

การพัฒนาข้าราชการบอณาจากชีวมวลท้องถิ่นสำหรับตัวเก็บประจุยงยวดไอออนสังกะสีแบบไฮบริด



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2565

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEVELOPMENT OF CARBON ELECTRODE FROM LOCAL BIOMASS FOR HYBRID ZINC-ION
SUPERCAPACITOR



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2022

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

โดย

นายภาณุวัฒน์ ธรรมฤทธิ

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

อาจารย์ ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของ
การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณะบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.นิสิต ตัณฑวิเชษฐ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.อภิสิทธิ์ โฆษิตชัยยงค์)

ภาณุวัฒน์ ธรฤทธิ์ : การพัฒนาขั้วคาร์บอนจากชีวมวลท้องถิ่นสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด
ไอออนสังกะสีแบบไฮบริด. (DEVELOPMENT OF CARBON ELECTRODE FROM
LOCAL BIOMASS FOR HYBRID ZINC-ION SUPERCAPACITOR) อ.ที่ปรึกษาหลัก :
อ. ดร.จิตติ เกษมชัยนันท์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ผศ. ดร.ประสิทธิ์ พัฒนษณุวัฒน์

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำเปลือกหมากซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรจากหมากอันเป็นพืชเศรษฐกิจสำคัญของภาคใต้ โดยจะนำมาสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์เพื่อใช้ในตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไฮบริด กระบวนการในการสังเคราะห์เริ่มจากการกระตุ้นทางเคมีด้วยซิงค์คลอไรด์ต่อวัตถุดิบที่อัตราส่วน 2:1 3:1 และ 4:1 โดยมวล ผ่านกระบวนการเผา ที่ใช้อุณหภูมิในช่วง 500 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส ผลปรากฏว่าที่อัตราส่วน 3:1 และอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส สามารถให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 1346.72 ตารางเมตรต่อกรัม มีชนิดรูพรุนขนาดเล็กเป็นหลักซึ่งสอดคล้องกับสมบัติตัวเก็บประจุที่ดี การศึกษาคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าในรูปแบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสองชั้นในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ (1 M H₂SO₄) สามารถให้ค่าเก็บประจุสูงถึง 144.48 ฟารัดต่อกรัม ที่กระแสไฟฟ้าเป็น 1 แอมแปร์ต่อกรัม ในการทดสอบแบบสามขั้ว ค่าความจุจำเพาะเริ่มต้นที่ 48.46 ฟารัดต่อกรัม ที่กระแสไฟฟ้าเป็น 10 แอมแปร์ต่อกรัม ในการทดสอบแบบสองขั้ว ความเสถียรของค่าความจุอยู่ที่ร้อยละ 98 หลังจากการอัด-คายประจุอย่างต่อเนื่องมากกว่า 50,000 รอบ กรณีตัวเก็บประจุสังกะสี-ไอออนแบบไฮบริดในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ (1 M ZnSO₄) เมื่อนำถ่านกัมมันต์ข้างต้นผสมกับพอลิอะนิลีน โดยอาศัยพฤติกรรมความเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบเทียมที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ขึ้น วัสดุผสมถ่านกัมมันต์ต่อพอลิอะนิลีนที่ใช้มีอัตราส่วน 1:6 โดยมวล สามารถให้ค่าเก็บประจุสูงสุดถึง 79.15 มิลลิแอมแปร์ ชั่วโมงต่อกรัม ที่กระแสไฟฟ้า 0.05 แอมแปร์ต่อกรัม และสามารถให้ค่าความจุจำเพาะเริ่มต้นที่ 48.04 มิลลิแอมแปร์ ชั่วโมงต่อกรัม ที่กระแสไฟฟ้าเป็น 0.5 แอมแปร์ต่อกรัม ความเสถียรของค่าความจุอยู่ที่ร้อยละ 79.60 หลังการอัด-คายประจุต่อเนื่องจำนวน 100 รอบวัฏจักร

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2565

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6270174023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Hybrid supercapacitors, Activated carbon, Biomass, Betal palm shell,
Polyaniline, Zinc-ion battery

Panuwat Torrarit : DEVELOPMENT OF CARBON ELECTRODE FROM LOCAL BIOMASS FOR HYBRID ZINC-ION SUPERCAPACITOR. Advisor: JITTI KASEMCHAINAN, Ph.D. Co-advisor: Asst. Prof. PRASIT PATTANANUWAT, Ph.D.

This research studied the possibility of valorizing Betel palm shells which are agricultural wastes from Betel palm – an important cash crop of the southern region. Activated carbon were synthesized from such wastes to be applied in (hybrid) supercapacitors. The synthesis process started with chemical activation by zinc chloride at different mass ratios (zinc chloride to Betal palm shell) of 2:1, 3:1, and 4:1 followed by carbonization at different temperatures: 500, 600, 700, and 800 °C. The ratio of 3:1 and the temperature of 700 °C gave the activated carbon possessing the specific surface area as high as $1346.72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and mainly micro-pores with the size around 2 to 3 nm according to the BET analysis. The maximum specific capacitance of the activated carbon as an active material for an electrical double-layer supercapacitor using 1 M H_2SO_4 electrolyte was 144.48 F g^{-1} at a specific current of 1 A g^{-1} in a three-electrode setup, and 48.46 F g^{-1} at a specific current of 10 A g^{-1} in a two-electrode setup. It was further found out that the capacitance could retain ca. 98 % after more than 50,000 cycles of the continuous charge-discharge cycling. In the case of zinc-ion hybrid supercapacitor, the obtained activated carbon was mixed with polyaniline. After the electrochemical tests with a water-base electrolyte of 1 M ZnSO_4 , the composite polyaniline-carbon showed the behavior of pseudo-supercapacitor in which the redox reaction occurs. The preparation ratio of activated carbon to polyaniline of 1:6 by mass led to the composite material with the maximum specific capacity of 79.15 mAh g^{-1} at a specific current of 0.05 A g^{-1} . The capacity retention was approximately 79.60 % after the continuous charge-discharge cycling for 100 cycles.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature

Academic Year: 2022

Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากอาจารย์ที่ปรึกษาหลักอาจารย์ ดร. จิตติ เกษมชัยนันท์ และอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อาจารย์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์ ที่ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางในการทำวิจัย ตรวจสอบและแก้ไขข้อบกพร่องด้วยความเอาใจใส่ จนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. นิสิต ตันทวิเชษฐ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร. อภิสิตธิ์ โฆษิตชัยยงค์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์จากภายนอกมหาวิทยาลัย ที่สละเวลาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และให้ข้อคิดเห็นในประเด็นต่างๆ เพื่อปรับปรุงให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์เงินทุนสนับสนุนเงินอุดหนุนการศึกษา งานวิจัยในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้รับการสนับสนุนเงินบางส่วนจากโครงการพัฒนาศักยภาพงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษา คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ห้องดำเนินการงานวิจัยและอุปกรณ์ได้รับการสนับสนุนจากภาควิชาเคมีเทคนิคและภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ผู้วิจัยจึงขอขอบคุณมา ณ โอกาสนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณ นิสิตรุ่นพี่-รุ่นน้อง ในความดูแลของอาจารย์ ดร. จิตติ เกษมชัยนันท์ และอาจารย์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์ ที่ให้ความช่วยเหลือและคำแนะนำในการทำงานวิจัย เพื่อน รุ่นพี่-รุ่นน้อง ในภาควิชาเคมีเทคนิคและวัสดุศาสตร์ ที่ให้คำปรึกษาและให้กำลังใจ รวมทั้งเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคที่ช่วยอำนวยความสะดวกในเรื่องต่างๆ

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณพ่อแม่ ที่ได้อบรมสั่งสอน ให้ความเมตตา และเป็นกำลังใจสำคัญ ที่ทำให้งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ภานุวัฒน์ ธรฤทธิ

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 คำจำกัดของการวิจัย.....	2
1.4 ขอบเขตของการศึกษา.....	2
1.5 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	2
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 แหล่งที่มาและองค์ประกอบชีวมวล.....	6
2.2 เทคนิคการเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นถ่านกัมมันต์.....	10
2.3 การปรับเปลี่ยนและการควบคุมโครงสร้าง.....	16
2.4 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด(Supercapacitors).....	18

2.5	คาร์บอนและพอลิอะนิลีนระดับนาโนสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Carbon-based Polyaniline nanocomposites for Supercapacitor)	32
2.6	เหตุผลของการเลือกใช้สังกะสีสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด	34
บทที่ 3	วิธีดำเนินการวิจัย	35
3.1	วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	35
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	36
3.3	แผนผังขั้นตอนการทดลอง	39
3.4	ขั้นตอนการทดลอง	39
3.5	การวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพและเคมีถ่านกัมมันต์ และวัสดุผสมถ่าน กัมมันต์:พอลิอะนิลีน	42
3.6	การวิเคราะห์ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสองชั้น และไอออนสังกะสี แบบไฮบริด	52
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	55
	<u>ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสองชั้น</u>	55
4.1	การวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพและเคมีถ่านกัมมันต์.....	55
4.1.1	วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก ด้วยเทคนิควิเคราะห์คุณสมบัติเชิงอุณหภูมิ ความร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA).....	55
4.1.2	วิเคราะห์ส่วนประกอบโดยประมาณ (Proximate analysis).....	56
4.1.3	วิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบเปลือกหอกและถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิควิเคราะห์องค์ประกอบ (CHNS elemental analysis).....	56
4.1.4	วิเคราะห์พันธะและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิครามาน สเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy).....	57
4.1.5	วิเคราะห์พันธะหรือหมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิคการกระตุ่นสารโดยใช้รังสีอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)	59

4.1.6	วิเคราะห์องค์ประกอบและสถานะทางเคมีขององค์ประกอบบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS).....	61
4.1.7	วิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)	64
4.1.8	วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิควิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิว (Brunauer– Emmett–Teller, BET)	65
4.1.9	วิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าของถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิควิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)	69
4.2	การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าถ่านกัมมันต์	70
4.2.1	วิเคราะห์การเก็บประจุของขั้ว ด้วยเทคนิควิเคราะห์เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry; CV).....	70
4.2.2	วิเคราะห์การเก็บประจุของขั้ว ด้วยเทคนิควิเคราะห์เทคนิคการอัดและจ่ายประจุด้วยกระแสคงที่ (galvanostatic charge/discharge; GCD).....	71
4.2.3	วิเคราะห์ความต้านทานของขั้ว ด้วยเทคนิคการวัดความต้านทานเชิงซ้อนทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS).....	75
	<u>ตัวเก็บประจุยิ่งยวดโอออนสังกะสีแบบไฮบริด.....</u>	<u>76</u>
4.3.1	วิเคราะห์พันธะหรือหมู่ฟังก์ชันของวัสดุผสม ด้วยเทคนิคการกระตุ่นสารโดยใช้รังสีอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)	76
4.3.2	วิเคราะห์การจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกถ่านกัมมันต์ และวัสดุถ่านกัมมันต์:พอลิ อะนิลีน ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD).....	77
4.3.3	วิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิววัสดุถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM).....	78
4.4	การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าถ่านกัมมันต์	80
4.4.1	วิเคราะห์การเกิดปฏิกิริยาของขั้ว ด้วยเทคนิควิเคราะห์เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry; CV).....	80

4.4.2 วิเคราะห์การเก็บประจุของขั้วตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด ด้วยเทคนิคการอัดและจ่ายประจุด้วยกระแสคงที่ (galvanostatic charge/discharge; GCD)..... 82

4.4.3 วิเคราะห์ความต้านทานของตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด ด้วยเทคนิคการวัดความต้านทานเชิงช่องทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS) 85

4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและกำลังไฟฟ้าของตัวเก็บพลังงาน 86

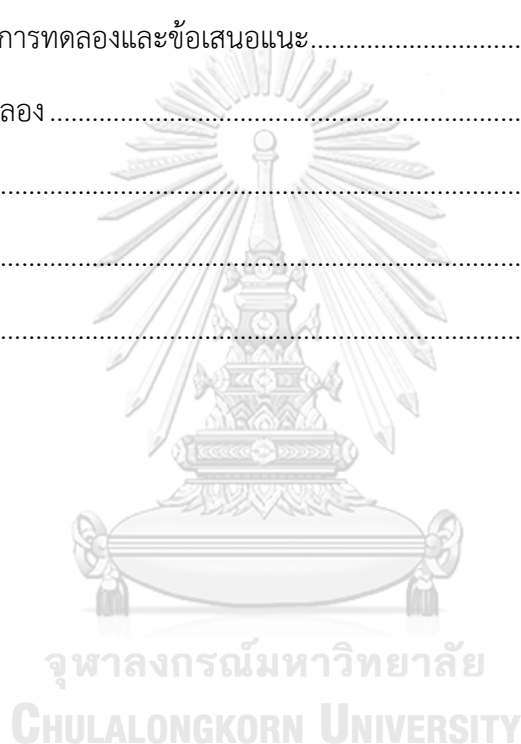
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ..... 87

 5.1 สรุปผลการทดลอง 87

 5.2 ข้อเสนอแนะ 88

 บรรณานุกรม..... 89

 ประวัติผู้เขียน 117



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติการเก็บประจุต่างๆ ของตัวเก็บประจุ ตัวเก็บประจุยิ่งยวด และแบตเตอรี่ [114].....	30
ตารางที่ 3.1 วัสดุขั้วและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	35
ตารางที่ 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	36
ตารางที่ 3.3 อัตราส่วนระหว่างสังกะสีคลอไรด์ : เปลือกหุ้ม และอุณหภูมิในการเผาจากกระบวนการกระตุ้นทางเคมี เพื่อให้ได้ถ่านกัมมันต์.....	40
ตารางที่ 3.4 อัตราส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีนในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาอิน-สิติว พอลิเมอไรเซชัน	41
ตารางที่ 4.1 ปริมาณร้อยละโดยมวลของส่วนประกอบโดยประมาณของเปลือกหุ้ม.....	56
ตารางที่ 4.2 อัตราส่วนค่าระหว่าง I_p/I_c ของถ่านกัมมันต์ ที่ภาวะการกระตุ้นและอุณหภูมิต่าง ๆ	59
ตารางที่ 4.3 หมู่ฟังก์ชันในถ่านกัมมันต์จากเปลือกหุ้ม ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่อวัสดุขั้ว อัตราส่วน 3:1 โดยมวล และผ่านการเผาอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส	61
ตารางที่ 4.4 ร้อยละอะตอมองค์ประกอบและสถานะทางเคมีขององค์ประกอบบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี.....	62
ตารางที่ 4.5 ร้อยละพื้นที่องค์ประกอบและสถานะทางเคมีของ C1s บนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี	64
ตารางที่ 4.6 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์จากเปลือกหุ้ม.....	68
ตารางที่ 4.7 ค่าความจุจำเพาะ ร้อยละของการเก็บรักษาความจุ และร้อยละประสิทธิภาพคูลอมบิก ที่ได้จากการอัด-จ่ายประจุ จำนวนวัฏจักร 50,000 รอบ ที่ภาวะความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ	74
ตารางที่ 4.8 ค่าความจุจำเพาะ ร้อยละของการเก็บรักษาความจุ และร้อยละประสิทธิภาพคูลอมบิก ที่ได้จากการอัด-จ่ายประจุ จำนวนวัฏจักร 100 รอบ โดยมีวัสดุขั้วถ่านกัมมันต์ พอลิอะนิลีน และวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:6 โดยมวล	84

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 วัฏจักรถ่านกัมมันต์และผลกระทบต่อสภาพอากาศ ดัดแปลงจาก Omid Norouzi, Francesco Di Maria, Animesh Dutta [17]	6
รูปที่ 2.2 โครงสร้างและส่วนประกอบทางเคมีของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน [19]	7
รูปที่ 2.3 แผนผังของ (ก) พันธะระหว่างโมเลกุล [42] (ข) โครงสร้างเส้นใยระหว่างกลางของแอลฟา เคราติน (α -keratin) [40, 43]	10
รูปที่ 2.4 ภาพรวมของคาร์บอนที่ได้จากชีวมวลสำหรับการใช้ด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม [55]	12
รูปที่ 2.5 (ก) โครงสร้างแผนผัง และ(ข) ลักษณะการทำงานของของตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบสองชั้น [89]	17
รูปที่ 2.6 แผนผังของตัวเก็บประจุธรรมดา [90]	18
รูปที่ 2.7 แผนผังของประเภทตัวเก็บประจุ: (ก) ตัวเก็บประจุธรรมดา (ข) ตัวเก็บประจุยิ่งยวด [90]	20
รูปที่ 2.8 ประเภทตัวเก็บประจุยิ่งยวด ตามกลไกการเก็บพลังงาน [92]	21
รูปที่ 2.9 แผนผังของการจัดเก็บพลังงานประเภท (ก) ตัวเก็บประจุแบบสองชั้นเคมีไฟฟ้า (ข) ตัวเก็บ ประจุแบบเทียม และ (ค) ตัวเก็บประจุแบบไฮบริด [98]	23
รูปที่ 2.10 การจำแนกประเภทของตัวเก็บประจุพร้อมกับวัสดุขั้ว	24
รูปที่ 2.11 แผนผังสำหรับ (ก) ตัวเก็บประจุด้วยไฟฟ้า, (ข) ตัวเก็บประจุยิ่งยวด และ (ค) แบตเตอรี่ ลิเทียมไอออน [114]	29
รูปที่ 2.12 แผนผัง Ragone แสดงถึงประสิทธิภาพพลังงานและกำลังของอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน ไฟฟ้าเคมีที่หลากหลาย [114]	31
รูปที่ 2.13 วัสดุต่างๆ สำหรับการใช้งานตัวเก็บประจุยิ่งยวด [119]	32
รูปที่ 2.14 (ก) โครงสร้างทางเคมีของ PANI ต่างลิควิดไอเอ็มเมอร์ลิติน($y=1$), ต่างไอเอ็มเมอร์ลิติน($y=0.5$) และต่างเพอร์นิแกรนิติน($y=0$), (ข) สถานะออกซิเดชันของ PANI ทั้ง 5 สถานะ สามารถเปลี่ยนได้โดย ทั้งออกซิเดชันหรือรีดักชัน และ (ค) ต่างไอเอ็มเมอร์ลิตินสามารถเปลี่ยนเป็นเกลือไอเอ็มเมอร์ลิตินที่นำ ไฟฟ้าได้ในตัวกลางที่เป็นกรด [121]	33

รูปที่ 3.1	แผนผังขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	39
รูปที่ 3.2	ลำดับการวางวัสดุประกอบเซลล์เหรียญ CR2032 ก) ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสองชั้น ข) ตัวเก็บประจุยิ่งยวดสังกะสีไอออน แบบไฮบริด	42
รูปที่ 3.3	เครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิความร้อน ยี่ห้อ NETZSCH รุ่น TG 209 F3 Tarsus 8000 [124].....	43
รูปที่ 3.4	เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น EA 2400 Series II [125].....	44
รูปที่ 3.5	เครื่องฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์ ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum GX [126].....	45
รูปที่ 3.6	เครื่องฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มมามานสเปกโตรมิเตอร์ ยี่ห้อ Thermo Scientific รุ่น Nicolet iS5 [127].....	46
รูปที่ 3.7	เครื่องวิเคราะห์โดยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ยี่ห้อ Benchtop รุ่น Malvern Panalytical Aeris XRD [128]	48
รูปที่ 3.8	เครื่องวิเคราะห์วัสดุนาโน โดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอน ด้วยรังสีเอกซ์ ยี่ห้อ Thermo Fisher รุ่น NEXSA G2 [129].....	49
รูปที่ 3.9	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ Hitachi รุ่น SU3500-Horiba X-maxN [130].....	50
รูปที่ 3.10	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน ยี่ห้อ Quanta รุ่น 250 FEG [131].....	51
รูปที่ 3.11	เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุน ยี่ห้อ Micromeritric รุ่น ASAP 2020 [132].....	52
รูปที่ 3.12	เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ ก) ยี่ห้อ Autolab รุ่น PSGSTAT30 [133] และ ข) ยี่ห้อ Gamry รุ่น Interface1010E [134]	53
รูปที่ 3.13	เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ ยี่ห้อ Neware รุ่น CT-4008T-5V10mA [135]	53
รูปที่ 4.1	ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการลดของมวลกับอุณหภูมิ ของ ก) เปลือกหมาก และ ข) เปลือกหมากที่ได้รับการกระตุ้นทางเคมีด้วยซิงค์คลอไรด์ต่ออัตรา 3:1 โดยมวล.....	56

รูปที่ 4.2 ปริมาณร้อยละโดยมวลขององค์ประกอบธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน ในตัวอย่างเปลือกหมาก และถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่อวัตต์ดิบ อัตราส่วน 3:1 โดยมวล และผ่านการเผาอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส 57

รูปที่ 4.3 สเปกตรัม Raman ของโครงสร้างเฉพาะถ่านกัมมันต์ ที่ภาวะการกระตุ้นและอุณหภูมิต่าง ๆ 58

รูปที่ 4.4 สเปกตรัม FTIR ของถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่อวัตต์ดิบ อัตราส่วน 2:1 3:1 และ 4:1 โดยมวล ผ่านการเผาอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส..... 60

รูปที่ 4.5 สเปกตรัม XPS ของถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่อวัตต์ดิบ อัตราส่วน 2:1 3:1 และ 4:1 โดยมวล ผ่านการเผาอุณหภูมิ 500 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส 62

รูปที่ 4.6 สเปกตรัม XPS ของ C1s บนพื้นผิวถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะการกระตุ้นด้วย ซิงค์คลอไรด์ต่อวัตต์ดิบ (โดยมวล) ที่อัตราส่วนและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ (ก) 2:1, 700 องศาเซลเซียส (ข) 3:1, 500 องศาเซลเซียส (ค) 3:1, 600 องศาเซลเซียส (ง) 3:1, 700 องศาเซลเซียส (จ) 3:1, 800 องศาเซลเซียส และ (ฉ) 4:1, 700 องศาเซลเซียส..... 64

รูปที่ 4.7 SEM ของถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่อวัตต์ดิบ (โดยมวล) ที่อัตราส่วนและ ผ่านการเผาอุณหภูมิ (ก) 2:1, 700 องศาเซลเซียส (ข) 3:1, 500 องศาเซลเซียส (ค) 3:1, 600 องศาเซลเซียส (ง) 3:1, 700 องศาเซลเซียส (จ) 3:1, 800 องศาเซลเซียส และ (ฉ) 4:1, 700 องศาเซลเซียส..... 65

รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพันธ์บนพื้นผิวถ่านกัมมันต์จาก เปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่อวัตต์ดิบ (โดยมวล) ที่อัตราส่วนและผ่านการเผา ที่ อุณหภูมิ (ก) 2:1, 700 องศาเซลเซียส (ข) 3:1, 500 องศาเซลเซียส (ค) 3:1, 600 องศาเซลเซียส (ง) 3:1, 700 องศาเซลเซียส (จ) 3:1, 800 องศาเซลเซียส และ (ฉ) 4:1, 700 องศาเซลเซียส 67

รูปที่ 4.9 การกระจายตัวรูพรุนบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วย ซิงค์คลอไรด์ต่อวัตต์ดิบ (โดยมวล) ที่อัตราส่วนและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ (ก) 2:1, 700 องศาเซลเซียส (ข) 3:1, 500 องศาเซลเซียส (ค) 3:1, 600 องศาเซลเซียส (ง) 3:1, 700 องศาเซลเซียส (จ) 3:1, 800 องศาเซลเซียส และ (ฉ) 4:1, 700 องศาเซลเซียส 67

รูปที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานจินตภาพ (Z image, Z”) กับ ความต้านทานจริง (Z real, Z’) หรือ กราฟ Nyquist ของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการกระตุ้นทางเคมี แล้วให้ความร้อนที่ อุณหภูมิต่าง ๆ..... 69

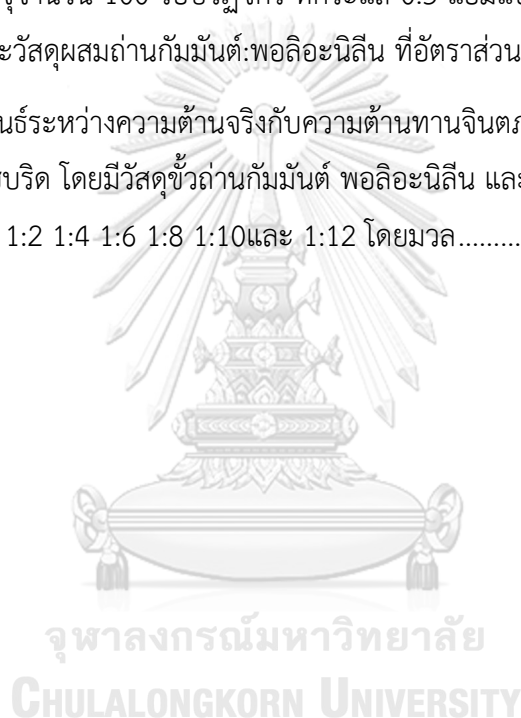
- รูปที่ 4.11 (ก) แผนภาพ CV ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ ที่อัตราสแกน 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (ข) แผนภาพ CV ความแตกต่างระหว่างการกระตุ้นทางเคมี อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ที่อัตราสแกน 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (ค) แผนภาพ CV ถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์ คลอไรด์ต่อวัตต์ดิบ อัตราส่วน 3:1 โดยมวล และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ที่อัตราสแกน 5 10 20 40 60 80 และ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และ (ง) ค่าความจุจำเพาะ ที่ภาวะการกระตุ้นทางเคมีและอุณหภูมิต่าง ๆ..... 71
- รูปที่ 4.12 (ก) แผนภาพการอัด-คายประจุด้วยกระแสคงที่ ความแตกต่างระหว่างการกระตุ้นทางเคมี และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ที่กระแส 1 แอมแปร์ต่อกรัม (ข) แผนภาพการอัด-คายประจุของถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่อวัตต์ดิบ อัตราส่วน 3:1 โดยมวล และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ที่อัตรากระแส 1 3 5 7 10 และ 20 แอมแปร์ต่อกรัม และ (ง) ค่าความจุจำเพาะ ที่ภาวะการกระตุ้นทางเคมีและอุณหภูมิต่าง ๆ 72
- รูปที่ 4.13 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเก็บรักษาความจุกับจำนวนวัฏจักร ที่ภาวะ ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ ที่กระแส 10 แอมแปร์ต่อกรัม และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพ Coulomb กับจำนวนวัฏจักร ที่ภาวะความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ ที่กระแส 10 แอมแปร์ต่อกรัม . 74
- รูปที่ 4.14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานจินตภาพ (Z image, Z'') กับ ความต้านทานจริง (Z real, Z') หรือ กราฟ Nyquist ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิในการเผา สำหรับเซลล์ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสองชั้น (EDLC) ของถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่อวัตต์ดิบ อัตราส่วน 3:1 โดยมวล 76
- รูปที่ 4.15 สเปกตรัม FTIR ของวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:1 1:2 1:4 1:6 1:8 1:10 และ 1:12 โดยมวล เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์และพอลิอะนิลีน 77
- รูปที่ 4.16 สเปกตรัม XRD ของวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:1 1:2 1:4 1:6 1:8 1:10 และ 1:12 โดยมวล เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์และพอลิอะนิลีน 78
- รูปที่ 4.17 SEM ของ (ก) ถ่านกัมมันต์ (ข) พอลิอะนิลีน และวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน (ค) 1:1 (ง) 1:2 (จ) 1:4 (ฉ) 1:6 (ช) 1:8 (ซ) 1:10 และ (ฅ) 1:12 โดยมวล 80
- รูปที่ 4.18 แผนภาพ CV การเกิดปฏิกิริยาของตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด โดยวัสดุขั้ว (ก) ถ่านกัมมันต์ (ข) พอลิอะนิลีน และ (ค) วัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:6 โดยมวล 81

รูปที่ 4.19 แผนภาพ CV การเกิดปฏิกิริยาของตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด โดยวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:6 โดยมวล..... 82

รูปที่ 4.20 แสดงความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้า ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด โดยมีวัสดุขั้วถ่านกัมมันต์ พอลิอะนิลีน และวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:1 1:2 1:4 1:6 1:8 1:10 และ 1:12 โดยมวล..... 83

รูปที่ 4.21 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเก็บรักษาความจุกับจำนวนวัฏจักร และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพคูลอมบิกกับจำนวนวัฏจักร ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี เมื่อมีการอัด-คายประจุจำนวน 100 รอบวัฏจักร ที่กระแส 0.5 แอมแปร์ต่อกรัม โดยมีวัสดุขั้วถ่านกัมมันต์ พอลิอะนิลีน และวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:6 โดยมวล..... 85

รูปที่ 4.22 ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านจริงกับความต้านทานจินตภาพ ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด โดยมีวัสดุขั้วถ่านกัมมันต์ พอลิอะนิลีน และวัสดุผสม ถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:1 1:2 1:4 1:6 1:8 1:10และ 1:12 โดยมวล..... 86



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

การพัฒนาทางสังคมเติบโตพร้อมไปกับการใช้งานและพึ่งพาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ล้ำสมัยสามารถใช้งานได้หลากหลาย ครอบคลุมและยาวนาน ระบบกักเก็บพลังงานอันเป็นองค์ประกอบสำคัญของอุปกรณ์ดังกล่าวจึงจำเป็นต้องได้รับการออกแบบและพัฒนาให้มีสมรรถนะและประสิทธิภาพสูงตามไปด้วย กล่าวคือต้องมีความหนาแน่นของพลังงานและกำลังต่อมวลสูง แบตเตอรี่เป็นระบบกักเก็บที่มีความหนาแน่นพลังงานต่อมวลสูงซึ่งหมายถึงเก็บพลังงานได้มากและใช้งานได้นาน แต่มีข้อจำกัดคือความหนาแน่นกำลังต่อมวลต่ำซึ่งหมายถึงใช้เวลาในการอัดและจ่ายประจุ ในทางตรงกันข้ามตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีความหนาแน่นกำลังต่อมวลสูง แต่ความหนาแน่นพลังงานต่อมวลต่ำ ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไฮบริดเป็นระบบที่รวมข้อเด่นของทั้งแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุยิ่งยวดเข้าด้วยกันจึงได้รับความสนใจในการวิจัยและพัฒนาเพิ่มมากขึ้น เพื่อตอบโจทย์ความต้องการระบบกักเก็บพลังงานที่มีทั้งความหนาแน่นพลังงานและกำลังสูง

ขั้วหรืออิเล็กโทรด (electrode) เป็นส่วนประกอบหลักและมีบทบาทสำคัญในการทำงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยทั่วไปขึ้นรูปจาก ถ่านกัมมันต์ (activated Carbon) คาร์บอนนำไฟฟ้า (conductive carbon) และสารยึดเกาะ (binder) ในบางกรณีจะมีการเพิ่มพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (conducting polymers) และโลหะทรานซิชัน (transition metals) เข้าไปผสมด้วย เมื่อพิจารณาความยั่งยืนทางสิ่งแวดล้อม ทางวัสดุ และทางเศรษฐศาสตร์ (ต้นทุนการผลิต) ชีวมวล (biomass) เป็นตัวเลือกที่มีศักยภาพและน่าสนใจ ในการพัฒนามาเป็นวัสดุคาร์บอนในรูปถ่านกัมมันต์เพื่อใช้เป็นขั้วของตัวเก็บประจุยิ่งยวด เนื่องจากในหลายงานวิจัยได้รายงานถึงความเป็นไปได้ของการผลิตถ่านกัมมันต์ที่มีสมบัติต่าง ๆ ที่ดีและเหมาะสมเทียบเท่ากับผลิตภัณฑ์ทางการค้า เช่น สมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ความเป็นรูพรุน (porosity) และพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) สมบัติทางเคมี ได้แก่ พันธะเคมีของคาร์บอนที่เฉื่อยไม่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับสารอื่นในระบบ สมบัติทางเคมีไฟฟ้า ได้แก่ ความจุจำเพาะ และความเสถียรของการเข้าทำปฏิกิริยาเป็นวัฏจักร อันส่งผลต่อสมรรถนะและประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุยิ่งยวด ชีวมวลในการวิจัยนี้ คือ เปลือกหมาก ได้นำมาจากแหล่งภายในท้องถิ่น ไม่ว่าจะเป็นของเหลือทิ้งทางการเกษตรหรือจากการแปรรูปในโรงงานอุตสาหกรรม และนำมาเป็นวัตถุดิบสำหรับการเปลี่ยนเป็นถ่านกัมมันต์ การเปลี่ยนเปลือกหมากที่เหลือทิ้งให้เป็นถ่านกัมมันต์แทนที่การเข้าสู่กระบวนการเผาไหม้เป็นวัฏจักรที่ยั่งยืนในการหมุนเวียนการใช้วัสดุ ยิ่งกว่าการนำไปเข้ากระบวนการเผาไหม้ซึ่งจะก่อให้เกิดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) สู่อากาศ อีกทั้งเป็นการเพิ่มมูลค่าของวัสดุของเหลือทิ้ง

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการพัฒนากระบวนการที่ไม่ซับซ้อน มีต้นทุนต่ำ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เพื่อให้ได้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไฮบริดที่มีสมรรถนะและประสิทธิภาพสูง

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 พัฒนาชีวมวลท้องถิ่นให้กลายเป็นวัสดุคาร์บอนสำหรับทำขั้วไฟฟ้าและวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของวัสดุคาร์บอน

1.2.2 ศึกษาอิทธิพลของวัสดุคาร์บอน และอัตราส่วนของวัสดุคาร์บอนต่อพอลิอะนิลีน ที่มีต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสีแบบไฮบริด

1.3 คำจำกัดของการวิจัย

ตัวเก็บประจุแบบไฮบริด (Hybrid supercapacitors) ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ชีวมวล (Biomass) เปลือกหูกหมาก (Betel palm shell) พอลิอะนิลีน (Polyaniline) และ แบตเตอรี่ไอออนสังกะสี (Zinc-ion battery)

1.4 ขอบเขตของการศึกษา

ในงานนี้จึงมีการพัฒนาวัสดุคาร์บอนที่ได้จากชีวมวลในท้องถิ่น และอัตราส่วนของวัสดุคาร์บอนต่อพอลิอะนิลีนที่เหมาะสม เพื่อใช้เป็นแคโทดสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดสังกะสี แบบไฮบริด โดยคาดว่าวัสดุขั้วไฟฟ้าที่ได้จะมีความหนาแน่นของพลังงานและกำลังต่อมวลสูง ที่สามารถจ่ายไฟได้อย่างรวดเร็ว มีต้นทุนต่ำ มีความปลอดภัยและสามารถใช้งานได้ยาวนาน

1.5 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

1.5.1 สืบค้นข้อมูลทางวิชาการและทบทวนวรรณกรรม

1.5.1.1 ศึกษาค้นคว้าทฤษฎี และสืบค้นรวบรวมข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.5.1.2 วางแผนงานวิจัยกำหนดขั้นตอนและวิธีการทดลอง

1.5.2 จัดหาวัสดุดิบ สารเคมี และอุปกรณ์การทดลอง

1.5.2.1 จัดหา เตรียมวัสดุดิบสารเคมี และอุปกรณ์การทดลอง

1.5.2.2 ศึกษาการใช้เครื่องมือในการทดลอง

1.5.3 เตรียมวัสดุและขั้ว

1.5.3.1 เตรียมถ่านกัมมันต์จากชีวมวล

1.5.3.2 สังเคราะห์วัสดุผสมระหว่างถ่านกัมมันต์กับพอลิอะนิลีน

1.5.3.3 ขึ้นรูปขั้วแคโทด

1.5.3.4 วิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพและเคมีถ่านกัมมันต์ และวัสดุผสม

ถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน

1.5.3.4.1 วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของเปลือกหมากโดยอาศัยเทคนิควิเคราะห์คุณสมบัติเชิงอุณหภูมิกวามร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA)

1.5.3.4.2 วิเคราะห์องค์ประกอบกายภาพของเปลือกหมาก เพื่อหาปริมาณของความชื้น (moisture) สารระเหย (volatile matter) เถ้า (ash) และปริมาณคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) โดยอาศัยเทคนิควิเคราะห์ปริมาณกลุ่มสาร (Proximate analysis)

1.5.3.4.3 วิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารอินทรีย์ของเปลือกหมากและถ่านกัมมันต์ ซึ่งระบุปริมาณของคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) และกำมะถัน (S) โดยอาศัยเทคนิควิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ CHNS (CHNS elemental analysis)

1.5.3.4.4 วิเคราะห์พันธะหรือหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของถ่านกัมมันต์ อาศัยเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยแสงช่วงความยาวคลื่นรามาาน หรือรามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy)

1.5.3.4.5 วิเคราะห์พันธะหรือหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของถ่านกัมมันต์ และถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน โดยอาศัยเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยรังสีอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)

1.5.3.4.6 วิเคราะห์การจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกถ่านกัมมันต์ และวัสดุถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน โดยอาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

1.5.3.4.7 วิเคราะห์องค์ประกอบและสถานะทางเคมีขององค์ประกอบบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ โดยอาศัยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

1.5.3.4.8 วิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ และวัสดุถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน โดยอาศัยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) ตามลำดับ

1.5.3.4.9 วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิควิเคราะห์คุณสมบัติพื้นที่ผิว (Brunauer–Emmett–Teller, BET)

1.5.3.4.10 วิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าของถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิควิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)

1.5.3.5 ประกอบเซลล์ขนาด CR2306 ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสองชั้น (ถ่านกัมมันต์) และแบบไฮบริด (ถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน)

1.5.3.6 ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสองชั้น และ สังกะสีไอออน แบบไฮบริด เทคนิคที่จะใช้ในการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ได้แก่ เทคนิคไซคลิก โวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry; CV) เทคนิคการอัดและจ่ายประจุด้วยกระแสคงที่ (galvanostatic charge/discharge; GCD) เทคนิคการวัดความต้านทานเชิงซ้อนทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)

1.5.3.7 รวบรวม วิเคราะห์ สรุปผล และเผยแพร่ผลงานวิจัย

1.5.3.8 เขียนรายงานฉบับสมบูรณ์

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ผลการศึกษาและวัสดุต้นแบบขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุคาร์บอนซึ่งได้จากชีวมวลท้องถิ่น ที่ทราบภาวะการกระตุ้น อุณหภูมิในการเผา และอัตราส่วนของวัสดุคาร์บอนต่อพอลิอะนิลีน ที่เหมาะสม สำหรับการทำตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสองชั้นและไอออนสังกะสีแบบไฮบริด ที่สามารถ ให้สมรรถนะและประสิทธิภาพได้ดี

บทที่ 2

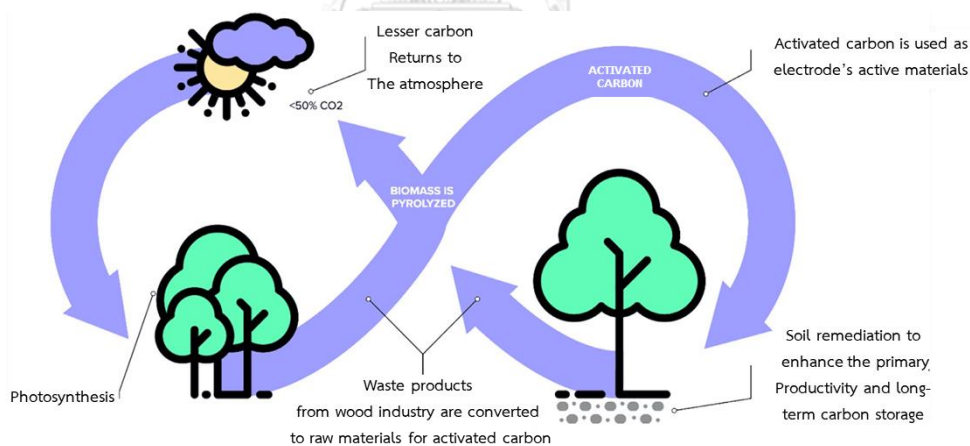
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื่องจากราคาน้ำมันที่สูงขึ้นอย่างรวดเร็ว การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ และความกังวลในเรื่องการเมืองระหว่างประเทศเป็นปัจจัยสำคัญส่งผลต่อการนำเข้าและการใช้น้ำมันเชื้อเพลิง อันส่งผลกระทบต่อโดยตรงต่อการพัฒนาทางด้านเศรษฐกิจและสังคม พลังงานทางเลือกโดยเฉพาะอย่างยิ่งพลังงานไฟฟ้าได้นำมาใช้ทดแทนและมีการเติบโตอย่างรวดเร็วเพื่อนำมาตอบสนองต่อความต้องการใช้งานต่าง ๆ เช่น อุปกรณ์และเครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์ รถยนต์ไฟฟ้าหรือรถยนต์ไฮบริด และระบบกริดหรือโครงข่ายไฟฟ้า [1] ด้วยเหตุนี้ความต้องการระบบกักเก็บพลังงานที่มีประสิทธิภาพและความหนาแน่นของพลังงานสูงจึงเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้าและแบตเตอรี่เป็นอุปกรณ์เก็บพลังงานที่มีประสิทธิภาพยอดเยี่ยม แต่ทั้งสองมีข้อจำกัดของตัวเอง ตัวกักเก็บประจุยิ่งยวดสามารถอัดและคายประจุได้ภายในไม่กี่วินาที แต่ความหนาแน่นของพลังงานไม่ดีเท่ากับแบตเตอรี่ เช่น แบตเตอรี่ลิเทียม-ไอออน (100-275 วัตต์ ชั่วโมงต่อกิโลกรัม) [2, 3] ขณะที่แบตเตอรี่มีความหนาแน่นพลังงานสูงกว่า แต่ไม่สามารถอัดและคายประจุได้รวดเร็วเท่าตัวเก็บประจุยิ่งยวด [4]

วัสดุชีวมีบทบาทสำคัญสำหรับการทำงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวด วัสดุที่ใช้กันอย่างทั่วไป คือ คาร์บอน พอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้า และโลหะทรานซิชัน [5] ในสามสิบกว่าปีที่ผ่านมา งานวิจัยมุ่งหมายไปที่การพัฒนาถ่านจากของเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมเกษตร ถ่านกัมมันต์มีลักษณะเป็นอสัณฐาน และมีรูพรุนเป็นส่วนใหญ่ในธรรมชาติ [6] ถ่านกัมมันต์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายผลิตจากแหล่งเชื้อเพลิงธรรมชาติที่มีราคาแพง ดังนั้นจึงต้องมีวัสดุที่จะมาเป็นทางเลือกในการผลิต [7, 8] วัสดุชีวมวลจากการเกษตรเป็นวัสดุตั้งต้นในการผลิตถ่านกัมมันต์ได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากเป็นของเหลือทิ้งและมีต้นทุนต่ำ ชั่วถ่านกัมมันต์ที่ได้จากชีวมวลมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่พร้อมกับค่าการนำไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม ทำให้เป็นตัวเลือกที่มีศักยภาพในการใช้งานในระบบกักเก็บพลังงาน [9] ธาตุโบรอน ไนโตรเจน และธาตุอื่น ๆ ที่พบในถ่านกัมมันต์จากชีวมวลจะทำหน้าที่เป็นเฮเทอโรอะตอม (Hetero-atom) ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าเพิ่มเติมนอกจากการเกิดอันตรกิริยาทางเคมีไฟฟ้าของคาร์บอน [10, 11] คุณสมบัติเหล่านี้ทำให้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวเลือกที่เหมาะสมสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด [12-14] ความจุของตัวเก็บประจุขึ้นอยู่กับความเป็นรูพรุนและพื้นที่ผิวในการปรับเปลี่ยน สัณฐานวิทยามีการใช้กลยุทธ์ต่าง ๆ เช่น การเติมสารลดแรงตึงผิวและเทคนิคการบำบัดทางกายภาพ การผลิตสารชีวมวลจากการเกษตรทั่วโลกกำลังเพิ่มขึ้นพร้อมกับผลผลิตทางการเกษตรและพืชสวนที่เพิ่มขึ้น [15] ซึ่งทำให้เกิดความท้าทายอย่างมากในการจัดการขยะชีวภาพ บางส่วนของของเสียเหล่านี้สามารถใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับการใช้งานด้านพลังงาน แต่ของเสียที่เหลืออยู่จะถูกเผาหรือทิ้งอย่างกระจัดกระจาย ส่งผลให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม

วัฏจักรถ่านกัมมันต์แสดงในรูปที่ 2.1 กระบวนการนี้นำไปสู่การกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากวัฏจักรคาร์บอน และด้วยเหตุนี้จึงช่วยลดการเปลี่ยนแปลงของสภาพอากาศ มีการประมาณว่าคาร์บอนไดออกไซด์สามารถดูดซับได้ 0.1 – 0.3 พันล้านตันจากชั้นบรรยากาศผ่านการกักเก็บคาร์บอนในถ่านกัมมันต์ [16]

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นไปที่ขอบเขตของการใช้ขยะชีวมวลเป็นสารตั้งต้นเตรียมขี้ถ่านกัมมันต์สำหรับการใช้งานด้านระบบกักเก็บพลังงาน ในขั้นต้นจะอธิบายเทคนิคการผลิตคาร์บอนจากชีวมวลและความเหมาะสมในการใช้เป็นขี้ถ่านสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด ส่วนสำคัญที่สุดคือกระบวนการกระตุ้นทางกายภาพและทางเคมีที่ใช้ในการเพิ่มคุณสมบัติขี้ถ่านที่มาจากถ่านชีวภาพหรือถ่านกัมมันต์จากชีวมวล เพื่อให้ตอบสนองการทำงานทางเคมีไฟฟ้าได้ การศึกษานี้ยังตรวจสอบความเหมาะสมของถ่านชีวภาพที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นสำหรับการประยุกต์ใช้ในงานด้านสิ่งแวดล้อมเช่นการตัดสินใจเกี่ยวกับการกำจัดสารและสิ่งมีประโยชน์ที่มาจากน้ำเสีย ในท้ายที่สุดมุ่งเน้นไปที่การใช้งานด้านการควบคุมสภาพอากาศ การตรวจสอบโดยใช้ถ่านกัมมันต์จากธรรมชาติสำหรับเทคโนโลยีการดักจับคาร์บอนอาจเปิดแนวคิดการวิจัยใหม่ๆ มีการเสนอมุมมองและข้อสรุปที่สำคัญในอนาคต เพื่อเปิดแนวโน้มใหม่ และเป็นนวัตกรรมใหม่สำหรับด้านสิ่งแวดล้อมและพลังงานที่ใช้ถ่านกัมมันต์



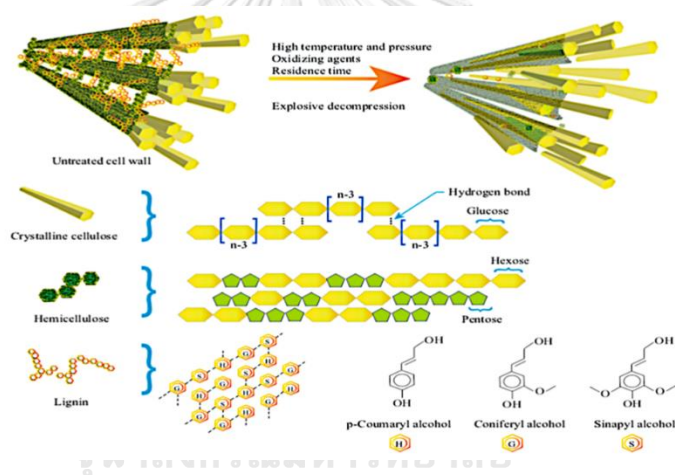
รูปที่ 2.1 วัฏจักรถ่านกัมมันต์และผลกระทบต่อสภาพอากาศ ดัดแปลงจาก Omid Norouzi, Francesco Di Maria, Animesh Dutta [17]

2.1 แหล่งที่มาและองค์ประกอบชีวมวล

ชีวมวล หมายถึง วัสดุหรือผลพลอยได้จากสัตว์และพืชที่สามารถทำหน้าที่เป็นแหล่งพลังงานที่มีศักยภาพ ชีวมวลประกอบด้วยคาร์โบไฮเดรต ลิกนิน แป้ง โปรตีนและไขมัน ส่วนประกอบเหล่านี้แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับสภาพทางภูมิศาสตร์และแหล่งที่มา [18] รายงานการวิเคราะห์องค์ประกอบ

และปริมาณธาตุ ฟิสิกส์ให้เห็นว่ามวลชีวภาพนั้นอุดมไปด้วยคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจน และยังแสดงให้เห็นร่องรอยของคลอรีนและกำมะถันอีกด้วย เมื่อเปรียบเทียบกับข้าวอื่นๆ สำหรับการใช้งานด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม คาร์บอนที่ได้จากมวลชีวภาพประกอบด้วยข้อได้เปรียบที่สำคัญหลายประการ ได้แก่ (ก) ราคาถูกและมีจำนวนมาก (ข) เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (ค) การสร้างโครงสร้างที่มีรูพรุนระดับนาโนในแหล่งกำเนิด และ (ง) กระบวนการหลากหลาย การเลือกสารตั้งต้นของชีวมวลมีความสำคัญ เนื่องจากแหล่งที่มาที่มีอิทธิพลต่อผลผลิตคาร์บอนขั้นสุดท้ายและลักษณะโครงสร้าง ซึ่งจำเป็นสำหรับการกักเก็บพลังงานและการใช้งานด้านสิ่งแวดล้อม

สารตั้งต้น ได้แก่ กากเกษตรที่เหลือจากการปลูกพืช ขยะมูลฝอยชุมชน และอุตสาหกรรมเกษตรอื่นๆ สารตั้งต้นเหล่านี้ได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากมีจำหน่ายมากมายและต้นทุนต่ำ อย่างไรก็ตาม พวกมันสามารถให้ฟังก์ชันทางเคมีที่หลากหลาย ทำให้เป็นตัวเลือกที่เหมาะสมสำหรับการออกแบบวัสดุคาร์บอนที่มีฐานวิทยาศาสตร์ที่หลากหลาย



รูปที่ 2.2 โครงสร้างและส่วนประกอบทางเคมีของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน [19]

2.1.1 สารตั้งต้น

ปัจจุบันมีการใช้ประโยชน์จากวัสดุชีวภาพหลายชนิดเพื่อให้ได้มาซึ่งผงคาร์บอน ซึ่งรวมถึงเซลลูโลสจากแบคทีเรีย เมล็ดพริกไทยแห้ง ไข่ไก่ ราเห็ด เปลือกส้ม เส้นผมมนุษย์ ไคติน เป็นต้น การทำนายองค์ประกอบและโครงสร้างขั้นสุดท้ายของถ่านชีวภาพที่ได้มานั้นยากขึ้น โดยทั่วไป ความรู้เกี่ยวกับธาตุและองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลนั้นยากที่จะเข้าใจเนื่องจากปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นระหว่างขั้นตอนการคาร์บอนในเซชันและการกระตุ้น ปฏิกิริยาการกระตุ้นเหล่านี้สามารถปรับเปลี่ยนฐานวิทยาศาสตร์และองค์ประกอบของคาร์บอนที่ได้มาได้ในที่สุด

การวิจัยหลักที่สำคัญได้ดำเนินการเพื่อค้นหาชีวมวลซึ่งสืบทอดกลุ่มฟังก์ชันที่มีไนโตรเจนหรือออกซิเจนพร้อมกัน โครงสร้างรูพรุนแบบขนาดเล็ก (micropore) หรือ ขนาดกลาง (mesopore)

ที่เชื่อมต่อกัน และยังมีปริมาณคาร์บอนที่ให้ผลตอบแทนสูงซึ่งขยายการใช้งานด้านสิ่งแวดล้อมและพลังงาน อย่างไรก็ตามส่วนใหญ่ของสารตั้งต้นที่พัฒนาขึ้นมาล้วนจบลงด้วยผลผลิตที่ต่ำ ถ่านชีวภาพที่ได้จากวิลโลว์แคตกินส์ (Willow catkins) แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพที่โดดเด่นในฐานะอุปกรณ์กักเก็บพลังงานในด้านประสิทธิภาพ ความจุ และการหมุนเวียน แม้จะมีข้อดีเหล่านี้ แต่ผลผลิตคาร์บอนขั้นสุดท้ายก็ต่ำกว่ามาก (5.5 % โดยมวล) เมื่อเทียบกับสารตั้งต้นชีวมวลอื่นๆ เช่น พางข้าว [20, 21]

ผลผลิตของถ่านชีวภาพ เฮเทอโรอะตอม (hetero-atom) และการเจือ (doping) ของถ่านชีวภาพขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างทางเคมีของสารตั้งต้นเป็นอย่างมาก ดังนั้น การสำรวจและทำความเข้าใจคุณสมบัติต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับสารตั้งต้นจึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง เพื่อเพิ่มผลผลิตของถ่านชีวภาพให้เหมาะสมกับการใช้งานสำหรับการกักเก็บพลังงานและด้านสิ่งแวดล้อม

2.1.1.1 ชีวมวลจากพืช

องค์ประกอบทางเคมีเชิงปริมาณของมวลชีวภาพจากพืชจะแตกต่างกันไปตามตัวแปรทางภูมิศาสตร์ การจำแนกชนิดของพืชและขึ้นอยู่กับส่วนของพืชที่ใช้งาน อย่างไรก็ตาม องค์ประกอบทางเคมีเชิงคุณภาพของชีวมวลจากพืชประกอบด้วยเฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) เซลลูโลส (cellulose) ลิกนิน (lignin) และสารสกัด ตัวอย่างเช่น เปลือกเมล็ดของปาล์ม หมาก เป็นต้น ประกอบด้วยเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสที่สำคัญถึง 83 % ในขณะที่เส้นใยพืชที่อุดมไปด้วยเซลลูโลส ตัวอย่างเช่น ป่าน (hemp) ปอกระเจา (jute) และแฟกซ์ (fax) มีเซลลูโลส 67 % 64 % และ 56 % ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าส่วนประกอบอื่น ๆ ของพืช [22-29] โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินแสดงในรูปที่ 2.2 การตรวจสอบองค์ประกอบของสารตั้งต้น เนื่องจากการมีอยู่ของปริมาณไนโตรเจนและออกซิเจนในสารตั้งต้นที่มีอิทธิพลต่อโครงสร้างจุลภาค ความจุและการนำไฟฟ้า มีการพิจารณาแล้วว่าปริมาณออกซิเจนสูงในสารตั้งต้นส่งผลให้มีความเป็นผลึกน้อยลงและมีข้อบกพร่องมากขึ้น นอกจากนี้ ยังปล่อยสารประกอบระเหยง่ายมากขึ้นในระหว่างกระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) และกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อน (decomposition) [30-32] ในขณะที่มีปริมาณไนโตรเจนในระดับที่สูงขึ้น อาจส่งผลให้คาร์บอนที่เจือด้วยไนโตรเจนมีคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ดีขึ้น [33]

เฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสมีความเสถียรต่อการสลายตัวด้วยความร้อนน้อยกว่าเมื่อเทียบกับลิกนิน และให้ผลผลิตคาร์บอนต่ำ อย่างไรก็ตาม ส่วนประกอบของเฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และเซลลูโลสมีส่วนทำให้เกิดรูพรุนของผลผลิตถ่านชีวภาพ [34] มีข้อสังเกตว่าไม่มีอันตรกิริยาที่สำคัญระหว่างเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสในระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสด้วยความร้อนที่ 500 °C อย่างไรก็ตาม สังเกตเห็นปฏิกิริยาระหว่างลิกนินกับส่วนประกอบของเซลลูโลส [35] ดังนั้นจึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องเลือกสารตั้งต้นชีวมวลจากพืชที่มีปริมาณไนโตรเจนและเซลลูโลสสูง และเซลลูโลสต่ำ เพื่อให้ได้ผลผลิตถ่านชีวภาพที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี ข้อบกพร่องที่ควบคุมได้ และระดับสูง

ของกราฟิติเซชัน (graphitization) เพื่อให้เหมาะสมสำหรับสิ่งแวดล้อม และการใช้งาน กักเก็บพลังงาน

2.1.1.2 ชีวมวลจากผลไม้

องค์ประกอบเชิงปริมาณและองค์ประกอบทางเคมีของมวลชีวภาพจากผลไม้อาจแตกต่างกันไปตัวแปรทางภูมิศาสตร์และชนิด คาร์โบไฮเดรต (carbohydrates) ลิพิด (lipids) เถ้า (ash) โปรตีนดิบ (crude proteins) และเส้นใย (fibre) เป็นองค์ประกอบหลักของมวลชีวภาพจากผลไม้ [36, 37] ปริมาณลิพิดในเปลือกและเนื้ออยู่ระหว่าง 0.7 – 9.96 % และ 1.4 – 28.6 % ในทำนองเดียวกัน โปรตีนดิบให้ผลผลิตตั้งแต่ 3.5 – 28.6 % และ 5.8 – 43.4 % ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ไขมันดิบและโปรตีนที่มีความเข้มข้นสูงขึ้นส่งผลให้ผลผลิตสุดท้ายของถ่านชีวภาพเสียไป เนื่องจากทั้งไขมันดิบและโปรตีนจะสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า ยกเว้นสารประกอบที่ระเหยง่าย เช่น เมทิลเอสเทอร์ (methyl esters) แก๊สแอมโมเนีย (ammonia gases) ไอน้ำ (water vapour) โอลิฟินส์ (olefins) และคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide) [38, 39] ในทางตรงกันข้ามการมีอยู่ของปริมาณ ฟอสฟอรัส (phosphorous) และไนโตรเจน (nitrogen) ในไขมันดิบและโปรตีนอาจสนับสนุนการพัฒนาของคาร์บอนที่เจือด้วยเฮเทอโรอะตอม เส้นใยหยาบที่ประกอบด้วยเฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และเซลลูโลส เป็นปัจจัยสำคัญที่ก่อให้เกิดคาร์บอน อย่างไรก็ตามเศษส่วนมวลของเส้นใยดิบจะต่ำกว่ามาก และโดยทั่วไปอุดมไปด้วยเซลลูโลส ซึ่งมีอิทธิพลต่อโครงสร้างกราฟิต์และผลผลิตในถ่านชีวภาพ [40, 41]

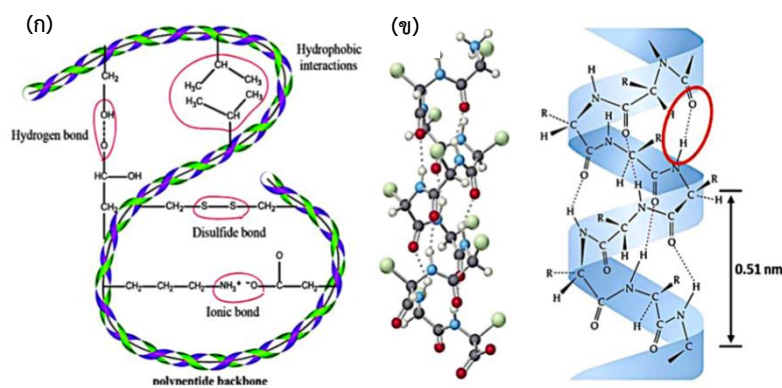
2.1.2 หลักเกณฑ์การคัดเลือกสารตั้งต้นของคาร์บอนที่ได้จากมวลชีวภาพ

ความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบทางเคมีและความสำคัญต่อถ่านชีวภาพที่ได้มานั้นได้รับการกล่าวถึงโดยละเอียดแล้ว ในการสังเคราะห์ถ่านชีวภาพคุณภาพสูงที่มีความพรุนและการนำไฟฟ้าที่เหนือกว่าเพื่อให้เป็นไปตามข้อกำหนดสำหรับการใช้งานด้านสิ่งแวดล้อมและพลังงานในวงกว้าง จำเป็นต้องมีการพิจารณาเกณฑ์ต่อไปนี้:

(ก) การมีอยู่ของปริมาณไนโตรเจนช่วยเพิ่มการสร้างคาร์บอนเจือไนโตรเจนในแหล่งกำเนิดด้วยการนำไฟฟ้าที่เหนือกว่าและความเสถียรของรอบการอัดประจุ (cycling stability) ดีขึ้น อย่างไรก็ตามจำเป็นต้องเลือกสารตั้งต้นที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำ มิฉะนั้น จะไปขัดขวางการก่อตัวของอะโรมาติกคาร์บอน (aromatic carbon)

(ข) การปรากฏตัวของการเชื่อมขวาง (crosslinking) สูง น้ำหนักโมเลกุลสูง และการมีอยู่ของสารชีวโมเลกุลที่เสถียรทางความร้อน เช่น ไคติน (chitin) เคอราติน (keratin) และ ลิกนิน (lignin) ช่วยเพิ่มการก่อตัวของอะโรมาติกคาร์บอน และให้ถ่านชีวภาพที่เหนือกว่าในระหว่างกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (carbonization)

(ค) การที่สารมีส่วนไม่เชื่อมขวางน้อยและน้ำหนักโมเลกุลในปริมาณต่ำ จำเป็นต้องหลีกเลี่ยง สารประกอบอะลิฟาติก (aliphatic) มิฉะนั้นจะทำให้เกิดอุปสรรคในการก่อตัวของอะโรมาติกคาร์บอน



รูปที่ 2.3 แผนผังของ (ก) พันธะระหว่างโมเลกุล [42] (ข) โครงสร้างเส้นใยระหว่างกลางของแอลฟาเคราติน (α -keratin) [40, 43]

2.2 เทคนิคการเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นถ่านกัมมันต์

ในการเปลี่ยนมวลชีวภาพให้เป็นคาร์บอน สามารถใช้ขั้นตอนการกระตุ้นแบบต่างๆ (การกระตุ้นด้วยเคมีและกายภาพ) และวิธีการคาร์บอนไนเซชันแบบต่างๆ (ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน (hydrothermal carbonization) และไพโรไลซิส (pyrolysis)) ทั้งสองวิธีทางเคมีและกายภาพหรือการผสมผสานกันสามารถประยุกต์ใช้เพื่อเปลี่ยนมวลชีวภาพให้เป็นผลิตภัณฑ์คาร์บอนที่มีมูลค่าเพิ่ม ตัวแปรต่างๆ เช่น เวลา อุณหภูมิ ตัวทำปฏิกิริยา คุณสมบัติของพื้นผิว และความพร้อมใช้งาน มีผลกระทบต่อวัสดุคาร์บอน กระบวนการไพโรไลซิสและไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันเป็นกระบวนการหลักที่ใช้ในการผลิตคาร์บอนจากมวลชีวภาพ ไพโรไลซิสดำเนินการในสภาพแวดล้อมที่มีออกซิเจนจำกัดหรือบรรยากาศเฉื่อย ณ ระดับอุณหภูมิที่กำหนด ในขณะที่ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันเป็นกระบวนการทางความร้อนเคมีที่ใช้ในการเปลี่ยนมวลชีวภาพให้เป็นคาร์บอน [44] ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวลขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนการเพิ่มขึ้นอุณหภูมิ อุณหภูมิ และขนาดอนุภาค ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันดำเนินการในสภาพแวดล้อมที่มีน้ำเป็นน้ำที่มีแรงดันที่อุณหภูมิต่ำ 120 –250 °C โดยมีหรือไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา [45] กระบวนการคาร์บอนไนเซชันในไฮโดรเทอร์มอลดำเนินการที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงขึ้นรวมกับระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่สั้นลงเมื่อเทียบกับการรวมตัวตามธรรมชาติของมวลชีวภาพ ในการศึกษาล่าสุด บทความต่างๆ ได้ศึกษาการแปลงความร้อนจากน้ำ [46, 47] ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันเป็นเทคนิคการเปลี่ยนความร้อนทางเคมีที่ได้รับอิทธิพลจากส่วนประกอบต่าง ๆ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา

ความเข้มข้นของสารตั้งต้น เวลาที่ใช้ และอุณหภูมิ ใช้น้ำได้วิกฤตเพื่อเปลี่ยนมวลชีวภาพเป็นผลิตภัณฑ์คาร์บอนเพื่อการคายน้ำและการไฮโดรไลซิสของสารตั้งต้นสำหรับไฮโดรชาร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่อุดมด้วยออกซิเจนอย่างมีประสิทธิภาพ หมู่ฟังก์ชันอื่นๆ เช่น หมู่ไนโตรเจนยังสามารถใช้กับไฮโดรชาร์ (hydrochars) โดยใช้สารเติมแต่งหรือสารเติมแต่งที่มีสารตั้งต้น วัสดุคาร์บอนที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้รับความสนใจสำหรับการใช้งานที่หลากหลาย เช่น การกักเก็บพลังงาน เทคโนโลยีการดักจับ และการเร่งปฏิกิริยา

การกระตุ้นเป็นขั้นตอนสำหรับการแปลงวัสดุคาร์บอนเป็นถ่านกัมมันต์ สามารถใช้เทคนิคทางกายภาพและเคมีในกระตุ้นได้ การกระตุ้นทางกายภาพทำได้โดยไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 1200 °C ต่อในระบบที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ [48, 49] การกระตุ้นสารเคมีจะดำเนินการในช่วงอุณหภูมิ 450 – 900 °C โดยมีสารเคมี NaOH KOH K₂CO₃ FeCl₃ H₃PO₄ และ ZnCl₂ เป็นสารกระตุ้นทางเคมีที่ใช้บ่อย [50-52] (รูปที่ 2.4)

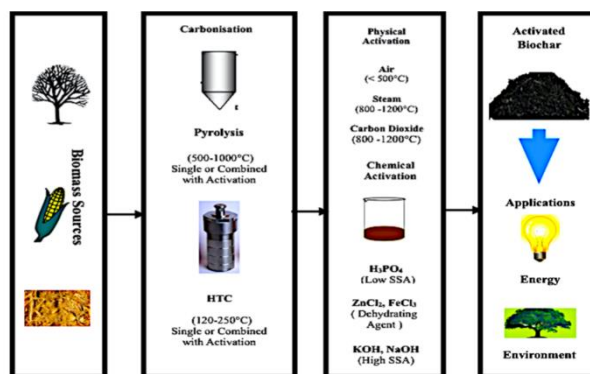
2.2.1 คาร์บอนไนเซชัน(carbonization)

2.2.1.1 ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal carbonization)

ผลิตภัณฑ์ไฮโดรชาร์ที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันนั้นถูกทำให้เป็นคาร์บอนบางส่วนและประกอบด้วยกลุ่มออกซิเจนที่มีความหนาแน่นสูง อย่างไรก็ตาม ผลผลิตขั้นสุดท้ายขึ้นอยู่กับลักษณะของสารตั้งต้นที่ใช้ [12] ไฮโดรชาร์สามารถนำมาใช้โดยตรงเป็นขี้สำหรับตัวกักเก็บพลังงาน [53] ไฮโดรชาร์ที่ผลิตโดยไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนเซชันมีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำและมีความพรุนต่ำในธรรมชาติ ในการปรับเปลี่ยนคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพ ต้องมีการกระตุ้นหรือคาร์บอนไนเซชันในภายหลัง

2.2.1.2 ไพโรไลซิส (Pyrolysis)

ถ่านชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลจะมีรูพรุน และตามด้วยการกระตุ้นจะเพิ่มปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะ [54] หรือขี้คาร์บอนที่ได้จากการไพโรไลซิสโดยตรงโดยไม่มีการกระตุ้นแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพสูง แต่ชีวมวลอาจจะประกอบด้วยสิ่งเจือปน เช่น Mg Ca K และ Na ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้น [45]



รูปที่ 2.4 ภาพรวมของคาร์บอนที่ได้จากชีวมวลสำหรับการใช้ด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม [55]

2.2.2 การกระตุ้น (Activation)

การกระตุ้นทางกายภาพและทางเคมีเป็นสองเทคนิคพื้นฐานที่ใช้เพื่อให้ได้ถ่านกัมมันต์จากชีวมวล การกระตุ้นทางกายภาพซึ่งโดยปกติจะดำเนินการที่อุณหภูมิสูงนั้นง่ายกว่าและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าการกระตุ้นด้วยสารเคมี โดยทั่วไป ความเหมาะสมที่แตกต่างกันและเทคนิคการกระตุ้นที่เหมาะสมอาจมีการเปลี่ยนแปลง และคุณลักษณะของวัสดุอาจแตกต่างกันไป เป็นที่ทราบกันดีว่าการกระตุ้นทางเคมีต้องใช้เวลาและอุณหภูมิในการกระตุ้นต่ำเมื่อเทียบกับการกระตุ้นทางกายภาพ อย่างไรก็ตาม การกระตุ้นด้วยสารเคมีมีข้อเสียที่สำคัญหลายประการ รวมถึงขั้นตอนการล้างด้วยน้ำหลังกระตุ้นซึ่งจำเป็นสำหรับการกำจัดสิ่งเจือปน และจำเป็นต้องมีสิ่งอำนวยความสะดวกในการบำบัดเพื่อจัดการกับน้ำที่ปนเปื้อน [56] ข้อกำหนดการรักษานี้ทำให้เกิดคำถามเกี่ยวกับความยั่งยืนด้านสิ่งแวดล้อมและความคุ้มค่าของเทคนิค

2.2.2.1 การกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activation)

ในขั้นต้นการกระตุ้นทางกายภาพ ผลิตภัณฑ์คาร์บอนจะผ่านการไพโรไลซิสที่ช่วงอุณหภูมิเฉลี่ยระหว่าง 400 – 900 °C เพื่อกำจัดสารที่ระเหยง่าย ตามมาด้วยการทำให้เป็นแก๊สบางส่วนด้วยแก๊สออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 350 – 1,000 °C ออกซิเจนที่พร้อมใช้งาน (active oxygen) ที่มีอยู่ในสารกระตุ้นจะเข้าทำปฏิกิริยากับสารประกอบที่ติดอยู่ภายในรูพรุน ทำให้เกิดการแตกของรูพรุนที่ปิดสนิท ส่งผลให้เกิดการพัฒนาของโครงสร้างรูพรุนขนาดเล็ก เนื่องจากตัวออกซิไดซ์ (oxidising agents) จะกำจัดพื้นที่ที่เกิดปฏิกิริยาเพิ่มเติมของโครงสร้างคาร์บอน ซึ่งจะกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ภายใต้แก๊สที่ใช้ การกระตุ้นทางกายภาพมักจะดำเนินการในบรรยากาศที่เป็นแก๊ส ซึ่งรวมถึงคาร์บอนไดออกไซด์ ไอน้ำ หรืออากาศ การกระตุ้นโดยใช้อากาศจะดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำกว่า (ต่ำกว่า 500 °C) ลักษณะทางกายภาพและเคมีของถ่านกัมมันต์ขึ้นอยู่กับระดับของการกระตุ้น แหล่งชีวมวล อุณหภูมิของการกระตุ้น และตัวออกซิไดซ์ ตามแนวโน้มโดยทั่วไป เวลาในการกระตุ้นหรืออุณหภูมิที่สูงขึ้น จะทำให้มีการพัฒนารูพรุนอย่างมาก

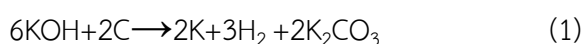
เมื่อใช้ออกซิเจนหรืออากาศเป็นตัวกระตุ้น จะเกิดภาวะแทรกซ้อนเนื่องจากปฏิกิริยาคายความร้อนของคาร์บอนกับออกซิเจนหรืออากาศ ความรวดเร็วของอัตราส่วนการเกิดปฏิกิริยาทำให้ยากต่อการควบคุม ส่งผลให้เกิดการเผาไหม้ที่ไม่เหมาะสม และทำให้ผลผลิตถ่านกัมมันต์ลดลง อย่างไรก็ตาม กระบวนการนี้มีประโยชน์ทางเศรษฐกิจเมื่อเทียบกับกระบวนการอื่น เนื่องจากใช้พลังงานในการกระตุ้นที่น้อยกว่า ไอน้ำเป็นตัวเลือกการกระตุ้นที่น่าสนใจและราคาถูกสำหรับวัสดุชีวมวล การกระตุ้นด้วยไอน้ำสามารถใช้ร่วมกับไพโรไลซิสได้ การกระตุ้นด้วยไอน้ำจะสร้างกลุ่มที่มีออกซิเจนซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าต่ำ กระบวนการไพโรไลซิสทำให้เกิดรูพรุนในถ่านชีวภาพ การกระตุ้นโดยใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ คือ การควบคุมการเกิดแก๊สของถ่านเมื่อเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง จากการศึกษาพบว่าถ่านกัมมันต์ที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนขนาดเล็กแสดงให้เห็นถึงความจุที่เหนือกว่า การกระตุ้นโดยใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ช่วยเพิ่มขนาดรูพรุนโดยเฉลี่ย และขนาดของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะป้องกันการเข้าถึงโมเลกุลเข้าไปในรูพรุนขนาดเล็ก [54] เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการกระตุ้นด้วย KOH คาร์บอนไดออกไซด์จะสังเกตเห็นกราฟิตีเซชันในระดับสูงสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดและตัวกักเก็บพลังงานอื่น ๆ อย่างไรก็ตาม การกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์จากคาร์บอนที่ได้จากมวลชีวภาพสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดยังขาดการวิเคราะห์ที่เพียงพอ การกระตุ้นโดยใช้อากาศนั้นดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำ การกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำจะส่งผลให้เกิดการกระจายตัวของรูพรุนที่กว้าง [57] การกระตุ้นด้วยไอน้ำทำให้เกิดโครงสร้างที่มีรูพรุนขนาดใหญ่และขนาดกลาง เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์

2.2.2.2 การกระตุ้นทางเคมี (Chemical activation)

กระบวนการกระตุ้นทางเคมีประกอบด้วยการบำบัดด้วยความร้อนของสารตั้งต้นของคาร์บอนชีวมวลและสารกระตุ้นในช่วงอุณหภูมิ 450 – 900 °C การกระตุ้นด้วยสารเคมีมีผลเหนือกว่าเมื่อเทียบกับการกระตุ้นทางกายภาพ (ก) ต้องการอุณหภูมิไพโรไลซิสที่ต่ำกว่า (ข) ผลผลิตคาร์บอนที่ดีกว่า (ค) คาร์บอนที่ให้พื้นที่ผิวสูง (ง) กระจายและสร้างโครงสร้างรูพรุนขนาดเล็กได้ดี คาร์บอนที่ให้พื้นที่ผิวสูงและโครงสร้างรูพรุนขนาดเล็กที่กระจายตัวได้ดีมีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งสำหรับการใช้งานกักเก็บพลังงานและด้านสิ่งแวดล้อม [58-60]

ก) การกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH activation)

KOH เป็นตัวกลางทางเคมีที่ใช้บ่อยที่สุดสำหรับการกระตุ้นถ่านชีวภาพ ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มพื้นที่ผิวเฉพาะและปรับปรุงโครงสร้างที่มีรูพรุน การเปลี่ยนแปลงเหล่านี้เป็นประโยชน์ต่อการใช้งานระบบกักเก็บพลังงาน [61] กลไกการกระตุ้น KOH เสนอโดย Otowa และคณะ [60] ดังที่แสดงด้านล่าง





โดยปกติการเปิดใช้งาน KOH จะดำเนินการที่อุณหภูมิ 700 °C [62] ระหว่างขั้นตอนการกระตุ้นเริ่มต้นตามที่ระบุไว้ใน (1 และ 2) ทั้ง K_2CO_3 และ K_2O เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาหลักสองปฏิกิริยาร่วมกัน ปฏิกิริยาการเปลี่ยนสถานะของไอน้ำ (water gas shift) ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) และปฏิกิริยาของไอน้ำ (water gas) ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$) หลังจากการใช้งาน KOH อย่างสมบูรณ์ K_2CO_3 และ K_2O ที่ผลิตขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 °C การสร้าง CO, K_2O และ K จะลดลง ตามที่ระบุไว้ในสมการ (3 และ 4) ถ่านกัมมันต์ที่อิงกับ KOH ส่งผลให้เกิดการพัฒนาพื้นที่ผิวเฉพาะและรูปร่างรูพรุน ขั้นตอนการกระตุ้น KOH แบบสองขั้นตอนถูกนำมาใช้เพื่อพัฒนาถ่านชีวภาพที่กระตุ้นเพื่อใช้งานด้านกักเก็บพลังงาน ชีวมวลจะได้รับการบำบัดเบื้องต้นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนในเซชันหรือไพโรไลซิสหรือพรีคาร์บอนเซชันก่อนที่จะกระตุ้นด้วย KOH มีการศึกษาเปรียบเทียบสำหรับการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์จาก KOH แบบเร่งปฏิกิริยาไพโรไลซิสแบบขั้นตอนเดียวและสองขั้นตอน ถ่านชีวภาพที่ได้หลังจากการกระตุ้น KOH สองขั้นตอนพบว่ามีโครงสร้างรูพรุนขนาดเล็กหรือขนาดกลางจำนวนมากอีกทั้งมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง การกระตุ้นด้วย KOH เป็นที่ต้องการสำหรับถ่านกัมมันต์ที่ได้จากชีวมวล เมื่อเทียบกับสารกระตุ้นอื่นๆ เนื่องจากสามารถพัฒนาคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้นโดยมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง นอกจากนี้ การกระจายขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ยังสามารถควบคุมเพิ่มเติมได้โดยการเลือกตัวแปรกระตุ้นต่างๆ เช่น วิธีการทำให้ชุ่ม (impregnation) การไหลของแก๊ส (gas flow) และ อัตราส่วน KOH ต่อสารตั้งต้น [63, 64]

ข) การกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2 activation)

ซิงค์คลอไรด์เป็นสารเคมีที่ใช้บ่อยที่สุดในการกระตุ้นสารชีวภาพให้เป็นถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุน [65] นอกจากนี้ ซิงค์คลอไรด์ยังทำหน้าที่เป็นสารขจัดน้ำในขั้นตอนการกระตุ้นซึ่งเกี่ยวข้องกับผลการกำจัดออกซิเจนโดยการกำจัดออกซิเจนที่อุณหภูมิสูง [66, 67] มีการกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์เพื่อให้ได้คาร์บอนที่มีรูพรุน และพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ผลลัพธ์ของการกระตุ้นนี้ชี้ให้เห็นถึงข้อดีของการมีโครงสร้างรูพรุนแบบขนาดกลาง สำหรับการใช้งานในด้านกักเก็บพลังงาน คาร์บอนที่ผลิตได้นำเสนอสัญญาณวิทยาแผ่นนาโน 2 มิติ ที่มีความพรุนตามลำดับชั้น และพบว่ามีข้อบกพร่องเล็กน้อย คุณลักษณะเหล่านี้นำไปสู่ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าขั้นสูง

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy: SEM) แสดงให้เห็นว่า ถ่านกัมมันต์ทางกายภาพแสดงสัญญาณวิทยาของพื้นผิวที่เป็นหลุมและเป็นก้อนกลม ในขณะที่ถ่านกัมมันต์ทางเคมีแสดงถึงลักษณะทางสัญญาณวิทยาของพื้นผิวที่เรียบ การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy: TEM) ชี้ให้เห็นถึงการมีอยู่ของโครงสร้างรูพรุนแบบขนาดเล็กสำหรับถ่านกัมมันต์ทางเคมีและโครงสร้างรูพรุนแบบขนาดกลางสำหรับถ่านกัมมันต์ทางกายภาพ

ค) การกระตุ้นสารเร่งปฏิกริยาอื่น ๆ

สารเร่งปฏิกริยาอื่น ๆ แตกต่างจากซิงก์คลอไรด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ สารเร่งปฏิกริยาหลายชนิด เช่น H_3PO_4 และ $KHCO_3$ ยังใช้เป็นสารกระตุ้นสำหรับคาร์บอนที่ได้จากชีวมวล [68] การกระตุ้นทางกายภาพ - เคมีและคลื่นขนาดเล็กเวฟได้ถูกนำมาใช้เพื่อปรับแต่งการกระจายขนาดรูพรุนและโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของถ่านกัมมันต์ [69] H_3PO_4 , KOH และ $ZnCl_2$ เป็นสารกระตุ้นหลัก อย่างไรก็ตาม การศึกษารายงานว่าข้อเสียเปรียบหลักของการกระตุ้นด้วย H_3PO_4 คือการผลิตพื้นที่ผิวจำเพาะที่ต่ำ ในทางตรงกันข้าม ซิงก์คลอไรด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะ H_3PO_4 ช่วยในการคายน้ำที่อุณหภูมิต่ำกว่า นอกจากนี้ยังส่งเสริมการเปลี่ยนแปลงเพิ่มเติมของคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ในระดับอุณหภูมิที่ต่ำกว่า พบว่าในระหว่างกระบวนการคายน้ำ ปฏิกริยาการเชื่อมโยงข้ามเป็นผลส่วนใหญ่ในการลดขนาดบางส่วนของอนุภาคคาร์บอน เนื่องจากการมีอยู่ของสารกระตุ้นในอนุภาคตลอดการบำบัดด้วยความร้อนทำหน้าที่เป็นแม่แบบสำหรับรากฐานของรูพรุนขนาดเล็กแบบขนาดเล็ก นอกจากนี้ H_3PO_4 ยังรวมตัวกับสปีชีส์อินทรีย์ที่พัฒนาของโพลีฟอสเฟต (polyphosphate) และฟอสเฟต (phosphate) ที่เชื่อมโยงขึ้นส่วนพอลิเมอร์ชีวภาพที่ขัดขวางการลดขนาดในวัสดุเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอีก

โดยทั่วไปเมื่อระดับปริมาณของสารกระตุ้นเพิ่มขึ้นการพัฒนาความพรุนจะดีขึ้น อย่างไรก็ตาม สิ่งนี้จะขึ้นอยู่กับการกระจายขนาดรูพรุนที่กว้างขึ้น [70, 71] ในขั้นตอนเบื้องต้น ความพรุนขึ้นอยู่กับความพรุนในระดับจุลภาคเนื่องจากระดับปริมาณการใช้ของสารกระตุ้นเพิ่มขึ้น ส่งผลให้มีการกระจายขนาดรูพรุนที่แตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะของสารกระตุ้นที่ใช้ สังเกตความแตกต่างในธรรมชาติต่างกันในกรกระจายขนาดรูพรุน ความแตกต่างเหล่านี้ถูกสังเกตได้จากการตรวจสอบเชิงทดลองที่สารกระตุ้นที่แตกต่างกัน H_3PO_4 ช่วยในการสร้าง รูพรุนขนาดใหญ่ (macropores) และขนาดกลาง ในขณะที่ KOH ขยายรูพรุนขนาดเล็ก และทำให้มีรูพรุนมีความแตกต่างมากขึ้น และ $ZnCl_2$ เพิ่มจำนวนรูพรุนขนาดกลางและขยายรูพรุนขนาดเล็ก [71] อิทธิพลของอุณหภูมิกระตุ้นมีบทบาทสำคัญในการสร้างรูพรุน ความพรุนจะดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึงระดับสูงสุด จากนั้นจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอีก และส่งผลทำให้โครงสร้างตีบ [72-77]

2.2.2.3 การรวมกันของการกระตุ้นทางเคมีและกายภาพ

กระบวนการกระตุ้นแบบสองขั้นตอน โดยเริ่มด้วยการการกระตุ้นทางเคมีก่อน จากนั้นตามต่อด้วยทางกายภาพ ซึ่งในที่สุดจะมีการการสร้างรูพรุนและควบคุมการกระจายขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ การใช้สารเร่งปฏิกริยาเคมีปริมาณเล็กน้อยทำให้เกิดรูพรุนขนาดเล็กที่แคบโดยไม่ทำให้ความหนาแน่นรวมลดลงอย่างมาก การกระตุ้นทางกายภาพอย่างต่อเนื่องช่วยในการพัฒนาโครงสร้างรูพรุนหลักที่เกิดจากการกระตุ้นทางเคมี ผู้เขียนหลายคนรายงานถ่านกัมมันต์ดัดแปลงโดยใช้วิธีการกระตุ้นทั้งทางเคมีและกายภาพเพื่อให้ได้ปริมาณรูพรุนแบบขนาดกลาง และพื้นที่ผิวสูง [78, 79]

2.3 การปรับเปลี่ยนและการควบคุมโครงสร้าง

ถ่านชีวภาพที่ได้รับการกระตุ้นจะแสดงให้เห็นว่ารูพรุนที่ได้มีขนาดเล็ก ซึ่งประกอบด้วย การคดเคี้ยว(tortuosity) ของรูพรุน ซึ่งทำให้เกิดความต้านทานต่อการไหลของไอออนและส่งผลให้ ความหนาแน่นของพลังงานต่ำสำหรับอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน [80] รูปทรงเรขาคณิตของรูพรุน (pore geometry) ขนาด (dimension) และค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) ของรูพรุนมี บทบาทสำคัญในประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า ดังนั้นระดับของกราฟิติเซชันและโครงสร้างรูพรุนของ คาร์บอนที่ได้จากมวลชีวภาพจึงแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของการเก็บประจุไฟฟ้าที่ดีขึ้น [81] โครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้นแบบ 3 มิติหรือ 2 มิติได้ถูกนำมาใช้เพื่อระดมการเคลื่อนตัวของไอออน เพื่อการกักเก็บพลังงาน การเคลื่อนที่ของไอออนในรูพรุนได้รับอิทธิพลมาจากความคดเคี้ยว ขนาดรูพรุน และความยาวของรูพรุน โครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้นแบบ 3 มิติหรือ 2 มิติของรูพรุน ขนาดเล็ก(micropore) ขนาดกลาง (mesopore) ขนาดใหญ่ (macropore) ช่วยให้มี ความต้านทานต่ำในเส้นทางการเคลื่อนที่ของไอออนซึ่งเหมาะกับตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบสองชั้น (EDLC) และการเก็บพลังงานอื่น ๆ คาร์บอนเซชันและการกระตุ้นคาร์บอนที่ได้จากชีวมวลจะแสดงโครงสร้าง รูพรุนแบบลำดับชั้นพร้อมพื้นที่ผิวจำเพาะสูงจะช่วยเพิ่มอัตราส่วนการอัด-คายประจุ (rate capability) และความจุจำเพาะ (specific capacitance) ให้ดีขึ้น โครงสร้างรูพรุนแบบ 2 มิติจะช่วย ปรับปรุงความสามารถอัตราส่วนพิเศษที่เพิ่มความคล่องตัวของไอออน การกระตุ้นทางเคมีตามด้วย การเร่งปฏิกิริยากราฟิติเซชันสามารถปรับปรุงการดัดแปลงของคาร์บอนที่มีรูพรุนด้วยประสิทธิภาพ ทางเคมีไฟฟ้าและพื้นที่ผิวจำเพาะสูง

2.3.1 การปรับเปลี่ยนตัวเก็บประจุไฟฟ้าสองชั้น (Electric double layer capacitor: EDLC)

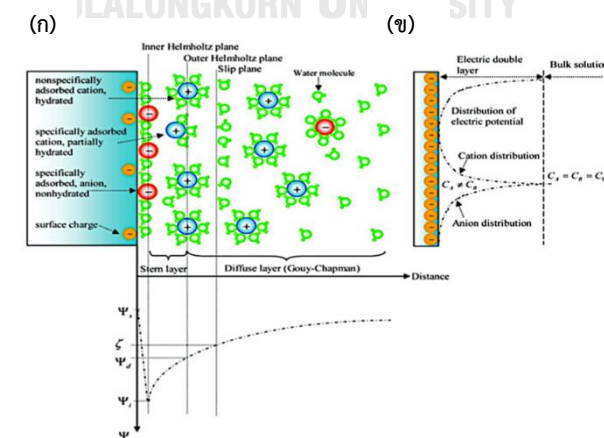
ตัวแปรหลักสองตัวที่ส่งผลต่อ EDLC ได้แก่ ระยะเวลาการแยกประจุและพื้นที่ผิวจำเพาะ ซึ่งการขยายพื้นที่ผิวจำเพาะประกอบขึ้นเป็นโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้นทำให้มีความสามารถในการเปียกน้ำ (wettability) และ การนำไฟฟ้า (electrical conductivity) เป็นวิธีการที่หลากหลาย ในการปรับปรุง EDLC [82] นอกเหนือจากขั้นตอนการกระตุ้นทางเคมีและกายภาพทั่วไปแล้ว นักวิจัยพยายามปรับเปลี่ยน EDLC โดยใช้ลิแกนด์หรือถ่านชีวภาพที่ได้มาจากเซลล์ลูโลส โดยรวมกับวัสดุ ที่ทำหน้าที่ทางเคมีไฟฟ้าอื่นๆ เช่น รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (reduced graphene oxide: rGO) และ ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotubes: CNT) วิจัยที่มุ่งเน้นไปที่การใช้ประโยชน์และการเพิ่ม ประสิทธิภาพของถ่านกัมมันต์ในการใช้งานตัวเก็บประจุไฟฟ้าสองชั้น

ฟิล์มเซลล์ลูโลสซึ่งทำหน้าที่เป็นทั้งตัวเก็บกระแสไฟฟ้า(current collector) และขั้ว (electrodes) แสดงความเป็นรูพรุน การนำไฟฟ้าสูง และความเสถียรเชิงกลและทางเคมีส่งผลไปยัง ตัวเก็บประจุประสิทธิภาพสูง ปัจจุบัน มีรายงานการศึกษาจำนวนมากเกี่ยวกับการใช้ถ่านกัมมันต์ใน

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ใช้ไอเล็กโทรไลต์ฐานสารอินทรีย์ (organic electrolytes) หรือฐานน้ำ (aqueous electrolytes) [83-87] ทุกวันนี้วัสดุที่หลากหลายจากแหล่งคาร์บอนจำนวนมากถูกนำมาใช้เพื่อประดิษฐ์ขึ้นสำหรับการใช้งานตัวเก็บประจุยิ่งยวด

มีหลายการทดลองกล่าวถึงโครงสร้างรูพรุนระดับนาโนของถ่านกัมมันต์กับประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของพวกมัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเกี่ยวกับความจุโดยไอเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน ก่อนหน้านี้ไม่พบคำอธิบายที่ชัดเจนเกี่ยวกับความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ผิวและความจุจำเพาะ อาจถูกอธิบายโดยไอออนที่ละลายไม่ได้กับรูพรุนขนาดเล็ก หรือเนื่องจากการเกิดขึ้นของความจุเทียม (pseudocapacitance) อันเป็นผลมาจากหมู่ฟังก์ชันออกซิเจน พิจารณาแล้วว่าไอออนซอลเวชันเชลล์ (ion solvation shell) เกิดการบิดเบี้ยวอย่างมากและถูกตัดออกบางส่วนในรูพรุนขนาดต่ำกว่านาโนเมตร ส่งผลให้มีการปรับปรุงความจุของวัสดุคาร์บอนอย่างผิดปกติโดยมีขนาดรูพรุนจำกัดที่ 1 นาโนเมตร [88] สิ่งนี้แสดงให้เห็นถึงความสำคัญในการจับคู่ขนาดรูพรุนของวัสดุกับไอเล็กโทรไลต์เฉพาะ นอกจากนี้ยังระบุถึงความสำคัญของการควบคุมและการกระจายตัวของรูพรุนแบบแคบ

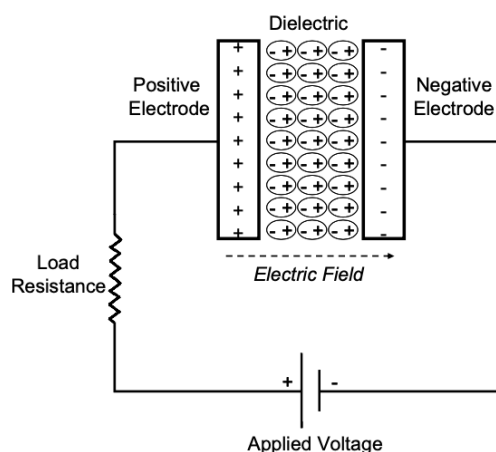
การรวมตัวเก็บประจุไฟฟ้าสองชั้นกับความจุเทียมไว้ในขั้วเดียว จะปรับเปลี่ยนความจุและเพิ่มความหนาแน่นของพลังงานอย่างมาก ความจุเทียมเกี่ยวข้องกับการนำคาร์บอนมาผ่านการดัดแปลงโดยรวมกับออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน พอลิเมอร์ หรือเจือเฮเทอโรอะตอม ทั้งออกไซด์ของโลหะและพอลิเมอร์ตัวนำช่วยให้มีความจุที่ดีขึ้นเมื่อเทียบกับวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบหลัก การเจือเฮเทอโรอะตอมสามารถเพิ่มความจุของวัสดุคาร์บอนที่ได้จากธรรมชาติ งานวิจัยจึงมุ่งเน้นไปที่การเจือด้วยเฮเทอโรอะตอม ซึ่งประกอบด้วย S O P และ N บนคาร์บอนที่ได้จากชีวมวลหรือด้วยพอลิเมอร์ (รูปที่ 2.5)



รูปที่ 2.5 (ก) โครงสร้างแผนผัง และ(ข) ลักษณะการทำงานของของตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบสองชั้น

2.4 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด(Supercapacitors)

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดหรือตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมี ใช้วัสดุขั้วที่มีพื้นที่ผิวสูงและไดอิเล็กทริกอีเล็กโทรไลติก แบบบาง (thin electrolytic dielectrics) เพื่อให้ได้ความจุหลายลำดับของขนาดที่ใหญ่กว่าตัวเก็บประจุทั่วไป ในการทำเช่นนั้นทำให้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีความหนาแน่นของพลังงาน (energy density) ที่มากขึ้นในขณะที่ยังคงรักษาความหนาแน่นของกำลังสูง (power density) ของตัวเก็บประจุไว้



รูปที่ 2.6 แผนผังของตัวเก็บประจุธรรมดา [90]

ตัวเก็บประจุมักถูกอธิบายว่าเป็นองค์ประกอบวงจรพาสซีฟ (passive circuit element) ในวงจรอิเล็กทรอนิกส์ ประกอบด้วยตัวนำโลหะสองตัวที่คั่นด้วยวัสดุไดอิเล็กทริกในการให้ความต่างศักย์ทั่วแผ่นตัวนำ สนามไฟฟ้าจะขับเคลื่อนการสะสมของประจุบวก Q^+ และประจุลบ Q^- บนแผ่น ซึ่งถูกแยกออกจากกันโดยชั้นไดอิเล็กทริก ดังนั้นการจัดเก็บประจุชั่วคราวจึงเป็นไปได้ ในรูปของสนามไฟฟ้าสถิตระหว่างแผ่นตัวนำ ตามหลักการแล้ว จะไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านตัวเก็บประจุในระหว่างกระบวนการอัดประจุ (charging process)

ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างจำนวนประจุที่เก็บไว้ในตัวเก็บประจุและความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างแผ่น (V) ถูกกำหนดโดย

$$Q = CV \quad (1)$$

โดยที่ C คือ ค่าคงที่สัดส่วนบวกที่เรียกว่าความจุ (capacitance) ซึ่งหมายถึงปริมาณของประจุที่จำเป็นเพื่อกระตุ้นความต่างศักย์ที่ระบุระหว่างแผ่นตัวนำ ความหมายทางกายภาพของความจุจะแสดงในแง่ของความจุของประจุที่เกี่ยวข้องกับความต่างศักย์ (V) ระหว่างแผ่น ตัวเก็บประจุไดอิเล็กทริกสามารถแสดงความจุในช่วงกว้างตั้งแต่ พิโคฟารัด (10^{-12} ฟารัด) ถึงมิลลิฟารัด

(10^{-3} ฟารัด) ซึ่งส่วนใหญ่ควบคุมโดยธรรมชาติของตัวกลางไดอิเล็กตริก พิจารณาตัวเก็บประจุแบบแผ่นขนานในสุญญากาศ สนามไฟฟ้าภายนอกพื้นผิวนำไฟฟ้าระนาบเป็นไปตามกฎของเกาส์ (Gauss' law)

$$E = \frac{Q}{\epsilon_0 A} \quad (2)$$

ความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างแผ่นถูกกำหนดโดย

$$V = Ed \quad (3)$$

$$V = \frac{Qd}{\epsilon_0 A} \quad (4)$$

เนื่องจาก

$$Q = CV \quad (5)$$

$$\frac{Q}{C} = \frac{Qd}{\epsilon_0 A} \quad (6)$$

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (7)$$

ดังนั้นในตัวกลาง ความจุของตัวเก็บประจุขึ้นอยู่กับพื้นที่ทางเรขาคณิต (A) ของแผ่น ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ) ของตัวกลาง และระยะห่างระหว่างแผ่น (d) ที่กำหนดโดยสมการต่อไปนี้

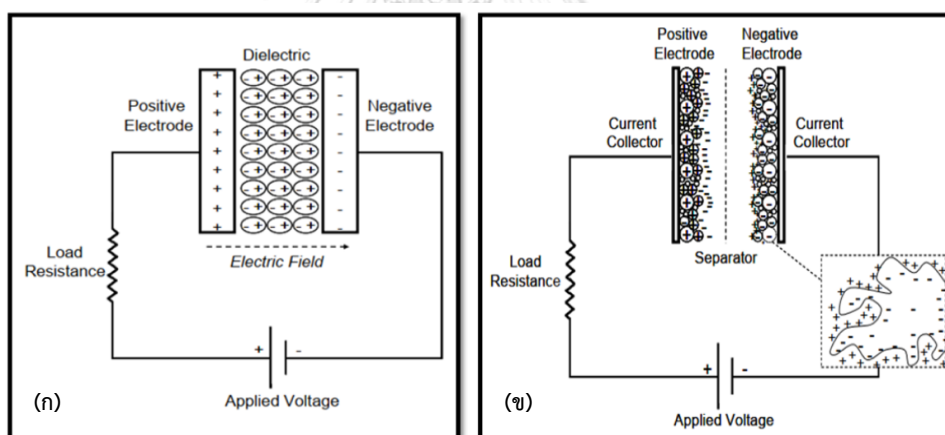
$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad (8)$$

โดยที่ ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอม (permittivity) ของสุญญากาศ = 8.8×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร และ ϵ คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของตัวกลาง ดังนั้น ความจุของการเก็บประจุจึงถูกจำกัดโดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริก พื้นที่ขั้ว และระยะห่างระหว่างขั้ว

2.4.1 ประเภทตัวเก็บประจุ (Capacitors types)

ตัวเก็บประจุมี 2 ประเภท ประเภทแรกคือตัวเก็บประจุแบบธรรมดา ตัวเก็บประจุประเภทนี้ประกอบด้วยอิเล็กโทรดนำไฟฟ้า 2 ตัวซึ่งแยกออกจากกันด้วยวัสดุฉนวนไฟฟ้า ในกรณีที่มีความต่างศักย์ไฟฟ้าป้อนเข้าตัวเก็บประจุ แล้วประจุตรงข้ามจะสะสมบนพื้นผิวของขั้วแต่ละอัน นอกจากนี้การแยกประจื่อยังถูกเก็บไว้ผ่านทางไดอิเล็กตริก ดังนั้นการสร้างสนามไฟฟ้าซึ่งช่วยให้เก็บพลังงานผ่านตัวเก็บประจุได้ ดังแสดงใน (รูปที่ 2.7 ก) มีความหนาแน่นกำลังค่อนข้างสูงในตัวเก็บประจุ

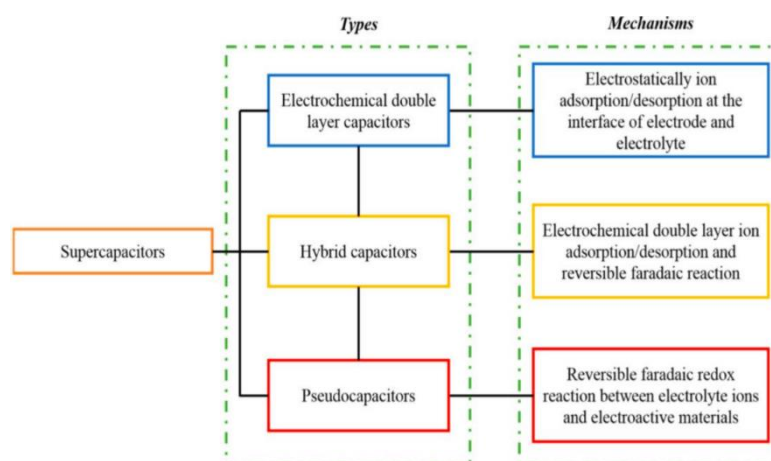
แบบธรรมดา แต่ความหนาแน่นของพลังงานค่อนข้างต่ำในกรณีที่เปรียบเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงและแบตเตอรี่ไฟฟ้าเคมี แบตเตอรี่มีความสามารถในการจัดเก็บพลังงานทั้งหมดได้มากกว่าเมื่อเทียบกับตัวเก็บประจุ แต่ก็ไม่มีความสามารถที่จะส่งมอบได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งบ่งชี้ว่ามีความหนาแน่นของกำลังต่ำ ในขณะที่ตัวเก็บประจุค่อนข้างเก็บพลังงานได้น้อยสำหรับแต่ละปริมาณหรือหน่วยมวล แต่พลังงานไฟฟ้าที่พวกเขาเก็บไว้จริงๆ อาจถูกคายประจุอย่างรวดเร็วเพื่อผลิตกำลังจำนวนมาก ดังนั้นจึงมีความหนาแน่นของกำลังสูง [90, 91] ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitor: SCs) ประกอบด้วยอิเล็กโทรไลต์ ขั้ว 2 ขั้ว และตัวคั่นซึ่งแยกระหว่างขั้ว (ทางไฟฟ้า) หลักการพื้นฐานมีความคล้ายกันของเก็บประจุธรรมดาและตัวเก็บประจุยิ่งยวด กระนั้นพวกเขากำลังรวมขั้วที่มีพื้นที่ผิวสูงเช่นเดียวกับไดอิเล็กทริกแบบบางซึ่งช่วยลดระยะห่างระหว่างขั้ว ทำให้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีความสามารถในการบรรจุความหนาแน่นของกำลังที่เทียบเคียงได้ นอกจากนี้ ยังมีประโยชน์มากมายเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงและแบตเตอรี่ไฟฟ้าเคมี เช่น เวลาในการอัดประจุสั้น อายุวงจรชีวิตยาว อายุการเก็บที่นาน และความหนาแน่นของกำลังสูง แผนผังของตัวเก็บประจุยิ่งยวด แสดงใน (รูปที่ 2 ข)



รูปที่ 2.7 แผนผังของประเภทตัวเก็บประจุ: (ก) ตัวเก็บประจุธรรมดา (ข) ตัวเก็บประจุยิ่งยวด [90]

2.4.1.1 ประเภทตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitor types)

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มตามกลไกการเก็บพลังงานดังแสดงตามดังแสดงใน (รูปที่ 2.8)



รูปที่ 2.8 ประเภทตัวเก็บประจุยิ่งยวด ตามกลไกการเก็บพลังงาน [92]

ก) ตัวเก็บประจุแบบสองชั้นเคมีไฟฟ้า (Electrochemical double-layer capacitors: EDLCs)

EDLCs ประกอบด้วยอิเล็กโทรไลต์ ขั้ววัสดุคาร์บอน 2 ขั้ว และตัวคั่น EDLCs สามารถเก็บประจุไฟฟ้าสถิตหรือผ่านกระบวนการที่ไม่ใช่ฟาราดีกซึ่งไม่ต้องการการถ่ายโอนประจุระหว่างอิเล็กโทรไลต์และขั้ว [93] ตัวเก็บประจุแบบสองชั้นเคมีไฟฟ้าไม่มีการสะสมของประจุบนพื้นผิวของขั้วเมื่อให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า เนื่องจากความต่างศักย์มีแรงดึงดูดของประจุตรงข้าม ส่งผลให้อิออนของอิเล็กโทรไลต์แพร่กระจายไปทั่วตัวคั่นและบนรูพรุนของขั้วที่มีประจุตรงข้าม ดังแสดงใน รูปที่ 2.8 (ก) ประจุไฟฟ้าสองชั้นถูกสร้างขึ้นเพื่อป้องกันการรวมตัวของไอออนบนขั้ว พร้อมทั้งเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวจำเพาะ จะให้ได้ผลลักษณะเช่นเดียวกับการลดระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรด เพื่อให้ได้ความหนาแน่นของพลังงานสูง [90, 94] นอกจากนี้ เนื่องจากกลไกการเก็บประจุของ EDLCs ทำให้สามารถรับพลังงานได้อย่างรวดเร็ว กระจายและส่งออกพลังงานได้อย่างดีเยี่ยม เนื่องจากไม่ใช่กลไกฟาราดีก (Faradic) หรือไม่เกิดปฏิกิริยาเคมี จึงอาจจะมีความแตกต่างบางอย่างระหว่างแบตเตอรี่และ EDLCs ได้ เนื่องจาก EDLCs มีความสามารถในการทนต่อรอบนับล้านรอบเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ที่มีความสามารถในการทนทานได้สูงสุดไม่กี่พันรอบ นอกจากนี้ กระบวนการอัดประจุไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายอิเล็กโทรไลต์ ในแบตเตอรี่ Li-ion เมื่อใช้แคโทดที่มีศักยภาพสูงหรือกราไฟต์แอโนด ทำให้สามารถใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็งระหว่างด้านได้ [91, 95]

ข) ตัวเก็บประจุแบบเทียม (Pseudocapacitors)

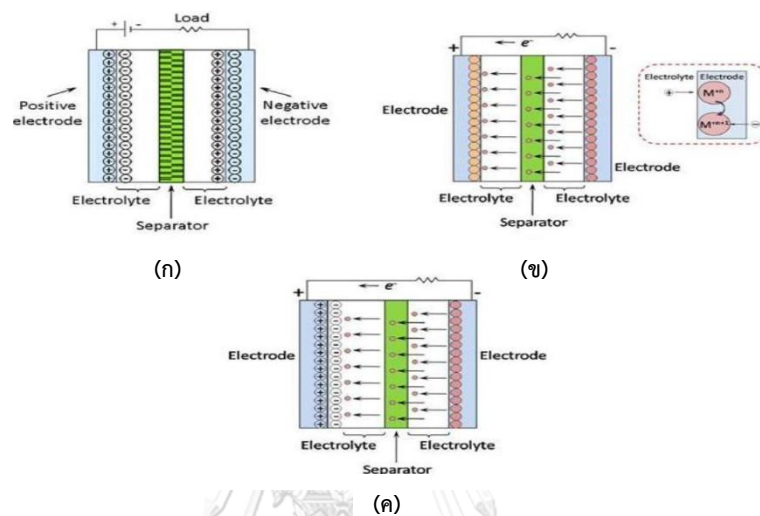
ประเภทตัวเก็บประจุที่มีออกไซด์ของโลหะหรือพอลิเมอร์ตัวนำที่มีวัสดุเหมาะสำหรับเก็บประจุไฟฟ้าแบบเทียมสูง กลไกการเก็บประจุ คือ กลไกฟาราดีก (Faradaic) หรือมีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation)-รีดักชัน (reduction) ซึ่งเกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนประจุระหว่างอิเล็กโทรไลต์และขั้ว ดังแสดงในรูปที่ 2.8 (ข) ในกรณีนี้มีการให้ความต่างศักย์กับตัวเก็บประจุแบบเทียม (เกิดรีดักชัน) และบนวัสดุขั้ว (เกิดออกซิเดชัน) ซึ่งรวมถึงการผ่านของประจุข้ามชั้นสองชั้นซึ่งนำไปสู่ข้อเท็จจริงที่ว่ากระแสฟาราดีกผ่านเซลล์ตัวเก็บประจุ นอกจากนี้ กลไกฟาราดีก ที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนประจุแบบเทียม ช่วยให้ได้ความจุจำเพาะและความหนาแน่นของพลังงานที่ดี เมื่อเปรียบเทียบกับ EDLCs [90, 96]

ค) ตัวเก็บประจุแบบไฮบริด (Hybrid Capacitors)

ประเภทของตัวเก็บประจุมีขั้วแบบอสมมาตร (asymmetric) โดยมีขั้วอิเล็กโทรสถาดิก (electro-static) เป็นหลัก ในขณะที่อีกอันคือตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมี ตัวเก็บประจุแบบไฮบริดยังเป็นส่วนผสมของคุณสมบัติด้านประสิทธิภาพซึ่งก่อนหน้านี้ไม่สามารถทำได้ นอกจากนี้ เป็นการรวมคุณสมบัติที่ดีที่สุดที่เกี่ยวข้องกับตัวเก็บประจุแบบเทียมและ EDLCs เข้าไว้ในตัวเก็บประจุเดียวกัน แม้ว่าตัวเก็บประจุแบบไฮบริดจะถูกสำรวจน้อยกว่าเมื่อเทียบกับตัวเก็บประจุแบบเทียม หรือ EDLCs แต่ก็มีหลายงานวิจัยพยายามปรับปรุงการสร้างตัวเก็บประจุแบบไฮบริด และพัฒนาแบบจำลองเชิงปริมาณที่แม่นยำยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังมุ่งเน้นไปที่การสร้างเพื่อให้ได้พลังงานสูงและวงจรชีวิตยาวขึ้น ความเรียบง่ายอย่างมากในการปรับแต่งประสิทธิภาพ และการออกแบบของตัวเก็บประจุแบบไฮบริดนี้เอง ทำให้แข่งขัน EDLCs ในฐานะเป็นตัวเก็บประจุเหมือนกัน [97] กลไกการเก็บประจุจะเป็นการรวมของทั้งสองแบบ ในก่อนหน้านี้ ดังรูปที่ 2.8 (ค) ตัวเก็บประจุแบบไฮบริดถูกแบ่งออกเป็น 3 ประเภทที่แตกต่างกันผ่านการกำหนดค่าขั้ว: แบบอสมมาตร แบบผสม และแบบแบตเตอรี่

- แบบอสมมาตร (Asymmetric) : ตัวเก็บประจุแบบไฮบริดแบบอสมมาตรมีรวมกระบวนการฟาราดีกและไม่ใช่ฟาราดีกเข้าด้วยกัน ผ่านการเข้าคู่ระหว่างขั้วของตัวเก็บประจุแบบเทียมกับ EDLCs ด้วยวิธีนี้ วัสดุคาร์บอนจึงถูกใช้เป็นขั้วลบ ในขณะที่พอลิเมอร์นำไฟฟ้าหรือออกไซด์ของโลหะเป็นขั้วบวก [90]
- แบบผสม (Composite) : ขั้วแบบผสม เป็นการรวมระหว่างวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นฐานกับการนำพอลิเมอร์หรือออกไซด์ของโลหะไว้ในขั้วเดียวกัน ซึ่งบ่งชี้ว่าขั้วเดียวจะมี 2 กลไกในการจัดเก็บ คือ ทางเคมีและทางกายภาพ คอมโพสิตมี 2 ประเภท: ในกรณีนี้ที่ขั้วทำจากวัสดุเพียง 2 ชนิด จะเรียกว่า ผสมแบบไบนารี (binary composites) แต่ถ้าประกอบด้วยวัสดุที่แตกต่างกัน 3 ชนิด จะเรียกว่า ผสมแบบไตรภาค (ternary composites)

- แบบแบตเตอรี่ (Battery) : การรวมกันของขั้วแบตเตอรี่และขั้วตัวเก็บประจุไว้ด้วยกัน การออกแบบนี้แสดงให้เห็นถึงความต้องการสำหรับแบตเตอรี่มีกำลังสูงและตัวเก็บประจุมีพลังงานสูงขึ้น โดยรวมข้อดีทั้งสองเข้าด้วยกัน และทำให้ได้คุณลักษณะทั้งของแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุไว้ในเซลล์เดียว มีการศึกษาเกี่ยวกับแบตเตอรี่ลูกผสมเพียงเล็กน้อยเท่านั้น [90, 97]



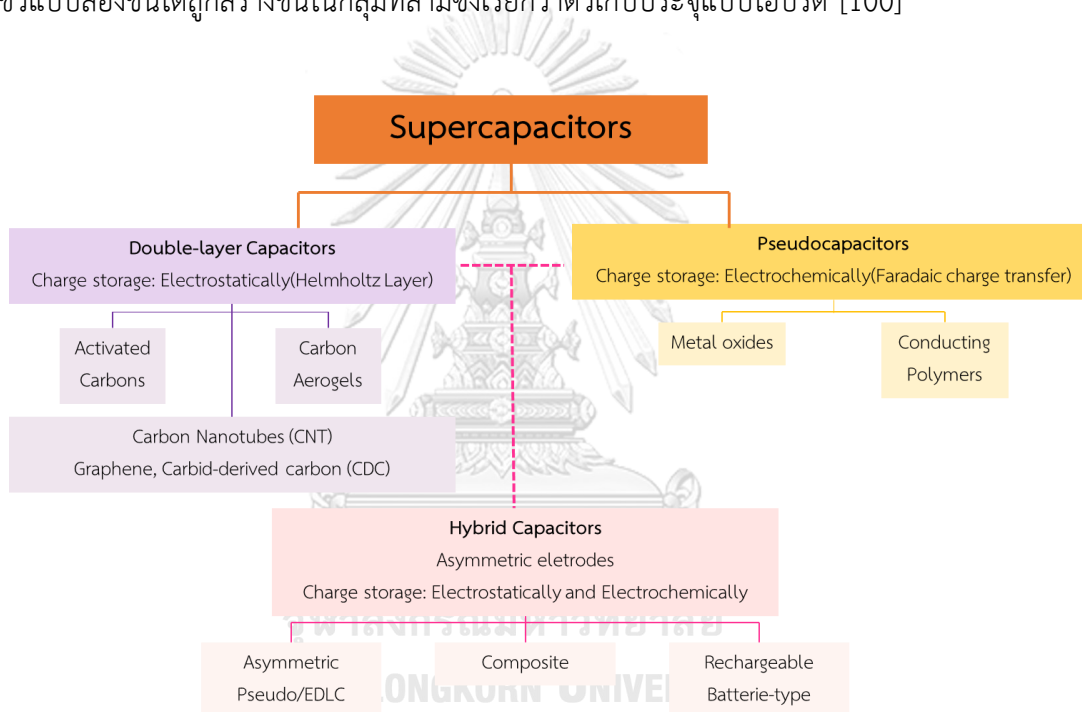
รูปที่ 2.9 แผนผังของการจัดเก็บพลังงานประเภท (ก) ตัวเก็บประจุแบบสองชั้นเคมีไฟฟ้า

(ข) ตัวเก็บประจุแบบเทียม และ (ค) ตัวเก็บประจุแบบไฮบริด [98]

2.4.1.2 วัสดุขั้วตัวเก็บประจุ (Supercapacitor electrode materials)

วัสดุขั้วมีความสำคัญสูงในการทำงานของตัวเก็บประจุ เพื่อให้ได้ผลลัพธ์ประสิทธิภาพที่ยอดเยี่ยม วัสดุจะต้องมีค่าความจุสูง ค่าความจุของตัวเก็บประจุขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิววัสดุขั้ว แต่ที่ใช้ว่าบริเวณพื้นผิวจะเกิดปฏิกิริยาไปทั้งหมด จะต้องมีส่วนเกี่ยวข้องกับขั้วและอิเล็กโทรไลต์อีกด้วย ดังนั้นพื้นที่ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าได้อาจต้องมีความเฉพาะ นอกจากนี้ขนาดรูพรุนที่เกี่ยวข้องกับวัสดุตัวนำยังเป็นตัวกำหนดพื้นที่ผิวที่จะเกิดเคมีไฟฟ้าอาจปรับได้โดยผ่านการใช้โครงสร้างขนาดเล็ก งานวิจัยระบุว่าระยะห่างระหว่างรูพรุนจะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดรูพรุนเพิ่มขึ้น ในขณะที่ความจุจะลดลง [97] แสดงให้เห็นว่า ค่าความจุกับพื้นที่ของส่วนตัดขวางและขนาดของรูพรุนจะขึ้นอยู่กับซึ่งกันและกัน สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด ความสะอาดหรือบริสุทธิ์ของวัสดุมีความสำคัญ เนื่องจากจะส่งผลต่ออายุวงจรและอาจจะทำให้กระแสไฟรั่วอย่างมาก นอกจากนี้สิ่งเจือปนในอิเล็กโทรไลต์หรือวัสดุขั้วมีส่วนทำให้กระแสไฟรั่วที่ไม่ต้องการ รวมถึงเกิดการคายประจุเองตามออกมา แม้ว่าจะเป็นเรื่องง่ายที่จะสร้างอุปกรณ์ที่ไม่ได้รับผลกระทบอย่างมากจากการคายประจุออกมาเอง [99] บนพื้นฐานของประเภทของการกักเก็บพลังงานและช่วงความจุที่จำเป็นสำหรับ

การใช้งานเฉพาะตัวเก็บประจุ อาจผลิตจากวัสดุหลายชนิด วัสดุขี้วอาจแบ่งออกเป็น 3 ประเภทตามการใช้งานในตัวเก็บประจุแบบไฮบริด ตัวเก็บประจุเทียม และ EDLCs ดังแสดงตามแผนผังด้านล่าง ประการแรกมุ่งเน้นไปที่คาร์บอนซึ่งให้พื้นที่ผิว 3,000 ตารางเมตรต่อกรัม พร้อมความสามารถในสะสมความจุ 145 ฟารัดต่อกรัม คาร์บอนที่รวมกันเป็นตัวเก็บประจุจะถูกเรียกว่า EDLCs นอกจากนี้ อันที่สองใช้สำหรับตัวเก็บประจุบนพื้นฐานของปฏิกิริยารีดอกซ์ (ตัวเก็บประจุแบบเทียม) ซึ่งขี้วทำจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้าหรือออกไซด์ของโลหะ โดยปกติแล้วค่าความจุของพวกมันจะอยู่ระหว่าง 300 ถึง 400 ฟารัดต่อกรัม แต่พวกมันยังมีปัญหาเรื่องความเสถียรในระยะยาวที่ให้อบหลายพันรอบในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าที่หลากหลาย นอกจากนี้ การรวมกันของขี้วเก็บประจุแบบเทียมและขี้วแบบสองชั้นได้ถูกสร้างขึ้นในกลุ่มที่สามซึ่งเรียกว่าตัวเก็บประจุแบบไฮบริด [100]



รูปที่ 2.10 การจำแนกประเภทของตัวเก็บประจุพร้อมกับวัสดุขี้ว

2.4.1.2.1 วัสดุขี้วตัวเก็บประจุแบบสองชั้น (EDLCs electrode materials)

ก) ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)

สิ่งนี้ถือเป็นหนึ่งในรูปแบบคาร์บอนที่ผ่านการบำบัดซึ่งผลิตผ่านกระบวนการกระตุ้นที่ค่อนข้างง่ายและราคาไม่แพง ได้มาจากการเผาวัสดุคาร์บอนโดยไม่ใช้ออกซิเจน จากนั้นวัสดุที่ถูกเผา จะได้รับการบำบัดทางเคมีและทางกายภาพ ได้รับการบำบัดเพื่อให้ได้รูพรุนขนาดเล็กที่เพิ่มพื้นที่ผิวสำหรับปฏิกิริยาเคมีหรือการดูดซึม (absorption) เนื่องจากมีต้นทุนน้อยกว่าและมีพื้นที่ผิวสูงเมื่อเทียบกับวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบอื่นๆ ถ่านกัมมันต์จึงเป็นวัสดุขี้วที่ใช้เป็นหลัก

ในตัวเก็บประจุยิ่งยวด [90, 91] ถ่านกัมมันต์มีความสามารถในการเก็บความจุจำเพาะในช่วง 50 – 150 ฟารัดต่อกรัม สำหรับอิเล็กโทรไลต์ฐานสารละลายอินทรีย์ และ 100 – 200 ฟารัดต่อกรัม สำหรับอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ

ข) คาร์บอนแอโรเจล (Carbon aerogels)

คาร์บอนแอโรเจลมีการกระจายตัวรูพรุนขนาดกลางพอรับสบนโครงสร้างตาข่ายของคาร์บอนนำไฟฟ้าขนาดอนุภาคนาโน ไม่จำเป็นที่จะต้องใช้สารยึดเกาะภายนอก เนื่องจากมีโครงสร้างตาข่ายแบบต่อเนื่อง รวมถึงมีความสามารถในการยึดเกาะทางเคมีที่จะเป็นตัวรับกระแสไฟ นอกจากนี้ คาร์บอนแอโรเจลยังมี ESR ต่ำเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์ เนื่องจากเป็นขั้วที่ยึดเกาะน้อยกว่า ประเด็นหลักที่น่าสนใจในการศึกษาของตัวเก็บประจุยิ่งยวด ซึ่งรวมถึงคาร์บอนแอโรเจล คือ ESR ที่ลดลง ซึ่งทำให้มีความแข็งแรงมากขึ้น [101]

ค) กราฟีน (Graphene)

เมื่อเร็ว ๆ นี้ มีการให้ความสำคัญกับกราฟีนอย่างมาก นอกจากนี้ยังระบุว่าเป็นโครงสร้าง 2 มิติที่มีชั้นหนาเพียงอะตอมเดียว เกิดเป็นวัสดุคาร์บอนที่มีลักษณะเฉพาะซึ่งใช้สำหรับอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน เนื่องจากมีคุณสมบัติในการดูดซับพื้นที่ผิวกว้าง การนำไฟฟ้าสูง และความเสถียรทางเคมี [102] มีข้อเสนอแนะว่าอาจใช้กราฟีนเป็นหนึ่งในพื้นผิวสำหรับการใช้งานของตัวเก็บประจุยิ่งยวด เนื่องจากข้อเท็จจริงที่ว่าเมื่อใช้กราฟีนเป็นวัสดุขั้วตัวเก็บประจุ ตรงกันข้ามกับวัสดุคาร์บอนอื่น ๆ รวมถึงท่อนาโนคาร์บอน ถ่านกัมมันต์ เนื่องจากมันไม่ได้ขึ้นอยู่กับกระจายของรูพรุนในสถานะของแข็ง [103] กราฟีนที่ขึ้นรูปใหม่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงประมาณ 2630 ตารางเมตรต่อกรัม จากวัสดุคาร์บอนทั้งหมดที่ใช้เป็น EDLCs สำหรับวัสดุขั้ว [104] กราฟีนมีความสามารถในการสะสมความจุ 550 ฟารัดต่อกรัม ในกรณีเมื่อใช้ประโยชน์จากพื้นที่ผิวทั้งหมด [102] ข้อดีอีกประการของการใช้กราฟีนเป็นวัสดุอิเล็กโทรดอย่างหนึ่งก็คือ พื้นผิวหลักของกราฟีนเป็นแบบภายนอก และเป็นมิตรกับอิเล็กโทรไลต์ มีงานวิจัยพัฒนากราฟีนหลายรูปแบบ โดยการนำกราฟีนมาผ่านกระบวนการขัดผิวด้วยกลไกระดับจุลภาค การคายอาร์ค (arc discharge) การสะสมไอเคมี วิธีไฟฟ้าเคมีและเคมี และวิธีการอินเทอร์คัลเลชันของกราฟไฟต์ (intercalation methods)

ง) ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes: CNT)

การพัฒนาที่สำคัญในด้านวิศวกรรมและวิทยาศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับวัสดุคาร์บอน ด้วยการค้นพบท่อนาโนคาร์บอน ความต้านทานรวมของส่วนประกอบเป็นองค์ประกอบที่กำหนดความหนาแน่นของกำลังในตัวเก็บประจุยิ่งยวด เนื่องจากโครงสร้างรูพรุนที่โดดเด่น ความเสถียรทางความร้อนและเชิงกลที่แข็งแกร่ง รวมถึงคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ยอดเยี่ยม จึงมุ่งเน้นไปที่ท่อนาโนคาร์บอนเป็นวัสดุขั้ว แตกต่างจากขั้วที่ใช้คาร์บอนอื่นๆ ท่อนาโนคาร์บอน มีรูพรุนขนาดกลางที่เชื่อมต่อถึงกัน ซึ่งช่วยให้มีการกระจายอย่างต่อเนื่องเกี่ยวกับประจุซึ่งนำไปใช้กับพื้นที่พื้นผิวส่วนใหญ่

ที่เข้าถึงได้ ท่อนานาโนคาร์บอนถูกจัดเป็นผนังชั้นเดียวหรือที่มีผนังหลายชั้น โดยทั้งหมดได้รับการตรวจสอบว่าเป็นวัสดุสำหรับขั้วไฟฟ้า [105, 106] วัสดุท่อนานาโนคาร์บอนถูกระบุว่าเป็นวัสดุขั้วกำลังสูงอันเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวที่เข้าถึงได้ง่ายรวมถึงค่าการนำไฟฟ้าที่สูง โดยทั่วไป พื้นที่ผิวของท่อนานาโนคาร์บอนมีขนาดเล็ก (< 500 ตารางเมตรต่อกรัม) ซึ่งมีส่วนทำให้ความหนาแน่นของพลังงานต่ำเมื่อเทียบกับถ่านกัมมันต์ เพื่อเพิ่มความจุพื้นฐาน ท่อนานาโนคาร์บอนอาจถูกกระตุ้น (ทางเคมี) โดยใช้ KOH วิธีการข้างต้นจะส่งผลให้พื้นที่ผิวของท่อนานาโนคาร์บอนเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ (โดยปัจจัย 2-3 เท่า) และยังคงรักษาสัญญาณวิทยาของท่อนานาโนไว้ได้ [107]

2.4.1.2.2 วัสดุขั้วตัวเก็บประจุแบบเทียม (Pseudo-capacitor electrode materials)

โดยทั่วไปแล้ว พอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าและออกไซด์ของโลหะทรานซิชันจะถูกเลือกเป็นวัสดุขั้วตัวเก็บประจุแบบเทียม นอกจากนี้ ขั้วตัวเก็บประจุแบบเทียมจะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox) บนพื้นผิวของวัสดุที่มีประจุไฟฟ้าในขณะที่ปฏิกิริยารีดอกซ์ขึ้นอยู่กับความต่างศักย์ของขั้วและเปลี่ยนแปลงตามการคายและการอัดประจุ กระบวนการนี้ให้ความหนาแน่นของพลังงานและความจุที่ยอดเยียมเมื่อเปรียบเทียบกับ EDLCs ที่มีคาร์บอนล้วน ถึงกระนั้น ลักษณะสำคัญดังกล่าวมักจะสวนทางกับวัฏจักรชีวิตที่ไม่ดี ตัวอย่างเช่น EDLCs อาจมีรอบถึง 500,000 รอบ ในขณะที่ตัวเก็บประจุเทียมมีปัญหาในการวนรอบ นี่เป็นเพราะความจริงที่ว่าวัฏจักรหลายรอบที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีอาจสร้างความเสียหายให้กับวัสดุขั้วเก็บประจุแบบเทียม พร้อมกับกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางสัญญาณวิทยาที่ไม่ต้องการ ส่งผลให้ประสิทธิภาพลดลงตามความคืบหน้าของการวนรอบ จึงมีการแก้ไขในการตอบสนอง โดยการสนับสนุนจากคาร์บอน จะถูกเพิ่มเข้าไปเพื่อแก้ไขความเสียหายที่เกิดขึ้น [108]

ก) ออกไซด์ของโลหะ (Metal oxides)

Co_3O_4 NiO RuO_2 MnO_2 และ V_2O_5 เป็นออกไซด์ของโลหะทรานซิชันที่สำคัญในปัจจุบันที่มีการศึกษาสำหรับขั้วตัวเก็บประจุแบบเทียม ความจุที่เพิ่มขึ้นเกิดขึ้นเมื่อออกไซด์ของโลหะดังกล่าวอยู่ในสถานะออกซิเดชันหลายสถานะที่ความต่างศักย์เฉพาะ รูทีเนียมออกไซด์ (RuO_2) ในรูปแบบผลึกและอสัณฐาน RuO_2 มีความสำคัญสูงสำหรับวัตถุประสงค์เชิงปฏิบัติและเชิงทฤษฎีอันเป็นผลมาจากคุณสมบัติที่หลากหลาย เช่น การนำไฟฟ้าของโลหะ ความสามารถเร่งปฏิกิริยาเคมี ความเสถียรทางความร้อนและทางเคมีสูง ลักษณะการเกิดออกซิเดชัน-รีดักชันเคมีไฟฟ้า และพฤติกรรมการปลดปล่อยอิเล็กตรอนโดยสนามไฟฟ้า เนื่องจากลักษณะดังกล่าว RuO_2 จึงถูกนำไปใช้งานหลายประเภท รวมถึงตัวต้านทานแบบบางหรือแบบหนา การใช้งานทางอิเล็กทรอนิกส์ การพัฒนาวงจรรวม และฟิล์มเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric films) จากออกไซด์ของโลหะหลายชนิดที่ใช้เป็นวัสดุขั้ว RuO_2 มีประสิทธิภาพอย่างกว้างขวางเนื่องจากประโยชน์ของวงจรรวมชีวิตที่

ยาวนาน ปฏิกริยาออกซิเดชัน-รีดักชันที่ย้อนกลับได้อย่างมาก ช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าการใช้งาน (Potential window) ที่กว้างเกี่ยวกับความจุจำเพาะสูง และการนำไฟฟ้าประเภทโลหะ นอกจากนี้ ข้อได้เปรียบที่มีความเสถียรสำหรับรอบจำนวนมากโดยแสดง 498 ฟารัดต่อกรัม เป็นความจุจำเพาะที่ อัตราส่วนการสแกน 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที [109] แมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) มีงานวิจัยจำนวนมากที่ มุ่งเน้นไปที่ MnO_2 เนื่องจากลักษณะทางเคมีและกายภาพที่โดดเด่น โดยมีการใช้งานมากมาย ในการเร่งปฏิกิริยา การแลกเปลี่ยนไอออน การเก็บพลังงาน ไบโอเซนเซอร์(biosensor) และการดูดซับระดับโมเลกุล นอกจากนี้ ยังมีความสำคัญอย่างมากในฐานะวัสดุขั้วสำหรับตัวเก็บประจุ เนื่องจากต้นทุนต่ำ การแสดงประจุไฟฟ้าที่ดีในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ ตลอดจนเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม นิกเกิลออกไซด์ (NiO) เป็นวัสดุขั้วที่สำคัญสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด เนื่องจากด้วยต้นทุนที่ต่ำ สังเคราะห์ง่าย และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ข้อดีของกลูทาร์ทิคเคมีไฟฟ้าบางประการ ได้แก่ ความง่าย ความน่าเชื่อถือ ต้นทุนต่ำ ความสามารถรอบด้าน และความแม่นยำ ด้วยการใช้กลูทาร์ทิคเคมีไฟฟ้า $NiOH_2$ ได้ถูกเปลี่ยนเป็น NiO สามารถสร้างความจุจำเพาะสูงพิเศษที่ 1478 ฟารัดต่อกรัม ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ KOH ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ [91]

ข) พอลิเมอร์นำไฟฟ้า(Conducting polymer: CPs)

พอลิเมอร์นำไฟฟ้าถือได้ว่าเป็นวัสดุหลักสำหรับตัวเก็บประจุแบบเทียม ซึ่งประจุจะถูกเก็บด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์อย่างรวดเร็วและสามารถย้อนกลับได้บนพื้นผิวขั้วเป็นจำนวนมาก วัสดุพอลิเมอร์นำไฟฟ้า ได้แก่ polypyrrole (PPy), polyaniline (PANI) และ polyethylene dioxy thiophene (PEDOT) แสดงค่าความจุจำเพาะสูงสุดตามทฤษฎีที่ 1000 ฟารัดต่อกรัม (100 - 400 ไมโครฟารัดต่อตารางเซนติเมตร) ซึ่งมีค่าสูงประมาณสองเท่าเมื่อเทียบกับกับ EDLCs โดยทั่วไปแล้วค่าการนำไฟฟ้าที่ดีของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เกิดจากการแยกตัวของอิเล็กตรอนตามแนวแกนกลางของคอนจูเกตพอลิเมอร์ ซึ่งช่วยให้การขนส่งอิเล็กตรอนอยู่ในสถานะเฉื่อย [110] ค่าการนำไฟฟ้าที่แท้จริงของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าอาจจะมาจากโครงสร้างทางเคมีที่ถูกดัดแปลง โดยใช้วิธีการที่ประหยัดเมื่อเปรียบเทียบกับ TMO นอกจากนี้ พอลิเมอร์นำไฟฟ้าอาจจะถูกสังเคราะห์ผ่านพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ทางเคมีหรืออิเล็กโทรพอลิเมอไรเซชัน (electropolymeriation) ของมอนอเมอร์ แม้จะมีข้อได้เปรียบรวมถึงการนำไฟฟ้าที่สูงกว่า ต้นทุนต่ำ และความหนาแน่นของประจุที่ดีเยี่ยม แต่ก็มีการทำลายโครงสร้างของวัสดุดังกล่าว (การหดตัว(shrinking)/ การบวม(swelling)) ตลอดจนกระบวนการอัด-การคายประจุ เหล่านี้เองอาจจะไปขัดขวางประสิทธิภาพความสามารถของ อัตราส่วนและความเสถียรในการวนรอบของตัวเก็บประจุอย่างมาก [111] ดังนั้นจึงมีการแก้ไขด้วยการรวมเข้ากับวัสดุคาร์บอน เช่น กราฟีน คาร์บอนที่มีรูพรุน CNTs CNFs และ กราฟีนออกไซด์ เพื่อเป็นแนวทางที่ดี สำหรับการรักษาความเสถียรของเคมีไฟฟ้า [112] เมื่อพิจารณาถึงพอลิเมอร์นำไฟฟ้าหลายประเภท PANI ได้รับการระบุให้เป็นวัสดุขั้วตัวเก็บประจุ ที่สำคัญอันเป็นผลมาจาก

การสังเคราะห์ที่เรียบง่าย การนำไฟฟ้าสูง ต้นทุนต่ำ และความจุที่ดีสำหรับการกักเก็บพลังงาน แต่เนื่องจากโดรนวงจรซ้ำๆ (กระบวนการอัด-คายประจุ) การบวม และการหดตัว PANI จึงมีความอ่อนไหวสูงต่อการเสื่อมประสิทธิภาพอย่างรวดเร็ว เพื่อหลีกเลี่ยงข้อเสียดังกล่าว การรวมวัสดุคาร์บอนเข้ากับ PANI จะช่วยเสริมความเสถียรของ PANI และเพิ่มค่าความจุให้สูงสุด

2.4.1.2.3 วัสดุขั้วตัวเก็บประจุแบบไฮบริด (Hybrid supercapacitors electrode materials)

การใช้วัสดุขั้วตัวเก็บประจุแบบไฮบริด เป็นการนำวัสดุผสมประกอบด้วยส่วนผสมของการนำพอลิเมอร์นำไฟฟ้าหรือโลหะออกไซด์เข้ากับวัสดุคาร์บอน ดังนั้นจึงเป็นสิ่งที่รวมแง่มุมที่เกี่ยวข้องกับตัวเก็บประจุแบบเทียมและEDLCs สื่อนี้แสดงให้เห็นว่าจะมีกระบวนการเก็บประจุทั้งทางด้านเคมีและกายภาพเข้าด้วยกันในชั่วเดียว [113]

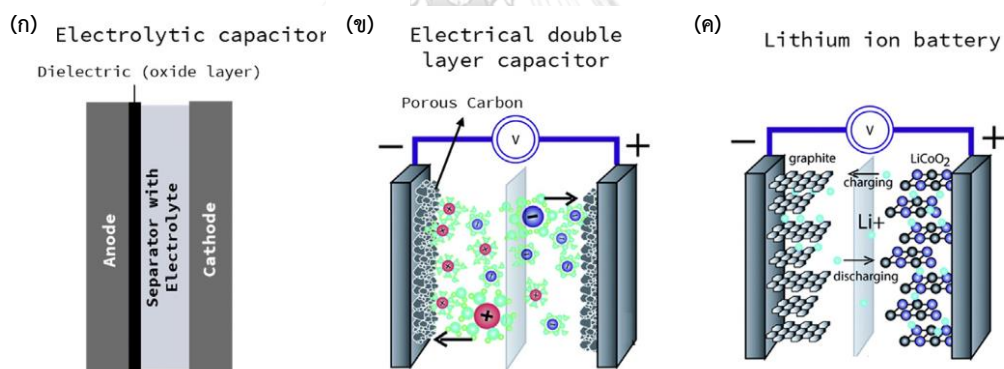
2.4.2 วิวัฒนาการจากตัวเก็บประจุ (Capacitors) สู่อิเล็กโทรไลต์สองชั้น (Electric double layer capacitor: EDLC)

เนื่องจากธรรมชาติของการประจุไฟฟ้าสถิต ตัวเก็บประจุจึงสามารถเก็บประจุได้อย่างรวดเร็วและคายประจุได้เร็วมาก ถือเป็นแหล่งพลังงานที่สามารถปล่อยพลังงานพัลส์ (pulse power) ในช่วงเวลาสั้นๆ (วินาทีถึงมิลลิวินาที) ดังนั้นตัวเก็บประจุจึงเป็นอุปกรณ์จ่ายไฟที่เหมาะสมในวงจรสำรองของขนาดเล็กคอมพิวเตอร์ (microcomputers) และวงจรไทมเมอร์ (timer circuits) สำหรับจัดการการอัด-คายประจุเป็นระยะ นอกจากนี้ ตัวเก็บประจอยังใช้ในหน่วยตัวกรองซึ่งสามารถลดการกระเพื่อม (ripples) ของแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงเพื่อให้เป็นไปตามข้อกำหนดเฉพาะ แม้ว่าตัวเก็บประจุแบบไดอิเล็กตริกแบบธรรมดาจะถูกจำกัดด้วยค่าความจุของพวกมัน แต่พวกมันก็ถูกนำมาใช้ในการกรอง (filtering) ความถี่โดยที่ค่าคงที่ของเวลา ($\tau=RC$, R คือ ความต้านทาน และ C คือความจุ) กลายเป็นปัจจัยควบคุม

ตัวเก็บประจุไฟฟ้า (Electrolytic capacitors) ถือเป็นตัวเก็บประจุรุ่นที่สอง โดยทั่วไปแล้วโลหะ Al หรือ Ta ที่มีชั้นออกไซด์ที่เป็นฉนวน (ผ่านกระบวนการอโนไดซ์(anodization)) ทำหน้าที่เป็นขั้วบวก(positive) หรือขั้วแอโนด (anode) อิเล็กโทรไลต์เหลวหรือเจลที่หุ้มบนไดอิเล็กตริกออกไซด์บางทำหน้าที่เป็นขั้วลบ(negative) หรือแคโทด (cathode) พร้อมหน้าสัมผัสขั้วโลหะ การเพิ่มพื้นที่ผิวขั้วแอโนดและลดความหนาของชั้นไดอิเล็กตริกส่งผลให้ตัวเก็บประจุแบบอิเล็กโทรไลต์เก็บประจุ ($Q=CV$) ต่อหน่วยปริมาตรได้มากกว่าตัวเก็บประจุ แบบไดอิเล็กตริก สรุปลักษณะสำหรับการพัฒนาเทคโนโลยีตัวเก็บประจุ H. Becker จาก General Electrics ได้รับเครดิตจากผลงานการบุกเบิกเกี่ยวกับตัวเก็บประจุแบบไฟฟ้าสองชั้น (EDLC) ในปี 1957 อุปกรณ์ EDLC เริ่มแรกประกอบด้วยอิเล็กโทรดคาร์บอนที่มีรูพรุนจมลงในภาชนะบรรจุอิเล็กโทรไลต์เหลว อย่างไรก็ตาม สิ่งนี้ทำให้เกิดความท้าทายจากมุมมองของการค้า นอกจากนี้ Robert A.

Rightmire จาก Standard Oil Company of Ohio (SOHIO) ได้ปรับโครงสร้าง EDLC ให้เหมาะสม โดยแนะนำตัวคั่น (ช่วยให้ไอออนผ่านได้เท่านั้นในขณะที่ป้องกันการลัดวงจรของขั้ว) ระหว่าง อิเล็กโทรดคาร์บอนที่มีรูพรุนสองตัวในอิเล็กโทรไลต์ของกรดซัลฟิวริก รูปแบบที่ปรับให้เหมาะสม ดังกล่าวทำให้นักวิจัยสนใจในการสำรวจมากขึ้น [90]

การย้ายจากตัวเก็บประจุไดอิเล็กตริกไปเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมี (รูปที่ 2.11) มีความแตกต่างที่สำคัญในวัสดุขั้ว มุมมองการออกแบบ และกลไกการเก็บประจุในการทำงาน (ตารางที่ 1) ในกรณีของตัวเก็บประจุด้วยไฟฟ้าบริเวณผิวหน้าระหว่างขั้วคาร์บอนที่มีรูพรุนในพื้นที่ผิวสูง กับอิเล็กโทรไลต์จะแทนที่โลหะกับไดอิเล็กตริกของตัวเก็บประจุ ความจุระหว่างพื้นที่ผิวที่ 10 – 20 ไมโครฟารัดต่อตารางเซนติเมตร (ขึ้นอยู่กับอิเล็กโทรไลต์) ถูกบันทึกไว้สำหรับชั้นคู่ทางไฟฟ้า (electrical double layers) ดังนั้นเค้าโครงทั่วไปของ EDLC จึงรวมขั้วถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนสัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ประจุไฟฟ้าจะถูกเก็บไว้ที่ผิวหน้าทั้งสองต่อประสานขั้วกับอิเล็กโทรไลต์ โดยที่ประจุบวกและลบจะถูกแยกออกจากกันโดยขนาดอะตอมหรือโมเลกุลของตัวทำละลาย



รูปที่ 2.11 แผนผังสำหรับ (ก) ตัวเก็บประจุด้วยไฟฟ้า, (ข) ตัวเก็บประจุยิ่งยวด และ (ค) แบตเตอรี่ ลิเทียมไอออน [114]

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติการเก็บประจุต่างๆ ของตัวเก็บประจุ ตัวเก็บประจุยิ่งยวด และแบตเตอรี่

[114]

Characteristics	Capacitor	Electrochemical capacitor	Battery
Storage mechanism	Electrostatic	Electrostatic or chemical	Chemical
Charge time	10^{-3} – 10^{-6} s	1–10s	>10 min
Life time	>10 years	>10 years	<3 years
E (Wh/kg)	<0.1	5–10	200–270
P (kW/kg)	>10	0.5–20	<10
Charge/Discharge time	10^{-6} – 10^{-3} s	Seconds to minutes	minutes to hours
Coulombic efficiency	100%	~100%	<100%
V_{\max} limitation	High	Low	Low
Charge storage limited by	Area of electrodes dielectric	Electrode active surface area, nature of electrolyte	Active mass thermodynamics factors
Discharge profile	Linear	Sloping	Plateau
Self-discharge	High	Moderate	Low

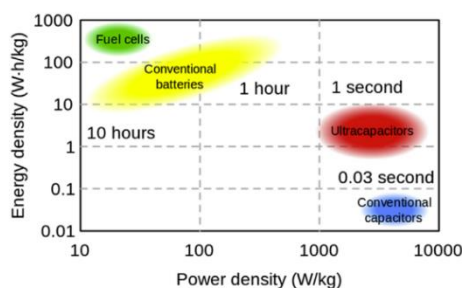
E ความหนาแน่นของพลังงาน P ความหนาแน่นของพลังงาน V_{\max} ความต่างศักย์ใช้งานสูงสุด

บริเวณระหว่างพื้นผิวนี้สามารถเก็บประจุไฟฟ้าผ่านการก่อตัวของไฟฟ้าสองชั้นที่ระหว่างขั้วกับอิเล็กโทรไลต์ ขั้วทั้งสองของตัวเก็บประจุจะเกิดชั้นไฟฟ้าสองชั้น ซึ่งแตกต่างจากการแยกประจุไดอิเล็กตริกคู่เดียวในตัวเก็บประจุไดอิเล็กตริก เครือข่ายที่มีรูพรุนที่แท้จริงและสลับซับซ้อนสามารถทำหน้าที่เป็นขูดของตัวต้านทานและองค์ประกอบของตัวเก็บประจุ โดยมีการเก็บประจุแบบกระจาย ในทางทฤษฎี วัสดุคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูง (1000 -3000 ตารางเมตรต่อกรัม) ควรทำให้มีความจุของ EDLC มีค่าสูง แต่ค่าความจุในทางปฏิบัติขึ้นอยู่กับที่ประมาณ 150 ฟารัดต่อกรัม และการสูญเสียความจุอาจเกิดจากรูพรุนที่ไม่สามารถเข้าถึงไอออนของอิเล็กโทรไลต์ได้ และด้วยเหตุนี้จึงอาศัยพื้นที่ผิวเพื่อเก็บประจุให้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ การรวมหมู่ฟังก์ชันรีดอกซ์และการเติมเฮเทอโรอะตอมอาจเพิ่มความจุของวัสดุคาร์บอนเกิน 200 ฟารัดต่อกรัม แต่ความหนาแน่นของพลังงานยังคงต่ำ เนื่องจากความต่างศักย์เซลล์ที่จำกัดของอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ (1 - 1.5 โวลต์) นี่เป็นเพราะช่วงความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์(thermodynamic stability) ของอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ เมื่อเปลี่ยนเป็นอิเล็กโทรไลต์ฐานสารละลายอินทรีย์ ความจุจะต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นฐานน้ำ แต่การทำงานด้วยความต่างศักย์ของเซลล์สูง (> 2 โวลต์) ช่วยให้ความหนาแน่นของพลังงานเพิ่มขึ้นเนื่องจากขึ้นอยู่กับกำลังสองของความต่างศักย์

$$E = 1/2CV^2$$

2.4.3 เทคโนโลยีการจัดเก็บพลังงานที่ล้ำสมัย

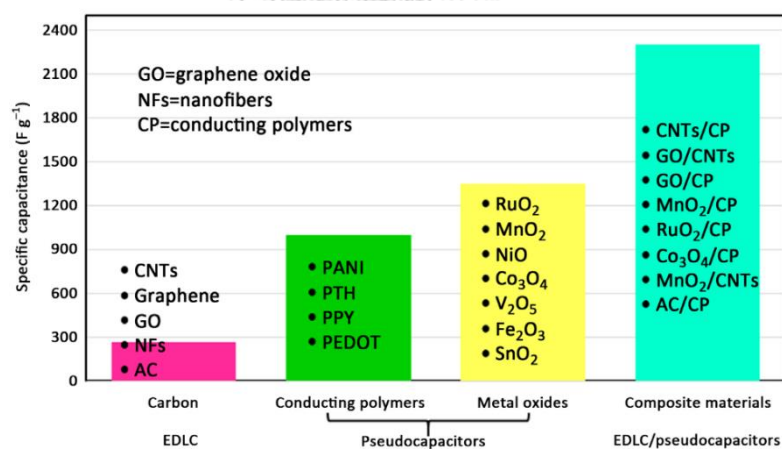
Ragone แสดงประสิทธิภาพของพลังงานและกำลังที่ล้ำสมัยของเทคโนโลยีพลังงานต่าง ๆ (รูปที่ 2.12) ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหพลศาสตร์และจลนพลศาสตร์ของกระบวนการจัดเก็บ ประจุ การแลกเปลี่ยนระหว่างความหนาแน่นของพลังงานและกำลังนั้นมีอยู่ในเทคโนโลยีการจัดเก็บพลังงาน ผลลัพธ์มีการกล่าวถึงว่าประสิทธิภาพด้านพลังงานและกำลังของอุปกรณ์จัดเก็บพลังงานได้รับการทำให้เป็นมาตรฐานโดยน้ำหนักรวม (กราวิเมตริก) หรือปริมาตรของเซลล์ทั้งหมด อย่างไรก็ตาม เซลล์ทดสอบในห้องปฏิบัติการมักจะรายงานประสิทธิภาพระดับวัสดุ และไม่ควรนำมาเปรียบเทียบกับ อุปกรณ์ระดับการค้า การเปรียบเทียบเดียวที่ทำได้คือเวลาในการอัด-คายประจุ (อัตราของความหนาแน่นของพลังงานต่อความหนาแน่นของกำลัง) ระหว่างเซลล์ทดสอบในห้องปฏิบัติการกับอุปกรณ์เชิงพาณิชย์ นอกจากนี้ มักใช้สเกลเวลาในการทำงานเมื่อตัวเก็บประจุยิ่งยวดสะสมพลังงานในไม่กี่วินาที ซึ่งเร็วกว่าแบตเตอรี่มาก ในช่วงเวลาการอัดประจุไม่กี่วินาที ตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถเก็บพลังงานได้มากกว่าเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ โดยหลักการแล้ว แบตเตอรี่อาจทำงานในโหมดกำลังสูง แต่อายุการใช้งานของวงจรอาจลดลงอย่างมากเนื่องจากการสูญเสียพลังงานและประสิทธิภาพคูลอมบิก (coulombic efficiency) ในสถานการณ์สมมตินี้ วัสดุตัวเก็บประจุเทียมได้แสดงให้เห็นถึงอัตราส่วนการอัด-คายประจุที่รวดเร็วกว่าแบตเตอรี่และความจุที่สูงกว่าตัวเก็บประจุแบบสองชั้น อีกทั้งปฏิกิริยารีดอกซ์ที่จำกัดบนพื้นผิว การแทรกสอดของไอออนที่เร็วเป็นพิเศษทำให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์อันมาจากอัตราการอัดประจุเร็ว ช่วยทำให้พลังงานและกำลังสำเร็จพร้อมกัน นอกเหนือจากการพัฒนาวัสดุขั้วใหม่พร้อมกลไกการเก็บประจุใหม่แล้ว ยังมีความพยายามในการออกแบบการกำหนดค่าใหม่ของอุปกรณ์จัดเก็บพลังงาน [115-117] ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบอสมมาตรใช้ขั้วไฟฟ้าสองชั้นที่จับคู่กับขั้วไฟฟารีดอกซ์เพื่อให้เกิดการทำงานด้วยความต่างศักย์ไฟฟ้าที่สูงขึ้น และด้วยเหตุนี้ประสิทธิภาพพลังงานและกำลังจึงเหนือกว่าตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตร ในทำนองเดียวกัน เป็นไปได้ที่จะพัฒนาอุปกรณ์กักเก็บพลังงานแบบไฮบริดโดยการจับคู่ขั้วไฟฟ้าเคมีกับขั้วแบบสองชั้นเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพกำลัง



รูปที่ 2.12 แผนผัง Ragone แสดงถึงประสิทธิภาพพลังงานและกำลังของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าเคมีที่หลากหลาย [114]

2.5 คาร์บอนและพอลิอะนิลีนระดับนาโนสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Carbon-based Polyaniline nanocomposites for Supercapacitor)

วัสดุคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีค่าการนำไฟฟ้าที่โดดเด่น เช่น กราฟีน ท่อนาโนคาร์บอน เส้นใยนาโนคาร์บอน ถ่านกัมมันต์ โฟมคาร์บอน และคาร์บอนนาโนไพร์ส ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในฐานะวัสดุขั้วใน EDLCs อย่างไรก็ตาม ขั้วที่ทำจากวัสดุคาร์บอนยังคงแสดงคุณสมบัติที่ไม่เพียงพอ เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่สามารถย้อนกลับได้ และความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าไม่เพียงพอ ในทางกลับกัน การนำพอลิเมอร์ เช่น พอลิอะนิลีน (PANI) พอลิไทโอฟีน (PTH) พอลิไพโรล (PPY) พอลิ(3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟีน) (PEDOT) และออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน ถูกใช้เป็นวัสดุขั้วสำหรับตัวเก็บประจุแบบเทียม การเปรียบเทียบวัสดุขั้วต่างๆ สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด แสดงในรูปที่ 2.13 จากวัสดุตัวเก็บประจุแบบเทียมชนิดต่าง ๆ PANI ซึ่งเป็นสมาชิกของกลุ่มพอลิเมอร์นำไฟฟ้า ซึ่งได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางและนำไปใช้อย่างแพร่หลายในอุปกรณ์ ได้รับการยอมรับว่าเป็นหนึ่งในวัสดุขั้วที่มีแนวโน้มเหมาะสมที่สุดที่จะสร้างตัวเก็บประจุยิ่งยวดต่อไป เนื่องจากความสามารถที่ยอดเยี่ยมในการประหยัดพลังงาน ราคาไม่แพง การสังเคราะห์ที่ง่าย และการนำไฟฟ้าที่ควบคุมได้เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ตัวนำอื่น ๆ [118]

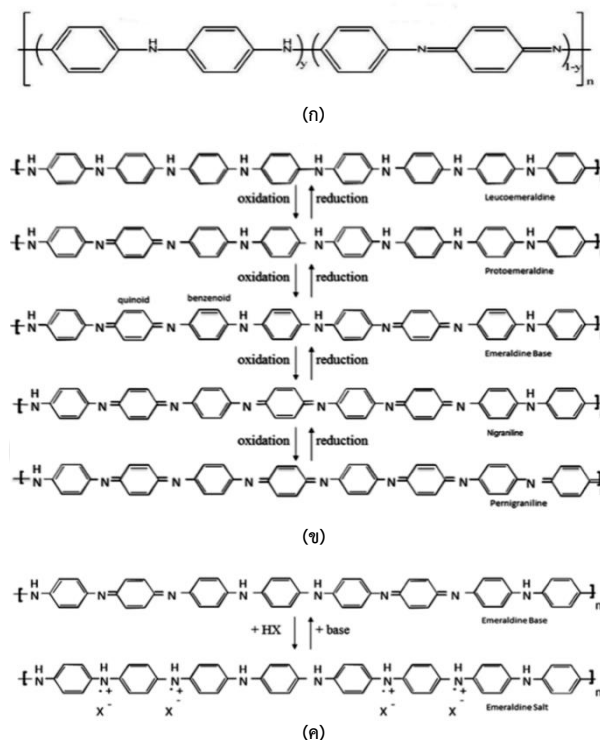


รูปที่ 2.13 วัสดุต่างๆ สำหรับการใช้งานตัวเก็บประจุยิ่งยวด [119]

เป็นที่ทราบกันว่า PANI มีสถานะรีดอกซ์สี่สถานะตามระดับออกซิเดชัน ต่างลิโคเอ็มเมอร์ลิติน (leucoemeraldine base: LB, $y=1$, รีดิซเต็มที) เกลือเอ็มเมอร์ลิติน (emeraldine Salt: ES) ต่างเอ็มเมอร์ลิติน (emeraldine Base: EB, $y=0.5$, ออกซิไดซ์ครึ่งหนึ่ง) และต่างเพอร์นิแกรนิน (pernigraniline base: PB, $y=0$, ออกซิไดซ์อย่างเต็มที่) รูปที่ 2.14 (ก) [120] ภายใต้สภาวะควบคุม มีสองสถานะการเปลี่ยนสถานะของสถานะออกซิเดชันครึ่งกลางของโปรโตเอ็มเมอร์ลิตินและนิแกรนิน ความแตกต่างที่ชัดเจนที่สุดระหว่างสถานะออกซิเดชัน คือ จำนวนของหน่วยควินอยด์ (quinoid)

และเบนซีนอยด์ (benzenoid) ในพอลิอะนิลีน และกระบวนการออกซิเดชันสัมพัทธ์ (กำจัดอิเล็กตรอน) หรือปฏิกิริยารีดักชัน (เพิ่มอิเล็กตรอน) แสดงในรูปที่ 2.14 (ข) รูปแบบ EB ของ PANI สามารถเจือลงในรูปแบบ ES ได้อย่างง่ายดายด้วยการนำไฟฟ้าและกิจกรรมทางเคมีไฟฟ้าผ่านประจุบวกภายใต้สภาวะที่เป็นกรด ($\text{pH} < 3$) รูปที่ 2.14 (ค) [121]

อย่างไรก็ตาม เมื่อใช้งาน PANI ในตัวเก็บประจุยิ่งยวด มันประสบปัญหาจากข้อบกพร่องบางประการ เช่น ความสามารถในการอัตราส่วนที่ค่อนข้างต่ำและความเสถียรต่ำ ซึ่งเกิดจากการเติมสารเจือปน (doping) - ลดสารเจือปน (de-doping) ในรอบซ้ำๆของกระบวนการอัด-คายประจุ เนื่องจากแกนกลางของคอนจูเกตของ PANI มักจะเกิดการบวมและหดตัว จึงส่งผลให้การนำไฟฟ้าแยลงและการเสื่อมของความจุอย่างรวดเร็ว [120] ความจริงและความเสถียรในการวนรอบของ PANI นั้นอ่อนไหวต่อข้อเสียเหล่านี้ และมีข้อจำกัดการใช้ PANI ในตัวเก็บประจุยิ่งยวดอย่างมาก เพื่อลดข้อจำกัดเหล่านี้ ความสนใจจึงมุ่งเน้นไปที่การรวม PANI กับวัสดุคาร์บอนที่นำไฟฟ้าได้สูงสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดเพื่อให้ได้วัสดุที่มีประสิทธิภาพสูง [122]



รูปที่ 2.14 (ก) โครงสร้างทางเคมีของ PANI ต่างลิโคเอ็มเมอร์ลิติน($y=1$), ต่างเอ็มเมอร์ลิติน($y=0.5$) และต่างเพอร์นิกเรนิลีน($y=0$), (ข) สถานะออกซิเดชันของ PANI ทั้ง 5 สถานะ สามารถเปลี่ยนได้โดยทั้งออกซิเดชันหรือรีดักชัน และ (ค) ต่างเอ็มเมอร์ลิตินสามารถเปลี่ยนเป็นเกลือเอ็มเมอร์ลิตินที่นำไฟฟ้าได้ในตัวกลางที่เป็นกรด [121]

2.6 เหตุผลของการเลือกใช้สังกะสีสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด

แบตเตอรี่ไอออนสังกะสี (ZIBs) ได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากมีข้อได้เปรียบ ได้แก่ (ก) มีปริมาณมาก (สังกะสีในทรัพยากรธรรมชาติมีถึง 1.9 พันล้านตันทั่วโลก และมีค่าใช้จ่ายประมาณหนึ่งในสามของลิเทียม) (ข) ความหนาแน่นของพลังงานปริมาตรสูง 5855 มิลลิแอมแปร์ ชั่วโมงต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (ค) ความปลอดภัยและความเสถียรของวัฏจักรที่ยอดเยี่ยมของแบตเตอรี่ที่มีสังกะสีเป็นส่วนประกอบซึ่งทำงานในสารละลายเกลืออนินทรีย์ที่เป็นกลาง (ง) กระบวนการติดตั้งแบตเตอรี่แบบง่ายซึ่งไม่ต้องการสภาพแวดล้อมที่ปราศจากน้ำและออกซิเจน [123] ทำให้ระบบนี้เป็นที่น่าสนใจในการนำสังกะสีมาเป็นขั้วแอโนด พัฒนาเข้ากับตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไฮบริดเพื่อให้ได้คุณสมบัติที่ดีแก่การใช้งานเพิ่มขึ้น



บทที่ 3
วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

รายชื่อวัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลองแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

วัตถุดิบ/สารเคมี	เกรด	บริษัทผู้ผลิต
1. เปลือกหูกหมาก (Betel palm shell)	-	-
2. ซิงค์คลอไรด์ (Zinc chloride)	เกรดการวิเคราะห์	KEMAUS
3. ซิงค์ซัลเฟต (Zinc sulfate)	เกรดการวิเคราะห์	KEMAUS
4. แอนิลีนมอนอเมอร์ (Aniline monomer)	เกรดสังเคราะห์	Panreac ITW companies
5. แอมโมเนียมเปอร์ออกไซด์ซัลเฟต (Ammonium peroxydisulfate)	เกรดการวิเคราะห์	Ajax Finechem
6. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid)	เกรดการวิเคราะห์	QRèC
7. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid)	เกรดการวิเคราะห์	QRèC
8. กรดอะซิติก (Acetic acid)	เกรดการวิเคราะห์	QRèC
9. กรดไนตริก (Nitric acid)	เกรดการวิเคราะห์	J.T.Baker
10. เมทานอล (Methanol)	เกรดการวิเคราะห์	RCI LABSCAN
11. อะเซทิลีน แบล็ค (Acetylene black)	-	MSE Supplies
12. โพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride, PVDF)	-	SIGMA-ALDRICH
13. เอ็น-เมทิล-2-ไพร์โรลิดีน (N-Methylpyrrolidone, NMP)	-	WINNEX
14. แผ่นคาร์บอนไฟเบอร์ (Carbon fiber paper)	-	-
15. โลหะสังกะสี (Zinc metal)	เกรดการวิเคราะห์	China stainless steel
16. แผ่นเส้นใยแก้วระดับไมโคร (Glass)	-	Whatman

microfiber)

17. น้ำปราศจากไอออน
(Deionized water)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

รายชื่อเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

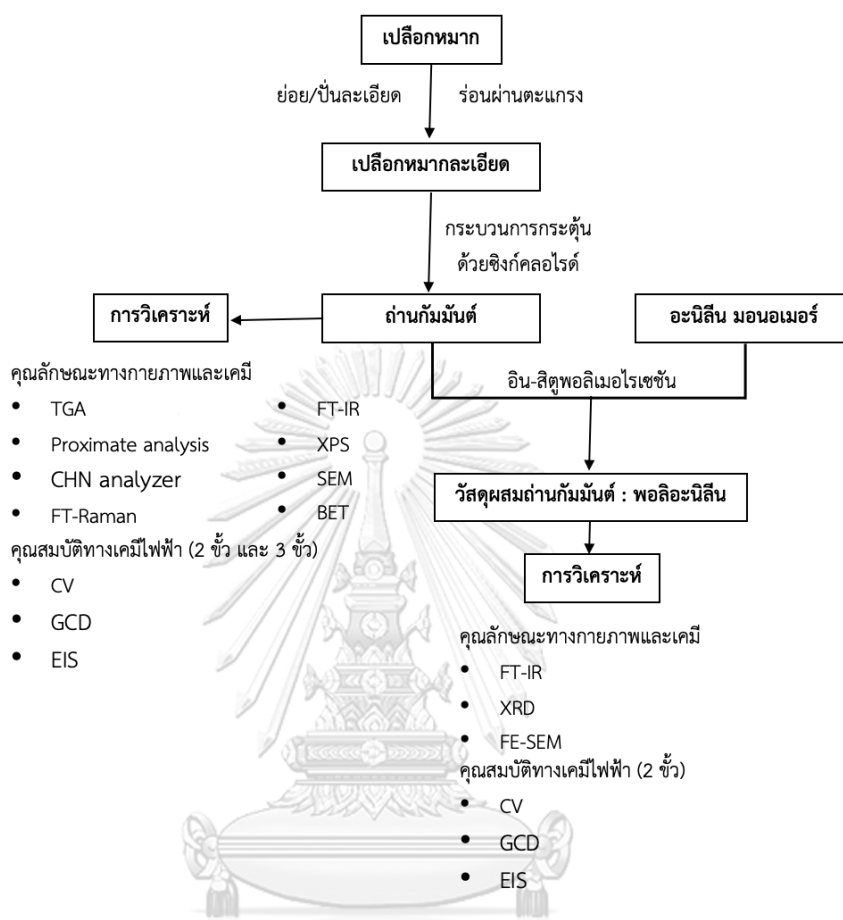
ชื่อเครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต/รุ่น
1. เครื่องกวนสาร (Magnetic stirrer)	Ika/ C-MAG HS 7
2. เครื่องชั่งทศนิยมสี่ตำแหน่ง (Analytical balance)	METTLER TOLEDO/ ME 204
3. เครื่องคลื่นเสียงความถี่สูง (portable ultrasonic cleaner)	NXPC/ NXP-2010
4. เครื่องเทอร์โมเครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิจานความร้อน (thermogravimetric analyzer, TGA)	NETZSCH/ TG 209 F3 Tarsus
5. เครื่องวิเคราะห์ห้องค์ประกอบธาตุ (CHNS analyzer)	Perkin Elmer/ EA 2400
6. เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman Spectrometer, Raman)	PERKIN ELMER/ Spectrum GX
7. เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared, FT-IR)	Thermo Fisher/ Nicolet iS5
8. เครื่องวิเคราะห์โดยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)	Benctop/ Malvern Panalytical Aeris XRD
9. เครื่องวิเคราะห์ห้วงอนุภาคนาโน โดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอน ด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy, XPS)	Thermo Fisher/ NEXSA G2
10. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)	Hitachi/ SU3500-Horiba X-maxN
11. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิชชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)	Quanta/ 250 FEG
12. เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุน (BET surface	Micromeritic/ ASAP 2020

area pore size and pore volume distribution analyzer)	
13. เครื่องทดสอบแบตเตอรี่ (Battery tester)	NEWARE/ CT-4008-5V10mA-164
14. เครื่องโพเทนชิออสแตท (Potentiostat/Galvanostat)	Autolab/ PSGSTAT30, Gamry/ Interface 1010E
15. ขั้วแพลทินัม (Platinum electrode)	Autolab
16. ขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode)	Autolab
17. เตาเผาสารแบบหลอดแก้ว (Tube furnace)	SIOM/ SG-GL1400
18. เตาอบ (Oven)	memmert
19. เตาเผา (Furnace)	CARBOLITE
20. เตาเผาแบบท่อ (Tube furnace)	CARBOLITE
21. ไมโครปิเปต (Micropipette) ขนาด 100-1000 ไมโครลิตร	CappAero/ Bravo
22. เครื่องประกอบแบตเตอรี่แบบเหรียญ (Hydraulic coin cell crimper machine)	TMAXCN/ TMAX-JK-KF20-TC
23. เครื่องรีดแผ่น (Roll press machine)	TMAXCN/ TMAX-DG
24. ไมโครมิเตอร์แบบดิจิตอล (Digital micrometer)	Insize/ 3109-25A
25. หลอดเซนตริฟิว (Centrifuge tube)	Thermo Scientific
26. กระดาษกรอง (Nylon membrane filter)	Membrane solutions
27. เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge)	OHAUS/ FC5718
28. เครื่องผสมอัลตราโซนิก (probe sonicator)	BANTE/ FS-300N
29. เซลล์เหรียญ CR2032 (CR2032 coin cell)	
30. กระจก (Glass)	
31. กระดาษชั่งสาร (Weighting paper)	
32. กระดาษเช็ดทำความสะอาด (Wiper)	
33. กระบอกตวง (Cylinder)	
34. ครกหินโมรา (Agate Mortar)	
35. ค้อน (Hammer)	
36. จานเพาะเชื้อ (Petri dish)	

-
37. ช้อนตักสาร (Spatula)
-
38. ชุดขาตั้งและแคลมป์จับ (Stand & clamp)
-
39. บิวเรตต์ (Burette) ขนาด 100 มิลลิลิตร
-
40. ตัวคีบสาร (Forceps)
-
41. ตู้ดูดความชื้น (Desiccator)
-
42. ถาดอะลูมิเนียม (Aluminum tray)
-
43. ถุงซิปล็อคใส (Ziplock bag)
-
44. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
-
45. ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 25, 50, 100 และ 250 มิลลิลิตร
-
46. พาราฟิล์ม (Parafilm)
-
47. สารดูดความชื้น (Silica gel)
-
48. อะลูมิเนียมฟอยล์ (Aluminum foil)
-
49. พลาสติกห่ออาหาร (Plastic wrap)
-
50. ตะแกรงร่อนสาร (Sieve)
-
51. ที่เจาะขั้ว (Keypunch)
-
52. กรรไกร (Scissors)
-
53. แผ่นรองตัด (Cutting mat)
-
54. ขวดใส่สารเคมี (Chemical bottle)
-
55. ครุชีเบิล (Crucible)
-
56. ขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask) ขนาด 250 มิลลิลิตร
-
57. ชุดเครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum filter)
-
58. ปัมสุญญากาศ (Vacuum pump)
-
59. กรวยกรองบุชเนอร์ (Buchner funnel porcelain)
-
60. แท่งกวนสาร (Stirring rod)
-

3.3 แผนผังขั้นตอนการทดลอง

แผนผังขั้นตอนการทดลองแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนผังขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.4 ขั้นตอนการทดลอง

3.4.1 สังเคราะห์ถ่านกัมมันต์จากเปลือกหามา

ถ่านกัมมันต์ถูกเตรียมโดยนำตัวอย่างเปลือกหามา มาอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นย่อย/บดด้วยเครื่องบดซีวมวล และนำมาร่อนผ่านตะแกรงขนาด 224 ไมโครเมตร ต่อมานำสารตัวอย่าง 10 กรัม มากระตุ้นทางเคมี โดยกระบวนการทำให้ชุ่ม (Impregnation) ด้วยสารละลายซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$) อัตราส่วนซิงค์คลอไรด์ : วัสดุดิบที่อัตราส่วนแตกต่างกันโดยมวล ตามตารางที่ 3.3 ในน้ำปริมาตร 100 มิลลิลิตร (ความเข้มข้นสารละลายซิงค์คลอไรด์ 1.47, 2.20 และ 2.94 โมลาร์ ที่อัตราส่วน 2 – 4 เท่า ตามลำดับ) โดยกวนสารละลายเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำมากรองผ่านเครื่องกรองสุญญากาศ จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อตัวอย่างแห้งแล้วนำสาร 1 กรัม บรรจุในครุซีเบล

อะลูมินาแบบเรือ (alumina boat crucible) เข้าเตาเผาแนวนอน (horizontal tube furnace) ที่อุณหภูมิต่างกัน ตามตารางที่ 3.3 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในบรรยากาศไนโตรเจน ให้อัตราการความร้อน (heating rate) อยู่ที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที นำตัวอย่างที่ผ่านการเผาแล้ว มาล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ตามด้วยน้ำกลั่น (DI) จนค่าพีเอช (pH) เท่ากับ 6 แล้วกรองผ่านเครื่องกรองสุญญากาศ แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เสร็จแล้วนำถ่านกัมมันต์ที่ได้ มาบดด้วยครกหินโมราและร่อนผ่านตะแกรงขนาด 106 ไมโครเมตร เพื่อให้มีขนาดใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 3.3 อัตราส่วนระหว่างสังกะสีคลอไรด์ : เปลือกหมาก และอุณหภูมิในการเผาจากกระบวนการกระตุ้นทางเคมี เพื่อให้ได้ถ่านกัมมันต์

ตัวอย่าง	อัตราส่วนระหว่าง	
	สังกะสีคลอไรด์ : เปลือกหมาก (g)	
1	2 : 1	อุณหภูมิเผา (°C)
2	3 : 1	700
3	3 : 1	500
4	3 : 1	600
5	3 : 1	700
6	4 : 1	800
		700

3.4.2 สังเคราะห์วัสดุผสมระหว่างถ่านกัมมันต์กับพอลิอะนิลีน

การสังเคราะห์วัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน เตรียมโดยละลายถ่านกัมมันต์เข้ากับสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ จากนั้นเติมอะนิลีนความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ลงไป ซึ่งจะเตรียมในกรณีอัตราส่วนต่างกันของถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ดังแสดงในตารางที่ 3.4 ผสมให้เข้ากันโดยใช้เครื่องผสมอัลตราโซนิค (probe sonicator) ต่อมาหยดแอมโมเนียมเพอร์ออกไซด์ซัลเฟต ((NH₄)₂S₂O₈ หรือ APS) ความเข้มข้น 0.562 โมลาร์ ที่ละลายในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 โมลาร์ลงไป เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งในขณะนั้นมีการกวนตลอดเวลา การเกิดปฏิกิริยาอิน-สitus พอลิเมอไรเซชัน (In-situ polymerization) จะดำเนินการภายใต้การกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส กวนเพิ่มเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เสร็จแล้วนำตะกอนที่ได้มากรองผ่านกระดาษกรอง แล้วล้างด้วยน้ำกลั่นและเมทานอล หลังจากนั้นก็นำมาอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.4 อัตราส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีนในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาอิน-สитуพอลิเมอร์เซชัน

ตัวอย่าง	อัตราส่วนระหว่าง ถ่านกัมมันต์:พอลิ อะนิลีน	ปริมาณถ่านกัม มันต์ (g)	ปริมาณอะนิลีน (g)	ปริมาณอะนิลีน (μL)
1	0:1	-	0.232825	228.25
2	1:1	0.232825	0.232825	228.25
3	1:2	0.232825	0.465650	456.52
4	1:4	0.232825	0.931300	913.04
5	1:6	0.232825	1.396950	1369.56
6	1:8	0.232825	1.862600	1826.08
7	1:10	0.232825	2.328250	2282.60
8	1:12	0.232825	2.793900	2739.12

3.4.3 การขึ้นรูปขั้วแคโทด และการประกอบเซลล์แบบเหรียญ (CR2032)

นำถ่านกัมมันต์ สำหรับเตรียมตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสองชั้น หรือถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน สำหรับเตรียมตัวเก็บประจุยิ่งยวดสังกะสีไอออน แบบไฮบริด ที่ได้จากการกระบวนการข้างต้นมาผสมกับ คาร์บอนตัวนำ และพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride, PVDF) ในอัตราส่วน 80 : 15 : 5 โดยมวล ในชุดเตรียมสาร จากนั้นนำไปเข้าเครื่องสั่นคลื่นเสียงความถี่สูง เพื่อให้สารทั้งหมดกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและเข้ากันจนเป็นเนื้อเดียวกันที่มีลักษณะขุ่นและหนืด ถัดมาจึงนำของผสมข้างต้นมาเคลือบลงบนแผ่นเส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber paper) โดยกระบวนการหยดแบบเกลี่ย (Drop Casting) ปริมาตร 20 ไมโครลิตร บนสี่เหลี่ยมขนาด 1 ตารางเซนติเมตร สำหรับการทดสอบสามขั้ว (three-electrode) และวงกลมขนาด 1.27 ตารางเซนติเมตร สำหรับการทดสอบสองขั้ว (two-electrode) แล้วนำมาอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงจากนั้นนำมารีดด้วยเครื่องรีดให้แบน เพื่อวัสดุมีความเกาะที่คงทนมากขึ้น สำหรับการทดสอบสองขั้วจะต้องมีการประกอบเป็นเซลล์เหรียญแบบ CR2032 โดยตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสองชั้น (เซลล์แบบสมมาตร) ขั้วทั้งฝั่งแคโทด-แอโนดจะเป็นขั้วถ่านกัมมันต์ และมีอิเล็กโทรไลต์เป็นกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 120 ไมโครลิตร ในส่วนตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด (เซลล์แบบสมมาตร) ขั้วแคโทดจะเป็นวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ถ่านกัมมันต์ และพอลิอะนิลีน ฝั่งแอโนดจะเป็นแผ่นสังกะสี

ขนาด 1.54 ตารางเซนติเมตร และมีอิเล็กโทรไลต์เป็นซิงก์ซัลเฟต ($ZnSO_4$) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 120 ไมโครลิตร ซึ่งทั้งสองระบบมีเส้นใยแก้วไมโคร ขนาด 2.84 ตารางเซนติเมตร เป็นตัวกั้นระหว่างขั้วแคโทด-แอโนด ลำดับการวางวัสดุประกอบเซลล์เหรียญตามรูปที่ 3.2 สำหรับการทดสอบสามขั้ว การทดสอบเป็นแบบเซลล์เปิด (open cell) โดยมีขั้วแคโทดจะเป็นขั้วถ่านกัมมันต์ ซัลเฟอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ($Ag/AgCl$) เป็นขั้วอ้างอิง และขั้วแพลตินัมเป็นขั้วแอโนด อิเล็กโทรไลต์เป็นกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาณมากเกินพอ



รูปที่ 3.2 ลำดับการวางวัสดุประกอบเซลล์เหรียญ CR2032 ก) ตัวเก็บประจุยั้งยวดแบบสองชั้น
ข) ตัวเก็บประจุยั้งยวดสังกะสีไอออน แบบไฮบริด

3.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพและเคมีถ่านกัมมันต์ และวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน

3.5.1 เทคนิควิเคราะห์คุณสมบัติเชิงอุณหภูมิความร้อน Thermogravimetric analysis, (TGA)

เทคนิควิเคราะห์คุณสมบัติเชิงอุณหภูมิความร้อน ใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงค่าน้ำหนักของสารแต่ละองค์ประกอบเมื่อให้ความร้อนแก่สารตัวอย่าง สามารถศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุได้ เป็นอย่างดี งานวิจัยนี้ใช้เครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิความร้อน (thermogravimetric analyzer, TGA) ยี่ห้อ NETZSCH รุ่น TG 209 F3 Tarsus 8000 แสดงในรูป 3.3 เป็นเทคนิคที่มวล

ของสารได้รับการตรวจสอบตามฟังก์ชันของอุณหภูมิหรือเวลา เนื่องจากชิ้นงานตัวอย่างอยู่ภายใต้โปรแกรมควบคุมอุณหภูมิในบรรยากาศควบคุม TGA ประกอบด้วยถาดรับตัวอย่างประเภทเซรามิก (ceramic pan) ซึ่งถูกรองรับโดยเครื่องชั่งความแม่นยำสูง ถาดนั้นอยู่ในเตาเผาและถูกทำให้ร้อนหรือเย็นลงในระหว่างการทดลอง มีการตรวจสอบมวลของตัวอย่างในระหว่างการทดลอง ก่อนการวิเคราะห์จะต้องมีการติดตั้งระบบน้ำหล่อเย็นเพื่อรักษาระดับอุณหภูมิและระบบไอโซเทอร์มอล (isothermal) ที่ 19.84 องศาเซลเซียส จากนั้นเริ่ม จากชั่งตัวอย่างประมาณ 10 มิลลิกรัมบรรจุลงในบรรจุลงในถาดรับที่ทำมาจากอะลูมินา (Alumina) แล้วประกอบเข้ากับเครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิ ความร้อน วิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 30-800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราส่วนการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และวิเคราะห์ย้อนกลับตั้งแต่ 1000-30 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการลดอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสต่อนาที ในระบบของไนโตรเจน (sample purge) ที่มีอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที ร่วมกับระบบแก๊สไล่โดยแก๊สไนโตรเจนที่มีอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อ นาที ส่วนแก๊สไล่ของส่วนระบบชั่ง (system purge) ใช้แก๊สไนโตรเจนที่มีอัตราการไหล 40 มิลลิลิตร ต่อ นาที



รูปที่ 3.3 เครื่องวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิความร้อน ยี่ห้อ NETZSCH รุ่น TG 209 F3 Tarsus 8000

[124]

3.5.2 เทคนิควิเคราะห์ปริมาณกลุ่มสาร (Proximate analysis)

เทคนิควิเคราะห์ปริมาณกลุ่มสาร ใช้เพื่อเพื่อหาปริมาณของความชื้น (moisture, M), เถ้า (ash, A), สารระเหย (volatile matter, VM) และปริมาณคาร์บอน (fixed carbon) ในสาร ตัวอย่าง โดยส่วนใหญ่จะวิเคราะห์สารพวก ถ่านหิน, ถ่านกัมมันต์, ชีวมวล และอาหาร เป็นต้น เริ่มต้นกระบวนการตามมาตรฐานด้วยการหาปริมาณความชื้น (ASTM E871-82) จะวิเคราะห์ ตัวอย่างจากความแตกต่างระหว่างน้ำหนักสารก่อนอบและที่นำมาผ่านการอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ในตู้อบสาร ถัดมาเป็นกระบวนการหาปริมาณเถ้า (ASTM D1102-84) จะวิเคราะห์ตัวอย่างจากความแตกต่างระหว่างน้ำหนักของสารก่อนและหลังจากเผาด้วยเตาเผา

มัพเฟิล ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นเป็นกระบวนการหาปริมาณสารระเหย (ASTM E872-82) จะวิเคราะห์ตัวอย่างจากความแตกต่างระหว่างน้ำหนักสารก่อนเผา และหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส แต่จะมีรายละเอียดการทดสอบเพิ่มเติม คือ นำสารวางไว้หน้าเตาเผาเป็นเวลา 2 นาที (อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส) จากนั้นวางไว้ที่ขอบเตาเผาเป็นเวลา 3 นาที (อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส) และนำเข้าไปเผาที่กึ่งกลางของเตาเผาเป็นเวลา 6 นาที (อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส) กระบวนการทั้งหมดข้างต้น ดำเนินการโดยการนำสารใส่ในครุชชีเบิลพร้อมฝาปิด ในส่วนของปริมาณคาร์บอน (ASTM E2866-94) ซึ่งคำนวณได้จากร้อยละด้วยส่วนกระบวนการต่างๆ (100- [M + A + VM])

3.5.3 เทคนิควิเคราะห์วิเคราะห์องค์ประกอบ (CHNS elemental analysis)

เทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ มีหลักการเบื้องต้น โดยอาศัยการเผาสารตัวอย่างที่อุณหภูมิสูง ภายใต้บรรยากาศแก๊สออกซิเจน ในสภาวะควบคุมการทดลองให้คงที่ได้แก่ ความดัน อุณหภูมิ และปริมาตร แล้วถูกรีดิวซ์ในชั้นโซนการแยกแก๊ส (separation zone) เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂), ไอน้ำ (H₂O) และไนโตรเจน (N₂) เพื่อพาเข้าสู่ตัวตรวจวัดด้วยแก๊สฮีเลียม ปริมาณธาตุจะถูกบันทึกด้วยตัวตรวจวัดชนิดสภาพนำความร้อน (Thermal conductivity detector) และอินฟราเรด (IR detector) งานวิจัยนี้ใช้เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ (CHNS analyzer) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น EA 2400 Series II แสดงในรูป 3.4 เริ่มวิเคราะห์จากการชั่งตัวอย่างประมาณ 0.002 กรัม บรรจุลงในแผ่นดีบุก (tin foil) จากนั้นพับให้เรียบร้อยแล้วนำไปวิเคราะห์ตัวอย่าง เครื่องสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งของแข็ง ของเหลว และเนื้อผสม



รูปที่ 3.4 เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น EA 2400 Series II [125]

3.5.4 เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy)

เทคนิคการวิเคราะห์เพื่อตรวจยืนยันเอกลักษณ์ ศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของสาร วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน การกระจายตัวของฟังก์ชันในตัวอย่าง ด้วยการวัดค่าพลังงานที่กระเจิงออก อันเกิดจากการสั่นของโมเลกุล ด้วยการวัดค่าพลังงานที่กระเจิงออกอันเกิดจากการสั่นของโมเลกุล มีแหล่งกำเนิดแสงเป็น Neodymium Yttrium Aluminium Garnet (Nd-YAG, ความยาวคลื่น 1,064 นาโนเมตร) สามารถวิเคราะห์ได้ในช่วง Raman shift $3,500-200\text{ cm}^{-1}$ สามารถวิเคราะห์หา หมู่ฟังก์ชันได้ทั้งสารประกอบอินทรีย์ และอนินทรีย์ เช่น คาร์บอนนาโนทิวบ์ ยา เครื่องสำอาง สารละลาย สารสกัดจากธรรมชาติ พอลิเมอร์ พลาสติก น้ำมัน ยาง วัสดุดิบในการผลิต ชิ้นงานอัญมณี ฯลฯ ตัวอย่างเป็นได้ทั้งของแข็ง และของเหลว ปริมาณของตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ของแข็ง ประมาณ 100 มิลลิกรัม ตัวอย่างของเหลวประมาณ 5 มิลลิลิตร ภาชนะบรรจุตัวอย่าง ตามความเหมาะสมกับชนิดตัวอย่าง และต้องป้องกันความชื้นได้ดี การวิเคราะห์สามารถตรวจวัดใน โหมดติดตามการเปลี่ยนแปลงตามเวลาทดสอบได้แบบต่อเนื่อง (Real time On-line) จึงประยุกต์ใช้ เพื่อการศึกษาลักษณะการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของปฏิกิริยาต่างๆ ได้ งานวิจัยนี้ใช้เครื่องวิเคราะห์ รามานสเปกโตรมิเตอร์ ยี่ห้อ PERKIN ELMER รุ่น Spectrum GX แสดงในรูป 3.5



รูปที่ 3.5 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มรามานสเปกโตรมิเตอร์ ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum GX

[126]

3.5.5 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR spectroscopy)

เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR spectroscopy) ใช้ เพื่อหาหมู่ ฟังก์ชันบนพื้นผิวโดยอาศัยการสั่นของโมเลกุล (Vibration) ของสารในช่วงการดูดกลืนแสง เลขคลื่น (Wavenumber) เท่ากับ 12800 ถึง 10 cm^{-1} เมื่อสารตัวอย่างดูดกลืนรังสีช่วงความถี่อินฟราเรด กลาง ช่วงความยาวคลื่น $200-4000\text{ cm}^{-1}$ จะเกิดทรานซิชันการสั่นและการหมุนของโมเลกุล ซึ่งการสั่นนี้จะทำให้ทราบชนิดของหมู่ เช่น หมู่คาร์บอน หมู่ไนโตรเจน หมู่คาร์บอนิล หมู่คาร์บอกซิลิก หมู่ไฮดรอกซิล เป็นต้น และทำให้ทราบ พันธะการสั่น เช่น พันธะเดี่ยว พันธะคู่

พันธะสาม หรือแม้กระทั่งโครงสร้างของสารตัวอย่าง อีกทั้ง เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งของแข็งของเหลว และแก๊สในด้านเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ งานวิจัยนี้ได้มีการใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ ยี่ห้อ Thermo Scientific รุ่น Nicolet iS5 ดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ ยี่ห้อ Thermo Scientific รุ่น Nicolet iS5 [127]

3.5.6 เทคนิคเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เป็นหนึ่งในเทคนิคที่ให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างทางกายภาพของทั้งสารที่เป็นผลึกและอสัณฐานโดยอาศัยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (x-ray scattering) ซึ่งใช้วัดกับกลุ่มระบอบอสัณฐาน ส่วนความเป็นระเบียบทั้งในระยะสั้น ยาว และเคมี รวมถึงการกระจายตัวและลักษณะเฉพาะของตำหนิ (defect) จะศึกษาผ่านการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานสูงตกกระทบวัตถุแล้วเกิดการกระเจิงแบบยืดหยุ่นจะสามารถตรวจสอบได้ด้วยเครื่องตรวจหาสัญญาณรังสีแล้วพลอตความเข้มของรังสี (intensity) ที่กระเจิงออกมาจำนวนมากและเสริมกันเทียบกับมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) ได้เป็นสเปกตรัมการเลี้ยวเบน การคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของ รังสีเอ็กซ์เอกรงค์ (monochromatic) ที่ยิงผ่านชั้นผลึกที่สมบูรณ์ของตัวอย่างเป็นไปตามกฎของ แบริก (Bragg's law) ในสมการที่ 3.1 สำหรับผลึกรังสีเลี้ยวเบนเกิดขึ้นได้เฉพาะที่มุม θ ของ รังสีสะท้อน (reflection) เท่ากับมุม θ ของรังสีตกกระทบ งานวิจัยนี้วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของตัวอย่างโดยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffractometer) ยี่ห้อ Benchtop X-Ray Diffractometer รุ่น Malvern Panalytical Aries XRD แสดงในรูป 3.7 ซึ่งกำหนดภาวะในการวิเคราะห์ไว้ ให้มีความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์ชนิด $\text{Cu K}\alpha$ (ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม) แรงดันไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ อัตราส่วนการสแกน 0.02 องศาต่อวินาที และมุมของการ เลี้ยวเบน (2θ) ในช่วง 5 ถึง 90 องศา การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์จะอบตัวอย่างให้แห้ง สนิทและบดตัวอย่างให้มีลักษณะเป็นผงละเอียดแล้วบรรจุลงในช่องใส่สารตัวอย่าง (sample holder) จากนั้นปาดผิวหน้าของสารตัวอย่างให้เรียบด้วยกระจกสไลด์ กดลงบนถาดใส่ ตัวอย่างแล้วนำไปประกอบบนแท่นวางตัวอย่างของเครื่อง

แล้วเปรียบเทียบข้อมูลรูปแบบการ เลี้ยวเบนที่ได้กับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของสารประกอบ จาก The Joint Committee on Powder Diffraction standard (JCPDs data) ที่เป็นฐานข้อมูล มาตรฐานสำหรับวิเคราะห์หาเฟส ของสารเมื่อตำแหน่งของทุกพีคตรงกันและมีความเข้มสัมพันธ์ สอดคล้องกับการวัด, บอกโครงสร้างผลึก หรือหาตำหนิในผลึก นอกจากนี้สามารถนำผลวิเคราะห์ ที่ได้มาคำนวณหาสมบัติเชิงโครงสร้างได้ เช่น ระยะระหว่างระนาบ (d-spacing) และขนาดผลึก เฉลี่ย (average crystallite size) เป็นต้น

สมการการคำนวณทางเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

1) กฎของแบรกก์(Bragg's law)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

เมื่อ n คือ อันดับของการสะท้อน (order of reflection)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (wavelength) หน่วย อังสตรอม (\AA)

d คือ ช่องระยะห่างระหว่างระนาบชนิดเดียวกัน (d-spacing) หน่วย อังสตรอม (\AA)

θ คือ มุมของรังสีเอกซ์ตกกระทบกับระนาบผลึก (angle between the x-ray and lattice plane) หน่วย องศา (A°)

2) ช่องระยะห่างระหว่างระนาบ(d-spacing)

$$\text{Cubic: } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

$$\text{Tetragonal: } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2\left(\frac{a^2}{c^2}\right)}}$$

เมื่อ d_{hkl} คือ ช่องระยะห่างระหว่างระนาบชนิดเดียวกันที่อยู่ชิดกัน (d-spacing)

a คือ ขนาดเซลล์หน่วย (unit cell parameter)

h, k, l คือ ดัชนีมิลเลอร์ (miller indices)

3) ขนาดผลึกเฉลี่ย

$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

เมื่อ D_p คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystallite size)

K คือ แฟกเตอร์รูปทรง (shape factor)

β คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค (full width at half maximum)

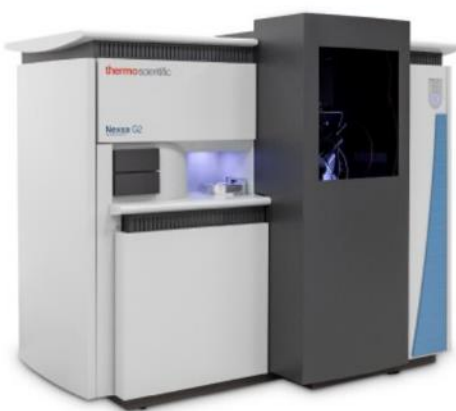


รูปที่ 3.7 เครื่องวิเคราะห์โดยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ยี่ห้อ Benchtop รุ่น Malvern Panalytical AERIS XRD [128]

3.5.7 เทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

เทคนิค XPS หรือที่รู้จักกันในชื่อ Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) ใช้แสงในช่วงของ soft X-ray เพื่อการกระตุ้นให้เกิดโฟโตอิเล็กตรอนและเน้นที่การวิเคราะห์ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุด (core electron) เนื่องจากค่าพลังงานดังกล่าวเป็นค่าเฉพาะของอะตอมในแต่ละธาตุและขึ้นอยู่กับสถานะทางเคมีของอะตอมนั้น การวิเคราะห์ดังกล่าวจึงสามารถระบุชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งจะวัดในระดับพื้นผิว (surface sensitive) ที่ระดับ 5 – 100 อังสตรอม (Angstroms) หลักการเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรมิเตอร์ คือ รังสีที่ตรวจพบจะเข้าสู่บริเวณที่ไวต่อความรู้สึกและทำให้เกิดออโนเซชัน ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนโฮลจำนวนมาก ภายใต้การกระทำของสนามไฟฟ้าที่ใช้ อิเล็กตรอนและรูจะเคลื่อนตัวอย่างรวดเร็วไปยังขั้วบวกและขั้วลบ ตามลำดับ และรวบรวมไว้เป็นสัญญาณไฟฟ้าพัลส์ซึ่งในวงจรเอาท์พุท คู่อิเล็กตรอนโฮลในเครื่องตรวจจับสารกึ่งตัวนำ เรียกว่าข้อมูล ผู้ให้บริการของเครื่องตรวจจับ เครื่องวิเคราะห์แอมพลิจูดพัลส์หลายช่องสัญญาณ (MCA) เป็นเครื่องมือที่ประมวลผลการกระจายแอมพลิจูดของสัญญาณพัลส์ จำแนกสัญญาณพัลส์ตามแอมพลิจูดและบันทึกจำนวนสัญญาณในแต่ละหมวดหมู่ ส่วนใหญ่ประกอบด้วยตัวแปลงอนาล็อกเป็นดิจิตอล (ADC) ตัวเข้ารหัสที่อยู่และหน่วยความจำ เครื่องตรวจจับจะแปลงรังสีแกมมาที่มีพลังงานต่างกันเป็นสัญญาณพัลส์ที่มีแอมพลิจูดตามสัดส่วนของพลังงาน ซึ่งจะถูกป้อนเข้าสู่ ADC แปลงเป็นการแทนแบบดิจิตอล และป้อนหน่วยความจำที่เข้ารหัสด้วยที่อยู่ หน่วยความจำที่อยู่แต่ละรายการจะเป็นช่องสัญญาณที่มีตัวนับ หลังจากการวัดเสร็จสิ้น เส้นสเปกตรัมสองมิติที่แสดงตามจำนวนช่องสัญญาณต่างๆ จะเป็นแผนที่สเปกตรัมพลังงาน เทคนิคนี้สามารถประยุกต์ใช้กับพื้นผิววัสดุหลากหลายชนิด เช่น โลหะ สารกึ่งตัวนำ เซรามิกส์ แก้ว ฟัน กระจก ผ้า เป็นต้น

สามารถระบุชนิดของธาตุ (ตั้งแต่ Li ถึง U) ที่เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวของวัสดุ ระบุร้อยละที่มีอยู่ของธาตุที่สนใจเทียบกับธาตุอื่นที่เป็นองค์ประกอบ และสามารถระบุการกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิว การกระจายตัวของธาตุตัวด้านข้างจากการปรับตำแหน่งของการวัดและการกระจายตัวของธาตุตัวในแนวลึกจากการใช้เทคนิค depth profile อีกทั้งไม่ทำลายคุณสมบัติของสารในการวัดอีกด้วย งานวิจัยนี้ศึกษาองค์ประกอบหมู่และสถานะทางเคมีขององค์ประกอบ (พันธะ) บนพื้นผิว ด้วยเครื่องวิเคราะห์ห้วงสุตนาโน โดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนรังสีเอกซ์ ยี่ห้อ Thermo Fisher รุ่น NEXSA G2 แสดงในรูป 3.8



รูปที่ 3.8 เครื่องวิเคราะห์ห้วงสุตนาโน โดยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอน ด้วยรังสีเอกซ์ ยี่ห้อ Thermo Fisher รุ่น NEXSA G2 [129]

3.5.8 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

เทคนิคนี้ใช้เพื่อศึกษาพื้นผิวของตัวอย่าง โดยเฉพาะศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาเช่น ลักษณะรูปร่าง ลวดลายเป็นผิวตัวอย่าง ตลอดจนขนาดของตัวอย่างโดยลาอิเล็กตรอนจะส่องกราดไปบนผิวของวัตถุ และสามารถศึกษาทั้ง ตัวอย่างทางชีวภาพและวัสดุศาสตร์อีกด้วย ได้ภาพมีลักษณะเป็นภาพ 3 มิติ นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์ องค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงานได้ โดยการวัดสัญญาณ Secondary electron ที่หลุดจากผิวตัวอย่างจากการชนของ Primary electron ภายใต้สภาวะสุญญากาศ และแปลงเป็นสัญญาณภาพ ในการวิเคราะห์ องค์ประกอบทางเคมี อิเล็กตรอนที่หลุดจากผิวของชิ้นงานเกิดการกระเจิงกลับและและเกิดสัญญาณเอ็กซ์เรย์ ทำให้สามารถวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงานทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ งานวิจัยนี้ศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ Hitachi รุ่น SU3500-Horiba X-maxN แสดงในรูป 3.9



รูปที่ 3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยี่ห้อ Hitachi รุ่น SU3500-Horiba X-maxN [130]

3.5.9 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)

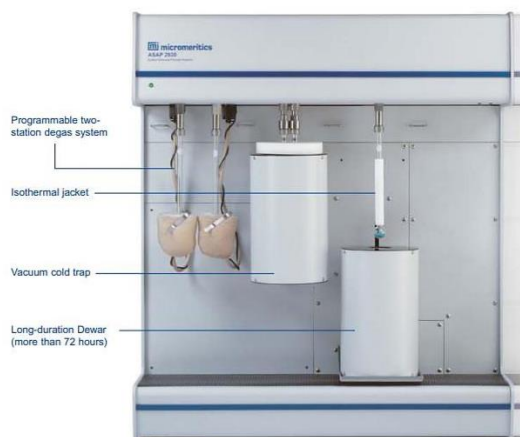
เทคนิคนี้มีการศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับจุลภาค FESEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงถึงระดับ 1,000,000 เท่า ทำให้สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครหรือนาโนได้ FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer ; EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษา ชนิด ปริมาณ และการกระจายองค์ประกอบธาตุในวัสดุที่ศึกษาได้ อีกทั้ง FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์หรือตัววัดอื่นๆ เพื่อใช้ศึกษาวิเคราะห์ตามวัตถุประสงค์ที่ต่างกันออกไป เช่น เชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์การเรียงตัวของผลึกโดยใช้สัญญาณจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Electron Backscatter Diffraction; EBSD) นอกจากนี้ FESEM สามารถประยุกต์โดยเชื่อมตัวเข้ากับตัวควบคุมอิเล็กตรอนเพื่อใช้เขียนลายขนาดเล็กลงบนชิ้นงาน (Electron Beam Lithography) จะเห็นได้ว่า FESEM เป็นเครื่องมือที่มีความจำเป็นต่อการศึกษาวิจัย มีกำลังขยายที่สูง และสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายและครอบคลุมการศึกษาวิจัยในระดับจุลภาคงานวิจัยนี้ศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน ยี่ห้อ Quanta รุ่น 250 FEG แสดงในรูป 3.10



รูปที่ 3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน ยี่ห้อ Quanta รุ่น 250 FEG [131]

3.5.10 เทคนิควิเคราะห์ลักษณะพื้นที่ผิว (Brunauer–Emmett–Teller, BET)

เทคนิคนี้เป็นกระบวนการวิเคราะห์คุณสมบัติพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยของตัวอย่างถูกวิเคราะห์ด้วยการวัดการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน โดยใช้เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความพรุน (surface area and porosity analyzer) ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020 แสดงในรูป 3.11 น้ำหนักสารตัวอย่างในการวิเคราะห์ประมาณ 0.02-0.03 กรัม บรรจุในหลอดตัวอย่าง ขั้นตอนแรกจะเพิ่มความร้อนที่อุณหภูมิไปที่ 150 องศาเซลเซียส ภายใต้ภาวะสุญญากาศ เป็นเวลา 90 นาที ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อไล่ความชื้นและสิ่งเจือปนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว จากนั้นจึงทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส เมื่อแก๊สไนโตรเจนที่ป้อนเข้าไป และแก๊สที่เหลืออยู่ในพื้นที่ว่างเข้าสู่สมดุลจะเกิดผลต่างของแก๊สไนโตรเจน โดยหากตั้งสมมติฐานว่าการดูดซับของแก๊สเกิดขึ้นทั่วพื้นผิว ผลต่างดังกล่าวจะเป็นปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิว การรายงานผลจากเทคนิคการวิเคราะห์นี้แสดงได้เป็นไอโซเทิร์มของการดูดซับและการคายซับ (adsorption and desorption isotherm) ซึ่งพลอตระหว่างความดันสัมพัทธ์ (relative pressure, P/P_0) ตั้งแต่ 7.17×10^{-3} ถึง 0.984 เทียบกับปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับ สำหรับพื้นที่ผิวจำเพาะถูกคำนวณผ่านสมการ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ส่วนปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยถูกคำนวณผ่านสมการ Barret-Joyner-Halenda (BJH pore size distribution)



รูปที่ 3.11 เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุน ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020 [132]

3.6 การวิเคราะห์ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสองชั้น และ ไอออนสังกะสี แบบไฮบริด

3.6.1 เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry; CV)

เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาความสัมพันธ์ ระหว่างความต่าง ศักย์ (หน่วยเป็นโวลต์) ถูกป้อนให้กับสิ่งที่ต้องการศึกษา และค่ากระแสไฟฟ้า (หน่วยเป็นแอมแปร์) การควบคุมค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าเทียบได้กับการเปลี่ยนระดับพลังงาน ดังนั้นโมเลกุลของ สารเคมีที่อยู่บนขั้วไฟฟ้าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงหรือเกิดปฏิกิริยาขึ้น ส่งผลให้การเปลี่ยนแปลง ดังกล่าวมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนและเกิดเป็นกระแสไฟฟ้าขึ้น วิธีการให้ความต่างศักย์แก่ขั้วไฟฟ้า สามารถควบคุมได้หลายลักษณะ เช่น การให้ความต่างศักย์เพิ่มขึ้นเป็นขั้นบันได ขึ้นอยู่กับตัวแปรที่ ต้องการศึกษา เทคนิคนี้ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (Quantitative analysis) ทางด้านสาขาเคมีและสาขาอื่นๆที่เกี่ยวข้อง เป็นเทคนิคที่ค่อนข้างง่ายและรวดเร็ว โดยมีส่วนประกอบที่สำคัญคือโพเทนชิโอสแตตต่อกับคอมพิวเตอร์และมีซอฟต์แวร์ที่ทำหน้าที่ ควบคุมการทำงานและแสดงผลการวิเคราะห์ ทำให้สามารถทำงานได้โดยสะดวก โดยงานวิจัยนี้ ขั้วเคมีไฟฟ้าจะต่อเข้ากับเครื่องโพเทนชิโอสแตต ยี่ห้อ Autolab รุ่น PSGSTAT30 และยี่ห้อ Gamry รุ่น Interface1010E แสดงดังรูป 3.12

ก)



ข)



รูปที่ 3.12 เครื่องทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแบตเตอรี่ ก) ยี่ห้อ Autolab รุ่น PSGSTAT30 [133] และ ข) ยี่ห้อ Gamry รุ่น Interface1010E [134]

3.6.2 เทคนิคการอัดและจ่ายประจุด้วยกระแสคงที่ (galvanostatic charge/discharge; GCD)

เทคนิคการอัดและจ่ายประจุด้วยกระแสคงที่เป็นเทคนิคมาตรฐานที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของ EDLC และแบตเตอรี่ การวนซ้ำของการอัดและการคายประจุหรือที่เรียกว่าวัฏจักร บ่อยครั้งที่การอัดและการคายประจุจะดำเนินการที่กระแสคงที่จนกว่าจะถึงแรงดันไฟฟ้าที่ตั้งไว้ ประจุ (ความจุ) ของแต่ละรอบจะถูกวัดและคำนวณความจุ C ในหน่วยฟารัด (F) สมการ 3.2

$$C = \frac{Q}{V} \quad (3.2)$$

โดยที่ Q คือประจุไฟฟ้าในคูลอมบ์ และ V คือหน้าต่างแรงดันไฟฟ้า ทั้งสองถูกลงจุดเป็นฟังก์ชันของเลขรอบ เส้นโค้งนี้เรียกว่าเส้นโค้งความจุ ในทางปฏิบัติ ประจุมักเรียกว่า ความจุ โดยปกติแล้ว ความจุจะมีหน่วยเป็นแอมแปร์ ชั่วโมง (Ah) โดยที่ $1 \text{ Ah} = 3600$ คูลอมบ์ โดยเทคนิคนี้ ชั่วเคมีไฟฟ้าจะต่อเข้ากับเครื่องโพเทนชิโอสแตท ยี่ห้อ Autolab รุ่น PSGSTAT30 และยี่ห้อ Gamry รุ่น Interface1010E แสดงดังรูป 3.11 และหากเป็นวัฏจักร (Cycles) จะใช้เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ (Battery tester) ยี่ห้อ Neware รุ่น CT-4008T-5V10mA แสดงดังรูป 3.13



รูปที่ 3.13 เครื่องทดสอบประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ ยี่ห้อ Neware รุ่น CT-4008T-5V10mA [135]

3.6.3 เทคนิคการวัดความต้านทานเชิงซ้อนทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)

เทคนิคการวัดความต้านทานเชิงซ้อนทางเคมีไฟฟ้า เป็นเทคนิคที่ให้ความต่างศักย์ไฟฟ้า กระแสสลับหรือรูปไซน์ในระดับมิลลิโวลต์ เพื่อรบกวนไอออนที่ผิวหน้าขั้วไฟฟ้าให้มีการสั่น แล้วทำการวัดค่ากระแสไฟฟ้ารูปไซน์ที่ตอบสนองกลับมา โดยเปรียบเสมือนว่าที่ขั้วบริเวณรอยต่อของสารละลายมีลักษณะทางกายภาพคล้ายกับอุปกรณ์ในวงจรไฟฟ้ากระแสสลับ การที่ค่ากระแสไฟฟ้า มีขนาดและเฟสที่เปลี่ยนไป เนื่องจากลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้า การใช้เทคนิคดังกล่าวทำให้สามารถตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของขั้วไฟฟ้าได้ โดยเทคนิคนี้จะใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตท ยี่ห้อ Gamry รุ่น Interface1010E แสดงดังรูป 3.12 ข)



บทที่ 4

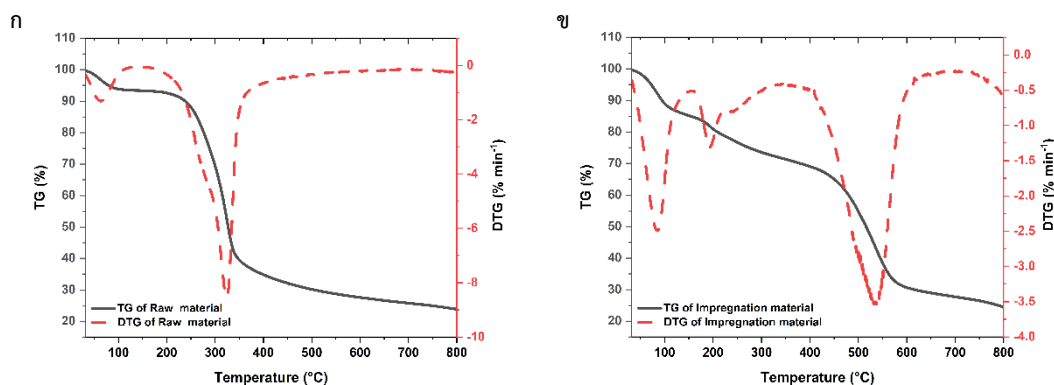
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสองชั้น

4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพและเคมีถ่านกัมมันต์

4.1.1 วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก ด้วยเทคนิควิเคราะห์คุณสมบัติเชิงอุณหภูมิความร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA)

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของแต่ละองค์ประกอบ เมื่อให้ความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงอุณหภูมิความร้อนในบรรยากาศของออกซิเจน พฤติกรรมทางความร้อนของเปลือกหมากได้รับการศึกษาโดย TGA และเดริเวทีฟ เทอร์โมกราวิเมตริก (derivative thermogravimetric analysis, DTG) แสดงในรูป 4.1 การวิเคราะห์เชิงความร้อนของวัสดุถ่านกัมมันต์ให้มุมมองเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงของมวลเอนทัลปี และความจุทางความร้อน TGA จะวัดน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นหรือลดลงตามฟังก์ชันของอุณหภูมิ สามารถให้ ข้อมูลเกี่ยวกับองค์ประกอบตัวอย่างและความเสถียรทางความร้อน และ DTG แสดงอัตราส่วนการสูญเสียมวลเทียบกับเวลาของเปลือกหมากที่น้ำหนัก 10.15 มิลลิกรัม ได้รับความร้อนจาก 32 องศาเซลเซียส ถึง 800 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ในบรรยากาศเฉื่อย การลดของมวลอย่างช้า ๆ เกิดขึ้นในสองขั้นตอน เมื่อได้รับความร้อนในอัตราคงที่ตามที่แสดงในเส้นโค้ง TGA การลดของมวลครั้งแรกของเปลือกหมากเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส ($32 < T < 100$ °C) นี้เป็นเพราะการระเหยของสารประกอบที่ถูกแยกออกมา การระเหยน้ำหรือความชื้นที่ดูดซับบนผิวของวัสดุและการระเหยของความชื้นที่อยู่ลึกลงไปจากพื้นผิวของวัสดุ หลังจากนั้นการลดของมวลจะน้อยลงจนถึง 250 องศาเซลเซียส ขั้นตอนการลดของมวลปริมาณมากเกิดขึ้นที่ 300 องศาเซลเซียส และเปลือกหมากที่ได้รับการกระตุ้นทางเคมี ด้วยซิงค์คลอไรด์ต่ออัตราส่วน 3:1 โดยมวล ที่น้ำหนัก 9.93 มิลลิกรัม มีการลดของมวลครั้งแรกของวัสดุ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับเปลือกหมากปกติ แล้วจะค่อยๆลดลงเรื่อยไปจนถึง 400 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส จะมีการลดของมวลที่เยอะอีกครั้ง การสูญเสียมวลของวัสดุทั้งสองที่อุณหภูมิสูงเช่นนี้สามารถกำหนดให้กับการสลายตัวของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่มีอยู่ในเปลือกหมาก เช่น อีเทอร์ ฟีนอล เอสเทอร์ และควิโนน เป็นต้น [136] การยืนยันด้วย DTG แสดงให้เห็นจุดสำคัญของการสูญเสียที่สอดคล้องกับข้อมูล TGA อีกด้วย ดังนั้นการเลือกใช้ช่วงอุณหภูมิสำหรับการทดลองที่ 500 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส จึงเหมาะสมและสามารถใช้ได้ เพื่อดูความแตกต่างที่เกิดจากการให้อุณหภูมิ



รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการลดของมวลกับอุณหภูมิ ของ ก) เปลือกหมาก และ ข) เปลือกหมากที่ได้รับการกระตุ้นทางเคมีด้วยซิงค์คลอไรด์ต่ออัตรา 3:1 โดยมวล

4.1.2 วิเคราะห์ส่วนประกอบโดยประมาณ (Proximate analysis)

การหาค่าส่วนประกอบโดยประมาณของเปลือกหมาก ดำเนินการภายใต้กระบวนการมาตรฐาน ASTM เพื่อหาปริมาณของความชื้น (moisture, M) เถ้า (ash, A), สารระเหย (volatile matter, VM) และปริมาณคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) ซึ่งแสดงค่าที่ได้การทดลองตามตารางที่ 4.1 จะเห็นว่าองค์ประกอบวัสดุที่นำมาใช้ในการดำเนินการวิจัยนั้น มีค่าคาร์บอนอยู่ที่ร้อยละ 14.3987 โดยมวล หากสังเกตเห็นส่วนใหญ่จะเป็นสารระเหยที่มีร้อยละมากกว่าส่วนอื่น และในงานวิจัยนี้ก็ได้มีช่วงอุณหภูมิที่สารระเหยไม่เป็นปัญหาแก่ตัววัสดุที่นำมาทดสอบ

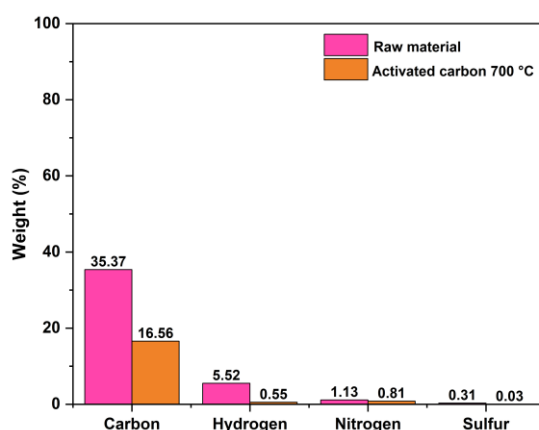
ตารางที่ 4.1 ปริมาณร้อยละโดยมวลของส่วนประกอบโดยประมาณของเปลือกหมาก

การทดลอง	1	2	เฉลี่ย
ความชื้น	6.3247	6.4045	6.3646
เถ้า	4.7279	4.6430	4.6855
สารระเหย	73.6546	75.4479	74.5513
คาร์บอนคงตัว	14.3987		

4.1.3 วิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบเปลือกหมากและถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิควิเคราะห์องค์ประกอบ (CHNS elemental analysis)

การศึกษาเพื่อหาองค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ พบว่าให้องค์ประกอบส่วนคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน ดังแสดงในรูป 4.2 พบว่าเมื่อเปรียบเทียบกันระหว่างเปลือกหมากกับถ่านกัมมันต์ที่ได้จากเปลือกหมากที่กระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่ออัตรา 3:1 โดยมวล และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีองค์ประกอบ

ของคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ แต่มีร้อยละคาร์บอนลดลง อันมาจากกระบวนการเผา ทำให้ทราบปริมาณคาร์บอนในถ่านกัมมันต์ ค่าปริมาณคาร์บอนที่ได้ ใกล้เคียงกับค่าวิเคราะห์ส่วนประกอบโดยประมาณ (proximate analysis) สามารถยืนยันได้ว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้มีคุณสมบัติความเป็นคาร์บอนเพียงพอที่จะใช้งานเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด อีกทั้งผลที่ได้สอดคล้องกับผลการทดลองจากเทคนิค TGA กล่าวคือ เมื่อมีการให้ความร้อนเข้าไปแก่สารตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิที่เลือกใช้ 500 – 800 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำและทำลายหมู่ฟังก์ชันบางอย่างออกไป

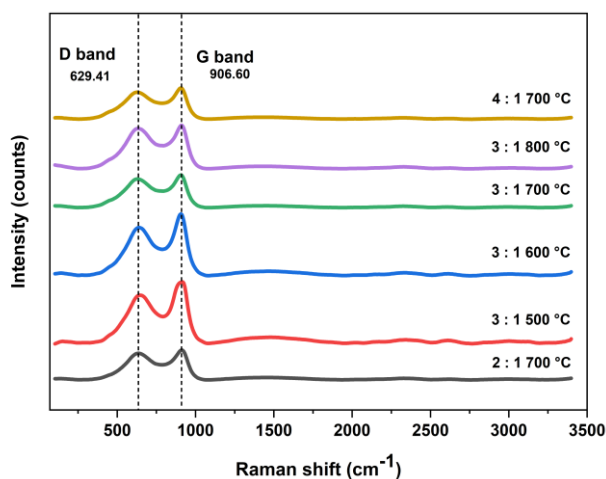


รูปที่ 4.2 ปริมาณร้อยละโดยมวลขององค์ประกอบธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และกำมะถันในตัวอย่างเปลือกหมาก และถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่อวัตต์อัตราส่วน 3:1 โดยมวล และผ่านการเผาอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

4.1.4 วิเคราะห์พันธะและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy)

พันธะและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของถ่านกัมมันต์ ถูกตรวจสอบโดยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีที่แสดงในรูปที่ 4.3 ใช้เลเซอร์ความยาวคลื่นที่ 532 นาโนเมตร รัศมีของเลเซอร์ที่ 0.6 ไมโครเมตร แสดงแถบความเข้มสองแถบที่ตำแหน่ง 629.41 cm^{-1} และที่ 906.60 cm^{-1} ซึ่งกำหนดให้เป็นโหมดการสั่น โหมดการสั่นสะเทือนเหล่านี้เกี่ยวข้องกับอะตอมของคาร์บอนที่ถูกผูกมัด sp^2 ของโดเมน microcrystalline ที่ไม่เป็นระเบียบ [134] พีคที่ประมาณ 629.41 cm^{-1} (D-band, D-defects หรือ ความไม่เป็นระเบียบ) แสดงโครงสร้างกราฟไฟต์ที่มีข้อบกพร่องหรือวัสดุคาร์บอนในรูปแบบที่ไม่เป็นระเบียบ รามานสเปกโทรสโกปีถือเป็นเทคนิคที่ละเอียดอ่อนสำหรับการค้นหาความผิดปกติในวัสดุคาร์บอน sp^2 เนื่องจากความผิดปกติในระบบคาร์บอนไฮบริด sp^2 ทำให้เกิดเรโซแนนซ์ในรามานสเปกตรัม ที่พีค 906.60 cm^{-1} (G-band, G-graphite หรือ

ความเป็นระเบียบ) การยึดพันธะ C-C ในวัสดุกราฟไฟต์ทำให้เกิด G-band ซึ่งเป็นเรื่องปกติสำหรับระบบคาร์บอน sp^2 ทั้งหมด อัตราส่วนความเข้มของพีค I_D/I_G ทั้งสองขึ้นอยู่กับแกรไฟไทเซชัน (graphitization degrees) และค่า I_D/I_G ที่สูงกว่าจะบ่งชี้การนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น และแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของ I_D/I_G มีค่าประมาณหนึ่งซึ่งบ่งชี้ถึงลักษณะอสังฐานของถ่านกัมมันต์ เมื่อพิจารณาตามตารางที่ 4.3 ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ ภาวะ 3:1 ค่า I_D/I_G เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส แต่ที่การกระตุ้นเคมีภาวะต่างกัน สังเกตเห็นได้ค่า I_D/I_G ไม่ได้แตกต่างกันอย่างนัยยะสำคัญ ดังนั้นสรุปได้ว่า ที่ภาวะการกระตุ้นทางเคมีด้วยซิงค์คลอไรด์ต่างกัน ไม่ได้ส่งผลต่อโครงสร้าง แต่อุณหภูมิส่งผลต่อโครงสร้าง ทำนายได้ว่าถ่านกัมมันต์ที่มีค่า I_D/I_G เข้าใกล้หนึ่ง (~ 1) จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีกว่า และการที่มีค่า I_D/I_G มากกว่า นั้นหมายถึงมีค่า I_G มากกว่า สื่อให้เห็นมีการจัดเรียงโครงสร้างที่เป็นระเบียบมากขึ้นไปด้วย นอกจากนี้การวิเคราะห์ Raman เป็นการทำนายแนวโน้มของการนำไฟฟ้า แต่ไม่ทั้งหมดจากที่สังเกตได้ถึงความแตกต่างของคาร์บอนตัวนำและแกรไฟต์ ซึ่งแกรไฟต์มีค่า I_G มากกว่า มีการจัดเรียงโครงสร้างเป็นระเบียบ ทว่าค่า I_D/I_G ไม่ได้เข้าใกล้หนึ่ง เช่นเดียวกับคาร์บอนตัวนำ



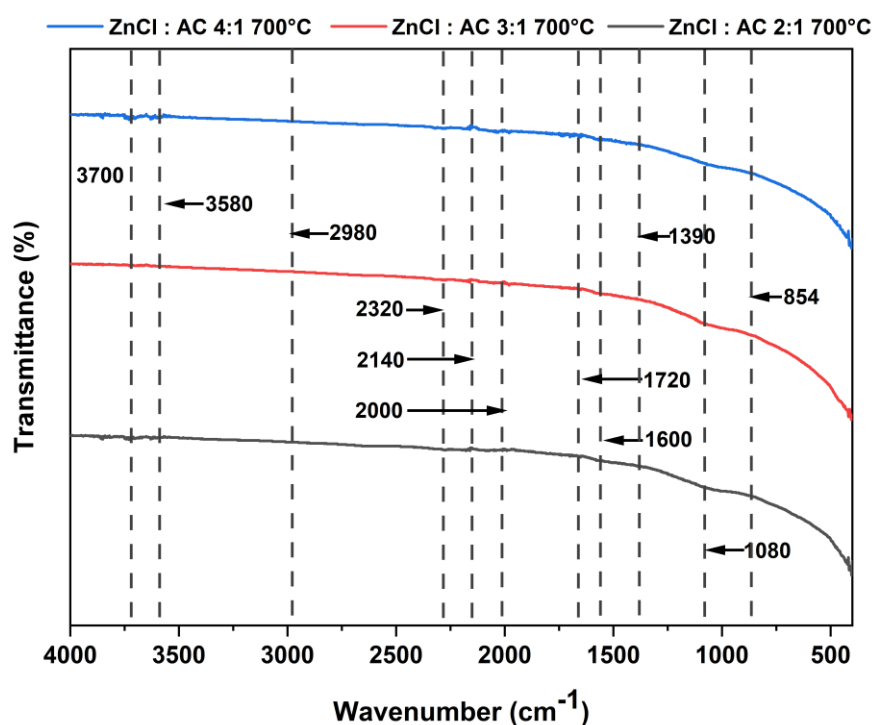
รูปที่ 4.3 สเปกตรัม Raman ของโครงสร้างเฉพาะถ่านกัมมันต์ ที่ภาวะการกระตุ้นและอุณหภูมิต่าง ๆ

ตารางที่ 4.2 อัตราส่วนค่าระหว่าง I_D/I_G ของถ่านกัมมันต์ ที่ภาวะการกระตุ้นและอุณหภูมิต่าง ๆ

อัตราส่วนซิงค์คลอไรด์ต่อวัสดุดิบ (โดยมวล)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความถี่ (หน่วย)		I_D/I_G
		I_D	I_G	
2 : 1	700	17118.2	19290.0	0.89
3 : 1	500	30912.7	39596.8	0.78
3 : 1	600	31001.8	39932.5	0.78
3 : 1	700	18574.7	21215.3	0.88
3 : 1	800	26134.8	28172.1	0.93
4 : 1	700	17454.2	20221.5	0.86
คาร์บอนตัวนำ		1314.0	1202.0	1.09
แกรไฟต์		220.0	1920.0	0.11

4.1.5 วิเคราะห์พันธะหรือหมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิคการกระตุ้นสสารโดยใช้รังสีอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)

การวัด FTIR ของถ่านกัมมันต์ถือว่ามีความสำคัญมาก เนื่องจากให้ข้อมูลเกี่ยวกับกลุ่มฟังก์ชันต่างๆ ที่มีอยู่ในวัสดุ และหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้เองจะส่งผลต่อคุณสมบัติการดูดซับของถ่านกัมมันต์ สเปกตรัม FTIR ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากเปลือกหมากนั้นได้ถูกเตรียมอย่างดี สารที่ได้จึงค่อนข้างที่จะมีความสะอาด ดังนั้นสเปกตรัมของสารที่ได้จึงไม่ได้แสดงพีกอย่างชัดเจน ซึ่งทำให้การตีความข้อมูลยุ่งยาก [137] รูปที่ 4.4 แสดงสเปกตรัม FTIR ของตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ในช่วงหมายเลขคลื่น $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งบ่งชี้ว่ามีออกซิเจนที่มีหมู่ฟังก์ชัน ของ หมู่คาร์บอนิล หมู่ไฮดรอกซิล และหมู่คาร์บอกซิล ตารางที่ 4.3 แสดงหมู่ฟังก์ชันและความยาวคลื่นที่สอดคล้องกัน พีกที่แข็งแรงและกว้างที่ 3700 cm^{-1} และพีกที่อ่อนแอที่ 3580 cm^{-1} พบได้ในสเปกตรัมที่ได้รับยอดทั้งสองนี้อาจถูกกำหนดให้กับการยึด O-H การยึดนี้อาจเกิดจากสารประกอบโพลีเมอร์ (polymeric compounds) ในถ่านกัมมันต์ เช่น ฟีนอล แอลกอฮอล์ และกรดคาร์บอกซิลิก ระหว่างโมเลกุลพันธะไฮโดรเจนเนื่องจากการยึดออกของ O-H แสดงให้เห็นว่ามีหมู่ไฮดรอกซิลอิสระอยู่บนพื้นผิวคาร์บอน [138, 139] มียอดอ่อนอีกสองยอดที่ 2980 cm^{-1} และที่ 2320 cm^{-1} สอดคล้องกับการยึด C-H ในกลุ่ม CH_2 และพันธะ C-O ในกลุ่มคีทีน ตามลำดับ



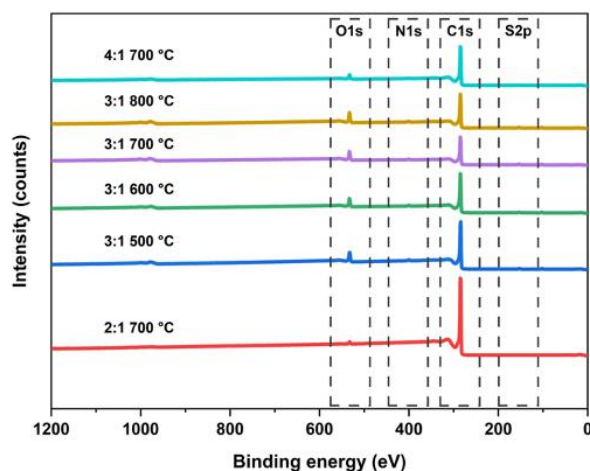
รูปที่ 4.4 สเปกตรัม FTIR ของถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่ออัตราส่วน 2:1 3:1 และ 4:1 โดยมวล ผ่านการเผาอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

จุดสูงสุดที่สังเกตได้ที่ประมาณ $1,600 \text{ cm}^{-1}$ อาจเนื่องมาจาก C=C การยืดการสั่นสะเทือนในวงแหวนอะโรมาติกได้รับการปรับปรุงโดยกลุ่มฟังก์ชันที่มีขั้ว [140] ความเข้มของแถบนี้จะเพิ่มขึ้นโดยการมีอยู่ของอะตอมออกซิเจน อาจเป็นเพราะการเพิ่มขึ้นของโมเมนต์ไดโพลของการสั่นสะเทือนของวงแหวน จุดสูงสุดที่แข็งแกร่งและกว้างในบริเวณ $1,300 - 1,000 \text{ cm}^{-1}$ เกิดจากการซ้อนทับกันของย่านความถี่จำนวนมากในโหมดการสั่น จุดสูงสุดนี้อาจเกิดจากการมีอยู่ของหมู่อัลคิลและการสั่นแบบตัดของหมู่ C-H ซึ่งสามารถเป็นหมู่ CH_3 ของลิควิน และโหมดรวมของโครงสร้าง C-C ที่เป็นคาร์บอนและการสั่นสะเทือนที่ยืดออกของกลุ่มฟอสโฟเนต [141, 142] จุดสูงสุดที่แข็งแกร่งที่ $1,080 \text{ cm}^{-1}$ อาจเกิดจากพันธะเดี่ยวของ C-O เช่น พันธะเดี่ยวที่อยู่ในฟีนอล อีเทอร์ เอสเทอร์ และกรด [140] พบพีคที่ความเข้มสูงอีกพีคที่ 854 cm^{-1} ซึ่งเกี่ยวข้องกับ IR spectra ของวงแหวนควบแน่น เช่น ของ C-H [143]

ตารางที่ 4.3 หมู่ฟังก์ชันในถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่อวัตุดิบ อัตราส่วน 3:1 โดยมวล และผ่านการเผาอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

เลขคลื่น (cm ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน
3700	Alcohol O-H stretching
3580	Carboxylic acid O-H stretching, Alcohol O-H stretching
2980	sp ³ C-H Asymmetric stretching
2320	C-O bond in Ketene group
2140	C≡C stretching
2000	C-H bending aromatic compound
1720	C=O stretching
1600	C=C Aromatic skeletal stretching, C=C Alkene stretching
1390	sp ³ C-H bend
1080	C-O Alkoxy
854	Alkene sp ² C-H bend, aromatic sp ² stretch

4.1.6 วิเคราะห์องค์ประกอบและสถานะทางเคมีขององค์ประกอบบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) องค์ประกอบพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนและสถานะทางเคมีของอะตอมได้รับการวิเคราะห์และจำแนกโดย XPS เพื่อให้เข้าใจสถานะทางเคมีของอะตอมของคาร์บอน ออกซิเจน ไนโตรเจน และ กำมะถัน XPS ได้รับการบันทึกสำหรับตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการกระตุ้นทางเคมี และการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ผลลัพธ์แสดงไว้ในรูปที่ 4.5 และตารางที่ 4.4 แสดงร้อยละอะตอม จะเห็นได้ว่าสำหรับตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นทางเคมีที่อัตราส่วน 3:1 ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีองค์ประกอบไนโตรเจนเยอะสุด เห็นได้จากอัตราร้อยละอะตอมของ N1s ต่อ C1s รองลงมาจะเป็นอัตราส่วน 3:1 ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และอัตราส่วน 3:1 ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งการมีอยู่ของไนโตรเจนและกำมะถันในปริมาณมาก เป็นไปได้ว่าจะส่งผลให้สมบัติทางไฟฟ้าและเคมีไฟฟ้าเพิ่มขึ้น



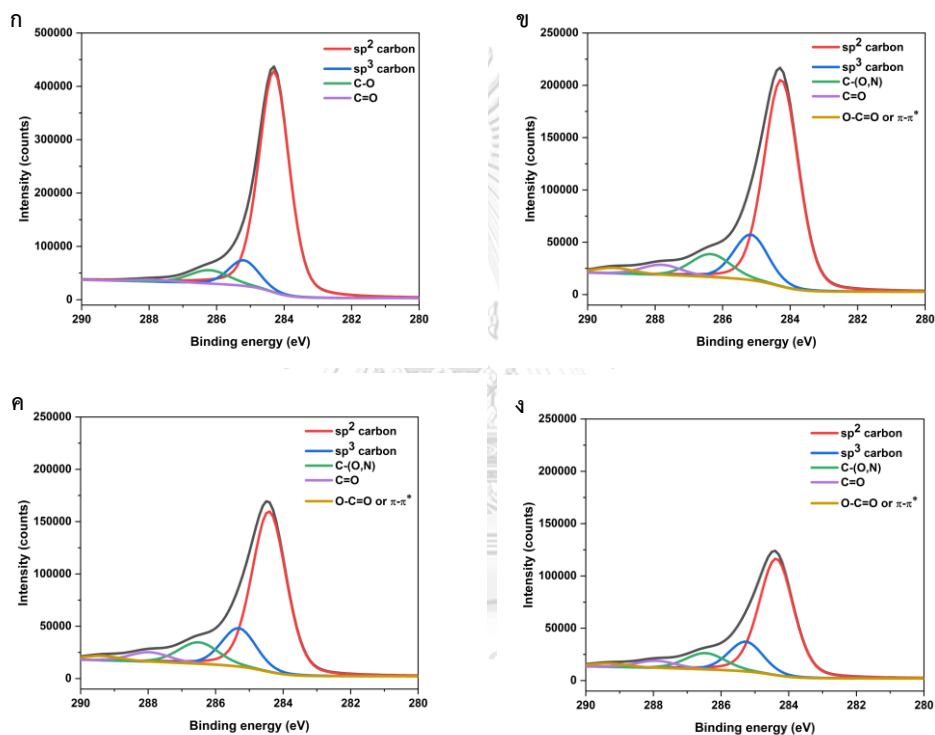
รูปที่ 4.5 สเปกตรัม XPS ของถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่อวัสดุคาร์บอน อัตราส่วน 2:1 3:1 และ 4:1 โดยมวล ผ่านการเผาอุณหภูมิ 500 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส

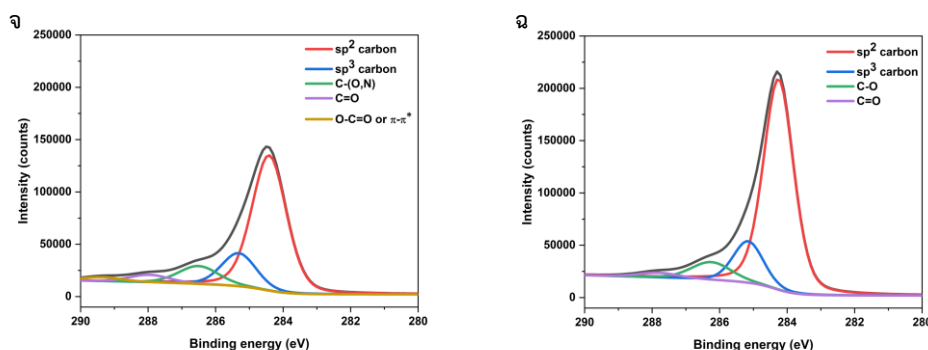
ตารางที่ 4.4 ร้อยละอะตอมองค์ประกอบและสถานะทางเคมีขององค์ประกอบบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี

รายการ	ร้อยละอะตอม (%)					
	2:1 700 °C	3:1 500 °C	3:1 600 °C	3:1 700 °C	3:1 800 °C	4:1 700 °C
C1s	97.78	87.94	85.81	84.32	84.32	93.36
N1s	0.15	1.73	1.89	1.94	1.90	0.72
N1s : C1s	0.15	1.97	2.20	2.30	2.25	0.77

สเปกตรัม C1s แสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งสามารถแสดงพีคคุณลักษณะหลักได้สองพีค คือ พีคที่มีความเข้มสูงสุดที่ ~284.1 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับการมีอยู่ของพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอน หรือ ไฮบริดเซชันแบบ sp^2 หรือ C=C และพีคคุณลักษณะสูงสุดที่ ~284.8 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับการมีอยู่ของพันธะเดี่ยวระหว่างอะตอมคาร์บอน หรือ ไฮบริดเซชันแบบ sp^3 หรือ C-C สเปกตรัมของตัวอย่าง C1s ยังถูกแยกออกและกำหนดให้กับพันธะ C-O (~286 อิเล็กตรอนโวลต์) พันธะ C=O (288-290 อิเล็กตรอนโวลต์) และพันธะ O-C=O (~288.5 อิเล็กตรอนโวลต์) [144] สำหรับการเปรียบเทียบพันธะทางเคมีทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ พันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอน หรือ ไฮบริดเซชันแบบ sp^2 ที่พบบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์มีลักษณะเดียวกันกับที่พบในแกรไฟต์จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ดีบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ ส่งผลให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่

ดีและค่าการเก็บประจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดสูง เมื่อพิจารณาถ่านกัมมันต์ที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นทางเคมีที่อัตราส่วน 3:1 ร้อยละของพื้นที่ C1s ในตารางที่ 4.5 เทียบกับพื้นที่ผิวจำเพาะ ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีองค์ประกอบพันธะไฮบริดเซชันแบบ sp^2 สูงสุด รองลงมาจะเป็นการเผาที่อุณหภูมิ 600 500 และ 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการที่เผาอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ภาวะการกระตุ้นทางเคมีต่างกัน ร้อยละของพื้นที่ C1s ในตารางที่ 4.5 เทียบกับพื้นที่ผิวจำเพาะ ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการกระตุ้นอัตราส่วน 4:1 มีองค์ประกอบพันธะไฮบริดเซชันแบบ sp^2 สูงสุด รองลงมาด้วยอัตราส่วน 3:1 และ 2:1 ตามลำดับ





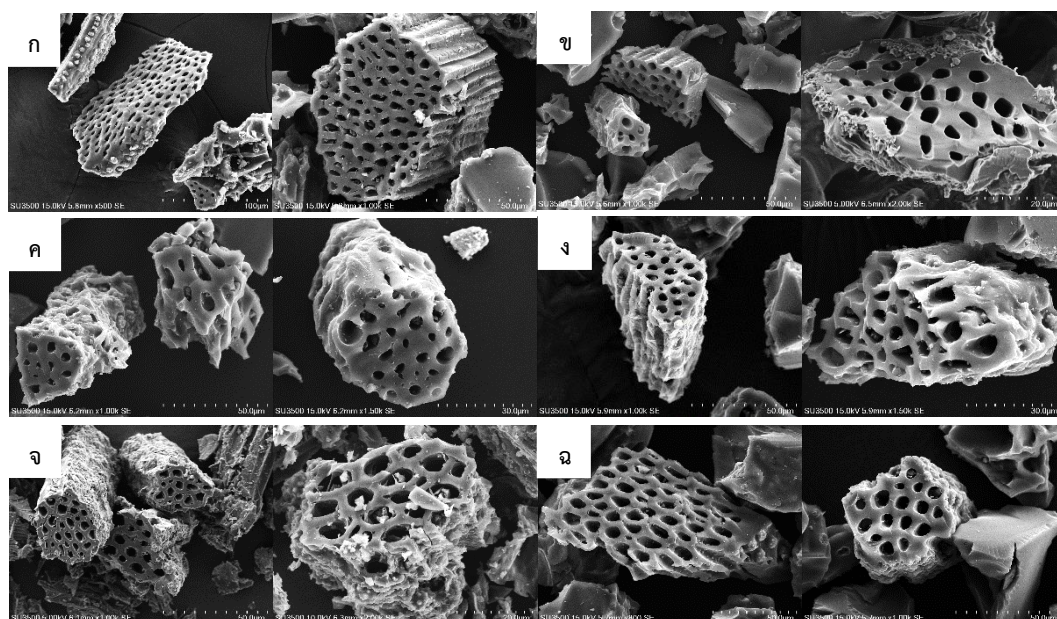
รูปที่ 4.6 สเปกตรัม XPS ของ C1s บนพื้นผิวถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะการกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่อวัสดุดิบ (โดยมวล) ที่อัตราส่วนและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ (ก) 2:1, 700 องศาเซลเซียส (ข) 3:1, 500 องศาเซลเซียส (ค) 3:1, 600 องศาเซลเซียส (ง) 3:1, 700 องศาเซลเซียส (จ) 3:1, 800 องศาเซลเซียส และ (ฉ) 4:1, 700 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.5 ร้อยละพื้นที่องค์ประกอบและสถานะทางเคมีของ C1s บนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี

สถานะทางเคมี	ร้อยละพื้นที่ (%) ของ C1s					
	2:1 700 °C	3:1 500 °C	3:1 600 °C	3:1 700 °C	3:1 800 °C	4:1 700 °C
sp ² carbon	83.19	69.48	67.01	65.99	67.17	75.24
sp ³ carbon	9.34	15.27	15.21	16.52	16.15	14.39

4.1.7 วิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

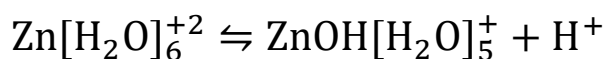
ลักษณะวิทยาของพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากเปลือกหมากที่เตรียมไว้แสดงอยู่ในรูปที่ 4.5 ที่กำลังขยายต่างกัน เป็นที่สังเกตว่าถ่านที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นมีรูพรุนในธรรมชาติ ซึ่งรูพรุนมีขนาดใหญ่ (macropore) ด้วยข้อจำกัดของ SEM ที่ไม่สามารถมองเห็นรูพรุนขนาดเล็กได้ จึงต้องทำการวิเคราะห์เพิ่มเติมด้วยเทคนิควิเคราะห์ BET นอกจากนี้ โครงสร้างที่มีรูพรุนขนาดเล็กช่วยให้ไอออนของอิเล็กโทรไลต์ (กรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์) กระจายตัวผ่านวัสดุคาร์บอนได้ง่าย โดยลดความต้านทานต่อไอออนของอิเล็กโทรไลต์ภายในและถูกดูดซับไว้บนพื้นผิว ดังนั้นรูพรุนที่กระจายเป็นเนื้อเดียวกันเหล่านี้ในวัสดุถ่านกัมมันต์ ที่สังเคราะห์ขึ้นมาจึงต้องมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง



รูปที่ 4.7 SEM ของถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่อวัตุดิบ (โดยมวล) ที่อัตราส่วนและ ผ่านการเผาอุณหภูมิ (ก) 2:1, 700 องศาเซลเซียส (ข) 3:1, 500 องศาเซลเซียส (ค) 3:1, 600 องศาเซลเซียส (ง) 3:1, 700 องศาเซลเซียส (จ) 3:1, 800 องศาเซลเซียส และ (ฉ) 4:1, 700 องศาเซลเซียส

4.1.8 วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิควิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิว (Brunauer–Emmett–Teller, BET)

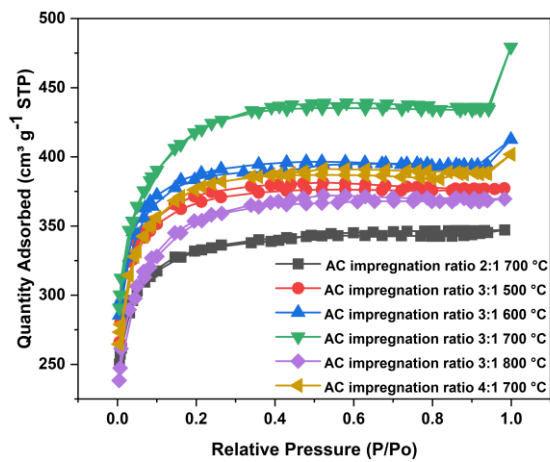
ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตร และเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนถูกวิเคราะห์โดยการดูดซับไนโตรเจน (N_2) สำหรับขั้นตอนการกระตุ้นทางเคมีของเปลือกหมากได้เลือกสารกระตุ้น คือ ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$) ระหว่างกระบวนการกระตุ้น การละลายของ $ZnCl_2$ ในน้ำทำให้ค่าพีเอช (pH) ลดลง เนื่องจากโปรตอนถูกปล่อยออกมาจากการละลายของสังกะสีไอออน และ $ZnCl_2$ ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของเซลลูโลสและลิกนินของวัสดุลิกโนเซลลูโลส



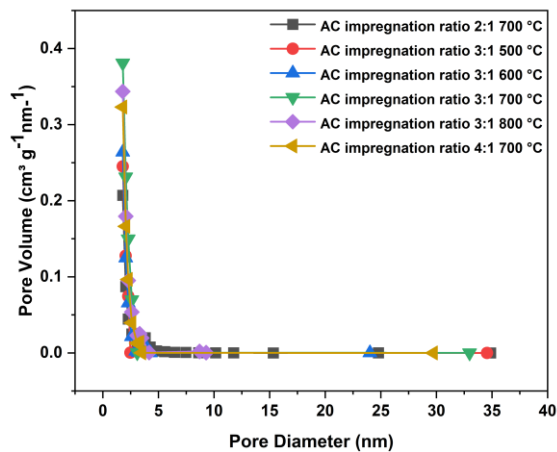
ในช่วงเริ่มต้นของ $ZnCl_2$ น้ำจำนวนมากจะถูกปล่อยออกมาเนื่องจากปฏิกิริยาการคายน้ำของ $ZnCl_2$ หมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจน เช่น หมู่ OH ทำปฏิกิริยากับ $ZnCl_2$ เพื่อสร้างสารเชิงซ้อน Zn-O [145] การให้ความร้อนเพิ่มเติมทำให้เกิดการระเหยของออกซิเจนและไฮโดรเจนจากสารตั้งต้นและการสลายตัวของ $ZnCl_2$ เป็น Zn และ Cl_2 การให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของ $ZnCl_2$ คือ ที่ 732 องศาเซลเซียส อะตอมของคาร์บอนจะทำปฏิกิริยากับสปีชีส์ของ Zn แล้วส่งผลทำให้ชั้นคาร์บอนกว้างขึ้นซึ่งส่งผลให้เกิดรูพรุนและการก่อตัวของโครงสร้างที่มีรูพรุน

การวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยละเอียดของผลการกระตุ้นด้วยสารเคมีบนพื้นที่ผิวเฉพาะของ ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากเปลือกหมาก และตัวแปรความพรุนอื่นๆ คำนวณโดยใช้การวิเคราะห์ลักษณะ การดูดซับ-การคายของไนโตรเจน ไอโซเทอร์มการดูดซับ-การคายไนโตรเจนของถ่านกัมมันต์ ที่ภาวะต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ขึ้นแสดงในรูปที่ 4.6 วัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ขึ้นแสดงไอโซเทอร์ม ประเภทที่ 1 (type-I isotherm) ตามการจัดประเภทของ IUPAC หลังจากการเพิ่มขึ้น อย่างกะทันหันที่ค่าความดันต่ำมาก ($P/P_0 \sim 0.003$) มีการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องสำหรับ ช่วงทั้งหมดของ P/P_0 การเพิ่มขึ้นสูงชันที่จุดเริ่มต้นของไอโซเทอร์มเกิดจากการดูดซับแก๊สไนโตรเจน เป็นหลัก และบ่งชี้ว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้มีรูพรุนขนาดเล็ก (micropore) ค่อนข้างมาก และมีลักษณะ รูพรุนที่ดี ในขณะที่การเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องหลังจากช่วงแรกเป็นแสดงฮิสเทรีซิสประเภทที่ 4 (type-IV hysteresis) ขนาดเล็กบริเวณช่วงความดันสัมพัทธ์ที่ 0.3 – 1 บ่งชี้ถึงการมีอยู่ของรูพรุน ขนาดกลาง (mesopores) สิ่งเหล่านี้สามารถยืนยันได้ด้วยเส้นโค้งการกระจายขนาดรูพรุนของ ถ่านกัมมันต์ คำนวณโดยใช้วิธี Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [146] แสดงในรูปที่ 4.7

การประมาณเชิงปริมาณของพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของถ่าน กัมมันต์แสดงอยู่ในตารางที่ 4.4 จากพล็อตและตารางพบว่ารูพรุนในถ่านกัมมันต์ จัดอยู่ในประเภท รูพรุนขนาดเล็ก เนื่องจากขนาดรูพรุนที่ภาวะต่างๆ เฉลี่ยที่คำนวณได้มีค่าประมาณ 2 นาโนเมตร ซึ่งถือเป็นช่วงกำลังเปลี่ยนผ่านของขนาดรูพรุนขนาดเล็กและขนาดกลาง โดยทั่วไป ขนาดของรูพรุน อยู่ในช่วงตั้งแต่ 1.79 ถึง 34.87 นาโนเมตร เมื่อสังเกตที่ภาวะกระตุ้นเดียวกัน แต่ที่อุณหภูมิต่างกัน การเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจากช่วง 500 – 700 องศาเซลเซียส ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ย เพิ่มขึ้นตามลำดับ แต่ที่ 800 องศาเซลเซียส ปรากฏการลดลงทั้งสองค่า หากพิจารณาที่ภาวะอุณหภูมิ เดียวกัน คือ ที่ 700 องศาเซลเซียส การกระตุ้นต่างกันที่อัตราส่วน 2:1 3:1 และ 4:1 พบว่าที่ อัตราส่วน 3:1 สามารถให้ค่าพื้นที่จำเพาะ และขนาดเฉลี่ยรูพรุนสูงกว่าอีกสองอัตราส่วนการกระตุ้น และในทุกภาวะการกระตุ้นและอุณหภูมิ ให้ค่าพื้นที่ส่วนใหญ่มีพื้นที่รูพรุนขนาดเล็กมากกว่าพื้นที่ รูพรุนขนาดกลาง



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์บนพื้นผิวถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงก์คลอไรด์ต่อวัตุดิบ (โดยมวล) ที่อัตราส่วนและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ (ก) 2:1, 700 องศาเซลเซียส (ข) 3:1, 500 องศาเซลเซียส (ค) 3:1, 600 องศาเซลเซียส (ง) 3:1, 700 องศาเซลเซียส (จ) 3:1, 800 องศาเซลเซียส และ (ฉ) 4:1, 700 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.9 การกระจายตัวรูพรุนบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงก์คลอไรด์ต่อวัตุดิบ (โดยมวล) ที่อัตราส่วนและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ (ก) 2:1, 700 องศาเซลเซียส (ข) 3:1, 500 องศาเซลเซียส (ค) 3:1, 600 องศาเซลเซียส (ง) 3:1, 700 องศาเซลเซียส (จ) 3:1, 800 องศาเซลเซียส และ (ฉ) 4:1, 700 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.6 พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก

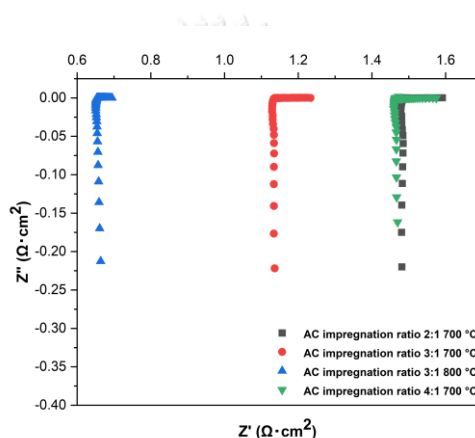
Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{MIC} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{EXT} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{P} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{MIC} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Average pore size (nm)
AC impregnation ratio 2:1 700 °C	1052.7893	764.7854	288.0039	0.537026	0.384992	2.2133
AC impregnation ratio 3:1 500 °C	1162.3917	854.6669	307.7248	0.583603	0.429823	1.9597
AC impregnation ratio 3:1 600 °C	1223.9612	924.2642	299.6969	0.638165	0.465169	2.4857
AC impregnation ratio 3:1 700 °C	1346.7240	796.8839	549.8401	0.741339	0.401235	2.6152
AC impregnation ratio 3:1 800 °C	1136.8384	652.5032	484.3351	0.571636	0.328538	2.0688
AC impregnation ratio 4:1 700 °C	1201.9906	793.1655	408.8251	0.621531	0.400209	2.2588

พื้นที่ผิวและตัวแปรความพรุนขึ้นอยู่กับสารกระตุ้นที่ใช้สำหรับกระบวนการกระตุ้นทางเคมี มีการสำรวจสารกระตุ้นชนิดต่างๆ สำหรับวิธีการกระตุ้นทางเคมีซึ่งแบ่งกว้าง ๆ เป็นสามประเภท ได้แก่ เบสแก่ เช่น KOH หรือ NaOH กรด เช่น HNO_3 , H_3PO_4 หรือ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_8$ ตัวออกซิไดส์ H_2O_2 หรือ KMnO_4 เกลือ เช่น ZnCl_2 , KCl หรือ K_2CO_3 และไอน้ำจากในงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง จากกระตุ้นที่กล่าวถึงข้างต้นมีการใช้ KOH, H_3PO_4 และ ZnCl_2 เป็นการศึกษาส่วนใหญ่ ในขณะที่ KOH โดยทั่วไปจะใช้สำหรับการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์จากถ่านและถ่านหิน และให้โครงสร้างแบบรูพรุนขนาดเล็ก H_3PO_4 และ ZnCl_2 เป็นที่ต้องการสำหรับทรัพยากรชีวมวล หรือวัสดุคิกโนเซลลูโลส เนื่องจากพวกมันก่อตัวเป็นโครงสร้างที่มีรูพรุนขนาดเล็กและกลาง มีการแนะนำให้ใช้ H_3PO_4 หากถ่านกัมมันต์ขั้นสุดท้ายที่ได้รับจะต้องนำไปใช้กับงานด้านเภสัชกรรม และอุตสาหกรรมอาหาร ZnCl_2 แสดงปฏิกิริยาสูงกับวัสดุคิกโนเซลลูโลส เนื่องจากมีหมู่ -OH ในวัสดุคิกโนเซลลูโลส ถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ขึ้นในงานนี้จะนำไปใช้กับตัวเก็บประจุยิ่งยวด ดังนั้น ZnCl_2 จึงเป็นที่ต้องการมากกว่า H_3PO_4 เนื่องจาก ZnCl_2 ให้พื้นที่เฉพาะที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับ H_3PO_4 [147] ทุกวันนี้มีกลุ่มวิจัยจำนวนมากขึ้นเรื่อย ๆ เลือกใช้ ZnCl_2 มากกว่าสารกระตุ้นชนิดอื่น ในการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์จากชีวมวล เนื่องจาก ZnCl_2 ส่งผลอย่างมากต่อโครงสร้างรูพรุน ขนาดรูพรุน และพื้นที่ผิวจำเพาะ และยังมีอิทธิพลจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ ZnCl_2 ด้วย

[148] ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการมีโครงสร้างรูพรุนขนาดขนาดเล็ก (ไมโคร) ร่วมกับขนาดกลาง (มีโซ) ในถ่านกัมมันต์ทำให้เป็นวัสดุที่ดีสำหรับขั้วของตัวเก็บประจุยิ่งยวด

4.1.9 วิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าของถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิควิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)

ลักษณะถ่านกัมมันต์ทั่วไป จะมีการนำไฟฟ้าของวัสดุ เนื่องจากเป็นโครงสร้างที่สมบัติแกรไฟต์ สมบัติดังกล่าว เกิดจากการจัดเรียงตัวเองของอิเล็กตรอนแต่ละระนาบ โดยอิเล็กตรอนวงนอกสุดสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ จึงสามารถนำไฟฟ้าได้ การวิเคราะห์ดำเนินการภายใต้การวัดความต้านทานเชิงซ้อนเคมีไฟฟ้า ผลการทดสอบแสดงตามรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานจินตภาพ (Z'') กับความต้านทานจริง (Z') หรือ กราฟ Nyquist ของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการกระตุ้นทางเคมีแล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ

จากกราฟแสดงความต้านทานของวัสดุถ่านกัมมันต์แต่ละตัว จะเห็นได้ว่าเมื่อพิจารณาที่ภาวะการกระตุ้นทางเคมีด้วยซิงค์คลอไรด์ 3:1 ค่าความต้านทานต่ำลง เมื่อที่ภาวะอุณหภูมิสูงขึ้น (เปรียบเทียบที่อุณหภูมิ 700 และ 800 องศาเซลเซียส) ความต้านทานที่อุณหภูมิต่ำสามารถดูได้จากภาคผนวกเพิ่มเติม เนื่องจากมีค่าความต้านทานที่สูงกว่า เมื่อพิจารณาที่ภาวะ 2:1, 3:1 และ 4:1 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จากความสัมพันธ์ค่าความต้านทานแสดงให้เห็นว่าค่าภาวะการกระตุ้นที่ 3:1 มีค่าต่ำกว่าภาวะอื่นๆ ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิส่งผลต่อค่าความต้านทานเป็นอย่างมาก นั้นแสดงให้เห็นว่าถ้าหากมีความต้านทานต่ำ จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี เนื่องจากค่าความต้านทานแปรผกผันกับค่าการนำไฟฟ้า และอัตราส่วนการกระตุ้น ที่ 3:1 เป็นภาวะที่สามารถให้การนำไฟฟ้าที่ดี เมื่อเปรียบเทียบ เหมาะสมที่จะเป็นภาวะในการกระตุ้นทางเคมีด้วยซิงค์คลอไรด์

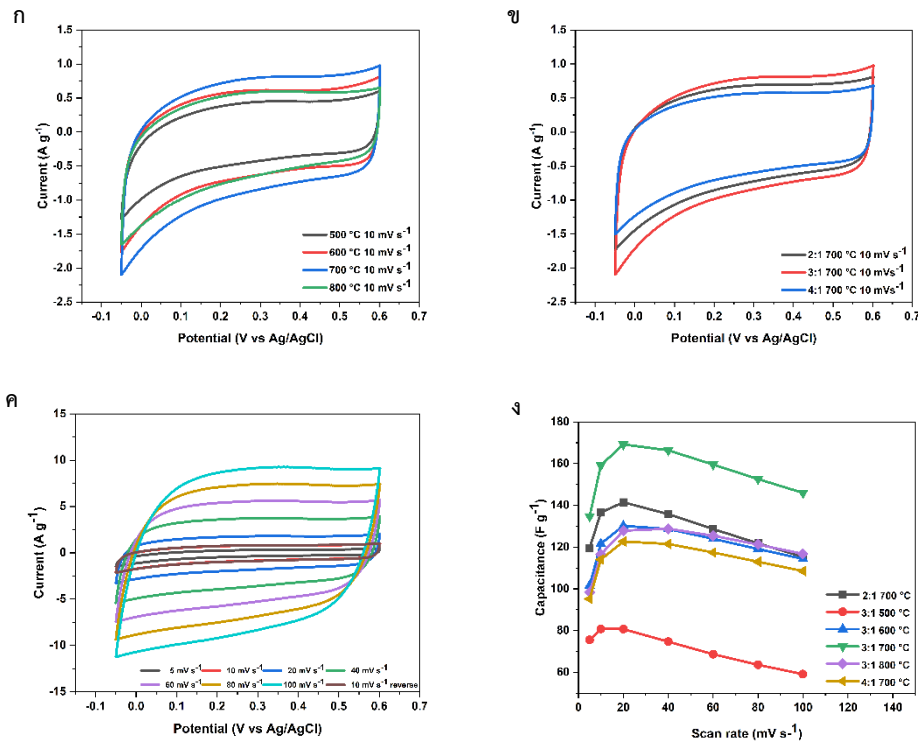
4.2 การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าถ่านกัมมันต์

ส่วนนี้นำเสนอคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมากที่สังเคราะห์ขึ้น เซลล์ตัวเก็บประจุยิ่งยวดถูกสร้างขึ้นโดยประกอบขั้วสองขั้วแบบสมมาตร และได้รับการทดสอบประสิทธิภาพการทำงานในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ ของกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ และผลลัพธ์จะกล่าวถึงในส่วนถัดไป

4.2.1 วิเคราะห์การเก็บประจุของขั้ว ด้วยเทคนิควิเคราะห์เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry; CV)

พฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์ EDLC ที่ใช้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมากได้รับการทดสอบโดยการวัดไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV) ภายใต้การวัดแบบสามขั้ว (three-electrode) ขั้ววัสดุถ่านกัมมันต์เป็นขั้วแคโทด (cathode) มีขั้วแพลตินัม (Pt) เป็นขั้วแอโนด (anode) และมีขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ ($Ag/AgCl_2$) เป็นขั้วอ้างอิง ประกอบเข้าด้วยกัน ให้ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น ตั้งแต่ -0.05 โวลต์ ถึง 0.6 โวลต์ การตอบสนอง CV ที่บันทึกไว้สำหรับช่วงศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกัน แสดงในรูปที่ 4.10 อาจสังเกตได้ว่าเมื่อเพิ่มช่วงศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -0.05 โวลต์ ถึง 0.6 โวลต์ เส้นโค้งไซคลิกโวลแทมเมตรีจะแสดงรูปทรงกึ่งสี่เหลี่ยม (quasi-rectangular) ซึ่งเป็นลักษณะของ เฉพาะตัวของตัวเก็บประจุแบบสองชั้น แต่สำหรับ 0.6 โวลต์ และสูงกว่าเส้นโค้ง CV เริ่มเบี่ยงเบน จากรูปทรงกึ่งสี่เหลี่ยมนี้ เนื่องจากหากใช้งานเกินกว่าค่าศักย์ไฟฟ้านี้ประสิทธิภาพจะลดลงเนื่องจากการสลายตัวของอิเล็กโทรไลต์

เมื่อพิจารณาที่ (ก) ภาวะการกระตุ้นทางเคมีด้วยซิงค์คลอไรด์ 3:1 ที่อัตราสแกน 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที พฤติกรรมของอนุภูมิ แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีอนุภูมิสูงขึ้นพื้นที่สี่เหลี่ยมจะมีขนาดเพิ่มขึ้นตามลำดับ แต่จะลดลงเมื่ออนุภูมิ 800 องศาเซลเซียส หากพิจารณาที่ (ข) ภาวะอนุภูมิเดียวกัน คือ ที่อนุภูมิ 700 องศาเซลเซียส ที่อัตราสแกน 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที มีการเพิ่มปริมาณซิงค์คลอไรด์ในการกระตุ้นจาก 2 เท่า เป็น 4 เท่า ผลปรากฏว่าที่อัตราส่วนการกระตุ้นเพิ่มขึ้น เมื่อเป็นอัตราส่วน 3 เท่า และลดลงกรณี 4 เท่า บ่งชี้ว่าที่ภาวะการกระตุ้นที่ 3:1 อนุภูมิ 700 องศาเซลเซียส เหมาะสมที่จะใช้เป็นภาวะในการเตรียมถ่านกัมมันต์ ดังแสดงข้อมูลในส่วน (ค) เมื่อให้อัตราส่วนสแกนเพิ่มตั้งแต่ 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ไปจนถึง 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที แสดงการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ภายในสี่เหลี่ยมตามลำดับ รูปร่างเส้นโค้งของกราฟ แสดงลักษณะที่ใกล้เคียงกัน ไม่มีการเสียรูปร่าง เมื่อมีอัตราส่วนเร็วการสแกนที่สูง บ่งชี้ถึงจลนศาสตร์ที่รวดเร็วและกระบวนการการจับเก็บประจุที่รวดเร็ว และ (ง) แสดงค่าความจุจำเพาะที่ภาวะต่าง ๆ เพื่อเป็นการยืนยันค่าความจุให้เห็นอีกครั้ง



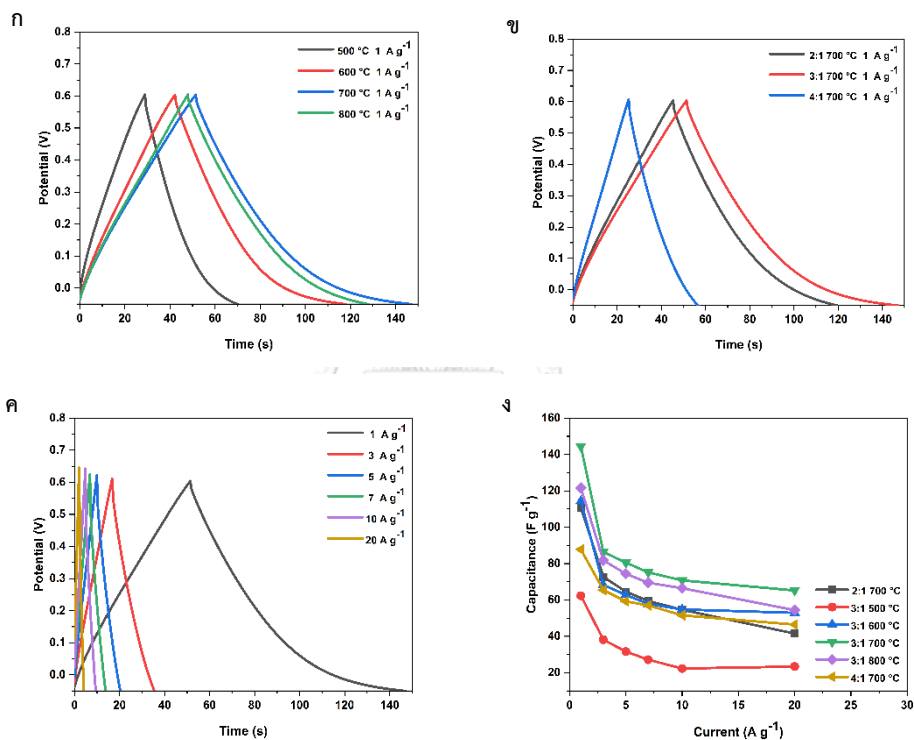
รูปที่ 4.11 (ก) แผนภาพ CV ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ ที่อัตราสแกน 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (ข) แผนภาพ CV ความแตกต่างระหว่างการกระตุ้นทางเคมี อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ที่อัตราสแกน 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (ค) แผนภาพ CV ถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่อวัตุดิบ อัตราส่วน 3:1 โดยมวล และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ที่อัตราสแกน 5 10 20 40 60 80 และ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และ (ง) ค่าความจุจำเพาะ ที่ภาวะการกระตุ้นทางเคมีและอุณหภูมิต่าง ๆ

4.2.2 วิเคราะห์การเก็บประจุของขั้ว ด้วยเทคนิควิเคราะห์เทคนิคการอัดและจ่ายประจุด้วยกระแสคงที่ (galvanostatic charge/discharge; GCD)

ขั้วถ่านกัมมันต์ได้รับการทดสอบเพื่อศึกษาคุณสมบัติการอัดและจ่ายประจุด้วยกระแสไฟฟ้า รูปที่ 4.10 แสดงพฤติกรรมของการอัด-คายประจุของขั้ว ภายใต้การวัดแบบสามขั้ว (three-electrode) ที่ให้กระแสต่างๆต่อน้ำหนักขั้ว (1 3 5 7 10 และ 20 แอมแปร์ต่อกรัม) สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงเชิงเส้นและสมมาตร (quasi-symmetrical) ลักษณะการทำงานนี้เป็นการยืนยันลักษณะการทำงานแบบความจุ (capacitive) ที่ดีของเซลล์ EDLC

เมื่อพิจารณาที่ (ก) ภาวะการกระตุ้นทางเคมีด้วยซิงค์คลอไรด์ อัตราส่วน 3:1 ที่กระแส 1 แอมแปร์ต่อกรัมพฤติกรรมของอุณหภูมิ แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีอุณหภูมิสูงขึ้นระยะเวลาการคายประจุเพิ่มขึ้นตามลำดับ แต่จะลดลงเมื่ออุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส หากพิจารณาที่

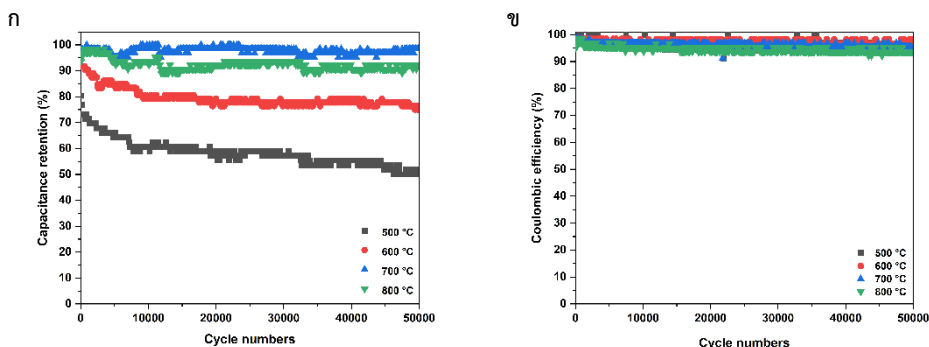
(ข) ภาวะอุณหภูมิเดียวกัน คือ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ที่กระแส 1 แอมแปร์ต่อกรัม ภาวะการกระตุ้นที่ อัตราส่วน 3:1 ให้ระยะเวลาการคายประจุที่นานกว่าตัวอื่น ทั้งหมดนี้สื่อให้เห็นว่าเมื่อมีการอัดประจุให้แก่ขั้วเท่ากัน ตัวที่สามารถคายประจุออกมาด้วยเวลานานสุด จะมีค่าการเก็บประจุที่ดีที่สุด ดังนั้นถ่านกัมมันต์ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ 3 เท่า ผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเหมาะสมที่จะใช้เป็นวัสดุในการเตรียมขั้วต่อไป เมื่อให้กระแสต่าง ๆ ต่อน้ำหนักขั้ว ที่กระแส 1 3 5 7 10 และ 20 แอมแปร์ต่อกรัม สังเกตเห็น การเปลี่ยนแปลงเชิงเส้นและสมมาตร แสดงลักษณะที่ใกล้เคียงกัน ไม่มีการเสียรูปร่าง เมื่อกระแสที่สูง บ่งชี้ถึงวัสดุศาสตร์ที่รวดเร็วและกระบวนการการจัดเก็บประจุที่รวดเร็ว



รูปที่ 4.12 (ก) แผนภาพการอัด-คายประจุด้วยกระแสคงที่ ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิที่กระแส 1 แอมแปร์ต่อกรัม (ข) แผนภาพการอัด-คายประจุด้วยกระแสคงที่ ความแตกต่างระหว่างการกระตุ้นทางเคมี และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ที่กระแส 1 แอมแปร์ต่อกรัม (ค) แผนภาพการอัด-คายประจุของถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่อวัสดุขั้ว อัตราส่วน 3:1 โดยมวล และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ที่อัตรากระแส 1 3 5 7 10 และ 20 แอมแปร์ต่อกรัม และ (ง) ค่าความจุจำเพาะ ที่ภาวะการกระตุ้นทางเคมีและอุณหภูมิต่าง ๆ

จากการสรุปเพื่อเปรียบเทียบผลค่าความจุจำเพาะของตัวเก็บประจุยิ่งยวดกับสมบัติเชิงกายภาพ เชิงเคมี และเชิงไฟฟ้า ตามผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ด้วยเทคนิควิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิว พันธะ หมู่ฟังก์ชัน และองค์ประกอบทางเคมีของถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี และเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี ค่าการนำไฟฟ้าของถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิควิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อน ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการกระตุ้นทางเคมีด้วยซิงค์คลอไรด์ต่อวัสดุดิบ อัตราส่วน 3:1 โดยมวล สามารถให้ผลค่าความจุจำเพาะได้ดี จึงพิจารณาในภาวะการกระตุ้นนี้ ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการเผาอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ให้ความจุจำเพาะสูงสุด เนื่องจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะ ค่าความเข้ม I_D/I_G ค่าการนำไฟฟ้า องค์ประกอบพันธะไฮบริดเซชันแบบ sp^2 ของ C1s และมีองค์ประกอบปริมาณไนโตรเจนที่สูงกว่าตัวอื่น ถัดมา เมื่อเปรียบเทียบถ่านกัมมันต์ที่มีค่าความจุจำเพาะรองลงมา คือ ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 และ 600 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เนื่องจากถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการเผาอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีค่าความเข้ม I_D/I_G และค่าการนำไฟฟ้า สูงกว่าถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการเผาอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แม้มีค่าองค์ประกอบพันธะไฮบริดเซชันแบบ sp^2 ของ C1s และองค์ประกอบปริมาณไนโตรเจนที่ใกล้เคียงกัน และสุดท้าย ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการเผาอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ให้ความจุจำเพาะน้อยสุด เนื่องจากมีค่าความเข้ม I_D/I_G ต่ำ ค่าการนำไฟฟ้าต่ำ และมีองค์ประกอบปริมาณไนโตรเจนที่น้อยกว่าตัวอื่น แม้มีพื้นที่ผิวจำเพาะ และค่าใกล้เคียงกับถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการเผาอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ดังนั้นสรุปได้ว่า ตัวแปรที่ส่งผลต่อค่าความจุจำเพาะ จะขึ้นกับพื้นที่ผิวจำเพาะ พันธะ หมู่ฟังก์ชัน องค์ประกอบทางเคมีของถ่านกัมมันต์ และค่าการนำไฟฟ้า

จากนั้นทำการศึกษาในรูปแบบการวัดเซลล์ประจุยิ่งยวดแบบสองชั้น (EDLC) หรือในแบบเซลล์สองขั้วสมมาตร (symmetrical cell) ได้รับการทดสอบเพื่อศึกษาคุณสมบัติการอัดและคายประจุด้วยกระแสคงที่ รูปที่ 4.11 แสดงพฤติกรรมการอัด-คายประจุของขั้ว ในช่วงความต่างศักย์ที่ 0 – 1.3 โวลต์ ที่ให้กระแสต่อน้ำหนักขั้ว ที่ 10 แอมแปร์ต่อกรัม เนื่องจากตัวเก็บประจุยิ่งยวดดำเนินการภายใต้การใช้งานที่กระแสสูง และจากผลการศึกษาในรูปแบบสามขั้วก่อนหน้านี้ กระแสนี้ยังคงมีประสิทธิภาพการเก็บประจุอยู่ สังเกตเห็นได้จากการเปลี่ยนแปลงเชิงเส้นและสมมาตร การทดสอบจะทำการวิเคราะห์ที่ภาวะการกระตุ้นที่ อัตราส่วน 3:1 โดยมีความแตกต่างอุณหภูมิของการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ เพื่อเป็นการยืนยันวัสดุ ที่จะสามารถใช้พัฒนาขั้วคาร์บอนร่วมกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้าได้ และติดตามการใช้งานเมื่อมีการอัด-คายประจุในหลายวัฏจักร



รูปที่ 4.13 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเก็บรักษาความจุกับจำนวนวัฏจักร ที่ภาวะความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ ที่กระแส 10 แอมแปร์ต่อกรัม และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพคูลอมบิกกับจำนวนวัฏจักร ที่ภาวะความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ ที่กระแส 10 แอมแปร์ต่อกรัม

ตารางที่ 4.7 ค่าความจุจำเพาะ ร้อยละของการเก็บรักษาความจุ และร้อยละประสิทธิภาพคูลอมบิก ที่ได้จากการอัด-จ่ายประจุ จำนวนวัฏจักร 50,000 รอบ ที่ภาวะความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ

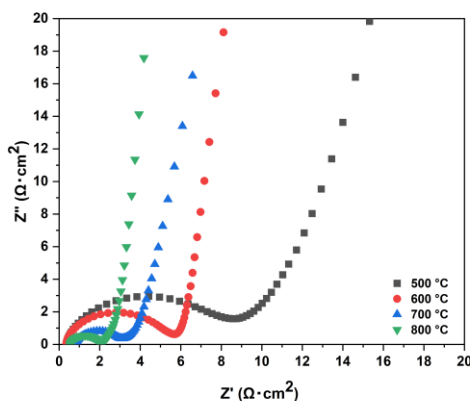
Temp.	Total of Cycle	Capacitance ($F g^{-1}$)	Retention (%)	Coulombic (%)
500 °C	100	34.62	80.36	97.83
	50000	21.54	50.00	96.56
600 °C	100	50.77	91.67	98.51
	50000	41.54	75.00	96.43
700 °C	100	47.69	98.41	98.41
	50000	47.69	98.42	95.38
800 °C	100	46.15	93.75	95.24
	50000	45.38	92.20	93.67

จากตารางที่ 4.5 เมื่อพิจารณาตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสองชั้น ที่ภาวะต่างๆ สังเกตเห็นได้ว่า ร้อยละการเก็บรักษาความจุที่ได้จากการอัด-จ่ายประจุ จำนวนวัฏจักร 50,000 รอบ ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการเผา 700 องศาเซลเซียส ให้ร้อยละการเก็บรักษาความจุและร้อยละค่าประสิทธิภาพคูลอมบิกสูงสุด ค่าความจุเฉพาะเริ่มต้นที่ 48.46 ฟารัดต่อกรัม และยังคงอยู่ที่ 47.69 ฟารัดต่อกรัม หลังจากวัฏจักรผ่านไปแล้ว 50,000 รอบ เมื่อพิจารณาถึงการเก็บรักษาความจุ อัตราส่วนของความจุเริ่มต้นถึงสุดท้าย (หลังจาก 50,000 รอบ) จะถูกคำนวณ ซึ่งคิดเป็นประมาณร้อยละ 98

ดังนั้นการลดลงเล็กน้อยของความจุหมายความว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้จากเปลือกหมากมีความเสถียรสูง ในฐานะขั้วที่ใช้งานได้ในตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLC

4.2.3 วิเคราะห์ความต้านทานของขั้ว ด้วยเทคนิคการวัดความต้านทานเชิงซ้อนทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)

รูปที่ 4.12 แสดง Nyquist plots หรือ electrochemical impedance spectroscopy (EIS) ของขั้วของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากเปลือกหมาก ในอิเล็กโทรไลต์กรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เพื่อให้เข้าใจถึงความต้านทานการถ่ายโอนประจุ แผนภาพแสดงให้เห็นว่าค่าต้านทานจินตภาพ (Z_{image} หรือ Z'') เพิ่มขึ้นอย่างกะทันหัน เมื่อเทียบกับส่วนความต้านทานจริง (Z_{real} หรือ Z') สำหรับการเปลี่ยนแปลงความถี่จากค่าสูง (1000 กิโลเฮิร์ต) เป็นค่าต่ำ (10 มิลลิเฮิร์ต) สังเกตเห็นการเพิ่มขึ้นของเส้นโค้งแสดงเส้นเส้นผ่านศูนย์กลางครึ่งวงกลมขนาดเล็กตามด้วยเส้นเอียงสำหรับช่วงความถี่ต่ำ เมื่อพิจารณาที่ภาวะอุณหภูมิต่างๆ ค่าความต้านทานที่เกิดขึ้น สอดคล้องกับการวัดค่าการนำไฟฟ้าก่อนหน้า ในหัวข้อ 4.1.9 ดังนั้นสรุปได้ว่าสิ่งที่ผลต่อความต้านทาน หรือค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ ขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ อันจะส่งผลต่อโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ ผลปรากฏในการวิเคราะห์เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี ในเชิงลักษณะที่มีการจัดเรียงตัวโครงที่เป็นระเบียบ ตามสมบัติแกรไฟไทเซชัน และการวิเคราะห์เทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี มีองค์ประกอบไนโตรเจนกับกำมะถันบนพื้นผิว พร้อมทั้งคาร์บอนมีองค์ประกอบพันธะไฮบริดเซชันแบบ sp^2 มากกว่า sp^3 อันบ่งบอกได้ว่า คาร์บอนที่ได้อยู่ในสถานะนำไฟฟ้าได้ดี และสิ่งนี้ระบุพฤติกรรมความจุของเซลล์ EDLC ที่ใช้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมากภายใต้การศึกษาปัจจุบัน สิ่งนี้สอดคล้องกับการสร้างส่วนต่อประสานที่เข้ากันได้ระหว่างขั้วถ่านกัมมันต์กับอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งช่วยให้ไอออนของอิเล็กโทรไลต์เข้าถึงขั้วได้ง่าย ตัวแปรทางไฟฟ้าจำนวนมากเกี่ยวข้องกับคุณสมบัติของบริเวณผิวหน้าระหว่างขั้วกับอิเล็กโทรไลต์



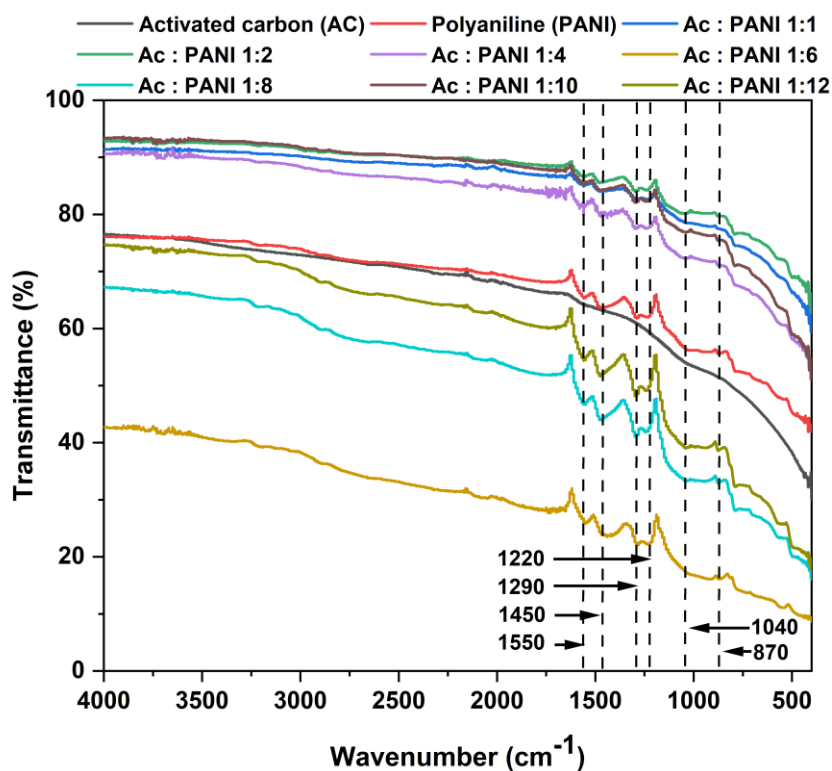
รูปที่ 4.14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานจินตภาพ (Z'' image, Z'') กับ ความต้านทานจริง (Z' real, Z') หรือ กราฟ Nyquist ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิในการเผา สำหรับเซลล์ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสองชั้น (EDLC) ของถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงก์คลอไรด์ ต่อวัตุดับ อัตราส่วน 3:1 โดยมวล

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสีแบบไฮบริด

4.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพและเคมีวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน

4.3.1 วิเคราะห์พันธะหรือหมู่ฟังก์ชันของวัสดุผสม ด้วยเทคนิคการกระตุ้นสารโดยใช้รังสีอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)

เทคนิคการกระตุ้นสารโดยใช้รังสีอินฟราเรด ใช้เพื่อศึกษาโครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนแสดงในรูปที่ 4.13 ไม่มีจุดสูงสุดที่ชัดเจนในสเปกตรัม FTIR ของถ่านกัมมันต์ พบพีค FTIR ทั่วไปหลายจุดในสเปกตรัม ของวัสดุผสม ซึ่งสอดคล้องกับสเปกตรัม FTIR ของพอลิอะนิลีน ซึ่งบ่งชี้ว่าพอลิอะนิลีนถูกสังเคราะห์บนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ได้สำเร็จ [149] ตำแหน่งสเปกตรัม FTIR ของวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ในทุกภาวะมีโครงสร้างทางเคมีที่คล้ายคลึงกัน ตำแหน่งพีคที่ $1,550$ และ $1,450$ cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบยืด $\text{C}=\text{C}$ ในวงแหวนควินอยด์ (quinoid) และวงแหวนเบนซีนอยด์ (benzenoid) ตามลำดับ [150, 151] ตำแหน่งพีคที่ $1,040$ cm^{-1} เกิดจากวงแหวนควินอยด์ของพอลิอะนิลีน [152] การปรากฏตัวของวงแหวนควินอยด์และเบนซีนอยด์ บ่งชี้ว่าพอลิอะนิลีนอยู่ในรูปเอมเมอร์ลดีน (emeraldine form) ตำแหน่งพีคที่ 1290 และ 1220 cm^{-1} เกิดจากการสั่นสะเทือนแบบยืด $\text{C}-\text{N}$ [153, 154] นอกจากนี้ ตำแหน่งพีคที่ 870 cm^{-1} ยังสอดคล้องกับการสั่นสะเทือนแบบโค้งนอนอกระนาบของ $\text{C}-\text{H}$ ซึ่งบ่งชี้ว่าอะนิลีนถูกสังเคราะห์โพลิเมอร์โดยการเชื่อมต่อแบบหางต่อหาง (end-to-end) [155]

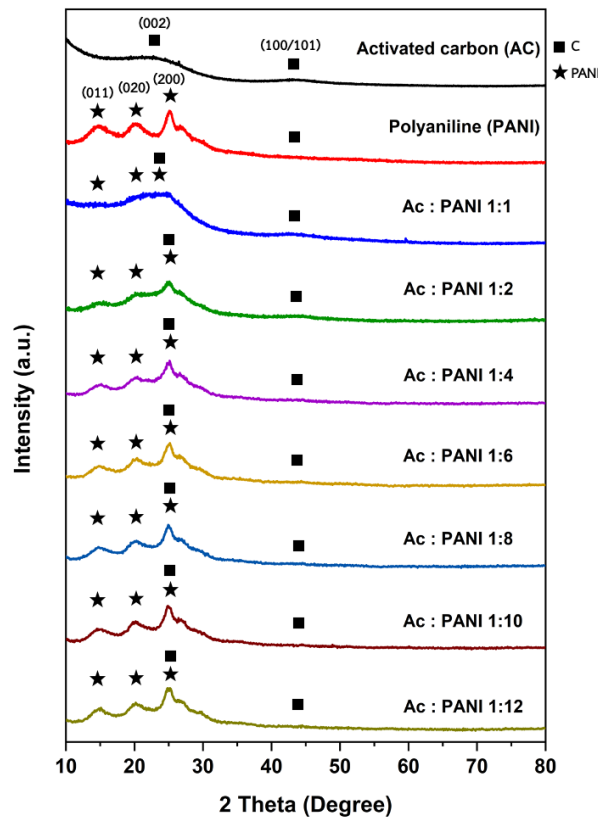


รูปที่ 4.15 สเปกตรัม FTIR ของวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:1 1:2 1:4 1:6 1:8 1:10 และ 1:12 โดยมวล เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์และพอลิอะนิลีน

4.3.2 วิเคราะห์การจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกถ่านกัมมันต์ และวัสดุถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

วัสดุผสมระหว่างถ่านกัมมันต์กับพอลิอะนิลีนทั้งหมดถูกสังเคราะห์โดยกระบวนการอิน-สITU พอลิเมอไรเซชัน ดังนั้นจึงคาดว่าพอลิอะนิลีนจะเคลือบบนพื้นผิว โดยมีการก่อตัวของโครงสร้างที่เป็นระเบียบในระดับนาโน ได้รับการยืนยันโดยการวิเคราะห์ XRD ในรูปที่ 4.14 แสดงตำแหน่งพีคของถ่านกัมมันต์ที่ 25 และ 43 องศา ตรงกับจุดพีคของการเลี้ยวเบน (002) และ (100/101) ของคาร์บอน [156] แสดงตำแหน่งพีคของพอลิอะนิลีนที่ 15.2 21 และ 25.34 องศา ซึ่งสอดคล้องกับจุดพีคของการเลี้ยวเบน (011) (020) และ (200) [157, 158] เพื่อพิจารณาความคมชัดและความเข้มสูงสุดของวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:อะนิลีน จะมีการเพิ่มขึ้นเรื่อยๆตามการเพิ่มจำนวนอะนิลีน อาจเนื่องมาจากผลของการเจือด้วยพอลิอะนิลีนบนถ่านกัมมันต์ ซึ่งเพิ่มการดีโลคัลไลเซชัน (delocalization) ที่มีประสิทธิผลบนโซ่พอลิเมอร์ และการจัดเรียงตัวของพอลิอะนิลีนบนถ่านกัมมันต์ นอกจากนี้ ตำแหน่งพีคที่ประมาณ 43 องศา ยังคงปรากฏในวัสดุผสมทั้งหมด ซึ่งเป็นการยืนยันการมีอยู่ของถ่านกัมมันต์ ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ ตำแหน่งพีคของการเลี้ยวเบนของวัสดุผสมที่อัตราส่วนต่างๆ ไม่เปลี่ยนแปลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการพอลิอะนิลีนที่

สังเคราะห์ได้ ไม่ส่งผลกระทบต่อระดับกราฟิเซชัน (graphitization) ของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากเปลือกหมาก อย่างไรก็ตาม ความเข้มข้นของถ่านกัมมันต์ลดลง ซึ่งบ่งชี้ว่าผลึกคาร์บอนถูกปกคลุมด้วยพอลิอะนิลีน

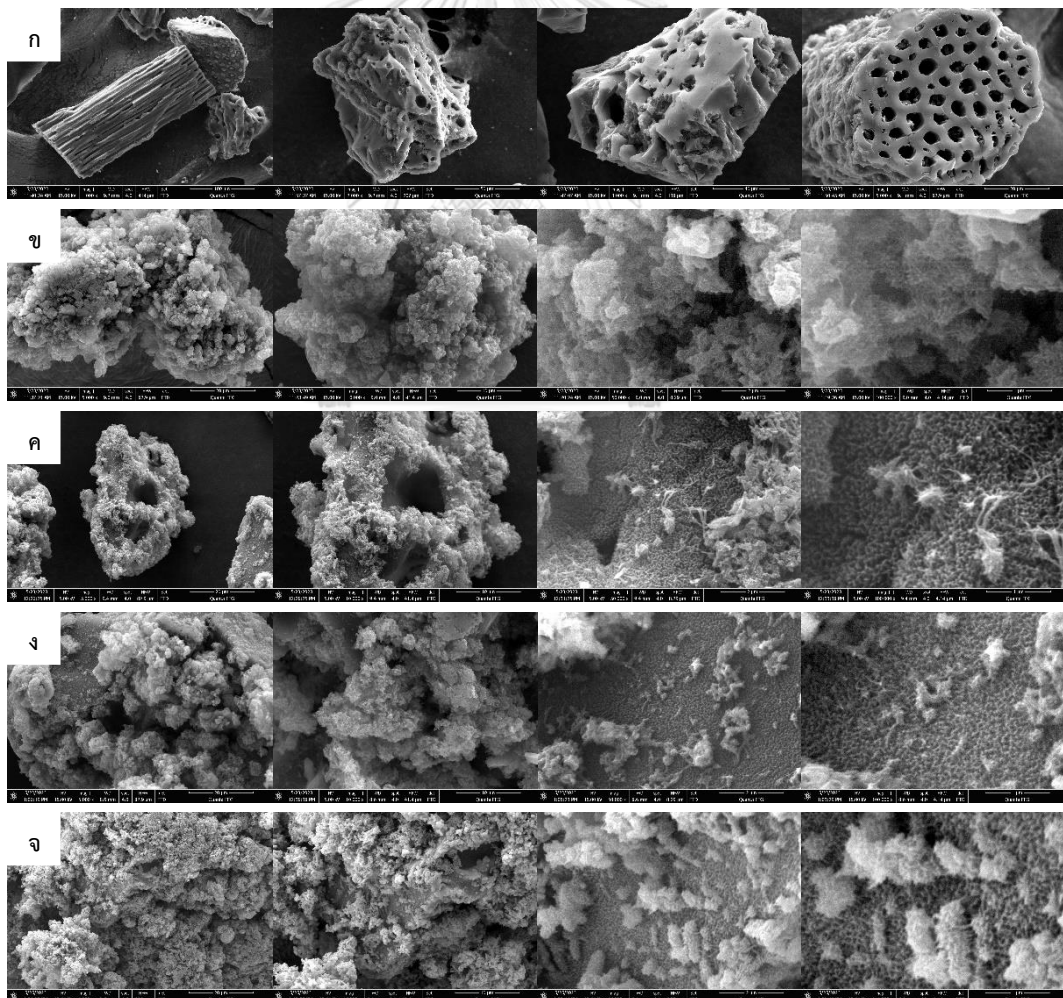


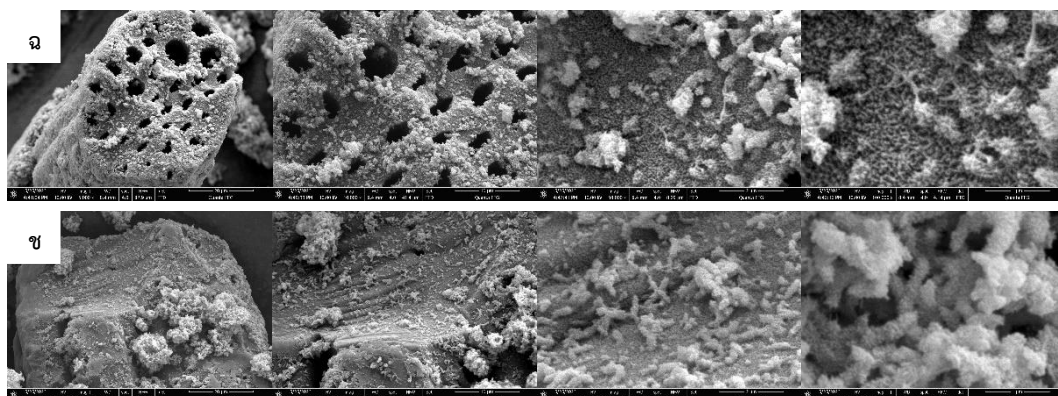
รูปที่ 4.16 สเปกตรัม XRD ของวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:1 1:2 1:4 1:6 1:8 1:10 และ 1:12 โดยมวล เปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์และพอลิอะนิลีน

4.3.3 วิเคราะห์โครงสร้างพื้นผิววัสดุถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)

สัณฐานวิทยาของพื้นผิวของวัสดุถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่เตรียมไว้แสดงอยู่ในรูปที่ 4.15 ที่กำลังขยายต่างกัน เป็นที่สังเกตว่าถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในส่วนนี้มีรูพรุนในธรรมชาติ ซึ่งรูพรุนมีขนาดเล็กมาก เส้นผ่านศูนย์กลางของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากเปลือกหมาก เฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 2.19 นาโนเมตร พื้นผิวของถ่านกัมมันต์ค่อนข้างเรียบ (รูปที่ 4.15 ก) สำหรับพอลิอะนิลีน จะสังเกตเห็นว่ามีการรวมกลุ่มกันเป็นกระจุก หากมองไปที่กำลังขยายสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าพอลิอะนิลีนมีรูปร่างแท่งทรงกรวย (cone-shaped) ขนาดนาโน และมีรูพรุนจำนวนมาก ซึ่งช่วยให้

มั่นใจได้ว่าแท่งนาโนและอิเล็กโทรไลต์จะสัมผัสกันอย่างเต็มที่ (รูปที่ 4.15 ข) เมื่อนำทั้งสองส่วนมาเข้าสู่กระบวนการสังเคราะห์รวมกัน จะสังเกตเห็นได้ว่ามีแท่งพอลิอะนิลีนขนาดเล็กเกาะบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ โดยในช่วงแรกมีการเกาะกลุ่มกันเพียงเล็กน้อย การเกาะกลุ่มเพิ่มขึ้นเรื่อยๆตามอัตราส่วนพอลิอะนิลีนที่เพิ่มขึ้น (รูปที่ 4.15 ค-ฉ) การก่อตัวเป็นฟิล์มหนาแน่นที่ปกคลุมพื้นผิวถ่านกัมมันต์ ทำให้อิเล็กโทรไลต์แทรกซึมได้ยาก สาเหตุที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันของพอลิอะนิลีนบนถ่านกัมมันต์เกี่ยวข้องกับสองขั้นตอน: การเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการเติบโต (growth) [159] ที่ความเข้มข้นอะนิลีนต่ำ กระบวนการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตจะช้า ซึ่งทำให้พอลิอะนิลีนประกอบตัวเองเป็นแท่งพอลิอะนิลีนขนาดนาโน [160] ในทางตรงกันข้าม ที่ความเข้มข้นของอะนิลีนสูง กระบวนการสร้างนิวเคลียสและการเติบโตเป็นไปอย่างรวดเร็ว ดังนั้นจะเกิดฟิล์มหรือการเกาะกลุ่มรวมตัวกันของพอลิอะนิลีนบนผิวถ่านกัมมันต์





รูปที่ 4.17 SEM ของ (ก) ถ่านกัมมันต์ (ข) พอลิอะนิลีน และวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน (ค) 1:1 (ง) 1:2 (จ) 1:4 (ฉ) 1:6 (ช) 1:8 (ซ) 1:10 และ (ฅ) 1:12 โดยมวล

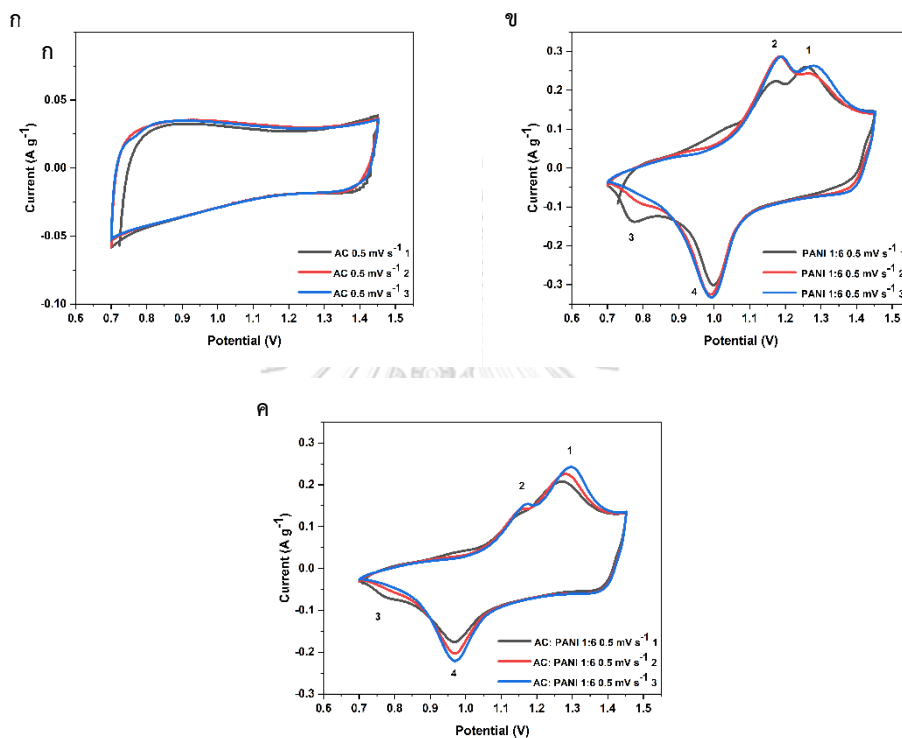
4.4 การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าถ่านกัมมันต์

ส่วนนี้นำเสนอคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุผสมถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมากกับพอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ขึ้น เซลล์ตัวเก็บประจุยิ่งยวดถูกสร้างขึ้นในรูปแบบไฮบริด ซึ่งประกอบขึ้นด้วยแบบบอสมมาตร โดยมีขั้ววัสดุที่สังเคราะห์เป็นแคโทด และมีแผ่นสังกะสีเป็นแอโนด ได้รับการทดสอบประสิทธิภาพการทำงานในอิเล็กโทรไลต์ ซิงก์ซัลเฟต ($ZnSO_4$) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ช่วงความต่างศักย์อยู่ในช่วงระหว่าง 0.7 - 1.45 โวลต์ และผลลัพธ์จะกล่าวถึงในส่วนถัดไป

4.4.1 วิเคราะห์การเกิดปฏิกิริยาของขั้ว ด้วยเทคนิควิเคราะห์เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry; CV)

หลังจากที่ได้ขั้ววัสดุผสมระหว่างถ่านกัมมันต์และพอลิอะนิลีน การดูปฏิกิริยาของขั้วเป็นสิ่งสำคัญ เนื่องจากงานวิจัยได้ใส่พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเข้าไปช่วยพัฒนาขั้วให้มีความสามารถมากขึ้น ตามทฤษฎีจะเกิดแบบตัวเก็บประจุแบบเทียม นั้นหมายความว่าขั้วจะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (ออกซิเดชัน-รีดักชัน) โดยทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ตัวอย่างที่วัสดุผสมจะถูกให้ศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.7 ถึง 1.45 โวลต์ ที่ความเร็วในการสแกน 0.5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ผลทดสอบถูกแสดงดังแผนภาพโวลแทมโมแกรม รูปที่ 4.16 พบว่าเมื่อเปรียบเทียบกับลักษณะกราฟที่ได้ วัสดุขั้วที่เป็นถ่านกัมมันต์เกิดการเอ็กซ์แทรกชันของไอออนสังกะสี (Zn^{2+} extraction) ออกจากโครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์ พอลิอะนิลีนบริสุทธิ์แสดงตำแหน่งพีคการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ตรงตำแหน่งเกิดออกซิเดชันที่ 1.23 และ 1.17 โวลต์ ตรงตำแหน่งเกิดรีดักชันที่ 0.78 และ 1.00 โวลต์ ตามลำดับ ในขณะที่วัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ในอัตราส่วน 1:6 (อัตราส่วนที่ดี จากผลการวิเคราะห์การอัด-คายประจุที่กระแสไฟฟ้าต่างกัน) แสดงพีคการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์จำนวนเท่ากับพอลิอะนิลีน ตรงตำแหน่งเกิดออกซิเดชันที่ 1.28 และ 1.15 โวลต์ ตรงตำแหน่งเกิดรีดักชันที่ 0.78 และ 0.97 โวลต์ ตามลำดับ พอลิอะนิลีนที่กระจาย

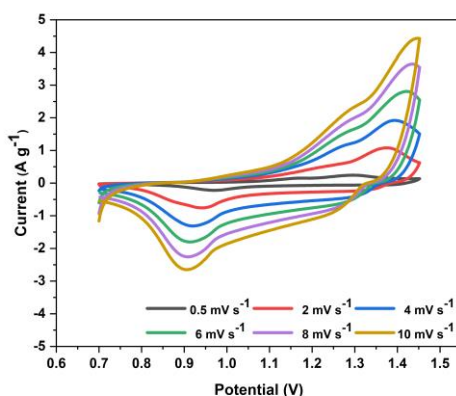
ตัวอยู่บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยารีดอกซ์มาจากการเปลี่ยนแปลงของ ลูโคเอมเมอร์ลดีน (leucoemeraldine) เป็น เอ็มเมอร์ลดีน (emeraldine) และ เอ็มเมอร์ลดีน เป็น เพอร์นิกรานิลีน (pernigraniline) ในขณะที่อยู่ในรูปของเอมเมอร์ลดีน จะสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้จาก เอ็มเมอร์ลดีน เป็นเกลือเอมเมอร์ลดีน (emeraldine salt)



รูปที่ 4.18 แผนภาพ CV การเกิดปฏิกิริยาของตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด โดยวัสดุขั้ว (ก) ถ่านกัมมันต์ (ข) พอลิอะนิลีน และ (ค) วัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:6 โดยมวล

ในขั้นตอนถัดมา เป็นการศึกษาขั้ววัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีนที่เหมาะสม (อัตราส่วน 1: 6) ที่มีผลต่อประสิทธิภาพเชิงเคมีไฟฟ้าของขั้วในระบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี โดยทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ซึ่งในขั้นตอนนี้จะมีการเปลี่ยนแปลงความเร็วในการสแกน จาก 0.5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที เป็นอัตราที่สูงขึ้น คือ 2 4 6 8 และ 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ตามลำดับ ผลทดสอบถูกแสดงดังแผนภาพโวลแทมโมแกรม รูปที่ 4.17 พบว่าขั้ววัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1: 6 เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของ พอลิอะนิลีนที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ ในตำแหน่งใกล้เคียงกัน ตำแหน่งพีคิรีดอกซ์จะเพิ่มขึ้นอย่างสม่ำเสมอตามอัตราส่วนการสแกนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงว่าอิเล็กโทรดทั้งหมดสามารถย้อนกลับได้อย่างมาก [161]

อีกทั้งลักษณะรูปร่างเส้นโค้งของ CV แสดงลักษณะที่ใกล้เคียงกันอีกด้วย ไม่มีการเสียรูปร่าง เมื่อมีอัตราเร็วของการสแกนที่แตกต่างกันในอัตราการสแกนที่สูง ป่งชี้ถึงคุณสมบัติที่รวดเร็วและกระบวนการจัดเก็บพลังงานที่รวดเร็ว

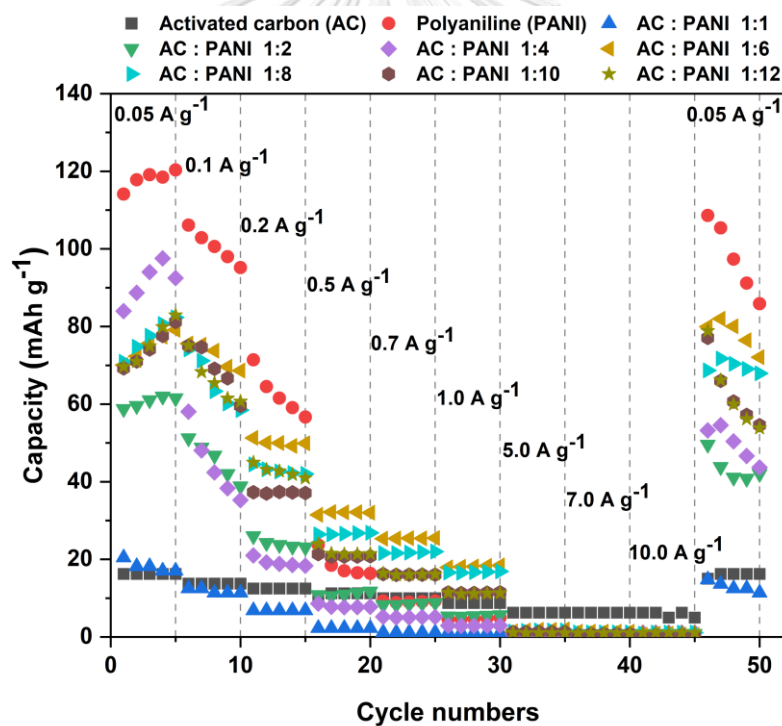


รูปที่ 4.19 แผนภาพ CV การเกิดปฏิกิริยาของตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด โดยวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:6 โดยมวล

4.4.2 วิเคราะห์การเก็บประจุของวัสดุตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด ด้วยเทคนิคการอัดและจ่ายประจุด้วยกระแสคงที่ (galvanostatic charge/discharge; GCD)

เมื่อใช้วัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีนเป็นวัสดุแคโทด มาทดสอบโดยการอัด-จ่ายประจุ ในช่วงต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 0.7 – 1.45 โวลต์ ที่กระแส 0.05 0.1 0.2 0.5 0.7 1.0 5.0 7.0 และ 10.0 แอมแปร์ต่อกรัม เมื่อนำค่าการอัด-จ่ายประจุมาคำนวณหาความสามารถในการกักเก็บความจุ แสดงได้ดังรูปที่ 4.18 พบว่า ถ่านกัมมันต์ให้ค่าความจุเท่ากับ 16.25 มิลลิแอมแปร์ ชั่วโมงต่อกรัม ที่ 0.05 แอมแปร์ต่อกรัม และจะลดลงเรื่อย ๆ เมื่อให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่พอลิอะนิลีน ให้ค่าความจุเท่ากับ 114.12 มิลลิแอมแปร์ ชั่วโมงต่อกรัม ที่ 0.05 แอมแปร์ต่อกรัม และลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อให้กระแสไฟฟ้ามากขึ้น หากพิจารณาในส่วนวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน เมื่อมีการปรับสัดส่วนโดยเพิ่มปริมาณของพอลิอะนิลีนขึ้น และปริมาณของถ่านกัมมันต์ยังเท่าเดิม พบว่าที่อัตราส่วนวัสดุผสม อัตราส่วน 1:1 1:2 และ 1:4 มีค่าความจุในกระแสเริ่มต้นเพิ่มขึ้นตามลำดับ แล้วลำดับจะตกกลับลงมา เป็นของอัตราส่วนวัสดุผสม อัตราส่วน 1:6, 1:8, 1:10 และ 1:12 ที่มีค่าความจุใกล้เคียงกัน เมื่อมีการให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่มากขึ้น ค่าความจุที่ได้จะลดลง ซึ่งที่อัตราส่วน 1:1 – 1:4 จะลดลงอย่างรวดเร็ว แต่ที่อัตราส่วน 1:6 – 1:12 จะลดลงอย่างช้าๆ ด้วยการมีรูพรุนที่พื้นผิวที่ดีของวัสดุถ่านกัมมันต์และมีพอลิอะนิลีนเข้าช่วยส่งเสริมไอออนเข้าไปใน ด้านในของวัสดุและอำนวยความสะดวกในการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของสายโซ่ระหว่างกระบวนการ

อัด-คายประจุ ทำให้สามารถอัดประจุเข้าไปในโครงสร้างได้มาก และเมื่อทำการคายประจุทำให้ไอออนที่กักเก็บอยู่สามารถนำออกมาใช้งานได้มากขึ้นเช่นกัน แต่ทว่าการมีพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามากเกินไป จะทำให้เคลือบและเกาะกลุ่มกันเองบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ดังปรากฏในส่วนการวิเคราะห์ FE-SEM ทำให้ค่าความจุลดลงตามลำดับการเพิ่มปริมาณอะนิลีน สังเกตเห็นได้จากความจุของอัตราส่วนวัสดุผสม แต่อย่างไรก็ตามวัสดุที่มีส่วนผสมพอลิอะนิลีนเป็นองค์ประกอบ จะมีพฤติกรรมที่คล้ายกับถ่านกัมมันต์ คือ ค่าความจุมีการลดลงจนไม่สามารถเก็บประจุได้ เมื่อมีการให้กระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น และสุดท้ายได้มีการกลับมาให้กระแสที่ 0.05 แอมแปร์ต่อกรัม ตามเดิม ผลปรากฏว่าค่าความจุที่ได้มีการลดลงจากเดิมเล็กน้อย ดังนั้นเมื่อพิจารณาความเหมาะสมของวัสดุผสมถ่านกัมมันต์และพอลิอะนิลีนที่ใช้งานเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด จากรูปที่ 4.18 แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วน 1:6 มีความเหมาะสมมากที่สุด เนื่องด้วยให้ค่าความจุที่สูง และการลดลงของค่าความจุ เมื่อกระแสเพิ่มขึ้น ลดลงค่อนข้างน้อย จึงดำเนินการในการทดสอบถัดไป

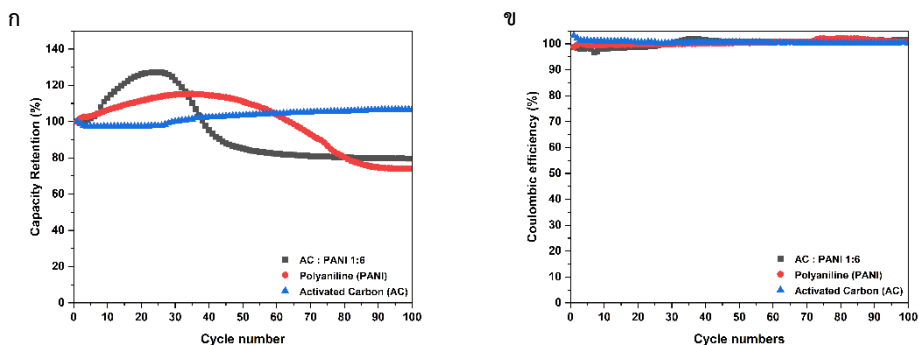


รูปที่ 4.20 แสดงความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้า ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสีแบบไฮบริด โดยมีวัสดุขั้วถ่านกัมมันต์ พอลิอะนิลีน และวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีนที่อัตราส่วน 1:1 1:2 1:4 1:6 1:8 1:10 และ 1:12 โดยมวล

จากนั้นเป็นการทดสอบเสถียรภาพการใช้งานของขั้วไฟฟ้าด้วยการวัดการอัด-คายประจุอย่างต่อเนื่อง 100 รอบวัฏจักร พบว่าขั้ววัสดุผสมระหว่างถ่านกัมมันต์กับพอลิอะนิลีน อัตราส่วน 1:6 ในระยะยาว ที่กระแสไฟฟ้า 0.5 แอมแปร์ต่อกรัม แสดงได้ดังรูปที่ 4.19 พบว่ามีค่าความจุเริ่มต้นเท่ากับ 48.04 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม และจะค่อยๆ เพิ่มขึ้น อาจเป็นจากการที่มีการเกาะกลุ่มกันเองของพอลิอะนิลีน ทำให้มีการสะสมประจุเพิ่มขึ้น แล้วค่อยๆ ลดลงตามจำนวนวัฏจักรที่เพิ่มขึ้น แสดงตามตารางที่ 4.6 ซึ่งร้อยละประสิทธิภาพโคลอมบิกอยู่ที่ 98.63 หลังจากผ่านไป 100 วัฏจักร ให้ค่าประจุอยู่ที่ 38.24 มิลลิแอมแปร์ชั่วโมงต่อกรัม ซึ่งร้อยละการเก็บรักษาความจุอยู่ที่ 79.60 และร้อยละประสิทธิภาพโคลอมบิกอยู่ที่ 101.51 แสดงถึงประสิทธิภาพการใช้งานของตัวเก็บประจุยิ่งยวด ไอออนสังกะสี แบบไฮบริด ชนิดนี้มีสูง เนื่องจากยังคงค่าความจุไฟฟ้าได้สูงอยู่ ถึงแม้มีรอบการใช้งาน และเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าที่มากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ ซึ่งสามารถรักษาเสถียรภาพได้สูง ดังนั้นสรุปได้ว่าขั้ววัสดุผสมถ่านกัมมันต์: พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:6 เหมาะสมที่จะนำมาพัฒนาประยุกต์ใช้เป็นขั้วของตัวเก็บประจุไอออนสังกะสี แบบไฮบริด ถือเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพให้แก่ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากเปลือกหมาก

ตารางที่ 4.8 ค่าความจุจำเพาะ ร้อยละของการเก็บรักษาความจุ และร้อยละประสิทธิภาพโคลอมบิก ที่ได้จากการอัด-จ่ายประจุ จำนวนวัฏจักร 100 รอบ โดยมีวัสดุขั้วถ่านกัมมันต์ พอลิอะนิลีน และวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:6 โดยมวล

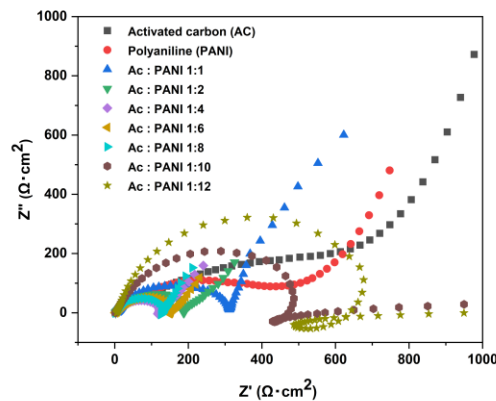
Temp.	Total of Cycle	Capacitance	Retention %	Coulombic %
ถ่านกัมมันต์	1	10.67	100.00	103.15
	100	11.37	106.56	100.31
พอลิอะนิลีน	1	63.68	100.00	98.86
	100	47.10	73.97	100.67
ถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน อัตราส่วน 1:6 โดยมวล	1	48.04	100.00	98.63
	100	38.24	79.60	101.51



รูปที่ 4.21 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเก็บรักษาความจุกับจำนวนวัฏจักร และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพคูลอมบิกกับจำนวนวัฏจักร ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี เมื่อมีการอัด-คายประจุจำนวน 100 รอบวัฏจักร ที่กระแส 0.5 แอมแปร์ต่อกรัม โดยมีวัสดุขั้วถ่านกัมมันต์ พอลิอะนิลีน และวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:6 โดยมวล

4.4.3 วิเคราะห์ความต้านทานของตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด ด้วยเทคนิคการวัดความต้านทานเชิงซ้อนทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)

ความแตกต่างของอัตราส่วนของพอลิอะนิลีนที่เพิ่มขึ้นในวัสดุผสม ได้รับการศึกษาเพิ่มเติม โดยความต้านทานเชิงซ้อนทางเคมีไฟฟ้า เพื่อให้เข้าใจถึงความต้านทานการถ่ายโอนประจุ แผนภาพแสดงให้เห็นว่าค่าต้านทานจินตภาพ (Z_{image} หรือ Z'') เพิ่มขึ้นอย่างกะทันหัน เมื่อเทียบกับส่วนความต้านทานจริง (Z_{real} หรือ Z') สำหรับการเปลี่ยนแปลงความถี่จากค่าสูง (1000 กิโลเฮิร์ต) เป็นค่าต่ำ (10 มิลลิเฮิร์ต) สังเกตเห็นเส้นโค้ง Nyquist แสดงครึ่งวงกลมและเส้นตรงในช่วงความถี่สูง แสดงตามรูปที่ 4.21 เมื่อพิจารณาที่อัตราส่วนการเพิ่มปริมาณพอลิอะนิลีน ค่าความต้านทานที่เกิดขึ้นจะต่ำ เมื่อมีอัตราส่วนการเพิ่มขึ้น จาก อัตราส่วน 1:1 ไปจนถึง 1:4 และจะมีความต้านทานเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนวัสดุผสมเพิ่มขึ้นหลังจากนั้น ทั้งนี้เป็นผลจากการรวมกันของถ่านกัมมันต์และพอลิอะนิลีน ที่มีถ่านกัมมันต์เข้ามาช่วยให้ความต้านทานต่ำลง แต่ค่าความต้านทานจะเพิ่มขึ้น เนื่องด้วยการปกคลุมและการเกาะกลุ่มกันเองของพอลิอะนิลีนบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ สิ่งนี้ส่งผลต่อพื้นที่ผิวหน้าขั้วและอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งทำให้ไอออนของอิเล็กโทรไลต์เข้าถึงขั้วได้ยาก



รูปที่ 4.22 ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านจริงกับความต้านทานจินตภาพ ของตัวเก็บประจุยิ่งยวด ไอออนสังกะสี แบบไฮบริด โดยมีวัสดุชั้นถ่านกัมมันต์ พอลิอะนิลีน และวัสดุผสม ถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:1 1:2 1:4 1:6 1:8 1:10 และ 1:12 โดยมวล

4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและกำลังไฟฟ้าของตัวเก็บพลังงาน

เมื่อทำการเปรียบเทียบตัวเก็บพลังงานชนิดตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด ในงานนี้ พบว่าตัวเก็บพลังงานชนิดตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด ที่มีชั้นไฟฟ้าเป็น วัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน สามารถให้ค่าความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้า 375 วัตต์ต่อกิโลกรัม และความหนาแน่นของพลังงานไฟฟ้า 36.03 วัตต์ ชั่วโมงต่อกิโลกรัม ซึ่งมีค่าสูงกว่าถ่านกัมมันต์ ที่ให้ค่าความหนาแน่นของพลังงานไฟฟ้า 8.00 วัตต์ ชั่วโมงต่อกิโลกรัม ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ใช้เป็น วัสดุวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่ได้พัฒนาเพื่อให้ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากเปลือกหมาก มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น เมื่อมีการนำมาประกอบในรูปแบบไฮบริด ส่งผลให้มีค่าความหนาแน่น กำลังไฟฟ้าที่สูงสามารถจ่ายกระแสไฟฟ้าได้เร็วขึ้น และส่งผลให้มีค่าความหนาแน่นพลังงานที่สูง สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้มากขึ้น

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำเปลือกหมากซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร จากหมาก อันเป็นพืชเศรษฐกิจของภาคใต้ โดยจะนำมาผ่านกระบวนการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ อึ่งเปลือกหมากไม่มีความเป็นพิษ (non-toxic) และการนำกลับมาใช้ประโยชน์โดยการเตรียม ถ่านกัมมันต์นับว่าเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (ecologically available) มากกว่าการนำไปเป็นเชื้อเพลิง โดยตรง อย่างไรก็ตามถึงขณะนี้ยังไม่มีการใช้เปลือกหมากมาสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุน เพื่อประยุกต์ใช้ในงานตัวเก็บประจุยิ่งยวด งานวิจัยนี้จึงต้องการพัฒนาถ่านกัมมันต์หรือวัสดุคาร์บอน ที่มีรูพรุนโดยการกระตุ้นทางเคมีด้วยซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$) และการศึกษาคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ในรูปแบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสองชั้น ในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ ($1\text{ M H}_2\text{SO}_4$) และตัวเก็บประจุ ไอออนสังกะสี แบบไฮบริด ในอิเล็กโทรไลต์ฐานน้ำ (1 M ZnSO_4)

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการใช้ซิงค์คลอไรด์เตรียมถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก พบว่าภาวะที่เหมาะสม ในการเตรียมถ่านกัมมันต์ คือ ปริมาณของซิงค์คลอไรด์ต่อเปลือกหมากด้วยอัตราส่วน 3 ต่อ 1 โดยมวล หลังจากการทำเปลือกหมากให้ชุ่มและนำมาเผาในบรรยากาศไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เนื่องจากการเผาใช้อุณหภูมิในช่วงที่ได้รับการยืนยันด้วยสมบัติเชิงอุณหภูมิ ความร้อน มีสมบัติความเป็นคาร์บอนที่ดี ได้รับการยืนยันด้วยการวิเคราะห์ส่วนประกอบโดยประมาณ องค์ประกอบธาตุ ส่วนใหญ่จะเป็นคาร์บอน มีพันธะ หมู่ฟังก์ชัน จำเป็นสำหรับงานไฟฟ้า มีการจัดเรียงโครงสร้างที่เป็นระเบียบ อีกทั้งให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 1346.7240 ตารางเมตร ต่อกรัม มีการกระจายรูพรุนขนาดเล็กกับขนาดกลางรวมกัน และมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี ถ่านกัมมันต์ที่ได้สามารถให้ค่าความจุจำเพาะสูงสุด เมื่อทำการเปรียบเทียบในส่วนของความเข้มข้น ซิงค์คลอไรด์ และอุณหภูมิในกระบวนการเผา ค่าความจุจำเพาะที่ได้อันเป็นผลมาจากคุณสมบัติของ ถ่านกัมมันต์ที่สอดคล้องกับสมบัติตัวเก็บประจุ คือ มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง และขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง ขนาดเล็กและกลาง สามารถให้ค่าการเก็บประจุสูงถึง 144.48 ฟารัดต่อกรัม ที่กระแสไฟฟ้า 1 แอมแปร์ต่อกรัม ของการทดสอบแบบสามขั้ว และค่าความจุเฉพาะเริ่มต้นที่ 48.46 ฟารัดต่อกรัม ที่กระแสไฟฟ้าเป็น 10 แอมแปร์ต่อกรัม ของการทดสอบแบบสองขั้ว ความเสถียรของประสิทธิภาพ การเก็บรักษาความจุอยู่ที่ร้อยละ 98 หลังจากการอัด-คายประจุอย่างต่อเนื่อง 50,000 รอบวัฏจักร ดังนั้น ถ่านกัมมันต์ที่ได้ในการทดสอบแรกนี้ จะได้รับการนำไปพัฒนาประสิทธิภาพเพิ่มเติม ด้วยการผสมกับพอลิเอทิลีน (พอลิเมอร์นำไฟฟ้า) ใช้ในรูปแบบตัวเก็บประจุยิ่งยวดถัดไป สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด มีความประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์

วัสดุผสมระหว่างถ่านกัมมันต์กับพอลิอะนิลีน ซึ่งอาศัยพฤติกรรมความเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบเทียม เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ขึ้น ทำให้มีการแลกเปลี่ยนไอออนบริเวณระหว่างผิวหน้าซ้ำกับอิเล็กโทรไลต์ได้เพิ่มขึ้น (เกิดการดูดซับไอออนแบบเคมีเพิ่มเติมจากกายภาพ) พบว่า อัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ที่มีคุณสมบัตินี้ คือ ที่ปริมาณของถ่านกัมมันต์เป็น 0.23 กรัม ต่ออะนิลีนมอนอเมอร์ 1369.56 ไมโครลิตร เพื่อให้ได้พอลิอะนิลีนปริมาณ 1.38 กรัม (อัตราส่วน 1:6 โดยมวล) ได้รับการยืนยันความมีพันธะ หมู่ฟังก์ชัน ของไนโตรเจน ซึ่งส่งผลให้ค่าไฟฟ้าดีขึ้น อีกทั้งพอลิอะนิลีนที่เกิดขึ้น ไม่ได้เข้าไปทำลายสมบัติความเป็นคาร์บอน วัสดุผสมสังเคราะห์ที่ได้สามารถให้พอลิอะนิลีนในลักษณะโคขนาคไมโคร ที่กระจายอยู่บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ เมื่อประกอบเข้าเข้ากับระบบตัวเก็บประจุยิ่งยวด ที่มีแผ่นสังกะสีเป็นแอโนด สามารถให้ค่าเก็บประจุสูงสุดถึง 79.15 มิลลิแอมแปร์ ชั่วโมงต่อกรัม ที่กระแสไฟฟ้า 0.05 แอมแปร์ต่อกรัม และสามารถให้ค่าความจุเฉพาะเริ่มต้นที่ 48.04 มิลลิแอมแปร์ ชั่วโมงต่อกรัม ที่กระแสไฟฟ้าเป็น 0.5 แอมแปร์ต่อกรัม พบว่า ความเสถียรของประสิทธิภาพการเก็บรักษาความจุอยู่ที่ร้อยละ 79.60 หลังการอัด-คายประจุต่อเนื่องจำนวน 100 รอบวัฏจักร และสุดท้ายมีความประสบความสำเร็จในการพัฒนาเพิ่มความสามารถแก่ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากเปลือกหมาก การพัฒนาเป็นขั้วตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไฮบริด สามารถให้ค่าความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้า 375 วัตต์ต่อกิโลกรัม และความหนาแน่นของพลังงานไฟฟ้า 36.03 วัตต์ ชั่วโมงต่อกิโลกรัม ทำให้สามารถจ่ายกระแสได้เร็วและเก็บประจุได้มาก ถือได้ว่าเป็นการรวมคุณสมบัติเด่นของตัวเก็บประจุยิ่งยวดและแบตเตอรี่สังกะสีเข้าด้วยกัน คือ ให้ความหนาแน่นกำลังและพลังงานสูง

5.2 ข้อเสนอแนะ

ถ่านกัมมันต์ที่ได้จากเปลือกหมากมีความหลากหลายของวัตถุทางธรรมชาติ ถึงแม้จะนำมาในครั้งเดียวกันและปริมาณมาก เมื่อนำมากระตุ้นทางเคมีและผ่านกระบวนการเผา ถ่านกัมมันต์ที่ได้อาจมีลักษณะและสมบัติความเป็นคาร์บอนไม่เหมือนกัน อันมาจากองค์ประกอบภายในเปลือกหมาก ทั้งนี้มีความต้องการทำให้ถ่านกัมมันต์ที่ได้มีสมบัติใกล้เคียงกันมากที่สุด จึงจำเป็นต้องเพิ่มกระบวนการไพโรไลซิสอีกครั้ง ดำเนินการก่อนการกระตุ้นทางเคมี เพื่อให้ได้ถ่านที่มีลักษณะคล้ายคลึงกัน และสามารถกระตุ้นได้อย่างทั่วถึง ทำให้ลดทอนตัวแปรที่จะส่งผลต่อถ่านกัมมันต์ในเชิงลบได้

บรรณานุกรม

- [1] P. Kossyrev, Carbon black supercapacitors employing thin electrodes, *Journal of Power Sources* 201 (2012) 347-352.
- [2] M. Minakshi, D. Meyrick, D. Appadoo, Maricite (NaMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}PO₄)/Activated Carbon: Hybrid Capacitor, *Energy & Fuels* 27(6) (2013) 3516-3522.
- [3] M. Minakshi, M.J. Barmi, R.T. Jones, Rescaling metal molybdate nanostructures with biopolymer for energy storage having high capacitance with robust cycle stability, *Dalton Trans* 46(11) (2017) 3588-3600.
- [4] R. Ramkumar, M.M. Sundaram, Electrochemical synthesis of polyaniline cross-linked NiMoO₄ nanofibre dendrites for energy storage devices, *New Journal of Chemistry* 40(9) (2016) 7456-7464.
- [5] K. Shi, M. Ren, I. Zhitomirsky, Activated Carbon-Coated Carbon Nanotubes for Energy Storage in Supercapacitors and Capacitive Water Purification, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2(5) (2014) 1289-1298.
- [6] K. Shi, I. Zhitomirsky, Asymmetric Supercapacitors Based on Activated-Carbon-Coated Carbon Nanotubes, *ChemElectroChem* 2(3) (2015) 396-403.
- [7] K. Shi, I. Zhitomirsky, Influence of chemical structure of dyes on capacitive dye removal from solutions, *Electrochimica Acta* 174 (2015) 588-595.
- [8] L. Wei, G. Yushin, Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors, *Nano Energy* 1(4) (2012) 552-565.
- [9] W. Lu, R. Hartman, L. Qu, L. Dai, Nanocomposite Electrodes for High-Performance Supercapacitors, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2(6) (2011) 655-660.
- [10] E. Frackowiak, Supercapacitors based on carbon materials and ionic liquids, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 17 (2006).
- [11] A.B. Fuertes, M. Sevilla, Hierarchical microporous/mesoporous carbon nanosheets for high-performance supercapacitors, *ACS Applied Materials Interfaces* 7(7) (2015) 4344-53.
- [12] T.E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, G.Q. Lu, Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors, *Electrochemistry*

Communications 10(10) (2008) 1594-1597.

[13] A.E. Ismanto, S. Wang, F.E. Soetaredjo, S. Ismadji, Preparation of capacitor's electrode from cassava peel waste, *Bioresour Technol* 101(10) (2010) 3534-40.

[14] J.i. Hayashi, T. Horikawa, I. Takeda, K. Muroyama, F. Nasir Ani, Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 , *Carbon* 40(13) (2002) 2381-2386.

[15] J.M. Nabais, J.G. Teixeira, I. Almeida, Development of easy made low cost bindless monolithic electrodes from biomass with controlled properties to be used as electrochemical capacitors, *Bioresour Technol* 102(3) (2011) 2781-7.

[16] W.-J. Liu, H. Jiang, H.-Q. Yu, Emerging applications of biochar-based materials for energy storage and conversion, *Energy & Environmental Science* 12(6) (2019) 1751-1779.

[17] O. Norouzi, F.D. Maria, A. Dutta, Biochar-based composites as electrode active materials in hybrid supercapacitors with particular focus on surface topography and morphology, *Journal of Energy Storage* 29 (2020).

[18] R. Saidur, E.A. Abdelaziz, A. Demirbas, M.S. Hossain, S. Mekhilef, A review on biomass as a fuel for boilers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15(5) (2011) 2262-2289.

[19] R. Biswas, H. Uellendahl, B.K. Ahring, Wet Explosion: a Universal and Efficient Pretreatment Process for Lignocellulosic Biorefineries, *BioEnergy Research* 8(3) (2015) 1101-1116.

[20] Y. Li, G. Wang, T. Wei, Z. Fan, P. Yan, Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon nanosheets derived from willow catkin for supercapacitors, *Nano Energy* 19 (2016) 165-175.

[21] L. Zhu, F. Shen, R.L. Smith, L. Yan, L. Li, X. Qi, Black liquor-derived porous carbons from rice straw for high-performance supercapacitors, *Chemical Engineering Journal* 316 (2017) 770-777.

[22] M.-A. ArsÃˆne, K. Bilba, H. Savastano Junior, K. Ghavami, Treatments of non-wood plant fibres used as reinforcement in composite materials, *Materials Research* 16 (2013).

[23] R. Kumar, G. Mago, V. Balan, C.E. Wyman, Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies, *Bioresour Technol* 100(17) (2009) 3948-62.

- [24] W.M. Daud, W.S. Ali, Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell, *Bioresour Technol* 93(1) (2004) 63-9.
- [25] R. Zanzi, K. Sjöström, E. Björnbom, Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature, *Biomass and Bioenergy* 23(5) (2002) 357-366.
- [26] T. Räisänen, D. Athanassiadis, Basic chemical composition of the biomass components of pine, spruce and birch, 2013.
- [27] J. Nurmi, Heating values of mature trees, 1997.
- [28] E. Chauvet, Changes in the chemical composition of alder, poplar and willow leaves during decomposition in a river, *Hydrobiologia* 148(1) (1987) 35-44.
- [29] D. Corbett, N. Kohan, G. Machado, C. Jing, A. Nagardeolekar, B. Bujanovic, Chemical Composition of Apricot Pit Shells and Effect of Hot-Water Extraction, *Energies* 8(9) (2015) 9640-9654.
- [30] P.J.F. Harris, Structure of non-graphitising carbons, *International Materials Reviews* 42(5) (2013) 206-218.
- [31] J. McDonald-Wharry, M. Manley-Harris, K. Pickering, A comparison of the charring and carbonisation of oxygen-rich precursors with the thermal reduction of graphene oxide, *Philosophical Magazine* 95(36) (2015) 4054-4077.
- [32] M. Kymalainen, H. Turunen, P. Cermak, S. Hautamaki, L. Rautkari, Sorption-Related Characteristics of Surface Charred Spruce Wood, *Materials (Basel)* 11(11) (2018).
- [33] R. Hao, H. Lan, C. Kuang, H. Wang, L. Guo, Superior potassium storage in chitin-derived natural nitrogen-doped carbon nanofibers, *Carbon* 128 (2018) 224-230.
- [34] B. Cagnon, X. Py, A. Guillot, F. Stoeckli, G. Chambat, Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors, *Bioresour Technol* 100(1) (2009) 292-8.
- [35] J. Zhang, Y.S. Choi, C.G. Yoo, T.H. Kim, R.C. Brown, B.H. Shanks, Cellulose–Hemicellulose and Cellulose–Lignin Interactions during Fast Pyrolysis, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 3(2) (2015) 293-301.
- [36] F.D. Romelle, A. Rani, R.S. Manohar, Chemical composition of some selected fruit peels, *European Journal of Food Science and Technology* 4(4) (2016) 12-21.
- [37] D.R. Morais, E.M. Rotta, S.C. Sargi, E.G. Bonafe, R.M. Suzuki, N.E. Souza, M.

- Matsushita, J.V. Visentainer, Proximate Composition, Mineral Contents and Fatty Acid Composition of the Different Parts and Dried Peels of Tropical Fruits Cultivated in Brazil, *Journal of the Brazilian Chemical Society* (2016).
- [38] W.W. Nawar, Thermal degradation of lipids, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 17(1) (1969) 18-21.
- [39] D.D. Kasarda, D.R. Black, Thermal degradation of proteins studied by mass spectrometry, *Biopolymers* 6(7) (1968) 1001-4.
- [40] Y. Liu, J. Chen, B. Cui, P. Yin, C. Zhang, Design and Preparation of Biomass-Derived Carbon Materials for Supercapacitors: A Review, C, 2018.
- [41] R. Sánchez - Orozco, P. Balderas-Hernández, G. Roa-Morales, F. Ureña-Nuñez, J. Orozco, V. Lugo-Lugo, N. Ramírez, C. Barrera-Díaz, P. Vázquez, Characterization of Lignocellulosic Fruit Waste as an Alternative Feedstock for Bioethanol Production, *Bioresources* 9 (2014) 1873.
- [42] A. Shavandi, T.H. Silva, A.A. Bekhit, A.E.A. Bekhit, Keratin: dissolution, extraction and biomedical application, *Biomater Sci* 5(9) (2017) 1699-1735.
- [43] B. Wang, W. Yang, J. McKittrick, M.A. Meyers, Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration, *Progress in Materials Science* 76 (2016) 229-318.
- [44] A. Jain, R. Balasubramanian, M. Srinivasan, Hydrothermal Conversion of Biomass Waste to Activated Carbon with High Porosity: A Review, *Chemical Engineering Journal* 283 (2015).
- [45] H. Wang, Z. Li, D. Mitlin, Tailoring Biomass-Derived Carbon Nanoarchitectures for High-Performance Supercapacitors, *ChemElectroChem* 1(2) (2014) 332-337.
- [46] M.-M. Titirici, R.J. White, N. Brun, V.L. Budarin, D.S. Su, F. del Monte, J.H. Clark, M.J. MacLachlan, Sustainable carbon materials, *Chemical Society Reviews* 44(1) (2015) 250-290.
- [47] L. Radhakrishnan, J. Reboul, S. Furukawa, P. Srinivasu, S. Kitagawa, Y. Yamauchi, Preparation of Microporous Carbon Fibers through Carbonization of Al-Based Porous Coordination Polymer (Al-PCP) with Furfuryl Alcohol, *Chemistry of Materials* 23(5) (2011) 1225-1231.
- [48] M. Sevilla, R. Mokaya, Energy storage applications of activated carbons:

supercapacitors and hydrogen storage, *Energy Environ. Sci.* 7(4) (2014) 1250-1280.

[49] F. Han, T. Wang, J. Li, H. Zhang, H. Xia, m-Metallaphenol: synthesis and reactivity studies, *Chemistry* 20(15) (2014) 4363-72.

[50] Z. Peng, Z. Guo, W. Chu, M. Wei, Facile synthesis of high-surface-area activated carbon from coal for supercapacitors and high CO₂ sorption, *RSC Advances* 6(48) (2016) 42019-42028.

[51] Z. Chowdhury, S.B. Abd Hamid, R. Das, M.R. Hasan, S. Zain, K. Khalisanni, M. Uddin, Preparation of Carbonaceous Adsorbents from Lignocellulosic Biomass and Their Use in Removal of Contaminants from Aqueous Solution, *BioResources* 8 (2013).

[52] R. Chen, L. Li, Z. Liu, M. Lu, C. Wang, H. Li, W. Ma, S. Wang, Preparation and characterization of activated carbons from tobacco stem by chemical activation, *J Air Waste Manag Assoc* 67(6) (2017) 713-724.

[53] D. Puthusseri, V. Aravindan, S. Madhavi, S. Ogale, 3D micro-porous conducting carbon beehive by single step polymer carbonization for high performance supercapacitors: the magic of in situ porogen formation, *Energy Environ. Sci.* 7(2) (2014) 728-735.

[54] Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P.F. Fulvio, R.T. Mayes, S. Dai, Carbon materials for chemical capacitive energy storage, *Adv Mater* 23(42) (2011) 4828-50.

[55] P. Thomas, C.W. Lai, M.R. Bin Johan, Recent developments in biomass-derived carbon as a potential sustainable material for super-capacitor-based energy storage and environmental applications, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 140 (2019) 54-85.

[56] A.M. Abioye, F.N. Ani, Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 52 (2015) 1282-1293.

[57] M. Song, B. Jin, R. Xiao, L. Yang, Y. Wu, Z. Zhong, Y. Huang, The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob, *Biomass and Bioenergy* 48 (2013) 250-256.

[58] S. Dutta, J. Kim, Y. Ide, J. Ho Kim, M.S.A. Hossain, Y. Bando, Y. Yamauchi, K.C.W. Wu, 3D network of cellulose-based energy storage devices and related emerging applications, *Materials Horizons* 4(4) (2017) 522-545.

- [59] M.R. Lukatskaya, B. Dunn, Y. Gogotsi, Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage, *Nat Commun* 7 (2016) 12647.
- [60] G. Xu, P. Nie, H. Dou, B. Ding, L. Li, X. Zhang, Exploring metal organic frameworks for energy storage in batteries and supercapacitors, *Materials Today* 20(4) (2017) 191-209.
- [61] Y.S. Yun, S.Y. Cho, J. Shim, B.H. Kim, S.J. Chang, S.J. Baek, Y.S. Huh, Y. Tak, Y.W. Park, S. Park, H.J. Jin, Microporous carbon nanoplates from regenerated silk proteins for supercapacitors, *Adv Mater* 25(14) (2013) 1993-8.
- [62] Y. Fu, Y. Shen, Z. Zhang, X. Ge, M. Chen, Activated bio-chars derived from rice husk via one- and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption, *Sci Total Environ* 646 (2019) 1567-1577.
- [63] X. Li, F. Yang, P. Li, X. Yang, J. He, H. Wang, P. Lv, Optimization of preparation process of activated carbon from chestnut burs assisted by microwave and pore structural characterization analysis, *J Air Waste Manag Assoc* 65(11) (2015) 1297-305.
- [64] I.A. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Preparation of activated carbon from coconut husk: optimization study on removal of 2,4,6-trichlorophenol using response surface methodology, *J Hazard Mater* 153(1-2) (2008) 709-17.
- [65] Z.L. Yu, G.C. Li, N. Fechner, N. Yang, Z.Y. Ma, X. Wang, M. Antonietti, S.H. Yu, Polymerization under Hypersaline Conditions: A Robust Route to Phenolic Polymer-Derived Carbon Aerogels, *Angew Chem Int Ed Engl* 55(47) (2016) 14623-14627.
- [66] Y. Huang, Z. Liu, G. Zhao, Reaction process for ZnCl₂ activation of phenol liquefied wood fibers, *RSC Adv.* 6(82) (2016) 78909-78917.
- [67] T.E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, K. Khosla, Z. Zhu, G.Q. Lu, Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse, *Journal of Power Sources* 195(3) (2010) 912-918.
- [68] G. Singh, K.S. Lakhi, I.Y. Kim, S. Kim, P. Srivastava, R. Naidu, A. Vinu, Highly Efficient Method for the Synthesis of Activated Mesoporous Biocarbons with Extremely High Surface Area for High-Pressure CO₂ Adsorption, *ACS Appl Mater Interfaces* 9(35) (2017) 29782-29793.
- [69] N. Balahmar, A.C. Mitchell, R. Mokaya, Generalized Mechanochemical Synthesis of

Biomass-Derived Sustainable Carbons for High Performance CO₂Storage, *Advanced Energy Materials* 5(22) (2015).

[70] W. Zhao, L. Luo, T. Chen, Z. Li, Z. Zhang, M. Fan, Activated carbons from oil palm shell for hydrogen storage, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 368(1) (2018) 012031.

[71] M. Sevilla, P. Valle-Vigón, A.B. Fuertes, N-Doped Polypyrrole-Based Porous Carbons for CO₂Capture, *Advanced Functional Materials* 21(14) (2011) 2781-2787.

[72] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 241(1) (2004) 15-25.

[73] J.I. Paredes, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Characterization of Microporosity and Mesoporosity in Carbonaceous Materials by Scanning Tunneling Microscopy, *Langmuir* 17(2) (2001) 474-480.

[74] L.-Y. Hsu, H. Teng, Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal, *Fuel Processing Technology* 64(1) (2000) 155-166.

[75] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation, *Carbon* 36(7) (1998) 1085-1097.

[76] W.T. Tsai, C.Y. Chang, S.L. Lee, A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation, *Bioresource Technology* 64(3) (1998) 211-217.

[77] N.K.N. Quach, W.-D. Yang, Z.-J. Chung, H.L. Tran, The Influence of the Activation Temperature on the Structural Properties of the Activated Carbon Xerogels and Their Electrochemical Performance, *Advances in Materials Science and Engineering* 2017 (2017) 8308612.

[78] J.P. Toso, R.H. López, D.C.S. de Azevedo, C.L. Cavalcante, M.J. Prauchner, F. Rodríguez-Reinoso, G. Zgrablich, Evaluation of a mixed geometry model for the characterization of activated carbons, *Adsorption* 17(3) (2011) 551-560.

[79] F.C. Wu, R.L. Tseng, Preparation of highly porous carbon from fir wood by KOH etching and CO₂ gasification for adsorption of dyes and phenols from water, *J Colloid Interface Sci* 294(1) (2006) 21-30.

[80] Z. Li, D. Wu, Y. Liang, R. Fu, K. Matyjaszewski, Synthesis of well-defined

microporous carbons by molecular-scale templating with polyhedral oligomeric silsesquioxane moieties, *J Am Chem Soc* 136(13) (2014) 4805-8.

[81] X. Zheng, J. Luo, W. Lv, D.-W. Wang, Q.-H. Yang, Two-Dimensional Porous Carbon: Synthesis and Ion-Transport Properties, *Advanced Materials* 27(36) (2015) 5388-5395.

[82] X. Xu, J. Zhou, D.H. Nagaraju, L. Jiang, V.R. Marinov, G. Lubineau, H.N. Alshareef, M. Oh, Flexible, Highly Graphitized Carbon Aerogels Based on Bacterial Cellulose/Lignin: Catalyst-Free Synthesis and its Application in Energy Storage Devices, *Advanced Functional Materials* 25(21) (2015) 3193-3202.

[83] W. Ma, S. Chen, S. Yang, W. Chen, W. Weng, M. Zhu, Bottom-Up Fabrication of Activated Carbon Fiber for All-Solid-State Supercapacitor with Excellent Electrochemical Performance, *ACS Appl Mater Interfaces* 8(23) (2016) 14622-7.

[84] G. Moreno-Fernandez, J. Ibañez, J.M. Rojo, M. Kunowsky, Activated Carbon Fiber Monoliths as Supercapacitor Electrodes, *Advances in Materials Science and Engineering* 2017 (2017) 3625414.

[85] Z. Wang, Y. Han, Y. Zeng, Y. Qie, Y. Wang, D. Zheng, X. Lu, Y. Tong, Activated carbon fiber paper with exceptional capacitive performance as a robust electrode for supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A* 4(16) (2016) 5828-5833.

[86] A. Javaid, K.K.C. Ho, A. Bismarck, J.H.G. Steinke, M.S.P. Shaffer, E.S. Greenhalgh, Improving the multifunctional behaviour of structural supercapacitors by incorporating chemically activated carbon fibres and mesoporous silica particles as reinforcement, *Journal of Composite Materials* 52(22) (2018) 3085-3097.

[87] M. Vijayakumar, R. Santhosh, J. Adduru, T.N. Rao, M. Karthik, Activated carbon fibres as high performance supercapacitor electrodes with commercial level mass loading, *Carbon* 140 (2018) 465-476.

[88] M.G. Plaza, A.S. González, J.J. Pis, F. Rubiera, C. Pevida, Production of microporous biochars by single-step oxidation: Effect of activation conditions on CO₂ capture, *Applied Energy* 114 (2014) 551-562.

[89] A. Mahmoud, J. Olivier, J. Vaxelaire, A.F. Hoadley, Electrical field: a historical review of its application and contributions in wastewater sludge dewatering, *Water Res* 44(8) (2010) 2381-407.

[90] Mclean, A. Virginia, M.S. Halper, J.C. Ellenbogen, *Supercapacitors : A Brief Overview*,

2006.

- [91] Z. S. Iro, A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor, *International Journal of Electrochemical Science* (2016) 10628-10643.
- [92] N.I. Jalal, R.I. Ibrahim, M.K. Oudah, A review on Supercapacitors: types and components, *Journal of Physics: Conference Series* 1973(1) (2021) 012015.
- [93] M.V. Kiamahalleh, S.H.S. Zein, G. Najafpour, S.A. Sata, S. Buniran, Multiwalled Carbon Nanotubes Based Nanocomposites for Supercapacitors: A Review of Electrode Materials, *Nano* 07(02) (2012).
- [94] H. Choi, H. Yoon, Nanostructured Electrode Materials for Electrochemical Capacitor Applications, *Nanomaterials (Basel)* 5(2) (2015) 906-936.
- [95] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nature Materials* 7(11) (2008) 845-854.
- [96] S.-M. Chen, R. Ramachandran, V. Mani, S. Ramiah, Recent Advancements in Electrode Materials for the High-performance Electrochemical Supercapacitors: A Review, *International journal of electrochemical science* (2014).
- [97] P. Sharma, V. Kumar, Current Technology of Supercapacitors: A Review, *Journal of Electronic Materials* 49(6) (2020) 3520-3532.
- [98] M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang, Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods, *Journal of Energy Engineering* 139 (2013) 72-79.
- [99] B. Lobato, L. Suárez, L. Guardia, T.A. Centeno, Capacitance and surface of carbons in supercapacitors, *Carbon* 122 (2017) 434-445.
- [100] U. Sani, A Review on Supercapacitors, *AKGEC International Journal of Technology* 6 (2015) 1-7.
- [101] A.S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices, *Nature Materials* 4(5) (2005) 366-377.
- [102] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, B.Z. Jang, Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density, *Nano Letters* 10(12) (2010) 4863-4868.
- [103] T. Kim, G. Jung, S. Yoo, K.S. Suh, R.S. Ruoff, Activated Graphene-Based Carbons as Supercapacitor Electrodes with Macro- and Mesopores, *ACS Nano* 7(8) (2013) 6899-6905.

- [104] T.Y. Kim, H.W. Lee, M. Stoller, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, K.S. Suh, High-Performance Supercapacitors Based on Poly(ionic liquid)-Modified Graphene Electrodes, *ACS Nano* 5(1) (2011) 436-442.
- [105] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, L.-C. Qin, Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13(39) (2011) 17615-17624.
- [106] J. Li, X. Cheng, A. Shashurin, M. Keidar, Review of Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotubes and Graphene, *Graphene* 01 (2012) 1-13.
- [107] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *Journal of Power Sources* 157(1) (2006) 11-27.
- [108] C.-q. Yi, J.-p. Zou, H.-z. Yang, X. Leng, Recent advances in pseudocapacitor electrode materials: Transition metal oxides and nitrides, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 28 (2018) 1980-2001.
- [109] T. Gujar, W.-Y. Kim, I. Puspitasari, K.-D. Joo, Electrochemically Deposited Nanograin Ruthenium Oxide as a Pseudocapacitive Electrode, *International Journal of Electrochemical Science* 2 (2007).
- [110] S. Syed Zainol Abidin, S. Mamat, S. Rasyid, Z. Zainal, Y. Sulaiman, Fabrication of poly(vinyl alcohol)-graphene quantum dots coated with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for supercapacitor, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 56 (2017).
- [111] P. Asen, S. Shahrokhian, A. iraji zad, Ternary nanostructures of Cr₂O₃/graphene oxide/conducting polymers for supercapacitor application, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 823 (2018).
- [112] M.A.A. Mohd Abdah, N. Zubair, N.H.N. Azman, Y. Sulaiman, Fabrication of PEDOT coated PVA-GO nanofiber for supercapacitor, *Materials Chemistry and Physics* 192 (2017).
- [113] A. Gupta, S. Sardana, J. Dalal, S. Lather, A.S. Maan, R. Tripathi, R. Punia, K. Singh, A. Ohlan, Nanostructured Polyaniline/Graphene/Fe₂O₃ Composites Hydrogel as a High-Performance Flexible Supercapacitor Electrode Material, *ACS Applied Energy Materials* 3(7) (2020) 6434-6446.

- [114] N. Kurra, Q. Jiang, 18 - Supercapacitors, in: T.M. Letcher (Ed.), Storing Energy (Second Edition), Elsevier2022, pp. 383-417.
- [115] A. Vlad, N. Singh, C. Galande, P.M. Ajayan, Design Considerations for Unconventional Electrochemical Energy Storage Architectures, *Advanced Energy Materials* 5(19) (2015) 1402115.
- [116] D. Qi, Y. Liu, Z. Liu, L. Zhang, X. Chen, Design of Architectures and Materials in In-Plane Micro-supercapacitors: Current Status and Future Challenges, *Advanced Materials* 29(5) (2017) 1602802.
- [117] M.R. Lukatskaya, B. Dunn, Y. Gogotsi, Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage, *Nature Communications* 7(1) (2016) 12647.
- [118] P. Yu, Y. Li, X. Zhao, L. Wu, Q. Zhang, Graphene-Wrapped Polyaniline Nanowire Arrays on Nitrogen-Doped Carbon Fabric as Novel Flexible Hybrid Electrode Materials for High-Performance Supercapacitor, *Langmuir* 30(18) (2014) 5306-5313.
- [119] R. Li, C. He, X. Han, Y.-K. Yang, Carbon-Based Polyaniline Nanocomposites for Supercapacitors, 2018, pp. 489-535.
- [120] L. Pan, G. Yu, D. Zhai, H.R. Lee, W. Zhao, N. Liu, H. Wang, B.C.K. Tee, Y. Shi, Y. Cui, Z. Bao, Hierarchical nanostructured conducting polymer hydrogel with high electrochemical activity, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109(24) (2012) 9287-9292.
- [121] L. Liu, J. Yang, Y. Jiang, Y. Huang, Q. Meng, The structure characteristic and electrochemical performance of graphene/polyaniline composites, *Synthetic Metals* 170 (2013) 57-62.
- [122] T. Yu, P. Zhu, Y. Xiong, H. Chen, S. Kang, H. Luo, S. Guan, Synthesis of microspherical polyaniline/graphene composites and their application in supercapacitors, *Electrochimica Acta* 222 (2016) 12-19.
- [123] W. Li, X. Wang, Chapter 24 - Recent advances in metal-ion batteries with metal sulfide/selenide, in: G. Dalapati, T. Shun Wong, S. Kundu, A. Chakraborty, S. Zhuk (Eds.), Sulfide and Selenide Based Materials for Emerging Applications, Elsevier2022, pp. 645-678.
- [124] NETZSCH, TGA TG 209 F3 Tarsus 8000, 2023. <https://analyzing->

testing.netzsch.com/en/products/thermogravimetric-analysis-tga-thermogravimetry-tg/tg-209-f3-tarsus. (Accessed 5 June 2023).

[125] N.I.o.F. Studies, The 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer, 2023. <https://www.nifs.ac.lk/facilities/research-centers/center-for-advanced-instrumentation/major-instruments/2400-series-ii>. (Accessed 5 June 2023).

[126] Labwrench, Perkin Elmer Spectrum GX, 2023. <https://photos.labwrench.com/equipmentManuals/4167-1243.pdf>. (Accessed 5 June 2023).

[127] Thermofisher, Nicolet™ iS™ 5 FTIR Spectrometer, 2023. <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAADGAAGFAHDMAZA>. (Accessed 5 June 2023).

[128] DKSH, XRD machine - Benchtop X-Ray Diffractometer, Malvern Panalytical Aeris XRD, 2023. <https://www.dksh.com/vn-en/products/ins/malvernpanalytical-aeris>. (Accessed 5 June 2023).

[129] T. Fisher, Nexsa G2 Surface Analysis System, 2023. <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAADGACKFAQUMBJN>. (Accessed 5 June 2023).

[130] Q. Design, Scanning Electron Microscope SU3500, 2023. <https://qd-europe.com/it/en/product/su3500/>. (Accessed 5 June 2023).

[131] Manualslib, FEI Quanta FEG 250 User's Operation Manual, 2023. <https://www.manualslib.com/manual/1235568/Fei-Quanta-Feg-250.html>. (Accessed 5 June 2023).

[132] Micromeritics, Accelerated Surface Area and Porosimetry System 2023. https://www.micromeritics.com/Repository/Files/ASAP_2020_Brochure_3.pdf. (Accessed 5 June 2023).

[133] Artisan, PGSTAT30 Potentiostat 2023. <https://www.artisan-tg.com/TestMeasurement/67562-2/Metrohm-Eco-Chemie-PGSTAT30-Potentiostat-Galvanostat-Electrochemical-System>. (Accessed 5 June 2023).

[134] S. Solutions, Interface 1010 E, 2023. <https://scisol.com.au/product/interface-1010e/>. (Accessed 5 June 2023).

[135] neware, Neware BTS4000-5V10mA, 2023.

<https://newarebatterytest.com/products/neware-top-10/bts4000-5v10ma-8ch/>.

(Accessed 5 June 2023).

[136] S. Rawal, B. Joshi, Y. Kumar, Synthesis and characterization of activated carbon from the biomass of *Saccharum bengalense* for electrochemical supercapacitors, *Journal of Energy Storage* 20 (2018) 418-426.

[137] A. Lazzarini, A. Piovano, R. Pellegrini, G. Leofanti, G. Agostini, S. Rudić, M.R. Chierotti, R. Gobetto, A. Battiato, G. Spoto, A. Zecchina, C. Lamberti, E. Groppo, A comprehensive approach to investigate the structural and surface properties of activated carbons and related Pd-based catalysts, *Catalysis Science & Technology* 6(13) (2016) 4910-4922.

[138] J.F. González, S. Román, C.M. González-García, J.M.V. Nabais, A.L. Ortiz, Porosity Development in Activated Carbons Prepared from Walnut Shells by Carbon Dioxide or Steam Activation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48(16) (2009) 7474-7481.

[139] P.E. Fanning, M.A. Vannice, A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation, *Carbon* 31(5) (1993) 721-730.

[140] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, J.M.D. Tascón, Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties, *Carbon* 40(9) (2002) 1493-1505.

[141] A.P. Terzyk, The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 177(1) (2001) 23-45.

[142] Z. Al-Qodah, R. Shawabkah, Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 26 (2009).

[143] A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson, Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides, *Physical Review B* 67(15) (2003) 155306.

[144] T. Fisher, Carbon X-ray photoelectron spectra, carbon electron configuration, and other elemental information., 2023.

<https://www.thermofisher.com/th/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/non-metal/carbon.html>. (Accessed 29 June 2023).

- [145] T.E. Rufford, D. Hulicava-Jurcakova, J. Huz, Green carbon materials, Pan Stanford Publishing Singapore 2014.
- [146] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, Activated Carbon, Elsevier 2006.
- [147] J.A. Dumesic, G.W. Huber, M. Boudart, Principles of Heterogeneous Catalysis, Handbook of Heterogeneous Catalysis 2008.
- [148] Y. Onal, C. Akmil-Basar, C. Sarici-Ozdemir, Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization, J Hazard Mater 148(3) (2007) 727-34.
- [149] P. Jiménez, E. Levillain, O. Alévêque, D. Guyomard, B. Lestriez, J. Gaubicher, Lithium n-Doped Polyaniline as a High-Performance Electroactive Material for Rechargeable Batteries, Angewandte Chemie International Edition 56(6) (2017) 1553-1556.
- [150] X. Fu, T. Li, F. Qi, S. Zhang, J. Wen, W. Shu, P. Luo, R. Zhang, S. Hu, Q. Liu, Designing high electrochemical surface area between polyaniline and hydrogel polymer electrolyte for flexible supercapacitors, Applied Surface Science 507 (2020).
- [151] P. Du, W. Wei, D. Liu, H. Kang, P. Liu, Fabrication of hierarchical carbon layer encapsulated polyaniline core-shell structure nanotubes and application in supercapacitors, Chemical Engineering Journal 335 (2018) 373-383.
- [152] T. Zhou, S. Tan, Y. Guo, L. Ma, M. Gan, H. Wang, X. Sun, H. Wang, A laminated spherical composite assembled by alternating polyaniline and titania nanosheets with enhanced visible-light photocatalytic activity, Journal of Alloys and Compounds 652 (2015) 358-363.
- [153] M. Hashemi, M.S. Rahmanifar, M.F. El-Kady, A. Noori, M.F. Mousavi, R.B. Kaner, The use of an electrocatalytic redox electrolyte for pushing the energy density boundary of a flexible polyaniline electrode to a new limit, Nano Energy 44 (2018) 489-498.
- [154] G.D. Prasanna, H.S. Jayanna, A.R. Lamani, S. Dash, Polyaniline/CoFe₂O₄ nanocomposites: A novel synthesis, characterization and magnetic properties, Synthetic Metals 161(21-22) (2011) 2306-2311.
- [155] K.L. Bhowmik, K. Deb, A. Bera, R.K. Nath, B. Saha, Charge Transport through Polyaniline Incorporated Electrically Conducting Functional Paper, The Journal of Physical Chemistry C 120(11) (2016) 5855-5860.

- [156] X. Xi, D. Wu, W. Ji, S. Zhang, W. Tang, Y. Su, X. Guo, R. Liu, Manipulating the Sensitivity and Selectivity of OECT-Based Biosensors via the Surface Engineering of Carbon Cloth Gate Electrodes, *Advanced Functional Materials* 30(4) (2020) 1905361.
- [157] P. Gajendran, R. Saraswathi, Polyaniline-carbon nanotube composites, *Pure and Applied Chemistry* 80(11) (2008) 2377-2395.
- [158] H.K. Chaudhari, D.S. Kelkar, Investigation of Structure and Electrical Conductivity in Doped Polyaniline, *Polymer International* 42(4) (1997) 380-384.
- [159] Z. Xia, S. Wang, L. Jiang, H. Sun, G. Sun, Controllable synthesis of vertically aligned polypyrrole nanowires as advanced electrode support for fuel cells, *Journal of Power Sources* 256 (2014) 125-132.
- [160] J. Xu, K. Wang, S.-Z. Zu, B.-H. Han, Z. Wei, Hierarchical Nanocomposites of Polyaniline Nanowire Arrays on Graphene Oxide Sheets with Synergistic Effect for Energy Storage, *ACS Nano* 4(9) (2010) 5019-5026.
- [161] A.K. Sharma, Y. Sharma, Pseudo Capacitive Studies of Polyaniline-Carbon Nanotube Composites as Electrode Material for Supercapacitor, *Analytical Letters* 45(14) (2012) 2075-2085.
- [162] A. Aworn, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote, Preparation and characteristics of agricultural waste activated carbon by physical activation having micro- and mesopores, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82(2) (2008) 279-285.
- [163] A.A. Salem, B.N. Grgur, Corrosion of Mild Steel with Composite Alkyd Polyaniline-benzoate Coating, *International Journal of Electrochemical Science* 12(9) (2017) 8683-8694.
- [164] E. Song, J.W. Choi, Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing, *Nanomaterials (Basel)* 3(3) (2013) 498-523.
- [165] P. Pattananuwat, R. Pornprasertsuk, J. Qin, S. Prasertkaew, Polypyrrole nanoparticles embedded nitrogen-doped graphene composites as novel cathode for long life cycles and high-power zinc-ion hybrid supercapacitors, *RSC Adv* 11(56) (2021) 35205-35214.
- [166] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO₂ (Anatase) Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C* 111(40) (2007) 14925-14931.

[167] X. Pu, D. Zhao, C. Fu, Z. Chen, S. Cao, C. Wang, Y. Cao, Understanding and Calibration of Charge Storage Mechanism in Cyclic Voltammetry Curves, *Angewandte Chemie International Edition* 60(39) (2021) 21310-21318.

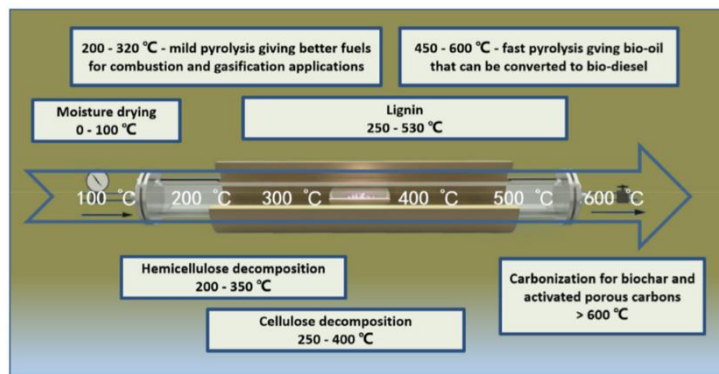


ภาคผนวก ก

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสองชั้น

1. วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยเทคนิควิเคราะห์คุณสมบัติเชิงอุณหภูมิความร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA)

ในสภาวะไพโรไลซิสที่ต่างกัน อุณหภูมิถือเป็นตัวแปรหลักที่ควบคุมโครงสร้างและหน้าที่ของผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้าย การสลายตัวเนื่องจากความร้อนของส่วนประกอบเหล่านี้ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ จะแสดงในรูปที่ 1 พื้นที่ผิวเฉพาะและโครงสร้างรูพรุนของวัสดุได้รับการปรับปรุงในขั้นต้น



รูปที่ 1 การสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ชีวภาพที่สำคัญในชีวมวลประเภทลิกโนเซลลูโลส
ทั่วไป [162]

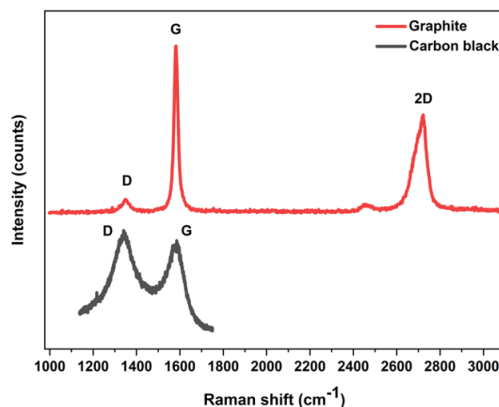
แม้ว่าคาร์บอนที่ได้จากชีวมวลบางชนิดจะมีประสิทธิภาพการเก็บประจุที่ดีโดยไม่ต้องกระตุ้นเพิ่มเติมหลังการบำบัดด้วยไพโรไลซิสคาร์บอนไนเซชัน และดีกว่าผลิตภัณฑ์หลังการกระตุ้น แต่วัสดุคาร์บอนส่วนใหญ่ที่เตรียมโดยการเผาโดยตรงมักจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำกว่าและโครงสร้างรูพรุนไม่ดี ซึ่งก็คือ ไม่เป็นประโยชน์สำหรับการใช้งานไฟฟ้าเคมี การกระตุ้นคาร์บอนโดยตรงหรือการกระตุ้นวัสดุอีกครั้งระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการปรับโครงสร้างภายในของวัสดุให้เหมาะสม การกระตุ้นส่วนใหญ่ประกอบด้วยกระบวนการที่เป็นไปได้ต่อไปนี้ (ก) เปิดรูพรุนที่อุดเต็ม อะตอมของคาร์บอนที่ไม่เป็นระเบียบและเฮเทอโรอะตอมจะทำปฏิกิริยาเพื่อเปิดช่องว่างที่ปิดกั้นและเผยให้เห็นพื้นผิวของไมโครคริสตัลไลน์ (ข) ขยายรูพรุนเดิม อะตอมของคาร์บอนที่สัมผัสบนพื้นผิวของไมโครคริสตัลจะถูกเผาเพิ่มเติมเพื่อขยายรูพรุนและรูพรุนเดิม (ค) สร้างรูพรุนใหม่ การเผาไหม้ที่ไม่สม่ำเสมอบนพื้นผิวของผลึกทำให้เกิดรูพรุนใหม่ ผนังรูพรุนระหว่างรูพรุนขนาดเล็กที่อยู่ติดกันจะถูกเผาไหม้จนหมดเพื่อสร้างรูพรุนขนาดกลางหรือมาโครขนาดใหญ่ กระบวนการกระตุ้นสามารถใช้เพื่อสร้างรูพรุนในถ่านกัมมันต์ดั้งเดิมได้โดยการกัดเพื่อปรับโครงสร้างรูพรุนเพิ่มเติม ซึ่งสามารถส่งเสริมการสังเคราะห์ทางชีวภาพที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะขนาดใหญ่

กลุ่มการทำงานที่หลากหลาย คาร์บอนพูนที่ได้จากสาร การกระตุ้นส่วนใหญ่ประกอบด้วย การกระตุ้นทางกายภาพและเคมี

2. วิเคราะห์องค์ประกอบกายภาพด้วยเทคนิควิเคราะห์ปริมาณกลุ่มสาร (Proximate analysis)

- คำนวณร้อยละค่าของความชื้น $M = \left[\frac{(A-B)}{A} \right] \times 100$
เมื่อ M คือ ร้อยละของปริมาณความชื้น
A คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้เริ่มต้น (g)
B คือ น้ำหนักของตัวอย่างหลังการอบแห้ง (g)
- คำนวณร้อยละค่าของเถ้า $Ash = \left[\frac{(A-B)}{A} \right] \times 100$
เมื่อ Ash คือ ร้อยละของปริมาณเถ้า
A คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้เริ่มต้น (g)
B คือ น้ำหนักของตัวอย่างหลังการเผา (g)
- คำนวณร้อยละค่าของสารระเหย $C = \left[\frac{(A-B)}{A} \right] \times 100$
เมื่อ A คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้เริ่มต้น (g)
B คือ น้ำหนักของตัวอย่างหลังการเผา (g)
 $VM = C - M$
- การคำนวณคาร์บอนคงตัว (Fixed carbon, FC)
 $FC = 100 - (M + A + VM)$
เมื่อ FC คือ ร้อยละของคาร์บอนคงตัว
M คือ ร้อยละของความชื้น
A คือ ร้อยละของเถ้า
VM คือ ร้อยละของสารระเหย

3.วิเคราะห์พันธะและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy)



รูปที่ 2 สเปกตรัม Raman ของโครงสร้างเฉพาะแกรไฟต์และคาร์บอนนำไฟฟ้า

4. วิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้าของถ่านกัมมันต์ ด้วยเทคนิควิเคราะห์ความต้านทานเชิงซ้อนทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)

ค่าการนำไฟฟ้าสามารถคำนวณได้จากสมการด้านล่าง

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{A}$$

เมื่อ σ คือ ค่าการนำไฟฟ้า (S)

L คือ ระยะห่างของตัวนำไฟฟ้า (cm)

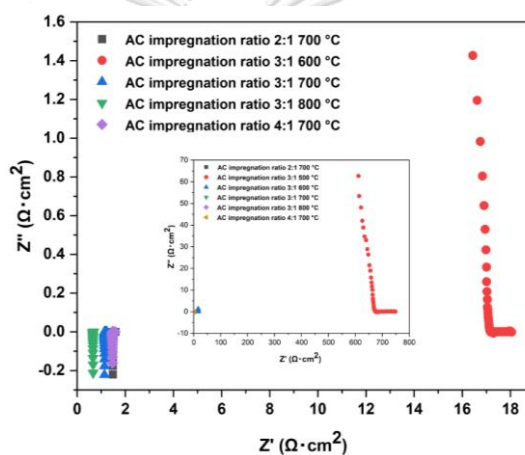
A คือ พื้นที่ผิวหน้าตัด (cm²)

R คือ ความต้านทาน (Ω)

ตารางที่ 1 ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ ที่ภาวะการกระตุ้นและอุณหภูมิต่างๆ

Sample	Ratio	no.	R_s (Ω)	L (cm)	A (cm ²)	σ (Scm ⁻¹)
Blank			0.2039	0.004	0.2715	0.0723
500°C	3-1	1	2729.6810	0.047	0.2715	0.0001
	3-1	2	2748.1590	0.056	0.2715	0.0001
	3-1	3	2512.6820	0.056	0.2715	0.0001
600°C	2-1	1	64.6583	0.056	0.2715	0.0032
	3-1	1	60.8826	0.056	0.2715	0.0034
	3-1	2	63.3058	0.057	0.2715	0.0033

	3-1	3	73.9862	0.056	0.2715	0.0028
700°C	2-1	1	5.4893	0.056	0.2715	0.0376
	3-1	1	9.6100	0.056	0.2715	0.0215
	3-1	2	6.0920	0.057	0.2715	0.0345
	3-1	3	4.2160	0.056	0.2715	0.0489
	4-1	1	5.4214	0.056	0.2715	0.0380
800°C	3-1	1	2.5692	0.056	0.2715	0.0803
	3-1	2	2.4119	0.056	0.2715	0.0855
	3-1	3	1.5018	0.056	0.2715	0.1373



รูปที่ 3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานจินตภาพ (Z'') กับ ความต้านทานจริง (Z') หรือ กราฟ Nyquist ของถ่านกัมมันต์ ที่ผ่านการกระตุ้นทางเคมี และการเผาอุณหภูมิต่าง ๆ

5. วิเคราะห์การเก็บประจุของขั้ว ด้วยเทคนิควิเคราะห์เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry; CV)

สำหรับการคำนวณค่าความจุจำเพาะจาก CV สามารถคำนวณได้จากสมการด้านล่าง

$$C_p = \frac{A}{2mK(V_2 - V_1)}$$

เมื่อ C_p คือ ค่าความจุจำเพาะ ($F \text{ g}^{-1}$)

A คือ พื้นที่ภายในโค้ง CV (AV)

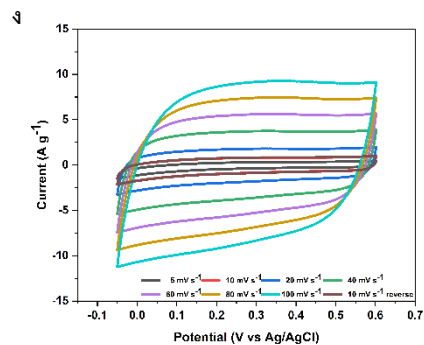
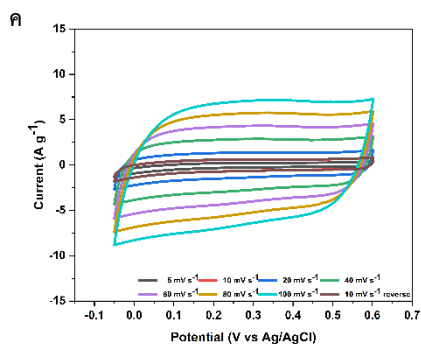
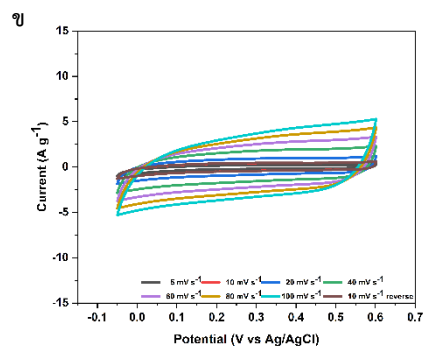
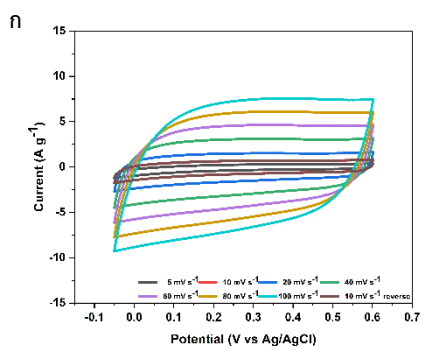
m คือ น้ำหนักวัสดุขั้ว (g)

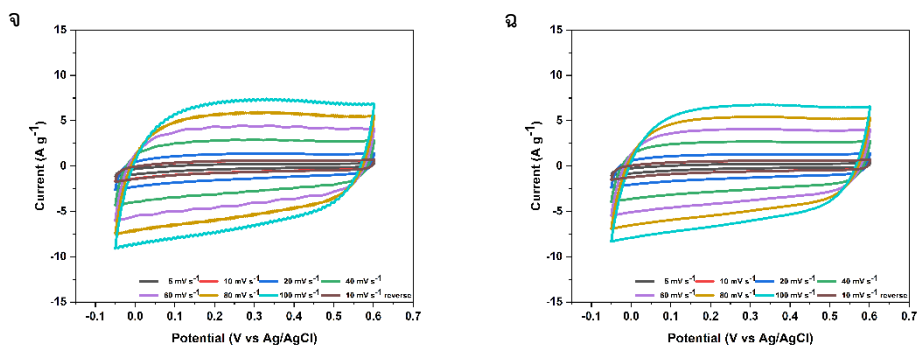
K คือ อัตราส่วนแสแกนของ CV ($mV \text{ s}^{-1}$)

$(V_2 - V_1)$ คือ ช่วงความต่างศักย์ใช้งานของ

ตารางที่ 2 ค่าความจุจำเพาะที่ได้จากการคำนวณจากพื้นที่ใต้โค้ง CV ที่ภาวะการกระตุ้นเคมี และอุณหภูมิเผาต่างๆ

Scan rate (mV s ⁻¹)	Capacitance (F g ⁻¹)					
	Impregnation ratio					
	2	3			4	
	Temperature					
	700 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	700 °C
5	119.51	75.55	101.54	134.7	98.36	95.16
10	136.61	80.81	121.61	159.2	116.47	114.05
20	141.49	80.73	130.2	169.21	127.86	122.69
40	135.79	74.68	128.66	166.35	128.82	121.5
60	128.66	68.69	123.96	159.55	125.43	117.43
80	121.82	63.6	119.08	152.59	121.21	112.97
100	115.33	59.13	114.32	145.98	116.77	108.53





รูปที่ 4 แผนภาพ CV ถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ต่ออวัตติบ (โดยมวล) ที่อัตราส่วนและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ (ก) 2:1, 700 องศาเซลเซียส (ข) 3:1, 500 องศาเซลเซียส (ค) 3:1, 600 องศาเซลเซียส (ง) 3:1, 700 องศาเซลเซียส (จ) 3:1, 800 องศาเซลเซียส และ (ฉ) 4:1, 700 องศาเซลเซียส ที่อัตราสแกน 5 10 20 40 60 80 และ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

6. วิเคราะห์การเก็บประจุของขั้ว เทคนิคการอัดและจ่ายประจุด้วยกระแสคงที่ (galvanostatic charge/ discharge; GCD)

สำหรับการคำนวณค่าความจุจำเพาะจากอัด-จ่ายประจุสามารถคำนวณได้จากสมการด้านล่าง

$$C_{3e} = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}$$

เมื่อ C_{3e} คือ ค่าความจุจำเพาะ ($F g^{-1}$)

m คือ น้ำหนักวัสดุขั้ว (g)

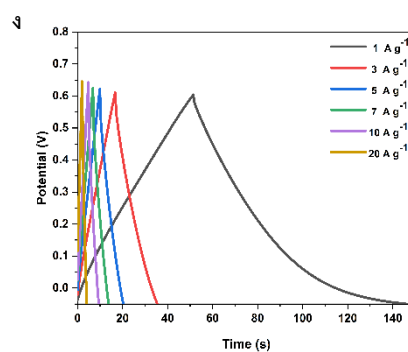
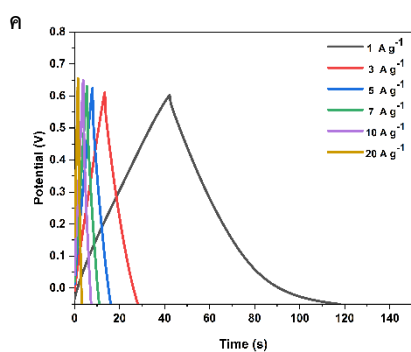
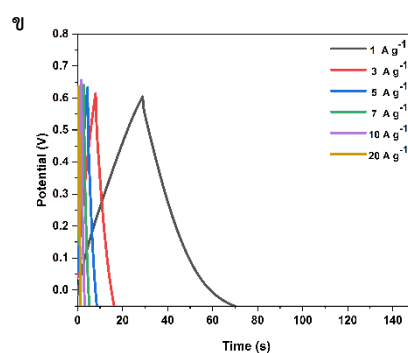
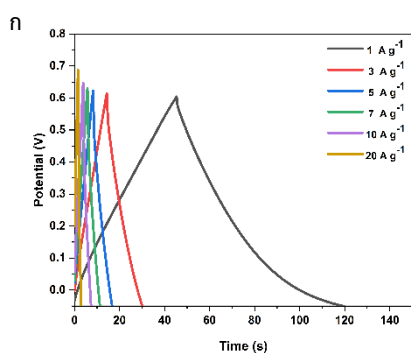
I คือ กระแสไฟฟ้าคงที่ (A)

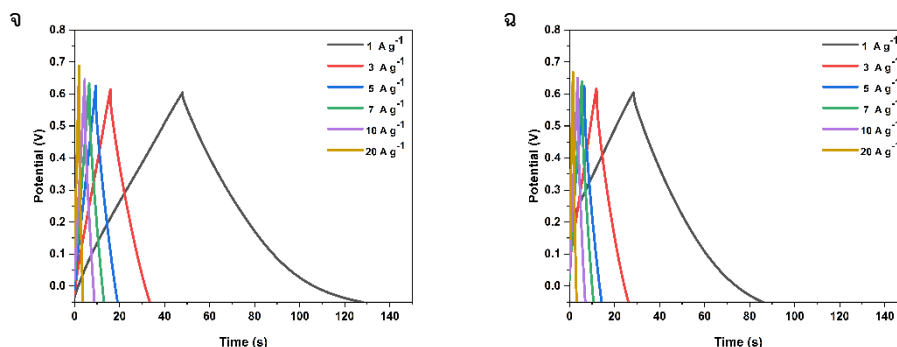
Δt คือ ระยะเวลาการจ่ายประจุ (s)

ΔV คือ ช่วงความต่างศักย์ (V)

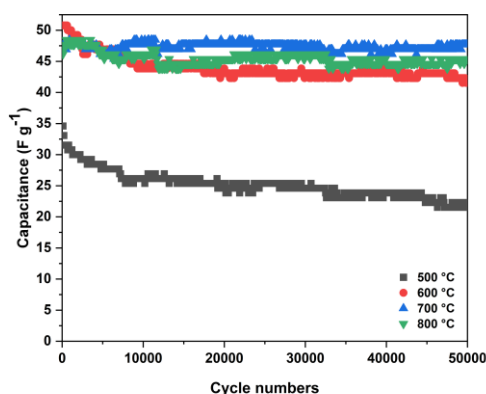
ตารางที่ 3 ค่าความจุจำเพาะที่ได้จากการคำนวณจาก GCD ที่ภาวะการกระตุ้นและอุณหภูมิเผาต่างๆ

Current (A g ⁻¹)	Capacitance (F g ⁻¹)					
	Impregnation ratio					
	2	3				4
	Temperature					
	700 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	700 °C
1	110.77	62.34	114.32	144.48	121.68	87.77
3	72.69	38.12	68.26	86.35	81.74	65.45
5	64.54	31.62	62.77	80.54	74.38	59.23
7	59.45	27.14	57.83	75.17	69.46	56.97
10	54.62	22.31	54.77	70.77	66.46	51.54
20	41.54	23.38	52.92	65.23	54.46	46.46





รูปที่ 5 แผนภาพการอัด-คายประจุของถ่านกัมมันต์จากเปลือกหมาก ที่ภาวะกระตุ้นด้วยซิงค์คลอไรด์ ต่อวัตต์ดิบ (โดยมวล) ที่อัตราส่วนและผ่านการเผาอุณหภูมิ (ก) 2:1, 700 องศาเซลเซียส (ข) 3:1, 500 องศาเซลเซียส (ค) 3:1, 600 องศาเซลเซียส (ง) 3:1, 700 องศาเซลเซียส (จ) 3:1, 800 องศาเซลเซียส และ (ฉ) 4:1, 700 องศาเซลเซียส ที่อัตราการสแกน 1 3 5 7 10 และ 20 แอมแปร์ต่อกรัม



รูปที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่างความจุจำเพาะกับจำนวนวัฏจักร เมื่อมีการอัด-คายประจุ จำนวน 50,000 วัฏจักร ที่ภาวะการเผาอุณหภูมิต่างๆ

สำหรับการคำนวณร้อยละการเก็บรักษาความจุสามารถคำนวณได้จากสมการด้านล่าง

$$CR = \frac{C_{Dch(n+1)}}{C_{Dch(n)}} \times 100\%$$

เมื่อ $C_{Dch(n+1)}$ และ $C_{Dch(n)}$ คือ ความจุของการคายประจุไฟฟ้าปัจจุบันและเริ่มต้นตามลำดับ

สำหรับการคำนวณประสิทธิภาพโคลอมบิก (η) สามารถคำนวณได้จากสมการด้านล่าง

$$\eta = \frac{t_D}{t_C} \times 100\%$$

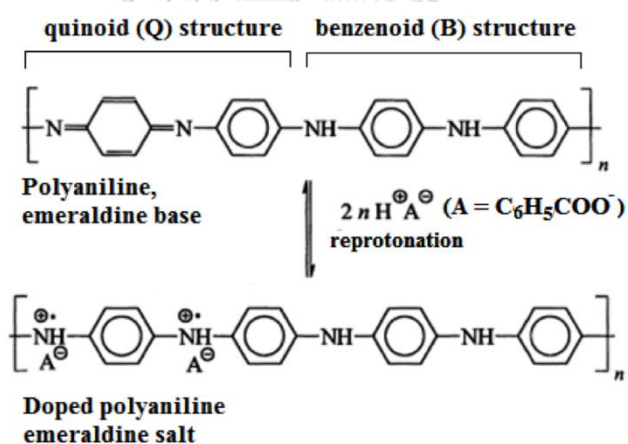
เมื่อ t_D และ t_C คือ เวลาของการคายประจุไฟฟ้าและการชาร์จไฟฟ้าตามลำดับ

ตารางที่ 4 ผลสรุปค่าความจุจำเพาะ และคุณสมบัติเชิงกายภาพ-เคมี ที่ภาวะการกระตุ้น และอุณหภูมิต่างๆ

Sample	Capacitance (F g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	I _D / I _G	Conduct (S/cm)	XPS count (%)			
					C1s	C - sp ₂	C - sp ₃	N1s
3:1 500 °C	62.34	1162.39	0.78	0.0001	87.94	69.48	15.27	1.73
3:1 600 °C	114.32	1223.96	0.78	0.0032	85.81	67.01	15.21	1.89
3:1 700 °C	144.48	1346.72	0.88	0.0349	84.32	65.99	16.52	1.94
3:1 800 °C	121.68	1136.84	0.93	0.1010	84.32	67.17	16.15	1.90

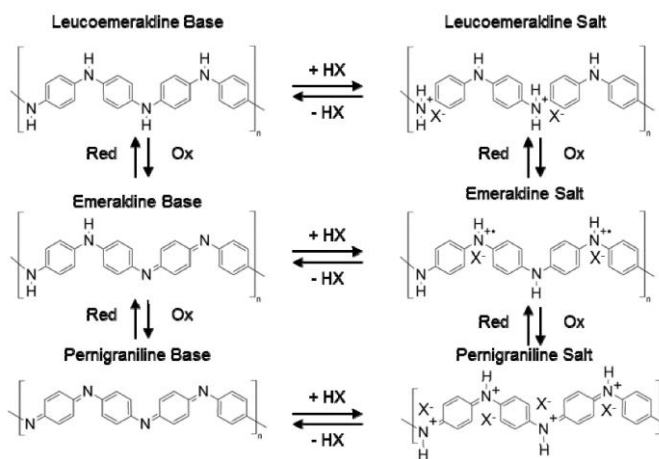
ตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสีแบบไฮบริด

7. วิเคราะห์พันธะหรือหมู่ฟังก์ชันของวัสดุผสม ด้วยเทคนิคการกระตุ้นสารโดยใช้รังสีอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)



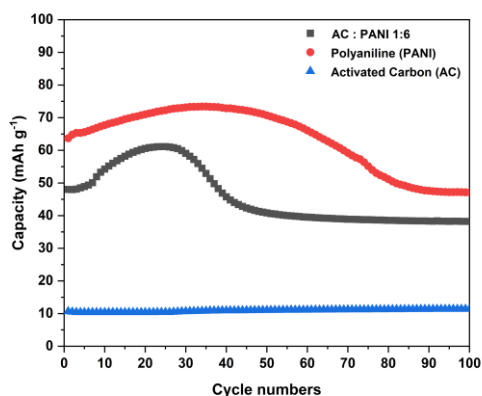
รูปที่ 7 แสดงโครงสร้างควินอยด์ และเบนซีนอยด์ ในพอลิอะนิลีน [163]

8. วิเคราะห์การเกิดปฏิกิริยาของขั้ว ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry; CV)



รูปที่ 8 กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของพอลิอะนิลีน [164]

9. วิเคราะห์การเก็บประจุของขั้วตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด ด้วยเทคนิคการอัดและคายประจุด้วยกระแสคงที่ (galvanostatic charge/discharge; GCD)



รูปที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่างความจุจำเพาะกับจำนวนวัฏจักร เมื่อมีการอัด-คายประจุจำนวน 100 รอบวัฏจักร ที่กระแส 0.5 A g^{-1} ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี โดยมีวัสดุขั้วถ่านกัมมันต์ พอลิอะนิลีน และวัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:6 โดยมวล

10. ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและกำลังไฟฟ้าของตัวเก็บพลังงาน
สมการใช้คำนวณค่าความหนาแน่นของพลังงาน

$$E = \frac{c\Delta V^2}{7.2}$$

เมื่อ E คือ ความหนาแน่นของพลังงาน (Wh/kg)

C คือ ความจุไฟฟ้าจำเพาะ

V คือ ค่าความศักย์ไฟฟ้า (V)

สมการใช้คำนวณค่าความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้า

$$P = \frac{3600E}{\Delta t}$$

เมื่อ P คือ ความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้า (W/kg)

Δt คือ เวลาในการคายประจุ (s)

E คือ ความหนาแน่นของพลังงาน (Wh/kg)

11. พฤติกรรมการเก็บประจุแบบเทียม (Pseudocapacitive behavior)

เพื่อเน้นเพิ่มเติมเกี่ยวกับกลไกการจัดเก็บเคมีไฟฟ้าของขั้ววัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีนที่อัตราส่วน 1:6 โดยมวล จากผล CV ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดไอออนสังกะสี แบบไฮบริด ข้างต้น ถูกดำเนินการที่อัตราส่วนการสแกนตั้งแต่ 2 ถึง 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ช่วงความต่างศักย์ 0.7 – 1.45 โวลต์ ดังแสดงในรูปที่ 9 (ก) เห็นได้ชัดว่า เมื่ออัตราส่วนการสแกนเพิ่มขึ้น การตอบสนองของกระแสส่งผลให้พื้นที่ CV เพิ่มขึ้น อีกทั้งพีคของการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์และออกซิเดชัน สูงตามขึ้นด้วย ความสัมพันธ์ของลอการิทึมระหว่างกระแสพีคและอัตราส่วนการสแกนคำนวณโดยใช้กฎกำลังไฟฟ้าเพื่อเป็นตัวอย่างกลไกการจัดเก็บประจุ ดังแสดงใน eq (1) และ (2) [165]

$$i = av^b \quad (1)$$

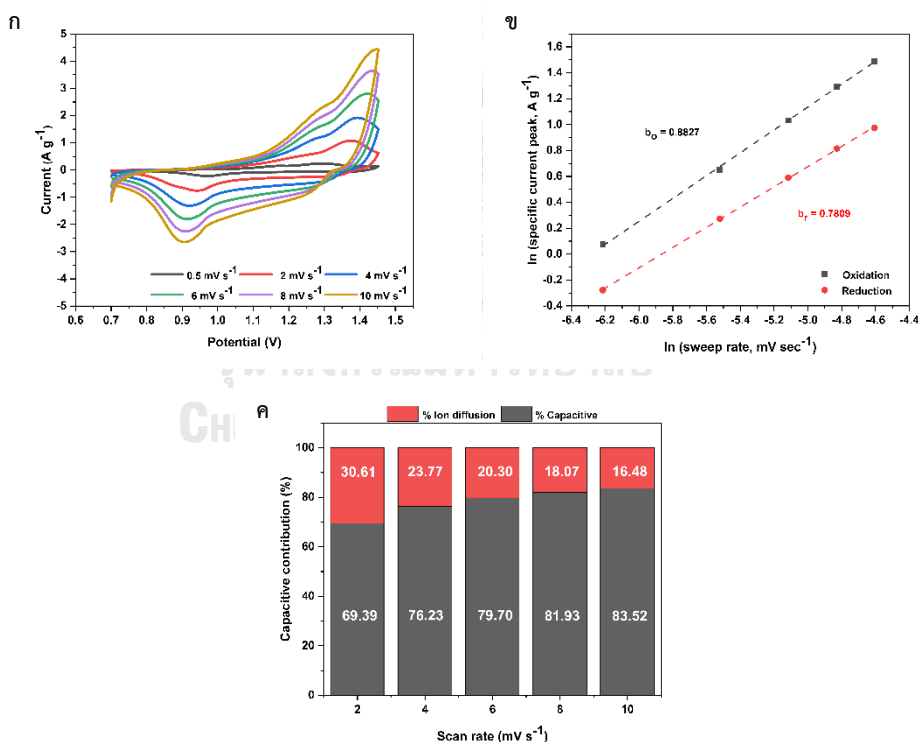
$$\ln i = b \ln v + \ln a \quad (2)$$

โดยที่ i และ v คือ ค่าสูงสุดของกระแสเฉพาะและอัตราการสแกน ตามลำดับ และ a และ b คือ ตัวแปรที่ปรับได้ โดยพื้นฐานแล้ว ค่า b จะแสดงด้วยความชันของโครงร่าง ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุ ถ้าค่า b ใกล้กับ 0.5 กระบวนการอัด-คายประจุส่วนใหญ่ควบคุมโดยการแพร่กระจายของไอออนิก ในขณะที่ค่า b ใกล้กับ 1 บ่งชี้ว่ามีพฤติกรรมการเก็บประจุแบบเทียมในกระบวนการอัด-คายประจุ ดังที่แสดงในรูปที่ 7 (ข) แผนภาพแสดงกระแสจำเพาะ ในลักษณะเชิงเส้นเพิ่มขึ้นตามอัตราการสแกน ค่า b ที่คำนวณได้สำหรับออกซิเดชัน (b_o) และรีดักชัน (b_r) ของขั้ว คือ 0.8827 และ 0.7809 ตามลำดับ ผลลัพธ์นี้บ่งชี้ว่ากลไกการจัดเก็บประจุของขั้ววัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:6 โดยมวล ส่วนใหญ่ถูกควบคุมโดยพฤติกรรมการเก็บประจุ

แบบเทียม ร่วมกับกลไกการแพร่กระจายของไอออน ดังนั้นเพื่อวิเคราะห์กลไกการสับสนุนของเซลล์ที่ทดสอบ สามารถคำนวณได้โดยใช้ eq (3) [165-167]

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (3)$$

โดยการสร้างจุด $i/v^{1/2}$ เทียบกับ $v^{1/2}$ ในส่วนคำว่า $k_2 v^{1/2}$ บ่งชี้ถึงการมีส่วนร่วมที่ควบคุมการแพร่กระจาย และส่วนของ $k_1 v$ บ่งชี้ถึงการสับสนุนแบบ capacitive กลไกการอัด-การคายประจุของขั้ววัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:6 โดยมวล ที่อัตราการสแกนที่แตกต่างกันแสดงในรูปที่ 7 (ค) การมีพฤติกรรมการเก็บประจุแบบเทียม คือ ร้อยละ 69.39 76.23 79.70 81.93 และ 83.52 ที่ 2 4 6 8 และ 10 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ตามลำดับ ด้วยการเพิ่มอัตราการสแกนทำให้การเก็บประจุแบบเทียมเพิ่มขึ้น และจะมีการลดลงที่ละน้อยในส่วนการแพร่ ผลลัพธ์นี้เห็นได้ชัดว่าเป็นการยืนยันถึงการมีส่วนร่วมของทั้งการแพร่กระจายและพฤติกรรมเก็บประจุแบบเทียม ซึ่งแสดงให้เห็นในระดับสูง



รูปที่ 10 (ก) แผนภาพ CV (ข) การวิเคราะห์เส้นตรงค่า b ของพีคออกซิเดชันและรีดักชัน และ (ค) อัตราส่วนการสับสนุน การเก็บประจุ ที่อัตราการสแกนที่แตกต่างกัน ของตัวเก็บประจุยิ่งยวด ไอออนสังกะสี แบบไฮบริด โดยขั้ววัสดุผสมถ่านกัมมันต์:พอลิอะนิลีน ที่อัตราส่วน 1:6 โดยมวล

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ภาณุวัฒน์ ธรฤทธิ์
วัน เดือน ปี เกิด	11 ตุลาคม 2539
สถานที่เกิด	นครศรีธรรมราช
วุฒิการศึกษา	วท.บ. เคมี มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ที่อยู่ปัจจุบัน	76 ม.4 ต.ควนกรด อ.ทุ่งสง จ.นครศรีธรรมราช 80110
ผลงานตีพิมพ์	Highly mesoporous carbon derived from Betal palm shell as a potential electrode for high energy supercapacitors
รางวัลที่ได้รับ	Best paper award from 15th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium Special Issue on Materials and Energy in Negative and Neutral Carbon Society