

การสร้างตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไม่สมมาตรจากชั้นไฟฟ้ากราฟีนและแมงกานีส  
ออกไซด์ด้วยวิธีการเคลือบทางไฟฟ้าร่วมกับการศึกษาสมบัติของพื้นผิวโดยใช้  
ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

COMBINED FABRICATION OF GRAPHENE-BASED AND MANGANESE OXIDE  
ELECTRODES BY EPD METHOD WITH SURFACE PROPERTIES BY DFT  
CALCULATIONS FOR ASYMMETRIC SUPERCAPACITOR



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ  
วิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

COMBINED FABRICATION OF GRAPHENE-BASED AND MANGANESE  
OXIDE ELECTRODES BY EPD METHOD WITH SURFACE PROPERTIES BY  
DFT CALCULATIONS FOR ASYMMETRIC SUPERCAPACITOR



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR  
THE DEGREE OF BACHELOR OF ENGINEERING  
IN NANOMATERIAL ENGINEERING  
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2017

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2017

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

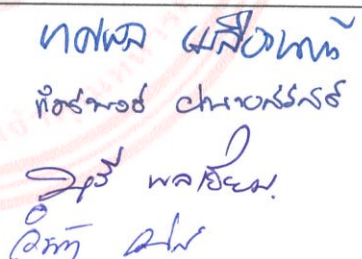
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
โครงการพิเศษ

หัวข้อโครงการพิเศษ การสร้างตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไม่สมมาตรจากชั้นไฟฟ้ากราฟีนและ  
แมงกานีสออกไซด์ด้วยวิธีการเคลือบทางไฟฟ้าร่วมกับการศึกษาสมบัติของ  
พื้นผิวโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

Special Project Title COMBINED FABRICATION OF GRAPHENE-BASED AND  
MANGANESE OXIDE ELECTRODES BY EPD METHOD WITH  
SURFACE PROPERTIES BY DFT CALCULATIONS FOR  
ASYMMETRIC SUPERCAPACITOR

นักศึกษา นาย คณิศร คลังวิจิตร  
รหัสประจำตัว 57110004  
ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี  
สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุนาโน  
ปีการศึกษา 2560  
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. มยุรี พลเยี่ยม  
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผศ. ดร. วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์

คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ	ลายมือชื่อ
ผศ. ดร. ทศพล เมลืองนนท์	
ดร. กิตติพงศ์ อำนวยสวัสดิ์	
ดร. มยุรี พลเยี่ยม	
ผศ. ดร. วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์	

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอนุมัติให้  
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดารินี พรหมโยธิน)

หัวหน้าภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

วันที่.....๕..... เดือน.....มิถุ.....พ.ศ. 2561

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## โครงการพิเศษเรื่อง

การสร้างตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตรจากข้าวไฟฟ้า กราฟีนและแมงกานีสออกไซด์ด้วยวิธีการเคลือบทางไฟฟ้าร่วมกับการศึกษาสมบัติของพื้นผิวโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

นักศึกษา

นายคณิศร คลังวิจิตร

เลขประจำตัว

57110004

ปริญญา

วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชา

วิศวกรรมวัสดุนาโน

พ.ศ.

2560

อาจารย์ที่ปรึกษา

ดร. มยุรี พลเยี่ยม

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์

## บทคัดย่อ

จากความต้องการใช้พลังงานไฟฟ้าในปัจจุบันมีการนำพลังงานทางเลือกจากแหล่งพลังงานต่างๆ มาใช้แต่ปัญหาที่เกิดขึ้นคือมีแหล่งกักเก็บพลังงานไม่มากพอเป็นเหตุให้พลังงานที่ผลิตได้เกิดการสูญเสียไปอย่างเปล่าประโยชน์ หนึ่งในแหล่งกักเก็บพลังงานที่น่าสนใจมากที่สุดชนิดหนึ่งคือตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดเนื่องจากมีความสามารถในการเก็บและคายประจุได้อย่างรวดเร็วและสามารถกักเก็บพลังงานได้มาก โดยวัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นข้าวไฟฟ้าได้แก่วัสดุคาร์บอน เช่น กราฟีน เนื่องจากมีความสามารถในการนำไฟฟ้าสูง และโลหะทรานซิชัน เช่น แมงกานีสไดออกไซด์เนื่องจากมีค่าการเก็บประจุทางทฤษฎีสูง ต้นทุนต่ำ และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ในงานวิจัยนี้สนใจทำการเตรียมข้าวไฟฟ้ากราฟีน และข้าวไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์ด้วยวิธีการเคลือบทางไฟฟ้าลงบนแผ่นโลหะสแตนเลส และประกอบรวมเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตรความหนาแน่นพลังงานสูง โดยมีการศึกษาสมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รามาน สเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ และสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมตรี นอกจากนี้ยังมีการใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT) ในการคำนวณระบบแบบจำลองพื้นผิวของกราฟีน และแมงกานีสออกไซด์เพื่อตรวจสอบเสถียรภาพทางโครงสร้างในระดับโมเลกุล พลังงานและการจัดเรียงโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ความหนาแน่นของสถานะ (DOS) โดยข้าวไฟฟ้ากราฟีนสามารถให้ค่าความสามารถในการเก็บประจุสูงสุด 128 ฟารัดต่อกรัมที่แสกนเรท 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในขณะที่ข้าวไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์ได้ค่าการเก็บประจุสูงสุดอยู่ที่ 95.6 ฟารัดต่อกรัมที่แสกนเรทเดียวกัน โดยตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดที่ใช้ข้าวไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนเป็นขั้วลบ และข้าวไฟฟ้าแมงกานีสเป็นขั้วบวกสามารถปฏิบัติการที่ช่วงความต่างศักย์ที่กว้างขึ้นจาก 0.9 โวลต์เป็น 1.6 โวลต์ และมีค่าการเก็บประจุเพิ่มจาก 69.36 ฟารัดต่อกรัมเป็น 114.56 ฟารัดต่อกรัม โดยในการคำนวณแบบจำลองข้าวไฟฟ้ากราฟีนได้แสดงให้เห็นถึงความสำคัญของตำแหน่งที่มีการเจืออะตอมไนโตรเจนในโครงสร้าง ตลอดจนการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของแบบจำลองเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงจำนวนชั้นและปริมาณของอะตอมไนโตรเจนที่เจือลงไป โดยตัวแบบจำลองโครงสร้างของแมงกานีสออกไซด์นั้นผลการคำนวณค่าพลังงานพื้นผิวของระนาบที่สนใจมีค่าเป็นไปในแนวโน้มนี้อย่างเดียวกับค่าความเข้มของสัญญาณที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

**คำสำคัญ** ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไม่สมมาตร, ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น, กราฟีน, แมงกานีสออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title	COMBINED FABRICATION OF GRAPHENE-BASED AND MANGANESE OXIDE ELECTRODES BY EPD METHOD WITH SURFACE PROPERTIES BY DFT CALCULATIONS FOR ASYMMETRIC SUPERCAPACITOR
Student	Kanisorn Klangvijit
Student ID	57110004
Degree	Bachelor of Engineering
Program	Nanomaterial Engineering
Year	2017
Special Project Advisor	Dr. Mayuree Phonyiem
Special Project Co-advisor	Assistant Professor Dr. Winadda Wongwiriyanpan

## Abstract

From the need of electrical energy, there are many sources of alternative energy being used today. The excess energy from the consumption and cannot be stored anywhere became waste energy. Solution for this problem is energy storage. One of the interesting energy storage is supercapacitor due to its, rapid charge/discharge and high energy density. The attractive material for electrode is carbon material, graphene, and transition metal oxide, manganese oxide, due to its high electrical conductivity and high theoretical capacitance, respectively. In this work, nitrogen-doped graphene as negative electrode and manganese oxide as positive electrode are synthesized by electrodeposition method on stainless steel mesh for high power density asymmetric supercapacitor. For the characterization, scanning electron microscope, raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy are used for characterized surface morphology and microstructure of electrodes, and Potentiometry for electrochemical property. For further investigation, the calculation of modeling system using density functional theory (DFT) is took place. The modeling system consist of graphene and manganese oxide system to investigate the stability of molecular structure, density of states and bader charge. For the graphene electrode, the highest specific capacitance at 20mV/s is 128 F/g while MnO<sub>2</sub> electrode is 95.6 F/g. The asymmetric supercapacitor from as-fabricated electrode has wider window voltage, from 0.9 to 1.6 V, leading to higher specific capacitance, from 69.36 F/g to 114.56 F/g. From the computational of graphene electrode, the difference position of nitrogen atoms doped in the model structures show a significant change of molecular structure and electronic structure. The surface energy of MnO<sub>2</sub> planes showed the same trend of stability as the x-ray diffraction intensity from the reference.

**Keywords** Asymmetric supercapacitor, DFT calculation, Graphene, Manganese oxide

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลือ ความสนับสนุน และความเอาใจใส่ของ อาจารย์ที่ปรึกษา ได้แก่ ดร. มยุรี พลเยี่ยม และ ผศ.ดร. วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์ ซึ่งเป็นผู้กำหนดกรอบงาน ศึกษาวิจัยนี้และเป็นผู้ให้คำแนะนำที่ดีตลอดทั้งการศึกษาวิจัย ซึ่งเป็นโอกาสที่ดีในการเริ่มศึกษาในด้านนี้ ข้าพเจ้าจึงขอกราบขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้

นอกจากนั้นแล้ว ขอขอบคุณคำแนะนำที่ดีจากบิดา มารดา พี่ๆ เพื่อนๆ และทุกคนในวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังแห่งนี้ ที่ให้กำลังใจ ความปรารถนาดี และความช่วยเหลือในด้านต่างๆ สำหรับการทำงานวิจัยนี้

นายคณิศร คลังวิจิตร



# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย .....	i
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	ii
กิตติกรรมประกาศ .....	iii
สารบัญ .....	iv
สารบัญรูป .....	vii
สารบัญตาราง .....	x
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย .....	1
1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย .....	2
1.3 แผนการดำเนินงานวิจัย .....	3
1.4 ขอบเขตงานวิจัย .....	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย .....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง .....	6
2.1 อุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้า .....	6
2.1.1 แหล่งกักเก็บพลังงานเชิงกล .....	6
2.1.2 แหล่งกักเก็บพลังงานเชิงเคมี .....	8
2.1.3 แหล่งกักเก็บพลังงานในรูปแม่เหล็กตัวนำยิ่งยวด (SMES) .....	9
2.1.4 แหล่งกักเก็บพลังงานเชิงไฟฟ้าเคมี .....	10
2.2 ตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวด .....	12
2.2.1 หลักการของตัวเก็บประจุไฟฟ้า .....	13
2.2.2 ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมี (ECs) .....	14
2.2.3 ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบดับเบิลเลเยอร์ .....	16
2.2.4 การสร้างตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบอเล็กทริกดับเบิลเลเยอร์ .....	19
2.2.5 ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีแบบซูโด .....	27
2.3 วัสดุขั้วไฟฟ้าในงานวิจัย .....	30
2.3.1 กราฟีน .....	30
2.3.2 แมงกานีสไดออกไซด์ .....	30

# สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.4 วิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้า .....	31
2.4.1 วิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition) .....	31
2.5 ทฤษฎีโครงสร้างผลึก .....	33
2.5.1 โครงสร้างผลึกของกราฟีน .....	35
2.5.2 โครงสร้างผลึกของแมงกานีสไดออกไซด์.....	36
2.6 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น.....	37
2.6.1 ระดับฟังก์ชันที่ใช้ในการคำนวณ.....	38
2.6.2 ตัวแปรต่างๆ ที่สนใจในการคำนวณ.....	39
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย .....	41
3.1 การเตรียมและศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้าในรูปแบบต่างๆ.....	41
3.1.1 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้ากราฟีน .....	42
3.1.2 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์.....	43
3.1.3 ขั้นตอนการประกอบตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตร .....	44
3.1.4 การวิเคราะห์ผลทางสัณฐานวิทยา โครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า.....	44
3.1.5 การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า .....	45
3.2 การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง พลังงานและพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น.....	49
3.2.1 โปรแกรมในการคำนวณสมบัติต่างๆ ในระบบของแข็งด้วยทฤษฎีควอนตัม .....	49
3.2.2 ขั้นตอนการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นด้วยโปรแกรม VASP .....	55
บทที่ 4 ผลการดำเนินงานวิจัย .....	68
4.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและประสิทธิภาพทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า .....	68
4.1.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพของขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์และขั้วไฟฟ้ากราฟีน .....	68
4.1.2 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าและอุปกรณ์ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไม่สมมาตร.....	72
4.2 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและอิเล็กทรอนิกส์.....	78
4.2.1 ระบบแบบจำลองโครงสร้างของกราฟีน.....	78
4.2.2 ระบบแบบจำลองโครงสร้างของแมงกานีสออกไซด์ .....	82
บทที่ 5 สรุปผลงานวิจัย .....	84

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	84
5.2 ข้อเสนอแนะและแนวทางในการพัฒนา .....	85
บรรณานุกรม .....	86
ประวัติผู้เขียน .....	90



# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ล้อตุนกำลัง (Flywheels).....	7
2.2 ระบบกักเก็บพลังงานแบบสูบน้ำกลับ (Pumped hydro energy storage) .....	7
2.3 โมดูลกำลังแรงโน้มถ่วง (Gravity power module) .....	7
2.4 แหล่งกักเก็บพลังงานอากาศอัด (Compressed air energy storage) .....	8
2.5 แหล่งกักเก็บพลังงานปั๊มเพิ่มความดันของเหลว (Liquid-piston energy storage) .....	8
2.6 กระบวนการเก็บพลังงานในรูปของไฮโดรเจน .....	9
2.7 การแยกชนิดตัวเก็บประจุโดยทั่วไป .....	12
2.8 ภาพเปรียบเทียบความสามารถของ ECs กับอุปกรณ์ทั่วไป .....	15
2.9 โมเดลรูปทรงกระบอกและลักษณะการกระจายตัวของค่าการเก็บประจุภายในรูปทรง และ วงจรมูลที่แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของความต้านทานเมื่อลิ๊กเข้าไปภายในรูป.....	18
2.10 (a) ตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบ EDLC (b) ลักษณะทั่วไปของศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมระหว่าง ขั้วไฟฟ้าที่ถูกชาร์จ (c) วงจรมูลของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมี .....	20
2.11 โครงสร้างของตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตรในสถานะชาร์จ .....	29
2.12 ระบบการเคลือบด้วยไฟฟ้าอย่างง่าย .....	31
2.13 แกนอ้างอิงสำหรับโครงสร้างผลึก .....	34
2.14 ระบบโครงสร้างผลึก 7 ระบบ .....	34
2.15 เปรียบเทียบระหว่างแลตทิซของบราวเวียส์กับแลตทิซจริง .....	35
2.16 ค่าตัวแปรแลตทิซที่สำคัญของแกรไฟต์ก่อนนำมาดัดแปลงเป็นกราฟีน .....	35
2.17 โครงสร้างผลึกแมงกานีสไดออกไซด์แบบฮอลแลนด์ (ซ้าย) และ เบอร์เนสไซด์ (ขวา) .....	36
2.18 ค่าตัวแปรแลตทิซที่สำคัญของฮอลแลนด์แมงกานีสไดออกไซด์ .....	36
2.19 ค่าตัวแปรแลตทิซที่สำคัญของเบอร์เนสไซด์แมงกานีสไดออกไซด์ .....	37
2.20 แผนภาพการหาค่าตอบของสมการโคห์น-ชาม .....	38
3.1 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัยในส่วน Experiment.....	41
3.2 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้ากราฟีน .....	42
3.3 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าแมงกานีสไดออกไซด์ .....	43
3.4 โครงสร้างของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไม่สมมาตร .....	44
3.5 ตัวอย่างกราฟ CV ในอุดมคติ .....	46
3.6 ตัวอย่างกราฟ GCD ในอุดมคติ .....	47
3.7 ตัวอย่างกราฟ EIS .....	48
3.8 ตัวอย่างข้อมูลไนไฟล์ POSCAR.....	51

# สารบัญรูป(ต่อ)

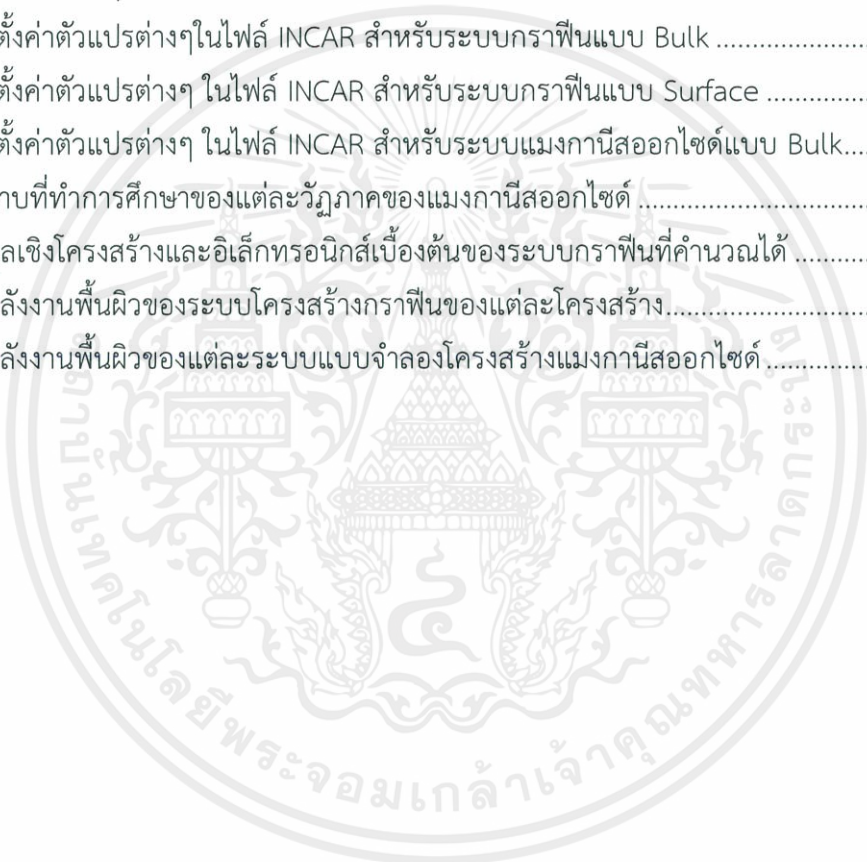
รูปที่	หน้า
3.9 ตัวอย่างไฟล์ POTCAR ของอะตอมออกซิเจนในแบบจำลองแมงกานีสออกไซด์ .....	51
3.10 ตัวอย่างไฟล์ POTCAR ของอะตอมแมงกานีสในแบบจำลองแมงกานีสออกไซด์ .....	52
3.11 ตัวอย่างไฟล์ KPOINTS .....	52
3.12 ตัวอย่างไฟล์ script.pbs .....	53
3.13 ตัวอย่างการตรวจสอบระยะห่างระหว่างอะตอมในโครงสร้างของกราฟีน .....	54
3.14 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัยในส่วน Computational .....	55
3.15 ตัวอย่างกราฟ Convergence ในการหาค่า ENCUT ที่เหมาะสมในการคำนวณ .....	56
3.16 ตัวอย่างกราฟ Convergence ในการหาค่า k-point ที่เหมาะสมในการคำนวณ .....	56
3.17 โครงสร้างแบบจำลองก้อนกราฟีนขนาด 3x3x1 ยูนิตเซลล์ในมุมมองตามแกน C .....	57
3.18 โครงสร้างแบบจำลองก้อนกราฟีนขนาด 3x3x1 ยูนิตเซลล์ .....	58
3.19 โครงสร้างแบบจำลองพื้นผิวกราฟีนชั้นเดียวในมุมมองตามแกน C .....	58
3.20 โครงสร้างแบบจำลองพื้นผิวกราฟีนชั้นเดียว .....	59
3.21 โครงสร้างแบบจำลองพื้นผิวกราฟีนสองชั้นในมุมมองตามแกน C .....	59
3.22 โครงสร้างแบบจำลองพื้นผิวกราฟีนสองชั้น .....	60
3.23 โครงสร้างแบบจำลองพื้นผิวกราฟีนสามชั้นในมุมมองตามแกน C .....	60
3.24 โครงสร้างแบบจำลองพื้นผิวกราฟีนสามชั้น .....	61
3.25 ตัวอย่างตำแหน่งของไนโตรเจนในโครงสร้างของกราฟีน .....	61
3.26 โครงสร้างแบบจำลองรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน .....	62
3.27 โครงสร้างแบบจำลองฮอลแลนไดต์แมงกานีสออกไซด์ .....	64
3.28 โครงสร้างแบบจำลองเบอร์เนสไซด์แมงกานีสออกไซด์ .....	64
3.29 แบบจำลองโครงสร้างของอัลฟาแมงกานีสออกไซด์ระนาบ (001) (010) และ (110) .....	65
3.30 แบบจำลองโครงสร้างของเบอร์เนสไซด์แมงกานีสออกไซด์ระนาบ (001) และ (020) .....	65
4.1 ผลการวิเคราะห์ขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี .....	68
4.2 ผลการวิเคราะห์ขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนที่เคลือบด้วยความหนาแน่นกระแส 1.5 (a) 2.0 (b) 2.5 (c) 3.0 (d) และ 3.5 (e) มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด .....	69
4.3 ผลการวิเคราะห์ขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์ที่เคลือบด้วยเวลา 1 (a) 5 (b) 10 (c) 15 (d) และ 20 (e) นาทีด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พร้อมด้วยแผ่นสแตนเลสเปล่า (f) 70	
4.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ ของกราฟีนเจือไนโตรเจน (a) ที่ออร์บิทัล C1s (c) กับ O1s (e) และ แมงกานีสออกไซด์ (b) ที่ออร์บิทัล Mn2p (d) กับ O1s (f) .....	71

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนที่เคลือบโดยใช้สารละลาย กราฟีนเข้มข้น 30 และ 35 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร (ซ้ายและขวาตามลำดับ) โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างกัน.....	72
4.6 กราฟแท่งเปรียบเทียบความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนที่เคลือบโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกราฟีนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ในระหว่างการเคลือบต่างกัน โดยวัดที่สแกนเรท 20 (ซ้าย) และ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (ขวา).....	73
4.7 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์นาโนซิท.....	74
4.8 กราฟชาร์จ-ดิสชาร์จของขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนที่เคลื่อนด้วยความหนาแน่นกระแสต่างกัน (ซ้าย) และกราฟีนที่เคลือบด้วยความหนาแน่นกระแส 3.5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความหนาแน่นกระแสต่างกัน .....	74
4.9 กราฟชาร์จ-ดิสชาร์จของขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์ที่เคลือบโดยใช้สารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตและสารละลายแมงกานีสซัลเฟตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์โดยใช้ความหนาแน่นกระแส 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 10 และ 15 นาทีตามลำดับ.....	75
4.10 กราฟอิเล็กโทรเคมีคอลอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีของขั้วไฟฟ้ากราฟีน เจือไนโตรเจนที่เคลือบด้วยความหนาแน่นกระแสต่างกัน .....	76
4.11 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตรที่ใช้ขั้วบวก เป็นแมงกานีสออกไซด์และขั้วลบเป็นกราฟีนเจือไนโตรเจน .....	77
4.12 กราฟชาร์จ-ดิสชาร์จของตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตรที่ใช้ขั้วบวก เป็นแมงกานีสออกไซด์และขั้วลบเป็นกราฟีนเจือไนโตรเจน.....	78
4.13 ระบบโครงสร้างกราฟีนที่ใช้ในการศึกษาและพันธุที่สนใจ DNQ (a) N6 (b) NQ (c) RNQ (d) และ PSG (e) .....	79
4.14 ค่าความหนาแน่นระดับพลังงานของระบบกราฟีน .....	82

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1	แผนการดำเนินงานวิจัยสำหรับ Experimental และ Computational details ..... 3
2.1	ข้อมูลทางเทคนิคของแหล่งกักเก็บพลังงานแต่ละชนิด ..... 11
2.2	เปรียบเทียบลักษณะของตัวเก็บประจุโดยทั่วไปและแบตเตอรี่..... 16
2.3	เปรียบเทียบสมบัติของอิเล็กโทรไลต์แต่ละชนิด ..... 22
2.4	สมบัติของวัสดุคาร์บอนโดยทั่วไปสำหรับขั้วไฟฟ้า EDLC..... 25
3.1	ค่าตัวแปรต่างๆ ที่สามารถปรับได้ในไฟล์ INCAR..... 50
3.2	การตั้งค่าตัวแปรต่างๆในไฟล์ INCAR สำหรับระบบกราฟีนแบบ Bulk ..... 62
3.3	การตั้งค่าตัวแปรต่างๆ ในไฟล์ INCAR สำหรับระบบกราฟีนแบบ Surface ..... 63
3.4	การตั้งค่าตัวแปรต่างๆ ในไฟล์ INCAR สำหรับระบบแมงกานีสออกไซด์แบบ Bulk..... 66
3.5	ระนาบที่ทำการศึกษาของแต่ละวัสดุของแมงกานีสออกไซด์ ..... 67
4.1	ข้อมูลเชิงโครงสร้างและอิเล็กทรอนิกส์เบื้องต้นของระบบกราฟีนที่คำนวณได้ ..... 79
4.2	ค่าพลังงานพื้นผิวของระบบโครงสร้างกราฟีนของแต่ละโครงสร้าง..... 81
4.3	ค่าพลังงานพื้นผิวของแต่ละระบบแบบจำลองโครงสร้างแมงกานีสออกไซด์ ..... 83



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันมีแหล่งพลังงานจำนวนมากเกิดขึ้นเพื่อตอบสนองความต้องการใช้พลังงานของผู้คนไม่ว่าจะทั้งในทางด้านอุตสาหกรรมหรือในชีวิตประจำวันก็ตาม แต่การนำพลังงานเหล่านี้โดยเฉพาะพลังงานไฟฟ้ามาใช้นั้นพบว่าปริมาณของพลังงานที่สามารถผลิตได้มีมากกว่าพลังงานที่ใช้ส่งผลให้พลังงานบางส่วนต้องมีการนำไปเก็บไว้ในอุปกรณ์กักเก็บพลังงานเช่น แบตเตอรี่ ตัวเก็บประจุไฟฟ้า ตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวด เป็นต้น และพลังงานส่วนที่เหลือที่ไม่สามารถเก็บไว้ได้จะสูญเสียไปในรูปแบบของพลังงานชนิดอื่นที่ไม่สามารถนำมาใช้ได้[1][2]

ตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวด หรือ ซูเปอร์คาปาซิเตอร์ มีความโดดเด่นที่สามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าได้มากกว่าตัวเก็บประจุทั่วไปหรือเทียบเท่ากับความสามารถในการเก็บประจุของแบตเตอรี่ สามารถสะสมและปลดปล่อยประจุไฟฟ้าได้อย่างรวดเร็วและมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามลักษณะของการเก็บประจุคือตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบอเล็กทริกดับเบิลเลเยอร์ (Electrical double-layer capacitor : EDLC) และตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบซูโด (Pseudo-capacitor) โดย EDLC จะมีลักษณะการเก็บประจุไฟฟ้าโดยอาศัยแรงทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic force) ในการเหนี่ยวนำให้ประจุไฟฟ้าเกิดการเคลื่อนที่ ในขณะที่ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบซูโดจะอาศัยทั้งแรงทางไฟฟ้าสถิตและปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีร่วมกัน ทั้งนี้ได้มีการสร้างตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดที่นำเอาลักษณะการเก็บประจุไฟฟ้าทั้งสองแบบมารวมกันเรียกว่า ตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตร (Asymmetric Supercapacitor : ASC) โดยลักษณะการเก็บประจุไฟฟ้าแบบ EDLC นั้นสามารถพบได้ในวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น กราฟีน ส่วนการเก็บประจุไฟฟ้าแบบซูโดนั้นจะพบในพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เช่น พอลิไพโรล พอลิอานิลิน และในออกไซด์ของโลหะ เช่น นิกเกิลออกไซด์ แมงกานีสออกไซด์ เป็นต้น

ในการสร้าง ASC ขึ้นมานั้นได้มีการศึกษาวิจัยวัสดุต่างๆ หลายชนิดที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุให้สูงขึ้น โดยกราฟีนและแมงกานีสออกไซด์เองก็เป็นหนึ่งในวัสดุที่น่าสนใจดังกล่าวข้างต้น สำหรับกราฟีนนั้นมีลักษณะเป็นแผ่นของอะตอมคาร์บอนที่ต่อกันเป็นรูปหกเหลี่ยมต่อกัน มีความหนาเพียง 1 อะตอมคาร์บอนส่งผลให้กราฟีนมีน้ำหนักเบาอีกทั้งยังสามารถนำประจุไฟฟ้าที่มีความเร็วสูงมากๆ ได้ ทำให้เหมาะกับการนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าเพื่อให้ได้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้นและ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นำไปสู่ค่ากำลังไฟฟ้าที่สูงขึ้น[2] ในขณะที่แมงกานีสออกไซด์ซึ่งเป็นออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน มีความน่าสนใจที่ตัวอะตอมของแมงกานีสสามารถมีเลขออกซิเดชันได้หลากหลายค่าส่งผลให้แมงกานีสออกไซด์สามารถรวมตัวกันเกิดเป็นโครงสร้างผลึกที่มีความแตกต่างกันได้หลายรูปแบบ อีกทั้งยังมีความสามารถในการเก็บประจุต่อมวลในทางทฤษฎีที่สูง สามารถจัดซื้อสารตั้งต้นได้ง่ายเนื่องจากเป็นธาตุที่มีปริมาณมากบนโลก และยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย[3][4]

ในกระบวนการสังเคราะห์ฟิล์มบางลงบนขั้วโลหะสแตนเลสเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุ มีด้วยกันหลายวิธี เช่น วิธีการเคลือบฟิล์มด้วยการสปัตเตอร์ริง วิธีการพาดเคลือบด้วยโซลเจล วิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้า เป็นต้น โดยวิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้านั้นเป็นวิธีการที่น่าสนใจเนื่องจากเป็นวิธีการที่สามารถนำไปใช้ในการผลิตระดับอุตสาหกรรมได้ อีกทั้งยังเป็นกระบวนการที่ง่าย ใช้เวลาไม่นานเมื่อเทียบกับวิธีการที่ต้องทำในระบบสุญญากาศและสามารถควบคุมตัวแปรต่างๆ เพื่อให้ได้ลักษณะโครงสร้างทางกายภาพของฟิล์มตามที่ต้องการได้

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมกราฟีนและแมงกานีสออกไซด์โดยใช้วิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้าเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับ ASC โดยศึกษาตั้งแต่ปัจจัยของสารละลายตั้งต้นที่มีผลต่อการยึดเกาะของฟิล์มบางกราฟีนกับขั้วโลหะสแตนเลส และการสร้าง ASC จากขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์และขั้วไฟฟ้ากราฟีนพร้อมกับศึกษาความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ากราฟีนและ ASC นอกจากนี้ยังได้ศึกษากลไกในการเก็บและคายประจุของขั้วไฟฟ้าทั้งสองชนิดด้วยการคำนวณโดยใช้การจำลองรูปแบบโครงสร้างของขั้วไฟฟ้าบนพื้นฐานของทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

## 1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

1.2.1 เพื่อเตรียมขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์ ด้วยวิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้า โดยใช้สารละลายตั้งต้นที่แตกต่างกัน

1.2.2 เพื่อสร้างตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตรจากขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกัน

1.2.3 เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพของขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้า

1.2.4 เพื่อศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้า

1.2.5 เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง พลังงาน และอิเล็กทรอนิกส์ของขั้วไฟฟ้ากราฟีนและ

ขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์โดยใช้การคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 1.3 แผนการดำเนินงานวิจัย

#### 1.3.1 การเตรียมและศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์ (Experimental details)

- แผนงานที่ 1 ทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย (Literature review)
- แผนงานที่ 2 เตรียมขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์
- แผนงานที่ 3 ตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติด้านต่างๆ รวมถึงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์
- แผนงานที่ 4 ประกอบตัวเก็บประจุไฟฟ้าที่ยังยวดแบบไม่สมมาตรจากขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ จากนั้นนำไปวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของอุปกรณ์

#### 1.3.2 การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง พลังงานและพื้นผิวของวัสดุด้วยวิธีการคำนวณบนพื้นฐานทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Computational details)

- แผนงานที่ 5 คำนวณหาโครงสร้างที่มีความเสถียร (Geometry optimization) แบบ Bulk system ของทั้งขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์
- แผนงานที่ 6 ศึกษาพลังงานที่บริเวณพื้นผิว (Surface energy) ความหนาแน่นระดับพลังงาน (Density of state) และค่าประจุของอะตอมภายในโครงสร้าง (Bader charge) ของขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์และขั้วไฟฟ้ากราฟีนที่มีลักษณะเป็นไปตามผลการวิเคราะห์ในเบื้องต้นและโครงสร้างแบบที่มีความเหมาะสมที่สุดที่เป็นไปได้จากวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

ตารางที่ 1.1 แผนการดำเนินงานวิจัยสำหรับ Experimental และ Computational details

ลำดับ แผนงาน วิจัย	ระยะเวลา (เดือน)									
	ส.ค. 2560	ก.ย. 2560	ต.ค. 2560	พ.ย. 2560	ธ.ค. 2560	ม.ค. 2561	ก.พ. 2561	มี.ค. 2561	เม.ย. 2561	พ.ค. 2561
1										
2										
3										
4										
5										
6										

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.4 ขอบเขตงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้มีการเตรียมขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับ ASC

### 1.4.1 ขั้วไฟฟ้ากราฟีน

1.4.1.1 เตรียมสารละลายกราฟีนโดยผสมผงกราฟีนเจือไนโตรเจนกับเอทานอลแล้วจึงเติมผลึกแมกนีเซียมไนเตรทลงไป โดยกำหนดให้ความเข้มข้นของกราฟีนในสารละลายเป็น 0.30 0.35 0.40 0.45 และ 0.50 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร

1.4.1.2 ในระหว่างการเคลือบด้วยไฟฟ้าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อพื้นที่เป็น 1.5 2.0 2.5 3.0 และ 3.5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร

1.4.1.3 ระยะเวลาในการเคลือบคือ 3.0 นาที

1.4.1.4 ระยะห่างระหว่างขั้วบวกและลบจะคงไว้ที่ 1.0 เซนติเมตร

1.4.1.5 อุณหภูมิคงไว้ที่ 60 องศาเซลเซียส

### 1.4.2 ขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์

1.4.2.1 ใช้สารละลายต่างหัตถิ (KMnO<sub>4</sub>) และสารละลายแมงกานีสซัลเฟต (MnSO<sub>4</sub>) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์เป็นสารละลายในระหว่างการเคลือบด้วยไฟฟ้า

1.4.2.2 ใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคงที่ที่ 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร

1.4.2.3 ระยะเวลาในการเคลือบเป็น 10 และ 15 นาทีสำหรับสารละลาย KMnO<sub>4</sub> และสารละลาย MnSO<sub>4</sub> ตามลำดับ

1.4.2.4 ระยะห่างระหว่างขั้วบวกและขั้วลบคือ 1.0 เซนติเมตร

1.4.3 การตรวจสอบและวิเคราะห์ผลลักษณะทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุด้วยเทคนิค Raman SEM XPS และ Potentiometry

1.4.4 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง พลังงานและพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าจะอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นในการคำนวณ

1.4.4.1 ใช้กระบวนการ Convergence ในการหาตัวแปรทางพลังงานที่เหมาะสมสำหรับการคำนวณในแต่ละโครงสร้าง

1.4.4.2 โครงสร้างแบบจำลองเริ่มต้นจะใช้แบบจำลองที่ได้จากฐานข้อมูลผลึก (Crystallography open database)

1.4.4.3 แบบจำลองโครงสร้างขั้วไฟฟ้ากราฟีน ประกอบไปด้วยโครงสร้างก่อนกราฟีน โครงสร้างพื้นผิวกราฟีนแบบ 1 ถึง 3 ชั้น และโครงสร้างพื้นผิวกราฟีนที่มีการเจือไนโตรเจนแบบ NQ และ N-6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4.4.4 แบบจำลองโครงสร้างขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์ ประกอบไปด้วยวัฏภาคหลัก 2 วัฏภาคคือฮอลแลนไดต์ (Alpha :  $\alpha$ ) และเบอร์เนสไซต์ (Delta :  $\delta$ )

1.4.4.5 ในแต่วัฏภาคจะแบ่งเป็นโครงสร้างของก้อนแมงกานีสออกไซด์และพื้นผิวแมงกานีสออกไซด์โดยพื้นผิวของแมงกานีสออกไซด์จะใช้เป็นระนาบที่พบมากที่สุดตามผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.5.1 สามารถเตรียมขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์ด้วยวิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้าโดยใช้สารละลายตั้งต้นที่แตกต่างกัน

1.5.2 สามารถสร้างตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตรจากขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟต

1.5.3 สามารถอธิบายสมบัติทางกายภาพของขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้า

1.5.4 สามารถอธิบายสมบัติทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้า

1.5.5 สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้าง พลังงาน และอิเล็กทรอนิกส์ของขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์โดยใช้การคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

## บทที่ 2

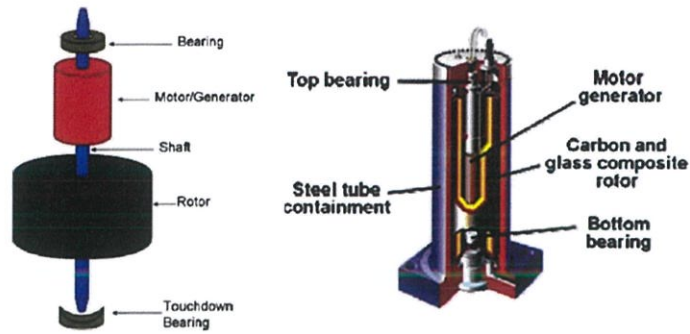
# ทฤษฎีวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 อุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้า

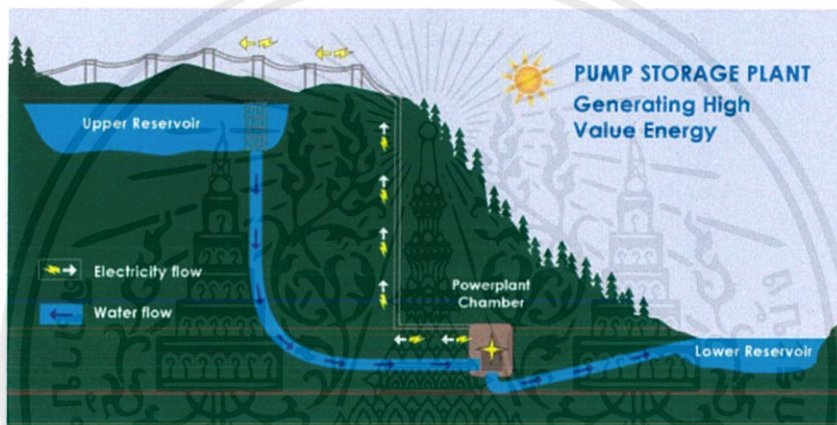
พลังงานไฟฟ้าคือพลังงานรูปหนึ่งที่พบได้มากที่สุด มีอัตราการบริโภคเป็นอันดับสองรองจากน้ำมันตามผลของสถิติในปี พ.ศ. 2555 โดยมีกำลังการผลิตหลักคือโรงไฟฟ้า เมื่อกำลังไฟที่ผลิตได้มีพลังงานไม่มากพอ กังหันหรือโรงไฟฟ้าพลังงานน้ำจะเป็นส่วนที่มาช่วยเติมเต็มในส่วนที่ขาดไป การเพิ่มจำนวนของพลังงานทางเลือกที่มากขึ้นในปัจจุบันได้ส่งผลต่อการควบคุมเสถียรภาพของระบบพลังงานเนื่องจากการขาดความสมดุลของอุปสงค์และอุปทาน ด้วยเหตุนี้เองการกักเก็บพลังงานจึงมีความจำเป็นมากขึ้น แต่ถึงอย่างนั้นการเก็บพลังงานที่ได้มาในรูปของพลังงานไฟฟ้านั้นมีความไม่เสถียรสูงจึงต้องมีการเปลี่ยนรูปของพลังงานไฟฟ้าให้อยู่ในรูปที่มีความเสถียรมากขึ้นและสามารถเปลี่ยนกลับมาเป็นพลังงานไฟฟ้าได้เมื่อต้องการใช้งาน ทั้งนี้มีเทคโนโลยีจำนวนมากที่สามารถเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าให้อยู่ในรูปที่สามารถกักเก็บได้ง่าย โดยเทคโนโลยีเหล่านี้ถูกเรียกว่า เทคโนโลยีแหล่งกักเก็บพลังงานไฟฟ้า สามารถจำแนกได้เป็น แหล่งกักเก็บพลังงานเชิงกล (Mechanical energy storage) แหล่งกักเก็บพลังงานเชิงเคมี (Chemical energy storage) แหล่งกักเก็บพลังงานในรูปแม่เหล็กตัวนำยิ่งยวด (Superconducting magnetic energy storage : SMES) และแหล่งกักเก็บพลังงานเชิงไฟฟ้าเคมี (Electrochemical energy storage)

#### 2.1.1 แหล่งกักเก็บพลังงานเชิงกล

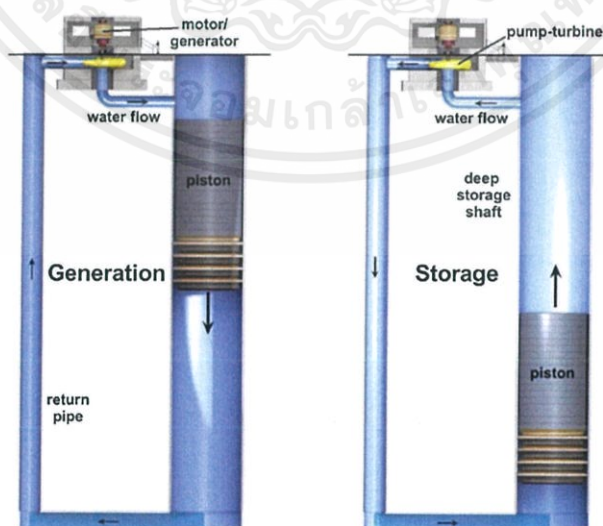
แหล่งกักเก็บพลังงานเชิงกลเป็นระบบทางไฟฟ้าเคมีที่จะทำการเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าให้อยู่ในรูปของพลังงานที่ง่ายต่อการเก็บรักษา ยกตัวอย่างเช่น ล้อตุ่นกำลัง (Flywheels) ระบบกักเก็บพลังงานแบบสูบน้ำกลับ (Pumped hydro energy storage) โมดูลกำลังแรงโน้มถ่วง (Gravity power module) แหล่งกักเก็บพลังงานอากาศอัด (Compressed air energy storage) และแหล่งกักเก็บพลังงานปั๊มเพิ่มความดันของเหลว (Liquid-piston energy storage)



รูปที่ 2.1 ล้อตุ้มกำลัง (Flywheels)[5]

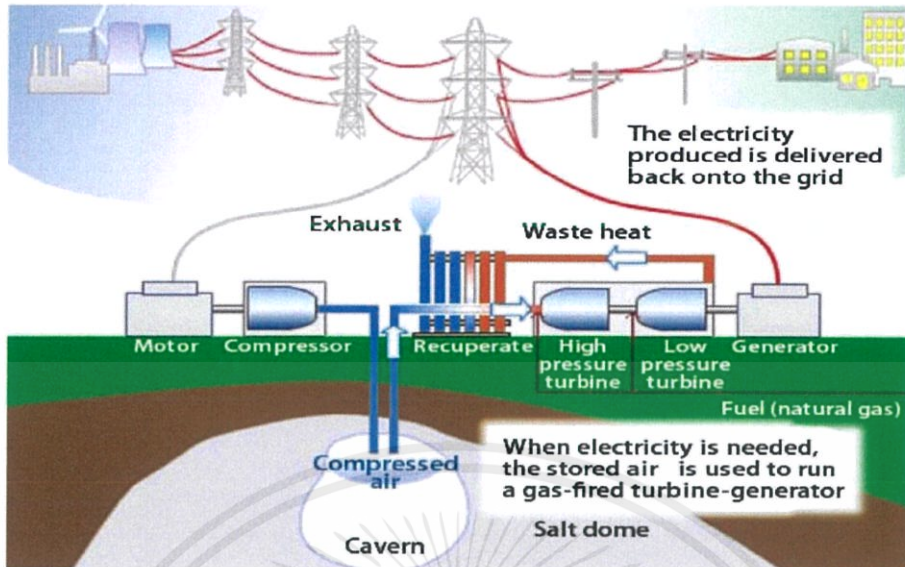


รูปที่ 2.2 ระบบกักเก็บพลังงานแบบสูบน้ำกลับ (Pumped hydro energy storage)[5]

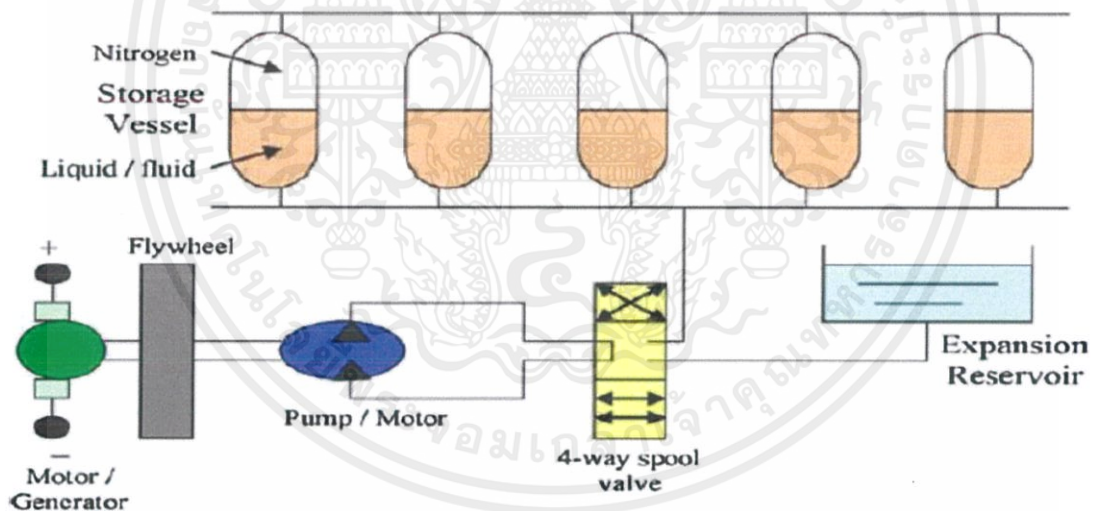


รูปที่ 2.3 โมดูลกำลังแรงโน้มถ่วง (Gravity power module)[5]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 แหล่งกักเก็บพลังงานอากาศอัด (Compressed air energy storage)[5]

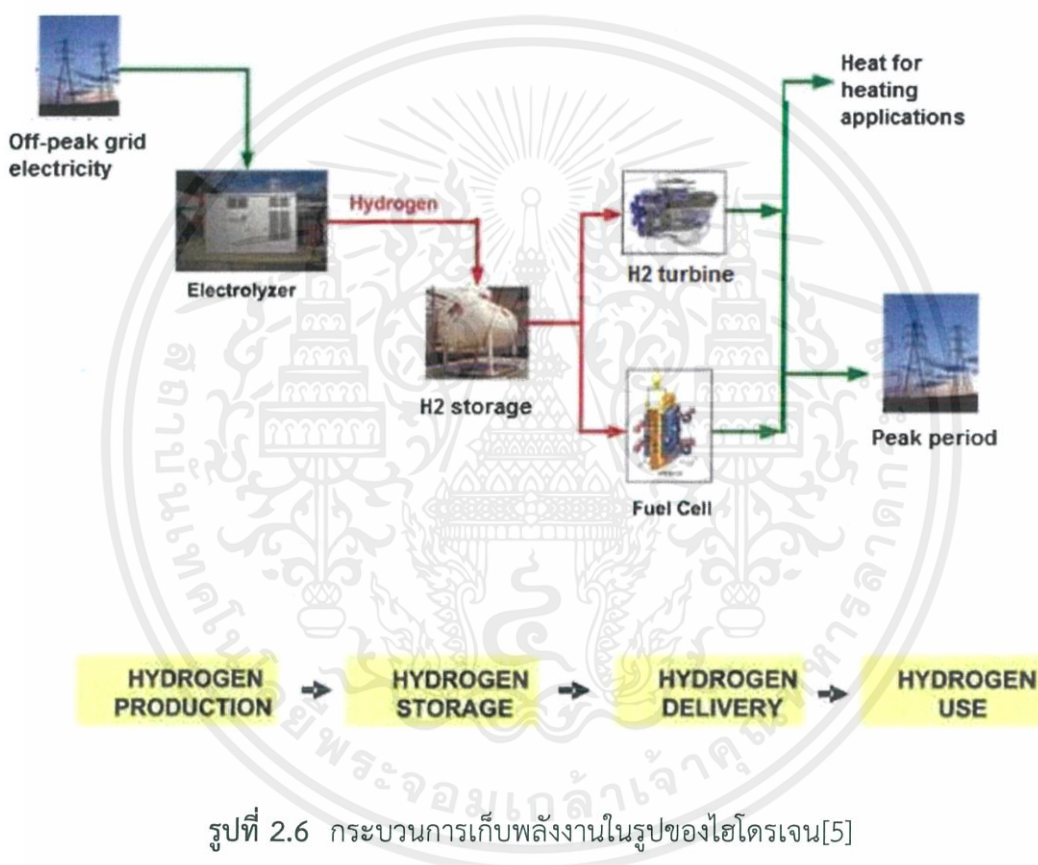


รูปที่ 2.5 แหล่งกักเก็บพลังงานปั๊มเพิ่มความดันของเหลว (Liquid-piston energy storage)[5]

### 2.1.2 แหล่งกักเก็บพลังงานเชิงเคมี

แหล่งกักเก็บพลังงานเชิงเคมีนั้นครอบคลุมเทคโนโลยีทั้งหมดที่ใช้พลังงานไฟฟ้าในการสร้างสารประกอบทางเคมีซึ่งสามารถเก็บและนำมาใช้เป็นแหล่งให้กำเนิดพลังงานได้ โดยสารประกอบเคมีดังกล่าวโดยส่วนมากแล้วมีความหนาแน่นพลังงานสูงกว่าแหล่งพลังงานกักเก็บเชิงกล โดยเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารประกอบที่ได้รับความสนใจเป็นจำนวนมากนั้นได้แก่ ไฮโดรเจน มีเทน สารประกอบไฮโดรคาร์บอน และเมทานอล ทั้งนี้จากสารประกอบที่ได้กล่าวมานั้นสารประกอบที่สามารถผลิตจากไฟฟ้าได้ง่ายที่สุดก็คือไฮโดรเจน (ผลิตโดยการทำให้น้ำเกิดอิเล็กโทรไลซิส) และสารประกอบอื่นๆ เองก็สามารถผลิตโดยใช้ไฮโดรเจนร่วมกับคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบ Fischer-Tropsch (Fischer-Tropsch synthesis) แต่สำหรับพลังงานไฟฟ้าที่ได้จากเชื้อเพลิงฟอสซิล การกักเก็บพลังงานในรูปแบบนี้จะทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานเกินความจำเป็น ดังนั้นวิธีการที่เหมาะสมที่สุดคือการเปลี่ยนให้ไฮโดรเจนกลับไปเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง



รูปที่ 2.6 กระบวนการเก็บพลังงานในรูปของไฮโดรเจน[5]

### 2.1.3 แหล่งกักเก็บพลังงานในรูปแม่เหล็กตัวนำยิ่งยวด (SMES)

แหล่งกักเก็บพลังงานในรูปแม่เหล็กตัวนำยิ่งยวดใช้สนามแม่เหล็กในการกักเก็บพลังงานโดยการลดอุณหภูมิลงให้อยู่ในระดับที่ต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤติของการเป็นตัวนำยิ่งยวด ทั้งนี้เกิดขึ้นโดยการเหนี่ยวนำไฟฟ้ากระแสตรงเข้าสู่ขดลวดที่มีความเป็นตัวนำยิ่งยวด (ความต้านทานทางไฟฟ้าเข้าใกล้ 0 ซึ่งโดยส่วนมากสร้างจากนิโอเบียมไทเทเนียม (NbTi)) โดยลดอุณหภูมิลงไปที่ -270 องศาเซลเซียส ทั้งนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อดีของการกักเก็บพลังงานในรูปของ SMES คือมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน มีการเก็บและคายประจุได้อย่างรวดเร็ว แต่มีข้อเสียที่ต้นทุนและการบำรุงรักษาเพื่อใช้งานต้องใช้เวลาเป็นจำนวนมาก

## 2.1.4 แหล่งกักเก็บพลังงานเชิงไฟฟ้าเคมี

### 2.1.4.1 แหล่งกักเก็บพลังงานแบบแบตเตอรี่

แบตเตอรี่หรือรีชาร์จแบตเตอรี่เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่เก่าแก่ที่สุดชนิดหนึ่งโดยมีลักษณะการเก็บพลังงานไฟฟ้าอยู่ในรูปของพลังงานเคมี โดยพลังงานไฟฟ้าที่มีการกักเก็บและคายออกไปนั้นเกิดจากปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น แบตเตอรี่ที่มีอยู่ในปัจจุบันมีขนาดที่แตกต่างกันออกไป โดยมีความสามารถในการเก็บประจุตั้งแต่ 100 วัตต์ ไปจนถึงระดับเมกวัตต์ ประสิทธิภาพในการเก็บประจุโดยประมาณอยู่ในช่วง 60-80% ตามรอบการใช้งานและชนิดของสารเคมีที่นำมาใช้ โดยตัวแบตเตอรี่นั้นเป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่มีความแพร่หลายมากที่สุดในการนำไปใช้งานในระบบทางพลังงาน เช่น ยานยนต์ไฟฟ้า เรือดำน้ำ การปฏิบัติการในอวกาศ เครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์ขนาดพกพา และระบบเครือข่ายไร้สาย

### 2.1.4.2 แหล่งกักเก็บพลังงานแบบตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวด

ตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวด หรือ Supercapacitor รู้จักกันในหลายชื่อ เช่น Electrochemical capacitors (ECs) Ultracapacitor หรือ Electric double layer capacitor เป็นอุปกรณ์ที่ก่อนหน้านี้ไม่ได้รับความสนใจมากนักจนกระทั่งความต้องการของระบบกักเก็บพลังงานความเร็วสูงเพิ่มสูงขึ้นเพื่อนำมาแทนแบตเตอรี่แบบลิเทียมไอออนแบบดั้งเดิมที่มีการเก็บและคายประจุที่ช้าอีกทั้งยังมีอายุการใช้งานที่ค่อนข้างจำกัด ด้วยความต้องการนี้ทำให้มีการพัฒนาเทคโนโลยีการเก็บประจุชนิดนี้มากขึ้น[5]

ตารางที่ 2.1 ข้อมูลทางเทคนิคของแหล่งกักเก็บพลังงานแต่ละชนิด[5]

Technology	Energy density Wh/kg(W h/L)	Power density W/kg(W/L)	Power rating	Discharge time	Suitable storage duration	Life time (years)	Cycle life (cycles)	Capital Cost		Round trip efficiency (%)	Technological maturity
								\$/kW	\$/kWh		
Flywheel	10-30(20-80)	400-1500(1000-2000)	0-250 kW	ms-15 min	s-min	~15	20,000+	250-350	1000-5000	85-95	Commercial
PHES	0.5-1.5(0.5-1.5)		100-5000 MW	1-24 h+	h-months	40-60		600-2000	5-100	65-87	Matured
CAES	30-60(3-6)		5-300 MW	1-24 h+	h-months	20-60		400-800	2-50	50-89	Developed
GES											
GPM	1.06(1.06)	3.13(3.13)	40-150 MW	34 s	h-months	30+		1000		75-80	Concept
ARES			100-3000 MW		h-months	40+		800		75-86	Concept
HES											
Fuel cell	800-10,000(500-3000)	500+(500+)	0-50 MW	s-24+h	h-months	5-15	1000	10,000+		20-35	Developing
Gas engine	33,300(530-750)		0-50 MW	s-24+h	h-months				6000-20,000	40-50	Developing
Super-capacitor	2.5-15	500-5000	0-300 kW	ms-60 min	s-h			100-300	300-2000	90-95	Developed
Batteries											
NaS	150-240(150-250)	150-230	50 kW-8 MW	s-h	s-h	10-15	2500	1000-3000	300-500	80-90	Commercial
NaNiCl	100-120(150-180)	150-200(220-300)	0-300 kW	s-h	s-h	10-14	2500+	150-300	100-200	85-90	Commercial
VRB	10-30		30 kW-3 MW	s-10 h	h-months	5-10	12,000+	600-1500	150-1000	85-90	Demonstration
FeCr	10-50	16-33	5-250 kW	s12+h	h-months			250	250	70-80	Commercial
ZnBr	30-50(30-60)		50 kW-2 MW	s-10 h	h-months	5-10	2000+	700-2500	150-1000	70-80	Demonstration
Zn-air	150-3000(500-10,000)	100	0-10 kW	s-24+h	h-months			100-250	10-60	50-55	Demonstration
Li-ion	75-200(200-500)	500-2000	0-100 kW	min-h	min-days			1200-4000	600-2500	85-90	Demonstration
SMES	0.5-5(0.2-2.5)	500-2000(1000-4000)	100 kW-10 MW	m-8 s	min-h	20+	100,000+	200-300	1000-10,000	95-98	Demonstration
LAES	97		350 kW-5 MW	1-24 h+	h-months	20+		1000-2000		50-70	Demonstration

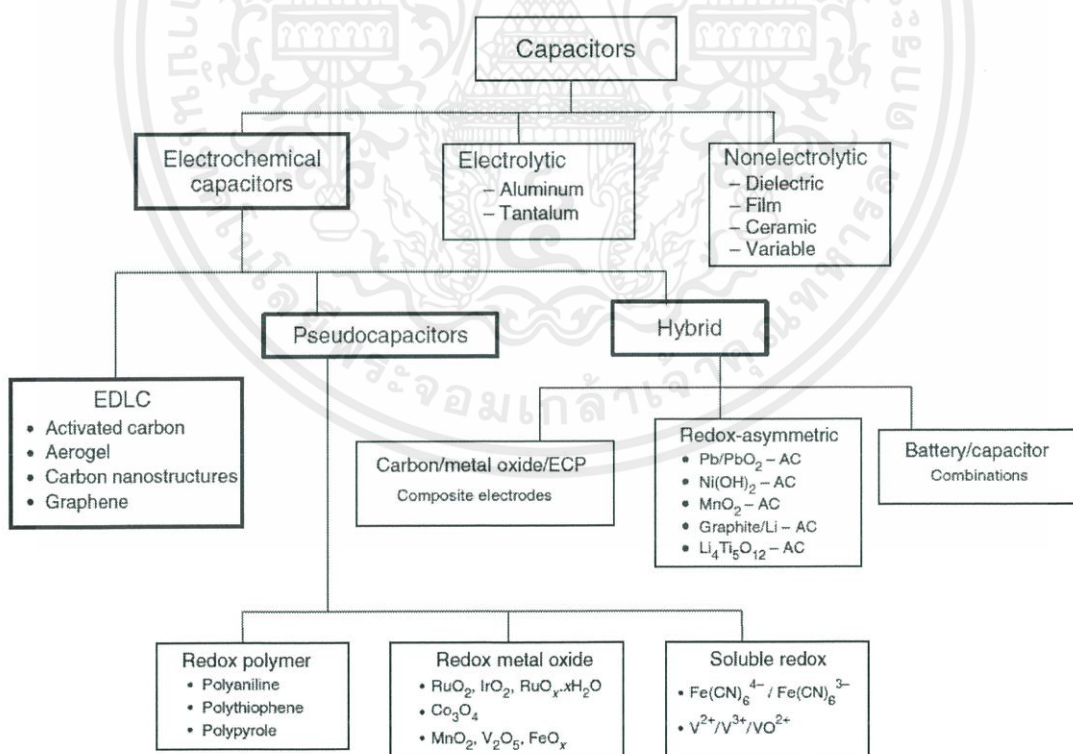
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2 ตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวด

Alessandro Volta ผู้ประดิษฐ์แบตเตอรี่เป็นคนแรกในปีคริสตศักราช 1800 โดยใช้แผ่นโลหะที่แตกต่างกัน 2 ชนิดมาเรียงสลับกันโดยแทรกแต่ละชั้นด้วยกระดาษที่ชุบด้วยน้ำส้มสายชูหรือน้ำเกลือ เรียกว่า Volta's pile[6]

ในยุคก่อนที่จะมี Volta's pile นั้น นักวิจัยในศตวรรษที่ 18 ได้ใช้ Leden jar เป็นแหล่งจ่ายพลังงานไฟฟ้า โดยตัว Leden jar ดังกล่าวเป็นตัวเก็บประจุในยุคแรกๆ โดยใช้ไหลแก้วที่เคลือบทั้งภายนอกและภายในด้วยชั้นฟอยล์เงินบางๆ ทั้งนี้ให้ชั้นของฟอยล์ภายนอกทำหน้าที่เป็นขั้วลบ (ground) จะทำให้สามารถชาร์จชั้นฟอยล์ด้านในด้วยเครื่องกำเนิดไฟฟ้าได้

ในปัจจุบันตัวเก็บประจุได้มีความหลากหลายมากขึ้นโดยแบ่งชนิดออกไปตามตัว dielectric ที่นำมาใช้ โดยได้มีการพัฒนาตัวเก็บประจุพลังงานสูงจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (Electrochemical capacitors : ECs) ขึ้นมา โดย ECs นี้เองได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากเก็บพลังงานได้มาก มีเสถียรภาพที่ดี มีอายุการใช้งานยาวนาน มีกำลังในการชาร์จและดิสชาร์จสูง และพลังงานที่ได้มีประสิทธิภาพสูง



รูปที่ 2.7 การแยกชนิดตัวเก็บประจุโดยทั่วไป[7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.2.1 หลักการของตัวเก็บประจุไฟฟ้า

ตัวเก็บประจุใช้การเก็บพลังงานในรูปของสนามไฟฟ้าสถิตมากกว่าในรูปของสารเคมี มีส่วนประกอบได้แก่ขั้วไฟฟ้า (plate) สองแผ่นแยกออกจากกันด้วยวัสดุ dielectric สามารถชาร์จได้ โดยการให้ความต่างศักย์ (voltage) คร่อมระหว่างแผ่นขั้วไฟฟ้าทั้งสองซึ่งจะทำให้เกิดประจุสะสมขึ้นบริเวณแผ่นโลหะทั้งสอง โดยความสามารถในการกักเก็บประจุของตัวเก็บประจุไฟฟ้าสามารถคำนวณได้จาก

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

โดย C คือ ความสามารถในการกักเก็บประจุ (Farads : F)

Q คือ ประจุบนแผ่นขั้วไฟฟ้า (Coulomb : C)

V คือ ความต่างศักย์ตกคร่อมระหว่างแผ่นขั้วไฟฟ้า (Volt : V)

สำหรับตัวเก็บประจุแบบแผ่นคู่ขนานโดยทั่วไปค่า C จะคำนวณได้จาก

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{D} \quad (2.2)$$

โดย A คือ พื้นที่ผิวของแผ่นขั้วไฟฟ้า  $\epsilon_0$  คือ permittivity ของสุญญากาศ

D คือ ระยะห่างระหว่างแผ่นขั้วไฟฟ้า  $\epsilon_r$  คือ permittivity ของวัสดุ dielectric

ดังนั้นสามตัวแปรหลักที่เป็นตัวกำหนดความสามารถในการเก็บประจุของตัวเก็บประจุไฟฟ้าก็คือ พื้นที่ผิวของแผ่นขั้วไฟฟ้า ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า และสมบัติของวัสดุ dielectric

สมบัติหลักๆ ของตัวเก็บประจุไฟฟ้าคือความหนาแน่นพลังงาน (Energy density) และความหนาแน่นกำลังงาน (Power density) โดยปริมาณทั้งสองสามารถระบุเป็นต่อหน่วยน้ำหนัก หรือต่อหน่วยปริมาตรได้ หากเป็นต่อหน่วยน้ำหนักจะเรียกว่าค่าพลังงานต่อน้ำหนัก (Specific energy) และค่ากำลังงานต่อน้ำหนัก (Specific power) ทั้งนี้พลังงานที่เก็บในตัวเก็บประจุไฟฟ้าสามารถคำนวณได้จาก

$$E = \frac{CV^2}{2} \quad (2.3)$$

จากสมการสามารถกล่าวได้ว่าค่าพลังงานจะสูงที่สุดก็ต่อเมื่อค่าความต่างศักย์มีค่าสูงที่สุดซึ่งโดยส่วนมากมักถูกจำกัดโดยค่า breakdown strength ของวัสดุ Dielectric

ทั่วไปแล้ว กำลังงาน (Power : P) เป็นอัตราการรับส่งพลังงานต่อหนึ่งหน่วยเวลา ในการคำนวณหา กำลังของตัวเก็บประจุไฟฟ้าตัวหนึ่งจำเป็นจะต้องคำนึงถึงความต้านทานของชิ้นส่วนภายใน

ตัวเก็บประจุไฟฟ้า เช่น ขั้วเก็บกระแส (Current corrector) ขั้วไฟฟ้า ฉนวน (Dielectric)/อิเล็กทรอนิกส์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โลห์ และ แฉนแยกไอออน (Separator) ในการคำนวณด้วย โดยความต้านทานที่เกิดขึ้นจะเรียกว่า Equivalent series resistance (ESR) ซึ่งค่า ESR นี้เป็นค่าที่กำหนดความต่างศักย์สูงสุดของตัวเก็บประจุในระหว่างการคายประจุ จึงเป็นค่าที่จำกัดพลังงานและกำลังของตัวเก็บประจุด้วย การวัดกำลังของตัวเก็บประจุมักวัดที่ค่า Impedance ที่เหมาะสม (ซึ่งก็คือค่าความต้านทานของ load มีค่าเท่ากับความต้านทานภายในของตัวเก็บประจุ) จะได้ค่ากำลังงานสูงสุด ดังนี้ :

$$P_{\max} = \frac{V^2}{4ESR} \quad (2.4)$$

แต่อย่างไรก็ตามแม้ว่าความต้านทานของตัวเก็บประจุที่ดีควรจะต่ำกว่า Load ที่นำมาต่อด้วย ค่ากำลังที่ได้จะต่ำกว่าค่ากำลังสูงสุดที่คำนวณได้อยู่เล็กน้อย

### 2.2.2 ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมี (ECs)

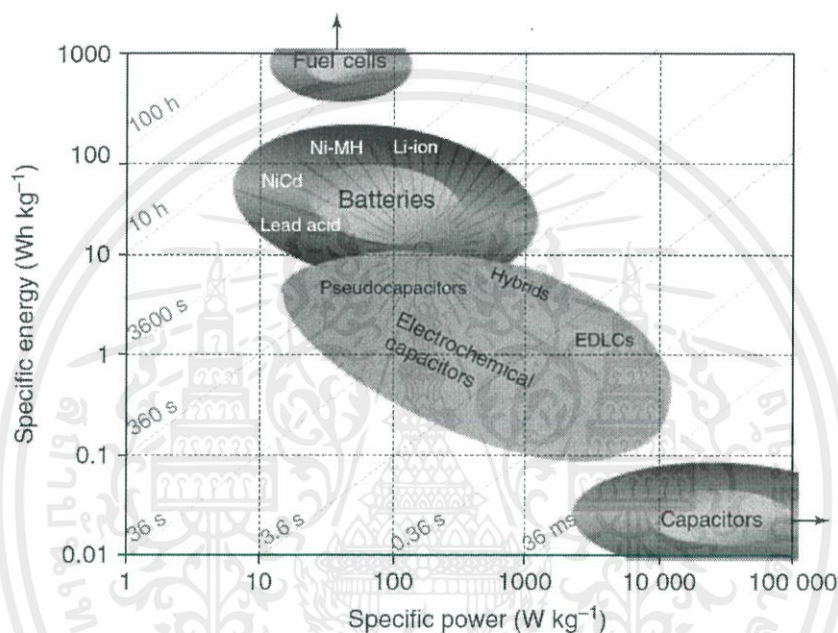
ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีเป็นตัวเก็บประจุแบบพิเศษที่มีลักษณะการเก็บและคายประจุที่บริเวณรอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้าของวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงเช่น วัสดุรูพรุนคาร์บอนหรือโลหะออกไซด์บางชนิดกับอิเล็กโทรไลต์ มีหลักการพื้นฐานในการทำงานคล้ายกับตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบดั้งเดิมและเหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งานที่ต้องการความรวดเร็วในการเก็บและคายพลังงาน แต่อย่างไรก็ตาม ECs ใช้การประกอบขั้วไฟฟ้าที่มีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวเก็บประจุและมีชั้นไดอิเล็กตริกที่บางกว่า เป็นเหตุให้ ECs สามารถมีค่าการเก็บประจุได้สูงกว่าในระดับ 10,000 เท่า นอกจากนี้ ECs ยังสามารถเก็บประจุไฟฟ้าให้อยู่ในรูปที่สามารถมีการเก็บและคายได้หลายรอบ สุดท้ายด้วยค่า ESR ที่ต่ำทำให้ ECs สามารถใช้ในงานที่ต้องการกำลังสูงได้ (อยู่ในระดับกิโลวัตต์ต่อกิโลกรัม)

ขณะที่ ECs สามารถบอกได้ว่ามีลักษณะคล้ายกับรีซอร์จแบตเตอรี่ในการเก็บและคายประจุ แต่กลไกในการเก็บประจุมีความแตกต่างจากแบตเตอรี่อย่างสิ้นเชิง (ใน ECs มีการเก็บประจุแบบ Electrostatic/non-faradic ในขณะที่ในแบตเตอรี่เป็นแบบ Chemical/faradic) ดังนั้นการจะบอกว่า ECs เป็นอุปกรณ์ทดแทนแบตเตอรี่นั้นคงเป็นไปได้ แต่เป็นเสมือนอุปกรณ์ที่มาช่วยเสริมในบางจุดที่แบตเตอรี่ขาดไปเสียมากกว่า แต่หากมีการออกแบบที่ดี ECs ก็สามารถมีค่าการกักเก็บพลังและกำลังงานที่สูงได้ ส่งผลให้สามารถนำไปใช้งานแทนแบตเตอรี่หรือตัวเก็บประจุในการใช้งานบางชนิดได้ (รูปที่ 2.8 ตารางที่ 2.2) เมื่อเปรียบเทียบกับแบตเตอรี่แล้ว ECs สามารถเก็บและคายประจุได้เร็วกว่าเมื่อเทียบที่ปริมาตรเท่ากันแต่ค่าพลังงานต่อน้ำหนักต่ำกว่า ทั้งนี้ความสามารถในการเก็บและคายประจุได้อย่างรวดเร็วและการมีรอบในการใช้งานสูงนั้นเนื่องมาจาก ECs ไม่มีปฏิกิริยาเคมีที่กินเวลานานหรือมีการเปลี่ยนวิฤภาคเกิดขึ้นระหว่างการเก็บและคายประจุเหมือนที่เกิดในแบตเตอรี่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากสมบัติที่มีกำลังสูงแล้ว ECs ยังมีข้อดีอีกหลายอย่างที่ทำให้เหนือกว่าแบตเตอรี่นั้นคือ ใช้ระยะเวลาในการชาร์จสั้น มีอายุการใช้งานยาวนาน สามารถเก็บไว้ได้นาน มีประสิทธิภาพสูง (การเก็บและคายประจุมีค่าใกล้เคียงกัน) และสามารถเก็บประจุจนเต็มหรือคายประจุจนหมดได้โดยไม่ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพหรืออายุการใช้งาน

งานวิจัยในปัจจุบันนี้สามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มใหญ่ๆ ได้ 3 กลุ่ม คือ 1.ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบดับเบิลเลเยอร์ 2.ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีแบบ Pseudocapacitive และ 3.เป็นการนำเอาแบบที่ 1 และ 2 มาผสมรวมกัน



รูปที่ 2.8 ภาพเปรียบเทียบความสามารถของ ECs กับอุปกรณ์ทั่วไป[7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบลักษณะของตัวเก็บประจุโดยทั่วไปและแบตเตอรี่[7]

Characteristics	Capacitor	Carbon EDLC	Battery
Examples	Al, Ta oxide, condenser	Activated carbon in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> or TEABF <sub>4</sub> /ACN	Lead acid, Ni-Cd, and Ni-MH
Storage mechanism	Electrostatic	Electrostatic	Chemical
$E$ (Wh kg <sup>-1</sup> )	<0.1	1–10	~20–150
$P$ (W kg <sup>-1</sup> )	≫10000	500–10 000	<1000
Discharge time ( $t_d$ )	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-3</sup> s	Seconds to minutes	0.3–3 h
Charging time ( $t_c$ )	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-3</sup> s	Seconds to minutes	1–5 h
Efficiency ( $t_d/t_c$ )	~1.0	0.85–0.99	0.7–0.85
Cycle life (cycles)	≫10 <sup>6</sup> (≫10 yr)	> 10 <sup>6</sup> (>10 yr)	~1500 (~3 yr, less for high drain applications)
Limited by:	Design	Impurities	Chemical reversibility
$V_{\max}$	Materials	Side reactions	Mechanical stability
Determined by:	High Dielectric thickness	<3 V Electrode stability	Low Thermodynamics of phase reactions
Charge stored	Strength Between charged plates	Electrolyte stability Interface electrode/electrolyte	Entire electrode
Determined by:	Geometric area of the electrodes Dielectric	Electrode microstructure Active surface area Electrolyte	Active mass Thermodynamics
Discharge profile	$V/t$ : linear trend	$V/t$ : linear trend	Discharge plateau
Self-discharge	Low	Moderate (μAmA)	Low

$E$ , specific energy;  $P$ , specific power;  $V_{\max}$ , maximum cell voltage.

### 2.2.3 ตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบดับเบิลเลเยอร์

#### 2.2.3.1 โมเดลดับเบิลเลเยอร์และวัสดุรูพรุน

แนวคิดของความเป็นดับเบิลเลเยอร์ได้มีการศึกษากันมาตั้งแต่ศตวรรษที่ 19 โดยผู้ริเริ่มการพัฒนาเป็นคนแรกคือ von Helmholtz โดยกล่าวถึงความเป็นดับเบิลเลเยอร์ในสารละลายคอลลอยด์ ทั้งนี้จากโมเดลของ Helmholtz ได้แสดงให้เห็นว่าชั้นของประจุขั้วตรงข้ามกันจะก่อตัวขึ้นที่บริเวณรอยต่อของขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์โดยมีระยะห่างระหว่างกันอยู่ในระดับอะตอม โมเดลดังกล่าวยังรวมไปถึงขั้วไฟฟ้าโลหะหลังจากมีการศึกษาในช่วงปลายของศตวรรษที่ 19 จนถึงช่วงต้นของศตวรรษที่ 20 Stern ทำการรวมเอาโมเดลของ Helmholtz เข้ากับโมเดลของ Gouy-Chapman แล้วเรียก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนที่มีการกระจายตัวของไอออน ณ บริเวณรอยต่อของขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์ทั้งสองส่วนเป็น : Compact layer (Stern layer) คือส่วนที่อยู่ด้านใน ในขณะที่ Diffuse layer เป็นส่วนที่อยู่ด้านนอก ในชั้น Compact layer ไอออนจะถูกแรงจากขั้วไฟฟ้าดูดซับเอาไว้อย่างแน่นหนา ในขณะที่ชั้น Diffuse layer จะมีการกระจายตัวอย่างต่อเนื่องของไอออนจากพลังงานทางความร้อนในสารละลาย ดังนั้นค่าการเก็บประจุบริเวณรอยต่อของขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์ที่มีลักษณะเป็น Double-layer ( $C_{dl}$ ) สามารถแบ่งได้เป็น 2 ค่าคือ ค่าการเก็บประจุ Compact double-layer ( $C_H$ ) และ ค่าการเก็บประจุ Diffuse ( $C_{diff}$ ) ทั้งนี้  $C_H$  และ  $C_{diff}$  เป็นเสมือนส่วนที่มีการเชื่อมต่อกันในค่าการเก็บประจุดับเบิลเลเยอร์ดังนั้น  $C_{dl}$  จึงสามารถเขียนในรูปของความสัมพันธ์แบบอนุกรมได้ดังนี้

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}} \quad (2.5)$$

ตัวแปรที่จะเป็นตัวตัดสินค่าการเก็บประจุของดับเบิลเลเยอร์ได้แก่ วัสดุที่ใช้สร้างขั้วไฟฟ้า (เป็นตัวนำไฟฟ้าหรือเป็นสารกึ่งตัวนำ) พื้นที่ของขั้วไฟฟ้า พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าที่สามารถเข้าถึงได้ สนามไฟฟ้าระหว่างขั้วไฟฟ้า และสมบัติของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (การทำปฏิกิริยา ขนาดของไอออน สภาพขั้วและความชอบให้หรือรับอิเล็กตรอน)

ใน EDLCs วัสดุที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้ามักเป็นวัสดุรูพรุน ดังนั้นลักษณะของดับเบิลเลเยอร์ที่พื้นผิวของรูจึงมีความซับซ้อนมากกว่า ในรูที่มีขนาดเล็กมากๆ ขนาดของรูสามารถเทียบได้กับขนาดความกว้างของรู ชั้นของ Diffuse ที่อยู่รูอาจมีการเชื่อมต่อกันจากพื้นผิวทั้งสองฝั่งของรูส่งผลให้การกระจายตัวของไอออนมีการเปลี่ยนแปลงไป การกระจายตัวของไอออนที่เปลี่ยนไปจะมีลักษณะที่มีความเข้มข้นสูงขึ้นบริเวณพื้นผิวเมื่อมีปริมาณไอออนิกต่ำและจะทำให้ความสามารถในการเก็บประจุของดับเบิลเลเยอร์เพิ่มสูงขึ้นในรูที่มีขนาดน้อยกว่า 1 นาโนเมตร

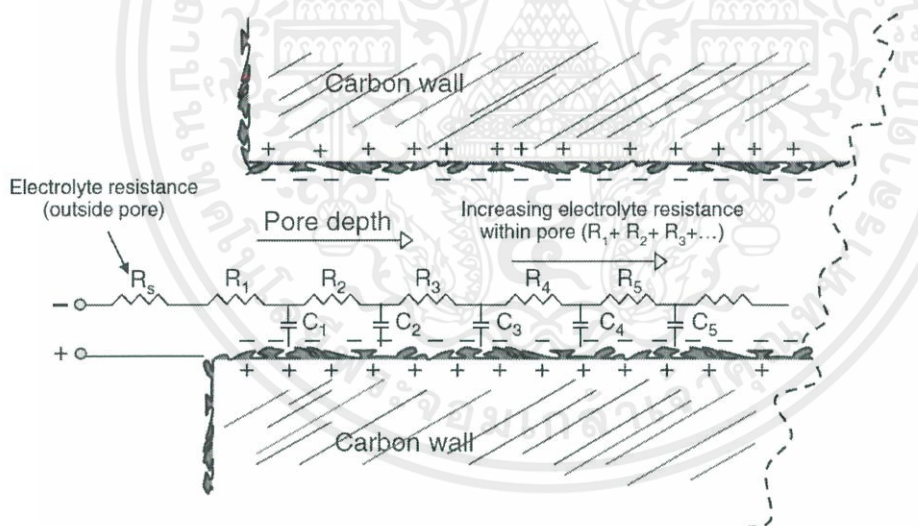
จากงานวิจัยของ Hauang *et al.*[8][9] ได้เสนอแนวทางในการศึกษาของ Double layer บนพื้นผิวของวัสดุรูพรุนโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นในการคำนวณและวิเคราะห์ข้อมูลการทดลอง ทั้งนี้ได้นำรัศมีความโค้งของรูมาใช้ในการคำนวณด้วย ผลที่ได้คือในรูระดับมาโคร (Macropores > 50 นาโนเมตร) มีลักษณะการเก็บประจุเหมือนกับตัวเก็บประจุแบบแผ่นโลหะคู่ขนานเนื่องจากรัศมีความโค้งมีค่ามากทำให้พื้นผิวของรูมีพฤติกรรมเหมือนพื้นผิวในแนวระนาบ ในขณะที่รูขนาดเมโส (Mesopores 2-50 นาโนเมตร) ไอออนของอิเล็กโทรไลต์มีการจัดเรียงตัวตามพื้นผิวของรูมีลักษณะเป็นเหมือนกับทรงกระบอกอยู่ภายในรูอีกชั้นหนึ่งจึงให้ชื่อว่า Electric double-cylinder capacitor (EDCC) ขณะที่รูระดับไมโคร (Micropores < 2 นาโนเมตร) ที่มีขนาดเล็กกว่ารูขนาดเมโสทำให้ไอออนของอิเล็กโทรไลต์ไม่สามารถจัดเรียงตัวเป็นแบบ EDCC ได้ แต่กลับมีลักษณะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การจัดเรียงตัวแบบเป็นเส้นที่เรียกว่า Electric wire-in-cylinder capacitor (EWCC) แทน โดยโมเดลดังกล่าวสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับวัสดุคาร์บอนและอิเล็กโทรไลต์ได้อย่างดีและมีงานวิจัยหลายชิ้นได้นำเอาโมเดลนี้ไปใช้ในการอธิบายลักษณะการเก็บประจุที่สูงกว่าปกติในระดับไมโคร

นอกจากนี้ความแตกต่างกันของสมบัติในการเก็บประจุของ Double layer ยังขึ้นกับความเข้มข้นของวัสดุด้วย การจะทำให้วัสดุคาร์บอนที่มีความเป็นรูพรุนสูงและมีค่าการเก็บประจุสูงนั้น จำเป็นต้องคำนึงถึงรูที่มีขนาดเล็กที่จะไปจำกัดการเคลื่อนที่ของไอออนและจะทำให้การตอบสนองของอุปกรณ์ช้าลง ทั้งนี้การเคลื่อนตัวของอิเล็กโทรไลต์ภายในโครงข่ายของรูพรุนในวัสดุจะถูกจำกัด การเคลื่อนที่ในหลายระดับโดยจะขึ้นอยู่กับขนาดของรู ความคดเคี้ยว ความยาว และปรากฏการณ์ Ion sieving/exclusion ที่ปากรู (ที่มีขนาดเล็กกว่าหรือใกล้เคียงกับขนาดโมเลกุลของไอออน) ดังนั้นพื้นที่ผิวของขั้ววัสดุรูพรุนไม่ได้มีอิเล็กโทรไลต์เข้าถึงทั้งหมดในเวลาเดียวกัน ดังนั้นอัตราการคายประจุจึงแตกต่างกันไปด้วย

จากงานวิจัยของ De Levie[10] ที่ทำการพัฒนาโมเดลสำหรับอธิบายการกระจายตัวของค่าการเก็บประจุในวัสดุรูพรุนตามรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 โมเดลรูพรุนทรงกระบอกและลักษณะการกระจายตัวของค่าการเก็บประจุภายในรูพรุน และวงจรสมมูลที่แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของความต้านทานเมื่อลิกเข้าไปภายในรู[7]

จากรูปได้แสดงส่วนหนึ่งของรูที่มีลักษณะเป็นทรงกระบอกและมีการกระจายตัวของค่าการเก็บประจุอย่างง่ายตามวงจรสมมูลที่ได้แสดงไว้ในภาพหรือที่เรียกว่าโมเดล Transmission line ทั้งนี้ค่า  $R_s$  คือความต้านทานของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ใน Bulk  $C_{dl}$  เป็นค่าการเก็บประจุของ Double layer เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

layer ที่มีการกระจายตัวอยู่ด้านพื้นผิวของรู โดยมี  $R_x$  เป็นความต้านทานที่ต่อกันเป็นอนุกรมลึกลงไปตลอดความยาวของรูโดยจะสัมพันธ์กับความสามารถในการเคลื่อนที่ของไอออนภายในรู เมื่ออิเล็กโทรไลต์เคลื่อนที่ลึกลงไปในรูมากเท่าไรจะยิ่งส่งผลให้ได้รับอิทธิพลจากผนังของรูและลักษณะของรูมากยิ่งขึ้นเท่านั้น และส่งผลต่อการเก็บประจุในที่สุด

#### 2.2.4 การสร้างตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบอิเล็กทริคดับเบิลเลเยอร์

อย่างที่ได้อธิบายไปก่อนหน้านี้ การเก็บประจุของ EDLC มีลักษณะเหมือนกับตัวเก็บประจุแบบดั้งเดิม (Charge separation) สิ่งที่แตกต่างกันคือการที่ EDLC สามารถเก็บประจุได้มากกว่า ทั้งนี้เป็นผลมาจากการใช้วัสดุรูพรุนที่มีพื้นที่ผิวสูง ในขณะที่ตัวเก็บประจุแบบดั้งเดิมใช้แผ่นโลหะคู่ขนาน นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นอีกคือ

- 1 ปริมาณของประจุที่สามารถเก็บได้ในขั้วไฟฟ้าที่มีการเพิ่มพื้นที่ผิวให้สูงขึ้น
- 2 ความบางของชั้น Double layer ที่บริเวณรอยต่อของขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์

การสร้าง EDLC นั้นเหมือนกับแบตเตอรี่ตรงที่มีขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วแช่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยมีฉนวนไฟฟ้าที่ไอออนสามารถเคลื่อนผ่านได้คั่นกลางระหว่างขั้วทั้งสองเพื่อไม่ให้เกิดการลัดวงจรหากันได้ดังที่แสดงในรูปที่ 2.10 (a) ในสภาวะที่ถูกขาร์จสารละลายอิเล็กโทรไลต์บวกและลบจะเคลื่อนเข้าหาขั้วลบและบวกตามลำดับส่งผลให้เกิด double layer ชั้นที่ขั้วไฟฟ้าแต่ละข้าง นอกจากนี้การที่ไอออนมีการแยกประจุออกจากกันยังส่งผลให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นภายในอุปกรณ์ดังที่แสดงในรูปที่ 2.10 (b) ในขณะที่ขั้วไฟฟ้าแต่ละข้างเปรียบเสมือนตัวเก็บประจุหนึ่งตัวเมื่อมองภาพรวมของอุปกรณ์แล้วจะเห็นเป็นตัวเก็บประจุสองตัวต่ออนุกรมกันอยู่ ดังนั้นค่าการเก็บประจุในอุดมคติของอุปกรณ์  $C_{cell}$  จะหาได้จาก

$$\frac{1}{C_{cell}} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \quad (2.6)$$

เมื่อ  $C_+$  และ  $C_-$  เป็นค่าการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าบวกและลบตามลำดับ ดังนั้นหากมองว่าความสามารถในการเก็บประจุของตัวเก็บประจุแบบสมมาตรมีค่า  $C_+$  และ  $C_-$  เท่ากันจะทำให้สามารถคำนวณหาค่าการเก็บประจุของอุปกรณ์ได้ดังนี้

$$C_{cell} = \frac{C_e}{2} \quad (2.7)$$

เมื่อ  $C_e = C_+ = C_-$

ดังนั้นเวลารายงานผลจึงต้องมีการกำกับทุกครั้งว่าค่าการเก็บประจุที่ได้นั้นเป็นค่าการเก็บประจุของอุปกรณ์หรือของขั้ว โดยค่าการเก็บประจุที่มักเห็นในงานวิจัยต่างๆ จะเป็นค่าการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าเพียงขั้วเดียวและมักได้จากการวัดสมบัติทางไฟฟ้าด้วยระบบแบบสามขั้วที่มีขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

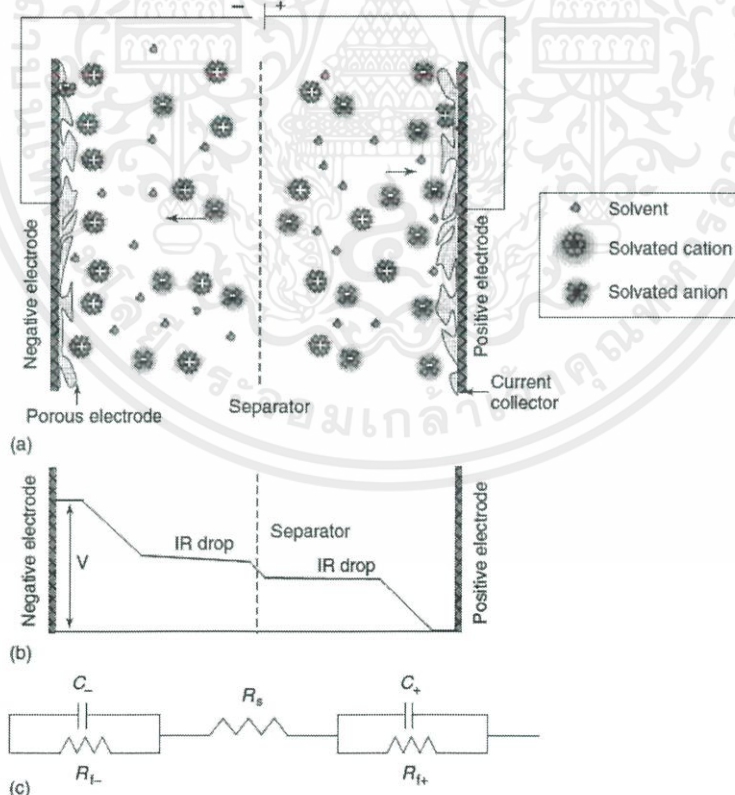
และขั้วไฟฟ้าแคโทดรวมอยู่ด้วย โดยค่าการเก็บประจุนี้มักจะมีค่าสูงกว่าค่าการเก็บประจุที่แท้จริงของอุปกรณ์ซึ่งได้จากการวัดสมบัติทางไฟฟ้าแบบระบบสองขั้ว สิ่งสำคัญอีกอย่างคือการเปรียบเทียบระหว่างค่าการเก็บประจุจำเพาะทั้งต่อมวลและต่อปริมาตร โดยค่าการเก็บประจุจำเพาะ (Gravimetric) สามารถคำนวณได้จาก

$$C_e (\text{Fg}^{-1}) = \frac{2 \times C_{\text{cell}}}{m_e} \quad (2.8)$$

โดย  $m_e$  คือน้ำหนักของวัสดุที่มีการเก็บประจุจริงบนขั้วไฟฟ้าหนึ่งขั้ว หรือในบางครั้งอาจรายงานค่าการเก็บประจุในรูปต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่โดยสามารถคำนวณได้จาก

$$C (\mu\text{F cm}^{-2}) = \frac{C_e (\text{Fg}^{-1})}{SA (\text{m}^2\text{g}^{-1})} 10^2 \quad (2.9)$$

เมื่อ SA คือพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเก็บประจุจริง โดยทั่วไปแล้วค่าการเก็บประจุของวัสดุคาร์บอนจะอยู่ในช่วงของ 10 ถึง 30  $\mu\text{F cm}^{-2}$



รูปที่ 2.10 (a) ตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบ EDLC (b) ลักษณะทั่วไปของศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมระหว่างขั้วไฟฟ้าที่ถูกชาร์จ (c) วงจรสมมูลของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมี[7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในงานส่วนมากที่มีการนำเอาตัวเก็บประจุไปใช้งานมักจะถูกจำกัดด้วยปริมาตรมากกว่าน้ำหนัก ดังนั้นการระบุค่าความสามารถในการเก็บประจุต่อปริมาตรจึงเหมาะสมมากกว่า ซึ่งค่าการเก็บประจุต่อปริมาตรนี้สามารถหาได้จากการนำเอาค่าการเก็บประจุแบบ Gravimetric ทหารด้วยความหนาแน่นของวัสดุที่ใช้ในการเก็บประจุ ในขณะที่ค่าการเก็บประจุแบบต่อน้ำหนักและต่อปริมาตรของขั้วไฟฟ้าสามารถนำไปใช้เป็นแนวทางในการหาวัสดุที่มีคุณภาพในการเก็บประจุ แต่เมื่อพูดถึงตัวอุปกรณ์ที่เสร็จสมบูรณ์แล้วจะต้องระวังในเรื่องของน้ำหนักและปริมาตรของส่วนประกอบอื่นๆ (Binder Additive Collector Separator อิเล็กโทรไลต์ ส่วนห่อหุ้ม และจุดที่เป็นรอยต่อ) ในการคำนวณด้วยโดยส่วนมากแล้วน้ำหนักของวัสดุที่ใช้ในการเก็บประจุจริงจะมีส่วนแค่ 20-30% ของน้ำหนักสุทธิของอุปกรณ์เท่านั้น

จากงานวิจัยของ De Levie[10] ได้มีการอธิบายถึงการกระจายตัวของค่าการเก็บประจุในวัสดุรูพรุนโดยใช้วงจร RC แบบขนาน โดยวงจรสมมูล RC นี้ยังถูกใช้อธิบายระบบการทำงานพื้นฐานของ EDLC อีกด้วย แผนภาพวงจร RC แทนตัวเก็บประจุแบบ Double layer ในรูปที่ 2.10 (a,b) แสดงในรูปที่ 2.10 (c) โดย  $C_{+/-}$  และ  $R_{+/-}$  คือค่าการเก็บประจุและค่าความต้านทานแบบฟาร์ัดสำหรับขั้วไฟฟ้าบวกและลบตามลำดับ สำหรับการคายประจุของอุปกรณ์จะขึ้นอยู่กับค่าของ  $R_f$  ในขณะที่  $R_s$  จะเป็นค่า ESR ของอุปกรณ์ ค่าคงที่ของเวลา ( $\tau$ ) มักถูกกำหนดให้เป็นระยะเวลาที่ใช้ในการตอบสนองของอุปกรณ์ ซึ่งคำนวณได้จาก ความต้าน ( $R$ )  $\times$  ค่าการเก็บประจุ ( $C$ )

ประสิทธิภาพโดยรวมของ EDLC จะขึ้นกับปัจจัยหลัก 2 ปัจจัยคือ ชนิดของวัสดุที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าที่จะเป็นตัวกำหนดความสามารถในการเก็บประจุ และอิเล็กโทรไลต์ที่จะเป็นตัวกำหนดความต่างศักย์ไฟฟ้าที่สามารถใช้งานได้ ปัจจัยอื่นๆ ที่ส่งผลต่อค่า ESR ได้แก่

- ความต้านทานทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า
- ความต้านทานระหว่างวัสดุที่มีหน้าที่เก็บประจุไฟฟ้ากับ Current collector
- ค่าการต้านทานการแพร่ของไอออนในรูขนาดเล็ก
- ค่าความต้านทานของไอออนในการเคลื่อนผ่าน Separator
- ค่าความต้านทานไอออนในอิเล็กโทรไลต์

โดยความต้านทานภายในที่เกิดขึ้นจะเป็นตัวจำกัดกำลังงานของตัวเก็บประจรรวมไปถึงการนำไปใช้งานด้วย

เช่นเดียวกับแบตเตอรี่ตัวเก็บประจุก็มีการนำมาต่อกันแบบอนุกรมและแบบขนานเพื่อให้สามารถใช้งานที่ค่าความต่างศักย์สูงขึ้นหรือให้ได้ค่าการเก็บประจุสูงขึ้น โดยปริมาณของอุปกรณ์ที่จะนำมาต่อกันจะขึ้นอยู่กับงานที่ต้องการนำไปใช้ ทั้งนี้ค่าความต่างศักย์รวมอาจทำให้อุปกรณ์บางตัวเกิดความเสียหายได้ทำให้เป็นสิ่งสำคัญมากเมื่อทำการต่ออุปกรณ์แบบอนุกรมความต่างศักย์ตกร่วมใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุปกรณ์แต่ละตัวจะต้องไม่เกินค่าความตักยสูงสุดที่ใช้งานได้ ซึ่งปัญหาที่จะเกิดขึ้นส่วนมากเกิดจากการที่ค่า ESR ของอุปกรณ์ในระบบมีค่าแตกต่างกัน (ซึ่งเป็นปัญหาในเรื่องของการควบคุมคุณภาพ) หรืออาจเกิดจากอุปกรณ์เกิดการเสื่อมสภาพตามอายุการใช้งานหรือเกิดความเสียหายก็เป็นได้ ดังนั้นในระบบที่มีตัวเก็บประจุหลายตัวอยู่รวมกันมักมีระบบ Cell balancing เข้ามาช่วยควบคุมดูแลในการควบคุมความต่างตักยภายในอุปกรณ์แต่ละตัว

#### 2.2.4.1 อิเล็กโทรไลต์

ชนิดของอิเล็กโทรไลต์ที่มีการใช้งานใน EDLC สามารถแบ่งเป็น 3 ชนิดคือ 1. Aqueous 2. เกลือที่ละลายในสารละลายอินทรีย์ 3. สารละลายของเหลวไอออน ข้อได้เปรียบและข้อเสียเปรียบของอิเล็กโทรไลต์แต่ละชนิดจะอธิบายในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบสมบัติของอิเล็กโทรไลต์แต่ละชนิด[7]

Electrolyte	EW	K	$\eta$	Cost	Assembly environment	Toxicity	Ion size	Pseudo-capacitance
Aqueous	$\leq 1$	H	L	L	Air	L	$\text{HSO}_4^-$ (aqueous) = 0.37 nm $\text{K}^+$ (aqueous) = 0.26 nm	Yes
Organic	2.5–2.7	L	M/H	M/H	Inert atmosphere	M/H	$\text{Et}_4\text{N}^+ \cdot 7\text{ACN}$ = 1.30 nm (solvated) (0.67 nm bare cation) $\text{BF}_4^- \cdot 9\text{ACN}$ = 1.16 nm (solvated) (0.48 nm bare anion)	No
ILs	3–6	VL	H	VH	Inert atmosphere	L	$\text{EMI}^+$ = $0.76 \times 0.43$ nm $\text{TFSI}^-$ = $0.8 \times 0.3$ nm	No

EW (electrochemical window, V);  $\kappa$  (experimental ionic conductivity at 20 °C, mS cm<sup>-1</sup>);  $\eta$  (viscosity at 20 °C, cP); L (low); M (moderate); H (high); VH (very high); VL (very low); ethylmethyimidazole ( $\text{EMI}^+$ ); bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ( $\text{TFSI}^-$ ); and pseudocapacitance (pseudoC).

ในยุคเริ่มแรกของ EDLC จะเป็นการใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิด Aqueous เป็นพื้นฐาน แต่ก็มีมีการนำเอาอิเล็กโทรไลต์อินทรีย์มาใช้งานเพื่อให้ได้ความต่างตักยในการทำงานสูงและส่งผลให้ค่าพลังงานต่อน้ำหนักมีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้ข้อได้เปรียบอีกอย่างที่เซลล์ความต่างตักยสูงมีคือเมื่อต้องการสร้างอุปกรณ์ที่มีความต่างตักยสูงจะใช้จำนวนเซลล์น้อยลง ซึ่งจะช่วยชดเชยในเรื่องของราคาต้นทุนที่สูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของ organic cell และช่วยลดภาระให้กับวงจรปรับสมดุลความต่างศักย์กับเพิ่มความเที่ยงตรงของอุปกรณ์

ความต่างศักย์ของเซลล์นั้นเป็นสิ่งสำคัญที่จะใช้ตัดสินทั้ง specific energy และ specific power [ $P_{\max} = V^2/4ESR$ ] ของ ECs ดังที่ความต่างศักย์ในการทำงานจะขึ้นกับเสถียรภาพของอิเล็กโทรไลต์ อิเล็กโทรไลต์ชนิด Aqueous อย่างเช่นกรดและอัลคาไลน์มีข้อได้เปรียบที่มีการนำไอออนสูง มีราคาถูกและได้รับการยอมรับอย่างแพร่หลาย ที่สำคัญคือมีค่า Specific capacitance ของคาร์บอนสูงกว่ามากในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิด non-Aqueous ค่านี้เองจะเป็นตัวทำให้มีค่า Dielectric constant สูงขึ้น อีกทั้งยังมีความสามารถในการเข้าถึงพื้นที่ผิวสูงอีกด้วย แต่อย่างไรก็ตามอิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้มีช่วงของความต่างศักย์ที่จำกัดโดยมี Decomposition voltage ที่ต่ำ ตัว Current collector ต้องมีการคัดเลือกอย่างถี่ถ้วนเพื่อหลีกเลี่ยงการกัดกร่อนในอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรดหรืออัลคาไลน์ โดยสรุปแล้วหากต้องการเซลล์ที่มีพลังงานสูงอิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้จะมีข้อจำกัดที่มีความต่างศักย์ในการทำงานต่ำ หากต้องการเซลล์ที่มีกำลังสูงและราคาประหยัดอิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้ก็เป็นตัวเลือกที่น่าสนใจ ด้วยค่าการนำไอออนที่สูงของอิเล็กโทรไลต์ชนิด Aqueous จะช่วยลดความต้านทานภายในของอุปกรณ์ ทำให้ได้ Specific power สูงสุด ไม่เพียงแต่ต้นทุนจะต่ำเท่านั้นแต่อิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้ไม่ต้องผ่านกระบวนการ Solvent drying หรือต้องนำไปประกอบภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย ส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตต่ำลง

สารละลายอิเล็กโทรไลต์แบบ non-Aqueous หลายชนิดสามารถมีความต่างศักย์ในการทำงานสูงถึง 2.7 โวลต์ การที่ Specific Energy ของตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดเป็นสัดส่วนกับความต่างศักย์ในการทำงานยกกำลัง 2 อุปกรณ์ที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้จึงเป็นที่น่าสนใจสำหรับการใช้งานที่ต้องการพลังงานสูง และส่วนประกอบของอิเล็กโทรไลต์ที่มีการผสมเกลือ Quaternary alkyl ammonium มักถูกนำไปใช้ในตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดที่มีวงจรมีความต้านทานต่ำ อย่างไรก็ตามการที่อิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้มีความต้านทานไฟฟ้าสูงกว่าอิเล็กโทรไลต์ชนิด Aqueous อย่างน้อยเท่าตัว ส่งผลให้ตัวเก็บประจุที่ได้มีค่าความต้านทานภายในของอุปกรณ์สูงกว่า

ในขณะที่ตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดที่ใช้ทั้งอิเล็กโทรไลต์ชนิด Aqueous และอิเล็กโทรไลต์จากสารอินทรีย์สามารถหาทางเข้าสู่ตลาดได้ แต่ตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดที่ใช้อิเล็กโทรไลต์แบบไอออนของของเหลว (ILs) ยังคงมีจำนวนไม่มากนัก ILs เป็นคลาสของเกลืออินทรีย์ที่เป็นของเหลวที่อุณหภูมิต่ำ สารพวกนี้บางตัวสามารถใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ชนิดปราศจากสารละลายซึ่งทำให้สามารถหลีกเลี่ยงการปะทุและติดไฟได้ อย่างไรก็ตามในปัจจุบันการนำไอออนของของเหลวไอออนที่อุณหภูมิห้อง (RTILs) ยังคงอยู่ในระดับที่ต่ำกว่าอิเล็กโทรไลต์จากสารอินทรีย์ โดยมีค่าการนำอยู่ที่ 0.1-15 มิลลิซีเมนต์ต่อเซนติเมตรที่อุณหภูมิห้อง ในขณะที่ประสิทธิภาพ ณ อุณหภูมิห้องหรือที่อุณหภูมิที่สูงกว่ามี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความน่าสนใจ คือ ความหนืดของ RTILs จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าส่งผลให้ความสามารถในการเคลื่อนที่และการนำไอออนลดลง การสูญเสียความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิต่ำเป็นผลให้ค่า ESR ของอุปกรณ์เพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วและสูญเสียการเข้าถึงความสามารถในการเก็บประจุ วิธีหนึ่งที่สามารถช่วยลดความหนืดของ ILs ได้คือการเติมตัวทำละลายหรือการเติมเกลือ แต่ว่าวิธีนี้จะส่งผลให้เสถียรภาพของ electrochemical window of mixture มีค่าลดลง

สิ่งสำคัญในการตัดสินใจเมื่อทำการเลือกอิเล็กโทรไลต์สำหรับวัสดุรูพรุนคือขนาดไอออนของอิเล็กโทรไลต์ เพราะต้องให้ไอออนเหล่านี้สามารถเข้าถึงรูพรุนของขั้วไฟฟ้าได้ โดยสำหรับวัสดุรูพรุนยิ่งไอออนขนาดเล็กเท่าใดก็จะสามารถเข้าถึงพื้นที่ผิวได้ดียิ่งขึ้นเท่านั้น ด้วยเหตุนี้เองอิเล็กโทรไลต์ชนิด Aqueous ที่มีไอออนขนาดเล็กกว่าอิเล็กโทรไลต์ชนิด non-Aqueous จึงมี Specific capacitance สูงกว่า (เทียบได้จากตารางที่ 2.3 และตารางที่ 2.4) จากการศึกษาโดยนักเขียนหลายท่านได้ยืนยันถึงความสามารถในการเข้าถึงรูพรุนชนิด Micropores ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.4 ถึง 0.5 นาโนเมตรของอิเล็กโทรไลต์ชนิด Aqueous ขณะที่ไอออนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ถูกทำให้มีเสถียรภาพโดย Solvation sheath การศึกษาในช่วงหลังได้แย้งว่า Micropores นั้นเข้าถึงได้ยากและ Mesopore มีประโยชน์มากกว่าใน EDLCs ในปัจจุบันได้มีข้อตกลงโดยทั่วกันว่ารูขนาดเล็กที่รวมถึง Micropore สามารถเข้าถึงได้โดยไอออนส่วนมากของอิเล็กโทรไลต์อินทรีย์โดยมีหลักฐานจากความสามารถในการเก็บประจุสูงของ Microporous carbon เป็นที่น่าสนใจมากกว่าเมื่อขนาดไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ บางครั้งมีขนาดใหญ่กว่า 0.7 นาโนเมตรความเป็นไปได้ที่จะสูญเสียตัวทำละลายหรือสูญเสียตัวทำละลายบางส่วนได้มีการกล่าวถึงในการศึกษาหลายๆ งาน ในขณะที่ Mesopore ถูกจัดว่ามีประโยชน์ทั้งเป็นตัวส่งผ่านหรือ Feeder pores เพื่อเข้าถึงรูที่มีขนาดเล็กกว่าในเนื้อวัสดุ ด้วยอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่สูงขึ้นของ Micropore ทำให้มีประสิทธิภาพในการสร้างวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง

ตารางที่ 2.4 สมบัติของวัสดุคาร์บอนโดยทั่วไปสำหรับขั้วไฟฟ้า EDLC[7]

Electrode material	SA ( $m^2 g^{-1}$ )	C ( $F g^{-1}$ )		
		Aqueous	Organic	ILs
Activated carbons	1000–3000	200–400 [53, 54]	100–150 [55]	100–150 [30]
Templated carbons	500–2500	120–350	120–135	150
Carbon nanotubes (CNTs)	120–500	20–180	20–80	20–45 [56, 57]
Carbide-derived carbons	1000–1600	—	100–140 [28]	100–150
Carbon blacks	250–2000	<300 [58]	—	—
Aerogels/xerogels	400–1000	40–220 [59, 60]	<160	—

SA: surface area and C: gravimetric capacitance values.

#### 2.2.4.2 ขั้วไฟฟ้า

ใน EDLCs ใช้ขั้วได้เปรียบของวัสดุคาร์บอนที่มีเสถียรภาพทางเคมีสูง มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี มีปริมาณมากและมีค่าใช้จ่ายต่ำ ทั้งนี้ได้มีการนำวัสดุคาร์บอนมาใช้ในการทำขั้วไฟฟ้าของอุปกรณ์เก็บพลังงานมาเนิ่นนานแล้ว โดยวัสดุคาร์บอนจะอยู่ในรูปของสารยึดติด วัสดุสำหรับรองรับ ตัวเร่งปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอน อินเตอร์คาเลชันโฮสต์ ตัวนำกระแส ตัวถ่ายเทความร้อน ตัวควบคุมความเป็นรูพรุน และตัวเก็บประจุ ประสิทธิภาพสูงสุดของตัวเก็บประจุไฟฟ้ายังวัดจากคาร์บอนใน EDLCs จะมีความเกี่ยวข้องกับลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของขั้วไฟฟ้าคาร์บอน ปัจจุบันมีวัสดุคาร์บอนหลายชนิด ตั้งแต่ที่ผ่านขั้นตอนการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) และแอคติเวชัน (Activation) เพื่อให้ได้เป็นถ่านกัมมันต์ (Activated carbon : AC) หรืออาจเป็นท่อนาโนคาร์บอนก็สามารถนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าของ EDLCs ได้

วัสดุคาร์บอนซึ่งส่วนใหญ่แล้วอยู่ในรูปของ ACs ได้มีการนำไปพัฒนาเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดสำหรับ EDLCs ในระบบอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย มีวัสดุเพียงไม่กี่ชนิดเท่านั้นที่สามารถเทียบเคียงกับ AC ที่มีสมบัติในการนำไฟฟ้าวรร่วมกับพื้นที่ผิวที่สูง นอกจากนี้ ACs ยังมีข้อดีตรงที่ง่ายต่อการเตรียมสำหรับ EDLCs เนื่องจากมีทรัพยากรที่เพียงพอต่อความต้องการอีกทั้งกระบวนการในการผลิตยังมีประสิทธิภาพสูง สามารถผลิตได้จากวัสดุคาร์บอนตั้งต้นหลากหลายชนิด (วัสดุ Lignocellulosic น้ำมันดิน ถ่านหิน และวัสดุอื่นๆ) และการทำให้เกิดพื้นที่ผิวสูงนั้นยังทำได้ง่ายโดยใช้วิธีการกระตุ้นทางเคมีหรือทางกายภาพหรืออาจจะรวมทั้งสองวิธีเข้าด้วยกันเลยก็ได้เช่นกัน ทั้งนี้พื้นที่ผิวที่ได้เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Brunauer-Emmet-Teller (BET) จะอยู่ในช่วง 500 ถึง 3000 ตารางเมตรต่อกรัมโดยขึ้นอยู่กับวัสดุคาร์บอนตั้งต้นและวิธีการกระตุ้น ACs มีแนวโน้มที่จะมีขนาดของรูพรุนค่อนข้างกระจายตัว แต่สามารถควบคุมความเป็นรูพรุนและขนาดของรูได้ด้วยวิธีการเลือกเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชนิดของวัสดุคาร์บอนตั้งต้นและวิธีการกระตุ้นตั้งต้นรูพรุนที่ได้จึงมีขนาดของรูอยู่ในช่วงที่ต้องการ ทั้งนี้ Micropores ที่มีขนาดเล็กทำให้มีพื้นที่ผิวสูงจะเป็นที่นิยมในการสร้าง EDLCs กันมากแต่ Mesopores ก็ช่วยให้อิเล็กโทรไลต์สามารถเข้าถึงพื้นที่ภายในรูได้มากขึ้นด้วยเช่นกัน

โดยหลักการแล้วเมื่อมีพื้นที่ผิวสูงขึ้นจะส่งผลให้มีค่าความสามารถในการเก็บประจุสูงขึ้น แต่ในความเป็นจริงนั้นความสัมพันธ์ข้างต้นไม่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรงเสมอ ในงานวิจัยหลายชิ้นได้แสดงให้เห็นว่าค่าการเก็บประจุและพื้นที่ผิวไม่ได้มีแนวโน้มเป็นเส้นตรงโดยเฉพาะวัสดุคาร์บอนที่มีความหลายของรูพรุน ดังนั้นในการเลือกวัสดุสำหรับเป็นขั้วไฟฟ้าจึงต้องมีการพิจารณาถึงลักษณะการกระจายตัวของรูพรุน วัสดุคาร์บอนตั้งต้น ขนาดไอออนของอิเล็กโทรไลต์ ความสามารถในการเปียกของพื้นผิว และความสามารถในการเข้าถึงรูพรุน ทั้งนี้ค่าการเก็บประจุที่คำนวณจากพื้นที่ผิวที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สสามารถใช้เป็นตัวบ่งบอกแนวโน้มได้ดี แต่ไม่สามารถนำมาใช้เป็นตัวตัดสินค่าการเก็บประจุได้เสมอไปเนื่องจาก

1 ความไม่แม่นยำในการตรวจวัดพื้นที่ผิว[11] เช่น เทคนิค BET ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายนั้นมักให้พื้นที่ผิวที่มากกว่าความเป็นจริงเนื่องจากแก๊สไนโตรเจนมีการควบแน่นกันภายในรูขนาด Micropores

2 ตามที่ Shi *et al.*[12] ได้อธิบายไว้ว่าวัสดุคาร์บอนตั้งต้นที่แตกต่างกันจะให้ค่าการเก็บประจุแบบ Double layer ที่ต่างกันด้วย เช่น อัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของ Basal กับ Edge carbon ในโครงสร้างของแกรไฟต์เป็นสิ่งที่ต้องคำนึงถึงเนื่องจากค่าการเก็บประจุที่ Edge carbon สูงกว่าของ Basal carbon

3 ในขั้นตอนการกระตุ้นบางขั้นตอนหรือวัสดุคาร์บอนตั้งต้นบางชนิดสามารถทำได้ AC ที่มีอะตอมแปลกปลอม (ออกซิเจนหรือไนโตรเจน) จำนวนมากเกิดขึ้นในโครงสร้าง โดยอะตอมแปลกปลอมดังกล่าวจะส่งผลให้มีค่าการเก็บประจุ (แบบ Pseudocapacitance) สูงขึ้นเนื่องจากมีปฏิกิริยาการถ่ายโอนประจุแบบ Faradic นอกจากนี้อะตอมแปลกปลอมดังกล่าวยังส่งผลต่อสมบัติต่างๆ ของวัสดุคาร์บอนอีกด้วยเช่น ความสามารถในการนำไฟฟ้า การคายประจุด้วยตัวเอง และประสิทธิภาพในระยะยาว

4 ไอออนที่ไม่สามารถเข้าถึงรูพรุนขนาดเล็กๆ ได้จะไม่ทำให้เกิดการสร้าง Double layer โดยอ้างอิงจากการทดลองผู้เขียนหลายท่านได้ตกลงกันว่ารูที่มีขนาดใหญ่กว่า 0.5 นาโนเมตรสามารถมีไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิด Aqueous เข้าถึงได้

5 การแออัดของประจุบนผนังของรูส่งผลให้เกิดการจำกัดทางพื้นที่ สำหรับวัสดุคาร์บอนที่มีผนังของรูพรุนหนาน้อยกว่า 1 นาโนเมตรพื้นที่ปลอดประจุสองพื้นที่ที่อยู่ติดกันในส่วนที่เป็นผนังรูจึงเกิดการซ้อนทับกับส่งผลให้เกิดการอึดตัวของ การเก็บประจุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ACs สามารถให้ค่าการเก็บประจุที่หลากหลายได้โดยขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน องค์ประกอบทางเคมี และสภาพการนำไฟฟ้า โดยทั่วไปแล้วจะมีค่าการเก็บประจุอยู่ในช่วง 100 ถึง 400 ฟารัดต่อกรัมเมื่อใช้กับอิเล็กโทรไลต์แบบ Aqueous และอยู่ในช่วง 120 ถึง 150 ฟารัดต่อกรัม สำหรับอิเล็กโทรไลต์แบบสารอินทรีย์และ ILs [11]

### 2.2.5 ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีแบบซูโด

ในวัสดุบางชนิดที่มีการใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่รวดเร็วและผันกลับได้บริเวณพื้นผิวจะถูกเรียกว่า Pseudocapacitance ลักษณะการเก็บประจุแบบนี้จะแตกต่างกับการเก็บประจุแบบ Double layer เนื่องจากการเก็บประจุแบบนี้ไม่ได้อยู่บนพื้นฐานของแรงดึงดูดทางไฟฟ้าและจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อมีการแลกเปลี่ยนประจุทางไฟฟ้าเคมีจนถึงขีดจำกัดทางพื้นที่ผิวที่สามารถเก็บประจุได้

วัสดุที่มีสมบัติในการเก็บประจุแบบ Pseudocapacitive ได้แก่วัสดุประเภทออกไซด์ของโลหะทรานซิชันและโพลิเมอร์ที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้า จากความจริงที่ว่า การเก็บประจุในลักษณะนี้อยู่บนพื้นฐานของปฏิกิริยารีดอกซ์นั้นหมายความว่าตัวเก็บประจูปแบบนี้มีพฤติกรรมที่คล้ายคลึงกับแบตเตอรี่นั่นเอง วัสดุคาร์บอนเองที่มีปริมาณอะตอมแปลกปลอมมากในระดับหนึ่งหรือมีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวก็สามารถมีการเก็บประจุแบบ Pseudocapacitive ได้เช่นกัน นั่นหมายความว่า การเก็บประจุแบบ Double layer ที่ได้จากพื้นที่ผิวของคาร์บอนเพียงอย่างเดียวจะมีค่าการเก็บประจุเพิ่มขึ้นจาก Pseudocapacitive ในปฏิกิริยารีดอกซ์ที่หมู่ฟังก์ชันด้วย

#### 2.2.5.1 โพลีเมอร์นำไฟฟ้า

โพลีเมอร์นำไฟฟ้าในที่นี้หมายถึงโพลีเมอร์อินทรีย์ที่สามารถนำไฟฟ้าได้ โพลีเมอร์แบบดั้งเดิม เช่น โพลีเอทิลีน อิเล็กตรอนวงนอกจะมีการทำพันธะโควาเลนต์แบบ  $sp^3$  hybridization ( $\sigma$  bond) ซึ่งมีความคล่องตัวต่ำ ในขณะที่โพลีเมอร์นำไฟฟ้านั้นจะมีพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยว (Conjugated  $\pi$  bond) ที่มี  $p_z$  orbital ของอะตอมคาร์บอนซ้อนทับกัน อิเล็กตรอนวงนอกที่ไม่มีคู่อิเล็กตรอนของแต่ละ  $sp^2$  จะย้ายไปอยู่ที่  $p_z$  orbital ซึ่งตั้งฉากกับ  $\sigma$  bond ทั้ง 3 พันธะ และรวมตัวกันเป็น Bonding  $\pi$  band และ Antibonding  $\pi^*$  band หากมีตัว Oxidant ที่เหมาะสมอิเล็กตรอนสามารถหลุดออกจากแถบเพื่อเกิดเป็นโฮล อิเล็กตรอนที่เหลืออยู่จึงสามารถเคลื่อนที่และนำไฟฟ้าได้เพื่อรักษาความเป็นกลางทางไฟฟ้า ชั่วไฟฟ้าโพลีเมอร์ต้องมีการรับไอออนจากกระบวนการ “เจือโพลีเมอร์ (Polymer doping)” ซึ่งจะทำให้สภาวะรีดอกซ์และสภาพการนำไฟฟ้าของโพลีเมอร์เพิ่มสูงขึ้น ในทางทฤษฎีแล้วสามารถทำการรีดิวซ์โพลีเมอร์เพื่อเพิ่มอิเล็กตรอนแทนที่จะเป็นไอออนได้เช่นกัน แต่ในทางปฏิบัตินั้นโพลีเมอร์ส่วนมากจะทำการเจือด้วยไอออนได้ง่ายกว่าการเพิ่มอิเล็กตรอน

ความน่าสนใจของโพลีเมอร์นำไฟฟ้า (Electronically conducting polymers : ECPs) อยู่ที่

ความสามารถในการกักเก็บพลังงานที่ค่อนข้างสูง มีราคาต้นทุนต่ำ ง่ายต่อการเตรียม มีน้ำหนักเบา เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

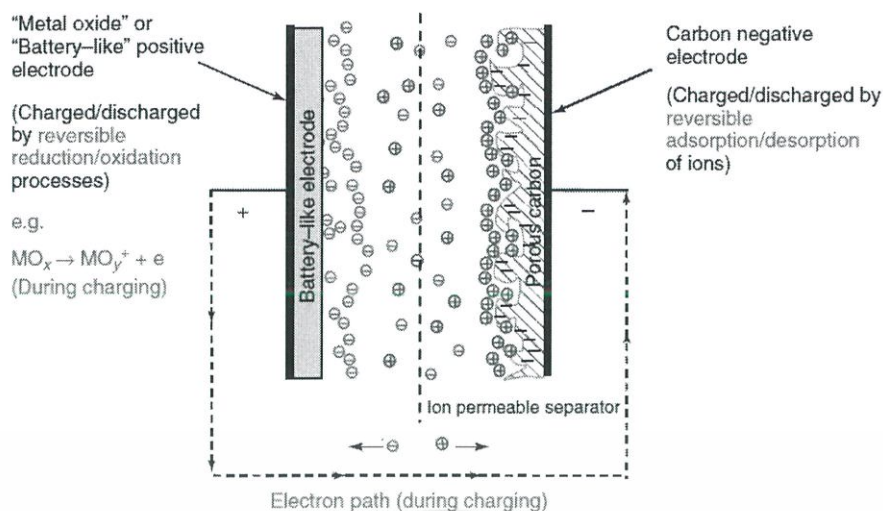
และสามารถยืดหยุ่นได้ ในขณะที่ EDLC มีการเก็บประจุที่บริเวณพื้นผิวของวัสดุ ECPs เก็บประจุด้วยพื้นที่ที่สามารถเข้าถึงได้ทั้งหมดของตัวขั้วไฟฟ้า ด้วยการ doping/dedoping ที่รวดเร็วในการแลกเปลี่ยนไอออนส่งผลให้ปริมาณพลังงานที่สามารถเก็บได้ด้วย ECPs มีค่าสูงกว่าแบบ EDLC ทั่วไป นอกจากนี้ในการ doping/dedoping ของ ECPs ที่เป็นการเก็บประจุแบบ Faradic นั้นมีแนวโน้มว่าจะเกิดจากการคายประจุเอง (Self-discharge) น้อยกว่าการเก็บประจุแบบ non-Faradic ของ EDLC

ทั้งนี้แม้ค่าการเก็บประจุของ ECPs จะมีค่าสูงกว่าตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบ EDLC แต่ ECPs ยังคงมีอายุการใช้งานที่จำกัดกว่า EDLC ซึ่งเป็นผลมาจากการเสื่อมสภาพของขั้วไฟฟ้าจากการหดตัวและบวมออกซ้ำไปซ้ำมาระหว่างการเก็บและคายประจุ

### 2.2.5.2 ออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน

ออกไซด์ของโลหะบางชนิด เช่น รูทีเนียมไดออกไซด์ แมงกานีสไดออกไซด์ เลดไดออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และเหล็กออกไซด์ จะมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ที่บริเวณพื้นผิวซึ่งเป็นลักษณะของการเก็บประจุแบบซูโด ออกไซด์ที่ได้กล่าวไปในข้างต้นนั้นได้มีการนำไปศึกษาอย่างจริงจังเนื่องจากสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้มากกว่าวัสดุคาร์บอนมาก ทั้งนี้ในการศึกษาและพัฒนาการเก็บประจุแบบซูโดนั้นก็เพื่อเพิ่มความสามารถของ EDLCs ในการเก็บประจุ ในขณะที่ยังคงมีกำลังที่สูงและมีอายุการใช้งานที่ยาวนานแต่อย่างไรก็ตามการที่กลไกในการเก็บประจุของซูโดนั้นเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์เหมือนกับแบตเตอรี่วัสดุประเภทนี้อาจมีข้อด้อยที่มีเสถียรภาพในระยะยาวที่ต่ำและมีอายุการใช้งานสั้น เพื่อพัฒนาความสามารถในการใช้งานในระยะของอุปกรณ์งานวิจัยจำนวนมากที่เกี่ยวข้องกับโลหะออกไซด์ส่วนมากแล้วจะเน้นไปที่การทำให้ขั้วไฟฟ้าเป็นวัสดุคอมโพสิตหรือออกแบบให้อุปกรณ์มีลักษณะเป็น ASC ขั้วไฟฟ้าจากคอมโพสิตกัระหว่างคาร์บอนกับวัสดุที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์อย่างออกไซด์ของโลหะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุไฟฟ้าได้ และเช่นเดียวกับการออกแบบให้เป็น ASC พบว่าการใช้ขั้วหนึ่งเป็นวัสดุคาร์บอนและอีกด้านเป็นออกไซด์ของโลหะนั้นสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเก็บประจุได้เป็นอย่างดีเช่นกัน

สำหรับ ASC ที่มีขั้วไฟฟ้าต่างกันสองขั้วลักษณะที่พบเห็นบ่อยครั้งคือแบบที่ขั้วหนึ่งมีลักษณะการทำงานเหมือนแบตเตอรี่ (ขั้วออกไซด์ของโลหะ) และอีกขั้วเป็น EDLC (ใช้คาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูง) ตามรูปที่ 2.11 การเลือกขั้วไฟฟ้าแบบแบตเตอรี่จะเลือกที่ค่าความต่างศักย์โดยความต่างศักย์ของขั้วจะเป็นความต่างศักย์สูงสุดของหรือต่ำสุดของอุปกรณ์เพื่อให้ได้ค่าความหนาแน่นพลังงานสูงสุดในระหว่างการเก็บและคายประจุลักษณะการเหวี่ยงของความต่างศักย์ของอุปกรณ์จะอยู่ที่ขั้วคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ ส่งผลให้ขั้วแบตเตอรี่มีการคายประจุเพียงผิวเผินเท่านั้นซึ่งจะทำให้ได้สถานะที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานในระยะยาวสำหรับทั่วโลกในการเก็บประจุในอุปกรณ์นั้นจะประกอบด้วยการเก็บ



รูปที่ 2.11 โครงสร้างของตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตรในสถานะชาร์จ[7]

ประจุสองแบบคือแบบการดูดซับและคายซับของขั้วคาร์บอน และแบบ Faradic ที่บริเวณพื้นผิวของขั้วออกไซด์ของโลหะ

เช่นเดียวกับตัวเก็บประจุแบบดั้งเดิม ความสามารถในการเก็บประจุของตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบสมมาตรสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.6 ใน ASC ค่าการเก็บประจุของขั้วบวกจะมีค่าใกล้เคียงกับขั้วลบดังนั้นค่าการเก็บประจุรวมของอุปกรณ์จึงเป็นครึ่งหนึ่งของขั้วไฟฟ้าแต่ละข้าง แต่ใน ASC ค่าการเก็บประจุที่ได้จากขั้วแคโทดจะมีมากกว่าขั้วคาร์บอนเสมอ ดังนั้นค่าการเก็บประจุสุทธิของ ASC จึงมีค่าประมาณเท่ากับขั้วคาร์บอน เมื่อเทียบกับตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบสมมาตรที่มีขนาด (น้ำหนัก) เท่ากัน ASC จึงมีค่าการเก็บประจุสูงกว่าเกือบสองเท่าตัว ทั้งนี้ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของ ASC ได้แก่

1. ขั้วที่มีการเก็บประจุแบบ Faradic และ non-Faradic ควรเลือกวัสดุที่มีอัตราการเก็บและคายประจุที่สูง
2. ขั้วที่มีการเก็บประจุแบบ Faradic และ non-Faradic ควรเลือกที่มีความต่างศักย์ใกล้เคียงกับความต่างศักย์สูงสุดหรือต่ำที่สุดเพื่อให้ได้ช่วงความต่างศักย์ใช้งานและความหนาแน่นพลังงานที่สูงที่สุด
3. ในเมื่อขั้ว Faradic สามารถให้ค่าการเก็บประจุได้สูงกว่าขั้ว non-Faradic ความไม่สมดุลกันนี้สามารถแก้ไขได้โดยการเพิ่มน้ำหนักให้กับขั้ว non-Faradic
4. ขั้ว non-Faradic ควรมีค่าการนำไฟฟ้า พื้นผิวและความเป็นรูพรุนสูงที่สุดเท่าที่เป็นไปได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.3 วัสดุชีวไฟฟ้าในงานวิจัย

ในงานวิจัยขึ้นมีการออกแบบโครงสร้างตัวเก็บประจุไฟฟ้าเป็นแบบ ASC โดยใช้ชีวไฟฟ้าที่แตกต่างกันสองชนิดคือ ชั่วบวกเป็นแมงกานีสไดออกไซด์ ในขณะที่ขั้วลบเป็นกราฟีนเจือด้วยไนโตรเจน โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นสารละลายโซเดียมซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) เข้มข้น 1 โมลาร์

### 2.3.1 กราฟีน

กราฟีนคือชั้นของคาร์บอนบริสุทธิ์เพียงชั้นเดียว มีการจัดเรียงตัวกันเป็นรูปหกเหลี่ยมเหมือนรังผึ้ง โดยมีการทำพันธะกันแบบ  $sp^2$  มีความยาวพันธะโดยประมาณ 1.42 อังสตรอม เมื่อนำมาเรียงซ้อนกันเป็นชั้นๆ จะได้เป็นลักษณะของแกรไฟต์โดยมีระยะห่างระหว่างแต่ละชั้นประมาณ 3.35 อังสตรอม เป็นวัสดุที่มีความบางที่สุดเท่าที่มนุษย์เคยค้นพบโดยมีความหนาเพียงหนึ่งอะตอมเท่านั้น อีกทั้งยังเป็นวัสดุที่มีน้ำหนักเบาที่สุด (กราฟีนขนาด 1 ตารางเมตรมีน้ำหนักอยู่ที่ 0.77 มิลลิกรัม) มีความแข็งแรงกว่าเหล็กกล้า 100-300 เท่ามีความสามารถในการนำไฟฟ้าสูงมาก

นอกจากจะมีสมบัติเด่นที่ได้กล่าวไปแล้ว คาร์บอนที่รวมตัวกันเป็นกราฟีนนั้นเป็นธาตุที่มีปริมาณมากที่สุดเป็นอันดับ 4 ในเอกภพรองจากไฮโดรเจน ฮีเลียมและออกซิเจนตามลำดับ ทำให้คาร์บอนกลายเป็นองค์ประกอบที่พบได้มากที่สุดในร่างกายของสิ่งมีชีวิต ทำให้กราฟีนเป็นมิตรต่อธรรมชาติ[2]

### 2.3.2 แมงกานีสไดออกไซด์

แมงกานีสไดออกไซด์เป็นวัสดุที่มีสมบัติในการเก็บประจุแบบซูโดแคปาซิเตอร์เหมือนกับออกไซด์ของโลหะตัวอื่นๆ ทั้งนี้เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีปริมาณมากบนโลกทำให้มีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยแมงกานีสไดออกไซด์นั้นมีความสามารถในการเก็บประจุที่รองลงมาจากรูทีเนียมออกไซด์ที่มีค่าการเก็บประจุสูงสุดในหมู่ออกไซด์ของโลหะทำให้เป็นตัวเลือกที่น่าสนใจสำหรับนักวิจัยจำนวนมาก กลไกในการเก็บประจุของแมงกานีสไดออกไซด์นั้นโดยหลักแล้วเกิดจากการแทรกตัวเข้าและออกของโปรตอน



จากงานวิจัยหลายงานได้มีการเสนอว่าแมงกานีสไดออกไซด์มีการเก็บประจุแบบซูโดแคปาซิเตอร์ผ่านการดูดซับไอออนบวกของอิเล็กโทรไลต์ ( $\text{Li}^+$   $\text{Na}^+$   $\text{K}^+$  ฯลฯ) บนพื้นผิวด้วย



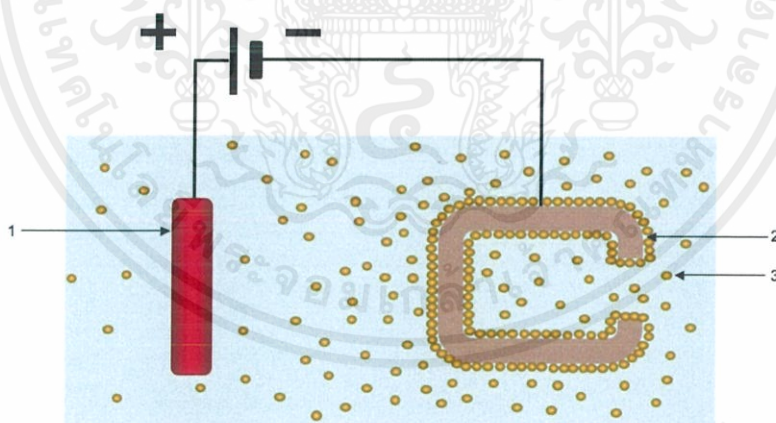
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการศึกษากลไกการเก็บประจุของแมงกานีสออกไซด์พบว่าเกิดการจำกัดค่าการเก็บประจุจากพื้นที่ผิวซึ่งนี้มีความเป็นไปได้ว่าเกิดจากการที่ประจุบวกจะแพร่เข้าไปภายในเนื้อของแมงกานีสไดออกไซด์นั้นเป็นเรื่องยากส่งผลให้เกิดการใช้งานพื้นที่ในการเก็บประจุเพียงบางส่วนเท่านั้น การจะทำให้ได้ค่าการเก็บประจุสูงสุดนั้นจำเป็นต้องมีการปรับปรุงตัวแมงกานีสออกไซด์ก่อนไม่ว่าจะด้วยการดัดแปลงพื้นผิวของแมงกานีสไดออกไซด์หรือการเตรียมให้มีโครงสร้างในระดับนาโน ทั้งนี้แมงกานีสไดออกไซด์ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิด Aqueous จะมีค่าการเก็บประจุอยู่ที่ 150 ฟารัดต่อกรัมโดยมีช่วงความต่างศักย์อยู่ที่ 1 โวลต์[7]

## 2.4 วิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้า

การเคลือบผิวไม่ว่าจะเป็นวัสดุชนิดใดนั้นเป็นการทำเพื่อการปกป้องพื้นผิวดังกล่าวจากสภาพแวดล้อม เพื่อยืดอายุการใช้งานของอุปกรณ์ หรืออาจเพื่อเพิ่มสมบัติอื่นๆ เพิ่มเติมจากสิ่งที่ตัวพื้นผิวนั้นๆ มีอยู่ โดยการเคลือบพื้นผิวนี้อาจช่วยลดการใช้ปริมาณของวัสดุที่มีราคาสูงให้น้อยลง พร้อมทั้งยังลดพลังงานที่อาจต้องใช้ในการขึ้นรูปวัสดุให้มีโครงสร้างตามต้องการ โดยชนิดหรือเทคนิคในการเคลือบผิวในเบื้องต้นนั้นมีดังนี้[13][14]

### 2.4.1 วิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition)



รูปที่ 2.12 ระบบการเคลือบด้วยไฟฟ้าอย่างง่าย[18]

วิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้า (Electrodeposition)[19] เป็นการนำเอาวัสดุต่างๆ ไปเคลือบลงบนพื้นผิวที่มีการนำไฟฟ้า โดยวัสดุที่ถูกนำไปใช้ในการเคลือบนั้นจะเป็นตัวกำหนดการนำอุปกรณ์นั้นๆ ไปใช้งาน เมื่อใช้วัสดุโลหะในการเคลือบผิวจะใช้ชื่อเรียกว่าอิเล็กโทรเพลตติ้ง (Electroplating) ในขณะที่

ที่เมื่อเคลื่อนด้วยวัสดุอินทรีย์จะเรียกว่า อิเล็กโทรโฟรีติก (Electrophoretic) โดยการเคลื่อนด้วยไฟฟ้านั้นสามารถแบ่งตามลักษณะของสารละลายที่นำมาใช้ได้เป็น 2 ประเภทคือ

- การเคลื่อนด้วยไฟฟ้าที่ใช้สารละลายที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (Aqueous)

ในระหว่างการเคลื่อนด้วยไฟฟ้าโดยใช้สารละลายที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบนั้นจะเกิดแก๊สขึ้นบนขั้วไฟฟ้าทั้งสองขั้ว โดยจะเกิดแก๊สไฮโดรเจนขึ้นที่ขั้วแคโทด และเกิดแก๊สออกซิเจนที่ขั้วแอโนด โดยจะเกิดแก๊สไฮโดรเจนมากกว่าออกซิเจนประมาณสองเท่าตามธรรมชาติของโมเลกุลของน้ำ

ทั้งนี้การเกิดแก๊สขึ้นในระบบจะส่งผลกระทบต่อกระบวนการเคลื่อนอย่างมาก โดยในระหว่างการเคลื่อนจะมีลักษณะของฟองแก๊สเกิดขึ้นในชั้นฟิล์มทำให้ฟิล์มมีลักษณะที่ไม่สม่ำเสมอ และส่งผลต่อความสามารถในการนำไฟฟ้า เนื่องจากส่วนที่เกิดเป็นฟองอากาศจะเกิดความต้านทานมากกว่าตัวฟิล์ม ทั้งนี้ปริมาณฟองอากาศที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้าที่ใช้

ฟิล์มที่เคลื่อนโดยส่วนมากแล้วจะมีค่าการนำกระแสไฟฟ้าต่ำกว่าฐานรองรับ ในขณะที่ฟิล์มเริ่มก่อตัวค่าความต้านทานจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นซึ่งจะเป็นสัดส่วนกับความหนาของฟิล์มที่หนาขึ้น ดังนั้นหากกำหนดค่าความต่างศักย์ให้คงที่ฟิล์มจะหนาขึ้นจนถึงระดับหนึ่งก่อนจะถึงจุดที่ฟิล์มหยุดหนาขึ้นในที่สุด เช่นเดียวกับความต้านทานของฟิล์ม ในสารละลายเองก็มีความต้านทานเช่นกัน ดังนั้นระยะห่างระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนดจึงมีผลต่อความต่างศักย์ที่ตกคร่อมระหว่างขั้วทั้งสองและส่งผลไปถึงลักษณะของฟิล์มที่เกิดขึ้นด้วยเช่นกัน

นอกจากค่าความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้าจะเป็นปัจจัยในการควบคุมลักษณะของฟิล์มที่เกิดขึ้นแล้วอุณหภูมิในระหว่างการเคลื่อนก็มีผลด้วยเช่นกัน โดยอุณหภูมิจะส่งผลต่อความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารละลายและฟิล์มที่ถูกเคลื่อน ซึ่งความสามารถในการนำไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

ปัจจัยสุดท้ายที่ส่งผลต่อลักษณะของฟิล์มที่เกิดขึ้นก็คือระยะเวลาที่ใช้ในระหว่างการเคลื่อน ทั้งนี้เมื่อใช้ระยะเวลาในการเคลื่อนยาวนานขึ้นลักษณะของฟิล์มที่ได้ก็จะมีความหนาเพิ่มมากขึ้น

โดยรวมแล้วปัจจัยทั้งหมดที่ได้กล่าวมานั้นต่างส่งผลกระทบต่อถึงกันและกันอยู่ตลอดเวลาในระหว่างที่ทำการเคลื่อนฟิล์ม ดังนั้นในการเคลื่อนแต่ละครั้งจึงต้องทำการกำหนดและควบคุมปัจจัยทั้งหมดเพื่อให้ได้ลักษณะของฟิล์มตามที่ต้องการ

- การเคลื่อนด้วยไฟฟ้าที่ใช้สารละลายที่ไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (non-Aqueous)

ในงานบางชนิดเช่น การเคลือบวัสดุเซรามิกที่ต้องใช้ความต่างศักย์ 3-4 โวลต์ ไม่สามารถใช้สารละลาย Aqueous ในการเคลื่อนได้หากต้องการหลีกเลี่ยงการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำ แต่บางครั้งหากต้องการเคลือบฟิล์มที่มีความหนาเพิ่มขึ้นหรือเพิ่มความเร็วในการเคลื่อนให้สูงขึ้นการใช้ความต่างศักย์สูงก็เป็นสิ่งจำเป็น ดังนั้นในงานชนิดนี้สารละลายอินทรีย์จึงถูกนำมาใช้เป็นตัวกลางแทน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

น้ำ โดยสารละลายอินทรีย์ที่นำมาใช้โดยทั่วไปแล้วจะเป็นสารละลายที่มีขี้ขุยตัวอย่างเช่น อะซิโตน หรือเอทานอลแอลกอฮอล์

ทั้งนี้จุดเด่นของกระบวนการเคลือบด้วยไฟฟ้าคือเป็นระบบที่ไม่ซับซ้อนและสามารถควบคุมตัวแปรต่างๆได้ง่าย สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการขนาดใหญ่โดยมีความเปลี่ยนแปลงในลักษณะของฟิล์มที่ได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น และความแตกต่างของตัวฐานรองรับจะไม่ส่งผลกระทบต่อตัวฟิล์มมากนัก

## 2.5 ทฤษฎีโครงสร้างผลึก

ผลึกหรือ Crystal คือของแข็งที่มีลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมเป็นระเบียบต่อเนื่องกันเป็นวงกว้าง ในทางผลึกศาสตร์ได้มีการอธิบายถึงวิธีการจัดเรียงตัวของอะตอมในผลึกให้มีความเป็นระเบียบในวงกว้าง ซึ่งสมบัติต่างๆไม่ว่าจะทั้งทางเคมีหรือฟิสิกส์ต่างก็ขึ้นอยู่กับลักษณะของโครงสร้างผลึกของวัสดุ ดังนั้นหากจะบอกว่าความรู้ทางผลึกศาสตร์เป็นส่วนสำคัญที่จะทำให้เราเข้าใจสมบัติของวัสดุอย่างแท้จริงก็คงไม่ผิดนัก[20]

ระบบโครงผลึก (Crystal system) ประกอบด้วยส่วนสำคัญ 4 ส่วนคือ

- จุดแลตทิซ (Lattice point) คือส่วนที่เล็กที่สุดในระบบโครงผลึกเป็นเสมือนช่องว่างสำหรับให้อะตอมหรือโมเลกุลอยู่

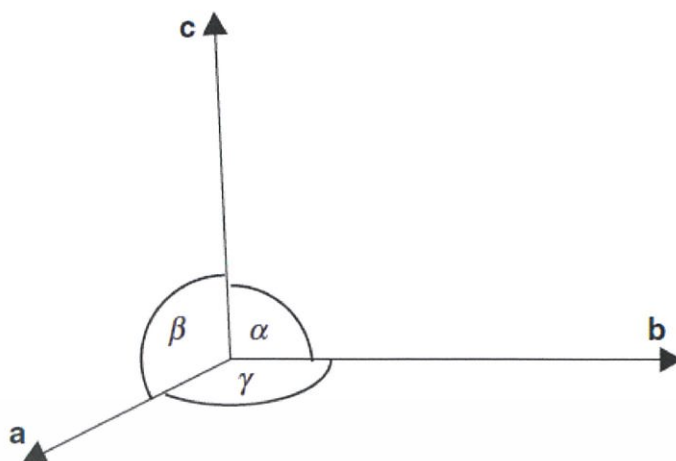
- โครงสร้างระบบแลตทิซ (Lattice Structure) คือระบบของจุดแลตทิซที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบอยู่ในตำแหน่งห่างกันเป็นระยะแน่นอนเข้าไปซ้ำมาอย่างไม่มีการสิ้นสุด

- ยูนิตเซลล์ (Unit cell) คือหน่วยที่มีขนาดเล็กที่สุดในระบบผลึกที่สามารถเป็นตัวแทนของโครงสร้างผลึกทั้งหมดได้ โดยเกิดจากการรวมกันของอะตอมหรือโมเลกุลในโครงสร้างระบบแลตทิซในระบบสามมิติ

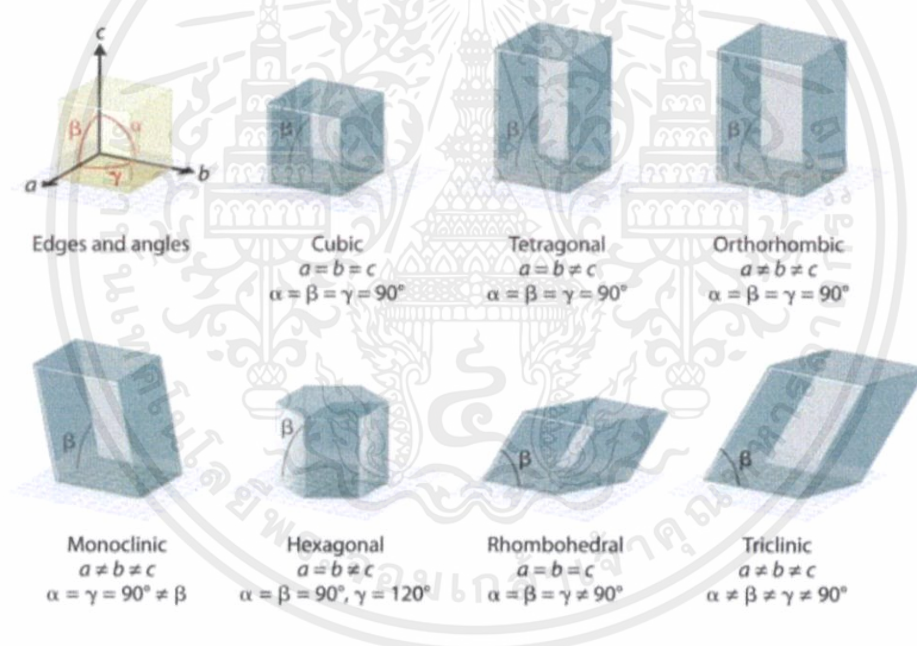
- ค่าตัวแปรแลตทิซ (Lattice parameter) คือตัวแปรที่ใช้ในการกำหนดขนาดความกว้าง ยาว สูงและมุมแต่ละมุมของยูนิตเซลล์ ซึ่งประกอบด้วยตัวแปร  $a$   $b$   $c$   $\alpha$   $\beta$  และ  $\gamma$  แทนความยาวในแกน  $x$   $y$   $z$  และมุมระหว่างแกน  $y$ - $z$   $x$ - $z$  และ  $x$ - $y$  ตามลำดับดังรูปที่ 2.13

ดังนั้นระบบโครงผลึกก็คือ ลักษณะของยูนิตเซลล์ที่แบ่งตามลักษณะทางเรขาคณิต โดยให้จุดกำเนิดของแกนอ้างอิงอยู่ที่มุมใดมุมหนึ่งของยูนิตเซลล์ จากระบบโครงผลึกนี้เองทำให้สามารถแบ่งลักษณะที่มีการซ้ำซ้อนกันของวัสดุได้เป็น 7 รูปแบบใหญ่ๆคือ คิวบิก (Cubic) เตตระโกนอล (Tetragonal) ออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) โมโนคลินิก (Monoclinic) ไตรคลินิก (Triclinic) เฮกซะโกนอล (Hexagonal) และรอมโบฮีดรัล (Rhombohedral)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



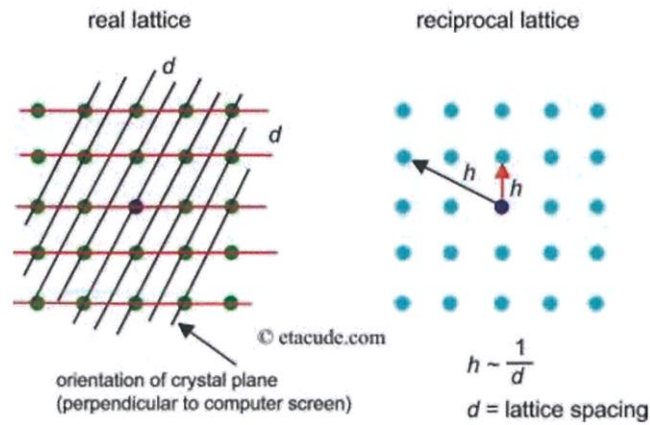
รูปที่ 2.13 แกนอ้างอิงสำหรับโครงสร้างผลึก[20]



รูปที่ 2.14 ระบบโครงผลึก 7 ระบบ[21]

จากระบบโครงผลึกทั้ง 7 ระบบ เมื่อพิจารณาถึงจุดแลตทิซที่มีการวางตัว (Translation) อย่างเป็นสมมาตรกันตลอดทั้งช่วงความยาวของผลึก จะสามารถแบ่งตามสมมาตรดังกล่าวตามความเป็นไปได้ เป็นแลตทิซของบราวเวียส (Bravais lattice) ซึ่งจะแยกจากระบบโครงผลึก 7 ระบบ เป็น 14 แลตทิซบราวเวียส และเมื่อพิจารณาถึงการจัดเรียงตัวทั้งหมดของอะตอมจะสามารถแบ่งโครงสร้างผลึกได้ 230 กลุ่ม เรียกว่า กลุ่มสเปซ (Space group)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.15 เปรียบเทียบระหว่างแลตทิซของบราวเวียส์กับแลตทิซจริง[22]

ในโครงสร้างระดับนาโนนั้นผลึกจะมีค่าน้อยมากส่งผลให้ต้องมีการนำเอาผลึกส่วนกลับ (Reciprocal space) มาใช้ในการอธิบายผลึกในลักษณะที่เป็นส่วนกลับกับผลึกจริง (Real space) เพื่อให้ง่ายต่อการศึกษาสมบัติต่างๆของผลึก เช่น การคำนวณระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในแถบพลังงาน โดยการทำให้เป็นส่วนกลับจะใช้ค่าตัวแปร “เค (k-point)” ในการทำให้แลตทิซส่วนกลับมีค่าตรงกับเวกเตอร์คลื่น

### 2.5.1 โครงสร้างผลึกของกราฟีน

โครงสร้างผลึกของกราฟีนนั้นจะใช้นำมาจากโครงสร้างผลึกของแกรไฟท์ที่มีลักษณะเป็น Hexagonal มีการจัดเรียงตัวแบบ ABA โดยมีค่าตัวแปรแลตทิซที่สำคัญดังภาพ

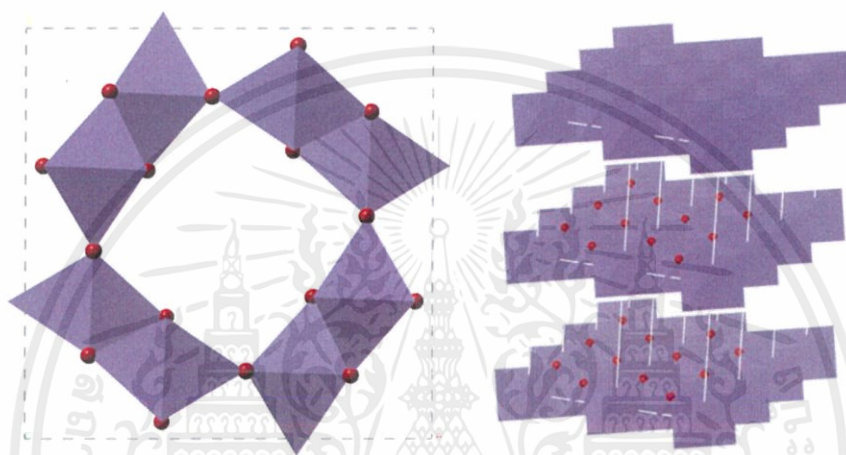
_chemical_formula_structural	C
_chemical_formula_sum	C
_chemical_name_mineral	'Graphite 2H'
_chemical_name_systematic	Carbon
_space_group_IT_number	186
_symmetry_cell_setting	hexagonal
_symmetry_Int_Tables_number	186
_symmetry_space_group_name_Hall	'P 6c -2c'
_symmetry_space_group_name_H-M	'P 63 m c'
_cell_angle_alpha	90
_cell_angle_beta	90
_cell_angle_gamma	120
_cell_formula_units_Z	4
_cell_length_a	2.47
_cell_length_b	2.47
_cell_length_c	6.79
_cell_volume	35.9
_exptl_crystal_density_meas	2.16

รูปที่ 2.16 ค่าตัวแปรแลตทิซที่สำคัญของแกรไฟท์ก่อนนำมาดัดแปลงเป็นกราฟีน[23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.5.2 โครงสร้างผลึกของแมงกานีสไดออกไซด์

สำหรับแมงกานีสไดออกไซด์นั้น เนื่องจากแมงกานีสเป็นโลหะทรานซิชันสามารถมีเลขออกซิเดชันได้หลากหลายค่า ส่งผลให้แมงกานีสสามารถมีโครงสร้างผลึกได้หลายรูปแบบ (Phase) ในงานชิ้นนี้จึงนำเอาเฉพาะโครงสร้างผลึกของแมงกานีสที่มีความสามารถในการเก็บประจุสูงที่สุดมาพิจารณา โดยโครงสร้างดังกล่าวได้แก่ฮอลแลนไดต์และ เบอร์เนสไซด์ ตามรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 โครงสร้างผลึกแมงกานีสไดออกไซด์แบบฮอลแลนไดต์ (ซ้าย) และ เบอร์เนสไซด์ (ขวา)

โดยมีค่าตัวแปรแลตทิซที่สำคัญดังนี้

- โครงสร้างของฮอลแลนไดต์แมงกานีสออกไซด์ [24]

```

_chemical_formula_structural      'K1.33 Mn8 O16'
_chemical_formula_sum             'K1.33 Mn8 O16'
_chemical_name_systematic        'Potassium manganese oxide (1.33/8/16)'
_space_group_IT_number            87
_symmetry_cell_setting            tetragonal
_symmetry_Int_Tables_number      87
_symmetry_space_group_name_Hall  '-I 4'
_symmetry_space_group_name_H-M   'I 4/m'
_cell_angle_alpha                 90
_cell_angle_beta                  90
_cell_angle_gamma                 90
_cell_formula_units_Z             1
_cell_length_a                    9.866(3)
_cell_length_b                    9.866(3)
_cell_length_c                    2.872(1)
_cell_volume                      279.6
_refine_ls_R_factor_all           0.019

```

รูปที่ 2.18 ค่าตัวแปรแลตทิซที่สำคัญของฮอลแลนไดต์แมงกานีสออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- โครงสร้างของเบอร์เนสไซต์แมงกานีสออกไซด์[25]

```

_chemical_formula_sum 'Mn O4.054'
_cell_length_a 5.1342
_cell_length_b 2.8469
_cell_length_c 7.4815
_cell_angle_alpha 90.310
_cell_angle_beta 101.559
_cell_angle_gamma 89.944
_cell_volume 107.134
_exptl_crystal_density_diffn 3.714

```

รูปที่ 2.19 ค่าตัวแปรแลตทิซที่สำคัญของเบอร์เนสไซต์แมงกานีสออกไซด์

## 2.6 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น[26] เป็นการคำนวณโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ มีลักษณะของกระบวนการแบบ แอบอินิซิโอ (Ab initio method) โดยการใช้ทฤษฎีพื้นทางของระบบอนุภาคในการประมาณค่าเพื่อทำนายสมบัติของสารทั้งระบบ ทั้งนี้ไม่ได้มีการใช้ผลในการทดลองเข้ามาช่วยในการคำนวณด้วย ทำให้วิธีการนี้ประสบความสำเร็จไม่มากนัก เพื่อที่จะใช้ทฤษฎีของระบบอนุภาคในการทำนายสมบัติของสารขนาดใหญ่ อาศัยทฤษฎีของโฮเอินเบิร์กและโคห์น (Hohenberg-kohn theorems) ที่สามารถสรุปความได้ว่า ปริมาณใดก็ตามที่สามารถเขียนเป็นฟังก์ชันนอลความหนาแน่นของอิเล็กตรอนได้ จะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเพียงแบบเดียวที่ทำให้เกิดระดับพลังงานต่ำสุดที่สถานะพื้น (Ground state) ของระบบ ด้วยทฤษฎีนี้เองการใช้วิธีเปลี่ยนตัวแปร (Variational method) จะได้สมการคล้ายสมการของชโรดิงเจอร์ตามสมการที่ (2.12)

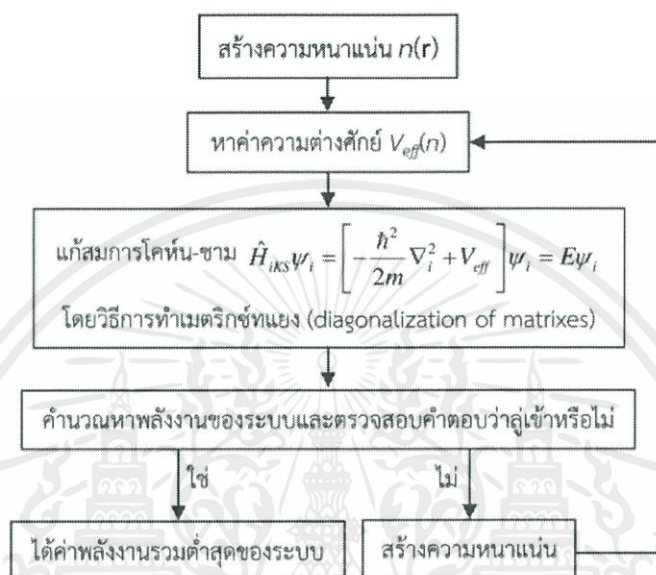
$$\hat{H}_{\text{iks}} \Psi_i = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}} \right] \Psi_i = E \Psi_i \quad (2.12)$$

โดยจะเรียกสมการตามข้างต้นนี้ว่าสมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equation) โดยที่  $\hat{H}_{\text{iks}}$  คือค่าฮามิลโตเนียนของโคห์น-ชาม และ  $V_{\text{eff}}$  คือค่าพลังงานศักย์ยังผล จากที่เห็นหน้าตาของสมการโคห์น-ชามนั้นมีความคล้ายคลึงกับสมการของชโรดิงเจอร์ในระบบอนุภาคเดี่ยว แต่สิ่งที่แตกต่างออกไปคือผลเฉลยของไอเกนฟังก์ชัน ( $\Psi_i$ ) ไม่ใช่ค่าฟังก์ชันคลื่นแต่เป็นโคห์น-ชามออร์บิทัล สามารถหาความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ณ ตำแหน่งที่ห่างออกไปเป็นรัศมี  $r$  ได้จากสมการที่ (2.13)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.13)$$

ค่า  $i$  คือดัชนีระบุสถานะ ส่วน  $occ$  คือการระบุว่าเป็นสถานะที่มีการครอบครอง โดยมีลักษณะการคำนวณตามรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 แผนภาพการหาคำตอบของสมการโคห์น-ชาม[26]

## 2.6.1 ระดับฟังก์ชันที่ใช้ในการคำนวณ

### 2.6.1.1 Local functional: Local Density Approximation (LDA)

ฟังก์ชัน LDA ใช้ในการคำนวณแถบพลังงานและพลังงานรวม (Total energy) สำหรับลักษณะโครงสร้างทางกายภาพของของแข็ง แต่เนื่องจากมีความแม่นยำต่ำทำให้ไม่สามารถใช้ในการอธิบายเคมีควอนตัมได้ โดยความแม่นยำที่กล่าวถึงคือความแม่นยำทางเคมี (Chemical accuracy) ที่จะต้องมีค่าน้อยกว่า 1 กิโลแคลอรีต่อโมล ซึ่งมีค่าเป็น 0.04336 อิเล็กตรอนโวลต์ต่ออนุภาค

### 2.6.1.2 LDA+U

ฟังก์ชัน LDA+U เป็นการคำนึงถึงแรงคูลอมบ์ของอะเล็กตรอนในอะตอมโดยการเพิ่มพจน์ของ Hubbard ลงในสมการ โดยแรงคูลอมบ์ที่กล่าวถึงนี้จะมึบทบาทมากสำหรับอิเล็กตรอนใน d และ f ออร์บิทัล และอาจรวมถึง p ออร์บิทัลด้วย โดยแรงทางคูลอมบ์ที่กล่าวถึงนี้จะแทนด้วยสัญลักษณ์ U และ J ในทางทฤษฎีสามารถคำนวณหาได้ แต่ในทางปฏิบัติแล้วนิยมใช้การลองผิดลองถูกในการคำนวณมากกว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$E_{\text{DFT+U}} = E_{\text{DFT}} + \sum_a \frac{U_{\text{eff}}}{2} \text{Tr} (\rho^a - \rho^a \rho^a) \quad (2.14)$$

โดยค่า  $\rho^a$  คือค่า Atomic orbital occupation matrix

### 2.6.1.3 DFT-D3 of Grimme

เป็นการคำนวณโดยมีการเพิ่มพจน์ของพลังงานจากแรงแวนเดอร์วาลส์เข้ามาในการคำนวณตามสมการ

$$E_{\text{disp}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\text{Nat}} \sum_{j=1}^{\text{Nat}} \sum_L' \left( f_{d,6}(r_{ij,L}) \frac{C_{6ij}}{r_{ij,L}^6} + f_{d,8}(r_{ij,L}) \frac{C_{8ij}}{r_{ij,L}^8} \right) \quad (2.15)$$

โดยค่า  $C_{6ij}$  คือค่าการสัมประสิทธิ์การกระจายตัวที่ขึ้นกับลักษณะทางกายภาพ โดยจะมีการปรับเปลี่ยนไปตามเลขโคออร์ดิเนตของอะตอม สำหรับวิธีการ D3 zero damping (D3 (zero)) จะมีการกำหนดค่าเป็น

$$f_{d,6}(r_{ij,L}) = \frac{S_n}{1 + 6 (r_{ij}/(S_{R,n} R_{0ij}))^{-\alpha_n}} \quad (2.16)$$

โดยมีค่า  $R_{0ij} = \sqrt{\frac{C_{8ij}}{C_{6ij}}}$  และกำหนดให้  $\alpha_6$   $\alpha_8$   $S_{R,8}$  เท่ากับ 14 16 และ 1 ตามลำดับ ทั้งนี้สามารถเปลี่ยนค่า  $s_6$   $s_8$   $s_{R,6}$  ตาม Exchange-correlation functional

## 2.6.2 ตัวแปรต่างๆ ที่สนใจในการคำนวณ

### 2.6.2.1 การคำนวณเสถียรภาพทางโครงสร้างในระดับโมเลกุล (Geometry optimization)

กระบวนการ Geometry optimization คือกระบวนการคำนวณเพื่อให้ได้มาซึ่งโครงสร้างที่มีเสถียรภาพมากที่สุด โดยการกำหนดตัวแปรทางพลังงานให้คงที่แล้วทำการขยับอะตอมหรืออิเล็กตรอนภายในโครงสร้างเพื่อหาตำแหน่งที่มีความเสถียรมากที่สุด

### 2.6.2.2 ความหนาแน่นของสถานะ (Density of state : DOS)

การคำนวณหาความหนาแน่นของสถานะนั้นจำเป็นสำหรับการตรวจสอบลักษณะความกว้างของแถบพลังงานต้องห้าม

### 2.6.2.3 ค่าประจุของอะตอมภายในโครงสร้างแบบจำลอง (Bader charge)

ในวิธีการนี้จะทำการแบ่งโมเลกุลออกเป็นอะตอม โดยอะตอมแต่ละตัวจะเกิดจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเพียงอย่างเดียวเท่านั้น โดย Bader จะใช้สิ่งที่เรียกว่าพื้นผิว zero flux ในการแบ่งแยกอะตอมแต่ละอะตอม พื้นผิว zero flux ในที่นี้คือ พื้นผิวในระนาบสองมิติที่มีความ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หนาแน่นของประจุต่ำสุดเมื่อตั้งฉากกับพื้นผิว ในระบบโมเลกุลโดยทั่วไปนั้น ความหนาแน่นของประจุจะมีค่าต่ำสุดระหว่างอะตอม ทำให้ตำแหน่งนี้เป็นตำแหน่งที่เหมาะสมแก่การนำมาใช้ในการแยกอะตอมออกจากกัน

นอกจากจะใช้ในการแยกอะตอมแต่ละอะตอมออกจากกันแล้ว Bader ยังสามารถใช้ในการวิเคราะห์ประจุได้ด้วย โดยสามารถคำนวณได้ตามสมการ

$$\text{Charge} = \text{atomic number} - \text{core electron} - \text{calculated charge} \quad (2.17)$$

#### 2.6.2.4 พลังงานพื้นผิว (Surface energy)

พลังงานพื้นผิวคือค่าที่บอกปริมาณการรบกวนของพันธะระหว่างอะตอมที่เกิดขึ้นเมื่อมีการสร้างพื้นผิว ในฟิสิกส์ของแข็ง อะตอมที่อยู่บนพื้นผิวต้องมีค่าพลังงานที่สูงกว่าภายในเนื้อของวัสดุ มิเช่นนั้นจะทำให้เกิดแรงกระตุ้นให้มีการสร้างพื้นผิวใหม่ขึ้น โดยสามารถคำนวณหาพลังงานพื้นผิวได้จากสมการ

$$\gamma = \frac{E_{slab} - N \cdot E_{bulk}}{2A} \quad (2.18)$$

เมื่อ

$E_{slab}$  คือ พลังงานรวมของแผ่นพื้นผิวที่ใช้ในการคำนวณ

$N$  คือ จำนวนของอะตอมที่อยู่ในโครงสร้างพื้นผิวนั้น

$E_{bulk}$  คือ พลังงานของเนื้อวัสดุต่ออะตอม

$A$  คือ พื้นที่ผิวของพื้นผิวที่ทำการคำนวณ

## บทที่ 3

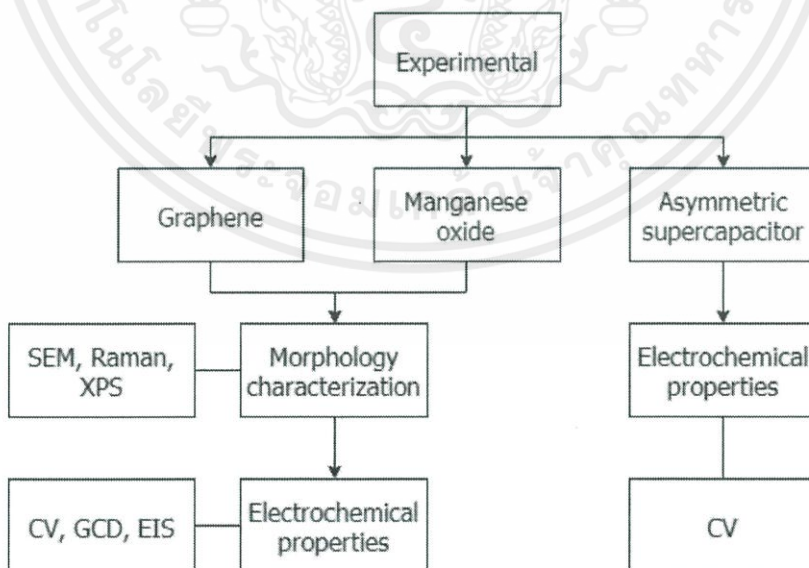
### วิธีดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเตรียมขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์เพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตรและศึกษาโครงสร้างของขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์และขั้วไฟฟ้ากราฟีน ตลอดจนกลไกในการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าทั้งสองชนิดโดยอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นในการจำลองโครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์ที่เหมาะสมต่อการเพิ่มประสิทธิภาพในการเก็บประจุของตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตร

ดังนั้นในการดำเนินงานวิจัยนี้จึงแบ่งการดำเนินงานเป็นสองส่วนหลัก คือ

1. การเตรียมและศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์
2. การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง พลังงานและพื้นผิวของระบบผลึกของขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์โดยใช้การคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

#### 3.1 การเตรียมและศึกษาสมบัติของขั้วไฟฟ้าในรูปแบบต่างๆ

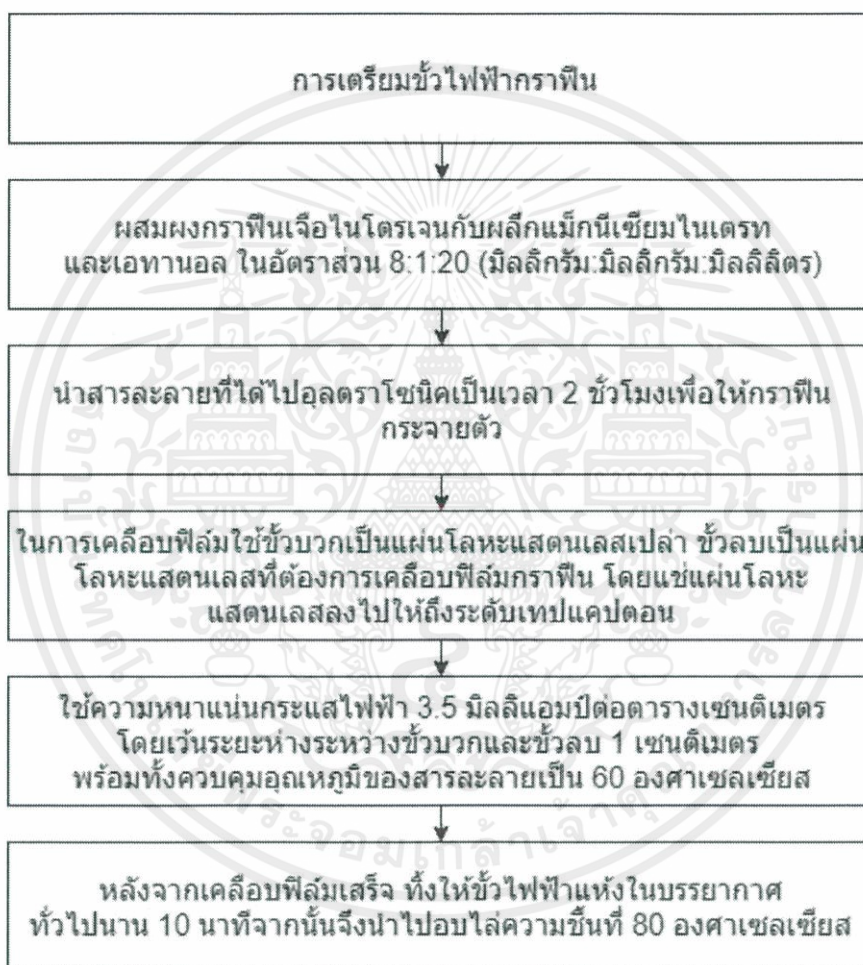


รูปที่ 3.1 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัยในส่วน Experiment

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการเตรียมขั้วไฟฟ้านั้น ฐานรองรับหรือแผ่นโลหะสแตนเลสจะถูกตัดออกมาให้มีขนาด 2x1 ตารางเซนติเมตร จากนั้นนำไปทำความสะอาดด้วยอะซิโตน เอทานอลและน้ำกลั่นในเครื่องอัลตราโซนิกอย่างละ 10 นาทีแล้วทำการติดเทปแคปตอนตามแนวขวางเพื่อจำกัดพื้นที่ที่จะใช้เคลือบฟิล์มให้ได้ขนาด 1 ตารางเซนติเมตรจากนั้นจึงนำไปเข้าสู่กระบวนการเคลือบฟิล์มเพื่อใช้เป็นขั้วไฟฟ้าแต่ละชนิดต่อไป

### 3.1.1 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้ากราฟีน



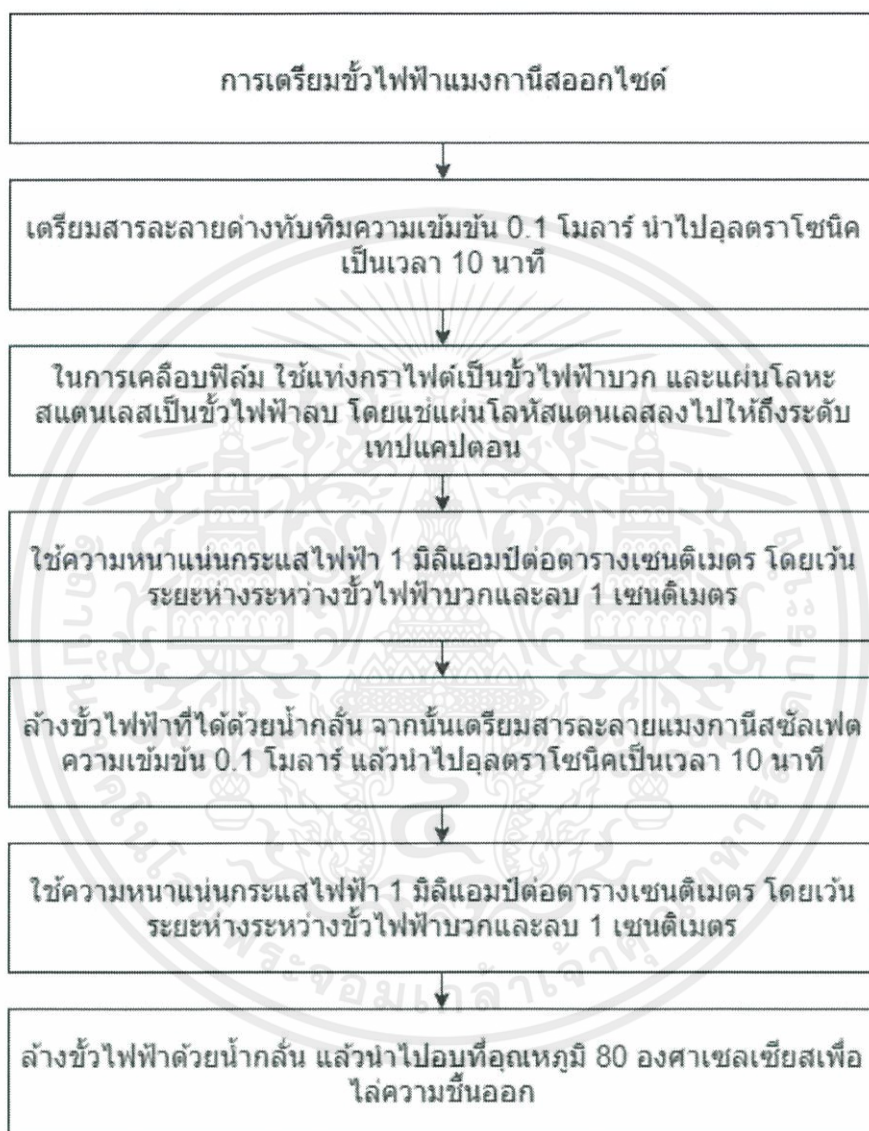
### รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้ากราฟีน

ในการเตรียมขั้วไฟฟ้ากราฟีน เพื่อศึกษาลักษณะของฟิล์มกับความสามารถในการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้า จึงมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกราฟีนเจือในโตรเจนในสารละลายและระยะเวลาที่ใช้ในการเคลือบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1.2 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์

สำหรับขั้วไฟฟ้าแมงกานีสไดออกไซด์นั้นได้นำงานศึกษาวิจัยของ ฉันทำรงค์และคณะ[27] มาใช้เป็นพื้นฐานในการต่อยอดโดยการเปลี่ยนแผ่นฐานรองรับและเงื่อนไขในการเคลือบฟิล์มแมงกานีสออกไซด์บางส่วน

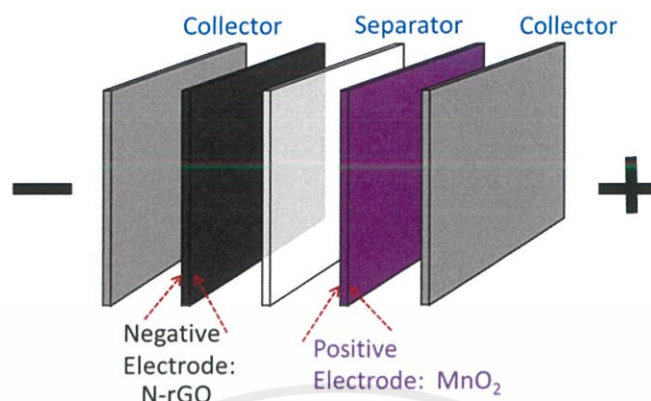


รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์

ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์ เพื่อศึกษาลักษณะของฟิล์มกับความสามารถในการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้า จึงมีการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสที่ใช้ในการเคลือบ และอุณหภูมิในระหว่างการเคลือบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1.3 ขั้นตอนการประกอบตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตร



รูปที่ 3.4 โครงสร้างของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไม่สมมาตร [28]

ในการประกอบตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตรจากขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์นั้น จะใช้ Separator เป็น แผ่น PTFE ความหนา 0.2 ไมครอน โดยจะทำการเรียงสลับขั้วไฟฟ้ากราฟีนและขั้วไฟฟ้าแมงกานีสไดออกไซด์โดยคั่นด้วย แผ่น PTFE จากนั้นจึงฉีดยุติสารละลายอิเล็กโทรไลต์โซเดียมซัลเฟตให้ท่วมก่อนจะนำไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกที่น้ำหนัก 0.1 ตัน

#### 3.1.4 การวิเคราะห์ผลทางสัณฐานวิทยา โครงสร้างผลึกของขั้วไฟฟ้า

##### 3.1.4.1 การตรวจสอบน้ำหนักของขั้วไฟฟ้าด้วยเครื่องชั่งน้ำหนักทศนิยม 6 ตำแหน่ง

เนื่องจากฟิล์มที่ได้อยู่บนขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดเล็กและจำเป็นต้องใช้น้ำหนักของฟิล์มในการคำนวณหาความสามารถในการเก็บประจุของฟิล์ม จึงจำเป็นต้องใช้เครื่องชั่งน้ำหนักที่มีความแม่นยำถึงจุดทศนิยมตำแหน่งที่ 6 หากมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยอาจทำให้เกิดความแตกต่างอย่างมากในการคำนวณหาความสามารถในการเก็บประจุเทียบกับน้ำหนัก

##### 3.1.4.2 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope : SEM)

การศึกษาลักษณะของโครงสร้างในระดับนาโนนั้นมักนิยมใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนในการตรวจสอบลักษณะของพื้นผิว โดยจะทำการเร่งอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีความต่างศักย์อยู่ในช่วง 5 ถึง 50 กิโลโวลต์และพุ่งเข้าชนอะตอมของวัสดุเพื่อสร้างสัญญาณที่จะใช้ในการตรวจวัด คือ อิเล็กตรอนทุติยภูมิและอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattering electron) โดยการใช้สัญญาณจากอิเล็กตรอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หุติยภูมิจะเป็นการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ถูกอิเล็กตรอนปฐมภูมิเข้าชนแล้วหลุดออกจากพื้นผิวของวัสดุ ดังนั้นภาพที่ได้จาก SEM จึงเป็นภาพสามมิติที่สามารถใช้ในการศึกษารายละเอียดและลักษณะพื้นผิวของวัสดุได้

### 3.1.4.3 การศึกษาสารประกอบของโมเลกุลด้วยเครื่องวิเคราะห์รามาน (Raman spectroscopy)

เทคนิครามานเป็นวิธีการวิเคราะห์การสั่น หมุนและการขยับที่ความถี่ต่ำของโมเลกุลในการตรวจสอบและแยกแยะชนิดของวัสดุ โดยอาศัยแสงเอกรงค์จากเลเซอร์ในช่วงแสงขาวไปจนถึงช่วงแสงอินฟราเรดหรือแสงเหนือม่วงในการกระตุ้นโมเลกุลให้เกิดการปลดปล่อยพลังงานที่มีลักษณะการกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering) ที่มีความเปลี่ยนแปลงทางพลังงานจากพลังงานที่ให้เข้าไป ทำให้สามารถวิเคราะห์ลักษณะการสั่นของโมเลกุลจากพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปนี้ได้

### 3.1.4.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของวัสดุที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าด้วยเครื่องวิเคราะห์อนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS)

เทคนิคการวิเคราะห์อนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ใช้แสงในช่วงรังสีเอกซ์ในการกระตุ้นให้เกิดโฟโตอิเล็กตรอนและเน้นที่การวิเคราะห์ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุด (core electron) เนื่องจากค่าพลังงานดังกล่าวเป็นค่าเฉพาะของอะตอมในแต่ละธาตุและขึ้นอยู่กับสถานะทางเคมีของอะตอมนั้น การวิเคราะห์ดังกล่าวจึงสามารถระบุชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้[32]

## 3.1.5 การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า

### 3.1.5.1 เครื่องมือตรวจวัดสมบัติทางไฟฟ้า Potentiostat/Galvanostat

เครื่อง Potentiostat/Galvanostat เป็นเครื่องมือตรวจวัดสมบัติทางไฟฟ้าชนิดหนึ่ง สามารถใช้ในการวัดสมบัติทางไฟฟ้าได้หลายรูปแบบโดยการให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกันแล้ววัดปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ได้หรือกระทำในทางตรงกันข้าม โดยมีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงลักษณะความถี่ของสัญญาณที่ให้เพื่อตรวจวัดค่าความต้านทานภายในของอุปกรณ์ ทั้งนี้รูปแบบของการวัดที่ใช้งานมีด้วยกัน 3 รูปแบบคือ

- ไชคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry : CV)
- กัลวานอสตาติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic charge-discharge : GCD)
- อิเล็กโทรเคมีคอล อิมพีแดนซ์ สเปกโตรสโคปี (Electrochemical impedance spectroscopy : EIS)

โดยอุปกรณ์ที่จะใช้คู่กับเครื่อง Potentiostat/Galvanostat คือขั้วไฟฟ้าที่แบ่งได้เป็น 3 ขั้วคือ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ขั้วไฟฟ้าเวิร์คคิง (Working electrode) คือขั้วไฟฟ้าที่ต้องการศึกษา
- ขั้วไฟฟ้าเคาน์เตอร์ (Counter electrode) คือขั้วไฟฟ้าที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าสูง และทนต่อการกัดกร่อนได้ดี ยกตัวอย่างเช่น แกรไฟต์ หรือแพลทินัม
- ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) คือขั้วไฟฟ้ามาตรฐานสำหรับอ้างอิงและเปรียบเทียบความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วบวกและขั้วลบ โดยปกติจะเป็นซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl)

การวัดในรูปแบบ CV จะได้กราฟที่มีการเปรียบเทียบกันระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้ากับ กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น สำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งวัดในอุดมคติควรได้กราฟที่มีลักษณะเป็น สี่เหลี่ยมผืนผ้า และสามารถคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟเพื่อหาค่าการเก็บประจุไฟฟ้าได้ แต่ในทางปฏิบัติ นั้นกราฟที่ได้อาจมีลักษณะที่ไม่เป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้าสัก แต่สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$C = \frac{\int IdV}{2V (\text{Scan rate})} \quad (3.1)$$

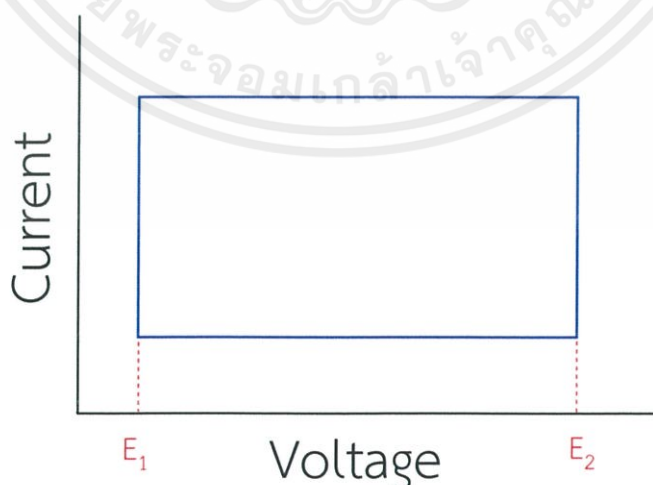
โดย  $C$  คือ ค่าความสามารถในการเก็บประจุ (Farad : F)

$I$  คือ กระแสไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้ (Ampere : A)

$dV$  คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ตรวจวัดได้ (Volt : V)

*Scan rate* คือ อัตราเพิ่มขึ้นของความต่างศักย์ไฟฟ้า (Volt per second : V/s)

จากสมการที่ (3.1) เมื่อนำค่าความสามารถในการเก็บประจุหารด้วยมวลที่ได้จากการชั่งน้ำหนัก จะสามารถทราบค่าความสามารถในการเก็บประจุต่อมวลได้



รูปที่ 3.5 ตัวอย่างกราฟ CV ในอุดมคติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการวัดแบบ GCD จะทำการกำหนดค่ากระแสไฟฟ้าที่ให้กับวัสดุไวคองที่ และควบคุมช่วงของความต่างศักย์ไฟฟ้าให้อยู่ในช่วงช่วงหนึ่ง ก่อนจะปล่อยให้วัสดุสะสมประจุไฟฟ้าจากกระแสไฟฟ้าที่กำหนดไว้จนตัววัสดุมีค่าความต่างศักย์ถึงเพดานของช่วงกำหนด จึงทำการปล่อยให้กระแสไฟฟ้าไหลออกจากวัสดุจนความต่างศักย์ของวัสดุลดต่ำลงจนถึงพื้นของช่วงที่กำหนดคือไม่มีประจุไฟฟ้าเหลืออยู่ จะสามารถนำมาคำนวณเป็นความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าได้ โดยมีสมการที่ใช้ในการคำนวณ ดังนี้

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta V} \quad (3.2)$$

โดย  $C$  คือ ค่าความสามารถในการเก็บประจุ (Farad : F)

$I$  คือ กระแสไฟฟ้าที่กำหนดให้ (Ampere : A)

$\Delta t$  คือ ช่วงเวลาที่ค่าความชันมีค่าเป็นลบ (Second : s)

$\Delta V$  คือ ความต่างศักย์ของเส้นกราฟที่มีค่าความชันเป็นลบ (Volt : V)

นอกจากการวัดรูปแบบนี้จะสามารถให้ค่าความสามารถในการเก็บประจุแล้ว หากทำการตรวจวัดซ้ำไปเรื่อยๆ แบบไม่จำกัดจำนวนรอบในการตรวจวัดหรือจนกว่าตัววัสดุจะเกิดความเสียหาย จะสามารถนำมาสรุปผลเป็นอายุการใช้งานของวัสดุได้



รูปที่ 3.6 ตัวอย่างกราฟ GCD ในอุดมคติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สุดท้ายในการตรวจวัดรูปแบบ EIS เป็นการตรวจวัดที่มีการให้ค่าความต่างศักย์ที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าความถี่ของสัญญาณจากสูงสุดลงมายังต่ำสุด เพื่อวิเคราะห์วงจรสมมูลของตัวระบบ และคำนวณเป็นค่าความต้านทานทางไฟฟ้า ค่าความจุไฟฟ้าและค่าการเหนี่ยวนำทางไฟฟ้าของวัสดุ ซึ่งในวัสดุแต่ละชนิดจะมีวงจรสมมูลที่ประกอบด้วย ตัวต้านทาน (R) ตัวเก็บประจุไฟฟ้า (C) และ ขดลวดเหนี่ยวนำไฟฟ้า (L) ดังนั้นเมื่อให้สัญญาณที่มีความถี่ที่ต่างต่างกัน วัสดุก็จะให้การตอบสนองที่ต่างต่างกันด้วย โดยค่าความต้านทานรวมภายในของระบบจะเรียกว่า Equivalent series resistance (ESR) มีหน่วยเป็นโอห์ม โดยค่า ESR จะเป็นค่าความต้านทานระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลายและเป็นส่วนสำคัญที่จะกำหนดประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุไฟฟ้าที่ยึดส่วนหนึ่ง โดยข้อมูลที่ได้จะแสดงในรูปของกราฟ Nyquist plot โดยสามารถหาค่า ESR ได้จากสมการ

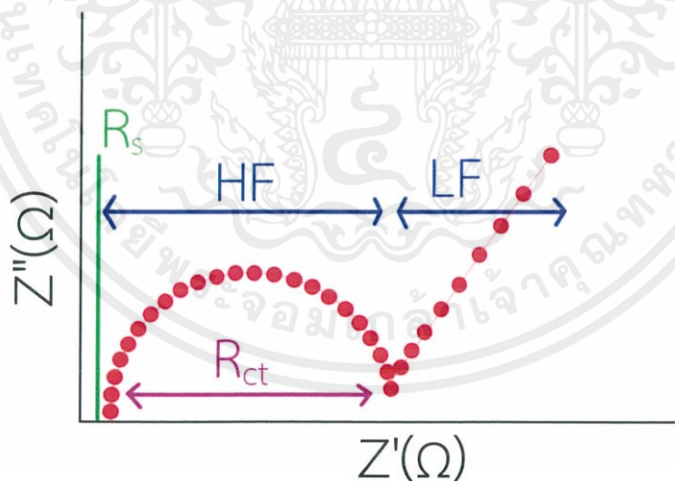
$$R_t = ESR + \frac{R_C + R_{leak}}{R_C R_{leak}} \quad (3.3)$$

โดย  $R_t$  คือ ความต้านทานรวมของวงจรไฟฟ้า (Ohm :  $\Omega$ )

$ESR$  คือ ความต้านทานระหว่างขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์ (Ohm :  $\Omega$ )

$R_C$  คือ ความต้านทานภายในของตัวเก็บประจุไฟฟ้า (Ohm :  $\Omega$ )

$R_{leak}$  คือ ความต้านทานที่เกิดจากการรั่วไหลของขั้วไฟฟ้า (Ohm :  $\Omega$ )



รูปที่ 3.7 ตัวอย่างกราฟ EIS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 3.2 การศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้าง พลังงานและพื้นผิวของชีวไฟฟ้าด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

### 3.2.1 โปรแกรมในการคำนวณสมบัติต่างๆ ในระบบของแข็งด้วยทฤษฎีควอนตัม

ในการศึกษาสมบัติของของแข็งด้วยทฤษฎีพื้นฐานนั้น ทฤษฎีที่ได้รับความนิยมมากที่สุดทฤษฎีหนึ่งคือทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density functional theory : DFT) เนื่องจากสามารถปรับให้สามารถใช้คอมพิวเตอร์ช่วยในการคำนวณหาค่าตอบได้ นอกจากนี้ในการคำนวณไม่ได้มีการนำเอาผลของการทดลองมาใช้ในการคำนวณ แต่ใช้การประมาณบนพื้นฐานของทฤษฎีในระบบอนุภาคเพื่อทำนายสมบัติของวัสดุ

#### 3.2.1.1 The Vienna ab initio simulation package (VASP)

ในการศึกษาวัสดุที่ใช้เป็นชีวไฟฟ้าของตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดนั้น มีการใช้โปรแกรม VASP เข้ามาช่วยในการคำนวณ DFT เพื่อทำนายสมบัติของวัสดุรวมถึงทำความเข้าใจถึงกลไกในการเก็บประจุของชีวไฟฟ้าเพื่อให้สามารถพัฒนาตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้ ทั้งนี้เนื่องจาก DFT ไม่ได้มีการนำเอาผลการทดลองมาใช้ในการคำนวณจึงต้องมีการใส่ค่าตัวแปรต่างๆ ก่อนเริ่มการคำนวณเพื่อให้ได้ผลลัพธ์ที่มีค่าใกล้เคียงกับความเป็นจริงมากที่สุด ทั้งนี้เพื่อกำหนดค่าตัวแปรต่างๆ ในการคำนวณ โปรแกรม VASP ได้มีการแบ่งไฟล์ที่สามารถใช้กำหนดค่าตัวแปรเหล่านั้นออกเป็นไฟล์ย่อยๆ เช่น INCAR POSCAR POTCAR KPOINTS และ script.pbs โดยจะเรียกไฟล์ประเภทนี้ว่า INPUT files และหลังจากคำนวณเสร็จสิ้นจะได้ OUTPUT files

##### 3.2.1.1.1 INPUT files

###### (1) INCAR

ไฟล์ INCAR เป็นไฟล์ที่ประกอบไปด้วย TAG สำหรับกำหนดค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้ในการคำนวณ รวมถึงฟังก์ชันที่ใช้ในการคำนวณด้วย โดย TAG ที่สามารถกำหนดในไฟล์ INCAR ได้มีอยู่ดังตารางที่ 3.1

###### (2) POSCAR

ไฟล์ POSCAR เป็นไฟล์ที่ประกอบไปด้วยลักษณะของโครงสร้างแลตทิซและตำแหน่งของไอออนดังรูปที่ 3.8

ตารางที่ 3.1 ค่าตัวแปรต่างๆ ที่สามารถปรับได้ในไฟล์ INCAR

NGX, NGY, NGZ	FFT mesh for orbitals (Sec. 6.3,6.11)
NGXF,NGYF,NGZF	FFT mesh for charges (Sec. 6.3,6.11)
NBANDS	number of bands included in the calculation (Sec. 6.5)
NBLK	blocking for some BLAS calls (Sec. 6.6)
SYSTEM	name of System
NWRITE	verbosity write-flag (how much is written)
ISTART	startjob: 0-new 1-cont 2-samecut
ICHARG	charge: 1-file 2-atom 10-const
ISPIN	spin polarized calculation (2-yes 1-no)
MAGMOM	initial mag moment / atom
INIWAV	initial electr wf. : 0-lowe 1-rand
ENCUT	energy cutoff in eV
PREC	precession: medium, high or low
PREC	VASP.4.5 also: normal, accurate
NELM, NELMIN and NELMDL	nr. of electronic steps
EDIFF	stopping-criterion for electronic upd.
EDIFFG	stopping-criterion for ionic upd.
NSW	number of steps for ionic upd.
NBLOCK and KBLOCK	inner block; outer block
IBRION	ionic relaxation: 0-MD 1-quasi-New 2-CG
ISIF	calculate stress and what to relax
IWAVPR	prediction of wf.: 0-non 1-charg 2-wave 3-comb
ISYM	symmetry: 0-nonsym 1-usesym
SYMPREC	precession in symmetry routines
LCORR	Harris-correction to forces
POTIM	time-step for ion-motion (fs)
TEBEG, TEEND	temperature during run
SMASS	Nose mass-parameter (am)
NPACO and APACO	distance and nr. of slots for P.C.
POMASS	mass of ions in am
ZVAL	ionic valence
RWIGS	Wigner-Seitz radii
NELECT	total number of electrons
NUPDOWN	fix spin moment to specified value
EMIN, EMAX	energy-range for DOSCAR file
ISMEAR	part. occupancies: -5 Blöchl -4-tet -1-fermi 0-gaus 0 MP
SIGMA	broadening in eV -4-tet -1-fermi 0-gaus
ALGO	algorithm: Normal (Davidson) — Fast — Very_Fast (RMM-DIIS)
IALGO	algorithm: use only 8 (CG) or 48 (RMM-DIIS)
LREAL	non-local projectors in real space
ROPT	number of grid points for non-local proj in real space
GGA	xc-type: e.g. PE AM or 91
VOSKOWN	use Vosko, Wilk, Nusair interpolation
DIPOL	center of cell for dipol
AMIX, BMIX	tags for mixing
WEIMIN, EBREAK, DEPER	special control tags
TIME	special control tag
LWAVE, LCHARG, LVTOT, LVHAR	create WAVECAR/CHGCAR/LOCPOT
LELF	create ELFCAR
LORBIT	create PROOUT
NPAR	parallelization over bands
LSCALAPACK	switch off scaLAPACK
LSCALU	switch of LU decomposition
LASYNC	overlap communication with calculations

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```

1 Graphene Bulk 1x1
2 2.4700000286
3      1.0000000000      0.0000000000      0.0000000000
4      -0.5000000000      0.8660254038      0.0000000000
5      0.0000000000      0.0000000000      2.7489878070
6      C
7      4
8 Direct
9      0.0000000000      0.0000000000      0.0000000000
10     0.0000000000      0.0000000000      0.5000000000
11     0.333333343      0.666666687      0.0050000000
12     0.666666627      0.333333313      0.504999995

```

### รูปที่ 3.8 ตัวอย่างข้อมูลในไฟล์ POSCAR

#### (3) POTCAR

ไฟล์ POTCAR จะประกอบด้วย Pseudopotential ของอะตอมหนึ่งๆ ที่จะต้องใช้ในการคำนวณ หากในระบบมีอะตอมมากกว่า 1 ชนิดจำเป็นจะต้องมีการรวมไฟล์ POTCAR ของอะตอมแต่ละชนิดเข้าด้วยกันโดยใช้คำสั่ง `cat (POTCAR#1 address) (POTCAR#2 address) > (New POTCAR address)`

```

1 PAW_PBE O 08Apr2002
2 6.0000000000000000
3 parameters from PSCTR are:
4 VRHFIN =O: s2p4
5 LEXCH = PE
6 EATOM = 432.3788 eV, 31.7789 Ry
7
8 TITEL = PAW_PBE O 08Apr2002
9 LULTRA = F use ultrasoft PP ?
10 IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
11 RPACOR = 1.200 partial core radius
12 POMASS = 16.000; ZVAL = 6.000 mass and valenz
13 RCORE = 1.520 outmost cutoff radius
14 RWIGS = 1.550; RWIGS = 0.820 wigner-seitz radius (au A)
15 ENMAX = 400.000; ENMIN = 300.000 eV
16 ICORE = 2 local potential
17 LCOR = T correct aug charges
18 LPAW = T paw PP
19 EAUG = 605.392
20 DEXC = 0.000
21 RMAX = 1.553 core radius for proj-oper
22 RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere
23 RDEP = 1.550 radius for radial grids
24 RDEPT = 1.329 core radius for aug-charge

```

### รูปที่ 3.9 ตัวอย่างไฟล์ POTCAR ของอะตอมออกซิเจนในแบบจำลองแมงกานีสออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```

2488 PAW_PBE Mn 06Sep2000
2489 7.000000000000000
2490 parameters from PSCTR are:
2491 VRHFIN =Mn: d6 s1
2492 LEXCH = PE
2493 EATOM = 416.7541 eV, 30.6306 Ry
2494
2495 TITEL = PAW_PBE Mn 06Sep2000
2496 LULTRA = F use ultrasoft PP ?
2497 IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
2498 RPACOR = 2.000 partial core radius
2499 POMASS = 54.938; ZVAL = 7.000 mass and valenz
2500 RCORE = 2.300 outmost cutoff radius
2501 RWIGS = 2.500; RWIGS = 1.323 wigner-seitz radius (au A)
2502 ENMAX = 269.864; ENMIN = 202.398 eV
2503 RCLOC = 1.725 cutoff for local pot
2504 LCOR = T correct aug charges
2505 LPAW = T paw PP
2506 EAUG = 500.711
2507 DEXC = 0.000
2508 RMAX = 2.343 core radius for proj-oper
2509 RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere
2510 RDEP = 2.338 radius for radial grids
2511 RDEPT = 1.911 core radius for aug-charge
2512
2513 Atomic configuration
2514 9 entries
2515 n l j E occ.
2516 1 0 0.50 -6424.8288 2.0000
2517 2 0 0.50 -739.1154 2.0000
2518 2 1 1.50 -625.3949 6.0000
2519 3 0 0.50 -81.6100 2.0000
2520 3 1 1.50 -50.4667 6.0000
2521 3 2 2.50 -3.3745 6.0000
2522 4 0 0.50 -4.1331 1.0000
2523 4 1 0.50 -4.0817 0.0000
2524 4 3 2.50 -1.3606 0.0000
2525 Description
2526 1 E TYP RCUT TYP RCUT
2527 2 -3.3744664 23 2.300
2528 2 -4.7350490 23 2.300

```

รูปที่ 3.10 ตัวอย่างไฟล์ POTCAR ของอะตอมแมงกานีสในแบบจำลองแมงกานีสออกไซด์

#### (4) KPOINTS

ไฟล์ KPOINTS จะประกอบไปด้วยค่า k-point และน้ำหนักหรือขนาดของตารางที่จะใช้สร้างจุดตัด k-point

```

1 Automatic
2 0
3 Monkrost
4 4 4 4
5 0. 0. 0.

```

รูปที่ 3.11 ตัวอย่างไฟล์ KPOINTS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## (5) script.pbs

ไฟล์ script.pbs คือไฟล์ที่ใช้ในการส่งเข้ารันงานและเก็บ script ที่ใช้รันเป็นไฟล์ .pbs

```

1 ##### Require to PBS Scheduler #####
2 ##### PBS queue name (default)
3 #PBS -q default
4 ##### PBS jobs requirement
5 #PBS -l nodes=1:ppn=4
6 ##### PBS output
7 #PBS -e error.$PBS_JOBID
8 #PBS -o output.$PBS_JOBID
9
10
11 ##### Set environment #####
12 cd $PBS_O_WORKDIR
13 cat $PBS_NODEFILE > nodes.txt
14 NPROCS=`wc -l < $PBS_NODEFILE`
15
16
17 ##### export configs #####
18 echo Working directory is $PBS_O_WORKDIR
19 echo Running on host `hostname`
20 echo This job has allocated $NPROCS cpus
21 echo Starting Time is `date`
22
23
24 ##### Run vasp program #####
25
26 /share/apps/openmpi/2.1.2/bin/mpirun -np $NPROCS
27 -machinefile nodes.txt /share/apps/vasp/5.4.1/vasp_std
28 ##### export configs #####
29 echo
30 echo
31 -----
32 echo
33 echo Finished Time is `date`
34
35 #####
36 echo `date` : $PBS_JOBID [$NPROCS cpus] : $PBS_O_WORKDIR
37 >> $HOME/log.txt

```

รูปที่ 3.12 ตัวอย่างไฟล์ script.pbs

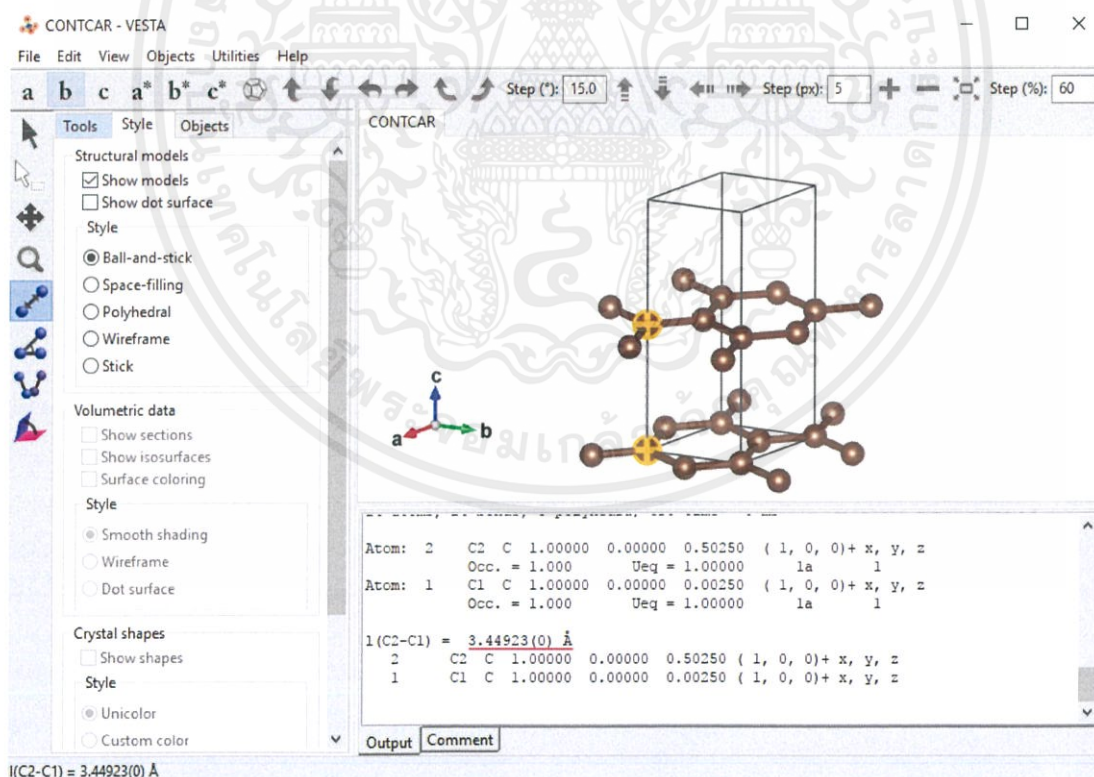
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 3.2.1.1.2 OUTPUT files

- (1) CONTCAR คือไฟล์โครงสร้างหลังจากผ่านการรัน โดยอาจมีตำแหน่งของไอออนที่เปลี่ยนแปลงไปจากไฟล์ POSCAR
- (2) OSZICAR คือไฟล์พลังงานของโครงสร้างหลังจากการคำนวณอย่างสรุป
- (3) WAVECAR คือไฟล์สำหรับจำลองแบบไดนามิกซ์ คาคการณ์ wavefunction
- (4) CHGCAR คือไฟล์ที่แสดงค่า charge density
- (5) OUTCAR คือไฟล์ที่จะรวมข้อมูลทุกอย่างที่ได้ทำการคำนวณเอาไว้

## 3.2.1.2 Visualization for electronic and structural analysis (VESTA)

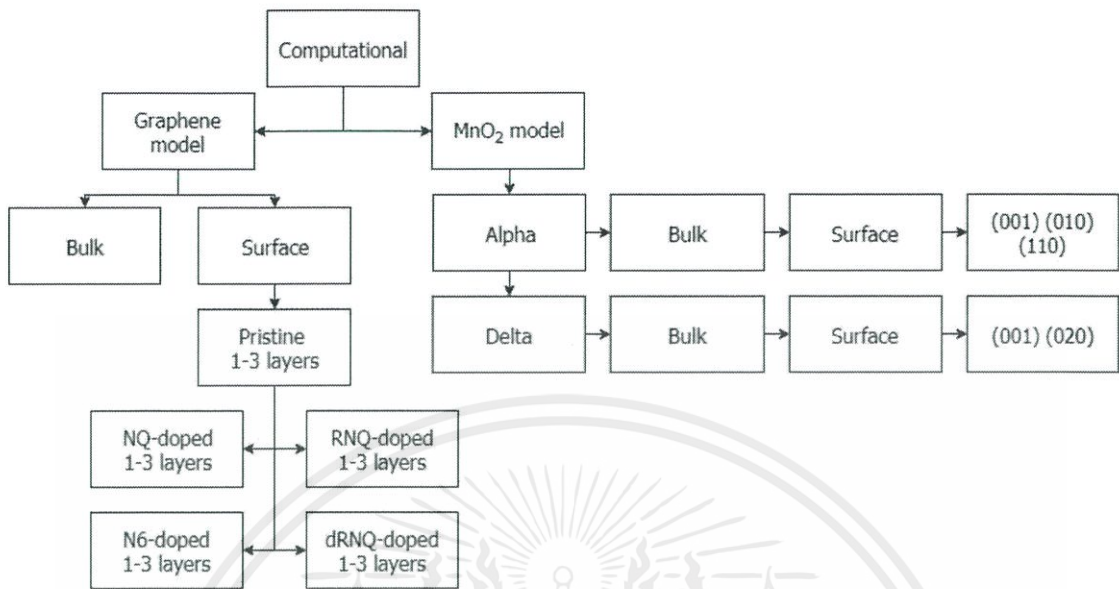
สำหรับโปรแกรม VESTA นั้นจะใช้สำหรับการตรวจสอบโครงสร้างที่ทำการคำนวณเสร็จสิ้นแล้ว โดยสามารถวัดระยะห่างระหว่างอะตอมภายในโครงสร้างเพื่อนำไปใช้ในสร้างกราฟสำหรับการวิเคราะห์ผลต่อไป ทั้งนี้นอกจากจะสามารถใช้ตรวจสอบโครงสร้างหลังจากการคำนวณแล้ว โปรแกรม VESTA ยังเป็นโปรแกรมหลักที่ใช้ในการแปลงไฟล์โครงสร้าง (.cif) ให้เป็นไฟล์ POSCAR สำหรับการคำนวณอีกด้วย



รูปที่ 3.13 ตัวอย่างการตรวจสอบระยะห่างระหว่างอะตอมในโครงสร้างของกราฟีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.2 ขั้นตอนการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นด้วยโปรแกรม VASP



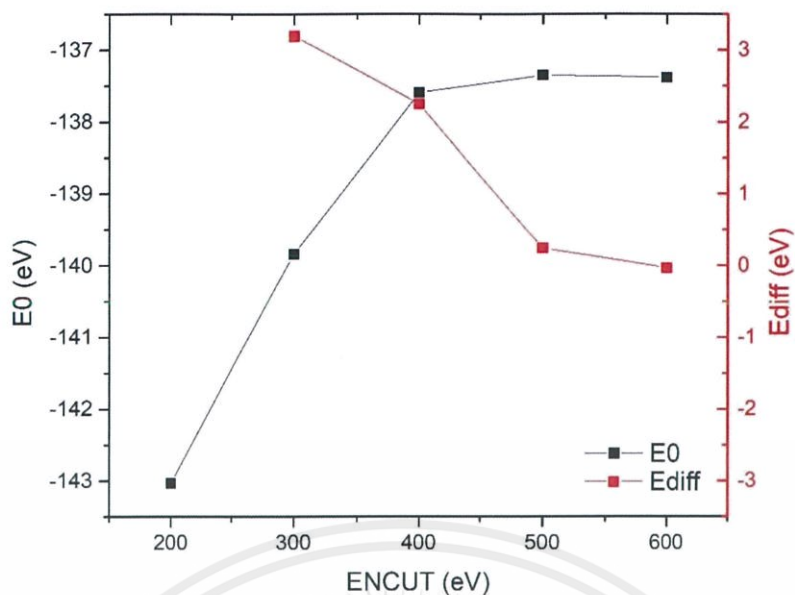
รูปที่ 3.14 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัยในส่วน Computational

#### 3.2.2.1 การหาค่าตัวแปรที่เหมาะสมกับการคำนวณ

ในเบื้องต้นต้องกำหนดค่าของตัวแปรให้เหมาะสมกับการคำนวณ เพื่อใช้เป็นค่าคงที่ในการคำนวณหาค่าพลังงานที่ก่อให้เกิดความเสถียรทางโครงสร้างมากที่สุด โดยจะหาได้จากค่า ENCUT KPOINTS และ Supercell

##### 3.2.2.1.1 ENCUT

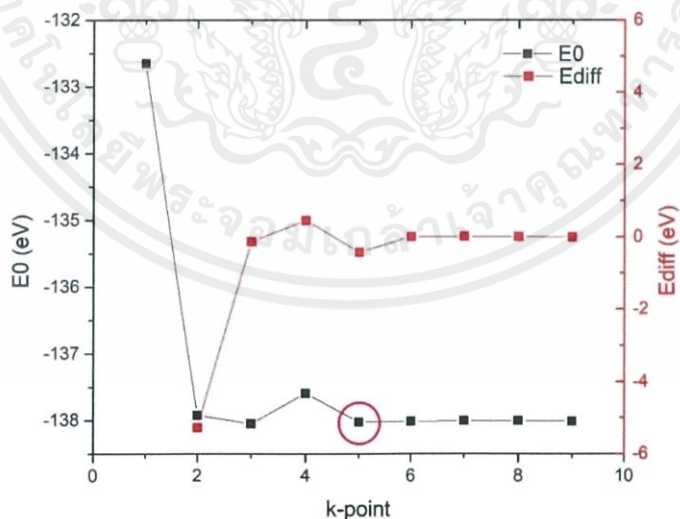
ในการคำนวณหา ENCUT ที่เหมาะสมกับระบบ Bulk กราฟีนและแมงกานีสออกไซด์ สามารถทำได้โดยการตั้งค่าตัวแปรอื่นๆให้มีค่าคงที่ โดยการใช้ K-point = 15x15x15 สำหรับกราฟีนและ K-point = 4x4x4 สำหรับแมงกานีสออกไซด์ โดยใช้ขนาด Supercell เป็น 2x2x1 สำหรับ Graphene และ 1x1x1 สำหรับแมงกานีสออกไซด์ โดยมีค่า ENCUT ของกราฟีนตั้งแต่ 300 ถึง 700 อิเล็กตรอนโวลต์ และของแมงกานีสออกไซด์ตั้งแต่ 400 ถึง 800 อิเล็กตรอนโวลต์



รูปที่ 3.15 ตัวอย่างกราฟ Convergence ในการหาค่า ENCUT ที่เหมาะสมในการคำนวณ

### 3.2.2.1.2 KPOINTS

ในการหาค่า KPOINTS ที่เหมาะสมได้มีการใช้ค่า ENCUT ที่ได้จากการคำนวณในข้อ 3.2.2.1.1 และคงค่าตัวแปรอื่นๆไว้เช่นเดิม โดยเปลี่ยนค่า k-point ของกราฟขึ้นตั้งแต่ 5 ถึง 20 ในขณะที่ของแมงกานีสออกไซด์ตั้งแต่ 1 ถึง 10



รูปที่ 3.16 ตัวอย่างกราฟ Convergence ในการหาค่า k-point ที่เหมาะสมในการคำนวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.2.1.3 Supercell

จากการคำนวณในสองข้อที่ผ่านมา ทำให้ได้ค่า ENCUT และ KPOINTS ที่เหมาะสมในการคำนวณของแต่ละระบบเป็นที่เรียบร้อย ดังนั้นจึงเริ่มทำการเปลี่ยนขนาดของ Supercell เพื่อตรวจสอบหาโครงสร้างที่มีความเสถียรมากที่สุดโดยทำการเพิ่มขนาดของ Supercell ของกราฟีน ตั้งแต่  $1 \times 1 \times 1$   $2 \times 2 \times 1$   $3 \times 3 \times 1$  และของแมงกานีสออกไซด์ตั้งแต่  $1 \times 1 \times 1$   $2 \times 2 \times 2$  และ  $3 \times 3 \times 3$

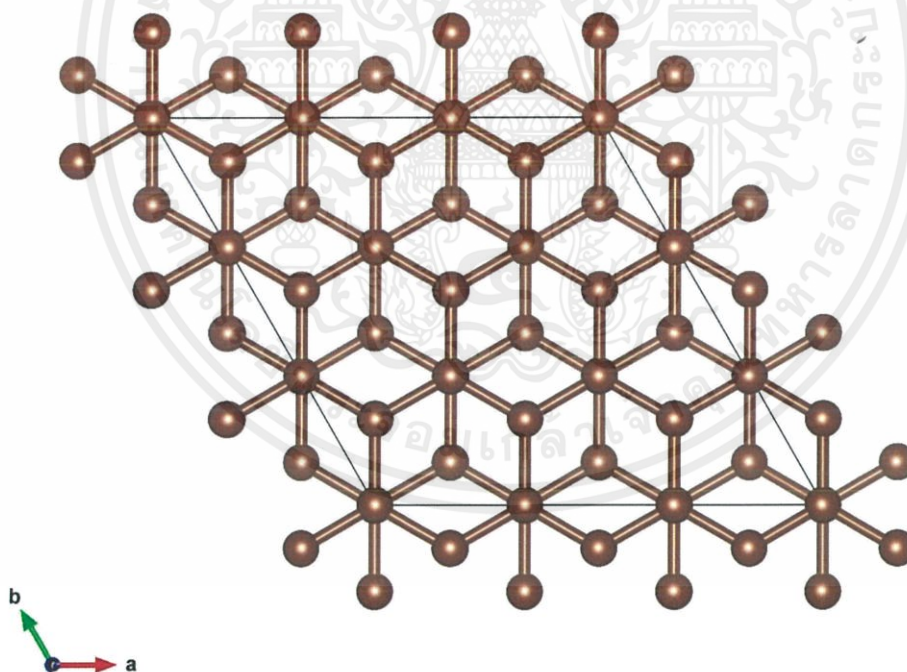
### 3.2.2.2 การคำนวณระบบแบบจำลองโครงสร้างของชีวไฟฟ้ากราฟีน

สำหรับระบบแบบจำลองของกราฟีนนั้น เพื่อทำการศึกษาถึงผลของการเจือไนโตรเจนและความหนาของชั้นกราฟีน จะมีการแบ่งโครงสร้างที่ใช้ในการคำนวณออกเป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ คือ กราฟีนทั่วไป กราฟีนเจือไนโตรเจน และรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์

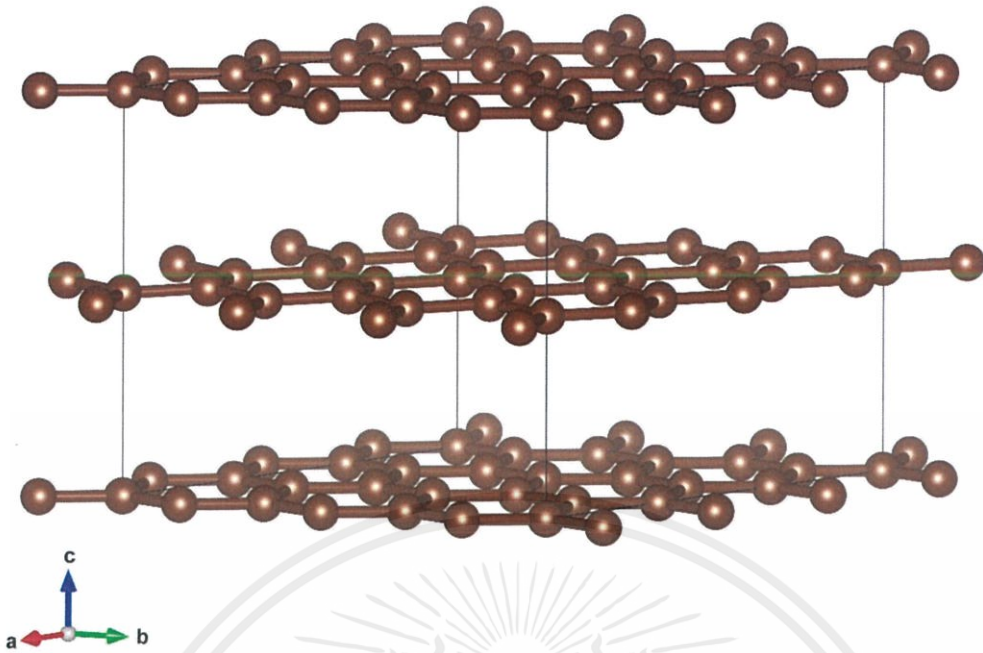
#### 3.2.2.2.1 ระบบโครงสร้างแบบจำลอง

##### (1) Bulk Pristine graphene

สำหรับแบบจำลองของกราฟีนทั่วไปจะประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนเพียงชนิดเดียวเท่านั้น โดยตัวแบบจำลองนี้ได้นำมาจากฐานข้อมูลเพื่อใช้เป็นต้นแบบในการคำนวณต่อไป



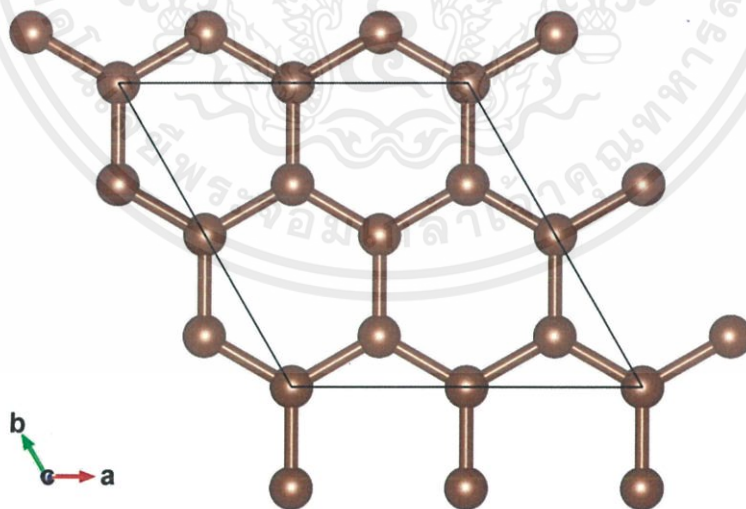
รูปที่ 3.17 โครงสร้างแบบจำลองก่อนกราฟีนขนาด  $3 \times 3 \times 1$  ยูนิเซลล์ในมุมมองตามแกน C



รูปที่ 3.18 โครงสร้างแบบจำลองก้อนกราฟีนขนาด  $3 \times 3 \times 1$  ยูนิตเซลล์

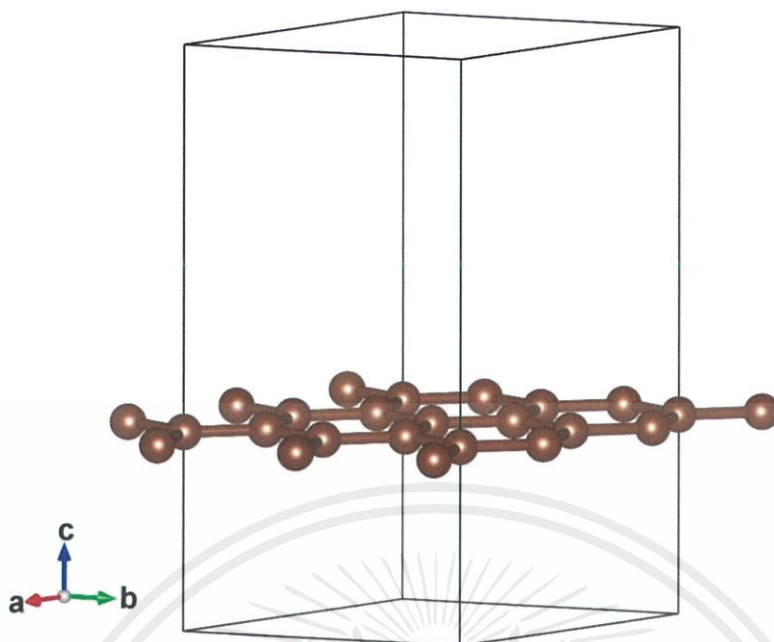
(2) Surface pristine graphene

สำหรับแบบจำลองพื้นผิวของกราฟีนนั้นจะมีการแบ่งออกเป็น 3 โครงสร้างย่อยคือ 1 ชั้น 2 ชั้น และ 3 ชั้น

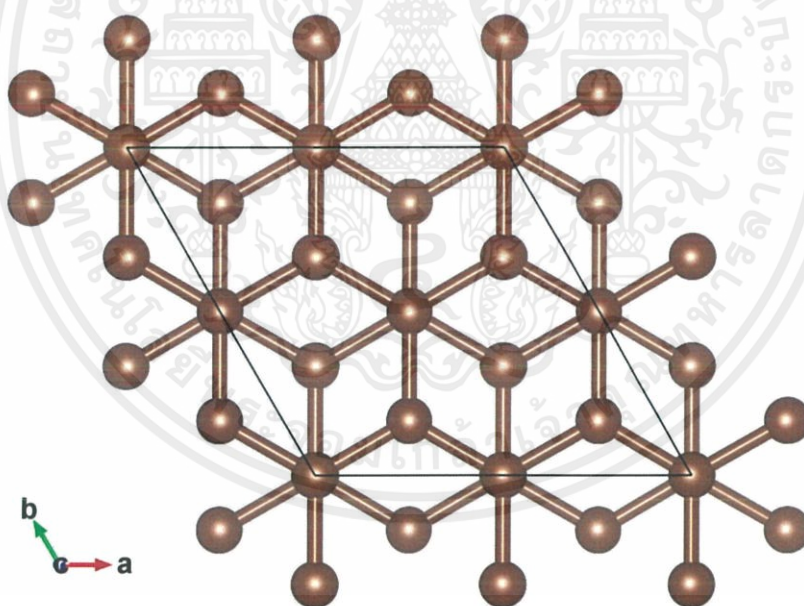


รูปที่ 3.19 โครงสร้างแบบจำลองพื้นผิวกราฟีนชั้นเดียวในมุมมองตามแกน C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

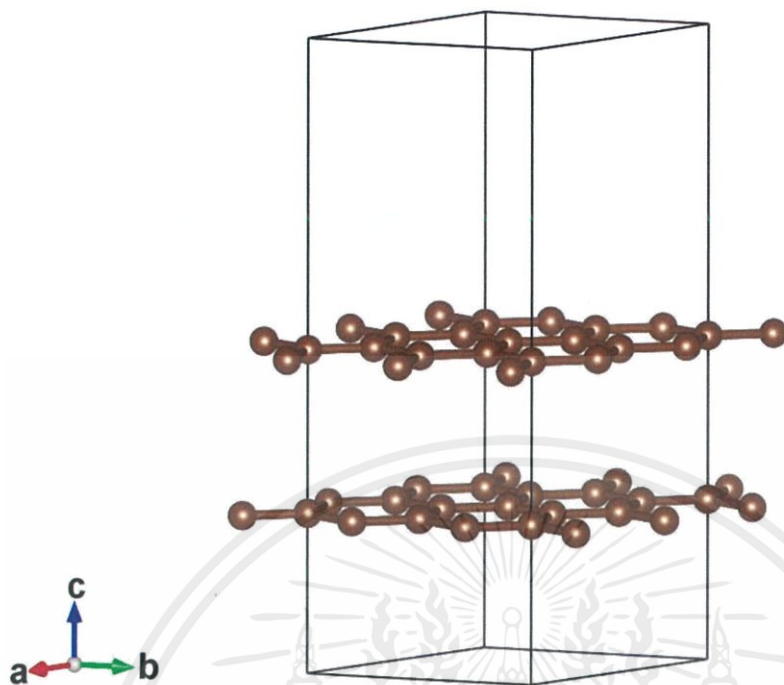


รูปที่ 3.20 โครงสร้างแบบจำลองพื้นผิวกราฟิตชั้นเดียว

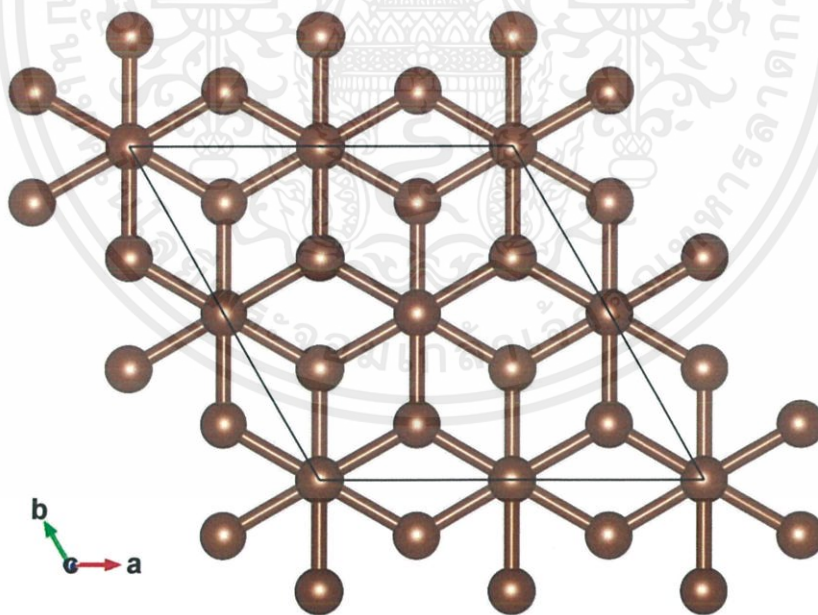


รูปที่ 3.21 โครงสร้างแบบจำลองพื้นผิวกราฟิตสองชั้นในมุมมองตามแกน C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

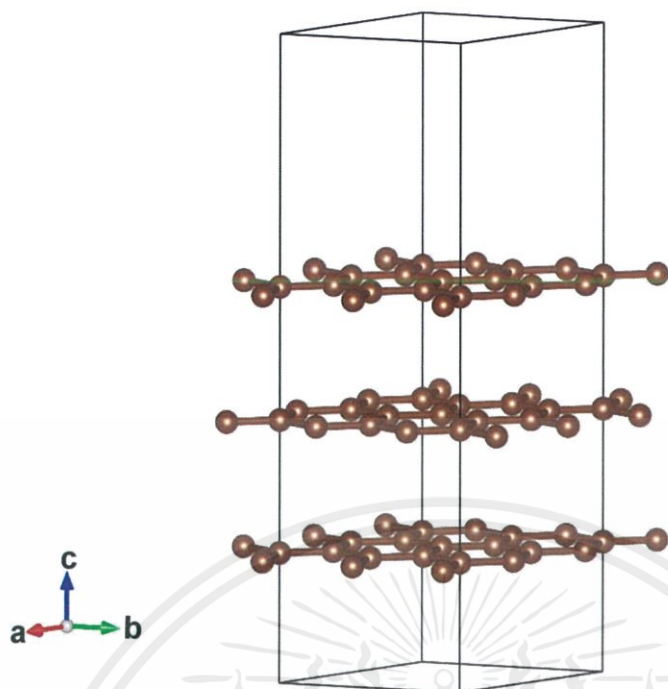


รูปที่ 3.22 โครงสร้างแบบจำลองพื้นผิวกรากาฟีนสองชั้น



รูปที่ 3.23 โครงสร้างแบบจำลองพื้นผิวกรากาฟีนสามชั้นในมุมมองตามแกน C

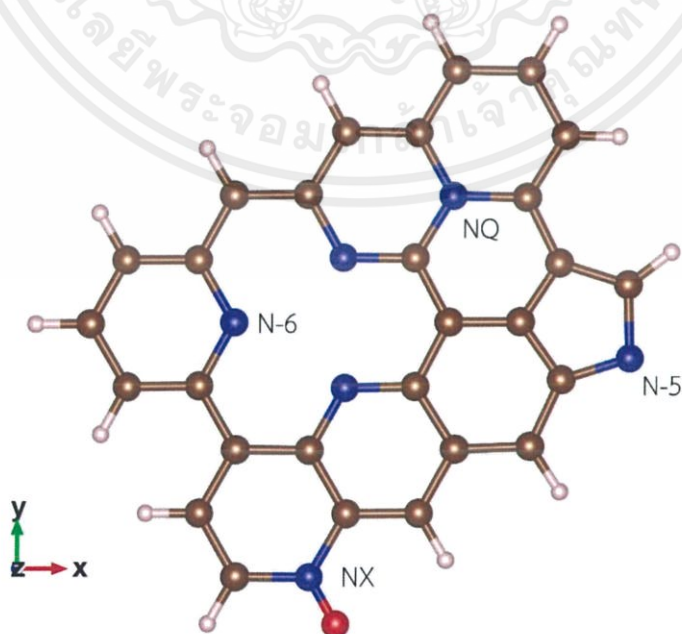
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.24 โครงสร้างแบบจำลองพื้นผิวกราฟีนสามชั้น

(3) N-doped graphene

สำหรับแบบจำลองของกราฟีนเจือไนโตรเจนนั้นจะประกอบไปด้วยโครงสร้างที่มีไนโตรเจนอยู่ในตำแหน่งที่แตกต่างกันของกราฟีน คือ NQ NX N-5 และ N-6

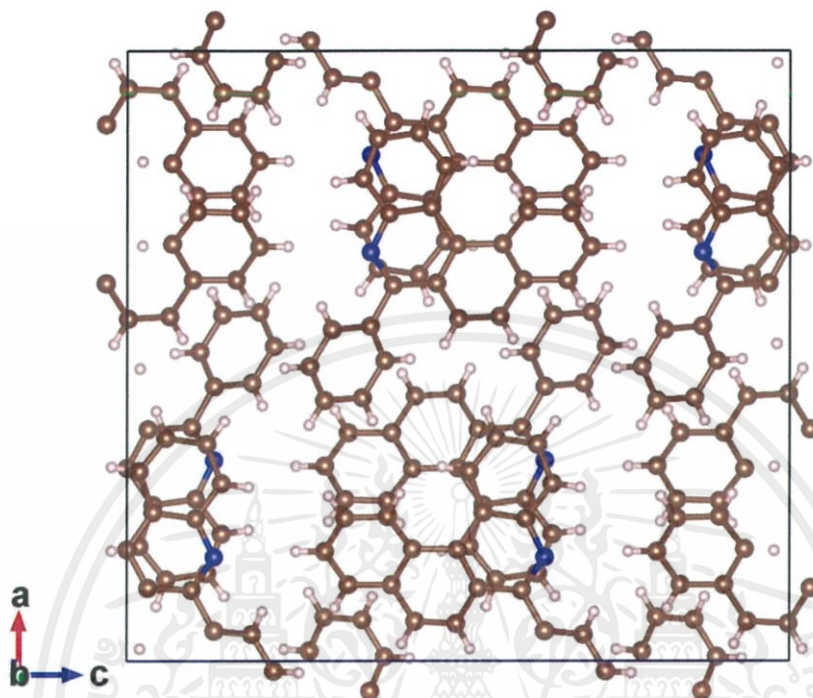


รูปที่ 3.25 ตัวอย่างตำแหน่งของไนโตรเจนในโครงสร้างของกราฟีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## (4) Reduced graphene oxide

ในการจำลองโครงสร้างของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ก็เพื่อให้มีความสอดคล้องกับวัสดุที่มีการนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในการทดลองโดยจะมีลักษณะของแบบจำลองดังนี้



รูปที่ 3.26 โครงสร้างแบบจำลองรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน

## 3.2.2.2.2 วิธีการคำนวณ

ตารางที่ 3.2 การตั้งค่าตัวแปรต่างๆในไฟล์ INCAR สำหรับระบบกราฟีนแบบ Bulk

	การตั้งค่าที่ต้องการ	คำสั่งใน INCAR
1	ตั้งชื่อระบบเป็น Graphene Bulk 16 atoms	System = Bulk Gra 16
2	ใช้ Precision ระดับ Accurate	PREC = Accurate
3	ใช้ค่า ENCUt ที่ 500 eV	ENCUT = 500
4	ยังไม่ต้องใช้ WAVECAR	ISTART = 0
5	คำนวณความหนาแน่นประจุจากฟังก์ชันคลื่น	ICHARG = 0
6	คำนวณแบบ non spin polarized	ISPIN = 1
7	Energy convergence (SCF convergence)	EDIFF = 1.0E-05
8	Force criteria for structure optimization	EDIFFG = -0.01
9	กำหนดจำนวนครั้งสูงสุดที่โครงสร้างขยับได้	NSW = 75
10	ใช้วิธี Conjugate gradient ในการ optimize โครงสร้าง	IBRION = 2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.2 (ต่อ) การตั้งค่าตัวแปรต่างๆ ในไฟล์ INCAR สำหรับระบบกราฟีนแบบ Surface

11	กำหนดให้อะตอมและ Supercell สามารถขยับได้	ISIF = 3
12	ทำการคำนวณในระบบ Reciprocal	LREAL = .FALSE.
13	เขียนไฟล์ WAVECAR เมื่อคำนวณเสร็จสิ้น	LWAVE = .TRUE.
14	เขียนไฟล์ CHGCAR เมื่อคำนวณเสร็จสิ้น	LCHARGE = .TRUE.
15	ใช้การคำนวณด้วย DFT-D3 แบบ Grimme	IVDW = 11

### 3.2.2.3 วิธีการคำนวณเฉพาะของระบบกราฟีนแบบ Surface

ตารางที่ 3.3 การตั้งค่าตัวแปรต่างๆ ในไฟล์ INCAR สำหรับระบบกราฟีนแบบ Surface

	การตั้งค่าที่ต้องการ	คำสั่งใน INCAR
1	ตั้งชื่อระบบเป็น Graphene surface 8 atoms	System = Surf Gra 8
2	ใช้ Precision ระดับ Accurate	PREC = Accurate
3	ใช้ค่า ENCUT ที่ 500 eV	ENCUT = 500
4	ยังไม่ต้องใช้ WAVECAR	ISTART = 0
5	คำนวณความหนาแน่นประจุจากฟังก์ชันคลื่น	ICHARG = 0
6	คำนวณแบบ non spin polarized	ISPIN = 1
7	ใช้วิธีการ Methfessel-Paxton ลำดับที่ N	ISMear = 1
8	กำหนดความกว้างของการ Smearing เป็น 0.2 eV	SIGMA = 0.2
9	Energy convergence (SCF convergence)	EDIFF = 1.0E-05
10	Force criteria for structure optimization	EDIFFG = -0.05
11	กำหนดจำนวนครั้งสูงสุดที่โครงสร้างขยับได้	NSW = 75
12	ใช้วิธี Conjugate gradient ในการ optimize โครงสร้าง	IBRION = 2
13	กำหนดให้อะตอมสามารถขยับได้	ISIF = 2
14	ทำการคำนวณในระบบ Reciprocal	LREAL = .FALSE.
15	เขียนไฟล์ WAVECAR เมื่อคำนวณเสร็จสิ้น	LWAVE = .TRUE.
16	เขียนไฟล์ CHGCAR เมื่อคำนวณเสร็จสิ้น	LCHARGE = .TRUE.
17	ใช้การคำนวณด้วย DFT-D3 แบบ Grimme	IVDW = 11

นอกจากการตั้งค่าในไฟล์ INCAR ที่ได้แสดงในตารางที่ 3.3 สำหรับระบบกราฟีนแบบ Surface จะมีการเพิ่มอะตอมของไนโตรเจนเข้าไปในโครงสร้างของกราฟีนเพื่อจำลองเป็นลักษณะของกราฟีนที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

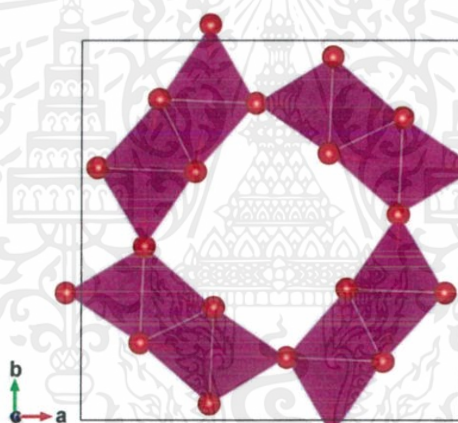
มีการเจือไนโตรเจน โดยจะมีการใส่ไนโตรเจนแบบ NQ NX N-5 และ N-6 ลงไปเพื่อศึกษาสมบัติในการเก็บประจุไฟฟ้าที่เกิดจากการเจือไนโตรเจนลงในกราฟีน โดยจะมีการควบคุมชั้นความหนาของกราฟีนตั้งแต่ 1 ชั้นจนถึง 3 ชั้นเพื่อตรวจสอบถึงผลที่เกิดจากความหนาของชั้นกราฟีนด้วย

### 3.2.2.4 การคำนวณระบบแบบจำลองโครงสร้างของขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์

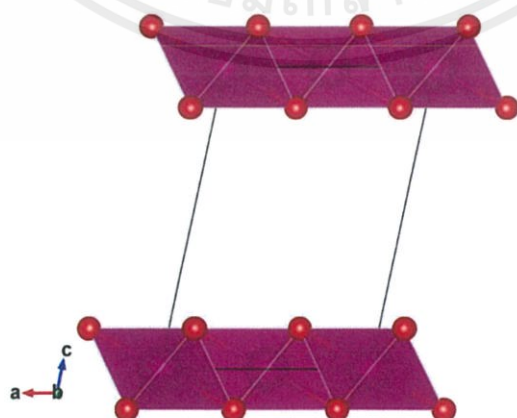
สำหรับแมงกานีสออกไซด์ที่เป็นออกไซด์ของโลหะทรานซิชันนั้นเนื่องจากแมงกานีสมีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า ส่งผลให้โครงสร้างผลึกของแมงกานีสออกไซด์มีลักษณะที่แตกต่างกันออกไปในธรรมชาติ ในงานวิจัยครั้งนี้จึงทำการคัดเลือกเฉพาะโครงสร้างที่มีความสามารถในการเก็บประจุมากที่สุดมาทำการศึกษา

#### 3.2.2.4.1 ระบบโครงสร้างแบบจำลอง

ในการคำนวณระบบโครงสร้างแบบจำลองแมงกานีสออกไซด์จะแบ่งออกเป็น 2 ระบบหลักตามวิถุภาคของแมงกานีสออกไซด์ คือฮอลแลนไดต์ (Alpha) และ เบอร์เนสไซด์ (Delta)



รูปที่ 3.27 โครงสร้างแบบจำลองฮอลแลนไดต์แมงกานีสออกไซด์

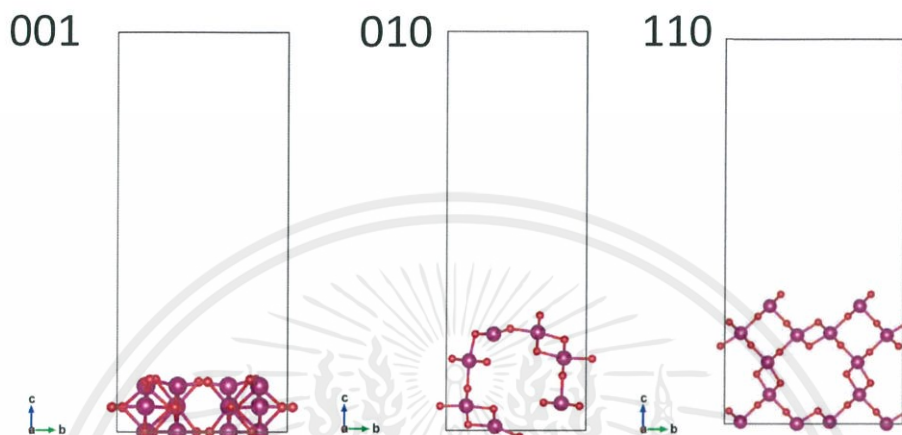


รูปที่ 3.28 โครงสร้างแบบจำลองเบอร์เนสไซด์แมงกานีสออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

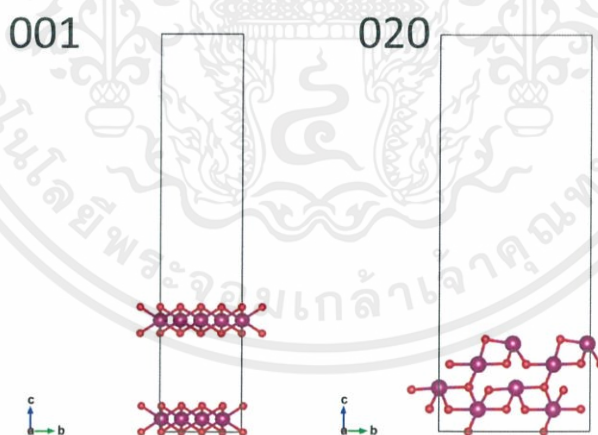
นอกจากจะทำการคำนวณ 2 ระบบที่กล่าวไปข้างต้นแล้ว จะมีการคำนวณแบบจำลองโครงสร้างของระนาบที่มีพบมากในธรรมชาติโดยอ้างอิงตามผลจากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

(1) แบบจำลองฮอลแลนไดต์แมงกานีสออกไซด์



รูปที่ 3.29 แบบจำลองโครงสร้างของอัลฟาแมงกานีสออกไซด์ระนาบ (001) (010) และ (110)

(2) แบบจำลองเบอร์เนสไซด์แมงกานีสออกไซด์



รูปที่ 3.30 แบบจำลองโครงสร้างของเบอร์เนสไซด์แมงกานีสออกไซด์ระนาบ (001) และ (020)

#### 3.2.2.4.2 วิธีการคำนวณ

สำหรับโครงสร้างผลึกของระบบแมงกานีสไดออกไซด์จะมีการคำนวณโครงสร้าง 2 ภูมิภาคที่สนใจและสอดคล้องกับการทดลองได้แก่ฮอลแลนไดต์ (Alpha :  $\alpha$ ) และ เบอร์เนสไซด์ (Delta :  $\delta$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.4 การตั้งค่าตัวแปรต่างๆ ในไฟล์ INCAR สำหรับระบบแมงกานีสออกไซด์แบบ Bulk

	การตั้งค่าที่ต้องการ	คำสั่งใน INCAR
1	ตั้งชื่อระบบเป็น Bulk Manganese	System = Bulk Mn
2	ใช้ Precision ระดับ Accurate	PREC = Accurate
3	ใช้ค่า ENCUT ที่ 400 eV	ENCUT = 400
4	ยังไม่ต้องใช้ WAVECAR	ISTART = 0
5	คำนวณความหนาแน่นประจุจากฟังก์ชันคลื่น	ICHARG = 0
6	คำนวณแบบ non spin polarized	ISPIN = 1
7	Energy convergence (SCF convergence)	EDIFF = 1.0E-05
8	Force criteria for structure optimization	EDIFFG = -0.01
9	กำหนดจำนวนครั้งสูงสุดที่โครงสร้างขยับได้	NSW = 75
10	ใช้วิธี Conjugate gradient ในการ optimize โครงสร้าง	IBRION = 2
11	กำหนดให้อะตอมและ Supercell สามารถขยับได้	ISIF = 3
12	ทำการคำนวณในระบบ Reciprocal	LREAL = .FALSE.
13	เขียนไฟล์ WAVECAR เมื่อคำนวณเสร็จสิ้น	LWAVE = .TRUE.
14	เขียนไฟล์ CHGCAR เมื่อคำนวณเสร็จสิ้น	LCHARGE = .TRUE.
15	ใช้การคำนวณแบบ DFT+U	LDAU = .TRUE.
16	ระบุค่า l-quantum number ของอะตอมออกซิเจนและแมงกานีส	LDAUL = -1 2
17	กำหนดแรงคูอมบ์ของอะตอม	LDAUU = 0 0.6
18	กำหนดความแรงของอันตรกิริยาของอะตอม	LDAUJ = 0 1.0
19	กำหนดอิเล็กตรอนของออร์บิทัลที่จะใช้ในการคำนวณเป็นอิเล็กตรอนของ d-orbital	LMAXMIX = 4
20	เพิ่มลักษณะการกระจายตัวที่ไม่เป็นทรงกลมสำหรับโลหะทรานซิชัน	LASPH = .TRUE.

### 3.2.2.5 วิธีการคำนวณเฉพาะของระบบแมงกานีสออกไซด์แบบ Surface

ในกระบวนการคำนวณระบบของแมงกานีสออกไซด์แบบ Surface นั้นจะมีการเลือกเอาระนาบพบมากในธรรมชาติและโครงสร้างที่มีความน่าสนใจจากกราฟ XRD

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.5 ระนาบที่ทำการศึกษาของแต่ละวัฏภาคของแมงกานีสออกไซด์

วัฏภาคของแมงกานีสออกไซด์	ระนาบผลึกที่สนใจ
$\alpha\text{-MnO}_2$	(2 1 1) (3 1 0) (4 1 1) (5 1 4)
$\delta\text{-MnO}_2$	(0 0 1) (0 2 0) (1 0 0) (1 0 2)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

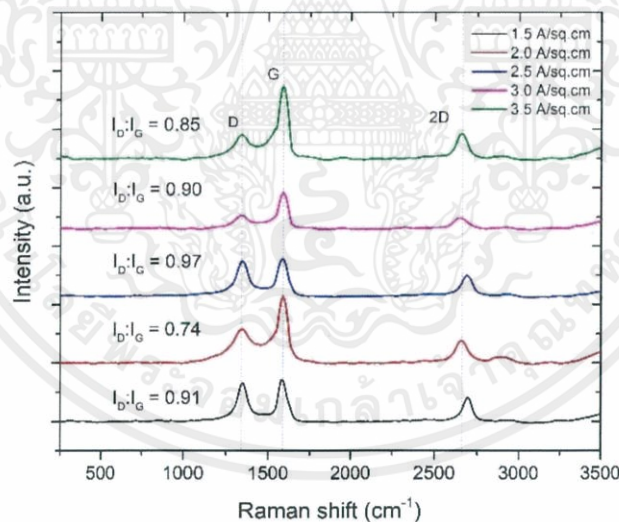
### ผลการดำเนินงานวิจัย

#### 4.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและประสิทธิภาพทางไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า

หลังจากสังเคราะห์ขั้วไฟฟ้าด้วยวิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้าเสร็จสมบูรณ์แล้ว เพื่อศึกษาและอธิบายถึงประสิทธิภาพในการทำงาน จึงมีการใช้เทคนิคการตรวจสอบพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รามานสเปกโตรสโคปี และเทคนิคของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ จากนั้นจึงทำการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้ารวมถึงอุปกรณ์ตัวเก็บพลังงานยิ่งยวดแบบไม่สมมาตรจากขั้วไฟฟ้าที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคโพเทนชิโอเมทรี

##### 4.1.1 การศึกษาสมบัติทางกายภาพของขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์และขั้วไฟฟ้ากราฟีน

###### 4.1.1.1 ผลการศึกษาด้วยรามานสเปกโตรสโคปี



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี

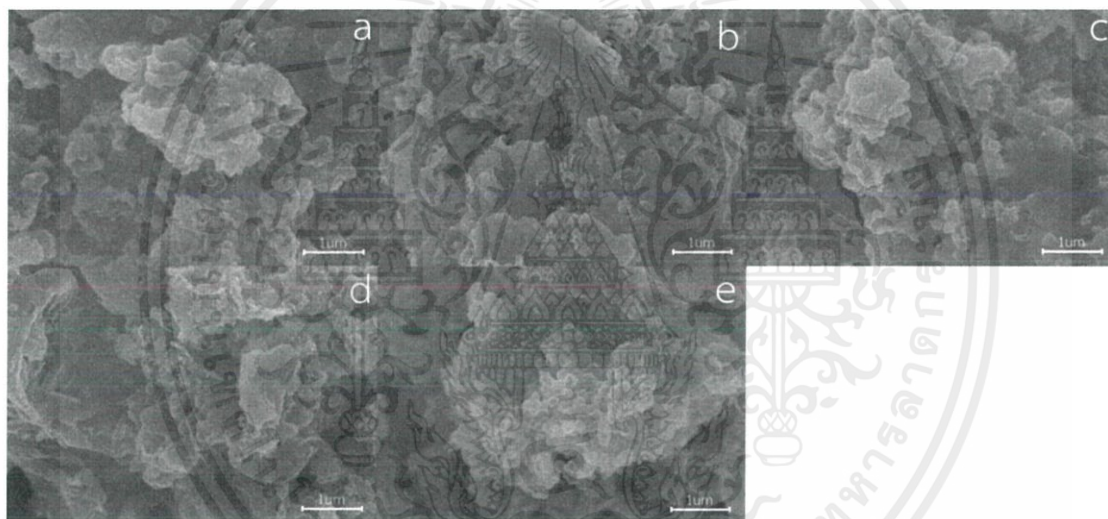
จากรูปที่ 4.1 หลังจากสามารถสังเคราะห์ขั้วไฟฟ้ากราฟีนที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจนได้สำเร็จ ผลของการตรวจสอบด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปีได้บ่งชี้ให้เห็นอย่างชัดเจนว่าฟิล์มที่เคลือบบนขั้วไฟฟ้ามีลักษณะของความเป็นกราฟีนอย่างเด่นชัด โดยสามารถบอกได้จากพีค D-band G-band

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และ 2D band ณ ตำแหน่ง 1346 1588 และ 2656  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ ทั้งนี้ D-band เป็นลักษณะของโครงสร้างที่มีความผิดปกติไปจากอะตอมคาร์บอนที่มีไฮบริดแบบ  $sp^2$  สำหรับ G-band เกิดจากการยืดออกของพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนที่มีโครงสร้างแบบกราฟิติก ในขณะที่ 2D-band เป็นลักษณะของการสั่นที่เกิดขึ้นระหว่างชั้นของแผ่นกราฟีน จากผลการตรวจสอบจะเห็นได้ว่าลักษณะของ 2D-band ที่เกิดขึ้นนี้ได้ชี้ให้เห็นว่าฟิล์มบนขั้วไฟฟ้ามีลักษณะความเป็นกราฟีนแบบ Few layer นั้นเอง

#### 4.1.1.2 ผลการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

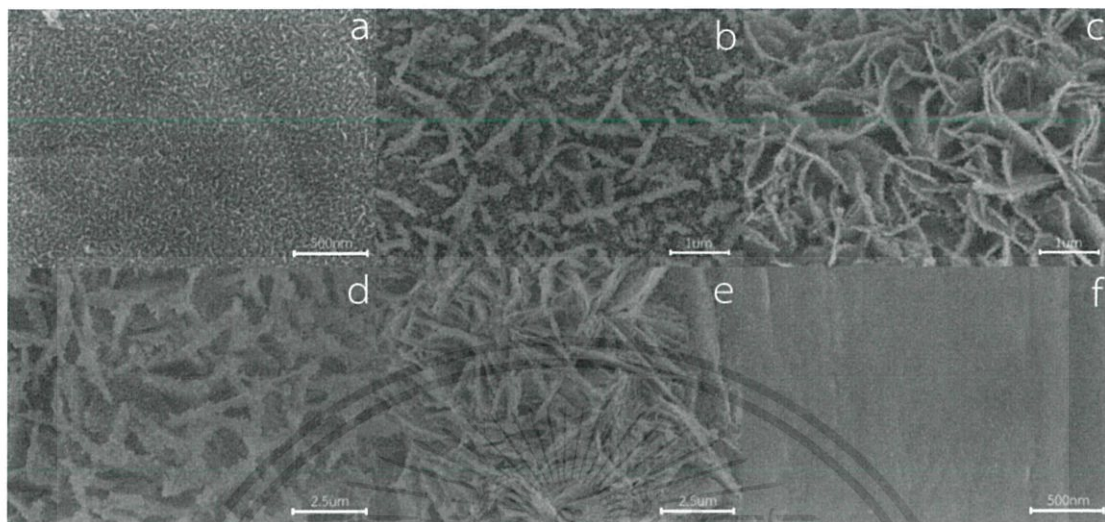
สำหรับการวิเคราะห์ขั้วไฟฟ้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนั้นตัวขั้วไฟฟ้าได้มีการนำไปเคลือบด้วยชั้นของแพลทินัมก่อนเพื่อให้สามารถมองเห็นลักษณะทางโครงสร้างได้ชัดเจนยิ่งขึ้น



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนที่เคลือบด้วยความหนาแน่นกระแส 1.5 (a) 2.0 (b) 2.5 (c) 3.0 (d) และ 3.5 (e) มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

จากรูปที่ 4.2 การตรวจสอบพื้นผิวของขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนได้แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวกราฟีนเจือไนโตรเจนที่มีการจับตัวรวมกันเป็นก้อนเป็นส่วนใหญ่ โดยมีลักษณะของแผ่นกราฟีนปะปนอยู่ ส่วนของกราฟีนเจือไนโตรเจนที่มีการจับตัวกันเป็นก้อนนั้นคาดว่าเกิดจากการระเหี้ยวตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายกราฟีนเจือไนโตรเจนที่มีเอทานอลแอลกอฮอล์เป็นส่วนประกอบหลัก ส่งผลให้โครงสร้างของกราฟีนที่ควรมีลักษณะเป็นแผ่นวางตัวเป็นระเบียบเกิดการห่อหุ้มตัวเองจนมี

ลักษณะเป็นก้อน วิธีการแก้ไขในเบื้องต้นอาจเป็นการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขที่ใช้ในการเคลือบเพื่อให้ลักษณะของฟิล์มที่เกิดขึ้นบนขั้วมีการจัดเรียงตัวที่มีลักษณะเป็นแผ่นตามที่ต้องการ



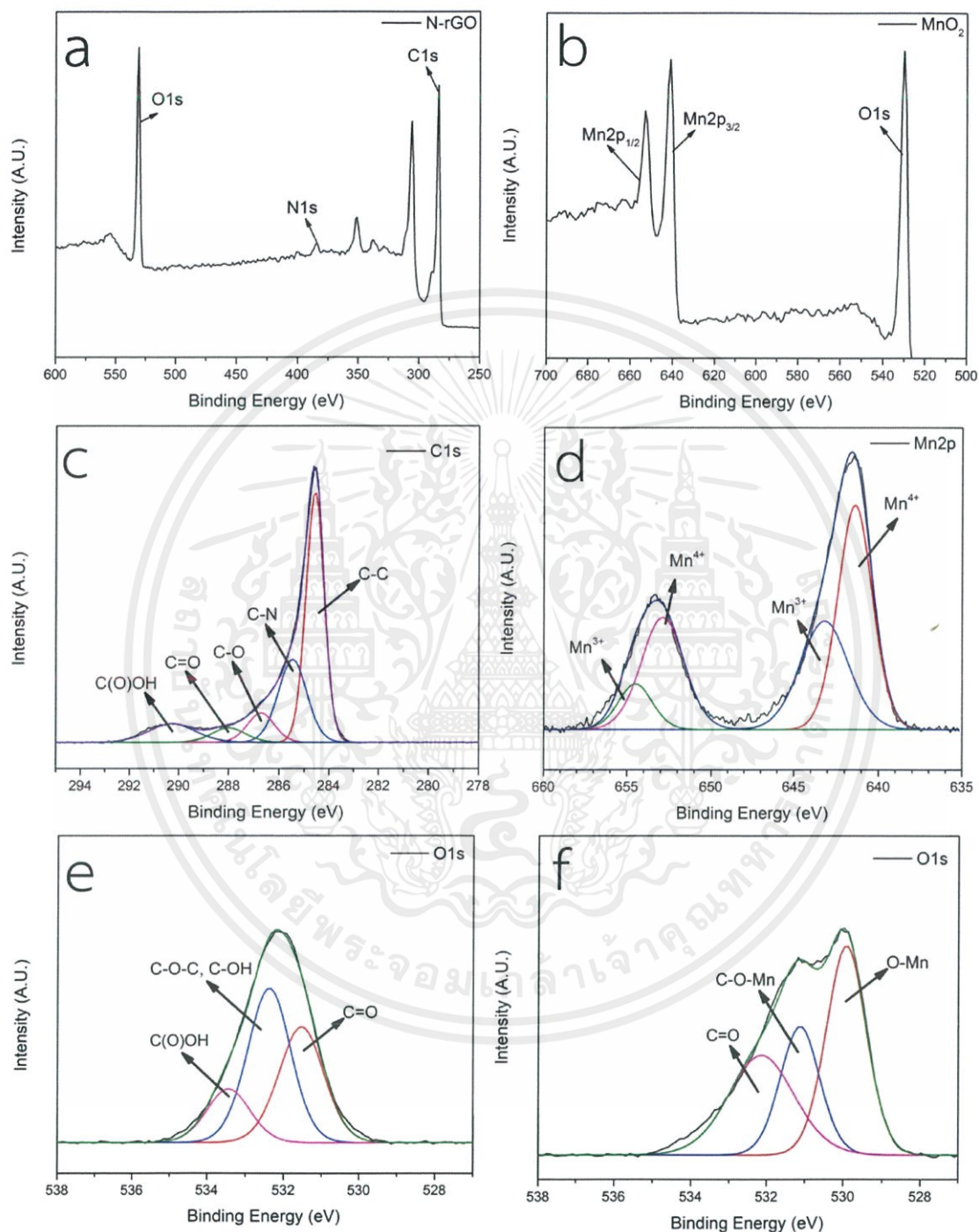
รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์ที่เคลือบด้วยเวลา 1 (a) 5 (b) 10 (c) 15 (d) และ 20 (e) นาทีด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พร้อมด้วยแผ่นสแตนเลสเปล่า (f)

จากรูปที่ 4.3 ได้แสดงให้เห็นถึงลักษณะของแมงกานีสออกไซด์ที่เกิดขึ้นเมื่อใช้เวลาในการเคลือบที่แตกต่างกัน โดยจะเห็นว่าเมื่อใช้เวลาต่ำกว่า 5 นาที แมงกานีสออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็นแท่งขนาดประมาณ 10 นาโนเมตรกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า แต่เมื่อผ่าน 5 นาทีไปแล้ว ลักษณะของแมงกานีสออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็นนาโนซีทแทน โดยจะสามารถสังเกตเห็นลักษณะของเม็ดขนาดเล็กที่เกิดขึ้นจากแมงกานีสซัลเฟตที่เหลือจากการเตรียมขั้วไฟฟ้าแล้วเกิดการออกซิไดซ์กับอากาศซึ่งอาจเป็นหนึ่งในปัจจัยที่ทำให้ค่าความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ต่ำของแมงกานีสออกไซด์มีค่าต่ำลงก็เป็นได้ ที่ 20 นาทีจะเห็นว่าแผ่นแมงกานีสออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะของการแตกหักเนื่องจากขนาดที่ใหญ่ขึ้นทำให้ตัวโครงสร้างเกิดการพังทลายไปบางส่วนซึ่งอาจส่งผลต่อความสามารถในการเก็บประจุ

ทั้งนี้ขั้วไฟฟ้าไฮบริดแมงกานีสออกไซด์/กราฟีนเจือไนโตรเจนที่เตรียมได้นั้นพบว่าพื้นผิวของขั้วมีเพียงวัสดุที่ใช้ในการเคลือบก่อนหน้าเท่านั้นที่ติดอยู่ ทำให้เชื่อว่าเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการเคลือบด้วยไฟฟ้าไม่สามารถนำมาใช้กับขั้วไฟฟ้าไฮบริดได้โดยตรง แต่ต้องมีการปรับปรุงเงื่อนไขในการเคลือบโดยการศึกษาอย่างละเอียดต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.1.1.3 ผลการศึกษาด้วยสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์



รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ของกราฟีนเจือไนโตรเจน (a) ที่ออร์บิทัล C1s (c) กับ O1s (e) และ แมงกานีสออกไซด์ (b) ที่ออร์บิทัล Mn2p (d) กับ O1s (f)

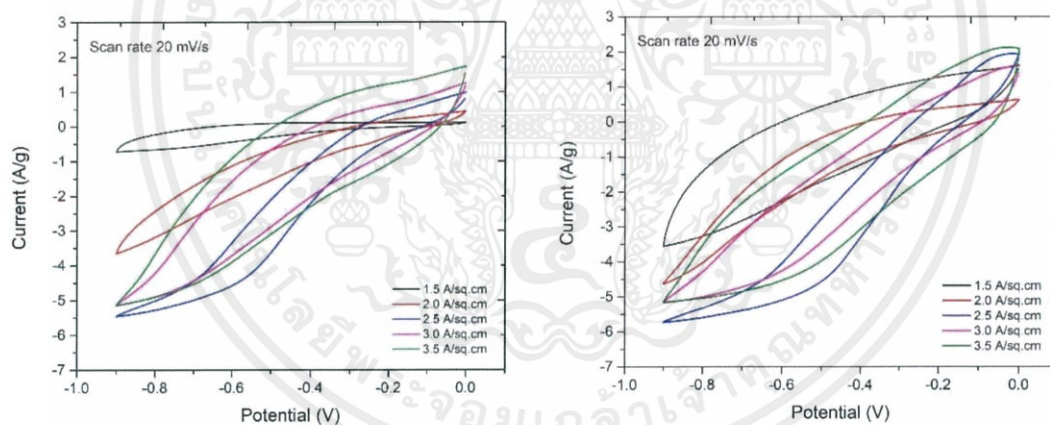
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการวิเคราะห์ด้วยสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ ในช่วงกราฟินเจือไนโตรเจนพบว่าพันธะส่วนมากในโครงสร้างมีลักษณะเป็นพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนสองอะตอมที่มีการไฮบริดแบบ  $sp^2$  ที่เป็นลักษณะเด่นของวัสดุกราฟิน จากการตรวจสอบที่ออร์บิทัล  $O1s$  พบว่าภายในโครงสร้างมีหมู่ฟังก์ชันอย่าง กรดคาร์บอกซิลิก แอลกอฮอล์ และอีเทอร์อยู่ด้วย ซึ่งหมู่ฟังก์ชันนี้เชื่อว่าเหลือเป็นส่วนที่เหลือจากการรีดิวซ์ให้กราฟีนออกไซด์เปลี่ยนเป็นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์นั่นเอง ทั้งนี้ยังพบว่ามีลักษณะอะตอมไนโตรเจนปะปนอยู่ด้วย ซึ่งเป็นการยืนยันว่าภายในโครงสร้างของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์นี้มีการเจือไนโตรเจนลงไปด้วยนั่นเอง

สำหรับข้อไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์นั้น พบว่าลักษณะพีคของ  $Mn2p$  ที่เกิดขึ้นเกิดจากพีคย่อยสองส่วนคือ  $Mn^{3+}$  กับ  $Mn^{4+}$  ซึ่งพีคของ  $Mn^{4+}$  มีค่าความเข้มสูงกว่าบ่งบอกว่าแมงกานีสที่อยู่ในโครงสร้างมีการจับตัวกันแบบ  $MnO_2$  นั่นเอง

#### 4.1.2 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของข้อไฟฟ้าและอุปกรณ์ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไม่สมมาตร

##### 4.1.2.1 ผลการศึกษาด้วยโหมดไซคลิกโวลแทมเมตรี

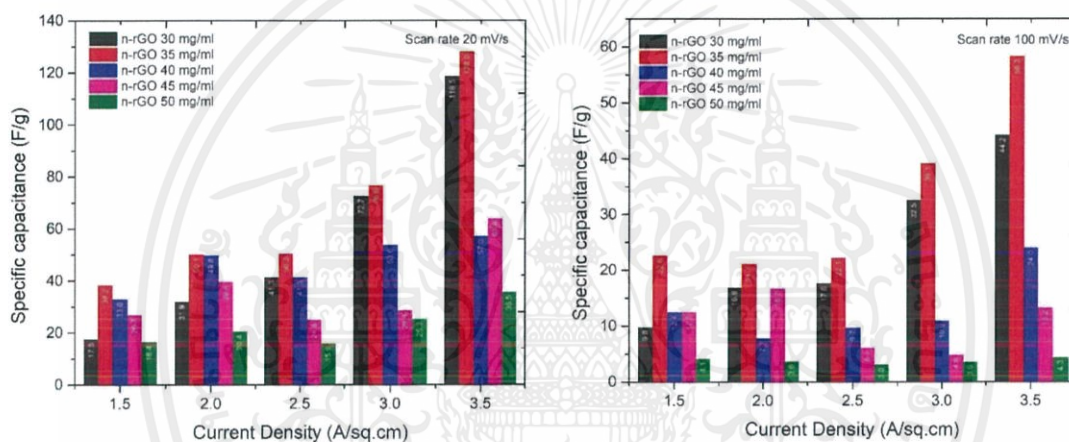


รูปที่ 4.5 กราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีของข้อไฟฟ้ากราฟินเจือไนโตรเจนที่เคลือบโดยใช้สารละลายกราฟินเข้มข้น 30 และ 35 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร (ซ้ายและขวาตามลำดับ) โดยใช้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างกัน

จากรูปที่ 4.5 ได้แสดงให้เห็นถึงลักษณะกราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีของข้อไฟฟ้ากราฟินเจือไนโตรเจนโดยกราฟทางซ้ายมือเป็นกราฟของข้อไฟฟ้าที่สังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกราฟินเจือไนโตรเจนเป็น 30 mg/ml ในขณะที่กราฟทางขวามือใช้สารละลายเข้มข้น 35 mg/ml ทั้งสองกราฟได้แสดงลักษณะของการเก็บประจุแบบ EDLC ให้เห็นโดยมีลักษณะที่เบี่ยงเบนไปจากเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

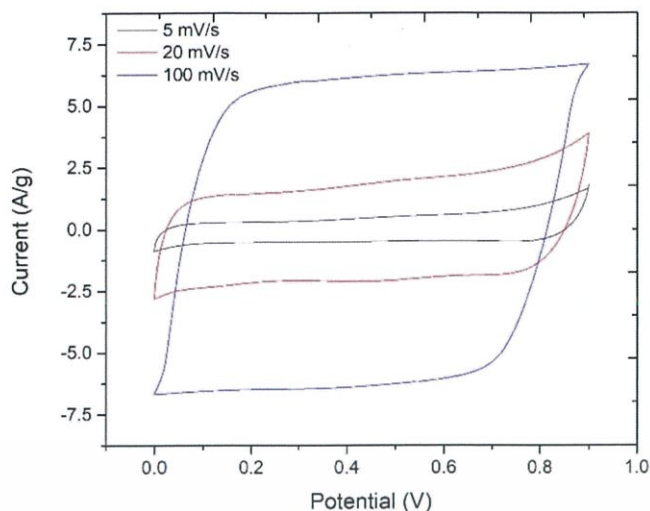
สีเหลืองค่อนข้างมาก ซึ่งเกิดจากค่าความต้านทานภายในที่สูงของตัวขั้ว โดยความต้านทานนี้เกิดจากการยึดเกาะอย่างอ่อนๆ ของชั้นฟิล์มกราฟีนเจือไนโตรเจนกับขั้วไฟฟ้าโลหะสแตนเลส โดยสังเกตได้จากการร่อนออกของชั้นฟิล์มหากถูกสัมผัส ทั้งนี้จากการคำนวณหาค่าความสามารถในการเก็บประจุจากกราฟทำให้สามารถสรุปเป็นกราฟแท่งของค่าความสามารถเก็บประจุได้ในรูปที่ 4.6

ค่าการเก็บประจุสูงสุดของขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนอยู่ที่ 128 ฟารัดต่อกรัมที่สแกนเรท 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีซึ่งใช้สารละลายกราฟีนความเข้มข้น 35 mg/ml และใช้ความหนาแน่นกระแสในการเคลือบเป็น  $3.5 \text{ mA/cm}^2$  จากแนวโน้มของค่าการเก็บประจุใน จะเห็นว่าค่าการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้ามีการเพิ่มขึ้นตามค่าของกระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการเคลือบ ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าการเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อพื้นที่ผิวขั้วไฟฟ้าสามารถช่วยเพิ่มความสามารถในการเก็บประจุได้



รูปที่ 4.6 กราฟแท่งเปรียบเทียบความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนที่เคลือบโดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายกราฟีนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในระหว่างการเคลือบต่างกัน โดยวัดที่สแกนเรท 20 (ซ้าย) และ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (ขวา)

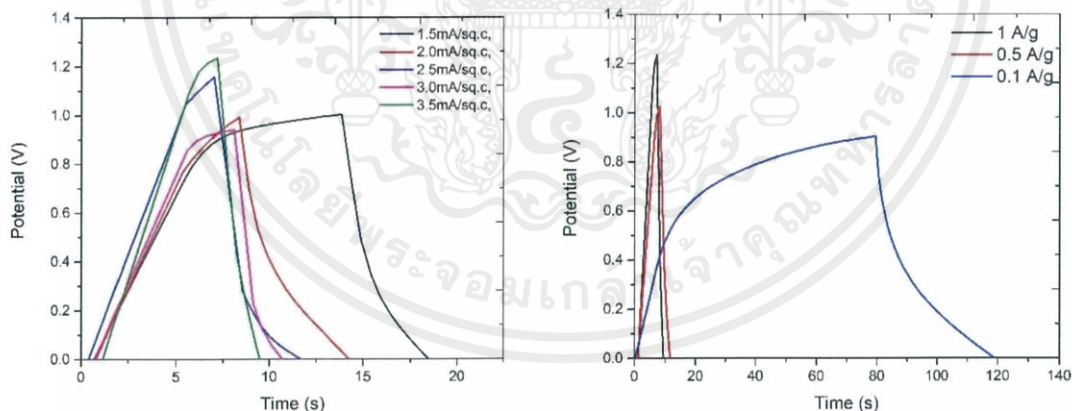
สำหรับขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์นั้น จะเห็นว่ากราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีที่ได้มีลักษณะที่มีความเป็นสี่เหลี่ยมซึ่งแสดงถึงความเป็น EDLC พร้อมด้วยพีคของ Pseudocapacitance ที่เกิดขึ้นจากการแลกเปลี่ยนประจุของอิเล็กโทรไลต์กับขั้วไฟฟ้า ทั้งนี้สาเหตุที่แมงกานีสออกไซด์สามารถแสดงลักษณะของการเก็บประจุแบบ EDLC ออกมาได้มากนั้น เนื่องมาจากตัวขั้วไฟฟ้ามีลักษณะเป็นแผ่นของนาโนซีททำให้พื้นที่ผิวที่อิเล็กโทรไลต์สามารถเข้าถึงได้มีมากกว่าขั้วไฟฟ้าของกราฟีน รวมถึงยังมีการเก็บประจุแบบซูโดเข้าไปด้วย ทำให้ค่าการเก็บประจุของตัวแมงกานีสนั้นมีค่าสูงกว่า โดยมีค่าอยู่ที่ 194.77 ฟารัดต่อกรัมที่สแกนเรท 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที



รูปที่ 4.7 กราฟไซคลิกโวลแทมเมตรีของขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์นาโนซีท

#### 4.1.2.2 ผลการศึกษาด้วยโหมดักลิควาโนสตาติกชาร์จ-ดิสชาร์จ

ในการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าด้วยโหมดักลิควาโนสตาติกชาร์จ-ดิสชาร์จนั้น ได้กำหนดช่วงของการเก็บประจุเอาไว้ที่ 0 ถึง 1 V และให้กระแสไฟฟ้าต่อน้ำหนักของขั้วไฟฟ้าตั้งแต่ 0.1 แอมป์ต่อกรัม จนถึง 1 แอมป์ต่อกรัม

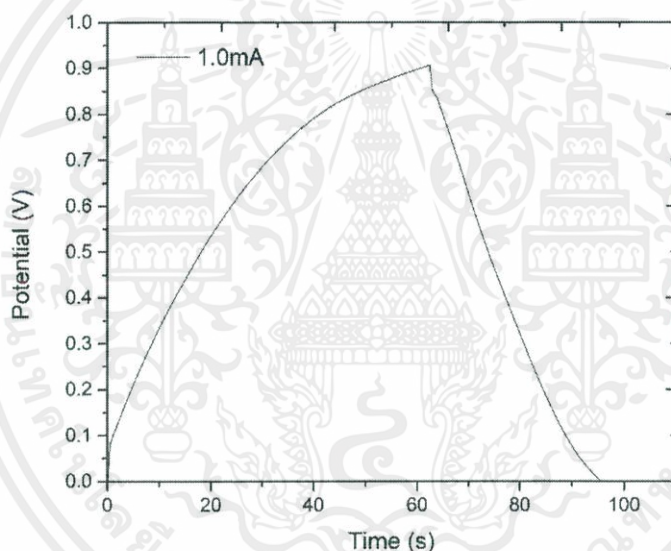


รูปที่ 4.8 กราฟชาร์จ-ดิสชาร์จของขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนที่เคลื่อนด้วยความหนาแน่นกระแสต่างกัน (ซ้าย) และกราฟีนที่เคลื่อนด้วยความหนาแน่นกระแส 3.5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ความหนาแน่นกระแสต่างกัน

สำหรับขั้วไฟฟ้ากราฟีนนั้นได้เลือกเอาขั้วไฟฟ้าที่มีค่าการเก็บประจุสูงสุดจากการทดสอบก่อนหน้านี้นี้มาทำการตรวจสอบต่อ โดยกราฟด้านซ้ายมือในรูปที่ 4.8 ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่เคลือบโดยใช้สารละลายความเข้มข้น 35 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตรและในระหว่างการทดสอบได้ให้ความหนาแน่นกระแส 1 แอมป์ต่อกรัมพบว่าค่า IR drop อยู่ที่ 0.3 0.2 0.9 0.7 และ 0.4 สำหรับขั้วไฟฟ้าที่เคลือบด้วยความหนาแน่นกระแส 1.5 2.0 2.5 3.0 และ 3.5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ โดยเมื่อเปลี่ยนความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าในการทดสอบเป็น 0.5 และ 0.1 แอมป์ต่อกรัมพบว่าการชาร์จ-ดิสชาร์จของขั้วไฟฟ้าที่เคลือบด้วยความหนาแน่นกระแส 3.5 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตรมีลักษณะเป็นไปตามกราฟด้านขวามือ เมื่อทำการตรวจสอบค่า IR drop พบว่าที่ความหนาแน่น 0.1 และ 0.5 มีค่าอยู่ที่ 0.08 และ 0.5 โวลต์ตามลำดับ ทั้งนี้ค่า IR drop ที่เกิดขึ้นนั้นสืบเนื่องมาจากค่าของความต้านทานภายในของขั้วไฟฟ้า ดังนั้นจากกราฟของการชาร์จ-ดิสชาร์จนี้เองก็จะสามารถเห็นได้ว่าตัวขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนนั้นมีค่าความต้านทานภายในที่ค่อนข้างสูงดังที่กล่าวไปก่อนหน้านี้

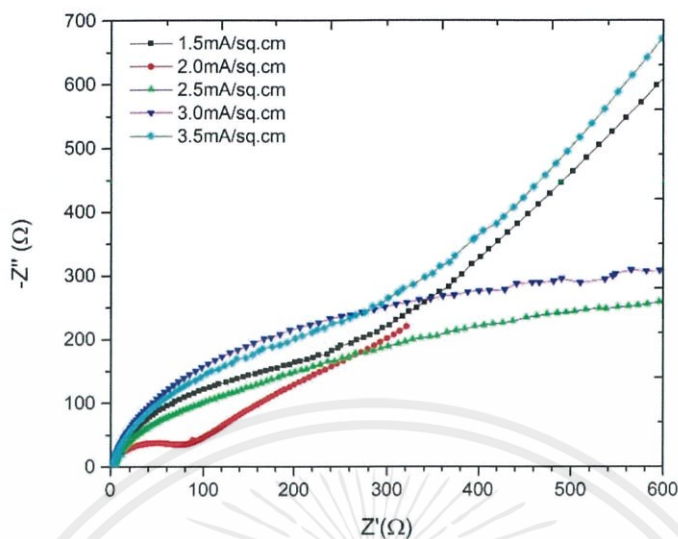


รูปที่ 4.9 กราฟชาร์จ-ดิสชาร์จของขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์ที่เคลือบโดยใช้สารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตและสารละลายแมงกานีสซัลเฟตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์โดยใช้ความหนาแน่นกระแส 1 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร เป็นเวลา 10 และ 15 นาทีตามลำดับ

สำหรับขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์นาโนซีทั้น จากรูปที่ 4.9 จะสามารถเห็นได้ว่ามีลักษณะของการชาร์จและดิสชาร์จที่เป็นลักษณะของสามเหลี่ยมที่เกือบจะสมมาตรกัน แสดงให้เห็นถึงสมดุลของการเก็บและการคายประจุที่ดีของขั้วไฟฟ้า โดยมีค่า IR drop อยู่ที่ 0.05 โวลต์ซึ่งต่ำกว่ากราฟีนที่ความหนาแน่นกระแสที่ให้ในระหว่างการทดสอบอย่างชัดเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.2.3 ผลการศึกษาด้วยโหมตอเล็กโทรมเคมีคอลอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปี



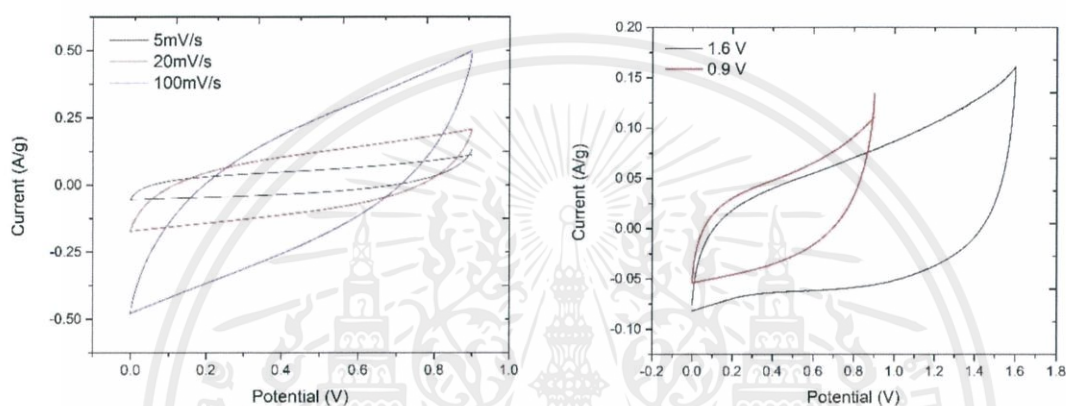
รูปที่ 4.10 กราฟอเล็กโทรมเคมีคอลอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีของขั้วไฟฟ้ากราฟีน เจือไนโตรเจนที่เคลือบด้วยความหนาแน่นกระแสต่างกัน

เพื่อตรวจสอบความต้านทานของขั้วไฟฟ้ากราฟีนอย่างละเอียด เทคนิคการวัดแบบอเล็กโทรมเคมีคอลอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีจึงถูกนำมาใช้ โดยจากรูปที่ 4.10 จะแสดงให้เห็นถึงลักษณะของกราฟที่บ่งชี้ว่า ในช่วงความถี่สูงนั้นค่า  $R_s$  ของขั้วไฟฟ้ามีค่าอยู่ที่ 1.4 3.7 18.3 18.6 และ 19.2 โอห์ม และ  $R_{ct}$  อยู่ที่ 65.3 68.1 328 584 และ 600 โอห์มสำหรับขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนที่เคลือบด้วยความหนาแน่นกระแส 1.5 2.0 2.5 3.0 และ 3.5 แอมป์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ จะเห็นว่านอกจากค่า  $R_s$  ที่เป็นค่าความต้านทานภายในจะเพิ่มขึ้นตามค่าของความหนาแน่นกระแสที่ใช้ขณะเคลือบแล้ว ค่า  $R_{ct}$  ที่เป็นค่าความต้านทานในการถ่ายโอนประจุของขั้วไฟฟ้ายังแสดงให้เห็นถึงความต้านทานใกล้เคียงกับฉนวนไฟฟ้า ซึ่งเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้ไม่สามารถดึงเอาประสิทธิภาพที่แท้จริงของขั้วกราฟีนเจือไนโตรเจนออกมาได้

ทั้งนี้ขั้วไฟฟ้าไฮบริดที่ได้พยายามทำการเตรียมนั้นพบว่าเงื่อนไขที่ใช้อยู่ในปัจจุบันไม่สามารถสร้างฟิล์มที่มีการกระจายตัวบนพื้นผิวอย่างสมบูรณ์ได้ อีกทั้งยังชั้นของฟิล์มที่นำไปเคลือบเป็นชั้นที่ 2 ทั้งกราฟีนเจือไนโตรเจนและแมงกานีสนั้นยังสามารถหลุดล่อนได้ง่าย และยังทำให้ฟิล์มดั้งเดิมที่อยู่บนขั้วเกิดการหลุดล่อนออกมาอีกด้วย ส่งผลให้ในการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของขั้วค่าที่ได้จึงมีลักษณะที่ไม่สมบูรณ์และไม่สามารถใช้เป็นตัวแทนของค่าความสามารถในการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าได้

#### 4.1.2.4 ผลการศึกษาตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตร

หลังจากที่สามารถสังเคราะห์ขั้วไฟฟ้าแมงกานีสออกไซด์นาโนซีทและขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนออกมาได้ แม้ว่าจะยังไม่สามารถดึงเอาประสิทธิภาพทั้งหมดของวัสดุออกมาได้ก็ตาม เพื่อเป็นการศึกษาถึงลักษณะเด่นของตัวเก็บประจุแบบไม่สมมาตรที่มีช่วงของความต่างศักย์ปฏิบัติงานที่กว้างกว่าตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบสมมาตรนั้น ขั้วไฟฟ้าทั้งสองได้นำมาประกอบเข้าด้วยกันโดยใช้แมงกานีสออกไซด์นาโนซีทเป็นขั้วไฟฟ้าบวก และกราฟีนเจือไนโตรเจนเป็นขั้วไฟฟ้าลบ และมี separator เป็นแผ่น PTFE membrane ความหนา 0.2 ไมโครเมตร

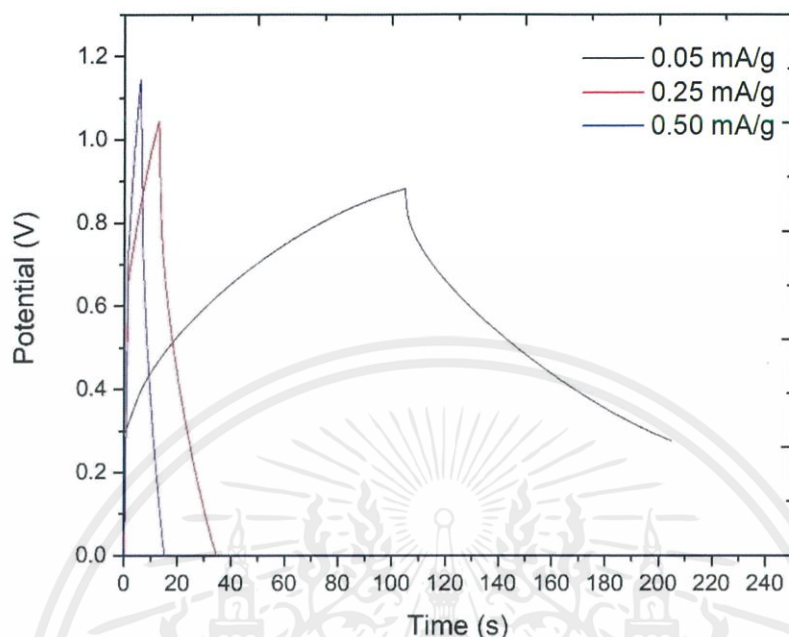


รูปที่ 4.11 กราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตรที่ใช้ขั้วบวกเป็นแมงกานีสออกไซด์และขั้วลบเป็นกราฟีนเจือไนโตรเจน

จากกราฟไซคลิกโวลแทมเมทรีของตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตรในรูปที่ 4.11 ในกราฟซ้ายมือเป็นกราฟที่ใช้ช่วงของความต่างศักย์ปฏิบัติงานเป็น 0.9 โวลต์ที่สแกนเรทแตกต่างกัน ในขณะที่กราฟทางขวามือได้ทำการเปรียบเทียบลักษณะกราฟก่อนการเพิ่มช่วงความต่างศักย์ปฏิบัติงานจาก 0.9 โวลต์เป็น 1.6 โวลต์โดยการเก็บประจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไม่สมมาตรนั้นจะมีค่าอยู่ที่ 69.36 ฟารัดต่อกรัมและ 114.56 ฟารัดต่อกรัมที่สแกนเรท 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีตามลำดับ

ทั้งนี้จากกราฟชาร์จ-ดิสชาร์จของตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดแบบไม่สมมาตร ที่ให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อหน้าหนักแตกต่างกันนั้น มีค่า IR drop อยู่ที่ 0.05 0.2 และ 0.4 สำหรับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.05 0.25 และ 0.50 แอมป์ต่อกรัม ซึ่งจะเห็นว่าค่ากระแสไฟฟ้าที่ให้นั้นมีค่าที่ต่ำกว่าในการทดสอบขั้วไฟฟ้าแบบเดี่ยว ทั้งนี้เนื่องมาจากในการประกอบขั้วไฟฟ้าสองขั้วเข้าด้วยกันนั้น ค่าความสามารถในการเก็บประจุของขั้วทั้งสองจะเสมือนเชื่อมต่อกันในรูปแบบของอนุกรม ส่งผลให้ค่า

ความสามารถในการเก็บประจุลดต่ำกว่าช่วงทั้งสองอย่างเห็นได้ชัด และทั้งนี้เองก็เกิดจากช่วงกราฟที่  
ยังไม่สามารถแสดงประสิทธิภาพที่แท้จริงออกมาได้อีกด้วย



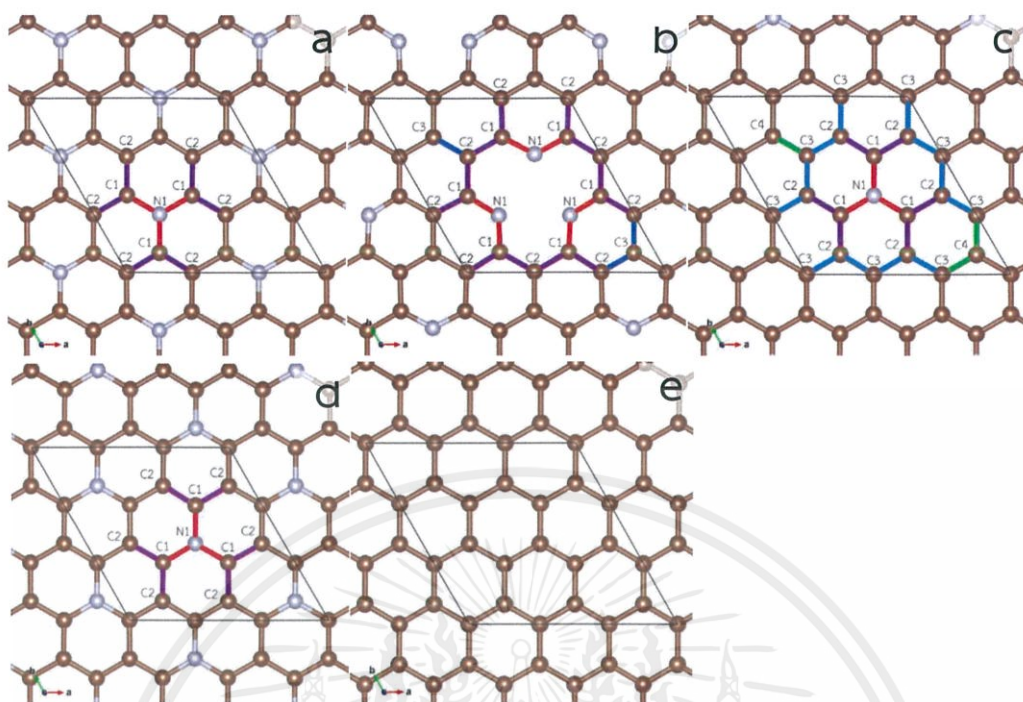
รูปที่ 4.12 กราฟชาร์จ-ดิสชาร์จของตัวเก็บประจุไฟฟ้าที่ยาวดแบบไม่สมมาตรที่ใช้ช่วง  
เป็นแมงกานีสออกไซด์และซัลเฟอร์เป็นกราฟิโนเจอร์ไนโตรเจน

## 4.2 การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและอิเล็กทรอนิกส์

### 4.2.1 ระบบแบบจำลองโครงสร้างของกราฟิโน

ระบบแบบจำลองของกราฟิโนแบ่งออกเป็นระบบการคำนวณย่อย ทั้งหมด 3 ระบบ คือ ระบบ  
การคำนวณกราฟิโน Bulk ระบบการคำนวณพื้นผิวของกราฟิโนบริสุทธิ์ และระบบการคำนวณพื้นผิว  
ของกราฟิโนเจอร์ไนโตรเจน ในระบบของกราฟิโนเจอร์ไนโตรเจนนั้นจะแบ่งย่อยออกเป็นอีก 2 ระบบคือ  
ระบบที่ใช้การเจอร์ไนโตรเจนแบบ NQ และระบบที่ใช้การเจอร์ไนโตรเจนแบบ N6 เนื่องจากเป็นรูปแบบ  
การเจอร์ไนโตรเจนที่สามารถเกิดได้ง่ายภายในโครงสร้างของแผ่นกราฟิโน โดยการเจอร์แบบ NQ ที่เกิด  
ได้ง่ายที่สุดนั้น ได้มีการศึกษาเพิ่มเติมโดยการเพิ่มปริมาณของไนโตรเจนที่เจอร์ภายในโครงสร้าง กับ  
การเปลี่ยนตำแหน่งของไนโตรเจนที่เจอร์ลงไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 ระบบโครงสร้างกรรภาพที่ใช้ในการศึกษาและพันธะที่สนใจ DNQ (a) N6 (b) NQ (c) RNQ (d) และ PSG (e)

สำหรับในเบื้องต้นได้ทำการศึกษาระยะของพันธะที่ส่งผลถึงสมบัติของวัสดุ ร่วมกับการศึกษาค่าของประจุโดยใช้ Bader charge ในการคำนวณ โดยผลที่ได้ได้สรุปเอาไว้ในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ข้อมูลเชิงโครงสร้างและอิเล็กตรอนิกส์เบื้องต้นของระบบกรรภาพที่คำนวณได้

Model	Atoms	Bond length (Å)			Bader Charge				
		C-C (max)	C-C (min)	C-N	C1	C2	C3	C4	N1
BG	36	1.424	1.424	-	0	-	-	-	-
PSG1	18	1.424	1.424	-	0	-	-	-	-
PSG2	36	1.424	1.424	-	0	-	-	-	-
PSG3	54	1.424	1.424	-	0	-	-	-	-
NQSG1	18	1.434	1.420	1.416	0.19	-0.08	0.06	0.27	-1.15
NQSG2	36	1.434	1.421	1.415	0.19	-0.08	0.06	0.28	-1.20
NQSG3	54	1.434	1.421	1.415	0.53	0.20	0.14	0.40	-0.44

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 (ต่อ) ข้อมูลเชิงโครงสร้างและอิเล็กทรอนิกส์เบื้องต้นของระบบกราฟีนที่คำนวณได้

N6SG1	18	1.454	1.415	1.345	0.44	0.17	-0.10	-	-1.16
N6SG2	36	1.449	1.415	1.345	0.48	-0.14	-0.04	-	-1.06
N6SG3	54	1.454	1.416	1.345	0.41	0.09	0.10	-	-1.25
DNQSG1	17	1.431	1.431	1.415	0.28	0.05	-	-	-1.28
DNQSG2	35	1.431	1.430	1.412	0.28	0.06	-	-	-1.28
DNQSG3	53	1.431	1.431	1.412	0.26	-0.22	-	-	-0.48
RNQSG1	18	1.431	1.431	1.412	0.28	0.06	-	-	-1.16
RNQSG2	36	1.431	1.430	1.412	0.28	0.06	-	-	-1.16
RNQSG3	54	1.431	1.430	1.412	1.52	-0.48	-	-	0.13

จากตารางจะเห็นว่าในโครงสร้างของกราฟีนบริสุทธิ์ที่ไม่มีการเจือไนโตรเจนลงไปในความยาวของพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนมีค่าเท่ากันทั่วทั้งโครงสร้างและใกล้เคียงกับความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอนในความเป็นจริง ในขณะที่เมื่อมีการเจืออะตอมของไนโตรเจนลงไปในโครงสร้างแล้วความยาวพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนและไนโตรเจนมีระยะที่สั้นกว่าความยาวพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอน โดยในแบบจำลองที่มีการเจือไนโตรเจนแบบ NQ จะมีระยะพันธะระหว่างคาร์บอนและไนโตรเจนที่ใกล้เคียงกับ DNQ กับ RNQ และยาวกว่า N6 โดยเมื่อทำการศึกษาถึงผลที่เกิดจากจำนวนชั้นของกราฟีนแล้วพบว่าไม่มีความเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญเกิดขึ้น ทั้งนี้เมื่อมีการเพิ่มจำนวนอะตอมของไนโตรเจนที่เจือเข้าไปภายในโครงสร้างพบว่า ความยาวพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนสองอะตอมมีค่าการกระจายตัวลดลง ซึ่งอาจเกิดจากความสมดุลของค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนของอะตอมภายในโครงสร้างมีค่าที่มีการกระจายตัวทั่วทั้งโครงสร้าง

นอกจากนี้ในการศึกษาค่าประจุของอะตอมภายในโครงสร้างด้วยประจุของ Bader พบว่าอะตอมของคาร์บอนในระบบโครงสร้างกราฟีนที่ยังไม่ได้เจือไนโตรเจนนั้นมีค่าประจุของแต่ละอะตอมเป็นศูนย์ แต่เมื่อมีการเจือไนโตรเจนลงไปแล้วพบว่าค่าประจุมีค่าเป็นบวก ซึ่งบ่งบอกว่าการหายไปหรือถูกดึงไปของอิเล็กตรอนเกิดขึ้น เมื่อทำการตรวจสอบค่าประจุของอะตอมไนโตรเจนจึงพบว่าประจุของอะตอมคาร์บอนที่หายไปนั้นไปรวมอยู่ที่อะตอมของไนโตรเจน ส่งผลให้ค่าประจุของอะตอมไนโตรเจนมีค่าเป็นลบ จากการปริมาณประจุที่เพิ่มขึ้นที่อะตอมของไนโตรเจนนี้เอง จะช่วยให้ในระหว่างกระบวนการการเก็บประจุสามารถเกิดปฏิกิริยากับไอออนของอิเล็กโทรไลต์ได้ดีขึ้น ซึ่งอาจส่งผลไปถึงค่าความสามารถในการเก็บประจุที่ดีขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 ค่าพลังงานพื้นผิวของระบบโครงสร้างกราฟีนของแต่ละโครงสร้าง

Models		atoms	Area (Å <sup>2</sup> )	Etot (eV)	E <sub>atom</sub> (eV/atom)	E <sub>surf</sub> (eV/Å <sup>2</sup> )	E <sub>surf</sub> (J/m <sup>2</sup> )
Pristine Graphene	Bulk	36	47.45	-335.05	-9.31		
	PG1	18	47.43	-166.66	-9.26	0.01	0.15
	PG2	36	47.43	-334.34	-9.29	0.01	0.12
	PG3	54	47.43	-501.63	-9.29	0.01	0.16
NQ doped	NQG1	18	47.43	-164.74	-9.15	0.03	0.47
	NQG2	36	47.43	-332.23	-9.23	0.03	0.48
	NQG3	54	47.43	-499.77	-9.25	0.03	0.47
N6 doped	N6G1	17	47.43	-151.00	-8.88	0.08	1.22
	N6G2	35	47.43	-318.46	-9.10	0.08	1.23
	N6G3	53	47.43	-485.98	-9.17	0.08	1.23
Difference rich NQ doped	DNQG1	18	47.43	-160.65	-8.93	0.07	1.16
	DNQG2	36	47.43	-328.17	-9.12	0.07	1.16
	DNQG3	54	47.43	-495.69	-9.18	0.07	1.16
Rich NQ doped	RNQG1	18	47.43	-160.65	-8.93	0.07	1.16
	RNQG2	36	47.43	-328.15	-9.12	0.07	1.16
	RNQG3	54	47.43	-495.69	-9.18	0.07	1.16

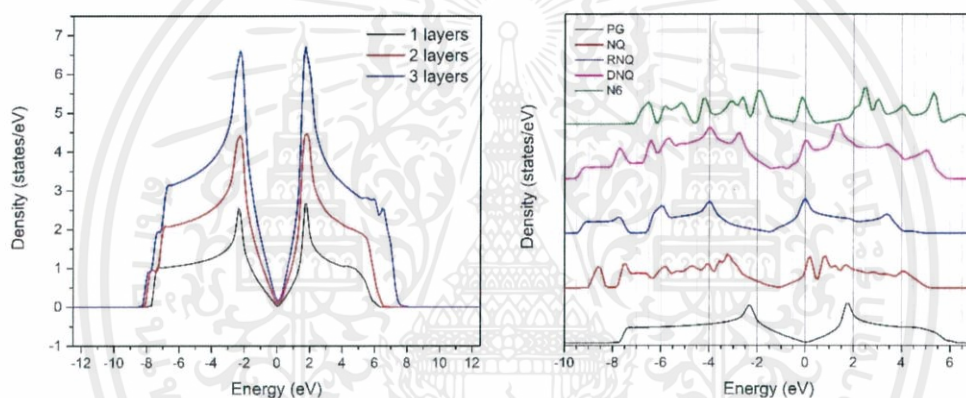
ในตารางที่ 4.2 ค่าพลังงานพื้นผิวของโครงสร้างที่ได้ทำการคำนวณเสร็จแล้วนั้นบ่งชี้อย่างชัดเจนถึงแนวโน้มทางเสถียรภาพของโครงสร้างแบบจำลองแต่ละแบบ โดยในโครงสร้างที่มีค่าพลังงานพื้นผิวต่ำจะหมายถึงความเสถียรทางโครงสร้างที่สูง ในทางตรงกันข้ามเมื่อพลังงานพื้นผิวสูง ความเสถียรทางโครงสร้างก็จะต่ำลง โดยเมื่อทำการวิเคราะห์ถึงผลการทดลองที่ได้มาก็จะสามารถเห็นได้ว่า ในโครงสร้างที่ยังไม่ได้ทำการเจืออะตอมของไนโตรเจนลงไปนั้นมีค่าที่ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับโครงสร้างที่เจือไนโตรเจนลงไป ทั้งนี้การเจือไนโตรเจนแบบ NQ จะให้ค่าพลังงานพื้นผิวที่ต่ำกว่าแบบ N6 เนื่องจากในการเจือแบบ NQ อะตอมของไนโตรเจนจะเข้าไปแทนที่อะตอมคาร์บอน ในขณะที่การเจือแบบ N6 จะมีกำจัดอะตอมคาร์บอนออกไปก่อนหนึ่งอะตอมเพื่อให้เกิดลักษณะของช่องว่างขึ้นภายในโครงสร้างของกราฟีน เมื่อเปรียบเทียบค่าพลังงานพื้นผิวที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อมีการเพิ่มจำนวน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของอะตอมไนโตรเจนภายในโครงสร้าง พบว่าค่าพลังงานพื้นผิวมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาในกรณีที่ต้องการนำไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุไฟฟ้าที่ยังยวดแล้วก็อาจกล่าวได้ว่า ค่าพลังงานพื้นผิวที่เพิ่มขึ้นนี้อาจช่วยให้ขั้วไฟฟ้าสามารถมีการเก็บประจุที่ดีขึ้นได้เช่นกัน

จาก

รูปที่ 4.14 ในรูปซ้ายมือเป็นการศึกษาถึงผลที่เกิดจากเพิ่มจำนวนชั้นของกราฟีนภายในโครงสร้าง จะเห็นว่าตัวระบบนั้นมีระดับเฟอร์มิอยู่ที่ 0 อิเล็กตรอนโวลต์และมีการกระจายของระดับพลังงานที่กว้างขึ้นเมื่อปริมาณอะตอมหรืออิเล็กตรอนภายในโครงสร้างเพิ่มมากขึ้น และเมื่อพิจารณาถึงปริมาณและในตำแหน่งของอะตอมไนโตรเจนที่เจือลงไปพบว่า เมื่อมีการเจือไนโตรเจนลงไปไนโครงสร้างระดับเฟอร์มิจะมีการลดลงสำหรับโครงสร้างของ NQ และเพิ่มขึ้นเมื่อเป็นโครงสร้างของ N6 โดยเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือไนโตรเจนจะยิ่งส่งผลให้ระดับเฟอร์มิลดลง



รูปที่ 4.14 ค่าความหนาแน่นระดับพลังงานของระบบกราฟีน

#### 4.2.2 ระบบแบบจำลองโครงสร้างของแมงกานีสออกไซด์

จากการคำนวณค่าพลังงานพื้นผิวของแบบจำลองแมงกานีสออกไซด์ในตารางที่ 4.3 จะเห็นว่า ในอัลฟาแมงกานีสไดออกไซด์นั้นค่าพลังงานพื้นผิวของระนาบ 001 มีค่าต่ำที่สุด ตามมาด้วย 010 และ 110 ตามลำดับ ในขณะที่เตลต้าแมงกานีสไดออกไซด์มีระนาบ 020 ที่มีพลังงานพื้นผิวต่ำกว่าระนาบ 001 ซึ่งจากลำดับข้างต้นนั้นพบว่ามีแนวโน้มที่ใกล้เคียงกับความเข้มของสัญญาณที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในเอกสารอ้างอิง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 ค่าพลังงานพื้นผิวของแต่ละระบบแบบจำลองโครงสร้างเมงกานีสออกไซด์

Properties	Alpha				Delta		
	Bulk	001	010	110	Bulk	001	020
Atoms	24	48	35	60	6	53	26
Area ( $\text{\AA}^2$ )	-	97.30	28.71	40.60	-	59.82	73.75
$E_{\text{tot}}$ (eV)	-153.84	-211.44	-155.60	-253.98	-40.96	-326.52	-149.07
$E_{\text{atom}}$ (eV/atom)	-6.41	-4.41	-4.45	-4.23	-6.83	-6.16	-5.73
$E_{\text{surf}}$ (eV/ $\text{\AA}^2$ )	-	0.49	1.20	1.61	-	0.29	0.19
$E_{\text{surf}}$ (J/m $^2$ )	-	7.92	19.18	25.77	-	4.72	3.09



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลงานวิจัย

#### 5.1 สรุปผลงานวิจัย

ในการเตรียมขั้วไฟฟ้ากราฟีนและแมงกานีสออกไซด์นั้นพบว่าโครงสร้างของขั้วแมงกานีสออกไซด์ที่เตรียมได้นั้นเมื่อตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแล้วพบว่าพื้นผิวของฟิล์มที่เคลือบมีลักษณะเป็นแผ่นนาโนซีทซึ่งช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าและความสามารถในการเข้าถึงของอิเล็กโทรไลต์ได้ง่ายขึ้น ทำให้สามารถได้ค่าการเก็บประจุสูงสุดอยู่ที่ 194.77 ฟารัดต่อกรัมที่สแกนเรท 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาทีโดยมีค่าของ IR drop อยู่ที่ 0.05 โวลต์ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความต้านทานภายในที่ต่ำกว่าของขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจน ทั้งนี้สำหรับขั้วไฟฟ้ากราฟีนเจือไนโตรเจนนั้นได้ค่าการเก็บประจุอยู่ที่ 128 ฟารัดต่อกรัมที่สแกนเรท 20 มิลลิโวลต์และมีค่าของ IR drop อยู่ที่ 0.4 โวลต์ โดยเมื่อนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิค EIS แล้วพบว่าค่าความต้านทาน  $R_s$  และ  $R_{ct}$  ของขั้วอยู่ที่ 19.2 และ 600 โอห์มตามลำดับ ผลที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนได้แสดงให้เห็นถึงลักษณะของกราฟีนที่เกิดการห่อหุ้มซ้อนทับกันเป็นชั้นๆ ซึ่งได้รับการยืนยันด้วยผลจากเทคนิครามานสเปกโตรสโคปีว่าฟิล์มกราฟีนที่เกิดขึ้นนั้นมีลักษณะเป็นกราฟีนแบบ Few layers

สำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้ายังยวดแบบไม่สมมาตรที่ใช้ขั้วไฟฟ้าบวกเป็นแมงกานีสออกไซด์และขั้วไฟฟ้าลบเป็นกราฟีนเจือไนโตรเจนนั้นพบว่าสามารถขยายช่วงความต่างศักย์ในการใช้งานจาก 0.9 โวลต์เป็น 1.6 โวลต์ ซึ่งส่งผลให้ความสามารถในการเก็บประจุเพิ่มขึ้นจาก 69.36 ฟารัดต่อกรัมเป็น 114.56 ฟารัดต่อกรัม

ในการคำนวณระบบโครงสร้างของกราฟีน เมื่อได้ทำการศึกษาลักษณะทางโครงสร้างของแบบจำลองกราฟีนบริสุทธิ์และแบบที่มีการเจือไนโตรเจนลงไป พบว่ากราฟีนที่มีการเจือไนโตรเจนลงไปนั้นมีปริมาณความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากอะตอมของไนโตรเจน โดยโครงสร้างที่มีความเสถียรต่ำอย่าง N6 นั้นมีความเป็นไปได้ว่าจะสามารถตอบสนองโดยการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนกับได้รวดเร็วกว่าอะตอมของไนโตรเจนในโครงสร้างแบบ NQ นอกจากนี้จากการคำนวณ Bader charge เพื่อตรวจสอบค่าประจุของอะตอมภายในโครงสร้างของแบบจำลองพบว่าเมื่อมีการเจือไนโตรเจนลงไปอะตอมคาร์บอนภายในโครงสร้างมีแนวโน้มว่าจะได้รับอิเล็กตรอนมากขึ้นหรือมีการค่าเป็นค่าบวก ในขณะที่อะตอมของไนโตรเจนภายในโครงสร้างจะมีการสูญเสียอิเล็กตรอนไปส่งผลให้ค่าที่แสดงเป็นลบ ทั้งนี้โครงสร้างที่อะตอมของคาร์บอนและไนโตรเจนมีการเปลี่ยนแปลงไปมากที่สุดคือโครงสร้างของ N6 รองลงมาเป็น DNQ RNQ และ NQ ตามลำดับ ซึ่งเป็นแนวโน้ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกี่ยวกับความเปลี่ยนแปลงของกราฟินที่ถูกดัดแปลงจากมากไปน้อยนั่นเอง และในส่วนของแบบจำลองแมงกานีสออกไซด์เมื่อทำการคำนวณค่าพลังงานพื้นผิวของระนาบที่สนใจก็พบว่ามีความโน้มใกล้เคียงกับความเข้มของสัญญาณที่ได้จากการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในเอกสารอ้างอิง

## 5.2 ข้อเสนอแนะและแนวทางในการพัฒนา

5.2.1 เทคนิคการเคลือบฟิล์มด้วยไฟฟ้าลงบนขั้วไฟฟ้าโลหะสแตนเลสเป็นเทคนิคที่ไม่ค่อยได้รับความสนใจมากนักเนื่องจากการปรับเงื่อนไขในการเคลือบให้สามารถเคลือบฟิล์มกราฟินให้อยู่บนขั้วไฟฟ้านั้นเป็นเรื่องยาก ดังนั้นในงานครั้งนี้ฟิล์มกราฟินที่ได้จึงยังไม่สามารถดึงเอาประสิทธิภาพสูงสุดของวัสดุออกมาได้ ดังนั้นจึงควรมีการทดลองเพื่อหาเงื่อนไขที่ดีที่สุดต่อไป

5.2.2 สำหรับขั้วไฟฟ้าไฮบริดระหว่างกราฟินเจือไนโตรเจนกับแมงกานีสออกไซด์นาโนซีทั้นั้นต้องมีการปรับปรุงเงื่อนไขในการเตรียมที่แตกต่างไปจากเงื่อนไขที่ใช้ในการเคลือบบนขั้วโลหะ สแตนเลสเพื่อให้ได้โครงสร้างของฟิล์มที่มีลักษณะเดียวกันกับโครงสร้างที่เกิดขึ้นเมื่อสังเคราะห์บนสแตนเลส

5.2.3 เพื่อความชัดเจนในการเชื่อมโยงระหว่างผลทางการทดลองกับผลทางการคำนวณของแมงกานีสออกไซด์ควรมีการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อตรวจสอบวิวัฒนาการของฟิล์มแมงกานีสว่าเป็นที่สามารถให้การเก็บประจุได้ดีที่สุดหรือไม่ หากยังสามารถทำการปรับได้โดยการใช้ความร้อนในการอบจนเกิดการเปลี่ยนเป็นวัฏภาคที่ต้องการได้

5.2.4 ในส่วนของการคำนวณระบบโครงสร้างของกราฟินนั้นเพื่อให้สามารถเชื่อมโยงค่าทางทฤษฎีที่สามารถคำนวณได้เข้ากับการทดลองควรเพิ่มการคำนวณค่าการเก็บประจุในระดับควอนตัมเข้ามา ซึ่งสามารถคำนวณได้จากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและความหนาแน่นระดับพลังงานของตัวระบบโครงสร้างนั้นๆ

## บรรณานุกรม

- [1] "พลังงาน และทางเลือก การใช้เชื้อเพลิง ของประเทศไทย", [www2.eppo.go.th](http://www2.eppo.go.th), 2017. [Online]. Available: <http://www2.eppo.go.th/doc/doc-AlterFuel.html>. [Accessed: 22-Nov- 2017].
- [2] J. Fuente, "UNDERSTANDING GRAPHENE", Graphenea, 2017. [Online]. Available: <https://www.graphenea.com/pages/graphene#.WhTJBkqWaUk>. [Accessed: 22- Nov- 2017].
- [3] M. Guo, S. Bian, F. Shao, S. Liu and Y. Peng, "Hydrothermal synthesis and electrochemical performance of MnO<sub>2</sub> /graphene/polyester composite electrode materials for flexible supercapacitors", *Electrochimica Acta*, vol. 209, pp. 486-497, 2016.
- [4] H. Naderi, P. Norouzi and M. Ganjali, "Electrochemical study of a novel high performance supercapacitor based on MnO<sub>2</sub> /nitrogen-doped graphene nanocomposite", *Applied Surface Science*, vol. 366, pp. 552-560, 2016.
- [5] M. Aneke and M. Wang, "Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review", *Applied Energy*, vol. 179, pp. 350-377, 2016.
- [6] "Alessandro Volta | Biography, Facts, & Invention", *Encyclopedia Britannica*, 2017. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/biography/Alessandro-Volta>. [Accessed: 22- Nov- 2017].
- [7] F. Béguin and E. Frackowiak, *Supercapacitors*. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, pp. 69-101.
- [8] J. Huang, B. Sumpster and V. Meunier, "A Universal Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors Applicable to Diverse Pore Regimes, Carbon Materials, and Electrolytes", *Chemistry - A European Journal*, vol. 14, no. 22, pp. 6614-6626, 2008.

- [9] J. Huang, B. Sumpster and V. Meunier, "Theoretical Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 3, pp. 520-524, 2008.
- [10] R. de Levie, "On porous electrodes in electrolyte solutions", *Electrochimica Acta*, vol. 8, no. 10, pp. 751-780, 1963.
- [11] H. Shi, "Activated carbons and double layer capacitance", *Electrochimica Acta*, vol. 41, no. 10, pp. 1633-1639, 1996.
- [12] D. Qu and H. Shi, "Studies of activated carbons used in double-layer capacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 74, no. 1, pp. 99-107, 1998.
- [13] I. Gurrappa and L. Binder, "Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization—A review", *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 9, no. 4, p. 043001, 2008.
- [14] N. Kanani, *Electroplating - basic principles, process and practice*. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 2005, pp. 5-14.
- [15] S. Chemicals, "Bubblers and Cylinders for CVD/ALD Precursor Handling", *AZoNano.com*, 2017. [Online]. Available: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3423>. [Accessed: 22- Nov- 2017].
- [16] "What is Sputtering?", *Tcbonding.com*, 2017. [Online]. Available: <http://www.tcbonding.com/sputtering.html>. [Accessed: 22- Nov- 2017].
- [17] "Professor Robert B. Laughlin, Department of Physics, Stanford University", *Large.stanford.edu*, 2017. [Online]. Available: <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1>. [Accessed: 22- Nov- 2017].
- [18] "Electrophoretic deposition", *En.wikipedia.org*, 2017. [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Electrophoretic\\_deposition](https://en.wikipedia.org/wiki/Electrophoretic_deposition). [Accessed: 22- Nov- 2017].

[19] I. Gurrappa and L. Binder, "Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization—A review", *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 9, no. 4, p. 043001, 2008.

[20] R. Tilley, *Crystals and crystal structures*. Chichester: Wiley, 2006.

[21] "10.3: Crystal Systems", *Chemistry LibreTexts*, 2017. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Textbook\\_Maps/General\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Map%3A\\_ChemPRIME\\_\(Moore\\_et\\_al.\)/10Solids%2C\\_Liquids\\_and\\_Solutions/10.03%3A\\_Crystal\\_Systems](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/General_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_ChemPRIME_(Moore_et_al.)/10Solids%2C_Liquids_and_Solutions/10.03%3A_Crystal_Systems). [Accessed: 22- Nov- 2017].

[22] "Indicator diagram for reciprocating pump", *Antibioticshelp.life*, 2017. [Online]. Available: <http://antibioticshelp.life/zyvox-generic/indicator-diagram-for-reciprocating-pump.php>. [Accessed: 03- Dec- 2017].

[23] O. Hassel and H. Mark, "Über die Kristallstruktur des Graphits", *Zeitschrift für Physik*, vol. 25, no. 1, pp. 317-337, 1924.

[24] J. Vicat, E. Fanchon, P. Strobel and D. Tran Qui, "The structure of  $K_{1.33}Mn_8O_{16}$  and cation ordering in hollandite-type structures", *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, vol. 42, no. 2, pp. 162-167, 1986.

[25] C. Lopano, P. Heaney and J. Post, "Cs-exchange in birnessite: Reaction mechanisms inferred from time-resolved X-ray diffraction and transmission electron microscopy", *American Mineralogist*, vol. 94, no. 5-6, pp. 816-826, 2009.

[26] ป. เปลื้องผล, "ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นกับการศึกษาโครงสร้างของสารควบแน่น", *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี*, vol. 22, no. 1, pp. 137-145, 2017.

[27] ธ. หวานเข้ม, การสังเคราะห์แมงกานีสออกไซด์นาโนซีทโดยวิธีการเคลือบด้วยไฟฟ้าและการประยุกต์ใช้งานซูเปอร์คาปาซิเตอร์. วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง, 2014, pp. 30-33.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[28] "Spinning around with Spinel – Lithium titanate", Crystallography365.wordpress.com, 2017. [Online]. Available: <https://crystallography365.wordpress.com/2014/01/>. [Accessed: 26- Nov- 2017].

[29] "XP6 Microbalance | Mason Technology", *Masontechnology.ie*, 2017. [Online]. Available: <http://www.masontechnology.ie/product/MettlerToledoLaboratoryWeighing/MicroBalancesUltraMicroBalancesHighLowCapacity6comma7DecimalPlaces/XP6Microbalance>. [Accessed: 26- Nov- 2017].

[30] "SEM. Causes, symptoms, treatment SEM", Drugster.info, 2017. [Online]. Available: <http://drugster.info/medic/term/sem/>. [Accessed: 26- Nov- 2017].

[31] "XRD| X-Ray Diffractometer | UNIVERSITY LABORATORY MANAGEMENT UNIT", Utm.my, 2017. [Online]. Available: <http://www.utm.my/upmu/laboratory-services/mass-spectrometry-x-ray-spectroscopy-laboratory/xrd-2/>. [Accessed: 26- Nov- 2017].

[32] "หลักการพื้นฐาน Photoelectron Emission Spectroscopy (PES)", Slri.or.th, 2017. [Online]. Available: <http://www.slri.or.th/th/index.php/beamline/bl32a-pes.html?view=article&id=2950:2013-07-17-08-22-33558>. [Accessed: 26- Nov- 2017].

[33] "Cyclic Voltammetry | Melville Laboratory for Polymer Synthesis", *Ch.cam.ac.uk*, 2017. [Online]. Available: <https://www.ch.cam.ac.uk/group/melville/cyclic-voltammetry>. [Accessed: 26- Nov- 2017].

# ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล คณิศร คลังวิจิตร  
วัน เดือน ปีเกิด 19 กรกฎาคม พ.ศ. 2538  
ที่อยู่ 168/19 ถนนริมทางรถไฟสายเก่า เขตบางนา กรุงเทพฯ 10260  
การศึกษา ระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย  
โรงเรียนหอแขฟอุปถัมภ์ อำเภอสามพราน จังหวัดนครปฐม  
แผนการเรียนวิทยาศาสตร์ – คณิตศาสตร์  
จบการศึกษาปีการศึกษา 2556

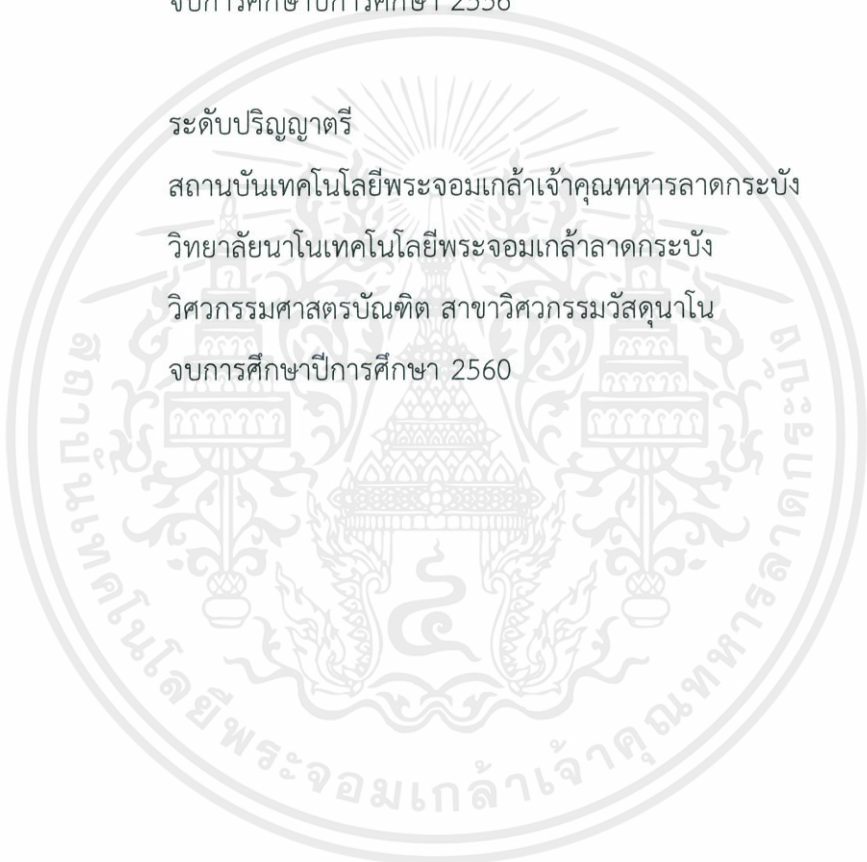
ระดับปริญญาตรี

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน

จบการศึกษาปีการศึกษา 2560



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้