



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การเตรียมฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์โดยวิธีพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิตสำหรับประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด
Preparation of Manganese Oxide-Graphene Oxide Thin Films by Electrostatic Spray Deposition Technique for Supercapacitor Device

นายเบญจพล ตันฮู

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2560
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การเตรียมฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์โดยวิธีพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต
สำหรับประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด

แหล่งเงิน เงินงบประมาณแผ่นดิน วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

ประจำปีงบประมาณ 2560

จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน

292,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2559 ถึง 30 กันยายน 2560

ชื่อ-สกุล คณะผู้วิจัย

นายเบญจพล ตันอู่

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาศึกษาการเตรียมฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์และฟิล์มบางวัสดุผสมแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ด้วยเทคนิคการพ่นเคลือบโดยใช้ไฟฟ้าสถิตในเงื่อนไขของอุณหภูมิในการเผาที่แตกต่างกัน จากนั้นทำการศึกษาสมบัติของฟิล์มที่เตรียมได้ด้วยการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สมบัติการดูดกลืนแสง สมบัติพื้นผิวของฟิล์ม จากนั้นทำการเตรียมฟิล์มโคบอลต์ออกไซด์บนแผ่นโลหะเพื่อใช้สร้างเป็นขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์ตัวเก็บประจุแบบยิ่งยวด โดยมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงสุดที่วัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตาโมแกรมที่ 63.76 ฟารัดต่อกรัมสำหรับฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เผาอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โดยมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงสุดที่วัดด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตาโมแกรมที่ 33.96 ฟารัดต่อกรัมสำหรับฟิล์มบางวัสดุผสมแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ที่เผาอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส โดยเสถียรภาพของค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของอุปกรณ์มีค่าไม่ลดลงจากค่าเริ่มต้น เมื่อทำการทดสอบการประจุไฟฟ้ามากกว่า 45 รอบ

คำสำคัญ : อุปกรณ์ตัวเก็บประจุแบบยิ่งยวด ฟิล์มบาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research Title: Preparation of manganese oxide-graphene oxide thin films by electrostatic spray deposition technique for supercapacitor devices

Researcher: Benchapol Tunhoo

Faculty: College of Nanotechnology

Department: Nanoscience and

Nanotechnology

ABSTRACT

In this research, the manganese oxide thin films and composited films of manganese oxide-graphene oxide were fabricated by electrostatic spray deposition technique on nickel foam substrates. The effect of post annealing temperatures on properties of films had been investigated. Properties of thin films such as chemical bonding structure, surface morphology and electrochemical behaviors were characterized. The maximum specific capacitance of manganese oxide film and manganese oxide-graphene oxide composite films was found at 63.76 and 33.96 F/g at the condition of 400-450 °C annealing temperature. The performance of the device has not reduced from the initial value after 45 cycles of the stability test.

Keywords : supercapacitor, thin films

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนเงินวิจัยด้วยเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2560

เบญจพล ต้นอู่



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญภาพ.....	VII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 หลักการและเหตุผลของโครงการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย.....	2
1.3 แผนการดำเนินงานวิจัย.....	2
1.4 สมมติฐานงานวิจัย.....	2
1.5 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	4
2.1 ทบทวนวรรณกรรม.....	4
2.1.1 อุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด.....	4
2.1.2 วัสดุประกอบเมมเบรนสอออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์.....	6
2.2 ระบบการเตรียมฟิล์มบาง.....	9
2.2.1 การเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต.....	10
2.2.2 ส่วนประกอบของระบบการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต.....	10
2.2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อเตรียมฟิล์มโดยกระบวนการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต.....	10
2.3 หลักการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์ม.....	12
2.3.1 X-ray Photoelectron Spectroscopy.....	12
2.3.2 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์.....	13
2.3.3 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี.....	14
2.3.4 การศึกษาสภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด.....	15
2.3.5 การตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์ตัวเก็บประจุแบบยิ่งยวด.....	17
2.3.5.1 การศึกษาสมบัติการเก็บประจุด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตามิสทรี.....	17
2.3.5.2 การวัดค่าการประจุ-คายประจุที่ค่ากระแสไฟฟ้าคงที่.....	18
2.3.5.3 การตรวจสอบลักษณะอิมพีแดนซ์ทางไฟฟ้าเคมีของอุปกรณ์.....	19
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	22
3.1 การเตรียมฟิล์มบางโดยระบบการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต.....	22
3.1.1 แหล่งกำเนิดไฟฟ้าศักย์สูงชนิดกระแสตรง.....	23
3.1.2 ส่วนบรรจุสารสำหรับการพ่น.....	23

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.1.3 ระบบป้อนสาร.....	23
3.1.4 แผ่นฐานรองรับ.....	24
3.2 การทำความสะอาดแผ่นฐานรองรับ.....	24
3.3 การเตรียมฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์.....	25
3.3.1 เจือปนไอออนหุมิในการเผา.....	25
3.3.2 เจือปนไอผลของปริมาณแกรฟีนออกไซด์ในฟิล์มวัสดุผสม.....	25
3.3.3 เจือปนไอผลของอนุหุมิในการเผาต่อสมบัติของฟิล์มแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์.....	25
3.4 การตรวจสอบสมบัติของฟิล์ม.....	26
3.4.1 เครื่องวัด X-ray Photoelectron Spectroscopy.....	26
3.4.2 เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี.....	26
3.4.3 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของวัสดุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด.....	27
3.4.4 การตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า.....	27
3.4.5 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer.....	28
บทที่ 4 ผลการดำเนินการวิจัย.....	29
4.1 ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิตที่เผาที่อนุหุมิที่แตกต่างกัน.....	29
4.2 ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่มีการผสมแกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณที่แตกต่างกัน.....	37
4.3 ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่มีการผสมแกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณร้อยละสองที่เผาที่อนุหุมิที่แตกต่างกัน.....	43
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	50
เอกสารอ้างอิง.....	51
ประวัตินักวิจัย.....	53

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การเปรียบเทียบลักษณะของอุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวดกับตัวเก็บประจุปกติ.....	4
4.1 ค่าความจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่แตกต่างกัน (ก) 400 (ข) 500 (ค) 600 และ (ง) 700 องศาเซลเซียสตามลำดับ.....	35
4.2 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของฟิล์มบางวัสดุผสมระหว่างแกรฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน.....	47



สารบัญภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 กราฟ Ragone plot ของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดต่างๆ.....	5
2.2 โครงสร้างของอุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวดชนิด (a) EDLC (b) pseudocapacitors และ (c) hybrid capacitors.....	6
2.3 การตรวจวัดลักษณะเฉพาะของวัสดุประกอบ MnO ₂ และแกรฟีนออกไซด์ (GO) โดย (a, b) รูปจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ GO และอนุภาคนาโน MnO ₂ (c, d) Bright field และ dark field ของแกรฟีน (e, f) รูปความละเอียดสูงของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคชั้นระดับนาโน MnO ₂	7
2.4 สมบัติความจุไฟฟ้าของวัสดุประกอบแกรฟีน-แมงกานีสออกไซด์ (a) กราฟ C-V ของแกรฟีนและวัสดุประกอบแกรฟีน-แมงกานีสออกไซด์ที่ 10mV/s (b, c) กราฟ C-V ของแกรฟีนและวัสดุประกอบแกรฟีน-แมงกานีสออกไซด์ 78% ที่อัตราการสแกน 2, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s (d) กราฟ Galvanostatic charge/discharge ของวัสดุประกอบแกรฟีน-แมงกานีสออกไซด์ 78% ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10, 20 และ 50 mA/cm ² ในสารละลาย 1 M Na ₂ SO ₄	8
2.5 (a) กราฟ CV และ (b) กราฟ Galvanostatic charge/discharge ของแกรฟีนออกไซด์และวัสดุประกอบระหว่างแกรฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์.....	9
2.6 ส่วนประกอบสำหรับการเตรียมฟิล์มด้วยระบบการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต.....	11
2.7 ระบบวัด X-ray Photoelectron Spectroscopy.....	12
2.8 ตัวอย่างสเปกตรัมที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy.....	12
2.9 ไดอะแกรมการเกิดการกระเจิงแบบต่างๆ.....	14
2.10 องค์ประกอบของเครื่อง FT-IR.....	15
2.11 โครงสร้างหลักกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราด.....	16
2.12 ผลจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมตัวอย่าง.....	17
2.13 ไชคลิกโวลแทมโมแกรม.....	18
2.14 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมสำหรับการคำนวณหาค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ.....	18
2.15 การวัดค่าประจุ-คายประจุที่ค่ากระแสไฟฟ้าคงที่.....	19
2.16 กราฟ Nyquist ของอุปกรณ์ตัวเก็บประจุแบบยิ่งยวด.....	20
2.17 อิมพีแดนซ์ของ R, L และ C เป็นแบบเวกเตอร์.....	20
3.1 ระบบการเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต.....	22
3.2 แหล่งกำเนิดไฟฟ้าศักย์สูงกระแสตรง.....	23
3.3 หลอดบรรจุสาร และ หัวเข็มสำหรับการพ่น.....	23
3.4 syringe pump รุ่น รุ่น NE1000 ของบริษัท New Era Pump Systems.....	24
3.5 แผ่นฐานรองรับ.....	24
3.6 เครื่อง X-ray photoelectron spectroscopy รุ่น AXIS Ultra DLD.....	26
3.7 เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี รุ่น Thermo scientific DXR SmartRaman.....	26
3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดรุ่น JEOL JSM 7800F.....	27
3.9 เครื่องโพแทสเซียมไอโอสเตท รุ่น Autolab PGSTAT101.....	28

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.10 เครื่อง FTIR รุ่น Perkin-Elmer Spectrum One.....	28
4.1 ผลการวัดสเปกตรัม XPS ของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่ทำการเผาในบรรยากาศแวดล้อมปกติที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 400, 500, 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ.....	29
4.2 กราฟสเปกตรัมของอะตอม Mn ที่วัดได้จากฟิล์มที่เผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน (ก) 400 (ข) 500 (ค) 600 (ง) 700 และ (จ) 800 องศาเซลเซียสตามลำดับ.....	30
4.3 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่แตกต่างกัน (ก) 400 (ข) 500 (ค) 600 (ง) 700 และ (จ) 800 องศาเซลเซียสตามลำดับ.....	32
4.4 กราฟสเปกตรัม (ก) รามานและ (ข) FTIR ของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส.....	32
4.5 ระบบวัดเคมีไฟฟ้าสำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้า.....	33
4.6 กราฟ Cyclic voltamogram ของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่แตกต่างกัน (ก) 400 (ข) 500 (ค) 600 และ (ง) 700 องศาเซลเซียสตามลำดับ.....	34
4.7 กราฟ Cole-Cole ของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่ 400 องศาเซลเซียส.....	35
4.8 ลักษณะการประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่ 400 องศาเซลเซียส ที่ค่ากระแสคงที่ 1 A/g.....	36
4.9 ค่าเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่ 400 องศาเซลเซียส.....	36
4.10 ผลการวัดสเปกตรัม XPS ของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่ทำการผสมอนุภาคแกรฟีนออกไซด์ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 1%, 2%, 5% และ 10% โดยน้ำหนักแล้วทำการเผาในบรรยากาศแวดล้อมปกติ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส.....	37
4.11 กราฟสเปกตรัมของอะตอม C และ O ที่วัดได้จากฟิล์มวัสดุผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่ (ก)-(ข) 1%, (ค)-(ง) 2%, (จ)-(ฉ) 5% และ (ช)-(ซ) 10% ตามลำดับ.....	39
4.12 กราฟสเปกตรัมของอะตอม Mn ที่วัดได้จากฟิล์มวัสดุผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่ (ก) 1%, (ข) 2%, (ค) 5% และ (ง) 10% ตามลำดับ.....	40
4.13 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางวัสดุผสมระหว่างแกรฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมที่เงื่อนไขของ ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่แตกต่างกัน (ก) 0% (ข) 1% (ค) 2% (ง) 5% และ (จ) 10% ตามลำดับ.....	41
4.14 ลักษณะของการกราฟ Raman ของฟิล์มวัสดุผสมระหว่างแกรฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมที่เงื่อนไขที่ปริมาณของแกรฟีนออกไซด์ที่แตกต่างกัน.....	42
4.15 ลักษณะของการกราฟ FTIR ของฟิล์มวัสดุผสมระหว่างแกรฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมที่เงื่อนไขที่ปริมาณของแกรฟีนออกไซด์ที่แตกต่างกัน.....	42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.16 ผลการวัดสเปกตรัม XPS ของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่ทำการผสมอนุภาคแกรฟีนออกไซด์ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 1%, 2%, 5% และ 10% โดยน้ำหนักแล้วทำการเผาในบรรยากาศแวดล้อมปกติ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส.....	43
4.17 กราฟสเปกตรัมของอะตอม Mn ที่วัดได้จากฟิล์มวัสดุผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่ (ก) 1%, (ข) 2%, (ค) 5% และ (ง) 10% ตามลำดับ.....	44
4.18 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางวัสดุผสมระหว่างแกรฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมที่เงื่อนไขที่เผาที่อุณหภูมิ ที่แตกต่างกัน(ก) 350 (ข) 450 (ค) 550 (ง) 650 และ (จ) 750 องศาเซลเซียสตามลำดับ.....	45
4.19 ลักษณะของการกราฟ FTIR ของฟิล์มวัสดุผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์และแกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ 2% โดยนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปทำการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน.....	46
4.20 ลักษณะการกักเก็บประจุไฟฟ้าที่วัดด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry ของฟิล์มบางวัสดุผสมระหว่างแกรฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน.....	46
4.21 กราฟ Cole-Cole ของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางวัสดุผสมแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ที่มีการผสมแกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณ 2% โดยทำการเผาหลังจากเตรียมฟิล์มที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส.....	48
4.22 ลักษณะการประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่ 400 องศาเซลเซียส ที่ค่ากระแสคงที่ 1 A/g.....	49
4.23 ค่าเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่ 450 องศาเซลเซียส.....	49

บทที่ 1

บทนำ

1.1 หลักการและเหตุผลของโครงการวิจัย

อุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด (supercapacitor device) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในงานด้านการกักเก็บพลังงาน [1, 2] โดยปกติแล้วอุปกรณ์ชนิดนี้จะมีค่าความจุไฟฟ้ามากกว่าอุปกรณ์ตัวเก็บประจุแบบดั้งเดิม แต่ในการทำงานอุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวดนั้น จะทำการกักเก็บและปลดปล่อยพลังงานออก โดยมีลักษณะการทำงานที่คล้ายกับอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน เช่น แบตเตอรี่และเซลล์เชื้อเพลิง โดยข้อดีของอุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด คือจะมีจำนวนรอบในการอัดประจุและคายประจุสูง มีความสามารถในการเก็บประจุสูงและมีความทนทานต่อความร้อนค่อนข้างดี ในรายงานวิจัยของ Stoller และคณะ [3] ได้มีการรายงานว่า อุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวดจะมีความสามารถปลดปล่อยกำลังงานมากกว่าแบตเตอรี่ชนิดที่สามารถประจุไฟฟ้าซ้ำได้ อย่างไรก็ตาม อุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด ยังมีค่าความหนาแน่นของพลังงาน (energy density) ต่ำกว่าอุปกรณ์จำพวกแบตเตอรี่และเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นในการพัฒนาอุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด จึงมีความพยายามในการเพิ่มความหนาแน่นของพลังงานที่กักเก็บอยู่ในอุปกรณ์ชนิดนี้

ในงานวิจัยที่ผ่านมาวัสดุที่นำมาสร้างเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์ตัวเก็บประจุแบบยิ่งยวดนั้นมีอยู่ด้วยกันหลากหลายชนิด โดยที่ได้รับความสนใจได้แก่วัสดุโลหะออกไซด์ ซึ่งวัสดุโลหะออกไซด์ที่เกิดจากการจับตัวของอะตอมธาตุโลหะกับออกซิเจนนั้น เป็นวัสดุที่พบได้ในมากในธรรมชาติ สำหรับวัสดุโลหะออกไซด์ของธาตุในกลุ่มธาตุทรานซิชันที่มีเลขออกซิเดชันหลายค่า นั้น เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจในการศึกษาค้นคว้าเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ ซึ่งเป็นผลมาจากสมบัติของวัสดุในกลุ่มนี้มีลักษณะที่เหมาะสม โดยหนึ่งในวัสดุกลุ่มนั้นคือวัสดุออกไซด์ของแมงกานีส

แมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) เป็นวัสดุโลหะออกไซด์ที่ได้รับความสนใจ เพื่อนำมาใช้สร้างเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด [4] เนื่องจากมีข้อดีหลายประการ เช่น มีราคาถูก สามารถหาได้ง่าย เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งโดยปกติแล้วการเตรียมแมงกานีสออกไซด์ จะสามารถเตรียมได้หลายวิธีทั้งวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) แต่สำหรับการเตรียมวัสดุแมงกานีสออกไซด์สำหรับงานทางอุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด นั้น จะต้องการลักษณะของวัสดุที่มีพื้นที่ผิวที่สูง เพื่อให้ได้ค่าความจุไฟฟ้าของอุปกรณ์ที่มีค่าสูงขึ้นไปด้วย แต่ได้พบว่าเมื่อทำการสังเคราะห์แมงกานีสออกไซด์ ที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรแล้ว แม้ว่าจะมีค่าพื้นที่ผิว ของวัสดุที่มีค่าสูงพร้อมกับค่าความจุไฟฟ้าที่มีค่าสูงด้วยนั้น แต่ก็เกิดการเสื่อมสภาพทางโครงสร้าง ได้ง่ายจากปฏิกิริยาทางเคมีในระหว่างใช้งานในอุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด ดังนั้นจึงมีแนวคิดที่จะใช้วัสดุกลุ่มแกรไฟีนมาช่วยเพื่อประสิทธิภาพของการใช้แมงกานีสออกไซด์งานอุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด เนื่องจากวัสดุในกลุ่มดังกล่าวจะมีราคาที่ถูกและจะช่วยให้ ประสิทธิภาพ ของอุปกรณ์ดียิ่งขึ้น

ในการเตรียมฟิล์มบางของวัสดุนั้น จะมีเทคนิคหรือวิธีการที่หลากหลาย โดยการเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นด้วยใช้ไฟฟ้าสถิต (Electrostatic spray deposition : ESD) เป็นเทคนิคการเตรียมฟิล์มบางที่นิยมใช้เทคนิคหนึ่ง โดยกระบวนการดังกล่าวเป็นเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มบางในระดับนาโนเมตรไปจนถึงระดับไมโครเมตร โดยฟิล์มบางที่ได้มีการกระจายตัวและสามารถยึดติดกับ

เอกสารนี้รองรับได้ดีเนื่องจากใช้แรงทางไฟฟ้าเป็นตัวช่วยยึดเกาะเคลือบชั้นฟิล์ม นอกจากนี้แล้วกระบวนการนี้
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นี้เป็นระบบเตรียมฟิล์มที่มีต้นทุนต่ำ ในการทำงานไม่ซับซ้อน นอกจากนั้นในการเตรียมฟิล์มจะสามารถเตรียมได้ในบรรยากาศปกติซึ่งจะแตกต่างกับกระบวนการเตรียมฟิล์มบางวิธีที่ต้องทำการเตรียมฟิล์มในระบบสุญญากาศ ซึ่งการเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นด้วยใช้ไฟฟ้าสถิตสามารถนำไปประยุกต์ในการเตรียมฟิล์มหรือวัสดุสำหรับการใช้งานทางด้านวิทยาศาสตร์ อุตสาหกรรม และสิ่งแวดล้อมได้

ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงมีแนวความคิดที่ว่า หากสามารถเตรียมฟิล์มสำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด โดยการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต (Electrostatic spray deposition) ซึ่งเป็น เทคนิคการเตรียมฟิล์มบางที่ง่าย ไม่ยุ่งยากและไม่ซับซ้อน นอกจากนั้นยังสามารถปรับปรุงลักษณะ ของฟิล์มที่เตรียมได้ จากการปรับเปลี่ยนเงื่อนไขของการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีดังกล่าว อันจะเป็นการนำไปใช้เป็นเงื่อนไขสำหรับการปรับปรุงขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวดให้ดียิ่งขึ้นได้

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติพื้นผิว สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของฟิล์มแมงกานีสออกไซด์และฟิล์มวัสดุผสมแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ ที่เตรียมด้วยระบบพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต โดยมีเงื่อนไขในการเตรียมที่อุณหภูมิในการเผาที่แตกต่างกันและปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่แตกต่างกัน

1.2.2 เพื่อศึกษาเงื่อนไขต่างๆที่สามารถพัฒนาฟิล์มบางวัสดุผสมเพื่อสร้างเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด

1.3 แผนการดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงานวิจัยเริ่มจาก ทำการค้นคว้าข้อมูลเบื้องต้นของสารแมงกานีสออกไซด์และวัสดุผสมแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ จากนั้นทำการค้นคว้าข้อมูลและจัดเตรียมระบบเตรียมฟิล์มด้วยวิธีพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต แล้วจึงเริ่มทำการเตรียมฟิล์มแมงกานีสออกไซด์และวัสดุผสมแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ มีเงื่อนไขในการเตรียมที่อุณหภูมิในการเผาที่แตกต่างกันและปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่แตกต่างกัน แล้วทำการตรวจสอบสมบัติของฟิล์มที่เตรียมได้ แล้วทำการวิเคราะห์ข้อมูลสมบัติของฟิล์มที่เตรียมได้ เพื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด แล้วทำการวัดหาความจุไฟฟ้าจำเพาะของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์และวัสดุผสมแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์

1.4 สมมติฐานงานวิจัย

จากการศึกษาสมบัติของสารแมงกานีสออกไซด์และแกรฟีนออกไซด์เบื้องต้น มีโครงสร้างที่หลากหลายขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในการเตรียม โดยปกติแล้วสามารถนำมาเป็นขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์เก็บประจุและในแบตเตอรี่ได้ สามารถควบคุมโครงสร้างและปริมาณของโครงสร้างนั้นๆ ด้วยปัจจัยหรือเงื่อนไขที่หลากหลาย ซึ่งในส่วนี้จึงสามารถคาดการณ์ได้ว่า สามารถทำให้ประยุกต์สร้างเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวดได้

1.5 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติโครงสร้าง สมบัติพื้นผิว และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มแมงกานีสออกไซด์ และฟิล์มวัสดุผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ โดยศึกษาผลของอัตราส่วนของการผสม และผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา แล้วทำการตรวจสอบลักษณะทางโครงสร้าง ลักษณะทางพื้นผิว แล้วทำการตรวจสอบลักษณะทางเคมีไฟฟ้าเพื่อนำไปสร้างเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวดและคำนวณค่าความจุจำเพาะต่อไป



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้องโดยเริ่มจากการกล่าวถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมวัสดุผสมแกรไฟีนออกไซด์-แมงกานีสออกไซด์เพื่อใช้ในการสร้างเป็นอุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด และจากนั้นจะได้กล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมฟิล์มในเทคนิคการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิตและปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมฟิล์ม รวมถึงการประยุกต์การใช้งานการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต ต่อมาจะกล่าวถึงเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติต่างๆของฟิล์มบางและอุปกรณ์ที่ได้สร้างขึ้นต่อไป

2.1 ทบทวนวรรณกรรม

2.1.1 อุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด

อุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด (supercapacitor device) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการกักเก็บพลังงาน [1, 2] โดยโครงสร้างโดยทั่วไปของอุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด จะประกอบจากชั้นบางของวัสดุไดอิเล็กตริกและขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดพื้นผิวที่มาก ปกติแล้วอุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด จะมีความจุไฟฟ้ามากกว่าอุปกรณ์ตัวเก็บประจุแบบดั้งเดิม โดยอุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด จะทำหน้าที่กักเก็บและปลดปล่อยพลังงานออก โดยมีลักษณะการทำงานที่คล้ายกับอุปกรณ์เช่น แบตเตอรี่และเซลล์เชื้อเพลิง โดยข้อดีของอุปกรณ์ ประเภทตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวดนี้ คือจะมีจำนวนรอบในการอัดประจุและคายประจุสูง มีความสามารถในการเก็บประจุสูง และมีความทนทานต่อความร้อนค่อนข้างดี Stoller และคณะ [3] ได้มีการรายงานว่ อุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด มีความสามารถปลดปล่อยกำลังงานมากกว่าแบตเตอรี่ชนิดที่สามารถประจุไฟฟ้าซ้ำได้ อย่างไรก็ตามอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์ยังมีความหนาแน่นของพลังงาน (energy density) ต่ำกว่าอุปกรณ์จำพวกแบตเตอรี่และเซลล์เชื้อเพลิงดังแสดงในรูปที่ 2.1 ดังนั้นในการพัฒนาอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์จึงมีความพยายามในการเพิ่มความหนาแน่นของพลังงานที่กักเก็บอยู่ในอุปกรณ์ชนิดนี้

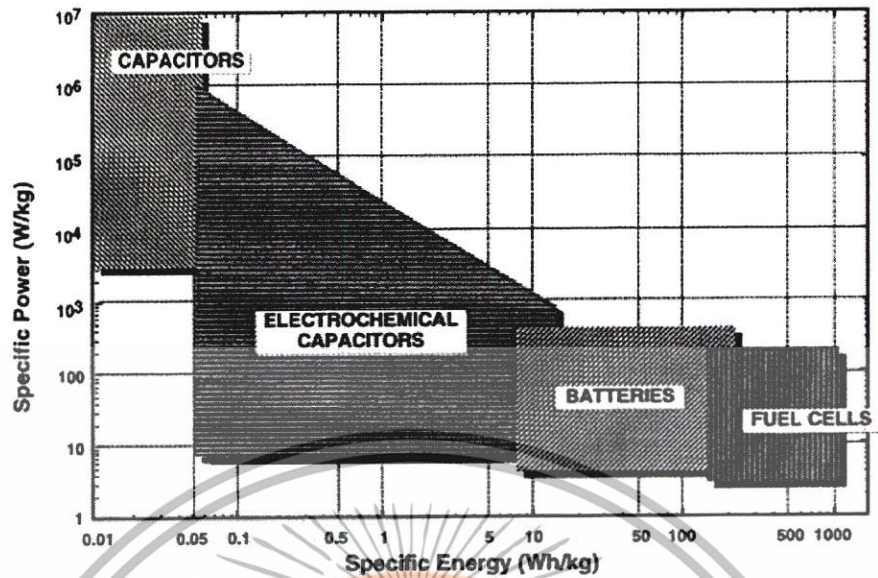
โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบคุณสมบัติระหว่างอุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวดกับตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบปกติ จะสามารถแสดงในตารางที่ 2.1 ดังต่อไปนี้

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบลักษณะของอุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวดกับตัวเก็บประจุปกติ

คุณสมบัติ	ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด	ตัวเก็บประจุ
เวลาในการประจุ/คายประจุไฟฟ้า	มิลลิวินาทีถึงวินาที	พิโกวินาทีถึงมิลลิวินาที
ช่วงอุณหภูมิในการทำงาน	-40 ถึง +85 °C	-40 ถึง +85 °C
แรงดันไฟฟ้าทำงาน	2.3 – 2.75 V/cell	6 – 800 V
ค่าความจุไฟฟ้า	100 mF ถึง > 2F	10 pF ถึง 2.2 mF
ความหนาแน่นกำลัง	10 – 100 kW/kg	0.25 – 10,000 kW/kg
ความหนาแน่นพลังงาน	1 – 5 Wh/kg	0.01 – 0.05 Wh/kg
ราคา/ต้นทุน	ต่ำปานกลาง	ต่ำ

เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินทางปัญญาที่สงวนไว้สำหรับสถาบันการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.1 กราฟ Ragone plot ของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดต่างๆ [4]

ปกติแล้ว อุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด โดยทั่วไปแล้วจะแบ่งได้เป็น 3 ชนิดหลักๆ [1] คือ

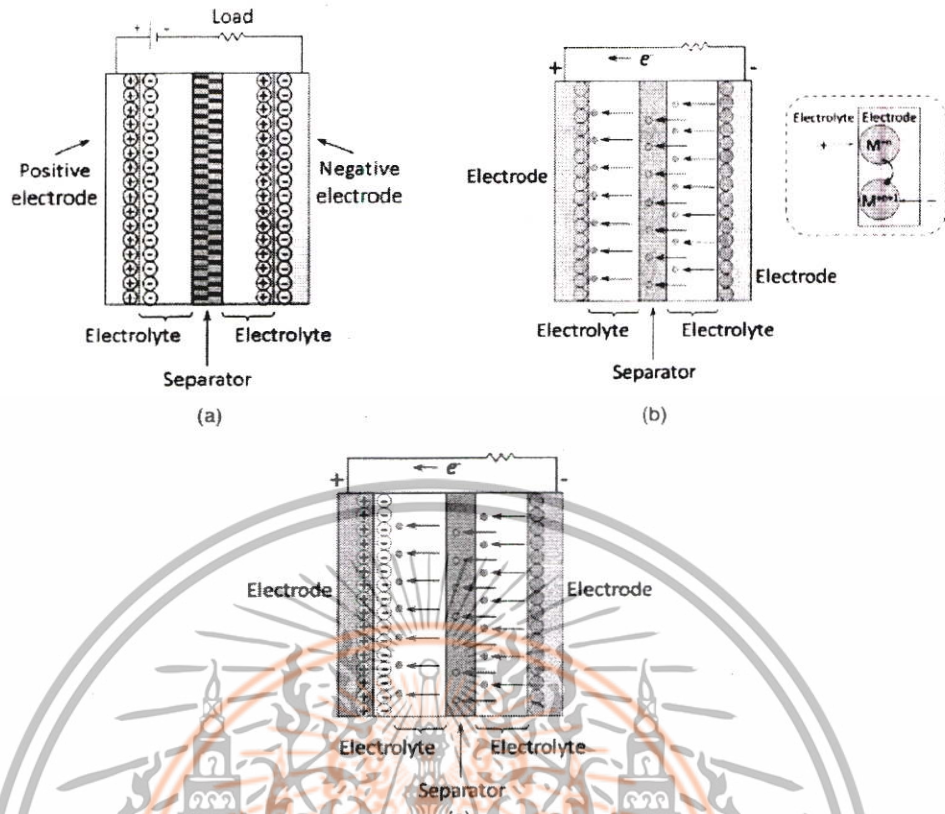
- Electrochemical double layer capacitors (EDLC)
- Pseudocapacitors
- Hybrid capacitors

สำหรับรูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างของอุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด ทั้ง 3 ชนิด โดยในอุปกรณ์ชนิด EDLC นั้น กลไกการกักเก็บและปล่อยพลังงานจะขึ้นกับกระบวนการแยกประจุระดับนาโนเมตร (nanoscale charge separation) ที่บริเวณรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้า (Electrode) และสารอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) โดยกลไกการกักประจุจะเป็นกลไกแบบ nonfaradaic และไม่เกิดการสูญเสียและการรับ อิเล็กตรอน (redox process) แต่สำหรับอุปกรณ์ชนิด Pseudocapacitors จะมีการทำงานในลักษณะ ตรงกันข้ามกันคือจะเกิดปฏิกิริยา redox ภายในตัวอุปกรณ์ทำให้มีความหนาแน่นของประจุที่สูงกว่า EDLC สำหรับอุปกรณ์ชนิด Hybrid capacitor จะมีลักษณะการทำงานที่เป็นการผสมกันระหว่างอุปกรณ์ชนิด EDLC และ Pseudocapacitors

สำหรับองค์ประกอบโดยทั่วไปของอุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวดนั้น จะประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้า (Electrode) จำนวนสองขั้วที่แยกจากกันทางไฟฟ้าด้วยแผ่นแยก (Separator) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 โดยทั้งขั้วไฟฟ้าและแผ่นแยกจะแช่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นส่วนที่ทำให้ไอออนเกิดการเคลื่อนที่ โดยหลักการของอุปกรณ์ซูเปอร์คาปาซิเตอร์จะสามารถอธิบายสมบัติทางไฟฟ้าด้วยสมการ ของตัวเก็บประจุ ซึ่งค่าความจุไฟฟ้า (C) ของอุปกรณ์จะสามารถเขียนได้เป็น

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r A_e / d \quad (2.1)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของอุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวดชนิด (a) EDLC (b) pseudocapacitors และ (c) hybrid capacitors [1]

เมื่อ A_e คือพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า, ϵ_0 คือค่า permittivity ของ free space, ϵ_r คือค่า relative permittivity ของวัสดุไดอิเล็กตริก และ d คือระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ถ้าพิจารณาโครงสร้างของอุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด ชนิด EDLC จะพบว่าผลของค่าของศักย์ไฟฟ้าจะถูกสร้างขึ้นที่บริเวณรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้าและสารอิเล็กโทรไลต์ โดยจะมีลักษณะของ รอยต่อในลักษณะของสองชั้น (double layer) ที่ซ้อนกันของไอออนของอิเล็กโทรไลต์และประจุที่ชั้น ขั้วไฟฟ้า ซึ่งทำให้ค่าของ d จะเป็นค่าความหนาของชั้น double layer ซึ่งจะมีค่าน้อยๆ ทำให้ค่าความจุไฟฟ้าและพลังงานที่เก็บอยู่ในอุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด มีค่ามากนั่นเอง นอกจากนั้นการเพิ่มขนาดของพื้นที่ผิวของรอยต่อ (A_e) จะช่วยทำให้ค่าความจุไฟฟ้าของอุปกรณ์มีค่าเพิ่ม มากขึ้นด้วย ซึ่งการเพิ่มพื้นที่ผิวดังกล่าวอาจทำได้โดยการเตรียมวัสดุให้อยู่ในรูปของวัสดุพรุน (porous) [5] วัสดุที่มีลักษณะเป็นท่อ[6] เป็นต้น ในโครงการวิจัยนี้มีแนวคิดที่จะนำการเตรียมวัสดุด้วยวิธีการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตซึ่งเป็นวิธีการเตรียมวัสดุที่สามารถควบคุมลักษณะพื้นที่ผิวของฟิล์มที่เตรียมได้ให้มีพื้นที่ผิวที่มากขึ้นได้ เพื่อนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด

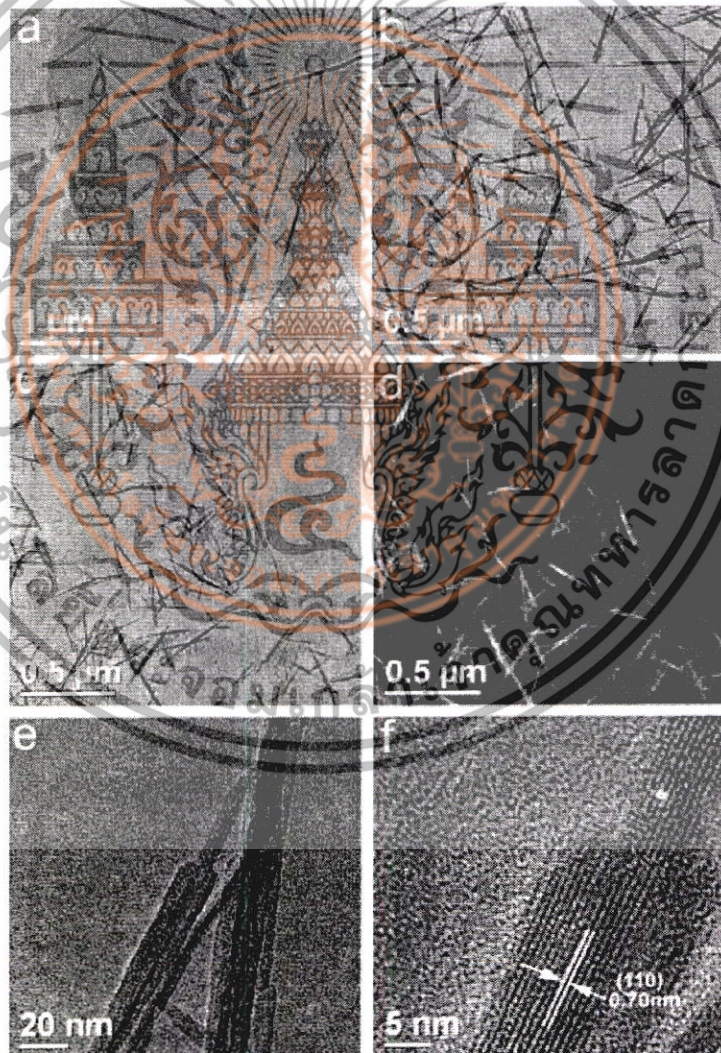
2.1.2 วัสดุประกอบแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์

สำหรับการเตรียมวัสดุประกอบ MnO_2 และแกรฟีนออกไซด์ (GO) ได้ถูกนำเสนอเป็นครั้งแรกโดย Zhu และคณะ [7] โดยทำการปลูกอนุภาคนาโน MnO_2 ลงบนแผ่นแกรฟีนออกไซด์ (GO) ด้วยขั้นตอนทางเคมีอย่างง่ายในสารละลายระหว่างน้ำและ isopropanol เพื่อสร้างเป็นวัสดุประกอบระดับนาโน GO/MnO_2 ซึ่งจะพบกลไกของการเกิดวัสดุประกอบที่เกิดจากการ intercalation และ

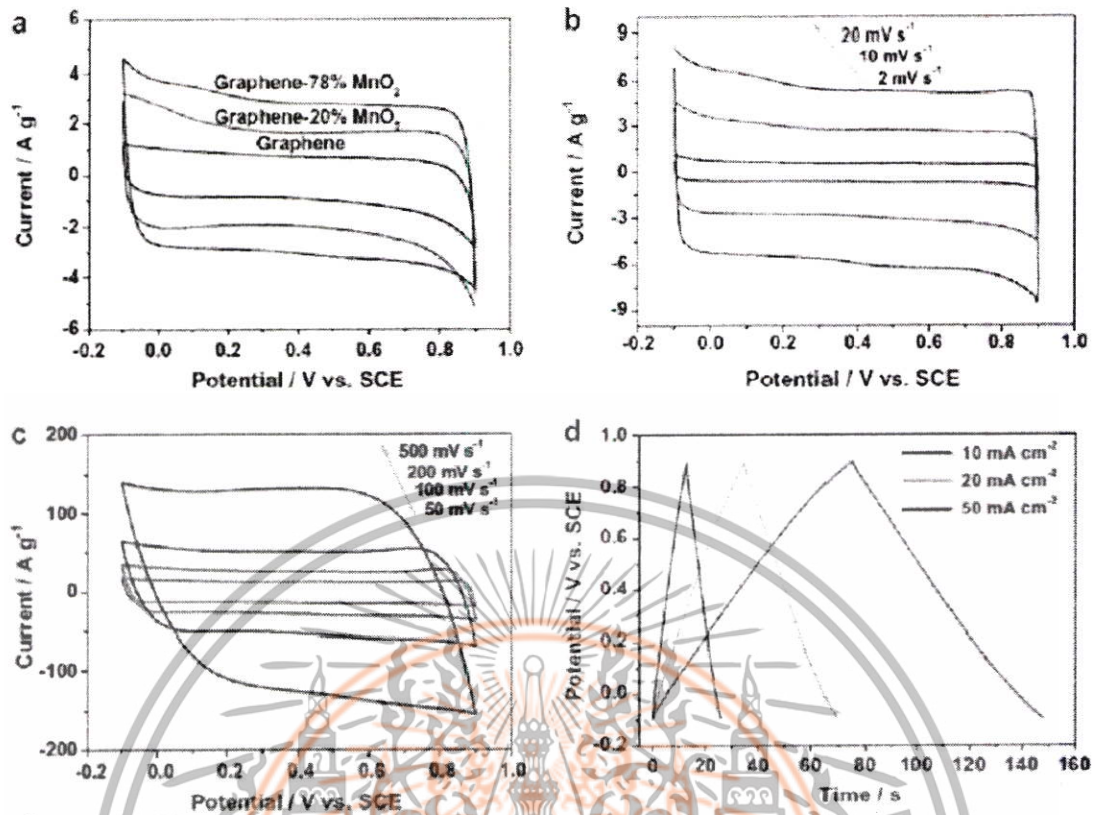
เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ห้ามเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การดูดกลืนไอออนของแมงกานีสที่บริเวณแผ่น GO ทำให้เกิดลักษณะของผลึกของโลหะออกไซด์และได้รูปร่างของผลึกเป็นแบบเข็มระดับนาโนของ α - MnO_2 บนแผ่น GO ดังแสดงในรูปที่ 3 โดยจากการวัดลักษณะสมบัติทางไฟฟ้าจะพบว่า ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของอุปกรณ์ที่สร้างจากวัสดุนาโน MnO_2 จะมีค่าประมาณ 211.2 F/g ที่ค่าความหนาแน่นกระแส 200 mA/g สำหรับ สำหรับอุปกรณ์ที่สร้างจาก วัสดุประกอบระดับนาโน GO- MnO_2 จะพบว่าจะมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ 216.0, 197.2, 141.5 และ 111.1 F/g ที่ค่าความหนาแน่นกระแส 150, 200, 500 และ 1000 mA/g ตามลำดับ แต่จะพบว่าเมื่อในอุปกรณ์ที่สร้างวัสดุประกอบระดับนาโน GO- MnO_2 เมื่อทำการทดสอบหลังจาก 1000 รอบแล้วจะมีค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 84.1% (165.9 F/g) ของค่าเริ่มต้น ในขณะที่ในอุปกรณ์ที่สร้างจากวัสดุนาโน MnO_2 จะมีค่าความจุไฟฟ้าอยู่ที่ 69.0% (145.7 F/g) ของค่าเริ่มต้น ซึ่งอาจจะพิจารณาได้ว่าวัสดุประกอบระดับนาโน GO- MnO_2 จะทำให้เสถียรภาพของ อุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวดดียิ่งขึ้น



รูปที่ 2.3 การตรวจวัดลักษณะเฉพาะของวัสดุประกอบ MnO_2 และแกรฟีนออกไซด์ (GO) โดย (a, b) รูปจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ GO และอนุภาคนาโน MnO_2 (c, d) Bright field และ dark field ของแกรฟีน (e, f) รูปความละเอียดสูงของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคเข็มระดับนาโน MnO_2 [7] การศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



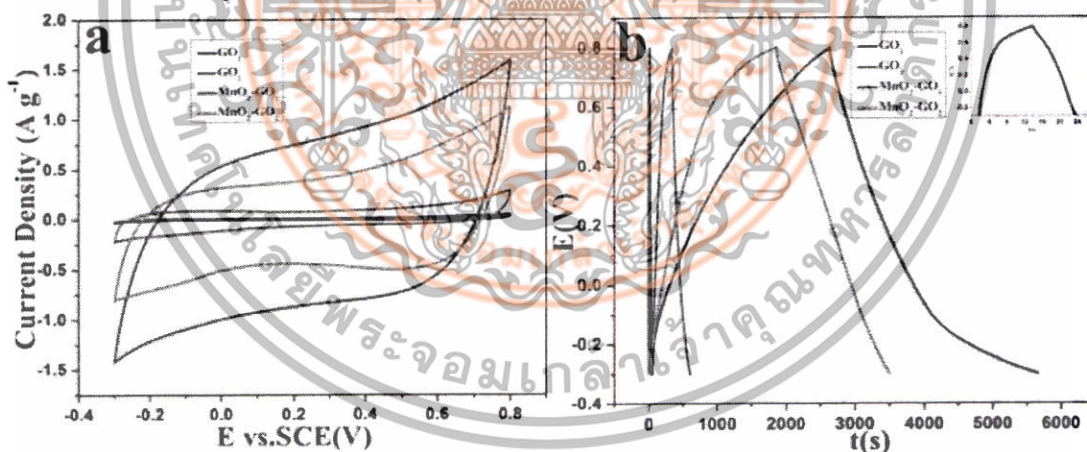
รูปที่ 2.4 สมบัติความจุไฟฟ้าของวัสดุประกอบแกรฟีน-แมงกานีสออกไซด์ (a) กราฟ C-V ของแกรฟีนและวัสดุประกอบแกรฟีน-แมงกานีสออกไซด์ที่ 10mV/s (b, c) กราฟ C-V ของแกรฟีนและวัสดุประกอบแกรฟีน-แมงกานีสออกไซด์ 78% ที่อัตราการสแกน 2, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s (d) กราฟ Galvanostatic charge/discharge ของวัสดุประกอบแกรฟีน-แมงกานีสออกไซด์ 78% ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 10, 20 และ 50 mA/cm² ในสารละลาย 1 M Na₂SO₄ [8]

Fan และคณะ [8] ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุประกอบระหว่างแกรฟีน-แมงกานีสออกไซด์ (G-MnO₂) โดยการปลูกวัสดุระดับนาโน MnO₂ ลงบนผิวของแผ่นแกรฟีนด้วยวิธีการฉายคลื่นไมโครเวฟ โดยจากการวัด cyclic voltammogram ของวัสดุประกอบระหว่างคาร์บอน-แมงกานีสออกไซด์ จะแสดงค่าการบิดเบี้ยวที่อัตราของกรรสแกนที่ 500 mV/s แต่สำหรับวัสดุประกอบระหว่างแกรฟีน-แมงกานีสออกไซด์ กราฟ cyclic voltammogram ยังไม่แสดงการบิดเบี้ยวของกราฟ โดยยังมีลักษณะคล้ายกับรูปสี่เหลี่ยม ดังรูปที่ 4 ซึ่งอุปกรณ์ที่สร้างจากวัสดุประกอบระหว่างแกรฟีน-แมงกานีสออกไซด์ จะมีค่าความจุไฟฟ้าที่ 78% ของความจุปกติของอุปกรณ์ที่สร้างจากแมงกานีสออกไซด์ โดยมีค่ามากที่สุดที่ 310 F/g และมีค่าความจุไฟฟ้าลดลงที่ 88% และ 74% ที่ค่าอัตราการสแกนที่ 100 และ 500 mVs ตามลำดับ จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของ วัสดุประกอบระหว่างแกรฟีน-แมงกานีสออกไซด์ที่ตีสำหรับการประยุกต์ใช้อุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้า แบบยิ่งยวด ซึ่งอาจจะมีสาเหตุจากการที่มีอนุภาคนาโนของแมงกานีสออกไซด์ไปเคลือบอยู่บนผิวของ แผ่นแกรฟีนทำให้เป็นแหล่งสะสมของไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์และด้วยขนาดในระดับนาโนของอนุภาคนาโนแมงกานีสที่มีขนาด 5-10 นาโนเมตร จะทำให้ระยะในการเคลื่อนที่ของไอออน (diffusion length) มีค่าที่ลดลง นอกจากนั้นชั้นของแกรฟีนจะทำหน้าที่อื่นไม่เพียงช่วยในการปลูกอนุภาคนาโนแมงกานีสออกไซด์แล้วยังช่วยในการนำไฟฟ้าของวัสดุที่ประกอบขึ้น ทำให้เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความสามารถ ในการถ่ายเทประจุของชั้นไฟฟ้ามีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นอีกด้วย โดยจากผลของการวัด อุปกรณ์ที่สร้างขึ้น ที่จำนวนรอบของการทำงานที่ 15,000 รอบ จะพบว่าค่าความจุไฟฟ้าจะลดลงไปเพียง 4.6% ของค่าเริ่มต้นที่อัตราการสแกน 500 mV/s

Zhao และคณะ [9] ได้พัฒนาวัสดุประกอบแกรฟีน-แมงกานีสออกไซด์ สำหรับเป็น อุปกรณ์เก็บประจุ ไฟฟ้าแบบยิ่งยวด โดยในขั้นแรกจะทำการลดรูปแกรฟีนออกไซด์ด้วย poly(diallyldimethyl ammonium chloride: PDDA) หลังจากนั้นทำการกระจายตัวแผ่นระดับนาโน ของแมงกานีสออกไซด์ ที่มีประจุเป็นลบลงไปบนสารละลายที่มีแกรฟีนที่ลดรูปกระจายตัวอยู่ แล้วสร้างเป็นชั้นขั้วไฟฟ้าด้วย การตกตะกอนร่วมด้วยไฟฟ้าสถิต ซึ่งจะพบว่า ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของ อุปกรณ์ที่สร้างขึ้นจะมีค่าอยู่ที่ 188 และ 130 F/g ที่ค่าความหนาแน่นกระแส 0.25 และ 4 A/g ตามลำดับ ซึ่งจะมีค่าที่มากกว่าค่าที่ได้ จากอุปกรณ์ที่สร้างจากแกรฟีนลดรูปหรือแผ่นระดับนาโนของแมงกานีสออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยประสิทธิภาพที่เพิ่มขึ้นของอุปกรณ์ที่สร้างจากวัสดุประกอบนั้น เป็นผลจากการส่งผ่าน ไอออนที่ดีและผลของการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าของวัสดุประกอบที่ดีขึ้นนั่นเอง

Yang และคณะ [10] ได้ศึกษาผลของแกรฟีนออกไซด์ในการช่วยสนับสนุนประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า ของวัสดุประกอบระหว่างแกรฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ โดยทำการเตรียมวัสดุประกอบด้วยวิธี *in situ* reduction ที่มีสารตั้งต้นเป็นแกรฟีนออกไซด์ และโพแทสเซียมเปอร์แมงกานेट ($KMnO_4$) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะพบว่าสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุประกอบระหว่าง แกรฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ จะมีค่าที่ดีกว่าวัสดุแกรฟีนออกไซด์ปกติ นอกจากนั้นผลของ การกระจายตัวของแมงกานีสออกไซด์ บนพื้นผิวของแกรฟีน จะทำให้การส่งผ่านไอออนมีค่าที่สูงขึ้นทำให้ ได้ค่าความจุไฟฟ้าที่สูงขึ้นด้วย ดังแสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 2.5 (a) กราฟ CV และ (b) กราฟ Galvanostatic charge/discharge ของแกรฟีนออกไซด์ และวัสดุประกอบระหว่างแกรฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ [10]

2.2 ระบบการเตรียมฟิล์มบาง

ฟิล์มบางของวัสดุต่างๆ ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้สร้างเป็นอุปกรณ์ชนิดต่างๆ อย่างมากมาย โดยขั้นตอนของการเตรียมฟิล์มบางนั้นมีด้วยกันหลากหลายวิธี ซึ่งอาจจำแนกชนิดของกระบวนการเตรียมฟิล์มบางได้จากลักษณะการเปลี่ยนสถานะของสารในการเตรียมฟิล์ม โดยทั่วไปแล้วในการเตรียมฟิล์มบางหรือการเคลือบชั้นสารนั้นๆ จะพิจารณาจากวัสดุที่เป็นสารตั้งต้น (source) ที่จะนำมาเตรียมฟิล์มว่าอยู่ในสถานะใดซึ่งอาจจะอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลวไอระเหย หรือก๊าซ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนั้นต้องทำการพิจารณากลไกในการพาสารตั้งต้น (transport process) ให้ไปเกิดเป็นชั้นฟิล์มที่บริเวณฐานรองรับ โดยการนำพานั้นก็จะสามารถแบ่งได้ตามสภาวะของระบบที่ใช้ในการเตรียม โดยเป็นการนำพาในสภาวะสุญญากาศ(vacuum), ของไหล(fluid) หรือ พลาสมา(plasma) โดยเทคนิคพื้นฐานในการเตรียมฟิล์มบางมีอยู่ด้วยกันหลายวิธี ดังเช่น เทคนิคการเคลือบสารด้วยการระเหยจากสถานะของแข็ง (Physical Vapor Deposition), เทคนิคการเคลือบสารด้วยปฏิกิริยาเคมีของไอของก๊าซ (Chemical vapor deposition) เป็นต้น

กระบวนการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต คือ กระบวนการที่เตรียมฟิล์มบางของสารต่างๆ ลงบนแผ่นฐานรองรับโดยอาศัยแรงทางไฟฟ้า (electrical force) โดยเริ่มแรก กระบวนการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตจะถูกนำมาใช้เตรียมชั้นฟิล์มของของธาตุกัมมันตภาพรังสี หรือเตรียมเป้าสำหรับการก่อกัมมันต์ของการเร่งอนุภาค หรือปฏิกิริยานิวเคลียร์ ต่อมากระบวนการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิตได้ถูกนำมาใช้สำหรับการเตรียมฟิล์มบาง เพื่อประยุกต์ใช้ทางด้านนาโนเทคโนโลยี

2.2.1 การเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต

การเตรียมฟิล์มบางโดยวิธีการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต (electrostatic spray deposition) [17] เป็นกระบวนการที่สร้างชั้นฟิล์มบางโดยอาศัยการแตกตัวของสารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของเหลวที่แตกตัวเป็นหยดของเหลว (droplet) ที่มีลักษณะของประจุไฟฟ้า ซึ่งลักษณะของเหลวดังกล่าวจะเป็นไปตามกฎของเรเลย์ (Rayleigh limit) มีขนาดเล็กมาก ซึ่งอยู่ในระดับนาโนเมตรจนถึงระดับไมโครเมตร ซึ่ง ลักษณะความเป็นประจุไฟฟ้าและขนาดของหยดของของเหลวนี้ จะสามารถควบคุมได้โดยจากค่าแรงดันไฟฟ้าที่ป้อนให้สารตั้งต้น โดยหยดของเหลวที่มีประจุไฟฟ้านั้นจะสามารถทำให้การเกิดเป็นฟิล์มบางได้ดีกว่าหยดของเหลวที่ไม่มีประจุ โดยในปัจจุบันการเตรียมวัสดุด้วยกระบวนการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิตได้มีการนำมาใช้ประยุกต์อย่างมากมายในงานด้านต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นด้านอุตสาหกรรม วัสดุศาสตร์ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น

2.2.2 ส่วนประกอบของระบบการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต

ในการเตรียมฟิล์มด้วยระบบการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต นั้นจะมีส่วนประกอบของระบบโดยทั่วไปแสดงในรูปที่ 2.6 โดยจะประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้

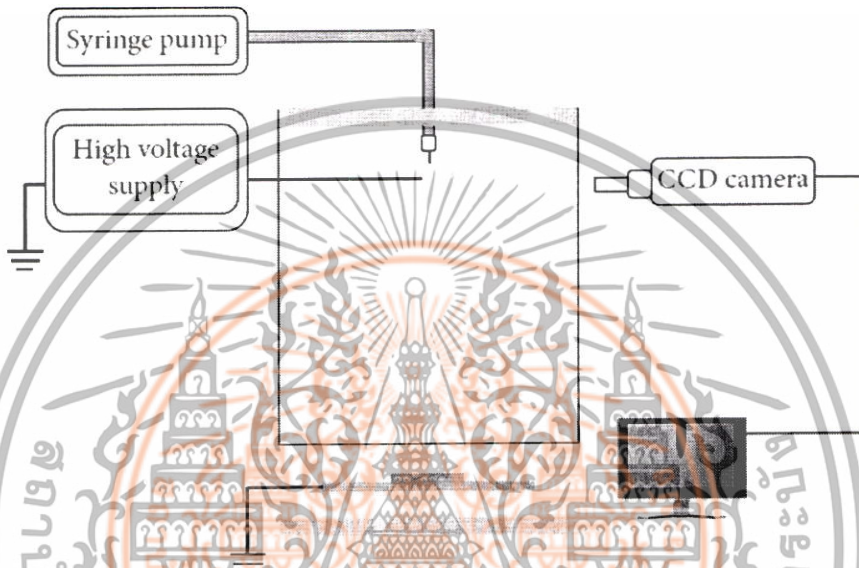
- สารตั้งต้น เป็นสารที่ใช้สำหรับเตรียมฟิล์มบางโดยปกติแล้วจะอยู่ในรูปของเหลวเป็นหลัก ซึ่งอาจจะเป็นของเหลวที่เป็นสารละลายที่มีองค์ประกอบของสารที่ต้องการสร้างเป็นฟิล์มนั้นๆ เช่น ถ้าต้องการสร้างชั้นฟิล์มสังกะสีออกไซด์ก็อาจจะมีส่วนประกอบของไอออนสังกะสีที่ละลายอยู่ เป็นต้น ในบางครั้งอาจจะใช้สารตั้งต้นที่เป็นของเหลวที่มีการกระจายตัวของสารที่ต้องการสร้างชั้นฟิล์มอยู่ เช่น อาจจะมีอนุภาคของสังกะสีออกไซด์ที่กระจายตัวอยู่ในสารตั้งต้นนั้น เมื่อทำการพ่นเคลือบแล้วทำการนำไปอบเพื่อกำจัดตัวทำละลายก็จะได้ชั้นฟิล์มของอนุภาคของสารที่ต้องการได้

- ส่วนของการพ่น ได้แก่ส่วนของการควบคุมอัตราการไหลของของเหลวที่เป็นสารตั้งต้น ซึ่งอาจจะใช้เป็นปั๊มของเหลวชนิดต่างๆ และส่วนของเข็มที่สารตั้งต้นจะต้องไหลออกมาเพื่อทำให้เกิดการแตกตัวเป็นละอองขนาดเล็กมากเพื่อให้ไปเกาะยังฐานรองรับ ซึ่งปกติแล้วเข็มที่ใช้จะมีขนาดเล็กมากเพื่อให้ละอองของเหลวที่ไหลออกมามีขนาดที่เล็กตามไปด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ส่วนแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงที่มีค่าศักย์สูง เป็นส่วนที่ทำหน้าที่จ่ายค่าแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงที่มีค่าสูงให้กับสารตั้งต้น เพื่อให้เมื่อสารตั้งต้นไหลออกจากปลายเข็มแล้วเกิดการแตกตัวเป็นละอองขนาดเล็กๆ แล้วเคลื่อนที่ไปเกาะยังแผ่นฐานรองรับเพื่อสร้างเป็นชั้นฟิล์มต่อไป

- ส่วนของฐานรองรับ เป็นส่วนที่วางฐานรองรับเพื่อให้ชั้นฟิล์มมาทำการเกาะเพื่อให้เกิดเป็นฟิล์ม โดยการเลือกใช้ฐานรองรับจะขึ้นอยู่กับการใช้งานฟิล์มที่ต้องการสร้างและชนิดของวัสดุที่ต้องการเตรียมฟิล์ม ในบางระบบที่บริเวณแผ่นรองรับอาจจะมีขดลวดให้ความร้อนเพื่อให้ความร้อนที่ในขณะที่เตรียมฟิล์มไปด้วย



รูปที่ 2.6 ส่วนประกอบสำหรับการเตรียมฟิล์มด้วยระบบการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต [11]

2.2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อเตรียมฟิล์มโดยกระบวนการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต

ในกระบวนการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิตนั้น เนื่องด้วยการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีนี้จะใช้สารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของเหลวที่มีประจุไฟฟ้า ดังนั้นปัจจัยที่ส่งผลต่อฟิล์มบางที่เตรียมได้จากวิธีดังกล่าวจะเป็นปัจจัยที่มาจากของเหลวที่เป็นสารตั้งต้นเป็นหลัก อันได้แก่ปัจจัยต่อไปนี้

- สมบัติของสารตั้งต้นที่ใช้ เช่น น้ำหนักโมเลกุล การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล และโครงสร้างของสารละลาย เป็นต้น
- สมบัติของสารละลายที่ใช้เป็นสารตั้งต้น เช่น ค่าความหนืด ค่าการนำไฟฟ้าและแรงตึงผิว เป็นต้น
- สมบัติทางไฟฟ้าที่ป้อนให้กับสารตั้งต้น เช่น ศักย์ไฟฟ้าที่ทำให้สารตั้งต้นแตกตัว อัตราการไหลของของเหลว เป็นต้น
- ระยะห่างระหว่างแผ่นฐานรองรับกับปลายหัวเข็มที่ใช้ในการพ่น
- ปริมาณแวลลุ่ม เช่น ค่าอุณหภูมิในขณะที่เตรียม
- กระบวนการปรับปรุงสมบัติหลังจากทำการเตรียมฟิล์ม เช่น การนำไปเผาเพื่อให้สมบัติความเป็นผลึกดีขึ้น เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

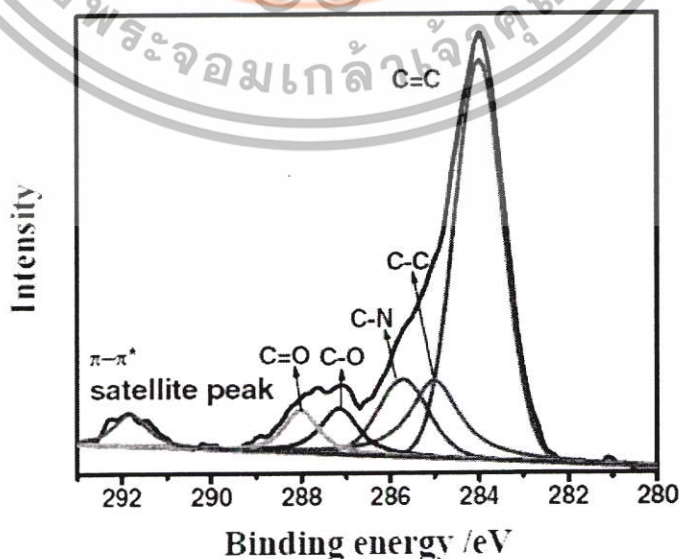
2.3 หลักการเครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะของฟิล์ม

2.3.1 X-ray Photoelectron Spectroscopy

ระบบวัด X-ray Photoelectron Spectroscopy หรือ XPS เป็นระบบวัดที่ใช้ในการตรวจสอบลักษณะองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุ โดยเทคนิคการวัด XPS นี้ จะสามารถใช้ในการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีในระดับที่ลึกลงไป 50 – 100 อังสตรอม จากพื้นผิวด้านบนซึ่งข้อมูลที่ได้จะสามารถอธิบายถึงส่วนประกอบของพันธะทางเคมีของวัสดุได้ โดยการวัดด้วยเทคนิคนี้จะทำการฉายรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากแหล่งกำเนิดแสงรังสีเอ็กซ์ให้ไปตกกระทบกับตัวชิ้นงาน โดยรังสีดังกล่าวจะมีค่าความยาวคลื่นแสงค่าเดียว แล้วทำการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่หลุดออกมา ซึ่งค่าพลังงานของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมานี้จะมีค่าที่เฉพาะตัวของธาตุแต่ละชนิด รูปที่ 2.7 แสดงลักษณะส่วนประกอบของระบบ XPS ผลที่ได้จากการวัดนั้นจะแสดงสัมพันธ์กับค่าสถานะทางเคมีของวัสดุกับของค่า Binding energy (BE) ของอิเล็กตรอนซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานจลน์ (Kinetic energy :KE) โดยค่า Binding energy (BE) จะสัมพันธ์กับค่า KE คือ $BE = h\nu - KE$ เมื่อ $h\nu$ คือค่าพลังงานโฟตอน ในการแปลผลที่ได้จากการวัดนั้น ค่าพันธะทางเคมีของสารใดๆ จะตรวจสอบได้จากการเลื่อนไปของพลังงาน BE ที่วัดออกมาได้ ดังแสดงในตัวอย่างสเปกตรัมที่ได้จากการวัดในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.7 ระบบวัด X-ray Photoelectron Spectroscopy [15]



รูปที่ 2.8 ตัวอย่างสเปกตรัมที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี การนำเอกสารนี้ไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.2 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์

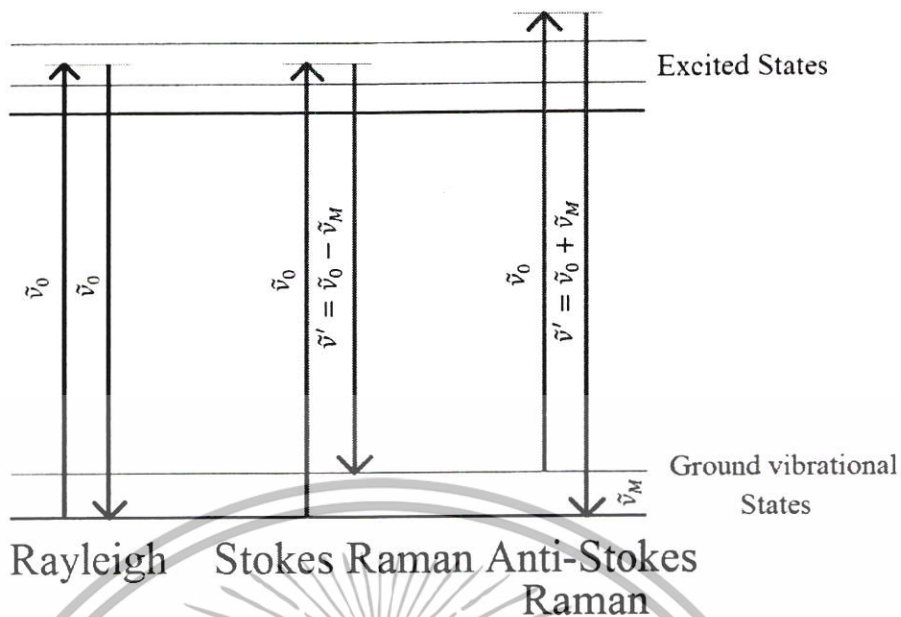
ปรากฏการณ์ที่เมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าไปตกกระทบกับตัวกลางแล้วทำให้เกิดการกระเจิงของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ได้ถูกค้นพบเมื่อปี ค.ศ.1928 โดย ซี.วี. รามาน นักฟิสิกส์ชาว อินเดีย ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่กระเจิงออกมานั้นจะมีทั้งค่าความถี่และเฟสที่เปลี่ยนแปลงไป โดยจะปรากฏการณ์นี้ว่าการกระเจิงของรามาน (Raman scattering) หรือปรากฏการณ์ (Raman effect) ซึ่งลักษณะการกระเจิงแสงนี้จะมีค่าเฉพาะที่ขึ้นอยู่กับชนิดของสาร และได้ถูกนำมาใช้เป็นประโยชน์ในการหาโครงสร้างทางเคมีของสารได้ [13, 14]

เทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy) เป็นการวัดคลื่นแสงที่กระเจิงออกมาหลังจากการชนกับโมเลกุลที่กำลังสั่นและหมุนในวัสดุ โดยการผ่านคลื่นแสงเดี่ยวไปยังวัสดุ โดยในวัสดุที่มีโมเลกุลที่มีการสั่นแบบสมมาตรนั้น เมื่อคลื่นแสงชนกับโมเลกุลดังกล่าวแล้ว ถ้าคลื่นแสงที่กระเจิงหลังจากการชนมีพลังงานเท่ากับพลังงานของคลื่นแสงที่ตกกระทบโมเลกุลจะเป็นการชนแบบยืดหยุ่น โดยจะเรียกการกระเจิงชนิดดังกล่าวว่า “การกระเจิงแบบเรย์ลี” (Rayleigh scattering) แต่ถ้าคลื่นแสงที่กระเจิงหลังจากการชนที่มีพลังงานสูงหรือต่ำกว่าพลังงานของคลื่นแสงที่ตกกระทบโมเลกุลจะเป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่น ซึ่งจะเรียกการกระเจิงแบบดังกล่าวว่า “การกระเจิงแบบรามาน” (Raman scattering)

ปกติแล้ว เทคนิครามานสเปกโตรสโกปี จะได้สัญญาณที่เป็นสเปกตรัมอันเกิดจากการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงที่ออกมาในช่วงค่าเลขคลื่นตั้งแต่ $15,000$ ถึง $25,000 \text{ cm}^{-1}$ โดยผลการวัดที่ได้จะสามารถใช้เพื่อศึกษาโครงสร้างโมเลกุลกับพันธะเคมีของวัสดุ รวมไปถึงการนำไปใช้ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน และใช้ตรวจสอบคุณภาพวิเคราะห์ของวัสดุได้ แต่ในการวัดด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีนั้น จะพบว่าคลื่นแสงที่กระเจิงจะเกิดโมเลกุลที่มีการสั่นแบบสมมาตร

สำหรับการกระเจิงแบบรามานจะสามารถเขียนกลไกการกระเจิงของแสงได้ดังรูปที่ 2.9 โดยเมื่อทำการฉายแสงที่มีค่าความยาวคลื่นความถี่เดียว เช่น แสงเลเซอร์ ไปตกกระทบวัสดุแล้วทำให้โมเลกุลที่มีความสมมาตรเกิดการกระเจิงจนทำให้เกิดการเปลี่ยนระดับชั้นจากชั้นพลังงานสถานะพื้น E_0 ไปสู่ชั้นพลังงานสูงขึ้นไปเรียกว่าระดับชั้นพลังงานกึ่งสถานะเร้า (virtual state หรือ quasi-excited state) ซึ่งมีค่าของระดับพลังงานอยู่ระหว่างชั้นพลังงานสถานะพื้นและชั้นพลังงานสถานะเร้า (E_1) หลังจากนั้นอิเล็กตรอนจะกลับสู่ระดับพลังงานสถานะพื้น ซึ่งจะทำให้เกิดการปลดปล่อยพลังงานในรูปของการกระเจิงแบบรามานขึ้น ซึ่งโดยปกติแล้วจะสามารถแบ่งลักษณะของเส้นสเปกตรัมได้เป็น 2 ประเภทคือเส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ต่ำกว่าค่าความถี่ของแหล่งกำเนิดแสงที่ฉายเข้าไปและเส้นสเปกตรัมที่มีความถี่สูงกว่าค่าความถี่ของแหล่งกำเนิดแสงที่ฉายเข้าไป ซึ่งเรียกว่าเส้นสโตกส์ (Stoke line) และ เส้นแอนติสโตกส์ (Anti-stoke line) ดังแสดงในรูปที่ 2.9 นั่นเอง

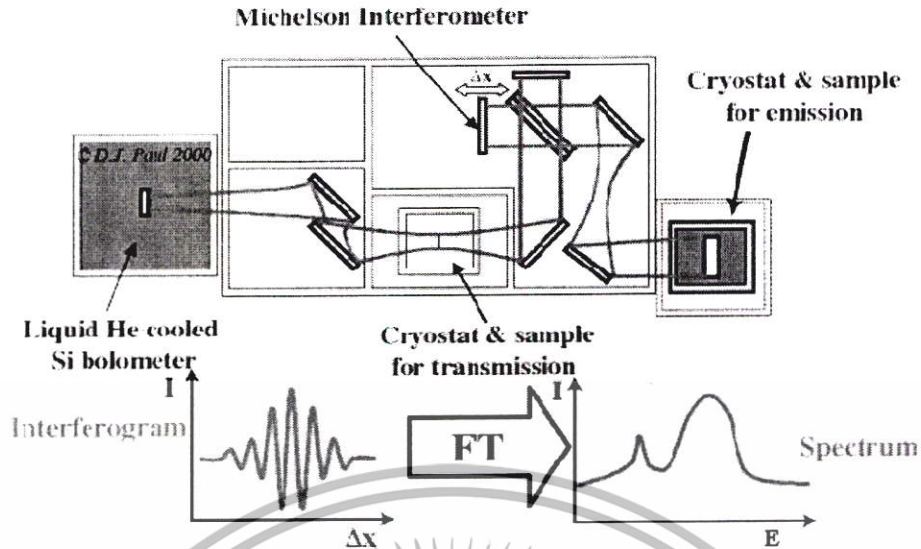
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.9 ไดอะแกรมการเกิดการกระเจิงแบบต่างๆ [15]

2.3.3 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

เทคนิคการวัดด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Infrared spectroscopy) เป็นการวัดที่ใช้สำหรับตรวจสอบสมบัติของวัสดุ โดยจะอาศัยหลักการที่ใช้แหล่งกำเนิดแสงในช่วงความยาวคลื่นแสงในย่านอินฟราเรดส่องไปตกกระทบตัวเนื้อวัสดุผ่านระบบการแทรกสอดของแสงชนิดไมเคิลสัน (Michelson interferometer) แล้วทำการวัดค่าความเข้มแสงเปรียบเทียบกับค่าระยะที่กระเจกในระบบแทรกสอดแล้วทำการแปลงค่าเป็นค่าความยาวคลื่นหรือค่าเลขคลื่น ก็จะสามารถแปลผลการวัดในรูปของเส้นสเปกตรัมได้แต่การแปลผลจะมีความยุ่งยาก ดังนั้นจึงการนำกระบวนการแปลงผลที่เรียกว่า Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR) มาใช้ โดยจะทำการวัดค่าความเข้มแสงที่ใช้การวัดความเข้มแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆอย่างต่อเนื่องเปรียบเทียบกับเวลาที่กระเจกในระบบแทรกสอดของแสงเคลื่อนที่ จากนั้นจะทำการแปลงให้อยู่ในรูปของเส้นสเปกตรัมของความเข้มของแสงต่อความยาวคลื่นหรือเลขคลื่นโดยการ กระบวนการ Fourier Transform ด้วยระบบคอมพิวเตอร์ก็จะได้ออกมาเป็น Fourier transform spectrum ด้วย ซึ่งเทคนิคดังกล่าวจะช่วยให้การวัดและการวิเคราะห์ที่ชิ้นงานตัวอย่างมีความรวดเร็วในการวัดที่เพิ่มขึ้น พร้อมทั้งได้ ค่าความละเอียดของการวัดที่ดีขึ้นอีกด้วย [13, 14]



รูปที่ 2.10 องค์ประกอบของเครื่อง FT-IR [15]

ส่วนประกอบของเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปปีนั้น จะมีส่วนประกอบหลักๆ ดังต่อไปนี้

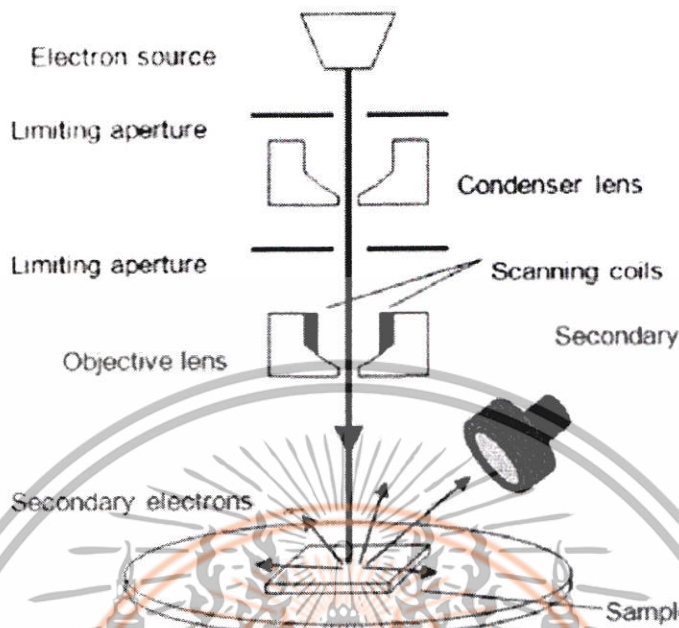
- แหล่งกำเนิดแสงเดี่ยว สำหรับเพื่อใช้เป็นแหล่งกำเนิดแสงที่กระตุ้นวัสดุ
- ชุดระบบการแทรกสอดของแสงชนิดโมเคิลสัน ใช้สำหรับวัดค่าฟังก์ชันการแทรกสอด (Interferogram) ที่เกิดจากแสงที่ไปตกกระทบกับชิ้นวัสดุตัวอย่าง โดยในระบบจะประกอบด้วยกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ เพื่อทำการปรับระยะขณะทำการวัด
- ส่วนการยึดจับชิ้นงานตัวอย่าง เป็นส่วนที่ใช้สำหรับบรรจุชิ้นงานตัวอย่างที่จะทำการวัด
- ส่วนที่วัดแสง จะใช้สำหรับวัดความเข้มแสงที่ออกมาจากตัวอย่างหลังจากผ่านระบบการแทรกสอดของแสง ซึ่งจะสัมพันธ์กับค่าการเคลื่อนไปของกระจกในระบบการแทรกสอดของแสง

2.3.4 การศึกษาสภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดเป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อิเล็กตรอนเป็นตัวพาหะหลักในการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของวัสดุ โดยหลักการการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดพิจารณาได้จากรูปที่ 2.11 ซึ่งสามารถอธิบายการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดได้ดังนี้ อิเล็กตรอนจะถูกให้กำเนิดจากแหล่งกำเนิดของอิเล็กตรอน (Electron gun) ที่เป็นขั้วแคโทด โดยปกติแล้วแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจะมีอยู่ด้วยกัน 3 ชนิดคือ ทั้งสแตน, Lanthanum Hexaboride (LaB_6), และ Field emission ซึ่งแหล่งกำเนิดของอิเล็กตรอนจะทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนจากส่วนที่เรียกว่าไส้หลอด (filament) ด้วยสนามไฟฟ้าที่ถูกป้อนจากภายนอกโดยจะมีค่าสนามไฟฟ้าในช่วง 1 - 40 kV จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะถูกบีบให้มีลักษณะเป็นลำอิเล็กตรอนด้วย Condenser lens และลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับโฟกัสด้วย Objective lens เนื่องจากลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับขนาดชิ้นตัวอย่างที่ต้องการวัด ดังนั้นถ้าต้องการให้ลำอิเล็กตรอนกวาดไปในบริเวณที่ใหญ่ขึ้นบนผิวของตัวอย่างก็สามารถทำได้โดยใช้การใช้ Scanning coils ซึ่งทำหน้าที่เหนี่ยวนำให้ลำอิเล็กตรอนกวาดไปบนระนาบ x-y ตาม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่วางไว้สำหรับกรณีใช้งานเพื่อวัตถุประสงค์ในการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถนำข้อมูลไปใช้ประโยชน์อื่นใดได้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารค่า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การชนของลำอิเล็กตรอน จะถูกตรวจวัดด้วยหัวตัวตรวจวัด โดยสัญญาณที่วัดได้จะถูกแปลงเป็น ข้อมูลที่แสดงในรูปของภาพพื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่างที่สัมพันธ์กับการกวาดของลำอิเล็กตรอน



รูปที่ 2.11 โครงสร้างหลักกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด [15]

สำหรับอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนที่ไปตกกระทบกับชิ้นงานตัวอย่าง จะสามารถแบ่ง ออกได้แบบสองแบบ ดังต่อไปนี้

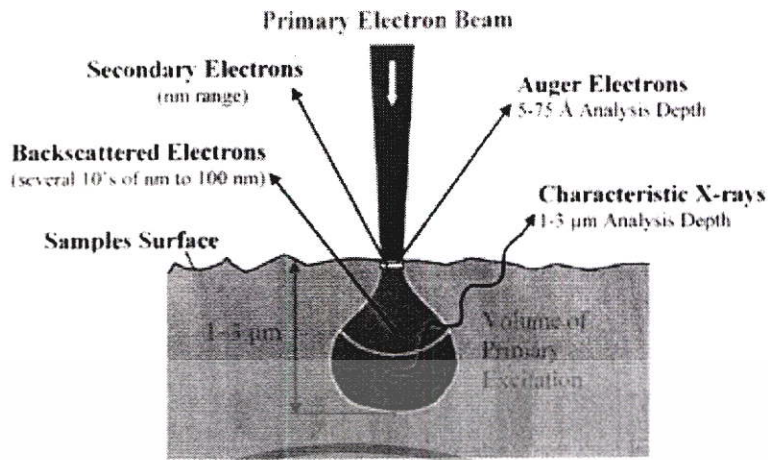
1. เกิดการชนแบบยืดหยุ่น (Elastic scattering)

เมื่อกลุ่มอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งเป็นอิเล็กตรอนปฐมภูมิตกกระทบลงบน ตัวอย่างทำให้อิเล็กตรอนปฐมภูมิกระเจิงออกมาและมีการสูญเสียพลังงานบางส่วน ซึ่งมีค่าน้อยมาก ให้กับอะตอมของชิ้นงานตัวอย่าง โดยจะเรียกอิเล็กตรอนที่กระเจิงออกมาว่า Backscatter electron ซึ่งเมื่อนำสัญญาณดังกล่าวมาสร้างเป็นสัญญาณภาพพื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่างได้

2. การชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic scattering)

เมื่อกลุ่มของอิเล็กตรอนปฐมภูมิเมื่อชนกับอะตอมของชิ้นงานตัวอย่างแล้ว จะเกิดการถ่ายเท พลังงานจลน์และเกิดอันตรกิริยากับอะตอมของชิ้นงานตัวอย่างทำให้เกิดสัญญาณต่างๆซึ่งเป็น สัญญาณที่หัววัดสามารถวัดได้ อันได้แก่อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons), Auger electrons , Characteristics X-ray, Continuous X-ray และ Fluorescence X-ray เป็นต้นดังรูปที่ 2.12 โดยอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เป็นอิเล็กตรอนที่เกิดจากการชนของอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่ถ่ายเทพลังงาน ให้กับอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นโคจรต่างๆของอะตอมชิ้นงานตัวอย่าง ถ้าพลังงานที่ให้มากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในชั้นโคจรกับนิวเคลียสของอะตอมชิ้นงานตัวอย่างจะทำให้อิเล็กตรอนในชั้นโคจรหลุดออกมา ซึ่งเรียกอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิซึ่งสามารถนำไปใช้ศึกษา ลักษณะผิวหน้าของตัวอย่างได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.12 ผลจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมตัวอย่าง [16]

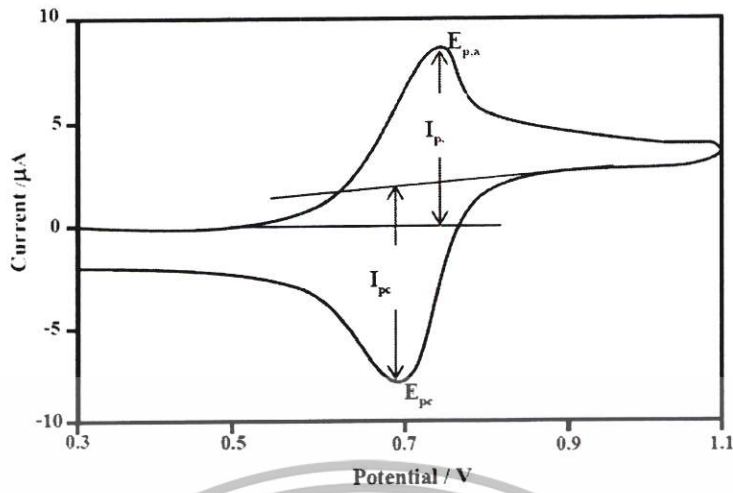
2.3.5 การตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์ตัวเก็บประจุแบบยิ่งยวด

สำหรับการตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์ตัวเก็บประจุแบบยิ่งยวดนั้น โดยทั่วไปแล้วจะทำการตรวจสอบด้วยการวัดไซคลิกโวลตามิสมิตรี (Cyclic voltammetry: CV) การวัดค่าประจุ-คายประจุที่ค่ากระแสไฟฟ้าคงที่ (constant current charge/discharge) และการตรวจสอบลักษณะอิมพีแดนซ์ทางไฟฟ้าเคมีของอุปกรณ์ (Electrochemical impedance spectroscopy: EIS) ซึ่งการวัดดังกล่าวจะเป็นการวัดตัวแปรสามตัวคือค่าแรงดันไฟฟ้า ค่ากระแสไฟฟ้า และเวลา โดยที่ค่าปริมาณอื่นๆ เช่น ค่าความจุไฟฟ้า ค่าความต้านทานของอุปกรณ์ ค่าแรงดันในการใช้งาน จะสามารถคำนวณได้จากค่าที่ทำการวัดมาทั้งสิ้น

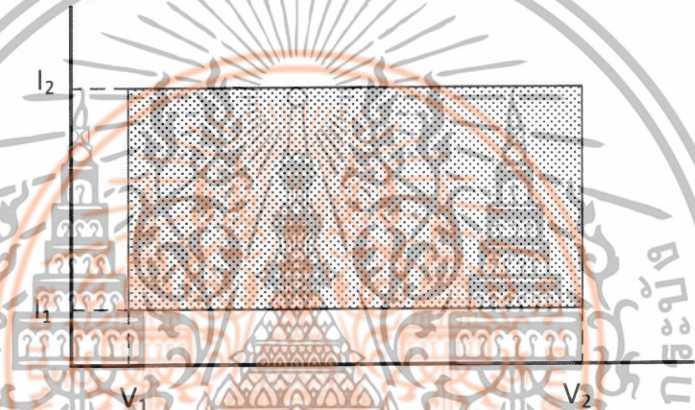
2.3.5.1 การศึกษาสมบัติการเก็บประจุด้วยเทคนิคไซคลิกโวลตามิสมิตรี

เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) เรียกย่อ ๆ ว่าเทคนิค CV เป็นเทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจอย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (quantitative analysis) ทางด้านสาขาเคมีและสาขาอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง [17] นอกจากนี้ยังมีคนนำมาประยุกต์ใช้เพื่อศึกษากระบวนการรีดอกซ์ (redox process) การเกิดสารตัวกลาง (intermediates) และความคงตัวของสารผลิตภัณฑ์ เป็นต้น โดยเทคนิคนี้จะทำการจ่ายศักย์ไฟฟ้าที่มีการเพิ่มขึ้นเป็นเชิงเส้นระหว่างขั้วบวกและขั้วลบ สำหรับระบบที่เป็นแบบสองขั้ว (two-electrode systems) หรือระหว่างขั้วศักย์ไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) กับขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) สำหรับระบบที่เป็นแบบสามขั้ว (three-electrode systems) ซึ่งอัตราการเพิ่มของศักย์ไฟฟ้าจะอยู่ในหน่วย มิลลิโวลต์ต่อวินาที (mV/s) สำหรับช่วงแรงดันไฟฟ้าที่ใช้ในการวัดจะเรียกว่าแรงดันไฟฟ้าทำงาน (operating potential) ในการวัดของเทคนิคนี้จะทำการการวัดค่ากระแสไฟฟ้าแล้วนำมาเขียนกราฟเพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้า-แรงดันไฟฟ้า ซึ่งเรียกว่าไซคลิกโวลแทมโมแกรม ดังแสดงในรูปที่ 2.1 หรือค่าแรงดันไฟฟ้า-เวลา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.13 ไชคติกโวลแทมโมแกรม [17]



รูปที่ 2.14 ไชคติกโวลแทมโมแกรมสำหรับการคำนวณหาค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ

สำหรับการคำนวณค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของอุปกรณ์จากไชคติกโวลแทมโมแกรมที่วัดได้จากเทคนิคไชคติกโวลแทมเมตรีนั้น ถ้ารูปไชคติกโวลแทมโมแกรมที่วัดได้แสดงดังรูปที่ 2.14 จะสามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$C = \frac{\int_{V_1}^{V_2} i dV}{2(V_2 - V_1)mV_s} \quad (2.2)$$

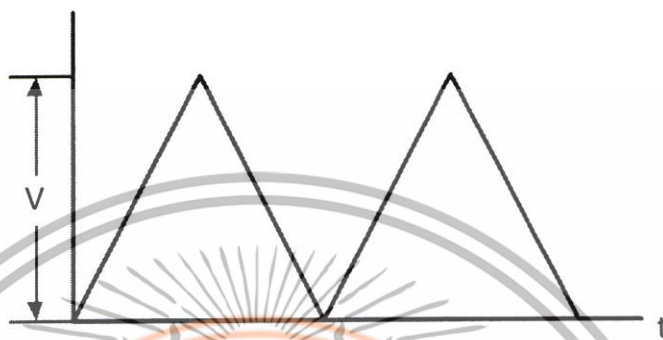
เมื่อ C คือค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะในหน่วย (F/g) m คือมวลของชั้นวัสดุ V_s คืออัตราการสแกน

2.3.5.2 การวัดค่าการประจุ-คายประจุที่ค่ากระแสไฟฟ้าคงที่

การวัดค่าการประจุ-คายประจุที่ค่ากระแสไฟฟ้าคงที่ (constant current charge/discharge) เป็นการทดสอบลักษณะของอุปกรณ์ภายใต้การทำงานที่กำหนดให้กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านตัวอุปกรณ์มีค่าคงที่ โดยจะเริ่มโดยการประจุไฟฟ้า (charge) ด้วยค่ากระแสไฟฟ้าคงที่แล้วทำการวัดช่วงเวลาที่สามารถจ่ายค่าประจุไฟฟ้าหรือคายประจุไฟฟ้า (discharge) ที่ค่ากระแสไฟฟ้าคงที่ออกมาแล้วนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและเวลาที่ใช้ในการคายประจุออกมา

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้า ซึ่งจากลักษณะของกราฟที่ได้จะสามารถนำไปคำนวณหาค่าคงที่เวลา ค่าความหนาแน่นกำลังงาน ค่าความหนาแน่นพลังงานได้ สำหรับรูปที่ 2. แสดงกราฟการวัดค่าการประจุ-คายประจุที่ค่ากระแสไฟฟ้า โดยในหนึ่งรอบของการวัดจะประกอบด้วยเส้นกราฟขาขึ้นและเส้นกราฟขาลงโดยจะเส้นกราฟขาขึ้นจะแสดงถึงช่วงการประจุไฟฟ้า ส่วนเส้นกราฟขาลงจะแสดงถึงช่วงการคายประจุไฟฟ้า



รูปที่ 2.15 การวัดค่าประจุ-คายประจุที่ค่ากระแสไฟฟ้าคงที่

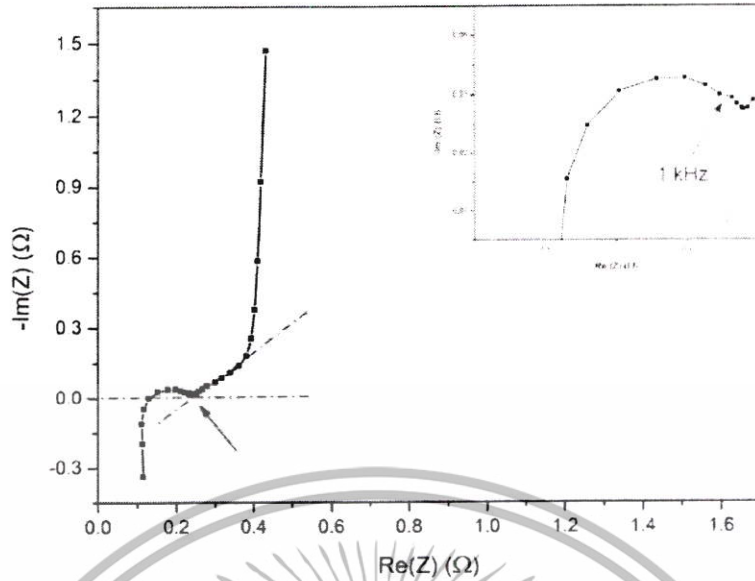
จากการวัดค่าประจุ-คายประจุที่ค่ากระแสไฟฟ้าคงที่ จะสามารถนำมาคำนวณหาค่าความจุไฟฟ้าจากสมการ

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta V} \quad (2.3)$$

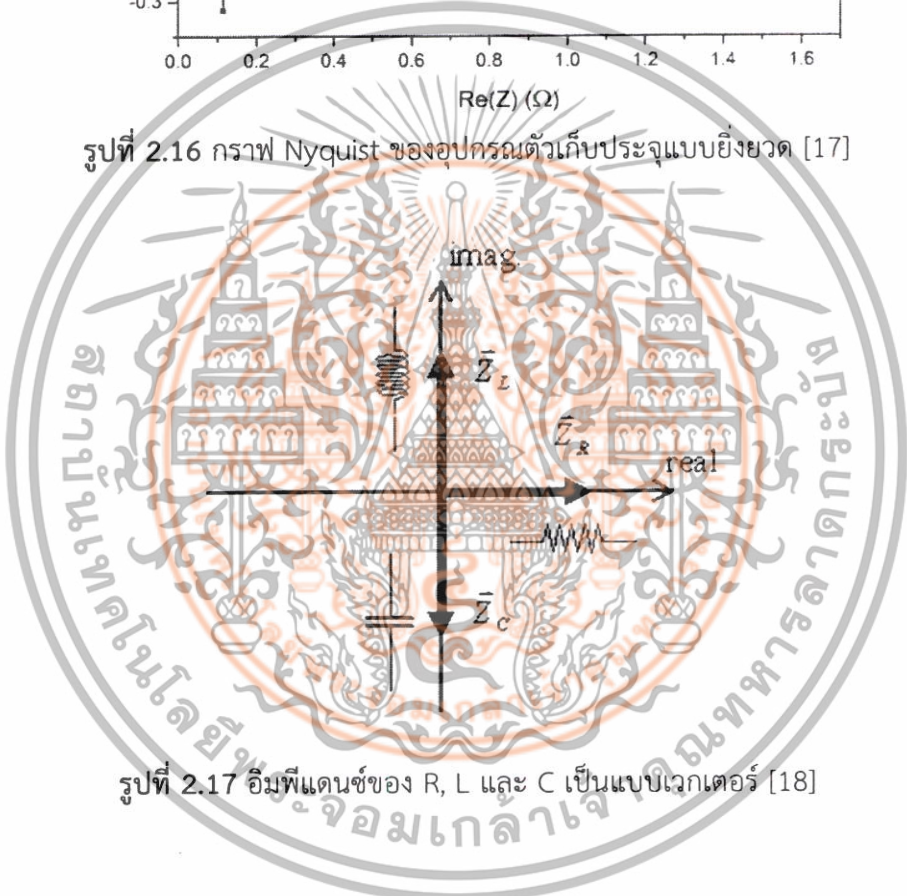
2.3.5.3 การตรวจสอบลักษณะอิมพีแดนซ์ทางไฟฟ้าเคมีของอุปกรณ์

การตรวจสอบลักษณะอิมพีแดนซ์ทางไฟฟ้าเคมีของอุปกรณ์ (Electrochemical impedance spectroscopy: EIS) หรือการตรวจสอบไดอิเล็กตริก (dielectric spectroscopic testing) เป็นการวัดค่าอิมพีแดนซ์ของอุปกรณ์ที่ค่าความถี่ต่างๆ กัน โดยผลที่ได้จะแสดงในรูปของกราฟของ Bode ที่แสดงถึงกรตอบสนองของอุปกรณ์ที่ค่าความถี่ต่างๆ นอกจากนั้นกราฟ Nyquist ที่ได้จากการทดลองซึ่งเป็นเขียนกราฟในรูปของส่วนจริงและส่วนจินตภาพของค่าอิมพีแดนซ์จะสามารถนำไปคำนวณเพื่อหาค่าตัวแปรอื่นๆ เช่น กลไกการประจุไฟฟ้า วงจรสมมูล ลักษณะของการถ่ายเทประจุ ได้อีกด้วย ดังแสดงลักษณะของกราฟในรูปที่ 2.16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.16 กราฟ Nyquist ของอุปกรณ์ตัวเก็บประจุแบบยิ่งยวด [17]



รูปที่ 2.17 อิมพีแดนซ์ของ R, L และ C เป็นแบบเวกเตอร์ [18]

ในทางไฟฟ้าแล้ว ค่าอิมพีแดนซ์ (impedance) ในวงจรมายถึง อัตราส่วนระหว่างแรงดันต่อกระแส ซึ่งใช้สัญลักษณ์เป็นตัว Z และมีหน่วยเป็นโอห์ม (Ω) ซึ่งจะแสดงดังสมการที่ (2.4)

$$Z = E/I \quad \text{หรือ} \quad E = IZ \quad (2.4)$$

สำหรับเทคนิคการวัดค่าอิมพีแดนซ์จะทำการป้อนสัญญาณกระตุ้นเป็นสัญญาณไฟฟ้าที่เป็นกระแสสลับ โดยที่มุมเฟสระหว่างแรงดันและกระแสในวงจรไฟฟ้ากระแสสลับจะมีค่าที่เปลี่ยนแปลงไปขึ้นอยู่กับลักษณะของอุปกรณ์ทางไฟฟ้าแต่ละชนิด ซึ่งอุปกรณ์ทางไฟฟ้าไม่ว่าจะเป็น ตัวต้านทาน (R), ตัวเหนี่ยวนำ (L) และ ตัวเก็บประจุ (C) ก็จะมีลักษณะการตอบสนองต่อค่าแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่เป็นลักษณะของค่ากระแสไฟฟ้าสลับที่แตกต่างกัน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีวิธีอธิบายลักษณะของอุปกรณ์แต่ละประเภท ในลักษณะเดียวกันเพื่อจะสามารถเขียนสมการรูปทั่วไปได้ ดังนั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์อื่นใดโดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าอิมพีแดนซ์หรือความต้านทานเชิงซ้อน จะเป็นวิธีที่รวมค่าความต้านทาน R และความต้านทานจินตภาพหรือรีแอกแตนซ์ (reactance) X ในรูปตัวแปรเดียว โดยจะเรียกรวมๆ ว่า ค่าอิมพีแดนซ์หรือเรียกแทนว่า Z โดยที่ในตัวต้านทานจะมีแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าจะมีค่าเฟสตรงกันระหว่างสัญญาณทั้งสอง สำหรับในตัวเก็บประจุนั้น ค่าเฟสของค่ากระแสไฟฟ้าจะนำหน้าค่าแรงดันไฟฟ้าอยู่ 90 องศา และสำหรับตัวเหนี่ยวนำ จะมีค่าเฟสของแรงดันไฟฟ้าที่นำหน้าค่าเฟสของกระแสไฟฟ้าอยู่ 90 องศา เนื่องจากความต้านทานและรีแอกแตนซ์เป็นปริมาณ สเกลาร์ เพื่อให้ได้ข้อมูลเฟสเพิ่มเติมจึงต้องเปลี่ยนไปพิจารณาอิมพีแดนซ์ซึ่งเป็นปริมาณเวกเตอร์ โดยค่าเวกเตอร์เป็นปริมาณที่มีทั้งขนาดและทิศทาง ดังที่พิจารณาได้จากรูปที่ 2.17 จะสามารถแสดงอิมพีแดนซ์ของ อุปกรณ์ R , L และ C เป็นแบบเวกเตอร์ เพื่อแสดงความแตกต่างระหว่างความต้านทานและรีแอกแตนซ์ ซึ่งเขียนบนแกนต่างกัน โดยเขียนความต้านทานในแนวแกน x หรือค่าอิมพีแดนซ์ส่วนจริง (real part of impedance) และรีแอกแตนซ์ในแนวแกน y หรือค่าอิมพีแดนซ์ส่วนจินตภาพ (imaginary part of impedance)



บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนและวิธีดำเนินงานในการดำเนินงานโครงการวิจัย โดยเริ่มจากการเตรียมตัวอย่างบนฐานรองรับ การเตรียมตัวอย่างในเงื่อนไขต่างๆ เพื่อศึกษาผลกระทบของเงื่อนไขนั้นๆต่อสมบัติของฟิล์มที่เตรียมได้ เช่น โครงสร้างทางเคมี ลักษณะพื้นผิว และยังศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้า เพื่อนำเงื่อนไขที่ดีที่สุดไปสร้างเป็นขั้วไฟฟ้าของอุปกรณ์เก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด และทำการคำนวณค่าความจุไฟฟ้าต่อไป

3.1 การเตรียมฟิล์มบางโดยระบบการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต

ในงานวิจัยนี้จะทำการเตรียมฟิล์มบางจากวัสดุผสมระหว่างแกรฟีนออกไซด์-แมงกานีสออกไซด์ด้วยระบบการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต เพื่อประยุกต์ใช้งานในการสร้างอุปกรณ์ต่อไป โดยระบบการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคดังกล่าวมีส่วนประกอบที่สำคัญ ได้แก่ แหล่งกำเนิดไฟฟ้าศักย์สูง (High voltage source) หลอดบรรจุสาร หัวเข็ม แผ่นฐานรองรับ และห้องสำหรับการพ่น สำหรับรูปที่ 3.1 แสดงส่วนประกอบของระบบการเตรียมฟิล์มด้วยวิธีดังกล่าว



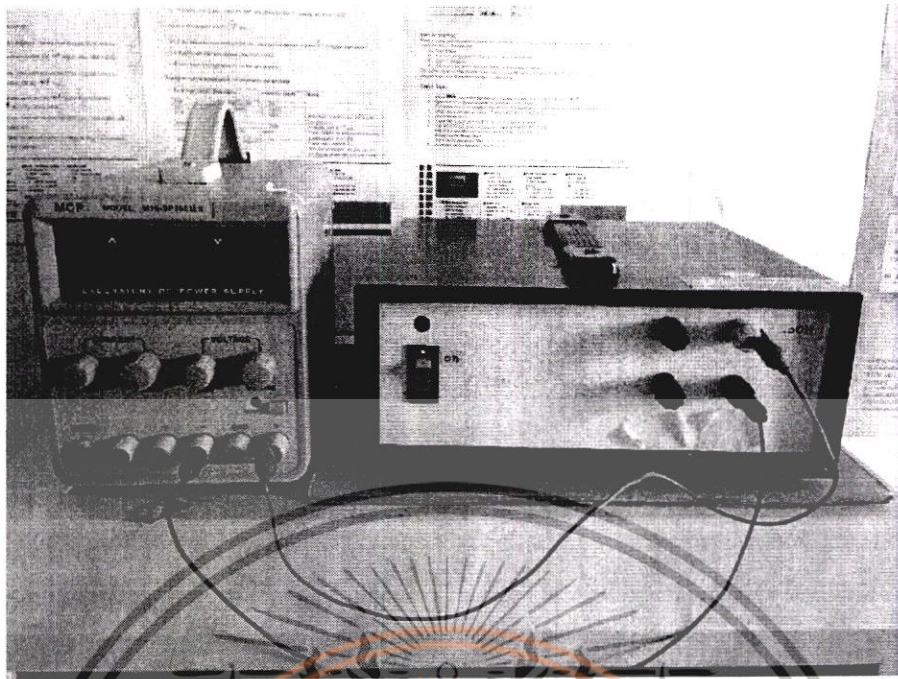
รูปที่ 3.1 ระบบการเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต

องค์ประกอบของการเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิต ของระบบนี้จะประกอบด้วย

3.1.1 แหล่งกำเนิดไฟฟ้าศักย์สูงชนิดกระแสตรง

ในงานวิจัยนี้ ใช้แหล่งกำเนิดไฟฟ้าศักย์สูง (High voltage source) ชนิดกระแสตรง (direct current) โดยสามารถปรับค่าแรงดันไฟฟ้าตามที่ต้องการได้ โดยเป็นระบบที่ประกอบขึ้นเองภายในห้องปฏิบัติการ ดังแสดงในรูปที่ 3.2

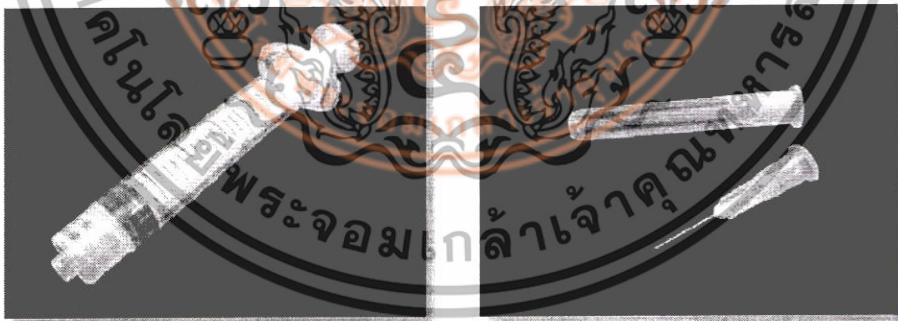
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 แหล่งกำเนิดไฟฟ้าศักย์สูงกระแสตรง

3.1.2 ส่วนบรรจุสารสำหรับการพ่น

สำหรับส่วนที่ใช้บรรจุสารตั้งต้นสำหรับใช้พ่นนี้ จะใช้หลอดบรรจุสารสำหรับการพ่นเคลือบในการทดลองนี้ จะใช้หลอดฉีดยาพลาสติกขนาดบรรจุ 3 มิลลิลิตรและหัวเข็มสำหรับการพ่นละอองฝอย มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.19 มิลลิเมตรดังแสดงในรูปที่ 3.3 โดยอัตราการไหลของสารตั้งต้นนี้จะถูกควบคุมด้วยเครื่องปั๊มสาร (Syringe pump) ตามหัวข้อ 3.1.3



รูปที่ 3.3 หลอดบรรจุสาร และ หัวเข็มสำหรับการพ่น

3.1.3 ระบบปั๊มสาร

สำหรับการเตรียมฟิล์มบางด้วยระบบการเตรียมฟิล์มบางโดยการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตนั้น ระบบปั๊มสารที่ทำหน้าที่ปั๊มสารตั้งต้นให้ออกมาจากหลอดบรรจุสาร หรือเรียกว่า syringe pump เป็นสารประกอบที่สำคัญส่วนหนึ่ง โดยระบบปั๊มสารจะสามารถกำหนดได้ว่าจะให้สารตั้งต้นไหลออกมาจากหลอดบรรจุสารในอัตราเท่าใด โดยที่อัตราการไหลของสารตั้งต้นดังกล่าวจะต้องมีความสัมพันธ์กับค่าแรงดันไฟฟ้ากระแสตรงศักย์สูงที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มและค่าอุณหภูมิของแผ่นฐานรองรับที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับงานวิจัยนี้ ได้ใช้ระบบป้อนสารที่เป็น syringe pump รุ่น NE1000 ของบริษัท New Era Pump Systems ดังแสดงรูปของอุปกรณ์ที่ใช้ในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 syringe pump รุ่น รุ่น NE1000 ของบริษัท New Era Pump Systems

3.1.4 แผ่นฐานรองรับ

แผ่นฐานรองรับจะทำหน้าที่ให้เป็นตัวยึดฐานรองรับที่จะมีชั้นฟิล์มของสารที่ต้องการมาเกาะ สำหรับในงานวิจัยนี้ได้ใช้แผ่นรองรับที่เป็นโลหะทรงกลมขนาด 70 มิลลิเมตรดังรูปที่ 3.5 ที่นำไฟฟ้าได้ดี เพื่อทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าลบของแหล่งกำเนิดไฟฟ้าศักย์สูงกระแสตรง โดยที่แผ่นฐานรองรับดังกล่าวจะมีขดลวดให้ความร้อนและหัววัดอุณหภูมิติดอยู่ เพื่อที่จะสามารถควบคุมอุณหภูมิของแผ่นฐานรองรับในขณะที่ทำการเตรียมฟิล์มได้



รูปที่ 3.5 แผ่นรองรับ

3.2 การทำความสะอาดแผ่นฐานรองรับ

ในการเตรียมฟิล์มบางนั้นจะต้องมีฐานรองรับ (substrate) เพื่อให้วัสดุของสารเกาะยึดบน ฐานรองรับดังกล่าวเกิดเป็นชั้นฟิล์มบางเพื่อนำไปสร้างเป็นอุปกรณ์ต่อไป สำหรับในงานวิจัยนี้จะใช้ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกริเซงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ขึ้นด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฐานรองรับเป็นแผ่นโลหะนิเกิลที่มีรูพรุน (Nickel foam) ซึ่งก่อนที่จะนำฐานรองรับมาใช้งานนั้น จะต้องมีการทำความสะอาดฐานรองรับเพื่อขจัดคราบสิ่งสกปรกที่ติดค้างอยู่เสมอ โดยในงานวิจัยนี้ จะใช้กระบวนการทำความสะอาด โดยใช้แอลกอฮอล์เป็นหลัก ดังขั้นตอนการทำความสะอาด ดังนี้

(1) ล้างกระจกด้วยน้ำไร้ประจุในเครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic cleaner) เป็นเวลา 10 นาที

(2) ล้างกระจกด้วยอะซิโตน (Acetone; CH_3COCH_3) ในเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 10 นาที

(3) ล้างกระจกด้วยเมทานอล (Methanol; CH_3OH) ในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที

(4) ล้างกระจกด้วยไอโซโพรพานอล (Isopropanol; $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) ในเครื่องอัลตราโซนิก

เป็นเวลา 10 นาที

(6) อบที่อุณหภูมิ 120 องศา เป็นเวลา 10 นาที

3.3 การเตรียมฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์

ในการเตรียมฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์โดยใช้ไฟฟ้าศักย์สูง โดยจะทำการสร้างเงื่อนไข แต่ละเงื่อนไขมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของฟิล์มบาง ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาและผลของปริมาณการผสมผงแกรฟีนออกไซด์ลงในฟิล์มเพื่อสร้างเป็นฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่แตกต่างกัน โดย ฟิล์มบางจะถูกเตรียมด้วยกระบวนการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิตโดยใช้ศักย์ไฟฟ้า 9.5 กิโลโวลต์ และระยะห่างระหว่างหัวเข็มกับฐานรองรับ 4 เซนติเมตร สำหรับเวลาที่ใช้ในการพ่นเคลือบจะถูกกำหนดไว้ที่ค่า 30 นาที

3.3.1 เงื่อนไขอุณหภูมิในการเผา

นำฟิล์มแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมได้จากกระบวนการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิตมาทำการที่อุณหภูมิฐานรองรับ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปเผา ในเตาเผา เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ในเตาเผาในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 400 , 500 , 600 , 700 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

3.3.2 เงื่อนไขผลของปริมาณแกรฟีนออกไซด์ในฟิล์มวัสดุผสม

ทำการผสมอนุภาคแกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณ ต่อน้ำหนักคือ 0, 2, 4, 6, 8 และ 10 % โดยน้ำหนัก แล้วนำไปทำการพ่นเคลือบที่อุณหภูมิฐานรองรับ องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 30 นาที จากนั้นตัวอย่างที่ได้ไปทำการเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

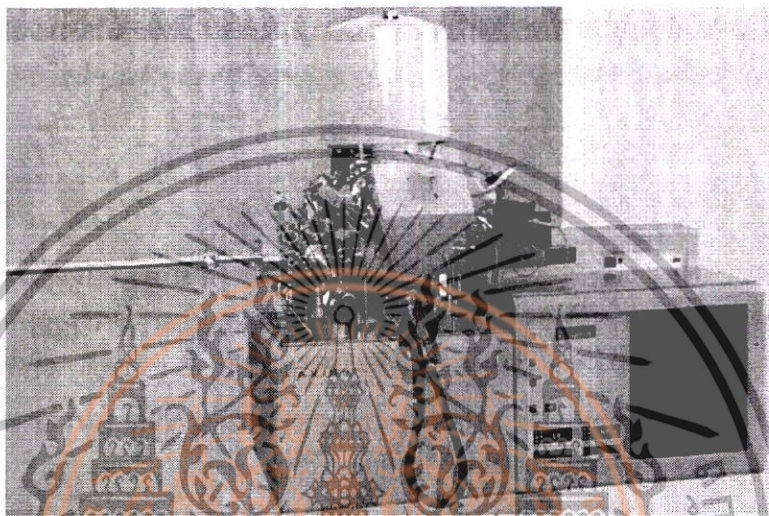
3.3.3 เงื่อนไขผลของอุณหภูมิในการเผาต่อสมบัติของฟิล์มแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์

ทำการเตรียมฟิล์มวัสดุผสมแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่ 2% โดยน้ำหนัก แล้วนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปทำการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันในเตาเผาที่บรรยากาศปกติ ที่อุณหภูมิ 350, 450, 550, 650 และ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

3.4 การตรวจสอบสมบัติของฟิล์ม

3.4.1 เครื่องวัด X-ray Photoelectron Spectroscopy

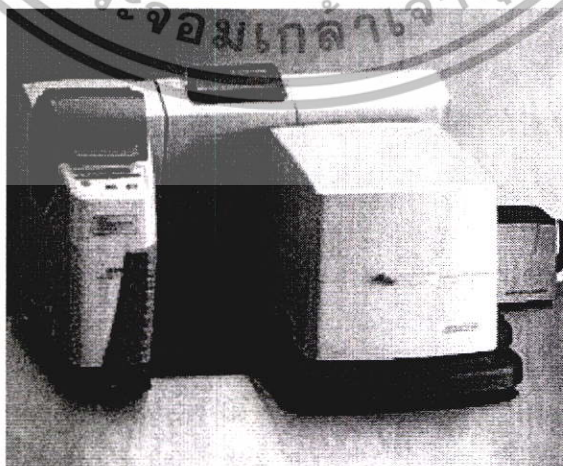
ระบบวัด X-ray Photoelectron Spectroscopy หรือ XPS เป็นระบบวัดที่ใช้ในการตรวจสอบสมบัติทางองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุหรือฟิล์มบางซึ่งจะมีประโยชน์ในการระบุส่วนประกอบในเนื้อสารได้ สำหรับในงานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจสอบสมบัติทางองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง XPS ของบริษัท Kratos รุ่น AXIS Ultra DLD ดังแสดงในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 เครื่อง X-ray photoelectron spectroscopy รุ่น AXIS Ultra DLD

3.4.2 เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี

สำหรับการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของรามานเพื่อระบุถึงลักษณะเฉพาะของโครงสร้างวัสดุที่เกิดจากการสั่นของพันธะในวัสดุนั้น จะใช้เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) โดยในงานวิจัยนี้จะใช้เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี รุ่น Thermo scientific DXR SmartRaman แสดงดังรูปที่ 3.7

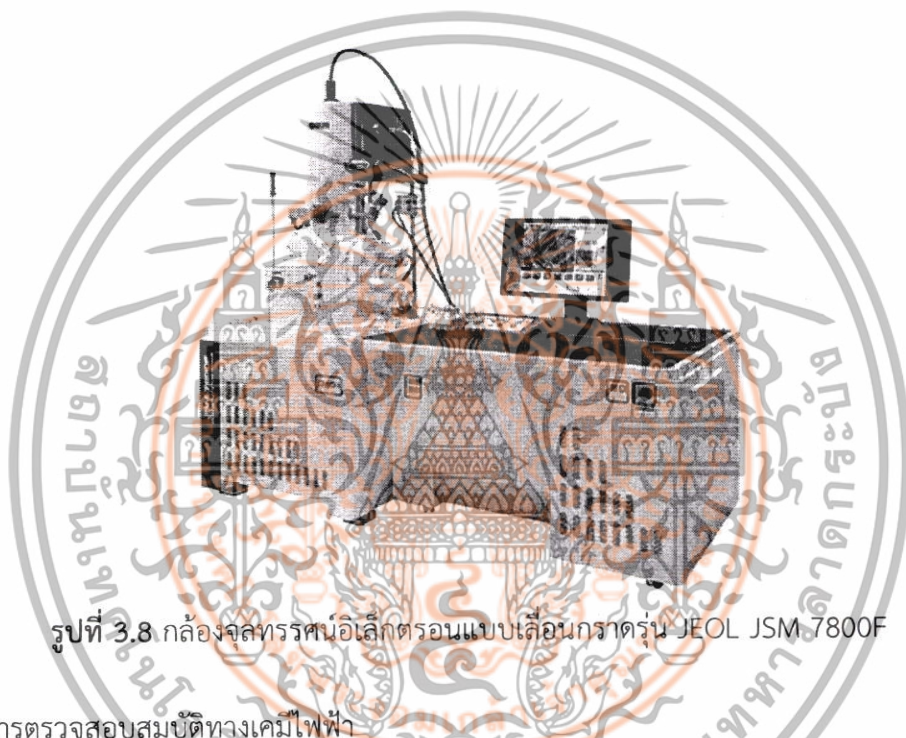


รูปที่ 3.7 เครื่องรามานสเปกโทรสโกปี รุ่น Thermo scientific DXR SmartRaman

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.3 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของวัสดุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด

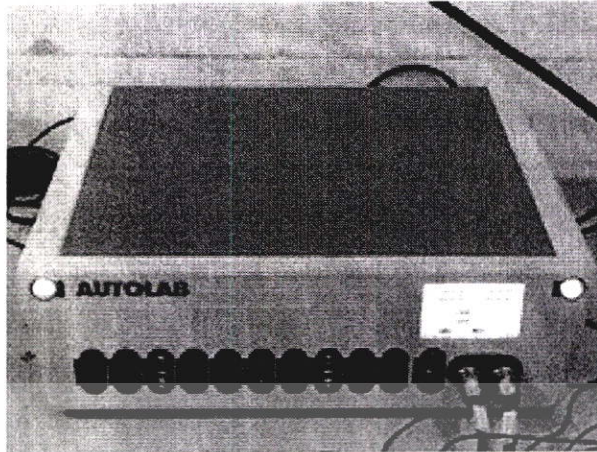
ในการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของวัสดุในระดับนาโนเมตรนั้น จำเป็นที่ต้องใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเพื่อสามารถเก็บข้อมูลของพื้นผิวของวัสดุในระดับที่เล็กมากๆ โดยในงานวิจัยนี้ การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ จะทำได้โดยการวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด โดยใช้การบังคับลำอิเล็กตรอนให้เลือนกวาดไปบนพื้นผิว แล้วแสดงค่าสัญญาณที่วัดได้ผลบนจอภาพโดยมีคอมพิวเตอร์ช่วยในการแปรผล ซึ่งภาพที่ได้จะมีลักษณะเป็นภาพภาพขาวดำโดยมีค่ากำลังขยายประมาณ 10 - 300,000 เท่า โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจวัดลักษณะของพื้นผิวฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดรุ่น JEOL JSM 7800F ดังแสดงในรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดรุ่น JEOL JSM 7800F

3.4.4 การตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

ในการตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มบางที่สร้างขึ้นเพื่อประยุกต์สร้างเป็นอุปกรณ์ตัวเก็บประจุแบบยิ่งยวดนั้น จะใช้การวัดด้วยเครื่องโพเทนชิโอสเตท (Potentiostat) โดยในการหาค่าสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าของอุปกรณ์จะใช้เทคนิคการวัดแบบไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry) เรียกย่อ ๆ ว่าเทคนิค CV เป็นเทคนิคหนึ่งที่ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์เชิงปริมาณ โดยการวัดจะวิเคราะห์ผ่านเครื่องมือ โพเทนชิโอสเตท จ่ายค่าความต่างศักย์ที่อัตราการเพิ่ม และลดต่างกัน จากนั้นนำข้อมูลมาสร้างกราฟความสัมพันธ์กระแสไฟฟ้า กับความต่างศักย์ไฟฟ้าเพื่อนำไปใช้วิเคราะห์ต่อไป นอกจากนั้นลักษณะการประจุ-คายประจุไฟฟ้า (charge-discharge characteristics) และลักษณะค่าความต้านทานเชิงซ้อน (complex impedance analysis) ของฟิล์มบางที่สร้างขึ้นจะสามารถตรวจวัดได้ด้วยเครื่องโพเทนชิโอสเตท เช่นกัน สำหรับในงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องโพเทนชิโอสเตท รุ่น Autolab PGSTAT101 ดังแสดงในรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 เครื่องโพเทนชิโอสเตท รุ่น Autolab PGSTAT101

3.4.5 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer

สำหรับการตรวจสอบลักษณะเฉพาะด้วยเครื่อง เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer จะใช้เพื่อระบุข้อมูลของพันธะทางเคมีในวัสดุ โดยที่จะทำการฉายแหล่งกำเนิดแสงสำหรับกระตุ้นในย่านอินฟราเรดแล้วทำการวัดความแสงที่ออกมาซึ่งจะมีการเปลี่ยนแปลงไป โดยค่าความถี่ของการสั่นของวัสดุอันเนื่องมาจากพันธะทางเคมีของวัสดุแต่ละชนิดจะมีค่าที่แตกต่างกันไปตามชนิดของวัสดุ โดยในงานวิจัยนี้จะใช้เครื่อง FTIR รุ่น Perkin-Elmer Spectrum One แสดงดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 เครื่อง FTIR รุ่น Perkin-Elmer Spectrum One

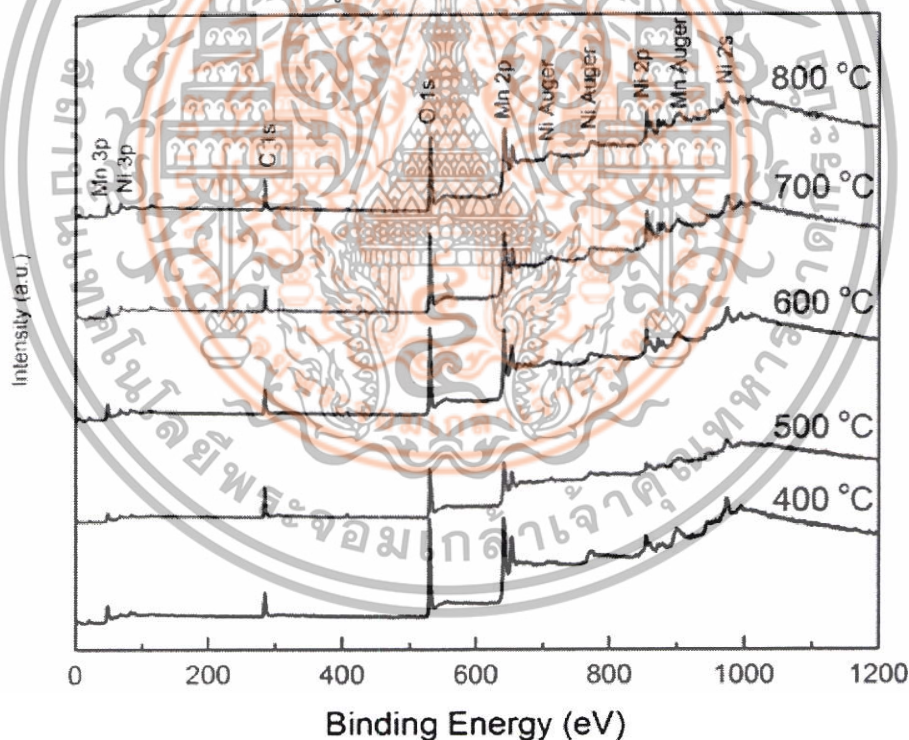
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4 ผลการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการตรวจวิเคราะห์ และอภิปรายผล จากการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิต เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพื้นผิวของฟิล์มวัสดุผสมแมงกานีส-แกรฟีนออกไซด์ จากนั้นจะกล่าวถึงการนำฟิล์มบางไปประยุกต์สร้างเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวด แล้วทำการวัดค่าสมบัติทางเคมีไฟฟ้าเพื่อการวิเคราะห์ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ และคำนวณหาวงจรมูลของขั้วไฟฟ้าต่อไป

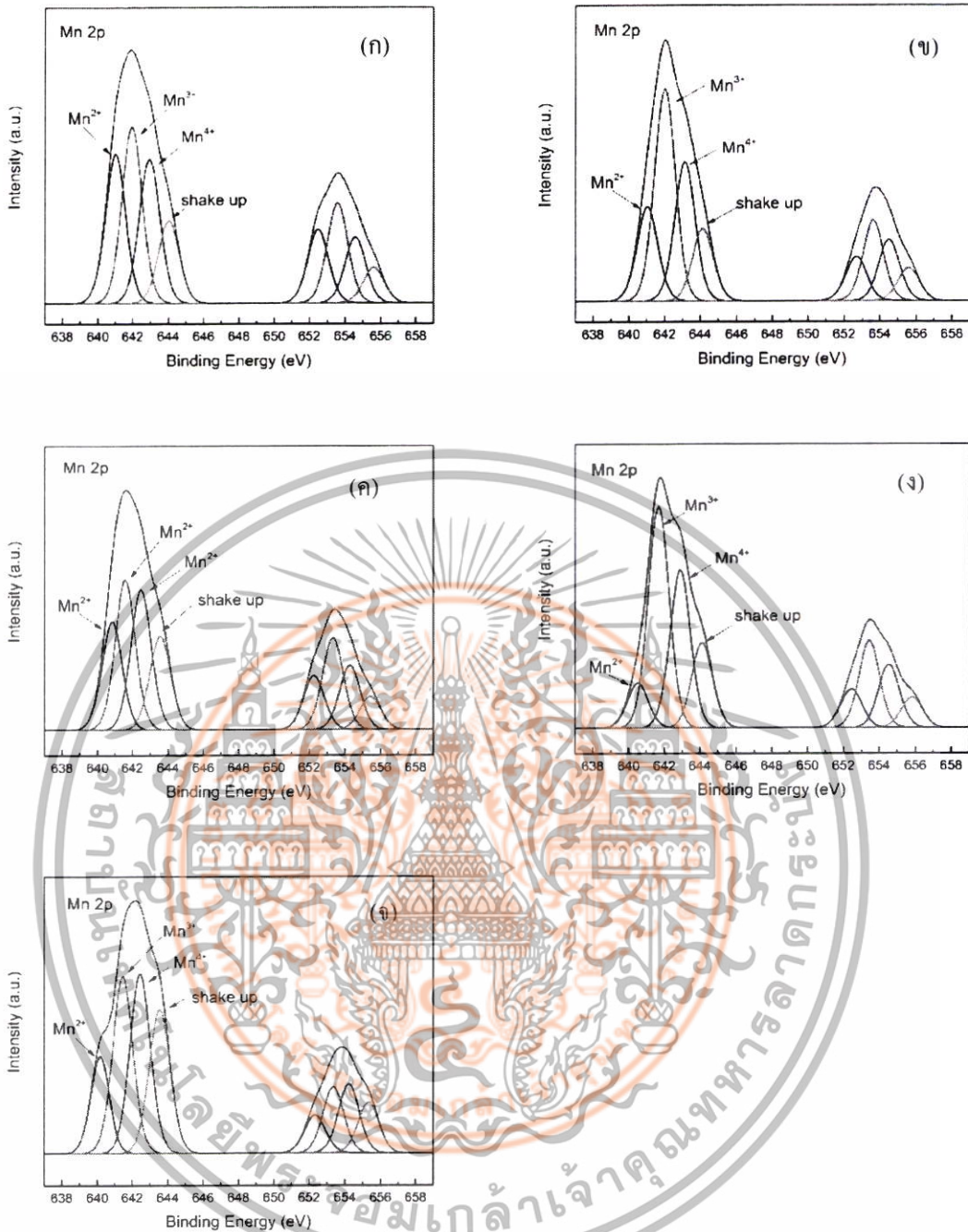
4.1 ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิตที่เผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน

เมื่อทำการเตรียมฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์บนฐานรองรับที่เป็นแผ่นโพลีเมทิล แล้วนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปทำการเผาในบรรยากาศแวดล้อมปกติ ที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 400, 500, 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แล้วทำการนำไปวัดเพื่อศึกษาลักษณะทางโครงสร้างทางเคมีของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ ดังแสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ผลการวัดสเปกตรัม XPS ของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่ทำการเผาในบรรยากาศแวดล้อมปกติ ที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 400, 500, 600, 700 และ 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

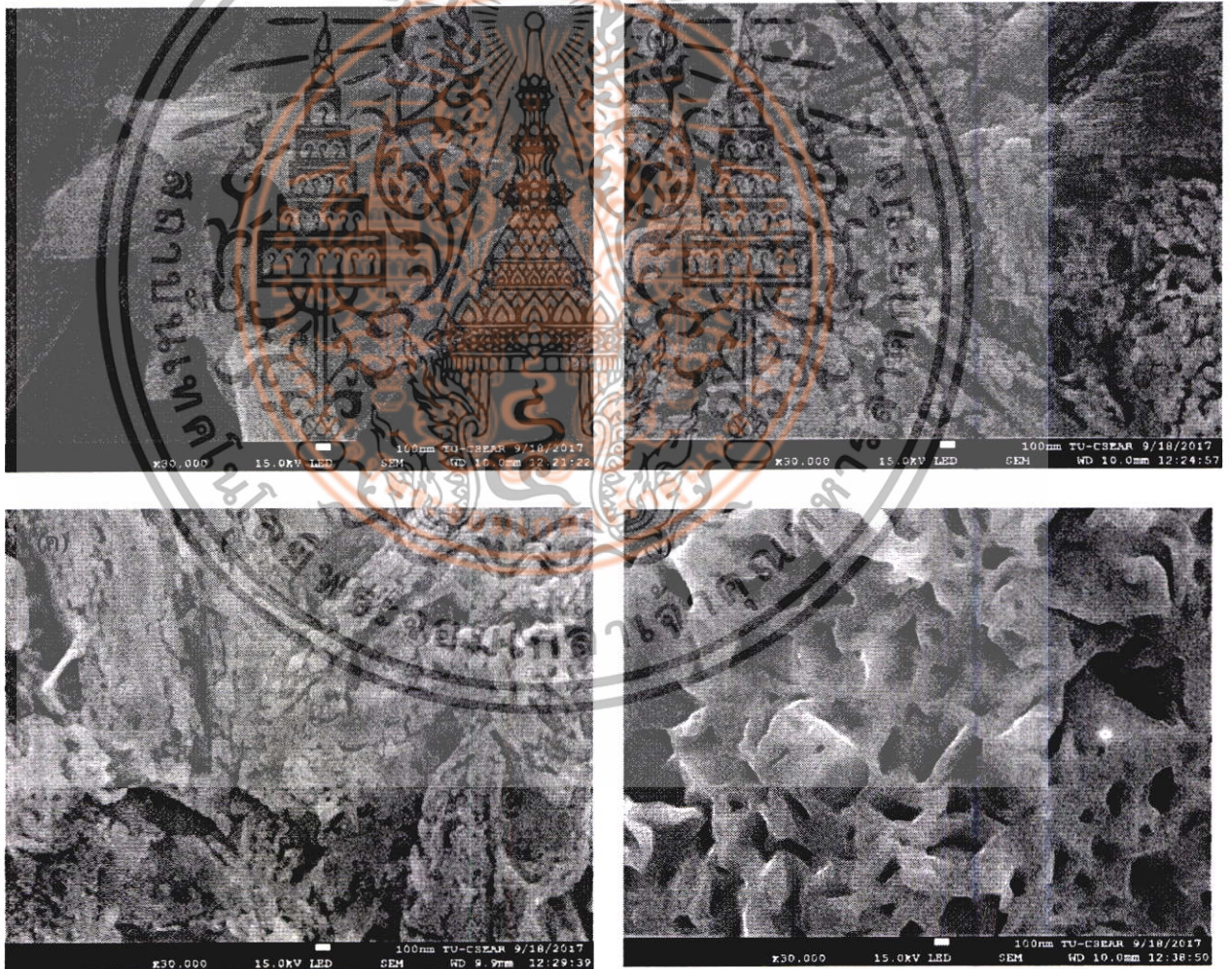


รูปที่ 4.2 กราฟสเปกตรัมของอะตอม Mn ที่วัดได้จากฟิล์มที่เผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน (ก) 400 (ข) 500 (ค) 600 (ง) 700 และ (จ) 800 องศาเซลเซียสตามลำดับ

จากรูปที่ 4.1 เป็นผลการวัดสเปกตรัม XPS ของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่ทำการเผาในบรรยากาศแวดล้อมปกติ ที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันซึ่งแสดงในรูปของกราฟที่แสดงยอดกราฟทั้งหมดในช่วงการวัด (Survey spectrum) โดยจะปรากฏยอดกราฟหลักที่แสดงถึงองค์ประกอบทางเคมีของธาตุคาร์บอน (C) ออกซิเจน (O) แมงกานีส (Mn) และนิกเกิล (Ni) โดยเมื่อทำการเขียนกราฟเฉพาะในช่วงค่าพลังงานที่สนใจซึ่งได้แก่ค่าพลังงานของ Mn 2p [19, 20] ซึ่งได้แก่ค่าพลังงานที่ค่า 653.8 eV จะแสดงได้ในรูปที่ 4.2 สำหรับค่าพลังงานของ Mn 2p จะสามารถแสดงในรูปของยอดกราฟที่มียอดหลักสองยอดคือ Mn 2p_{3/2} และ Mn 2p_{1/2} ที่ค่าพลังงาน 653.8 และ 641.9 eV ซึ่งผลต่างของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ยอดกราฟทั้งยอดจะมีค่าที่ประมาณ 11.8 eV โดยจากค่าดังกล่าวอาจจะประมาณได้เป็นฟิล์มแมงกานีสออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบ MnO₂ จากกราฟเมื่อทำการจำลองเพื่อหาค่าองค์ประกอบของยอดกราฟแต่ละลูกแล้ว จะแสดงการประกอบกันของค่าพลังงานที่แตกต่างกันในยอดกราฟแต่ละยอด ดังแสดงในตารางที่ 4.1 โดยค่าพลังงานที่ 640.99, 641.95 และ 642.94 eV จะแสดงถึงค่าสถานะของ Mn²⁺, Mn³⁺ และ Mn⁴⁺ โดยค่าพลังงานที่ 645 eV จะเป็นค่าพลังงาน shake up ที่เกิดจากไอออนที่มีค่าพลังงานตรงกับค่าการกระตุ้นจากสถานะพื้นทำให้ค่าพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนมีค่าลดลงแล้วทำให้เกิดยอดกราฟขึ้นมา

เมื่อทำการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่เตรียมที่ทำการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันจะแสดงในรูปที่ 4.3 โดยพบว่าค่าของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาจะส่งผลต่อลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม โดยฟิล์มที่เผาที่อุณหภูมิไม่สูงมากนัก เช่น 400 องศาเซลเซียส จะแสดงลักษณะพื้นผิวในรูปแบบที่เป็นผลึกขนาดเล็ก โดยเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นจะพบว่าพื้นผิวของฟิล์มจะแสดงลักษณะเป็นผลึกที่มีขนาดใหญ่ขึ้นอันเป็นผลมาจากค่าพลังงานที่สูงขึ้นอันทำให้ความเป็นผลึกของฟิล์มมีค่าที่สูงขึ้น

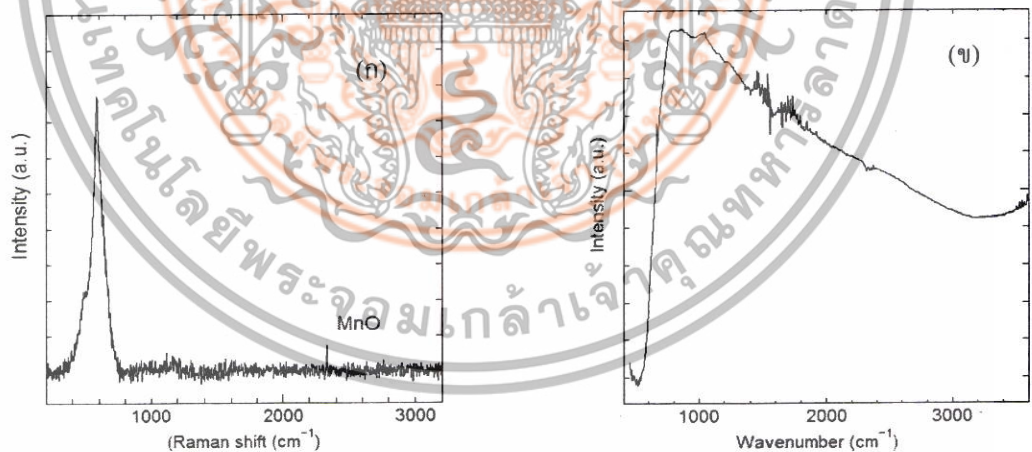


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่แตกต่างกัน (ก) 400 (ข) 500 (ค) 600 (ง) 700 และ (จ) 800 องศาเซลเซียสตามลำดับ

สำหรับสเปกตรัมรามานของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์จะแสดงในรูปที่ 4.4 (ก) โดยจะพบยอดกราฟที่ค่าเลขคลื่น 640 cm^{-1} ซึ่งจะเป็นค่าเลขคลื่นที่สอดคล้องกับค่าการสั่นของพันธะระหว่างแมงกานีส-ออกซิเจน (Mn-O) แบบสมมาตรของไอออนแมงกานีสที่มีประจุเป็นบวกสาม (Mn^{3+}) [21] สำหรับสเปกตรัม FTIR ของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์จะแสดงในรูปที่ 4.4 (ข) โดยจะพบว่าลักษณะของกราฟจะแสดงลักษณะของยอดกราฟที่กว้างในช่วงค่าเลขคลื่นในช่วงประมาณ 3420 cm^{-1} ซึ่งเป็นช่วงที่เกิดจากการดูดกลืนโมเลกุลของน้ำ สำหรับยอดกราฟในช่วงค่าเลขคลื่นที่ 575 cm^{-1} จะเป็นค่าเลขคลื่นที่เกิดจากโหมดของการสั่นของวัสดุแมงกานีสออกไซด์ [22]

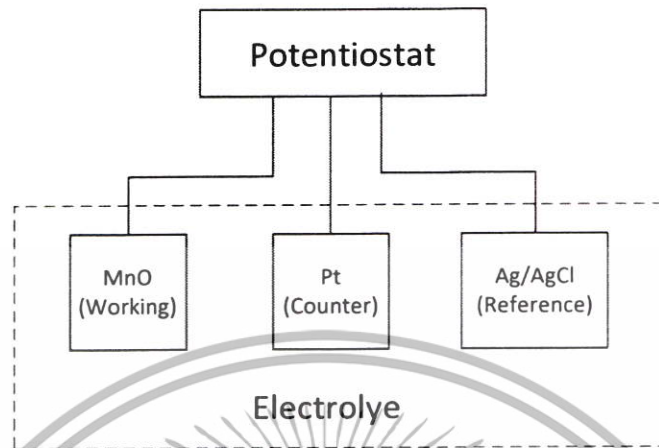


รูปที่ 4.4 กราฟสเปกตรัม (ก) รามานและ (ข) FTIR ของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

จากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมได้ในเงื่อนไขที่นำฟิล์มที่ทำการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่แตกต่างกัน (ก) 400 (ข) 500 (ค) 600 และ (ง) 700 องศาเซลเซียสตามลำดับ จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ทำการเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าแล้วนำไปทำการวัดด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat) โดยใช้ระบบวัดแบบสามขั้ว กำหนดฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมได้ใช้เป็นขั้วทำงาน (working electrode) มีขั้วโลหะแพลทินัม (Pt) เป็นขั้ววัดกระแส (counter electrode) และใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

เอกสารนี้เป็นส่วนหนึ่งของงานวิจัยที่ดำเนินการโดยศูนย์วิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีพลังงานทดแทน มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Reference electrode) เป็นขั้ว Ag/AgCl ดังแสดงระบบวัดในรูปที่ 4.5 สำหรับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในงานทดลองจะใช้สารละลายโซเดียมซัลเฟต (Na₂SO₄) ความเข้มข้น 1 โมลาร์



รูปที่ 4.5 ระบบวัดเคมีไฟฟ้าสำหรับวัดค่าความจุไฟฟ้า

สำหรับกลไกการเก็บประจุไฟฟ้าของอุปกรณ์ที่สร้างจากชั้นฟิล์มแมงกานีสออกไซด์จะเริ่มจากการเคลื่อนที่ของไอออน Mn²⁺ ตามสมการต่อไปนี้



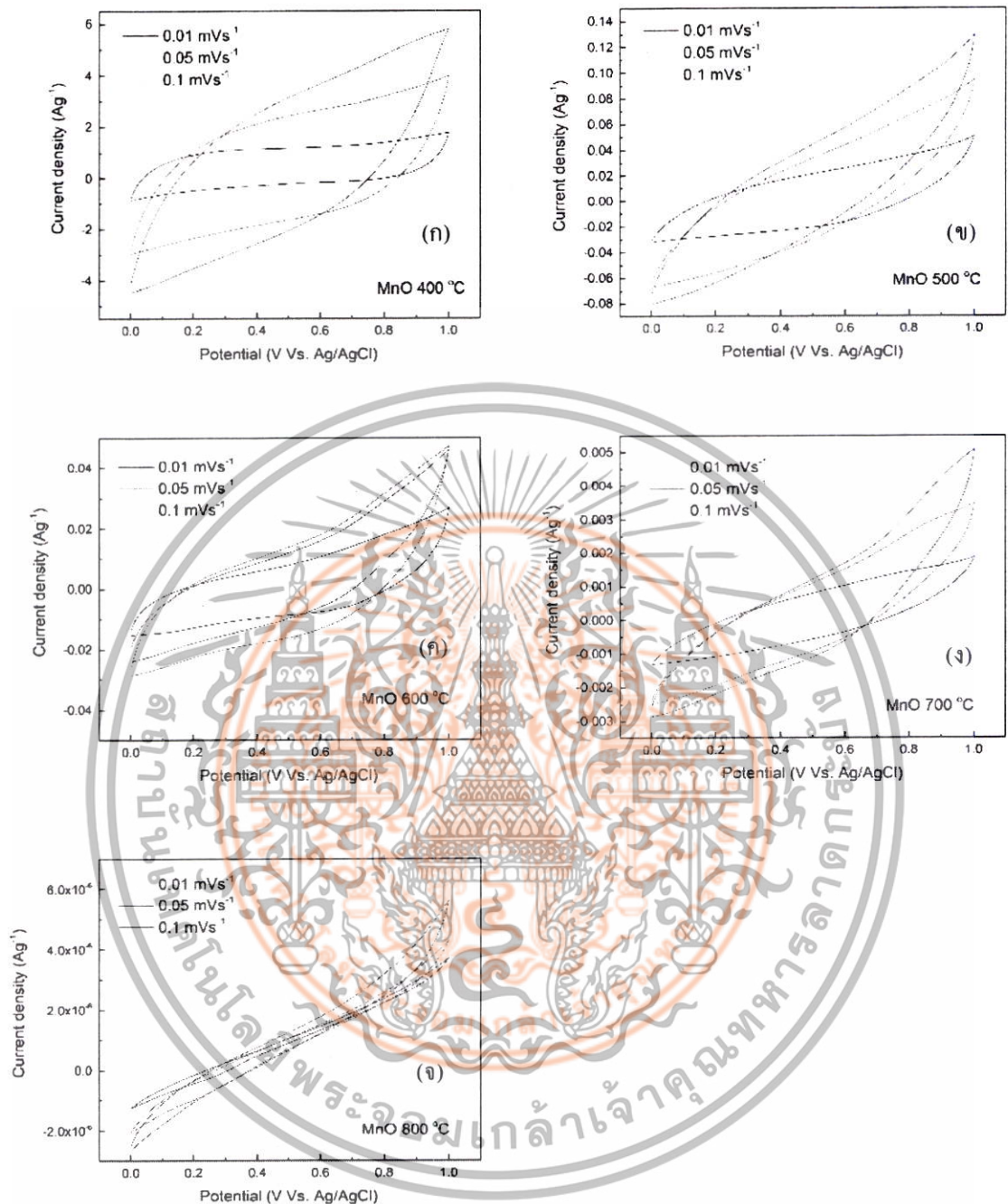
โดยในการเกิดปฏิกิริยา Mn(OH)₂ จะถูกไอออกไซด์ได้เป็น



ซึ่งปฏิกิริยาข้างต้นจะเกิดในฟิล์มแมงกานีสออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็น MnO สำหรับแมงกานีสออกไซด์ในโครงสร้างแบบ MnO₂ และ Mn₂O₃ จะมีปฏิกิริยาเคมีดังต่อไปนี้



ค่าการวัดค่าความจุไฟฟ้าจะสามารถหาได้กราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมได้ในเงื่อนไขที่นำฟิล์มที่ทำการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่แตกต่างกันจะแสดงในรูปที่ 4.6 โดยในการวัดของขั้วไฟฟ้าแต่ละตัวอย่างจะทำการวัดที่อัตราการสแกน 10, 50 และ 100 mV/s ซึ่งจากกราฟ CV จะสามารถนำไปคำนวณหาค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของอุปกรณ์ได้ตามสมการ (2.2) ซึ่งค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่คำนวณได้จะแสดงในตารางที่ 4.2 โดยค่าความจุไฟฟ้าที่มากที่สุดที่คำนวณได้คือ F/g ที่ฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสโดยจะพบว่าค่าความจุไฟฟ้าของฟิล์มบางที่เผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะมีค่าลดลงอาจจะเป็นผลมาจากการที่เมื่อทำการเผาฟิล์มบางแล้วทำให้ฟิล์มบางที่ได้มีความเป็นผลึกที่สูงขึ้นทำให้กลไกการแตกตัวที่ให้ประจุหรืออิเล็กตรอนเป็นไปได้อย่างขึ้นนั่นเอง

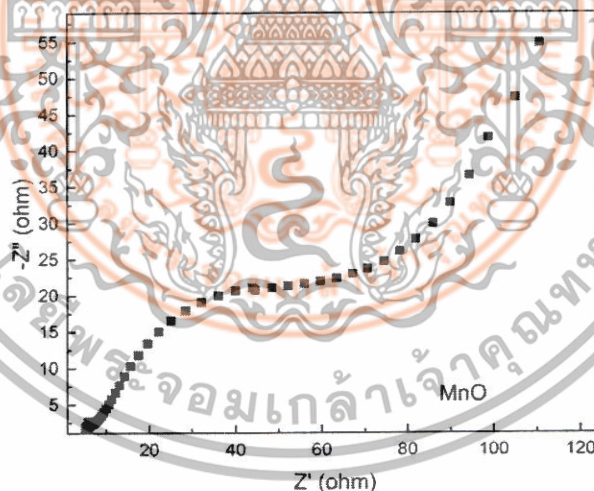


รูปที่ 4.6 กราฟ Cyclic voltamogram ของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่แตกต่างกัน (ก) 400 (ข) 500 (ค) 600 และ (ง) 700 องศาเซลเซียสตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 ค่าความจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่แตกต่างกัน (ก) 400 (ข) 500 (ค) 600 และ (ง) 700 องศาเซลเซียสตามลำดับ

เงื่อนไขการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่ (องศาเซลเซียส)	อัตราการสแกน (mV/sec)	ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (F/g)
400	10	63.76
	50	32.93
	100	19.93
500	10	1.57
	50	0.49
	100	0.28
600	10	0.75
	50	0.26
	100	0.09
700	10	0.02
	50	0.005
	100	0.005

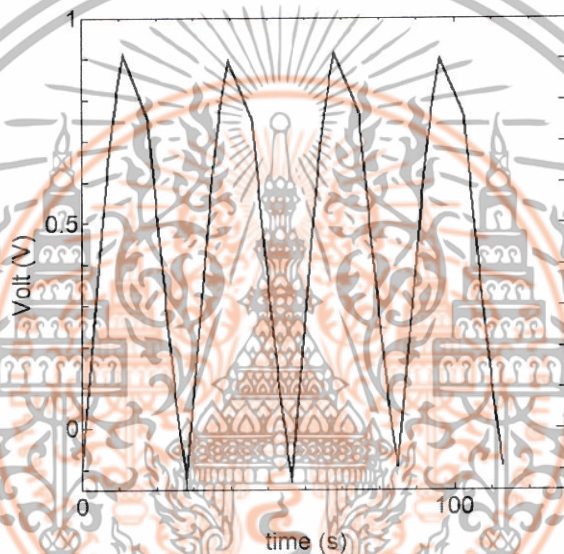


รูปที่ 4.7 กราฟ Cole-Cole ของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่ 400 องศาเซลเซียส

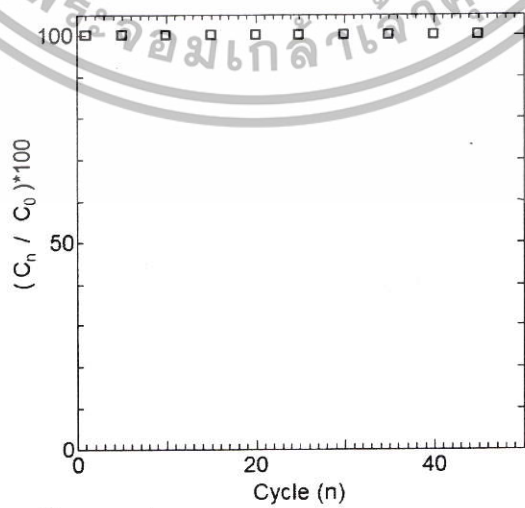
ฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์จะถูกตรวจสอบลักษณะค่าอิมพีแดนซ์ทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical impedance spectroscopy: EIS) ด้วยเครื่องวัด Potentiostat ดังแสดงในรูปที่ 4. โดยการวัดด้วยเทคนิคนี้จะทำการวัดค่าอิมพีแดนซ์ของอุปกรณ์โดยมีการเปลี่ยนแปลงค่าความถี่ของสัญญาณที่ป้อนเข้าไป โดยในการทดลองนี้จะใช้ช่วงค่าความถี่ของสัญญาณในช่วง 10 mHz จนถึง 100 kHz ที่ค่าแอมป์ริจูด 5 มิลลิโวลต์ กราฟที่วัดได้จะแสดงในรูปของกราฟ Nyquist หรือ กราฟ Cole-Cole ที่เขียนค่าอิมพีแดนซ์ของส่วนจริง (real part impedance: Z') ไว้ในแนวนอน และ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เขียนค่าอิมพีแดนซ์ของส่วนจินตภาพ (imaginary part impedance: Z'') ไว้ในแนวแกนตั้ง โดยจากกราฟจะแสดงลักษณะของเส้นกราฟที่ประกอบด้วยเส้นกราฟครึ่งวงกลมต่อกับส่วนท้ายที่เป็นกราฟเส้นตรง ซึ่งลักษณะของเส้นกราฟครึ่งวงกลมจะพบในช่วงการป้อนสัญญาณที่มีค่าความถี่สูงเข้าไป สำหรับส่วนที่เป็นกราฟเส้นตรงนั้นจะพบในช่วงการป้อนสัญญาณที่มีค่าความถี่ต่ำเข้าไป สำหรับค่าความต้านทานของอุปกรณ์ (R_s) จะพิจารณาได้จากจุดตัดของกราฟในแนวแกน x ซึ่งจะพบว่าจะมีค่าเท่ากับ 3.7 โอห์ม

สำหรับการทดสอบการวัดการประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่ 400 องศาเซลเซียสจะแสดงในรูปที่ 4.8 โดยจะทำการประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้าที่ค่ากระแสไฟฟ้า 1 A/g จากกราฟจะพบว่าลักษณะการประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้าจะมีลักษณะที่ค่อนข้างสมมาตร



รูปที่ 4.8 ลักษณะการประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่ 400 องศาเซลเซียส ที่ค่ากระแสคงที่ 1 A/g

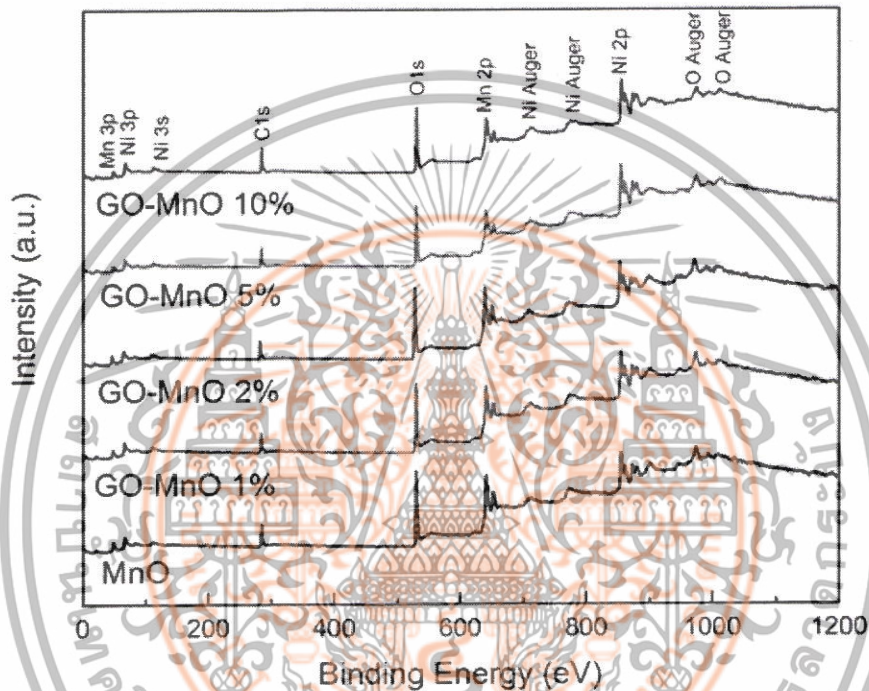


รูปที่ 4.9 ค่าเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่ 400 องศาเซลเซียส

เอกสารฉบับนี้ถูกเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการตรวจวัดประสิทธิภาพของกักเก็บประจุของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่ 400 องศาเซลเซียสโดยทำการวัดลักษณะประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้าเป็นรอบ พบว่าขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ดังกล่าวมีค่าประสิทธิภาพการทำงานไม่ลดลงเมื่อทำงานไปจำนวน 45 รอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.9

4.2 ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่มีการผสมแกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณที่แตกต่างกัน



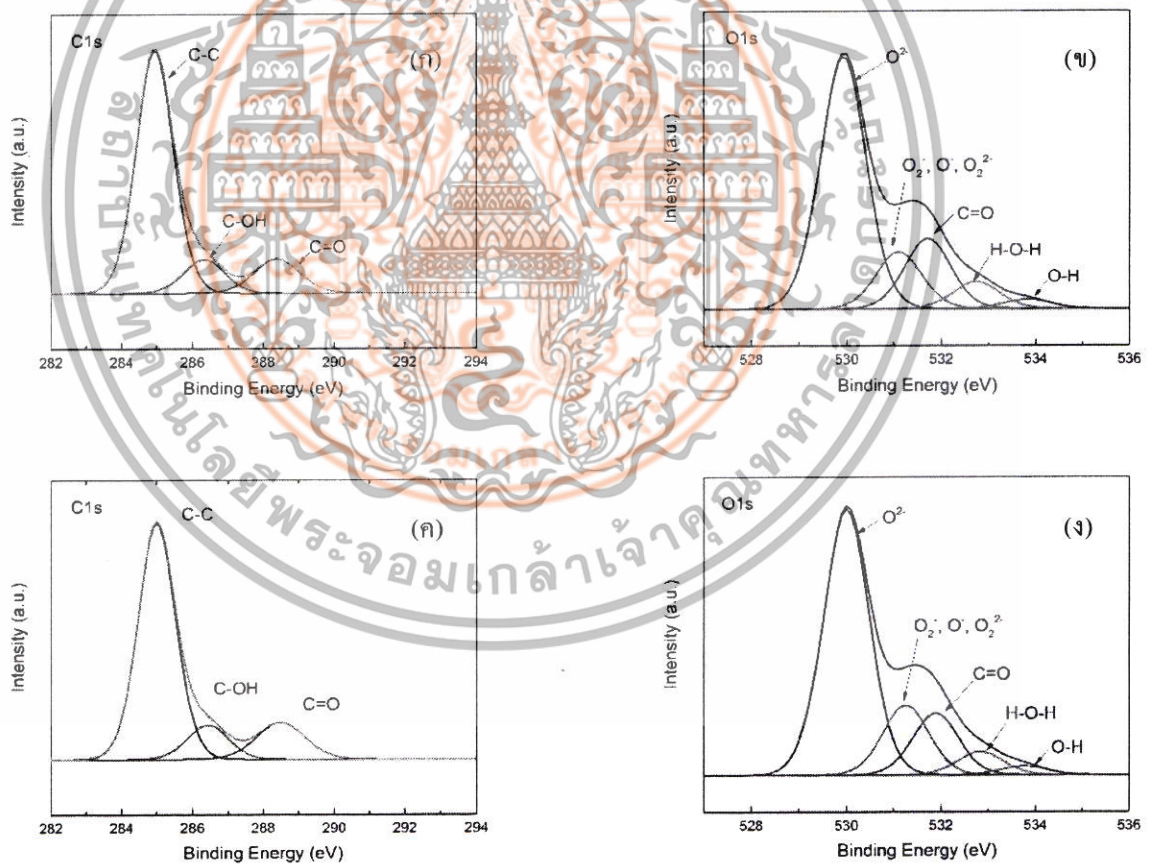
รูปที่ 4.10 ผลการวัดสเปกตรัม XPS ของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่ทำการผสมอนุภาคแกรฟีนออกไซด์ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 1%, 2%, 5% และ 10% โดยนำหน้าแล้วทำการเผาในบรรยากาศแวดล้อมปกติ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

เมื่อทำการเตรียมฟิล์มบางวัสดุผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์ที่มีการผสมอนุภาคแกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณที่แตกต่างกันคือ 1%, 2%, 5% และ 10% บนฐานรองรับที่เป็นแผ่นโพลีเมทิลแล้วนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปทำการเผาในบรรยากาศแวดล้อมปกติ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แล้วทำการนำไปวัดเพื่อศึกษาลักษณะทางโครงสร้างทางเคมีของฟิล์มบางวัสดุผสม ดังแสดงดังรูปที่ 4.10 จะพบว่าจากกราฟแสดงยอดกราฟทั้งหมดในช่วงการวัด (Survey spectrum) โดยจะปรากฏยอดกราฟหลักที่แสดงถึงองค์ประกอบทางเคมีของธาตุคาร์บอน (C) ออกซิเจน (O) แมงกานีส (Mn) และนิกเกิล (Ni) โดยจะพบว่ายอดกราฟของธาตุคาร์บอนจะแสดงลักษณะที่มีค่าเปลี่ยนแปลงตามปริมาณการผสมอนุภาคแกรฟีนออกไซด์ลงไป โดยจากกราฟสเปกตรัมของ XPS ข้างต้นเมื่อทำการเขียนกราฟเฉพาะยอดกราฟของธาตุที่สนใจได้แก่ธาตุคาร์บอน ออกซิเจน และแมงกานีสจะสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.11 และ 4.12

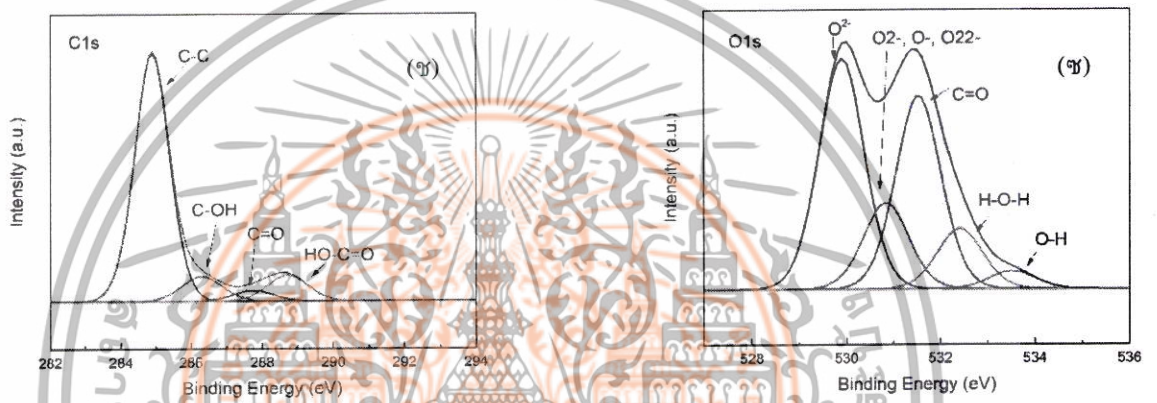
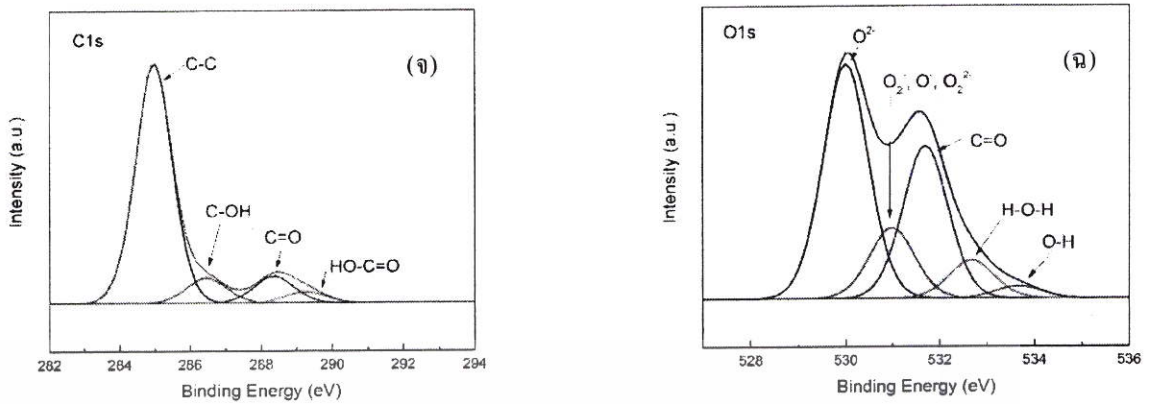
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากลักษณะกราฟ XPS ของอะตอมคาร์บอนและออกซิเจน ในรูปที่ 4.11 จะพบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณแกรฟีนออกไซด์ลงไปบนฟิล์มวัสดุผสมนั้น ลักษณะยอดกราฟของอะตอมคาร์บอนจะมีลักษณะที่ไม่แตกต่างกันมากนัก โดยเมื่อทำการแยกย่อยองค์ประกอบ (de-convolution) ในยอดกราฟแล้วจะปรากฏลักษณะของยอดกราฟย่อยๆ ที่แสดงถึงพันธะทางเคมีของ C-C, C-OH C=O [23] ดังแสดงในกราฟ โดยในฟิล์มที่มีปริมาณการผสมเยอะจะปรากฏพันธะทางเคมีของ HO-C=O เพิ่มขึ้นด้วย สำหรับลักษณะยอดกราฟของอะตอมออกซิเจนจะพบว่าเมื่อทำการเจือปริมาณแกรฟีนออกไซด์ลงไปวัสดุผสมในปริมาณมาก (5-10%) จะปรากฏลักษณะของยอดกราฟที่แสดงถึงการเกิดพันธะของออกซิเจนกับสารอื่นๆ ชัดเจนซึ่งจะเป็นลักษณะของแกรฟีนออกไซด์

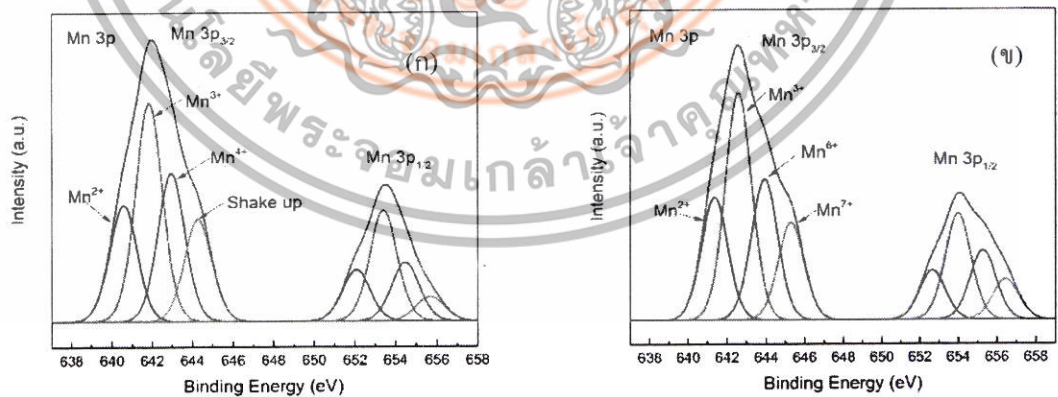
สำหรับกราฟในรูปที่ 4.12 ที่แสดงถึงยอดกราฟที่ระบุถึงพลังงานของ Mn 2p ซึ่งได้แก่ค่าพลังงานที่ค่า 653.8 eV สำหรับค่าพลังงานของ Mn 2p จะสามารถแสดงในรูปของยอดกราฟที่มียอดหลักสองยอดคือ Mn 2p_{3/2} และ Mn 2p_{1/2} ที่ค่าพลังงาน 653.8 และ 641.9 eV ซึ่งผลต่างของยอดกราฟทั้งยอดจะมีค่าที่ประมาณ 11.8 eV โดยจากค่าดังกล่าวอาจจะประมาณได้เป็นฟิล์มแมงกานีสออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบ MnO₂ ซึ่งจะมีความคล้ายคลึงกับฟิล์มแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมได้ ดังรายละเอียดที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อ 4.1



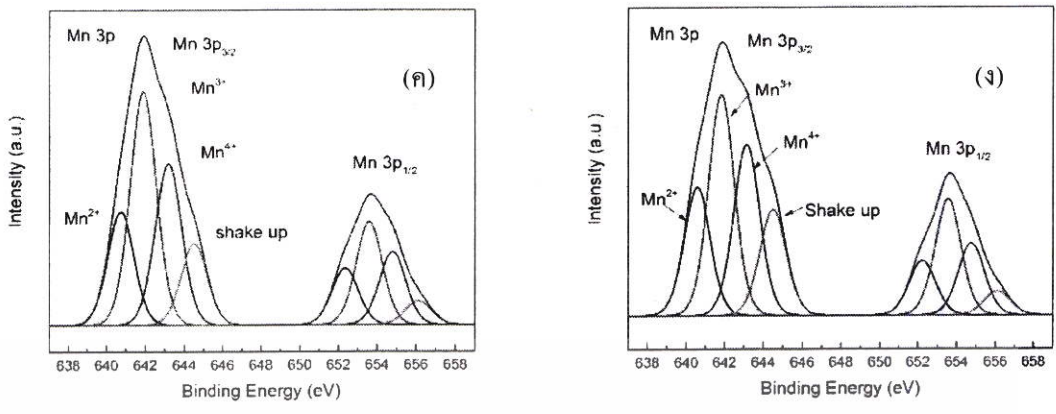
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11 กราฟสเปกตรัมของอะตอม C และ O ที่วัดได้จากฟิล์มวัสดุผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์-แกรไฟต์ออกไซด์ที่ปริมาณแกรไฟต์ออกไซด์ที่ (ก)-(ข) 1%, (ค)-(ง) 2%, (จ)-(ฉ) 5% และ (ช)-(ซ) 10%ตามลำดับ

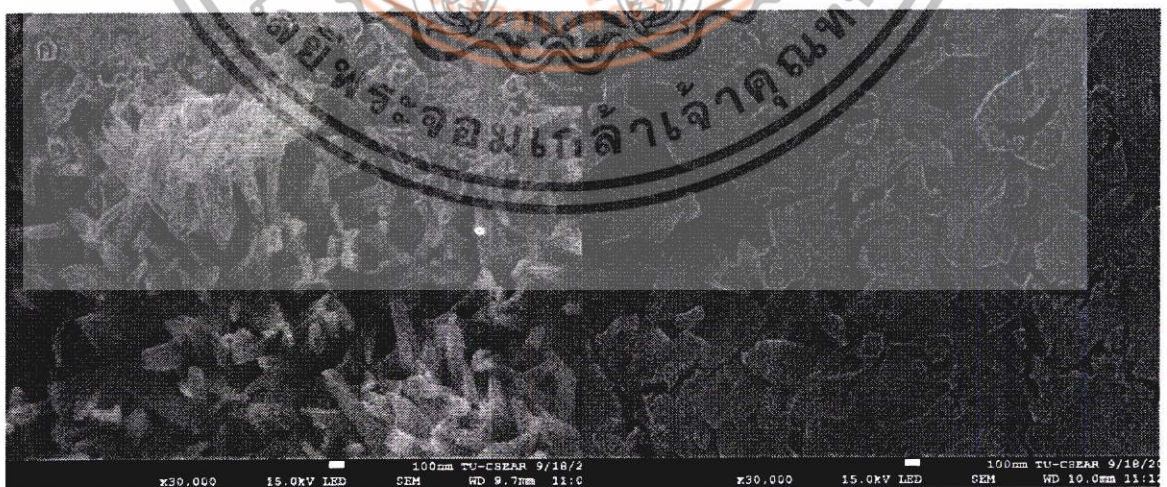


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

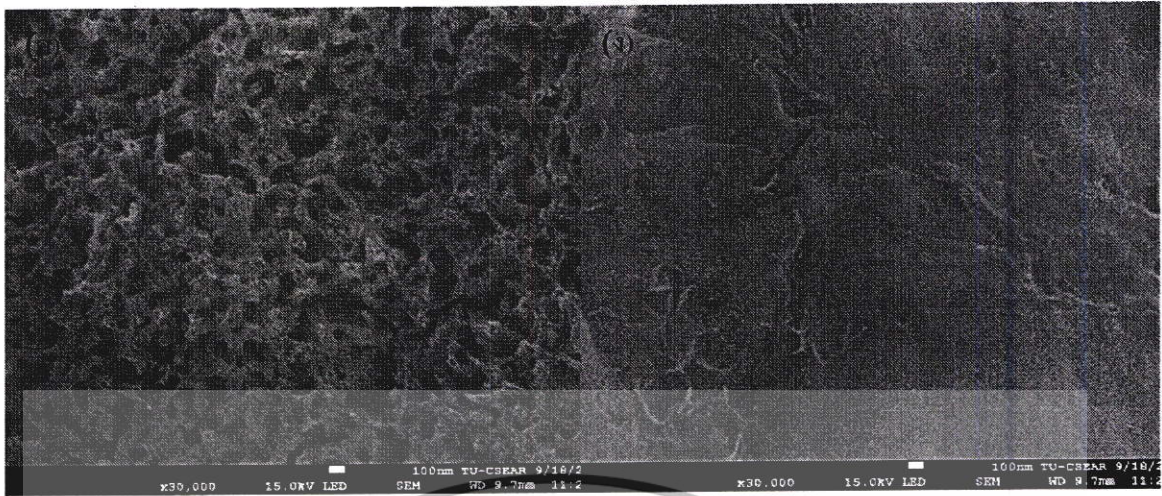


รูปที่ 4.12 กราฟสเปกตรัมของอะตอม Mn ที่วัดได้จากฟิล์มวัสดุผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์-แกรไฟีนออกไซด์ที่ปริมาณแกรไฟีนออกไซด์ที่ (ก) 1%, (ข) 2%, (ค) 5% และ (ง) 10% ตามลำดับ

เมื่อทำการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มวัสดุผสมระหว่างแกรไฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมที่ปริมาณของแกรไฟีนออกไซด์ที่แตกต่างกันจะแสดงในรูปที่ 4.13 โดยพบว่าในฟิล์มแมงกานีสออกไซด์ที่ไม่ได้มีการผสมแกรไฟีนออกไซด์จะมีลักษณะพื้นผิวเป็นแบบแท่งในระดับนาโนเมตร เมื่อทำการเตรียมฟิล์มวัสดุที่มีการผสมอนุภาคแกรไฟีนออกไซด์ลงไปนั้น เนื่องด้วยลักษณะของแกรไฟีนออกไซด์จะมีลักษณะเป็นแผ่นระดับนาโนเมตรทำให้ปรากฏลักษณะของพื้นผิวของฟิล์มผสมที่เตรียมได้จะมีลักษณะของแผ่นแกรไฟีนออกไซด์มารวมด้วย โดยในฟิล์มที่มีแกรไฟีนออกไซด์ผสมอยู่ในปริมาณน้อย เช่น 1 หรือ 2% จะปรากฏลักษณะพื้นผิวที่เป็นลักษณะร่วมคือมีแผ่นแกรไฟีนออกไซด์ผสมกับแท่งระดับนาโนของฟิล์มแมงกานีสออกไซด์ สำหรับในฟิล์มที่มีปริมาณแกรไฟีนออกไซด์ปริมาณมาก เช่น 5 หรือ 10% จะพบลักษณะของพื้นผิวของฟิล์มที่ปกคลุมไปด้วยชั้นของแผ่นแกรไฟีนออกไซด์

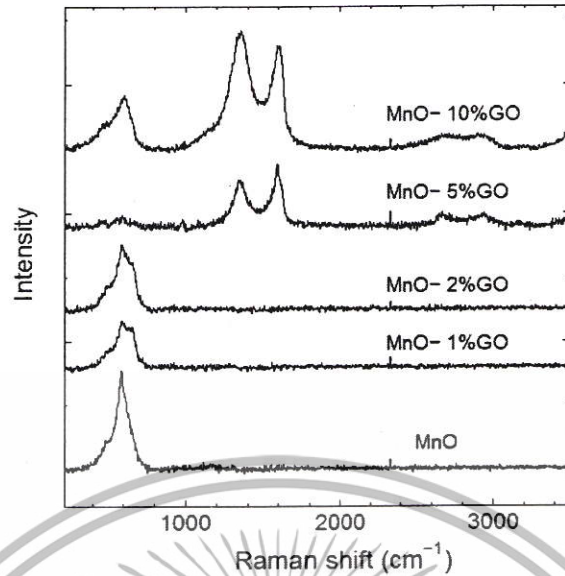


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



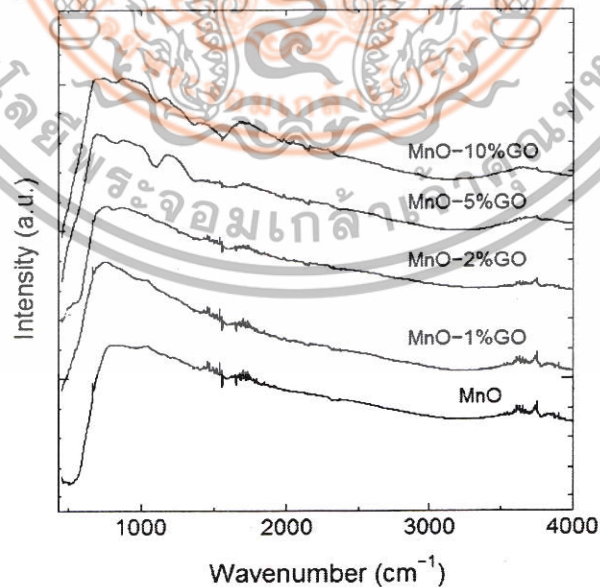
รูปที่ 4.13 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางวัสดุผสมระหว่างแกรฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมที่เงื่อนไขของ ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่แตกต่างกัน (ก) 0% (ข) 1% (ค) 2% (ง) 5% และ (จ) 10% ตามลำดับ

สำหรับสเปกตรัมรามานของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่แตกต่างกัน จะแสดงในรูปที่ 4.14 โดยจะพบยอดกราฟที่ค่าเลขคลื่น 640 cm^{-1} ซึ่งจะเป็นค่าเลขคลื่นที่สอดคล้องกับค่าการสั่นของพันธะระหว่างแมงกานีส-ออกซิเจน (Mn-O) แบบสมมาตรของไอออนแมงกานีสที่มีประจุเป็นบวกสาม (Mn^{3+}) โดยพบว่าเมื่อทำการผสมแกรฟีนออกไซด์ลงไป จะพบยอดของสเปกตรัมในช่วงค่าเลขคลื่น 1335 และ 1560 cm^{-1} ซึ่งเป็นค่าสเปกตรัมเฉพาะสำหรับวัสดุแกรฟีนออกไซด์ โดยจะเรียกยอดกราฟที่ 1335 และ 1560 cm^{-1} ว่า D-band และ G-band ซึ่ง D-band [24] จะเป็นการบ่งบอกถึงลักษณะข้อบกพร่องในโครงสร้างของแกรฟีน สำหรับ G-band จะบอกถึงลักษณะความเป็นผลึกตามโครงสร้างที่เกิดจากการจับพันธะ sp^2 ของอะตอมคาร์บอน



รูปที่ 4.14 ลักษณะของการกราฟ Raman ของฟิล์มวัสดุผสมระหว่างแกรฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมที่เงื่อนไขที่ปริมาณของแกรฟีนออกไซด์ที่แตกต่างกัน

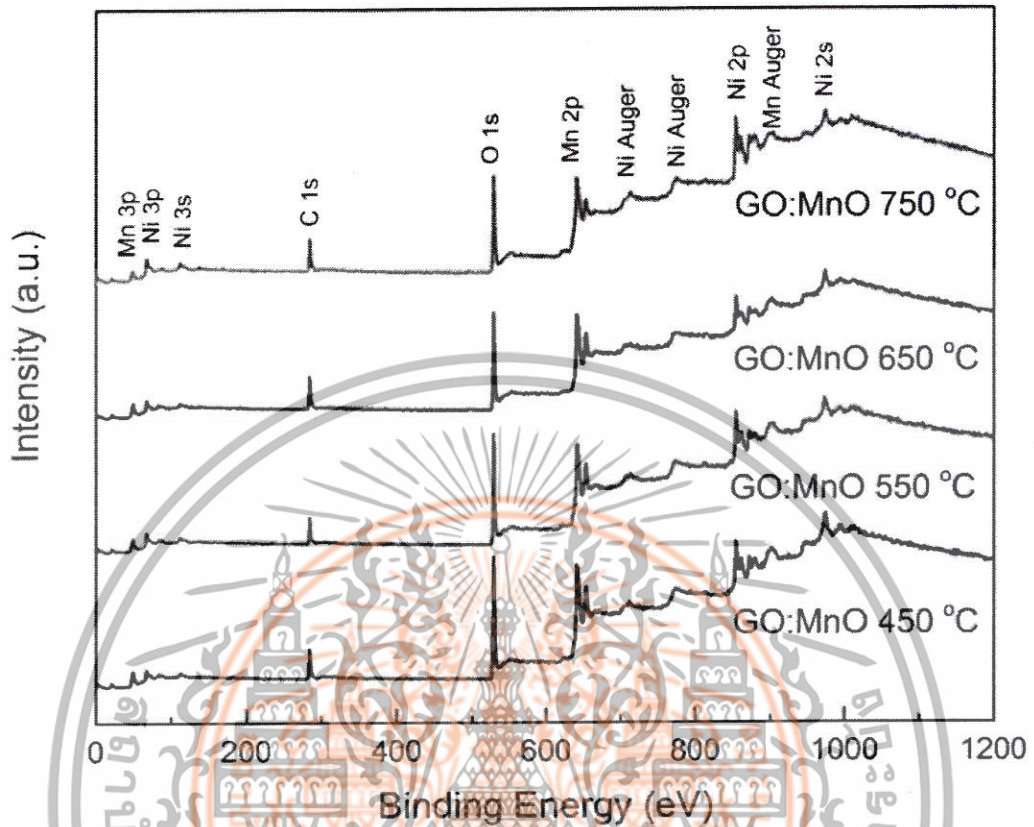
สำหรับสเปกตรัม FTIR ของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์จะแสดงในรูปที่ 4.15 โดยจะพบว่า ลักษณะของกราฟจะแสดงลักษณะของยอดกราฟที่กว้างในช่วงค่าเลขคลื่นในช่วงประมาณ 3420 cm^{-1} ซึ่งเป็นช่วงที่เกิดจากการดูดกลืนโมเลกุลของน้ำ สำหรับยอดกราฟในช่วงค่าเลขคลื่นที่ 575 cm^{-1} จะเป็นค่าเลขคลื่นที่เกิดจากโมดของการสั่นของวัสดุแมงกานีสออกไซด์ สำหรับยอดกราฟในช่วง 1020 , 1596 และ 1640 จะเป็นบ่งบอกถึงการสั่นเนื่องจากกลุ่มฟังก์ชันของสารคาร์บอน-ออกซิเจน (C-O functional group), สารที่มีโครงสร้างแบบวงอโรมาติก และสารในกลุ่มคาร์บอนิล (carbonyl functional group) [25]



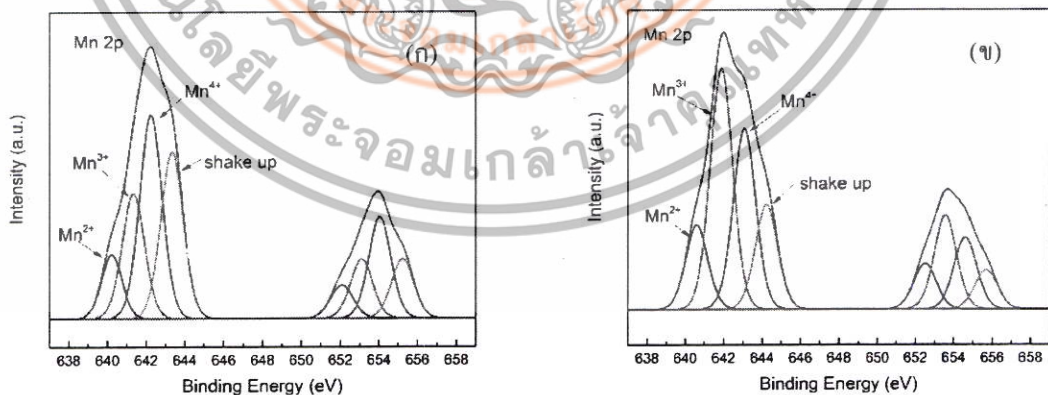
รูปที่ 4.15 ลักษณะของการกราฟ FTIR ของฟิล์มวัสดุผสมระหว่างแกรฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมที่เงื่อนไขที่ปริมาณของแกรฟีนออกไซด์ที่แตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

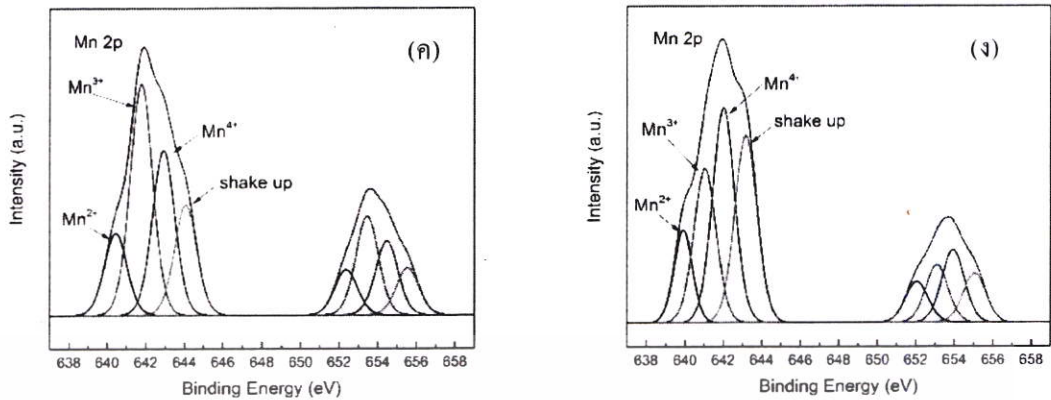
4.3 ลักษณะเฉพาะของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่มีการผสมแกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณร้อยละสองที่เผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.16 ผลการวัดสเปกตรัม XPS ของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่ทำการผสมอนุภาคแกรฟีนออกไซด์ในปริมาณที่แตกต่างกันคือ 1%, 2%, 5% และ 10% โดยน้ำหนักแล้วทำการเผาในบรรยากาศแวดล้อมปกติ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะโดยทางตรงหรือทางอ้อม หากมีให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.17 กราฟสเปกตรัมของอะตอม Mn ที่วัดได้จากฟิล์มวัสดุผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์-แกรไฟีนออกไซด์ที่ปริมาณแกรไฟีนออกไซด์ที่ (ก) 1%, (ข) 2%, (ค) 5% และ (ง) 10% ตามลำดับ

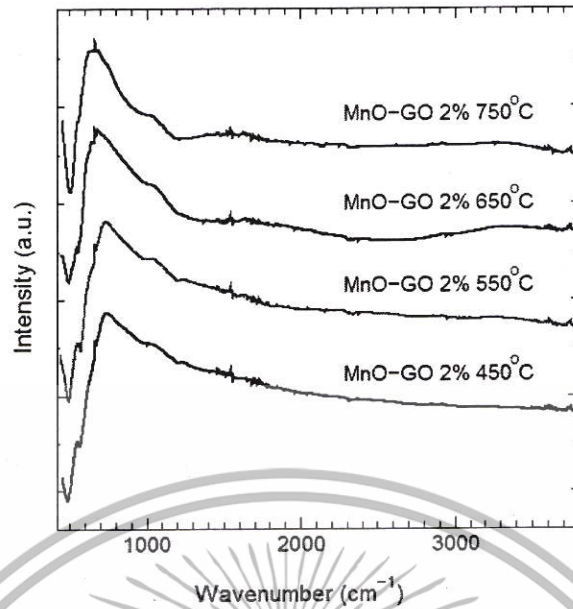
สำหรับกราฟในรูปที่ 4.17 ที่แสดงถึงยอดกราฟที่ระบุถึงพลังงานของ Mn 2p ซึ่งได้แก่ค่าพลังงานที่ค่า 653.8 eV สำหรับค่าพลังงานของ Mn 2p จะสามารถแสดงในรูปของยอดกราฟที่มียอดหลักสองยอดคือ Mn 2p_{3/2} และ Mn 2p_{1/2} ที่ค่าพลังงาน 653.8 และ 641.9 eV ซึ่งผลต่างของยอดกราฟทั้งยอดจะมีค่าที่ประมาณ 11.8 eV โดยจากค่าดังกล่าวอาจจะประมาณได้เป็นฟิล์มแมงกานีสออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบ MnO₂ ซึ่งจะมีความคล้ายคลึงกับฟิล์มแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมได้ ดังรายละเอียดที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อ 4.1

เมื่อทำการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มวัสดุผสมระหว่างแกรไฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมโดยทำการผสมอนุภาคแกรไฟีนออกไซด์ปริมาณ 2% แล้วนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปทำการเผาที่อุณหภูมิที่ต่างกันจะแสดงในรูปที่ 4.18 โดยพบว่าค่าของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาจะส่งผลต่อลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม โดยฟิล์มที่เผาที่อุณหภูมิต่ำจะแสดงลักษณะพื้นผิวในรูปแบบที่เป็นแผ่นขนาดเล็กซึ่งอาจจะเป็นลักษณะของแผ่นระดับนาโนของแมงกานีสออกไซด์หรือเป็นแผ่นชั้นของแกรไฟีนออกไซด์ก็ได้ โดยเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นจะพบว่าพื้นผิวของฟิล์มจะแสดงลักษณะเป็นผลึกที่มีขนาดใหญ่ขึ้นอันเป็นผลมาจากค่าพลังงานที่สูงขึ้นอันทำให้ความเป็นผลึกของฟิล์มมีค่าที่สูงขึ้น และที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นแล้วอาจจะทำให้แผ่นชั้นของแกรไฟีนออกไซด์เกิดการสลายตัวหรือเปลี่ยนแปลงลักษณะทางโครงสร้างก็ได้

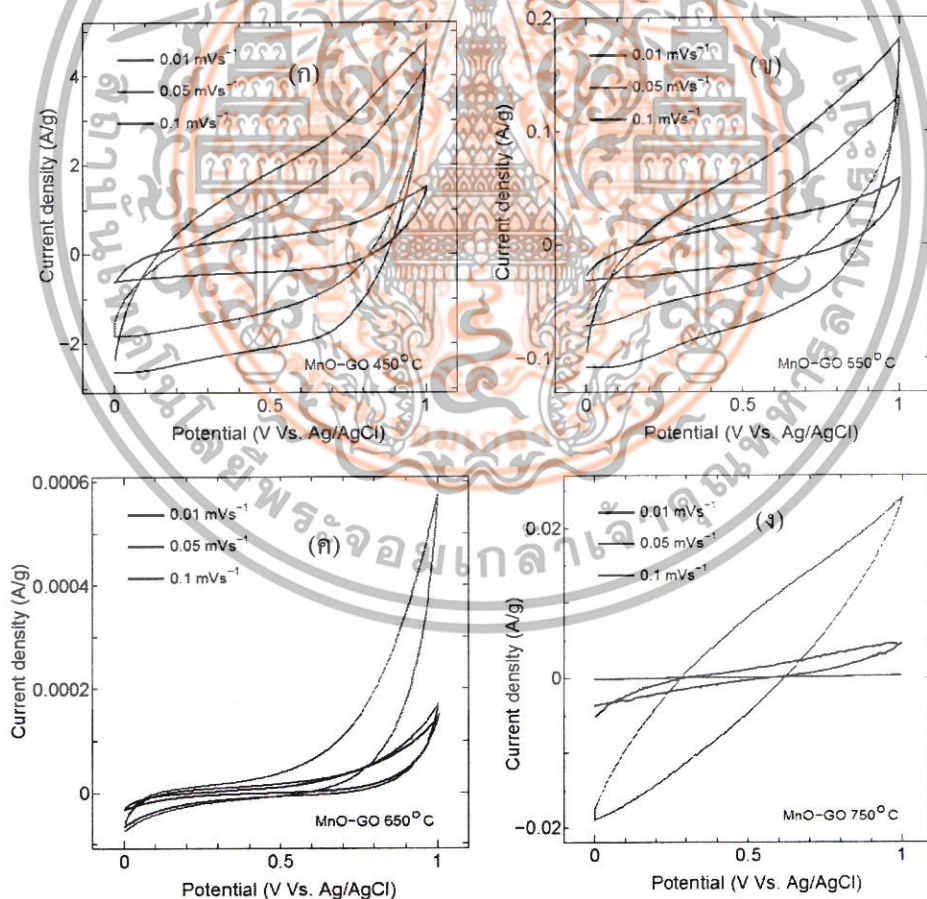


รูปที่ 4.18 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางวัสดุผสมระหว่างแกรฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมที่เงื่อนไขที่เผาที่อุณหภูมิ ที่แตกต่างกัน(ก) 350 (ข) 450 (ค) 550 (ง) 650 และ (จ) 750 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.19 ลักษณะของการกราฟ FTIR ของฟิล์มวัสดุผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์และแกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ 2% โดยนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปทำการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.20 ลักษณะการกักเก็บประจุไฟฟ้าที่วัดด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry ของฟิล์มบางวัสดุผสมระหว่างแกรฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับสเปกตรัม FTIR ของฟิล์มวัสดุผสมแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณการผสมแกรฟีนออกไซด์ 2% แล้วนำฟิล์มที่ได้ไปทำการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน จะแสดงในรูปที่ 4.19 โดยจะพบว่าลักษณะของกราฟจะแสดงลักษณะของยอดกราฟที่กว้างในช่วงค่าเลขคลื่นในช่วงประมาณ 3420 cm^{-1} ซึ่งเป็นช่วงที่เกิดจากการดูดกลืนโมเลกุลของน้ำ สำหรับยอดกราฟในช่วงค่าเลขคลื่นที่ 575 cm^{-1} จะเป็นค่าเลขคลื่นที่เกิดจากโมดของการสั่นของวัสดุผสมแมงกานีสออกไซด์ สำหรับยอดกราฟในช่วง 1020, 1596 และ 1640 จะเป็นบอกร่องการสั่นเนื่องจากกลุ่มฟังก์ชันของสารคาร์บอน-ออกซิเจน (C-O functional group), สารที่มีโครงสร้างแบบวงโรมาติก และสารในกลุ่มคาร์บอนิล (carbonyl functional group) แต่จะพบว่าลักษณะของกราฟที่ได้จากฟิล์มที่เผาที่อุณหภูมิสูงๆ นั้น จะไม่ปรากฏลักษณะยอดกราฟที่บริเวณค่าเลขคลื่นที่เกิดจากการดูดกลืนโมเลกุลของน้ำซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการที่โมเลกุลของน้ำได้ถูกกำจัดไปในขณะทำการเผา

สำหรับการตรวจสอบลักษณะค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของฟิล์มวัสดุผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์และแกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ 2% โดยนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปทำการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน ด้วยการวัดกราฟ CV ดังแสดงในรูปที่ 4.20 แล้วทำการคำนวณหาค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะตามสมการที่ (2.2) โดยในกาทดลองจะทำการเปลี่ยนอัตราในการสแกนแรงดันไฟฟ้า ในขณะที่ทำการวัดที่ค่า 10, 50 และ 100 mV/s จะได้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะดังแสดงในตารางที่ 4.2 โดยจะพบว่าฟิล์มวัสดุผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์และแกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ 2% ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสจะให้ค่าความจุไฟฟ้ามากที่สุด โดยค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะจะมีค่าลดลงเมื่อทำการเผาฟิล์มวัสดุที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการสลายตัวของอนุภาคแกรฟีนออกไซด์ในขณะที่ทำการเผาที่ค่าอุณหภูมิที่สูง

จากรายงานวิจัยที่ผ่านได้มีการนำเสนอกิจกรรมเก็บประจุไฟฟ้าของวัสดุผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ตามรายงานของ Zhu และคณะ [7] โดยได้อธิบายว่าปกติแล้วในแผ่นแกรฟีนออกไซด์จะมีฟังก์ชันกรุปที่ประกอบด้วยกลุ่มของสารเคมีหลายๆ แบบเกาะกันอยู่กับแผ่นแกรฟีน ซึ่งในบริเวณด้านกลางของแผ่นแกรฟีนจะมีการเกาะของสารในกลุ่มอีพอกซี (epoxy group) และไฮดรอกซิล (hydroxyl group) สำหรับในบริเวณขอบของแผ่นแกรฟีนจะมีสารในกลุ่มคาร์บอนิล (carbonyl) และกลุ่มคาร์บอกซิล (carboxyl) ทำการจับอยู่ โดยกลไกเมื่อแมงกานีสออกไซด์แตกตัวเป็นไอออน Mn^{2+} แล้วจะไปทำการจับตัวกับอะตอมของออกซิเจนที่มีมากในกลุ่มฟังก์ชันกรุปที่จับอยู่กับแผ่นแกรฟีนออกไซด์ทำให้เกิดลักษณะของการเก็บประจุไฟฟ้า

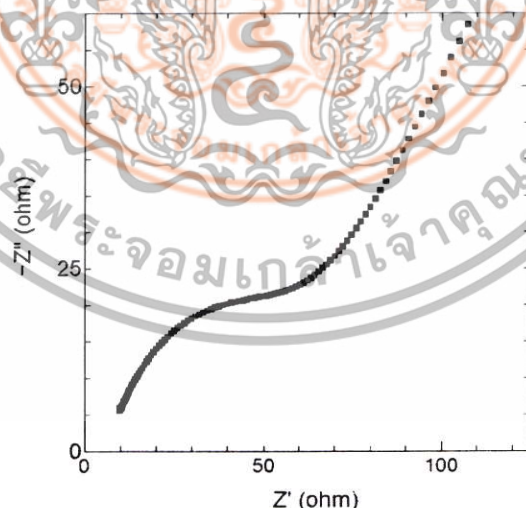
ตารางที่ 4.2 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของฟิล์มบางวัสดุผสมระหว่างแกรฟีนออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน

เงื่อนไขการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่ (องศาเซลเซียส)	อัตราการสแกน (mV/sec)	ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (F/g)
450	10	33.96
	50	33.95
	100	10.09
550	10	1.56
	50	1.22
	100	0.28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เงื่อนไขการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่ (องศาเซลเซียส)	อัตราการสแกน (mV/sec)	ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (F/g)
650	10	9.10×10^{-4}
	50	3.23×10^{-4}
	100	3.56×10^{-4}
750	10	0.065
	50	8.24×10^{-5}
	100	0.046

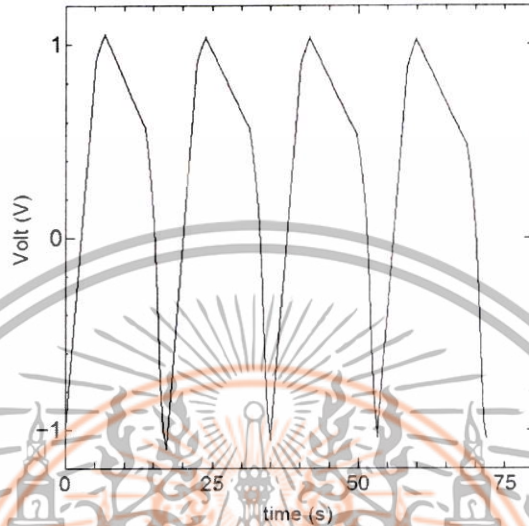
สำหรับการตรวจลักษณะการทำงานของขั้วไฟฟ้าจากวัสดุผสมแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ ด้วยเทคนิค EIS โดยใช้ค่าสัญญาณในการวัดที่ช่วงค่าความถี่ 10 mHz จนถึง 100 kHz ที่ค่าแอมป์ริจูด 5 มิลลิโวลต์ กราฟที่วัดได้จะแสดงในรูปของกราฟ Nyquist หรือ กราฟ Cole-Cole ที่เขียนค่าอิมพีแดนซ์ของส่วนจริง (real part impedance: Z') ไว้ในแนวแกนนอน และเขียนค่าอิมพีแดนซ์ของส่วนจินตภาพ (imaginary part impedance: Z'') ไว้ในแนวแกนตั้ง ดังแสดงในรูปที่ 4.21 โดยจากกราฟจะแสดงลักษณะของเส้นกราฟที่ประกอบด้วยเส้นกราฟครึ่งวงกลมต่อกับส่วนท้ายที่เป็นกราฟเส้นตรง ซึ่งลักษณะของเส้นกราฟครึ่งวงกลมจะพบในช่วงการป้อนสัญญาณที่มีค่าความถี่สูงเข้าไป สำหรับส่วนที่เป็นกราฟเส้นตรงนั้นจะพบในช่วงการป้อนสัญญาณที่มีค่าความถี่ต่ำเข้าไป สำหรับค่าความต้านทานของอุปกรณ์ (R_s) จะพิจารณาได้จากจุดตัดของกราฟในแนวแกน x ซึ่งจะพบว่าจะมีค่าเท่ากับ 3.5 โอห์ม โดยค่าความต้านทานอุปกรณ์ที่ได้มีค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่วัดได้จากขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากชั้นฟิล์มแมงกานีสออกไซด์ โดยจะมีค่าที่ต่ำกว่าเล็กน้อย



รูปที่ 4.21 กราฟ Cole-Cole ของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางวัสดุผสมแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ที่มีการผสมแกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณ 2% โดยทำการเผาหลังจากเตรียมฟิล์มที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส

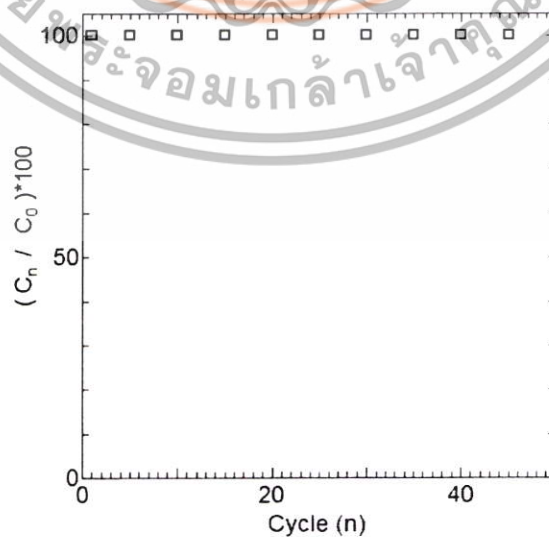
สำหรับการทดสอบการวัดการประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางวัสดุผสมแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ที่มีการผสมแกรฟีนออกไซด์ที่ปริมาณ 2% โดยทำการ

เผาหลังจากเตรียมฟิล์มที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส จะแสดงในรูปที่ 4.22 โดยจะทำการประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้าที่ค่ากระแสไฟฟ้า 1 A/g จากกราฟจะพบว่าลักษณะการประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้าจะมีลักษณะที่ค่อนข้างสมมาตร แต่ในช่วงของการคายกระแสไฟฟ้าจะเกิดการกระชากของค่ากระแสซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากลักษณะเฉพาะอันเป็นผลมาจากโครงสร้างของฟิล์มบางวัสดุผสมนั่นเอง



รูปที่ 4.22 ลักษณะการประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ที่เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่ 400 องศาเซลเซียส ที่ค่ากระแสคงที่ 1 A/g

สำหรับการตรวจสอบประสิทธิภาพของกักเก็บประจุของฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ที่มีการผสมอนุภาคแกรฟีนออกไซด์ 2 % แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่ 450 องศาเซลเซียส โดยทำการวัดลักษณะประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้าเป็นรอบ พบว่าขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ดังกล่าวมีค่าประสิทธิภาพการทำงานไม่ลดลงเมื่อทำงานไปจำนวน 45 รอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.23 โดยประสิทธิภาพของอุปกรณ์มีค่าไม่แตกต่างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์โดยปกติ



รูปที่ 4.23 ค่าเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้าที่สร้างจากฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ที่

เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิหลังการเตรียมที่ 450 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารต้นฉบับที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการวิจัยและพัฒนาเท่านั้น ไม่สามารถนำข้อมูลไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและแนวทางการพัฒนา

จากผลการทดลองเตรียมฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ และฟิล์มบางวัสดุผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์และฟิล์มบางวัสดุผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ ด้วยวิธีการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิตบนฐานรองรับที่เป็นแผ่นโพลีนิลกล พบว่าวิธีการเตรียมฟิล์มด้วยกระบวนการพ่นเคลือบด้วยไฟฟ้าสถิตเป็นวิธีการที่เหมาะสมสำหรับนำไปประยุกต์ใช้ในเตรียมฟิล์มสำหรับประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ จากนั้นจะฟิล์มที่เตรียมได้ไปทำการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน โดยผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาจะส่งผลกระทบต่อสมบัติของฟิล์มที่เตรียมได้ ไม่ว่าจะเป็นสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพื้นผิว สมบัติทางเคมีไฟฟ้า

จากการประยุกต์สร้างเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบยิ่งยวดนั้น ฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ ที่เตรียมได้จะถูกวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้า โดยพบว่าในฟิล์มบางแมงกานีสออกไซด์ ที่เงื่อนไขอุณหภูมิในการเผาที่ 400 องศาเซลเซียส ที่ อัตราการสแกน 0.010 V/s จะมีค่าความจุจำเพาะมากที่สุด ที่ 63.76 F/g รองลงมาคือที่ เงื่อนไขอุณหภูมิในการเผาเดียวกันที่อัตราการสแกน 0.050 V/s มีค่าความจุจำเพาะ 32.93 F/g สำหรับการศึกษาศักยภาพของค่าความจุไฟฟ้า จะทำได้โดยจากการวัดค่าลักษณะการประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้าที่ค่ากระแสไฟฟ้าคงที่ที่ค่า 1 A/g จะพบว่าเมื่อทำการทดสอบผ่านไปเป็นจำนวน 45 รอบค่าความจุไฟฟ้า ค่าความจุไฟฟ้ายังมีค่าคงเดิมไม่เปลี่ยนแปลงไปจากค่าเริ่มต้น จากการวัดลักษณะเฉพาะทางอิพิแดนซ์จะพบว่าจะมีค่าความต้านทานภายในเท่ากับ 3.7 โอห์ม สำหรับฟิล์มบางวัสดุผสมระหว่างแมงกานีสออกไซด์-แกรฟีนออกไซด์ ที่เตรียมได้สำหรับประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าจะถูกวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้า โดยพบว่าในฟิล์มบางวัสดุผสม ที่เงื่อนไขอุณหภูมิในการเผาที่ 450 องศาเซลเซียส ที่ อัตราการสแกน 0.010 V/s จะมีค่าความจุจำเพาะมากที่สุด ที่ 33.96 F/g สำหรับการศึกษาศักยภาพของค่าความจุไฟฟ้า จะทำได้โดยจากการวัดค่าลักษณะการประจุไฟฟ้า-คายประจุไฟฟ้าที่ค่ากระแสไฟฟ้าคงที่ที่ค่า 1 A/g จะพบว่าเมื่อทำการทดสอบผ่านไปเป็นจำนวน 45 รอบค่าความจุไฟฟ้า ค่าความจุไฟฟ้ายังมีค่าคงเดิมไม่เปลี่ยนแปลงไปจากค่าเริ่มต้น จากการวัดลักษณะเฉพาะทางอิพิแดนซ์จะพบว่าจะมีค่าความต้านทานภายในเท่ากับ 3.5 โอห์ม

สำหรับแนวทางในการพัฒนาต่อไปคือการพัฒนาการปรับปรุงสมบัติของฟิล์มบางที่เตรียมได้ เช่น การเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ในบรรยากาศของก๊าซชนิดอื่นๆ เช่น ไนโตรเจนหรือก๊าซเฉื่อยแทนการเผาในบรรยากาศปกติ ซึ่งคาดว่าจะช่วยทำให้สมบัติของฟิล์มที่เตรียมได้มีความเหมาะสมที่จะใช้สร้างเป็นอุปกรณ์ต่อไป

เอกสารอ้างอิง

- [1] M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang, "Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods", *Journal of Energy Engineering*, 139 (2013) 72-79.
- [2] P. Simon, Y. Gogotsi, "Material for electrochemical capacitors", *Nature Materials*, 7 (2008) 845-853.
- [3] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, "Graphene-based ultracapacitor", *Nano Letter*, 8 (2008) 3498-3502.
- [4] Y. Huang, et al., "An Overview of the Applications of Graphene-Based Materials in Supercapacitors", *Small*, 8 (2012) 1805-1834.
- [5] R. Tummala, R. K. Guduru, P. S. Mohanty, "Nanostructured Co_3O_4 electrodes for supercapacitor applications from plasma spray technique", *Journal of Power Sources*, 209 (2012) 44- 51.
- [6] J. Xu, L. Gao, J. Cao, W. Wang, Z. Chen, "Preparation and electrochemical capacitance of cobalt oxide (Co_3O_4) nanotubes as supercapacitor material", *Electrochimica Acta*, 56 (2010) 732-736.
- [7] S. Chen , et al., "Graphene Oxide-MnO₂ Nanocomposites for Supercapacitors", *ACS Nano*, 4 (2010) 2822-2830 .
- [8] J. Yan , et al., "Fast and reversible surface redox reaction of graphene-MnO₂ composites as supercapacitor electrodes.", *Carbon*, 48 (2010) 3825-3833.
- [9] J. Zhang , et al., "Synthesis and Capacitive Properties of Manganese Oxide Nanosheets Dispersed on Functionalized Graphene Sheets", *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 6448-6454.
- [10] H. Yang, et al., "Influence of graphene oxide support on the electrochemical performances of graphene oxide-MnO₂ nanocomposites", *Nano. Res. Lett.*, 6 (2011) 531.
- [11] T. Thiwawong, K. Onlaor, B. Tunhoo, "A humidity sensor based on silver nanoparticles thin film prepared by electrostatic spray deposition process", *Advances in Materials Science and Engineering*, (2013) 640428.
- [12] Ling-Ling Li, Jing Ji, Rong Fei, Chong-Zhi Wang, Qian Lu, Jian-Rong Zhang, Li-Ping Jiang, Jun-Jie Zhu, "A Facile Microwave Avenue to Electrochemiluminescent Two-Color Graphene Quantum Dots", *Adv. Funct. Mater.*, 22 (2012) 2971-2979
- [13] Hiromichi Hayashi and Yukiya Hakuta.. "Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water" *Materials*. 3 (2010) 3794-3817.
- [14] Kai Chen, Dao D. Thang, Satoshi Ishii, Ramu P. Sugavaneshwa and Tadaaki Nagao, "Selective patterned growth of ZnO nanowires/nanosheets and their photoluminescence properties" *Optical Materials Express*. 5 (2015) 353-360.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และส่งอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [15] ณัฐพลศิษฐ์ ไชยธนัทกุล, “การสังเคราะห์วัสดุคอปเปอร์ออกไซด์-ซิงค์ออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนเมตรด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม เพื่อประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดความชื้น”, วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2560.
- [16] ยุวัฒน์ บุญหนัก, “การปลูกฟิล์มบางอนุภาคนาโนเงินโดยระบบการพ่นด้วยไฟฟ้าสถิตสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์ความชื้น”, วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2554.
- [17] Sanliang Zhang, Ning Pan, "Supercapacitors Performance Evaluation", *Adv. Energy Mater.*, (2014) 1401401.
- [18] สิริินทรา ชันธรรม, “ไดโอดเปล่งแสงสารอินทรีย์ที่สามารถปรับสีได้”, วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2554.
- [19] Y.W. Li, Q. Qiao, J.Z. Zhang, Z.G. Hu, J.H. Chu, “Influence of post-annealing on structural, electrical and optical properties of manganese oxide thin films grown by atomic layer deposition”, *Thin Solid Films*, 574 (2015) 115-119.
- [20] Mark C. Biesinger, Brad P. Payne, Andrew P. Grosvenor, Leo W.M. Lau, Andrea R. Gerson, Roger St.C. Smart, “Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni”, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 2717-2730
- [21] Adam Ginsburg, David A. Keller, Hannah-Noa Barad, Kevin Rietwyk, Yaniv Bouhadana, Assaf Anderson, Arie Zaban, “One-step synthesis of crystalline Mn₂O₃ thin film by ultrasonic spray pyrolysis”, *Thin Solid Films* 615 (2016) 261–264
- [22] Nisha J Tharayil, R Raveendran, Alexander Varghese Vaidyan, “Synthesis and characterization of nanosized cobalt-manganese spinel oxide”, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 45 (2008) 47-53
- [23] Abhijit Ganguly, Surbhi Sharma, Pagona Papakonstantinou, and Jeremy Hamilton, “Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide using High Resolution In Situ X-Ray based Spectroscopies”, *J Phys Chem C*. 115 (2011) 17009.
- [24] Sergi Claramunt, Aida Varea, David López-Díaz, et al., “The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide”, *J Phys Chem C* 119 (2015) 10123.
- [25] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, M. Chhowalla, et al., “Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide”, *Nature Materials*, 9 (2010) 840.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย

1. ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล นายเบญจพล ต้นอู่

ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท.บ.	ฟิสิกส์ประยุกต์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2544
วท.ม.	ฟิสิกส์ประยุกต์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2548
ปร.ด.	ฟิสิกส์ประยุกต์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2552

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ: ฟิล์มบาง สารกึ่งตัวนำ ไมโครคอนโทรลเลอร์

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

1. N. Chaithanakun, K. Onlaor, B. Tunhoo, "The influence of annealing temperature on structural properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by precipitation method", Key Engineering Materials, 728 (2017) 215-220. (SCOPUS)
2. P. Songkeaw, K. Onlaor, B. Tunhoo, "Humidity sensor based on graphene oxide film prepared by simple drop-casting process", Key Engineering Materials, 728 (2017) 199-203. (SCOPUS)
3. P. Keeratithiwakorn, P. Songkeaw, K. Onlaor, B. Tunhoo, "Structural properties of copper phthalocyanine films grown by electrophoretic deposition process", Materials Today: Proceedings 4 (2017) 6194-6199. (SCOPUS)
4. N. Chaithanakun, K. Onlaor, B. Tunhoo, "Comparative study of post-sintering temperature on properties of copper doped zinc oxide nanoparticles prepared by co-precipitation process", Materials Today: Proceedings, 4 (2017) 6072-6078. (SCOPUS)
5. K. Chansaengsri, K. Onlaor, B. Tunhoo, T. Thiwawong, "Production of polyvinylidene fluoride nanofibers by free surface electrospinning from wire electrode", Materials Today: Proceedings 4 (2017) 6085-6090. (SCOPUS)
6. P. Songkeaw, K. Onlaor, B. Tunhoo, "A humidity sensor based on iron oxide films prepared by spin coating process", Materials Today: Proceedings, 4 (2017) 6512-6518. (SCOPUS)
7. K. Onlaor, N. Chaithanakun, B. Tunhoo, "Electrical mechanisms of bi-stable memory devices based on an Al/PVK:ZnO NPs/ITO structure with different ZnO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- NPs annealing temperatures”, *Current Applied Physics*, 16 (2017) 1418-1423. (IF2016: 1.971)
8. K. Onlaor, T. Thiwawong, **B. Tunhoo**, “Bi-stable switching behaviors of ITO/EVA:ZnO NPs/ITO transparent memory devices fabricated using a thermal roll lamination technique”, *Organic Electronics*, 31 (2016) 19-24. (IF2016: 3.399)
 9. N. Chaithanakun, K. Onlaor, T. Thiwawong, **B. Tunhoo**, “Modification of structural and vibrational properties of ZnO nanoparticles prepared by simple chemical precipitation method”, *Key Engineering Materials*, 675-676 (2016) 138-141. (SCOPUS)
 10. K. Chansaengsri, K. Onlaor, T. Thiwawong, **B. Tunhoo**, “Supercapacitive properties of cobalt oxide thin films prepared by electrostatic spray deposition technique at different substrate temperature”, *Key Engineering Materials*, 675-676 (2016) 261-264. (SCOPUS)
 11. K. Onlaor, **B. Tunhoo**, P. Keeratithiwakorn, T. Thiwawong, J. Nukeaw, “Electrical bistable properties of copper phthalocyanine at different deposition rates”, *Solid-State Electronics*, 72 (2012) 60-66. (IF2011: 1.397)
 12. K. Onlaor, **B. Tunhoo**, T. Thiwawong, J. Nukeaw, “Electrical bistability of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃)/ZnSe organic/inorganic bistable device”, *Current Applied Physics*, 12 (2012) 331-336. (IF2011: 1.900)
 13. S. Vanitparinyakul, P. Pattamang, A. Chanhom, T. Thiwawong, **B. Tunhoo**, S. Porntheeraphat and J. Nukeaw, “Study of PDMS Compounds Using the Adhesion Force Determined by AFM Force Distance Curve Measurements”, *Advanced Materials Research*, 93-94 (2010) 141-144.
 14. Y. Boonnuk, A. Chanhom, T. Thiwawong, **B. Tunhoo**, and J. Nukeaw, “Surface Morphology and Optical Properties of Silver Thin Film Prepared by Electrostatic Spray Deposition”, *Advanced Materials Research*, 93-94 (2010) 149-152.
 15. K. Onlaor, S. Khantham, **B. Tunhoo**, T. Thiwawong, J. Nukeaw, “Charge Transfer Mechanism in Organic Memory Device”, *Advanced Materials Research*, 93-94 (2010) 235-238.
 16. P. Keeratithivakorn, **B. Tunhoo**, T. Thiwawong, J. Nukeaw, “CoPc/CdS Hybrids Photovoltaic Device”, *Advanced Materials Research*, 93-94 (2010) 570-573.
 17. **B. Tunhoo** and J. Nukeaw, “Structural and Optical Properties of Low Temperature Evaporated Iron Phthalocyanine Thin Films”, *Materials Research Innovations*, 13 (2009) 145-148. (IF2009: 1.723)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และผู้ลงอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้