



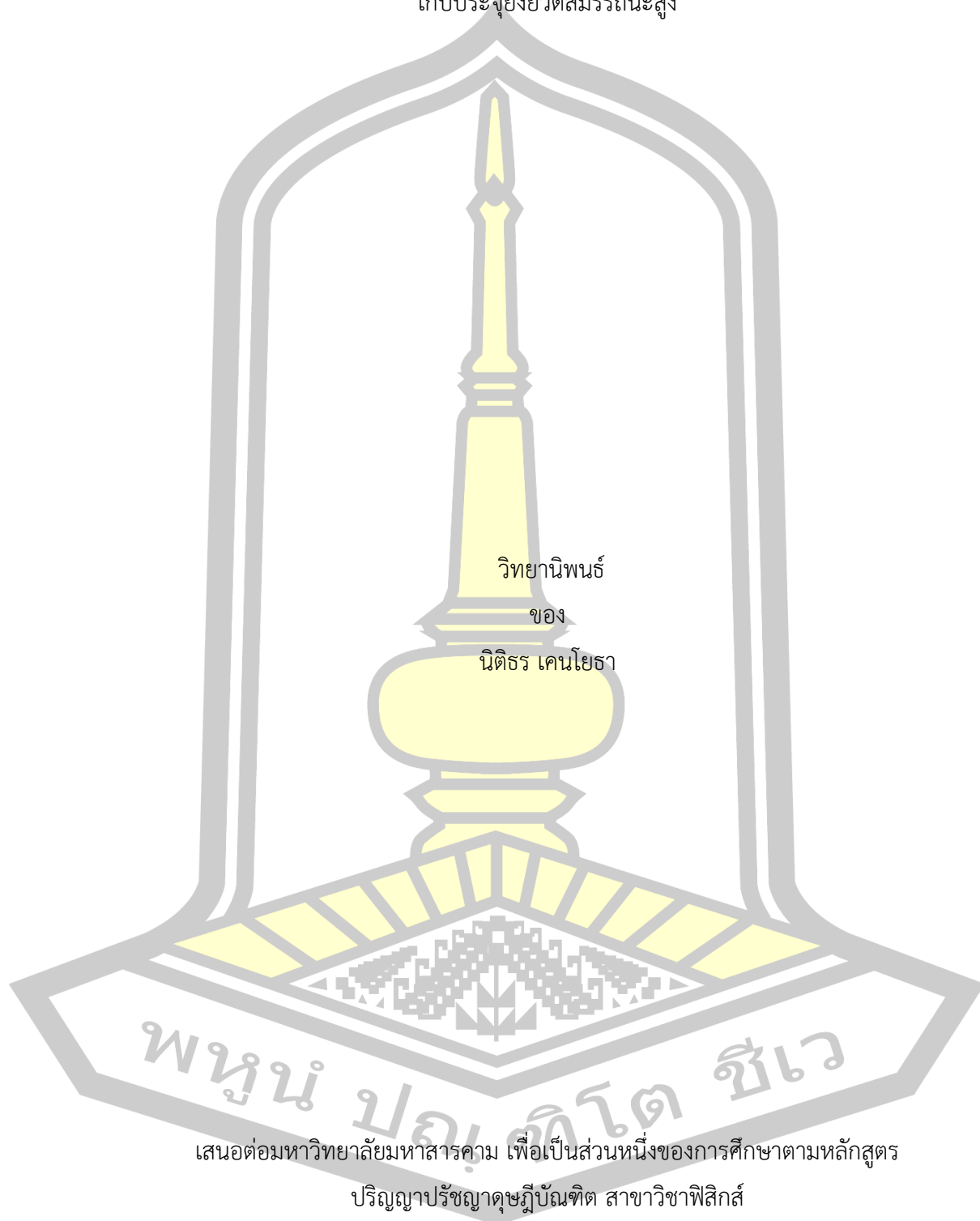
การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้วัสดุนาโนเชิงประกอบโพลีไดออกไซด์และถ่านกัมมันต์สำหรับตัว
เก็บประจุยิ่งยวดสมรรถนะสูง

วิทยานิพนธ์
ของ
นิติธร เคนโยธา

เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
สิงหาคม 2566

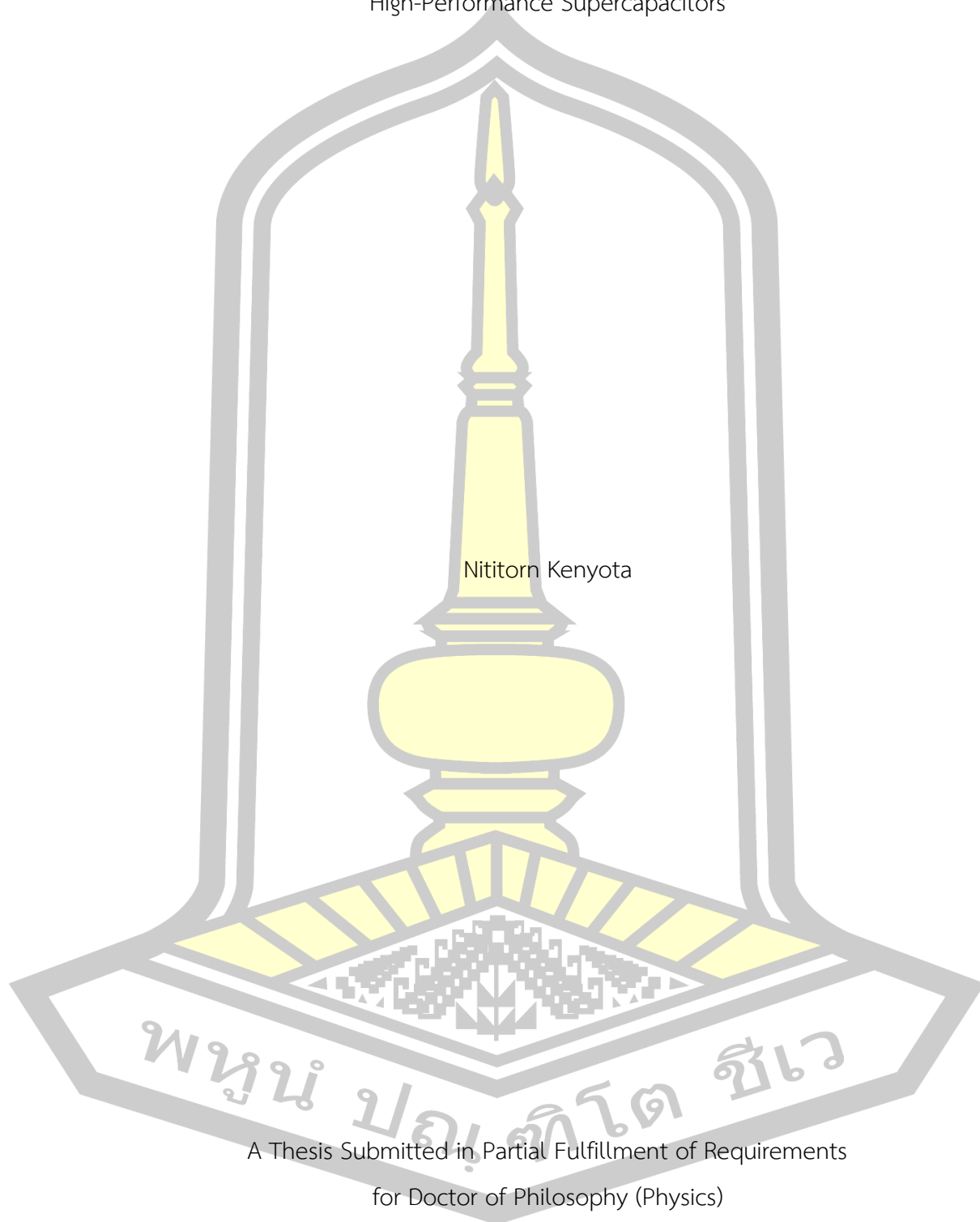
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้วัสดุนาโนเชิงประกอบโพลีเอสเตอร์ออกไซด์และถ่านกัมมันต์สำหรับตัว
เก็บประจุยิ่งยวดสมรรถนะสูง



เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
สิงหาคม 2566
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

Synthesis and Application of Cobalt Oxide and Activated Carbon Nanocomposites for
High-Performance Supercapacitors



Nitorn Kenyota

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of Requirements
for Doctor of Philosophy (Physics)

August 2023

Copyright of Mahasarakham University



คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณาวิทยานิพนธ์ของนายนิติธร เคนโยธา แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ พาวินี กลางท่าไค่)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ปวีณา เหลลากุล)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ วิรัตน์ เจริญบุญ)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ขวัญฤทัย วงศาพรม)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ พิษณุ พูลเจริญศิลป์)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ อาทิตย์ ฉิ่งสูงเนิน)

มหาวิทยาลัยขอนแก่นให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

(ศาสตราจารย์ ไพโรจน์ ประมวล)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ กริสน์ ชัยมูล)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อเรื่อง การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้วัสดุนาโนเชิงประกอบโคบอลต์ออกไซด์และ
ถ่านกัมมันต์สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดสมรรถนะสูง

ผู้วิจัย นิติธร เคนโยธา

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ปวีณา เหลากุล
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ วิรัตน์ เจริญบุญ

ปริญญา ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต **สาขาวิชา** ฟิสิกส์
มหาวิทยาลัย มหาวิทยาลัยมหาสารคาม **ปีที่พิมพ์** 2566

บทคัดย่อ

ปัจจุบัน การพัฒนาและออกแบบแนวทางการปรับปรุงวัสดุขั้วไฟฟ้าเพื่อส่งเสริมให้มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นถือเป็นสิ่งสำคัญ ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้รายงานวิธีที่ประหยัดและคุ้มค่าสำหรับการสังเคราะห์วัสดุนาโนเชิงประกอบโคบอลต์ออกไซด์และถ่านกัมมันต์ (AC/Co_3O_4) ที่มีการกระจายตัวสูงของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักที่ต่างกัน (wt%) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของของแข็ง เพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดสมรรถนะสูง พบว่า วัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/Co_3O_4 30wt% แสดงให้เห็นค่าความจุจำเพาะสูงสุดที่ 435.72 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M และมีความทนทานในการรักษาเสถียรภาพความจุที่โดดเด่นสูงถึง 98% หลังจากผ่านการใช้งานการอัดและคายประจุ 5000 รอบ ยิ่งไปกว่านั้นวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/Co_3O_4 30wt% ในระบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตรสามารถแสดงให้เห็นถึงค่าความหนาแน่นกำลังและความหนาแน่นพลังงานสูงถึง 4.75 Wh/kg และ 487.06 W/kg ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ตามลำดับ ผลงานวิจัยนี้ได้แสดงให้เห็นว่าวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/Co_3O_4 30wt% สามารถใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าสูงสำหรับอุปกรณ์กักเก็บพลังงานในอนาคต

คำสำคัญ : ถ่านกัมมันต์, โคบอลต์ออกไซด์, วัสดุนาโนเชิงประกอบ, ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า, ตัวเก็บประจุยิ่งยวด

TITLE Synthesis and Application of Cobalt Oxide and Activated Carbon Nanocomposites for High-Performance Supercapacitors

AUTHOR Nititorn Kenyota

ADVISORS Associate Professor Paveena Laokul , Ph.D.
Assistant Professor Wirat Jareenboon , Ph.D.

DEGREE Doctor of Philosophy **MAJOR** Physics

UNIVERSITY Maharakham **YEAR** 2023
University

ABSTRACT

Nowadays, it is important to develop advanced electrode materials as well as design superior electrode architectures to promote device performance. Herein, the researcher reports a cost-effective and facile method to prepare activated carbon (AC) and cobalt oxide (Co_3O_4) nanocomposite ($\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$) with high dispersion of Co_3O_4 at different weight percentages (wt%) using a solid-state reaction as electrode to produce supercapacitors high-performance. The AC composite mixture with 30 wt% (weight %) Co_3O_4 -modified electrode was found to exhibit a maximum specific capacitance of 435.72 F/g at a current density of 1 A g⁻¹ in 6 M KOH electrolyte and an outstanding capacitance conservation of 98% after 5000 galvanostatic charge/discharge cycling. Moreover, the $\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 30wt% symmetric supercapacitor can deliver an energy density of 4.75 Wh/kg and a power density of 487.06 W/kg at a current density of 1 A/g. This work has demonstrated that the $\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 30wt% nanocomposite materials could be used as a promising electrode material for next generation in electrochemical and energy storage applications.

Keyword : activated carbon, cobalt oxide, nanocomposite, electrochemical performance, supercapacitor

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จสมบูรณ์ได้ด้วยความกรุณาและความช่วยเหลืออย่างสูงยิ่งจากรองศาสตราจารย์ปวีณา เหลลากุล อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ผู้ช่วยศาสตราจารย์วิรัตน์ เจริญบุญ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม รองศาสตราจารย์พาวิณี กลางท่าไค่ ประธานกรรมการสอบ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ขวัญฤทัย วงศาพรม ผู้ช่วยศาสตราจารย์พิชญ พูลเจริญศิลป์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์อาทิตย์ ฉิ่งสูงเนิน กรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ โครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก (คปก.) รุ่นที่ 23 ประจำปี 2564 สำนักงานการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ที่ให้การสนับสนุนทุนการศึกษาตลอดการศึกษาในหลักสูตรปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (ปร.ด.) ฟิสิกส์

ขอขอบพระคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่ให้ความอนุเคราะห์อุปกรณ์และสถานที่ในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ ศูนย์เครื่องมือกลางมหาวิทยาลัยมหาสารคาม ศูนย์เครื่องมือกลางคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ศูนย์เครื่องมือกลางคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น และศูนย์เครื่องมือกลางคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ เจ้าหน้าที่ ทุกคนที่มีส่วนเกี่ยวข้องที่ให้ความช่วยเหลือ แนะนำและให้คำปรึกษาตลอดการทำวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ และขอขอบพระคุณ ครอบครัวที่ให้การสนับสนุนที่ผลักดันทำให้วิทยานิพนธ์สำเร็จได้

นิติธร เคนโยธา

พูน ปณ ทิโต ชีเว

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฐ
สารบัญรูปภาพ.....	ฒ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
บทที่ 2 ปรีทัศน์เอกสารข้อมูล.....	5
2.1 สมบัติทั่วไปของโคบอลต์ออกไซด์.....	5
2.2 สมบัติทั่วไปของถ่านกัมมันต์.....	6
2.3 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด.....	6
2.3.1 ตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบสองชั้น.....	7
2.3.2 ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด.....	8
2.3.3 ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไฮบริด.....	9
2.3.3.1 วัสดุนาโนเชิงประกอบโคบอลต์ออกไซด์.....	10
2.4 อิเล็กโทรไลต์.....	11
2.4.1 อิเล็กโทรไลต์น้ำ.....	11

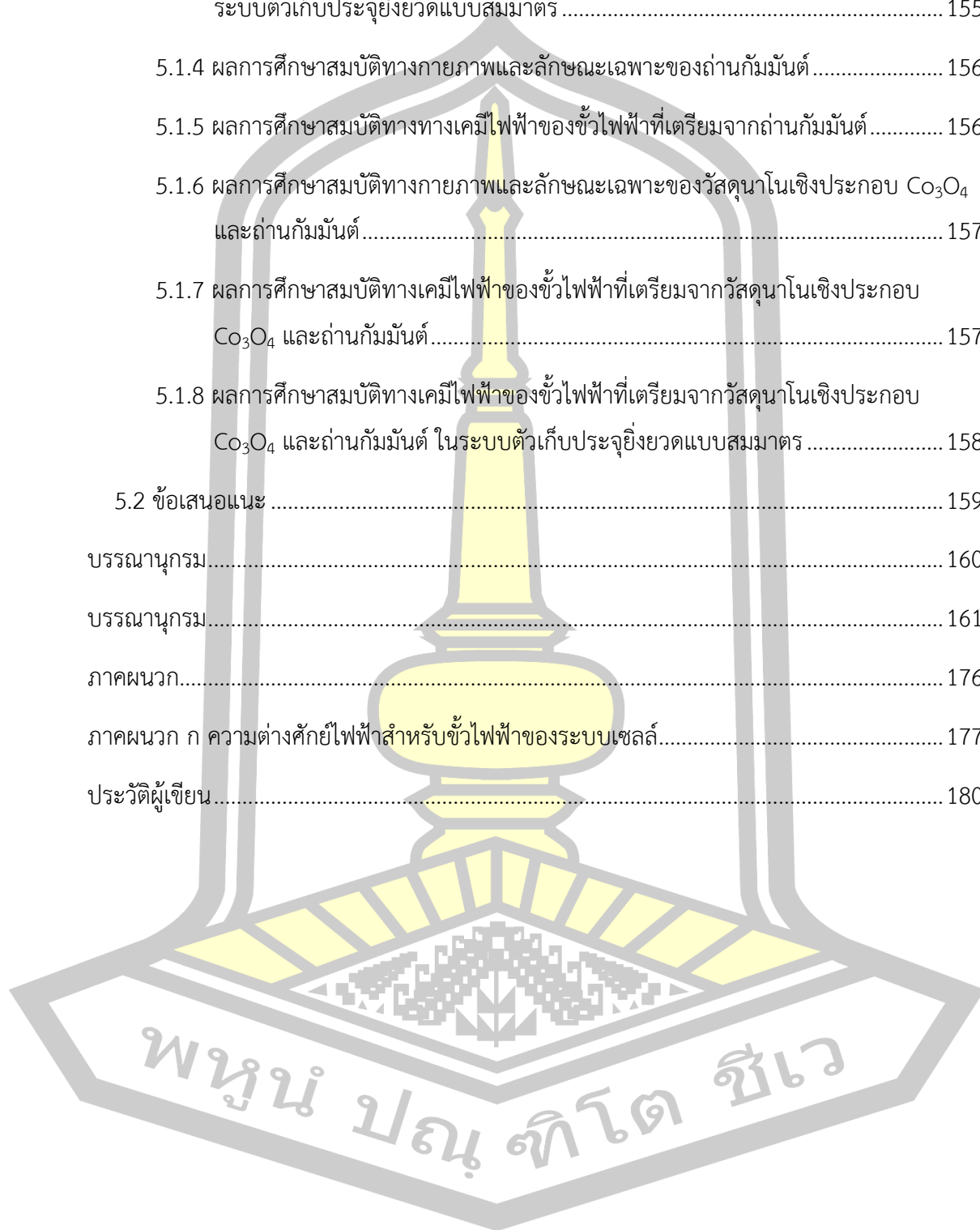
2.4.2 อิเล็กโทรไลต์อินทรีย์.....	11
2.4.3 อิเล็กโทรไลต์ของเหลวไอออนิก	12
2.5 กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโพลีเมอร์ออกไซด์และวัสดุนาโนเชิงประกอบโพลีเมอร์ออกไซด์กับถ่านกัมมันต์.....	12
2.5.1 กระบวนการตกตะกอน (precipitation method).....	12
2.5.2 วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction).....	13
2.6 เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ	14
2.6.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray power diffraction, XRD).....	14
2.6.2 เทคนิครามาน สเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy)	17
2.6.3 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).....	21
2.6.4 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	21
2.6.5 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	23
2.6.6 เทคนิค X-ray photoelectron spectrometer (XPS).....	24
2.6.7 เทคนิคการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับ-คาย แก๊สบนพื้นที่ผิวของอนุภาคโดยวิธี Brunauer-Emmet-Teller (BET).....	26
2.7 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด	30
2.7.1 ชนิดของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ทดสอบครึ่งเซลล์ปฏิกิริยาของตัวเก็บประจุยิ่งยวด.....	30
2.7.2 เทคนิค Cyclic voltammetry (CV)	31
2.7.3 เทคนิค Galvanostatic charge/discharge (GCD).....	32
2.7.4 เทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS).....	34
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	36
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	56
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	56
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	57

3.3	ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโน Co_3O_4 ถ่านกัมมันต์ และวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 กับถ่านกัมมันต์.....	58
3.3.1	การสังเคราะห์อนุภาคนาโน Co_3O_4	58
3.3.2	การสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ด้วยกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมี.....	60
3.3.3	การสังเคราะห์วัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 กับถ่านกัมมันต์.....	62
3.4	การศึกษาสมบัติทางกายภาพและลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง.....	63
3.5	การประดิษฐ์และการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ถ่านกัมมันต์ และวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์.....	64
3.5.1	การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4	64
3.5.2	การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์.....	64
3.5.3	การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์....	65
3.5.4	การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH สำหรับใช้ในการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า.....	65
3.5.5	การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ถ่านกัมมันต์ และวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์.....	65
3.5.6	การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตร.....	66
บทที่ 4	ผลการวิจัยและอภิปราย.....	67
4.1	การศึกษาสมบัติทางกายภาพและลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน Co_3O_4	67
4.1.1	การศึกษาลักษณะเฉพาะโครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยเทคนิค XRD... ..	67
4.1.2	การศึกษาโครงสร้างทางเคมีและหาล่องค์ประกอบทางเคมีของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยเทคนิค Raman และ FTIR.....	70
4.1.3	การศึกษาลักษณะทางสัณฐานและโครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยเทคนิค TEM.....	73
4.1.4	การศึกษาเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพระดับพื้นผิวของอนุภาคนาโน Co_3O_4 เทคนิค XPS.....	77

4.1.5 การศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวสัมผัสและขนาดของรูพรุนของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยเทคนิค BET-BJH	81
4.2 การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4	84
4.2.1 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยเทคนิค CV	84
4.2.2 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยเทคนิค GCD	87
4.2.3 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยเทคนิค EIS.....	94
4.3 การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ในระบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตร	98
4.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและลักษณะเฉพาะของถ่านกัมมันต์.....	102
4.4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะเชิงโครงสร้างผลึกของถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค XRD.....	102
4.4.2 การศึกษาโครงสร้างทางเคมีและห้วงค์ประกอบทางเคมีของถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค Raman และ FTIR.....	104
4.4.3 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานและโครงสร้างทางจุลภาคของถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค FESEM และ TEM	107
4.4.4 การศึกษาเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพระดับพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค XPS	110
4.4.5 การศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวสัมผัสและขนาดของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค BET-BJH.....	113
4.5 การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์	116
4.5.1 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค CV	116
4.5.2 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค GCD	118

4.5.3 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค EIS	121
4.6 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและลักษณะเฉพาะของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์	123
4.6.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะโครงสร้างผลึกของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค XRD	123
4.6.2 การศึกษาโครงสร้างทางเคมีและห้วงค์ประกอบทางเคมีของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค Raman และ FTIR	125
4.6.3 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานและโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค FESEM และ TEM	128
4.6.4 การศึกษาเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพระดับพื้นผิวของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค XPS	134
4.7 การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์	137
4.7.1 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค CV	137
4.7.2 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค GCD	140
4.7.3 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค EIS	147
4.8 การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ในระบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตร	150
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ	154
5.1 สรุปผลการทดลอง	154
5.1.1 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน Co_3O_4	154
5.1.2 ผลการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4	155

5.1.3 ผลการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ในระบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตร	155
5.1.4 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและลักษณะเฉพาะของถ่านกัมมันต์	156
5.1.5 ผลการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์	156
5.1.6 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและลักษณะเฉพาะของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์	157
5.1.7 ผลการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์	157
5.1.8 ผลการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ ในระบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตร	158
5.2 ข้อเสนอแนะ	159
บรรณานุกรม	160
บรรณานุกรม	161
ภาคผนวก	176
ภาคผนวก ก ความต่างศักย์ไฟฟ้าสำหรับขั้วไฟฟ้าของระบบเซลล์	177
ประวัติผู้เขียน	180



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	56
ตารางที่ 2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	57
ตารางที่ 3 ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการกักมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล 1:0.25 1:0.5 1:0.75 และ 1:1	69
ตารางที่ 4 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวและตัวแปรที่สอดคล้องกับสเปกตรัม XPS ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 บริสุทธิ์และที่ผ่านกระบวนการกักมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล 1:0.5 และ 1:1.....	80
ตารางที่ 5 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการกักมันต์ทางเคมีด้วย KOH ด้วยสัดส่วนโดยมวล 1:0.25 1:0.5 1:0.75 และ 1:1	83
ตารางที่ 6 ค่าความจุจำเพาะที่เป็นฟังก์ชันของอัตราการสแกนและความหนาแน่นกระแสต่างกันของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการกักมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวลต่างๆ	89
ตารางที่ 7 ค่า b ที่ตำแหน่งพิกัด anodic และพิกัด cathodic ของขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการกักมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวลต่างๆ.....	92
ตารางที่ 8 ค่าตัวแปร EIS ของขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการกักมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวลต่างๆ.....	95
ตารางที่ 9 ค่าความหนาแน่นพลังงาน (E) และค่าความหนาแน่นกำลัง (P) ที่เปลี่ยนแปลงตามความหนาแน่นกระแสของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการกักมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวลต่างๆ.....	100
ตารางที่ 10 พลังงานยึดเหนี่ยวและตัวแปรที่สอดคล้องกับสเปกตรัม XPS ของแต่ละองค์ประกอบบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ทั้งก่อนและหลังผ่านกระบวนการกักมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่สัดส่วนโดยมวลต่างกัน.....	112
ตารางที่ 11 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของถ่านกัมมันต์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการกักมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล 0.5 1 และ 1.5.....	114

ตารางที่ 12 ค่าความจุจำเพาะที่เป็นฟังก์ชันของอัตราการสแกนและความหนาแน่นกระแสต่างกันของ ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สกัดส่วนโดยมวล ต่างๆ.....	119
ตารางที่ 13 ค่าตัวแปร EIS ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทาง เคมีด้วย KOH สกัดส่วนโดยมวลต่างกัน	122
ตารางที่ 14 ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มี สกัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 แตกต่างกัน	124
ตารางที่ 15 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวและตัวแปรที่สอดคล้องกับสเปกตรัม XPS ของวัสดุนาโนเชิง ประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสกัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 แตกต่างกัน	136
ตารางที่ 16 ค่าความจุจำเพาะที่เป็นฟังก์ชันของอัตราการสแกนและความหนาแน่นกระแสของ ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสกัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก ของ Co_3O_4 แตกต่างกัน	142
ตารางที่ 17 ค่า b ที่ได้จากการคำนวณโดยอาศัยตำแหน่งพีก anodic และพีก cathodic ของเส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสกัดส่วนร้อยละโดย น้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกัน	146
ตารางที่ 18 ค่าตัวแปร EIS ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ ที่มีสกัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 แตกต่างกัน	148
ตารางที่ 19 ค่าความหนาแน่นพลังงาน (E) และค่าความหนาแน่นกำลัง (P) ที่เป็นฟังก์ชันของความ หนาแน่นกระแสของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ ที่มีสกัดส่วน ร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ 10 30 และ 50	153
ตารางที่ 20 ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าขั้วบวกและลบ (CPR_+ และ CPR_- เปรียบเทียบกับ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl) และค่าแรงดันชาร์จสูงสุดของตัวเก็บประจุยิ่งยวด (MCV).....	179

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1 โครงสร้างผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ [13]	5
รูปที่ 2 กราฟ Ragone แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดต่างๆ [27]	7
รูปที่ 3 โครงสร้างตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้าที่ยวดยวดยอดแบบสองชั้น [30]	8
รูปที่ 4 โครงสร้างตัวเก็บประจุที่ยวดยวดยอดแบบซูโด [33]	9
รูปที่ 5 โครงสร้างตัวเก็บประจุที่ยวดยวดยอดแบบไฮบริด [34]	10
รูปที่ 6 ขั้นตอนกระบวนการสังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของของแข็ง	13
รูปที่ 7 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [38]	15
รูปที่ 8 หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	16
รูปที่ 9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 แท่งนาโนคาร์บอน และวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 กับแท่งนาโนคาร์บอน [40]	17
รูปที่ 10 การกระเจิงแสงที่ตกกระทบวัตถุ [41]	18
รูปที่ 11 กระบวนการกระเจิงแสงในแบบ Reyleigh scattering และแบบ Raman scattering [41]	19
รูปที่ 12 กระบวนการกระเจิงของแสงแบบ Reyleigh แบบ stokes Raman และแบบ anti-stokes Raman [41]	19
รูปที่ 13 เปรียบเทียบพลังงานที่เกิดจากการการกระเจิงและการสั่นของพันธะในโมเลกุล [41]	20
รูปที่ 14 เปรียบเทียบสเปกตรัม (a) FTIR และ (b) สเปกตรัม Raman ของท่อนาโนคาร์บอน [42]. 20	
รูปที่ 15 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [44]	22
รูปที่ 16 ภาพถ่าย SEM ของ (a) อนุภาคนาโน Co_3O_4 [46] และ (b) ถ่านกัมมันต์ [47]	23
รูปที่ 17 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [48]	24

รูปที่ 18 ภาพถ่าย TEM ของ (a) อนุภาคนาโน Co_3O_4 และ (b) วัสดุนาโนเชิงประกอบ $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{PCs}$ [49, 3]	24
รูปที่ 19 สเปกตรัม XPS ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNOs}$ (a) Co 2p (b) O 1s (c) C 1s และ (d) N 1s [51].....	26
รูปที่ 20 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ [52]	27
รูปที่ 21 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ (a) แบบชั้นเดียว และ (b) แบบหลายชั้น [52].....	27
รูปที่ 22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ [52]	28
รูปที่ 23 รูปแบบเส้นโค้งไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน และกราฟแสดงการแจกแจงขนาดรูพรุนของอนุภาคนาโน Co_3O_4 [53].....	30
รูปที่ 24 เส้นโค้ง CV สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ (a) EDLCs และ (b) ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด	31
รูปที่ 25 การหาปริพันธ์ในกราฟเส้นโค้ง CV สำหรับการหาค่าการเก็บประจุ	32
รูปที่ 26 กราฟเส้นโค้ง GCD การอัดและคายประจุไฟฟ้าของวัสดุในอุดมคติเส้นกราฟเส้นประแสดงลักษณะการคายประจุของตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้าชนิด EDLCs และเส้นกราฟเส้นทึบเป็นลักษณะการคายประจุของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีชนิด PDCs	33
รูปที่ 27 สัญญาณไฟฟ้ากระแสสลับที่มีลักษณะสัญญาณเป็นคลื่นไซน์ [57].....	34
รูปที่ 28 แสดงกราฟ Nyquist [57].....	35
รูปที่ 29 (a) ภาพถ่าย TEM (b) SAED และ (c) HRTEM ของอนุภาคนาโน Co_3O_4	36
รูปที่ 30 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน Co_3O_4	37
รูปที่ 31 (a) เส้นโค้งไอโซเทอมการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟแจกแจงขนาดรูพรุนของ AC.....	37
รูปที่ 32 เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้า AC และขั้วไฟฟ้า Co_3O_4 ที่อัตราการสแกน 5 mV/s ในระบบทดสอบขั้วไฟฟ้า 3 ขั้วพร้อมขั้วอ้างอิง Hg/HgO ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M.....	38

รูปที่ 33 (a) เส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้า Co_3O_4 และขั้วไฟฟ้า AC ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M และ (b) เส้นโค้ง CV ของตัวเก็บประจุ ไฟฟ้าแบบไม่สมมาตร $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$	39
รูปที่ 34 (a) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุจำเพาะสำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้า AC/AC (a) และ ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบไม่สมมาตร (b) ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ และ (b) พล็อต Ragone สำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้า AC/AC (a) และตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบสมมาตร (b).....	39
รูปที่ 35 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน CeO_2 และวัสดุนาโนเชิงประกอบ CeO_2/AC 10wt%	41
รูปที่ 36 เส้นโค้ง GCD ของ AC A-1 A-2 และ A-3	41
รูปที่ 37 แสดงประสิทธิภาพค่าความจุจำเพาะต่อรอบการใช้งานของขั้วไฟฟ้า A-2.....	42
รูปที่ 38 เส้นโค้ง CV ของ A-2 ที่อัตราการสแกนต่างกัน.....	42
รูปที่ 39 (a) ภาพ FESEM ของ Ce-BTC (b) ภาพ FESEM ของอนุภาคนาโน CeO_2 (c) ภาพ TEM (d) SAED (e) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน CeO_2	43
รูปที่ 40 (a), (b) เส้นโค้ง CV ของ CeO_2 ที่อัตราการสแกนต่างกันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 3 M และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 3 M + $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ความเข้มข้น 0.1 M และ (c), (d) เส้นโค้ง GCD ของ CeO_2 ที่ความหนาแน่นกระแสต่างกันในสารละลายอิเล็กโทร ไลต์ KOH ความเข้มข้น 3 M และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 3 M + $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ความเข้มข้น 0.1 M.....	44
รูปที่ 41 (a) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุจำเพาะกับความหนาแน่นกระแส (b) พฤติกรรมรอบการใช้งาน (c) เส้นโค้ง Nyquist และ (d) แผนภาพ Ragone ของอนุภาคนาโน CeO_2	46
รูปที่ 42 กราฟ TG-DTA แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของสารตัวอย่างและกราฟ DSC ของสารตัวอย่าง ในอากาศที่อุณหภูมิ 20 ถึง 800 °C ในอัตรา 10 °C min ⁻¹	47
รูปที่ 43 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน Co_3O_4	48
รูปที่ 44 ภาพถ่าย TEM ของโครงสร้างนาโน Co_3O_4	48

รูปที่ 45 (a) เส้นโค้ง GCD ช่วงการคายประจุไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่สังเคราะห์จากโคบอลต์คลอไรด์ที่มีสารลดแรงตึงผิว F-127 และ CTAB และ (b) กราฟเส้นโค้ง CV ของโครงสร้างนาโน Co_3O_4 ที่เคลือบลงบนนิกเกิลโพลีเมอร์ในอัตราการสแกนที่แตกต่างกัน 49

รูปที่ 46 (a) เส้นโค้ง GCD ช่วงการคายประจุ และ (b) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุจำเพาะและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า..... 50

รูปที่ 47 (a) เส้นโค้ง Nyquist สำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้าไฟฟ้าเคมียิ่งยวดแบบสมมาตรของ $\text{Co}_3\text{O}_4@NF$ และ (b) แสดงความเสถียรทางเคมีไฟฟ้าต่อรอบการใช้งานของขั้วไฟฟ้า $\text{Co}_3\text{O}_4@NF$ ที่ตรวจสอบโดยการอัดและคายประจุที่ความหนาแน่นกระแส 0.85 A/g..... 50

รูปที่ 48 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงอนุภาคนาโน Co_3O_4 51

รูปที่ 49 (a) สเปกตรัม FTIR (b) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (c) สเปกตรัม Raman และ (d) ภาพ TEM ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 52

รูปที่ 50 (a) เส้นโค้ง CV ที่อัตราการสแกน 1 10 และ 25 mV/s และ (b) เส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแส 1 3 และ 5 mA/cm² โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 1 M ของขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโน Co_3O_4 54

รูปที่ 51 เส้นโค้ง Nyquist ของขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโน Co_3O_4 55

รูปที่ 52 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยวิธีการตกตะกอนทางเคมีและกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) 59

รูปที่ 53 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ด้วยกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมี..... 61

รูปที่ 54 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 กับถ่านกัมมันต์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง 63

รูปที่ 55 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 68

รูปที่ 56 สเปกตรัม Raman ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 71

รูปที่ 57 สเปกตรัม FTIR ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 72

รูปที่ 58 ภาพ TEM ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วย KOH สกัดส่วนโดย
 มวล (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 73

รูปที่ 59 ภาพ HRTEM และ SAED ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วย KOH
 สกัดส่วนโดยมวล (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 75

รูปที่ 60 สเปกตรัม EDS ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วย KOH สกัดส่วน
 โดยมวล (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 76

รูปที่ 61 สเปกตรัม XPS ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 บริสุทธิ์และอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่าน
 กระบวนการก่อกัมมันต์ด้วย KOH สกัดส่วนโดยมวล 1:0.5 และ 1:1; (a) สเปกตรัมแบบ Survey (b)
 Co 2p (c) O 1s และ (d) C 1s..... 77

รูปที่ 62 (a) เส้นโค้งไอโซเทอมการดูดซับ-คายแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการแจกแจงขนาดรูพรุน
 ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สกัดส่วนโดยมวลต่างๆ ... 81

รูปที่ 63 เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์
 ทางเคมีด้วย KOH ด้วยสกัดส่วนโดยมวล (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 ที่อัตราสแกน
 ต่างกัน..... 84

รูปที่ 64 เส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์
 ทางเคมีด้วย KOH สกัดส่วนโดยมวล (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 ที่ความหนาแน่น
 กระแสต่างกัน..... 88

รูปที่ 65 (a) เส้นโค้ง CV ที่อัตราสแกน 5 mV/s (b) เส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g (c)
 ค่าความจุจำเพาะที่ขึ้นกับฟังก์ชันของอัตราสแกนที่ต่างกัน และ (d) ค่าความจุจำเพาะที่ขึ้นกับฟังก์ชัน
 ของความหนาแน่นกระแสที่ต่างกันของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการ
 ก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สกัดส่วนโดยมวลต่างๆ 90

รูปที่ 66 กราฟเส้นตรงความสัมพันธ์ระหว่างลอการิทึมของอัตราการสแกนกับลอการิทึมของอัตราการ
 สแกนความหนาแน่นกระแส (a) ตำแหน่งพีค anodic และ (b) พีค cathodic ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียม
 จากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่สกัดส่วนโดยมวลต่างกัน
 93

รูปที่ 67 เส้นโค้ง Nyquist ที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับ 5 mV ในช่วงความถี่ 0.01–100 kHz
 ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ซึ่งผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH
 ในสกัดส่วนโดยมวลต่างกัน 94

รูปที่ 68 (a) ประสิทธิภาพความจุหลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุอย่างต่อเนื่อง 5000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 5 A/g และ (b) ประสิทธิภาพคูลอมป์หลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุอย่างต่อเนื่อง 5000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 5 A/g ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 บริสุทธิ์และขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ด้วยสัดส่วน 0.5 โดยมวล 97

รูปที่ 69 เส้นโค้ง CV ที่อัตราสแกนต่างกันของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก (a) อนุภาคนาโน Co_3O_4 (b) อนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ และเส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแสต่างกันของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก (c) อนุภาคนาโน Co_3O_4 (d) อนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ และ (e) การเปลี่ยนแปลงค่าความจุจำเพาะที่ตามความหนาแน่นกระแสในระบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตร..... 99

รูปที่ 70 แผนภาพ Ragone แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 และอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล 1:0.5 ที่ความหนาแน่นกระแส 1–10 A/g..... 100

รูปที่ 71 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของถ่านกัมมันต์ (a) ก่อนผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล (b) 0.5 (c) 1 และ (d) 1.5 ตามลำดับ..... 102

รูปที่ 72 สเปกตรัม Raman ของผงถ่านกัมมันต์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ในสัดส่วนโดยมวลของ AC:KOH เท่ากับ 1:0.5 1:1 และ 1:1.5..... 104

รูปที่ 73 สเปกตรัม FTIR ของผงถ่านกัมมันต์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ในสัดส่วนโดยมวลของ AC:KOH เท่ากับ 1:0.5 1:1 และ 1:1.5..... 106

รูปที่ 74 ภาพ FESEM (ซ้าย) และ TEM (ขวา) ของ (a, a-1) ถ่านกัมมันต์เชิงพาณิชย์ และถ่านกัมมันต์ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล เท่ากับ (b, b-1) 1:0.5 (c, c-1) 1:1 และ (d, d-1) 1:1.5..... 107

รูปที่ 75 สเปกตรัม XPS ของถ่านกัมมันต์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่สัดส่วนโดยมวลแตกต่างกัน (a) สเปกตรัมแบบ Survey (b) C 1s และ (c) O 1s 110

รูปที่ 76 (a) เส้นโค้งไอโซเทอมแสดงการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการแจกแจงขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ด้วยสัดส่วนโดยมวลต่างกัน..... 113

รูปที่ 4.23 เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ที่ (a) ก่อนผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สกัดส่วนโดยมวล (b) 0.5 (c) 1 และ (d) 1.5 ตามลำดับ ที่อัตราสแกนต่างกัน.....	117
รูปที่ 78 เส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ที่ (a) ก่อนผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่สกัดส่วนโดยมวล (b) 1:0.5 (c) 1:1 และ (d) 1:1.5 ที่ความหนาแน่นกระแสต่างกัน.....	118
รูปที่ 79 (a) ค่าความจุจำเพาะที่ขึ้นกับฟังก์ชันของอัตราสแกนที่ต่างกัน (b) ค่าความจุจำเพาะที่ขึ้นกับฟังก์ชันของความหนาแน่นกระแสที่ต่างกันของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์.....	120
รูปที่ 80 เส้นโค้ง Nyquist ที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับ 5 mV ในช่วงความถี่ 0.01–100 kHz ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์.....	121
รูปที่ 81 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ด้วย สกัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก (a) 10 (b) 20 (c) 30 (d) 40 และ (d) 50 ตามลำดับ.....	123
รูปที่ 82 สเปกตรัม Raman ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสกัดส่วนร้อยละ โดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ 10 20 30 40 และ 50.....	125
รูปที่ 83 สเปกตรัม FTIR ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสกัดส่วนร้อยละโดย น้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ 10 20 30 40 และ 50.....	126
รูปที่ 84 ภาพ FESEM ของ (a) ถ่านกัมมันต์เชิงพาณิชย์ และวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และ ถ่านกัมมันต์ที่มีสกัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ (b) 10 (c) 20 (d) 30 (e) 40 และ (f) 50.....	128
รูปที่ 85 ภาพ TEM ของ (a) ถ่านกัมมันต์เชิงพาณิชย์ และวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัม มันต์ที่มีสกัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ (b) 10 (c) 20 (d) 30 (e) 40 และ (f) 50.....	130
รูปที่ 86 ภาพ HRTEM และ SAED ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสกัดส่วน ร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ (a) 10 (b) 20 (c) 30 (d) 40 และ (e) 50.....	131
รูปที่ 87 ภาพถ่าย EDS mapping และสเปกตรัม EDS ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และ ถ่านกัมมันต์ ที่มีสกัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 (a) 10 (b) 20 (c) 30 (d) 40 และ (d) 50.....	133
รูปที่ 88 สเปกตรัม XPS (a) แบบ Survey (b) Co 2p (c) O 1s และ (d) C 1s ของวัสดุนาโนเชิง ประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 แตกต่างกัน.....	134

รูปที่ 89 เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ (a) 10 (b) 20 (c) 30 (d) 40 และ (e) ที่อัตราสแกนต่างกัน..... 138

รูปที่ 90 เส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ (a) 10 (b) 20 (c) 30 (d) 40 และ (e) 50 ที่ความหนาแน่นกระแสต่างกัน 141

รูปที่ 91 (a) เส้นโค้ง CV ที่อัตราสแกน 5 mV/s (b) เส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g (c) การเปลี่ยนแปลงค่าความจุจำเพาะที่ขึ้นกับอัตราสแกน และ (d) การเปลี่ยนแปลงค่าความจุจำเพาะที่ขึ้นกับความหนาแน่นกระแสสำหรับขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก AC/ Co_3O_4 ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก Co_3O_4 ต่างกัน..... 143

รูปที่ 92 กราฟเส้นตรงความสัมพันธ์ระหว่างลอการิทึมของอัตราสแกนกับลอการิทึมของความหนาแน่นกระแสโดยอาศัย (a) ตำแหน่งพีก anodic และ (b) พีก cathodic ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/ Co_3O_4 ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก Co_3O_4 แตกต่างกัน 145

รูปที่ 93 เส้นโค้ง Nyquist ที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับ 5 mV ในช่วงความถี่ 0.01–100 kHz ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก Co_3O_4 ต่างกัน 147

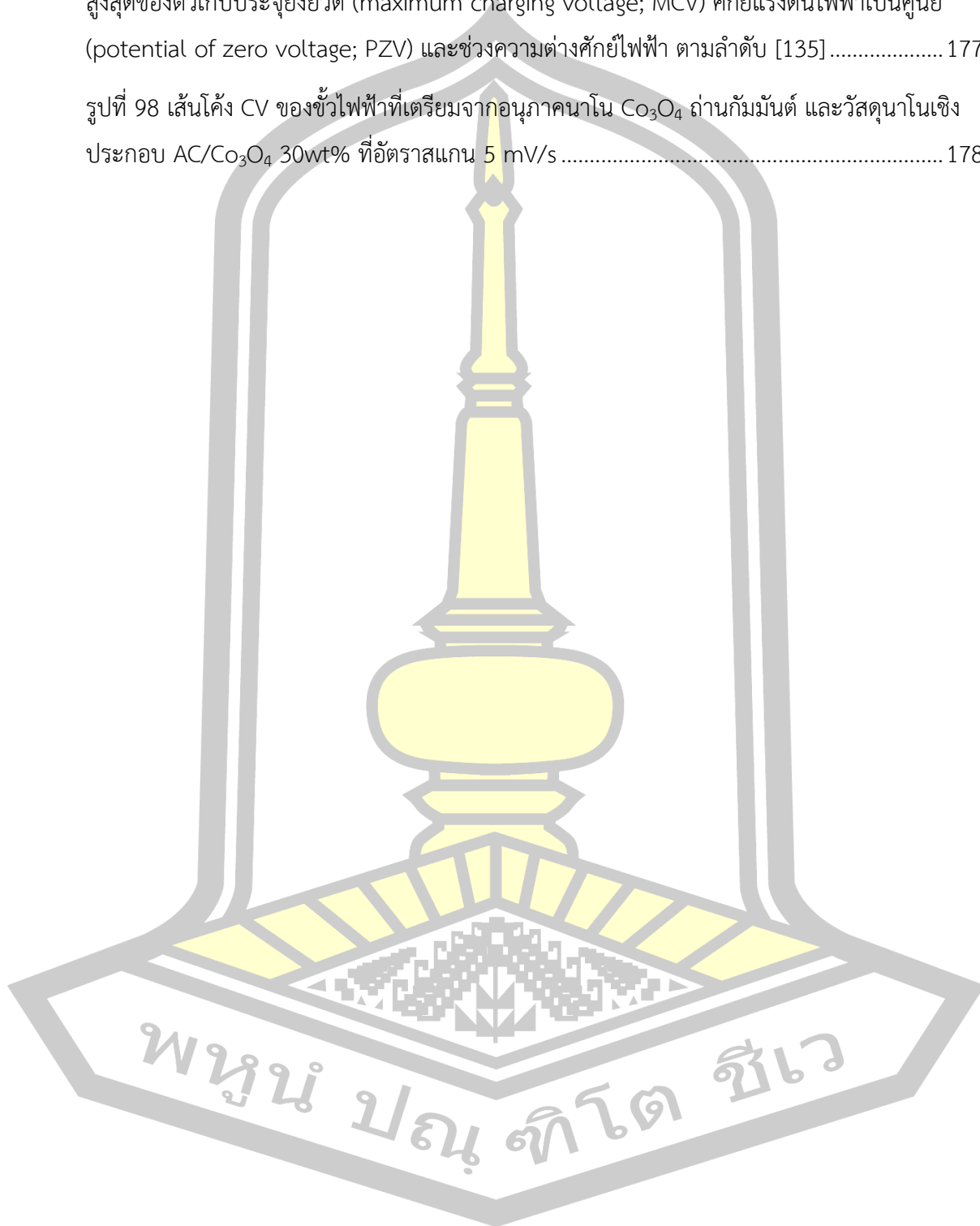
รูปที่ 94 (a) ประสิทธิภาพค่าความจุจำเพาะ และ (b) ประสิทธิภาพคูลอมบ์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ ภายใต้การอัดและคายประจุต่อเนื่อง 5000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 5 A/g..... 149

รูปที่ 95 เส้นโค้ง CV ที่อัตราสแกนต่างกัน และเส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแสต่างกันของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกัน (a, a-1) 10 (b, b-1) 30 และ (c, c-1) 50 ในระบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตร..... 151

รูปที่ 96 (a) ค่าความจุจำเพาะที่ขึ้นกับฟังก์ชันของความหนาแน่นกระแส และ (b) แผนภาพ Ragone แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ 10 30 และ 50 ที่ความหนาแน่นกระแส 1–10 A/g..... 152

รูปที่ 97 แบบจำลองช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด ซึ่งประกอบไปด้วยแรงดันชาร์จสูงสุดของตัวเก็บประจุยิ่งยวด (maximum charging voltage; MCV) ศักย์แรงดันไฟฟ้าเป็นศูนย์ (potential of zero voltage; PZV) และช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า ตามลำดับ [135] 177

รูปที่ 98 เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ถ่านกัมมันต์ และวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/ Co_3O_4 30wt% ที่อัตราสแกน 5 mV/s 178



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

พลังงานเป็นหนึ่งในปัจจัยที่สำคัญในการดำรงชีวิตของมนุษย์ เพื่อตอบสนองต่อความต้องการและความสะดวกสบายต่างๆ เช่น โทรศัพท์เคลื่อนที่ คอมพิวเตอร์ เครื่องใช้ไฟฟ้าภายในบ้าน เป็นต้น พลังงานสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือ พลังงานที่ใช้แล้วหมดไป (non-renewable energy) เช่น ถ่านหิน น้ำมัน ฟอสซิล ฯลฯ และพลังงานที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ (renewable energy) เช่น พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานแสงอาทิตย์ ไบโอดีเซล ฯลฯ ปัจจุบันพลังงานที่ใช้แล้วหมดไปนั้นส่งผลกระทบต่อให้ราคาพลังงานมีค่าสูงขึ้นตามต้นทุนการผลิตที่สูงขึ้น ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างมากที่จะต้องมีการคิดค้นหาแหล่งพลังงานที่สามารถทดแทนแหล่งพลังงานเดิมในรูปแบบต่างๆ ซึ่งการนำเอาพลังงานเหล่านั้นมาใช้งานต้องอาศัยกระบวนการต่างๆ ในการเปลี่ยนรูปพลังงานและการเก็บพลังงานให้อยู่ในรูปแบบที่พร้อมใช้งาน โดยการเก็บพลังงานเหล่านี้มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการออกแบบในการกักเก็บพลังงาน เช่น ตัวเก็บประจุ (capacitor) และแบตเตอรี่ (battery) โดยตัวเก็บประจุมีความสามารถในการอัดและคายประจุได้รวดเร็ว แต่มีข้อจำกัดในการเก็บพลังงานได้ปริมาณที่น้อย ส่วนแบตเตอรี่เป็นอุปกรณ์ที่สามารถเก็บพลังงานได้ในปริมาณที่มากเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเก็บประจุ แต่มีปัญหาด้านอายุการใช้งานที่สั้นและระยะเวลาในการอัดและคายประจุ [1] ปัจจุบันตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitor) เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานอีกหนึ่งชนิดที่กำลังได้รับความสนใจในเชิงวิจัยและเชิงพาณิชย์อย่างมาก เนื่องจากสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้ปริมาณมากในเวลาอันรวดเร็ว ความหนาแน่นกำลังสูง อายุการใช้งานที่ยาวนาน และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ คือ ตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบสองชั้น (electrochemical double layer capacitors, EDLCs) โดยมีกลไกการเก็บประจุสะสมที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่ กลุ่มของวัสดุคาร์บอน (carbon material) ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด (pseudo capacitors, PDCs) จะอาศัยปฏิกิริยาฟาราไดคแบบผันกลับได้ (reversible faradic reaction) ที่เกิดขึ้นในตัววัสดุกลุ่มโลหะออกไซด์ (metal oxide) หรือพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (conducting polymer) ในการเก็บประจุสะสม [2, 3] และตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไฮบริด (hybrid capacitors) เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบใหม่ที่เกิดจากการผสมผสานระหว่างพฤติกรรมของตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบ EDLCs กับตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโดเข้าด้วยกัน โดยอาศัยสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีที่โดดเด่นของวัสดุกลุ่มคาร์บอนและปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นในกลุ่มโลหะออกไซด์หรือพอลิเมอร์นำไฟฟ้าผสมผสานเข้าด้วยกัน เพื่อให้ได้ตัวเก็บประจุ

ยิ่งยวดประสิทธิภาพสูง เช่น การสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบ (composite materials synthesis) นอกจากนี้ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดนั้นขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น โครงสร้างทางจุลภาค โครงสร้างผลึก และโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุขั้วไฟฟ้า เป็นต้น [3]

ถ่านกัมมันต์ (activated carbon, AC) เป็นวัสดุที่นิยมใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบ EDLCs เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสัมผัสขนาดใหญ่ สภาพการนำไฟฟ้าที่ดี มีเสถียรภาพทางเคมีที่สูง ความหนาแน่นกำลังที่สูง และต้นทุนในการผลิตต่ำ [4, 5, 6] แต่อย่างไรก็ตามวัสดุที่อยู่ในกลุ่มของตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบ EDLCs นั้นยังคงมีความหนาแน่นพลังงานที่ต่ำ (low energy density) จึงเป็นข้อจำกัดสำหรับการประยุกต์ใช้งานในวงกว้าง [6] แต่ในทางตรงกันข้ามนั้นวัสดุที่อยู่ในกลุ่มของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโดมีความหนาแน่นพลังงานที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบ EDLCs แต่ตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิดนี้ก็ยังคงมีข้อจำกัดของสภาพการนำไฟฟ้าที่ไม่ดีของวัสดุนั้น ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการสูญเสียความจุไฟฟ้า [3] ปัจจุบันสมบัติเฉพาะของวัสดุที่แตกต่างกันจึงมีความสนใจของนักวิจัยจำนวนมากในการพัฒนาวัสดุขั้วไฟฟ้าแบบไฮบริด โดยการผสมผสานระหว่างวัสดุกลุ่มคาร์บอนกับวัสดุโลหะออกไซด์หรือพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้น [5] วัสดุกลุ่มโลหะออกไซด์โดยทั่วไปที่ถูกศึกษาเพื่อใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้า ได้แก่ RuO_2 MnO_2 NiO SnO_2 V_2O_5 เป็นต้น อย่างไรก็ตามกลุ่มโลหะออกไซด์ที่กล่าวมาข้างต้นนั้นมีความต้นทุนในการผลิตสูง เป็นวัสดุที่หายาก และเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งทำให้วัสดุกลุ่มนี้มีข้อจำกัดในด้านการนำไปประยุกต์ใช้งานในวงกว้าง [3, 7]

เพื่อเป็นการแก้ไขปัญหาดังกล่าว Co_3O_4 [8] เป็นโลหะออกไซด์อีกชนิดที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจาก Co_3O_4 ในขนาดนาโนมีศักยภาพในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์สูง มีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ Co_3O_4 มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์สปินเนลที่เสถียรภาพทางเคมีที่อุณหภูมิสูงสำหรับวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด p (p-type semiconductor) [9] จึงมีความเหมาะสมอย่างยิ่งในการนำไปศึกษาสำหรับใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีประสิทธิภาพสูง [10] โดยวิธีการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบ เป็นอีกหนึ่งแนวทางในการพัฒนาสมบัติของวัสดุ เนื่องจากการนำวัสดุที่มีองค์ประกอบทางเคมีหรือโครงสร้างที่แตกต่างกันตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปมาผสมผสานกัน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ใหม่ที่มีสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีที่ดี เมื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าในตัวเก็บประจุยิ่งยวดจะสามารถช่วยเพิ่มความหนาแน่นกำลัง ความหนาแน่นพลังงาน และมีเสถียรภาพในการใช้งาน [11] จากหลายงานวิจัยที่ผ่านมาในอดีต มีกลุ่มนักวิจัยได้มุ่งศึกษาผลกระทบของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโดจากการพัฒนาโครงสร้างผลึก ลักษณะสัณฐานวิทยา และปริมาณวัสดุเชิงประกอบของโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆ ตัวอย่างเช่น Huang และคณะ [6] ได้รายงานการสังเคราะห์วัสดุนาโนเชิงประกอบ MnO_2/AC ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล

เพื่อปรับปรุงลักษณะสัณฐานวิทยา และศึกษาผลกระทบของปริมาณ MnO_2 ต่อประสิทธิภาพความจุไฟฟ้า ผลการศึกษาพบว่า ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีค่าสูงขึ้นหลังจากการสังเคราะห์วัสดุนาโนเชิงประกอบ และอีกงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของ Cao และคณะ [7] ได้รายงานผลการเตรียมขั้วไฟฟ้าวัสดุนาโนเชิงประกอบ NiO/AC ด้วยวิธีการตกตะกอน และอภิปรายผลของปริมาณ NiO ต่อประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า ผลการศึกษาพบว่า วัสดุนาโนเชิงประกอบ NiO/AC ช่วยให้ประสิทธิภาพความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ AC บริสุทธิ์ เป็นต้น

ดังนั้น งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อที่จะศึกษาผลของวิธีการสังเคราะห์ที่มีต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยา ความพรุนตัว และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุนาโนเชิงประกอบระหว่างโคบอลต์ออกไซด์กับถ่านกัมมันต์ (AC/Co_3O_4) ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 แตกต่างกัน ผลที่ได้จากการศึกษาจะถูกนำไปใช้พัฒนาตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไฮบริดที่มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้น และสามารถต่อยอดองค์ความรู้ไปใช้ในการประดิษฐ์นวัตกรรมตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีประสิทธิภาพสูง ขนาดเล็ก และมีความคุ้มค่าใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำต่อไปในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. สังเคราะห์อนุภาคนาโนโคบอลต์ออกไซด์ โดยใช้วิธีการตกตะกอนทางเคมีและกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)
2. สังเคราะห์วัสดุนาโนเชิงประกอบโคบอลต์ออกไซด์กับถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 แตกต่างกัน โดยใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
3. ศึกษาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึก ลักษณะทางสัณฐาน สมบัติเชิงพื้นผิว โครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุนาโนเชิงประกอบที่สังเคราะห์ได้
4. ศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ประดิษฐ์ขึ้นจากวัสดุนาโนเชิงประกอบโคบอลต์ออกไซด์กับถ่านกัมมันต์ มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 แตกต่างกัน

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้องค์ความรู้เกี่ยวกับการพัฒนาและปรับปรุงสมบัติเฉพาะทางด้านวัสดุของวัสดุนาโนเชิงประกอบโคบอลต์ออกไซด์กับถ่านกัมมันต์
2. ได้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ประดิษฐ์จากวัสดุนาโนเชิงประกอบโคบอลต์ออกไซด์กับถ่านกัมมันต์เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้า ที่มีค่าความจุจำเพาะไม่น้อยกว่า 400 F/g
3. สามารถนำไปใช้ในการประดิษฐ์ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีประสิทธิภาพสูงเพียงพอกับการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมยานยนต์ไฟฟ้าในอนาคต
4. เผยแพร่บทความวิจัยในวารสารคุณภาพระดับชาติหรือนานาชาติ

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

1. สังเคราะห์วัสดุนาโนเชิงประกอบโคบอลต์ออกไซด์กับถ่านกัมมันต์ (สัดส่วนร้อยละ โดยน้ำหนักของ Co_3O_4 คือ 10 20 30 40 และ 50) สำหรับประยุกต์ใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด
2. ศึกษาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึก ลักษณะทางสัณฐาน สมบัติเชิงพื้นผิว และโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุนาโนเชิงประกอบระหว่างโคบอลต์ออกไซด์กับถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิค XRD Raman FTIR FESEM TEM และ XPS
3. ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดโดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 6 M ด้วยเทคนิค cyclic voltammetry (CV) เทคนิค galvanostatic charge/discharge (GCD) และเทคนิค electrochemical impedance spectroscopy (EIS)



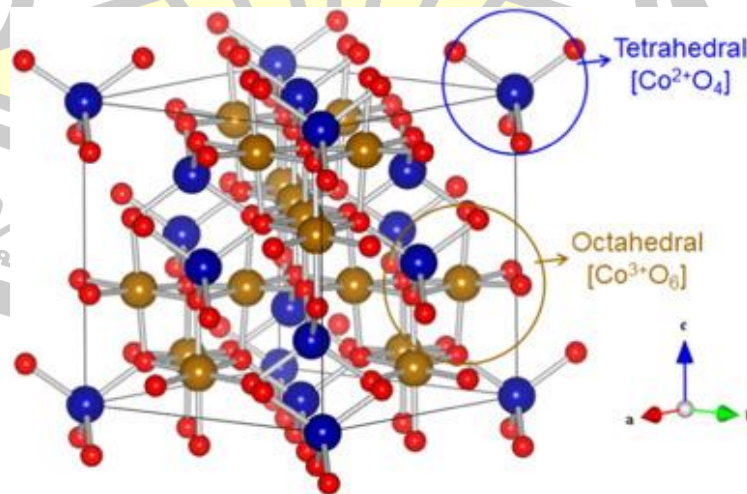
บทที่ 2

ปริทัศน์เอกสารข้อมูล

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุ ได้แก่ โคบอลต์ออกไซด์ และ ถ่านกัมมันต์ โดยมีเนื้อหาเกี่ยวกับสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเคมี ตัวเก็บประจุยิ่งยวด กระบวนการสังเคราะห์วัสดุ เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 สมบัติทั่วไปของโคบอลต์ออกไซด์

โคบอลต์ออกไซด์ (cobalt oxide, Co_3O_4) เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำ p-type สารประกอบโคบอลต์มีรูปแบบการก่อตัวของผลึกอยู่ 3 รูปแบบ ได้แก่ CoO Co_2O_3 และ Co_3O_4 ที่มีช่องว่างแถบพลังงาน 1.6 eV ที่อุณหภูมิห้อง ลักษณะโครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์สปินเนล (cubic spinel structure) [12] ดังแสดงในรูปที่ 1 โดยไอออน Co^{2+} อยู่ในตำแหน่งช่องว่างเตตระฮีดรอล และไอออน Co^{3+} อยู่ในตำแหน่งช่องว่างออกตะฮีดรอลในโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ Co_3O_4 ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้วโคบอลต์ออกไซด์มีสถานะของวาเลนซ์อิเล็กตรอน 2 สถานะ คือ Co^{2+} และ Co^{3+} เป็นต้น จึงทำให้โคบอลต์ออกไซด์มีสมบัติเฉพาะที่น่าสนใจในการนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้า เช่น มีความแข็งแรงเชิงกลที่ดี มีความเสถียรทางเคมี มีสภาพการนำไฟฟ้าสูง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี มีความสามารถในการให้สารละลายซึมผ่านได้ดี มีปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ดีเยี่ยม ส่งผลให้ค่าการเก็บประจุสูง จึงเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในลิเทียมไอออนแบตเตอรี่หรืออุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดอื่น เช่น ตัวเก็บประจุยิ่งยวด เป็นต้น [12, 13]



รูปที่ 1 โครงสร้างผลึกของโคบอลต์ออกไซด์ [13]

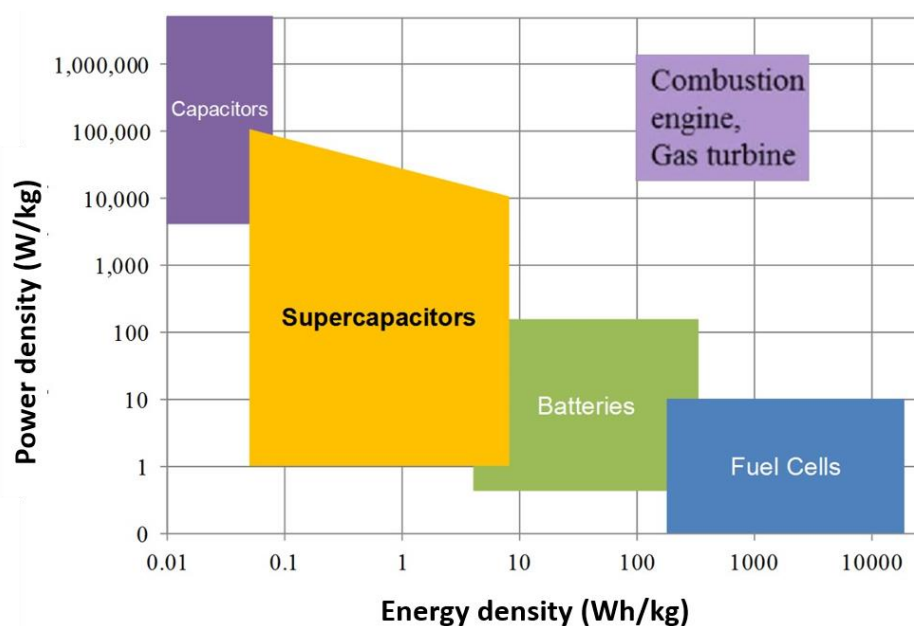
2.2 สมบัติทั่วไปของถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำวัตถุดิบธรรมชาติหรืออินทรีย์วัตถุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักมาผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ (activation process) จนได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสีดำ [14] โดยวัตถุดิบที่นิยมนำมาผลิตถ่านกัมมันต์ในระดับอุตสาหกรรม ได้แก่ ถ่านหิน กะลามะพร้าว [15] และวัสดุชีวมวลทางการเกษตร [16] เป็นต้น ปัจจุบันถ่านกัมมันต์จึงถูกนำไปประยุกต์ใช้กับงานต่างๆ มากมาย เช่น การบำบัดน้ำ ควบคุมซัลเฟอร์ ควบคุมซัลไฟและสารกรอง ตัวเร่งหรือตัวรองรับตัวเร่ง และวัสดุกักเก็บพลังงาน [14, 17] เป็นต้น

สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีเฉพาะที่สำคัญของถ่านกัมมันต์ คือ มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในปริมาณสูง (โดยปกติสูงกว่า 45%) มีสภาพการนำไฟฟ้าที่ดี พื้นผิวมีความพรุนตัวและพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) และมีโครงสร้างทางเคมีที่เสถียรภาพ [14, 18] การสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ คือ การทำให้คาร์บอนหรือถ่านมีความสามารถในการดูดซับสูงขึ้นด้วยกระบวนการก่อกัมมันต์ เนื่องจากการเพิ่มพื้นที่ผิวรูพรุน (surface area) หรือการทำให้พื้นผิวมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ซึ่งวิธีการสังเคราะห์ขั้นตอนแรกของถ่านกัมมันต์ในปัจจุบันมีหลายวิธี โดยแต่ละวิธีขึ้นอยู่กับวัสดุที่ใช้เป็นระเหยแตกตัวและแทรกออกจากวัตถุดิบ ทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของแข็งสีดำ เรียกว่า ถ่าน (charcoal) ส่วนขั้นตอนที่สอง เรียกว่า การก่อกัมมันต์ (activation) เป็นการทำให้ผิวถ่านเกิดรูพรุนขนาดต่างๆ [19] ในขั้นตอนการก่อกัมมันต์โดยทั่วไปมี 2 วิธี ได้แก่ การก่อกัมมันต์ทางกายภาพ (physical activation) และการก่อกัมมันต์ทางเคมี (chemical activation) [20] การก่อกัมมันต์ทางกายภาพจะนิยมทำในสถานะแก๊ส เช่น การใช้ไอน้ำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นวิธีที่ปลอดภัย เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แต่ในวิธีการนี้ยังมีข้อจำกัด คือ ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการที่นาน ใช้อุณหภูมิสูง มีค่าใช้จ่ายพลังงานสูง [20, 21] ส่วนการก่อกัมมันต์ทางเคมีจะใช้สารเคมีเป็นสารก่อกัมมันต์ (activator) ซึ่งข้อดีของวิธีการนี้คือ ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการไม่นาน อุณหภูมิในการก่อกัมมันต์ต่ำ อีกทั้งยังได้โครงสร้างรูพรุนที่สูง [22] สารเคมีที่นิยมใช้ส่วนใหญ่ ได้แก่ H_3PO_4 [23] KOH [24] K_2CO_3 [25] และ ZnCl_2 [26] เป็นต้น

2.3 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด

ปัจจุบันอุปกรณ์กักเก็บพลังงานสามารถแบ่งออกได้ 5 กลุ่มหลัก ได้แก่ ตัวเก็บประจุแบบดั้งเดิม ตัวเก็บประจุยิ่งยวด แบตเตอรี่ เซลล์เชื้อเพลิง และเครื่องกักเก็บแก๊ส แสดงดังรูปที่ 2 กราฟ Ragone แสดงความสามารถของอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน 2 ค่า คือ ค่าความหนาแน่นพลังงาน (energy density) จะบอกถึงปริมาณพลังงานไฟฟ้าที่อุปกรณ์นั้นๆ เก็บไว้ได้ต่อหนึ่งหน่วยมวล และค่าความหนาแน่นกำลัง (power density) จะบอกถึงความสามารถในการอัดและคายประจุไฟฟ้าของอุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้า [27]



รูปที่ 2 กราฟ Ragone แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดต่างๆ [27]

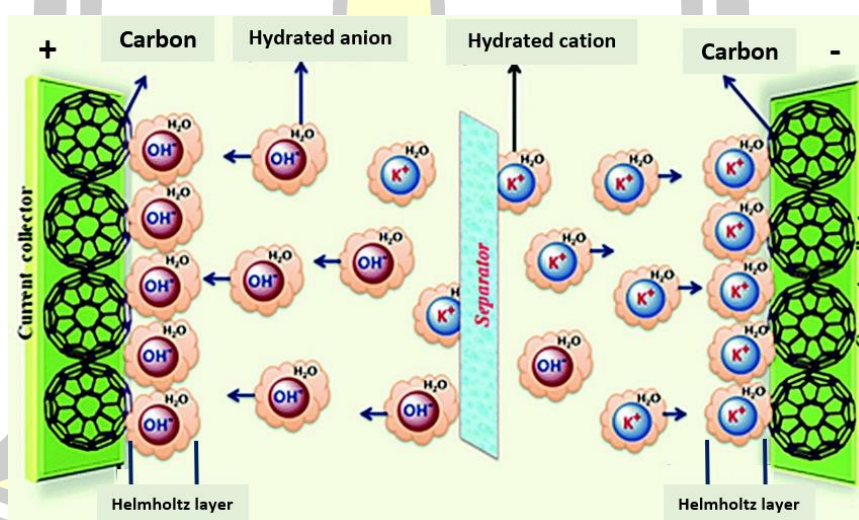
จากรูปที่ 2 เปรียบเทียบระหว่างค่าความหนาแน่นพลังงานและค่าความหนาแน่นกำลังของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานแต่ละชนิด พบว่า ตัวเก็บประจุแบบดั้งเดิมสามารถอัดและคายประจุได้อย่างรวดเร็ว แต่ยังมีข้อจำกัดในการเก็บพลังงานต่อหนึ่งหน่วยมวลได้น้อย [27, 28] เซลล์เชื้อเพลิงแบบเตอรี และเครื่องกังหันแก๊สนั้นมีความสามารถในการเก็บพลังงานต่อหนึ่งหน่วยมวลได้ค่อนข้างสูง แต่กลับใช้เวลาในการจ่ายพลังงานที่ช้า [29] ส่วนตัวเก็บประจูงยิ่งยวดนั้นจะมีความสามารถในการอัดและคายประจุที่ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอุปกรณ์กักเก็บพลังงานทั้ง 4 ชนิด อีกทั้งยังสามารถเก็บพลังงานต่อหนึ่งหน่วยมวลของตัวเก็บประจุไฟฟ้าได้สูง เนื่องจากมีการเก็บประจุไฟฟ้าที่บริเวณพื้นผิวของวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าสูง ปัจจุบันทำให้ตัวเก็บประจูงยิ่งยวดได้รับความสนใจในด้านพาณิชย์และด้านวิจัยอย่างมาก นอกจากนี้ตัวเก็บประจูงยิ่งยวดยังมีสมบัติเฉพาะที่โดดเด่นมากมาย เช่น มีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ อายุการใช้งานที่ยาวนาน เป็นต้น [30]

ตัวเก็บประจูงยิ่งยวดสามารถแบ่งออกเป็น 3 ชนิด คือ ตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบสองชั้นหรือตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบ EDLCs ตัวเก็บประจูงยิ่งยวดแบบซูโด และตัวเก็บประจูงยิ่งยวดแบบไฮบริด [31]

2.3.1 ตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบสองชั้น

ตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบสองชั้นหรือตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบ EDLCs ประกอบด้วยวัสดุที่มีรูพรุนทำหน้าที่เป็นตัวสะสมประจุไฟฟ้า และมีอิเล็กโทรไลต์ทำหน้าที่เป็นตัวนำ

ประจุไฟฟ้าที่จะแทรกผ่านรูพรุนของวัสดุขั้วไฟฟ้า เมื่อมีการให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าเข้าไปในตัวเก็บประจุ แผ่นขั้วไฟฟ้าที่อยู่กับขั้วบวกจะดึงอิเล็กตรอนจากสารอิเล็กโทรไลต์ให้มาสะสมอยู่บนพื้นผิว ส่วนแผ่นที่อยู่กับขั้วลบจะดึงโปรตอนจากอิเล็กโทรไลต์มาที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้า เพื่อให้ประจุไฟฟ้าที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้าทั้งสองขั้วสมดุลกัน จากนั้นจะเกิดการดูดซับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าเกิดเป็นชั้นขึ้นมา เรียกว่า ระนาบเฮลมโฮลต์สชั้นใน (Inner Helmholtz plane, IHP) และประจุที่มีขั้วตรงข้ามกับขั้วไฟฟ้าจะเคลื่อนที่เข้ามาซ้อนเกิดเป็นชั้นของประจุตรงข้าม เรียกว่า ระนาบเฮลมโฮลต์สชั้นนอก (Outer Helmholtz plane, OHP) จากปรากฏการณ์ดูดซับนี้จึงเป็นที่มาของชื่อตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบสองชั้น โดยทั่วไปแล้ววัสดุหลักที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุชนิดนี้คือ กลุ่มวัสดุคาร์บอน (carbon materials) เช่น ถ่านกัมมันต์ เส้นใยคาร์บอน แกรฟีน ท่อนาโนคาร์บอน เป็นต้น [30] ข้อดีของตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบ EDLCs คือ มีพื้นที่ผิวขนาดใหญ่ ต้นทุนการผลิตต่ำ มีความเสถียรภาพสูง อายุการใช้งานที่ยาว แต่อย่างไรก็ตามตัวเก็บประจุไฟฟ้าชนิดนี้ยังมีข้อจำกัดของความหนาแน่นพลังงานต่ำ ค่าความจุจำเพาะต่ำ โครงสร้างตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบ EDLCs แสดงดังรูปที่ 3

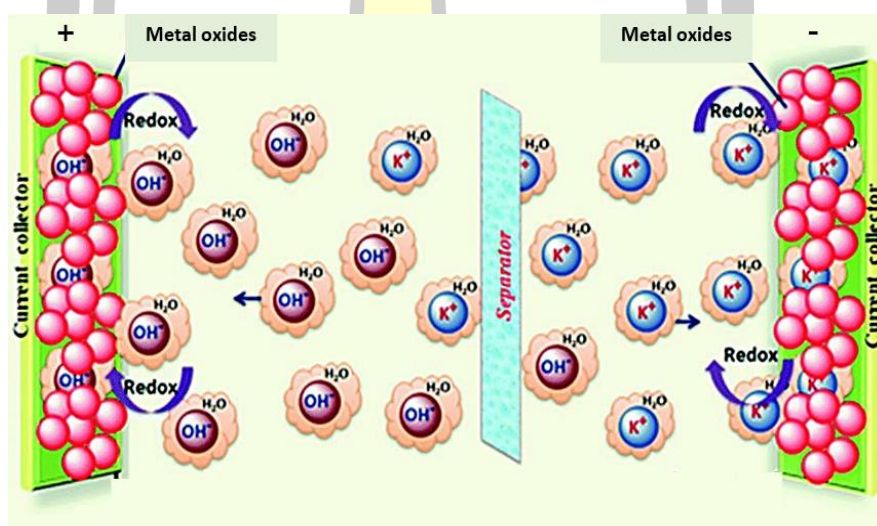


รูปที่ 3 โครงสร้างตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบสองชั้น [30]

2.3.2 ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด

การเก็บประจุไฟฟ้าสามารถเกิดขึ้นได้เมื่อไอออนถูกดูดซับออกจากอิเล็กโทรไลต์และซึมผ่านชั้น double pseudo capacitors การกักเก็บพลังงานในตัวเก็บประจุชนิดนี้จะอาศัยปฏิกิริยาฟาราเดอิก (Faradaic redox) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าในตัวเก็บประจุและทำให้เกิดลักษณะขั้วไฟฟ้าแบบสองชั้นขึ้น กระบวนการฟาราเดอิกนี้ทำให้ตัวเก็บประจุ

ยิ่งยวดแบบซูโดมีค่าความจุจำเพาะและความหนาแน่นของพลังงานสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบ EDLCs ที่มีการเก็บประจุไฟฟ้าจากการดูดซับที่ผิวเพียงอย่างเดียว ประมาณ 10 ถึง 100 เท่า โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุชนิดนี้ คือ กลุ่มโลหะออกไซด์ เช่น RuO_2 MnO_2 NiO [6, 7] Co_3O_4 CeO_2 [8] ZnO [32] เป็นต้น และพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เช่น polypyrrole polyaniline polythiophene [32] เป็นต้น เนื่องจากโลหะออกไซด์และพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีสสมบัติโดดเด่นหลายอย่าง เช่น มีความแข็งแรงเชิงกลที่ดี มีความเสถียรทางเคมี ข้อดีของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด คือ มีค่าความจุจำเพาะค่อนข้างสูงและความหนาแน่นพลังงานสูง แต่ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโดก็ยังคงมีข้อจำกัดของอายุการใช้งานที่สั้น ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากความเสื่อมสภาพของขั้วไฟฟ้าที่ถูกกัดกร่อนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ [33] โครงสร้างตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด แสดงดังรูปที่ 4

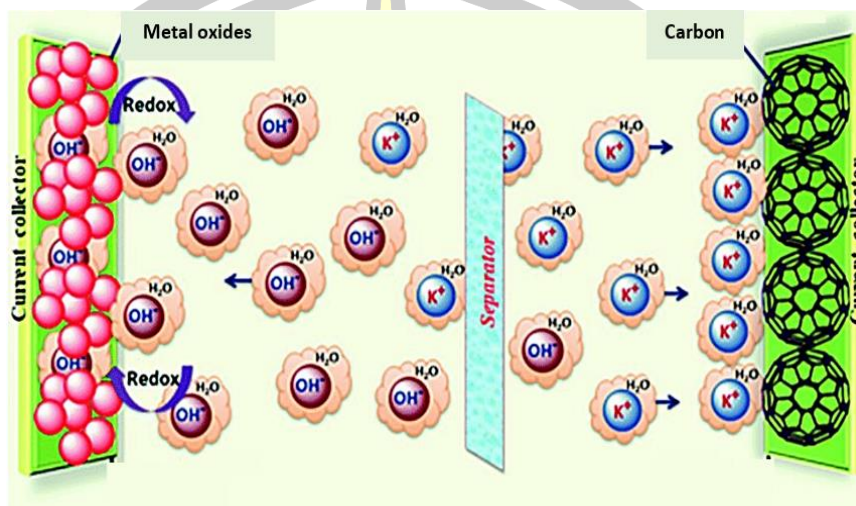


รูปที่ 4 โครงสร้างตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด [33]

2.3.3 ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไฮบริด

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไฮบริด ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบสองชั้นและขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด โดยตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไฮบริดสามารถเก็บพลังงานได้ทั้งแบบ EDLCs และ PDCs นั่นคือ การเก็บสะสมประจุไฟฟ้าผ่านกระบวนการไฟฟ้าสถิต (electrostatics) และปฏิกิริยาฟาราเดอิกที่เกิดขึ้นพร้อมกัน ส่งผลให้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไฮบริดมีค่าความจุจำเพาะสูง ความหนาแน่นกำลังสูงและความหนาแน่นของพลังงานสูง (20–30 Wh/L) [33, 34] โดยขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกันนี้จะมีการเก็บประจุในช่วงที่ต่างกัน แล้วจะไม่มี การสูญเสียเสถียรภาพวงจร ตัวเก็บประจุประเภทนี้ใช้ขั้วไฟฟ้าชนิดวัสดุผสมผสาน ซึ่งประกอบไปด้วยวัสดุกลุ่ม

คาร์บอนและวัสดุกลุ่มโลหะออกไซด์หรือพอลิเมอร์นำไฟฟ้า การใช้งานร่วมกันของขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกันทำให้สามารถขยายช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าที่ใช้งานของอุปกรณ์ ตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้มากขึ้น โครงสร้างตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไฮบริด แสดงดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 โครงสร้างตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไฮบริด [34]

2.3.3.1 วัสดุนาโนเชิงประกอบโคบอลต์ออกไซด์

Co_3O_4 เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด P ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม มีปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ดีเยี่ยม อีกทั้งยังมีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับโลหะออกไซด์กลุ่มอื่นๆ เช่น RuO_2 MnO_2 NiO เป็นต้น โดยโคบอลต์ออกไซด์มีรูปแบบที่แตกต่างกันอยู่ 3 รูปแบบ ได้แก่ CoO Co_2O_3 และ Co_3O_4 [8] จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากโคบอลต์ออกไซด์มักจะอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อน Co_3O_4 เนื่องจากเป็นรูปแบบที่มีความเสถียรภาพทางเคมี ปัจจุบันจึงทำให้ Co_3O_4 ได้รับความสนใจอย่างมากสำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด ยกตัวอย่างเช่น He และคณะได้ทำการศึกษาวัสดุเชิงประกอบอนุภาคนาโน Co_3O_4 กับแผ่นแกรฟีนสำหรับวัสดุขั้วไฟฟ้าแบบไฮบริดทดสอบในสารละลาย KOH ความเข้มข้น 6 M ผลการศึกษาพบว่า ค่าความจุจำเพาะมีค่าเท่ากับ 415 F/g โดยคณะผู้วิจัยได้อธิบายว่า อนุภาคนาโน Co_3O_4 ขนาดเล็กมีการแทรกตัวและยึดเกาะในช่องว่างแผ่นนาโนแกรฟีน ทำให้ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสในตัววัสดุที่สูงขึ้นและเป็นผลทำให้ค่าความจุจำเพาะมีค่าเพิ่มขึ้น ในทำนองเดียวกันได้ศึกษาความเสถียรภาพการเก็บประจุหลังจากใช้งานจำนวน 2000 รอบ พบว่า ค่าความจุจำเพาะมีค่าเท่ากับ 243 F/g (95.6%) จะเห็นได้ว่า แผ่นแกรฟีนทำหน้าที่เป็นวัสดุนำไฟฟ้าและยังทำหน้าที่เป็นบัฟเฟอร์เพื่อป้องกันการเปลี่ยนแปลงปริมาตรในขั้วไฟฟ้า Co_3O_4 จากการพัฒนาตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบไฮบริดจะเห็นได้ชัดว่า การออกแบบ

ขั้วไฟฟ้าที่เป็นเอกลักษณ์นี้ สามารถช่วยลดความเครียดในระหว่างการใช้งานและเพิ่มการแพร่กระจายไอออน/อิเล็กตรอน พร้อมทั้งพลังงานจลน์ของปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ดีขึ้น นอกจากนี้ He และคณะได้แนะนำว่า แนวคิดที่คล้ายกันนี้อาจนำไปใช้กับวัสดุโลหะออกไซด์หรือพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดอื่นๆ สำหรับวัสดุขั้วไฟฟ้าประสิทธิภาพสูงในอนาคต

2.4 อิเล็กโทรไลต์

การเลือกอิเล็กโทรไลต์มีความสำคัญเป็นพิเศษ เนื่องจากปริมาณพลังงานที่เก็บไว้ในเซลล์และความเร็วในการปลดปล่อยพลังงานนี้ จะถูกกำหนดโดยความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ของความหนาแน่นของพลังงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวดเป็นส่วนสำคัญกับแรงดันไฟฟ้ากำลังสอง ความพยายามในการวิจัยจำนวนมากมีจุดมุ่งหมายในการสำรวจอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเสถียรสูงและมีแรงดันไฟฟ้าที่กว้าง อิเล็กโทรไลต์แบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่ อิเล็กโทรไลต์น้ำ (aqueous electrolyte) อิเล็กโทรไลต์อินทรีย์ (organic electrolyte) และอิเล็กโทรไลต์ของเหลวไอออนิก (ionic liquid) [11]

2.4.1 อิเล็กโทรไลต์น้ำ

อิเล็กโทรไลต์น้ำ เช่น H_2SO_4 และ KOH สามารถลดความต้านทานภายในและลดความสามารถในการใช้พลังงานได้สูง เนื่องจากมีสภาพการนำไอออนที่ขุดเยี่ยม ($0.5-1 S/cm$) หรือมีค่าความต้านทานภายในของอิเล็กโทรไลต์ที่ต่ำ อย่างไรก็ตามการใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นสูงจะส่งผลต่ออายุการใช้งานของตัวเก็บประจุที่จำกัด เนื่องจากโลหะออกไซด์ส่วนใหญ่จะสลายตัวในสารละลายเข้มข้น นอกจากนี้ยังมีอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกลางและไม่มีน้ำเป็นส่วนประกอบ เช่น KCl Na_2SO_4 Na_2SO_3 และ Li_2SO_4 ก็ได้รับความสนใจในการนำไปประยุกต์ใช้งานอย่างมาก เนื่องจากให้ค่าความจุที่สูงกว่าอย่างชัดเจน โดยค่าความจุที่สูงนั้นอาจเป็นผลมาจากอิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้มีขนาดไอออนที่เล็ก ($5-10 \text{ \AA}$) และมีความต้านทานภายในที่ต่ำ โดยความต้านทานของตัวเก็บประจุยิ่งยวดจะขึ้นอยู่กับสภาพการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์และขนาดของไอออนอิเล็กโทรไลต์ที่แทรกซึมเข้าและออกจากรูพรุนของวัสดุขั้วไฟฟ้า อย่างไรก็ตามอิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นส่วนประกอบยังคงมีข้อจำกัดคือ ช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าในการทำงานที่ต่ำ ($0-1.2 V$) ที่อุณหภูมิห้อง จึงส่งผลให้มีการเพิ่มค่าความหนาแน่นพลังงานและค่าความหนาแน่นกำลังที่จำกัด [11]

2.4.2 อิเล็กโทรไลต์อินทรีย์

อิเล็กโทรไลต์อินทรีย์จะมีช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าที่สูงกว่าอิเล็กโทรไลต์น้ำ โดยมีช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจาก $1.2 V$ เป็น $3.5 V$ โดยทั่วไปแล้วความต่างศักย์ไฟฟ้าในการทำงานถูกตั้งค่าไว้ที่ $2.5 V$ เพื่อป้องกันการสลายตัวของอิเล็กโทรไลต์ในขณะที่มีการอัดประจุเกิน เมื่อมีการเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงกว่า $1.2 V$ จะต้องอาศัยแก๊ส H_2 และ O_2 ในอิเล็กโทรไลต์อินทรีย์

acetonitrile เป็นตัวทำละลายที่ใช้กันมากที่สุด อย่างไรก็ตามความเป็นพิษและความไวไฟนั้นต้องใช้กระบวนการเตรียมที่เข้มงวดและมีค่าใช้จ่ายสูง อิเล็กโทรไลต์อินทรีย์มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าต่ำ (0.01–0.05 S/cm) ซึ่งนำไปสู่ความต้านทานภายในสูงหรือ ESR (20–60 ohm/cm) นอกจากนี้ไอออนของขั้วไฟฟ้าไลต์อินทรีย์ที่มีขนาดค่อนข้างใหญ่ (15–20 Å) จึงเป็นปัญหาสำคัญในการแพร่กระจายเข้าหรือออกจากรูพรุนของวัสดุขั้วไฟฟ้า ซึ่งส่งผลให้ค่าความจุจำเพาะมีค่าที่ต่ำสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ใช้อิเล็กโทรไลต์อินทรีย์ [11]

2.4.3 อิเล็กโทรไลต์ของเหลวไอออนิก

อิเล็กโทรไลต์ของเหลวไอออนิกเป็นอิเล็กโทรไลต์ชนิดที่ไม่มีตัวทำละลายในอุณหภูมิห้อง ILs ส่วนใหญ่เป็นเกลือซึ่งมีอุณหภูมิหลอมเหลวต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง Imidazolium pyrrolidinium และ quaternary ammonium salts เป็นหนึ่งใน ILs ที่ศึกษากันอย่างกว้างขวางสำหรับการประยุกต์ใช้ตัวเก็บประจุยิ่งยวด ข้อดีของการใช้ ILs คือ มีช่วงความต่างศักย์ใช้งานที่สูงถึง 6 V มีความเสถียรภาพทางความร้อนและทางเคมีสูง ความไวไฟต่ำและความดันไอต่ำ อย่างไรก็ตามสภาพการนำไอออนของของเหลวเหล่านี้มีค่าต่ำมากที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้น อิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้จึงถูกใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ข้อเสียที่สำคัญอีกข้อหนึ่งของการใช้ ILs คือ ต้นทุนในการผลิตมีราคาสูงและส่งผลกระทบต่อการผลิตขนาดใหญ่ [11]

2.5 กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโคบอลต์ออกไซด์และวัสดุนาโนเชิงประกอบโคบอลต์ออกไซด์กับถ่านกัมมันต์

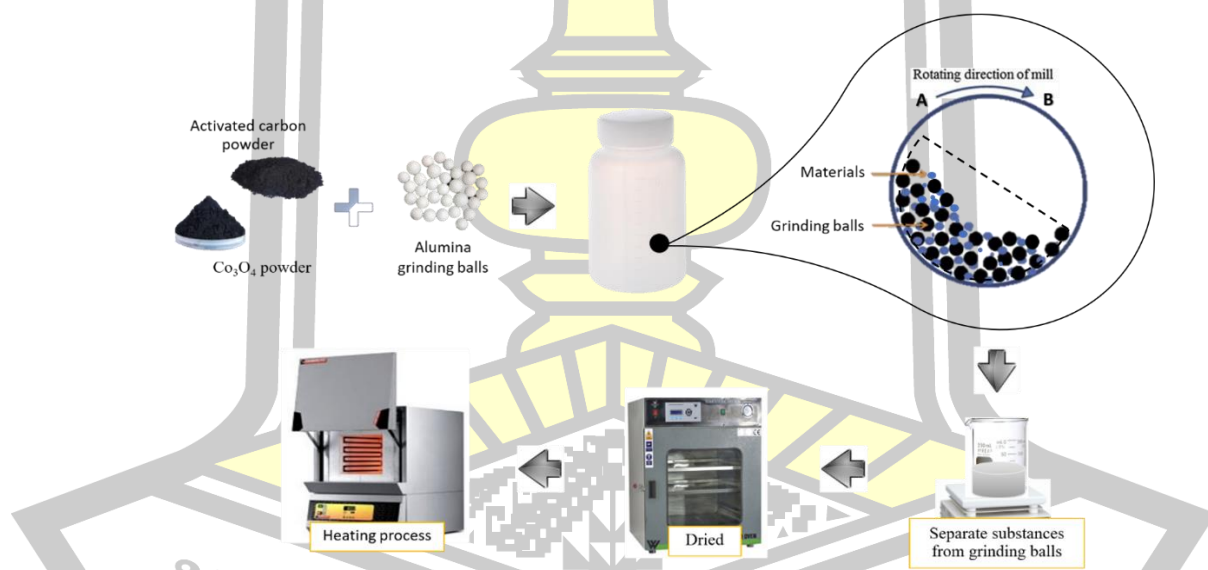
2.5.1 กระบวนการตกตะกอน (precipitation method)

เป็นกระบวนการการแยกไอออนหรือโมเลกุลของสารในเฟสของสารละลาย แล้วทำให้กระจายตัวอยู่ในเฟสของแข็ง ซึ่งเรียกว่า ตะกอน โดยอาศัยการเติมสารเคมีที่เหมาะสม เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา (precipitant) อย่างช้า ๆ ในปริมาณที่พอเหมาะหรือการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันของสารละลาย เพื่อให้เกิดการตกตะกอนขึ้น กระบวนการหลักที่เกิดขึ้นในการตกตะกอน ประกอบด้วย การเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการเติบโต (growth) เป็นโมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมที่ปะปนอยู่ในสารละลาย โดยการเกาะอยู่กับพื้นผิวบางส่วนของอนุภาคสามารถที่จะทำให้กลไกการเติบโตของระบบเปลี่ยนแปลงได้อยู่เสมอ โดยทั่วไปถ้าระบบมีอัตราการเกิดนิวเคลียสที่สูง แต่มีอัตราการเติบโตที่ช้า อนุภาคของตะกอนที่ได้ออกมาจะมีขนาดเล็ก ในการตกตะกอนนั้น จำเป็นจะต้องมีการทิ้งสารละลายไว้ช่วงเวลาหนึ่ง เพื่อให้การตกตะกอนเป็นไปอย่างสมบูรณ์ ตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อความบริสุทธิ์และลักษณะทางกายภาพของตะกอนที่เตรียมได้ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น pH และอัตราการผสมสารละลาย [35]

กระบวนการตกตะกอนเป็นกระบวนการที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เนื่องจากสารที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง สามารถควบคุมสัดส่วนธาตุและองค์ประกอบของขนาดของอนุภาคได้อย่างดี แต่อย่างไรก็ตามข้อเสียของกระบวนการตกตะกอน คือ ต้องมีการแยกตะกอนออกจากสารละลาย การทำให้แห้งและการให้ความร้อนแก่ตะกอน เพื่อทำให้เกิดเป็นผงที่ต้องการ ซึ่งวิธีการทำให้แห้ง และการเผาไหม้ทำให้ตะกอนและผงเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่ม [35, 36]

2.5.2 วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction)

การสังเคราะห์โลหะออกไซด์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งจะให้ผลิตภัณฑ์เป็นผงมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับไมโครเมตร (10^{-6} m) หรืออาจเล็กกว่า วิธีการสังเคราะห์แบบนี้นิยมใช้มากในการสังเคราะห์เพื่อใช้ขึ้นรูปเป็นอุปกรณ์หรือชิ้นงานต่างๆ เนื่องจากสังเคราะห์ได้ในปริมาณมากเป็นวิธีการที่ง่ายอุปกรณ์ที่ใช้ไม่ซับซ้อนมีค่าใช้จ่ายน้อย แต่วิธีการนี้มีข้อเสียคือสารผสมที่ได้ไม่ค่อยเป็นเนื้อเดียวกันอนุภาคเกาะกลุ่มกันและมีขนาดไม่สม่ำเสมอมีการปนเปื้อนได้ง่าย เนื่องจากอาจมีเฟสของสารประกอบอื่นเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการสังเคราะห์และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสารค่อนข้างสูง การสังเคราะห์โลหะออกไซด์โดยวิธีนี้ประกอบด้วยสองขั้นตอนหลักดังนี้



รูปที่ 6 ขั้นตอนกระบวนการสังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของของแข็ง

1. กระบวนการบดผสมด้วยลูกบอล (ball milling process) กระบวนการบดผสมด้วยลูกบอล เป็นการย่อยอนุภาคขนาดใหญ่ให้แตกออกด้วยแรงเชิงกลทำให้มีขนาดเล็กจนถึงขั้นละเอียดมาก (pulverization) โดยอาศัยการหมุนให้เกิดการกระทบกระแทกและการเสียดสีกันระหว่างสารผสมตั้งต้นกับลูกบด (grinding media) ซึ่งเคลื่อนที่ก่ลิ้งวนในลักษณะคล้ายกับตัวอักษร

D จากตำแหน่ง B ขึ้นไปตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระทบกับสารตั้งต้นด้านล่าง นอกจากนั้นยังเกิดการเสียดสีกันที่ผนังของหม้อบด (lining) ทรงกระบอกที่มีฝาปิด-เปิดอยู่ปลายด้านหนึ่ง ดังแสดงในรูปที่ 6 สำหรับหม้อบดที่ใช้ในห้องปฏิบัติการมักทำด้วยพลาสติก เนื่องจากสามารถกำจัดเศษผงพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ภายในหม้อบดสามารถบรรจุลูกบดที่มีขนาดเท่ากันหรือต่างกันได้ในปริมาณ 60–70% ของปริมาตรหม้อบด โดยทั่วไปการบดแบบนี้สามารถทำได้ทั้งแบบแห้ง (dry milling) และแบบเปียก (wet milling) ที่ใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวกลาง นอกจากนี้ยังมีอีกหลายปัจจัย เช่น การเลือกใช้ลูกบดที่มีคุณภาพมีความแข็ง และทนต่อการเสียดสีของผนังหม้อบด อัตราเร็วที่เหมาะสมในการหมุนหม้อบด ระยะเวลาที่ใช้บดความแข็งของสารตั้งต้น การไหลเวียนภายในหม้อบดและอื่นๆ ที่จะทำให้การบดเกิดการคลุกเคล้าผสมผสานกันของเนื้อสารตั้งต้นหลายชนิดให้เข้ากัน เกิดการกระจายตัวสม่ำเสมอของอนุภาคและมีขนาดเล็กลง ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณสมบัติต่างๆ ดีขึ้น [37]

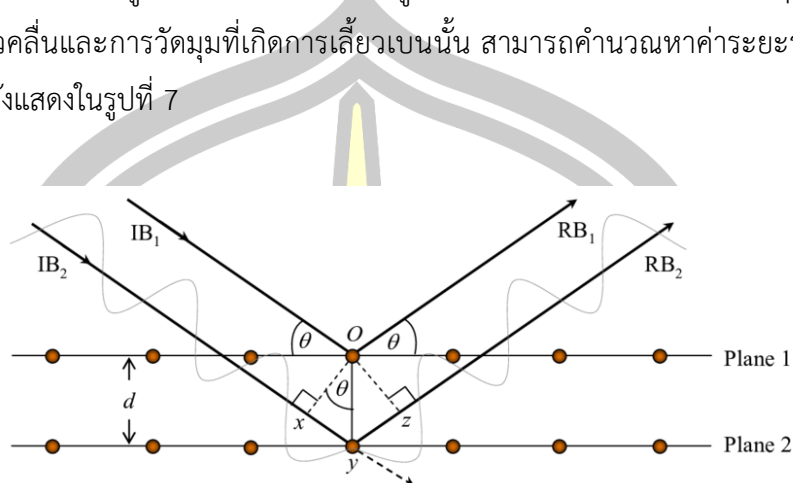
2. ปฏิกริยาสถานะของของแข็ง (solid state reaction) ปฏิกริยาสถานะของแข็งเป็นกระบวนการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่เป็นผงละเอียดแล้วหลังจากการบดผสมคลุกเคล้ากัน เนื่องจากในขณะบดผสมปฏิกริยาระหว่างสารตั้งต้นจะยังไม่เกิดที่อุณหภูมิห้อง แต่ปฏิกริยาจะเกิดเมื่อนำสารผสมที่บดเข้ากันดีแล้วไปเผาแคลไซน์ (calcination) ในอากาศที่อุณหภูมิตั้งแต่ 50-70% ของอุณหภูมิที่สารตั้งต้นเกิดการหลอมเหลว (milling temperature) หรืออาจสูงกว่านี้ขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุที่ต้องการสังเคราะห์ โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (heating rate) ที่เหมาะสม เพื่อทำให้เกิดการสลายตัวหรือเกิดการทำปฏิกริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกันแล้วเกิดเป็นสารประกอบของแข็งใหม่ สำหรับปัจจัยที่กำหนดความเหมาะสมในการสังเคราะห์สารโดยวิธีนี้ได้แก่ เงื่อนไขการเกิดปฏิกริยาของสาร สมบัติเชิงโครงสร้างของสารตั้งต้น พื้นที่ผิวของสารตั้งต้นและพลังงานอิสระเทอร์โมไดนามิกส์ของสารตั้งต้น เมื่อสิ้นสุดกระบวนการบดแล้วจึงแยกสารผสมที่ได้ออกจากลูกบดโดยใช้น้ำปราศจากไอออนหรือแอลกอฮอล์ จากนั้นนำไปอบให้แห้งแล้วจึงนำไปเผาแคลไซน์นำผงที่ได้มาบดให้ละเอียด [37]

2.6 เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ

2.6.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray power diffraction, XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอกซ์ (x-ray) มาใช้วิเคราะห์และระบุชนิดสารประกอบ โครงสร้างผลึกของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และเชิงปริมาณ (quantitative) โดยอาศัยหลักการของแบรกก์ (Bragg's principle) เมื่อรังสีเอกซ์พลังงานเดี่ยวตกกระทบผลึกหรือโครงสร้างที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระนาบของอะตอมอย่างมีระเบียบ จะเกิดการสะท้อนบนระนาบของผลึกและเกิดการแทรกสอด เมื่อผลต่างของ

ระยะทางของรังสีเอ็กซ์มีค่าเท่ากับจำนวนเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ จะทำให้เกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสี ซึ่งรูปแบบดังกล่าวเรียกว่า รูปแบบการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ดังนั้นเมื่อความยาวคลื่นและการวัดมุมที่เกิดการเลี้ยวเบนนั้น สามารถคำนวณหาค่าระยะระหว่างระนาบของผลึกได้ ดังแสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 7 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [38]

หลักการทำงานของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เริ่มจากการยิงรังสีเอ็กซ์ไปกระทบที่ชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนและสะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ กัน โดยมีหัววัดสัญญาณ (detector) เป็นตัวรับข้อมูล องค์ประกอบ และโครงสร้างของสารจะมีองค์การในการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ในมุมที่แตกต่างกัน ซึ่งขึ้นกับองค์ประกอบรูปร่างและลักษณะผลึก ดังแสดงในรูปที่ 8 ผลที่ได้จะสามารถบ่งชี้ชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆ ได้ นอกจากนั้นยังสามารถศึกษาและวิเคราะห์ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้นของสารประกอบในสารตัวอย่าง โดยการคำนวณหาขนาดของผลึกสามารถหาได้จากสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ด้วยวิธี x-ray broadening โดยจะใช้ข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ทั้งมุมการเลี้ยวเบน (2θ) และความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของยอดกราฟที่เลี้ยวเบนหรือ full width at half maximum (FWHM) ดังสมการที่ (2.1) [38, 39]

พูนุ ปณุกิตโต ชิว

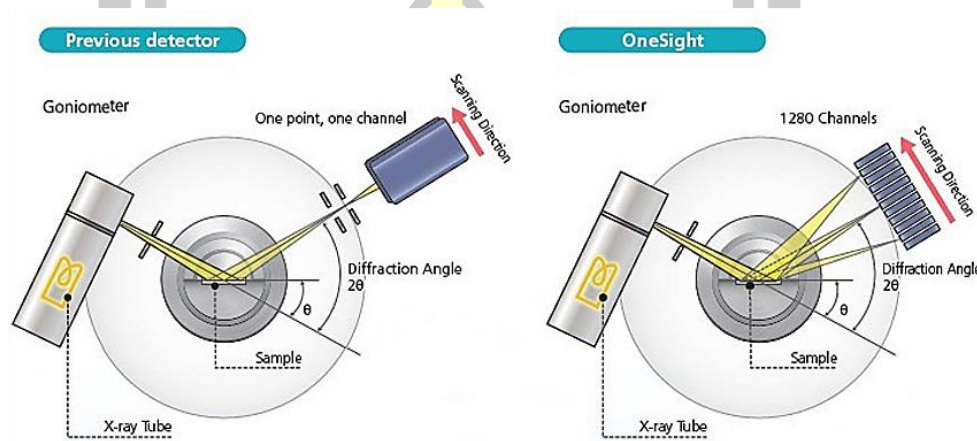
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ ที่ค่าเท่ากับ 0.15405 nm

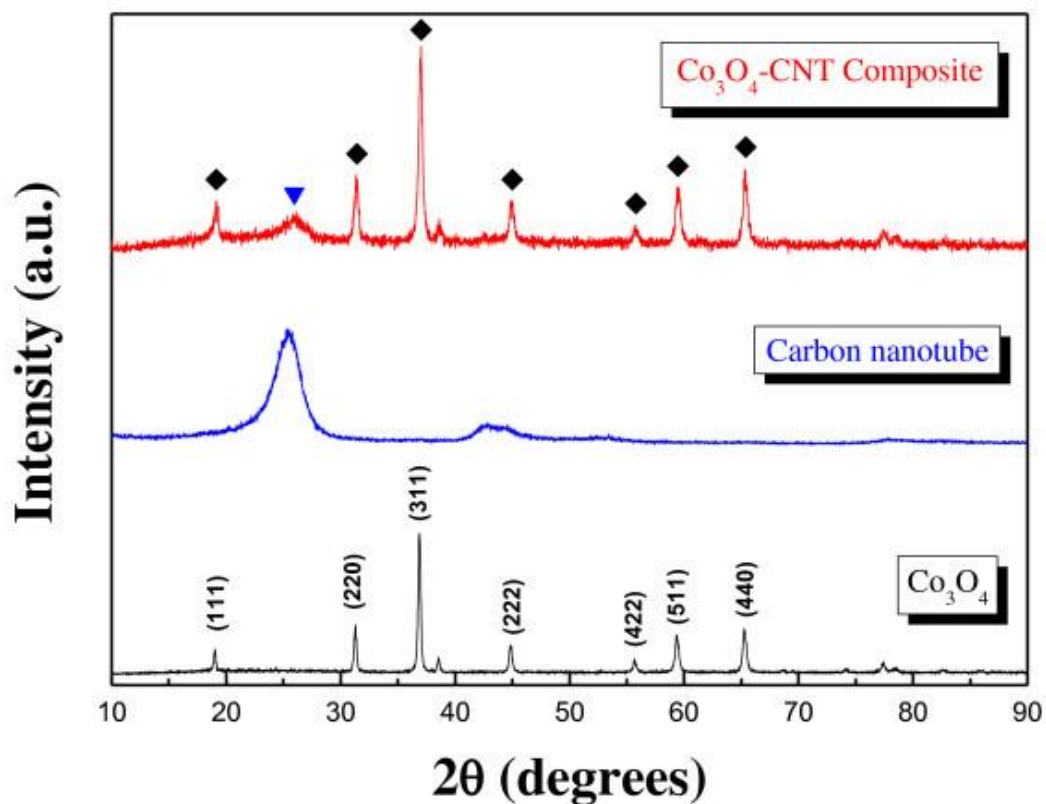
β คือ ความกว้างของพีคที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของยอดกราฟที่เลี้ยวเบนในหน่วยเป็น
เรเดียน

θ คือ ค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) ในหน่วยเป็นเรเดียน



รูปที่ 8 หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

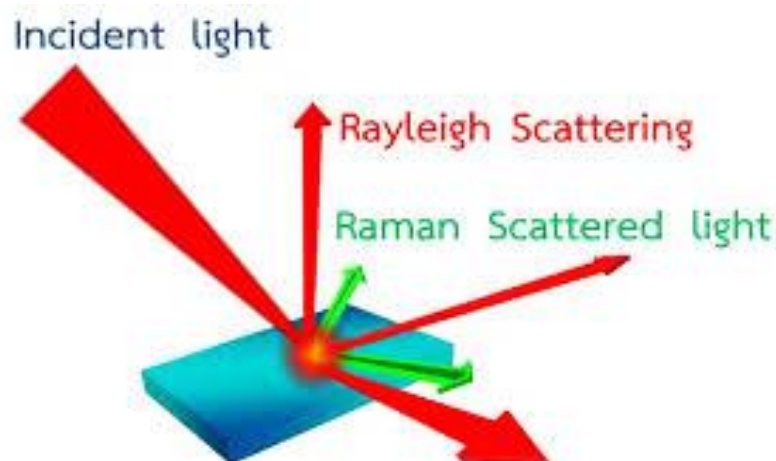
การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่สะท้อนจากระนาบผลึกกับมุมการเลี้ยวเบน โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จะมีลักษณะเฉพาะตัวขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบและโครงสร้างผลึกของสารประกอบนั้นๆ ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ Co_3O_4 และวัสดุเชิงประกอบอนุภาคนาโน Co_3O_4 กับถ่านกัมมันต์ แสดงดังรูปที่ 9



รูปที่ 9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 แ่่งนาโนคาร์บอน และวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 กับแ่่งนาโนคาร์บอน [40]

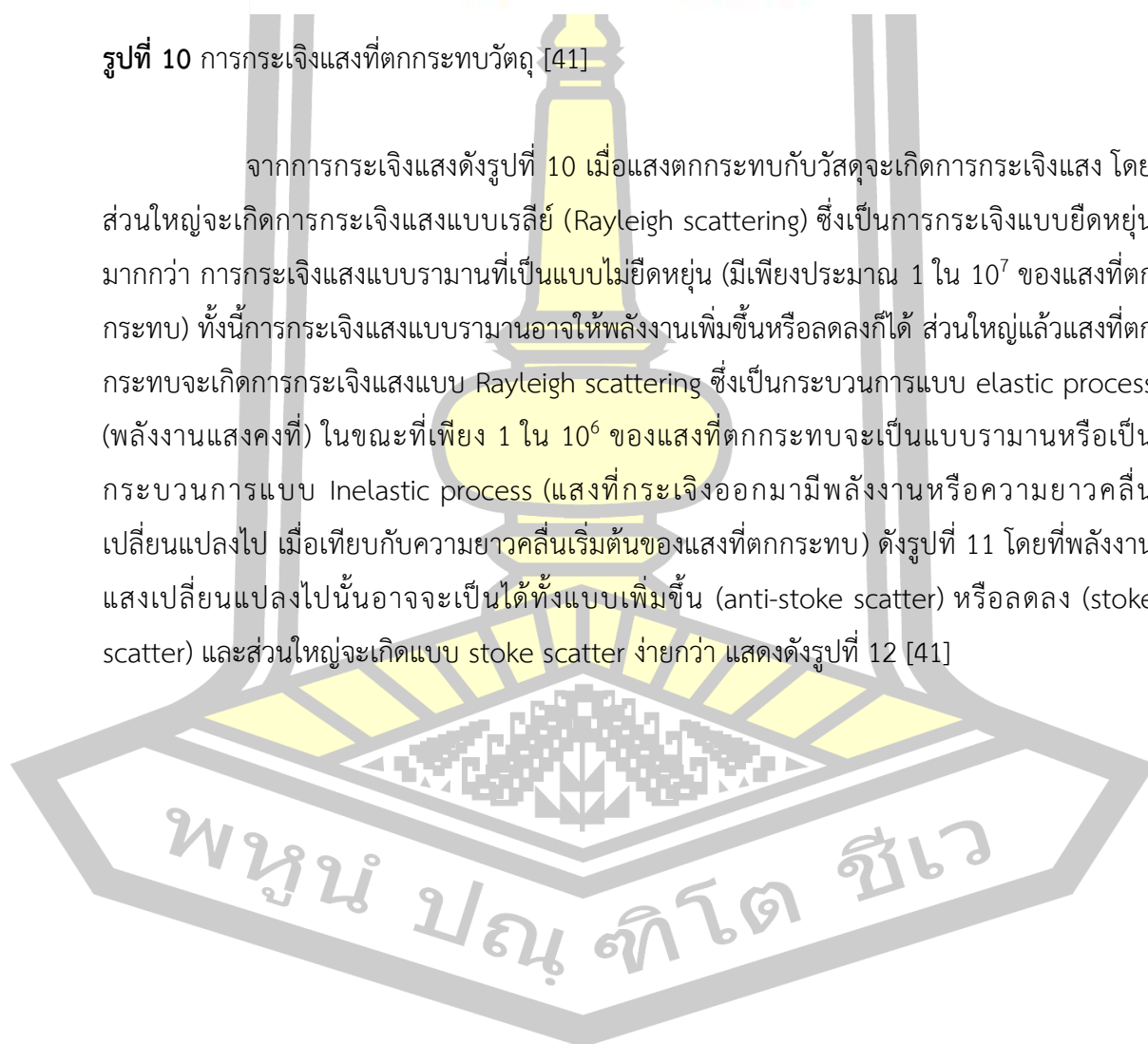
2.6.2 เทคนิครามาน สเปกโทรสโคปี (Raman Spectroscopy)

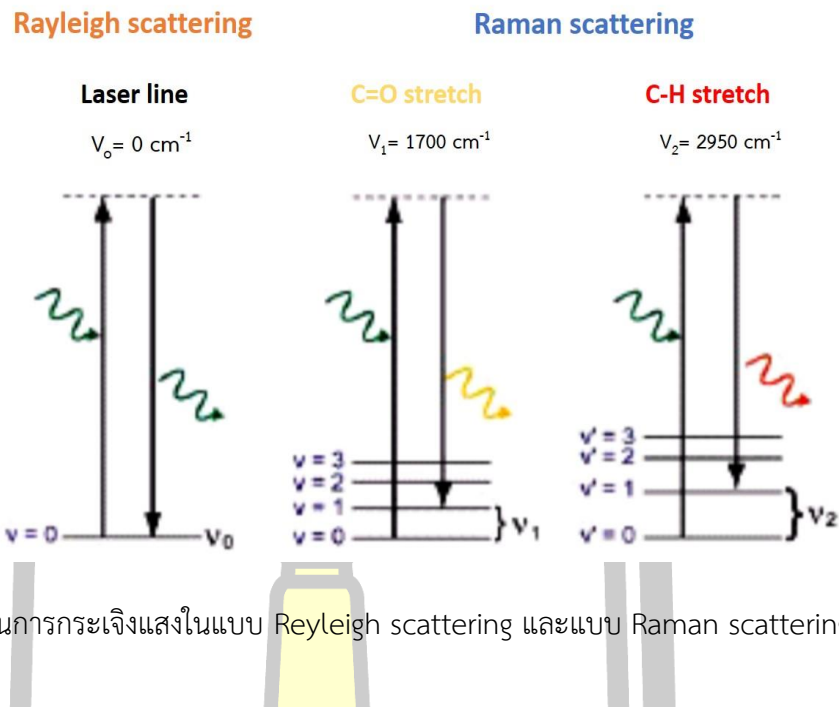
รามาน สเปกโทรสโคปี เป็นเทคโนโลยีทาง vibrational spectroscopy ที่อาศัยหลักการกระเจิงของอนุภาคแสงเมื่อชนกับโมเลกุลของสาร ซึ่งเกิดจากการที่แสงตกกระทบวัตถุและส่งผลให้โมเลกุลของสารถูกกระตุ้นให้อยู่ในสถานะเร้า เมื่อโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นพยายามที่จะกลับคืนสู่สถานะปกติซึ่งมีพลังงานต่ำกว่า (และไม่มี dipole moment ในพันธะเคมี) ก็จะทำให้เกิดการกระเจิงแสง (scattered light) ออกมา แสดงดังรูปที่ 10



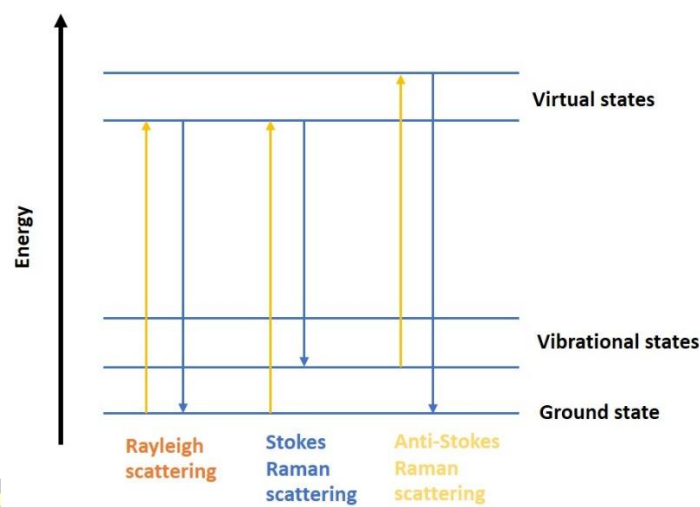
รูปที่ 10 การกระเจิงแสงที่ตกกระทบวัตถุ [41]

จากการกระเจิงแสงดังรูปที่ 10 เมื่อแสงตกกระทบกับวัสดุจะเกิดการกระเจิงแสง โดยส่วนใหญ่จะเกิดการกระเจิงแสงแบบเรลีย์ (Rayleigh scattering) ซึ่งเป็นการกระเจิงแบบยืดหยุ่นมากกว่า การกระเจิงแสงแบบรามานที่เป็นแบบไม่ยืดหยุ่น (มีเพียงประมาณ 1 ใน 10^7 ของแสงที่ตกกระทบ) ทั้งนี้การกระเจิงแสงแบบรามานอาจให้พลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลงก็ได้ ส่วนใหญ่แล้วแสงที่ตกกระทบจะเกิดการกระเจิงแสงแบบ Rayleigh scattering ซึ่งเป็นกระบวนการแบบ elastic process (พลังงานแสงคงที่) ในขณะที่เพียง 1 ใน 10^6 ของแสงที่ตกกระทบจะเป็นแบบรามานหรือเป็นกระบวนการแบบ Inelastic process (แสงที่กระเจิงออกมามีพลังงานหรือความยาวคลื่นเปลี่ยนแปลงไป เมื่อเทียบกับความยาวคลื่นเริ่มต้นของแสงที่ตกกระทบ) ดังรูปที่ 11 โดยที่พลังงานแสงเปลี่ยนแปลงไปนั้นอาจจะเป็นได้ทั้งแบบเพิ่มขึ้น (anti-stoke scatter) หรือลดลง (stoke scatter) และส่วนใหญ่จะเกิดแบบ stoke scatter มากกว่า แสดงดังรูปที่ 12 [41]



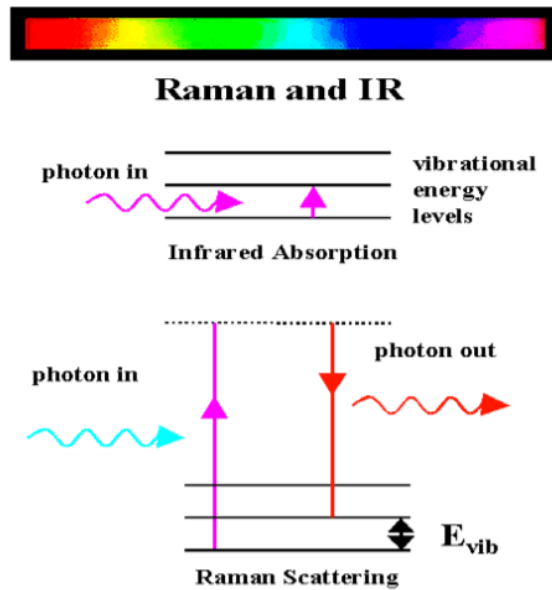


รูปที่ 11 กระบวนการกระเจิงแสงในแบบ Rayleigh scattering และแบบ Raman scattering [41]



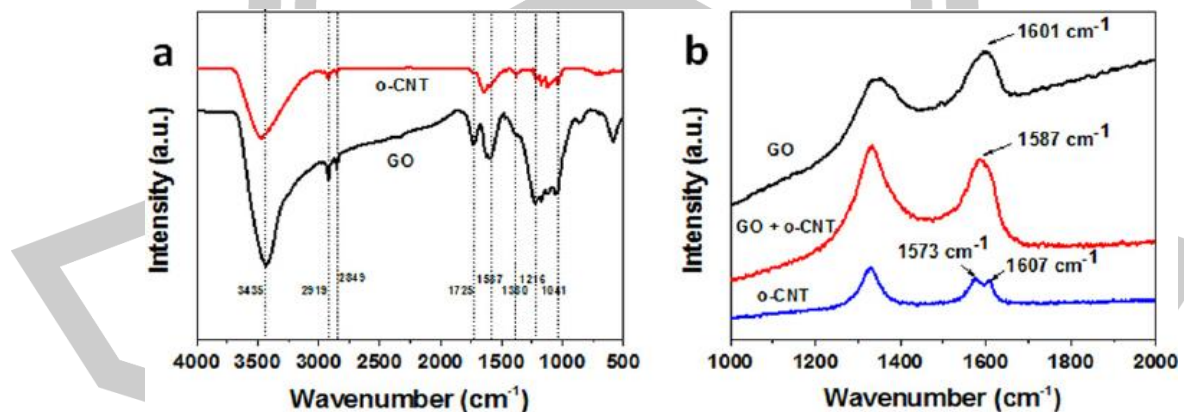
รูปที่ 12 กระบวนการกระเจิงของแสงแบบ Rayleigh แบบ Stokes Raman และแบบ anti-stokes Raman [41]

แต่อย่างไรก็ตามข้อมูลที่ได้จากการกระเจิงในแบบรามานนี้ก็มียุทธศาสตร์มากในการนำไปประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์พอลิเมอร์ วัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ สิ่งที่น่าสนใจในส่วนของกระบวนการกระเจิงแบบรามาน คือ การที่ผลต่างของพลังงานหรือความถี่ของแสงที่ตกกระทบกับพลังงานแสงที่กระเจิง เรียกว่า Raman shift จะมีค่าตรงกันกับพลังงานหรือความถี่ของพันธะในการสั่นของโมเลกุลที่วัดได้จากเทคนิคอินฟราเรด ดังแสดงในรูปที่ 13



รูปที่ 13 เปรียบเทียบพลังงานที่เกิดจากการการกระเจิงและการสั่นของพันธะในโมเลกุล [41]

ดังนั้น สเปกตรัมที่ได้จากเทคนิครามาน จึงมีลักษณะคล้ายกันกับสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคอินฟราเรดดังตัวอย่างของสเปกตรัมของท่อนาโนคาร์บอนแสดงดังรูปที่ 14 อย่างไรก็ตาม ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคทั้ง 2 อาจจะแตกต่างกันบ้างในบางประเด็น กล่าวคือพีคบางพีคจะไม่สามารถสังเกตเห็นได้จากสเปกตรัมอินฟราเรด แต่จะสามารถสังเกตเห็นได้ในสเปกตรัมรามาน



รูปที่ 14 เปรียบเทียบสเปกตรัม (a) FTIR และ (b) สเปกตรัม Raman ของท่อนาโนคาร์บอน [42]

2.6.3 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

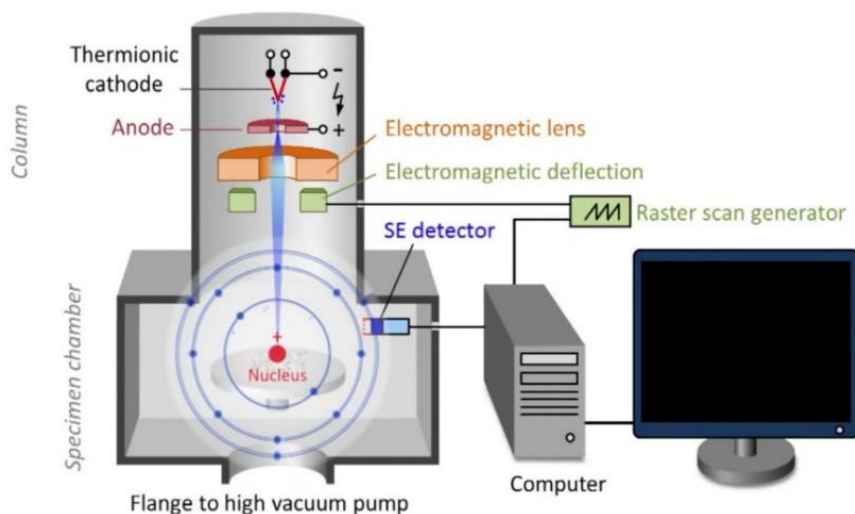
เป็นเทคนิคที่ใช้ในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีในโมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารตัวอย่าง โดยทำการตรวจวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของตัวอย่างที่ความถี่ต่างๆ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของแต่ละพันธะ การวิเคราะห์ ด้วยเทคนิค FTIR สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นของแข็ง ของเหลว และก๊าซได้ และเป็นเทคนิคที่ใช้ตัวอย่างเพียงเล็กน้อยในการวิเคราะห์ อีกทั้งยังใช้เวลาในการวิเคราะห์อย่างรวดเร็วและแม่นยำ

หลักการทำงานของเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy มีส่วนประกอบที่สำคัญ คือ เมื่อรังสีอินฟราเรดที่มีหลายความถี่จากแหล่งคลื่นรังสีอินฟราเรด ผ่านเข้าไปยังอินเทอร์โพรมิเตอร์ ลำแสงจะถูกแบ่งเป็น 2 ส่วน โดยส่วนที่เป็น Beamsplitter ลำแสงครึ่งหนึ่งจะผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่และกระจกที่เคลื่อนที่ได้ด้วยความเร็วคงที่ เมื่อลำแสงสะท้อนกลับมาที่ Beamsplitter จะเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกันหรือการแทรกสอดแบบหักล้างของแต่ละความยาวคลื่น เมื่อแสงผ่านสารตัวอย่างไปยังตัววัดสัญญาณที่อ่านได้ทุกความถี่พร้อมกันกับช่วงสแกนของกระจก โดยที่อัตราการสแกนและความเร็วของกระจกที่เคลื่อนที่คงที่ เรียกสัญญาณอ้างอิงจากตัววัดสัญญาณที่เกิดจากหลอด He-Ne Laser ว่า Internal Reference Laser สัญญาณที่ตัววัดสัญญาณอ่านได้จะอยู่ในรูปอินเทอร์โพแกรมถูกเก็บไว้ [43]

2.6.4 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาพื้นผิวของสารตัวอย่าง โดยเฉพาะการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา เช่น ลักษณะรูปร่าง ลวดลายพื้นผิวของสารตัวอย่าง ตลอดจนขนาดของตัวอย่าง โดยลำอิเล็กตรอนจะส่องกราดไปบนผิวของสารตัวอย่างและสามารถศึกษาทั้งตัวอย่างทางชีวภาพและวัสดุศาสตร์อีกด้วย ซึ่งภาพที่ได้จะมีลักษณะเป็นภาพ 3 มิติ ส่วนประกอบแต่ละส่วนภายในเครื่อง SEM แสดงดังรูปที่ 15

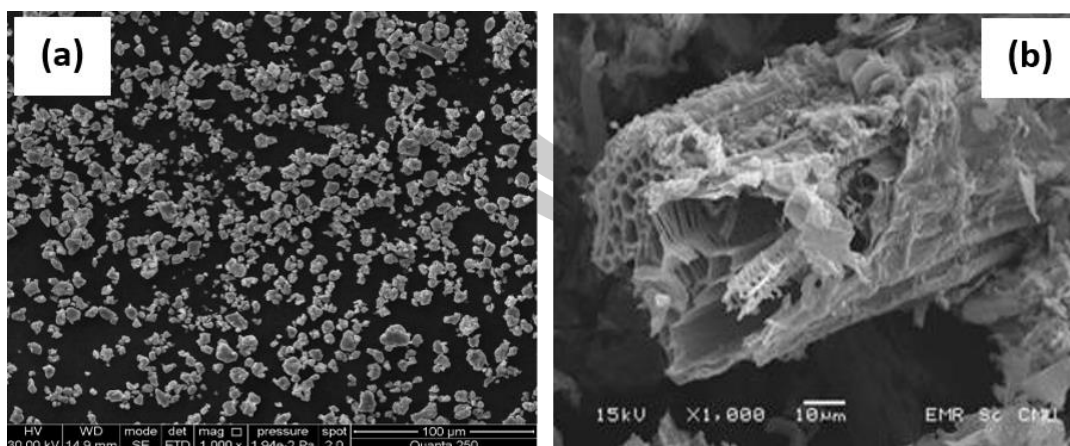
พหุ ประ โท ชีวะ



รูปที่ 15 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [44]

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron source) ทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนป้อนเข้าสู่ระบบ จากนั้นอิเล็กตรอนถูกเร่งด้วยพลังงานค่าสูงและถูกโฟกัสให้เป็นลำอิเล็กตรอนที่เล็ก โดยทิศทางเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) 2 ชุดเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า โดยชุดแรก คือ เลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) ทำหน้าที่บีบบังคับอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง ส่วนเลนส์วัตถุ (objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ชุดที่สอง จะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอน (Electron beam) ให้ไปตกบนผิวของตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (scan coil) ทำหน้าที่กราดลำอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวของตัวอย่าง ซึ่งลำอิเล็กตรอนนี้เราเรียกว่า อิเล็กตรอนปฐมภูมิ อิเล็กตรอนปฐมภูมิเหล่านี้จะไปตกกระทบที่บริเวณพื้นผิวหน้าของตัวอย่าง โดยทำให้อิเล็กตรอนของสารตัวอย่างหลุดออกจากวงโคจรและเรียกอิเล็กตรอนที่หลุดจากวงโคจรนี้ว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ โดยสามารถศึกษาลักษณะของพื้นผิวตัวอย่างได้จากการใช้หัววัดสัญญาณ (detector) รับอิเล็กตรอนทุติยภูมิเหล่านี้และนำไปประมวลผลเป็นภาพแสดงบนจอภาพ [45]

ตัวอย่างภาพถ่าย SEM ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ แสดงดังรูปที่ 16

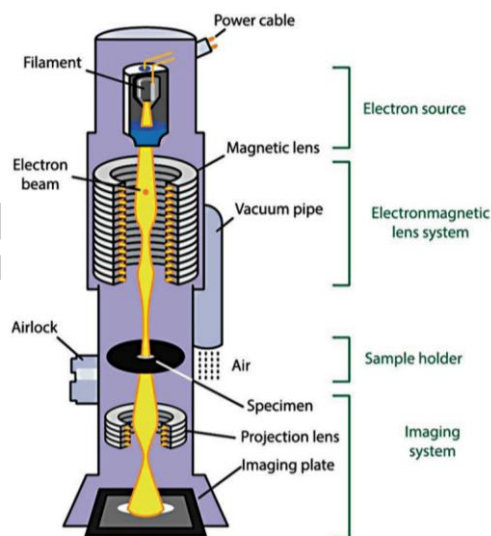


รูปที่ 16 ภาพถ่าย SEM ของ (a) อนุภาคนาโน Co_3O_4 [46] และ (b) ถ่านกัมมันต์ [47]

2.6.5 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

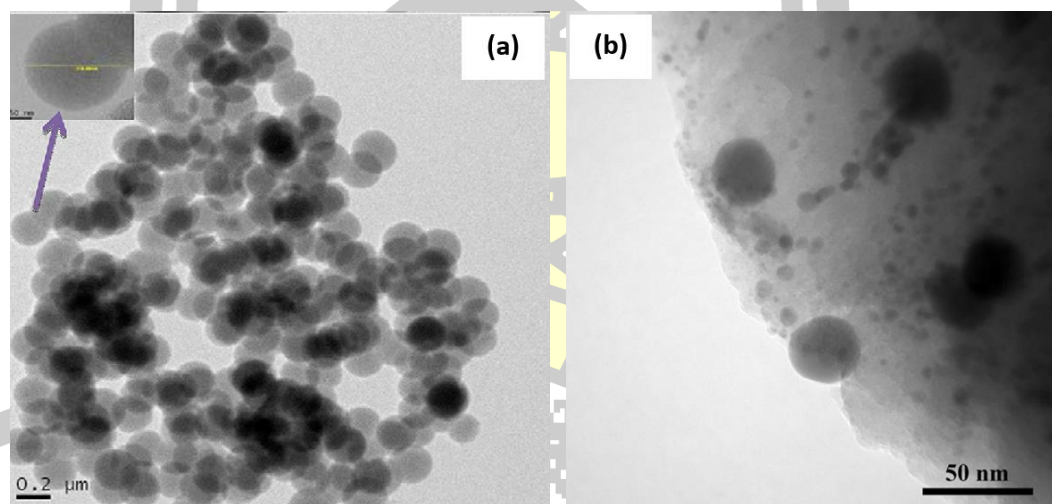
เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคของตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการการส่องผ่านอิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่าง ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก ส่วนประกอบแต่ละส่วนภายในเครื่อง TEM แสดงดังรูปที่ 17

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านนั้นจะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่ทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างที่จะศึกษา (specimen) ซึ่งตัวอย่างที่จะศึกษาจะต้องมีลักษณะที่แบนและบางมากอยู่ในช่วงระหว่าง 1-100 nm จากนั้นจะเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างไป อิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้จะถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นจะได้รับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอรับ (projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากรังสี จากนั้นก็จะเกิดการสร้างภาพขึ้นมา [48]



รูปที่ 17 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [48]

ตัวอย่างภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 และวัสดุนาโนเชิงประกอบ $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{PCs}$ แสดงดังรูปที่ 18



รูปที่ 18 ภาพถ่าย TEM ของ (a) อนุภาคนาโน Co_3O_4 และ (b) วัสดุนาโนเชิงประกอบ $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{PCs}$ [49, 3]

2.6.6 เทคนิค X-ray photoelectron spectrometer (XPS)

เทคนิค X-ray photoelectron spectrometer เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ อีกทั้งยังเป็นเทคนิคที่สามารถให้ข้อมูลสมบัติทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุ เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชัน

ของอะตอม เป็นต้น เทคนิค XPS ใช้แสงในย่านของ soft X-ray เพื่อการกระตุ้นให้เกิดโฟโตอิเล็กตรอนและเน้นที่การวิเคราะห์ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุด (core electron) เนื่องจากค่าพลังงานดังกล่าวเป็นค่าเฉพาะของอะตอมในแต่ละธาตุและขึ้นอยู่กับสถานะทางเคมีของอะตอมนั้น การวิเคราะห์ดังกล่าวจึงสามารถระบุชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้ในการวิเคราะห์วัสดุด้วยเทคนิค XPS นี้สามารถใช้วัสดุได้มากมายหลายชนิด ทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ โลหะผสม สารกึ่งตัวนำไฟฟ้า พอลิเมอร์ เป็นต้น

เทคนิคการวิเคราะห์เคมีเชิงพื้นผิวของวัสดุนี้อาศัยหลักการของโฟโตอิเล็กทริก คือ เมื่อฉายรังสีเอกซ์แก่สารตัวอย่างจะทำให้เกิดการถ่ายเทพลังงานของรังสีเอกซ์ให้กับอิเล็กตรอนที่อยู่ระดับชั้นต่างๆ ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ อิเล็กตรอนที่ได้รับพลังงานเพียงพอก็จะสามารถหลุดออกมาจากอะตอมได้ โดยที่พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมา (E_k) นั้นมีค่าเท่ากับความแตกต่างระหว่างพลังงานของรังสีเอกซ์ ($h\nu$) กับพลังงานยึดเหนี่ยว (binding Energy, E_B) ของอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการอย่างง่ายได้ดังสมการที่ (2.2) และในกรณีของตัวอย่างที่เป็นของแข็งจะมีสมการอย่างง่ายดังสมการที่ (2.3) [50]

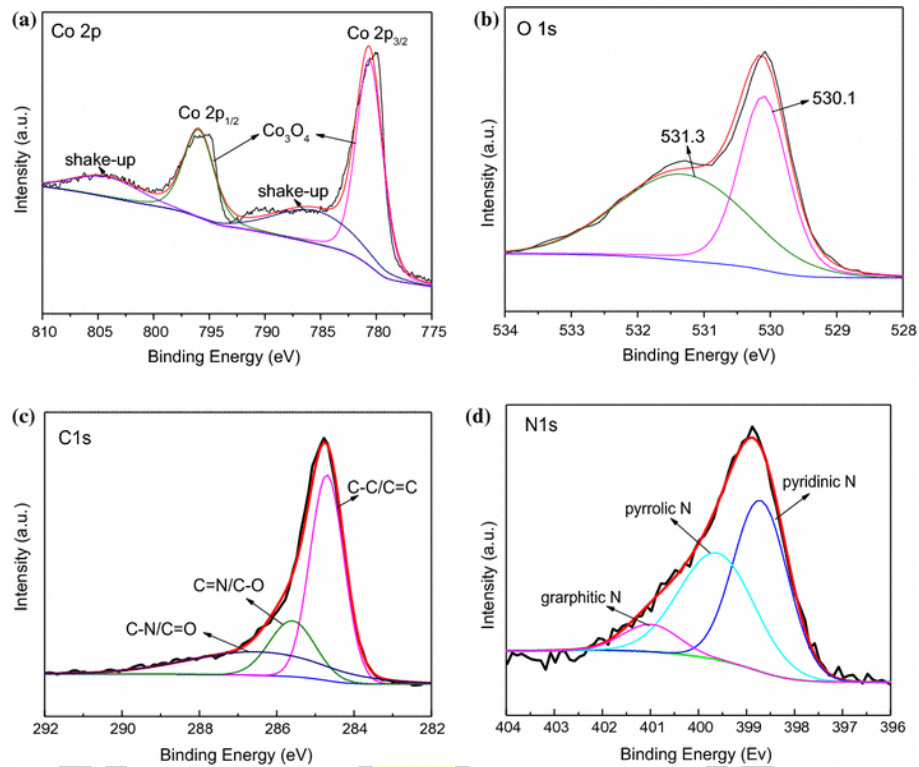
$$E_k = h\nu - E_B \quad (2.2)$$

โดยที่ E_k คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมา
 $h\nu$ คือ ความแตกต่างระหว่างพลังงานของรังสีเอกซ์
 E_B คือ พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน

$$E_k = h\nu - E_B - e\phi \quad (2.3)$$

โดยที่ $e\phi$ คือ work function ของ electron energy analyzer

ตัวอย่างสเปกตรัม XPS ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และ CNOs แสดงดัง



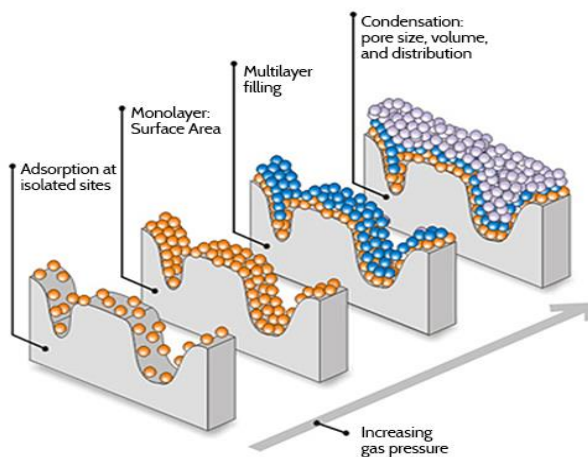
รูปที่ 19 สเปกตรัม XPS ของวัสดุคาร์บอนเชิงประกอบ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNOs}$ (a) Co 2p (b) O 1s (c) C 1s และ (d) N 1s [51]

2.6.7 เทคนิคการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับ-คาย แก๊สบนพื้นที่ผิวของอนุภาคโดยวิธี Brunauer-Emmet-Teller (BET)

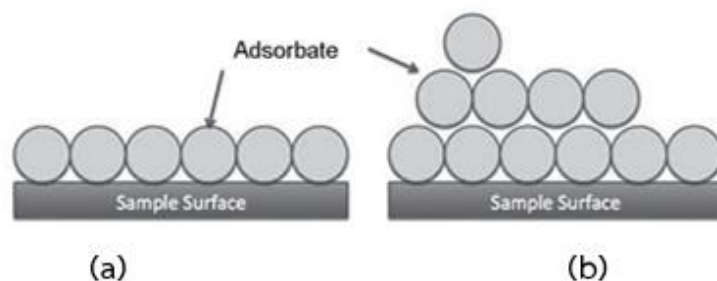
เทคนิค BET เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิว (surface area) ขนาดของรูพรุน (pore diameter) การกระจายตัวของรูพรุน (pore size distribution) และการศึกษารูปร่างของรูพรุนโดยอาศัยหลักการดูดซับระหว่างอนุภาคของแข็งและแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สชนิดอื่นที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น แก๊สอาร์กอน (Ar) เป็นต้น โดยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนนั้นจะเกิดขึ้นบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 20 จากรูปจะเห็นว่า แก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของตัวอย่างในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ดังแสดงในรูปที่ 21 (a, b) ซึ่งจากผลการศึกษานี้สามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ (W) กับความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ของตัวอย่างที่เพิ่มขึ้น เป็นสมการที่เรียกว่า สมการของ BET ได้ดังสมการที่ (2.4) [52]

$$\frac{1}{W\left[\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right]} = \frac{1}{W_m C} - \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \tag{2.4}$$

โดยที่ W คือ ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ P/P_0
 W_m คือ ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวสารในลักษณะที่เป็น
 โมเลกุลชั้นเดียว
 P คือ ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะทำการทดลอง มีหน่วยเป็น
 mmHg
 P_0 คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สมีหน่วยเป็น mmHg
 C คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ



รูปที่ 20 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ [52]



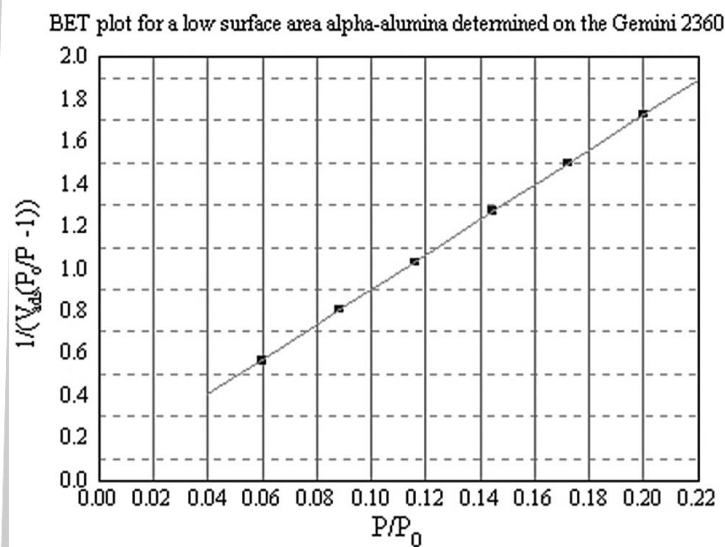
รูปที่ 21 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ (a) แบบชั้นเดียว และ (b) แบบหลายชั้น [52]

จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $1/W [(P_0/P) - 1]$ กับ P/P_0 จะได้กราฟเส้นตรงดังแสดงในรูปที่ 22 มีความชัน (slope, s) ดังสมการที่ (2.5)

$$S = \frac{C-1}{W_m C} \quad (2.5)$$

จุดตัดแกน y (y-intercept, i) ดังสมการที่ (2.6)

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (2.6)$$



รูปที่ 22 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ [52]

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวอย่างในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (W_m) สามารถคำนวณได้โดยนำ s และ i แทนค่าในสมการที่ (2.7)

$$W_m = \frac{1}{S+i} \quad (2.7)$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างสามารถคำนวณได้โดยนำ W_m แทนค่าในสมการที่ (2.8)

$$S_t = \frac{W_m NA_{cs}}{M} \quad (2.8)$$

โดยที่ S_t คือ พื้นที่ผิวของวัสดุ มีหน่วยเป็น m^2

N คือ เลขอาโวกราโดร (6.023×10^{23}) มีหน่วยเป็น mol^{-1}

M คือ น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน มีหน่วยเป็น g/mol

A_{cs} คือ พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (16.2×10^{-23}) มีหน่วยเป็น m^2

ค่า S_t ที่ได้เมื่อหารด้วยปริมาณของตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบ (W) จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ มีหน่วยเป็น m^2/g

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (2.9)$$

ปริมาตรรูพรุนรวม (V_p) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (\bar{r}_p) ของตัวอย่างสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของสมการที่ (2.10) และสมการที่ (2.11)

$$V_p = \frac{W_s}{\rho} \quad (2.10)$$

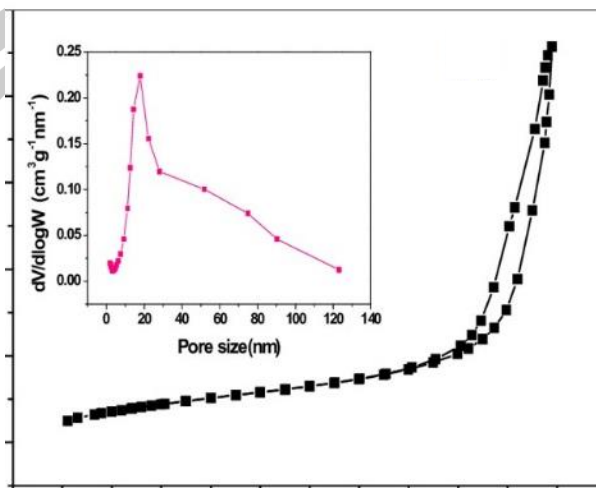
$$\bar{r}_p = \frac{2V_p}{S_t} \quad (2.11)$$

โดยที่ W_s คือ ปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ $(P/P_0) \approx 1$

ρ คือ ความหนาแน่นแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ $(P/P_0) \approx 1$

S_t คือ พื้นที่ผิวของวัสดุที่ทดสอบได้

ตัวอย่างรูปแบบเส้นโค้งไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนและกราฟแสดงการแจกแจงขนาดรูพรุนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET-BJH ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 แสดงดังรูปที่ 23



รูปที่ 23 รูปแบบเส้นโค้งไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน และกราฟแสดงการแจกแจงขนาดรูพรุนของอนุภาคนาโน Co_3O_4 [53]

2.7 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด

2.7.1 ชนิดของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ทดสอบครึ่งเซลล์ปฏิกิริยาของตัวเก็บประจุยิ่งยวด

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบประสิทธิภาพตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยทำการต่อวงจรทดสอบแบบ 3 ขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน (working electrode, WE) ขั้วไฟฟ้าเคาน์เตอร์ (counter electrode, CE) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode, RE) โดยขั้วไฟฟ้าแต่ละขั้วนั้นมีหน้าที่ดังนี้ [54]

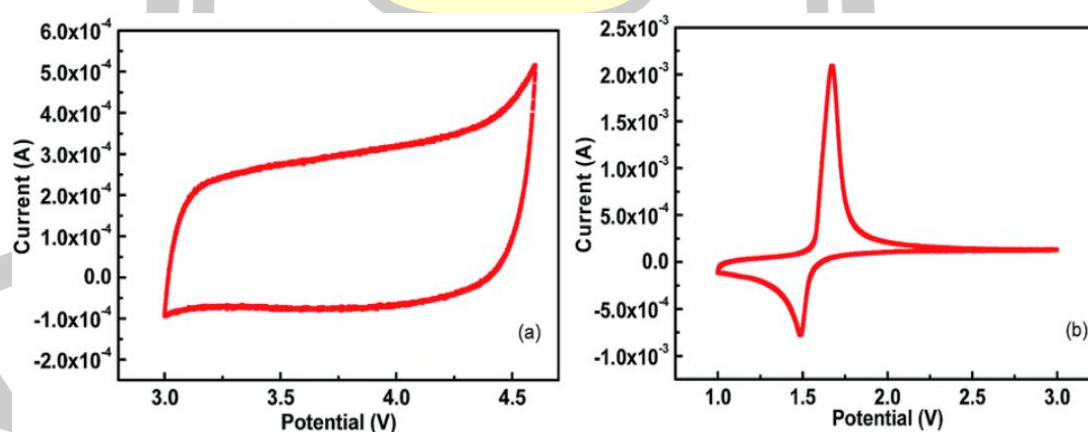
1. ขั้วไฟฟ้าใช้งาน เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีรูพรุนขนาดเล็ก เพื่อให้มีพื้นที่ผิวในการสัมผัสกับสารตัวอย่างน้อยๆ ทำให้สามารถเกิดสภาวะโพลาไรเซชันตลอดการวิเคราะห์ มักใช้ขั้วไฟฟ้าที่ทำจากโลหะเฉื่อย เช่น แพลตินัม วัสดุกลุ่มคาร์บอน วัสดุกลุ่มโลหะออกไซด์หรือพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เป็นต้น
2. ขั้วไฟฟ้าเคาน์เตอร์ เป็นขั้วไฟฟ้าที่มีหน้าที่ในการทำงานร่วมกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง โดยจะใช้ค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เพื่อคำนวณหาความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงานกับขั้วไฟฟ้าเคาน์เตอร์ ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี วัสดุที่ใช้ทำเป็นขั้วไฟฟ้าเคาน์เตอร์ส่วนมากจะเป็นโลหะแพลตตินัม

3. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง เป็นขั้วไฟฟ้าที่ค่าความต่างศักย์คงที่ไม่เปลี่ยนแปลงไปตามความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ทดสอบ ซึ่งขั้วไฟฟ้าอ้างอิงมีหน้าที่ในการเปรียบเทียบความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าแคโทดกับความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าใช้งาน นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงยังมีหน้าที่ในการควบคุมความต้านทานของสารละลายให้คงที่อีกด้วย

2.7.2 เทคนิค Cyclic voltammetry (CV)

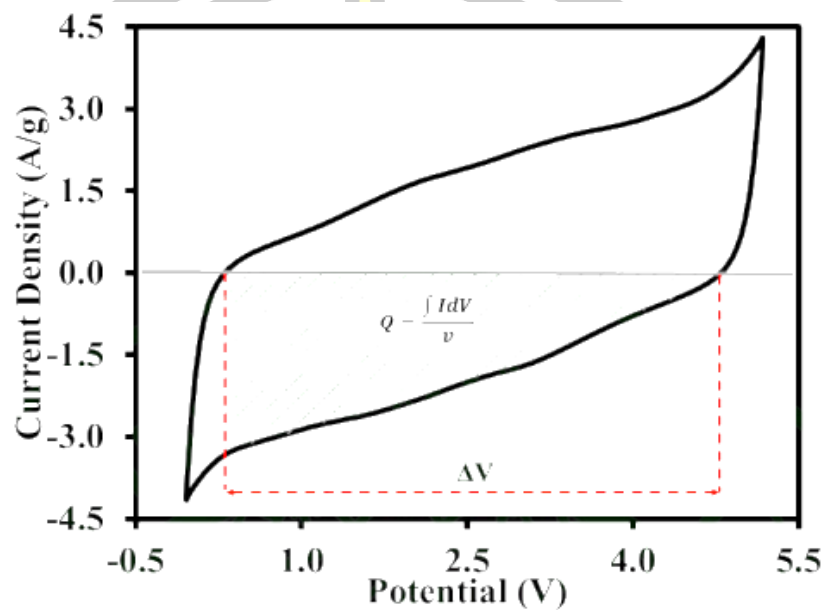
ไซคลิกโวลแทมเมทรี เป็นเทคนิคที่ใช้ในการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุ สำหรับการเก็บประจุด้วยการดูดซับประจุที่ผิวของขั้วไฟฟ้าและแบบการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวของขั้วไฟฟ้า โดยสารที่มีสมบัติในการเก็บประจุแบบการดูดซับประจุไฟฟ้าที่พื้นผิว กราฟที่ได้จากข้อมูลการวัดแสดงดังรูปที่ 24 (a) กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของการเก็บประจุแบบนี้จะมีลักษณะคล้ายรูปสี่เหลี่ยมแสดงถึงการเก็บประจุที่มีประสิทธิภาพตามทฤษฎีของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLCs

ในขณะที่มีการเก็บประจุแบบอาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิวของสารสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด กราฟจะแสดงจุดยอดของกราฟซึ่งบ่งบอกถึงการเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 24 (b) ค่ากระแสที่เกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ได้รับอิทธิพลมาจากสองปัจจัย คือ ค่าความเร็วของอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ผ่านขั้วไฟฟ้าและค่าการแพร่ของสารที่ทำปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยปกติการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะรวดเร็วมากในสารที่มีสภาพการนำไฟฟ้าได้ดีหรือมีค่าพลังงานในระดับชั้นวาเลนซ์อิเล็กตรอนต่ำ



รูปที่ 24 เส้นโค้ง CV สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ (a) EDLCs และ (b) ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด

สำหรับการคำนวณค่าการเก็บประจุจากเส้นโค้ง CV นั้น สามารถทำการคำนวณหาได้จากกราฟหาปริพันธ์ในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ไม่เกิดการแตกตัวของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แสดงดังรูปที่ 25 จากนั้นก็จะสามารถหาปริพันธ์ได้จากสมการที่ (2.12) [55]



รูปที่ 25 การหาปริพันธ์ในกราฟเส้นโค้ง CV สำหรับการหาค่าการเก็บประจุ

$$C_{cv} = \int \frac{IdV / V}{m\Delta V} \quad (2.12)$$

โดยที่ C_{cv} คือ ค่าการเก็บประจุจากการคำนวณด้วยเทคนิค CV (F/g)

IdV คือ พื้นที่ใต้กราฟช่วงการคายประจุ

V คือ อัตราความต่างศักย์ไฟฟ้า (V/s)

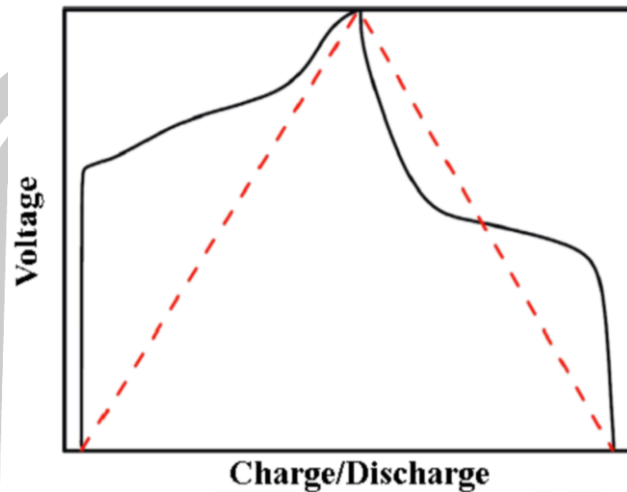
m คือ มวลของวัสดุที่เคลือบบนขั้วไฟฟ้า (g)

ΔV คือ ช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าของตัวเก็บประจุไฟฟ้า (V)

2.7.3 เทคนิค Galvanostatic charge/discharge (GCD)

เทคนิค GCD เป็นเทคนิคที่ใช้ในการตรวจสอบการอัดและคายประจุ (charge/discharge) การให้กระแสคงที่ (constant current, I) กับขั้วไฟฟ้า แล้ววัดการเปลี่ยนแปลง

ความต่างศักย์ (potential, V) ที่เปลี่ยนไปจากการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ขั้วไฟฟ้าเมื่อเวลาที่มีการเปลี่ยนแปลง ผลจากการวิเคราะห์สามารถแสดงดังรูปที่ 26



รูปที่ 26 กราฟเส้นโค้ง GCD การอัดและคายประจุไฟฟ้าของวัสดุในอุดมคติเส้นกราฟเส้นประแสดงลักษณะการคายประจุของตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้าชนิด EDLCs และเส้นกราฟเส้นทึบเป็นลักษณะการคายประจุของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีชนิด PDCs

สำหรับการคำนวณค่าการเก็บประจุจากเส้นโค้ง GCD นั้น สามารถทำการคำนวณหาได้จากสมการที่ (2.13) [56]

$$C_{GCD} = \frac{I \Delta t}{\Delta V m} \quad (2.13)$$

โดยที่ C_{GCD} คือ ค่าการเก็บประจุจากการคำนวณด้วยเทคนิค GCD (F/g)

I คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (A/g)

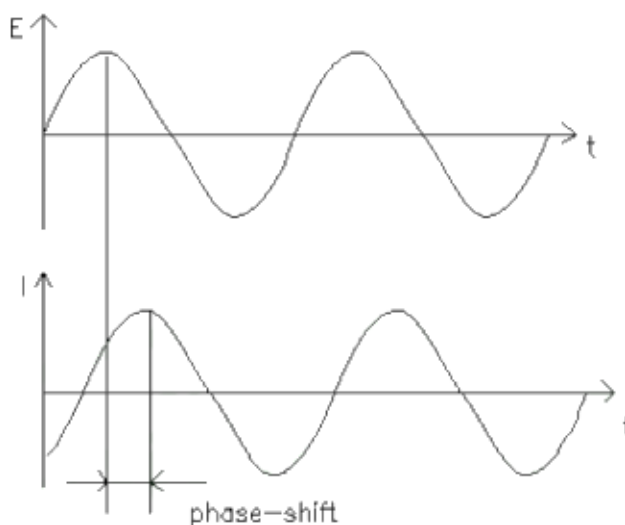
Δt คือ ช่วงเวลาที่เปลี่ยนไป (s)

ΔV คือ ช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าตกคล่อมหลังจากการคายประจุ (V)

m คือ มวลของวัสดุที่เคลือบบนขั้วไฟฟ้า (g)

2.7.4 เทคนิค Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

เทคนิค EIS เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีสำหรับความต้านทานในการถ่ายโอนประจุที่เกิดขึ้นบริเวณระหว่างระนาบของแข็งและของเหลวที่รอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์ การทดสอบสามารถทำได้โดยการให้ไฟฟ้ากระแสสลับที่มีลักษณะสัญญาณเป็นคลื่นไซน์หรือความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับกับขั้วไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ 27 เพื่อดูการตอบสนองของขั้วไฟฟ้าโดยที่องค์หรือมุมเฟสของกระแสสลับจะเปลี่ยนแปลงไป [57]



รูปที่ 27 สัญญาณไฟฟ้ากระแสสลับที่มีลักษณะสัญญาณเป็นคลื่นไซน์ [57]

สำหรับค่าอิมพีแดนซ์ (Z) ของระบบไฟฟ้าเคมีสามารถหาได้จากสมการที่ (2.14)

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega + \theta)t} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega + \theta)t} \quad (2.14)$$

เมื่อ E_t คือ ค่าความต่างศักย์ที่ใช้กระตุ้นเมื่อเวลา t (V)

I_t คือ กระแสที่ตอบสนองเมื่อเวลา t (A)

E_0 คือ ค่าแอมพลิจูดของความต่างศักย์ (V)

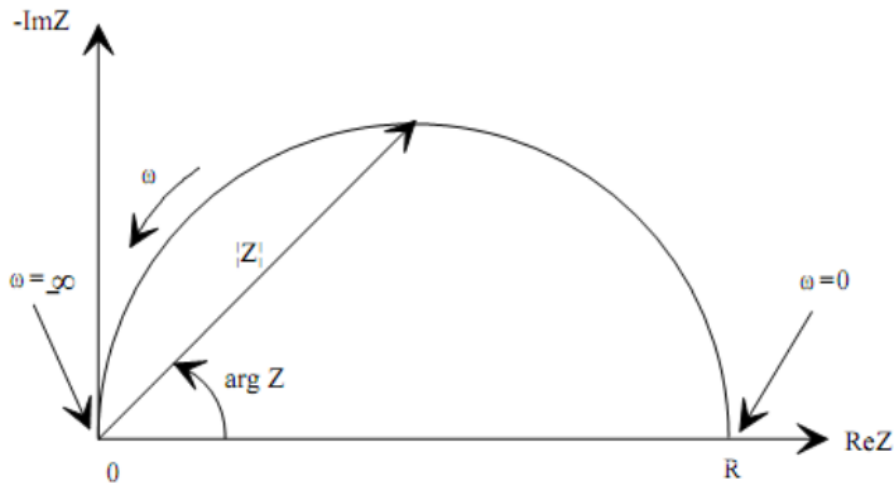
I_0 คือ ค่าแอมพลิจูดของกระแส (A)

ω คือ ความถี่เชิงมุมต่อวินาที (rad/s) ซึ่งมีค่าเท่ากับ $2\pi f$ เมื่อ f คือ ความถี่

(Hz)

θ คือ ความต่างเฟส (rad)

เมื่อนำค่าส่วนจริงในแกน x มาพล็อตกราฟเปรียบเทียบกับส่วนจินตภาพในแกน y จะได้กราฟ Nyquist plot ดังแสดงในรูปที่ 28 โดยทางซ้ายของกราฟแสดงข้อมูลที่ความถี่สูงและทางขวาของกราฟแสดงข้อมูลที่ความถี่ต่ำ ซึ่งค่าอิมพีแดนซ์จะอยู่ในรูปความยาวเวกเตอร์ $|Z|$ ทำมุมกับแกนนอน เท่ากับ average Z หรือเรียกว่า phase angle



รูปที่ 28 แสดงกราฟ Nyquist [57]

สำหรับการคำนวณหาค่าการเก็บประจุจากเทคนิค EIS นั้น สามารถทำการคำนวณหาได้จากสมการที่ (2.15)

$$C_{EIS} = \frac{-1}{2\pi fZ''m} \quad (2.15)$$

โดยที่ C_{EIS} คือ ค่าการเก็บประจุจากการคำนวณด้วยเทคนิค EIS (F/g)

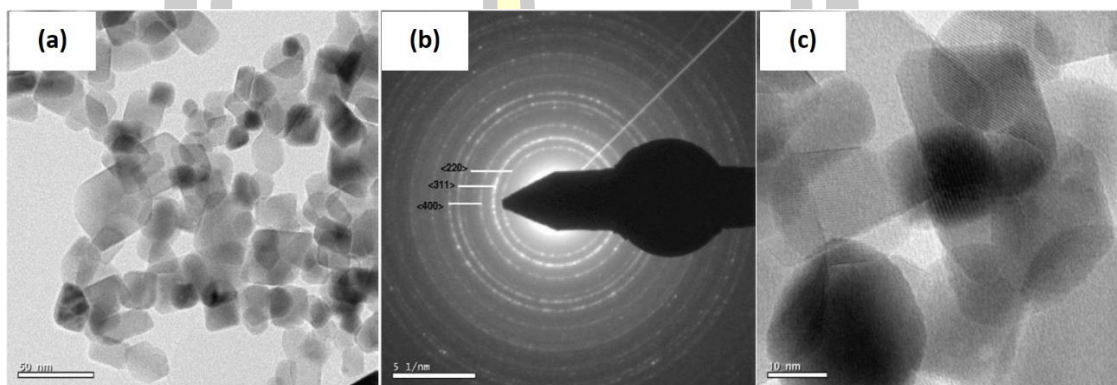
f คือ ค่าความถี่ (Hz)

Z'' คือ ค่าความต้านทานส่วนจินตภาพอิมพีแดนซ์ (Ω)

m คือ มวลของวัสดุที่เคลือบบนขั้วไฟฟ้า (g)

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

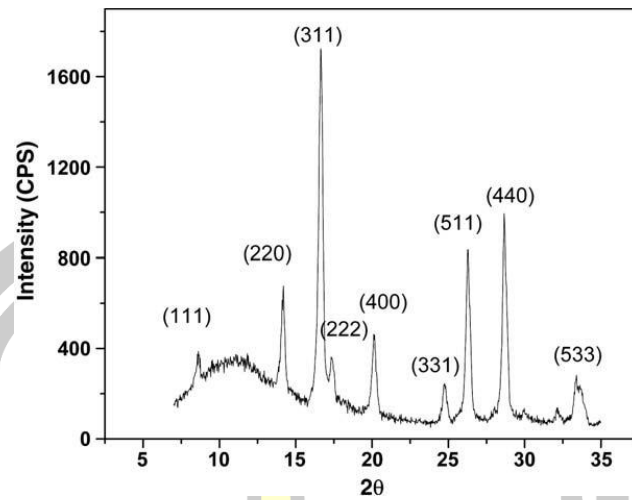
ในปี ค.ศ. 2010 Pal และ Chauhan [58] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) ด้วยวิธีการต่างๆ เพื่อเปรียบเทียบลักษณะสัณฐานวิทยาและสมบัติทางกายภาพของโคบอลต์ออกไซด์ โดยการเตรียมผงโคบอลต์ออกไซด์ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมผ่านกระบวนการแบบตกตะกอนร่วม จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวอย่างที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค TEM ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 29



รูปที่ 29 (a) ภาพถ่าย TEM (b) SAED และ (c) HRTEM ของอนุภาคนาโน Co_3O_4

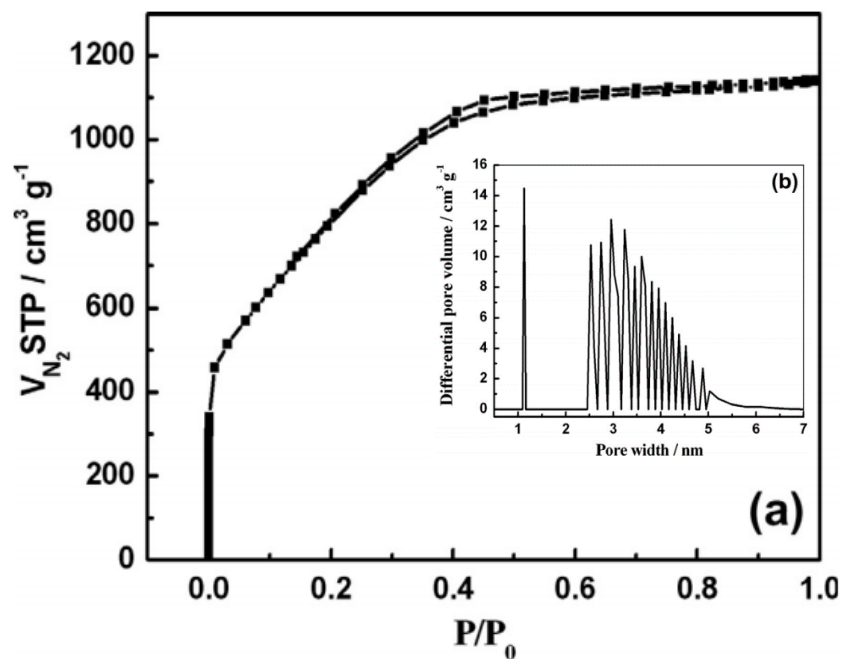
จากรูปที่ 29 (a) พบว่า อนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดของอนุภาคอยู่ระหว่าง 10-20 nm ลวดลายการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนและภาพถ่าย HRTEM แสดงในรูปที่ 29 (b) และรูปที่ 29 (c) ตามลำดับ เมื่อสังเกตในรูปพบว่าระยะห่างระหว่างระนาบที่คำนวณได้จากภาพถ่าย HRTEM มีค่าประมาณ 0.28 0.24 และ 0.14 nm ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (220) (311) และ (440) ของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์สปินเนล

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD แสดงในรูปที่ 30 จากรูปจะพบว่า ตัวอย่างอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ได้จากการทดลองนี้มีโครงสร้างลูกบาศก์แบบ FCC มีค่าคงที่แลตทิซเท่ากับ 8.154 Å (JCPDS No. 43-1003) จากลวดลายการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นความสมบูรณ์ของผลึก Co_3O_4 ที่มีความบริสุทธิ์สูง



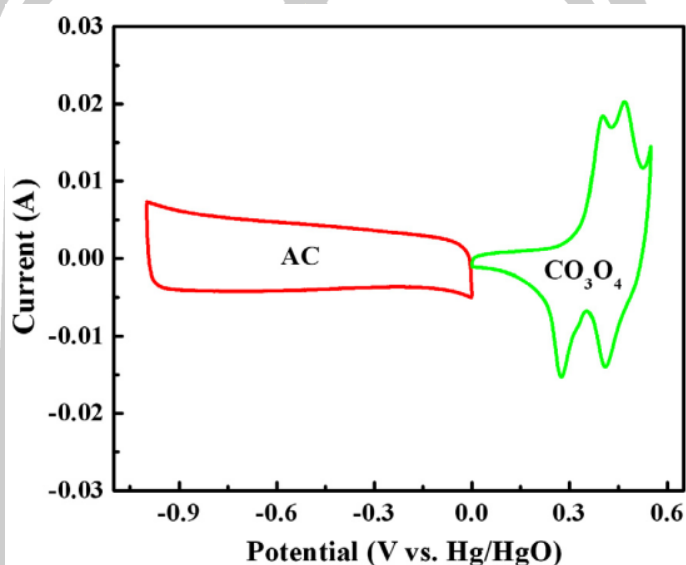
รูปที่ 30 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน Co_3O_4

ในปี ค.ศ. 2013 Zhang และคณะ [59] ได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบไม่สมมาตรทำมาจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 กับถ่านกัมมันต์ ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะและสมบัติทางเคมีไฟฟ้าได้แสดงในรูปที่ 31 ถึงรูปที่ 34



รูปที่ 31 (a) เส้นโค้งไอโซเทอมการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟแจกแจงขนาดรูพรุนของ AC

รูปที่ 31 (a) และรูปที่ 31 (b) แสดงเส้นโค้งไอโซเทอมการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจน และกราฟแจกแจงขนาดรูพรุนของ AC จากรูปที่ 31 (a) พบว่า รูปร่างไอโซเทอมการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจนของ AC มีลักษณะผสมระหว่างไอโซเทอมชนิด I และชนิด IV และจากรูปที่ 31 (b) พบว่า การกระจายขนาดรูพรุนของ AC ประกอบด้วยไมโครพอร์สและเมโซพอร์สมีค่าพื้นที่ผิวเท่ากับ $2994 \text{ m}^2/\text{g}$ ปริมาตรรูพรุนรวม $1.77 \text{ cm}^3/\text{g}$ และเส้นผ่าศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ย 2.4 nm

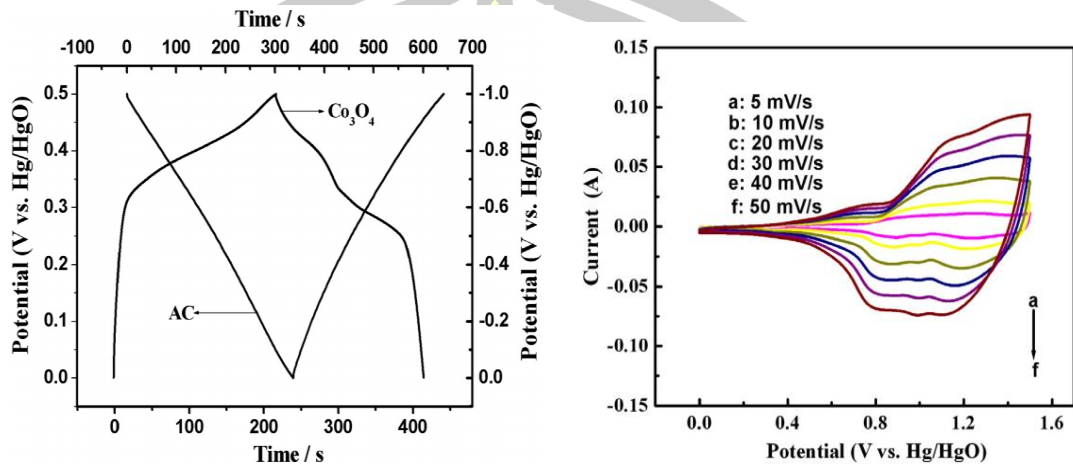


รูปที่ 32 เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้า AC และขั้วไฟฟ้า Co₃O₄ ที่อัตราการสแกน 5 mV/s ในระบบทดสอบขั้วไฟฟ้า 3 ขั้วพร้อมขั้วอ้างอิง Hg/HgO ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M

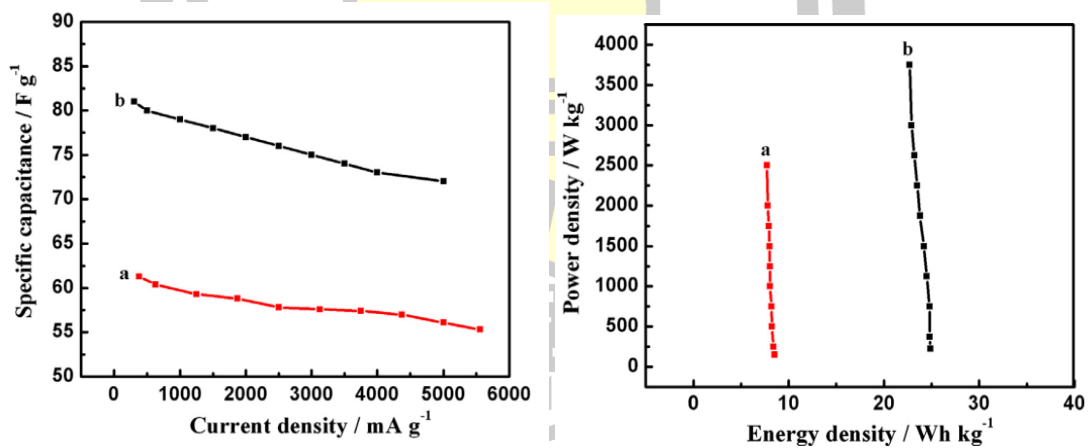
รูปที่ 32 พบว่า เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้า AC แสดงรูปร่างเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าและไม่พบพีครีดอกซ์เกิดขึ้นในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 0-1 V ซึ่งเป็นพฤติกรรมของตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบ EDLCs อย่างไรก็ตามในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าของ 0-0.5 V พบเกิดการเกิดปฏิกิริยาพาราไดออกไซด์กลับได้ของขั้วไฟฟ้า Co₃O₄ ซึ่งคู่พีครีดอกซ์ที่เกิดขึ้นนั้นมาจาก Co(OH)₂/Co₃O₄ และ Co₃O₄/Co(OH)₂

เส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้า Co₃O₄ และขั้วไฟฟ้า AC ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1 A/g ถูกแสดงในรูปที่ 33 (a) จากรูปที่ 33 (a) พบว่า เส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้า Co₃O₄ มีรูปร่างคล้ายรูปสามเหลี่ยมเกือบสมมาตร ซึ่งแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพคูลอมบ์ที่สูง ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า Co₃O₄ คำนวณจากเส้นโค้ง GCD มีค่าเท่ากับ 202 F/g ในขณะที่เส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้า AC แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์เชิงเส้นทั่วไปกับเวลา ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของความจุไฟฟ้าสองชั้น

ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า AC มีค่าเท่ากับ 314 F/g รูปที่ 33 (b) แสดงเส้นโค้ง CV ของตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบไม่สมมาตร $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ พบว่า รูปร่างของเส้นโค้งมีลักษณะเหมือนกันทั้งหมด นอกจากนี้ยังสามารถสังเกตเห็นว่าปฏิกิริยารีดอกซ์นั้นเกิดขึ้นจากส่วนโค้งเหล่านี้



รูปที่ 33 (a) เส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้า Co_3O_4 และขั้วไฟฟ้า AC ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M และ (b) เส้นโค้ง CV ของตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบไม่สมมาตร $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$

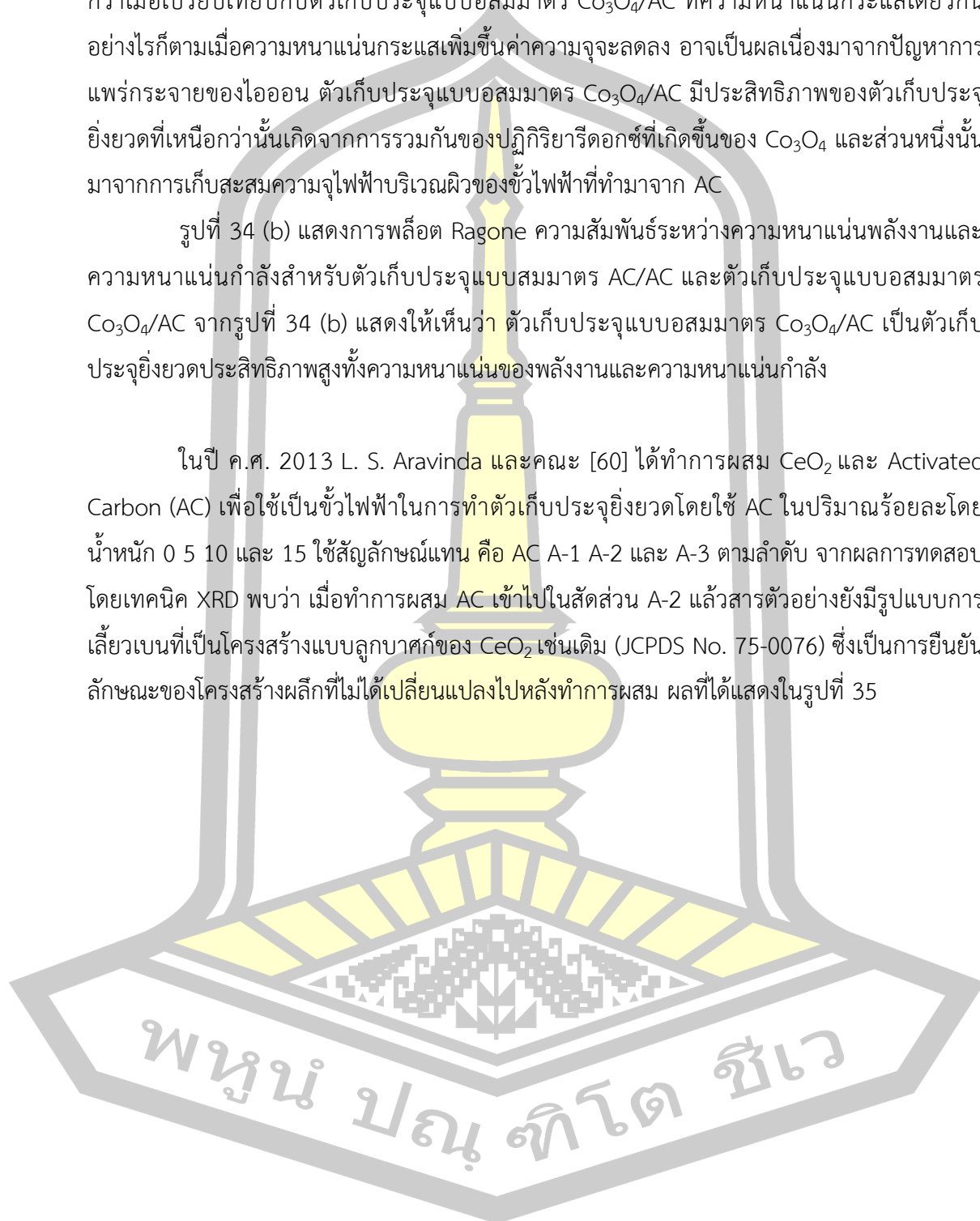


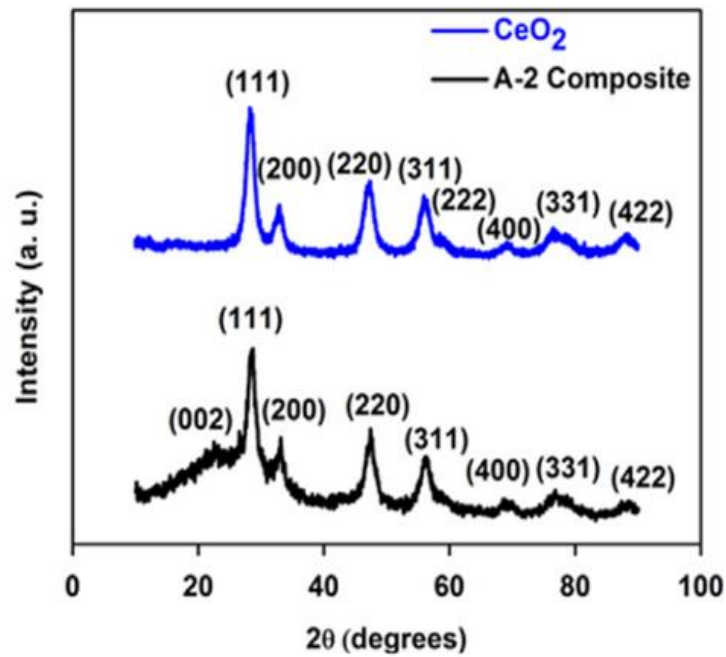
รูปที่ 34 (a) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุจำเพาะสำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้า AC/AC (a) และตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบไม่สมมาตร (b) ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ และ (b) พล็อต Ragone สำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้า AC/AC (a) และตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบสมมาตร (b)

จากรูปที่ 34 (a) แสดงให้เห็นว่า ตัวเก็บประจุแบบสมมาตร AC/AC มีค่าความจุจำเพาะต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเก็บประจุแบบสมมาตร $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ ที่ความหนาแน่นกระแสเดียวกัน อย่างไรก็ตามเมื่อความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นค่าความจุจะลดลง อาจเป็นผลเนื่องมาจากปัญหาการแพร่กระจายของไอออน ตัวเก็บประจุแบบสมมาตร $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ มีประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่เหนือกว่านั้นเกิดจากการรวมกันของปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นของ Co_3O_4 และส่วนหนึ่งนั้นมาจากการเก็บสะสมความจุไฟฟ้าบริเวณผิวของขั้วไฟฟ้าที่ทำมาจาก AC

รูปที่ 34 (b) แสดงการพล็อต Ragone ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังสำหรับตัวเก็บประจุแบบสมมาตร AC/AC และตัวเก็บประจุแบบสมมาตร $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ จากรูปที่ 34 (b) แสดงให้เห็นว่า ตัวเก็บประจุแบบสมมาตร $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดประสิทธิภาพสูงทั้งความหนาแน่นของพลังงานและความหนาแน่นกำลัง

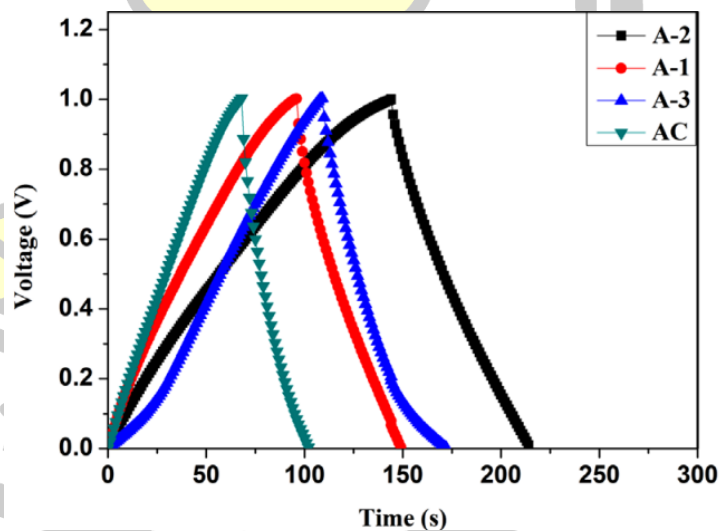
ในปี ค.ศ. 2013 L. S. Aravinda และคณะ [60] ได้ทำการผสม CeO_2 และ Activated Carbon (AC) เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในการทำตัวเก็บประจุยิ่งยวดโดยใช้ AC ในปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก 0 5 10 และ 15 ใช้สัญลักษณ์แทน คือ AC A-1 A-2 และ A-3 ตามลำดับ จากผลการทดสอบโดยเทคนิค XRD พบว่า เมื่อทำการผสม AC เข้าไปในสัดส่วน A-2 แล้วสารตัวอย่างยังมีรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์ของ CeO_2 เช่นเดิม (JCPDS No. 75-0076) ซึ่งเป็นการยืนยันลักษณะของโครงสร้างผลึกที่ไม่ได้เปลี่ยนแปลงไปหลังทำการผสม ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 35





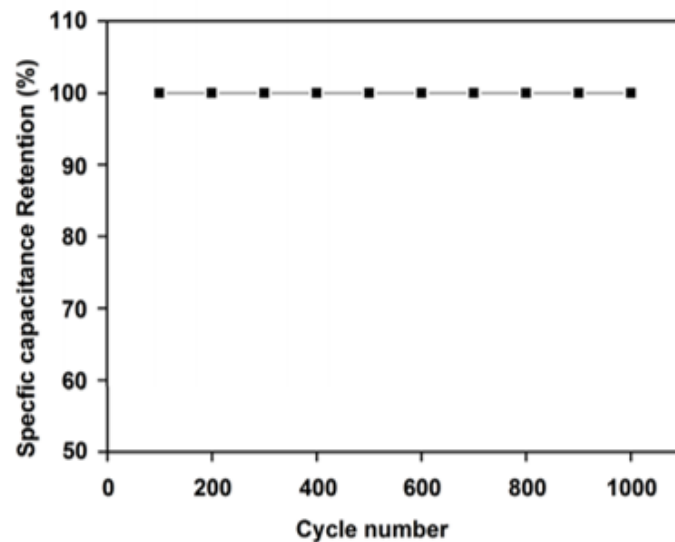
รูปที่ 35 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน CeO_2 และวัสดุนาโนเชิงประกอบ CeO_2/AC 10wt%

จากรูปที่ 36 แสดงการอัดและคายประจุของ AC A-1 A-2 และ A-3 ซึ่งจะเห็นได้ว่า A-2 มีค่าการอัดและคายประจุสูงที่สุดแสดงถึงสัดส่วน A-2 มีความเหมาะสมที่สุดในการนำไปใช้งาน



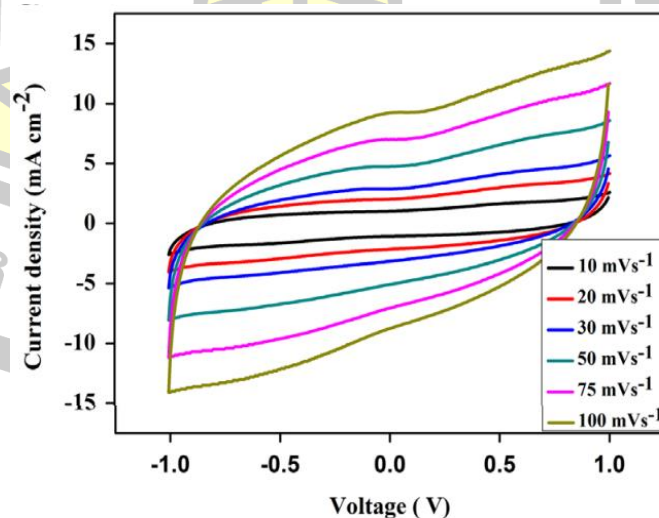
รูปที่ 36 เส้นโค้ง GCD ของ AC A-1 A-2 และ A-3

รูปที่ 37 แสดงการเก็บรักษาความจุจำเพาะกับจำนวนรอบการใช้งาน จะเห็นได้ว่ามีค่าการรักษาความจุจำเพาะที่มากกว่า 99% มากถึง 1000 รอบ ซึ่งแสดงถึงความเสถียรและความคงทนต่อการใช้งานสำหรับขั้วไฟฟ้า A-2 ที่มีประสิทธิภาพสูง



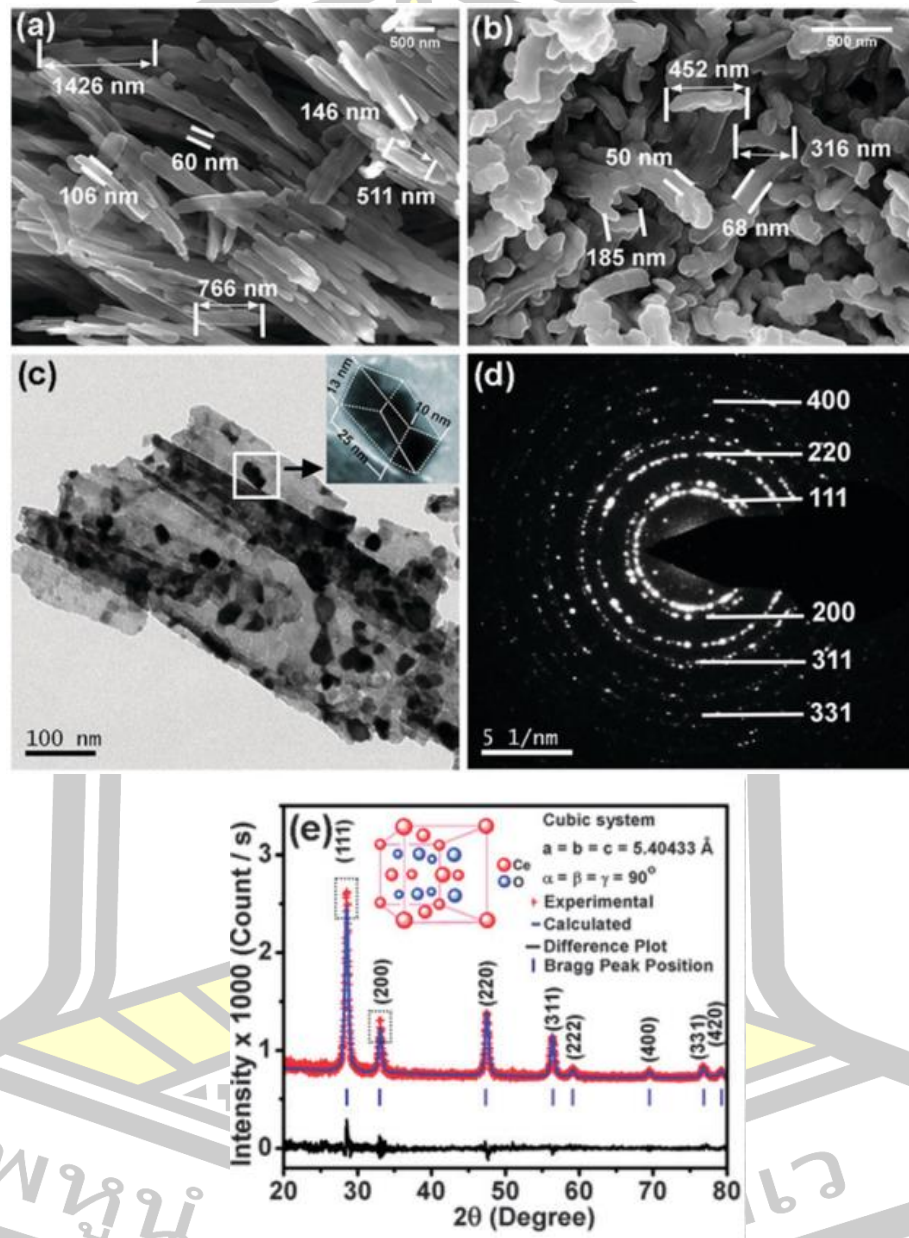
รูปที่ 37 แสดงประสิทธิภาพค่าความจุจำเพาะต่อรอบการใช้งานของขั้วไฟฟ้า A-2

รูปที่ 38 แสดงค่าความจุของ A-2 ที่อัตราการสแกนต่างกัน จะเห็นได้ว่าที่บริเวณยอดของรูปสี่เหลี่ยมมีการบิดเบี้ยวเล็กน้อยซึ่งเกิดจากการปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เป็นลักษณะของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด



รูปที่ 38 เส้นโค้ง CV ของ A-2 ที่อัตราการสแกนต่างกัน

ในปี ค.ศ. 2014 Maiti และคณะ [61] ได้ทำการศึกษาตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโดที่มีประสิทธิภาพสูงเป็นพิเศษของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์นาโน CeO_2 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพของวัสดุที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค FESEM TEM SAED และ XRD ถูกแสดงในรูปที่ 39

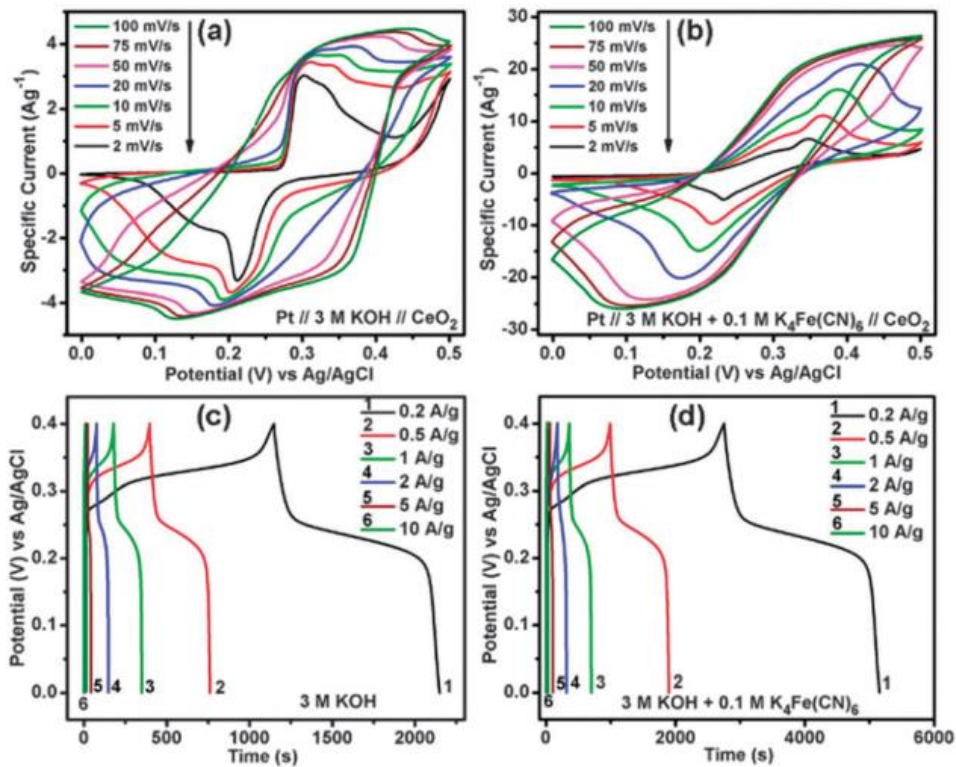


รูปที่ 39 (a) ภาพ FESEM ของ Ce-BTC (b) ภาพ FESEM ของอนุภาคนาโน CeO_2 (c) ภาพ TEM (d) SAED (e) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน CeO_2

รูปที่ 39 (a) แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของ Ce-BTC ที่สังเคราะห์ ซึ่งมีลักษณะแบบ nanobars ที่จัดเรียงอย่างเป็นระเบียบ (ความยาว 0.5–1.5 μm และความกว้าง 50–150 nm)

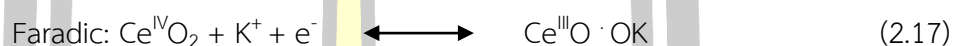
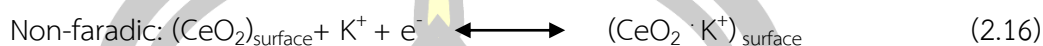
รูปที่ 39 (b) และรูปที่ 39 (c) พบว่า อนุภาคนาโน CeO_2 มีลักษณะแบบ nanobars เผยให้เห็นว่า nanobars เหล่านี้ถูกสร้างขึ้นจากอนุภาคนาโนคล้ายอิฐจำนวนมากประกอบในรูปแบบอิฐบนกระเบื้อง การจัดเรียงแบบนี้จะสร้างช่องว่างรูพรุนจำนวนมาก ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสูงและมีการซึมผ่านของอิเล็กโทรไลต์ได้ดีนำไปสู่ความความจุที่สูง

รูปที่ 39 (d) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของพื้นที่ที่เลือกของอิเล็กตรอน พบว่า การจัดเรียงของอิเล็กตรอนในวงแหวนวงกลมมีความเป็นระเบียบ สามารถยืนยันการก่อตัวของผลึกโพลีคริสตัลไลน์ CeO_2 ที่มีการตกผลึกดี ความบริสุทธิ์เฟส และผลึกของ CeO_2 ที่สังเคราะห์ได้โดยถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 39 (e)) แสดงให้เห็นว่า พีคการเลี้ยวเบนที่สังเกตได้ทั้งหมดของสารตัวอย่าง CeO_2 มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ (JCPDS No. 78-0694)



รูปที่ 40 (a), (b) เส้นโค้ง CV ของ CeO_2 ที่อัตราการสแกนต่างกันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 3 M และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 3 M + $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ความเข้มข้น 0.1 M และ (c), (d) เส้นโค้ง GCD ของ CeO_2 ที่ความหนาแน่นกระแสต่างกันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 3 M และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 3 M + $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ความเข้มข้น 0.1 M

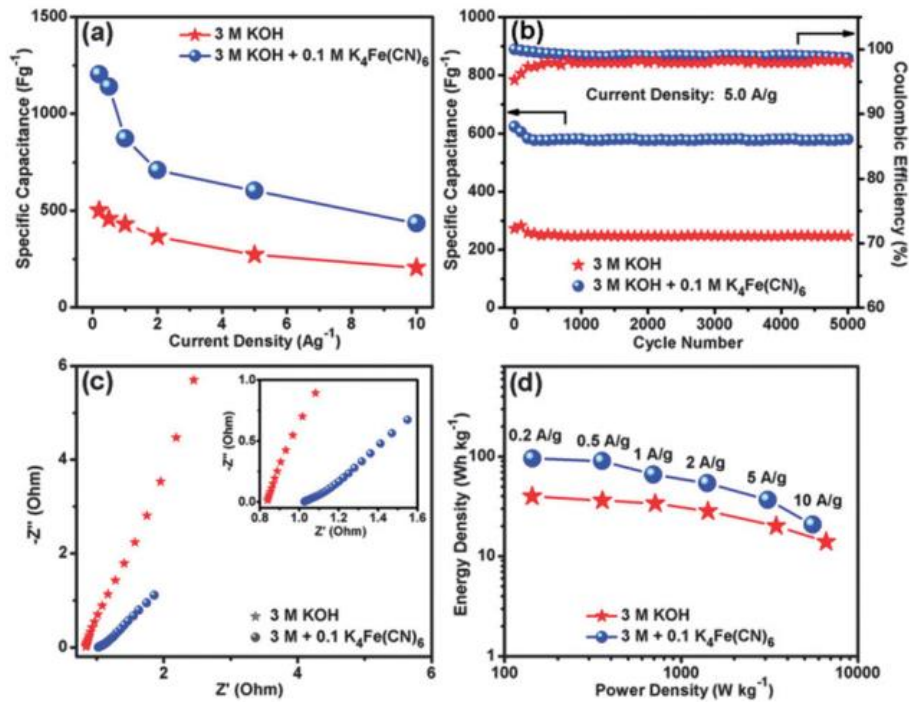
การเก็บประจุสำหรับขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน CeO_2 ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH จะเกี่ยวข้องกับ 2 กระบวนการพร้อมกัน: (i) การดูดซับและการคายประจุบนพื้นผิวของไอออน K^+ และ (ii) การดูดซับ/การแทรกซึมของไอออน K^+ ออกจากพื้นผิว CeO_2 และสามารถแทนด้วยสมการได้ดังนี้



จากรูปที่ 40 (a) และรูปที่ 40 (b) แสดงให้เห็นว่าเส้นโค้ง CV มีลักษณะเป็นแบบ pseudo capacitive อย่างชัดเจนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทั้งสอง การปรากฏตัวของคู่พีครีดอกซ์ที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.23/0.35 V สามารถเกิดจากรีดอกซ์แบบผันกลับได้ในปฏิกิริยาฟาราไดคิกของ Ce^{3+} ไปเป็น Ce^{4+} หรือ Ce^{4+} ไปเป็น Ce^{3+}

เส้นโค้งการอัดและคายประจุในรูปที่ 40 (c) และรูปที่ 40 (d) เมื่อทำการคำนวณหาค่าความจุจำเพาะ พบว่า ค่าความจุจำเพาะมีค่า 502 F/g ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 3 M (0.2 A/g) และเมื่อทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ความเข้มข้น 0.1 M ผสมกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 3 M พบว่า ค่าความจุสูงมีค่าเพิ่มขึ้นสูงถึง 1204 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 A/g ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจาก pseudo capacitance เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผันกลับได้บนพื้นผิวหรือพื้นผิวที่ใกล้เคียง โดยการเพิ่มคู่รีดอกซ์ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ จะเกิดอันตรกิริยาแบบเสริมกันกับ $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$ ที่อินเทอร์เฟซขั้วไฟฟ้า/อิเล็กโทรไลต์ โดยทำหน้าที่เป็นแหล่งบัฟเฟอร์อิเล็กตรอนและทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระจำนวนมาก





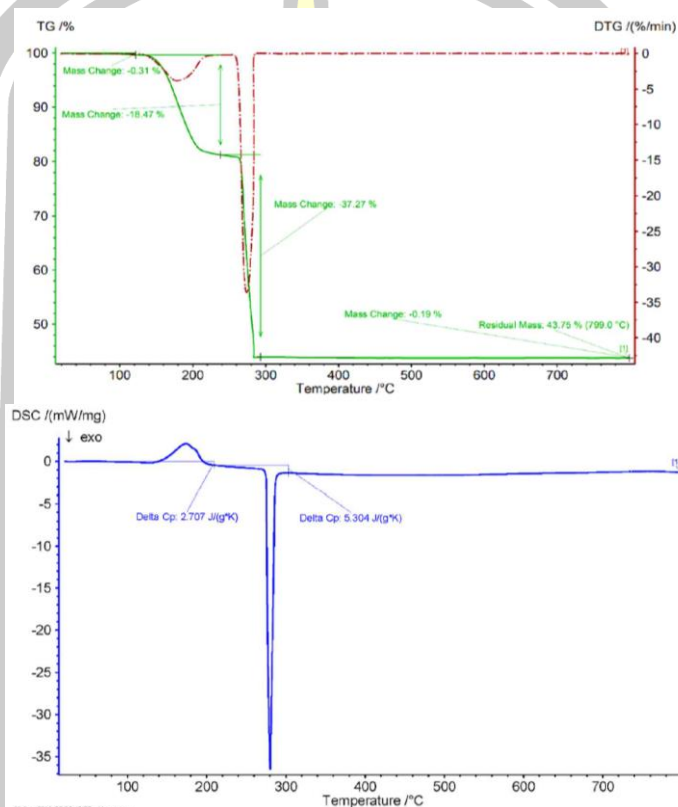
รูปที่ 41 (a) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุจำเพาะกับความหนาแน่นกระแส (b) พฤติกรรมรอบการใช้งาน (c) เส้นโค้ง Nyquist และ (d) แผนภาพ Ragone ของอนุภาคนาโน CeO₂

จากรูปที่ 41 (a) โดยทั่วไปแล้วเมื่อความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นค่าความจุจะลดลง ซึ่งเกิดขึ้นทั้งกรณีที่มีสารเติมแต่งหรือไม่มีสารเติมแต่งรีดอกซ์สำหรับโลหะออกไซด์ จากรูปที่ 41 (a) พบว่า ในกรณีสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีการเพิ่มตัวรีดอกซ์ ส่งผลให้ค่าความจุมีค่าสูงขึ้น 435 F/g (10 A/g) เมื่อเทียบกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH (205 F/g) เนื่องจากการเพิ่มตัวรีดอกซ์เข้าไปในอิเล็กโทรไลต์จะช่วยลดความต้านทานการแพร่ไอออนและปรับปรุงจลนศาสตร์รีดอกซ์

พฤติกรรมรอบการใช้งานของเซลล์แบบอสมมาตรถูกทดสอบในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.0-0.4 V ที่ความหนาแน่นกระแสคงที่ 5 A/g จำนวน 5000 รอบ แสดงดังในรูปที่ 41 (b) จากรูปที่ 41 (b) พบว่า หลังจากการปรับสมดุลในสองสามรอบแรก ค่าความจุมีค่าคงที่ 580 F/g ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ K₄Fe(CN)₆ ความเข้มข้น 0.1 M ผสมกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 3 M ซึ่งมีค่าสูงกว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 3 M (248 F/g)

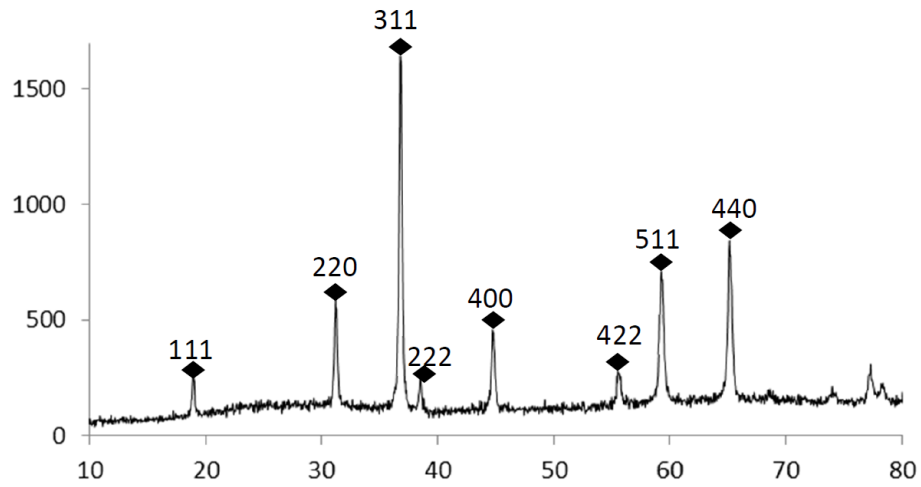
สเปกตรัมอิมพีแดนซ์ในรูปที่ 41 (c) แสดงพฤติกรรมค่าความจุทั่วไปในทั้งสองกรณีถึงแม้โดยการเติม K₄Fe(CN)₆ ส่งผลให้ค่าความต้านทานของสารละลาย (R_s) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.90 เป็น 1.03 Ω แต่ยังคงช่วยลดค่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุที่ต่ำในทั้งสองกรณี เนื่องจากการแพร่ประจุที่รวดเร็ว รูปร่างเส้นที่คมชัดในช่วงความถี่ต่ำบ่งบอกถึงลักษณะธรรมชาติของพฤติกรรมความจุ

ในปี ค.ศ. 2015 Manteghi และคณะ [62] ได้ทำการศึกษาการเตรียมและการประยุกต์ใช้ โครงสร้างอนุภาคนาโนโคบอลต์ออกไซด์เป็นขั้วสำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้าไฟฟ้าเคมียิ่งยวด โดยผ่าน กระบวนการตกตะกอน อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์ ด้วยเทคนิค TG-DTA และ DSC ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 42



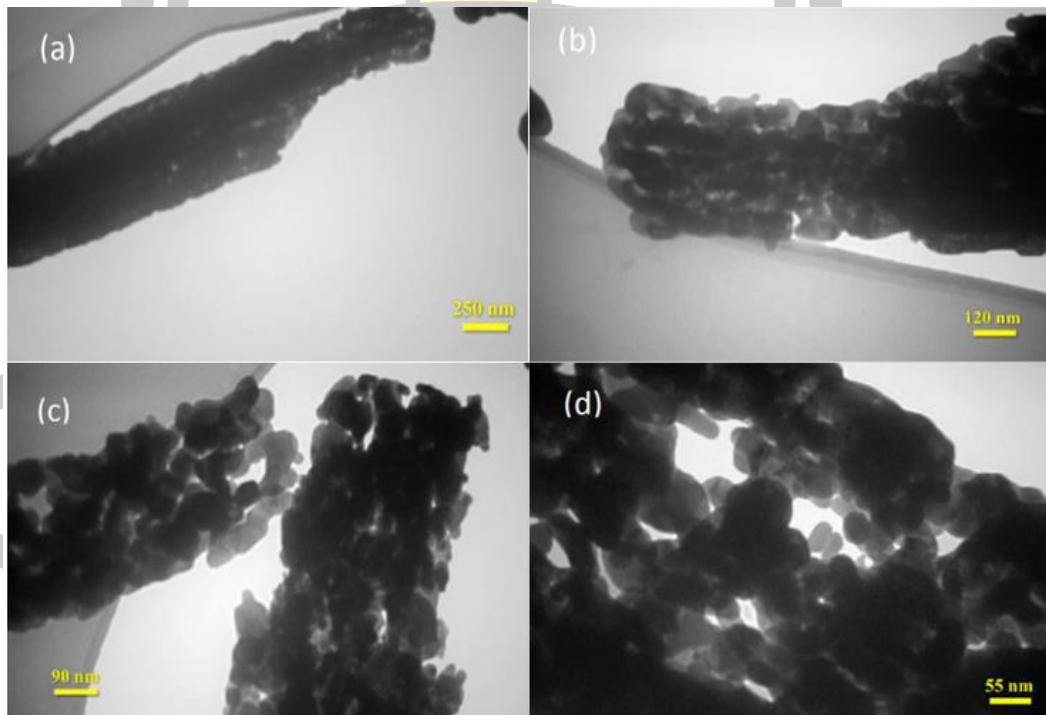
รูปที่ 42 กราฟ TG-DTA แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของสารตัวอย่างและกราฟ DSC ของสารตัวอย่าง ในอากาศที่อุณหภูมิ 20 ถึง 800 °C ในอัตรา 10 °C min⁻¹

จากรูปที่ 42 แสดงอัตราการสูญเสียมวล 18.47% สามารถสังเกตได้ในช่วงอุณหภูมิ 148 ถึง 200 °C บนเส้นกราฟ TG ซึ่งสอดคล้องกับจุดสูงสุดของอุณหภูมิดูดความร้อนที่ประมาณ 190 °C บนเส้นโค้ง DTA และ DSC ในช่วงที่สองเกิดการคายพลังงานความร้อนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 293 °C ซึ่งบ่งบอกถึงการสลายตัวและปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งส่งผลให้เกิดการก่อตัวของโคบอลต์ออกไซด์



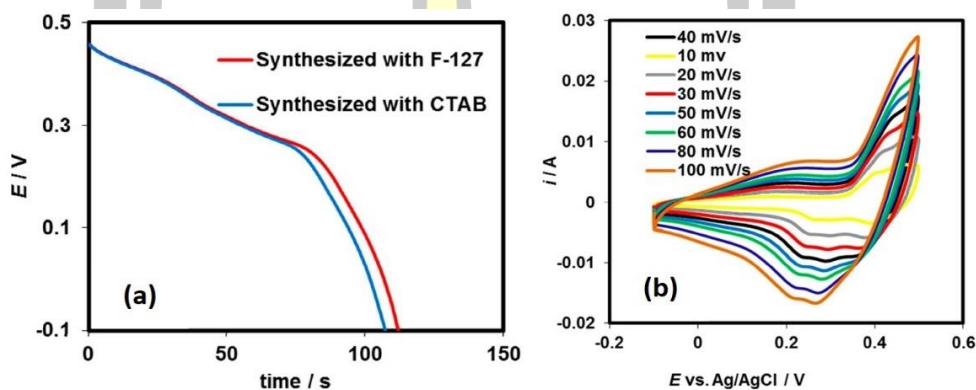
รูปที่ 43 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน Co_3O_4

จากรูปที่ 43 พบว่า พีคการเลี้ยวเบนของอนุภาคนาโน Co_3O_4 แสดงถึงโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก ซึ่งสอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 43-1003 และไม่พบการเกิดเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่น ซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นผลึกที่บริสุทธิ์สูง



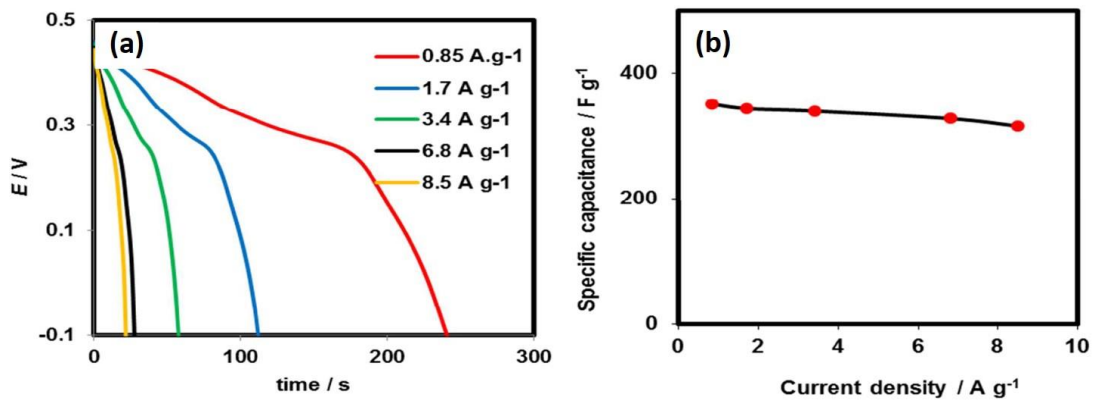
รูปที่ 44 ภาพถ่าย TEM ของโครงสร้างนาโน Co_3O_4

จากรูปที่ 44 ภาพถ่าย TEM แสดงให้เห็นถึงขนาดและสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโน Co_3O_4 ที่มีรูพรุน โดยโครงสร้างนาโน Co_3O_4 มีขนาดเล็กกว่า 40 nm ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษา การดูดซับแก๊สของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) การดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของ ตัวอย่าง Co_3O_4 -F127 แสดงเส้นโค้งไอโซเทอมชนิดที่ IV ที่มีสัมพันธ์กับตัวอย่างที่มีโครงสร้างรูพรุน แบบเมโซพอร์รัส (mesoporous) ซึ่งจะสังเกตได้ว่า เมื่อความดันสัมพันธ์ (P/P_0) สูงกว่า 0.95 ความชันของกราฟเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีโครงสร้างรูพรุนเกิดขึ้นจากการรวมตัวของโครงสร้างนาโน โดยพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างที่วัดได้มีค่าเท่ากับ $24.5 \text{ m}^2/\text{g}$ และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนโดยเฉลี่ยมีค่าเท่ากับ 17.22 nm



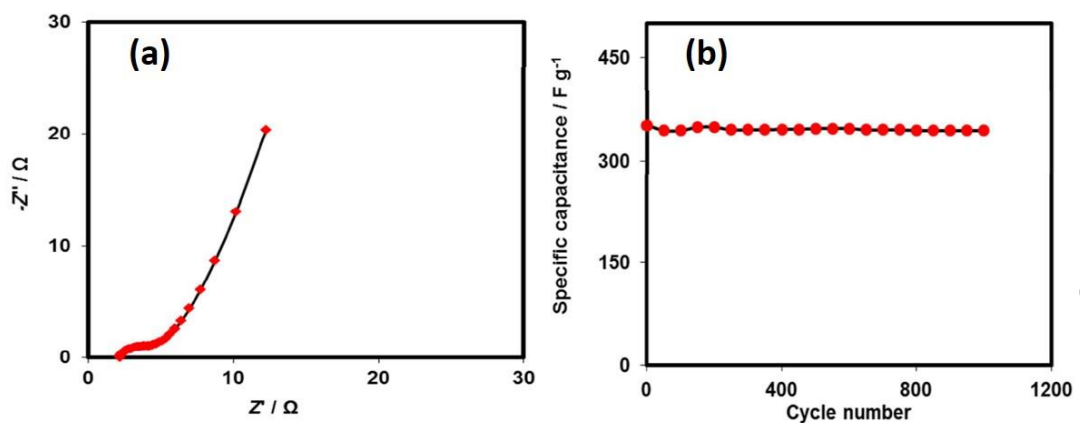
รูปที่ 45 (a) เส้นโค้ง GCD ช่วงการคายประจุไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่สังเคราะห์จากโคบอลต์คลอไรด์ที่มีสารลดแรงตึงผิว F-127 และ CTAB และ (b) กราฟเส้นโค้ง CV ของโครงสร้างนาโน Co_3O_4 ที่เคลือบลงบนนิกเกิลโฟมในอัตราการสแกนที่แตกต่างกัน

รูปที่ 45 (a) แสดงเส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้าที่มีศักยภาพไฟฟ้าในช่วง -0.1 ถึง 0.45 V ที่ความหนาแน่นกระแส 1.7 A/g ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า Co_3O_4 ที่สังเคราะห์จากโคบอลต์คลอไรด์ด้วย F-127 และ CTAB มีค่าเท่ากับ 351 F/g และ 327 F/g ตามลำดับ รูปที่ 45 (b) แสดงเส้นโค้ง CV ของสารตัวอย่าง Co_3O_4 @NF ที่อัตราการสแกนต่างๆ กัน แสดงถึงปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยพีคออกซิเดชันเกิดขึ้นที่ 0.39 V และพีครีดักชันเกิดขึ้นที่ 0.44 V ที่เกิดขึ้นในตัวเก็บประจุไฟฟ้าไฟฟ้าชนิดซูโดซึ่งมีลักษณะเป็นพีคคู่ปรากฏขึ้นในเส้นกราฟโวลตาแกรม การปรากฏของพีคดังกล่าวบ่งบอกถึงกลไกการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าที่ผลิตจากอนุภาค Co_3O_4 บนแผ่นโฟมนิกเกิล (Co_3O_4 @Ni foam) ที่สอดคล้องกับพฤติกรรมเก็บประจุแบบ Faradaic



รูปที่ 46 (a) เส้นโค้ง GCD ช่วงการคายประจุ และ (b) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุจำเพาะและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

จากรูปที่ 46 (a) และรูปที่ 46 (b) แสดงเส้นโค้ง GCD ช่วงการคายประจุและความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุจำเพาะกับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ปล่อยออกมาตามลำดับ จากกราฟในรูปที่ 43 (b) จะเห็นว่าความจุจำเพาะมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มความหนาแน่นกระแส การลดลงเพียงเล็กน้อยค่าความจุเช่นนี้แสดงถึงสมรรถนะการใช้งานของขั้วที่มีค่าสูงเกือบ 90% เมื่อเปรียบเทียบกับค่าความจุสูงสุดของขั้ว (351 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 0.85 A/g) เมื่อทดสอบด้วยความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงถึง 8.5 A/g

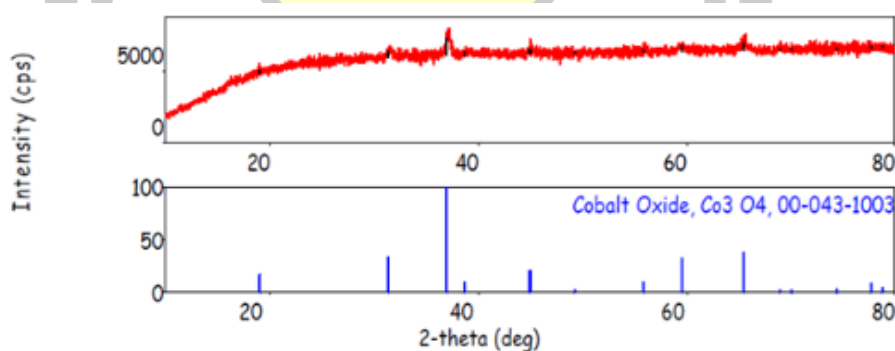


รูปที่ 47 (a) เส้นโค้ง Nyquist สำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้าไฟฟ้าเคมียิ่งยวดแบบสมมาตรของ $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NF}$ และ (b) แสดงความเสถียรทางเคมีไฟฟ้าต่อการใช้งานของขั้วไฟฟ้า $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NF}$ ที่ตรวจสอบโดยการอัดและคายประจุที่ความหนาแน่นกระแส 0.85 A/g

จากรูปที่ 47 (a) แสดงให้เห็นเส้นโค้งครึ่งวงกลมของความต้านทานเชิงซ้อนขนาดเล็กๆ ในย่านความถี่สูง ซึ่งบ่งบอกถึงค่าความต้านทานในการถ่ายโอนประจุบนขั้วไฟฟ้าที่มีค่าต่ำ โดยค่าความต้านทานภายในนั้นหมายถึง ค่าความต้านทานไอออนของอิเล็กโทรไลต์ ค่าความต้านทานภายในของวัสดุขั้วไฟฟ้าและค่าความต้านทานการสัมผัสที่พื้นผิวของวัสดุขั้วไฟฟ้าและแผ่นตัวเก็บกระแส (current collectors) ซึ่งบ่งบอกถึงตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้าที่ยวดยวดยอดแบบสมมาตรของ $\text{Co}_3\text{O}_4@NF$ สามารถมีสภาพการนำไฟฟ้าที่เกิดจากการแพร่ไอออนอิเล็กโทรไลต์ได้ดี

จากรูปที่ 47 (b) แสดงความเสถียรทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า $\text{Co}_3\text{O}_4@NF$ ที่ตรวจสอบโดยการอัดและคายประจุ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.85 A/g โดยขั้วไฟฟ้า $\text{Co}_3\text{O}_4@NF$ มีความเสถียรในวงจรมากถึง 98% ของความจุเริ่มต้นหลังจากผ่าน 1000 รอบอย่างต่อเนื่อง จากเสถียรภาพที่ดีดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าขั้ว $\text{Co}_3\text{O}_4@NF$ สามารถนำมาใช้เป็นขั้วแบบใหม่สำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้าไฟฟ้าเคมีที่ยวดยวดยอด และการใช้สารลดแรงตึงผิวจะทำให้ชิ้นงานมีประสิทธิภาพในการเก็บประจุสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับงานที่คล้ายกัน

ในปี ค.ศ. 2017 Makhlof และคณะ [12] ได้ทำการศึกษาการนำไฟฟ้าของโคบอลต์ออกไซด์ที่อนุภาคแตกต่างกัน โดยการเตรียมผงอนุภาคนาโนโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) ได้เตรียมผ่านกระบวนการแบบตกตะกอนร่วม รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 48

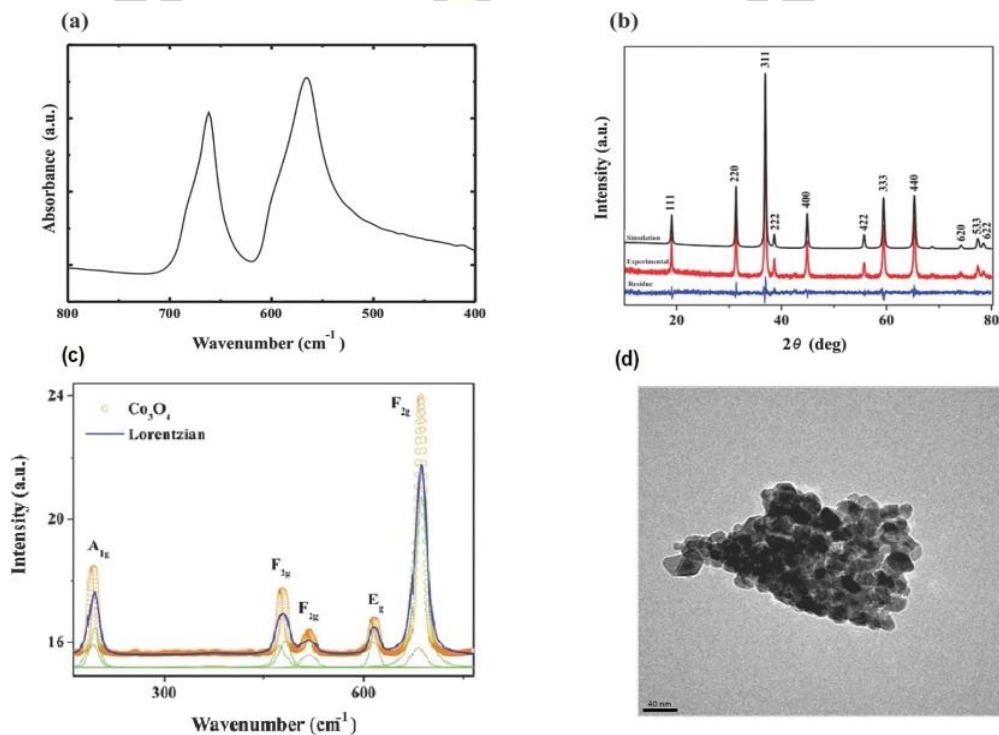


รูปที่ 48 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงอนุภาคนาโน Co_3O_4

รูปที่ 48 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโนโคบอลต์ออกไซด์ พีคการเลี้ยวเบนของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่สังเคราะห์นั้นสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกลูกบาศก์สปินเนล Co_3O_4 (JCPDF No. 43-1003) และมีพีคการเลี้ยวเบนปรากฏขึ้นทั้งหมด 7 พีค ที่มุม 2θ ประมาณ 19.29° 31.60° 37.15° 55.86° 59.65° 65.47° และ 68.91° ตรงกับการเลี้ยวเบนที่มาจากระนาบ

(111) (220) (311) (422) (511) (440) (531) ตามลำดับ ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคนาโน Co_3O_4 มีขนาดประมาณ 25.62 nm ค่าคงที่แลตทิซ (a_0) ที่คำนวณได้จากความสัมพันธ์ $a_0 = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ พบว่าค่าคงที่แลตทิซของอนุภาคนาโน Co_3O_4 มีค่าเท่ากับ 7.97 Å ซึ่งหาจากตำแหน่งพีคการเลี้ยวเบนของระนาบ (311)

ในปี ค.ศ. 2018 Lima-Tenório และคณะ [63] ได้ทำการศึกษาสมบัติตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบซูโดของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซลเจล สมบัติทางกายภาพของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกศึกษาด้วยเทคนิค FTIR XRD Raman และ TEM แสดงในรูปที่ 49



รูปที่ 49 (a) สเปกตรัม FTIR (b) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (c) สเปกตรัม Raman และ (d) ภาพ TEM ของอนุภาคนาโน Co_3O_4

รูปที่ 49 (a) พบแถบการดูดกลืนหลักเกิดขึ้นที่เลขคลื่น 651 และ 565 cm^{-1} ซึ่งเป็นช่วงของการสั่นแบบยืดของพันธะ Co-O โดยที่ตำแหน่งเลขคลื่น 565 cm^{-1} แสดงให้เห็นถึงการสั่นของพันธะ Co-O ภายในโครงสร้างที่ว่างแบบออกทระฮีดรัล (octahedral) ในขณะที่ตำแหน่งเลขคลื่น 651 cm^{-1} มีความสัมพันธ์กับการสั่นของพันธะ Co-O ภายในโครงสร้างที่ว่างแบบเตตระฮีดรัล

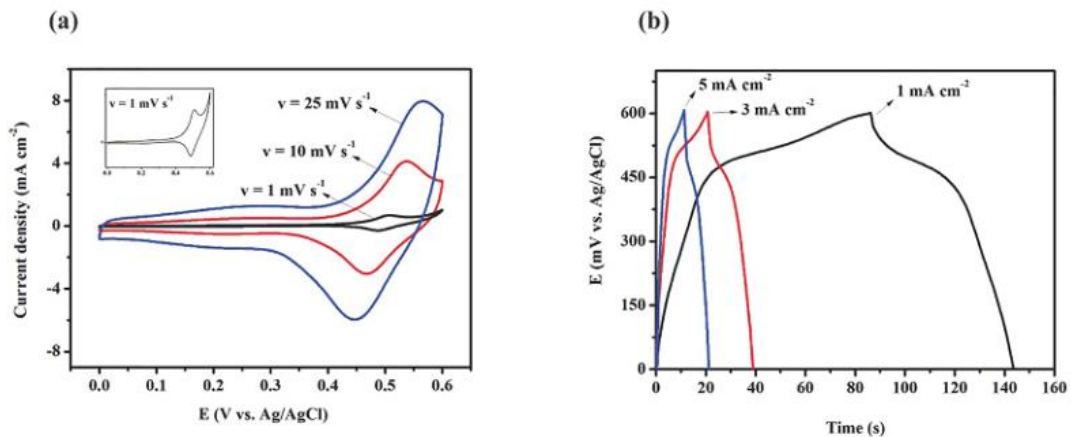
(tetrahedral) ซึ่งพลังงานของการสั่นทั้งสองตำแหน่งสามารถยืนยันการก่อเกิดของเฟสบริสุทธิ์ของ Co_3O_4

รูปที่ 49 (b) พบว่า เมื่อเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 กับอ้างอิงไฟล์มาตรฐานหมายเลข 43-1003 (JCPDS No. 43-1003) พบว่า พีคการเลี้ยวเบน สอดคล้องกับระนาบการเลี้ยวเบนของผลึก (111) (220) (311) (222) (400) (422) (333) (440) (620) (533) และ (622) และมีค่าคงที่แลตทิซซึ่งคำนวณโดยใช้วิธีการของ Rietveld มีค่า $a=b=c=0.8091$ nm โดยค่าที่คำนวณได้มีความสอดคล้องกับชุดข้อมูลมาตรฐาน JCPDS ของ Co_3O_4 หมายเลข 9362 ($a=b=c=0.8065$ nm) ซึ่งใช้ยืนยันโครงสร้างลูกบาศก์สปินเนล Co_3O_4

รูปที่ 49 (c) แสดงให้เห็นพีคการกระเจิงรามานอย่างชัดเจนซึ่งเกิดขึ้นที่ตำแหน่งเลขคลื่น ประมาณ $194\ 478\ \text{cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นผลมาจากการรวมกันของโหมดโฟนอน (phonon mode) ที่เกิดขึ้นในโครงสร้างแบบออกตรงฮีตรอลของ A_{1g} และโหมดการสั่นสะเทือน (vibrational mode) ที่เกิดขึ้นในโครงสร้างแบบเตตระฮีตรอล E_g ของพันธะอะตอมคาร์บอน sp^2 นอกจากนี้ที่ตำแหน่งเลขคลื่น ประมาณ $518\ 616$ และ $686\ \text{cm}^{-1}$ แสดงให้เห็นถึง โหมดการยืดหด (stretching modes) ของ $F_{2g}^{(2)}$ $F_{1g}^{(2)}$ และ $F_{2g}^{(3)}$ ของผลึก Co_3O_4 ปรากฏการณ์นี้เป็นผลมาจากผลการกักขังแสงโฟตอน (optical phonon confinement effect) ซึ่งให้ผลการวิเคราะห์โครงสร้างที่สอดคล้องกับผลลัพท์ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

รูปที่ 49 (d) แสดงให้เห็นถึงภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่สังเคราะห์ได้โดยพบว่าการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคขนาดเล็ก ซึ่งให้เห็นว่าอนุภาคผลึกระดับนาโนเมตรที่เตรียมได้มีพลังงานพื้นผิวค่อนข้างสูงเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีโซลเจลแบบอื่นๆ จากภาพจะสังเกตเห็นได้ว่ารูปทรงของอนุภาคมีลักษณะสม่ำเสมอและมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง $10 - 20$ nm

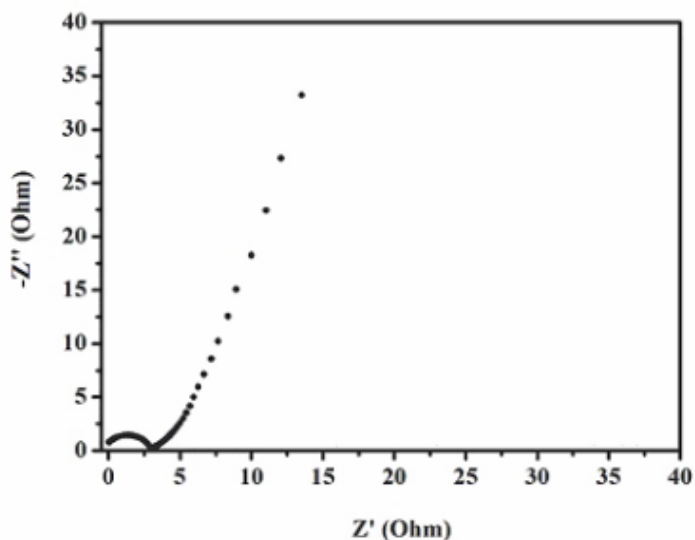




รูปที่ 50 (a) เส้นโค้ง CV ที่อัตราการสแกน 1 10 และ 25 mV/s และ (b) เส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแส 1 3 และ 5 mA/cm² โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 1 M ของชีวไฟฟ้าอนุภาคนาโน Co₃O₄

รูปที่ 50 (a) พบว่า รูปร่างของเส้นโค้ง CV มีความแตกต่างไปจากเส้นโค้งของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLCs ซึ่งมีเส้นกราฟรูปร่างปิดเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าและกระบวนการเก็บพลังงานที่ไม่อาศัยปฏิกิริยาฟาราไดคิก และจากรูปที่ 50 (a) ยังคงแสดงให้เห็นถึงรูปแบบที่เป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุที่เกิดจากปฏิกิริยาฟาราไดคิกโดยมียอดพีค anodic และพีค cathodic อย่างชัดเจน ซึ่งแสดงให้เห็นถึงปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของชีวไฟฟ้า Co₃O₄ ยอดพีคแอโนดที่ปรากฏในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.4-0.6 V แสดงถึงปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Co₃O₄ ไปเป็น CoOOH และ CoOOH ไปเป็น CoO₂ ส่วนยอดพีค แคโทดปรากฏในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.3-0.5 V แสดงถึงปฏิกิริยารีดอกซ์ของ CoO₂ ไปเป็น CoOOH และ CoOOH ไปเป็น Co₃O₄ ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของชีวไฟฟ้า

รูปที่ 50 (b) แสดงเส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแส 1 3 และ 5 mA/cm² ที่ช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ 0-0.6 V จากรูปที่ 46 (b) พบว่า เส้นโค้ง GCD มีลักษณะไม่เป็นเชิงเส้นสมมาตรเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาฟาราไดคิกในพื้นผิววัสดุที่ใช้เป็นชีวไฟฟ้า ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด



รูปที่ 51 เส้นโค้ง Nyquist ของขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโน Co_3O_4

รูปที่ 51 แสดงกราฟ Nyquist ของขั้วไฟฟ้า Co_3O_4 พบว่า เส้นโค้ง Nyquist ประกอบไปด้วยเส้นโค้งมีลักษณะครึ่งวงกลมที่ย่านความถี่สูง ซึ่งเกี่ยวข้องกับค่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุ และเส้นตรงในบริเวณย่านความถี่ต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับค่าความต้านทานการแพร่ของไอออนอิเล็กโทรไลต์ โดยขั้วไฟฟ้า Co_3O_4 มีค่าความต้านทานภายในการถ่ายโอนประจุและค่าความต้านทานการแพร่ไอออนที่ต่ำ เท่ากับ 3.6 และ 0.4 Ω ตามลำดับ เนื่องจากการกระจายตัวขนาดรูพรุนที่เหมาะสมภายในโครงสร้างวัสดุ จะช่วยให้การถ่ายโอนไอออนเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว อีกทั้งยังช่วยลดระยะเวลาการถ่ายโอนไอออนในระหว่างกระบวนการเคมีไฟฟ้า จากผลการทดสอบทางเคมีไฟฟ้าที่ได้แสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมต้านทานและการสะสมประจุแบบซูโด (pseudo capacitance) ที่แท้จริง โดยในงานวิจัยนี้ ค่าความจุจำเพาะของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีขั้วไฟฟ้าเตรียมจาก Co_3O_4 สูงสุดเท่ากับ 120 F/g

พหุ ประถมศึกษา

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโน Co_3O_4 ถ่านกัมมันต์ และวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 กับถ่านกัมมันต์ เทคนิคที่ใช้ในการศึกษาสมบัติเฉพาะของวัสดุ และการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ทำมาจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ถ่านกัมมันต์ และวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 กับถ่านกัมมันต์ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ชื่อสารเคมี	สูตรทางเคมี	สถานะ	ความบริสุทธิ์	บริษัท
cobalt (II) acetate tetrahydrate	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	solid	98%	Sigma-Aldrich
sodium hydroxide	NaOH	solid	99%	Analar-Normapur
ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	liquid	99.9%	RCI LABSCAN LIMITED
activated carbon (commercial)	C	solid	-	Sigma-Aldrich
carbon black	C	solid	-	Sigma-Aldrich
polyvinylidene difluoride (LBG)	$(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n$	solid	-	Analar-Normapur
n-methyl-2-pyrrolidone	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	liquid	-	Analar-Normapur
potassium hydroxide	KOH	solid	98%	Analar-Normapur

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

ชื่อ	รุ่น/บริษัท
บีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร	-
แท่งแม่เหล็กสำหรับคนสาร	-
หลอดหยดสาร	-
อะลูมิเนียมฟอยล์	-
กระบอกน้ำปราศจากไอออน	-
กระบอกน้ำเอทานอล	-
microcentrifuge tubes ขนาด 15 มิลลิลิตร	-
เครื่องชั่งดิจิตอลสี่ตำแหน่ง	HANGPING รุ่น FA2004
เครื่อง hot plate stirrer	C-MAG HS7
เครื่อง centrifuge	-
เครื่องเตอบสูญญากาศ	MMM VACUCELL ประเทศเยอรมัน
เครื่องเตาเผาไฟฟ้า	-
เครื่อง X-ray diffraction	Bruker รุ่น D8 Advance ประเทศเยอรมัน
เครื่อง Raman spectrometer	Thermo Fischer DXR ประเทศอเมริกา
เครื่อง Fourier-transform infrared spectroscopy	Bruker ประเทศเยอรมัน
เครื่อง Field-emission scanning electron microscope	FEI, Model: Helios NanoLab G3 CX
เครื่อง Transmission electron microscope	JEOL JEM 2010 ประเทศญี่ปุ่น
เครื่อง X-ray photoelectron spectrometer	XPS-AES: Kratos AXIS Ultra DLD ประเทศอังกฤษ
เครื่อง Brunauer-Emmett-Teller	Quanta chrome รุ่น Quadra orb-EVO

3.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโน Co_3O_4 ถ่านกัมมันต์ และวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 กับถ่านกัมมันต์

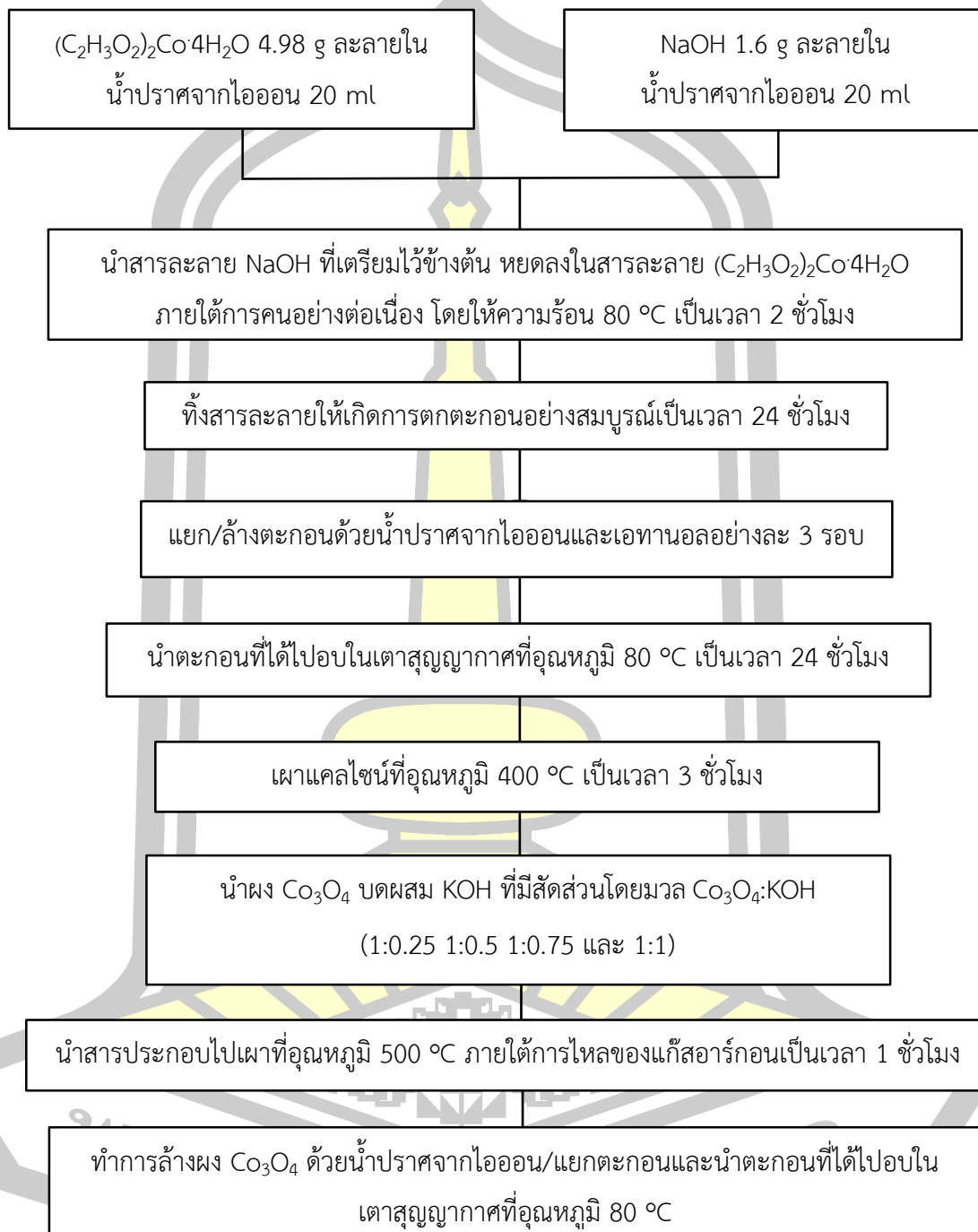
3.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโน Co_3O_4

รายละเอียดเกี่ยวกับขั้นตอนการสังเคราะห์ มีดังต่อไปนี้

1. เตรียมสาร $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 4.98 g ละลายในน้ำปราศจากไอออน 20 ml แล้วคนบน hot plate magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 80 °C อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 10 นาที
2. เตรียมสาร NaOH ปริมาณ 1.6 g ละลายในน้ำปราศจากไอออน 20 ml
3. นำสารละลาย NaOH ที่เตรียมไว้ข้างต้น หยดลงในสารละลาย $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ภายใต้การคนบน hot plate magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 80 °C อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. ทิ้งสารละลายให้เกิดการตกตะกอนอย่างสมบูรณ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
5. แยกตะกอนด้วยเครื่อง centrifuge (5000 rpm เป็นเวลา 20 นาที) และทำการล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน และเอทานอลอย่างละ 3 รอบ
6. ทำการแยกตะกอนกับสารละลายโดยชุดกรองแก้วสุญญากาศ จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปอบในเตาสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
7. นำผงสารที่ได้ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
8. นำผง Co_3O_4 บดผสม KOH ที่มีสัดส่วนโดยมวลของ Co_3O_4 :KOH (1:0.25 1:0.5 1:0.75 และ 1:1)
9. นำสารประกอบที่เตรียมไว้ข้างต้น ไปเผาในเตาเผาทรงกระบอกแนวนอนที่อุณหภูมิ 500 °C ที่อัตราการให้ความร้อน 5 °C/นาที ภายใต้การไหลของแก๊สอาร์กอนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
10. ทำการล้างผง Co_3O_4 ด้วยน้ำปราศจากไอออนจำนวน 5 รอบ (ค่า pH = 7)
11. ทำการแยกตะกอนผง Co_3O_4 กับสารละลายโดยชุดกรองแก้วสุญญากาศ จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปอบในเตาสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

พหุ ประถมศึกษา

ขั้นตอนการการสังเคราะห์อนุภาคนาโน Co_3O_4 สรุปลงได้ดังแผนภาพในรูปที่ 52

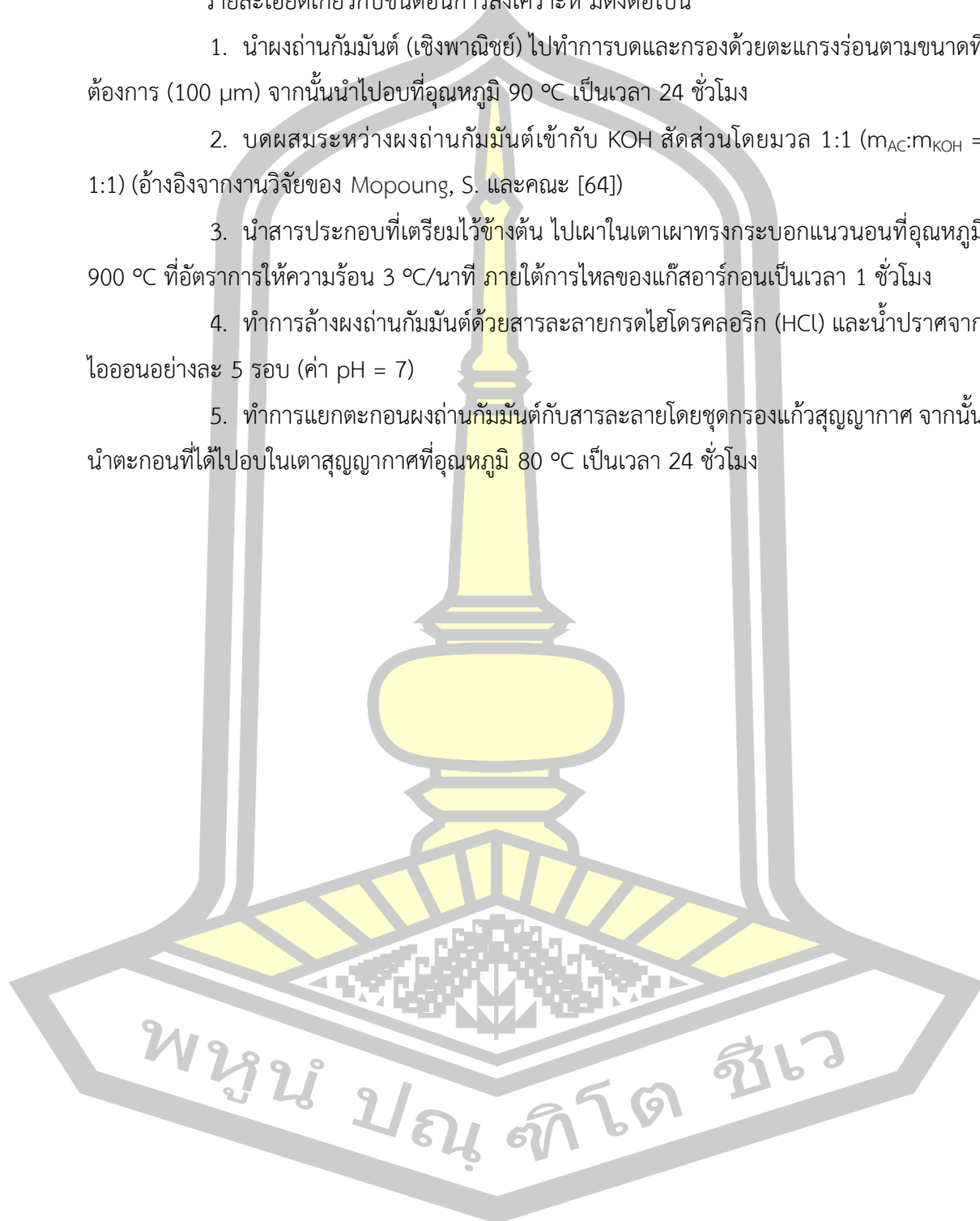


รูปที่ 52 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยวิธีการตกตะกอนทางเคมีและกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)

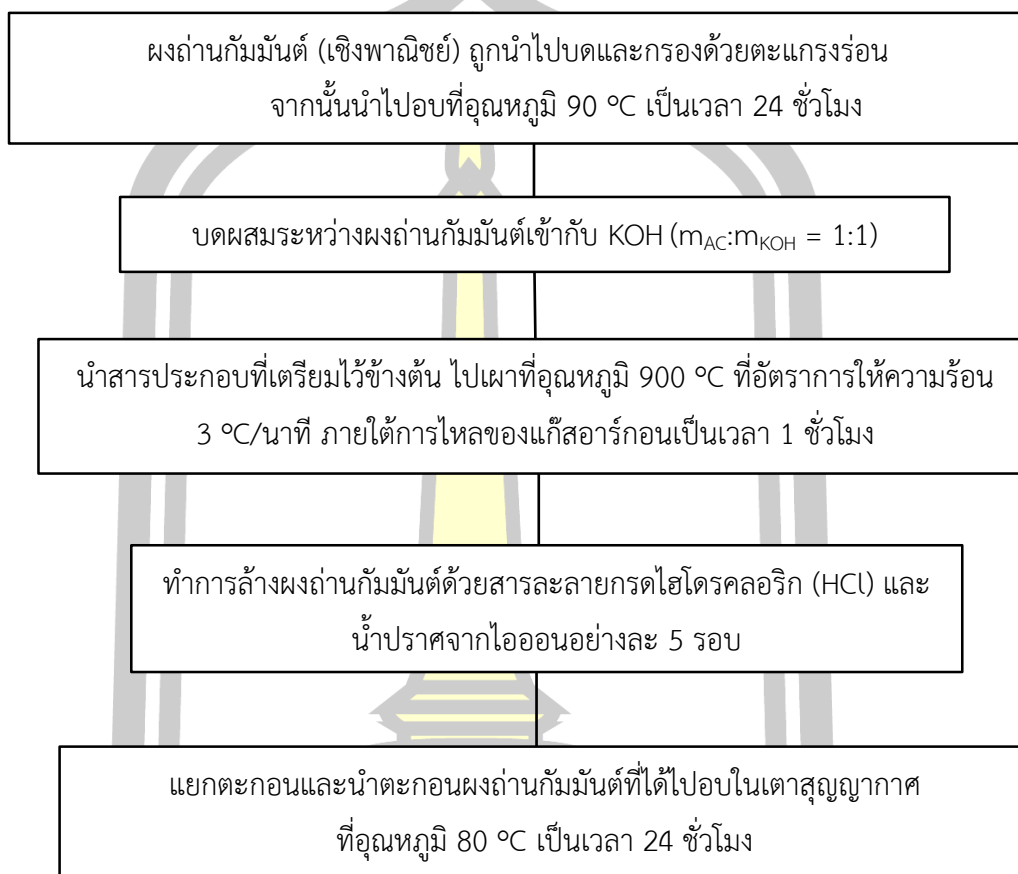
3.3.2 การสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ด้วยกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมี

รายละเอียดเกี่ยวกับขั้นตอนการสังเคราะห์ มีดังต่อไปนี้

1. นำผงถ่านกัมมันต์ (เชิงพาณิชย์) ไปทำการบดและกรองด้วยตะแกรงร้อนตามขนาดที่ต้องการ ($100\ \mu\text{m}$) จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ $90\ ^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
2. บดผสมระหว่างผงถ่านกัมมันต์เข้ากับ KOH สัดส่วนโดยมวล 1:1 ($m_{\text{AC}}:m_{\text{KOH}} = 1:1$) (อ้างอิงจากงานวิจัยของ Mopoung, S. และคณะ [64])
3. นำสารประกอบที่เตรียมไว้ข้างต้น ไปเผาในเตาเผาทรงกระบอกแนวนอนที่อุณหภูมิ $900\ ^\circ\text{C}$ ที่อัตราการให้ความร้อน $3\ ^\circ\text{C}/\text{นาที}$ ภายใต้การไหลของแก๊สอาร์กอนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. ทำการล้างผงถ่านกัมมันต์ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) และน้ำปราศจากไอออนอย่างละ 5 รอบ (ค่า $\text{pH} = 7$)
5. ทำการแยกตะกอนผงถ่านกัมมันต์กับสารละลายโดยชุดกรองแก้วสุญญากาศ จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปอบในเตาสุญญากาศที่อุณหภูมิ $80\ ^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



ขั้นตอนการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ด้วยกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมี สรุปได้ดังแผนภาพ
ในรูปที่ 53



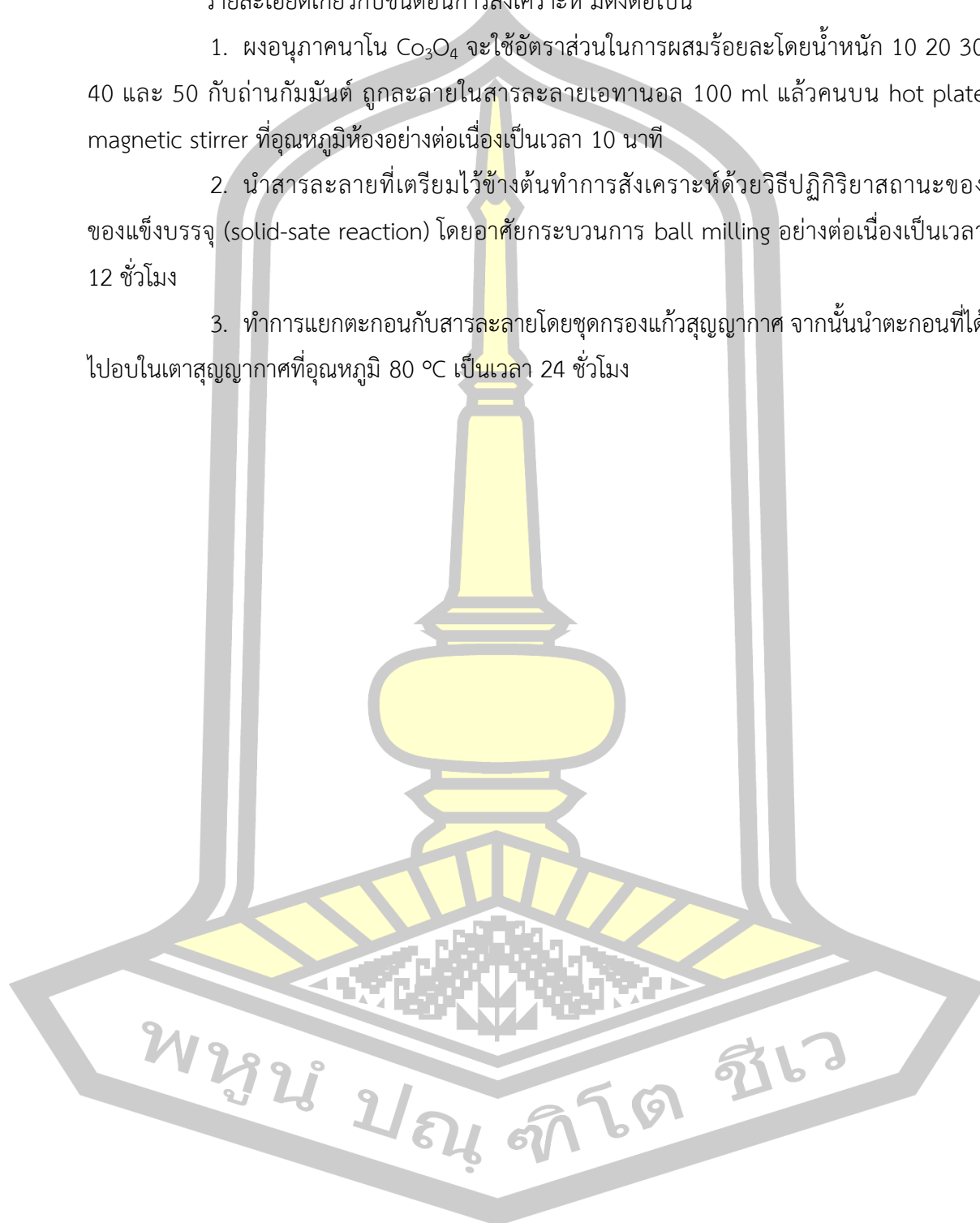
รูปที่ 53 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ด้วยกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมี



3.3.3 การสังเคราะห์วัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 กับถ่านกัมมันต์

รายละเอียดเกี่ยวกับขั้นตอนการสังเคราะห์ มีดังต่อไปนี้

1. ผงอนุภาคนาโน Co_3O_4 จะใช้อัตราส่วนในการผสมร้อยละโดยน้ำหนัก 10 20 30 40 และ 50 กับถ่านกัมมันต์ ถูกละลายในสารละลายเอทานอล 100 ml แล้วคนบน hot plate magnetic stirrer ที่อุณหภูมิห้องอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 10 นาที
2. นำสารละลายที่เตรียมไว้ข้างต้นทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งบรรจุ (solid-state reaction) โดยอาศัยกระบวนการ ball milling อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง
3. ทำการแยกตะกอนกับสารละลายโดยชุดกรองแก้วสุญญากาศ จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปอบในเตาสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 กับถ่านกัมมันต์ สรุปลงได้ดังแผนภาพ
ในรูปที่ 54

ผงอนุภาคนาโน Co_3O_4 จะใช้อัตราส่วนในการผสมร้อยละโดยน้ำหนัก 10 20 30 40 และ 50 กับ
ถ่านกัมมันต์ ถูกละลายในสารละลายเอทานอล 100 ml แล้วคนบน hot plate magnetic stirrer
ที่อุณหภูมิห้องอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 10 นาที

นำสารละลายที่เตรียมไว้ข้างต้นทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งของแข็ง
(solid-state reaction) โดยอาศัยกระบวนการ ball milling อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

ทำการแยกตะกอนกับสารละลายโดยชุดกรองแก้วสุญญากาศ จากนั้นนำตะกอนที่ได้
ไปอบในเตาสุญญากาศที่อุณหภูมิ $80\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

รูปที่ 54 แสดงขั้นตอนสังเคราะห์วัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 กับถ่านกัมมันต์โดยวิธีปฏิกิริยา
สถานะของแข็ง

3.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง

1. ศึกษาโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD
2. ศึกษาโครงสร้างทางเคมีและหาค่าประกอบของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค Raman spectroscopy
3. ศึกษาวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบอินทรีย์ด้วยเทคนิค FTIR
4. ศึกษาลักษณะสัณฐานของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค FESEM
5. ศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค TEM
6. ศึกษาเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพระดับพื้นผิวของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค XPS
7. ศึกษาพื้นที่ผิวสัมผัสและขนาดของรูพรุนของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค BET-BJH

3.5 การประดิษฐ์และการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ถ่านกัมมันต์ และวัสดุคานาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์

3.5.1 การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4

การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 จะใช้อัตราส่วนในการผสม 80 wt% (ผงอนุภาคนาโน Co_3O_4) : 10 wt% (ผงคาร์บอนแบล็ค) : 10 wt% (PVDF) ซึ่งมีรายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

1. ชั่งผงอนุภาคนาโน Co_3O_4 0.1 g และผงคาร์บอนแบล็ค 0.01 g บดผสมเข้ากันด้วยครกบด
2. ทำการละลาย Polyvinylidene fluoride (PVDF) 0.01 g ในสารละลาย N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) 0.01 ml ภายใต้การคนอย่างต่อเนื่องบน hot plate magnetic stirrer จนเป็นเนื้อเดียวกัน
3. เมื่อ PVDF ละลายหมด เทลงในผงคาร์บอนแบล็คและผงอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่บดเข้ากัน แล้วทำการคนบน hot plate magnetic stirrer อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. เตรียมแผ่นนิกเกิลโพลที่มีขนาดสำหรับเคลือบอนุภาคนาโน Co_3O_4 ขนาด $1 \times 2 \text{ cm}^2$ แล้วนำไปอบในเตาศูนย์อากาศที่อุณหภูมิ $80 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
5. นำแผ่นนิกเกิลโพลที่อบแล้วเคลือบด้วยอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่เตรียมไว้ แล้วนำไปอบในเตาศูนย์อากาศที่อุณหภูมิ $80 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.5.2 การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์

การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์จะใช้อัตราส่วนในการผสม 80 wt% (ผงถ่านกัมมันต์) : 10 wt% (ผงคาร์บอนแบล็ค) : 10 wt% (PVDF) ซึ่งมีรายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

1. ชั่งผงถ่านกัมมันต์ 0.1 g และผงคาร์บอนแบล็ค 0.01 g บดผสมเข้ากันด้วยครกบด
2. ทำการละลาย Polyvinylidene fluoride (PVDF) 0.01 g ในสารละลาย N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) 0.01 ml ภายใต้การคนอย่างต่อเนื่องบน hot plate magnetic stirrer จนเป็นเนื้อเดียวกัน
3. เมื่อ PVDF ละลายหมด เทลงในผงคาร์บอนแบล็คและผงถ่านกัมมันต์ที่บดเข้ากัน แล้วทำการคนบน hot plate magnetic stirrer อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
4. เตรียมแผ่นนิกเกิลโพลที่มีขนาดสำหรับเคลือบถ่านกัมมันต์ขนาด $1 \times 2 \text{ cm}^2$ แล้วนำไปอบในเตาศูนย์อากาศที่อุณหภูมิ $80 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

5. นำแผ่นนิกเกิลโพลีที่อบแล้วเคลือบด้วยถ่านกัมมันต์ที่เตรียมไว้ แล้วนำไปอบในเตาสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.5.3 การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์

การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ จะใช้อัตราส่วนในการผสม 80 wt% (วัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 กับถ่านกัมมันต์) : 10 wt% (ผงคาร์บอนแบล็ค) : 10 wt% (PVDF) ซึ่งมีรายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

1. ชั่งผงวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 กับถ่านกัมมันต์ 0.1 g และผงคาร์บอนแบล็ค 0.01 g บดผสมเข้ากันด้วยครกบด

2. ทำการละลาย Polyvinylidene fluoride (PVDF) 0.01 g ในสารละลาย N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) 0.01 ml ภายใต้การคนอย่างต่อเนื่องบน hot plate magnetic stirrer จนเป็นเนื้อเดียวกัน

3. เมื่อ PVDF ละลายหมด เทลงในผงคาร์บอนแบล็คและวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 กับถ่านกัมมันต์ที่บดเข้ากัน แล้วทำการคนบน hot plate magnetic stirrer อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4. เตรียมแผ่นนิกเกิลโพลีที่มีขนาดสำหรับเคลือบวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ขนาด $1 \times 2 \text{ cm}^2$ แล้วนำไปอบในเตาสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

5. นำแผ่นนิกเกิลโพลีที่อบแล้วเคลือบด้วยวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่เตรียมไว้ แล้วนำไปอบในเตาสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.5.4 การเตรียมสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH สำหรับใช้ในการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

รายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการเตรียม มีดังต่อไปนี้

1. ชั่ง potassium hydroxide (KOH) ความเข้มข้น 6 M ประมาณ 50.4 g ละลายในน้ำปราศจากไอออน 150 ml

2. นำสารละลาย KOH ที่เตรียมข้างต้น ไปคนบน hot plate magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 70 °C อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที

3.5.5 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ถ่านกัมมันต์ และวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M โดยทำการต่อวงจรทดสอบแบบระบบ 3 ขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน วัสดุที่ใช้ คือ

ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ถ่านกัมมันต์ และวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และ ถ่านกัมมันต์ (สัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 คือ 10 20 30 40 และ 50) ขั้วไฟฟ้าแคโทดอร์ วัสดุที่ใช้ คือ ขั้วไฟฟ้าแพลตทินัม และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง วัสดุที่ใช้ คือ ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl จากนั้นทำการทดสอบด้วยเทคนิค CV เพื่อใช้ในการศึกษาพฤติกรรมและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวขั้วไฟฟ้า เทคนิค GCD เพื่อใช้ในการทดสอบความสามารถในการอัด-คายประจุของขั้วไฟฟ้า และเทคนิค EIS เพื่อใช้ในการศึกษาพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีสำหรับความต้านทานในการถ่ายโอนประจุที่เกิดขึ้นบริเวณ ระบายของแข็งและของเหลวที่รอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์

3.5.6 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตร

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตร ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M โดยทำการต่อวงจรทดสอบแบบระบบ 2 ขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าใช้งาน และขั้วไฟฟ้าแคโทดอร์ วัสดุที่ใช้ คือ ขั้วไฟฟ้านาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 กับถ่านกัมมันต์ (สัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 คือ 10 30 และ 50) โดยค่าความจุจำเพาะ (specific capacitance) ค่าความหนาแน่นพลังงาน (energy density) และความหนาแน่นกำลัง (power density) ถูกคำนวณจากสมการที่ (3.1) สมการที่ (3.2) และสมการที่ (3.3) ตามลำดับ

$$C_s = \frac{I\Delta t}{M\Delta V} \quad (3.1)$$

$$E = \frac{C_s\Delta V^2}{2} \quad (3.2)$$

และ

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (3.3)$$

โดยที่ C_s คือ ค่าความจุจำเพาะระบบขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว (F/g)

M คือ มวลรวมของวัสดุขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 ขั้ว (g)

ΔV คือ ช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า (V)

E คือ ความหนาแน่นพลังงาน (Wh/kg)

P คือ ความหนาแน่นกำลัง (W/kg)

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปราย

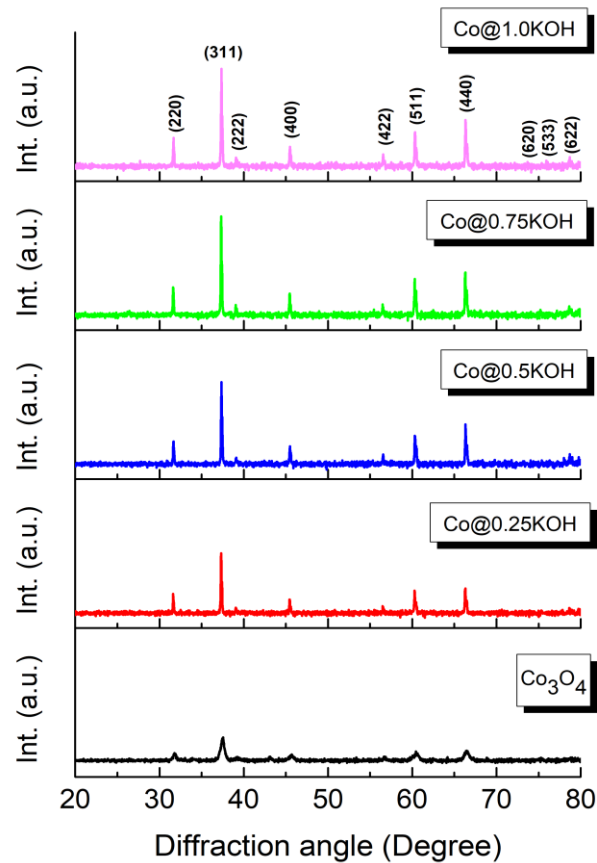
ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการวิจัยและอภิปรายลักษณะเฉพาะเชิงโครงสร้างผลึก โครงสร้างทางเคมีและทางอ้อมประกอบทางเคมี ลักษณะทางสัณฐานและโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติเชิงพื้นผิวสัมผัสและขนาดของรูพรุน และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ถ่านกัมมันต์ และวัสดุเชิงประกอบอนุภาคนาโน Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ เทคนิค XRD Raman FTIR FESEM TEM XPS BET-BJH CV GCD และ EIS ตามลำดับ โดยรายละเอียดของผลการวิจัยและอภิปรายมีดังต่อไปนี้

4.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน Co_3O_4

4.1.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะโครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยเทคนิค XRD

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่มีสัดส่วนโดยมวลเป็น 1:0 1:0.25 1:0.5 1:0.75 และ 1:1 แสดงดังรูปที่ 55 จากการสังเกตพบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 31.27° 36.85° 38.55° 44.81° 55.66° 59.35° 65.23° 74.12° 77.34° และ 78.41° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบแลตทิซ (220) (311) (222) (400) (422) (511) (440) (620) (533) และ (622) ตามลำดับ ตำแหน่งของพีคเหล่านี้แสดงให้เห็นถึงลวดลายการเลี้ยวเบนที่เกิดจากโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์สปินเนลของวัสดุ Co_3O_4 อ้างอิงตามข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 43-1003 [13, 65] และไม่มีการพบเฟสปลอมปนของสารประกอบ K_2CO_3 หรือโพแทสเซียม-โคบอลต์ผสมออกไซด์ชนิดอื่นๆ จากผลการทดสอบที่ได้แสดงให้เห็นว่า ตัวอย่างมีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง เมื่อพิจารณาผลของกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่มีต่อโครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโน Co_3O_4 พบว่า เมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยมวลของ Co_3O_4 :KOH จาก 1:0.25 ไปเป็น 1:1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างมีความคมชัดขึ้น ซึ่งสามารถสังเกตได้จากความเข้มของพีคสูงขึ้นและมีพีคการเลี้ยวเบนที่แคบลง ซึ่งอธิบายได้ว่าอาจเป็นผลเนื่องมาจากการกระตุ้นด้วยสารเคมีที่มีฤทธิ์เป็นเบสแก่ (strong alkali) ส่งผลให้เกิดการแพร่ของอะตอมเกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสของสารตัวอย่าง รวมทั้งส่งผลให้อะตอมของ Co และ O อยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสมในแลตทิซผลึกของ Co_3O_4 นอกจากนี้หลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ยังไม่ส่งผลต่อการทำลายโครงสร้างผลึกของ Co_3O_4 [66, 67] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ K. F. Wadekar และคณะ [12] ที่ได้ทำการสังเคราะห์ทางเคมีของอนุภาคนาโน Co_3O_4

โดยวิธีการตกตะกอน ผลจากงานวิจัยพบว่าฟิสิกการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีความสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์เพียงโครงสร้างเดียว



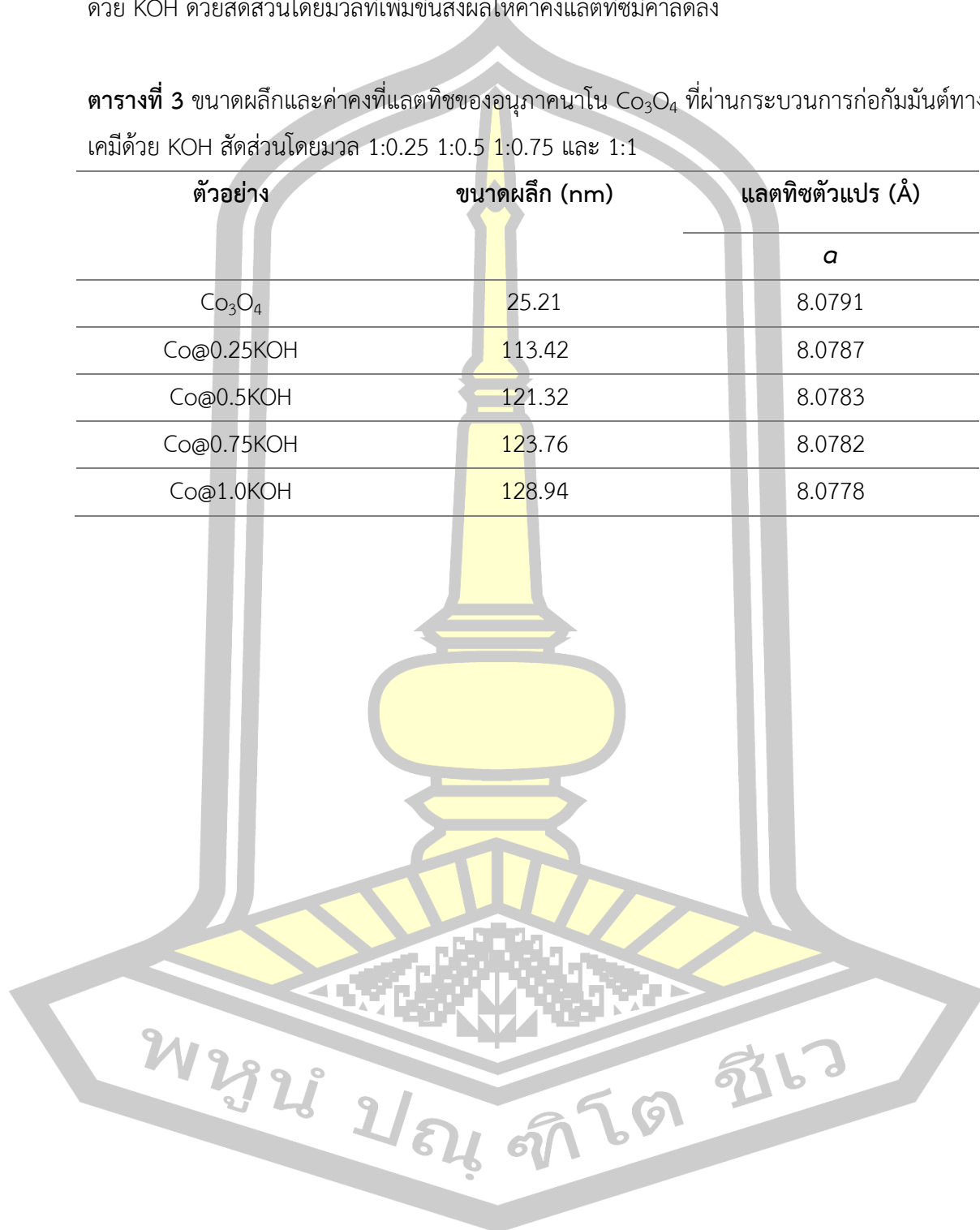
รูปที่ 55 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1

สำหรับผลการวิเคราะห์หาขนาดผลึกของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ด้วยสัดส่วนโดยมวลแตกต่างกัน จากสมการของเดอบายเชเรอร์โดยพิจารณาความกว้างของฟิสิกการเลี้ยวเบน (FWHM) ของระนาบ (311) สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 3 เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของ KOH กับการเปลี่ยนแปลงขนาดของผลึก พบว่า เมื่อสัดส่วน KOH ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดของผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากสัดส่วนความเข้มข้นของ KOH ที่สูง ส่งผลให้โอกาสเกิดการแพร่ของอะตอมในบริเวณขอบเกรนระหว่างอนุภาคเดี่ยวขนาดเล็ก เกิดการขยายของขอบเกรนกลายเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ที่มีความสมบูรณ์ของผลึกสูง ดังนั้น จึงตีความได้ว่า KOH จึงมีบทบาทสำคัญในการช่วยส่งเสริมการเจริญเติบโตของผลึกทำให้ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น [68] นอกจากนี้ผลการคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ (a) ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3

จากตารางจะเห็นว่า ค่าคงที่แลตทิซของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ด้วยสัดส่วนโดยมวลที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าคงแลตทิซมีค่าลดลง

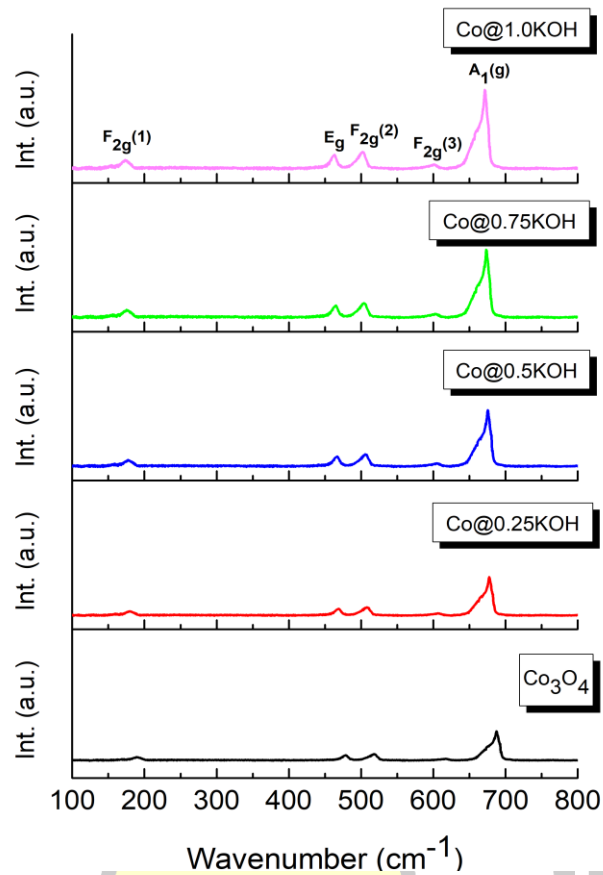
ตารางที่ 3 ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล 1:0.25 1:0.5 1:0.75 และ 1:1

ตัวอย่าง	ขนาดผลึก (nm)	แลตทิซตัวแปร (Å)
		a
Co_3O_4	25.21	8.0791
Co@0.25KOH	113.42	8.0787
Co@0.5KOH	121.32	8.0783
Co@0.75KOH	123.76	8.0782
Co@1.0KOH	128.94	8.0778



4.1.2 การศึกษาโครงสร้างทางเคมีและห้วงค์ประกอบทางเคมีของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยเทคนิค Raman และ FTIR

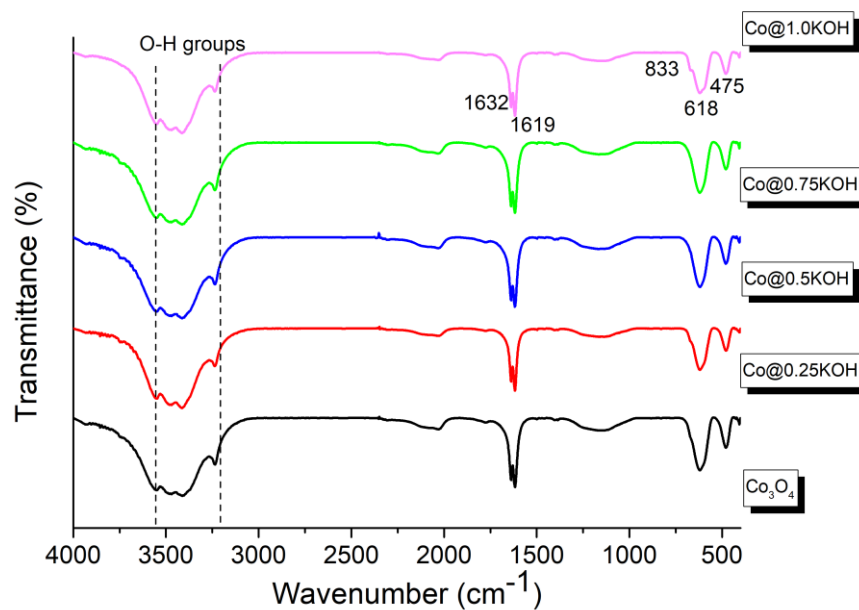
ผลการตรวจสอบสเปกตรัมด้วยเทคนิค Raman ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่มีสัดส่วนโดยมวล 1:0 1:0.25 1:0.5 1:0.75 และ 1:1 แสดงดังรูปที่ 56 จากการวิเคราะห์พบว่า ตัวอย่างทั้งหมดมีลักษณะของสเปกตรัม Raman ที่เหมือนกัน โดยพบแถบสเปกตรัมหลัก 5 แถบที่ตำแหน่งเลขคลื่น 190.3 478.8 518.3 617.4 และ 687.4 cm^{-1} ซึ่งความถี่ในย่านดังกล่าวสอดคล้องกับโหมดการสั่นคู่พันธะแบบแอกทิฟ Raman ที่มีลักษณะเฉพาะแบบ $F_{2g}^{(1)}$ E_g $F_{2g}^{(2)}$ $F_{2g}^{(3)}$ และ A_{1g} ของโคบอลต์ออกไซด์ ตามลำดับ [69, 70] โดยไม่พบคู่พันธะอื่นๆ หลังกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH (พันธะ K-O) ในสเปกตรัม Raman ทั้งนี้ แต่ละโหมดการสั่นสามารถอธิบายรายละเอียดได้ดังนี้ คือ โหมดการสั่นคู่พันธะแบบ F_{2g} และ E_g สัมพันธ์กับการสั่นของการเคลื่อนตำแหน่งออกซิเจนระหว่างตำแหน่งเตตระฮีดรอล (tetrahedral site) และตำแหน่งออกตะฮีดรอล (octahedral site) สำหรับโหมดการสั่นคู่พันธะแบบ A_{1g} นั้นเป็นลักษณะเฉพาะของพันธะที่ช่องว่างแบบออกตะฮีดรอลของ CoO_6 ภายในโครงสร้างผลึก Co_3O_4 [66, 70] เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของ KOH กับการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งพีด โดยพบว่าเมื่อสัดส่วนความเข้มข้นของ KOH เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์การเลื่อนแบบ Raman (Raman shift) ไปยังสเปกตรัมที่มีความยาวคลื่นลดลง (blue shift) [71] ซึ่งสามารถสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนในตำแหน่งพีดของ A_{1g} ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าเนื่องจากปรากฏการณ์การกักขังโฟตอนในโครงสร้างระดับนาโน ทำให้เกิดพันธะเคมีอิ่มตัว (saturated bond) จำนวนมากขึ้นบนตำแหน่งออกตะฮีดรอลของ CoO_6 นอกจากนี้การมีอยู่ของไอออน K^+/OH^- ภายหลังจากกระบวนการก่อกัมมันต์ยังสามารถส่งผลให้เกิดการก่อตัวของช่องว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวอนุภาคนาโน Co_3O_4 [71, 72] ผลการทดลองที่ได้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ I. Lorite และคณะ [73] ที่ได้ทำการศึกษาและรายงานสมบัติเฉพาะของสเปกตรัม Raman ของอนุภาคนาโนเดี่ยว Co_3O_4 จากผลการวิจัยพบว่า สเปกตรัม Raman หลักของอนุภาคนาโน Co_3O_4 แสดงโหมดการสั่นคู่พันธะแบบแอกทิฟ $F_{2g}^{(1)}$ E_g และ A_{1g} ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของออกซิเจนระหว่างตำแหน่งเตตระฮีดรอลและตำแหน่งออกตะฮีดรอลภายในโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ของ Co_3O_4



รูปที่ 56 สเปกตรัม Raman ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สกัดส่วนโดยมวล (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1

สเปกตรัม FTIR ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สกัดส่วนโดยมวล 1:0 1:0.25 1:0.5 1:0.75 และ 1:1 แสดงดังรูปที่ 57 จากการวิเคราะห์พบว่า สเปกตรัม FTIR แสดงแถบการสั่นของพันธะภายในโมเลกุลที่เหมือนกันในทุกตัวอย่าง โดยพบพีคการดูดกลืน ในช่วงแรกที่ตั้งตำแหน่งเลขคลื่น 475 และ 618 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับโหมดการสั่นแบบยืดของพันธะโคบอลต์-ออกซิเจนของกลุ่ม A-O (โดยที่ A คือ ไอออน Co^{2+} ที่อยู่ในตำแหน่งช่องว่างเตตระฮีดรอล) และกลุ่ม B-O (โดยที่ B คือ ไอออน Co^{3+} ที่อยู่ในตำแหน่งช่องว่างออกตะรไฮดรอล) ในโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ Co_3O_4 ตามลำดับ [74, 75] สำหรับสเปกตรัมการดูดกลืนที่เลขคลื่นประมาณ 833 cm^{-1} แสดงถึงลักษณะพีคของ CO_3^{2-} และโหมดการสั่นแบบยืดของพันธะคาร์บอน-ออกซิเจน และสำหรับสเปกตรัมการดูดกลืนในช่วงเลขคลื่น 1619–1632 cm^{-1} และ 3242–3560 cm^{-1} พบว่า สอดคล้องกับการสั่นของโมเลกุลน้ำและโหมดการสั่นแบบยืดของพันธะออกซิเจน-ไฮโดรเจนของกลุ่มไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้น เนื่องจากการดูดซับน้ำบนพื้นผิวของอนุภาคนาโน Co_3O_4 [74,

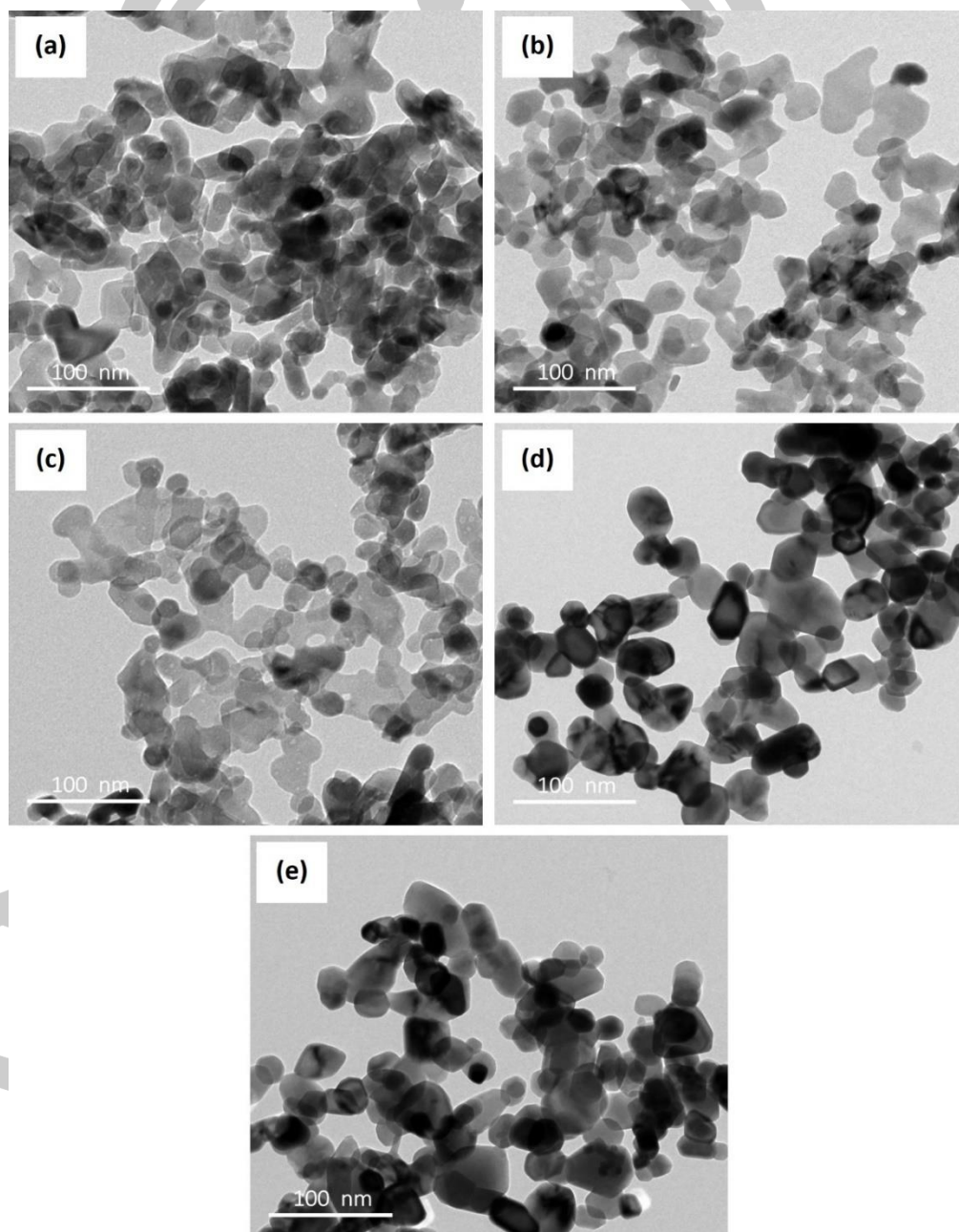
76] นอกจากนี้สเปกตรัม FTIR ไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนภายหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วย KOH จึงสามารถสันนิษฐานได้ว่า การกระตุ้นด้วย KOH มีการแทรกตัวของไอออน K^+ และ OH^- เข้าไปยังตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนของโครงสร้างผลึกโคบอลต์ออกไซด์อย่างสมบูรณ์ [67] ดังนั้นจึงไม่เกิดพีคที่แสดงถึงโหมดการสั่นแบบยืดของพันธะโพแทสเซียม-ออกซิเจนที่คงค้างในทุกตัวอย่าง ผลการวิเคราะห์ดังกล่าวจึงมีความสอดคล้องกับผลการศึกษาดูด้วยเทคนิค XRD และ Raman ที่แสดงให้เห็นถึงการก่อตัวของโครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์ Co_3O_4 บริสุทธิ์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Osama A. Fouad และคณะ [75] ที่ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุนาโนเชิงประกอบโคบอลต์และซิลิกาด้วยกระบวนการเผาไหม้ด้วยความร้อนของสารตั้งต้นชนิดที่เป็นเจล ผลจากงานวิจัยดังกล่าวพบว่าวัสดุนาโนเชิงประกอบโคบอลต์และซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ มีสเปกตรัมการดูดกลืนจากเทคนิค FTIR ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 อยู่ 3 บริเวณ ได้แก่ ตำแหน่งเลขคลื่น 585.14 และ 668.91 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับโหมดการสั่นของพันธะ $Co-O$ ซึ่งยืนยันการก่อตัวของผลึกอนุภาคนาโน Co_3O_4 ตำแหน่งเลขคลื่นที่ 1624.29 และ 3340.80 cm^{-1} สอดคล้องกับโหมดการสั่นแบบยืดของโมเลกุลน้ำ และโหมดการสั่นแบบยืดของพันธะ $O-H$ ตามลำดับ



รูปที่ 57 สเปกตรัม FTIR ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1

4.1.3 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานและโครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยเทคนิค TEM

ผลของการศึกษาลักษณะทางสัณฐานและโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล 1:0 1:0.25 1:0.5 1:0.75 และ 1:1 แสดงดังรูปที่ 58



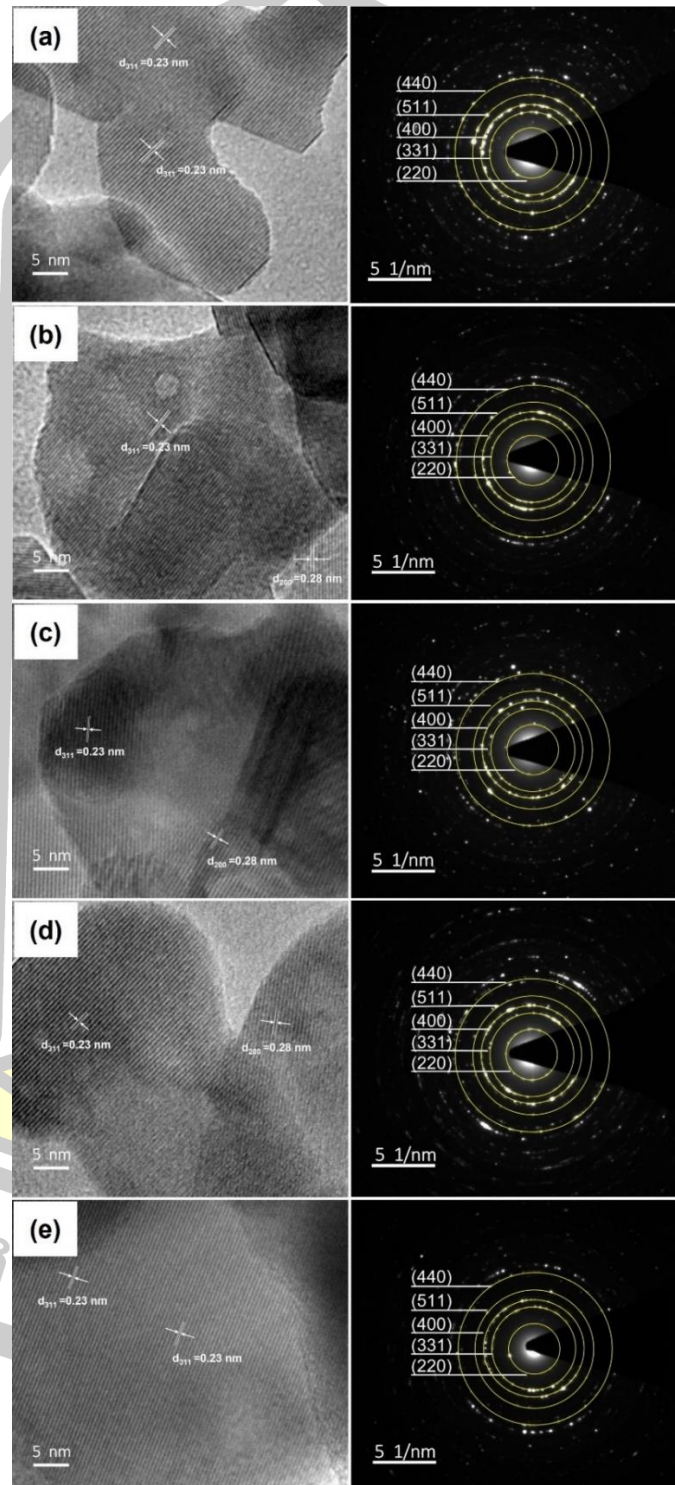
รูปที่ 58 ภาพ TEM ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1

จากรูปที่ 58 (a-e) ภาพถ่าย TEM แสดงให้เห็นว่า อนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่มีรูปร่างแบบหลายเหลี่ยมและเกาะกลุ่มกันอย่างหลวมๆ ก่อตัวขึ้นภายหลังจากกระบวนการเผาแคลไซน์ นอกจากนี้ยังสามารถสังเกตเห็นรูพรุนขนาดต่างๆ เกิดขึ้นในอนุภาคนาโน Co_3O_4 หลังที่กระตุ้นด้วย KOH เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของ KOH กับการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางสัณฐานและโครงสร้างทางจุลภาค พบว่า ตัวอย่างมีความพรุนตัวสูงขึ้นตามสัดส่วนของ KOH ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจากการกระตุ้นด้วย KOH ซึ่งเป็นสารที่กัดกร่อนสูงที่ทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโครงสร้างภายในของวัสดุ [68] ส่งผลให้เกิดรูพรุนทั้งภายในและภายนอกอนุภาค และมีการปลดปล่อยส่วนที่ระเหยกลายเป็นไอได้ออกจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ในระหว่างกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมี [68, 77, 78, 79] จากภาพ TEM สามารถหาค่าขนาดเฉลี่ยของอนุภาคด้วยโปรแกรม Image j โดยพบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวอย่างอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่เตรียมได้มีค่าอยู่ในช่วง 30–40 nm

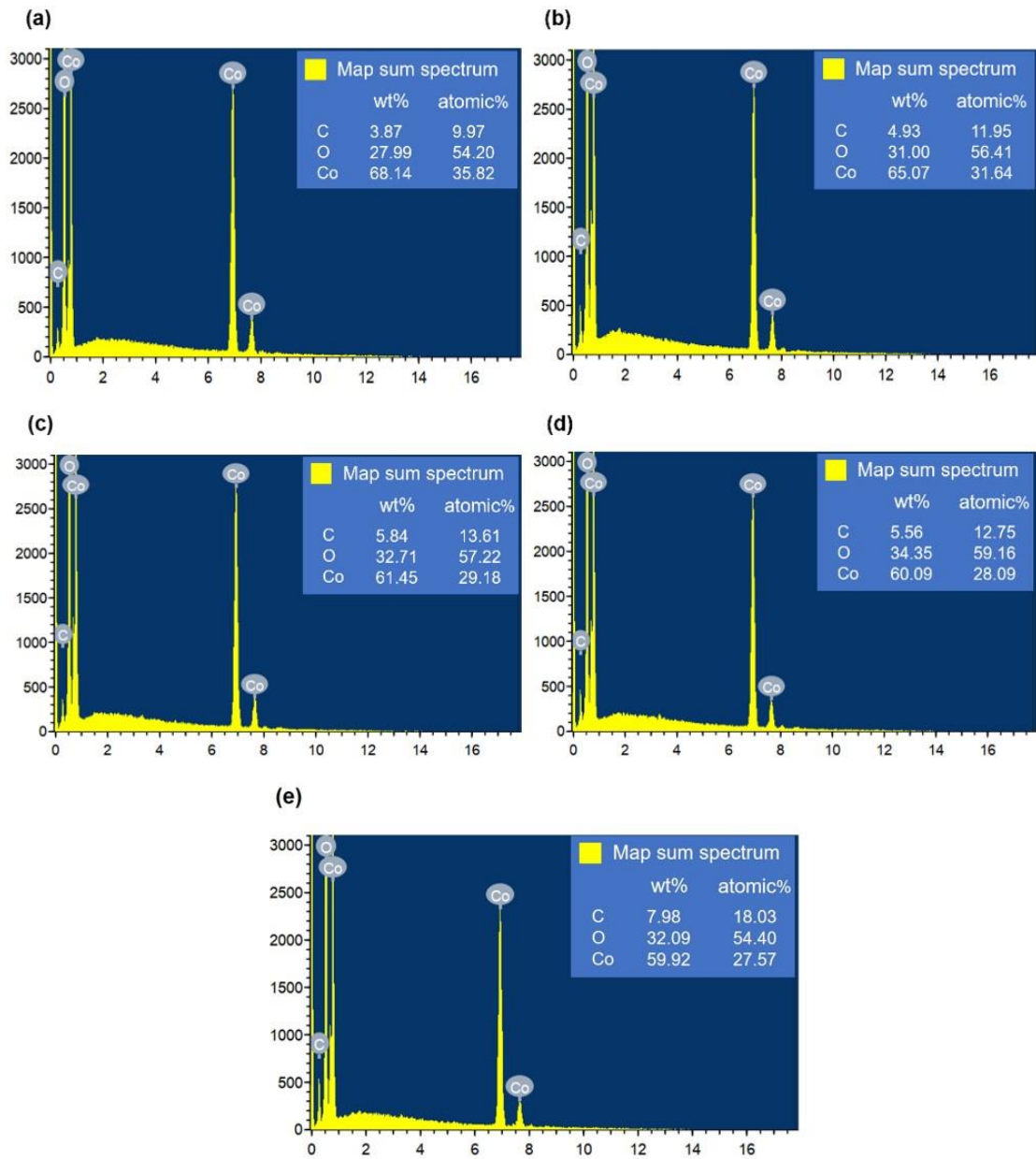
ภาพถ่ายจากเทคนิค HRTEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) ของสารตัวอย่าง Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วย KOH แสดงดังรูปที่ 59 จากรูปที่ 59 (a-e) ภาพ HRTEM แสดงให้เห็นชัดเจนว่า ระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซ (d-spacing) ของตัวอย่างอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วย KOH ในปริมาณที่แตกต่างกันมีค่าประมาณ 0.23 nm และ 0.28 nm ซึ่งสอดคล้องกับระนาบหลัก (331) และ (220) ของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ Co_3O_4 [80] นอกจากนี้ จากการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนที่ได้จากเทคนิค SAED พบว่า ลวดลายการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนมีลักษณะเป็นวงแหวนอย่างชัดเจน เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 43-1003 สามารถยืนยันการก่อเกิดโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ สปินเนลของอนุภาคนาโน Co_3O_4 [20, 21] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ L. Fangyan และคณะ [80] ที่ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโน Co_3O_4 ขนาดเล็กละเอียดอย่างง่ายสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดประสิทธิภาพสูง ผลจากงานวิจัยพบว่า อนุภาคนาโน Co_3O_4 มีการกระจายตัวของอนุภาคขนาดเล็กอย่างสม่ำเสมอและมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 5–10 nm นอกจากนี้ ระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซที่วัดได้มีค่าประมาณ 0.24 0.28 และ 0.46 nm ซึ่งมีความสอดคล้องกับระนาบแลตทิซ ได้แก่ (311) (220) และ (111) ของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ Co_3O_4 [13, 65]

ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล 1:0.25 1:0.5 1:0.75 และ 1:1 แสดงดังรูปที่ 60 จากรูปที่ 60 (a-e) สเปกตรัม EDS ของตัวอย่างทั้งหมดสามารถยืนยันการมีอยู่ขององค์ประกอบของธาตุ C Co และ O นอกจากนี้ยังไม่พบองค์ประกอบของธาตุ K คงค้างอยู่ในสารตัวอย่างภายหลังจากกระบวนการก่อกัมมันต์ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าสารกระตุ้นถูกกำจัดออกอย่างสมบูรณ์ในระหว่าง

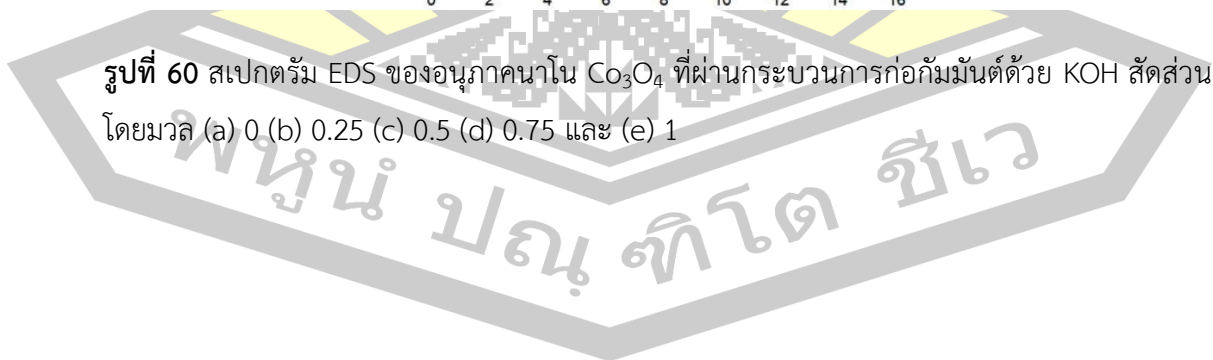
กระบวนการล้างหรือปริมาณของสารกระตุ้นที่เหลืออาจมีค่าต่ำกว่าขีดจำกัดของเครื่องมือวิเคราะห์ที่สามารถตรวจจับได้ ผลการทดสอบนี้แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์สูง



รูปที่ 59 ภาพ HRTEM และ SAED ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วย KOH สกัดส่วนโดยมวล (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1

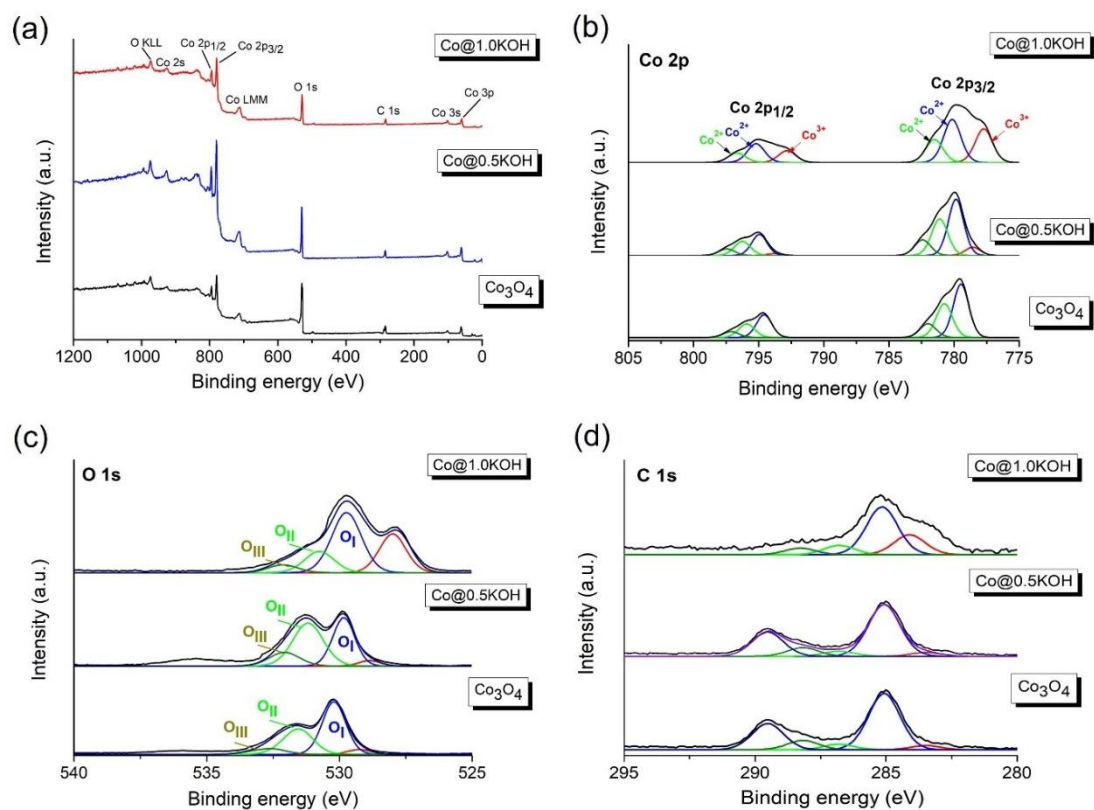


รูปที่ 60 สเปกตรัม EDS ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการกักไขมันด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1



4.1.4 การศึกษาเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพระดับพื้นผิวของอนุภาคนาโน Co_3O_4 เทคนิค XPS

สำหรับการศึกษารอบคอบทางเคมีเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพระดับพื้นผิวด้วยเทคนิค XPS ในงานวิจัยนี้ได้เลือกเงื่อนไขในการศึกษาอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วย KOH ทั้งหมด 3 เงื่อนไข ได้แก่ อนุภาคนาโน Co_3O_4 บริสุทธิ์และอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ด้วยสัดส่วนโดยมวล 1:0.5 และ 1:1 ผลที่ได้จากการศึกษาถูกแสดงดังกราฟในรูปที่ 61



รูปที่ 61 สเปกตรัม XPS ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 บริสุทธิ์และอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล 1:0.5 และ 1:1; (a) สเปกตรัมแบบ Survey (b) Co 2p (c) O 1s และ (d) C 1s

จากการพิจารณาสเปกตรัม XPS แบบ Survey ของทั้ง 3 ตัวอย่าง ในรูปที่ 61 (a) พบองค์ประกอบของธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพระดับพื้นผิวอยู่ 3 ธาตุหลัก ได้แก่ C Co และ O และไม่ปรากฏสิ่งเจือปนอื่นในสารตัวอย่าง โดยปริมาณของแต่ละองค์ประกอบธาตุถูกแสดงในตารางที่ 4 จะเห็นได้ว่า ปริมาณของธาตุโคบอลต์ (Co) และออกซิเจน (O) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

ในขณะที่เดียวกันนั้นปริมาณของธาตุคาร์บอน (C) มีแนวโน้มลดลงที่พบในอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านการก่อกัมมันต์ด้วย KOH อาจเป็นผลมาจากการกระตุ้นด้วยสารเคมี KOH ที่มีฤทธิ์เป็นเบสแก่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ส่งผลให้เกิดการแพร่กระจายของไอออน K^+ และ OH^- ทั่วพื้นผิวของอนุภาคนาโน Co_3O_4 และก่อให้เกิดการก่อตัวของโครงสร้างผลึกของ Co_3O_4 ได้สมบูรณ์ขึ้น นอกจากนี้การกระตุ้น KOH ยังช่วยเพิ่มหมู่ฟังก์ชันกลุ่มไฮดรอกซิล (OH^-) ที่บริเวณพื้นผิวของวัสดุได้ด้วยเหตุนี้จึงสามารถเข้าใจได้ว่าภายหลังจากกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH อนุภาค Co_3O_4 อาจมีสมบัติการชอบน้ำเพิ่มขึ้น [68, 77]

รูปที่ 61 (b) แสดงสเปกตรัม XPS ความละเอียดสูงของ Co 2p ที่ตรวจสอบได้จากทั้ง 3 ตัวอย่าง จากรูปจะสังเกตเห็นพีค XPS ปรากฏที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว 2 ช่วง คือ 779-781 eV และ 794-797 eV ซึ่งสอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวออร์บิทัล $\text{Co } 2p_{3/2}$ และ $\text{Co } 2p_{1/2}$ ตามลำดับ [81] โดยมีผลต่างของพลังงานของสปิน 3/2 และ 1/2 ประมาณ 15.34 eV จากการแจกแจงค่าพลังงานย่อยภายใต้พีค XPS หลักพบว่า ภายใต้สถานะเคมีแบบ $\text{Co } 2p_{3/2}$ พบตำแหน่งของพลังงานยึดเหนี่ยว 779.41 780.72 และ 781.92 eV ในขณะที่สถานะ $\text{Co } 2p_{1/2}$ พบตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว 794.91 795.94 และ 797.13 eV ซึ่งการตรวจพบสเปกตรัมในตำแหน่งดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า องค์ประกอบของโคบอลต์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นั้นมีสถานะออกซิเดชัน 2 ชนิด คือ Co^{3+} และ Co^{2+} [66] ซึ่งเป็นสถานะไอออนที่ปรากฏในตำแหน่งช่องว่างออกตรอะตอมและตำแหน่งเตตระฮีดรอลภายในโครงสร้างผลึก Co_3O_4 [81, 82] เมื่อทำการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ใต้กราฟสเปกตรัม XPS ความละเอียดสูงของ Co 2p ในสารตัวอย่าง 3 ชนิด พบว่า พื้นที่ใต้กราฟของสเปกตรัม $\text{Co } 2p_{3/2}$ และ $\text{Co } 2p_{1/2}$ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและเกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งพีคพลังงานยึดเหนี่ยวไปในทิศทางที่ลดลง หลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH โดยจะสังเกตเห็นได้ชัดเจนสารตัวอย่าง $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ และ $\text{Co}@1.0\text{KOH}$ เมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคนาโน Co_3O_4 บริสุทธิ์ ซึ่งผลลัพธ์เหล่านี้ถูกตีความว่าเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเนื่องจากปฏิกิริยาของ KOH กับอนุภาคนาโน Co_3O_4

รูปที่ 61 (c) แสดงสเปกตรัม XPS ความละเอียดสูงของธาตุ O 1s ของสารตัวอย่างทั้ง 3 ชนิด เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 61 (c) สามารถแบ่งพีค XPS ของ O 1s ออกเป็น 3 พีค ได้แก่ ตำแหน่งพีคที่เกิดจากพันธะโลหะกับออกซิเจนภายในแลตทิซ ($\text{O}_I \sim 529.60 \text{ eV}$) ของ Co_3O_4 ถัดมาเป็นตำแหน่งพีคที่เกิดจากช่องว่างออกซิเจนบนพื้นผิววัสดุ ($\text{O}_{II} \sim 531.01 \text{ eV}$) และตำแหน่งสุดท้ายเป็นพีคที่เกิดจากออกซิเจนที่ถูกดูดซับหรือเกิดจากการแยกตัวของกลุ่มไฮดรอกซิล (OH^-) บนพื้นผิววัสดุ ($\text{O}_{III} \sim 532.80 \text{ eV}$) [81, 83] เมื่อพิจารณาผลของกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพของออกซิเจนบนพื้นผิวของอนุภาคนาโน Co_3O_4 พบว่า

เมื่อสัดส่วนโดยมวลของ KOH เพิ่มขึ้น ส่งผลให้พื้นที่ใต้กราฟของพีค O 1s มีค่าเพิ่มขึ้นและเกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งพีคพลังงานยึดเหนี่ยวไปในทิศทางที่ลดลง ซึ่งสามารถสังเกตเห็นได้ชัดเจนในตัวอย่าง Co@0.5KOH และ Co@1.0KOH เมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคนาโน Co₃O₄ บริสุทธิ์ ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นบ่งบอกถึงการเคลื่อนที่อิสระของออกซิเจน (electron mobility) ที่เพิ่มขึ้นในวัสดุ ซึ่งเป็นผลมาจากการก่อตัวของประจุบวกและประจุลบบนพื้นผิวของอนุภาคนาโน Co₃O₄ ที่มาจากไอออน K⁺ และ OH⁻ นำไปสู่การก่อตัวของพันธะของ K-O และ O-H บนพื้นผิวของอนุภาคนาโน Co₃O₄ หลังผ่านกระบวนการกระตุ้นทางเคมีด้วย KOH นั้นหมายความว่ากระบวนการก่อกัมมันต์ด้วย KOH ทำให้อิเล็กตรอนของออกซิเจนที่อยู่ในแลตทิซได้รับการกระตุ้นและเริ่มก่อตัวเป็นช่องว่างออกซิเจนในโครงสร้างผลึก อีกทั้งยังมีส่วนช่วยส่งเสริมการเพิ่มหมู่ฟังก์ชัน OH⁻ บนพื้นผิวของอนุภาคนาโน Co₃O₄ [84]

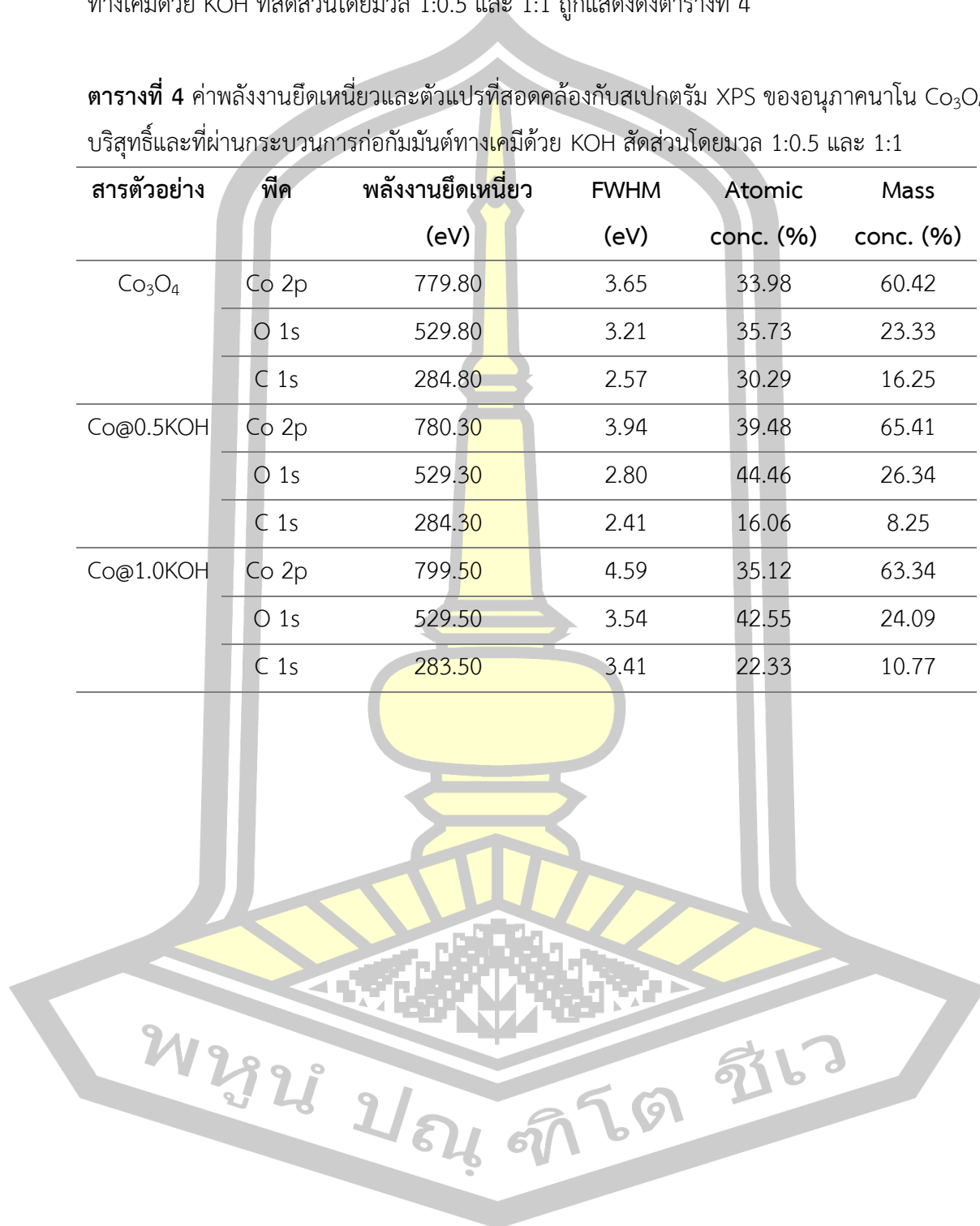
รูปที่ 61 (d) แสดงสเปกตรัม XPS ความละเอียดสูงของธาตุ C 1s ของสารตัวอย่างทั้งสามเงื่อนไข จากรูปที่ 61 (d) จะเห็นได้ว่า ตัวอย่างทั้งหมดแสดงพีคย่อยของธาตุ C 1s ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 5 ตำแหน่ง ได้แก่ ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 283.50 285.08 286.81 287.52 และ 289.12 eV โดยที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 283.50 และ 285.08 eV เป็นพีคที่บ่งบอกถึงพันธะคาร์บอนไฮบริดไฮเซนแบบ sp² และไฮบริดไฮเซนแบบ sp³ (C-C) ส่วนพีคที่ตำแหน่งอื่นพบว่ามีความสัมพันธ์กับพลังงานพันธะเดี่ยวของคาร์บอน-ออกซิเจน ได้แก่ C-O และ C-O-C และพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน C=O และ O=C-O ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวจะเห็นว่า ทุกตัวอย่างมีคาร์บอนเจือปนพื้นผิววัสดุในรูปของสารประกอบโลหะคาร์ไบด์ (Metal carbide) [85]

จากผลการวิเคราะห์ที่ได้จึงแสดงให้เห็นว่า กระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ทำให้เกิดการกัดกร่อนและปฏิกิริยารีดอกซ์ต่อพันธะเคมีภายในโครงสร้างของวัสดุ เป็นผลทำให้เกิดข้อบกพร่องภายในโครงสร้างและเกิดช่องว่างออกซิเจนบนพื้นผิววัสดุสูงขึ้น [71, 84] โดยปัจจัยเหล่านี้ถือเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการปรับปรุงสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและนำไปสู่การประยุกต์ใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีประสิทธิภาพสูง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Xiyang Yan และคณะ [13] ที่ได้ทำการสังเคราะห์ ศึกษาลักษณะเฉพาะ และทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของโคบอลต์ออกไซด์สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด ผลจากงานวิจัยพบว่า สเปกตรัม XPS แสดงสถานะออกซิเดชันทางเคมีบ่งบอกถึงการมีอยู่ของธาตุหลัก Co O และ C ในตัวอย่าง Co₃O₄ และสเปกตรัมความละเอียดสูงของธาตุ Co 2p ปรากฏพีคอยู่ 2 ช่วง คือ ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว 781.28 eV และ 779.58 eV สอดคล้องกับสปินออร์บิทัลแบบ Co 2p_{3/2} และที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว 796.18 eV และ 794.78 eV สอดคล้องกับสปินออร์บิทัลแบบ Co 2p_{1/2} ซึ่งแสดงถึงสถานะออกซิเดชันเป็น Co³⁺ และ Co²⁺ ของโคบอลต์ออกไซด์ ตามลำดับ ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวและตัวแปรที่

สอดคล้องกับสเปกตรัม XPS ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 บริสุทธิ์และหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่สัดส่วนโดยมวล 1:0.5 และ 1:1 ถูกแสดงดังตารางที่ 4

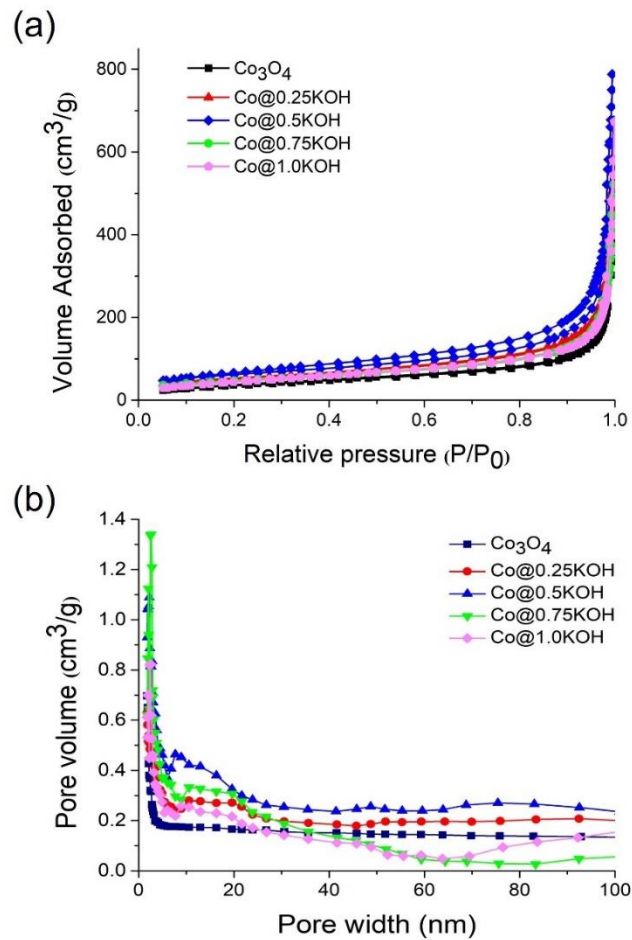
ตารางที่ 4 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวและตัวแปรที่สอดคล้องกับสเปกตรัม XPS ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 บริสุทธิ์และที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล 1:0.5 และ 1:1

สารตัวอย่าง	พีค	พลังงานยึดเหนี่ยว (eV)	FWHM (eV)	Atomic conc. (%)	Mass conc. (%)
Co_3O_4	Co 2p	779.80	3.65	33.98	60.42
	O 1s	529.80	3.21	35.73	23.33
	C 1s	284.80	2.57	30.29	16.25
Co@0.5KOH	Co 2p	780.30	3.94	39.48	65.41
	O 1s	529.30	2.80	44.46	26.34
	C 1s	284.30	2.41	16.06	8.25
Co@1.0KOH	Co 2p	799.50	4.59	35.12	63.34
	O 1s	529.50	3.54	42.55	24.09
	C 1s	283.50	3.41	22.33	10.77



4.1.5 การศึกษาสมบัติเชิงพื้นที่ผิวสัมผัสนและขนาดของรูพรุนของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยเทคนิค BET-BJH

ผลการศึกษาสมบัติเชิงพื้นที่ผิว ได้แก่ ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล 1:0 1:0.25 1:0.5 1:0.75 และ 1:1 แสดงดังรูปที่ 62 (a) และรูปที่ 62 (b) ตามลำดับ



รูปที่ 62 (a) เส้นโค้งไอโซเทอมการดูดซับ-คายแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการแจกแจงขนาดรูพรุนของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวลต่างๆ

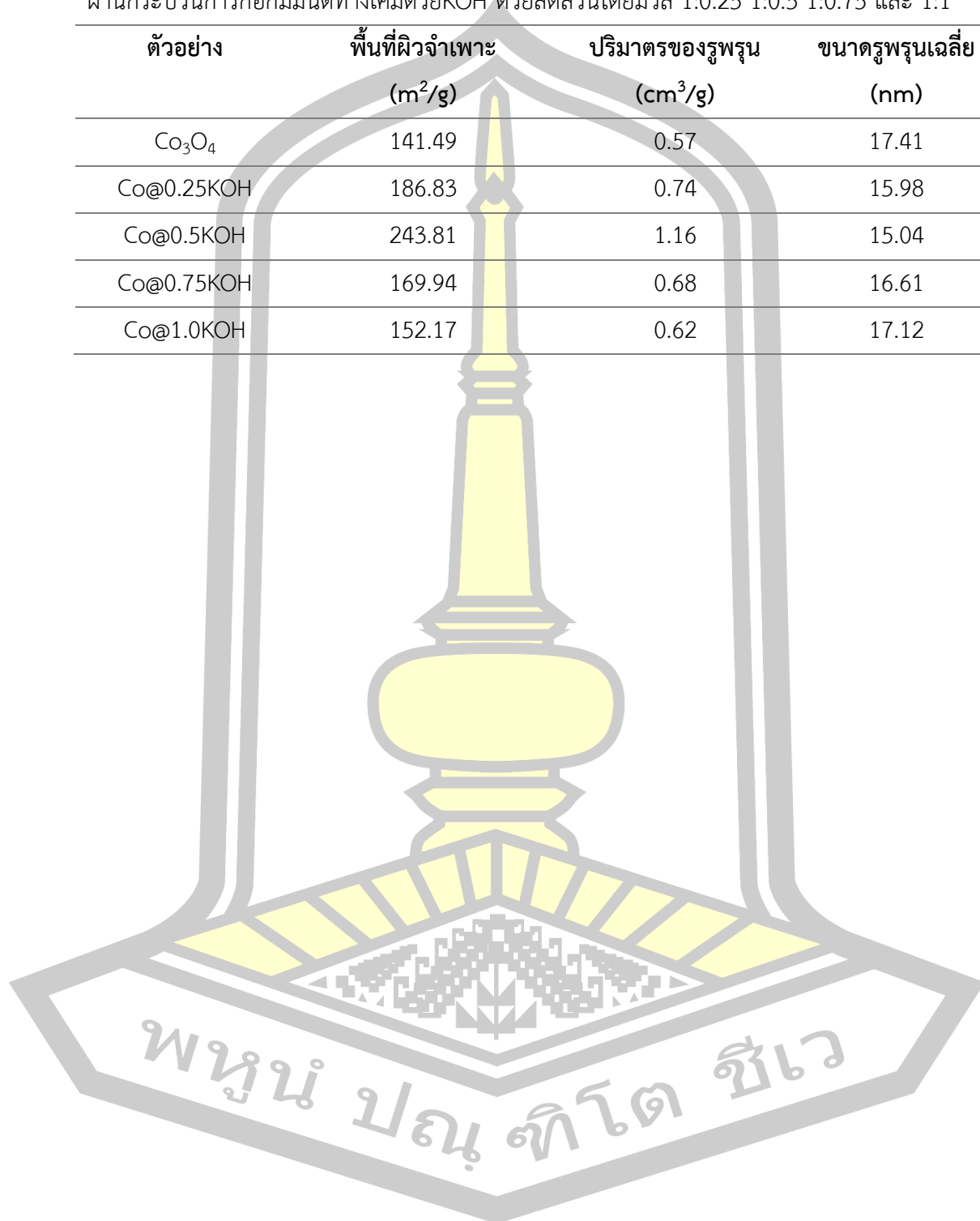
จากรูปที่ 62 (a) จะสังเกตเห็นว่า สารตัวอย่างทั้งหมดแสดงเส้นโค้งไอโซเทอมการดูดซับ-คายแก๊สไนโตรเจนมีลักษณะไอโซเทอมชนิดที่ IV ที่ตำแหน่งความดันสัมพัทธ์ (P/P₀) ในช่วง 0.1-1 โดยในช่วงความดันสัมพัทธ์ต่ำๆ การดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่เกิดขึ้นเป็นแบบ monolayer และเมื่อความดันสัมพัทธ์เพิ่มสูงขึ้นจะมีการเกิดวงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนเป็นแบบ multilayer และตัวอย่างทั้งหมดมีลักษณะวงฮิสเทอรีซิสชนิดที่ H3 เมื่อ

เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานของ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [86, 87] เมื่อพิจารณากราฟการแจกแจงขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวอย่างดังรูปที่ 62 (b) พบว่าอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่เตรียมได้ทั้งหมดมีโครงสร้างรูพรุนแบบเมโซพอร์ัส (mesoporous structure) โดยมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 15-17 nm เมื่อพิจารณาผลของกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงเส้นโค้งไอโซเทอมการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจนและการแจกแจงขนาดรูพรุนเฉลี่ย จะเห็นได้ว่าเมื่อสัดส่วนโดยมวลของ KOH เพิ่มขึ้นจาก 0.25 เป็น 1 พบว่าในช่วงความดันสัมพัทธ์ 0.6-0.9 เส้นโค้งไอโซเทอมจะมีความชันสูงชันและเกิดวงฮีเทอริซิสที่กว้างขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคนาโน Co_3O_4 บริสุทธิ์ ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องจากการกระตุ้นด้วย KOH ที่อุณหภูมิสูง สามารถส่งผลให้เกิดการหลอมละลายและแทรกซึมของสารประกอบ K_2CO_3 และคาร์บอนेटโลหะอัลคาไลน์ที่มาจากสารกระตุ้น KOH เข้าไปในโครงสร้างรูพรุนอย่างสมบูรณ์ [88, 89] อีกทั้งยังส่งผลให้ตัวอย่างมีการกระจายตัวของรูพรุนและก่อกัมมันต์เป็นโครงสร้างรูพรุนแบบเมโซพอร์ัสจำนวนมากขึ้น ซึ่งนำไปสู่การเพิ่มขนาดพื้นผิวจำเพาะและส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มขึ้นของพื้นที่การดูดซับบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง [89] ผลลัพธ์ที่เกิดขึ้นมีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Fangyan Liu และคณะ [80] ที่ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโน Co_3O_4 ขนาดเล็กละเอียดโดยวิธีการทางเคมีอย่างง่าย สำหรับประยุกต์ใช้เป็นขั้วตัวเก็บประจุยิ่งยวดประสิทธิภาพสูง ผลจากงานวิจัยพบว่า ผลจากงานวิจัยพบว่า ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้แสดงลักษณะไอโซเทอมชนิดที่ IV สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของ IUPAC ซึ่งบ่งชี้ถึงการมีอยู่ของโครงสร้างรูพรุนแบบเมโซพอร์ัสในตัวอย่าง

สำหรับผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวลต่างๆ โดยใช้วิธีของ Brunauer-Emmet-Teller (BET) และ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 5 เมื่อพิจารณาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ย จะเห็นได้ว่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนมีค่าเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของ KOH จากตารางจะสังเกตได้ชัดเจนว่าสารตัวอย่าง Co@0.5KOH มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนสูงสุดเท่ากับ $243.81 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $1.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ ตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเล็กที่สุดเท่ากับ 15.04 nm เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างอื่น อย่างไรก็ตามจากการศึกษาพบว่าความพรุนตัวซึ่งมีความสัมพันธ์โดยตรงกับขนาดรูพรุนเฉลี่ยในระดับนาโนเมตรและปริมาตรรูพรุนของวัสดุที่มีปริมาณมาก ถือเป็นปัจจัยสำคัญที่ช่วยส่งเสริมการถ่ายโอนของไอออน OH^- และอิเล็กตรอน อีกทั้งยังช่วยเพิ่มพื้นที่สัมผัสในบริเวณรอยต่อระหว่างอิเล็กโทรไลต์กับขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้ [89, 90, 91]

ตารางที่ 5 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วยKOH ด้วยสัดส่วนโดยมวล 1:0.25 1:0.5 1:0.75 และ 1:1

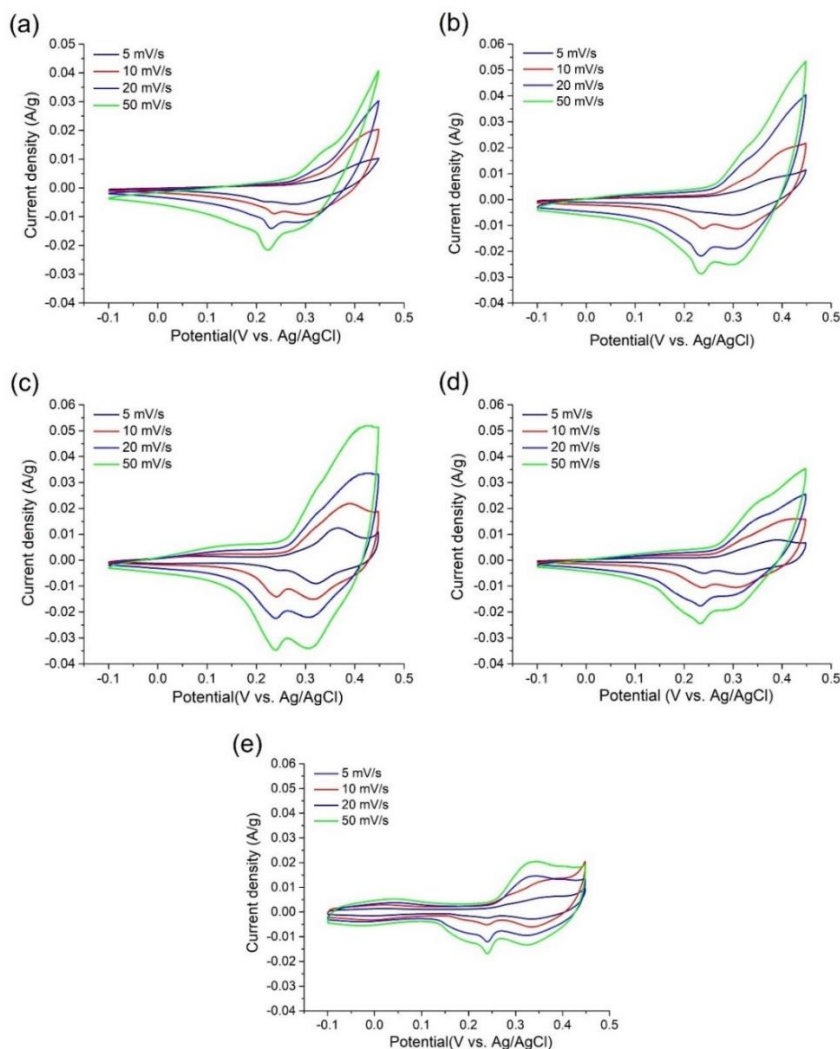
ตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)	ปริมาตรของรูพรุน (cm^3/g)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (nm)
Co_3O_4	141.49	0.57	17.41
Co@0.25KOH	186.83	0.74	15.98
Co@0.5KOH	243.81	1.16	15.04
Co@0.75KOH	169.94	0.68	16.61
Co@1.0KOH	152.17	0.62	17.12



4.2 การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4

4.2.1 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยเทคนิค CV

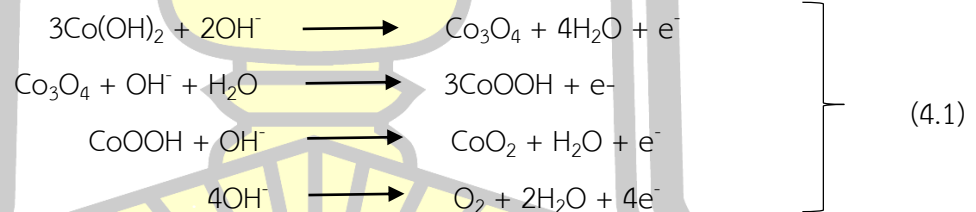
ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและพฤติกรรมการเก็บสะสมประจุของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ด้วยสัดส่วนโดยมวล 1:0 1:0.25 1:0.5 1:0.75 และ 1:1 ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.1 ถึง 0.45 V ที่อัตราการสแกน 5 10 20 และ 50 mV/s ด้วยเทคนิค CV แสดงดังรูปที่ 63



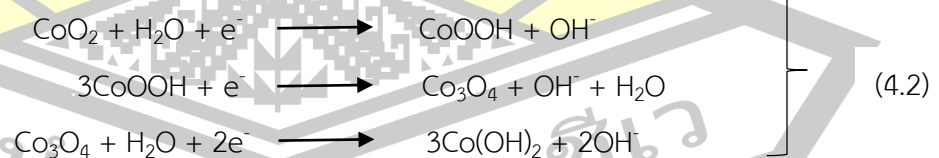
รูปที่ 63 เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ด้วยสัดส่วนโดยมวล (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 ที่อัตราการสแกนต่างกัน

จากรูปเห็นได้ชัดเจนว่าเส้นโค้ง CV แสดงให้เห็นถึงปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ในทุกเงื่อนไข ซึ่งบ่งบอกถึงขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 มีพฤติกรรมเกาะสสมประจุที่สอดคล้องกับตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด โดยปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นนั้นสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}/\text{CoO}_2$ บนพื้นผิวขั้วไฟฟ้า จากเส้นโค้ง CV จะสังเกตเห็นว่าตำแหน่งพีคที่แสดงการเกิดปฏิกิริยาชนิดรีดักชันและออกซิเดชันเกิดขึ้นในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.20-0.26 V และ 0.32-0.40 V ตามลำดับ [8, 62] สำหรับพีคปฏิกิริยารีดอกซ์คู่แรกมีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงแบบออกซิเดชันของ $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$ ที่ย่านความหนาแน่นกระแสบวก (positive current density) โดยมีความสอดคล้องกับปฏิกิริยาผันกลับระหว่าง Co_3O_4 และ CoOOH ที่มาจากการแทรกตัวของไฮดรอกไซด์ OH^- แบบผันกลับได้จากอิเล็กโทรไลต์ภายในโครงสร้างของ Co_3O_4 ส่งผลให้เกิดเป็นสารประกอบ CoOOH และนำไปสู่ความสามารถในการจัดเก็บประจุที่ดีขึ้นของขั้วไฟฟ้าในตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด พีคปฏิกิริยารีดอกซ์คู่ที่สองเกิดขึ้นเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบรีดักชันของ $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{4+}$ ในย่านความหนาแน่นกระแสลบ (negative current density) สอดคล้องกับปฏิกิริยาผันกลับระหว่าง CoOOH และ CoO_2 ซึ่งเป็นผลมาจากการดูดซับของไฮดรอกไซด์ OH^- บนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าหรือบริเวณรอยต่อระหว่างอิเล็กโทรไลต์กับขั้วไฟฟ้า แล้วก่อเกิดสารประกอบ CoO_2 [92, 93] ปฏิกิริยาทั้งสองนี้สามารถอธิบายได้ด้วยสมการที่ (4.1) และสมการที่ (4.2) ตามลำดับ [92, 94]

ช่วงการสแกนแบบ anodic (ความหนาแน่นกระแสบวก):



ช่วงการสแกนแบบ cathodic (ความหนาแน่นกระแสลบ):



จากสมการที่ (4.1) และสมการที่ (4.2) ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นระหว่าง Co_3O_4 และไฮดรอกไซด์ OH^- ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพความจุแบบฟาราไดค (Faradaic capacitance performance) ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 [13, 92] นอกจากนี้การปรากฏพีคปฏิกิริยารีดอกซ์ในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันในสารตัวอย่างแต่ละเงื่อนไขแสดงให้เห็นถึงการก่อตัวของสถานะออกซิเดชันที่ต่างกันของไอออนของ Co

ในวัสดุ Co_3O_4 [82] เมื่อพิจารณาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าจากการเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นกระแสของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ทั้งหมดจากเส้นโค้ง CV จะสังเกตได้อย่างชัดเจนว่า ความหนาแน่นกระแสจะมีค่าเพิ่มตามอัตราการสแกนที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อใช้อัตราการสแกนที่สูงขึ้นพบว่าลักษณะสัญญาณของเส้นโค้ง CV และตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์จะไม่มี การเปลี่ยนแปลงมากนัก [82]

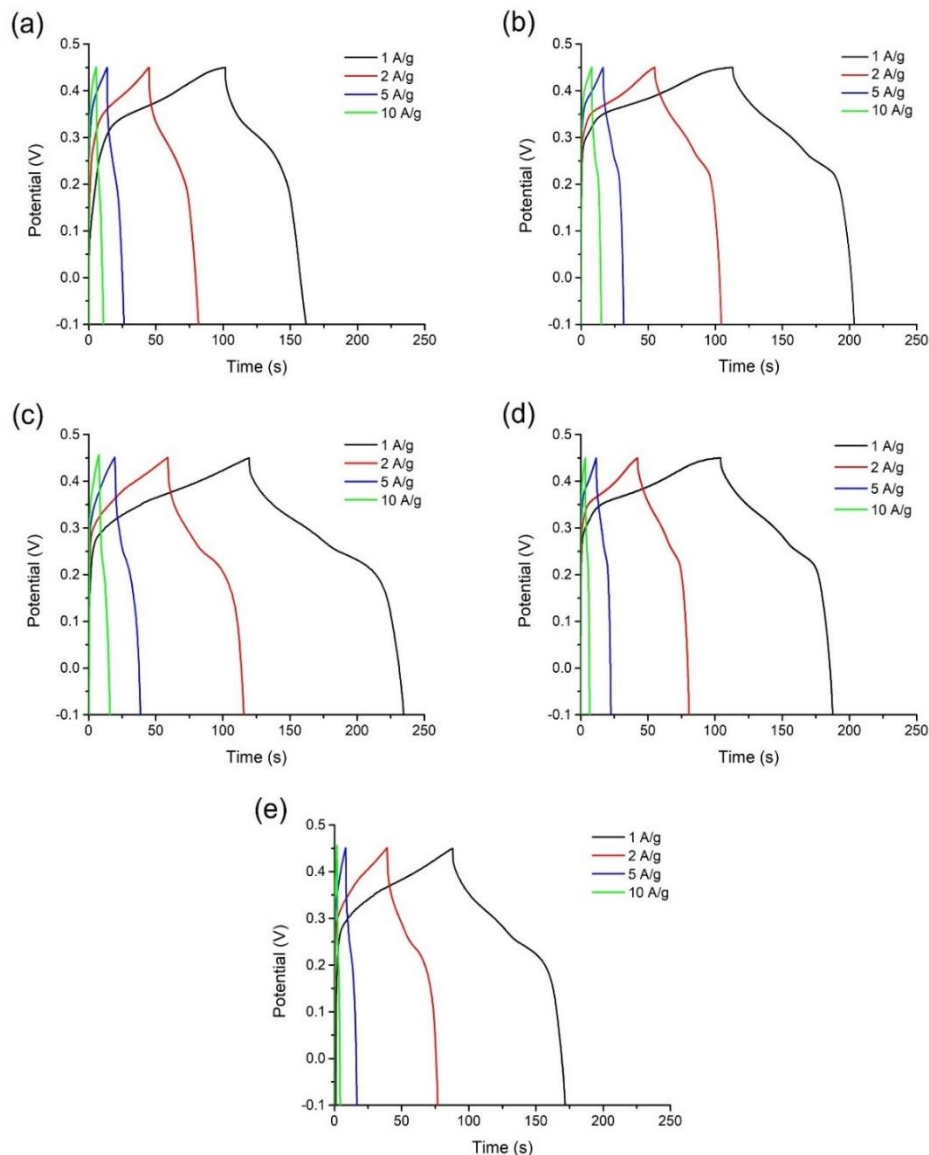
จากรูปที่ 63 เมื่อพิจารณาผลของกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่มีต่อพฤติกรรมการเก็บสะสมประจุทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 สังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ มีพื้นที่ใต้กราฟเส้นโค้ง CV มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคเงื่อนไขอื่นในทุกๆ ค่าของอัตราการสแกน ซึ่งบ่งชี้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ มีความสามารถในการเก็บสะสมประจุทางเคมีไฟฟ้าที่ดี สำหรับการคำนวณหาค่าความจุจำเพาะ (C_s) ของขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโน Co_3O_4 เป็นไปตามสมการที่ (2.12) ซึ่งผลการคำนวณที่ได้ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 6 จากตารางจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ มีความจุจำเพาะสูงสุดเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าชนิดอื่นๆ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าจากกระบวนการกระตุ้นด้วย KOH ส่งผลให้ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะและการกระจายตัวของขนาดรูพรุนแบบไมโครพอร์สและเมโซพอร์สให้แก่วัสดุขั้วไฟฟ้า [84] ซึ่งมีส่วนช่วยในการดูดซับไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และมีบทบาทสำคัญในการปรับปรุงช่องทางการขนส่งสำหรับไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายในโครงสร้างของ Co_3O_4 [84, 88]



4.2.2 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยเทคนิค GCD

ผลการทดสอบการอัดและคายประจุในกระบวนการเก็บสะสมประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการกักมันต์ทางเคมีด้วย KOH ด้วยสัดส่วนโดยมวล 1:0 1:0.25 1:0.5 1:0.75 และ 1:1 ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.1 ถึง 0.45 V ที่ความหนาแน่นกระแส 1 2 5 และ 10 A/g ด้วยเทคนิค GCD แสดงดังรูปที่ 64 จากรูปจะเห็นได้ว่า เส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ในทุกเงื่อนไขมีลักษณะคล้ายรูปทรงสามเหลี่ยมไม่เป็นเส้นตรงเกือบสมบูรณ์ โดยการเปลี่ยนแปลงของเส้นโค้ง GCD ในลักษณะนี้แสดงให้เห็นถึงปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นในช่วงของการคายประจุ ผลลัพธ์ที่เกิดขึ้นนี้จึงสามารถยืนยันถึงพฤติกรรมการอัดและคายประจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโดที่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า [82, 95] ซึ่งก็คือปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นระหว่างอนุภาคนาโน Co_3O_4 กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในกระบวนการเก็บสะสมประจุดังแสดงเอาไว้ในสมการ (4.1) และสมการที่ (4.2) [92, 94] จะเห็นได้ว่า การตีความที่ได้มาจากการทดสอบด้วยเทคนิค GCD นี้มีสอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV





รูปที่ 64 เส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล (a) 0 (b) 0.25 (c) 0.5 (d) 0.75 และ (e) 1 ที่ความหนาแน่นกระแสต่างกัน

จากรูปที่ 64 เมื่อพิจารณาผลกระทบที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขที่ใช้ในกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ต่อพฤติกรรมการณ์การอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้า จะเห็นได้ว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ มีระยะเวลาในการอัดและคายประจุที่นานกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากตัวอย่างชนิดอื่นในทุกๆ ค่าความหนาแน่นกระแส ซึ่งบ่งบอกได้ว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ มีความสามารถในการเก็บสะสมประจุที่ดีที่สุดสำหรับการคำนวณหาความจุจำเพาะ (C_{GCD}) ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 โดย

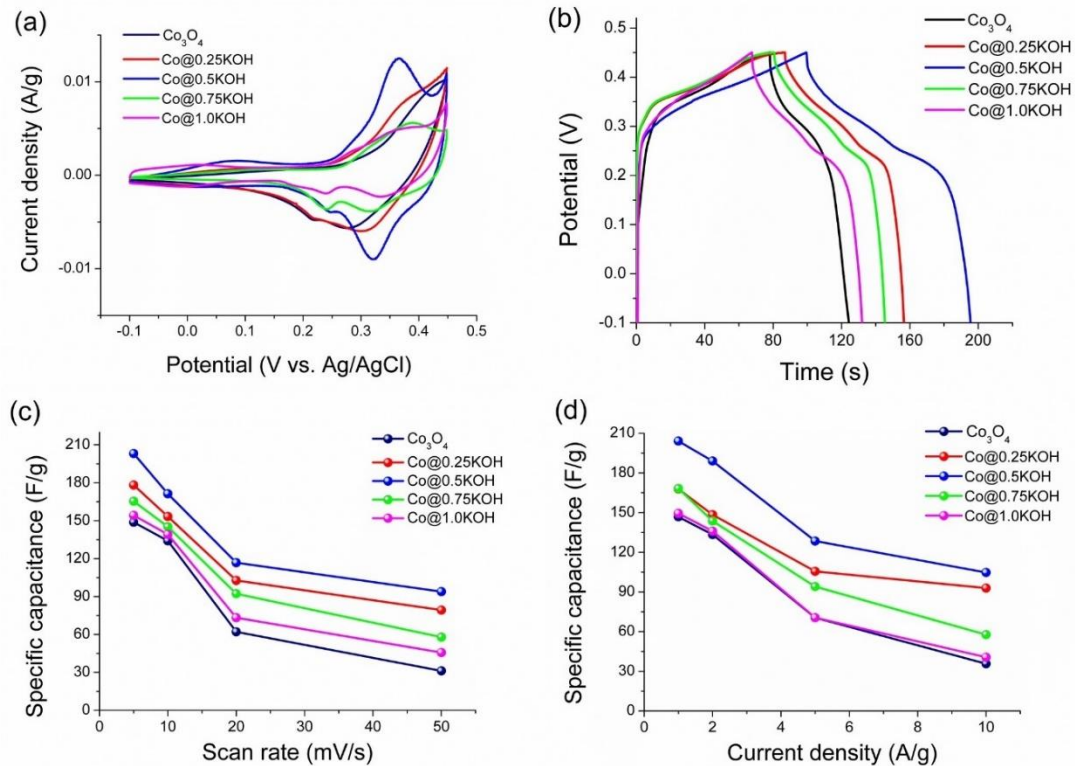
อาศัยสมการที่ (2.13) สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 6 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ค่าความจุจำเพาะมีค่าลดลงเมื่อค่าความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบอีกว่าที่ความหนาแน่นกระแสเดียวกัน ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co@0.5KOH มีค่าสูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV ที่รายงานไว้ข้างต้น

ตารางที่ 6 ค่าความจุจำเพาะที่เป็นฟังก์ชันของอัตราการสแกนและความหนาแน่นกระแสต่างกันของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สกัดส่วนโดยมวลต่างๆ

ตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้า	C_S (F/g)				C_{GCD} (F/g)			
	อัตราการสแกน (mV/s)				ความหนาแน่นกระแส (A/g)			
	5	10	20	50	1	2	5	10
Co_3O_4	148.8	134.1	62.1	31.2	146.8	133.4	70.5	35.7
Co@0.25KOH	178.2	153.3	102.7	79.2	167.8	148.4	105.5	92.9
Co@0.5KOH	203.1	171.4	116.8	93.9	204.0	189.0	128.5	104.7
Co@0.75KOH	165.4	145.2	92.2	57.9	168.2	143.7	94.1	57.7
Co@1.0KOH	154.2	139.2	73.3	45.7	149.4	136.0	70.5	40.6

อิทธิพลของการกระตุ้นด้วย KOH ที่มีต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ถูกกระตุ้นด้วย KOH ปริมาณต่างกัน ถูกศึกษาโดยอาศัยผลการทดสอบที่ได้จากเทคนิค CV โดยเลือกพิจารณาที่อัตราการสแกนเดียวกันที่ 5 mV/s และเทคนิค GCD โดยเลือกพิจารณาที่ความหนาแน่นกระแสเดียวกันที่ 1 A/g ผลการวิเคราะห์ถูกแสดงในรูปที่ 65 (a) และรูปที่ 65 (b) ตามลำดับ

พหุ ประถมศึกษา



รูปที่ 65 (a) เส้นโค้ง CV ที่อัตราสแกน 5 mV/s (b) เส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g (c) ค่าความจุจำเพาะที่ขึ้นกับฟังก์ชันของอัตราสแกนที่ต่างกัน และ (d) ค่าความจุจำเพาะที่ขึ้นกับฟังก์ชันของความหนาแน่นกระแสที่ต่างกันของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวลต่างๆ

จากรูปที่ 65 (a) จะเห็นได้ว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ ลักษณะของเส้นโค้ง CV ที่ได้มีขนาดพื้นที่ใต้กราฟที่มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเส้นโค้งที่ได้จากขั้วไฟฟ้าชนิดอื่นๆ ซึ่งบ่งชี้ว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ มีประสิทธิภาพในการเก็บสะสมประจุทางเคมีไฟฟ้าสูงที่สุด และเช่นเดียวกันจากรูปที่ 65 (b) จะเห็นได้ว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ มีระยะเวลาในการอัดและคายประจุที่ยาวนานกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าชนิดอื่นๆ ซึ่งสัมพันธ์กับค่า C_{GCD} ที่มีค่าสูงสุด จากผลการวิเคราะห์ที่ได้แสดงให้เห็นว่า การสังเคราะห์อนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างง่ายควบคู่กับกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ในสัดส่วนโดยมวล 1:0.5 (อนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$) เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุด และเป็นแนวทางในการพัฒนาเพื่อนำไปใช้ประดิษฐ์เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีประสิทธิภาพสูงต่อไป [96]

การเปลี่ยนแปลงค่าความจุจำเพาะที่เป็นฟังก์ชันของอัตราการสแกนและความหนาแน่นกระแสของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 แสดงดังในรูปที่ 65 (c) และรูปที่ 65 (d) ตามลำดับ จากรูปจะเห็นได้ว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ มีค่าความจุจำเพาะสูงสุด ผลลัพธ์นี้สามารถยืนยันว่าการกระตุ้นด้วย KOH มีส่วนในการช่วยเพิ่มกลุ่มฟังก์ชันที่ชอบน้ำ (hydrophilic) บนบริเวณพื้นผิวของวัสดุ Co_3O_4 และเพิ่มพื้นที่รูพรุนเปิด (open pores) บนพื้นผิวของวัสดุ [67] ซึ่งมีส่วนช่วยในการแทรกซึมของอิเล็กโทรไลต์เข้าไปในโครงสร้างของขั้วไฟฟ้าระหว่างกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า [94, 96] นอกจากนี้ จากผลการศึกษาสมบัติเชิงพื้นที่ผิวสัมผัสและขนาดรูพรุนเฉลี่ยด้วยเทคนิค BET-BJH ของอนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยขนาดเล็ก (1.72 nm) ยังถือเป็นปัจจัยสำคัญที่จะช่วยส่งเสริมการแพร่ของไอออนอิเล็กโทรไลต์ นั่นคือไอออน K^+ ซึ่งมีขนาด 0.33 nm สามารถแทรกซึมเข้าไปยังโครงสร้างรูพรุนแบบไมโครพอร์สและเมโซพอร์สที่อยู่ภายในโครงสร้างของวัสดุได้เป็นอย่างดี [97] เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 65 (c) และรูปที่ 65 (d) จะเห็นได้ว่า ค่าความจุจำเพาะมีแนวโน้มลดลงเมื่ออัตราการสแกนและความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจให้คำอธิบายได้ว่าที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าและความหนาแน่นกระแสสูง จะส่งผลให้ความต้านทานภายในสำหรับตัวพาประจุมีค่าสูงขึ้น ซึ่งทำให้การถ่ายโอนไอออน OH^- เข้าไปยังภายในโครงสร้างรูพรุนของวัสดุขั้วไฟฟ้ามีขอบเขตที่จำกัด [3, 97]

เพื่อแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการประยุกต์ใช้อนุภาคนาโนเพื่อประดิษฐ์เป็นขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด กลไกการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 สามารถอธิบายได้โดยอาศัยการวิเคราะห์ข้อมูลจากเส้นของเทคนิค CV ที่อัตราการสแกนต่างๆ จากรูปที่ 63 จะสังเกตเห็นได้ชัดว่า เส้นโค้ง CV แสดงตำแหน่งพีครีดอกซ์ที่เกิดในย่านความหนาแน่นกระแสบวกจำนวนสองพีคและพีครีดอกซ์ที่เกิดในย่านความหนาแน่นกระแสลบจำนวนสองพีค ซึ่งชี้ให้เห็นว่า เป็นกระบวนการอัดประจุและคายประจุที่มาจากปฏิกิริยาฟาราไดคิกของอนุภาคนาโน Co_3O_4 เมื่อพิจารณาจากความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (i) ที่เกิดขึ้นในแต่ละค่าความต่างศักย์ ซึ่งเป็นไปตามสมการที่ (4.3) [98, 99, 100]:

$$i = av^b \quad (4.3)$$

โดยที่ v และ b ถูกกำหนดให้เป็นค่าอัตราการสแกน ค่าคงที่ปรับได้ลำดับที่ 1 และค่าคงที่ปรับได้ลำดับที่ 2 ตามลำดับ จากสมการดังกล่าว เมื่อนำความสัมพันธ์ระหว่างลอการิทึมของอัตราการสแกน (v) กับลอการิทึมของความหนาแน่นกระแสที่สอดคล้องกัน (i) ที่ได้จากการสังเกตในเส้นโค้ง CV ค่า b ที่คำนวณได้จากค่าความชันของกราฟเส้นตรงระหว่าง $\log(i)$ เทียบกับ $\log(v)$ จะเป็นตัวแปรที่ใช้แสดงพฤติกรรมการเก็บประจุที่เกิดขึ้นในขั้วไฟฟ้า กล่าวคือ ค่า $b = 0.5$ จะสอดคล้องกับกลไกการแพร่แบบจำกัดขอบเขตของไอออน ในขณะที่ $b = 1$ [99] จะสัมพันธ์กับระบบที่มีการกัก

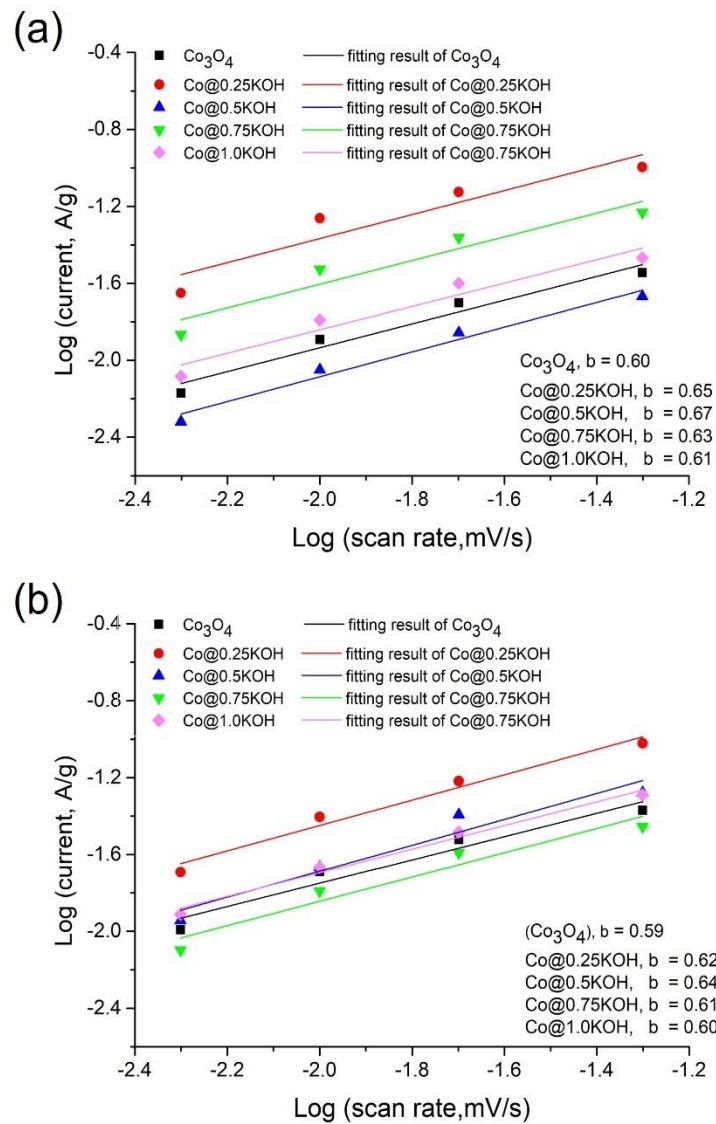
เก็บประจุอย่างแท้จริง ดังนั้น จึงสามารถตีความอย่างง่ายได้ว่าเมื่อ $b \leq 0.5$ กระแสไฟฟ้าทั้งหมดได้มาจากกระบวนการควบคุมการแพร่กระจายประจุแบบกึ่งอนันต์อาทิเช่น วัสดุประเภทแบตเตอรี่ ในทางตรงกันข้ามเมื่อ $b \geq 1$ จะได้ว่า กระแสไฟฟ้าที่ได้นั้นมาจากการแพร่กระจายของประจุที่สะสมไว้ในตัวเก็บประจุ [99, 101] ความสัมพันธ์ระหว่างลอการิทึมของอัตราการสแกนกับลอการิทึมของอัตราการสแกนความหนาแน่นกระแสที่ตำแหน่งพิกความหนาแน่นกระแสบวก (anodic-peaks) และพิกความหนาแน่นกระแสลบ (cathodic-peaks) ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการกักกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สกัดส่วนโดยมวลต่างๆ สามารถแสดงได้ในรูปที่ 66 (a) และรูปที่ 66 (b) ตามลำดับ และค่า b ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการกักกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ในสัดส่วนโดยมวลต่างๆ ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 7

ตารางที่ 7 ค่า b ที่ตำแหน่งพิก anodic และพิก cathodic ของขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการกักกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สกัดส่วนโดยมวลต่างๆ

ตัวอย่างขั้วไฟฟ้า	b-values (พิก anodic)	b-values (พิก cathodic)
Co_3O_4	0.60	0.59
Co@0.25KOH	0.65	0.62
Co@0.5KOH	0.67	0.64
Co@0.75KOH	0.63	0.61
Co@1.0KOH	0.61	0.60

จากตารางที่ 7 จะเห็นได้ว่า ค่า b ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ทั้งหมดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ KOH ในการกระตุ้นมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1:0.25 เป็น 1:0.5 ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการกระตุ้นด้วย KOH ในกระบวนการกักกัมมันต์ทางเคมีนำไปสู่การเพิ่มของการกระจายขนาดรูพรุนแบบเมโซและพื้นที่ผิวจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยาของวัสดุมากขึ้น ซึ่งผลที่เกิดขึ้นทั้ง 2 ประเด็นล้วนมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มเส้นทางขนส่งไอออนอิเล็กทรอนิกส์ภายในโครงสร้าง Co_3O_4 ที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้น [84] แต่เมื่อปริมาณ KOH มีค่าเพิ่มขึ้นเกินจุดที่เหมาะสมอาจส่งผลให้โครงสร้างของ Co_3O_4 เกิดการเปลี่ยนแปลงหรือถูกทำลายไปบางส่วนทำให้ค่า b มีค่าลดลง สำหรับขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co@0.5KOH จะสังเกตได้ว่ามีค่า b สูงสุดเท่ากับ 0.67 (สำหรับพิก anodic) และ 0.64 (สำหรับพิก cathodic) นั้นหมายความว่า พฤติกรรมการกักเก็บพลังงานของวัสดุขั้วไฟฟ้ามีแนวโน้มที่จะเป็นพฤติกรรมเก็บสะสมประจุแบบตัวเก็บประจุซึ่งเป็น

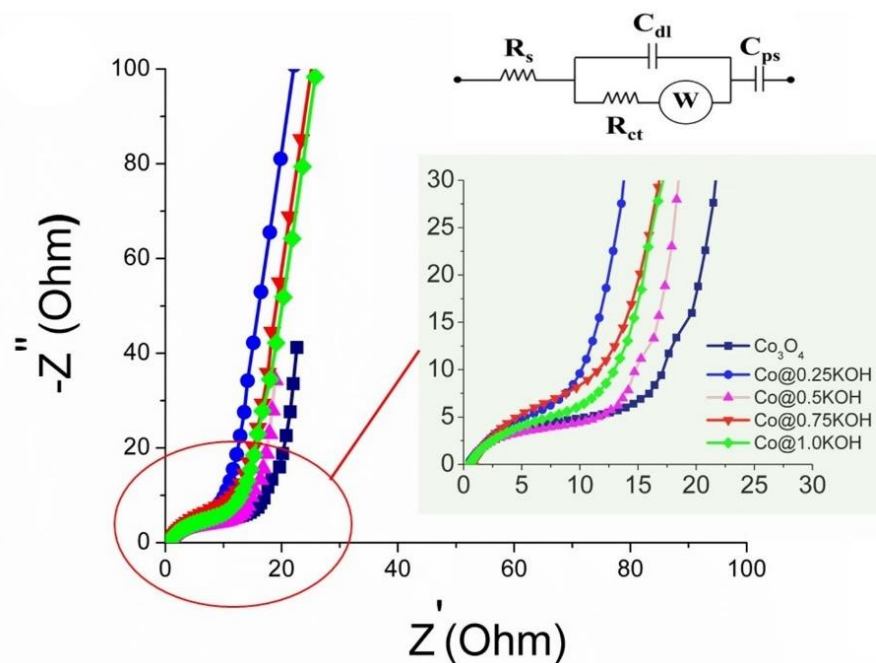
พฤติกรรมของขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุควบคู่กับการควบคุมการแพร่กระจายประจุซึ่งเป็นพฤติกรรมขั้วไฟฟ้าของแบตเตอรี่ได้ในเวลาเดียวกัน [101, 102]



รูปที่ 66 กราฟเส้นตรงความสัมพันธ์ระหว่างลอการิทึมของอัตราการสแกนกับลอการิทึมของอัตราการสแกนความหนาแน่นกระแส (a) ตำแหน่งพีก anodic และ (b) พีก cathodic ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co₃O₄ ที่ผ่านกระบวนการกักมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่สัดส่วนโดยมวลต่างกัน

4.2.3 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยเทคนิค EIS

ผลการศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าสำหรับความต้านทานในการถ่ายโอนประจุที่เกิดขึ้นบริเวณระนาบของแข็งและของเหลวที่รอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการกักมันต์ทางเคมีด้วย KOH ด้วยสัดส่วนโดยมวล 1:0 1:0.25 1:0.5 1:0.75 และ 1:1 ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M ที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับ 5 mV ในช่วงความถี่ 0.01–100 kHz วงจรสมมูล (equivalent circuit) ด้วยเทคนิค EIS แสดงดังรูปที่ 67



รูปที่ 67 เส้นโค้ง Nyquist ที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับ 5 mV ในช่วงความถี่ 0.01–100 kHz ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ซึ่งผ่านกระบวนการกักมันต์ทางเคมีด้วย KOH ในสัดส่วนโดยมวลต่างกัน

เมื่อทำการพิตกราฟที่มีความสัมพันธ์กับแผนภาพวงจรสมมูลที่แสดงในรูปที่ 67 ซึ่งประกอบด้วยความต้านทานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายใน (R_s) ความต้านทานการถ่ายโอนประจุ (R_{ct}) ความต้านทานวาร์เบิร์ก (Warburg) (W) ค่าเฟสคงที่ที่สอดคล้องกับตัวเก็บประจุแบบสองชั้น (C_{dl}) และค่าความจุชูด (C_{ps}) [95] จะเห็นได้ว่าเส้นโค้ง Nyquist ของขั้วไฟฟ้าทั้งหมดมีลักษณะคล้ายกัน โดยเส้นโค้ง Nyquist นั้นสามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ บริเวณย่านความถี่สูง เส้นโค้ง Nyquist มีลักษณะเป็นครึ่งวงกลม และบริเวณช่วงความถี่ต่ำมีลักษณะเป็นเส้นตรงเฉียงขึ้น [9] เมื่อพิจารณาเส้นโค้งในย่านความถี่สูงจะพบว่า ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของครึ่งวงกลมมีขนาดเล็กซึ่งบ่ง

บอกถึงค่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุของขั้วไฟฟ้าอันเนื่องมาจากความไม่ต่อเนื่องของปฏิกิริยาฟาราอิกในกระบวนการถ่ายโอนประจุที่เกิดขึ้นบริเวณรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์มีค่าน้อย ในขณะที่เดียวกันในย่านความถี่ต่ำ เส้นตรงเฉียงที่มีความชันประมาณ 45° สอดคล้องกับอิมพีแดนซ์ของวาเบอร์ก ซึ่งบ่งบอกว่าเป็นความต้านทานการแพร่ของไอออน OH^- ของอิเล็กโทรไลต์เข้าไปภายในโครงสร้างรูพรุนของขั้วไฟฟ้า [9, 95] ผลการวิเคราะห์จากรูปที่ 67 สังเกตเห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co@0.5KOH มีลักษณะเส้นโค้ง Nyquist ครึ่งวงกลมที่เล็กกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าอื่นๆ นั้นหมายความว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co@0.5KOH มีความต้านทานการถ่ายโอนประจุที่บริเวณพื้นผิวขั้วไฟฟ้าต่ำที่สุด ค่าตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับผลการทดสอบ EIS สำหรับขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 8 จากตารางจะเห็นว่า ค่า R_s , R_{ct} และค่าความต้านทานอนุกรมเทียบเท่า (ESR ; $R_{ct}-R_s$) ที่มีค่าน้อยที่สุดพบในขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co@0.5KOH เท่ากับ 0.28 7.43 และ 7.15 Ω ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้างดงกล่าวมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ดี มีการถ่ายโอนประจุ และการแพร่ของไอออนอิเล็กโทรไลต์บริเวณรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ [9] สมบัติที่เกิดขึ้นเหล่านี้สามารถบ่งชี้ได้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co@0.5KOH มีสมบัติของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าชนิดอื่น

ตารางที่ 8 ค่าตัวแปร EIS ของขั้วไฟฟ้าอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวลต่างๆ

ตัวอย่างขั้วไฟฟ้า	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	ESR (Ω)
Co_3O_4	0.38	13.24	12.86
Co@0.25KOH	0.27	9.73	9.46
Co@0.5KOH	0.28	7.43	7.15
Co@0.75KOH	0.26	11.04	10.78
Co@1.0KOH	0.29	12.26	11.97

ประสิทธิภาพความทนทานต่อการใช้งานและประสิทธิภาพโคลอมบ์ของขั้วไฟฟ้าเป็นอีกตัวแปรที่มีความสำคัญสำหรับนำมาใช้ในการเลือกวัสดุเพื่อการประยุกต์ใช้งานตัวเก็บประจุยิ่งยวด ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบความทนทานต่อการใช้งานและประสิทธิภาพโคลอมบ์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 และ Co@0.5KOH โดยทดสอบการอัดและคายประจุต่อเนื่องจำนวน 5000

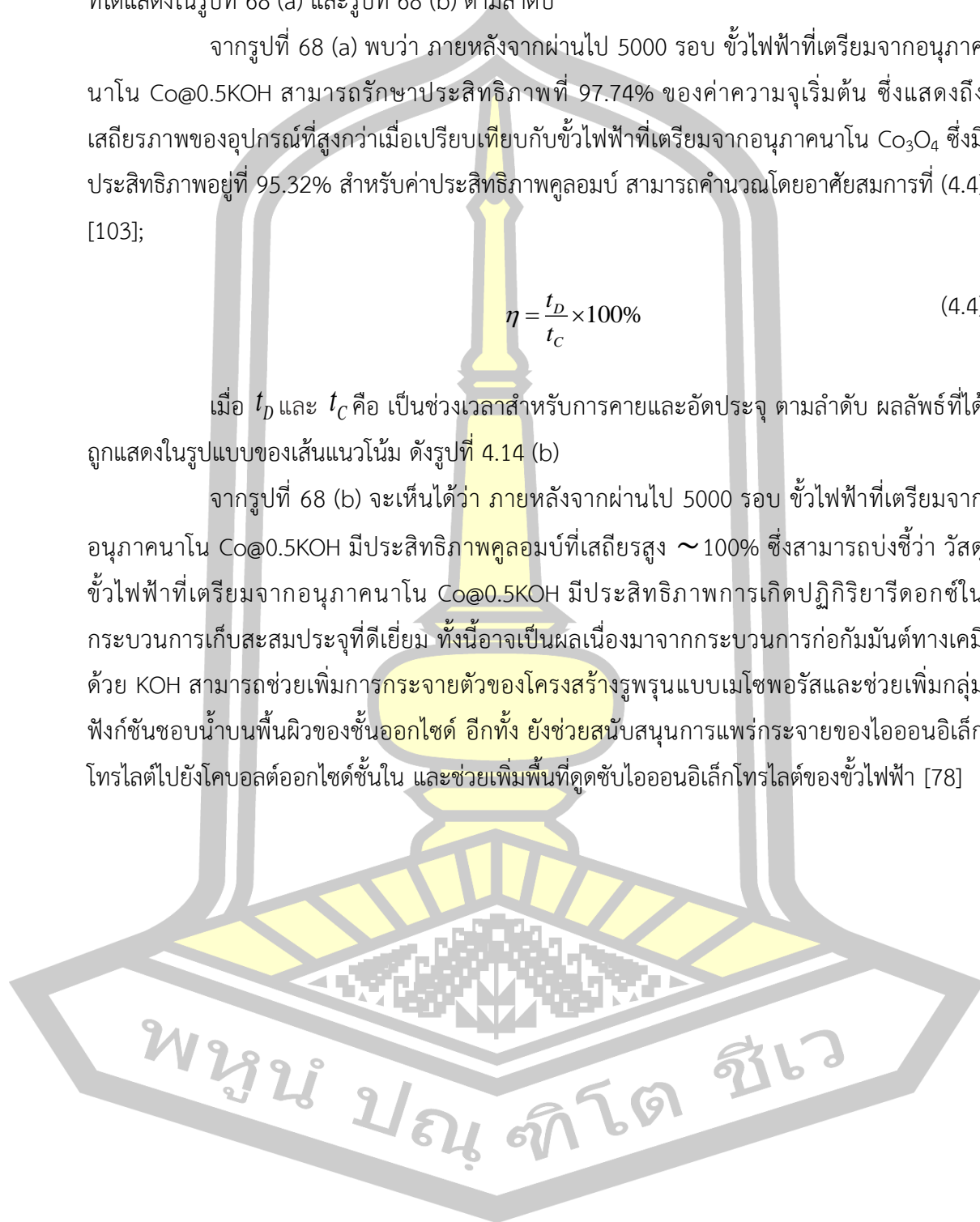
รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 5 A/g ในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.1 ถึง 0.45 V ผลการทดสอบที่ได้แสดงในรูปที่ 68 (a) และรูปที่ 68 (b) ตามลำดับ

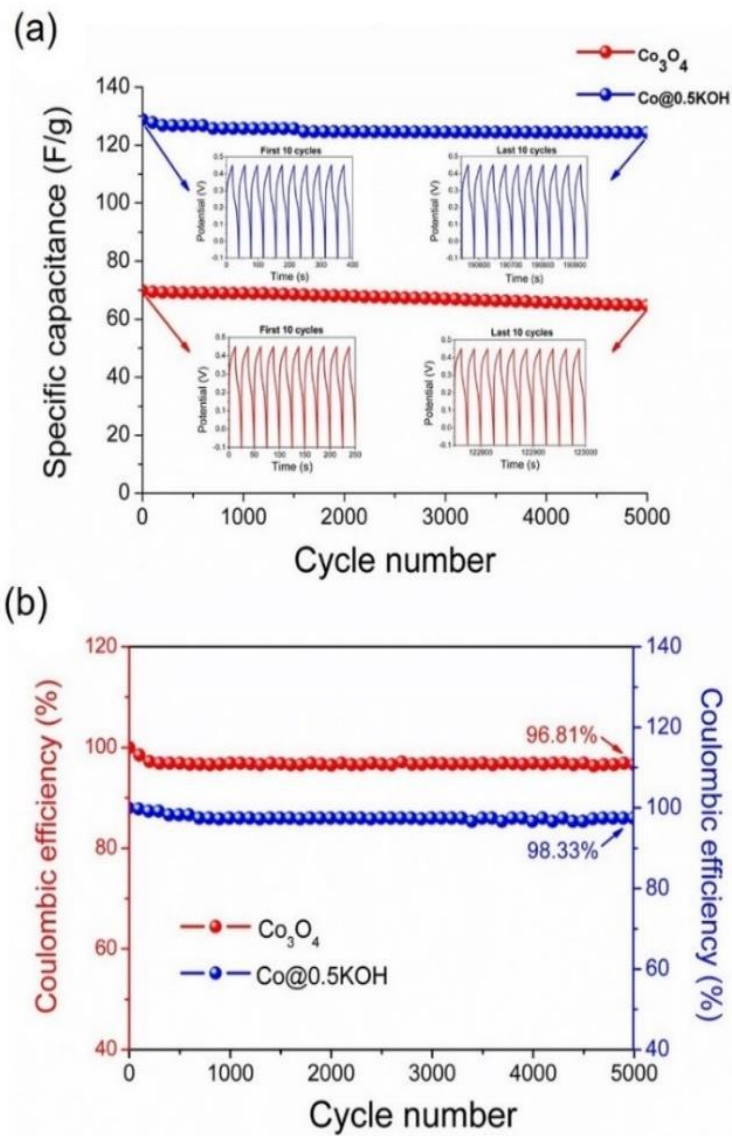
จากรูปที่ 68 (a) พบว่า ภายหลังจากผ่านไป 5000 รอบ ชั่วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co@0.5KOH สามารถรักษาประสิทธิภาพที่ 97.74% ของค่าความจุเริ่มต้น ซึ่งแสดงถึงเสถียรภาพของอุปกรณ์ที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับชั่วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ซึ่งมีประสิทธิภาพอยู่ที่ 95.32% สำหรับค่าประสิทธิภาพคุลอมป์ สามารถคำนวณโดยอาศัยสมการที่ (4.4) [103];

$$\eta = \frac{t_D}{t_C} \times 100\% \quad (4.4)$$

เมื่อ t_D และ t_C คือ เป็นช่วงเวลาสำหรับการคายและอัดประจุ ตามลำดับ ผลลัพธ์ที่ได้ถูกแสดงในรูปแบบของเส้นแนวโน้ม ดังรูปที่ 4.14 (b)

จากรูปที่ 68 (b) จะเห็นได้ว่า ภายหลังจากผ่านไป 5000 รอบ ชั่วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co@0.5KOH มีประสิทธิภาพคุลอมป์ที่เสถียรสูง $\sim 100\%$ ซึ่งสามารถบ่งชี้ว่า วัสดุชั่วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co@0.5KOH มีประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ในกระบวนการเก็บสะสมประจุที่ดีเยี่ยม ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สามารถช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโครงสร้างรูพรุนแบบเมโซพอร์รัสและช่วยเพิ่มกลุ่มฟังก์ชันชอบน้ำบนพื้นผิวของชั้นออกไซด์ อีกทั้ง ยังช่วยสนับสนุนการแพร่กระจายของไอออนอิเล็กโทรไลต์ไปยังโคบอลต์ออกไซด์ชั้นใน และช่วยเพิ่มพื้นที่ดูดซับไอออนอิเล็กโทรไลต์ของชั่วไฟฟ้า [78]





รูปที่ 68 (a) ประสิทธิภาพความจุหลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุอย่างต่อเนื่อง 5000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 5 A/g และ (b) ประสิทธิภาพคูลอมป์หลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุอย่างต่อเนื่อง 5000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 5 A/g ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 บริสุทธิ์และขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ด้วยสัดส่วน 0.5 โดยมวล

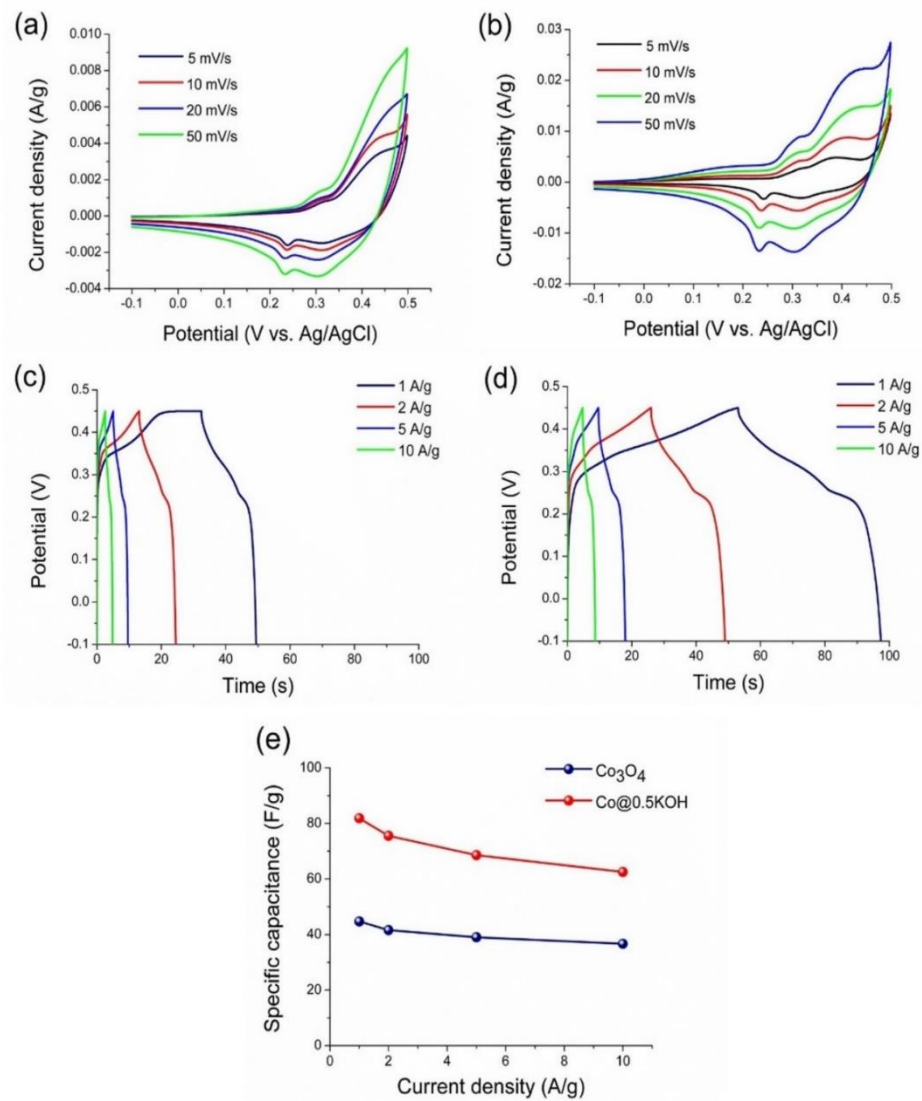
4.3 การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ในระบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตร

เพื่อทดสอบประสิทธิภาพการประยุกต์ใช้อุปกรณ์กักเก็บพลังงาน ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบตัวเก็บประจุยิ่งยวดในระบบทดสอบ 2 ขั้วไฟฟ้าแบบสมมาตรที่ขั้วบวกและขั้วลบทำมาจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.1 ถึง 0.45 V ที่อัตราการสแกน 5 10 20 และ 50 mV/s ด้วยเทคนิค CV และที่ความหนาแน่นกระแส 1 2 5 และ 10 A/g ด้วยเทคนิค GCD ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M ผลการทดสอบประสิทธิภาพถูกแสดงดังรูปที่ 69 (a-e) ตามลำดับ

จากรูปที่ 69 (a-d) เห็นได้ชัดเจนว่า เส้นโค้ง CV และ GCD ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตรมีลักษณะเส้นโค้งคล้ายคลึงกับตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบระบบทดสอบ 3 ขั้วไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 63 และรูปที่ 64 ซึ่งบ่งบอกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการเก็บสะสมประจุของเซลล์ไฟฟ้าแบบสมมาตรนั้นเป็นผลมาจากพฤติกรรมการเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโดจากวัสดุขั้วไฟฟ้าของกลุ่มโลหะออกไซด์หรือพอลิเมอร์นำไฟฟ้าโดยตรง [13, 82] การเปลี่ยนแปลงค่าความจุจำเพาะ (C_{GCD}) ที่ความหนาแน่นกระแสต่างกันถูกแสดงไว้ในรูปที่ 69 (e) โดยที่ความหนาแน่นกระแส 1 2 5 และ 10 A/g ความจุจำเพาะที่คำนวณได้ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ มีค่าเท่ากับ 81.85 75.54 68.59 และ 62.52 F/g ในขณะที่ความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าชนิดที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 มีค่าเท่ากับ 44.71 41.60 39.04 และ 36.69 F/g ตามลำดับ

สำหรับการคาดการณ์แบบจำลองสำหรับความหนาแน่นพลังงาน (E) และความหนาแน่นกำลัง (P) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถหาได้จากค่าความจุจำเพาะ (C_{GCD}) โดยอาศัยสมการที่ (3.1) และสมการที่ (3.2) ผลการคำนวณถูกแสดงในตารางที่ 9 และเพื่อให้เห็นแนวโน้มการประยุกต์ใช้งานของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ ความสัมพันธ์ของค่า E - P จึงถูกแสดงด้วยแผนภาพ Ragone ดังแสดงในรูปที่ 70

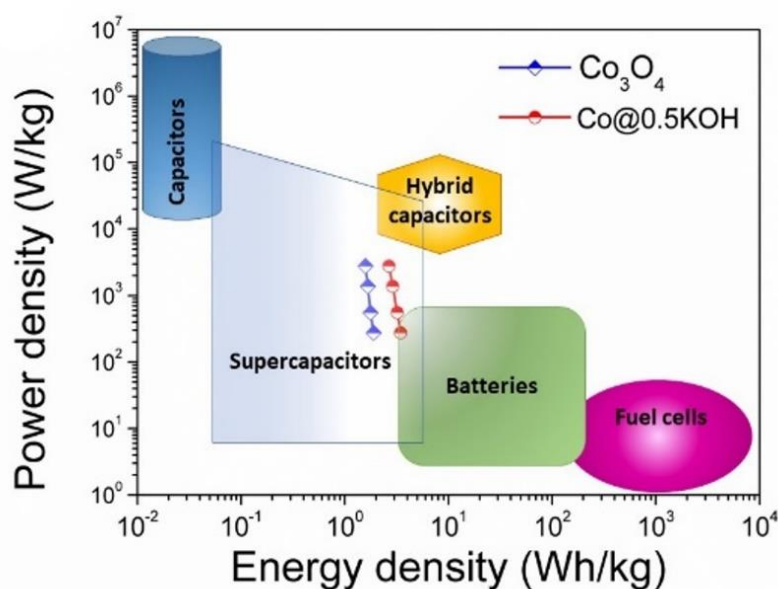
พูน ปณ ทิโต ชีเว



รูปที่ 69 เส้นโค้ง CV ที่อัตราสแกนต่างกันของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก (a) อนุภาคนาโน Co_3O_4 (b) อนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ และเส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแสต่างกันของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก (c) อนุภาคนาโน Co_3O_4 (d) อนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ และ (e) การเปลี่ยนแปลงค่าความจุจำเพาะที่ตามความหนาแน่นกระแสในระบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตร

ตารางที่ 9 ค่าความหนาแน่นพลังงาน (E) และค่าความหนาแน่นกำลัง (P) ที่เปลี่ยนแปลงตามความหนาแน่นกระแสของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวลต่างๆ

ตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้า	E (Wh/kg)				P (W/g)			
	ความหนาแน่นกระแส (A/g)				ความหนาแน่นกระแส (A/g)			
	1	2	5	10	1	2	5	10
Co_3O_4	1.89	1.76	1.66	1.58	276.5	552.5	1368.77	2770.0
Co@0.5KOH	3.46	3.21	2.89	2.66	278.3	554.4	1382.32	2786.6



รูปที่ 70 แผนภาพ Ragone แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 และอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล 1:0.5 ที่ความหนาแน่นกระแส 1–10 A/g

จากรูปที่ 70 จะสังเกตได้ว่า ขั้วไฟฟ้าชนิดที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co@0.5KOH มีความหนาแน่นพลังงานสูงที่สุดเท่ากับ 3.46 Wh/kg และความหนาแน่นกำลังสูงที่สุดเท่ากับ 278.32 W/kg ในขณะเดียวกัน ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมขึ้นจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 มีความหนาแน่นพลังงานต่ำกว่า โดยมีค่าเท่ากับ 1.89 Wh/kg และความหนาแน่นกำลังเท่ากับ 276.51 W/kg ผลลัพธ์เหล่านี้แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าชนิดที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co@0.5KOH มีความโดดเด่นในด้านสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและจัดอยู่ในขอบเขตประเภทอุปกรณ์กักเก็บพลังงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวดตามแผนภาพ

Regone ดังนั้น ในงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่าการปรับปรุงสมบัติเชิงพื้นผิวของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ด้วยกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH เป็นวิธีการที่สามารถนำไปใช้เพิ่มสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วตัวเก็บประจุยิ่งยวดสมรรถนะสูงได้อย่างแท้จริง

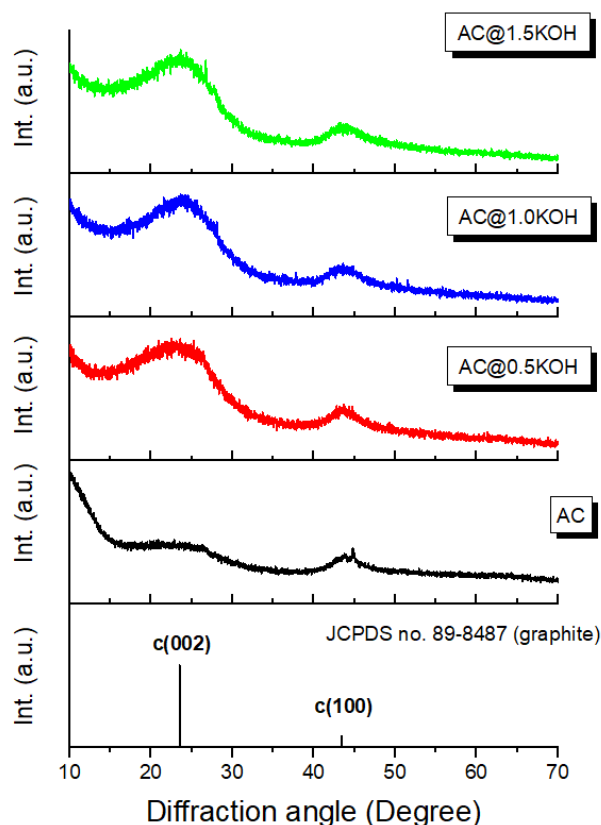
จากผลการวิจัยที่ได้จึงทำให้มั่นใจได้ว่าจะสามารถนำเอาอนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ ไปใช้เป็นส่วนผสมในวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ในการพัฒนาขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีประสิทธิภาพสูงได้ในลำดับต่อไป



4.4 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและลักษณะเฉพาะของถ่านกัมมันต์

4.4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะเชิงโครงสร้างผลึกของถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค XRD

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงถ่านกัมมันต์ก่อนและหลังกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ในสัดส่วนโดยมวลของ AC:KOH เท่ากับ 1:0.5 1:1 และ 1:1.5 แสดงดังรูปที่ 71 จากการวิเคราะห์ผลลายการเลี้ยวเบนที่ได้ของสารตัวอย่างทุกเงื่อนไขพบพีคการเลี้ยวเบนฐานกว้าง (broad peak) ปรากฏที่มุม 2θ เท่ากับ 23.54° และ 43.37° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (002) และ (100) ตามลำดับ โดยตำแหน่งของพีคเหล่านี้แสดงให้เห็นถึงผลลายการเลี้ยวเบนที่เกิดจากโครงสร้างอสัณฐานผลึกแบบเฮกซะโกนอลอ้างอิงตามข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 89-8487 นั้นแสดงให้เห็นว่า ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้มีลักษณะของโครงสร้างผลึกแกรไฟต์ (graphite) การที่พีคในตำแหน่งดังกล่าวมีความเข้มพีคต่ำและมีฐานกว้าง นั้นแสดงให้เห็นว่าวัสดุผงถ่านกัมมันต์มีโครงสร้างเป็นคาร์บอนอสัณฐาน (amorphous carbon) ที่เกิดจากการซ้อนกันของชั้นอะโรมาติก (aromatic layer) และแกรไฟต์ที่จัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ (turbostran carbon structure) ปนกันอยู่ [67, 68]



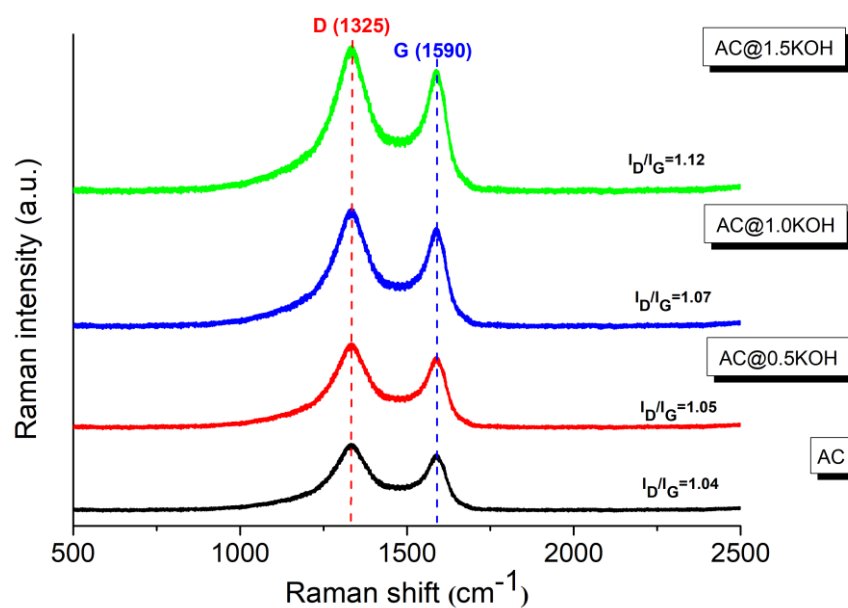
รูปที่ 71 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของถ่านกัมมันต์ (a) ก่อนผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมี และหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล (b) 0.5 (c) 1 และ (d) 1.5 ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาผลของกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ต่อโครงสร้างผลึกของถ่านกัมมันต์จะเห็นได้ว่า ความกว้างของฐานพีการเลี้ยวเบนมีลักษณะแคบลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณของ KOH ที่ใช้ก่อกัมมันต์มีค่าเพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้สามารถอธิบายได้ว่า เมื่อให้ความร้อนแก่วัสดุจะส่งผลต่อการจัดเรียงตัวเป็นวงแหวนอะโรมาติกของอะตอมคาร์บอนเป็นชั้นระนาบของแกรไฟต์ และในขณะเดียวกันในระหว่างก่อกัมมันต์ทางเคมี KOH ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์อาจก่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างชั้นระนาบอะตอมคาร์บอนและก่อให้เกิดการจัดเรียงตัวของอะตอมของคาร์บอนในโครงสร้างที่เป็นระเบียบและมีความสมบูรณ์ขึ้น [68, 79]



4.4.2 การศึกษาโครงสร้างทางเคมีและหอนงค์ประกอบทางเคมีของถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค Raman และ FTIR

ผลการตรวจสอบสเปกตรัม Raman ของผงคาร์บอนก่อนและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวลของ AC:Co₃O₄ เท่ากับ 1:0.5 1:1 และ 1:1.5 แสดงดังรูปที่ 72



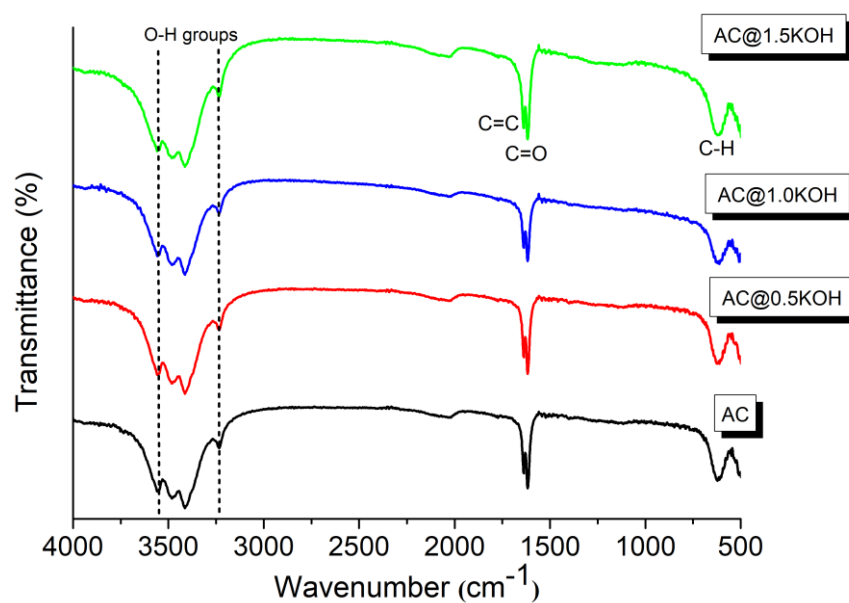
รูปที่ 72 สเปกตรัม Raman ของผงถ่านกัมมันต์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ในสัดส่วนโดยมวลของ AC:KOH เท่ากับ 1:0.5 1:1 และ 1:1.5

จากการวิเคราะห์พบว่าสเปกตรัม Raman ของสารตัวอย่างทุกเงื่อนไขพบองค์ของพีก D-band และ G-band ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1325 cm^{-1} และ 1590 cm^{-1} ตามลำดับ โดยพีก D-band นั้นแสดงถึงการสั่นของพันธะที่อะตอมคาร์บอนจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบหรือมีข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นในโครงสร้างคาร์บอน โดยมีเป็นพันธะแบบไฮบริดเซชันของโครงสร้างคาร์บอนแบบ sp^3 (sp^3 hybridization) ในขณะที่พีก G-band แสดงถึงการสั่นของอะตอมในระนาบคาร์บอนที่มีการจัดเรียงโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบโดยมีการสร้างพันธะไฮบริดเซชันแบบ sp^2 (sp^2 hybridization) [78] จากรูปที่ 72 สังเกตได้ว่า พีกที่พีก D-band มีค่าสูงกว่าพีก G-band ในทุกตัวอย่างของถ่านกัมมันต์ ซึ่งบ่งบอกถึงสัดส่วนของโครงสร้างคาร์บอนที่ไม่เป็นระเบียบแบบ sp^3 หรือความบกพร่องที่เกิดขึ้นในโครงสร้างเป็นองค์ประกอบหลักของสารตัวอย่างทุกเงื่อนไข [104] เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างคาร์บอน ในงานวิจัยนี้ได้ทำการคำนวณหาอัตราส่วนพื้นที่ใต้

พีก D-band และพีก G-band (I_D/I_G) โดยจากรูปที่ 72 จะสังเกตเห็นว่า พีก D-band ของตัวอย่าง AC ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมี มีแนวโน้มของพื้นที่ใต้พีกสูงขึ้นเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์เชิงพาณิชย์ ทำให้ค่า I_D/I_G มีค่าเพิ่มขึ้น โดยมีค่าเท่ากับ 1.04 1.05 1.07 และ 1.12 สำหรับตัวอย่าง AC AC@0.5KOH AC@1.0KOH และ AC@1.5KOH ตามลำดับ ความแตกต่างของค่า I_D/I_G ที่เกิดขึ้น อาจเป็นผลจากการกระตุ้นด้วยสารเคมี KOH ที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (OH) เป็นองค์ประกอบหลัก และทำหน้าที่ในการเร่งการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโดยตรงต่ออะตอมของ C และ O ที่มีอยู่ภายในโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งนำไปสู่การเพิ่มช่องว่างออกซิเจนในโครงสร้างและส่งผลให้เกิดความบกพร่องที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้าง [89, 90] ซึ่งผลการตรวจสอบในงานวิจัยนี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ L. Huifang และคณะ [105] ซึ่งได้รายงานเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างของวัสดุกลุ่มคาร์บอนโดยพิจารณาจากตำแหน่งพีก D-band และพีก G-band ที่ได้มาจากการตรวจสอบด้วยเทคนิค Raman

สเปกตรัม FTIR ของคาร์บอนก่อนและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่สัดส่วนโดยมวลต่างกัน แสดงดังรูปที่ 73 จากการวิเคราะห์พบว่า สเปกตรัม FTIR ของตัวอย่างถ่านกัมมันต์มีองค์ประกอบของหมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ในสารประกอบอินทรีย์ที่คล้ายคลึงกัน โดยพบพีกการดูดกลืนแสงเกิดขึ้น 3 ตำแหน่งของเลขคลื่น ได้แก่ ที่เลขคลื่นในช่วง $480-640\text{ cm}^{-1}$ ที่สัมพันธ์กับโหมดการสั่นของพันธะเดี่ยวระหว่างอะตอมคาร์บอนกับไฮโดรเจน (C-H stretching) ของกลุ่มเมทิลที่เกิดจากการดูดซับโมเลกุลที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำที่มีอยู่ในอากาศ ตำแหน่งเลขคลื่น $1570-1690\text{ cm}^{-1}$ แสดงโหมดการสั่นของโมเลกุลแบบยึดในพันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับออกซิเจน (C=O stretching) ในหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) และหมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group) และการสั่นของพันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับคาร์บอน (C=C stretching) ในโครงสร้างวงแหวนอะโรมาติก (aromatic ring) ซึ่งการปรากฏพีกการดูดกลืนที่สัมพันธ์กับหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า อะตอมของออกซิเจนก่อให้เกิดพันธะกับคาร์บอนภายในโครงสร้างของวัสดุหลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นในกระบวนการก่อกัมมันต์ และที่ตำแหน่งเลขคลื่น $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงโหมดการสั่นแบบยึดพันธะเดี่ยวระหว่างอะตอมออกซิเจนกับไฮโดรเจน (O-H stretching) ของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่มีอยู่ในโครงสร้างของวัสดุคาร์บอน ตามลำดับ [106] ซึ่งจากพีกสเปกตรัมการดูดกลืนแสงทั้งหมดที่กล่าวมาจึงสามารถยืนยันได้ว่า กระบวนการเตรียมถ่านกัมมันต์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ [107] เมื่อพิจารณาผลของกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัม FTIR ของถ่านกัมมันต์ จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณของ KOH ที่ใช้ก่อกัมมันต์มีค่าเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้พีกการดูดกลืนที่สัมพันธ์กับพันธะ C=O C=C และ O-H มีความเข้มพีกเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการไอออน K^+ และ OH^- สามารถแทรกไปยังตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนของโครงสร้างถ่านกัมมันต์ได้

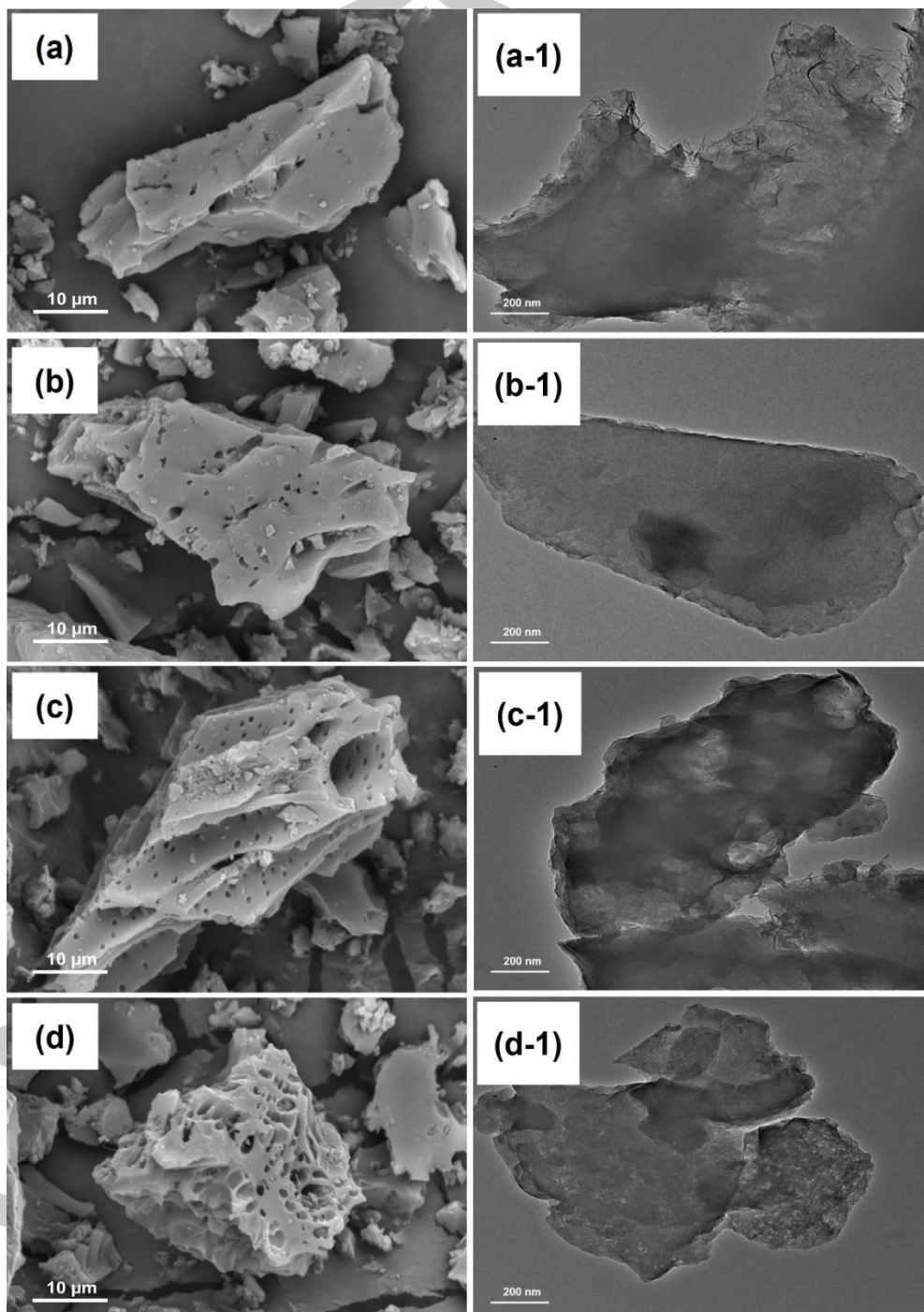
อย่างสมบูรณ์ อีกทั้งการก่อกัมมันต์ยังสามารถทำให้เกิดการก่อตัวของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่มาจากสารกระตุ้น KOH ได้โดยตรง จึงทำให้ความเข้มของพีคดังกล่าวมีค่าสูงขึ้นได้อีกด้วย [67, 107]



รูปที่ 73 สเปกตรัม FTIR ของผงถ่านกัมมันต์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ในสัดส่วนโดยมวลของ AC:KOH เท่ากับ 1:0.5 1:1 และ 1:1.5

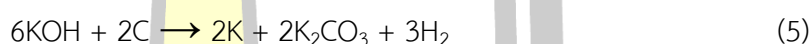


4.4.3 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานและโครงสร้างทางจุลภาคของถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค FESEM และ TEM



รูปที่ 74 ภาพ FESEM (ซ้าย) และ TEM (ขวา) ของ (a, a-1) ถ่านกัมมันต์เชิงพาณิชย์ และถ่านกัมมันต์ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล เท่ากับ (b, b-1) 1:0.5 (c, c-1) 1:1 และ (d, d-1) 1:1.5

ผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานของผงถ่านกัมมันต์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สกัดส่วนโดยมวลแตกต่างกัน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FESEM) และโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงในรูปที่ 74 จากรูปจะสังเกตเห็นได้ว่าตัวอย่างผงถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้มีลักษณะพื้นผิวขรุขระเป็นรูพรุนขนาดต่างๆ กระจายอยู่บนผนังของอนุภาค รูพรุนเหล่านี้เป็นผลมาจากการสลายตัวของสารก่อกัมมันต์หรือเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างอะตอมคาร์บอนกับสารกระตุ้น KOH สำหรับการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีซึ่งสามารถอธิบายได้โดยอาศัยสมการการเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้ [108];



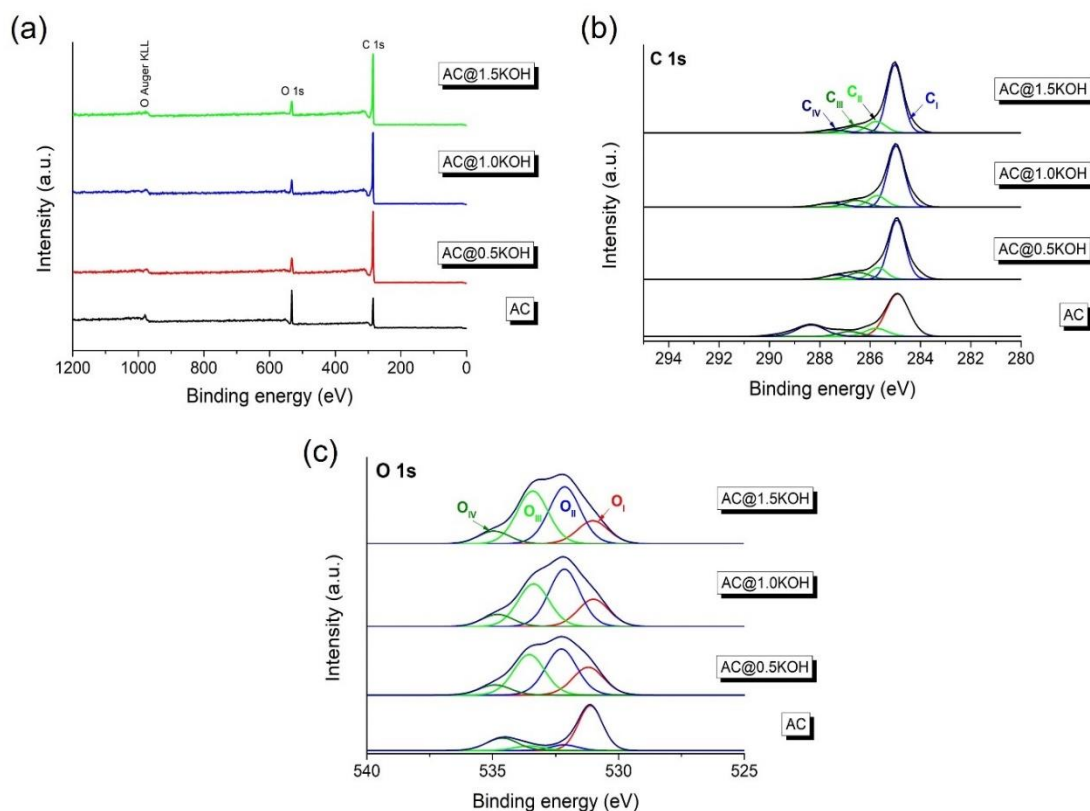
สมการที่ (1) ถึงสมการที่ (3) แสดงการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างถ่านกัมมันต์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ในระหว่างปฏิกิริยา จะเกิดการสลายตัวของ KOH เป็นโพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) และน้ำ H_2O ซึ่งผลจากการไฮโดรไลซิสของน้ำกับคาร์บอนส่งผลให้เกิดเฟสของแก๊สชนิดต่างๆ ซึ่งนำไปสู่การพองตัวของโครงสร้างคาร์บอนที่เพิ่มสูงขึ้น สมการที่ (4) ถึงสมการที่ (6) แสดงผลของกระบวนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 700°C ที่ให้เกิดการสลายตัวของโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ได้อย่างสมบูรณ์ ในขณะที่เดียวกันถ่านกัมมันต์ก็สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้โดยตรงกับคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) โพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) และโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) และได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นแก๊ส CO ดังแสดงในสมการที่ (7) สมการที่ (8) และสมการที่ (9) [108, 109] เมื่อพิจารณาผลของกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางสัณฐานและโครงสร้างทางจุลภาคของถ่านกัมมันต์ จะเห็นได้ว่า เมื่อปริมาณสัดส่วนโดยมวลของ KOH เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ลักษณะสัณฐานพื้นผิวของถ่านกัมมันต์มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์เชิงพาณิชย์ จากรูปที่ 4.20 (a, a-1) จะสังเกตเห็นได้ว่า พื้นผิวของถ่านกัมมันต์มีรูพรุนจำนวนมาก โดยมีขนาดตั้งแต่ 1 ถึง $2\ \mu\text{m}$ อีกทั้งยังมีรูพรุนขนาดเล็กๆ แทรกตัวอยู่ตาม

ผนังของถ่านกัมมันต์ ภายหลังจากการก่อกัมมันต์แล้วจะสังเกตเห็นจากรูปที่ 74 (b) ถึงรูปที่ 74 (d) ได้ว่าเมื่อสัดส่วนโดยมวลของ KOH เพิ่มสูงขึ้นตั้งแต่ 1:0.5 จนถึง 1:1.5 พื้นผิวของถ่านกัมมันต์จะถูกทำลายอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันและกลายเป็นโพรงขนาดใหญ่ขึ้นในอนุภาคคาร์บอน ทั้งนี้ อธิบายได้ว่า ช่องว่างโพรงและรูพรุนที่เพิ่มขึ้นนั้นเป็นผลเนื่องมาจากกระบวนการก่อกัมมันต์ด้วย KOH ที่มีฤทธิ์เป็นเบสแก่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่าง KOH กับถ่านกัมมันต์ก่อให้เกิดโมเลกุลแก๊สขนาดเล็ก เช่น ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ [68, 77] เป็นผลิตภัณฑ์ และที่รูพรุนเอาไว้ภายหลังจากการสลายตัวของคาร์บอนไปเป็นโมเลกุลแก๊สดังกล่าว [109] ดังนั้น จึงส่งผลให้เกิดการขยายตัวของรูพรุนบนพื้นผิววัสดุให้มีขนาดใหญ่ขึ้นจนผนังโครงสร้างเดิมเกิดการพังทลายและกลายเป็นโพรงขนาดใหญ่



4.4.4 การศึกษาเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพระดับพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค XPS

รูปที่ 75 (a) แสดงสเปกตรัม XPS แบบ Survey ขององค์ประกอบธาตุหลักในทั้ง 4 ตัวอย่าง ได้แก่ ผงคาร์บอนกัมมันต์เชิงพาณิชย์ (AC) AC@0.5KOH AC@1.0KOH และ AC@1.1KOH



รูปที่ 75 สเปกตรัม XPS ของถ่านกัมมันต์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการกักกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่สัดส่วนโดยมวลแตกต่างกัน (a) สเปกตรัมแบบ Survey (b) C 1s และ (c) O 1s

จากการวิเคราะห์สเปกตรัมที่ได้พบว่า ในสารตัวอย่างสามารถตรวจสอบธาตุได้เพียง 2 ชนิด ได้แก่ C 1s และ O 1s ซึ่งสอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 285.83 และ 532.79 eV ตามลำดับ โดยไม่ปรากฏสเปกตรัมของธาตุอื่นเจือปนในโครงสร้าง ผลการทดสอบที่ได้แสดงให้เห็นว่า ตัวอย่างถ่านกัมมันต์ทั้งหมดที่เตรียมได้มีสารประกอบของกลุ่มคาร์ไบด์และออกไซด์เป็นส่วนใหญ่ [110]

รูปที่ 75 (b) แสดงสเปกตรัมความละเอียดสูงของธาตุ C 1s ของตัวอย่างทั้งหมด จากรูปสามารถแยกตำแหน่งพิกของสเปกตรัม XPS ออกเป็น 4 พิกหลัก ได้แก่ ตำแหน่งพิกที่เกิดจากอะตอมคาร์บอนที่มีการสร้างพันธะไฮบริดไฮเซนแบบ sp^3 และพันธะไฮบริดไฮเซนแบบ sp^2 ที่เกิด

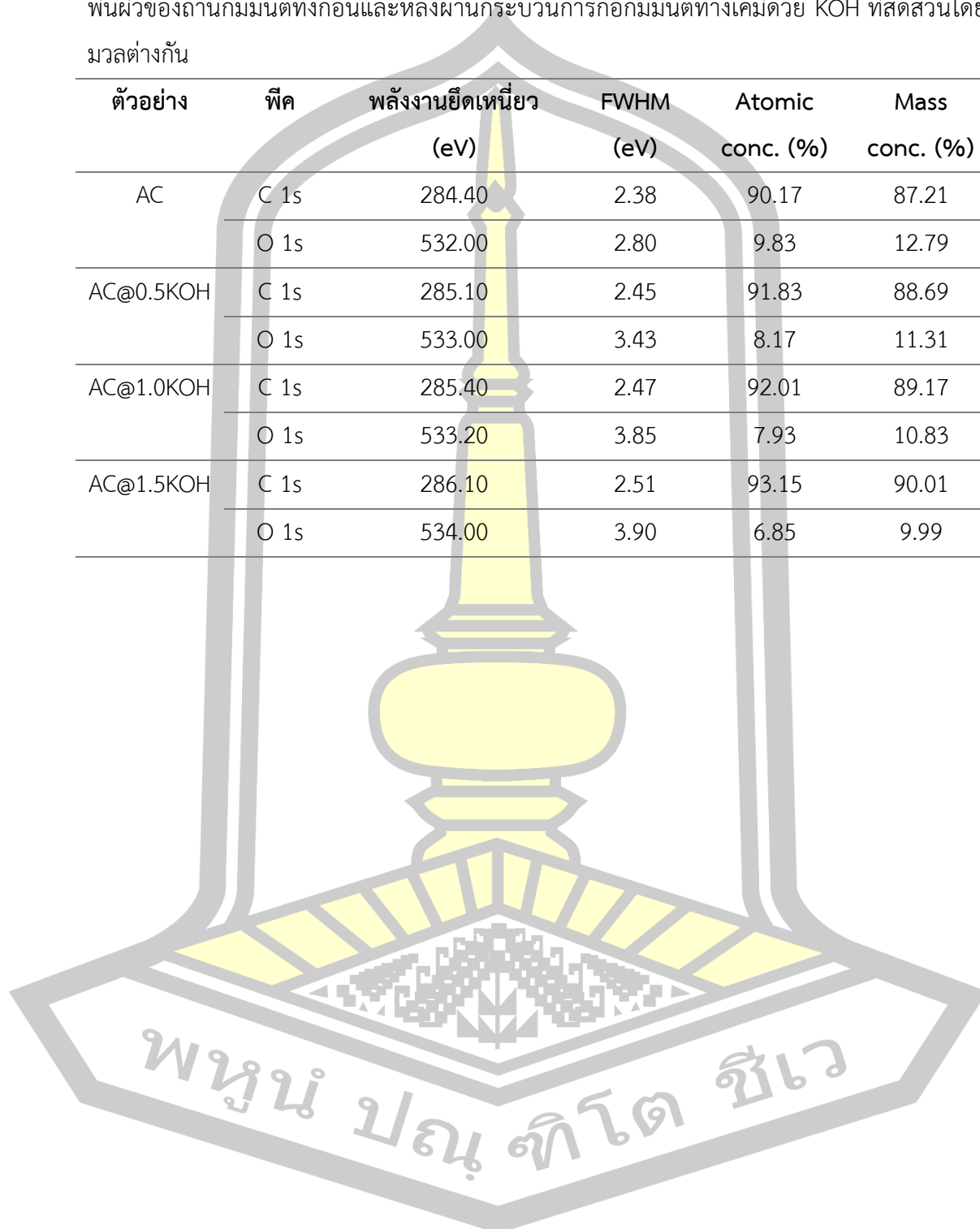
พันธะเดี่ยวกับอะตอมออกซิเจน (C-O) ($C_I \sim 284.51$ eV) ตำแหน่งพีคที่เกิดพันธะเดี่ยวระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจนแบบ C-O-C ($C_{II} \sim 285.79$ eV) ตำแหน่งพีคที่สัมพันธ์กับพลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนกับอะตอมออกซิเจน (C=O) ($C_{III} \sim 286.84$ eV) และตำแหน่งที่เกิดจากคาร์บอนเกิดพันธะเดี่ยวและพันธะคู่กับอะตอมออกซิเจน (O=C-O) ($C_{IV} \sim 288.69$ eV) [110, 111]

รูปที่ 75 (c) แสดงสเปกตรัม XPS ความละเอียดสูงของธาตุ O 1s จากรูปสามารถแยกตำแหน่งพีคของสเปกตรัม XPS ออกเป็น 4 พีคหลัก ได้แก่ ตำแหน่งพีคอะตอมออกซิเจนเกิดพันธะคู่กับอะตอมคาร์บอน (O=C) ที่มาจากสารประกอบออกซิเจนคาร์บอนิล ($O_I \sim 532.25$ eV) ตำแหน่งพีคที่สัมพันธ์กับพันธะเดี่ยวระหว่างอะตอมคาร์บอนกับอะตอมออกซิเจนแบบ C-O-C ซึ่งเกิดจากสารประกอบออกซิเจนคาร์บอนิลในหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิล ($O_{II} \sim 533.21$ eV) ตำแหน่งพีคที่เกิดจากอะตอมออกซิเจนเกิดพันธะเดี่ยวกับอะตอมคาร์บอน (O-C) ($O_{III} \sim 534.06$ eV) และตำแหน่งพีคอะตอมคาร์บอนที่เกิดพันธะเดี่ยวและพันธะคู่กับอะตอมออกซิเจน (O-C=O) ($O_{IV} \sim 534.79$ eV) [112] เมื่อพิจารณาผลของกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบเคมีเชิงพื้นผิวทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพของถ่านกัมมันต์ พบว่า เมื่อสัดส่วนโดยมวลของ KOH เพิ่มขึ้น ส่งผลให้พื้นที่ใต้กราฟของพีค O 1s มีค่าเพิ่มขึ้นและเกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งพีคพลังงานยึดเหนี่ยวไปในทิศทางที่ลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์เชิงพาณิชย์ (AC) ดังแสดงในรูปที่ 75 (c) ทั้งนี้อาจอธิบายได้ว่า กระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ส่งผลให้เกิดการก่อตัวของหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบเกิดขึ้นภายในโครงสร้าง เช่น หมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) หมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group) และหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) โดยหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้จะแทรกอยู่ระหว่างชั้นระนาบอะตอมคาร์บอน ก่อให้เกิดช่องว่างออกซิเจนอะตอมของคาร์บอนในโครงสร้างเกิดขึ้น นอกจากนี้ การปรากฏหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ยังสามารถช่วยเพิ่มการดูดซับไอออนอนินทรีย์ที่มีในสารละลายและส่งเสริมการแลกเปลี่ยนไอออนบริเวณพื้นผิวในปริมาณที่สูงขึ้น [112, 113] จากผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค XPS ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวและตัวแปรที่สอดคล้องกับสเปกตรัม XPS ของถ่านกัมมันต์ทั้งก่อนและหลังกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ถูกแสดงดังตารางที่ 10

พูน ปณ ทิโต ชเว

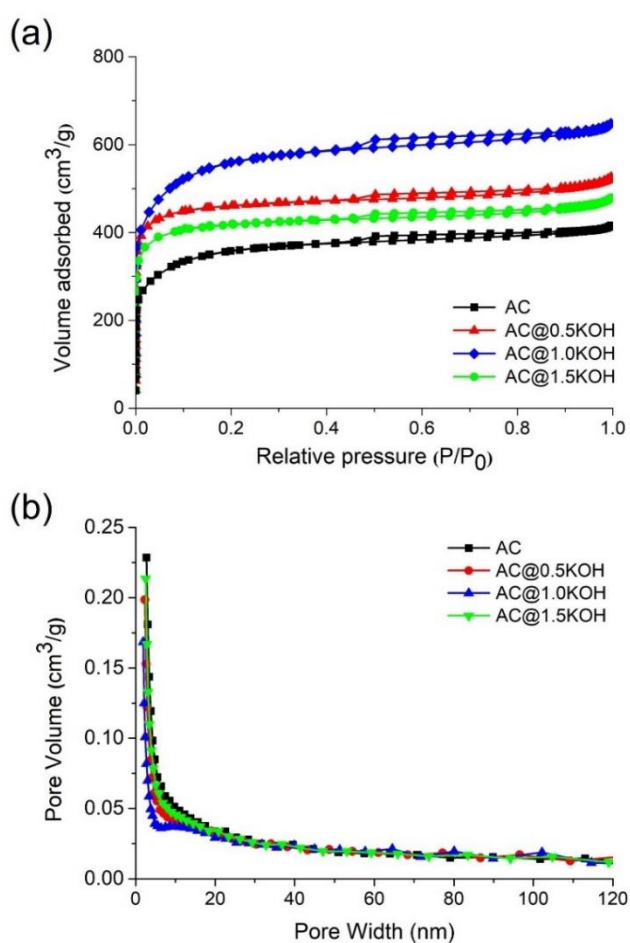
ตารางที่ 10 พลังงานยึดเหนี่ยวและตัวแปรที่สอดคล้องกับสเปกตรัม XPS ของแต่ละองค์ประกอบบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ทั้งก่อนและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่สัดส่วนโดยมวลต่างกัน

ตัวอย่าง	พีค	พลังงานยึดเหนี่ยว (eV)	FWHM (eV)	Atomic conc. (%)	Mass conc. (%)
AC	C 1s	284.40	2.38	90.17	87.21
	O 1s	532.00	2.80	9.83	12.79
AC@0.5KOH	C 1s	285.10	2.45	91.83	88.69
	O 1s	533.00	3.43	8.17	11.31
AC@1.0KOH	C 1s	285.40	2.47	92.01	89.17
	O 1s	533.20	3.85	7.93	10.83
AC@1.5KOH	C 1s	286.10	2.51	93.15	90.01
	O 1s	534.00	3.90	6.85	9.99



4.4.5 การศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวสัมผัสและขนาดของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค BET-BJH

ผลการศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวและการแจกแจงขนาดรูพรุนเฉลี่ยของถ่านกัมมันต์ทั้งก่อนและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่สัดส่วนโดยมวลแตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 76 (a) และรูปที่ 76 (b) ตามลำดับ สำหรับการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของถ่านกัมมันต์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่สัดส่วนโดยมวลต่างๆ ด้วยวิธีของ Brunauer-Emmet-Teller (BET) และ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 11



รูปที่ 76 (a) เส้นโค้งไอโซเทอมแสดงการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจน และ (b) กราฟการแจกแจงขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ด้วยสัดส่วนโดยมวลต่างกัน

ตารางที่ 11 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของถ่านกัมมันต์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สกัดส่วนโดยมวล 0.5 1 และ 1.5

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)	ปริมาตรของรูพรุน (cm^3/g)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (nm)
AC	911.21	0.44	1.97
AC@0.5KOH	1148.33	0.56	1.95
AC@1.0KOH	1315.75	0.67	1.94
AC@1.5KOH	1084.41	0.54	1.96

จากการวิเคราะห์รูปที่ 76 (a) พบว่า สารตัวอย่างที่เตรียมได้มีเส้นโค้งไอโซเทอมของการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจนเป็นชนิดที่ IV โดยในช่วงความดันสัมพัทธ์ต่างๆ คือ ในช่วง 0.1-0.4 เป็นลักษณะเฉพาะเส้นโค้งไอโซเทอมของการดูดซับของสารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็กกว่า 2 nm (micro porous adsorbent) และในช่วงความดันสัมพัทธ์เพิ่มขึ้นประมาณ 0.45-0.9 จะเกิดจากการควบแน่นในรูพรุนขนาดเล็กของวัสดุแบบกะปิลลารี (Capillary) ซึ่งทำให้เกิดวงฮิสเทอรีซิสชนิดที่ H4 ที่เกิดจากเส้นกราฟของการดูดซับและเส้นกราฟของการคายที่ไม่ทับกัน เนื่องจากการคายแก๊สนั้นเกิดได้ยากกว่า เพราะต้องเอาชนะแรงกะปิลลารี (Capillary force) เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐานของ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ซึ่งบ่งบอกถึงการมีอยู่ของโครงสร้างรูพรุนแบบไมโครพอร์รัสและเมโซพอร์รัส [112] กราฟการแจกแจงขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวอย่างถูกแสดงดังรูปที่ 76 (b) จากการวิเคราะห์พบว่า ตัวอย่างถ่านกัมมันต์ทั้งหมดมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยในระดับไมโครพอร์รัส โดยมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 19.8 Å โดยจะสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงของกราฟในรูปที่ 76 (a) ได้ว่า เมื่อสกัดส่วนของ KOH ที่ใช้ในกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีมีค่าเพิ่มขึ้น เส้นโค้งไอโซเทอมจะมีความชันสูงขึ้นและวงฮิสเทอรีซิสขนาดที่กว้างขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์เชิงพาณิชย์ ลักษณะเช่นนี้บ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงขนาดพื้นที่ดูดซับบนพื้นผิวของตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ที่มีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้ยังคาดการณ์ได้อีกว่า ผลจากกระบวนการก่อกัมมันต์จะทำให้ขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวอย่างมีแนวโน้มขยายใหญ่ขึ้น [91] เนื่องมาจากสารกระตุ้น KOH เข้าไปทำปฏิกิริยากับองค์ประกอบออกไซด์ที่มีอยู่ในโครงสร้างของคาร์บอนแล้ว เกิดเป็นสารประกอบ K_2O และ K_2CO_3 และยังส่งผลให้เกิดการก่อตัวของโครงสร้างรูพรุนระดับไมโครพอร์รัส นอกจากนี้ ในระหว่างกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่มีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 700 °C สารประกอบ K_2O และ K_2CO_3 จะเกิดการสลายตัวตามปฏิกิริยาทางเคมีในสมการที่ (4.4) ถึงสมการที่ (4.7) และทำให้เกิด CO_2 และ CO ถูกปลดปล่อยออกมาจากโครงสร้าง ส่งผลให้รู

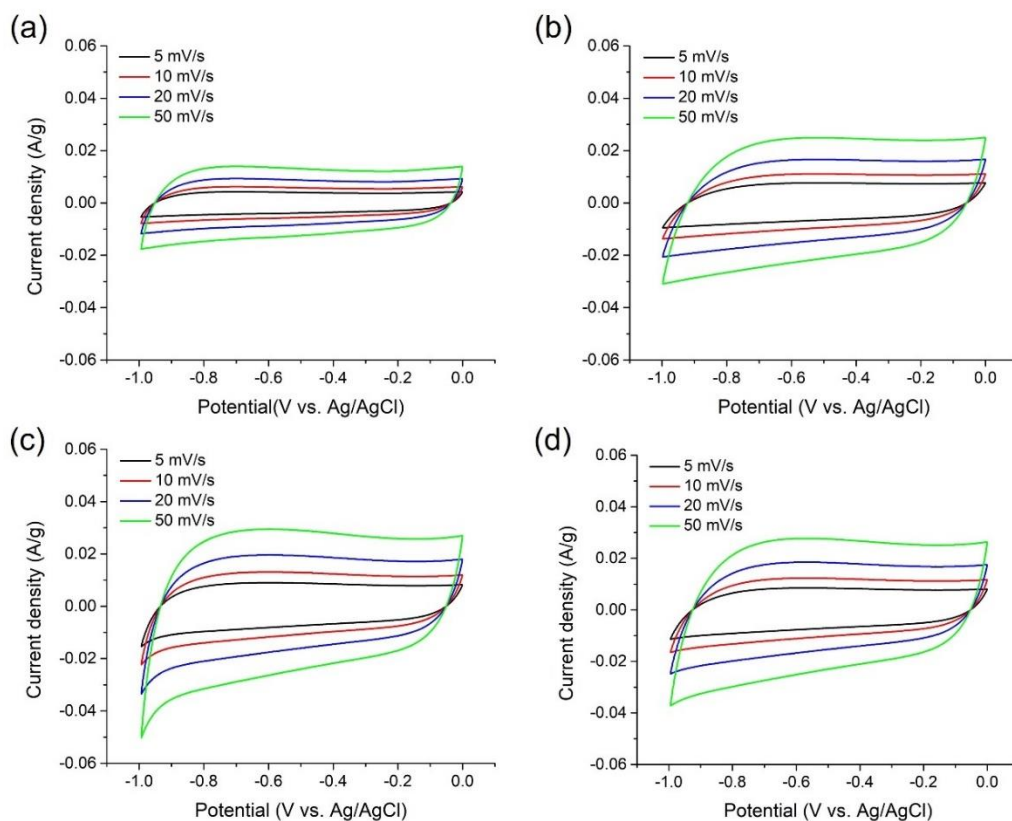
พรมมีขนาดใหญ่ขึ้นในระดับเมโซพอร์ส [108, 109] ผลการตีความจากข้อมูลที่ได้จากการทดสอบของงานวิจัยนี้มีความสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Shijie Li และคณะ [114] ที่ได้เตรียมถ่านกัมมันต์ประสิทธิภาพสูงจากสาหร่ายทะเลโดยอาศัยการก่อกัมมันต์ด้วย KOH สำหรับการประยุกต์ใช้ในตัวเก็บประจุยิ่งยวด ผลจากการวิจัยพบว่า ตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้แสดงลักษณะลักษณะไอโซเทอมชนิดที่ IV บ่งชี้ถึงการมีอยู่ของโครงสร้างรูพรุนแบบไมโครพอร์สและเมโซพอร์ส นอกจากนี้การกระตุ้นด้วย KOH ยังส่งผลให้เกิดการกัดเซาะโครงสร้างภายในของวัสดุและเกิดการกระจายตัวของขนาดรูพรุนสูงขึ้น จากตารางที่ 11 เมื่อพิจารณาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ย จะเห็นได้ว่าสารตัวอย่าง AC@1.0KOH มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดเท่ากับ $1315.75 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งสามารถส่งผลโดยตรงต่อปริมาณการสะสมของประจุและอัตราการแพร่ของไอออนที่บริเวณรอยต่อของขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์ได้ จากผลที่ได้จึงทำให้มั่นใจได้ว่าตัวอย่าง AC@1.0KOH จะมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีที่ดีที่สุด



4.5 การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์

4.5.1 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค CV

ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและพฤติกรรมการเก็บสะสมประจุทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่สัดส่วนโดยมวลต่างกัน ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -1 ถึง 0 V ที่อัตราการสแกน 5 10 20 และ 50 mV/s ด้วยเทคนิค CV แสดงดังรูปที่ 77 จากรูปเห็นได้ชัดเจนว่า เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าทั้งหมดมีรูปร่างคล้ายสี่เหลี่ยมผืนผ้าและไม่พบเกิดการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นซึ่งบ่งบอกถึงลักษณะเฉพาะของตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิด EDLC ที่มีพฤติกรรมการเก็บสะสมประจุบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า [115] นอกจากนี้พื้นที่ภายในเส้นโค้ง CV ขนาดใหญ่นั้นยังแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการเก็บสะสมประจุและการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่ดีด้วย [115, 116] จากการศึกษาผลกระทบของกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าถ่านกัมมันต์พบว่า สัดส่วนโดยมวลของ KOH ที่เพิ่มขึ้นสามารถช่วยเพิ่มความสามารถในการกักเก็บประจุได้ปริมาณเพิ่มขึ้น ซึ่งมีความสัมพันธ์โดยตรงกับพื้นที่ใต้กราฟเส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นด้วย KOH ที่มีค่ามากกว่าเมื่อเทียบกับกรณีของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์เชิงพาณิชย์ ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากการกระตุ้นด้วยสารเคมี KOH ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโครงสร้างภายในของวัสดุและส่งผลให้เกิดการกระจายรูพรุนแบบไมโครพอร์สและเมโซพอร์สในปริมาณมากขึ้น ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ช่วยเพิ่มขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะในการดูดซับและเก็บสะสมประจุ [91] นอกจากนี้การกระตุ้นด้วย KOH ยังสามารถก่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล ซึ่งการก่อกัวเพิ่มขึ้นของหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวล้วนเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการเพิ่มสภาพคล่องในขนส่งไอออนจากอิเล็กโทรไลต์และช่วยเพิ่มพื้นที่การเก็บสะสมประจุบนพื้นผิวของวัสดุถ่านกัมมันต์ [78, 91]



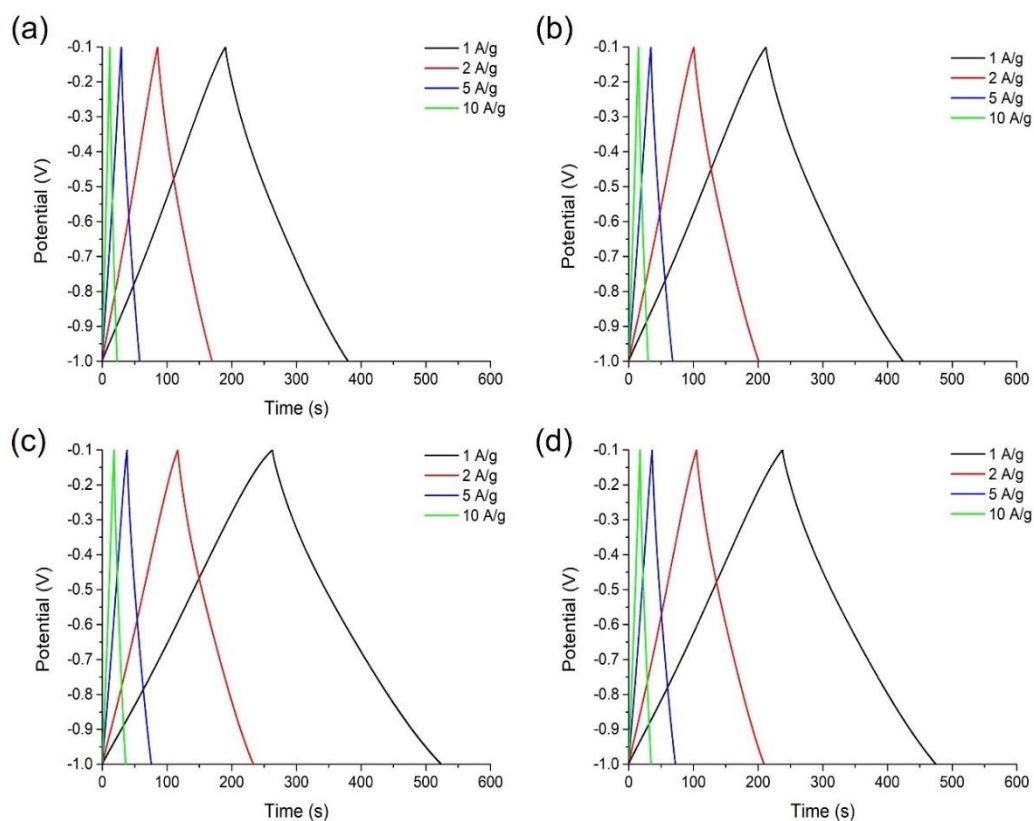
รูปที่ 4.77 เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ที่ (a) ก่อนผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สกัดส่วนโดยมวล (b) 0.5 (c) 1 และ (d) 1.5 ตามลำดับ ที่อัตราสแกนต่างกัน

สำหรับผลการคำนวณหาความจุจำเพาะ (C_s) ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ตามสมการที่ (2.12) ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 12 จากตารางจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ขั้วไฟฟ้า AC@1.0KOH มีความจุจำเพาะสูงสุดเมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าตัวอย่างอื่นๆ ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV จึงสามารถสรุปได้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก AC@1.0KOH มีความสามารถในการเก็บสะสมประจุทางเคมีไฟฟ้าที่ดีที่สุด

พูนุ ปณฺ ทิโต ชิว

4.5.2 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค GCD

ผลการทดสอบการอัดและคายประจุในกระบวนการเก็บสะสมประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ก่อนและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ปริมาณที่ต่างกัน ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -1 ถึง 0 V ที่ความหนาแน่นกระแส 1 2 5 และ 10 A/g ด้วยเทคนิค GCD แสดงดังรูปที่ 78



รูปที่ 78 เส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ที่ (a) ก่อนผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่สัดส่วนโดยมวล (b) 1:0.5 (c) 1:1 และ (d) 1:1.5 ที่ความหนาแน่นกระแสต่างกัน

จากรูปจะเห็นได้ว่า เส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้าทั้งหมดมีลักษณะคล้ายรูปทรงสามเหลี่ยมสมมาตรและไม่มีแนวโน้มที่แสดงถึงปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้น ซึ่งเป็นการยืนยันพฤติกรรมการอัดและคายประจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLC ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV [115, 116] จากรูปที่ 78 เมื่อพิจารณาผลของกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่มีต่อการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าที่ผลิตจากถ่านกัมมันต์จะเห็นได้ว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก AC@1.0KOH ใช้เวลาในการอัดและคายประจุที่นานกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าชนิดอื่นที่ทุกความหนาแน่นกระแส ซึ่งชี้ให้เห็นถึงความสามารถในการเก็บสะสมประจุที่ดีในขั้วไฟฟ้าชนิดนี้ สำหรับ

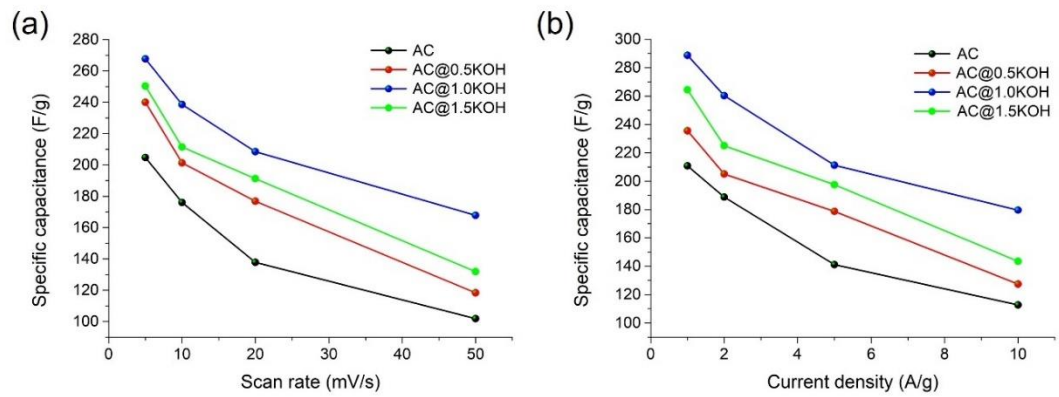
ค่าความจุจำเพาะ (C_{GCD}) ของขั้วไฟฟ้าที่คำนวณได้จากสมการที่ (2.13) ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 12 จะเห็นได้ว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก AC@1.0KOH มีค่าความจุจำเพาะสูงสุด จากผลลัพธ์ข้างต้นสามารถบอกได้ว่า กระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ในปริมาณที่เหมาะสมและกระบวนการคาร์บอนเซชัน สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ากัมมันต์สูงขึ้นไปเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้ากัมมันต์เชิงพาณิชย์ที่ไม่ผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วย KOH [89]

ตารางที่ 12 ค่าความจุจำเพาะที่เป็นฟังก์ชันของอัตราการสแกนและความหนาแน่นกระแสต่างกันของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากกัมมันต์ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวลต่างๆ

ตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้า	C_s (F/g)				C_{GCD} (F/g)			
	อัตราการสแกน (mV/s)				ความหนาแน่นกระแส (A/g)			
	5	10	20	50	1	2	5	10
AC	204.75	176.05	137.7	101.8	210.7	188.7	141.0	112.6
AC@0.5KOH	240.02	201.35	176.8	118.3	235.5	205.0	178.7	127.3
AC@1.0KOH	267.65	238.60	208.4	167.7	288.6	260.3	211.2	179.5
AC@1.5KOH	250.39	211.45	191.2	131.7	264.3	225.0	197.5	143.3

รูปที่ 79 (a) และรูปที่ 79 (b) เป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุจำเพาะที่เป็นฟังก์ชันของอัตราการสแกนและความหนาแน่นกระแสของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากกัมมันต์ทั้งก่อนและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ในปริมาณต่างกัน จากรูปจะเห็นได้ว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก AC@1.0KOH มีค่าความจุจำเพาะสูงสุดภายใต้เงื่อนไขที่มีการเปลี่ยนแปลงทั้งอัตราการสแกนและความหนาแน่นกระแส นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าค่าความจุจำเพาะมีแนวโน้มลดลงเมื่ออัตราการสแกนและความหนาแน่นกระแสมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งผลลัพธ์เช่นนี้เป็นปรากฏการณ์ทั่วไปที่เกิดจากความต้านทานภายในสำหรับตัวพาประจุมีค่าสูงขึ้นภายหลังจากความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น [117]

พูนุ ปณุกิตโต ชิว

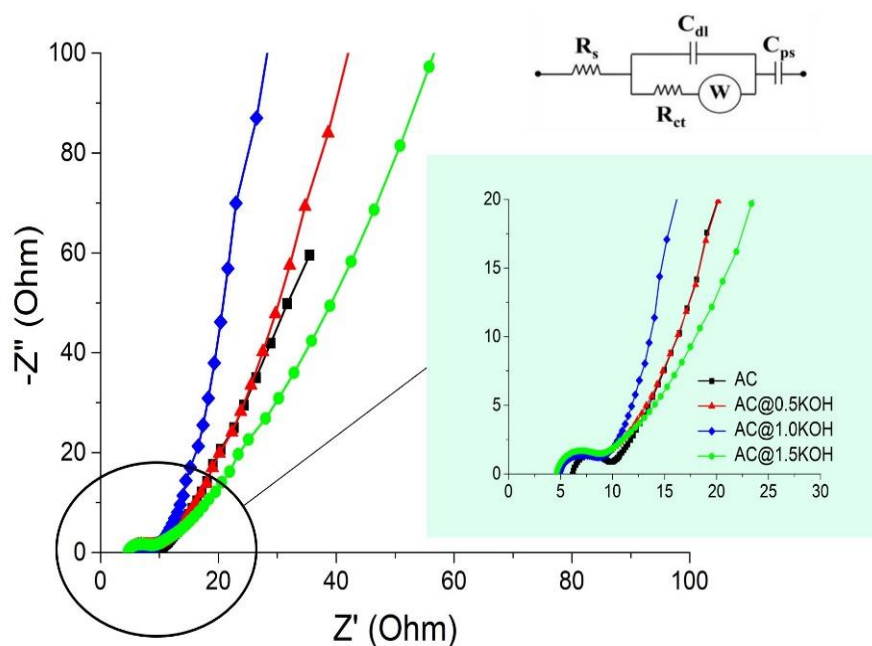


รูปที่ 79 (a) ค่าความจุจำเพาะที่ขึ้นกับฟังก์ชันของอัตราสแกนที่ต่างกัน (b) ค่าความจุจำเพาะที่ขึ้นกับฟังก์ชันของความหนาแน่นกระแสที่ต่างกันของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์



4.5.3 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค EIS

ผลการศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าสำหรับความต้านทานในการถ่ายโอนประจุที่เกิดขึ้นบริเวณระนาบของแข็งและของเหลวที่รอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์ของขั้วไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ทั้งก่อนและหลังผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M ที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับ 5 mV ในช่วงความถี่ 0.01–100 kHz และวงจรสมมูล โดยอาศัยเทคนิค EIS แสดงดังรูปที่ 80



รูปที่ 80 เส้นโค้ง Nyquist ที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับ 5 mV ในช่วงความถี่ 0.01–100 kHz ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์

จากรูปจะเห็นว่า เส้นโค้ง Nyquist ของขั้วไฟฟ้าทั้งหมดมีลักษณะคล้ายกัน โดยปกติแล้วตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิด EDLCs จะมีพฤติกรรมเป็นตัวต้านทานการเคลื่อนที่ของประจุในย่านความถี่สูง และมีพฤติกรรมเป็นตัวเก็บประจุในย่านความถี่ต่ำ [117] เมื่อพิจารณาเส้นโค้ง Nyquist จะสังเกตเห็นว่ามีการเปลี่ยนแปลงที่สามารถแบ่งออกเป็น 2 ช่วง ได้แก่ บริเวณย่านความถี่สูงเส้นโค้ง Nyquist มีลักษณะเป็นครึ่งวงกลมเป็นผลมาจากการแพร่ของไอออนอิเล็กโทรไลต์เข้าไปในโครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์ และบริเวณย่านความถี่ต่ำเส้นกราฟมีลักษณะเป็นเส้นตรงซึ่งสัมพันธ์กับกลไกการสะสมเก็บประจุไฟฟ้าแบบสองชั้นของตัวเก็บประจุยิ่งยวด [116, 117] ผลการวิเคราะห์จากรูปที่ 80 พบว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก AC@1.0KOH มีขนาดครึ่งวงกลมที่เล็กกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าชนิดอื่น นั่นหมายความว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก AC@1.0KOH มีความต้านทานการถ่ายเท

ประจุบริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าที่ต่ำสุด โดยมีค่า R_s เท่ากับ 5.12 Ω และมีค่า R_{ct} เท่ากับ 8.21 Ω โดยค่าตัวแปรเหล่านี้บ่งบอกถึงควมมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ดีของวัสดุที่เตรียมสำหรับขั้วไฟฟ้า ซึ่งสมบัติทั้งสองประการล้วนส่งผลให้การถ่ายโอนประจุและการแพร่ของไอออนอิเล็กโทรไลต์เกิดขึ้นได้อย่างสม่ำเสมอและมีประสิทธิภาพสูงด้วย ผลจากการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากเทคนิค EIS ค่าตัวแปรทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าชนิดต่างๆ ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 13

ผลจากการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าสามารถสรุปได้ว่า ตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวล 1:1 (AC@1.0KOH) มีความเป็นไปได้ในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด เนื่องจาก AC@1.0KOH มีค่าพื้นผิวจำเพาะสูงสุดที่ 1315.75 m^2/g อีกทั้งโครงสร้างมีการกระจายตัวขนาดรูพรุนทั้งระดับไมโครพอร์สและเมโซพอร์สที่เหมาะสม โดยขนาดรูพรุนระดับไมโครพอร์สนั้นพบว่าสามารถช่วยในการเหนี่ยวนำประจุไฟฟ้าบริเวณพื้นผิว ในขณะที่เดียวกันขนาดรูพรุนระดับเมโซพอร์สสามารถช่วยในเก็บสะสมประจุและการลำเลียงประจุไฟฟ้าเข้าสู่รูพรุนระดับไมโครพอร์สภายในโครงสร้างถ่านกัมมันต์ [91] ซึ่งถือเป็นปัจจัยที่สำคัญในการนำไปสู่การเพิ่มความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสูง

ตารางที่ 13 ค่าตัวแปร EIS ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH สัดส่วนโดยมวลต่างกัน

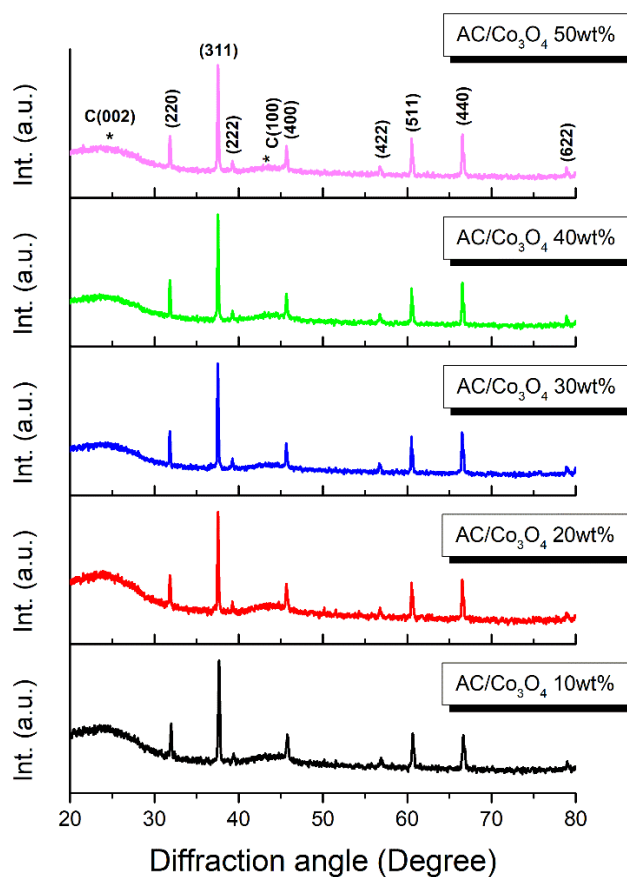
ตัวอย่างขั้วไฟฟ้า	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	ESR (Ω)
AC	6.16	10.21	4.05
AC@0.5KOH	4.71	8.35	3.64
AC@1.0KOH	5.12	8.21	3.09
AC@1.5KOH	4.59	8.18	3.59

พูน ปณ ทิโต ชีเว

4.6 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและลักษณะเฉพาะของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์

4.6.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะโครงสร้างผลึกของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค XRD

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกัน แสดงดังรูปที่ 81



รูปที่ 81 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ด้วยสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก (a) 10 (b) 20 (c) 30 (d) 40 และ (e) 50 ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาลวดลายการเลี้ยวเบนจะเห็นได้ว่า พบตำแหน่งพีคการเลี้ยวเบนที่กว้างปรากฏที่มุม 2θ ที่มุม 24.61° และ 43.52° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (002) และ (100) ของโครงสร้างวงแหวนอะโรมาติกคาร์บอนชนิดอสัณฐานที่เกิดขึ้นจากเรียงซ้อนกันไม่เป็นระเบียบของสารตัวอย่าง [4, 118] นอกจากนี้ยังสามารถตรวจสอบลวดลายการเลี้ยวเบนได้ว่าสอดคล้องกับโครงสร้างผลึกลูกบาศก์แบบสปินเนลของ Co_3O_4 ซึ่งสัมพันธ์กับการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 19.41°

31.27° 36.85° 38.55° 44.81° 55.66° 59.33° 65.23° 74.12° และ 77.34° ที่สอดคล้องกับระนาบ (220) (311) (222) (400) (331) (422) (511) (440) (531) และ (442) ตามลำดับ อ้างอิงตามข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 43-1003 [46, 66] เมื่อพิจารณาผลของร้อยละโดยน้ำหนัก Co_3O_4 ที่มีต่อโครงสร้างผลึกของตัวอย่างพบว่า เมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยน้ำหนัก Co_3O_4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างมีความเข้มของพีคสูงและความกว้างของฐานพีคการเลี้ยวเบนมีลักษณะแคบและคมชัด ซึ่งบ่งชี้ถึงการก่อตัวของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่มีขนาดใหญ่และมีความเป็นผลึกที่สูง [119, 120]

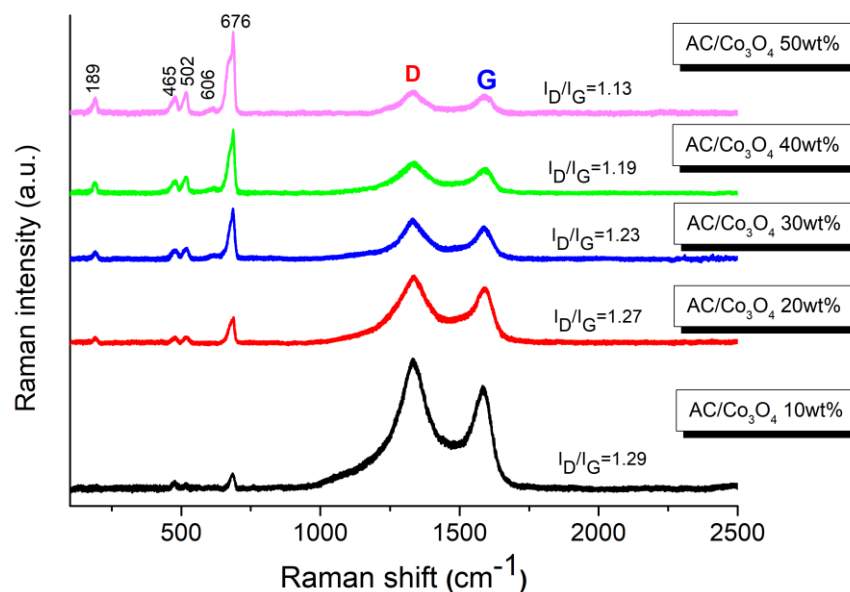
สำหรับการวิเคราะห์หาขนาดผลึก Co_3O_4 ของวัสดุนาโนเชิงประกอบที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกันโดยใช้สมการของเดอบายเชอเรอร์ ในงานวิจัยนี้เลือกพิจารณาความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนที่ระนาบหลัก ได้แก่ ระนาบ (220) (311) และ (422) โดยผลการคำนวณถูกแสดงไว้ในตารางที่ 14 เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนัก Co_3O_4 กับการเปลี่ยนแปลงขนาดของผลึกพบว่า เมื่อสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก Co_3O_4 เพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดของผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ผลลัพธ์นี้อาจเนื่องมาจากข้อเท็จจริงที่ว่าในระหว่างกระบวนการบอลลมิลล์พลังงานกลของลูกบอลบดส่งผลที่ชัดเจนกับอนุภาค Co_3O_4 ที่มีผลึกในระดับนาโนเมตร จึงส่งผลให้โอกาสในการแพร่ระดมในบริเวณขอบเกรนของอนุภาคเดี่ยวขนาดเล็กเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาค Co_3O_4 ขนาดใหญ่ ดังนั้น เมื่อสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก Co_3O_4 เพิ่มขึ้นโอกาสในการเติบโตของเกรนรวมถึงโอกาสในการรวมตัวเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคของอนุภาคนาโน Co_3O_4 จึงเพิ่มขึ้นและส่งผลให้ขนาดของผลึกที่ได้มีค่าสูงขึ้น [120, 121] นอกจากนี้ ผลการคำนวณค่าคงที่แลตทิซ (a) ของอนุภาค Co_3O_4 พบว่า มีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่แลตทิซมาตรฐานที่ $a = 8.083 \text{ \AA}$ (JCPDS No. 43-1003) ดังแสดงไว้ในตารางที่ 14

ตารางที่ 14 ขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกัน

สารตัวอย่าง	ขนาดผลึก (nm)	แลตทิซตัวแปร (\AA)
		a
AC/ Co_3O_4 10wt%	117.42	8.0784
AC/ Co_3O_4 20wt%	118.03	8.0783
AC/ Co_3O_4 30wt%	120.67	8.0781
AC/ Co_3O_4 40wt%	121.15	8.0780
AC/ Co_3O_4 50wt%	123.24	8.0778

4.6.2 การศึกษาโครงสร้างทางเคมีและหาค่าประกอบทางเคมีของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค Raman และ FTIR

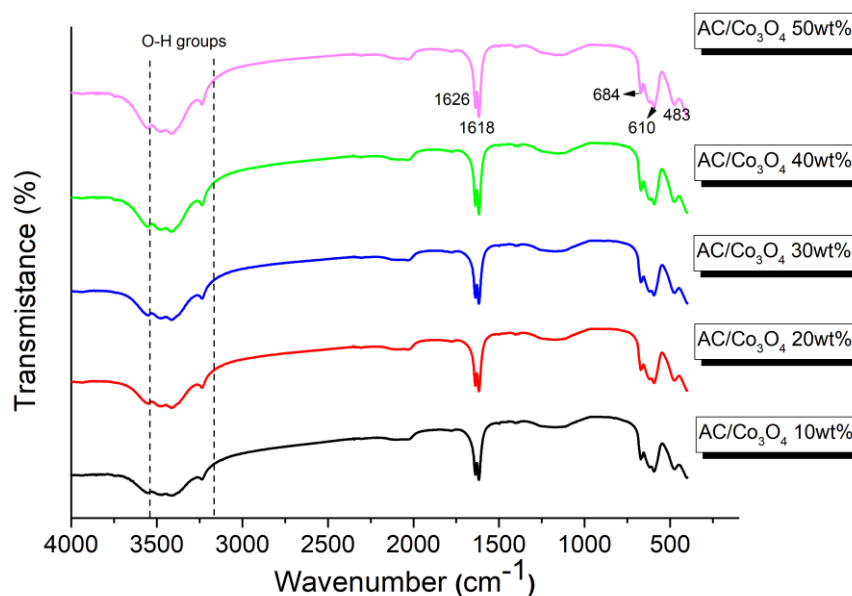
ผลการตรวจสอบสเปกตรัม Raman ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกัน แสดงดังรูปที่ 82



รูปที่ 82 สเปกตรัม Raman ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ 10 20 30 40 และ 50

จากการวิเคราะห์พบว่า ตัวอย่างทั้งหมดมีลักษณะของสเปกตรัม Raman ที่คล้ายกัน และปรากฏแถบสเปกตรัม Raman หลัก 7 แถบ โดยที่ตำแหน่งเลขคลื่นที่ 189.3 465.8 502.3 606.4 และ 676.4 cm^{-1} เป็นแถบสเปกตรัม Raman ที่สอดคล้องกับพลังงานของพันธะที่มีอยู่ในระบบสมมาตรแบบ $\text{Fd}3\text{m}$ ของโครงสร้างผลึกโคบอลต์ออกไซด์แบบสปินเนล ในขณะที่ตำแหน่ง 1347.3 และ 1563.4 cm^{-1} เป็นแถบสเปกตรัม Raman ที่สอดคล้องกับโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ ซึ่งสเปกตรัม Raman ในช่วงแรกคือ ตำแหน่งเลขคลื่นในช่วง 189-680 cm^{-1} แสดงถึงโหมดการสั่นคู่พันธะแบบแอกทีฟ Raman ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของโหมด $F_{2g}^{(1)}$ E_g $F_{2g}^{(2)}$ $F_{2g}^{(3)}$ และ A_{1g} ของโคบอลต์ออกไซด์ [69] และสเปกตรัม Raman ในช่วงที่สองคือ 1345-1570 cm^{-1} ซึ่งเป็นย่านที่ปรากฏพีก D-band และพีก G-band แสดงถึงโหมดการสั่นของอะตอมบนระนาบคาร์บอนที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ [78] เมื่อพิจารณาผลของสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก Co_3O_4 กับการเปลี่ยนแปลงตำแหน่ง Raman พบว่า สัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก Co_3O_4 ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเข้มพีกสเปกตรัม Raman โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ตำแหน่งพีกที่สัมพันธ์กับโหมดการสั่นคู่

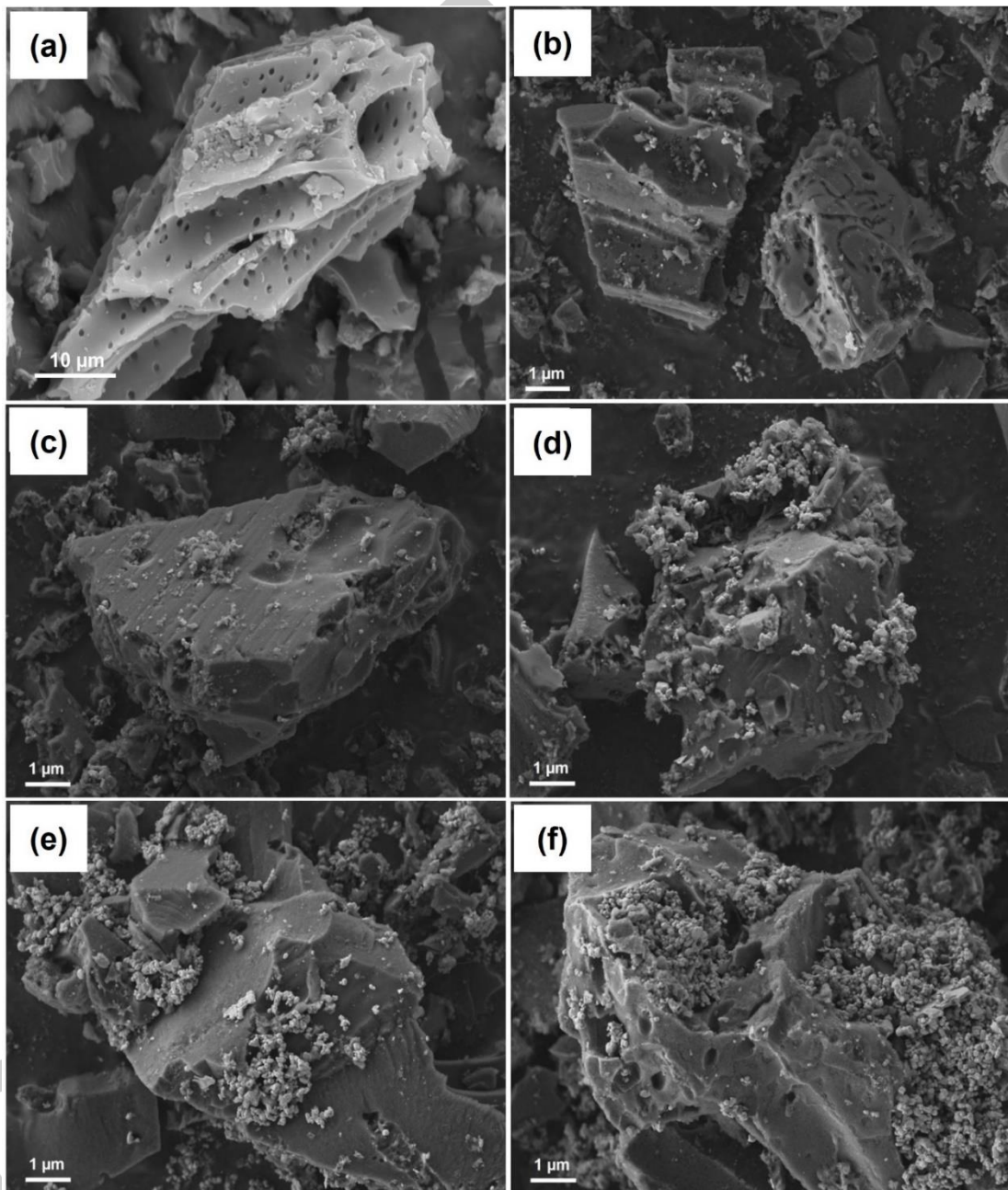
พันธะของโคบอลต์ออกไซด์ที่ตำแหน่งเลขคลื่นในช่วง $189-680\text{ cm}^{-1}$ จะมีค่าสูงขึ้น และยังผลให้ความเข้มสัมพัทธ์ของพีค Raman ที่สัมพันธ์กับโหมดการสั่นของอะตอมคาร์บอนมีค่าลดลง (ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ $1345-1570\text{ cm}^{-1}$) เนื่องจากปริมาณของ Co_3O_4 ที่มากขึ้นนั้นทำให้การตรวจจับด้วยการตอบสนองจากการกระตุ้นด้วยแสงเลเซอร์ Raman เชิงพื้นผิววัสดุมีความเข้มพีคที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างคาร์บอนอสัณฐาน นอกจากนี้การสังเกตเห็นพีคโหมดการสั่นคู่พันธะ Co_3O_4 ที่ชัดเจนขึ้นนั้น อาจเป็นผลเนื่องมาจาก Co_3O_4 ที่มีโครงสร้างผลึกลูกบาศก์แบบสปินเนลและมีการจับคู่พันธะเคมีแบบอิมิตัวที่สมบูรณ์สูง [70, 122] การตีความที่ได้จากผลงานวิจัยนี้มีสอดคล้องเป็นอย่างดีกับงานวิจัยของ M. Rajesh และคณะ [25] ที่ทำการศึกษาสมบัติวัสดุนาโนเชิงประกอบโคบอลต์ออกไซด์และคาร์บอนที่มีรูพรุนคล้ายรังผึ้ง (PSAC/ Co_3O_4) ผลจากงานวิจัยพบว่า สเปกตรัม Raman ของตัวอย่าง PSAC/ Co_3O_4 แสดงพีคของ D-band และพีคของ G-band ที่ตำแหน่ง 1340 และ 1590 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งได้ระบุไว้ว่าเป็นแถบการสั่นที่สอดคล้องกับโครงสร้างคาร์บอนที่ไม่เป็นระเบียบและโหมดโฟนอน E_{2g} ของโครงสร้างแบบกราฟิติกคาร์บอน sp^2 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบพีคเพิ่มเติมอีก 4 พีค คือที่ตำแหน่ง 469 511 609 และ 673 cm^{-1} ซึ่งเกี่ยวข้องกับโหมดการสั่นแบบ E_g $F_{2g}^{(1)}$ $F_{2g}^{(2)}$ และ $A_g^{(1)}$ ของโครงสร้างผลึก Co_3O_4 ตามลำดับ ปรากฏด้วยเช่นเดียวกัน ซึ่งผลการตรวจสอบที่ได้สามารถยืนยันถึงการมีโครงสร้างที่ผสมผสานกันของ PSAC/ Co_3O_4 ได้อย่างสมบูรณ์



รูปที่ 83 สเปกตรัม FTIR ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ 10 20 30 40 และ 50

สำหรับสเปกตรัม FTIR ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกันที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 83 จากการวิเคราะห์พบว่า สเปกตรัม FTIR ที่ได้จากการทดสอบตัวอย่างทุกเงื่อนไขแสดงถึงการแถบการดูดกลืนที่สัมพันธ์กับการสั่นของพันธะภายในโครงสร้างวัสดุที่สอดคล้องกัน โดยพบพีคการดูดกลืนเกิดขึ้น 3 ช่วง ได้แก่ ที่เลขคลื่น $480\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ แสดงโหมดการสั่นแบบยืดลักษณะเฉพาะของพันธะเดี่ยวระหว่างอะตอมโคบอลต์กับออกซิเจน (Co-O stretching) ที่เกิดขึ้นในบริเวณตำแหน่งที่ว่างแบบออกตะฮีดรอลและเตตระฮีดรอลภายในโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ Co_3O_4 [69, 75] โดยที่เลขคลื่น 483 cm^{-1} สอดคล้องกับโหมดการสั่นแบบยืดของพันธะ Co-O (Co^{3+}) ในโครงสร้างแบบออกตะฮีดรอลที่เลขคลื่น 610 cm^{-1} สอดคล้องกับโหมดการสั่นแบบยืดของพันธะ Co-O (Co^{2+}) ในโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอล ในขณะที่เดียวกันการสั่นที่สัมพันธ์กับตำแหน่งเลขคลื่นที่ 684 cm^{-1} สอดคล้องกับโหมดการสั่นของพันธะเดี่ยวระหว่างอะตอมคาร์บอนกับไฮโดรเจน (C-H stretching) ที่อยู่ในอนุพันธ์ของเบนซีนซึ่งเกิดขึ้นจากการดูดซับและอันตรกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศกับน้ำ [75, 108] สำหรับสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงเลขคลื่น $1610\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ สัมพันธ์กับโหมดการสั่นที่เป็นลักษณะเฉพาะของพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอนกับออกซิเจน (C=O stretching) และพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอนกับคาร์บอน (C=C stretching) โดยที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1618 cm^{-1} สอดคล้องกับโหมดการสั่นของโมเลกุลในพันธะ C=O ของหมู่คาร์บอนิลและหมู่คาร์บอกซิล และตำแหน่งเลขคลื่น 1626 cm^{-1} มีความสอดคล้องกับโหมดการสั่นแบบยืดของคาร์บอนในพันธะ C=C ของแกรไฟต์ที่ออกซิไดซ์ไม่หมดในโครงสร้างวงแหวนอะโรมาติก [67, 124] สำหรับสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงตำแหน่งเลขคลื่น $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ สัมพันธ์กับโหมดการสั่นแบบบิดงอของพันธะเดี่ยวระหว่างอะตอมออกซิเจนกับไฮโดรเจน (O-H stretching) ที่มีอยู่ในกลุ่มไฮดรอกซิลซึ่งเป็นผลมาจากโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับไว้บนพื้นผิวของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ [76, 108]

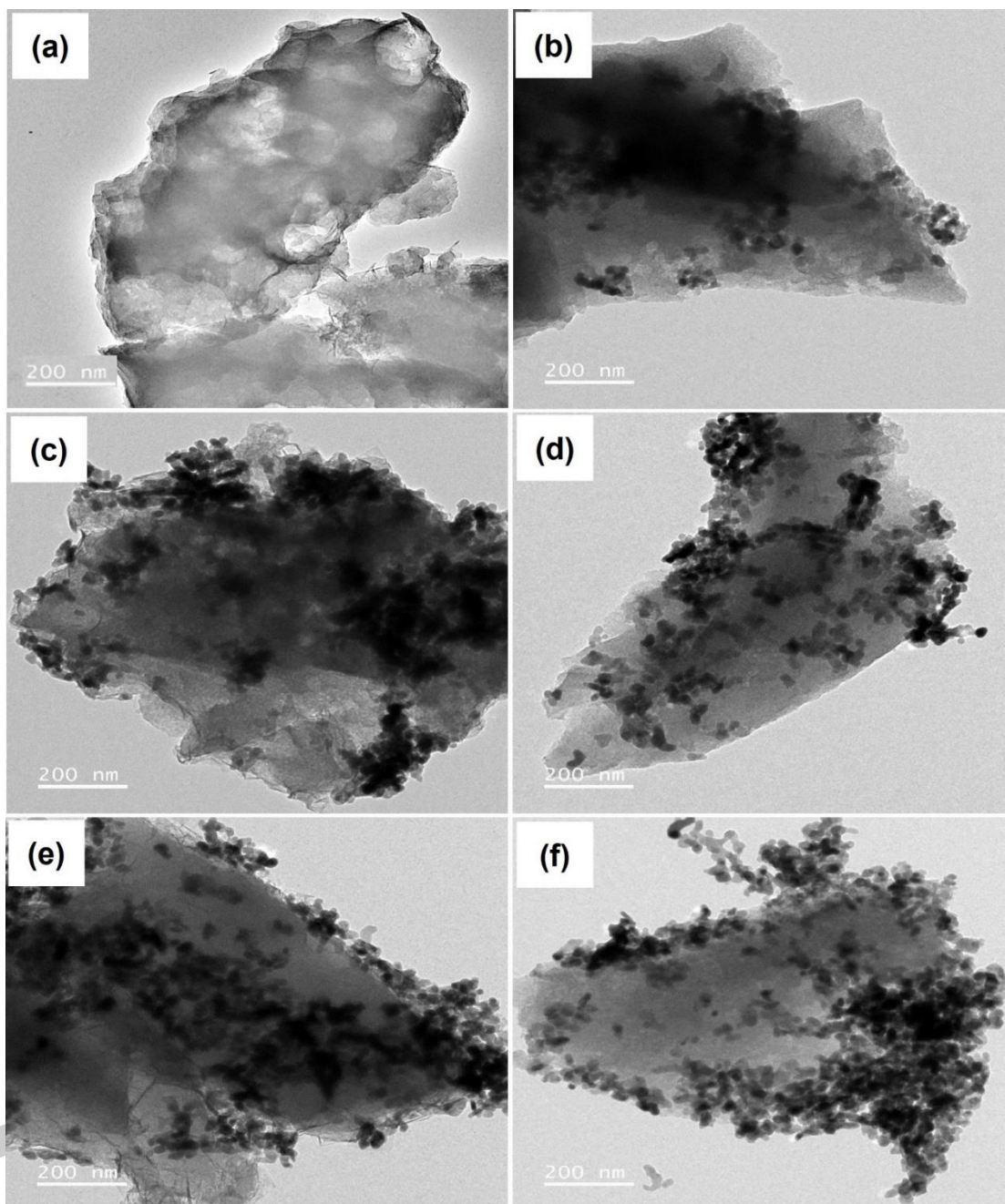
4.6.3 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานและโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค FESEM และ TEM



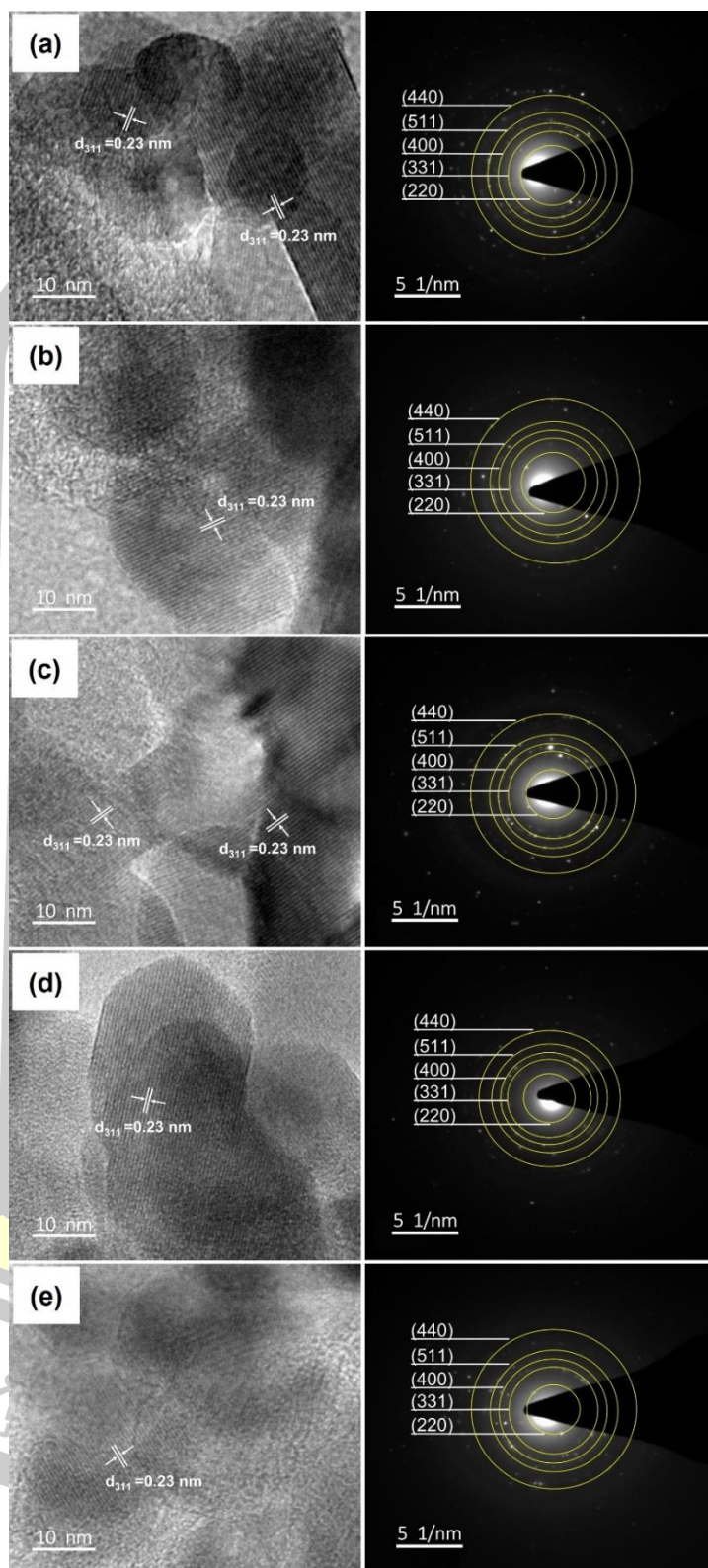
รูปที่ 84 ภาพ FESEM ของ (a) ถ่านกัมมันต์เชิงพาณิชย์ และวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ (b) 10 (c) 20 (d) 30 (e) 40 และ (f)

ผลของการศึกษาลักษณะทางสัณฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดของ วัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกัน แสดงได้ดังรูปที่ 84 จากรูปที่ 84 (a) พบว่า ถ่านกัมมันต์เชิงพาณิชย์มีลักษณะสัณฐานเป็นก้อนอนุภาคขนาดใหญ่และมีพื้นผิวขรุขระ โดยบริเวณพื้นผิวของก้อนอนุภาคประกอบไปด้วยขนาดรูพรุนทั้งแบบ ไมโครและเมโซกระจายอยู่บนผนัง และจากรูปที่ 84 (b) ถึงรูปที่ 84 (f) จะสังเกตเห็นได้ว่า ตัวอย่างทั้งหมดมีลักษณะสัณฐานเป็นก้อนอนุภาคถ่านกัมมันต์ระดับไมโครอนที่มีพื้นผิวขรุขระและมีการกระจายตัวของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ขนาดเล็กไปบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์อย่างสม่ำเสมอ เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ของร้อยละโดยน้ำหนัก Co_3O_4 กับการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางสัณฐานวิทยา พบว่า อนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่กระจายตัวและยึดเกาะบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์มีปริมาณเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของ Co_3O_4 ที่เพิ่มขึ้น โดยจะสามารถสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนในสารตัวอย่างที่มี สัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก Co_3O_4 ตั้งแต่ 20 ถึง 50 ดังแสดงในรูปที่ 84 (b) ถึงรูปที่ 84 (f) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าเมื่อสัดส่วนโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้อนุภาคนาโนมีโอกาสในการเกาะรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนอย่างหนาแน่นมากขึ้นได้อีกด้วย ซึ่งการเกาะกันแบบแน่นตัวของอนุภาคนี้อาจส่งผลให้พื้นที่ผิวสัมผัสของวัสดุนาโนเชิงประกอบมีค่าลดลงซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อการลดลงของ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในลำดับถัดมา [118, 125] จากการสังเกตภาพถ่าย FESEM ทำให้สามารถคำนวณขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวอย่างอนุภาคนาโน Co_3O_4 ได้ว่ามีค่าอยู่ในช่วง 20-50 nm

ผลของการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ วัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ ที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกัน แสดงดังรูปที่ 85 จากรูปที่ 85 (a) พบว่า ถ่านกัมมันต์เชิงพาณิชย์มีลักษณะเป็นก้อนอนุภาคขนาดใหญ่และมีรูพรุนกระจายทั่วทั้งก้อนอนุภาค จากการตรวจสอบรูปที่ 85 (b) ถึงรูปที่ 85 (f) พบว่า ลักษณะทางสัณฐานของตัวอย่างทั้งหมดมีความสอดคล้องกับผลการศึกษาที่ได้จากเทคนิค FESEM เป็นอย่างดี นั่นคือ ตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดมีลักษณะเป็นก้อนอนุภาคขนาดใหญ่และมีการกระจายตัวของอนุภาคนาโน Co_3O_4 อยู่บนพื้นผิวอย่างสม่ำเสมอ [118, 125] อย่างไรก็ตามเมื่อร้อยละโดยน้ำหนัก Co_3O_4 เพิ่มขึ้น ปริมาณอนุภาคนาโนของ Co_3O_4 ที่เกาะบนพื้นผิวก็จะมีหนาแน่นเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังสามารถสังเกตเห็นได้ว่าการเกาะเป็นกลุ่มก้อนอนุภาค Co_3O_4 เพิ่มขึ้นด้วย อีกทั้งยังพบการแทรกตัวของอนุภาคนาโนขนาดเล็กเข้าไปยังช่องว่างรูพรุนภายในของถ่านกัมมันต์ดังแสดงเอาไว้ในภาพถ่าย FESEM อย่างไรก็ตาม ในกรณีของสารตัวอย่างที่มีการยึดเกาะและกระจายตัวของอนุภาคนาโน Co_3O_4 บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์อย่างสม่ำเสมอ นั้น คาดว่าจะสามารถเพิ่มโอกาสที่อนุภาคนาโน Co_3O_4 จะสัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์และเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้โดยตรงในระหว่างกระบวนการเก็บสะสมประจุ ซึ่งจะนำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาและการเก็บสะสมประจุของขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดสมรรถนะสูงได้ด้วย [125]



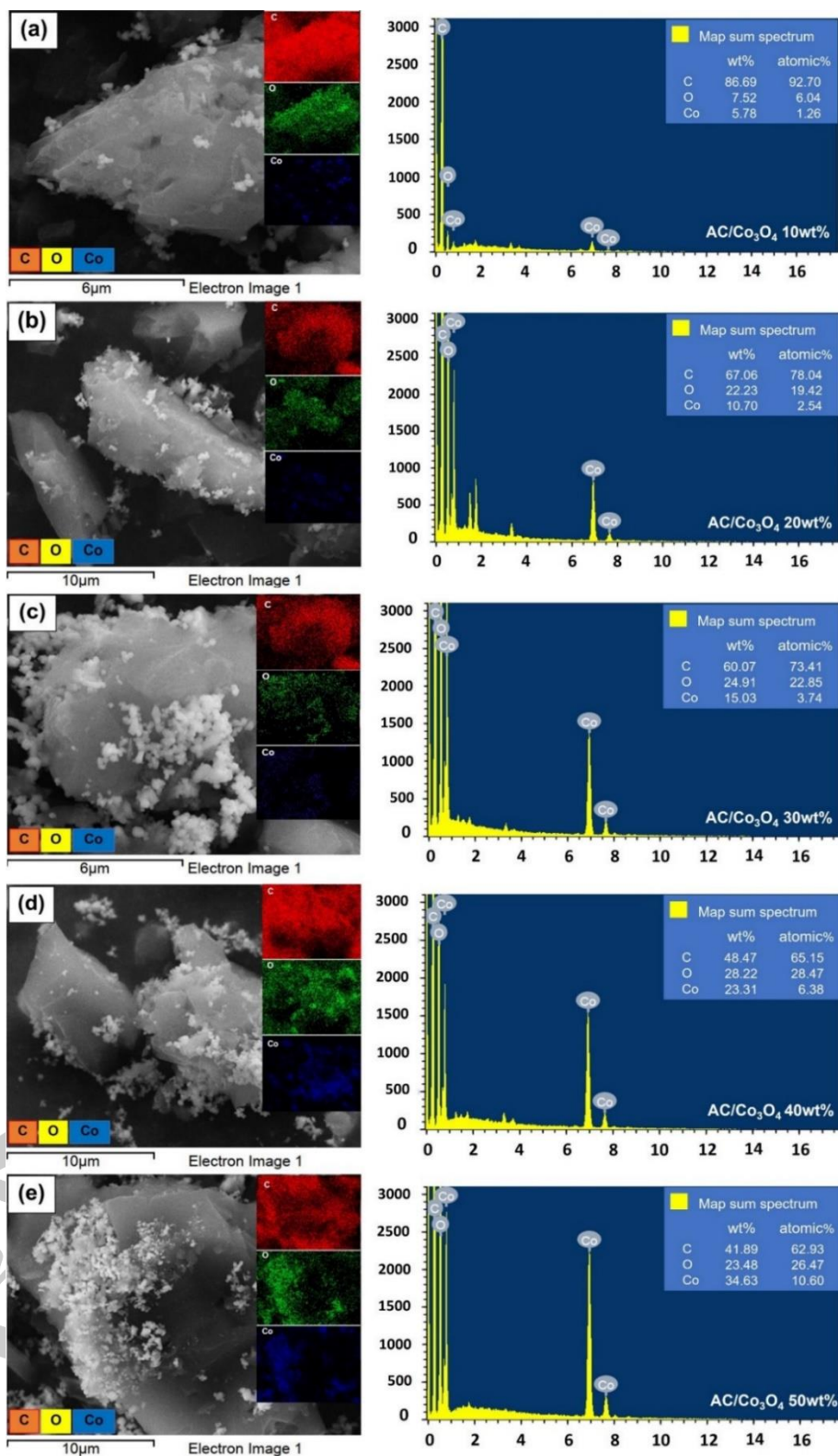
รูปที่ 85 ภาพ TEM ของ (a) ถ่านกัมมันต์เชิงพาณิชย์ และวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ (b) 10 (c) 20 (d) 30 (e) 40 และ (f) 50



รูปที่ 86 ภาพ HRTEM และ SAED ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ (a) 10 (b) 20 (c) 30 (d) 40 และ (e) 50

ภาพถ่าย HRTEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (SAED) ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกัน แสดงดังรูปที่ 86 จากรูปที่ 86 (a) ถึงรูปที่ 86 (e) ภาพถ่าย HRTEM แสดงให้เห็นชัดเจนว่าระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซที่วิเคราะห์ได้จากสารตัวอย่างวัสดุเชิงประกอบทุกเงื่อนไขมีค่าประมาณ 0.23 nm ซึ่งสอดคล้องกับระนาบหลัก (311) ของโครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์ของ Co_3O_4 ที่กระจายอยู่ในเมทริกซ์ถ่านกัมมันต์ ผลการวิเคราะห์ดังกล่าวสามารถยืนยันการก่อตัวของวัสดุเชิงประกอบอนุภาคนาโน Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ได้พร้อมกันอย่างสมบูรณ์ [66, 127] และจากการวิเคราะห์รูปแบบ SAED พบว่า ตัวอย่างทั้งหมดมีลวดลายการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่แยกออกเป็นวงแหวนชัดเจนจากการวิเคราะห์หาขนาดระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซจากรูปแบบของการเลี้ยวเบนสามารถยืนยันโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ของ Co_3O_4 เมื่อเปรียบเทียบกับอ้างอิงกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 43-1003 [126] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ M. Rajesh และคณะ [25] ที่ทำการศึกษาสมบัติวัสดุนาโนเชิงประกอบโคบอลต์ออกไซด์และคาร์บอนที่มีรูพรุนคล้ายรังผึ้ง (PSAC/ Co_3O_4) ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค TEM ของตัวอย่าง PSAC/ Co_3O_4 พบว่า มีการกระจายตัวของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ขนาดเล็กภายในโครงสร้างรูพรุนแบบเมโซที่มีลักษณะคล้ายรังผึ้งได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HRTEM ยังแสดงให้เห็นว่าระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซซึ่งมีค่าประมาณ 2.43 Å มีความสอดคล้องกับระนาบ (311) ของ Co_3O_4 ซึ่งผลการวิเคราะห์นี้สามารถยืนยันกลไกการเติบโตเชิงผลึกของวัสดุนาโนเชิงประกอบ PSAC/ Co_3O_4 ได้อย่างสมบูรณ์

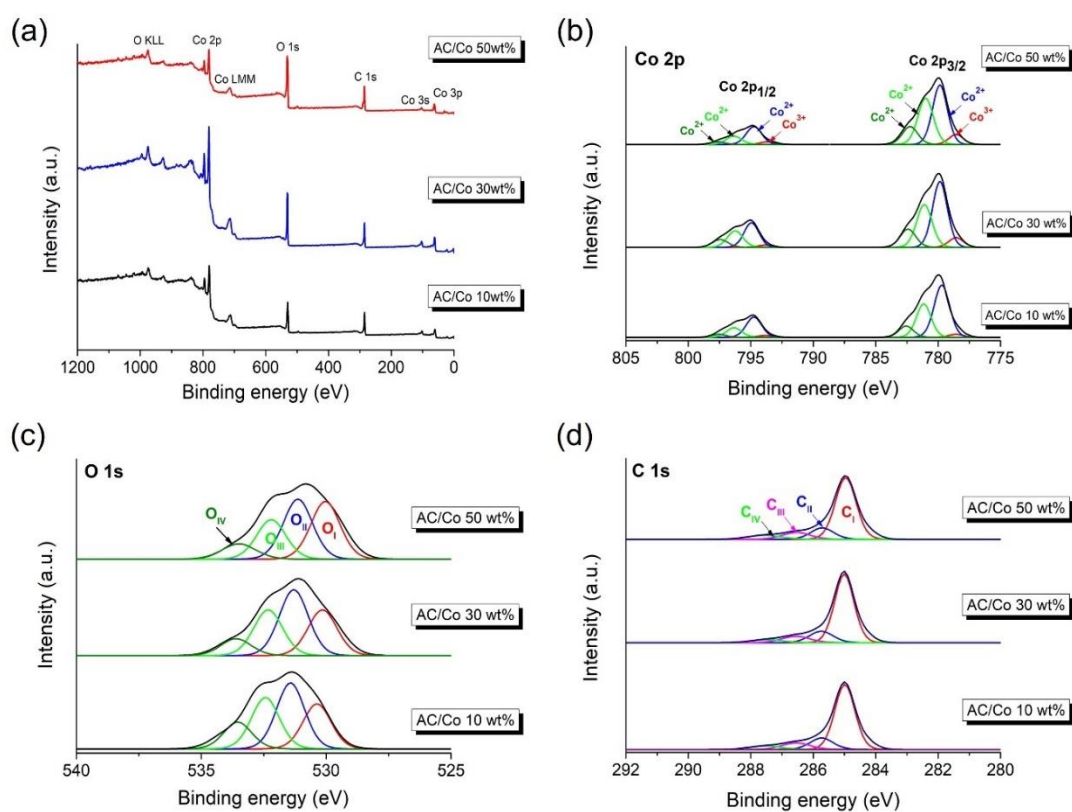
ผลการตรวจสอบ EDS mapping และสเปกตรัม EDS ที่แสดงการกระจายตัวขององค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ในวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกัน แสดงดังรูปที่ 87 จากภาพถ่าย EDS mapping และสเปกตรัม EDS ของตัวอย่างทุกเงื่อนไขแสดงให้เห็นการกระจายตัวขององค์ประกอบของธาตุองค์ประกอบหลัก ได้แก่ C Co และ O ซึ่งสามารถยืนยันการมีอยู่ขององค์ประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีอยู่ในวัสดุนาโนเชิงประกอบที่ผ่านการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ผลิตภัณฑ์เหล่านี้ชี้ให้เห็นว่าอนุภาคนาโน Co_3O_4 มีการกระจายตัวและยึดเกาะบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์อย่างสม่ำเสมอโดยไม่มีสารปนเปื้อนอื่นๆ ที่มาจากกระบวนการก่อถ่านกัมมันต์และกระบวนการบดผสมปรากฏให้เห็น [63]



รูปที่ 87 ภาพถ่าย EDS mapping และสเปกตรัม EDS ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และ ถ่านกัมมันต์ ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 (a) 10 (b) 20 (c) 30 (d) 40 และ (e) 50

4.6.4 การศึกษาเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพระดับพื้นผิวของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค XPS

สำหรับการศึกษารองคประกอบเชิงเคมีพื้นผิวของวัสดุเชิงประกอบด้วยเทคนิค XPS ในงานวิจัยนี้ได้เลือกเงื่อนไขในการศึกษาทั้งหมด 3 เงื่อนไข ได้แก่ วัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ 10 30 และ 50 ผลที่ได้จากการทดสอบถูกแสดงดังในรูปที่ 88



รูปที่ 88 สเปกตรัม XPS (a) แบบ Survey (b) Co 2p (c) O 1s และ (d) C 1s ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 แตกต่างกัน

เมื่อพิจารณาสเปกตรัม XPS แบบ Survey ดังรูปที่ 4.32 (a) พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดมีองค์ประกอบของธาตุหลัก 3 ชนิด ได้แก่ Co O และ C ดังแสดงได้จากสเปกตรัม XPS ขององค์ประกอบ Co 2p O 1s และ C 1s ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 102.26 285.83 และ 532.79 eV ตามลำดับ ซึ่งการตรวจพบพีคเหล่านี้สามารถยืนยันการก่อเกิดวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ [63]

รูปที่ 88 (b) แสดงสเปกตรัม XPS ความละเอียดสูงของ Co 2p ที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ทั้ง 3 เจือปน จากสรุปจะสังเกตเห็นพีคหลักอยู่ 2 ตำแหน่งที่สอดคล้องกับค่าพลังงานที่เกิดจากการแยกออกของสปินอิเล็กตรอน (Co 2p_{3/2} และ Co 2p_{1/2}) ซึ่งมีค่าประมาณ 15.3 eV ได้แก่ ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 779.41 780.72 และ 781.92 eV ซึ่งเป็นตำแหน่งที่สอดคล้องกับสถานะ Co 2p_{3/2} และที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 794.91 795.94 และ 797.13 eV ซึ่งเป็นตำแหน่งที่สอดคล้องกับสถานะของ Co 2p_{1/2} ขององค์ประกอบ Co 2p ซึ่งสามารถเกิดสปินออร์บิทัลแบบ Co 2p_{3/2} และ Co 2p_{1/2} ทั้งในตำแหน่งช่องว่างแลตทิซรูปออกตะฮีดรอลและเตตระฮีดรอลภายในโครงสร้างลูกบาศก์แบบสปินเนลของ Co₃O₄ ผลการวิเคราะห์ที่ได้แสดงให้เห็นว่า ตัวอย่างทั้งหมดมีสถานะออกซิเดชันที่สัมพันธ์กับ Co₃O₄ นั่นคือสถานะ Co²⁺ และ Co³⁺ ตามลำดับ [81, 86] นอกจากนี้จากสเปกตรัม XPS ของ Co 2p ยังสังเกตเห็นตำแหน่งพีค envelope ของตัวอย่างทั้งหมด มีขนาดพื้นที่ใต้กราฟของพีคหลักซึ่งอยู่ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 785.32 และ 805.10 eV ซึ่งบ่งบอกว่าองค์ประกอบธาตุ Co ที่ตรวจพบนั้นมีสถานะออกซิเดชันเป็น Co²⁺ เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งสอดคล้องกับสูตรเคมีของ Co₃O₄ ที่มีอัตราส่วนระหว่าง Co²⁺:Co³⁺ เป็น 2:1 [81, 86] เมื่อทำการเปรียบเทียบสเปกตรัม XPS ความละเอียดสูง (High resolution XPS spectrum) ขององค์ประกอบ Co 2p ทั้ง 3 ตัวอย่าง พบว่า เมื่อสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co₃O₄ เพิ่มขึ้น อัตราส่วนของพื้นที่ใต้กราฟมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวทำให้สามารถตีความได้ว่า อนุภาคนาโน Co₃O₄ ที่เตรียมได้มีสถานะออกซิเดชันหลักเป็น Co²⁺ โดยมีสถานะออกซิเดชัน Co³⁺ บางส่วนถูกเปลี่ยนไปเป็น Co²⁺ เมื่อมีการเพิ่มปริมาณ Co₃O₄ ลงในวัสดุเชิงประกอบ [70] นอกจากนี้ อัตราส่วนของพื้นที่ใต้กราฟ Co²⁺/Co³⁺ ที่เปลี่ยนไปยังบ่งบอกถึงการก่อเกิดข้อบกพร่องและช่องว่างออกซิเจนบนพื้นผิววัสดุที่มีมากขึ้นซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับและแลกเปลี่ยนไอออนอิเล็กโทรไลต์บนพื้นผิวของวัสดุให้สูงขึ้นด้วย [70, 128]

เมื่อพิจารณาสเปกตรัม XPS ความละเอียดสูงของธาตุ O 1s ในรูปที่ 88 (c) จะสังเกตเห็นได้ว่า ตัวอย่างทั้งหมดแสดงสเปกตรัม XPS ขององค์ประกอบ O 1s โดยสามารถแบ่งออกเป็น 4 พีคหลัก ได้แก่ ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 530.41 531.49 532.52 และ 533.85 eV ซึ่งสอดคล้องกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอมออกซิเจนแลตทิซที่มีอยู่ในโลหะออกไซด์ทำพันธะคู่กับอะตอมคาร์บอน (O=C) (O) ตำแหน่งพีคที่เกิดจากอะตอมคาร์บอนสร้างพันธะเดี่ยวกับอะตอมออกซิเจน (C-O-C) ที่เกิดจากสารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นหลักในหมู่ฟังก์ชันหมู่คาร์บอนิลและหมู่คาร์บอกซิล (O_I) ตำแหน่งพีคที่เกิดจากอะตอมออกซิเจนสร้างพันธะเดี่ยวกับอะตอมคาร์บอน (O-C) ที่เกิดขึ้นจากช่องว่างออกซิเจนบนพื้นผิววัสดุ (O_{II}) และตำแหน่งพีคอะตอมที่เกิดจากอะตอมคาร์บอนสร้างพันธะเดี่ยวและพันธะคู่กับอะตอมออกซิเจน (O-C=O) ที่เกิดจากการดูดซับและการแยกตัวของกลุ่มไฮดรอกซิล (OH⁻) บริเวณพื้นผิววัสดุ (O_{IV}) ตามลำดับ [129, 130]

รูปที่ 88 (d) แสดงสเปกตรัมความละเอียดสูงของธาตุ C 1s ทั้ง 3 ตัวอย่าง จากรูปจะเห็นว่า สเปกตรัม XPS ของธาตุ C 1s ของสารตัวอย่างทั้งสามเงื่อนไขสามารถแบ่งออกเป็น 4 พีคหลัก ได้แก่ ตำแหน่ง 284.96 285.69 286.57 และ 287.39 eV ซึ่งสอดคล้องกับตำแหน่งพลังงานที่อะตอมคาร์บอนที่มีพันธะแบบไฮบริดเซชันแบบ sp^3 (C-C) และพันธะไฮบริดเซชันแบบ sp^2 (C=C) เกิดพันธะเดี่ยวระหว่างอะตอมออกซิเจน (C-O) (C_I) ตำแหน่งพีคที่เกิดจากคาร์บอนสร้างพันธะเดียวกับอะตอมออกซิเจนทั้งสองด้านของออกซิเจน (C-O-C) (C_{II}) ตำแหน่งพีคที่เกิดจากอะตอมคาร์บอนสร้างพันธะคู่กับอะตอมออกซิเจน (C=O) (C_{III}) และตำแหน่งพีคที่เกิดจากคาร์บอนทำพันธะเดี่ยวและพันธะคู่กับอะตอมออกซิเจน (O=C-O) (C_{IV}) ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวจะเห็นว่าทุกตัวอย่างมีคาร์บอนเจือปนพื้นผิววัสดุในรูปของสารประกอบโลหะคาร์ไบด์ [130] ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวและตัวแปรที่สอดคล้องกับสเปกตรัม XPS ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ 10 30 และ 50 ถูกแสดงดังตารางที่ 15

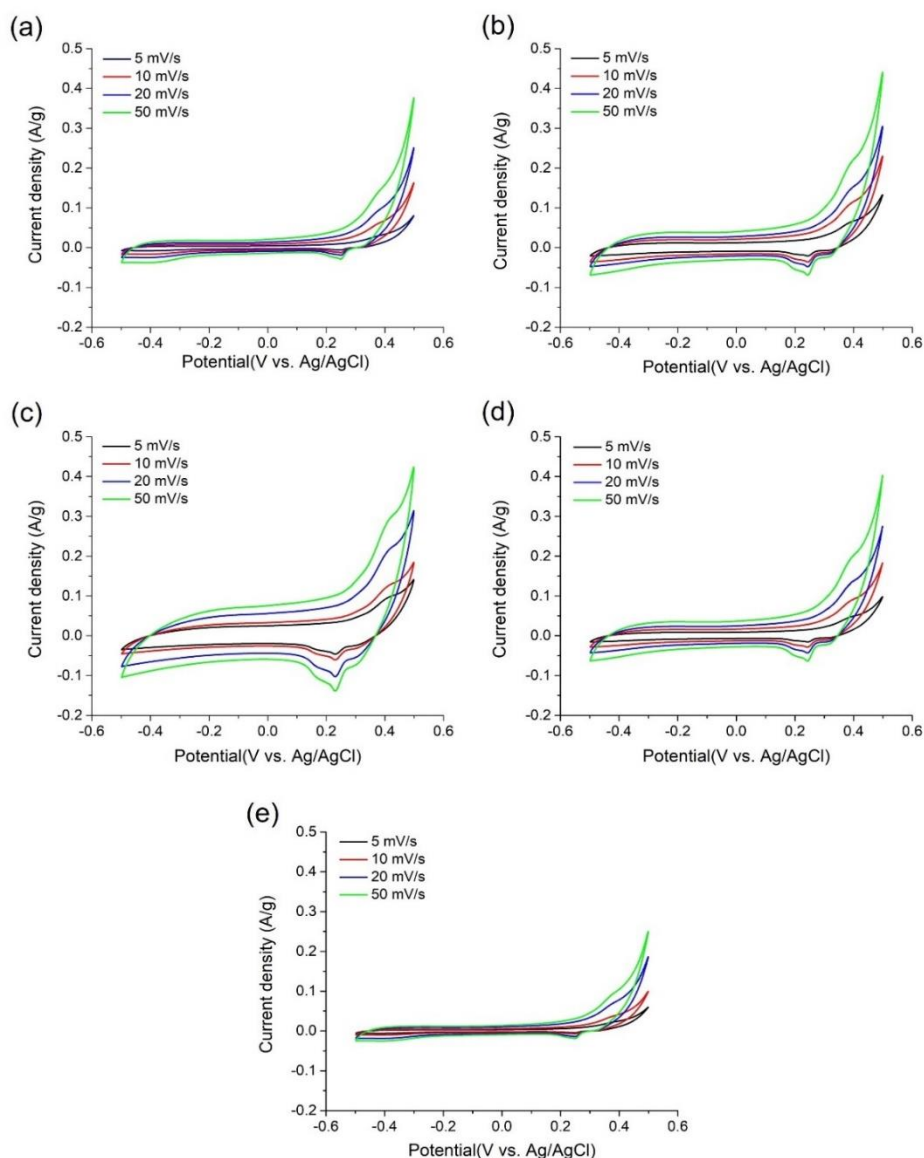
ตารางที่ 15 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวและตัวแปรที่สอดคล้องกับสเปกตรัม XPS ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 แตกต่างกัน

ตัวอย่าง	พีค	พลังงานยึดเหนี่ยว (eV)	FWHM (eV)	Atomic conc. (%)	Mass conc. (%)
AC/ Co_3O_4 10wt%	Co 2p	779.80	3.65	33.98	60.42
	O 1s	529.80	3.21	35.73	23.33
	C 1s	284.80	2.57	30.29	16.25
AC/ Co_3O_4 30wt%	Co 2p	780.30	3.94	39.48	65.41
	O 1s	529.30	2.80	44.46	26.34
	C 1s	284.30	2.41	16.06	8.25
AC/ Co_3O_4 50wt%	Co 2p	799.50	4.59	35.12	63.34
	O 1s	529.50	3.54	42.55	24.09
	C 1s	283.50	3.41	22.33	10.77

4.7 การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์

4.7.1 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค CV

ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและพฤติกรรมการเก็บสะสมประจุทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.5 ถึง 0.45 V ที่อัตราการสแกน 5 10 20 และ 50 mV/s ด้วยเทคนิค CV แสดงดังรูปที่ 89 จากรูปเห็นได้ว่า เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าทั้งหมดมีรูปทรงสี่เหลี่ยมผืนผ้าควบคู่กับพีกที่แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งรูปแบบดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมการเก็บสะสมประจุแบบผสมผสานระหว่างการเก็บประจุไฟฟ้าแบบสองชั้น [123] ซึ่งเกิดจากถ่านกัมมันต์กับการเก็บประจุไฟฟ้าแบบซูโดที่เกิดจากการแลกเปลี่ยนประจุในปฏิกิริยาฟาราไดอิกระหว่างอนุภาคนาโน Co_3O_4 กับไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยพบตำแหน่งพีกที่สัมพันธ์กับปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันเกิดขึ้นในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.20-0.35 V และ 0.40-0.45 V ตามลำดับ [92, 94] โดยปฏิกิริยาฟาราไดอิกที่เกิดขึ้นนั้นเกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของธาตุที่มีอยู่ในอนุภาคนาโน Co_3O_4 ซึ่งสามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นได้ด้วยสมการที่ (4.1) และสมการที่ (4.2) ที่กล่าวมาข้างต้น จากรูปที่ 89 พีกปฏิกิริยารีดอกซ์คู่แรกเกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชันของ Co_3O_4 กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ($\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$) ส่งผลให้เกิดการแทรกตัวของไอออน OH^- แบบผันกลับให้อยู่ในโครงสร้างของ Co_3O_4 ที่ความหนาแน่นกระแสลบ และพีกปฏิกิริยารีดอกซ์คู่ที่สองเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$ ในโครงสร้างของ Co_3O_4 ส่งผลให้เกิดการดูดซับของไอออน OH^- บนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแสบวก ซึ่งผลลัพธ์ที่เกิดขึ้นนี้สอดคล้องกับปฏิกิริยาฟาราไดอิกที่เกิดขึ้นในวัสดุขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ในหัวข้อที่ 4.2 [92, 94] การที่พีกการเกิดปฏิกิริยาครบคู่ทั้งพีก anodic และพีก cathodic แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ของวัสดุ ซึ่งจะส่งผลดีต่อการเก็บสะสมประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์กักเก็บพลังงานอาทิเช่น ตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวด แบบเตอรี เป็นต้น [131]



รูปที่ 89 เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุคาร์บอนนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ (a) 10 (b) 20 (c) 30 (d) 40 และ (e) ที่อัตราสแกนต่างกัน

จากรูปที่ 89 เมื่อพิจารณาผลของสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก Co_3O_4 ที่มีต่อพฤติกรรม การเก็บสะสมประจุทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุคาร์บอนนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และ ถ่านกัมมันต์ จะสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุคาร์บอนนาโนเชิงประกอบ $\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 30wt% มีพื้นที่รอบล้อมด้วยเส้นโค้ง CV มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าชนิดอื่นในทุกๆ ค่าของ อัตราการสแกน ซึ่งบ่งชี้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุคาร์บอนนาโนเชิงประกอบ $\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 30wt% มี

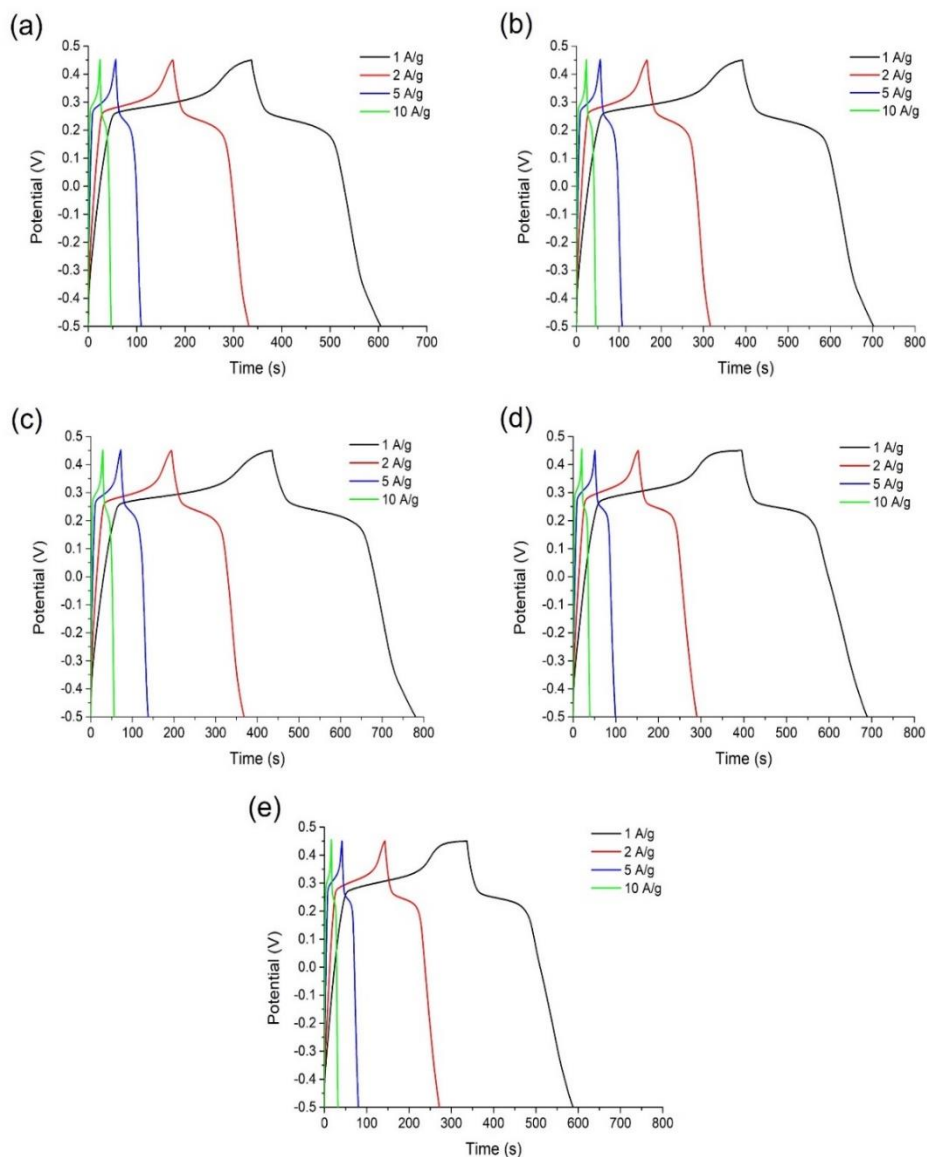
ความสามารถในการเก็บสะสมประจุทางเคมีไฟฟ้าที่ดีที่สุด สำหรับค่าความจุจำเพาะ (C_s) ของ ขั้วไฟฟ้าวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ สามารถสรุปได้ดังแสดงในตารางที่ 16 จาก ตารางจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ $\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 30wt% มีความจุจำเพาะสูงสุด ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการกระจายตัวและยึดเกาะอย่างสม่ำเสมอของอนุภาคนาโน Co_3O_4 บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่มากกว่า (สังเกตได้จากภาพ FESEM ในรูปที่ 84) และจากการที่ อนุภาคนาโน Co_3O_4 มีการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ที่น้อยกว่าสารตัวอย่างเงื่อนไขอื่น ($\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 40wt% และ $\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 50wt%) จึงทำให้ช่วยลดระยะทางเฉลี่ยอิสระสำหรับการแพร่ (mean free path) ของไอออนอิเล็กโทรไลต์ให้เข้ามาอยู่ใกล้พื้นผิวของวัสดุขั้วไฟฟ้าได้ง่ายยิ่งขึ้น [124] นอกจากนี้ยังสามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ในการดูดซับไอออนจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์และ เกิดปฏิกิริยาฟาราไดคในการเก็บสะสมประจุบนพื้นผิวของวัสดุขั้วไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้นด้วย [125] อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณสัดส่วนของ Co_3O_4 สำหรับขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก $\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 10wt% และ $\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 20wt% ยังคงแสดงความสามารถในการเก็บสะสมประจุที่ต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก $\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 30wt% เนื่องจากการกระจายตัวและการยึดเกาะของอนุภาคบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่น้อย โอกาสที่อนุภาคจะเกิดการสัมผัสกับไอออนอิเล็กโทรไลต์และช่วยระงับการแพร่ของไอออนอิเล็กโทรไลต์เข้าไปยังรูพรุนภายในวัสดุเกิดขึ้นได้ยาก อีกทั้งโอกาสในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เชิงพื้นผิวของวัสดุเกิดขึ้นได้ค่อนข้างน้อย จึงส่งผลให้ค่าความจุจำเพาะมีค่าน้อย



4.7.2 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค GCD

ผลการทดสอบการอัดและคายประจุในกระบวนการเก็บสะสมประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกัน ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.5 ถึง 0.45 V ที่ความหนาแน่นกระแส 1 2 5 และ 10 A/g ด้วยเทคนิค GCD แสดงดังรูปที่ 90 จากรูปจะเห็นว่าเส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้าของตัวอย่างทั้งหมดมีพฤติกรรมของการอัดและคายประจุที่ไม่เป็นเชิงเส้นอย่างสมมาตร ซึ่งแสดงให้เห็นถึงปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า ลักษณะที่เกิดขึ้นดังกล่าวจึงสามารถยืนยันได้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มีพฤติกรรมของการอัดและคายประจุแบบผสมกันระหว่างตัวประจุไฟฟ้าแบบสองชั้นกับตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด [132], [133] โดยลักษณะเส้นโค้งที่ไม่เป็นเชิงเส้นนี้สัมพันธ์กับปฏิกิริยาฟาราไดคิกที่เกิดขึ้นระหว่างอนุภาคนาโน Co_3O_4 กับไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ในระหว่างกระบวนการเก็บสะสมประจุที่แสดงไว้ในสมการที่ (4.5) และสมการที่ (4.6) [92, 94] ค่าความจุจำเพาะ (C_{GCD}) ของขั้วไฟฟ้านาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ โดยใช้สมการที่ (2.13) สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 16





รูปที่ 90 เส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ (a) 10 (b) 20 (c) 30 (d) 40 และ (e) 50 ที่ความหนาแน่นกระแสต่างกัน

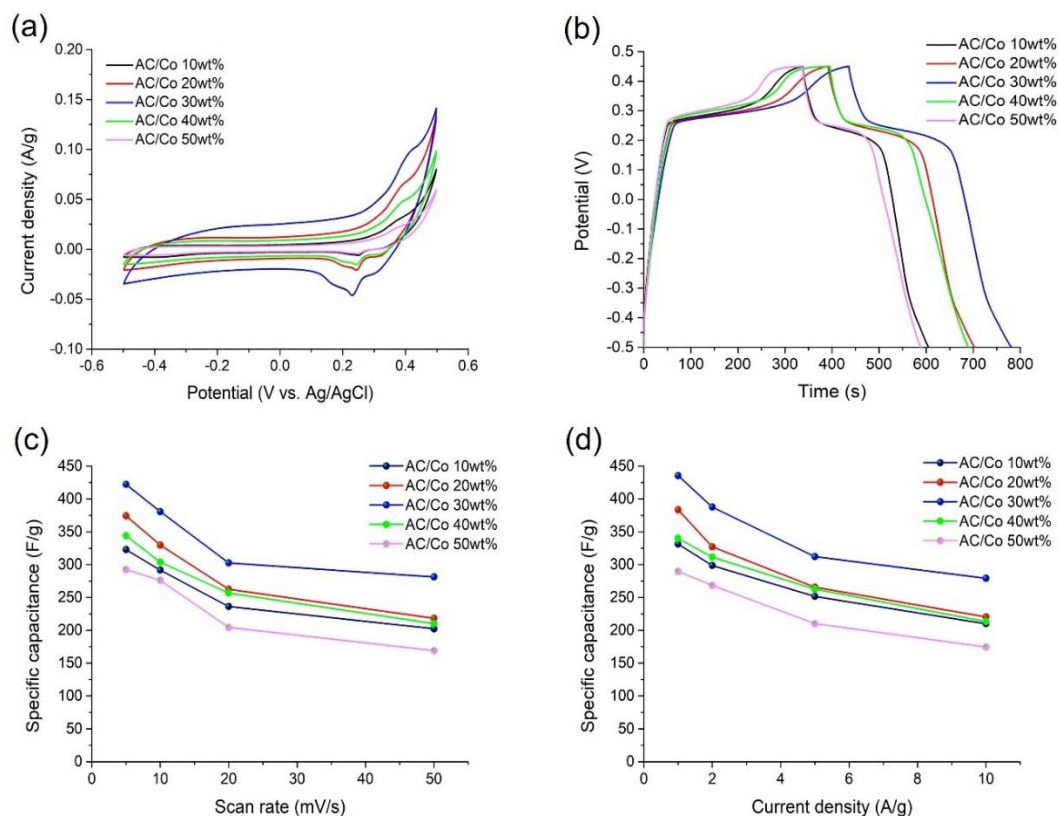
จากตารางที่ 16 เมื่อพิจารณาผลของสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก Co_3O_4 ต่อการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ พบว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ $\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 10wt% $\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 20wt% และ $\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 30wt% มีค่าความจุจำเพาะสูงกว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก $\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 40wt% และ $\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 50wt% ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการเพิ่มปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ตั้งแต่ 10 ถึง 30 นั้นมีอนุภาคนาโนขนาดเล็กการกระจายตัวและยึดเกาะบนพื้นผิวของคาร์บอนอย่างสม่ำเสมอมากกว่า ซึ่งเป็นผลให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยาเชิงพื้นผิวของวัสดุ

ขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกิดขึ้นได้ง่าย อีกทั้งยังช่วยลดระยะทางการแพร่และเพิ่มการดูดซับของไอออนอิเล็กโทรไลต์บนพื้นผิววัสดุขั้วไฟฟ้าที่ดี ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพเคมีไฟฟ้าของการถ่ายโอนประจุฟาราไดคิก ในขณะเดียวกันการเพิ่มปริมาณสัดส่วนร้อยละ 40 ถึง 50 ย่อมส่งผลให้โอกาสที่อนุภาคนาโนขนาดเล็กเกิดการเกาะกลุ่มของอนุภาคเดี่ยวและเข้าไปปิดกั้นระหว่างช่องว่างรูพรุนภายในของถ่านกัมมันต์ได้มากขึ้น ซึ่งส่งผลให้การแพร่ของไอออนอิเล็กโทรไลต์เข้าไปยังรูพรุนภายในของวัสดุขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ยากและทำให้ค่าความจุจำเพาะลดลง ดังนั้นจากตารางที่ 16 จึงทำให้มั่นใจได้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/Co₃O₄ 30wt% เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุดและมีค่าความจุจำเพาะในการเก็บสะสมประจุที่สูงสุด [124] ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV ที่รายงานข้างต้นเป็นอย่างดี

ตารางที่ 16 ค่าความจุจำเพาะที่เป็นฟังก์ชันของอัตราการสแกนและความหนาแน่นกระแสของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co₃O₄ และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co₃O₄ แตกต่างกัน

ตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้า	C _s (F/g)				C _{GCD} (F/g)			
	อัตราการสแกน (mV/s)				ความหนาแน่นกระแส (A/g)			
	5	10	20	50	1	2	5	10
AC/Co 10wt%	322.9	291.7	236.3	202.3	331.3	298.7	251.7	209.9
AC/Co 20wt%	374.4	329.7	262.5	218.4	383.6	435.7	340.1	220.4
AC/Co 30wt%	422.2	380.8	302.6	281.3	435.7	387.6	312.3	279.2
AC/Co 40wt%	344.0	303.8	256.8	210.3	340.1	311.4	262.8	213.4
AC/Co 50wt%	292.6	276.1	204.4	168.9	289.7	268.4	210.1	174.4

พหุ ประถมศึกษา



รูปที่ 91 (a) เส้นโค้ง CV ที่อัตราสแกน 5 mV/s (b) เส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g (c) การเปลี่ยนแปลงค่าความจุจำเพาะที่ขึ้นกับอัตราสแกน และ (d) การเปลี่ยนแปลงค่าความจุจำเพาะที่ขึ้นกับความหนาแน่นกระแสสำหรับขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก AC/Co₃O₄ ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก Co₃O₄ ต่างกัน

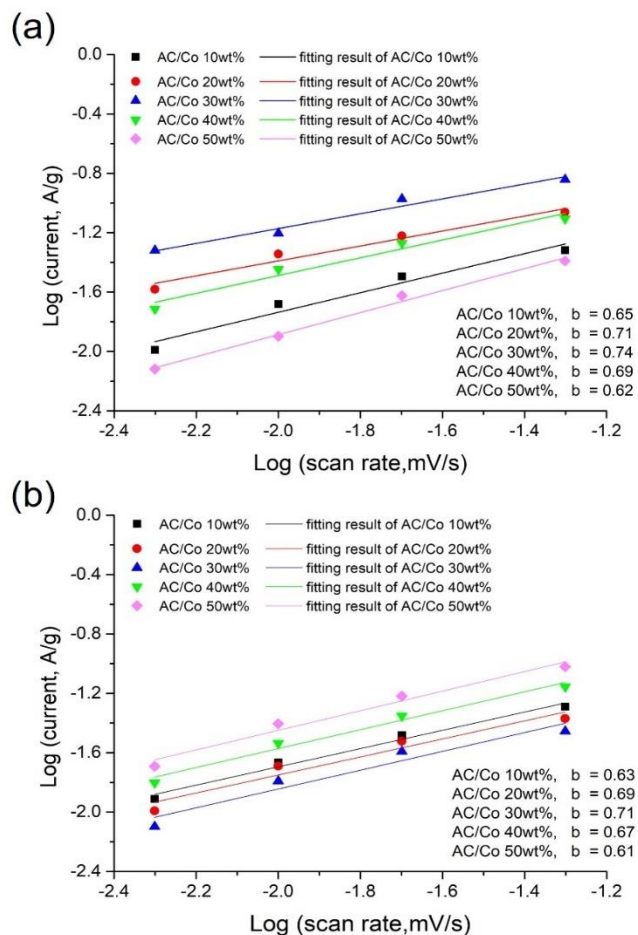
เมื่อพิจารณาผลของการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co₃O₄ ที่มีต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าภายหลังจากการทดสอบด้วยเทคนิค CV ที่อัตราการสแกนเดียวกันที่ 5 mV/s และเทคนิค GCD ที่ความหนาแน่นกระแสเดียวกันที่ 1 A/g ผลการวิเคราะห์ถูกแสดงในรูปที่ 91 (a) และรูปที่ 91 (b) ตามลำดับ จากรูปที่ 91 (a) จะเห็นได้ว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/Co₃O₄ 30wt% มีพื้นที่ใต้กราฟเส้นโค้ง CV ใหญ่กว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าชนิดอื่น และจากรูปที่ 91 (b) จะเห็นได้ว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/Co₃O₄ 30wt% นั้นมีระยะเวลาในการอัดและคายประจุที่นานกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าชนิดอื่น ผลลัพธ์ที่ได้แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co₃O₄ และถ่านกัมมันต์ สัดส่วนร้อยละ 30 โดยน้ำหนักของ Co₃O₄ เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมและมีความสามารถในการเก็บสะสมประจุทางเคมีไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสูงสุด อีกทั้งยังเหมาะสมในการประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดสมรรถนะสูงในอนาคต [92, 94]

รูปที่ 91 (c) และรูปที่ 91 (d) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุจำเพาะกับ อัตราการสแกนและความหนาแน่นกระแสของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกัน จากรูปที่ 91 (c) และรูปที่ 91 (d) จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราการสแกนและความหนาแน่นกระแสในปริมาณที่สูงขึ้น ส่งผลให้เกิดการจำกัดการแพร่ของไอออนอิเล็กโทรไลต์ โดยสามารถอธิบายได้ว่าที่อัตราการสแกนและความหนาแน่นกระแสสูงๆ ไอออนของอิเล็กโทรไลต์ถูกจำกัดขอบเขตการแพร่เข้าไปยัง โครงสร้างรูพรุนของวัสดุขั้วไฟฟ้า เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความต้านทานในขั้วไฟฟ้าที่แปรตามอัตราการสแกนและความหนาแน่นกระแส ส่งผลให้ค่าความจุจำเพาะมีแนวโน้มลดลง [124] และจากรูปที่ 91 (c) และรูปที่ 91 (d) พบว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/ Co_3O_4 30wt% มีค่าความจุจำเพาะสูงสุดเมื่อพิจารณาที่อัตราการสแกนและความหนาแน่นกระแสคงที่ค่าใดค่าหนึ่ง

ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกัน ถูกวิเคราะห์โดยอาศัยเส้นโค้ง CV ที่อัตราการสแกนต่างๆ ผลลัพธ์ที่ได้ถูกแสดงดังรูปที่ 89 จากรูปจะสังเกตได้ว่า เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าทั้งหมดมีรูปร่างที่คล้ายกัน ซึ่งปรากฏเห็นได้ชัดว่ามีตำแหน่งพีค anodic สองพีคและพีค cathodic สองพีค ซึ่งแสดงให้เห็นถึงกระบวนการเก็บสะสมประจุบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าที่มาจากปฏิกิริยาฟาราไดคจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 โดยตรง [92, 94, [123] โดยค่า b ของขั้วไฟฟ้าจะสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง i และ v ดังสมการที่ (4.3) แสดงดังรูปที่ 92 [98, 99, 100] ทั้งนี้ค่า b ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 17

จากตารางที่ 17 ค่า b ของขั้วไฟฟ้าซึ่งหาได้จากการพิจารณาดำเนินการพีค anodic มีค่าอยู่ในช่วง 0.62-0.74 และค่าที่หาจากการพิจารณาดำเนินการพีค cathodic มีค่าอยู่ในช่วง 0.61-0.71 จะเห็นได้ว่าผลการคำนวณที่ได้มีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณาผลของร้อยละโดยน้ำหนัก Co_3O_4 ที่มีต่อค่าความจุจำเพาะขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ จะเห็นได้ว่าค่า b มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 โดยการเพิ่มขึ้นของ Co_3O_4 ในปริมาณที่เหมาะสมจะส่งผลให้การกระจายตัวและยึดเกาะของอนุภาคนาโนบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์เป็นไปอย่างสม่ำเสมอ ในทางตรงข้ามหากการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก Co_3O_4 มากเกินไป อาจส่งผลโอกาสที่อนุภาคนาโนขนาดเล็กมีการเกาะกลุ่มก้อนและแทรกตัวเข้าสู่ช่องว่างรูพรุนของโครงสร้างถ่านกัมมันต์และส่งผลให้เกิดการปิดกั้นระหว่างช่องว่างรูพรุนภายในโครงสร้างวัสดุขึ้น ซึ่งทำให้การถ่ายโอนประจุของวัสดุขั้วไฟฟ้ามีประสิทธิภาพที่ลดลง [124], [124] จากตารางที่ 17 จะเห็นได้ชัดเจนว่าค่า b ที่หาได้จากขั้วไฟฟ้าทุกเงื่อนไขนั้นมีค่าอยู่ระหว่าง 0.5 ถึง 1.0 โดยขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/ Co_3O_4 30wt% ให้ค่า b สูงสุดเท่ากับ 0.74 เมื่อพิจารณาดำเนินการของพีค anodic และ 0.71 สำหรับพีค cathodic นั้นหมายความว่าขั้วไฟฟ้าที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้สามารถแสดงพฤติกรรม

การสะสมประจุแบบผสมผสาน นั้นคือสามารถเก็บประจุแบบสองชั้นควบคู่กับการเก็บประจุโดยอาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ในเวลาเดียวกัน

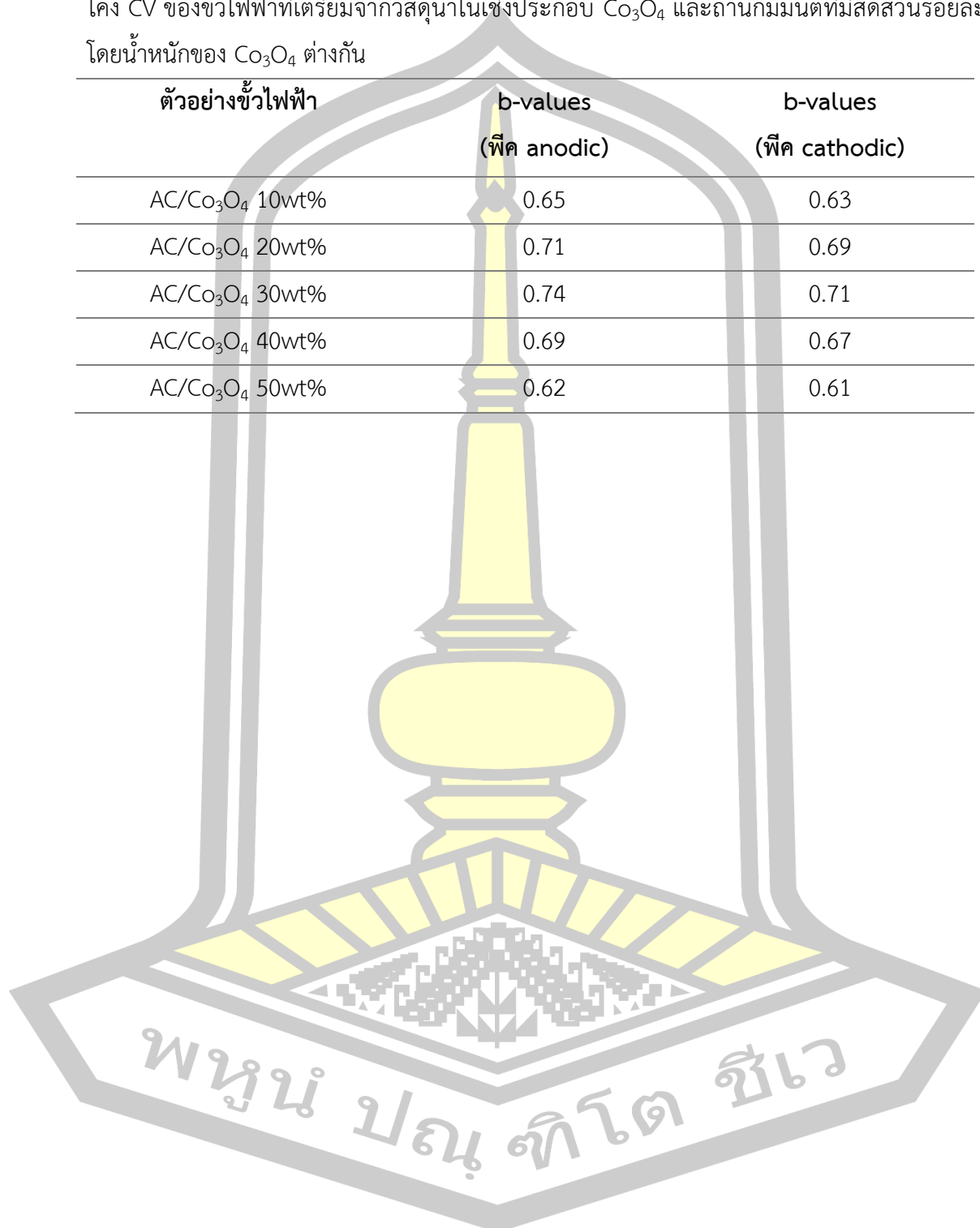


รูปที่ 92 กราฟเส้นตรงความสัมพันธ์ระหว่างลอการิทึมของอัตราการสแกนกับลอการิทึมของความหนาแน่นกระแสโดยอาศัย (a) ตำแหน่งพีค anodic และ (b) พีค cathodic ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/Co₃O₄ ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก Co₃O₄ แตกต่างกัน

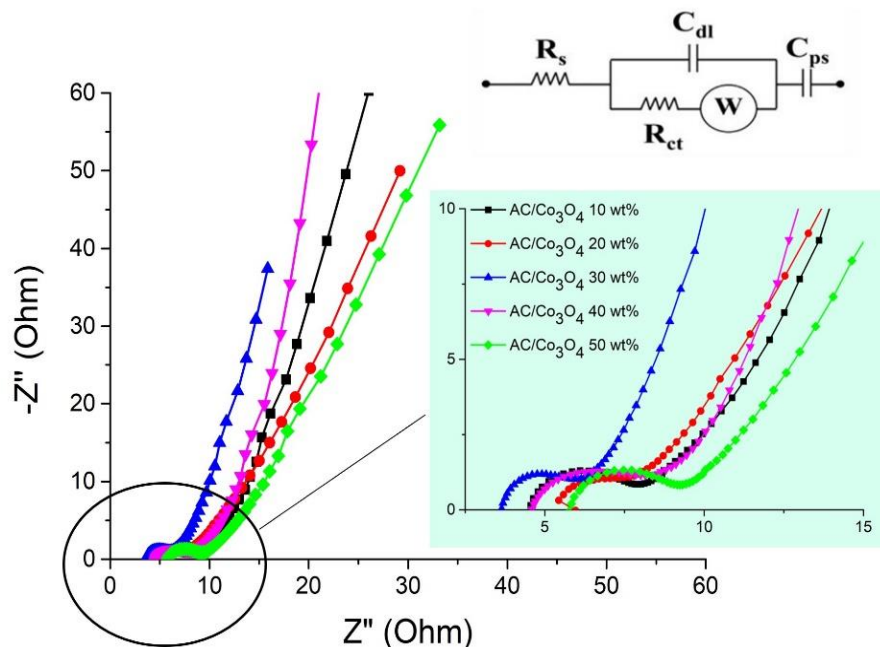
พหุ ประถม ชาติ ชีวะ

ตารางที่ 17 ค่า b ที่ได้จากการคำนวณโดยอาศัยตำแหน่งพีค anodic และพีค cathodic ของเส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละ โดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกัน

ตัวอย่างขั้วไฟฟ้า	b-values (พีค anodic)	b-values (พีค cathodic)
AC/ Co_3O_4 10wt%	0.65	0.63
AC/ Co_3O_4 20wt%	0.71	0.69
AC/ Co_3O_4 30wt%	0.74	0.71
AC/ Co_3O_4 40wt%	0.69	0.67
AC/ Co_3O_4 50wt%	0.62	0.61



4.7.3 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิค EIS



รูปที่ 93 เส้นโค้ง Nyquist ที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับ 5 mV ในช่วงความถี่ 0.01–100 kHz ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก Co_3O_4 ต่างกัน

ผลการศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าสำหรับความต้านทานในการถ่ายโอนประจุที่เกิดขึ้นบริเวณระนาบของแข็งและของเหลวที่รอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกัน กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M ด้วยเทคนิค EIS ที่ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับ 5 mV ในช่วงความถี่ 0.01–100 kHz พร้อมวงจรมุมูล แสดงได้ดังรูปที่ 93 และค่าตัวแปร EIS สำหรับขั้วไฟฟ้าต่างๆ ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 18 ผลการวิเคราะห์จากรูปที่ 93 สังเกตเห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/Co₃O₄ 30wt% ในย่านความถี่สูงเส้นโค้ง Nyquist มีขนาดครึ่งวงกลมที่เล็กกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าอื่นๆ นั้นหมายความว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/Co₃O₄ 30wt% มีความต้านทานการถ่ายโอนประจุที่เกิดขึ้นบนบริเวณพื้นผิวขั้วไฟฟ้าที่ต่ำสุด เมื่อพิจารณาจากตารางที่ 18 จะเห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/Co₃O₄ 30wt% มีค่า R_s , R_{ct} และค่าความต้านทานอนุกรมเทียบเท่า (ESR) ที่มีค่าน้อยที่สุดเท่ากับ 3.65 6.39 และ 2.74 Ω เมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าชนิดอื่น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้า

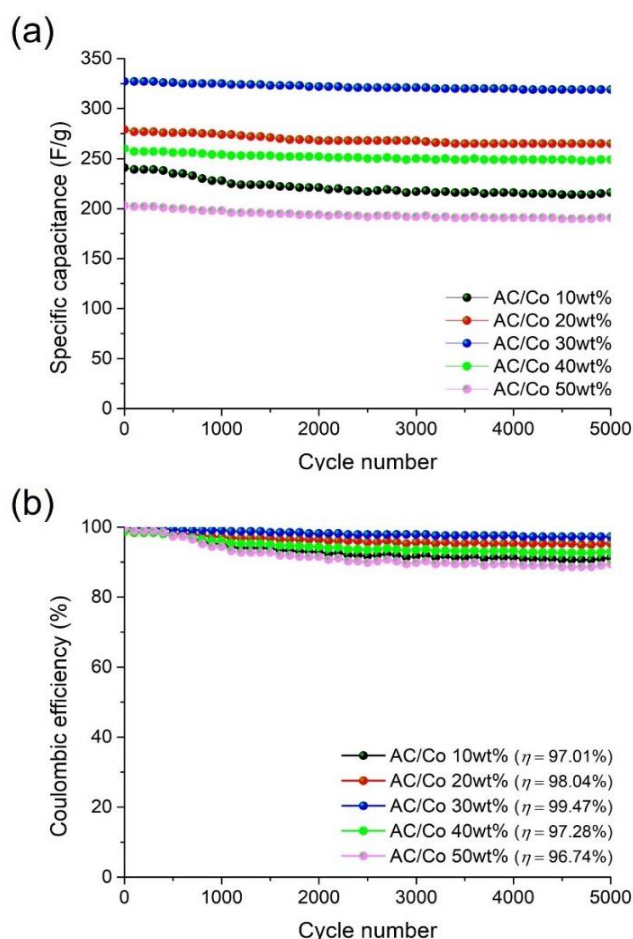
ที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบสัดส่วนนี้มีความสามารถในการแพร่ไอออนอิเล็กทรอนิกส์เข้าไปเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าได้รวดเร็วที่สุด ซึ่งลักษณะดังกล่าวจะส่งผลโดยตรงให้ขั้วไฟฟ้าชนิดนี้มีค่าความจุจำเพาะมีค่าสูงที่สุดด้วย [124], [124]

ตารางที่ 18 ค่าตัวแปร EIS ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 แตกต่างกัน

ตัวอย่างขั้วไฟฟ้า	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	ESR (Ω)
AC/ Co_3O_4 10wt%	4.65	8.52	3.87
AC/ Co_3O_4 20wt%	5.27	8.15	2.88
AC/ Co_3O_4 30wt%	3.65	6.39	2.74
AC/ Co_3O_4 40wt%	4.46	8.19	3.73
AC/ Co_3O_4 50wt%	4.11	9.26	4.15

สำหรับประสิทธิภาพอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 ต่างกัน นั้นสามารถหาได้จากเทคนิค GCD จากการอัดและคายประจุต่อเนื่อง 5000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 5 A/g ในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.5 ถึง 0.45 V ผลการทดสอบที่ได้ถูกแสดงในรูปที่ 94 (a) จากรูปจะเห็นได้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/ Co_3O_4 ทุกเงื่อนไขมีแนวโน้มการเก็บสะสมประจุลดลงในช่วงการทดสอบ 500-1000 รอบ ทั้งนี้อธิบายได้ว่ามีสาเหตุเนื่องจากสมบัติในตัวของวัสดุขั้วไฟฟ้า ซึ่งพบว่าในระหว่างกระบวนการเก็บสะสมประจุอัตราการเกิดปฏิกิริยาฟาราไดคจะมีค่าลดลงเมื่อมีการทดสอบซ้ำหลายๆ ครั้ง แต่หลังจากในช่วงการทดสอบ 1000 รอบขึ้นไป จะเห็นได้ว่าขั้วไฟฟ้าทั้งหมดมีความเสถียรในการเก็บสะสมประจุมากขึ้น ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากพฤติกรรมการเก็บสะสมประจุในช่วงนี้เกิดขึ้นจากกลไกการเก็บสะสมประจุแบบสองชั้นจากโครงสร้างทางเคมีที่มีความเสถียรของถ่านกัมมันต์โดยตรง [124] เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 94 (a) จะสังเกตได้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/ Co_3O_4 ทั้งหมดสามารถรักษาประสิทธิภาพต่อรอบการใช้งานได้เป็นอย่างดี ทั้งนี้อาจเป็นผลมาเนื่องจากโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ที่ทำหน้าที่เป็นวัสดุรองรับมีสภาพการนำไฟฟ้าสูง สามารถช่วยสนับสนุนการยึดเกาะและกระจายตัวของอนุภาคนาโน Co_3O_4 บนพื้นผิวได้เป็นอย่างดี [124], [124] ส่งผลให้โอกาสการเกิดกลไกการเก็บสะสมประจุจากปฏิกิริยาฟาราไดคที่สูงขึ้นควบคู่กับการเก็บสะสมประจุแบบสองชั้นจากโครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์ จึงทำให้ประสิทธิภาพอายุการใช้งานของขั้วไฟฟ้ามีเสถียรภาพ โดยขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ

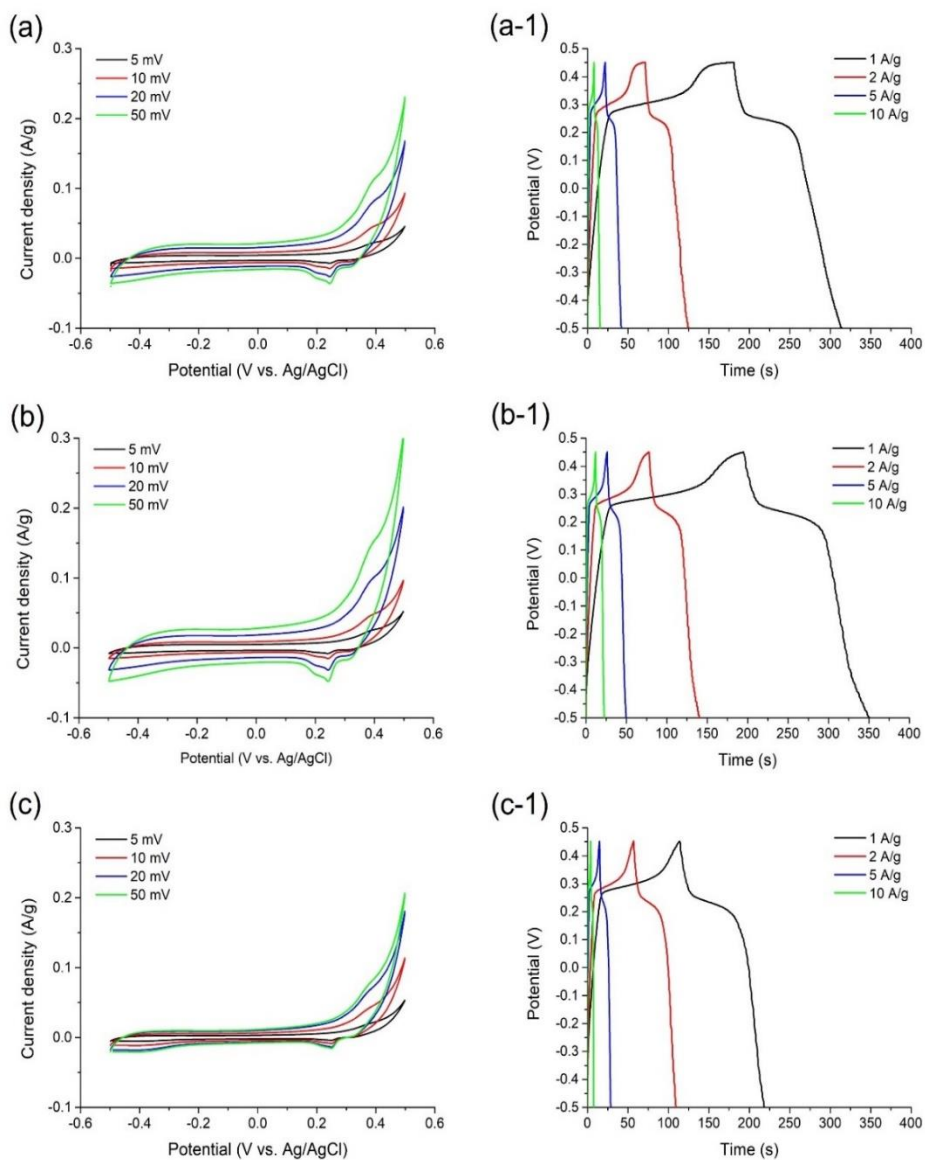
AC/Co₃O₄ 30wt% สามารถรักษาประสิทธิภาพต่อรอบการใช้งานได้สูงสุดถึง 98% ที่การทดสอบอัดและคายประจุครบ 5000 รอบ นอกจากนี้ประสิทธิภาพโคลอมบ์เป็นอีกหนึ่งตัวแปรที่สำคัญที่ช่วยในการสนับสนุนและบ่งบอกถึงประสิทธิภาพของวัสดุขั้วไฟฟ้าที่จะนำไปใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด ทั้งนี้การเปลี่ยนแปลงประสิทธิภาพโคลอมบ์ของขั้วไฟฟ้าชนิดต่างที่คำนวณโดยใช้สมการที่ (4.4) ถูกแสดงในรูปที่ 94 (b) จากรูปจะเห็นได้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/Co₃O₄ 30wt% มีประสิทธิภาพโคลอมบ์ที่เสถียรสูง ~ 100% หลังจากผ่านการทดสอบไปถึง 5000 รอบ จากผลการวิเคราะห์ที่ได้แสดงให้เห็นว่าวัสดุนาโนเชิงประกอบของโครงสร้างทางเคมีระหว่าง Co₃O₄ และถ่านกัมมันต์ที่มีส่วนผสมของ AC/Co₃O₄ ที่เหมาะสมนั้น นอกจากจะช่วยเพิ่มค่าความจุจำเพาะทางเคมีไฟฟ้าแล้วยังสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพทางโครงสร้างของวัสดุขั้วไฟฟ้าให้ดียิ่งขึ้นและมีความทนทานต่อการนำไปใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าในตัวเก็บประจุยิ่งยวด [91]



รูปที่ 94 (a) ประสิทธิภาพค่าความจุจำเพาะ และ (b) ประสิทธิภาพโคลอมบ์ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co₃O₄ และถ่านกัมมันต์ ภายใต้การอัดและคายประจุต่อเนื่อง 5000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 5 A/g

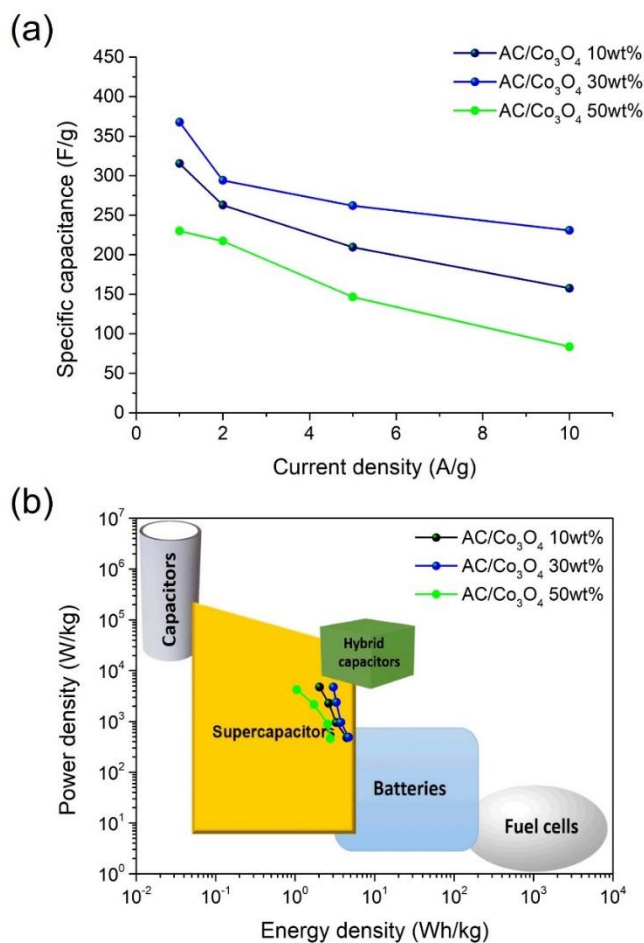
4.8 การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และ ถ่านกัมมันต์ในระบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตร

เพื่อทดสอบประสิทธิภาพการประยุกต์ใช้อุปกรณ์กักเก็บพลังงาน ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบตัวเก็บประจุยิ่งยวดในระบบทดสอบ 2 ขั้วไฟฟ้าแบบสมมาตรที่เตรียมจากขั้วไฟฟ้าวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ 10 30 และ 50 เป็นขั้วบวกและขั้วลบ โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.5 ถึง 0.45 V ที่อัตราการสแกน 5 10 20 และ 50 mV/s ด้วยเทคนิค CV และที่ความหนาแน่นกระแส 1 2 5 และ 10 A/g ด้วยเทคนิค GCD ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M ผลการทดสอบประสิทธิภาพถูกแสดงดังรูปที่ 95 (a) ถึงรูปที่ 95 (c) จากรูปจะเห็นได้ว่าเส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าทั้งหมดมีรูปทรงคล้ายสี่เหลี่ยมผืนผ้าและแสดงให้เห็นว่ามีปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้น ซึ่งบ่งบอกถึงพฤติกรรมการเก็บสะสมประจุที่เกิดขึ้นพร้อมกันระหว่างการเก็บสะสมประจุไฟฟ้าแบบสองชั้นและการเก็บสะสมประจุไฟฟ้าแบบซูโด และจากรูปที่ 95 (a-1) ถึงรูปที่ 95 (c-1) พบว่าเส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้าทั้งหมดมีลักษณะคล้ายรูปทรงสามเหลี่ยมแบบไม่เป็นเชิงเส้นที่สอดคล้องกัน ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของเส้นแวนโวม์ที่เกิดขึ้นในระหว่างการอัดและคายประจุแบบผสมผสานที่มีปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นควบคู่กับการเก็บประจุไฟฟ้าแบบสองชั้นในเวลาเดียวกัน [123], [123] เมื่อพิจารณาเส้นแวนโวม์ของกราฟที่ปรากฏในรูปที่ 95 (a) ถึงรูปที่ 95 (c) และรูปที่ 95 (a-1) ถึงรูปที่ 95 (c-1) พบว่าผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV และ GCD ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตรนั้นมีลักษณะเส้นโค้งคล้ายคลึงกับตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบระบบทดสอบ 3 ขั้วไฟฟ้างแสดงในรูปที่ 89 และรูปที่ 90 ซึ่งทำให้ตีความได้ว่า พิกของปฏิกิริยารีดอกซ์จำนวนมากที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการเก็บสะสมประจุดังที่ปรากฏในเส้นโค้ง CV นั้น เป็นผลมาจากพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโดที่จากอนุภาคนาโน Co_3O_4 [123] จากการคำนวณหาค่าความจุจำเพาะ (C_{GCD}) ที่ความหนาแน่นกระแสต่างกันของขั้วไฟฟ้าทั้ง 3 ชนิด พบว่า มีค่าเท่ากับ 330.17 262.88 209.56 และ 161.52 F/g ($\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 10wt%) และเท่ากับ 219.04 202.34 136.44 และ 83.68 F/g ($\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 50wt%) ในขณะที่ความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าวัสดุนาโนเชิงประกอบ $\text{AC}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 30wt% มีค่าเท่ากับ 377.81 299.11 261.29 และ 237.73 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 1 2 5 และ 10 A/g ตามลำดับ การเปลี่ยนแปลงค่าความจุจำเพาะที่เป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นกระแสได้ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 96 (a)



รูปที่ 95 เส้นโค้ง CV ที่อัตราสแกนต่างกัน และเส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแสต่างกันของ ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก ของ Co_3O_4 ต่างกัน (a, a-1) 10 (b, b-1) 30 และ (c, c-1) 50 ในระบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ สมมาตร

พหุบัณฑิต ชีวะ



รูปที่ 96 (a) ค่าความจุจำเพาะที่ขึ้นกับฟังก์ชันของความหนาแน่นกระแส และ (b) แผนภาพ Ragone แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co₃O₄ เท่ากับ 10 30 และ 50 ที่ความหนาแน่นกระแส 1–10 A/g

การคาดการณ์แบบจำลองสำหรับความหนาแน่นพลังงาน (E) และความหนาแน่นกำลัง (P) ที่สัมพันธ์กับประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถคำนวณได้จากค่าความจุจำเพาะ (C_{GCD}) โดยอาศัยสมการที่ (3.1) และสมการที่ (3.2) ผลการคำนวณถูกแสดงในตารางที่ 19 และแสดงไว้ในแผนภาพ Ragone ดังรูปที่ 96 (b)

ตารางที่ 19 ค่าความหนาแน่นพลังงาน (E) และค่าความหนาแน่นกำลัง (P) ที่เป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นกระแสของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ 10 30 และ 50

ตัวอย่าง ขั้วไฟฟ้า	E (Wh/kg)				P (W/g)			
	ความหนาแน่นกระแส (A/g)				ความหนาแน่นกระแส (A/g)			
	1	2	5	10	1	2	5	10
AC/Co 10wt%	4.15	3.31	2.65	2.03	475.3	948.3	2286.6	4766.0
AC/Co 30wt%	4.75	3.75	3.31	3.03	487.0	958.1	2384.4	4772.9
AC/Co 50wt%	2.78	2.57	1.73	1.05	455.3	887.5	2161.7	4232.7

จากรูปที่ 96 จะสังเกตได้ว่าที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ขั้วไฟฟ้าทั้งหมดทำมาจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/ Co_3O_4 แสดงค่าความหนาแน่นพลังงานและค่าความหนาแน่นกำลังอยู่ในขอบเขตของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานประเภทตัวเก็บประจุยิ่งยวดตามแผนภาพ Ragone โดยขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/ Co_3O_4 30wt% มีความหนาแน่นพลังงานสูงสุดเท่ากับ 4.75 Wh/kg และความหนาแน่นกำลังสูงสุดเท่ากับ 487.06 W/kg ผลลัพธ์ทั้งหมดที่ได้ทั้งจึงสามารถสรุปได้ว่าการสังเคราะห์วัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เท่ากับ 30 ถือเป็นสัดส่วนที่เหมาะสมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของของแข็ง ซึ่งเป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่น่าสนใจสำหรับการสังเคราะห์วัสดุขั้วไฟฟ้า เนื่องจากใช้เวลาในกระบวนการสังเคราะห์ผงที่รวดเร็ว มีปริมาณมาก ราคาต้นทุนต่ำ ปลอดภัยและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้การเลือกใช้วัสดุหลักถ่านกัมมันต์โครงสร้างแบบ 3 มิติ ซึ่งเป็นวัสดุที่มีสภาพการนำไฟฟ้าสูงและมีโครงสร้างพรุนตัวสูงนั้นสามารถช่วยเพิ่มการยึดเกาะที่เกิดจากพันธะโควาเลนต์ระหว่างคาร์บอนออกซิไดซ์กับไฮดรอกไซด์ของโลหะ Co ของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ในบริเวณพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ได้เป็นอย่างดี อีกทั้งยังช่วยลดระยะทางเคลื่อนที่ไอออนสำหรับการแพร่ของไอออนอิเล็กโทรไลต์ที่สั้นลงและมีการเก็บสะสมประจุบริเวณพื้นผิวที่สูงขึ้น ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ล้วนมีความสำคัญที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไฮบริดที่มีสมรรถนะสูงได้เป็นอย่างดี

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโน Co_3O_4 ถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีการกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมี และวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะเชิงโครงสร้างผลึก โครงสร้างทางเคมีและทางองค์ประกอบทางเคมี ลักษณะทางสัณฐานและโครงสร้างทางจุลภาค สมบัติเชิงพื้นผิวสัมผัสและขนาดของรูพรุน และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ เทคนิค XRD Raman FTIR FESEM TEM EDS XPS BET-BJH CV GCD และ EIS ตามลำดับ จากผลการศึกษสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน Co_3O_4

ผลการศึกษาโครงสร้างเชิงผลึกของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ที่ผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ที่มีสัดส่วนโดยมวลต่างกันคือ 1:0.25 1:0.5 1:0.75 และ 1:1 พบว่า วัสดุที่ได้มีลักษณะเฉพาะเชิงโครงสร้างผลึกสารตัวอย่างเป็นแบบลูกบาศก์ชนิดสปินเนลของวัสดุ Co_3O_4 ผลการศึกษาด้วยเทคนิค Raman และ FTIR พบว่า สเปกตรัมที่ตรวจสอบได้สอดคล้องกับการสั่นของพันธะภายในโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุโดยเฉพาะพันธะของโคบอลต์-ออกซิเจนที่อยู่ในตำแหน่งช่องว่างแลตทิซทั้งแบบออกตระฮีดรอลและเตตระฮีดรอลในโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์สปินเนลของวัสดุ Co_3O_4 จากผลการทดสอบยังพบด้วยว่าการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ส่งผลให้มีหมู่ฟังก์ชันกลุ่มไฮดรอกซิลเพิ่มขึ้นในสารตัวอย่าง

ผลการศึกษาองค์ประกอบของธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพระดับพื้นผิว พบว่า ตัวอย่างทั้งหมดมีธาตุองค์ประกอบหลักในสารตัวอย่าง ได้แก่ Co O และ C และไม่ปรากฏสิ่งเจือปนอื่นในโครงสร้าง จากการพิจารณาสเปกตรัม XPS ความละเอียดสูงของ Co 2p พบว่าตัวอย่างทั้งหมดที่เตรียมได้แสดงถึงการมีอยู่ของสถานะพลังงานของออร์บิทัล Co 2p_{3/2} และ Co 2p_{1/2} ซึ่งแสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบของโคบอลต์ในสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีสถานะออกซิเดชัน 2 แบบ คือ Co^{3+} และ Co^{2+} ซึ่งเป็นสถานะไอออนที่ปรากฏในตำแหน่งช่องว่างแลตทิซแบบออกตระฮีดรอลและเตตระฮีดรอลภายในโครงสร้างผลึก Co_3O_4 ตามลำดับ จากการตรวจสอบสเปกตรัมของธาตุ O 1s พบว่าพื้นที่ใต้กราฟของพีค O 1s มีค่าเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของ KOH และพบการเลื่อนตำแหน่ง XPS พีคไปในทิศทางพลังงานยึดเหนี่ยวที่ลดลง ซึ่งอธิบายได้ว่าเป็นผลมาจากก่อกัมมันต์ด้วย KOH ทำให้อิเล็กตรอนของออกซิเจนได้รับการกระตุ้นและเริ่มก่อตัวเป็นช่องว่างออกซิเจนในโครงสร้างผลึก

Co_3O_4 ซึ่งผลที่เกิดขึ้นนี้ถือเป็นอีกหนึ่งปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการปรับปรุงสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุ

ผลการศึกษาสมบัติเชิงพื้นผิวและความพรุนตัว พบว่า ตัวอย่าง Co@0.5KOH มีค่าพื้นผิวจำเพาะสูงสุดเท่ากับ $243.81 \text{ m}^2/\text{g}$ ปริมาตรรูพรุนสูงสุดเท่ากับ $1.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ และขนาดรูพรุนเฉลี่ยเล็กที่สุดเท่ากับ 15.04 nm ทั้งนี้เป็นผลเนื่องจากการกระตุ้นด้วย KOH ทำให้เกิดการกระจายตัวของรูพรุนระดับไมโครพอร์สและเมโซพอร์สจำนวนมากและส่งผลให้เพิ่มขนาดพื้นผิวจำเพาะและยอมส่งผลให้สารตัวอย่างดังกล่าวเหมาะสำหรับนำไปใช้เพิ่มการสะสมประจุบนพื้นผิวและพื้นที่แลกเปลี่ยนไอออนจากปฏิกิริยาฟาราเดอิกซึ่งจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าได้

5.1.2 ผลการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4

ผลการทดสอบพฤติกรรมการเก็บสะสมประจุด้วยเทคนิค CV พบว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co@0.5KOH แสดงพฤติกรรมการเก็บสะสมประจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด และมีประสิทธิภาพในการเก็บสะสมประจุทางเคมีไฟฟ้าสูงที่สุด โดยมีค่าความจุจำเพาะ (C_s) เท่ากับ 203.1 171.4 116.8 และ 93.9 F/g ที่อัตราการสแกน 5 10 20 และ 50 mV/s ตามลำดับ ผลการทดสอบการอัดและคายประจุด้วยเทคนิค GCD พบว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co@0.5KOH มีระยะเวลาในการอัดและคายประจุที่ยาวนานที่สุด และแสดงค่าความจุจำเพาะ (C_{GCD}) เท่ากับ 204.0 189.0 128.5 และ 104.7 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 1 2 5 และ 10 A/g ตามลำดับ

ผลการศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าที่รอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิค EIS พบว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co@0.5KOH มีความต้านทานการถ่ายโอนประจุที่บริเวณพื้นผิวขั้วไฟฟ้าที่ต่ำสุด โดยมีค่า R_s R_{ct} และ ESR เท่ากับ 0.28 7.43 และ 7.15 Ω ตามลำดับ สมบัติที่เกิดขึ้นเหล่านี้สามารถบ่งชี้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co@0.5KOH มีสมบัติดีและสามารถนำไปใช้ประดิษฐ์ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ดีที่สุด

5.1.3 ผลการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ในระบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตร

ผลการตรวจสอบพฤติกรรมไฟฟ้าเคมีโดยอาศัยการอัดและคายประจุด้วยเทคนิค CV และ GCD ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 พบว่า เส้นโค้ง CV และเส้นโค้ง GCD ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตรมีลักษณะเส้นโค้งคล้ายคลึงกับตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบระบบทดสอบ 3 ขั้วไฟฟ้า ซึ่งเป็นผลมาจากพฤติกรรมการเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด สำหรับขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co@0.5KOH แสดงค่าความจุจำเพาะที่สูงที่สุดเท่ากับ 81.85 75.54 68.59 และ 62.52 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 1 2 5 และ 10 A/g ตามลำดับ

สำหรับผลการคาดการณ์ประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าโดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงาน (E) และความหนาแน่นกำลัง (P) ตามแผนภาพ Ragone พบว่า ขั้วไฟฟ้าเตรียมจากอนุภาคนาโน $\text{Co}@0.5\text{KOH}$ มีความหนาแน่นพลังงานสูงที่สุดเท่ากับ 3.46 Wh/kg และความหนาแน่นกำลังสูงที่สุดเท่ากับ 278.32 W/kg ตลอดจนผลการคำนวณค่า b ของขั้วไฟฟ้าแสดงให้เห็นถึงลักษณะเฉพาะที่โดดเด่นของ Co_3O_4 ที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทั้งในตัวเก็บประจุยิ่งยวดและแบตเตอรี่ได้

5.1.4 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและลักษณะเฉพาะของถ่านกัมมันต์

ผลการศึกษาเชิงโครงสร้างของผงถ่านกัมมันต์ก่อนและหลังกระบวนการก่อกัมมันต์ทางเคมีด้วย KOH ในสัดส่วนโดยมวลของ AC:KOH เท่ากับ 1:0.5 1:1 และ 1:1.5 พบว่า ตัวอย่างทั้งหมดมีลักษณะของโครงสร้างผลึกแกรไฟต์เป็นคาร์บอนอสัณฐาน ผลการศึกษาด้วยเทคนิค Raman แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างทั้งหมดมีองค์ประกอบของพันธะอะตอมคาร์บอนแบบไฮบริดเซชันชนิด sp^3 และ sp^2 โดยมีสัดส่วนของ sp^3 ต่อ sp^2 (I_D/I_G) ที่แตกต่างกันตามปริมาณของ KOH ที่ใช้ในกระบวนการก่อกัมมันต์ โดยพบว่าการเติมปริมาณ KOH ที่สูงสามารถเพิ่มความพรุนตัวบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามปริมาณ KOH ที่สูงเกินไปก็สามารถส่งผลให้โครงสร้างวงแหวนอะโรมาติกแบบ sp^2 และโครงสร้างเชิงพื้นผิวของคาร์บอนถูกทำลาย ผลการศึกษาสมบัติเชิงพื้นที่ผิวสัมผัสและความพรุนตัว พบว่า ตัวอย่าง $\text{AC}@1.0\text{KOH}$ มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดเท่ากับ $1315.75 \text{ m}^2/\text{g}$ ปริมาตรรูพรุนสูงสุดเท่ากับ $0.67 \text{ cm}^3/\text{g}$ และขนาดรูพรุนเฉลี่ยเล็กที่สุดเท่ากับ 1.94 nm ดังนั้นจึงทำให้ได้ว่าตัวอย่าง $\text{AC}@1.0\text{KOH}$ จะมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีได้ดีที่สุด

5.1.5 ผลการศึกษาสมบัติทางทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากถ่านกัมมันต์

ผลการทดสอบพฤติกรรมกระแสประจุด้วยเทคนิค CV พบว่า ตัวอย่างขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก $\text{AC}@1.0\text{KOH}$ มีพฤติกรรมการเก็บสะสมประจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิด EDLCs และมีความสามารถในการเก็บสะสมประจุทางเคมีไฟฟ้าที่ดี โดยมีค่าความจุจำเพาะ (C_s) เท่ากับ 267.95 237.61 207.49 และ 167.17 F/g ที่อัตราการสแกน 5 10 20 และ 50 mV/s ตามลำดับ ผลการทดสอบการอัดและคายประจุด้วยเทคนิค GCD พบว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก $\text{AC}@1.0\text{KOH}$ มีค่าความจุจำเพาะ (C_{GCD}) เท่ากับ 288.68 260.31 211.27 และ 179.54 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 1 2 5 และ 10 A/g ตามลำดับ

ผลการศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าที่รอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิค EIS พบว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจาก $\text{AC}@1.0\text{KOH}$ มีความต้านทานการถ่ายเทประจุที่บริเวณพื้นผิวขั้วไฟฟ้าที่ต่ำสุด โดยมีค่า R_s R_{ct} และ ESR เท่ากับ 5.12 8.21 และ 3.09 Ω ตามลำดับ

5.1.6 ผลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและลักษณะเฉพาะของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์

ผลการศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนักของ Co_3O_4 เป็นร้อยละ 10 20 30 40 และ 50 พบว่า วัสดุที่ได้มีลักษณะเฉพาะเชิงโครงสร้างผลึกแบบผสมระหว่างสารตัวอย่างหลักเป็นแบบลูกบาศก์สปินเนลของ Co_3O_4 และคาร์บอนอสัณฐาน จากผลการศึกษาอนุภาคนาโน Co_3O_4 ในสารตัวอย่างที่เตรียมได้พบว่า วัสดุมีขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้นและมีความเป็นผลึกที่สูงตามปริมาณของ Co_3O_4 ที่เพิ่มขึ้น ผลจากการศึกษาด้วยเทคนิค Raman พบว่า สเปกตรัมที่ตรวจสอบได้สอดคล้องกับโหมดการสั่นคู่พันธะที่สอดคล้องกับโครงสร้างของ Co_3O_4 ควบคู่กับโหมดการสั่นของพันธะอะตอมคาร์บอนแบบไฮบริดไฮเซชัน sp^3 และ sp^2

ผลของการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาค พบว่า ตัวอย่างทั้งหมดมีลักษณะสัณฐานเป็นก้อนพื้นผิวขรุขระและมีการยึดเกาะของอนุภาคนาโน Co_3O_4 บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์อย่างสม่ำเสมอโดยเฉพาะอย่างยิ่งสารตัวอย่าง AC/ Co_3O_4 30wt% เนื่องจากสารตัวอย่างดังกล่าวปริมาณของ Co_3O_4 ที่เติมลงใน AC ไม่ก่อให้เกิดการเกาะกลุ่มกันแน่นของอนุภาคนาโน Co_3O_4 ปรากฏให้เห็น ผลการศึกษา EDS mapping แสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวขององค์ประกอบของธาตุ C Co และ O อย่างชัดเจนหลังผ่านกระบวนการสังเคราะห์วัสดุนาโนเชิงประกอบด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

5.1.7 ผลการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์

ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิค CV พบว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/ Co_3O_4 30wt% มีความสามารถในการเก็บสะสมประจุทางเคมีไฟฟ้าที่ดีที่สุด โดยมีค่าความจุจำเพาะ (C_s) สูงสุดเท่ากับ 422.28 380.83 302.63 และ 281.35 F/g ที่อัตราการสแกน 5 10 20 และ 50 mV/s ตามลำดับ ในทำนองเดียวกันผลการทดสอบการอัดและคายประจุด้วยเทคนิค GCD พบว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/ Co_3O_4 30wt% แสดงค่าความจุจำเพาะ (C_{GCD}) สูงสุดเท่ากับ 435.72 387.65 312.33 และ 279.28 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 1 2 5 และ 10 A/g ตามลำดับ

ผลการศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าที่รอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิค EIS พบว่า ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/ Co_3O_4 30wt% มีความต้านทานการถ่ายโอนประจุที่เกิดขึ้นบนบริเวณพื้นผิวขั้วไฟฟ้าที่ต่ำสุด โดยมีค่า R_s R_{ct} และ ESR เท่ากับ 3.65 6.39 และ 2.74 Ω ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์ที่ได้แสดงให้เห็นว่าวัสดุเชิงประกอบของโครงสร้าง

ทางเคมีระหว่างอนุภาคนาโน Co_3O_4 ปริมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนักและถ่านกัมมันต์ (AC/ Co_3O_4 30wt%) เป็นสัดส่วนที่เหมาะสม ซึ่งนอกเหนือจากจะช่วยเพิ่มค่าความจุจำเพาะทางเคมีไฟฟ้าแล้วยังส่งผลต่อเสถียรภาพเชิงโครงสร้างของวัสดุขั้วไฟฟ้าที่ดียิ่งขึ้น ทำให้มีความทนทานต่อการนำไปใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าในตัวเก็บประจุยิ่งยวดโดยมีค่าสูงสุดคือ $\eta = 99.47\%$ เมื่อสิ้นสุดการทดสอบการอัดและคายประจุที่ 5000 รอบ

5.1.8 ผลการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ ในระบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตร

ผลการทดสอบพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิค CV และเทคนิค GCD ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ พบว่า เส้นโค้ง CV และเส้นโค้ง GCD ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตรมีลักษณะคล้ายกับผลทดสอบในระบบทดสอบ 3 ขั้วไฟฟ้า ซึ่งบ่งบอกถึงพฤติกรรมการเก็บสะสมประจุแบบผสมผสานระหว่างการเก็บสะสมประจุไฟฟ้าแบบสองชั้นและการเก็บสะสมประจุไฟฟ้าแบบซูโด สำหรับวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/ Co_3O_4 30wt% มีค่าความจุจำเพาะที่สูงสุดเท่ากับ 377.81 299.11 261.29 และ 237.73 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 1 2 5 และ 10 A/g ตามลำดับ

สำหรับผลการคาดการณ์ประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าโดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงาน (E) และความหนาแน่นกำลัง (P) ตามแผนภาพ Ragone พบว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/ Co_3O_4 30wt% มีความหนาแน่นพลังงานสูงที่สุดเท่ากับ 4.75 Wh/kg และความหนาแน่นกำลังสูงที่สุดเท่ากับ 487.06 W/kg เมื่อพิจารณาผลการคำนวณค่า b ของขั้วไฟฟ้าพบว่าสารตัวอย่าง AC/ Co_3O_4 30wt% ให้ค่า $b = 0.74$ ในปฏิกิริยาออกซิเดชันและ $b = 0.71$ ในปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งค่า b ที่หาได้นี้มีค่าสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวอย่าง Co@0.5KOH (ค่า b ที่พิก anodic = 0.67, ค่า b ที่พิก catodic = 0.64) ผลลัพธ์เหล่านี้แสดงให้เห็นว่า ขั้วไฟฟ้าชนิดที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/ Co_3O_4 30wt% มีความโดดเด่นในด้านสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและจัดอยู่ในขอบเขตประเภทอุปกรณ์กักเก็บพลังงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีพฤติกรรมการเก็บประจุแบบผสมผสานระหว่างตัวเก็บประจุกับแบตเตอรี่ โดยมีลักษณะค่อนข้างไปทางแบตเตอรี่มากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างชนิดอื่น

จากผลการทดลองที่ได้จากผลการวิจัยนี้จึงทำให้มั่นใจได้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/ Co_3O_4 30wt% ซึ่งประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าที่ดีจะมีศักยภาพเพียงพอที่จะต่อยอดไปใช้ในการผลิตตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไฮบริดที่มีสมรรถนะสูงได้ในอนาคต

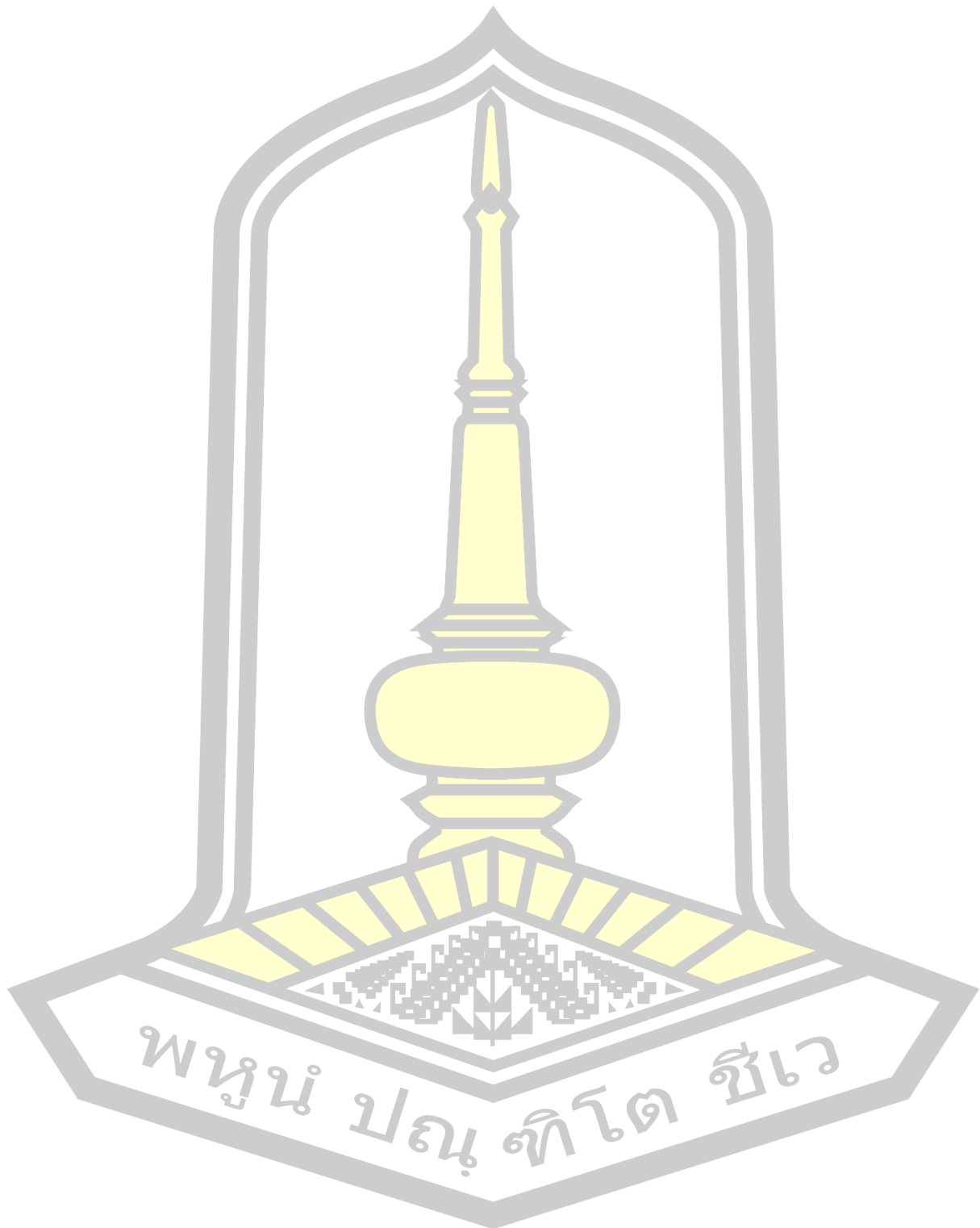
5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ทำการทดสอบสมบัติเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/Co_3O_4 ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบอินทรีย์และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของเหลวไอออนิก เพื่อศึกษาขอบเขตช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมแก่การนำไปประยุกต์ใช้งานจริงของตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดในเชิงอุตสาหกรรมพาณิชย์ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ และอุตสาหกรรมยานยนต์ไฟฟ้าในอนาคต

5.2.2 ทำสังเคราะห์วัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/Co_3O_4 ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งได้ปริมาณที่เพียงพอเหมาะแก่การนำไปพัฒนาต่อยอดในการประดิษฐ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดสำเร็จรูปที่มีขนาดเล็ก



บรรณานุกรม



บรรณานุกรม

- [1] L. Fang *et al.*, “Facile synthesis of hierarchical porous carbon nanorods for supercapacitors application,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 464, no. July 2018, pp. 479–487, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.09.124.
- [2] W. H. Li *et al.*, “Conductive metal–organic framework nanowire array electrodes for high-performance solid-state supercapacitors,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 27, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1002/adfm.201702067.
- [3] M. Yu, Y. Han, Y. Li, J. Li, and L. Wang, “Improving electrochemical activity of activated carbon derived from popcorn by NiCo₂S₄ nanoparticle coating,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 463, no. June 2018, pp. 1001–1010, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.09.037.
- [4] S. Yaglikci, Y. Gokce, E. Yagmur, and Z. Aktas, “The performance of sulphur doped activated carbon supercapacitors prepared from waste tea,” *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 41, no. 1, pp. 36–48, 2020, doi: 10.1080/09593330.2019.1575480.
- [5] Y. Huang *et al.*, “Scalable preparation of hierarchical porous activated carbon/graphene composites for high-performance supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 16, pp. 10058–10066, 2019, doi: 10.1039/c9ta00353c.
- [6] Y. J. Hou, S. J. P. Jang Rak Choi, J. W. Lee, Gu. Yang, “Activated carbon/MnO₂ composites as electrode for high performance supercapacitors,” *Catal. Commun.*, vol. 10, no. 256, pp. 1–10, 2020.
- [7] J. P. Cao, S. He, Y. Wu, X. Y. Zhao, X. Y. Wei, and T. Takarada, “Synthesis of NiO/activated carbon composites and their application as electrode materials for capacitors,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 12, no. 4, pp. 2704–2718, 2017, doi: 10.20964/2017.04.39.
- [8] M. Kumar, A. Subramania, and K. Balakrishnan, “Preparation of electrospun Co₃O₄ nanofibers as electrode material for high performance asymmetric supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 149, pp. 152–158, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.10.021.

- [9] T. Y. Wei, C. H. Chen, K. H. Chang, S. Y. Lu, and C. C. Hu, "Cobalt oxide aerogels of ideal supercapacitive properties prepared with an epoxide synthetic route," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 14, pp. 3228–3233, 2009, doi: 10.1021/cm9007365.
- [10] S. Abouali *et al.*, "Electrospun carbon nanofibers with in situ encapsulated Co_3O_4 nanoparticles as electrodes for high-performance supercapacitors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 24, pp. 13503–13511, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b02787.
- [11] M. Y. Ho, P. S. Khiew, D. Isa, T. K. Tan, W. S. Chiu, and C. H. Chia, "A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors," *Nano*, vol. 9, no. 6, pp. 1–25, 2014, doi: 10.1142/S1793292014300023.
- [12] K. F. Wadekar, K. R. Nemade, and S. A. Waghuley, "Chemical synthesis of cobalt oxide (Co_3O_4) nanoparticles using Co-precipitation method," *Res. J. Chem. Int. Sci. Community Assoc. Res. J. Chem. Sci. Res. J. Chem. Sci.*, vol. 7, no. 71, pp. 53–55, 2017, [Online]. Available: <http://www.isca.in/rjcs/Archives/v7/i1/9.ISCA-RJCS-2016-055.pdf>
- [13] X. Yan, Y. Wang, and Z. Ma, "Synthesis, characterization and electrochemical performance of cobalt oxides for supercapacitor," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 1074–1083, 2018, doi: 10.20964/2018.01.87.
- [14] Y. Sun *et al.*, "A bamboo-inspired nanostructure design for flexible, foldable, and twistable energy storage devices," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 3899–3906, 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b00738.
- [15] W. Widiyastuti, M. Fahrudin Rois, N. M. I. P. Suari, and H. Setyawan, "Activated carbon nanofibers derived from coconut shell charcoal for dye removal application," *Adv. Powder Technol.*, no. xxxx, 2020, doi: 10.1016/j.appt.2020.06.012.
- [16] Y. S. Jeong *et al.*, "Lab-scale and pilot-scale two-stage gasification of biomass using active carbon for production of hydrogen-rich and low-tar producer gas," *Fuel Process. Technol.*, vol. 198, no. October 2019, p. 106240, 2020, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106240.
- [17] J. A. Cruz-Navarro, F. Hernandez-Garcia, and G. A. Alvarez Romero, "Novel applications of metal-organic frameworks (MOFs) as redox-active materials for

elaboration of carbon-based electrodes with electroanalytical uses,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 412, p. 213263, 2020, doi: 10.1016/j.ccr.2020.213263.

[18] B. Zhou, W. Liu, Y. Gong, L. Dong, and Y. Deng, “High-performance pseudocapacitors from kraft lignin modified active carbon,” *Electrochim. Acta*, vol. 320, p. 134640, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.134640.

[19] J. Zhang, H. Tian, X. Wang, and Y. W. Tong, “Effects of activated carbon on mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of food waste: Process performance and life cycle assessment,” *Chem. Eng. J.*, vol. 399, no. June, p. 125757, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125757.

[20] P. T. Williams, and A. R. Reed, “Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 30, no. 2, pp. 144–152, 2006, doi: 10.1016/j.biombioe.2005.11.006.

[21] T. Yumak *et al.*, “Electrochemical performance of fabricated supercapacitors using MnO₂/activated carbon electrodes,” *Hacettepe J. Biol. Chem.*, vol. 47, no. 1, pp. 115–122, 2019, doi: 10.15671/HJBC.2019.281.

[22] K. Le Van, and T. Luong Thi Thu, “Preparation of pore-size controllable activated carbon from rice husk using dual activating agent and its application in supercapacitor,” *J. Chem.*, vol. 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/4329609.

[23] Y. Gao *et al.*, “Comparisons of porous, surface chemistry and adsorption properties of carbon derived from *Enteromorpha prolifera* activated by H₄P₂O₇ and KOH,” *Chem. Eng. J.*, vol. 232, pp. 582–590, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.08.011.

[24] S. Dong, X. Ji, M. Yu, Y. Xie, D. Zhang, and X. He, “Direct synthesis of interconnected porous carbon nanosheet/nickel foam composite for high-performance supercapacitors by microwave-assisted heating,” *J. Porous Mater.*, vol. 25, no. 3, pp. 923–933, 2018, doi: 10.1007/s10934-017-0504-0.

[25] M. J. Kim, S. W. Choi, H. Kim, S. Mun, and K. B. Lee, “Simple synthesis of spent coffee ground-based microporous carbons using K₂CO₃ as an activation agent and their application to CO₂ capture,” *Chem. Eng. J.*, vol. 397, no. May, p. 125404, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125404.

- [26] A. Ahmadpour, B. A. King, and D. D. Do, "Comparison of equilibria and kinetics of high surface area activated carbon produced from different precursors and by different chemical treatments," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 4, pp. 1329–1334, 1998, doi: 10.1021/ie970448h.
- [27] M. Winter, and R. J. Brodd, "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4245–4269, 2004, doi: 10.1021/cr020730k.
- [28] T. Christen, and C. Ohler, "Optimizing energy storage devices using Ragone plots," *J. Power Sources*, vol. 110, no. 1, pp. 107–116, 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00228-8.
- [29] S. C. Lee, and W. Y. Jung, "Analogical understanding of the Ragone plot and a new categorization of energy devices," *Energy Procedia*, vol. 88, pp. 526–530, 2016, doi: 10.1016/j.egypro.2016.06.073.
- [30] V. V. N. Obreja, A. Dinescu, and A. C. Obreja, "Activated carbon based electrodes in commercial supercapacitors and their performance," *Int. Rev. Electr. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 272–281, 2010.
- [31] Z. Song, J. Hou, H. Hofmann, J. Li, and M. Ouyang, "Sliding-mode and Lyapunov function-based control for battery/supercapacitor hybrid energy storage system used in electric vehicles," *Energy*, vol. 122, pp. 601–612, 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.01.098.
- [32] K. S. Lee, C. W. Park, and J. D. Kim, "Synthesis of ZnO/activated carbon with high surface area for supercapacitor electrodes," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 555, no. June, pp. 482–490, 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.06.077.
- [33] X. Zhao, B. M. Sánchez, P. J. Dobson, and P. S. Grant, "The role of nanomaterials in redox-based supercapacitors for next generation energy storage devices," *Nanoscale*, vol. 3, no. 3, pp. 839–855, 2011, doi: 10.1039/c0nr00594k.
- [34] D. P. Dubal, and P. Gomez-Romero, "All nanocarbon Li-Ion capacitor with high energy and high power density," *Mater. Today Energy*, vol. 8, pp. 109–117, 2018, doi: 10.1016/j.mtener.2018.03.005.

- [35] C. Perego, and P. Villa, "Catalyst preparation methods," *Catal. Today*, vol. 34, no. 3–4, pp. 281–305, 1997, doi: 10.1016/S0920-5861(96)00055-7.
- [36] G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1–5. 2008. doi: 10.1524/zpch.1999.208.part_1_2.274.
- [37] A. Buekenhoudt, A. Kovalevsky, J. Luyten, and F. Snijkers, "Basic aspects in inorganic membrane preparation," *Compr. Membr. Sci. Eng.*, vol. 1, pp. 217–252, 2010, doi: 10.1016/B978-0-08-093250-7.00011-6.
- [38] E. L. Thomas, J. N. Millican, E. K. Okudzeto, and J. Y. Chan, "Crystal growth and the search for highly correlated intermetallics," *Comments Inorg. Chem.*, vol. 27, no. 1–2, pp. 1–39, 2006, doi: 10.1080/02603590600666215.
- [39] U. Holzwarth, and N. Gibson, "The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation,'" *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 9, p. 534, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.145.
- [40] T. H. Yoon, and Y. J. Park, "Carbon nanotube/Co₃O₄ composite for air electrode of lithium-air battery," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 28, 2012, doi: 10.1186/1556-276X-7-28.
- [41] ปิยะวัฒน์ แก้วจางใจ, "การพัฒนารามานสเปกโตรสโคปีแบบส่งผ่านสำหรับการวิเคราะห์ทางเคมี," มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2561.
- [42] Y. Zhang *et al.*, "A graphene-oxide-based thin coating on the separator: An efficient barrier towards high-stable lithium-sulfur batteries," *2D Mater.*, vol. 2, no. 2, 2015, doi: 10.1088/2053-1583/2/2/024013.
- [43] M. A. Ganzoury, N. K. Allam, T. Nicolet, and C. All, "Introduction to fourier transform infrared spectrometry," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 1–8, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.05.073.
- [44] Y. W. Cou, and Q. J. Wang, "Surface nanocrystallization and hardening (SNH)," *Encycl. Tribol.*, pp. 2972–3524, 2013, doi: 10.1007/978-0-387-92897-5.
- [45] A. Mohammed, and A. Abdullah, "Scanning electron microscopy (SEM): a Review," *Proc. 2018 Int. Conf. Hydraul. Pneum. - HERVEX*, no. January, p. 85, 2018.

- [46] M. K. Uddin, and U. Baig, "Synthesis of Co_3O_4 nanoparticles and their performance towards methyl orange dye removal: Characterisation, adsorption and response surface methodology," *J. Clean. Prod.*, vol. 211, pp. 1141–1153, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.11.232.
- [47] S. Ramangkoon, C. Saenjum, and B. Sirithunyalug, "Preparation of rice straw activated charcoal by 2-step H_3PO_4 activation," *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 218–221, 2016.
- [48] K. Yase *et al.*, *Transmission Electron Microscopy*, vol. 43, no. 2. 1994. doi: 10.1295/kobunshi.43.94.
- [49] J. Jeong, Y. Han, C. A. Poland, and W. S. Cho, "Response-metrics for acute lung inflammation pattern by cobalt-based nanoparticles," *Part. Fibre Toxicol.*, vol. 12, no. 1, 2015, doi: 10.1186/s12989-015-0089-1.
- [50] ธนชาติ ธรรมชาติ, "การเตรียมและการประเมินผลเส้นใยอิเล็กทรอนิกส์ที่บรรจุสารต้านจุลชีพ," มหาวิทยาลัยศิลปากร, 2553.
- [51] Y. Meng *et al.*, "Ionic liquid-derived Co_3O_4 /carbon nano-onions composite and its enhanced performance as anode for lithium-ion batteries," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 22, pp. 13192–13202, 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1414-x.
- [52] สุธิตรา จินดาวุฒิกุล, "การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ," 2012.
- [53] S. Sun, X. Zhao, M. Yang, L. Ma, and X. Shen, "Facile and eco-friendly synthesis of finger-like Co_3O_4 nanorods for electrochemical energy storage," *Nanomaterials*, vol. 5, no. 4, pp. 2335–2347, 2015, doi: 10.3390/nano5042335.
- [54] ภัทรชัย ศรีमुख, "Supercapacitors of graphene, metal hydroxide, metal oxide and metal organic framework composites," มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2558.
- [55] J. Yan, J. Liu, Z. Fan, T. Wei, and L. Zhang, "High-performance supercapacitor electrodes based on highly corrugated graphene sheets," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 6, pp. 2179–2188, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.01.028.
- [56] K. Chen, and D. Xue, "Water-soluble inorganic salt with ultrahigh specific capacitance: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ can be designed as excellent pseudocapacitor electrode," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 416, no. 3, pp. 172–176, 2014, doi: 10.1016/j.jcis.2013.10.044.

- [57] ภาพินทร์ เอี่ยมประเสริฐกุล, "Supercapacitors of nitrogen doped reduced graphene oxide aerogel and manganese oxide nanosheets," มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2559.
- [58] J. Pal, and P. Chauhan, "Study of physical properties of cobalt oxide (Co_3O_4) nanocrystals," *Mater. Charact.*, vol. 61, no. 5, pp. 575–579, 2010, doi: 10.1016/j.matchar.2010.02.017.
- [59] C. Zhang, L. Xie, W. Song, J. Wang, G. Sun, and K. Li, "Electrochemical performance of asymmetric supercapacitor based on $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ materials," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 706, pp. 1–6, 2013, doi: 10.1016/j.jelechem.2013.07.032.
- [60] L. S. Aravinda, K. Udaya Bhat, and B. Ramachandra Bhat, "Nano CeO_2 /activated carbon based composite electrodes for high performance supercapacitor," *Mater. Lett.*, vol. 112, pp. 158–161, 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.09.009.
- [61] S. Maiti, A. Pramanik, and S. Mahanty, "Extraordinarily high pseudocapacitance of metal organic framework derived nanostructured cerium oxide," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 79, pp. 11717–11720, 2014, doi: 10.1039/c4cc05363j.
- [62] F. Manteghi, S. H. Kazemi, M. Peyvandipour, and A. Asghari, "Preparation and application of cobalt oxide nanostructures as electrode materials for electrochemical supercapacitors," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 93, pp. 76458–76463, 2015, doi: 10.1039/c5ra09060a.
- [63] M. K. Lima-Tenório *et al.*, "Pseudocapacitance properties of Co_3O_4 nanoparticles synthesized using a modified sol-gel method," *Mater. Res.*, vol. 21, no. 2, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0521.
- [64] S. Mopoung, P. Moonsri, W. Palas, and S. Khumpai, "Characterization and properties of activated carbon prepared from tamarind seeds by KOH activation for Fe(III) adsorption from aqueous solution," *Sci. World J.*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/415961.
- [65] J. S. Park *et al.*, "Mesoporous perforated Co_3O_4 nanoparticles with a thin carbon layer for high performance Li-ion battery anodes," *Electrochim. Acta*, vol. 264, pp. 376–385, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.01.092.

- [66] N. Kenyota, W. Jareenboon, and P. Laokul, "Effect of surface modification by KOH activation on the electrochemical performance of Co_3O_4 nanoparticles," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 290, no. June 2022, p. 116293, 2023, doi: 10.1016/j.mseb.2023.116293.
- [67] S. Ghosh, and A. R. Barron, "The effect of KOH concentration on chemical activation of porous carbon sorbents for carbon dioxide uptake and carbon dioxide-methane selectivity: The relative formation of micro- (<2 nm): Versus meso- (>2 nm) porosity," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, no. 4, pp. 806–813, 2017, doi: 10.1039/c6se00102e.
- [68] C. H. Chen, and C. C. Huang, "Hydrogen storage by KOH-modified multi-walled carbon nanotubes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 2, pp. 237–246, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.03.010.
- [69] W. Tang, W. Xiao, S. Wang, Z. Ren, J. Ding, and P. X. Gao, "Boosting catalytic propane oxidation over PGM-free Co_3O_4 nanocrystal aggregates through chemical leaching: A comparative study with Pt and Pd based catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 226, pp. 585–595, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.12.075.
- [70] Z. Wang, W. Wang, L. Zhang, and D. Jiang, "Surface oxygen vacancies on Co_3O_4 mediated catalytic formaldehyde oxidation at room temperature," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 11, pp. 3845–3853, 2016, doi: 10.1039/c5cy01709b.
- [71] C. Tang, C. Wang, and S. Chien, "Characterization of cobalt oxides studied by FTIR, Raman, TPR and TG-MS," *Thermochim. Acta*, vol. 473, no. 1–2, pp. 68–73, 2008, doi: 10.1016/j.tca.2008.04.015.
- [72] M. Co, M. Oxides, T. C. Peck, C. A. Roberts, and G. K. Reddy, "Contrasting effects of potassium addition on M_3O_4 (M = Co, Fe, and Mn) oxides during direct NO decomposition catalysis," *Catalysts.*, vol. 10, no. (561), pp. 1–20, 2020.
- [73] I. Lorite, J. J. Romero, and J. F. Fernández, "Effects of the agglomeration state on the Raman properties of Co_3O_4 nanoparticles," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 43, no. 10, pp. 1443–1448, 2012, doi: 10.1002/jrs.4098.
- [74] S. A. Makhlof, Z. H. Bakr, K. I. Aly, and M. S. Moustafa, "Structural, electrical and optical properties of Co_3O_4 nanoparticles," *Superlattices Microstruct.*, vol. 64, pp. 107–117, 2013, doi: 10.1016/j.spmi.2013.09.023.

- [75] O. A. Fouad, S. A. Makhlof, G. A. M. Ali, and A. Y. El-sayed, "Cobalt/silica nanocomposite via thermal calcination-reduction of gel precursors," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 1–2, pp. 70–76, 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.02.072.
- [76] D. Zou, C. Xu, H. Luo, L. Wang, and T. Ying, "Synthesis of Co_3O_4 nanoparticles via an ionic liquid-assisted methodology at room temperature," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 12–13, pp. 1976–1978, 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2007.10.056.
- [77] H. Zhu, Y. Yao, and R. Wang, "Comparative Study of the effects of various activation methods on the desulfurization performance of petroleum coke," *Aerosol Air Qual. Res.*, vol. 21, no. 4, pp. 1–14, 2020.
- [78] S. Yoon *et al.*, "KOH activation of carbon nanofibers," vol. 42, pp. 1723–1729, 2004, doi: 10.1016/j.carbon.2004.03.006.
- [79] Linares-Solano, M. Alillo-Ródenas, and A. Cazorla-Amorós, "Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH An insight into the chemical activation mechanism," *Carbon N. Y.*, vol. 41, pp. 267–275, 2003.
- [80] F. Liu, H. Su, L. Jin, H. Zhang, X. Chu, and W. Yang, "Facile synthesis of ultrafine cobalt oxide nanoparticles for high-performance supercapacitors," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 505, no. June, pp. 796–804, 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.06.058.
- [81] X. Zhang, J. Xiao, X. Zhang, Y. Meng, and D. Xiao, Three-dimensional Co_3O_4 nanowires@amorphous $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ultrathin nanosheets hierarchical structure for electrochemical energy storage, vol. 191. Elsevier Ltd, 2016. doi: 10.1016/j.electacta.2016.01.159.
- [82] C. Guo *et al.*, "Highly stable gully-network Co_3O_4 nanowire arrays as battery-type electrode for outstanding supercapacitor performance," *Front. Chem.*, vol. 6, no. DEC, pp. 1–10, 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00636.
- [83] Q. Z. Xu *et al.*, "Effect of morphology of Co_3O_4 for oxygen evolution reaction in alkaline water electrolysis," *Curr. Nanosci.*, vol. 11, no. 1, pp. 107–112, 2014, doi: 10.2174/1573413710666140925200938.
- [84] S. J. Park, and W. Y. Jung, "Effect of KOH activation on the formation of oxygen structure in activated carbons synthesized from polymeric precursor," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 250, no. 1, pp. 93–98, 2002, doi: 10.1006/jcis.2002.8309.

- [85] S. G. Christoskova, M. Stoyanova, M. Georgieva, and D. Mehandjiev, "Preparation and characterization of a higher cobalt oxide," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 60, no. 1, pp. 39–43, 1999, doi: 10.1016/S0254-0584(99)00053-X.
- [86] L. Xu *et al.*, "Plasma-engraved Co_3O_4 nanosheets with oxygen vacancies and high surface area for the oxygen evolution reaction," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 17, pp. 5277–5281, 2016, doi: 10.1002/anie.201600687.
- [87] Z. Q. Liu *et al.*, "Facile hydrothermal synthesis of urchin-like NiCo_2O_4 spheres as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 16, pp. 6657–6662, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.03.092.
- [88] L. Wang, X. Liu, X. Wang, X. Yang, and L. Lu, "Preparation and electrochemical properties of mesoporous Co_3O_4 crater-like microspheres as supercapacitor electrode materials," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 6, pp. 1422–1426, 2010, doi: 10.1016/j.cap.2010.05.007.
- [89] R. Farma, R. R. Hasibuan, A. Awitdrus, Y. Hamzah, E. Taer, and A. Apriwandi, "Effect of KOH concentration and growth of platinum nanoparticles on current collector to improved performance of supercapacitor cells," *J. Ovonic Res.*, vol. 17, no. 2, pp. 185–190, 2021.
- [90] J. H. Kim *et al.*, "Impact of the oxygen functional group of nitric acid-treated activated carbon on KOH activation reaction," *Carbon Lett.*, vol. 29, no. 3, pp. 281–287, 2019, doi: 10.1007/s42823-019-00024-0.
- [91] E. sam Cho, B. C. Bai, J. S. Im, C. W. Lee, and S. Kim, "Pore size distribution control of pitch-based activated carbon for improvement of electrochemical property," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 35, pp. 341–346, 2016, doi: 10.1016/j.jiec.2016.01.012.
- [92] R. Samal *et al.*, "Influence of synthesis temperature on the growth and surface morphology of Co_3O_4 nanocubes for supercapacitor applications," *Nanomaterials*, vol. 7, no. 11, 2017, doi: 10.3390/nano7110356.
- [93] S. Premlatha, M. Chandrasekaran, and G. N. K. R. Bapu, "Preparation of cobalt- RuO_2 nanocomposite modified electrode for highly sensitive and selective determination of hydroxylamine," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 252, pp. 375–384, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2017.06.013.

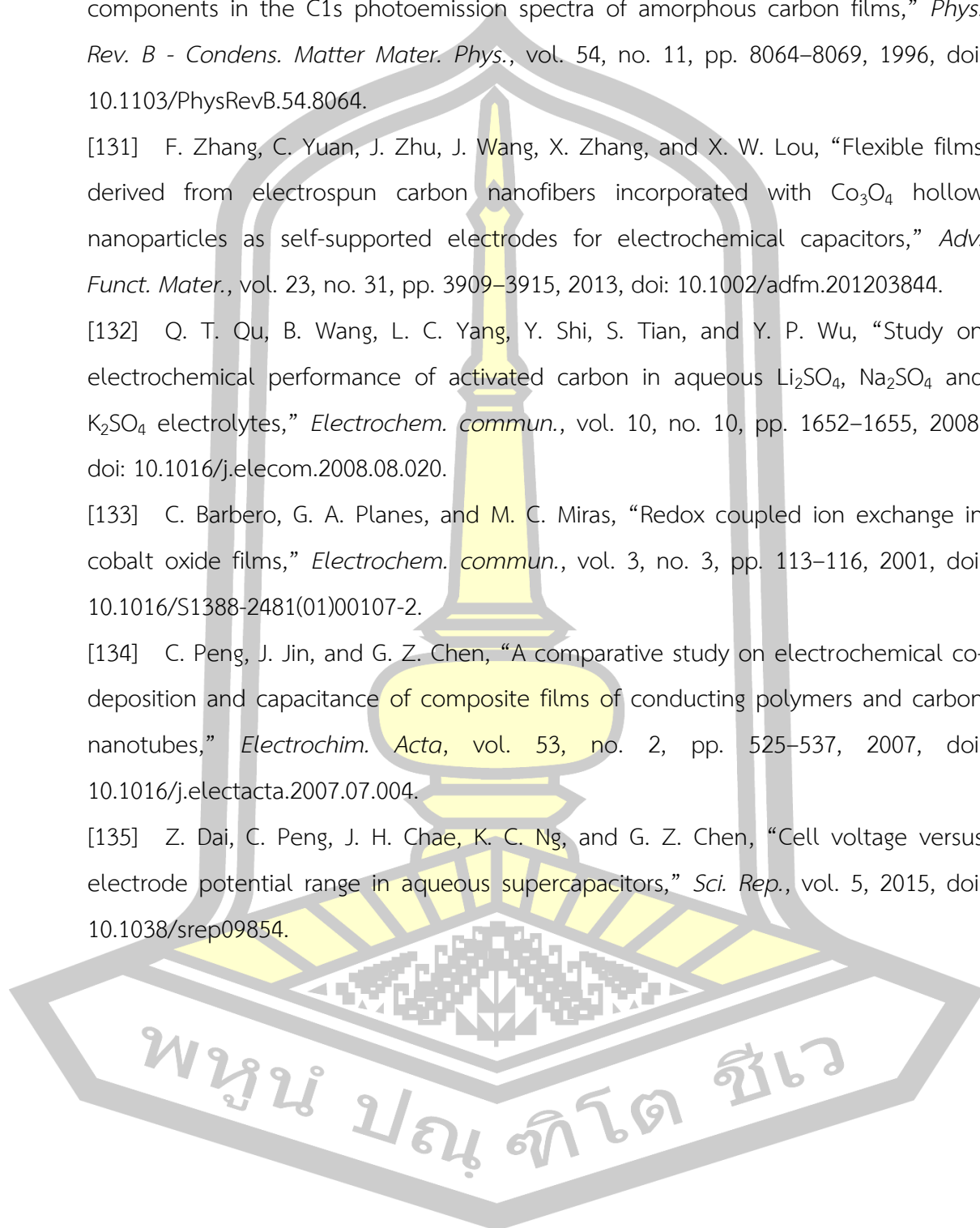
- [94] I. G. Casella and M. Gatta, "Study of the electrochemical deposition and properties of cobalt oxide species in citrate alkaline solutions," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 534, no. 1, pp. 31–38, 2002, doi: 10.1016/S0022-0728(02)01100-2.
- [95] Y. Wang, Y. Lei, J. Li, L. Gu, H. Yuan, and D. Xiao, "Synthesis of 3D-nanonet hollow structured Co_3O_4 for high capacity supercapacitor," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 9, pp. 6739–6747, 2014, doi: 10.1021/am500464n.
- [96] L. K. M. C. Liu, L. B. Kong, C. Lu, X. M. Li, and Y. C. Luo, "A sol-gel process for fabrication of $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ composite with improved electrochemical behavior for electrochemical capacitors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, pp. 4631–4636, 2012.
- [97] I. I. Misnon, R. A. Aziz, N. K. M. Zain, B. Vidhyadharan, S. G. Krishnan, and R. Jose, "High performance MnO_2 nanoflower electrode and the relationship between solvated ion size and specific capacitance in highly conductive electrolytes," *Mater. Res. Bull.*, vol. 57, pp. 221–230, 2014, doi: 10.1016/j.materresbull.2014.05.044.
- [98] J. Xiong *et al.*, "N/S Co-doped carbon derived from cotton as high performance anode materials for Lithium ion batteries," *Front. Chem.*, vol. 6, no. APR, pp. 1–9, 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00078.
- [99] J. B. Cook, H. S. Kim, T. C. Lin, C. H. Lai, B. Dunn, and S. H. Tolbert, "Pseudocapacitive charge storage in thick composite MoS_2 nanocrystal-based electrodes," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 1–25, 2017, doi: 10.1002/aenm.201601283.
- [100] T. Zheng *et al.*, "Sputtered titanium nitride films on titanium foam substrates as electrodes for high-power electrochemical capacitors," *ChemElectroChem*, vol. 5, no. 16, pp. 2199–2207, 2018, doi: 10.1002/celec.201800467.
- [101] L. Shi *et al.*, " SnS_2 nanosheets coating on nanohollow cubic CoS_2/C for ultralong life and high rate capability half/full sodium-ion batteries," *Small*, vol. 14, no. 41, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1002/smll.201802716.
- [102] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, and B. Dunn, "Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO_2 (anatase) nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 40, pp. 14925–14931, 2007, doi: 10.1021/jp074464w.

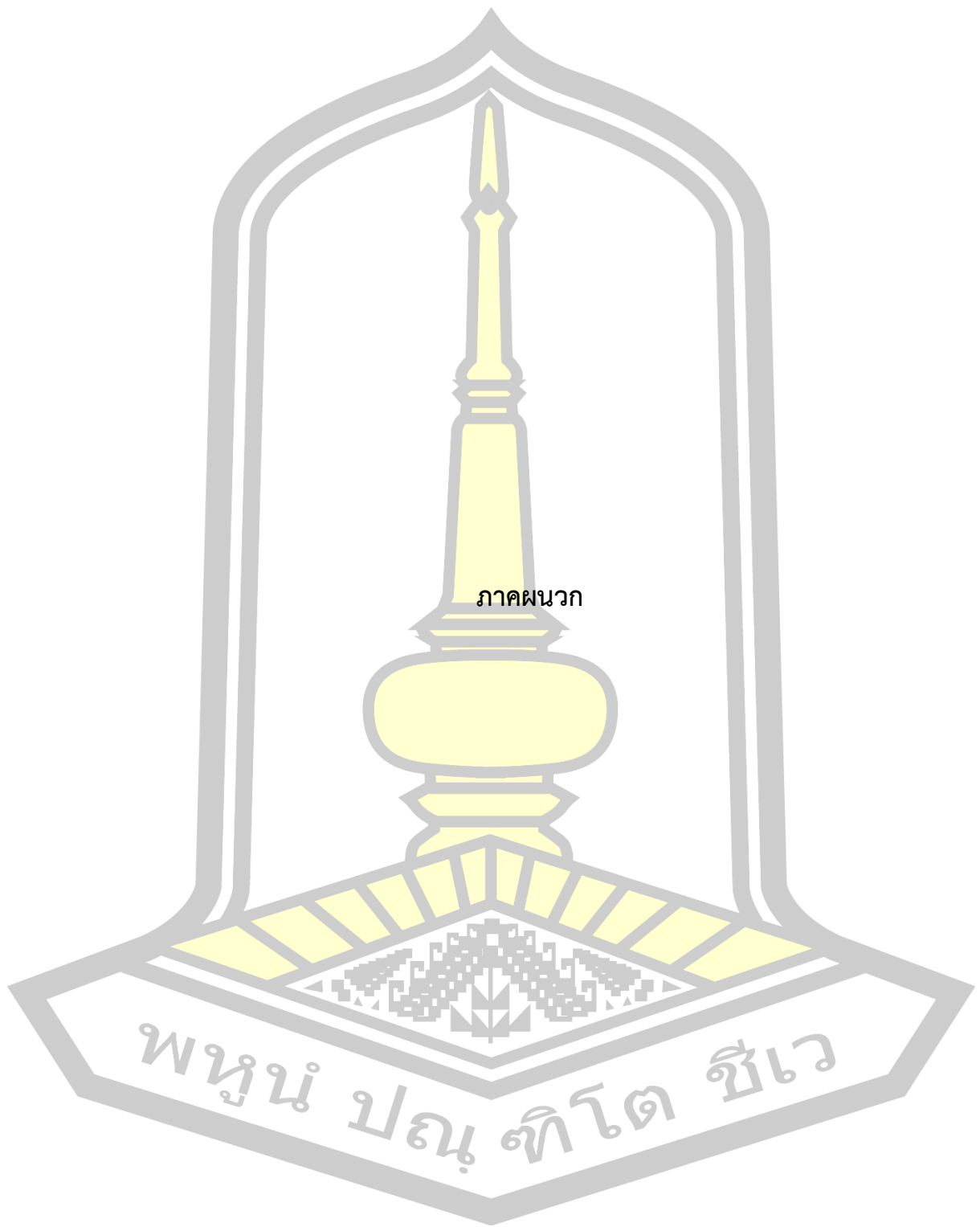
- [103] S. K. Meher, P. Justin, and G. R. Rao, "Microwave-mediated synthesis for improved morphology and pseudocapacitance performance of nickel oxide," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 6, pp. 2063–2073, 2011, doi: 10.1021/am200294k.
- [104] G. Bhattacharya, S. Sas, S. Wadhwa, A. Mathur, J. McLaughlin, and S. S. Roy, "Aloe vera assisted facile green synthesis of reduced graphene oxide for electrochemical and dye removal applications," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 43, pp. 26680–26688, 2017, doi: 10.1039/c7ra02828h.
- [105] H. Li *et al.*, "Activated carbon fibers with manganese dioxide coating for flexible fiber supercapacitors with high capacitive performance," *J. Energy Chem.*, vol. 31, pp. 95–100, 2019, doi: 10.1016/j.jechem.2018.05.008.
- [106] M. Ghamsari, and T. Madrakian, "Highly fast and efficient removal of some cationic dyes from aqueous solutions using sulfonated-oxidized activated carbon," *Anal. Bioanal. Chem. Res.*, vol. 6, no. 1, pp. 157–169, 2019, doi: 10.22036/ABCR.2018.145499.1242.
- [107] J. Y. Jung, and Y. S. Lee, "Electrochemical properties of koh-activated lyocell-based carbon fibers for edlcs," *Carbon Lett.*, vol. 27, no. 1, pp. 112–116, 2018, doi: 10.5714/CL.2018.27.112.
- [108] O. Oginni, K. Singh, G. Oporto, B. Dawson-Andoh, L. McDonald, and E. Sabolsky, "Influence of one-step and two-step KOH activation on activated carbon characteristics," *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 7, no. April, p. 100266, 2019, doi: 10.1016/j.biteb.2019.100266.
- [109] K. Ruskova, and L. Manoilova, "Obtaining of activated carbon using chemical activation with KOH," *2019 Int. Conf. High Technol. Sustain. Dev. HiTech 2019*, vol. 1, pp. 1–4, 2019, doi: 10.1109/HiTech48507.2019.9128230.
- [110] M. Zhou, F. Pu, Z. Wang, and S. Guan, "Nitrogen-doped porous carbons through KOH activation with superior performance in supercapacitors," *Carbon N. Y.*, vol. 68, pp. 185–194, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2013.10.079.
- [111] P. Veerakumar, C. Rajkumar, S. M. Chen, B. Thirumalraj, and K. C. Lin, "Activated porous carbon supported rhenium composites as electrode materials for electrocatalytic and supercapacitor applications," *Electrochim. Acta*, vol. 271, pp. 433–447, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.03.165.

- [112] M. Sevilla, and A. B. Fuertes, "Direct synthesis of highly porous interconnected carbon nanosheets and their application as high-performance supercapacitors," *ACS Nano*, vol. 8, no. 5, pp. 5069–5078, 2014, doi: 10.1021/nn501124h.
- [113] D. W. Wang, F. Li, M. Liu, G. Q. Lu, and H. M. Cheng, "3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 2, pp. 373–376, 2008, doi: 10.1002/anie.200702721.
- [114] S. Li, K. Han, P. Si, J. Li, and C. Lu, "High-performance activated carbons prepared by KOH activation of gulfweed for supercapacitors," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, no. 2, pp. 1728–1743, 2018, doi: 10.20964/2018.02.08.
- [115] G. H. An, and H. J. Ahn, "Activated porous carbon nanofibers using Sn segregation for high-performance electrochemical capacitors," *Carbon N. Y.*, vol. 65, pp. 87–96, 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.08.002.
- [116] Z. Zhou, and X. F. Wu, "Graphene-beaded carbon nanofibers for use in supercapacitor electrodes: Synthesis and electrochemical characterization," *J. Power Sources*, vol. 222, pp. 410–416, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.09.004.
- [117] Q. Wang, Q. Cao, X. Wang, B. Jing, H. Kuang, and L. Zhou, "A high-capacity carbon prepared from renewable chicken feather biopolymer for supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 225, pp. 101–107, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.022.
- [118] S. Vijayakumar, S. Nagamuthu, and G. Muralidharan, "Porous NiO/C nanocomposites as electrode material for electrochemical supercapacitors," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 9, pp. 1110–1118, 2013, doi: 10.1021/sc400152r.
- [119] S. Mandal *et al.*, "High temperature Co-doped LiMn_2O_4 -based spinels, structural, electrical, and electrochemical characterization," *Chem. Mater.*, no. 14, pp. 1598–1605, 2002.
- [120] K. Ariyoshi, H. Yamamoto, and Y. Yamada, "Relationship between changes in ionic radius and lattice dimension of lithium manganese oxide spinels during lithium insertion/extraction," *Solid State Ionics*, vol. 343, no. December 2019, 2019, doi: 10.1016/j.ssi.2019.115077.

- [121] C. Sengottaiyan *et al.*, “Indium oxide/carbon nanotube/reduced graphene oxide ternary nanocomposite with enhanced electrochemical supercapacitance,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 92, no. 3, pp. 521–528, 2019, doi: 10.1246/bcsj.20180338.
- [122] J. Jiang, and L. Li, “Synthesis of sphere-like Co_3O_4 nanocrystals via a simple polyol route,” *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 27, pp. 4894–4896, 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2007.03.067.
- [123] Z. B. Wen *et al.*, “An activated carbon with high capacitance from carbonization of a resorcinol-formaldehyde resin,” *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 3, pp. 715–718, 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2009.01.015.
- [124] W. Lu, R. Hartman, L. Qu, and L. Dai, “Nanocomposite electrodes for high-performance supercapacitors,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 6, pp. 655–660, 2011, doi: 10.1021/jz200104n.
- [125] G. Sun, L. Ma, J. Ran, X. Shen, and H. Tong, “Incorporation of homogeneous Co_3O_4 into a nitrogen-doped carbon aerogel: Via a facile in situ synthesis method: Implications for high performance asymmetric supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 24, pp. 9542–9554, 2016, doi: 10.1039/c6ta03884k.
- [126] M. Salavati-Niasari, A. Khansari, and F. Davar, “Synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles by thermal treatment process,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 362, no. 14, pp. 4937–4942, 2009, doi: 10.1016/j.ica.2009.07.023.
- [127] H. Huang *et al.*, “Nanocrystal-constructed mesoporous single-crystalline Co_3O_4 nanobelts with superior rate capability for advanced lithium-ion batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 11, pp. 5974–5980, 2012, doi: 10.1021/am301641y.
- [128] Z. S. Wu *et al.*, “Graphene anchored with Co_3O_4 nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3187–3194, 2010, doi: 10.1021/nn100740x.
- [129] Z. Q. Liu *et al.*, “Fabrication of hierarchical flower-like super-structures consisting of porous NiCo_2O_4 nanosheets and their electrochemical and magnetic properties,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 13, pp. 4372–4380, 2013, doi: 10.1039/c3ra23084h.

- [130] J. Díaz, G. Paolicelli, S. Ferrer, and F. Comin, "Separation of the sp^3 and sp^2 components in the C1s photoemission spectra of amorphous carbon films," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, no. 11, pp. 8064–8069, 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.8064.
- [131] F. Zhang, C. Yuan, J. Zhu, J. Wang, X. Zhang, and X. W. Lou, "Flexible films derived from electrospun carbon nanofibers incorporated with Co_3O_4 hollow nanoparticles as self-supported electrodes for electrochemical capacitors," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 31, pp. 3909–3915, 2013, doi: 10.1002/adfm.201203844.
- [132] Q. T. Qu, B. Wang, L. C. Yang, Y. Shi, S. Tian, and Y. P. Wu, "Study on electrochemical performance of activated carbon in aqueous Li_2SO_4 , Na_2SO_4 and K_2SO_4 electrolytes," *Electrochem. commun.*, vol. 10, no. 10, pp. 1652–1655, 2008, doi: 10.1016/j.elecom.2008.08.020.
- [133] C. Barbero, G. A. Planes, and M. C. Miras, "Redox coupled ion exchange in cobalt oxide films," *Electrochem. commun.*, vol. 3, no. 3, pp. 113–116, 2001, doi: 10.1016/S1388-2481(01)00107-2.
- [134] C. Peng, J. Jin, and G. Z. Chen, "A comparative study on electrochemical co-deposition and capacitance of composite films of conducting polymers and carbon nanotubes," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 2, pp. 525–537, 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.07.004.
- [135] Z. Dai, C. Peng, J. H. Chae, K. C. Ng, and G. Z. Chen, "Cell voltage versus electrode potential range in aqueous supercapacitors," *Sci. Rep.*, vol. 5, 2015, doi: 10.1038/srep09854.





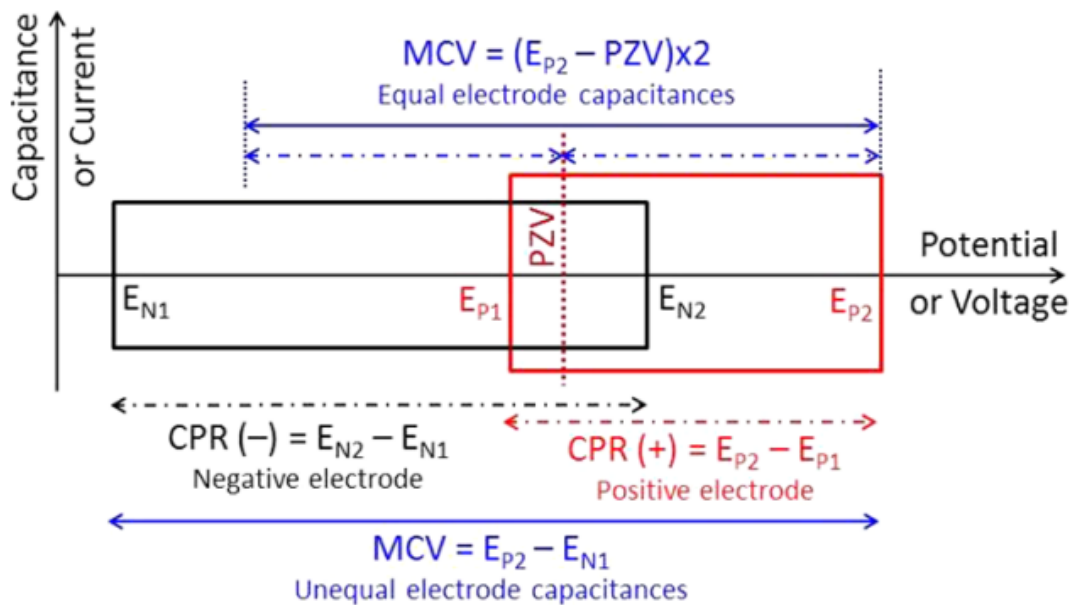
ภาคผนวก

พหุณฺ์ ปณฺุ ทิโต ชีเว

ภาคผนวก ก

ความต่างศักย์ไฟฟ้าสำหรับขั้วไฟฟ้าของระบบเซลล์

ช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ (capacitive potential range; (CPR)) โดยทั่วไปแล้วจะสามารถทำวัดทดสอบได้ขึ้นอยู่กับปัจจัยดังต่อไปนี้ คือ ความเข้มข้น ชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ในการทดสอบ และอุณหภูมิของระบบการทดสอบ เป็นต้น ซึ่งเป็นอีกหนึ่งแนวทางในการทำนายทิศทางของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและการเลือกใช้ช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในอุตสาหกรรมวงกว้าง [134] โดยความต่างศักย์ไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดเป็นส่วนโดยตรงที่มาจากปริมาณการเก็บสะสมประจุไฟฟ้าดังแสดงในรูปที่ 97 จากรูปที่ 97 แสดงขอบเขตจำกัดของช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าขอบล่างและขอบบนของขั้วลบและขั้วบวก ซึ่งแทนด้วยตัวแปร E_{N1} E_{N2} E_{P1} และ E_{P2} ตามลำดับ โดย CPR สามารถคำนวณได้จาก $E_{N2} - E_{N1}$ (สำหรับขั้วลบ) หรือ $E_{P2} - E_{P1}$ (สำหรับขั้วบวก) ตามลำดับ



รูปที่ 97 แบบจำลองช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด ซึ่งประกอบไปด้วยแรงดันชาร์จสูงสุดของตัวเก็บประจุยิ่งยวด (maximum charging voltage; MCV) ศักย์แรงดันไฟฟ้าเป็นศูนย์ (potential of zero voltage; PZV) และช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า ตามลำดับ [135]

โดยศักยภาพของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของวัสดุขั้วไฟฟ้าต่างๆ จะต้องทำการวัดทดสอบภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน การวัดความต่างศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานสามารถวัดความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วดังสมการที่ (ก-1) [135]

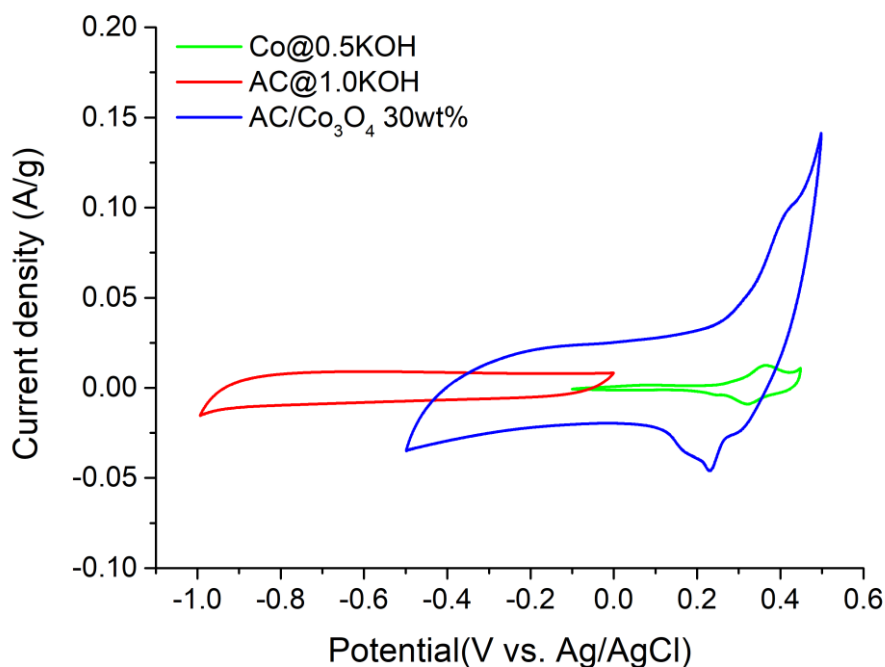
$$MCV = CPR_- - CPR_+ \quad (ก-1)$$

โดยที่ MCV คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าสูงสุดของตัวเก็บประจุยิ่งยวด (V)

CPR_+ คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าช่วงบวก (V)

CPR_- คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าช่วงลบ (V)

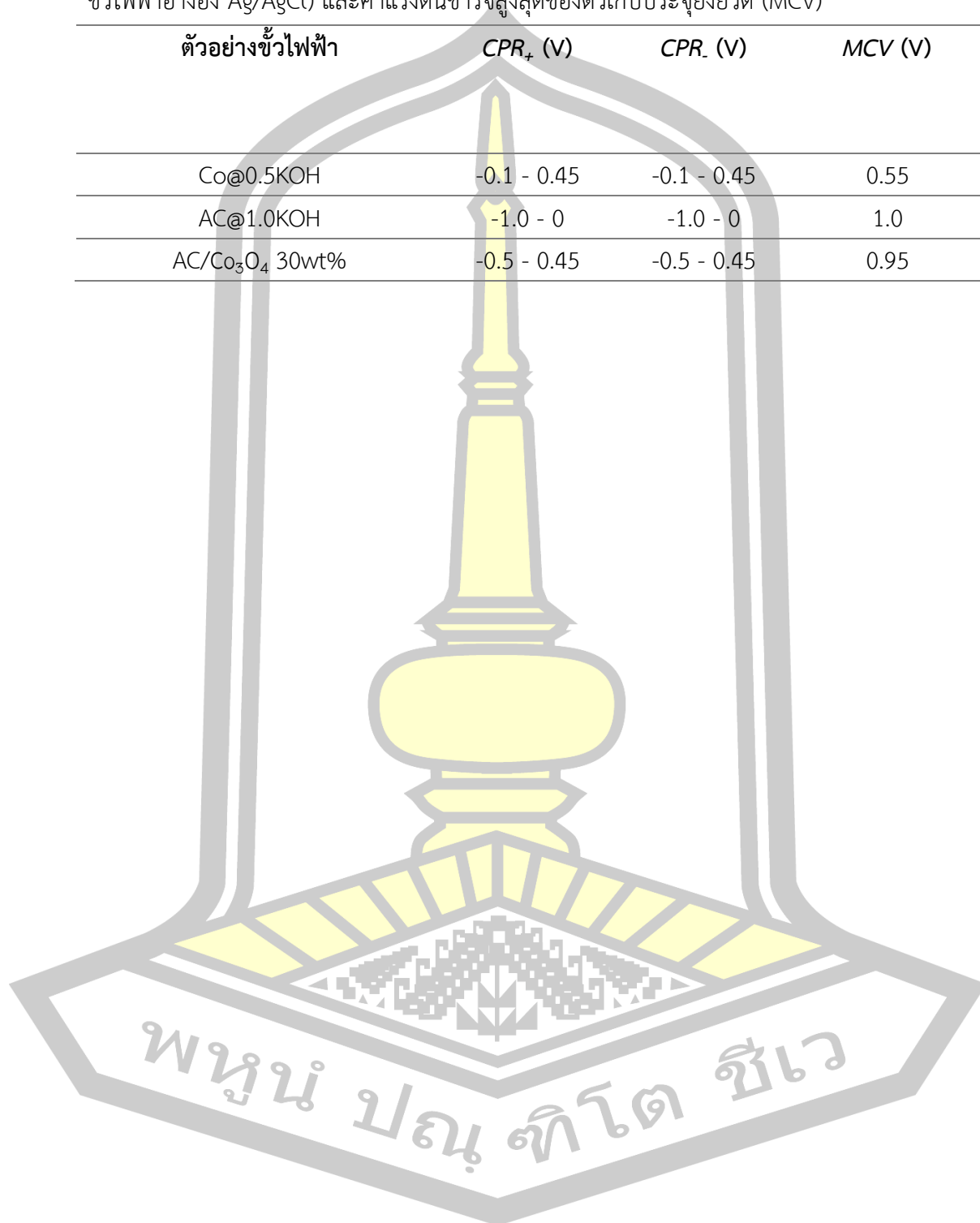
โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ถ่านกัมมันต์ และวัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์ ทดสอบในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า -0.1 ถึง 0.45 V (อนุภาคนาโน Co_3O_4) ช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า -1 ถึง 0 V (ถ่านกัมมันต์) และช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า -0.5 ถึง 0.45 V (วัสดุนาโนเชิงประกอบ Co_3O_4 และถ่านกัมมันต์) ดังแสดงในรูปที่ 98 เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิด



รูปที่ 98 เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากอนุภาคนาโน Co_3O_4 ถ่านกัมมันต์ และวัสดุนาโนเชิงประกอบ AC/Co_3O_4 30wt% ที่อัตราสแกน 5 mV/s

ตารางที่ 20 ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าขั้วบวกและลบ (CPR_+ และ CPR_- เปรียบเทียบกับ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl) และค่าแรงดันชาร์จสูงสุดของตัวเก็บประจุยิ่งยวด (MCV)

ตัวอย่างขั้วไฟฟ้า	CPR_+ (V)	CPR_- (V)	MCV (V)
Co@0.5KOH	-0.1 - 0.45	-0.1 - 0.45	0.55
AC@1.0KOH	-1.0 - 0	-1.0 - 0	1.0
AC/Co ₃ O ₄ 30wt%	-0.5 - 0.45	-0.5 - 0.45	0.95



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นายนิติธร เคนโยธา
วันเกิด	วันที่ 3 มกราคม พ.ศ. 2538
สถานที่เกิด	อำเภอเมือง จังหวัดสุรินทร์
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 124 หมู่ 4 ตำบลหัวช้าง อำเภอจตุรพักตรพิมาน จังหวัดร้อยเอ็ด รหัสไปรษณีย์ 45180
ประวัติการศึกษา	พ.ศ. 2556 มัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนร้อยเอ็ดวิทยาลัย อำเภอเมือง จังหวัดร้อยเอ็ด พ.ศ. 2560 ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (วท.บ.) สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม พ.ศ. 2562 ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วท.ม.) สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม พ.ศ. 2566 ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (ปร.ด.) สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัย มหาสารคาม
ทุนวิจัย	โครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก รุ่นที่ 23 ประจำปี 2564 สำนักงานการ วิจัยแห่งชาติ (วช.)
ผลงานวิจัย	- Kenyota N., Sitthisart S., and Sutthapintu A. (2017) The investigation of physical and electrical properties of $Mn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$. <i>Journal of Physics</i> . 901(1): 012087 (4pp). - นิติธร เคนโยธา, ปวีณา เหลาภูล. การเตรียมทรงกลมกลวงซิงค์ออกไซด์ และการประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง. วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา ปีที่ 24 (ฉบับที่ 3). - Prasongsook P., Lachom V., Kenyota N., Laokul P., (2019) Characterization and photocatalytic performance of hollow zinc oxide microspheres prepared via a template-free hydrothermal method. <i>Materials Chemistry and Physics</i> . 237: 121836. - Kenyota N., Maiaugree W., Laokul P., (2021) Preparation of Ce- doped ZnO hollow spheres and their application as light scattering layer in dye-sensitized solar cells. <i>Journal of Materials</i>

Science: Materials in Electronics. 32: 3782–3796.

- Tharasan P., Somprasong M., Kenyota N., Kanjana N., Maiaugree W., Jareonboon W., Laokul P., (2022) Preparation and electrochemical performance of nanostructured Co₃O₄ particles. Journal of Nanoparticle Research. 24(6).

- Kenyota N., Jareonboon W., Laokul P., (2023) Effect of surface modification by KOH activation on the electrochemical performance of Co₃O₄ nanoparticles. Materials Science and Engineering: B. 290: 116293.

- Kenyota N., Jareonboon W., Laokul P., (2023) Development of high-performance supercapacitors using highly dispersed cobalt oxide nanoparticles coated on activated carbon composite. (Submitted)

