษณะเป็นโครงสร้างคล้ายแผ่นซ้อนทับกัน และพบว่ามีคาร์บอนหรือบิดในแต่ละแผ่น ในขณะที่เซริซินมีลักษณะคล้ายอนุภาคทรงกลมถูกปลูกบนผิวรีดิวิตซ์แกรไฟีน จากรูปพบว่าตัวอย่างที่ใช้ระยะเวลารีฟลักซ์ 6 ชั่วโมง แสดงปริมาณการกระจายตัวของเซริซินบนผิวแกรไฟีนออกไซด์ที่สูงกว่าที่ระยะเวลารีฟลักซ์ 3 ชั่วโมง หรือกล่าวคือการเกิดฟังก์ชันของเซริซินบนแผ่นอะตอมคาร์บอนเกิดได้ดีกว่าที่ระยะเวลาการรีฟลักซ์ 3 ชั่วโมง เมื่อศึกษาสัดส่วนของสารสกัดเซริซินต่อแกรไฟีนออกไซด์ในการสังเคราะห์พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นสารสกัดเซริซินจะส่งผลถึงปริมาณสารเซริซินที่เกาะบนพื้นผิวของแผ่นคาร์บอนที่สูงขึ้นตามลำดับ ซึ่งเห็นได้ชัดเจนที่ระดับความเข้มข้น 2 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร พบการรวมเกาะกลุ่มของเซริซินที่มากเกินไปบริเวณผิวของแผ่นแกรไฟีนออกไซด์อย่างชัดเจน



**รูปที่ 4.2** ภาพสัณฐานวิทยาของแกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซริซินที่สัดส่วนการสังเคราะห์ระหว่างแกรฟีนออกไซด์ต่อสารสกัดเซริซิน และอุณหภูมิ ต่าง ๆ (ก) 0.5 mg/ml, 3 ชั่วโมง, (ข) 0.5 mg/ml, 6 ชั่วโมง, (ค) 1 mg/ml, 3 ชั่วโมง, (ง) 1 mg/ml, 6 ชั่วโมง, (จ) 2 mg/ml, 3 ชั่วโมง และ (ฉ) 2 mg/ml, 6 ชั่วโมง

#### 4.1.1.2 ผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกและระนาบผลึกของแกรไฟีนออกไซด์ตัดแปรรสารสกัดเซริซิน

จากการศึกษาลักษณะผลึกของไนโตรเจนฟังก์ชันนอลแกรไฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์หรือ XRD ดังรูปที่ 4.3 พบว่าตัวอย่างที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจน จะเกิดกระบวนการดิวออกซิเจนชั้น (deoxygenation) บางส่วน ทำให้ระนาบ 002 เกิดการเลื่อนและแสดงการเลี้ยวเบนที่พีคที่กว้างตรงตำแหน่ง 2-Theta เท่ากับ 22.08 ซึ่งแสดงถึงระยะห่างระหว่างชั้น (d-spacing) ของระนาบ 002 เท่ากับ 0.20 นาโนเมตร โดยมีระยะห่างระหว่างชั้นที่มากขึ้น มีผลเนื่องจากการเข้าไปแทรกตัวของโครงสร้างของสารสกัดเซริซินระหว่างชั้นของแกรไฟีนออกไซด์ นอกจากนี้กราฟ XRD ที่ได้มีลักษณะที่คล้ายกับกราฟ XRD ของรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์มาตรฐาน (rGO)



รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ GO, FGO และ rGO ด้วยเทคนิค XRD

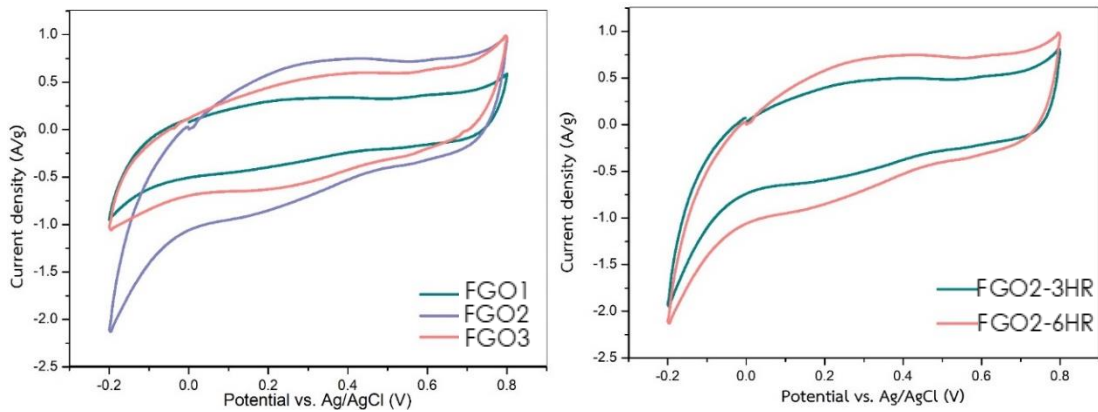
#### 4.1.1.3 ผลสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของแกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเชริซิน

ในขั้นตอนนี้เป็นการศึกษาอัตราส่วนผสมระหว่างแกรฟีนออกไซด์กับสารสกัดเชริซินที่มีผลต่อประสิทธิภาพเชิงเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเก็บประจุยิ่งยวด โดยทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ซึ่งตัวอย่างที่ถูกสังเคราะห์ได้ทำการขึ้นรูปเป็นขั้วไฟฟ้าบนแผ่นรองรับคาร์บอนเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง  $-0.2$  ถึง  $0.8$  ที่ความเร็วในการสแกน  $10$  มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในสารละลายกรดซัลฟิวริก  $2$  โมลาร์ ตัวอย่างที่ภาวะต่าง ๆ ถูกแสดงตามชื่อขั้วไฟฟ้าในตารางที่ 4.1 ผลทดสอบถูกแสดงดังกราฟโวลแทมโมแกรม

รูปที่ 4.4 พบว่าขั้วไฟฟ้า FGO2 แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในการจัดเก็บประจุที่มากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวอย่าง FGO1 และ FGO3 ซึ่งสังเกตได้ชัดเจนจากพื้นที่ใต้กราฟที่เป็นตัวบ่งชี้ให้เห็นถึงปริมาณความจุไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้น โดยมีค่าการเก็บประจุเท่ากับ  $61.37$  ฟารัดต่อกรัม ในขณะที่ FGO3 และ FGO1 แสดงค่าการเก็บประจุ  $43.66$  ฟารัดต่อกรัม และ  $28.70$  ฟารัดต่อกรัม ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบผลของระยะเวลาการทำรีฟลักซ์ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของตัวอย่างที่สังเคราะห์ โดยศึกษาที่  $2$  อุณหภูมิ คือ  $3$  ชั่วโมงและ  $6$  ชั่วโมง โดยทำการเลือกตัวอย่าง FGO2-6HR มาศึกษาผ่านเทคนิคโวลแทมเมตรี ในช่วงศักย์ไฟฟ้า  $-0.2$  ถึง  $+0.8$  โวลต์ดังแสดงใน

รูปที่ 4.4 พบว่าที่ระยะเวลาการทำรีฟลักซ์ที่  $6$  ชั่วโมง มีประสิทธิภาพในการเก็บประจุที่มากกว่าตัวอย่างที่ผ่านการทำรีฟลักซ์  $3$  ชั่วโมง (FGO2-3HR) อย่างเห็นได้ชัด โดยค่าการเก็บประจุของตัวอย่างที่ภาวะการเตรียมต่าง ๆ ถูกแสดงดังตารางที่ 4.1





รูปที่ 4.4 (ก) โวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าตัวอย่างที่มีอัตราส่วน แกรฟีนออกไซด์ต่อสารสัคต เซรีซินที่แตกต่างกัน (ข) โวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการรีฟลักซ์ 3 และ 6 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.1 ค่าการเก็บประจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าที่ประดิษฐ์ขึ้นด้วยวิธีการอัดรีดตัวอย่างโดยใช้ กระดาษคาร์บอนเป็นแผ่นรองรับขั้วไฟฟ้า

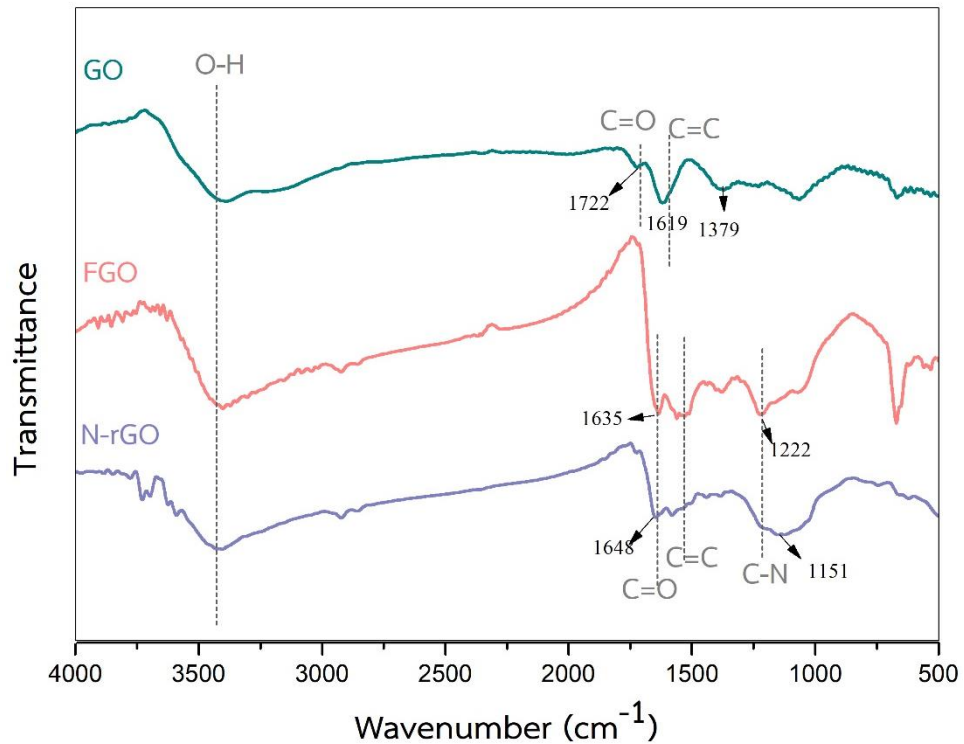
ความเข้มข้นแกรฟีนออกไซด์ (มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร)	เวลารีฟลักซ์ (ชั่วโมง)	ชื่อขั้วไฟฟ้า	ค่าการเก็บประจุจำเพาะ (ฟารัดต่อกรัม)
0.5	6	FGO1-6HR	28.70
1	6	FGO2-6HR	61.37
2	6	FGO3-6HR	43.66
1	3	FGO2-3HR	45.26

#### 4.1.2 การสังเคราะห์ไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

ไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซรีซินด้วยกรดแอสคอบิกที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที

##### 4.1.2.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) ถูกนำมาวิเคราะห์การศึกษาหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นบนสารตัวอย่างที่สังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.5 สเปกตรัม FT-IR ในช่วงเลขคลื่น 400 ถึง 4000  $\text{cm}^{-1}$  โดยทำการเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันของแกรฟีนออกไซด์ (Graphene oxide, GO) แกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซรีซินหรือไนโตรเจนฟังก์ชันนอลแกรฟีนออกไซด์ (Functional graphene oxide, FGO) และไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (N-dope reduced graphene oxide, N-rGO) โดยมีรายละเอียดของพีคแสดงดังตารางที่ 4.2 ซึ่งจากตารางแกรฟีนออกไซด์จะประกอบด้วยพีคหลัก ได้แก่ การสั่นและการดึงยึดของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) การสั่นแบบดึงยึดของพันธะคู่ของคาร์บอน (C=C) ในวงแหวนคาร์บอนและการสั่นแบบดึงยึดของพันธะของหมู่แอลคอกซี (C-O) การสั่นแบบดึงยึดของหมู่คาร์บอกซิลิกหรือคาร์บอนิล (C=O) นอกจากนั้นยังพบการสั่นของพันธะ C-OH, C-O และ C-O-C ในช่วง 1000-1400  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับไนโตรเจนฟังก์ชันนอลแกรฟีนออกไซด์จากสารสกัดเซรีซินพบว่าพีคของการสั่นแบบดึงยึดของหมู่ C=O เกิดการเลื่อนซึ่งสอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันของเอไมด์และเกิดพีคกว้างตำแหน่ง 1100  $\text{cm}^{-1}$  ที่เกิดจากการสั่นแบบดึงยึด



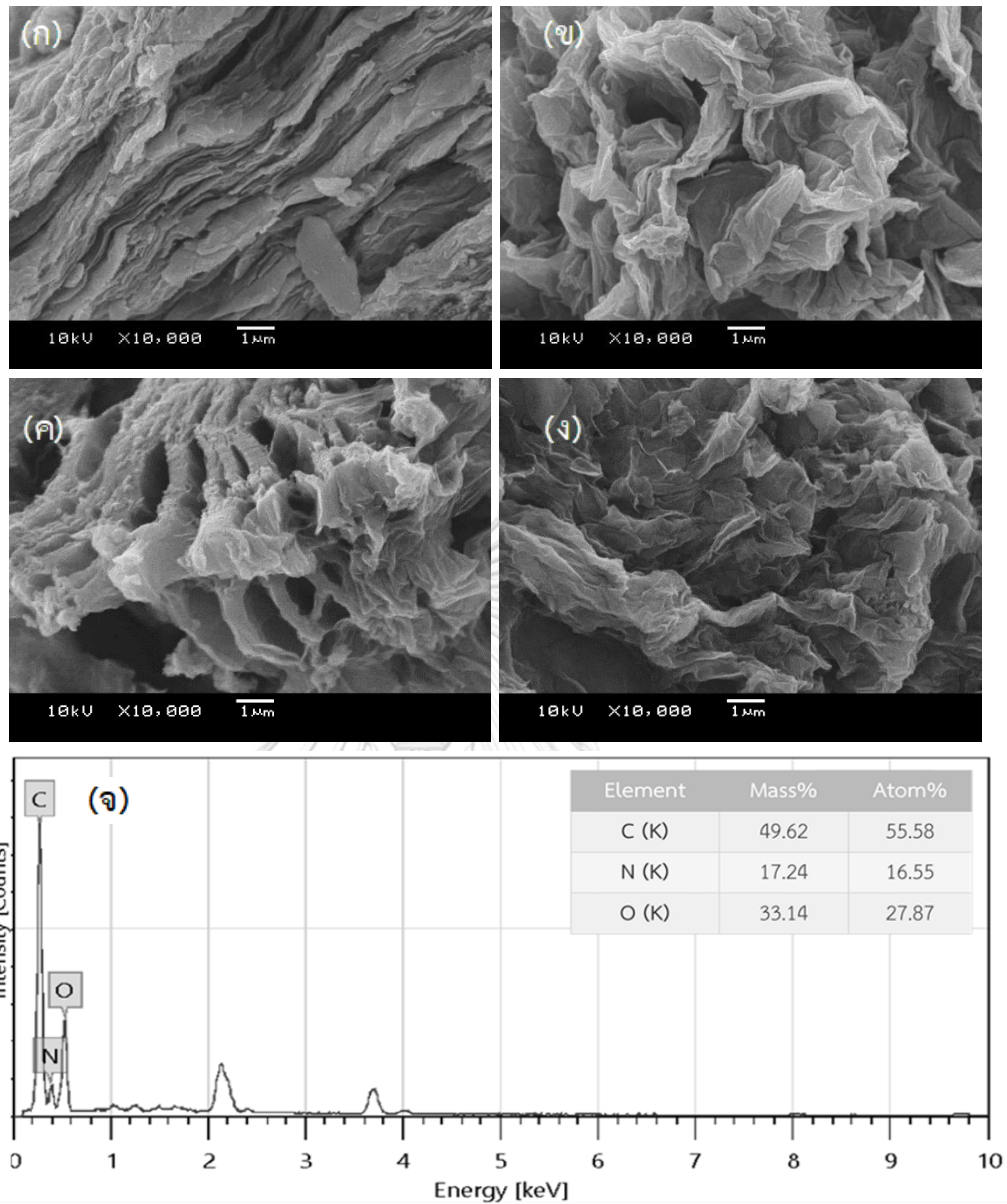
รูปที่ 4.5 สเปกตรัม FTIR ของแกรไฟีนออกไซด์ (GO) รีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน (N-rGO) และ แกรไฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซริซิน (FGO)

ตารางที่ 4.2 ข้อมูลจากสเปกตรัม FTIR ที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของแกรไฟีนออกไซด์ รีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน และแกรไฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซริซิน

หมู่ฟังก์ชัน	เลขคลื่น $\text{cm}^{-1}$		
	GO	FGO	N-rGO
การสั่นแบบดัดงอของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH)	3389	3401	3402
การสั่นแบบดัดงอของหมู่คาร์บอกซิลิกหรือคาร์บอนิล (C=O)	1722	-	-
การสั่นแบบดัดงอพันธะ C=O ของหมู่เอไมด์	-	1635	1648
การสั่นของพันธะ C=C (Aromatics)	1619	1561	1583
การสั่นของพันธะ C-OH	1372	1379	1386
การสั่นของพันธะ C-O-C ของหมู่อีพ็อกซี	1231	-	-
การสั่นของพันธะ C-O ของหมู่แอลคอกซี	1065	-	-
การสั่นแบบดัดงอพันธะ C-N ของหมู่เอไมด์	-	1222	1151
แถบความถี่เกินของพันธะ C=O ของเอไมด์ตติยมูมิ	-	-	3729/3697

#### 4.1.2.2 ผลลักษณะทางสัณฐานวิทยาและองค์ประกอบธาตุของไนโตรเจนเจอร์ดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์

เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ร่วมกับเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ถูกนำไปใช้ในการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวอย่างแสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่าลักษณะแกรไฟต์ออกไซด์ แกรฟีนออกไซด์ แกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซริซิน และไนโตรเจนเจอร์ดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์ที่กำลังขยาย 10000 เท่ามีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน จากรูปที่ 4.6 (ก) แสดงให้เห็นถึงอนุภาคของแกรไฟต์มีลักษณะโครงสร้างแบบแผ่นที่มีการซ้อนทับกันหลายชั้นของแผ่นคาร์บอนอย่างชัดเจน ไม่มีช่องว่างระหว่างชั้นของแต่ละแผ่น ซึ่งมีลักษณะพื้นผิวที่แตกต่างจากตัวอย่างที่ผ่านการออกซิไดซ์เป็นแกรฟีนออกไซด์ (รูปที่ 4.6 (ข)) เมื่อพิจารณาพื้นผิวของแกรฟีนออกไซด์ พบว่ามีลักษณะพื้นผิวเป็นแผ่นบางซ้อนกัน และพบว่ามีรอยบิดโค้งหรือรอยพับเมื่อเทียบกับแกรไฟต์ออกไซด์ ซึ่งลักษณะของพื้นผิวดังกล่าวเป็นผลเนื่องจากการถูกออกซิไดซ์ในภาวะกรด ร่วมกับการแทรกตัวของหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนภายในโครงสร้างระหว่างโครงสร้างของคาร์บอน ส่งผลทำให้ลักษณะพื้นผิวแกรฟีนออกไซด์มีการบวมตัว ในส่วนของแกรฟีนออกไซด์ที่ผ่านการดัดแปรสารสกัดเซริซิน พบว่าลักษณะพื้นผิวที่ได้มีความคล้ายคลึงกับแกรฟีนออกไซด์ แต่พบว่ามีลักษณะการแยกชั้นของแผ่นคาร์บอนที่ชัดเจนมากขึ้นส่งผลให้มีพื้นผิวที่มากขึ้น ดังรูปที่ 4.6 (ค) และเมื่อมีการสำรวจวิเคราะห์หมู่องค์ประกอบธาตุนบนพื้นผิวของแกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเซริซิน พบว่าผลของการวิเคราะห์ที่มีค่าของอะตอมของไนโตรเจนเกิดขึ้น (รูปที่ 4.6 (จ)) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการประสบความสำเร็จในการปลูกสารสกัดเซริซินลงบนพื้นผิวแกรฟีน โดยผลการวิเคราะห์ที่ได้มีความสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ FTIR

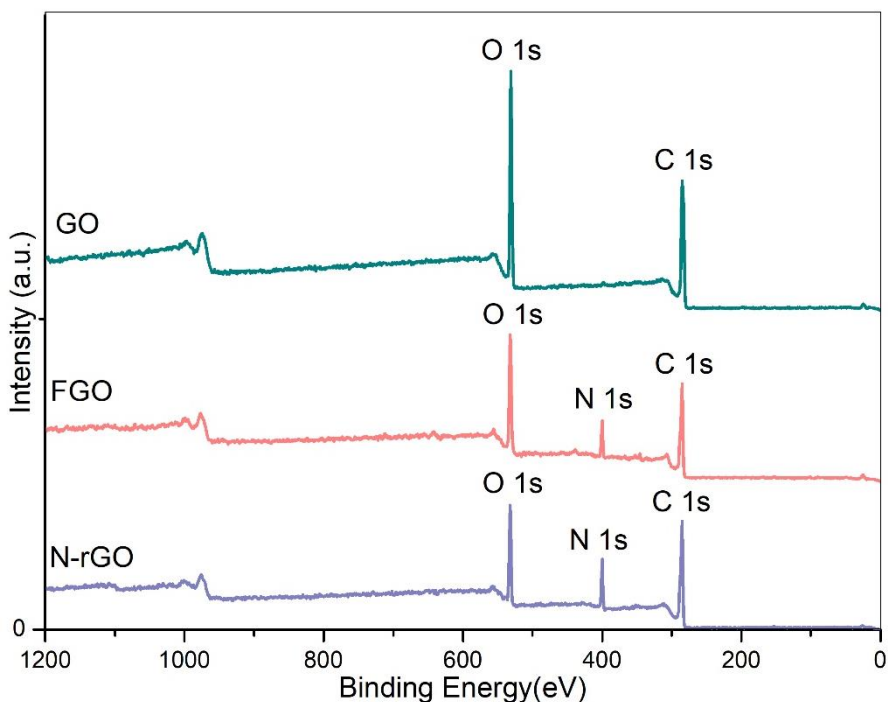


รูปที่ 4.6 (ก) ภาพถ่ายจาก SEM แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแกรไฟต์ออกไซด์, (ข) แกรฟีนออกไซด์, (ค) แกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเชริซิน, (ง) ไนโตรเจนเจือร็ดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และ (จ) ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบเชิงธาตุของแกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัดเชริซิน

เมื่อนำ FGO มาผ่านกระบวนการรีดักชันโดยใช้กรดแอสคอร์บิกเป็นตัวรีดิวซ์ พบว่าชั้นคาร์บอนแยกตัวออกจากกันโดยมีลักษณะเป็นแผ่นบาง ๆ และมีพื้นผิวเป็นรอยย่นหรือรอยยับขนาดเล็กลงมากขึ้นคล้ายเปลวไฟ ดังรูปที่ 4.6 (ง) ซึ่งเป็นผลมาจากการกำจัดหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหรือโมเลกุลของน้ำออกจากโครงสร้างทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นถูกทำลายไป [55] นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นถึงลักษณะการม้วนตัวของแผ่นคาร์บอนบริเวณขอบของโครงสร้าง N-rGO ที่สังเคราะห์ได้ โดยเป็นผลจากแรงตึงผิวของโมเลกุลน้ำในระบบหายไปเมื่อผ่านการรีดิวซ์และทำให้แห้ง ซึ่งลักษณะที่ได้มีความสอดคล้องกับลักษณะโครงสร้างของไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่มีการรายงานในงานวิจัยอื่น [32, 39, 51] เพื่อยืนยันองค์ประกอบของธาตุภายในตัวอย่างรีดิวซ์ไนโตรเจนเจือแกรฟีนออกไซด์ ตัวอย่างถูกนำมาทำการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุโดยใช้เครื่อง Elemental analysis ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ พบว่าตัวอย่าง N-rGO ประกอบไปด้วยองค์ประกอบอย่างง่าย (Empirical formula) ของคาร์บอนร้อยละ 54.44 โดยน้ำหนัก ไฮโดรเจนร้อยละ 4.13 โดยน้ำหนัก และไนโตรเจนร้อยละ 10.73 โดยน้ำหนัก ทำให้สามารถสรุปยืนยันได้ว่า สามารถสังเคราะห์ไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์โดยอาศัยสารสกัดเชริซินเป็นแหล่งไนโตรเจนได้สำเร็จ

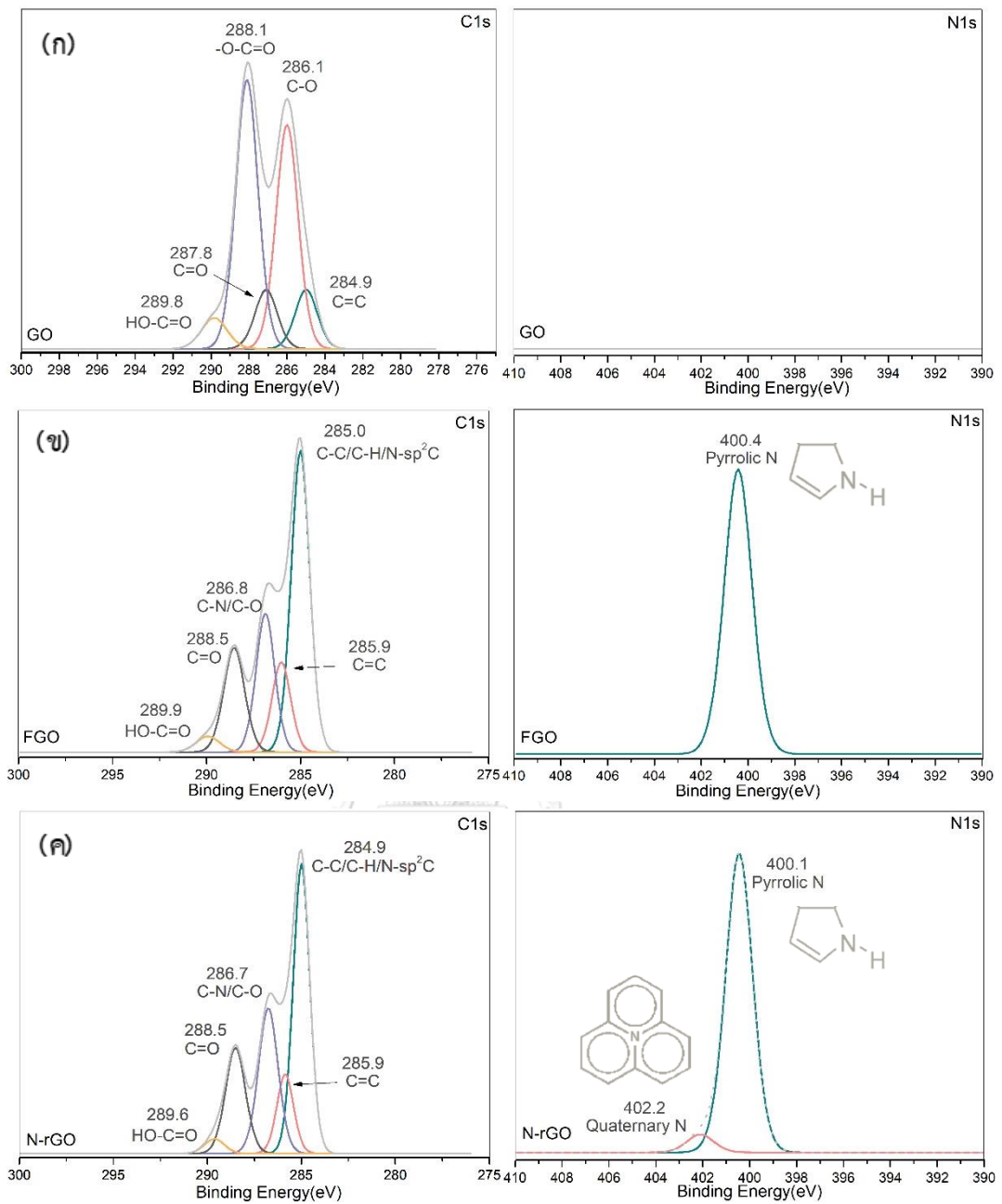
#### 4.1.2.3 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

ด้วยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปีถูกนำมาวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวอย่าง GO, FGO และ N-rGO ที่ช่วงค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 0 ถึง 1200 อิเล็กตรอนโวลต์ แสดงดังรูปที่ 4.7 จาก XPS สเปกตรัม พบว่า GO ปรากฏสเปกตรัมเพียงออกซิเจนและคาร์บอนเท่านั้น ในขณะที่ FGO และ N-rGO ตรวจพบสเปกตรัมของไนโตรเจนอะตอมจากวิเคราะห์ ซึ่งผลการวิเคราะห์มีความสอดคล้องและสนับสนุนผลการวิเคราะห์ FT-IR และ EDX ข้างต้น แสดงให้เห็นถึงการประสบความสำเร็จในการเจือไนโตรเจนจากสารสกัดเชริซินจากรังไหมลงบนโครงสร้างแกรฟีน



**รูปที่ 4.7** XPS สเปกตรัมเปรียบเทียบขององค์ประกอบธาตุของแกรฟีนออกไซด์ (GO), แกรฟีนออกไซด์ตัดแปรสารสกัดเซริซิน (FGO) และ ไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (N-rGO)

จากรูปที่ 4.8 แสดงพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ของ GO, FGO และ N-rGO โดยจะแสดงละเอียดในส่วน C1s และ N1s โดยจากสเปกตรัม (รูปที่ 4.8 (ก)) พบว่าตัวอย่าง GO แสดงสเปกตรัมที่ชัดเจนของ C1s ซึ่งประกอบด้วย HO-C=O, C=O, -O-C=O, C-O และ C=C ในขณะที่รูปที่ 4.8 (ข) และ รูปที่ 4.8 (ค) แสดงสเปกตรัมของ พลังงานยึดเหนี่ยว C1s และ N1s ของ FGO และ N-rGO ตามลำดับ เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของทั้งสองสามารถยืนยันได้ว่าการเจือไนโตรเจนจากสารสกัดเซริซินลงบนผิวแกรฟีน โดยแสดงตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะ C-N และ N-sp<sup>3</sup>C และเมื่อวิเคราะห์ผลรวม N1s พบว่าพันธะของไนโตรเจนที่ตรวจพบอยู่ในรูปของ pyrrolic N สำหรับตัวอย่าง FGO ส่วนตัวอย่างที่การรีดิวซ์ N-rGO ตรวจพบโครงสร้างพันธะ Quaternary N



รูปที่ 4.8 สเปกตรัมของธาตุคาร์บอน (C1s) และธาตุไนโตรเจน (N1s) ของ (ก) แกรฟีนออกไซด์ (GO), (ข) ไนโตรเจนฟังก์ชันนอลแกรฟีนออกไซด์ (FGO) และ (ค) ไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (N-rGO)



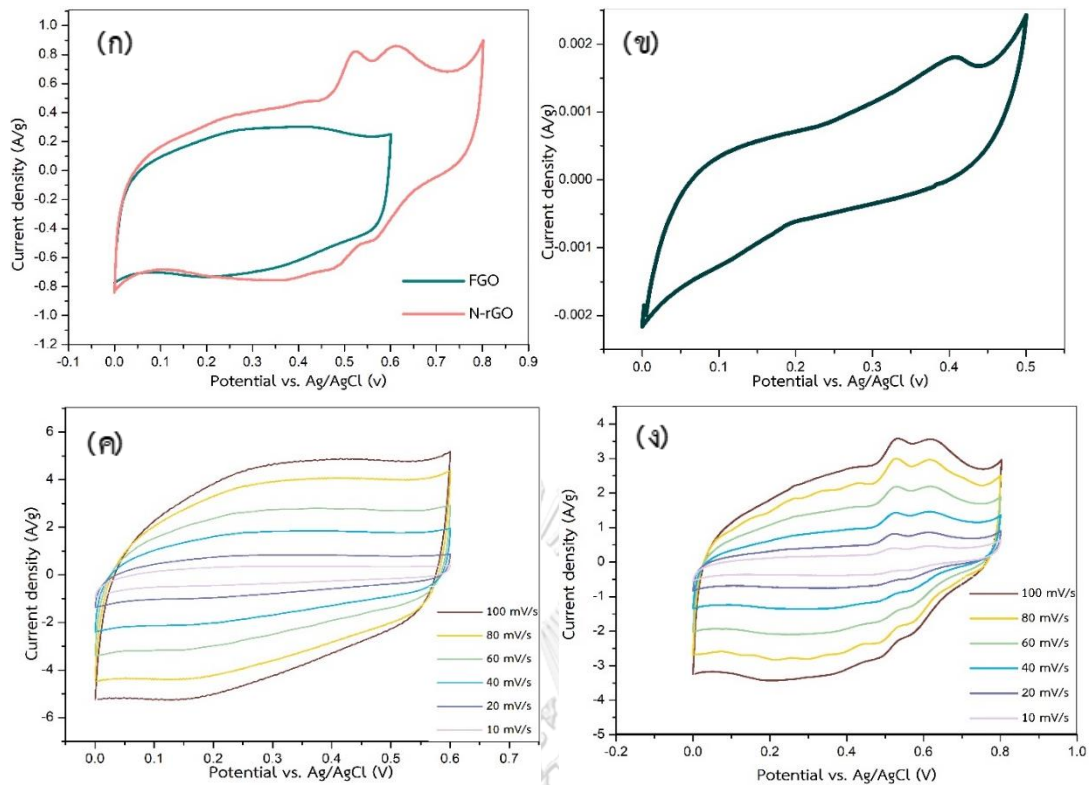
จากความสัมพันธ์ของพื้นที่ได้กราฟกับจำนวนอะตอมขององค์ประกอบ ทำให้สามารถหาจำนวนอะตอมขององค์ประกอบต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 4.3 จากตารางพบว่าตัวอย่างที่ผ่านการรีดิวซ์พบว่าให้ปริมาณของไนโตรเจนอะตอมสูงถึง 11.68 เปอร์เซ็นต์อะตอม ในขณะเดียวกันพบว่ากระบวนการรีดิวซ์ที่ใช้ในการรีดิวซ์มีประสิทธิภาพการขจัดหมู่ฟังก์ชันบนกราฟีนออกไซด์ โดยทำให้ปริมาณของออกซิเจนอะตอมลดลงจาก 26.47 เหลือเพียง 18.49 เปอร์เซ็นต์อะตอม ซึ่งกระบวนการรีดิวซ์เป็นปฏิกิริยากำจัดหมู่ฟังก์ชันที่เกาะบนแผ่นวัสดุ หมู่ฟังก์ชัน เช่น หมู่ไฮดรอกซิล หมู่อิพอกไซด์ หมู่อคาร์บอนิล และหมู่อคาร์บอกซิล เป็นต้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแกรฟีนออกไซด์กับกรดแอสคอร์บิกนำไปสู่การแตกพันธะระหว่างหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนของแกรฟีนออกไซด์ดัดแปรสารสกัด เซรีซิน

**ตารางที่ 4.3** ปริมาณร้อยละอะตอมธาตุของ GO, FGO และ N-rGO

ตัวอย่าง	O1s (%)	C1s (%)	N1s (%)
GO	29.12	70.88	-
FGO	26.47	65.00	8.53
N-rGO	18.49	69.83	11.68

#### 4.1.2.4 ผลการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

เทคนิค CV เป็นเทคนิคที่ใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์เพื่อทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของสารตัวอย่าง ในแง่ของพฤติกรรมการเก็บประจุไฟฟ้าและปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า จากรูปที่ 4.9 (ก) แสดงกราฟการทดสอบการเปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงานระหว่างขั้วไฟฟ้าไนโตรเจนฟังก์ชันนอลแกรฟีนออกไซด์ (FGO) และขั้วไฟฟ้าไนโตรเจนเจือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (N-rGO)

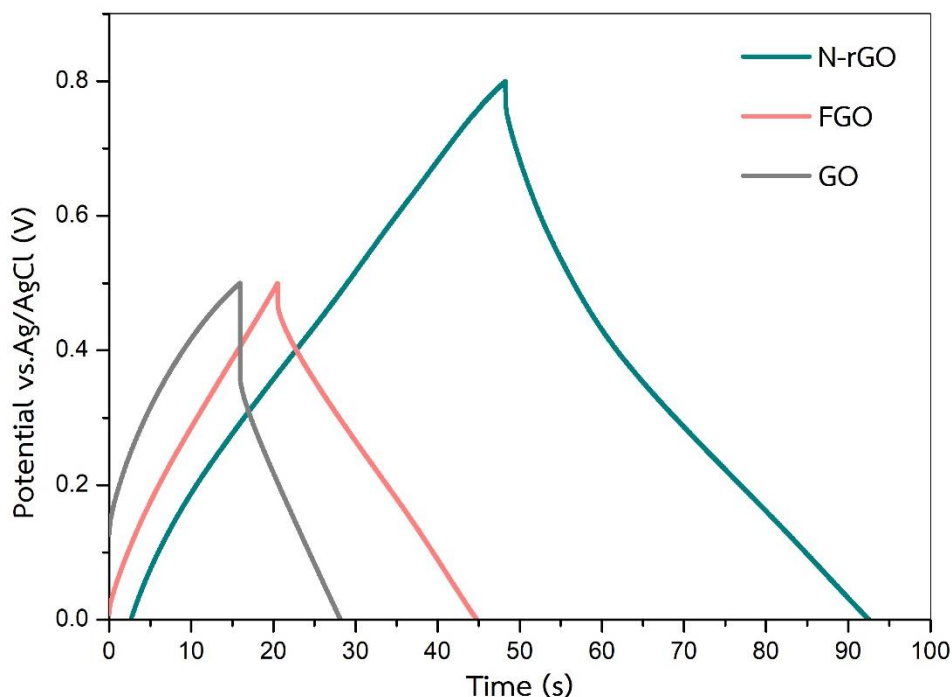


รูปที่ 4.9 (ก) ไชคติกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า FGO และขั้วไฟฟ้า N-rGO , (ข) ไชคติกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าทำงานของ GO , (ค) และ (ง) ไชคติกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าของ FGO และ N-rGO ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ ตามลำดับ

จากโวลแทมโมแกรมพบว่ากราฟของ FGO ให้ช่วงการเก็บประจุในช่วงศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 0 ถึง +0.6 โวลต์ ส่วนกราฟของขั้วไฟฟ้าของ N-rGO เป็นตัวอย่างที่ผ่านการรีดิวซ์ เมื่อพิจารณาจากกราฟพบว่าตัวอย่างที่ผ่านการรีดิวซ์สามารถขยายช่วงศักย์ไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นในช่วง 0 ถึง + 0.8 โวลต์ ซึ่งการเพิ่มช่วงศักย์ไฟฟ้ามีผลต่อ ศักย์ไฟฟ้าในการเก็บประจุที่มากขึ้นและความสามารถในการเก็บประจุที่มากขึ้นมากพื้นที่ใต้กราฟที่สูงขึ้น จากกราฟจะเห็นได้ว่า N-rGO มีพื้นที่ในการเก็บประจุที่มากขึ้นเมื่อเทียบกับ FGO และ GO (ดังรูปที่ 4.9 (ข)) และเมื่อนำมาคำนวณพบว่า FGO มีค่าการกักเก็บประจุอยู่ที่ 29.68 ฟารัดต่อกรัม และจากการคำนวณพบว่า GO ไม่มีความสามารถในการกักเก็บประจุ ส่วน N-rGO มีค่าการเก็บประจุเพิ่มขึ้นเท่ากับ 50.45 ฟารัดต่อกรัม ซึ่งเพิ่มขึ้นเกือบ 60 กว่าเปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบกับ FGO นอกจากนี้เมื่อพิจารณาไชคติกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า FGO และ N-rGO ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 10 ถึง 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (ดังรูปที่ 4.9 (ค) และ (ง))

พบว่ากราฟ CV ของ FGO แสดงพฤติกรรมการเก็บประจุแบบทั่วไปหรือแบบ EDLC โดยรูปกราฟที่ได้มีลักษณะใกล้เคียงคล้ายสี่เหลี่ยมผืนผ้า และพบว่ามี การบิดเบี้ยวของพื้นที่สี่เหลี่ยมสูงขึ้นเมื่ออัตราในการให้ศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น อันเนื่องมาจากการเกิดสูญเสียการแพร่ของไอออน (ion diffusion) บางส่วนที่ อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าที่สูงขึ้น (รูปที่ 4.9 (ค)) ในส่วนของ N-rGO พบว่านอกจากจะมีการเก็บประจุแบบ EDLC บนผิวของขั้วไฟฟ้าแล้วยังพบว่ามีปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นภายในขั้วไฟฟ้าเองด้วย โดยสังเกตเห็นลักษณะของเส้นโค้ง CV ที่พบสองคู่พีครีดอกซ์เพียงเล็กน้อยที่ความต่างศักย์ 0.45-0.70 โวลต์ และ 0.43-0.6 โวลต์ ได้อย่างชัดเจน ซึ่งผลการทดลองบ่งชี้ให้เห็นถึงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยวดยิ่งชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ (pseudocapacitors) ที่อาศัยปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าในการกักเก็บประจุไฟฟ้าผ่านองค์ประกอบของออกซิเจนและไนโตรเจนที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้า [56] และจากการคำนวณค่าการเก็บประจุจำเพาะที่อัตราให้ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ จาก 10-100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พบว่าค่าการเก็บประจุจำเพาะมีค่าลดลงเมื่ออัตราให้ศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มมากขึ้น (รูปที่ 4.9 (ค), (ง)) ทั้งนี้เนื่องจากการสูญเสียการแพร่ของไอออน (ion diffusion) ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าที่สูง การเคลื่อนที่มวลประจุของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เข้าไปในขั้วไฟฟ้าที่อัตราเร็วของการให้ศักย์ไฟฟ้าสูง ๆ ประจุของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะแพร่เข้าไปเพียงแค่ว่าด้านนอกของขั้วไฟฟ้าเท่านั้น และเมื่ออัตราเร็วในการให้ศักย์ไฟฟ้าต่ำ ๆ ประจุดังกล่าวจะมีเวลาที่มากพอต่อการแพร่เข้าไปได้ในรูพรุนของขั้วไฟฟ้า

นอกจากเทคนิค CV แล้ว เทคนิคการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าอีกประเภทหนึ่ง คือ Galvanostatic charge-discharge cycling (GCD) เป็นการให้กระแสไฟฟ้าที่คงที่และดูศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนไป เทคนิค GCD นิยมใช้เพื่อศึกษาพฤติกรรมของความจุจำเพาะ (capacitance behavior) ของขั้วไฟฟ้าผ่านการทดสอบโดยอาศัยการอัดและการคายประจุที่อัตราความหนาแน่นกระแส 1, 3, 7, 9 และ 10 แอมแปร์ต่อกรัม จากรูปที่ 4.10 แสดงให้เห็นลักษณะของเส้นโค้งการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้า GO, FGO และ N-rGO มีความใกล้เคียงแบบอุดมคติ



รูปที่ 4.10 โวลแทมโมแกรมจากเทคนิค GCD ของขั้วไฟฟ้าทำงานของ GO FGO และขั้วไฟฟ้า N-rGO ที่ 1 แอมแปร์ต่อกรัม

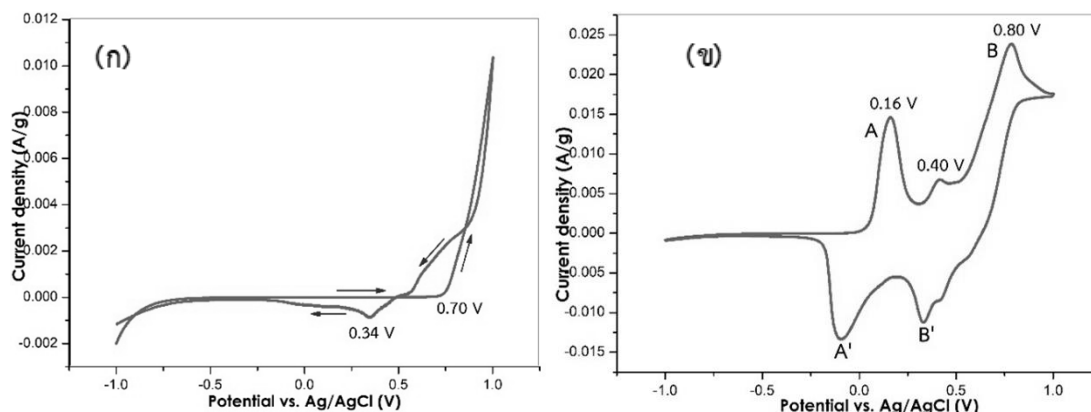
ซึ่งจากการทดสอบการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าและทำการเปรียบเทียบโพเทนเชียลวินโดว์และระยะเวลาในการคายประจุของขั้วไฟฟ้าทั้งสามขั้ว พบว่าเมื่อนำตัวอย่าง FGO ผ่านกระบวนการรีดิวซ์เพื่อให้ได้ขั้วไฟฟ้า N-rGO ที่มีประสิทธิภาพในการกักเก็บประจุที่สูงขึ้น โดยพิจารณาได้จากกราฟที่พบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าในการจ่ายประจุสูงกว่าและในขณะเดียวกันขั้วไฟฟ้า N-rGO มีช่วงเวลาปล่อยประจุ (discharge-time) ที่สูงกว่าขั้วไฟฟ้า FGO และ GO ซึ่งการเปลี่ยนแปลงในระยะเวลาในการคายประจุของขั้วไฟฟ้า จะแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงในค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า ที่สามารถคำนวณหาได้ด้วยสมการ 2.2 จากการคำนวณค่าความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าไฟฟ้า GO, FGO และ N-rGO มีค่าความจุจำเพาะประมาณ 24.52, 48.56 และ 55.34 ฟารัดต่อกรัม ตามลำดับ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 แอมแปร์ต่อกรัม โดยผลการทดสอบมีความสอดคล้องกับค่าการเก็บประจุจากเทคนิค CV จึงสามารถสรุปได้ว่าขั้วไฟฟ้าแกรฟีนออกไซด์ที่ผ่านการเจือด้วยไนโตรเจนและกระบวนการรีดิวซ์ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเก็บประจุไฟฟ้าได้

## 4.2 การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของชีวไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดเหล็กออกไซด์/ ไนโตรเจนเจอร์ริตวิซ์แกรฟีนออกไซด์/ พอลิอะนิลีนคอมพอสิต

ในขั้นตอนนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์เหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจอร์ริตวิซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีนคอมพอสิตบนวัสดุรองรับกระดาษคาร์บอนโดยวิธีทางฝังตัวทางเคมีไฟฟ้า หรือที่เรียกว่า อิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน เพื่อขึ้นชั้นเป็นชีวไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดโดยตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ จำนวนรอบการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้าเพื่อสังเคราะห์พอลิอะนิลีน ความเข้มข้นของไนโตรเจนเจอร์ริตวิซ์แกรฟีนออกไซด์ และอัตราส่วนความเข้มข้นของไอร์ออน (III) คลอไรด์เฮกซะไฮเดรตในการสังเคราะห์เหล็กออกไซด์

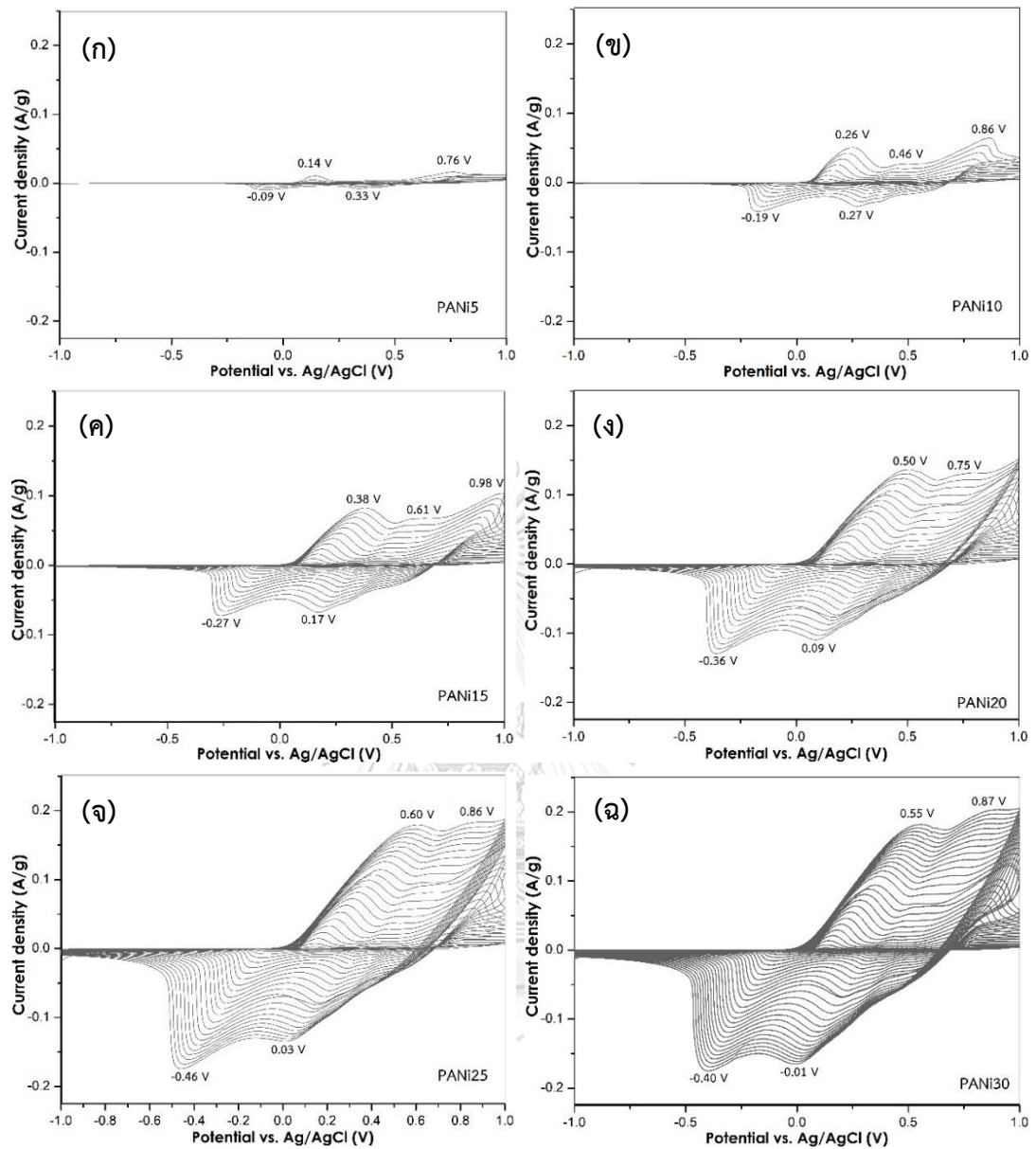
### 4.2.1 การเตรียมชีวไฟฟ้าพอลิอะนิลีน

การศึกษาการเตรียมชีวไฟฟ้าพอลิอะนิลีนผ่านการพอกพูนด้วยไฟฟ้าหรืออิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน กระทำโดยการให้ค่าศักย์ไฟฟ้าแก่ระบบเป็นจำนวนรอบ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมอนอเมอร์อะนิลีนโดยใช้วิธีไซคลิกโวลแทมเมทรี หรือเทคนิค CV ศึกษาภายใต้การใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ คือ มอนอเมอร์อะนิลีนที่ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ที่ค่าความเป็นกรด-เบสประมาณ 1 ทำการขึ้นชีวไฟฟ้าที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้า 50 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในช่วงค่าศักย์ไฟฟ้า -1 ถึง +1 โวลต์ ผลการทดลองการขึ้นชีวไฟฟ้าจำนวนหนึ่งรอบแสดงดังรูปที่ 4.11 (ก) แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับการเกิดพอลิเมอไรเซชันของพอลิอะนิลีนบนวัสดุรองรับกระดาษคาร์บอน โดยรอบแรกของการให้ศักย์ไฟฟ้าแสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมอนอเมอร์อะนิลีนบนกระดาษคาร์บอนในช่วงศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 0.70 โวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ke Ye และคณะ [3] เมื่อผ่านรอบแรกของการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ระบบพบว่ามีพีคการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของมอนอเมอร์อะนิลีนที่บริเวณ 0.16, 0.41 และ 0.78 โวลต์แสดงดังรูปที่ 4.11 (ข) พีคออกซิเดชันที่เกิดขึ้นมีความสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพอลิอะนิลีนจากรูปแบบลูโคเอมเมอร์รอลดีนเบสเป็นเกลือของเอมเมอร์รอลดีล รูปแบบโครงสร้างสารตัวกลาง (intermediate formation) ของเบนโซควิโนน และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพอลิอะนิลีนจากรูปแบบเอมเมอร์รอลดีลเป็นโครงสร้างเพอร์นิกรานิลีน ตามลำดับ [57]



รูปที่ 4.11 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิดอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชันของ (ก) พอลิอะนิลีนในการให้ศักย์ไฟฟ้า 1 รอบ และ (ข) 3 รอบ

จากรูปที่ 4.12 แสดงลักษณะไชคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิดอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิอะนิลีนในจำนวนรอบต่าง ๆ พบว่าลักษณะกราฟที่ได้หลังจากการให้ศักย์ไฟฟ้ารอบแรกแก่ระบบ มีการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ใต้กราฟอย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นผลเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของอะนิลีนมอนอเมอร์ หรือ การเติบโตของสายโซ่พอลิเมอร์ของพวกมอนอเมอร์และโอลิโกเมอร์ของพอลิอะนิลีนบนพื้นผิวของวัสดุรองรับ นอกจากนี้ยังพบว่าพีคครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน (anodic peaks) หรือเรียกว่าพีคปฏิกิริยาแอโนดมีการเลื่อน (shifted) หรือ เปลี่ยนแปลงไปทางศักย์ไฟฟ้าบวก (anodic direction) เพิ่มขึ้น เมื่อจำนวนรอบการให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ส่วนพีคครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน (cathodic peak) หรือเรียกว่าพีคปฏิกิริยาแคโทดมีการเลื่อน หรือ เปลี่ยนแปลงไปทางศักย์ไฟฟ้าลบ (cathodic direction) เพิ่มขึ้น เมื่อจำนวนรอบการให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ซึ่งลักษณะการเพิ่มขึ้นจะเพิ่มขึ้นพร้อมกัน โดยการเลื่อนของพีคปฏิกิริยาเกี่ยวข้องกับค่าความต้านทานจากพอลิอะนิลีนที่มีปริมาณมากขึ้น [58]



รูปที่ 4.12 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการเกิดอิเล็กโทรพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิอะนิลีนในการให้ ศักย์ไฟฟ้าจำนวนรอบต่าง ๆ (ก) PANi5, (ข) PANi10, (ค) PANi15, (ง) PANi20, (จ) PANi25 และ (ฉ) PANi30

#### 4.2.1.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีน

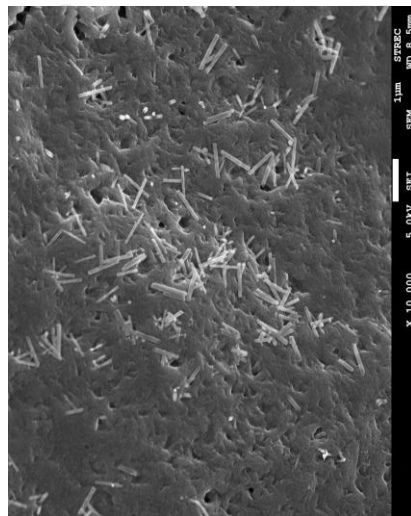
การศึกษาจำนวนรอบของการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ระบบ ที่จำนวนรอบ 5, 10, 15, 20, 25 และ 30 รอบ พบว่าจำนวนรอบในการขึ้นขั้วที่ต่างกันเป็นหนึ่งในปัจจุบันที่มีผลต่อลักษณะของโครงสร้างของพอลิอะนิลีนที่เกิดขึ้นบนวัสดุรองรับที่แตกต่างกัน ดังตารางที่ 4.4 และตารางที่ 4.5 ซึ่งเมื่อพิจารณาจากรูป ตัวอย่าง PANi5 พบว่าพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นแท่งเข็มขนาดเล็กของพวกโอลิโกเมอร์ของอะนิลีนมอนอเมอร์ เมื่อเพิ่มจำนวนรอบในการสังเคราะห์ในจำนวนรอบที่ 10 และ 15 รอบ ของตัวอย่าง PANi10 และ PANi15 ตามลำดับ พบว่าแท่งเข็มเหล่านี้เกิดการพอลิเมอร์ไรซ์ของอะนิลีนมากขึ้นทำให้เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของพอลิอะนิลีนคลุมบนพื้นผิวของวัสดุรองรับ ทำให้พื้นผิวมีความขรุขระไม่สม่ำเสมอ ในขณะที่เดียวกันตัวอย่าง PANi20, PANi25 และ PANi30 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่เริ่มมีการเติบโตของโครงสร้างพอลิอะนิลีนแบบไฟบริล (Fibril structure) บนพื้นผิวของวัสดุรองรับ และเมื่อพิจารณาจำนวนรอบที่ 25 รอบ หรือ PANi25 แสดงให้เห็นลักษณะของเส้นใยขนาดเล็กกระจายตัวทั่วผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าที่ขึ้นได้ โดยโครงสร้างรูปแบบนี้จัดเป็นโครงสร้างที่เอื้อต่อการแผ่ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์บนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าในกระบวนการอัดและการคายประจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวด [59]



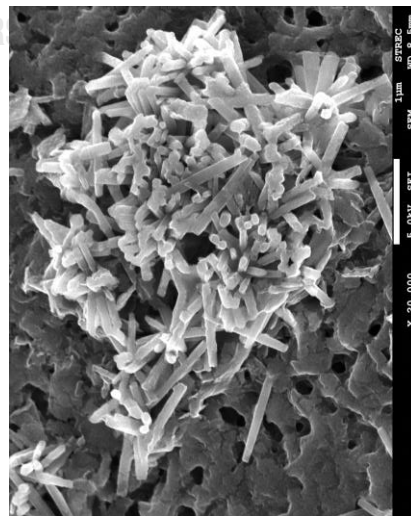
ตารางที่ 4.4 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนที่จำนวนรอบ 5, 10 และ 15 ของการให้ศักย์ไฟฟ้า

PANI5

กำลังขยาย 10000 เท่า

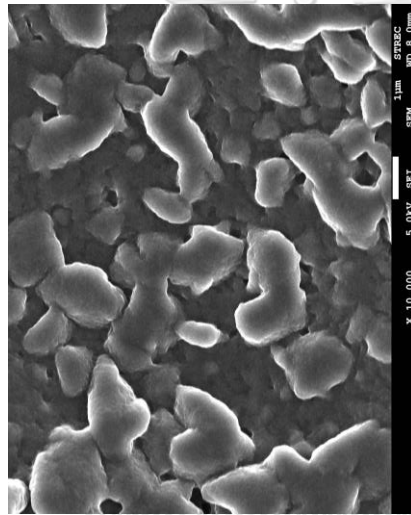


กำลังขยาย 20000 เท่า

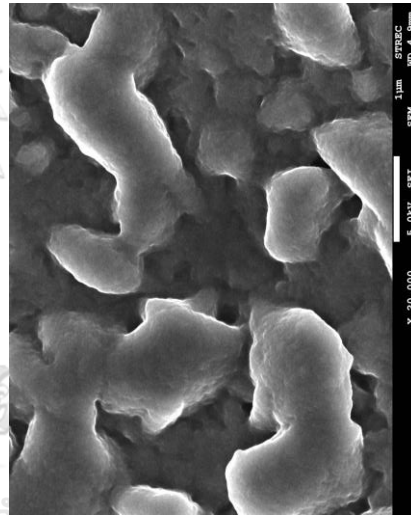


PANI10

กำลังขยาย 10000 เท่า

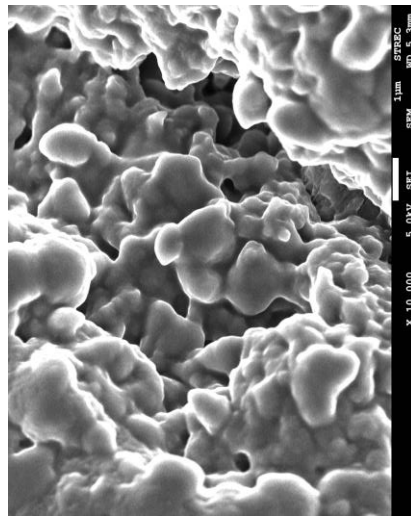


กำลังขยาย 20000 เท่า

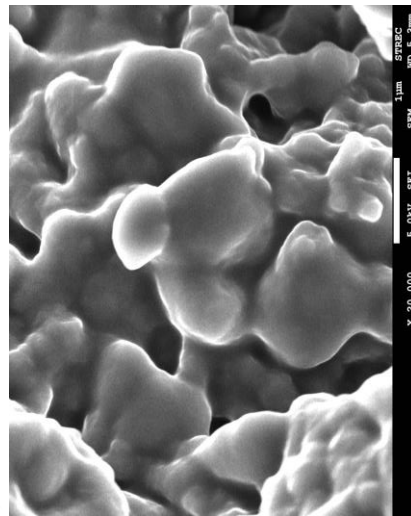


PANI15

กำลังขยาย 10000 เท่า



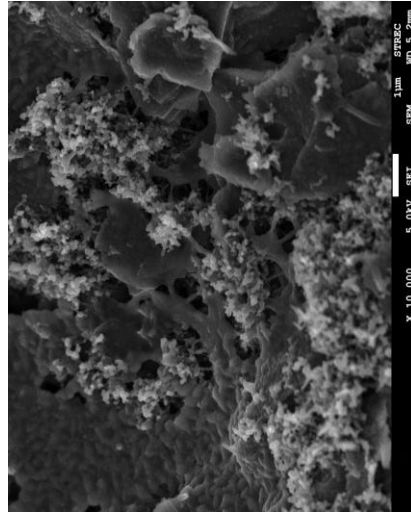
กำลังขยาย 20000 เท่า



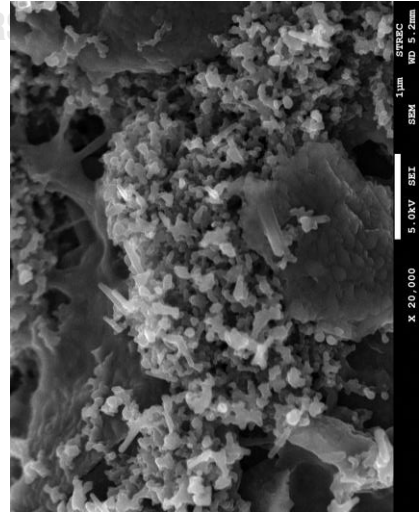
ตารางที่ 4.5 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนที่จำนวนรอบ 20, 25 และ 30 ของการให้ศักย์ไฟฟ้า

PANI20

กำลังขยาย 10000 เท่า

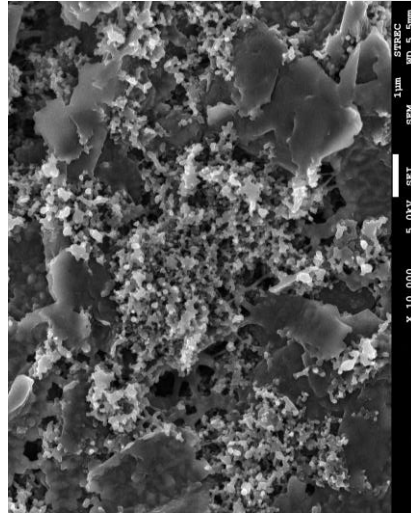


กำลังขยาย 20000 เท่า

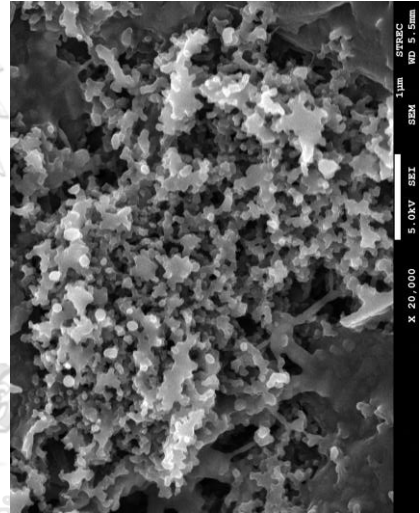


PANI25

กำลังขยาย 10000 เท่า

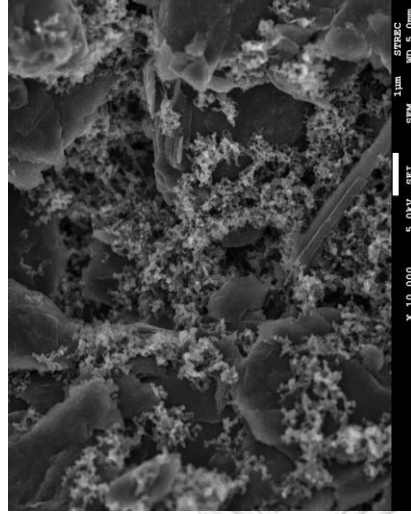


กำลังขยาย 20000 เท่า

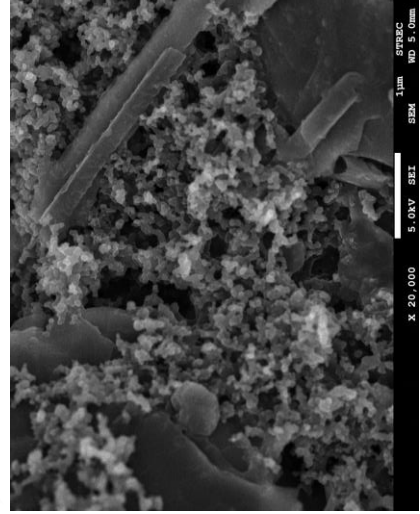


PANI30

กำลังขยาย 10000 เท่า

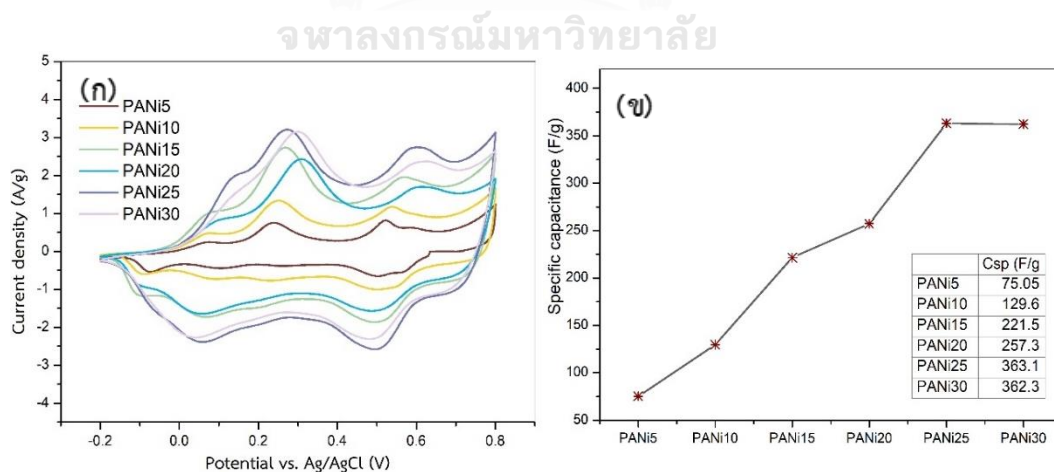


กำลังขยาย 20000 เท่า



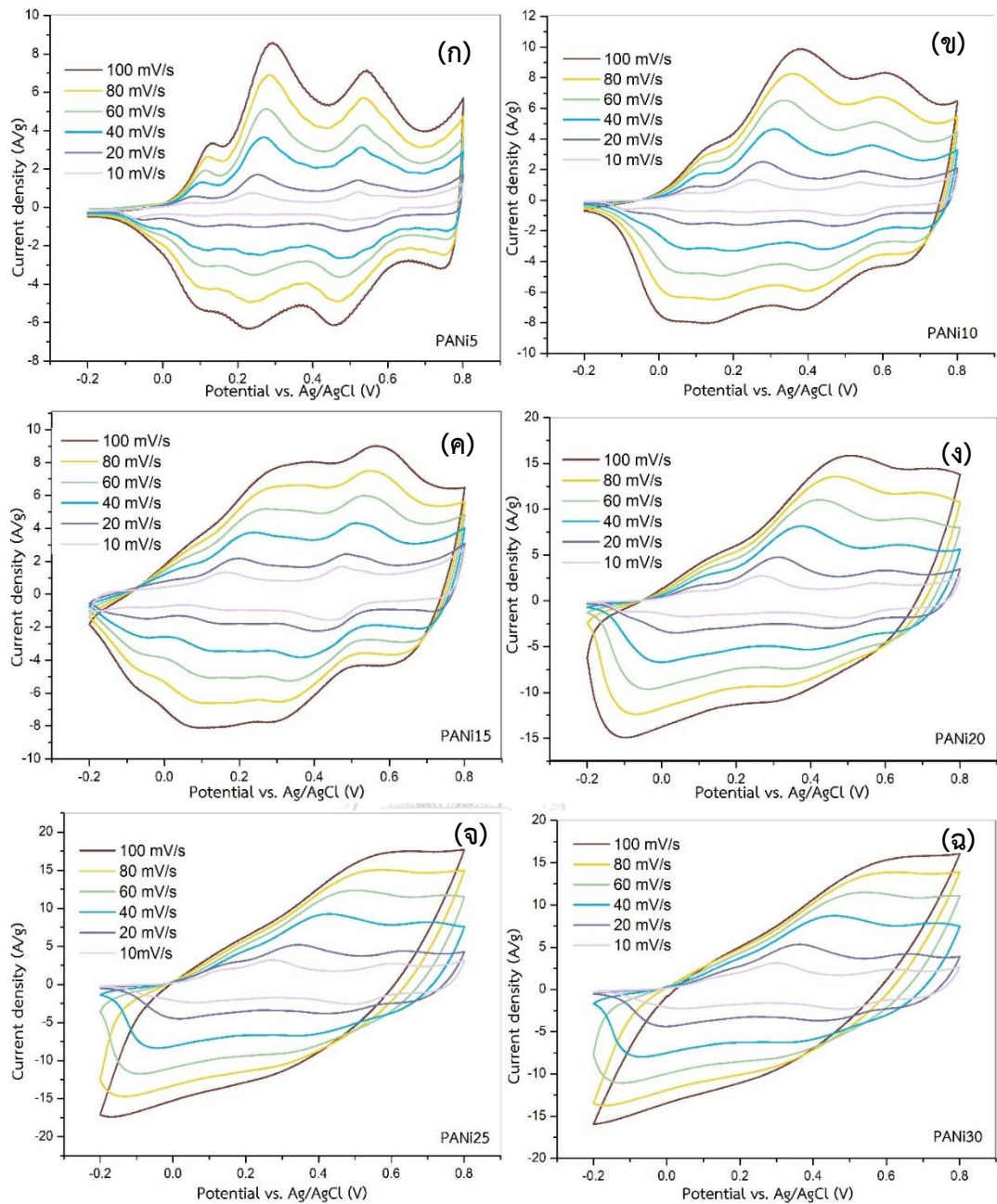
#### 4.2.1.2 ผลสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีน

จำนวนรอบในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนบนวัสดุรองรับกระดาษคาร์บอนของขั้วไฟฟ้าทำงานนั้น สามารถส่งผลต่อค่าเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีน โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษานับรอบการให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้าทำงานที่จำนวนรอบต่าง ๆ กัน ดังนี้ 5, 10, 15, 20, 25 และ 25 รอบ (ทำการทดลองตามข้อที่ 3.3.4) ประเมินความสามารถในการเก็บประจุโดยเทคนิคโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry technique, CV) จากเส้นกราฟ CV ในรูปที่ 4.13 (ก) แสดงปฏิกิริยาทางไฟฟ้าของตัวอย่างพอลิอะนิลีนจำนวนรอบต่าง ๆ ของการให้ศักย์ไฟฟ้าบนวัสดุรองรับกระดาษคาร์บอนที่อัตราให้ศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที เมื่อพิจารณาจากกราฟพบว่า การให้ศักย์ไฟฟ้าแก่ระบบในจำนวนรอบที่แตกต่างกันในการสังเคราะห์ขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีน จะส่งผลให้ขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนมีค่าการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าที่ค่าแตกต่างกัน ซึ่งสามารถสังเกตได้จากพื้นที่ใต้กราฟจากเทคนิค CV ที่ต่างกัน และเมื่อนำพื้นที่ใต้กราฟมาคำนวณค่าเก็บประจุของขั้วไฟฟ้า (แสดงดังรูปที่ 4.13 (ข)) พบว่าเมื่อจำนวนในการสังเคราะห์สูงขึ้นค่ากักเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนมีค่าเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะ PANi25 และ PANi30 มีประสิทธิภาพในการกักเก็บประจุที่สูง ซึ่งผลการทดลองที่ได้มีความสอดคล้องที่เกิดขึ้นจากโครงสร้างสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า โดยลักษณะโครงสร้างของพอลิอะนิลีนที่มีพื้นที่ผิวสูง สามารถดูดซับสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพื่อถ่ายโอนประจุบริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าได้ง่าย ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ในปริมาณที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่น ๆ



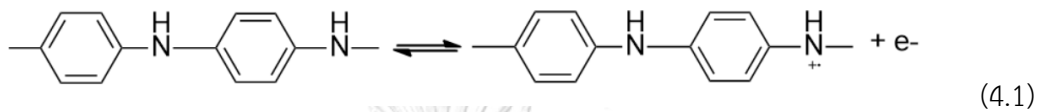
รูปที่ 4.13 กราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีของ (ก) ขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนที่จำนวนรอบต่าง ๆ และ (ข)

กราฟแสดงค่าการเก็บประจุจากเทคนิค CV ของขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีน

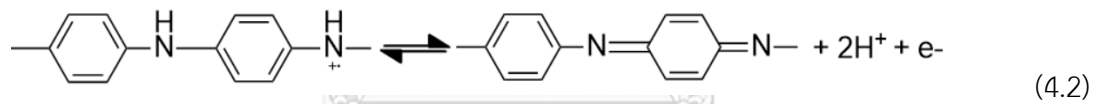


รูปที่ 4.14 ไชคลิกโวลแทมเมตริกของขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลिनที่จำนวนรอบและอัตราการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ต่าง ๆ (ก) PANi5, (ข) PANi10, (ค) PANi15, (ง) PANi20, (จ) PANi25 และ (ฉ) PANi30

จากไซคลิกโวลแทมเมตริกที่สังเกตเห็นว่าลักษณะกราฟ CV ของขั้วไฟฟ้า PANi ที่จำนวนรอบต่าง ๆ ดังรูปที่ 4.14 ที่เห็นได้อย่างชัดเจนว่าเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันบนขั้วไฟฟ้าที่สังเคราะห์ได้ โดยเกิดขึ้นที่ช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.27, 0.60 โวลต์ และ 0.50, 0.06 โวลต์ ตามลำดับ ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนโครงสร้างของพอลิอะนิลีน โดยพีคิรดอกซ์ที่ปรากฏระหว่าง 0.27 และ 0.06 โวลต์ เกี่ยวข้องกับรูปแบบลูโคเอมเมอร์รอลดีนเบสเป็นเกลือของเอมเมอร์รอลดีล ดังสมการต่อไปนี้



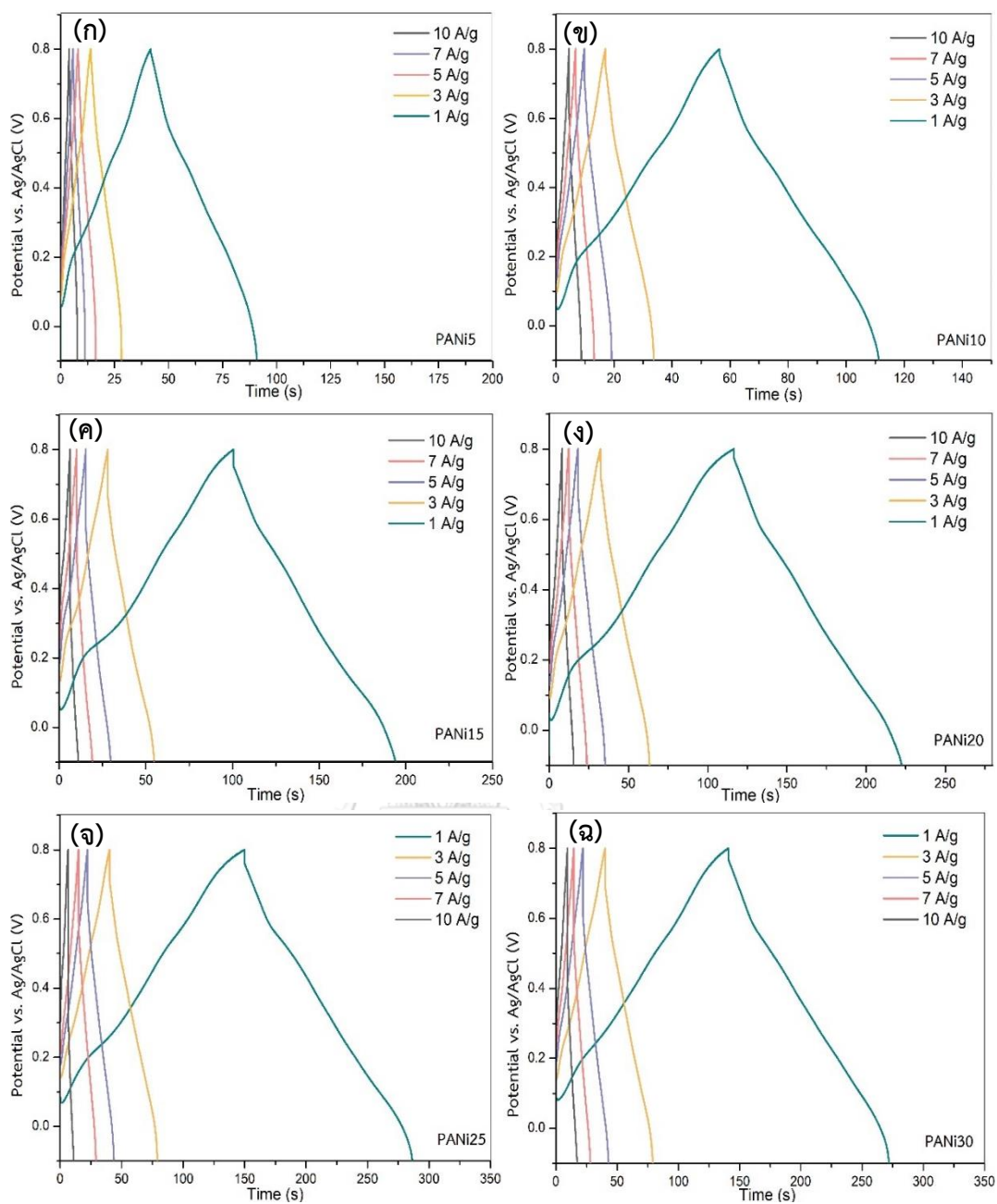
ส่วนพีคิรดอกซ์ที่สองปรากฏระหว่างศักย์ไฟฟ้า 0.50 และ 0.60 โวลต์ เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพอลิอะนิลีนจากรูปแบบเอมเมอร์รอลดีลเป็นโครงสร้างเพอร์นิกรานิลีน ดังสมการต่อไปนี้



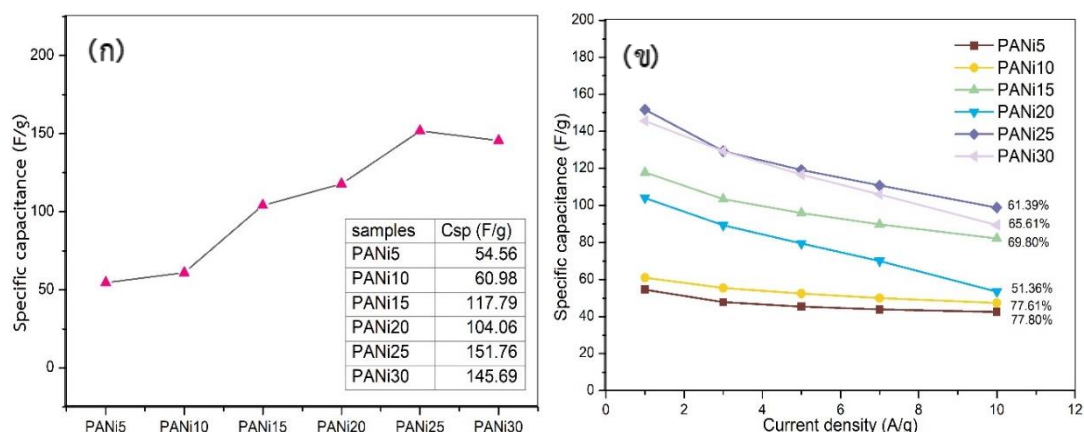
โดยพีคิรดอกซ์ที่เกิดขึ้นแสดงถึงการประพุดิตัวแบบซูโดคาปาซิแตนซ์ (Pseudo-capacitance) ของขั้วไฟฟ้า นอกจากนี้เมื่อพิจารณาตำแหน่งของพีคิรดอกซ์ของขั้วไฟฟ้า PANi ที่เกิดขึ้น พบว่ามีการเลื่อนของพีคิรดอกซ์ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าที่สูงขึ้น อาจเป็นผลเนื่องมาจากการแพร่กระจายของประจุภายในขั้วไฟฟ้าที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าที่สูง ยิ่งไปกว่านั้นเมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.14 ตัวอย่างขั้วไฟฟ้า PANi5, PANi10 และ PANi15 เมื่อเพิ่มอัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าสูงถึง 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พบว่ากราฟ CV ที่ได้ยังสามารถคงรูปร่างความสมมาตรได้ ซึ่งพฤติกรรมเช่นนี้แสดงถึงเสถียรภาพของปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ดีและความต้านทานที่ต่ำของขั้วไฟฟ้า ในทางกลับกันของตัวอย่างขั้วไฟฟ้า PANi20, PANi25 และ PANi30 พบว่าลักษณะกราฟที่ได้เมื่ออัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าสูงรูปร่างของกราฟเกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งเป็นผลเนื่องจากการสูญเสียการแพร่ไอออนของอิเล็กโทรไลต์ที่อัตราการให้

ศักย์ไฟฟ้าสูง การดูดซับของประจุจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์บนขั้วไฟฟ้ามีเวลาสั้นลงที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น ส่งผลให้ปริมาณไอออนที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์น้อยลง [60]

เทคนิคการประจุที่กระแสดังที่ (Galvanostatic charge-discharge cycling, GCD) ที่จำนวนรอบการสังเคราะห์ที่แตกต่าง ถูกวัดด้วยการอัดและการคายประจุที่อัตราความหนาแน่นกระแส 1.00, 3.00, 5.00, 7.00 และ 10.00 แอมป์ต่อกรัม แสดงดังรูปที่ 4.15 แสดงให้เห็นลักษณะของเส้นโค้งการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนทั้งหมดไม่เป็นแบบอุดมคติ ซึ่งได้แสดงลักษณะของเส้นโค้งการอัดและการคายประจุที่ไม่เป็นเส้นตรง เนื่องจากมีการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ขึ้นในระหว่างกระบวนการอัดและการคายประจุในขั้วไฟฟ้าและนอกจากนั้นรอยโค้งบนเส้นกราฟยังมีความสัมพันธ์ของค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใกล้เคียงพีครีดอกซ์ที่ทดสอบด้วยเทคนิค CV ซึ่งจากการทดลองพบว่าเมื่อให้จำนวนในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ระยะเวลาในการคายประจุของขั้วไฟฟ้ายาวนานขึ้น เนื่องจากเกิดพอกพูนของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ผิวหน้าของวัสดุรองรับที่มากขึ้น จนถึง PANi30 พบว่าระยะเวลาในการคายประจุของขั้วไฟฟ้ามีค่าลดลง ดังรูปที่ 4.16 (ก) จากการพิจารณาการคายประจุของขั้วไฟฟ้ามีสอดคล้องกับลักษณะสัญญาณตามการวิเคราะห์จากเทคนิค FE-SEM



รูปที่ 4.15 ลักษณะการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนจำนวนรอบต่าง ๆ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 ถึง 10 แอมแปร์ต่อกรัม (ก) PANi5, (ข) PANi10, (ค) PANi15, (ง) PANi20, (จ) PANi25 และ (ฉ) PANi30



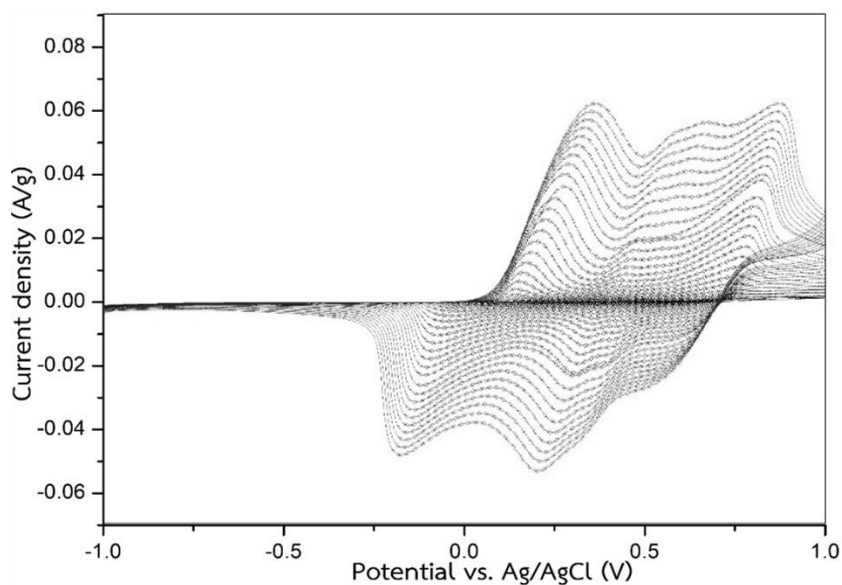
รูปที่ 4.16 (ก) การอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้า PANi สังเคราะห์จำนวนรอบแตกต่างกัน และ (ข) ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า PANi ที่ความหนาแน่นกระแส 1 ถึง 10 แอมแปร์ต่อกรัม

อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาถึงประสิทธิภาพของการเก็บประจุขั้วไฟฟ้า PANi5, PANi10, PANi15, PANi20, PANi25 และ PANi30 ที่ความหนาแน่นกระแสที่เพิ่มขึ้น (ดังรูปที่ 4.16 (ข)) เมื่อนำมาคำนวณร้อยละของประสิทธิภาพต่อการให้กระแสของขั้วไฟฟ้า สามารถคิดเป็นร้อยละ 77.80, 77.61, 51.36, 69.80, 65.16 และ 61.39 ตามลำดับ พบว่าที่จำนวนรอบของพอกพูนต่ำ (PANi5 และ PANi10) มีประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าที่สูงเมื่อเทียบกับจำนวนรอบของการพอกพูนที่สูง (PANi10, PANi15, PANi20, PANi25 และ PANi30)

#### 4.2.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าไนโตรเจนเจอร์ริตวิซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีนคอมพอสิต

ในขั้นตอนนี้ได้ทำการศึกษการเตรียมขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตระหว่างพอลิอะนิลีนและไนโตรเจนเจอร์ริตวิซ์แกรฟีนออกไซด์ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ได้แก่ 0.025, 0.05, 0.1 และ 0.2 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 โมลาร์ โดยใช้ขั้วขั้วไฟฟ้า NGOP1, NGOP2, NGOP3 และ NGOP4 ตามลำดับ หลังจากนั้นนำสารละลายผสมที่ได้มาขึ้นขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้จำนวนรอบของการให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมจากการทดลองก่อนหน้า รูปที่ 4.17 แสดงกราฟของการขึ้นขั้วไฟฟ้า NGOP โดยวิธีไซคลิกโวลแทมโมแกรมของพอลิเมอร์ชั้นของพอลิอะนิลีนร่วมกับไนโตรเจนเจอร์ริตวิซ์แกรฟีนออกไซด์บนวัสดุรองรับกระดาษคาร์บอน





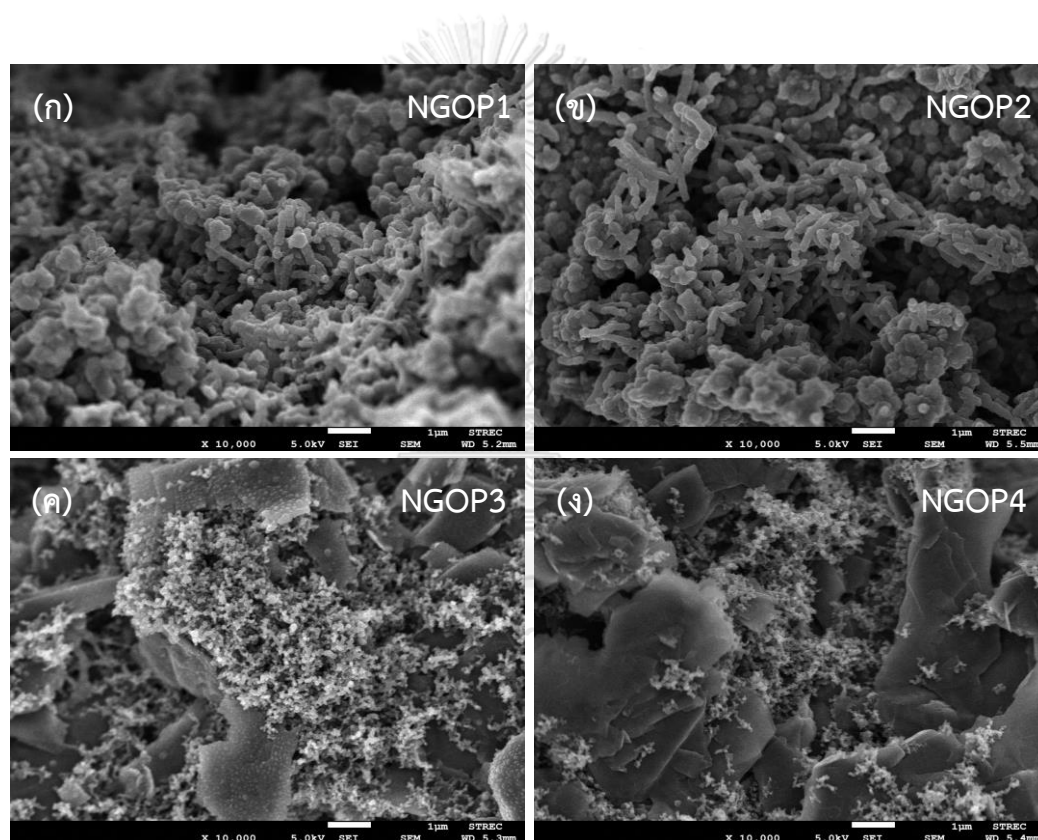
รูปที่ 4.17 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของการสังเคราะห์ขั้วไฟฟ้า NGOP

จากกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า NGOP พบว่าลักษณะกราฟที่ได้มีความใกล้เคียงของขั้วไฟฟ้า PANi แต่มีความแตกต่างกันตรงที่ขนาดของพื้นที่ใต้กราฟของการเกิดพอลิเมอร์ของขั้วไฟฟ้าที่พบว่าขั้วไฟฟ้า PANi มีพื้นที่ที่มากกว่า NGOP หรือสามารถอธิบายได้ว่าการเกิดพอลิเมอร์ของขั้วไฟฟ้า PANi เพียงอย่างเดียวมีปริมาณการพอกพูนของ PANi ที่สูงกว่าการเกิดพอลิเมอร์ของขั้วไฟฟ้า PANi ร่วมกับไนโตรเจนเจอร์ริตวิซ์แกรฟีนออกไซด์ อาจจะเนื่องมาจากในระหว่างการเกิดการพอลิเมอร์ของพอลิอะนิลีนบนวัสดุรองรับกระดาษคาร์บอนนั้น การฝังตัวของไนโตรเจนเจอร์ริตวิซ์แกรฟีนออกไซด์ประพติตัวขัดขวางการเกิดพอลิเมอร์ของ PANi ซึ่งลักษณะกราฟที่ได้มีความสอดคล้องรายงานการวิจัยของ Hassan และคณะ [61]

4.2.2.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้าไนโตรเจนเจอร์ริตวิซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีนคอมพอสิต

จากการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า NGOP ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากรูปที่ 4.18 แสดงลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า NGOP ที่ผ่านการสังเคราะห์ในความเข้มข้นของไนโตรเจนเจอร์ริตวิซ์แกรฟีนออกไซด์ (N-rGO) ที่แตกต่างกัน พบว่าที่ความเข้มข้นของ N-rGO 0.025 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร หรือขั้วไฟฟ้า NGOP1 ลักษณะสัณฐานที่พบมี

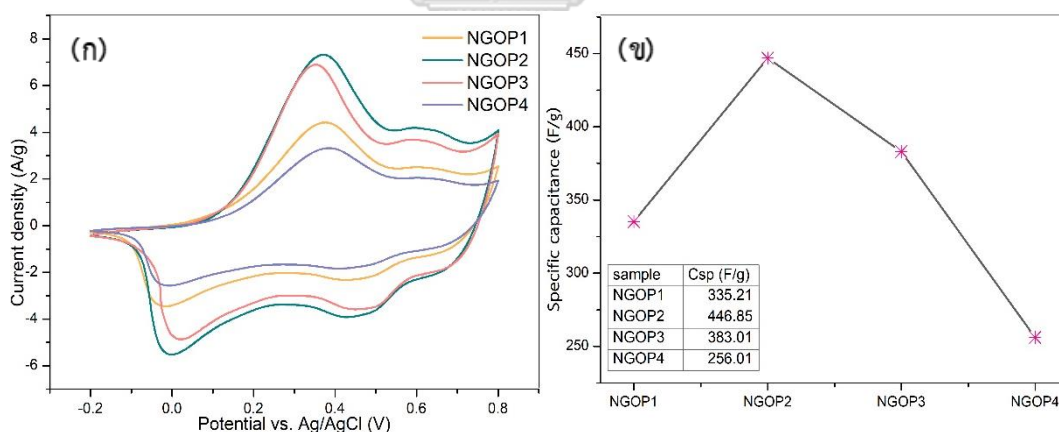
ลักษณะเป็นไฟบริล (Fibril) ของพอลิอะนิลีน และไม่พบโครงสร้างแผ่นของไนโตรเจนเจอร์ริตวิซแกรฟีนออกไซด์ที่ชัดเจน เนื่องจาก ปริมาณความเข้มข้นของ N-rGO ที่ต่ำมาก ๆ และการเติบโตของสายพอลิอะนิลีนปกคลุมผิวของไนโตรเจนเจอร์ริตวิซแกรฟีนออกไซด์ เมื่อเพิ่มปริมาณไนโตรเจนเจอร์ริตวิซแกรฟีนออกไซด์มากขึ้น พบลักษณะโครงสร้างแผ่นของไนโตรเจนเจอร์ริตวิซแกรฟีนออกไซด์แทรกตัวอยู่ระหว่างพอลิอะนิลีนอย่างเห็นได้ชัด และพอลิอะนิลีนมีลักษณะของไฟบริลที่เล็กลงถึงระดับนาโนเมตร อันเนื่องมาจากการฝังตัวร่วมของไนโตรเจนเจอร์ริตวิซแกรฟีนออกไซด์ส่งผลให้การเจริญเติบโตของสายโซ่พอลิอะนิลีนลดลง



รูปที่ 4.18 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของข้าวไฟฟ้า NGOP ที่ระดับความเข้มข้นของ N-rGOแตกต่างกัน (ก) 0.025 mg/ml, (ข) 0.05 mg/ml, (ค) 0.1 mg/ml และ (ง) 0.2 mg/ml

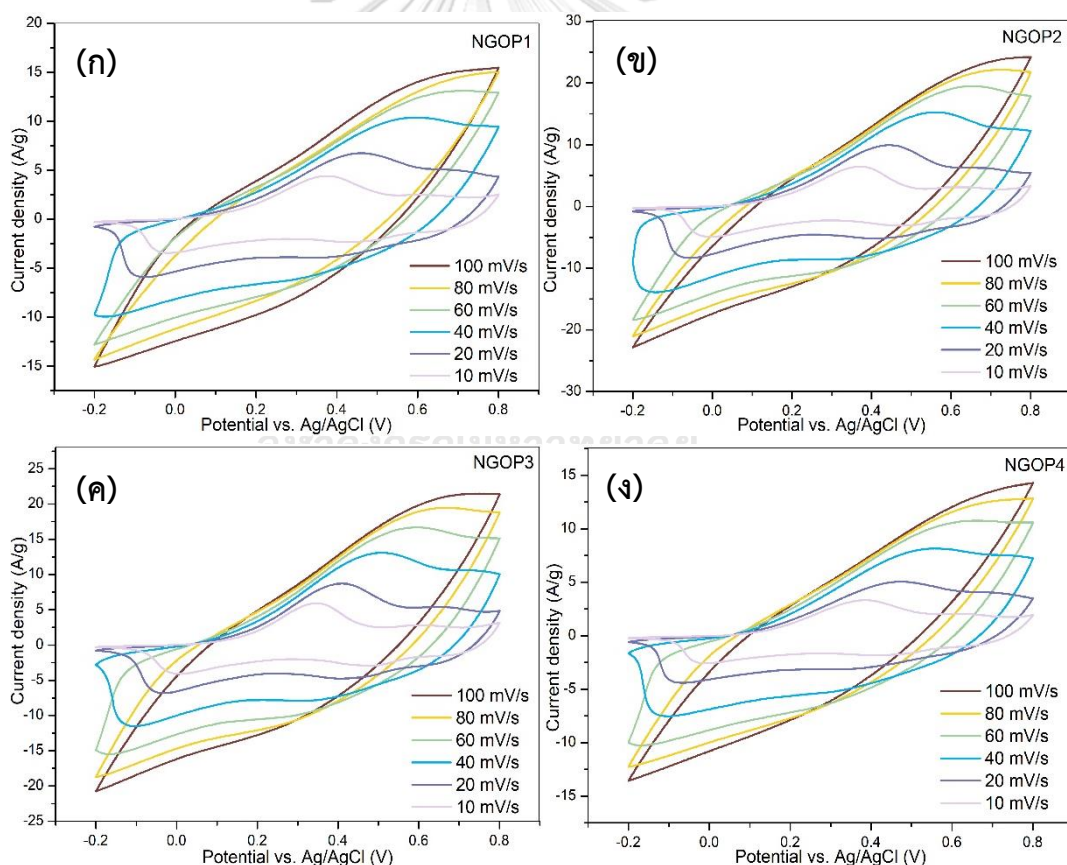
#### 4.2.2.2 ผลสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าไนโตรเจนเจอร์ดิทซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีนคอมพอสิต

อิทธิพลของอัตราส่วนความเข้มข้นไนโตรเจนเจอร์ดิทซ์แกรฟีนออกไซด์ จำนวน 4 ความเข้มข้น ได้แก่ 0.025 (NGOP1), 0.05 (NGOP2), 0.1 (NGOP3) และ 0.2 (NGOP4) มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ในการฝังตัวร่วมกับอะนิลีนมอนอเมอร์ ที่มีผลต่อผลสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ถูกศึกษาด้วย เทคนิคโวลแทมเมตรี และเทคนิคการประจุไฟฟ้าคงที่ ดังรูป 4.19 - 4.22 โดยในรูปที่ 4.19 (ก) เปรียบเทียบไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากขั้วไฟฟ้า NGOP ที่อัตราส่วนความเข้มข้นทั้ง 4 ความเข้มข้น ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราความเข้มข้น N-rGO พื้นที่ใต้กราฟ CV มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น จนถึงที่อัตราส่วนความเข้มข้น 0.1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร จะเห็นได้ว่าพื้นที่ใต้กราฟมีแนวโน้มลดลง จากนั้นนำพื้นที่ใต้กราฟที่ได้มาศึกษาค่าการเก็บประจุจำเพาะดังรูปที่ 4.19 (ข) พบว่าความเข้มข้นของการทำคอมพอสิตขั้วไฟฟ้าระหว่าง N-rGO และ PANi ที่เหมาะสมที่ให้ค่าเก็บประจุจำเพาะสูงสุดคืออัตราส่วนความเข้มข้น 0.05 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร สามารถให้ค่าเก็บประจุ 446.85 ฟารัดต่อกรัม



รูปที่ 4.19 กราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีของ (ก) ขั้วไฟฟ้า NGOP ที่อัตราส่วนความเข้มข้นต่าง ๆ และ (ข) กราฟแสดงค่าการเก็บประจุจากเทคนิค CV ของขั้วไฟฟ้า NGOP

**รูปที่ 4.20** แสดงไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้า NGOP ที่อัตราส่วนความเข้มข้นต่าง ๆ ในอัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 10 ถึง 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พบว่าที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าต่ำ ขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต NGOP จะแสดงพีคของปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ชัดเจนบ่งชี้ให้เห็นถึงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุวดยิ่งแบบซูโดคาปาซิเตอร์ ในขณะที่พบที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น มีแนวโน้มในการแสดงพีคของปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ลดลง และกลไกการเกิดออกซิเดชันจะเลื่อนไปในทางบวก ส่วนกลไกการเกิดรีดักชันจะเลื่อนไปทางลบ ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจาก สามารถในการแพร่ผ่านของไอออนลดลงเมื่อให้อัตราการให้ศักย์ที่สูงขึ้น และความต้านทานของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตเอง [43]

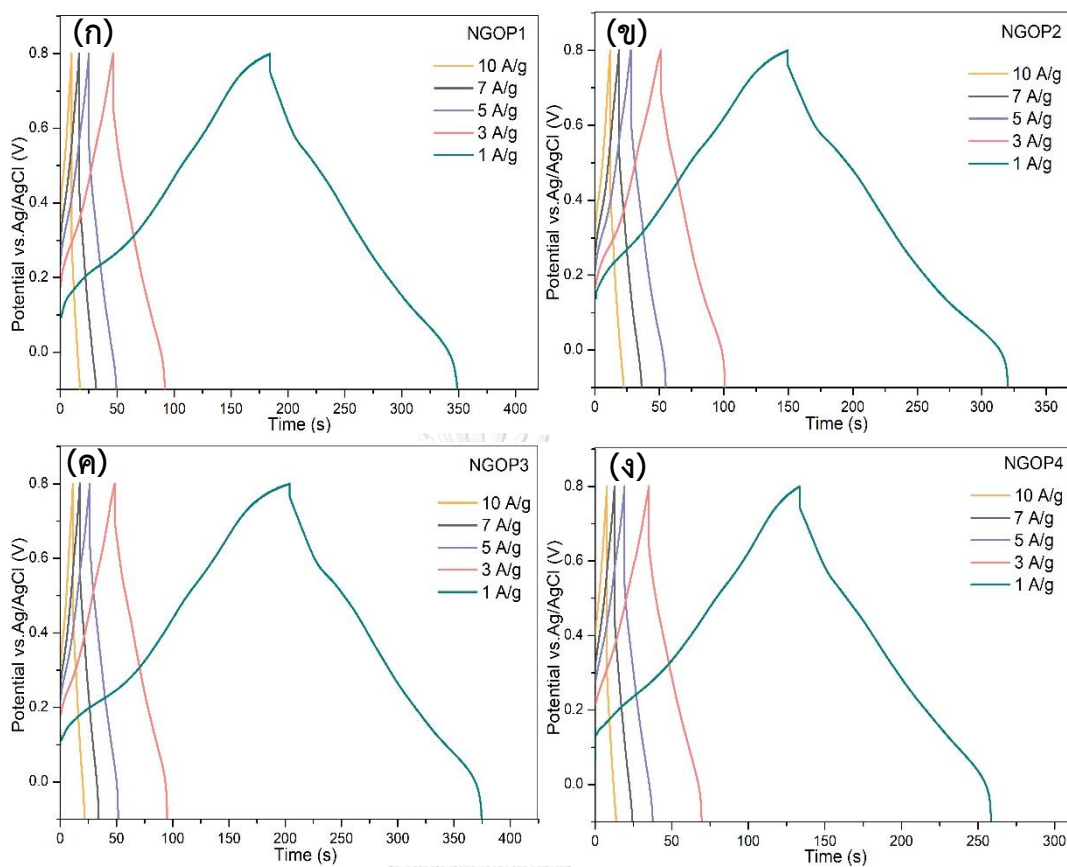


**รูปที่ 4.20** ไซคลิกโวลแทมเมทรีของขั้วไฟฟ้า NGOP ที่ระดับความเข้มข้นของ N-rGO แตกต่างกัน

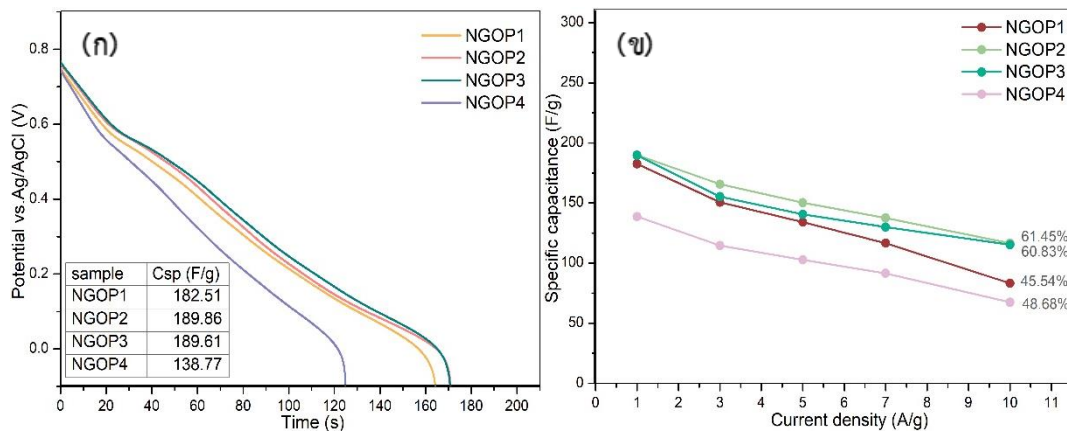
(ก) 0.025 mg/ml, (ข) 0.05 mg/ml, (ค) 0.1 mg/ml และ (ง) 0.2 mg/ml

รูปที่ 4.21 แสดงให้เห็นถึงลักษณะของเส้นโค้งการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้า NGOP ด้วยเทคนิคประจุไฟฟ้าคงที่ พบว่ามีลักษณะเส้นโค้งที่ได้ไม่เป็นเส้นตรงที่มีการกักเก็บประจุแบบอุดมคติ สามารถบ่งบอกถึงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุแบบซูโดคาปาซิเตอร์จากการเกิดผ่านกระบวนการผันกลับได้ของปฏิกิริยารีดอกซ์ของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้าจากกราฟการคายประจุของขั้วไฟฟ้า NGOP ลักษณะกราฟที่ได้บ่งชี้ให้เห็นถึงการคายประจุของขั้วไฟฟ้าที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง ในช่วง 0 - 0.8 โวลต์ โดยจากการคำนวณค่าเก็บประจุจำเพาะพบว่าขั้วไฟฟ้า NGOP2 แสดงความสามารถในการกักเก็บประจุสูงสุดที่ 189.86 ฟูร์ดต่อกรัม ที่ 1 แอมแปร์ต่อกรัม รองลงมา ได้แก่ NGOP3 NGOP1 และ NGOP4 ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาจากความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแส 1 ถึง 10 แอมแปร์ต่อกรัม (รูปที่ 4.22 (ข)) ยังพบว่าขั้วไฟฟ้า NGOP2 ให้อัตราประสิทธิภาพการใช้งานที่สูงที่สุดถึง 61.45% ผลที่ได้กล่าวมานี้แสดงให้เห็นถึงความสอดคล้องกับลักษณะพื้นผิวที่ได้จากการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาจากเทคนิค FE-SEM (ดัง

รูปที่ 4.18) มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า NGOP2 โดยที่ระดับความเข้มข้น 0.05 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร คอมพอสิตระหว่างไนโตรเจนเจอร์ริตวิซ์แกรฟีนออกไซด์และพอลิอะนิลีนสามารถให้โครงสร้างนาโนพอลิอะนิลีนบนผิวไนโตรเจนเจอร์ริตวิซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เอื้อต่อการเก็บประจุพลังงานไฟฟ้า

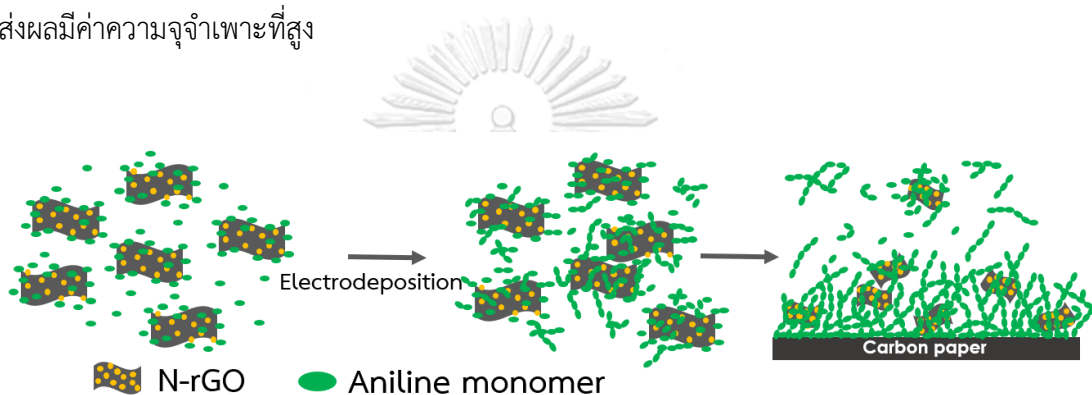


รูปที่ 4.21 ลักษณะการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต NGOP ที่ระดับความเข้มข้นของ N-rGO แตกต่างกัน (ก) 0.025 mg/ml, (ข) 0.05 mg/ml, (ค) 0.1 mg/ml และ (ง) 0.2 mg/ml ที่ความหนาแน่นกระแส 1 ถึง 10 แอมแปร์ต่อกรัม



รูปที่ 4.22 (ก) การคายประจุของขั้วไฟฟ้า NGOP และ (ข) ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า NGOP

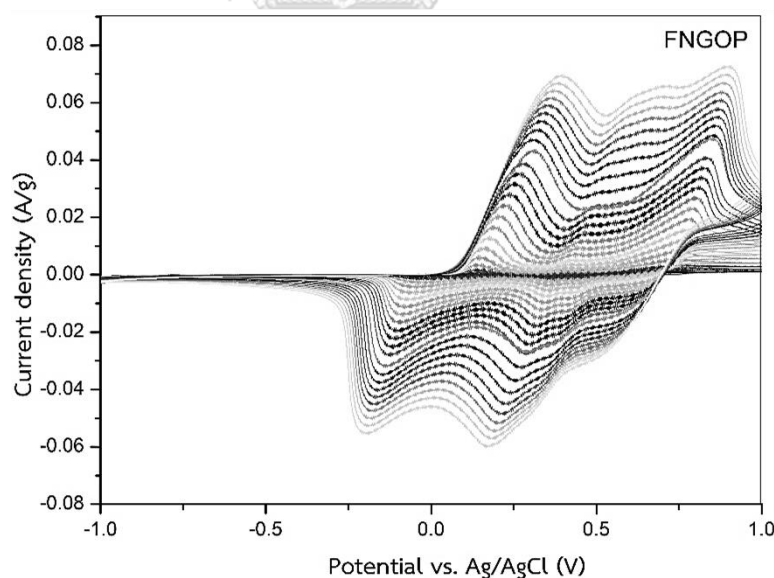
โครงสร้างนาโนพอลิอะนิลีนบนผิวไนโตรเจนเจอร์ริตซ์แกรฟีนออกไซด์สามารถอธิบายดังแสดงในรูปที่ 4.23 ที่แสดงกลไกความเป็นไปได้ของโครงสร้างของขั้วไฟฟ้า NGOP2 ผ่านกระบวนการพอกพูนทางเคมีไฟฟ้าโดยการสังเคราะห์ร่วมระหว่างไนโตรเจนเจอร์ริตซ์แกรฟีนออกไซด์และพอลิอะนิลีน โดยโครงสร้างที่สังเคราะห์มีความสอดคล้องกับงานวิจัย Zhang และคณะ [54] ที่พบว่าลักษณะโครงสร้างประกอบด้วยแผ่นแกรฟีนถูกล้อมรอบเป็นเนื้อเดียวกับเส้นใยของ PANi ซึ่งโครงสร้างที่เกิดขึ้นเกิดจากการดูดซับและการแทรกตัวของ PANi บนแผ่น N-rGO โดยลักษณะโครงสร้างไฟบริลที่ได้ส่งผลให้มีบริเวณพื้นผิวที่มากขึ้น ทำให้มีการแพร่กระจายของประจุไอออนที่พื้นผิวดัวอย่างได้เพิ่มมากขึ้น ส่งผลมีค่าความจุจำเพาะที่สูง



รูปที่ 4.23 แผนภาพการเกิดโครงสร้างไฟบริลสำหรับขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต NGOP โดยวิธีอิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชันหรือการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า

#### 4.2.3 การเตรียมขั้วไฟฟ้าเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจอร์ดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ พอลิอะนิลีนคอมพอสิต

ในขั้นตอนการขึ้นขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตของเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจอร์ดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีน (FNGOP) ทำการเลือกสภาวะที่เหมาะสมจากขั้นตอนการขึ้นขั้วไฟฟ้า NGOP ที่ได้กล่าวไปข้างต้น นำมาทำการศึกษาต่อ โดยพิจารณาการเปลี่ยนอัตราส่วนความเข้มข้นของ N-rGO :  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ในอัตราส่วน 1:0.1, 1:1, 1:5, 1:10 และ 1:15 โดยใช้สัญลักษณ์แทน ได้แก่ FNGOP1 FNGOP2 FNGOP3 และ FNGOP4 ตามลำดับ แล้วนำสารละลายผสมที่ได้มาขึ้นขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยใช้จำนวนรอบของการให้ศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมจากการทดลองก่อนหน้า กราฟไซคลิกโวลแทมโแกรมของการขึ้นขั้วไฟฟ้า FNGOP แสดงดังรูปที่ 4.24 โดยแสดงในขณะที่เกิดการพอลิเมอไรเซชันของพอลิอะนิลีนร่วมกับไนโตรเจนเจอร์ดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และเหล็กออกไซด์บนวัสดุรองรับกระดาษคาร์บอน จากไซคลิกโวลแทมโแกรมของการสังเคราะห์ขั้วไฟฟ้า FNGOP พบว่าลักษณะกราฟที่ได้ไม่ต่างจากการสังเคราะห์ NGOP ทำให้สามารถสรุปได้ว่า การเติมเหล็กออกไซด์ในระบบไม่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยารีดอกซ์ในการพอกพูนพอลิอะนิลีน



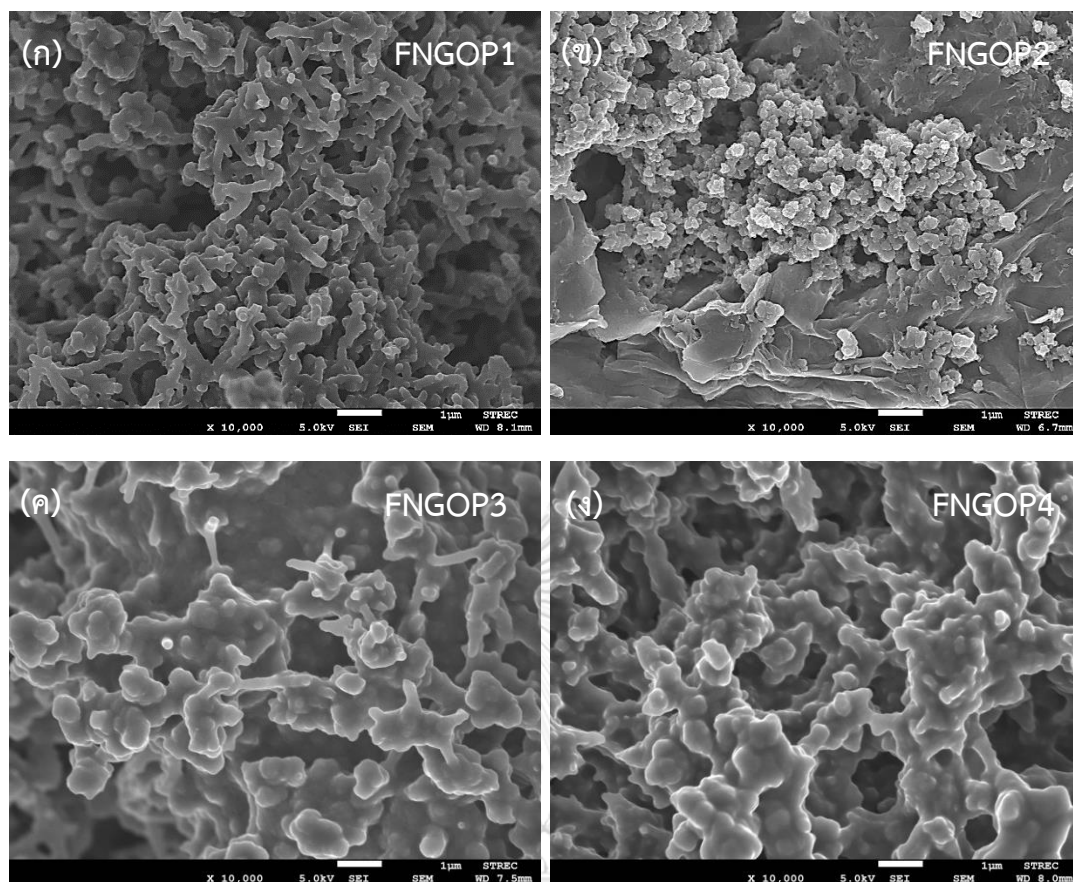
รูปที่ 4.24 ไซคลิกโวลแทมโแกรมของการขึ้นขั้วไฟฟ้า FNGOP



#### 4.2.3.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของข้าวไฟฟ้าเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจอร์ดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ พอลิอะนิลีนคอมพอสิต

จากการศึกษาลักษณะโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของข้าวไฟฟ้า FNGOP ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าลักษณะพื้นผิวของข้าวไฟฟ้า FNGOP ความเข้มข้นของเหล็กออกไซด์ต่าง ๆ กัน ที่มีผลต่อลักษณะโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน จาก

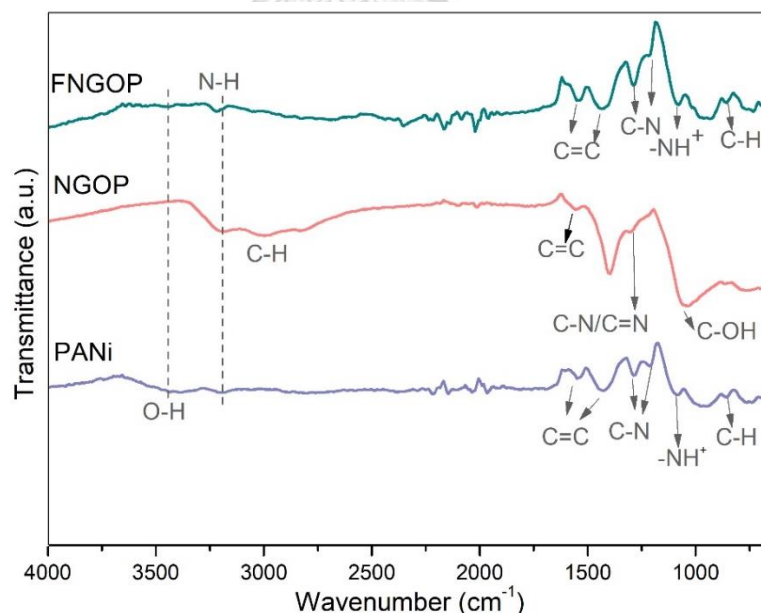
รูปที่ 4.25 พบว่าที่ความเข้มข้นของเหล็กออกไซด์ต่ำข้าวไฟฟ้า FNGOP1 แสดงลักษณะการเติบโตของพอลิเมอร์คล้ายเส้นใยไฟบริลสั้น ๆ ที่ปกคลุมพื้นผิวของข้าวไฟฟ้า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเหล็กออกไซด์ ข้าวไฟฟ้า FNGOP1 พบว่าพอลิอะนิลีนมีความเป็นเส้นใยไฟบริลยาวขึ้นและมีลักษณะเป็นโครงร่างเชื่อมต่อกัน แต่ยังไม่พบไนโตรเจนเจอร์ดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และเหล็กออกไซด์ที่บริเวณผิวหน้าของข้าวไฟฟ้า เป็นผลเนื่องจากวัสดุคอมพอสิตถูกล้อมรอบเป็นเนื้อเดียวกับเนื้อพอลิเมอร์ ในขณะที่ข้าวไฟฟ้า FNGOP3 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาพอลิอะนิลีนคล้ายเส้นใยไฟบริลสั้น ๆ แทรกตัวตามแผ่นคาร์บอนของไนโตรเจนเจอร์ดิวซ์แกรฟีนออกไซด์อย่างชัดเจน เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของเหล็กออกไซด์มากขึ้น แสดงตั้งข้าวไฟฟ้า FNGOP4 และ FNGOP5 ส่งผลทำให้พอลิอะนิลีนเกิดการรวมตัวปกคลุมผิวของเหล็กออกไซด์และผิวของไนโตรเจนเจอร์ดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ส่งผลทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะในการสัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ลดลง ซึ่งโครงสร้างลักษณะสัณฐานที่ได้มีผลต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้า โดยจะกล่าวละเอียดในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 4.25 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้า FNGOP ในอัตราส่วนการผสม N-rGO ต่อเหล็ก  
แตกต่างกัน (ก) 1:1, (ข) 1:5, (ค) 1:10 และ (ง) 1:15

#### 4.2.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของขั้วไฟฟ้าเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจอร์ริตวิซแกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีนคอมพอสิต

รูปที่ 4.26 แสดงสเปกตรัม FTIR ในช่วงเลขคลื่น 400 ถึง 4000  $\text{cm}^{-1}$  เปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของขั้วไฟฟ้า PANi, NGOP และ FNGOP โดยมีรายละเอียดของพีคแสดงดังตารางที่ 4.6 ซึ่งจากตารางพบว่า PANi จะประกอบด้วยพีคหลัก ได้แก่ การสั่นแบบดิงยัดพันธะ C-N/C=N, การสั่นของพันธะ C=C (quinoid และ benzoid ring), การสั่นของพันธะ  $-\text{NH}^+$ , การสั่นแบบงอนในระนาบของพันธะ C-H และการสั่นแบบงอนนอกระนาบของพันธะ C-H ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต NGOP พบว่าสเปกตรัมขั้วไฟฟ้าที่การคอมพอสิตรวมด้วยกันไนโตรเจนเจอร์ริตวิซแกรฟีนออกไซด์ มีตำแหน่งการเกิดพีคที่คล้ายกับขั้วไฟฟ้า PANi แต่มีจุดเด่นของตำแหน่งพีค C=C ที่การเลื่อนค่าเลขคลื่นที่เพิ่มมากขึ้น (blue shifted) โดยขั้วไฟฟ้า NGOP เลื่อนจาก 1540  $\text{cm}^{-1}$  ไปยัง 1561  $\text{cm}^{-1}$  ส่วนขั้วไฟฟ้า FNGOP เลื่อนจาก 1540  $\text{cm}^{-1}$  ไปยัง 1551  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องจากการซ้อนทับของระบบ  $\pi$ - $\pi$  ระหว่าง PANi และ N-rGO ในขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต [43] จากข้อมูลเบื้องต้นสามารถสรุปได้ว่าผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต



รูปที่ 4.26 สเปกตรัม FTIR ของขั้วไฟฟ้า PANi, ขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต NGOP และขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต FNGOP

**ตารางที่ 4.6** ข้อมูลจากสเปกตรัม FTIR ที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของขั้วไฟฟ้า PANi, ขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต NGOP และขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต FNGOP

หมู่ฟังก์ชัน	เลขคลื่น $\text{cm}^{-1}$		
	PANi	NGOP	FNGOP
การสั่นแบบดัดยัดพันธะ C-N/C=N	1286/1215	1292	1282/1220
การสั่นของพันธะ C=C (quinoid และ benzoid ring)	1540/1457	1561	1551/1472
การสั่นของพันธะ -NH <sup>+</sup>	1079		1079
การสั่นแบบงอในระนาบของพันธะ C-H	1080	-	1079
การสั่นแบบงอนอกระนาบของพันธะ C-H	856	-	860

#### 4.2.3.2 ผลสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจอร์ดิวซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีนคอมพอสิต

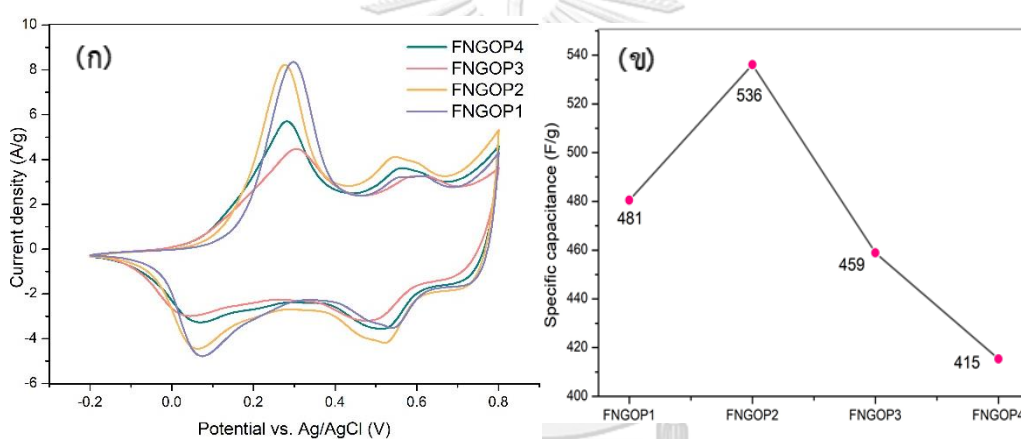
รูปที่ 4.26 (ก) การเปรียบเทียบไซคลิกโวลแทมโมแกรมจากขั้วไฟฟ้า FNGOP ที่อัตราส่วนความเข้มข้นเพอริกออกไซด์ทั้ง 5 อัตราส่วน ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้า 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีพิจารณาการเปลี่ยนอัตราส่วนความเข้มข้นของ N-rGO ต่อ  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 โมลต่อลิตรในการสังเคราะห์ เมื่อพิจารณาจากพื้นที่ใต้กราฟ (รูปที่ 4.26 (ก)) จะเห็นว่าอัตราส่วนเหล็กออกไซด์ FNGOP3 ให้ค่าพื้นที่ใต้กราฟสูงที่สุดแสดงถึงปริมาณประจุไฟฟ้าที่เกิดไว้ในตัววัสดุที่สูงที่สุด เมื่อนำพื้นที่ใต้กราฟที่ได้ไปคำนวณค่ากักเก็บประจุจำเพาะ พบว่าขั้วไฟฟ้า FNGOP3 ให้ค่ากักเก็บประจุสูงสุด คือ 536.1 ฟารัดต่อกรัม รองลงมา ได้แก่ FNGOP2 FNGOP5 FNGOP4 และ FNGOP1 ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.26 (ข)

จาก

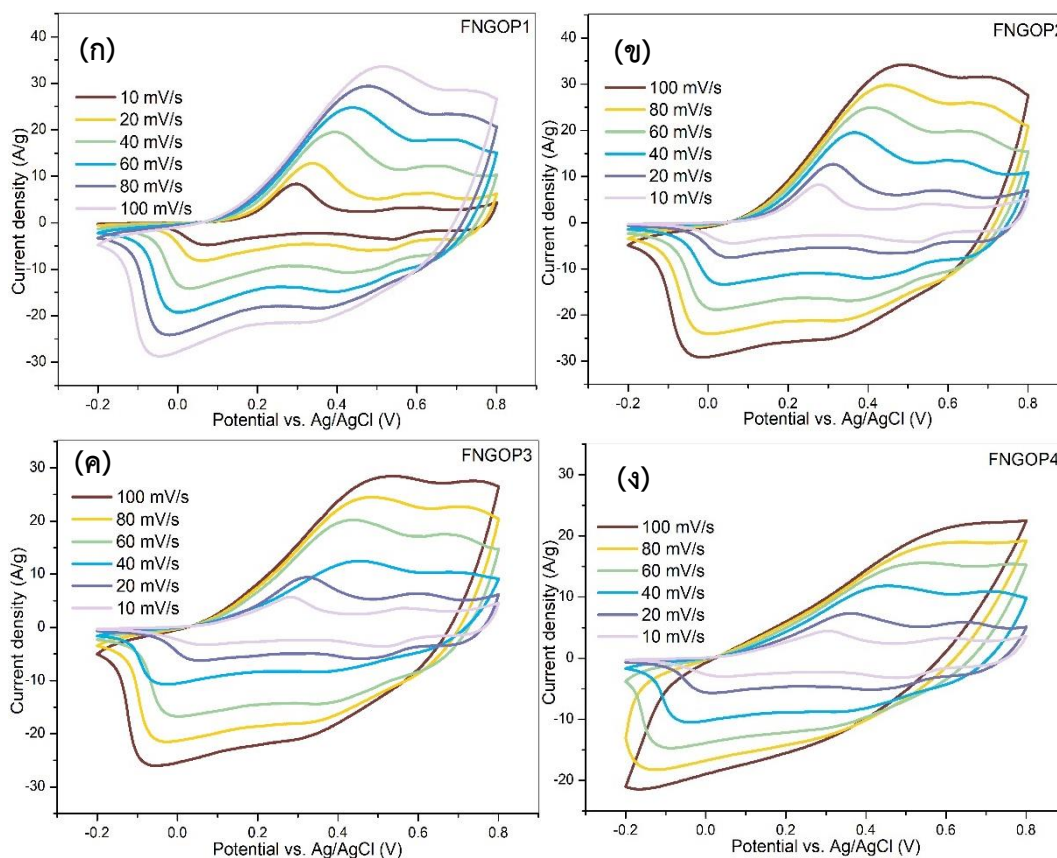
**รูปที่ 4.28** แสดงภาพ CV ของขั้วไฟฟ้า FNGOP ทั้งหมดที่ผ่านการทดลองให้อัตราให้ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 10 ถึง 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที จะให้ได้ว่าเมื่อให้อัตราศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้นพบว่ากระแสจะสูงตาม ซึ่งพิจารณาเทียบกับขั้วไฟฟ้า PANi (

รูปที่ 4.14) และ NGOP (

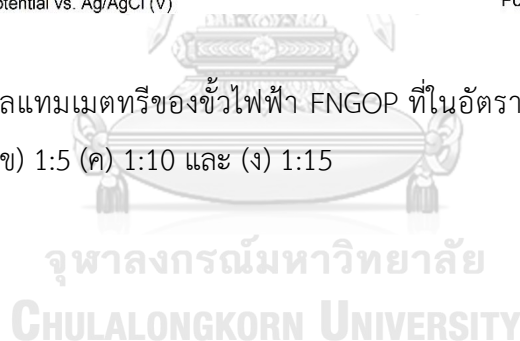
รูปที่ 4.20) จะเห็นได้ว่าขั้วไฟฟ้า FNGOP ให้ประสิทธิภาพต่ออัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าที่สูงที่สุดหรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่ามีเสถียรภาพที่ดีกว่าที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าสูง



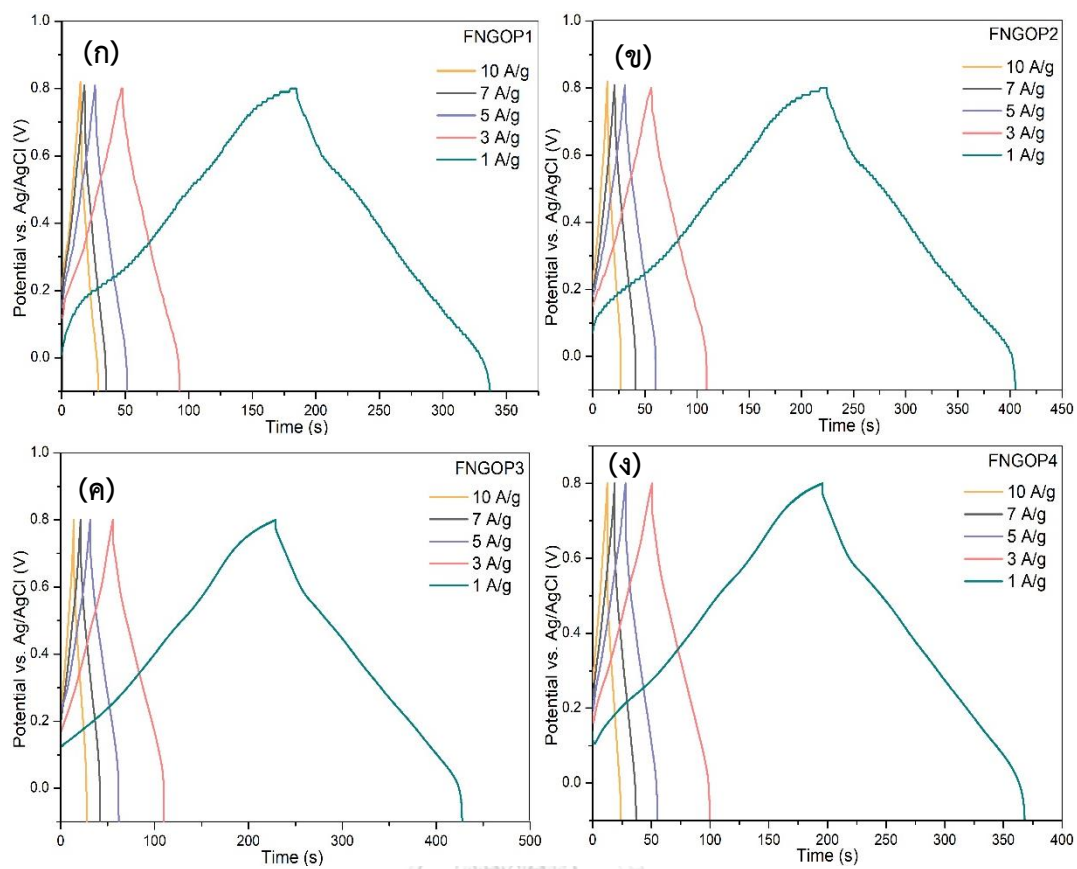
**รูปที่ 4.27** ไชคคลิกโวลแทมเมตทรีของ (ก) ขั้วไฟฟ้า FNGOP ที่อัตราส่วนความเข้มข้นของเหล็กออกไซด์ต่าง ๆ และ (ข) กราฟแสดงค่าการเก็บประจุจากเทคนิค CV ของขั้วไฟฟ้า FNGOP



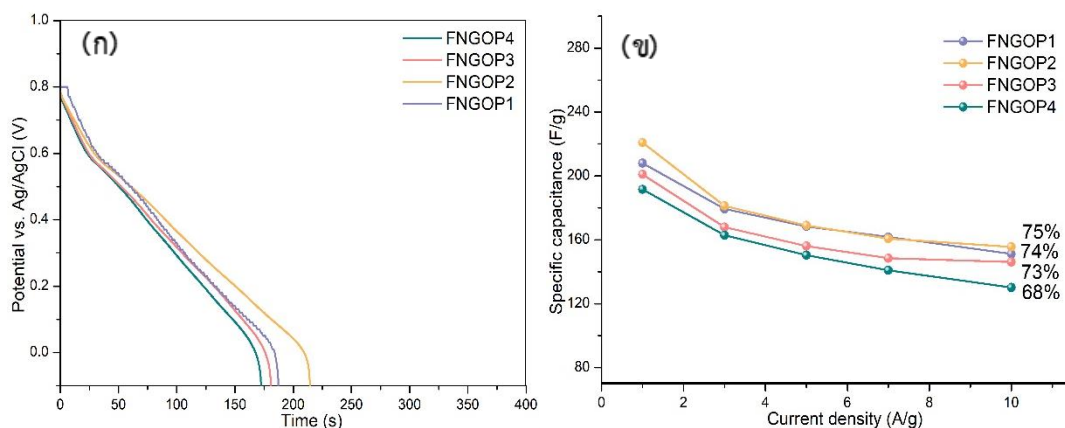
รูปที่ 4.28 ไชคลิกโวลแทมเมตรีของขั้วไฟฟ้า FNGOP ที่ในอัตราส่วนการผสม N-rGO ต่อเหล็กแตกต่างกัน (ก) 1:1, (ข) 1:5 (ค) 1:10 และ (ง) 1:15



รูปที่ 4.29 แสดงให้เห็นถึงลักษณะของเส้นโค้งการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้า FNGOP เทคนิคการประจุที่กระแสดังที่ พบว่ามีลักษณะเส้นโค้งที่มีความลาดชัน คล้ายคลึงกับขั้วไฟฟ้า PANi และขั้วไฟฟ้า NGOP ซึ่งยืนยันพฤติกรรมการกักเก็บประจุแบบสองชั้นร่วมกับซูโดคาปัสซิเตอร์ การทำงานร่วมกันของการเกิดผ่านกระบวนการผันกลับได้ของปฏิกิริยารีดอกซ์ของพอลิอะนิลีนและโลหะออกไซด์ ร่วมด้วยกับแผ่นคาร์บอน ส่งผลให้เกิดการเพิ่มประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้



รูปที่ 4.29 ลักษณะการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าคอมพอสิต FNGOP ที่ในอัตราส่วนการผสม N-rGO ต่อเหล็กแตกต่างกัน (ก) 1:1, (ข) 1:5 (ค) 1:10 และ (ง) 1:15



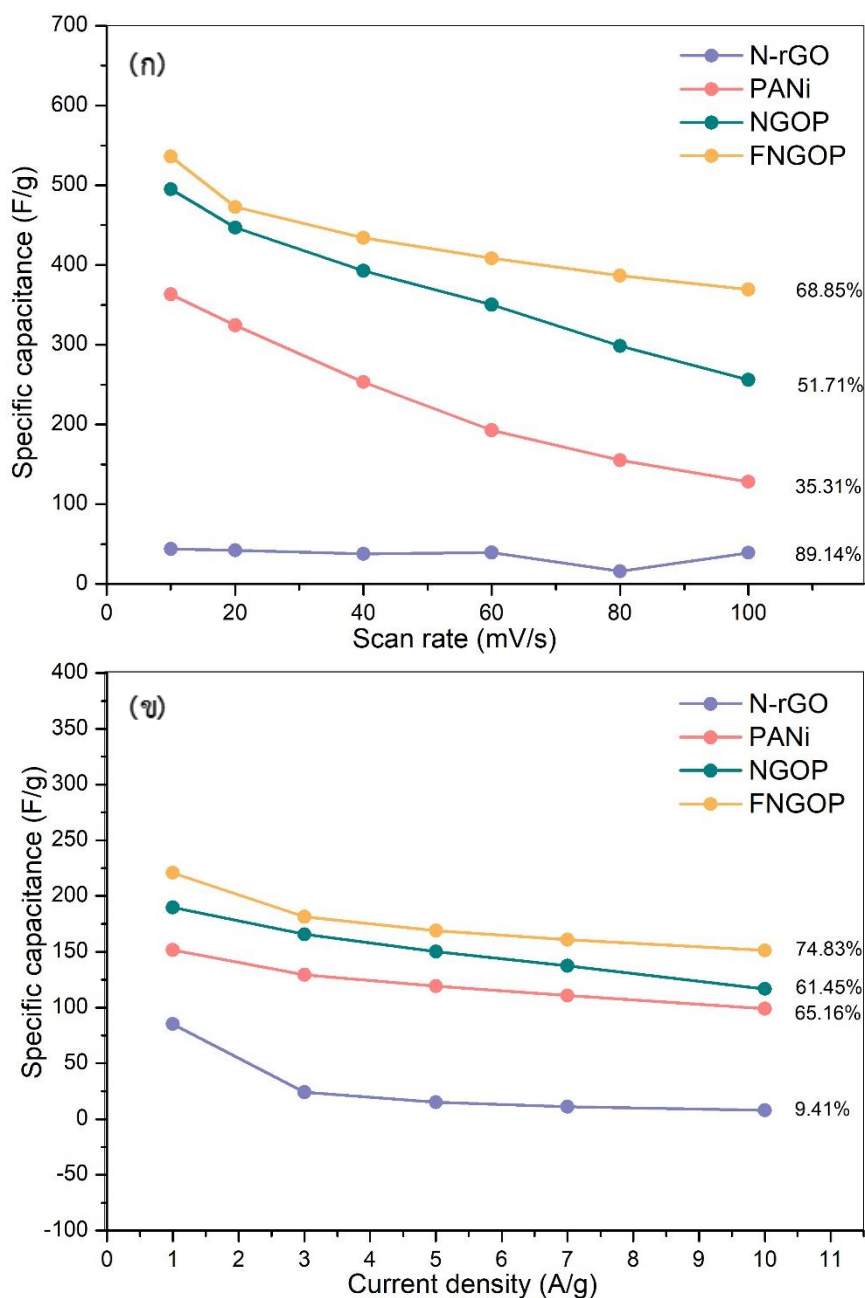
รูปที่ 4.30 (ก) การคายประจุของขั้วไฟฟ้า FNGOP อัตราส่วนความเข้มข้นของเหล็กออกไซด์ต่าง ๆ และ (ข) ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า FNGOP ที่ความเข้มข้นของเหล็กออกไซด์ต่าง ๆ

ขณะเดียวกันเมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.30 (ก) ที่แสดงให้เห็นลักษณะของเส้นโค้งการคายประจุของขั้วไฟฟ้า FNGOP ที่บ่งชี้ถึงความสามารถการเก็บประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าผ่านเส้นกราฟของระยะเวลาในการคายประจุ จากการวิเคราะห์ความสามารถในการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้า FNGOP พบว่าขั้วไฟฟ้า FNGOP2 ให้ค่าการเก็บประจุสูงที่สุด มีค่าเท่ากับ 220.9 ฟารัดต่อกรัม รองลงมาได้แก่ FNGOP1, FNGOP5, FNGOP4 และ FNGOP1 โดยแสดงค่าการเก็บประจุ 207.9, และ 200.9, 191.6 ฟารัดต่อกรัม ตามลำดับ นอกจากนี้แล้วพบว่าขั้วไฟฟ้าที่ผ่านการคอมพอสิตทั้งสามองค์ประกอบมีประสิทธิภาพของความเสถียรของขั้วไฟฟ้าที่สูง แสดงดังรูปที่ 4.30 (ข)

โดยสรุปเมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าตัวอย่างทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ N-rGO, PANi, NGOP และ FNGOP จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (รูปที่ 4.31(ก)) และเทคนิคการประจุที่กระแสดังที่ (รูปที่ 4.31(ข)) พบว่าค่าการเก็บประจุจำเพาะของทั้งสองเทคนิคมีแนวโน้มที่สอดคล้องกัน โดยจะเห็นอย่างชัดเจนว่าเมื่อมีการเพิ่มองค์ประกอบ ไนโตรเจนเจอร์ดิฟซ์แกรฟีนออกไซด์ และเหล็กออกไซด์ส่งผลทำให้ค่าความจุจำเพาะสูงขึ้น ซึ่งพบว่าขั้วไฟฟ้า FNGOP ให้ค่าสูงสุดเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้า NGOP และขั้วไฟฟ้า PANi ตามลำดับ โดยขั้วไฟฟ้า FNGOP ให้ค่าสูงสุดถึง 220.86 ฟารัดต่อกรัม (คำนวณจากเทคนิค GCD) ที่ความหนาแน่นกระแส 1 แอมแปร์ต่อกรัม ซึ่งมีค่าที่สูงกว่าขั้วไฟฟ้า NGOP, PANi และ N-rGO ที่ความหนาแน่นกระแสเดียวกัน โดยมีค่าความจุจำเพาะเท่ากับ 189.86, 151.76 และ 55.43 ฟารัดต่อกรัม ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าขั้วไฟฟ้า

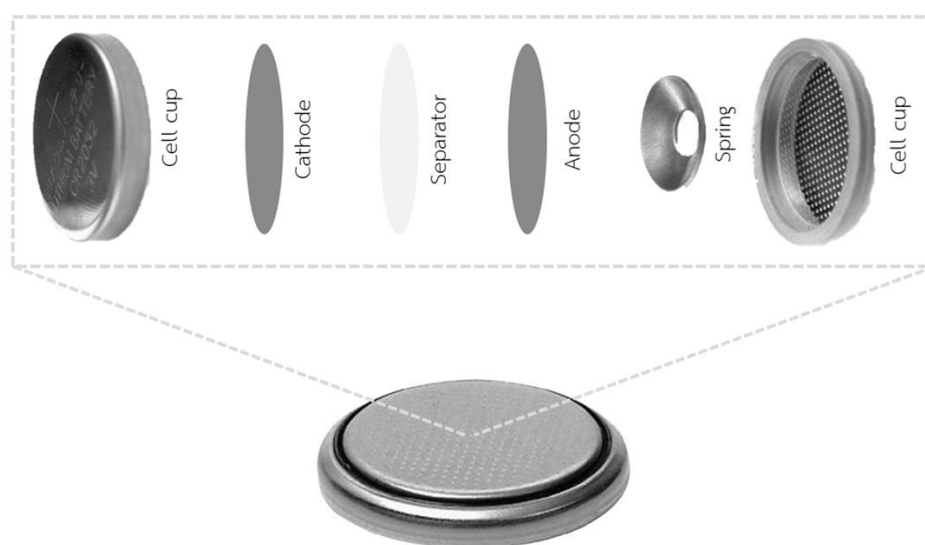


FNGOP สามารถคงเสถียรภาพอัตราในการเก็บประจุได้สูงสุดถึงร้อยละ 74.83 จาก 1 ถึง 10 แอมป์ต่อกรัม ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าการทำงานร่วมกันของขั้วไฟฟ้าสามองค์ประกอบนอกจากเพิ่มประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงานแล้วยังสามารถเพิ่มความเสถียรของขั้วไฟฟ้าที่อัตราการให้ศักย์ไฟฟ้าสูงที่ดีขึ้น



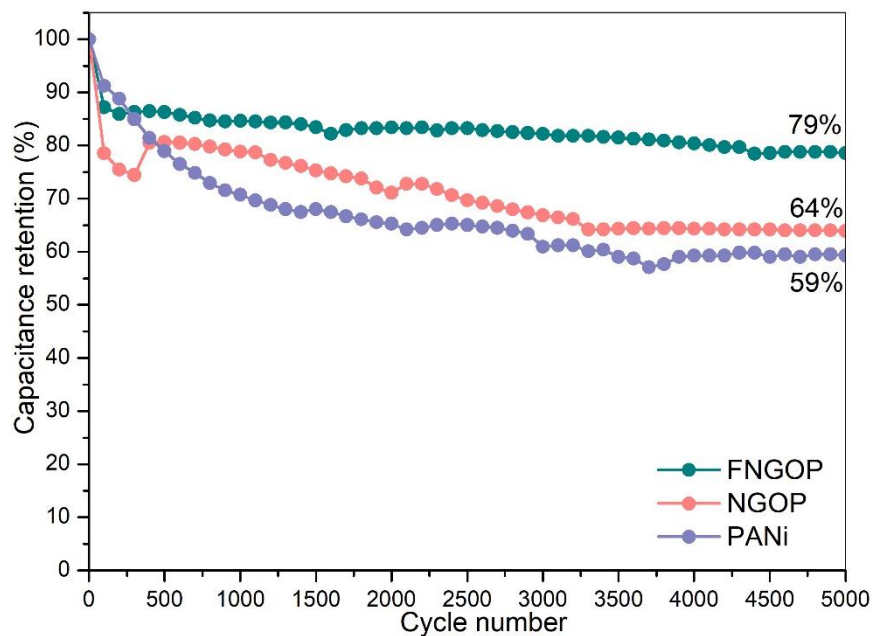
รูปที่ 4.31 กราฟเปรียบเทียบค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า N-rGO, PANi, NGOP และ FNGOP จากเทคนิค (ก) ไซคลิกโวลแทมเมตรี และ (ข) การประจุที่กระแสคงที่

และหลังจากนั้นผู้วิจัยได้นำขั้วไฟฟ้าที่ได้มาทำการทดสอบเสถียรภาพการใช้งาน โดยจำเป็นต้องนำขั้วไฟฟ้าที่ประดิษฐ์ขึ้นมาประกอบเป็นกระดุมเซลล์ (Coil cell) แสดงดังรูปที่ 4.32 ก่อนนำเซลล์ที่ได้ไปทดสอบเสถียรภาพของการใช้งาน



รูปที่ 4.32 ส่วนประกอบของกระดุมเซลล์

จากการทดสอบเสถียรภาพการใช้งานของขั้วไฟฟ้าด้วยการวัดการอัดและการคายประจุอย่างต่อเนื่อง 5000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 แอมแปร์ต่อกรัม ดังรูปที่ 4.33 แสดงการเปรียบเทียบเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้า PANi, NGOP และ FNGOP พบว่าขั้วไฟฟ้า FNGOP ที่มีการคอมพอสิตร่วมด้วยวัสดุสามประเภท ได้แก่ พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (พอลิอะนิลีน) วัสดุรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจนและโลหะออกไซด์ (เหล็กออกไซด์) สามารถรักษาการเก็บประจุไฟฟ้าอยู่ที่ร้อยละ 79 เมื่อผ่านการใช้งานไปแล้ว 5000 รอบ ซึ่งสามารถรักษาเสถียรภาพได้สูงกว่าขั้วไฟฟ้า PANi และ NGOP ทำให้สามารถสรุปได้ว่าขั้วไฟฟ้า FNGOP เหมาะสมที่สุดที่จะนำมาประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด



รูปที่ 4.33 เปรียบเทียบเสถียรภาพการใช้งานของขั้วไฟฟ้าหลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง 5000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 แอมแปร์ต่อกรัม

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจอร์ดีทิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ พอลิอะนิลีนคอมพอสิต โดยมีลำดับขั้นตอนดังนี้

1. ประสิทธิภาพสำเร็จในใช้แหล่งของไนโตรเจนอะตอมจากสารสกัดเซรีซินจากรังไหม ในการเจือไนโตรเจนบนวัสดุแกรฟีน โดยพบว่า ภาวะที่เหมาะสมในการเจือไนโตรเจนคือ ที่ความเข้มข้นของแกรฟีนออกไซด์ต่อสารสกัดเซรีซิน 1 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ในระยะเวลาของการทำปฏิกิริยารีดักซ์ 6 ชั่วโมง และทำการรีดิวซ์ด้วยกรดกรดแอสคอร์บิกที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่ 80 องศาเซลเซียส โดยยืนยันจากเทคนิค XPS และ SEM-EDX พบว่ามีการเจือไนโตรเจนถึง 11.68% ในโครงสร้างของไนโตรเจนเจอร์ดีทิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

2. ประสิทธิภาพสำเร็จในการสังเคราะห์ขั้วไฟฟ้าพอลิอะนิลีนบนวัสดุรองรับคาร์บอนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมทรี โดยพบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมคือ ที่ 0.1 โมลาร์ อะนิลีนในกรด 1 โมลาร์ซัลฟูริกจำนวนรอบการพอกพูนด้วยกระแสไฟฟ้า 25 รอบที่ศักย์ไฟฟ้า -1 ถึง 1 โวลต์ พอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นนาโนไฟบริล สามารถให้ค่าเก็บประจุที่สูงถึง 363.3 ฟารัดต่อกรัมที่ 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และ 151.76 ฟารัดต่อกรัม ที่ 1 แอมป์ต่อกรัม

3. ประสิทธิภาพสำเร็จในการสังเคราะห์ขั้วไฟฟ้าไนโตรเจนเจอร์ดีทิวซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีนด้วยเทคนิคไซคลิกโวลเทมเมทรี โดยพบว่า การเติมไนโตรเจนเจอร์ดีทิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.05 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ในระบบการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนในข้อที่ 2 ขั้วไฟฟ้าไนโตรเจนเจอร์ดีทิวซ์แกรฟีนออกไซด์/พอลิอะนิลีนที่ได้สามารถให้ค่าเก็บประจุที่สูงถึง 446.85 ฟารัดต่อกรัมที่ 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และ 190 ฟารัดต่อกรัมที่ 1 แอมป์ต่อกรัม

4. ประสิทธิภาพสำเร็จในการสังเคราะห์ขั้วไฟฟ้าเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจอร์ดีทิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ พอลิอะนิลีน โดยพบว่า การเติมสารละลาย  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ที่อัตราส่วน 5 เท่าของไนโตรเจนเจอร์ดีทิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ในระบบการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนในข้อที่ 3 ขั้วไฟฟ้าเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจอร์ดีทิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ พอลิอะนิลีนที่ได้สามารถให้ค่าเก็บประจุที่สูงถึง 536.1 ฟารัดต่อกรัมที่ 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และ 221 ฟารัดต่อกรัมที่ 1 แอมป์ต่อกรัม

5. ขั้วไฟฟ้าเหล็กออกไซด์/ไนโตรเจนเจอร์ดีทิวซ์แกรฟีนออกไซด์/ พอลิอะนิลีนสามารถให้เสถียรภาพต่อรอบการใช้งานของขั้วไฟฟ้าที่สูง พบว่า สามารถรักษาเสถียรภาพการใช้งานที่ร้อยละ 79 หลังการอัดและคายประจุจำนวน 5000 รอบ ที่ 1 แอมป์ต่อกรัม กว่าเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้า

พอลิอะนิลีนและขั้วไฟฟ้าคอมพอสิตระหว่างรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน/พอลิอะนิลีน ที่ให้เสถียรภาพหลังการใช้งานเท่ากับร้อยละ 59 และ 64 ตามลำดับ

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. การเลือกโลหะออกไซด์ที่มีความสามารถในการเก็บประจุ ควรคำนึงถึงช่วงการเก็บประจุและความเสถียรของโครงสร้างต่อสารละลายอิเล็กโทรไลต์

2. ก่อนการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการพอกพูนทางไฟฟ้า ควรมีการปรับปรุงผิวหน้าของวัสดุขั้วรองรับกระดาษคาร์บอนให้มีความชอบน้ำมากขึ้น เพื่อเอื้อต่อการฝังตัวของวัสดุ

3. ควรนำตัวอย่างไปวัดด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) เพื่อประมาณหาค่าความต้านทานของการถ่ายเทประจุ ( $R_{ct}$ ) และ ความต้านทานของวงจร ( $R_s$ ) เพื่อยืนยันกลไกการเก็บประจุของขั้ววัสดุ



## บรรณานุกรม

- [1] Meng, Q., Cai, K., Chen, Y., and Chen, L. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. Nano Energy 36 (2017): 268-285.
- [2] Meng, C., Gall, O.Z., and Irazoqui, P.P. A flexible super-capacitive solid-state power supply for miniature implantable medical devices. Biomed Microdevices 15(6) (2013): 973-83.
- [3] Wang, Y., Guo, J., Wang, T., Shao, J., Wang, D., and Yang, Y.W. Mesoporous Transition Metal Oxides for Supercapacitors. Nanomaterials (Basel) 5(4) (2015): 1667-1689.
- [4] Wang, S., Wu, X., Yuan, L., Zhang, C., Cui, X., and Lu, D. Hydrothermal synthesis, morphology, structure, and magnetic properties of perovskite structure  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.1, 0.2, \text{ and } 0.3$ ). CrystEngComm 20(22) (2018): 3034-3042.
- [5] Mondal, S., Rana, U., and Malik, S. Reduced Graphene Oxide/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /Polyaniline Nanostructures as Electrode Materials for an All-Solid-State Hybrid Supercapacitor. The Journal of Physical Chemistry C 121(14) (2017): 7573-7583.
- [6] Palaniselvam, T. and Baek, J.-B. Graphene based 2D-materials for supercapacitors. 2D Materials 2(3) (2015): 032002.
- [7] Nolan, H., et al. Nitrogen-doped reduced graphene oxide electrodes for electrochemical supercapacitors. Phys Chem Chem Phys 16(6) (2014): 2280-4.
- [8] Han, G., et al.  $\text{MnO}_2$  nanorods intercalating graphene oxide/polyaniline ternary composites for robust high-performance supercapacitors. Sci Rep 4 (2014): 4824.
- [9] Boonpavanitchakul, K., Jarussophon, S., Pimpha, N., Kangwansupamonkon, W., and Magaraphan, R. Silk sericin as a bio-initiator for grafting from synthesis of polylactide via ring-opening polymerization. European Polymer Journal 121 (2019): 109265.
- [10] Wang, T., Wang, L., Wu, D., Xia, W., Zhao, H., and Jia, D. Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped graphene hydrogels using amino acids with different acidities as doping agents. J. Mater. Chem. A 2(22) (2014): 8352-8361.
- [11] แจ้งสว่าง, ว. พลังงานหมุนเวียน, ed. 2, พ.: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2553.

- [12] Zafirakis, D.P. 2 - Overview of energy storage technologies for renewable energy systems. in Kaldellis, J.K. (ed.)Stand-Alone and Hybrid Wind Energy Systems, pp. 29-80: Woodhead Publishing, 2010.
- [13] Dehghani-Sanij, A.R., Tharumalingam, E., Dusseault, M.B., and Fraser, R. Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries. Renewable and Sustainable Energy Reviews 104 (2019): 192-208.
- [14] วุฒิเศลา, เ. Energy Storage System. tirathai Journal 22 (2562): 148.
- [15] ชูติชัย, ภ. and อภรณ์วิชานพ, ต.อ. Energy storage เทคโนโลยีที่กักเก็บพลังงาน. Energy & Environment 40 (2013): 4.
- [16] Okonkwo, P.C., Collins, E., and Okonkwo, E. Application of Biopolymer Composites in Super Capacitor. in Biopolymer Composites in Electronics, pp. 487-503, 2017.
- [17] Raza, W., et al. Recent advancements in supercapacitor technology. Nano Energy 52 (2018): 441-473.
- [18] Zequine, C., et al. High Performance and Flexible Supercapacitors based on Carbonized Bamboo Fibers for Wide Temperature Applications. Sci Rep 6 (2016): 31704.
- [19] Samantara, A.K. and Ratha, S. Components of Supercapacitor. in Materials Development for Active/Passive Components of a Supercapacitor, pp. 11-39, 2018.
- [20] S. Iro, Z. A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor. International Journal of Electrochemical Science (2016): 10628-10643.
- [21] 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.
- [22] Shao, Y., et al. Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. Chem Rev 118(18) (2018): 9233-9280.
- [23] Wang, Y., Song, Y., and Xia, Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. Chem Soc Rev 45(21) (2016): 5925-5950.
- [24] Wang, Y., Ding, Y., Guo, X., and Yu, G. Conductive polymers for stretchable supercapacitors. Nano Research 12(9) (2019): 1978-1987.
- [25] Muzaffar, A., Ahamed, M.B., Deshmukh, K., and Thirumalai, J. A review on recent

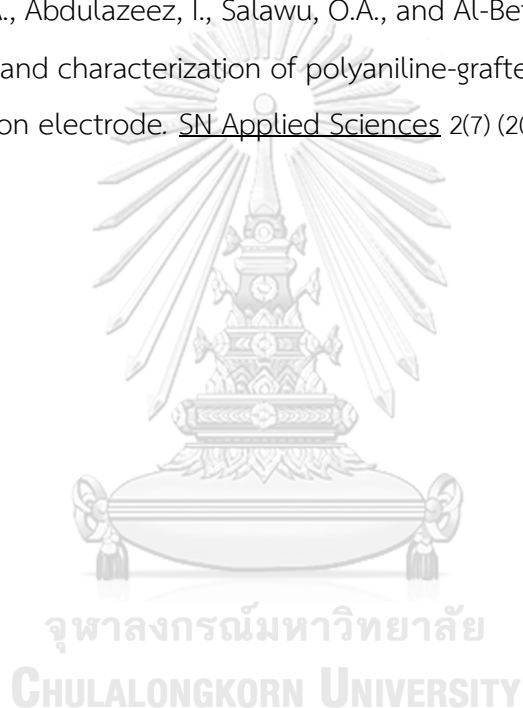
- advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews 101 (2019): 123-145.
- [26] Gomibuchi, E., Ichikawa, T., Kimura, K., Isobe, S., Nabeta, K., and Fujii, H. Electrode properties of a double layer capacitor of nano-structured graphite produced by ball milling under a hydrogen atmosphere. Carbon 44(5) (2006): 983-988.
- [27] Demarconnay, L., Raymundo-Piñero, E., and Béguin, F. Adjustment of electrodes potential window in an asymmetric carbon/MnO<sub>2</sub> supercapacitor. Journal of Power Sources 196(1) (2011): 580-586.
- [28] Roy, A., Ray, A., Saha, S., and Das, S. Investigation on energy storage and conversion properties of multifunctional PANI-MWCNT composite. International Journal of Hydrogen Energy 43(14) (2018): 7128-7139.
- [29] Zhang, R., Palumbo, A., Kim, J.C., Ding, J., and Yang, E.H. Flexible Graphene-, Graphene-Oxide-, and Carbon-Nanotube-Based Supercapacitors and Batteries. Annalen der Physik 531(10) (2019).
- [30] Bourgeat-Lami, E., Faucheu, J., and Noël, A. Latex routes to graphene-based nanocomposites. Polymer Chemistry 6(30) (2015): 5323-5357.
- [31] Basu, S. and Hazra, S. Graphene–Noble Metal Nano-Composites and Applications for Hydrogen Sensors. C 3(4) (2017).
- [32] Bhuyan, M.S.A., Uddin, M.N., Islam, M.M., Bipasha, F.A., and Hossain, S.S. Synthesis of graphene. International Nano Letters 6(2) (2016): 65-83.
- [33] Arvidsson, R. Review of environmental life cycle assessment studies of graphene production. Advanced Materials Letters 8(3) (2017): 187-195.
- [34] Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., and Kang, Y.S. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 35(1) (2010): 52-71.
- [35] Liu, C., Yu, Z., Neff, D., Zhamu, A., and Jang, B.Z. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density. Nano Lett 10(12) (2010): 4863-8.
- [36] Horn, M., Gupta, B., MacLeod, J., Liu, J., and Motta, N. Graphene-based supercapacitor electrodes: Addressing challenges in mechanisms and materials. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry 17 (2019): 42-48.



- [37] Pandian, P.M. and Pandurangan, A. Copper nanoparticles anchored onto boron-doped graphene nanosheets for use as a high performance asymmetric solid-state supercapacitor. RSC Advances 9(6) (2019): 3443-3461.
- [38] Jeon, I.Y., Noh, H.J., and Baek, J.B. Nitrogen-Doped Carbon Nanomaterials: Synthesis, Characteristics and Applications. Chem Asian J 15(15) (2020): 2282-2293.
- [39] Wang, S., et al. Nitrogen-containing amino compounds functionalized graphene oxide: Synthesis, characterization and application for the removal of pollutants from wastewater: A review. J Hazard Mater 342 (2018): 177-191.
- [40] Aditha, S.K., Kurdekar, A.D., Chunduri, L.A., Patnaik, S., and Kamiseti, V. Aqueous based reflux method for green synthesis of nanostructures: Application in CZTS synthesis. MethodsX 3 (2016): 35-42.
- [41] Xia, J.J. and Zhang, K.H. Synthesis of N-substituted acridinediones and polyhydroquinoline derivatives in refluxing water. Molecules 17(5) (2012): 5339-45.
- [42] Zeng, Y., Yu, M., Meng, Y., Fang, P., Lu, X., and Tong, Y. Iron-Based Supercapacitor Electrodes: Advances and Challenges. Advanced Energy Materials 6(24) (2016).
- [43] Chen, N., Ren, Y., Kong, P., Tan, L., Feng, H., and Luo, Y. In situ one-pot preparation of reduced graphene oxide/polyaniline composite for high-performance electrochemical capacitors. Applied Surface Science 392 (2017): 71-79.
- [44] Gerard, M., Chaubey, A., and Malhotra, B.D. Application of conducting polymers to biosensors. Biosensors and Bioelectronics 17(5) (2002): 345-359.
- [45] Macdiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F., and Epstein, A.J. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. Synthetic Metals 18(1) (1987): 285-290.
- [46] Aramwit, P. Introduction to biomaterials for wound healing. in Wound Healing Biomaterials, pp. 3-38, 2016.
- [47] Zhang, Y.-Q. Applications of natural silk protein sericin in biomaterials. Biotechnology Advances 20(2) (2002): 91-100.
- [48] Wang, W., Pan, Y., Gong, K., Zhou, Q., Zhang, T., and Li, Q. A comparative study of ultrasonic degumming of silk sericin using citric acid, sodium carbonate and papain. Coloration Technology 135(3) (2019): 195-201.

- [49] Nuñez-Dallos, N., Macías, M.A., García-Beltrán, O., Calderón, J.A., Nagles, E., and Hurtado, J. Voltammetric determination of amaranth and tartrazine with a new double-stranded copper(I) helicate-single-walled carbon nanotube modified screen printed electrode. Journal of Electroanalytical Chemistry 822 (2018): 95-104.
- [50] Kok, K.-Y., Hangarter, C., Goldsmith, B., Ng, I.-K., Saidin, N.U., and Myung, N.V. Template Assisted Growth and Characterization of Electrodeposited Permalloy(Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>)/Cu Multilayered Nanowires. ECS Transactions 25(41) (2019): 97-103.
- [51] Śliwak, A., Grzyb, B., Díez, N., and Gryglewicz, G. Nitrogen-doped reduced graphene oxide as electrode material for high rate supercapacitors. Applied Surface Science 399 (2017): 265-271.
- [52] Hu, C., et al. One-step preparation of nitrogen-doped graphene quantum dots from oxidized debris of graphene oxide. Journal of Materials Chemistry B 1(1) (2013): 39-42.
- [53] Sahu, V., et al. Heavily nitrogen doped, graphene supercapacitor from silk cocoon. Electrochimica Acta 160 (2015): 244-253.
- [54] Zhang, Q., Li, Y., Feng, Y., and Feng, W. Electropolymerization of graphene oxide/polyaniline composite for high-performance supercapacitor. Electrochimica Acta 90 (2013): 95-100.
- [55] Drewniak, S., Muzyka, R., Stolarczyk, A., Pustelny, T., Kotyczka-Moranska, M., and Setkiewicz, M. Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. Sensors (Basel) 16(1) (2016).
- [56] Zhang, H., Kuila, T., Kim, N.H., Yu, D.S., and Lee, J.H. Simultaneous reduction, exfoliation, and nitrogen doping of graphene oxide via a hydrothermal reaction for energy storage electrode materials. Carbon 69 (2014): 66-78.
- [57] Ramalingam, K., Panchu, S., Salunke, A.S., Muthukumar, K., Ramanujam, A., and Muthiah, S. Free-Standing Graphene/Conducting Polymer Hybrid Cathodes as FTO and Pt-Free Electrode for Quasi-State Dye Sensitized Solar Cells. ChemistrySelect 1(15) (2016): 4814-4822.
- [58] Das, G. and Yoon, H.H. Amperometric urea biosensors based on sulfonated

- graphene/polyaniline nanocomposite. Int J Nanomedicine 10 Spec Iss (2015): 55-66.
- [59] Wang, H., Lin, J., and Shen, Z.X. Polyaniline (PANI) based electrode materials for energy storage and conversion. Journal of Science: Advanced Materials and Devices 1(3) (2016): 225-255.
- [60] Jalil, N.A., Mohd Abdah, M.A.A., Azman, N.H.N., and Sulaiman, Y. Polyaniline and manganese oxide decorated on carbon nanofibers as a superior electrode material for supercapacitor. Journal of Electroanalytical Chemistry 867 (2020).
- [61] Hassan, A.A., Abdulazeez, I., Salawu, O.A., and Al-Betar, A.R. Electrochemical deposition and characterization of polyaniline-grafted graphene oxide on a glassy carbon electrode. SN Applied Sciences 2(7) (2020).





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	กัณจน์ชญาน์ พุ่งส่วย
วัน เดือน ปี เกิด	22 กรกฎาคม 2537
สถานที่เกิด	โรงพยาบาลแพร์
วุฒิการศึกษา	วท.บ.เคมี
ที่อยู่ปัจจุบัน	110 ม.6 ตำบลช่อแฮ อำเภอเมือง จังหวัดแพร่
ผลงานตีพิมพ์	Kunchaya Thungsuai, Prasit Pattananuwat. "Preparation of N-doped reduced graphene oxide from silk extraction as nitrogen source for supercapacitor electrode materials" Proceeding of The 50th National Graduate Research Conference, June 6-June 7, 2020, Bangkok, Thailand



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY