

Chulalongkorn University

## Chula Digital Collections

---

Chulalongkorn University Theses and Dissertations (Chula ETD)

---

2021

### การเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลสที่มีสมบัตินำไฟฟ้า

นพรุจ เคียงกิตติวรณ  
คณะวิทยาศาสตร์

Follow this and additional works at: <https://digital.car.chula.ac.th/chulaetd>



Part of the [Materials Science and Engineering Commons](#)

---

#### Recommended Citation

เคียงกิตติวรณ, นพรุจ, "การเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลสที่มีสมบัตินำไฟฟ้า" (2021). *Chulalongkorn University Theses and Dissertations (Chula ETD)*. 5358.

<https://digital.car.chula.ac.th/chulaetd/5358>

This Thesis is brought to you for free and open access by Chula Digital Collections. It has been accepted for inclusion in Chulalongkorn University Theses and Dissertations (Chula ETD) by an authorized administrator of Chula Digital Collections. For more information, please contact [ChulaDC@car.chula.ac.th](mailto:ChulaDC@car.chula.ac.th).

การเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลสที่มีสมบัตินำไฟฟ้า



นายพรุจ เคียงกิตวิรรณ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต

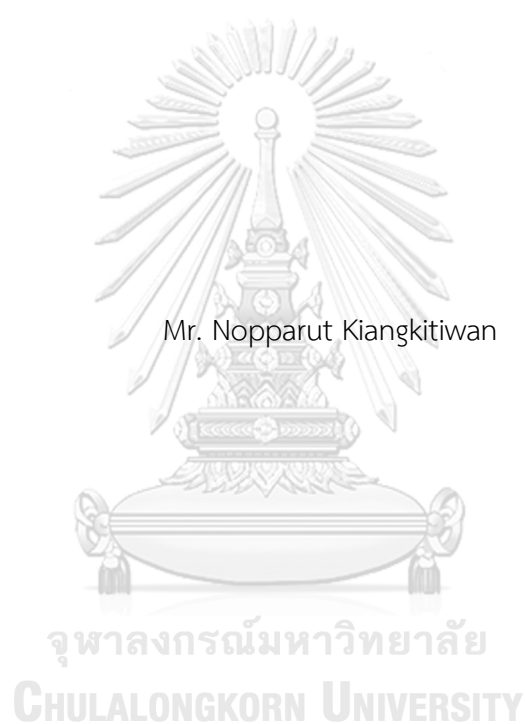
สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE CELLULOSE BASED FILMS



Mr. Nopparut Kiangkitiwan

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Doctor of Philosophy in Materials Science

Department of Materials Science

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2021

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลสที่มีสมบัตินำไฟฟ้า
โดย	นายณพรุจ เคียงกิตวิวรรณ
สาขาวิชา	วัสดุศาสตร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.กาวิ ศรีกุลกิจ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของ  
การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	
.....	ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประสิทธิ์ พัฒนะนิววัฒน์)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.กาวิ ศรีกุลกิจ)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์)	
.....	กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โพธิยะราช)	
.....	กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ดวงดาว อัจจงค์)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.สิริรัตน์ จารุจินดา)	



นพจุจ เคียงกิตติวรรณ : การเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลสที่มีสมบัตินำไฟฟ้า. (

PREPARATION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE CELLULOSE BASED FILMS) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.กวี

ศรีกุลกิจ, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ผศ. ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์

งานวิจัยนี้จะทำการเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (CA-rGO) ด้วยวิธีการผสม โดยสารละลายเซลลูโลสที่ได้จากเศษผ้าฝ้ายจะถูกนำมาผสมกับสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ แล้วนำไฮโดรเจลที่ได้มารีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรตเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อเตรียมเป็น CA-rGO แต่ทว่าการเตรียม CA-rGO ด้วยวิธีนี้ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มที่มีความยืดหยุ่นได้ ทางคณะผู้วิจัยจึงเปลี่ยนมาเตรียมฟิล์มแบบที่เรียเซลล์ูโลส (BC) ที่ได้จากการหมักของชาคอมบูชาสโคปีแทน แล้วจึงนำฟิล์มแบบที่เรียเซลล์ูโลสที่ได้มาย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (BC-rGO) ด้วยวิธีการย้อมทางกายภาพเป็นจำนวน 5, 10, 15 และ 20 ครั้ง พบว่าความเข้มของสีฟิล์มที่ได้จะเพิ่มขึ้นตามจำนวนรอบของการย้อมที่มากขึ้น แต่ความเป็นไฮโดรฟิลิกบนพื้นผิวของฟิล์มจะลดลงเนื่องจากการซ้อนทับกันของแผ่นนาโนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่มีความเป็นไฮโดรโฟบิกบนพื้นผิวของ BC เพิ่มขึ้นหลังการถูกรีดิวซ์ สมบัติเชิงกลของฟิล์ม BC-rGO จะถูกวัดเทียบกับฟิล์ม BC พบว่าฟิล์ม BC-rGO มีค่าความต้านแรงดึงและมอดูลัสของยังที่สูงขึ้น แต่มีระยะยืด ณ จุดขาดที่ต่ำลง เป็นผลมาจากความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนครั้งในการย้อมที่มากขึ้น ซึ่งจะเห็นได้จากผลของ XRD ทำให้ส่งผลต่อความสามารถในการบวมตัว สมบัติเชิงกล และสมบัติการนำไฟฟ้าของฟิล์ม BC-rGO เมื่อทำการตรวจสอบพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าแบบตัวเองได้และปราศจากสารยึดเกาะจากฟิล์ม BC-rGO จะพบว่าฟิล์ม BC-rGO5T จะแสดงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงที่สุดประมาณ 192.23 F/g ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 1 A/g จากผลของ GCD เนื่องจากความสามารถในการแพร่ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ดีที่เกิดจากความสามารถในการเปียกของพื้นผิว (Surface wettability) แต่เมื่อจำนวนครั้งในการย้อมเพิ่มขึ้น (BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T) ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะจะมีค่าลดลง เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความต้านทานภายในที่เกิดจากความเป็นไฮโดรโฟบิกบนพื้นผิวของฟิล์มคอมโพสิต ในทำนองเดียวกันทางคณะผู้วิจัยได้ทดลองเตรียมฟิล์มแบบที่เรียเซลล์ูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (BC-PANI-rGO) ด้วยวิธีการย้อมทางกายภาพเช่นเดียวกันเป็นจำนวน 1-5 ครั้ง เมื่อทำการตรวจสอบพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้า BC-PANI-rGO พบว่าฟิล์ม BC-PANI-rGO2T จะแสดงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงที่สุดประมาณ 150.87 F/g ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 1 A/g จากผลของ GCD ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสามารถเตรียมฟิล์มคอมโพสิตที่มีสมบัตินำไฟฟ้าและมีความยืดหยุ่น อีกทั้งมีสมบัติเชิงกลที่ดีได้สำเร็จ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สาขาวิชา วัสดุศาสตร์  
ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อนิสิต .....  
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....  
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม .....

# # 5772889523 : MAJOR MATERIALS SCIENCE

KEYWORD: Bacterial cellulose/reduced graphene oxide composite film, Dyeing method, Free-standing and binder-free electrode

Nopparut Kiangitiwan : PREPARATION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE CELLULOSE BASED FILMS.

Advisor: Assoc. Prof. KAWEE SRIKULKIT, Ph.D. Co-advisor: Asst. Prof. THANAKORN WASANAPIARNPONG, Ph.D.

In this study, cellulose/reduced graphene oxide based films (CA-rGO) were prepared using blending method. Cellulose solution obtained from cotton fabric waste were mixed with graphene oxide (GO) suspension. Subsequently, the hydrogels were then reduced with hydrazine hydrate for 24 h at room temperature to obtain CA-rGO. However, the preparation of CA-rGO by this method cannot be formed into a flexible film. Bacterial cellulose (BC) hydrogels were cultured from a kombucha SCOBY starter. Then, BC-rGO composite films were fabricated via the exhaust dyeing method for 5, 10, 15 and 20 dyeing cycles. As found, the color strength increased with an increase in dyeing cycle due to BC and GO (rGO precursor) affinity. However, the surface hydrophilicity was found in the opposite direction due to the restacking of hydrophobic rGO nanosheets onto BC surface after reduction step. The mechanical properties of the composite films were investigated. Compared with virgin BC, the tensile strength of the composite films was higher, while the %Elongation at break was lower, resulting in a significant increase in the Young's modulus. The X-ray diffraction results indicated that an increase in the dyeing cycles gradually induced cellulose crystalline conformation, which in turn affected the swelling ability, mechanical properties, and electrical properties of the BC-rGO composite films. The electrochemical behavior of free-standing and binder-free BC-rGO electrodes was evaluated. It was found that BC-rGO5T exhibited the highest specific capacitance value of 192.23 F/g at the current density of 1 A/g (calculated from GCD plots) due to good diffusion of electrolyte arising from surface wettability. An increase in dyeing cycles (BC-rGO10T, BC-rGO15T, and BC-rGO20T) led to a gradual decrease in the corresponding specific capacitance value due to a gradual increase in an internal resistance derived from an increasing surface hydrophobicity of the composite films. In addition, BC/polyaniline (PANI)/rGO composite films were fabricated via the exhaust dyeing method for 1-5 dyeing cycles. The electrochemical behavior of BC-PANI-rGO electrodes was evaluated. It was found that BC-PANI-rGO2T exhibited the highest specific capacitance value of 150.87 F/g at the current density of 1 A/g (calculated from GCD plots). Thus, flexible conductive composite films with excellent mechanical properties were successfully fabricated.

Field of Study: Materials Science

Student's Signature .....

Academic Year: 2021

Advisor's Signature .....

Co-advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ได้อย่างสมบูรณ์เป็นเพราะได้รับความร่วมมือจากบุคคลหลายด้าน ทั้งคำแนะนำทางวิชาการ ความเอื้อเฟื้อทางด้านวัตถุดิบ เครื่องมือ และสถานที่ทำวิทยานิพนธ์ ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบพระคุณบุคคลและหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง ดังต่อไปนี้

1. รองศาสตราจารย์ ดร.ภาวี ศรีกุลกิจ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่คอยให้คำปรึกษาและแนะแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์ รวมทั้งคำแนะนำในการแก้ไขปัญหาและสนับสนุนงานวิจัยเป็นอย่างดี และกรุณาในการตรวจทานแก้ไขวิทยานิพนธ์

2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประสิทธิ์ พัฒนะนิวรณ์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โพธิยะราช ศาสตราจารย์ ดร.ดวงดาว อัจจงงค์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร.สิริรัตน์ จารุจินดา กรรมการสอบวิทยานิพนธ์จากภายนอกมหาวิทยาลัย ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำทางวิชาการ และให้ความกรุณาตรวจสอบวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

3. คณะอาจารย์ประจำภาควิชาวัสดุศาสตร์ทุกท่าน ที่ให้ความรู้ในด้านวิชาการ ความเอื้อเฟื้อทางด้านวัตถุดิบ เครื่องมือ และสถานที่ทำวิทยานิพนธ์

4. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับความอนุเคราะห์ด้านสถานที่ใช้ในการทำวิจัย และให้ทุนอุดหนุนการศึกษาเพื่อทำหน้าที่ผู้ช่วยสอนเป็นระยะเวลา 2 ภาคการศึกษา

5. บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ทุนอุดหนุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เพื่อเฉลิมฉลองวโรกาสที่พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวทรงเจริญพระชนมายุครบ 72 พรรษา (เฉพาะค่าเล่าเรียน) เป็นระยะเวลา 3 ปี และทุน 90 ปี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช สำหรับทุนอุดหนุนการวิจัย

6. บุคลากรประจำภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย รวมถึงพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ทุกท่าน ที่คอยให้คำปรึกษา คำแนะนำ การช่วยเหลือเอื้อเฟื้อในด้านต่างๆ และให้กำลังใจมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่ให้การสนับสนุนและกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จ ลุล่วงได้ด้วยดี อีกทั้งอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทความรู้ให้แก่ข้าพเจ้าจนสามารถสร้างสรรค์วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จ

นพรุจ เคียงกิตติวรรณ

## สารบัญ

### หน้า

.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฐ
สารบัญรูปภาพ.....	ฒ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 วารสารปริทรรศน์.....	4
2.1 เซลลูโลส (Cellulose).....	4
2.2 แบคทีเรียเซลลูโลส (Bacterial cellulose).....	21
2.3 แกรฟีน (Graphene).....	37
2.3.1 กระบวนการสังเคราะห์แบบบนลงล่าง (Top-down).....	40
2.3.1.1 การลอกด้วยวิธีเชิงกล (Mechanical exfoliation).....	40
2.3.1.2 การหลุดลอกออกด้วยวิธีการทางเคมี (Chemical exfoliation).....	42
2.3.1.3 การสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical fabrication).....	42
2.3.2 กระบวนการสังเคราะห์จากล่างขึ้นบน (Bottom-up).....	44

2.3.2.1 กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) .....	44
2.3.2.2 การปลูกแกรฟีนบนซิลิกอนคาร์ไบด์ (Epitaxial growth on silicon carbide) .....	45
2.3.2.3 การสังเคราะห์แกรฟีนโดยการฉีดพ่นไอสารเคมี .....	45
2.3.2.4 กระบวนการตกสะสมไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสมา (Plasma-enhanced chemical vapor deposition; PECVD).....	47
2.4 พอลิอะนิลีน (Polyaniline) .....	53
2.4.1 การสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical polymerization) .....	56
2.4.2 การสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical polymerization).....	57
2.4.3 การสังเคราะห์โดยใช้แสง (Photochemical-initiated polymerization) .....	58
2.4.4 การสังเคราะห์โดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่ง (Enzyme-catalyzed polymerization).....	58
2.5 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitor).....	61
2.5.1 องค์ประกอบของตัวเก็บประจุยิ่งยวด.....	64
2.5.1.1 ตัวเก็บกระแส (Current collectors) .....	64
2.5.1.2 วัสดุทำปฏิกิริยา (Active materials).....	64
2.5.1.3 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte).....	65
2.5.2 ประเภทของตัวเก็บประจุยิ่งยวด .....	65
2.5.2.1 ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (Electrochemical double layer capacitors; EDLCs).....	66
2.5.2.2 ตัวเก็บประจุเทียม (Pseudocapacitors).....	72
2.5.2.3 ตัวเก็บประจุแบบไฮบริด (Hybrid capacitors) .....	74
2.5.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์เชิงไฟฟ้าเคมี (Electrochemical characterization) .....	75
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย .....	83
3.1 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	83
3.2 วัตถุประสงค์และสารเคมี.....	85

3.3 ขั้นตอนการวิจัย.....	88
3.3.1 การเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลส.....	88
3.3.1.1 การเตรียมไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส.....	89
3.3.1.2 การสังเคราะห์เซลลูโลสแอโรเจล.....	90
3.3.2 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์.....	91
3.3.2.1 การเตรียมสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์.....	91
3.3.2.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์.....	92
3.3.2.2.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR).....	92
3.3.2.2.2 เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction technique; XRD).....	93
3.3.3 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์.....	94
3.3.3.1 การเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์.....	94
3.3.3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์.....	95
3.3.3.2.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR).....	95
3.3.3.2.2 การวิเคราะห์ทางองค์ประกอบของธาตุ CHN.....	95
3.3.3.2.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้.....	96
3.3.3.2.4 การศึกษาสภาวะการเตรียมฟิล์มคาร์บอน.....	96
3.3.3.2.5 การศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้า.....	97
3.3.4 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส.....	99
3.3.4.1 การเตรียมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส.....	100

3.3.4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส .....	101
3.3.4.2.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR).....	101
3.3.4.2.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์ม .....	101
3.3.4.2.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาภายในของฟิล์ม .....	102
3.3.4.2.4 การทดสอบสมบัติทนแรงดึง (Tensile properties).....	102
3.3.5 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ .....	104
3.3.5.1 การเตรียมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์.....	105
3.3.5.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์.....	105
3.3.5.2.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR).....	105
3.3.5.2.2 เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction technique; XRD).....	106
3.3.5.2.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์ม .....	106
3.3.5.2.4 การทดสอบหาค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistance).....	106
3.3.5.2.5 การทดสอบต่อวงจรไฟฟ้าแบบอนุกรม .....	107
3.3.5.2.6 การทดสอบความสามารถในการเปื่อยกน้ำบนพื้นผิวของฟิล์ม .....	108
3.3.5.2.7 การศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้า .....	108
3.3.5.2.8 การทดสอบสมบัติทนแรงดึง (Tensile properties).....	109
3.3.5.2.9 การศึกษาภาวะการเตรียมฟิล์มคาร์บอน .....	109
3.3.6 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ .....	110
3.3.6.1 การเตรียมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์.....	111

3.3.6.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์.....	112
3.3.6.2.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR).....	112
3.3.6.2.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์ม .....	112
3.3.6.2.3 การศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้า .....	113
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	115
4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้.....	116
4.1.1 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR).....	118
4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction; XRD) .....	119
4.2 การตรวจสอบสมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ...	121
4.2.1 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR).....	122
4.2.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ CHN ด้วยเครื่อง THERMO FLASH 2000 CHNS/O Analyzers .....	123
4.2.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM) .....	124
4.2.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อนเพื่อดูภาวะการเตรียมฟิล์มคาร์บอนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (Thermogravimetric analysis; TGA).....	125
4.2.5 การศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยเครื่อง Potentiostat/galvanostat instrument.....	127
4.3 การวิเคราะห์สมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส .....	134



4.3.1 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR).....	134
4.3.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)...	136
4.3.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาภายในของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส (TEM).....	136
4.3.4 การทดสอบสมบัติทนแรงดึง (Tensile properties).....	137
4.4 การศึกษาสมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์ แกร์ฟีนออกไซด์ .....	138
4.4.1 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR).....	140
4.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction technique; XRD).....	141
4.4.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกร์ฟีนออกไซด์ (SEM) .....	142
4.4.4 การทดสอบหาความต้านทานไฟฟ้า (Resistance) ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกร์ฟีนออกไซด์ .....	145
4.4.5 การทดสอบต่อวงจรไฟฟ้าแบบอนุกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกร์ฟีนออกไซด์ .....	145
4.4.6 การทดสอบความสามารถในการเปื่อยน้ำบนพื้นผิวของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกร์ฟีนออกไซด์.....	147
4.4.7 การศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยเครื่อง Potentiostat/galvanostat instrument.....	147
4.4.8 การทดสอบสมบัติทนแรงดึง (Tensile properties).....	155
4.4.9 การศึกษาสมบัติทางความร้อนเพื่อดูภาวะการเตรียมฟิล์มคาร์บอนด้วยเทคนิค เทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (Thermogravimetric analysis; TGA).....	157
4.5 การตรวจสอบสมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์เบื้องต้นของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วย พอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกร์ฟีนออกไซด์.....	159

4.5.1 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR).....	161
4.5.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มแบคทีเรียเซลล์โลสที่ย้อม ด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (SEM).....	162
4.5.3 การศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยเครื่อง Potentiostat/galvanostat instrument.....	164
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	173
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	174
5.1.1 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีน ออกไซด์ .....	174
5.1.2 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มฐานเซลล์โลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ .....	174
5.1.3 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลล์โลสแอโรเจล .....	175
5.1.4 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลล์โลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีน ออกไซด์ .....	175
5.1.5 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลล์โลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและ รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ .....	177
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	178
ภาคผนวก .....	1
ภาคผนวก ก.....	2
สมบัติการเก็บประจุไฟฟ้า.....	2
ภาคผนวก ข.....	5
ผลงานตีพิมพ์.....	5
บรรณานุกรม .....	25
ประวัติผู้เขียน .....	40

## สารบัญตาราง

### หน้า

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของเซลลูโลสในธรรมชาติ.....	9
ตาราง 2.2 สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของจุลผลึกเซลลูโลส.....	10
ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบต่างๆ ของฝ้ายดิบ .....	12
ตารางที่ 2.4 ปริมาณการผลิตเส้นใยเซลลูโลสของแบคทีเรียแต่ละสายพันธุ์ .....	27
ตารางที่ 2.5 การเปรียบเทียบลักษณะโครงสร้างและสมบัติต่างๆ ของเส้นใยเซลลูโลสที่ได้จากพืชและจากแบคทีเรีย .....	28
ตารางที่ 2.6 การประยุกต์ใช้งานของแบคทีเรียเซลลูโลสและแบคทีเรียเซลลูโลสคอมโพสิตในอุตสาหกรรมอาหาร .....	30
ตารางที่ 2.7 แบคทีเรียเซลลูโลสคอมโพสิตและการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ .....	31
ตารางที่ 2.8 สูตรผสม สมบัติเชิงกล และค่าการนำไฟฟ้าของคอมโพสิตของ GNS/PBS.....	51
ตารางที่ 2.9 ข้อดีและข้อเสียของตัวเก็บประจุยิ่งยวดกับแบตเตอรี่เมื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติกัน .....	63
ตารางที่ 2.10 คุณสมบัติของตัวเก็บประจุยิ่งยวดเทียบกับแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุชนิดอื่น .....	63
ตารางที่ 2.11 เปรียบเทียบความแตกต่างของตัวเก็บประจุแบบไฮบริดในแต่ละประเภท .....	74
ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงผลการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุ CHN.....	124
ตารางที่ 4.2 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Specific capacitance) ของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่อัตราการสแกนต่างๆ .....	129
ตารางที่ 4.3 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะและประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ .....	134
ตารางที่ 4.4 สมบัติเชิงกลของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้.....	138
ตารางที่ 4.5 ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistance) ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์ แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ .....	145
ตารางที่ 4.6 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Specific capacitance) ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ.....	149

ตารางที่ 4.7 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะและประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าของฟิล์มแบคทีเรีย เซลล์โลสที่เตรียมได้ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ .....	153
ตารางที่ 4.8 สมบัติเชิงกลของฟิล์มแบคทีเรียเซลล์โลสที่ย้อมด้วยรีดิทซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ .....	156
ตารางที่ 4.9 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Specific capacitance) ของฟิล์มแบคทีเรียเซลล์โลสทุกสูตรที่ อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ.....	166
ตารางที่ 4.10 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะและประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าของฟิล์มแบคทีเรีย เซลล์โลสที่เตรียมได้ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ .....	172



## สารบัญรูปภาพ

### หน้า

รูปที่ 2.1 ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของเซลลูโลสในผนังเซลล์พืช .....	5
รูปที่ 2.2 มอนอเมอร์ยูนิตของเซลลูโลส .....	5
รูปที่ 2.3 ลักษณะการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลและระหว่างโมเลกุลของเซลลูโลส.....	6
รูปที่ 2.4 ลักษณะของดอกฝ้าย.....	11
รูปที่ 2.5 ลักษณะของเซลลูโลสแอโรเจล.....	14
รูปที่ 2.6 ลักษณะการแพร่ของสารในกระบวนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย.....	15
รูปที่ 2.7 ภาพถ่าย TEM (ซ้าย) และภาพจำลองโครงสร้างเชิงซ้อนอินคลูชัน (ขวา).....	17
รูปที่ 2.8 กระบวนการปรับสภาพต้นไผ่ธรรมชาติด้วยวิธีทางเคมีและเชิงกล (Chemical-mechanical treatments) .....	19
รูปที่ 2.9 แบบจำลองของเซลลูโลสที่ได้จากพืช (ซ้าย) และแบบจำลองของแบคทีเรียเซลลูโลสไมโครไฟเบอร์ (ขวา) ที่วาดเปรียบเทียบกับ “Fringed micelle” .....	22
รูปที่ 2.10 ลักษณะการจัดกลุ่มกันของแบคทีเรียเซลลูโลส.....	23
รูปที่ 2.11 โครงสร้างโมเลกุลของแบคทีเรียเซลลูโลสที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคซิดิกชนิดบีตา (1,4) ในแต่ละหน่วยย่อย และการเชื่อมต่อกันในแต่ละสายโซ่ของแบคทีเรียเซลลูโลสด้วยพันธะไฮโดรเจนทั้งระหว่างและภายในโมเลกุล .....	24
รูปที่ 2.12 หน่วยซ้ำของแบคทีเรียเซลลูโลส .....	24
รูปที่ 2.13 กระบวนการผลิตเซลลูโลสไมโครไฟเบอร์โดยแบคทีเรียสายพันธุ์ <i>Acetobacter xylinum</i> .....	25
รูปที่ 2.14 ปฏิกริยาทางชีวเคมีของกระบวนการสังเคราะห์เส้นใยเซลลูโลสจากแบคทีเรีย .....	26
รูปที่ 2.15 ซาหมักคอมบูชา.....	32
รูปที่ 2.16 ภาพถ่ายของ ศ.ดร. อังเดร ไกม์ (ซ้าย ) และ ศ.ดร. คอนสแตนติน โนโวเชลอฟ (ขวา) [98] .....	37

รูปที่ 2.17 ลักษณะโครงข่ายอะตอมคาร์บอนของแกรฟีน.....	38
รูปที่ 2.18 การใช้สก็อตเทปในการลอกชั้นแกรไฟต์ให้บางลง (ซ้าย) และภาพถ่ายแกรฟีนด้วยเทคนิค TEM (ขวา).....	38
รูปที่ 2.19 ภาพจำลองความแข็งแรงของแกรฟีนที่สามารถรองรับน้ำหนักผ่านพื้นที่เล็กๆ ได้ (ซ้าย) และความเชื่อมโยงเชิงโครงสร้างของอัญรูปต่างๆ ของคาร์บอนผ่านโครงสร้าง 2 มิติของแกรฟีน (ขวา) .....	39
รูปที่ 2.20 วิธีการสังเคราะห์แกรฟีน.....	41
รูปที่ 2.21 การแทรกตัวของโลหะอัลคาไลน์ในช่องว่างระหว่างชั้นของแกรไฟต์.....	42
รูปที่ 2.22 แบบจำลองแกรไฟต์ออกไซด์ที่มีกลุ่มของออกไซด์เกาะอยู่บนระนาบพื้นผิว .....	43
รูปที่ 2.23 ขั้นตอนการสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์ (1) ทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (2) การใช้คลื่นความถี่สูง (Sonication) ในน้ำ .....	44
รูปที่ 2.24 การสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จากแกรไฟต์.....	44
รูปที่ 2.25 การปลูกแกรฟีนบนซิลิกอนคาร์ไบด์โดยการสลายตัวด้วยความร้อน.....	45
รูปที่ 2.26 การสังเคราะห์แกรฟีนด้วยเทคนิค CVD และขั้นตอนการเคลื่อนย้ายแกรฟีนที่สังเคราะห์ได้ .....	46
รูปที่ 2.27 กระบวนการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยเทคนิค PECVD .....	47
รูปที่ 2.28 แผนภาพกระบวนการผสมและขึ้นรูปของนาโนคอมโพสิตของ PP/graphene.....	52
รูปที่ 2.29 โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนที่เกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์และปฏิกิริยากรด-เบส.....	53
รูปที่ 2.30 ลักษณะโครงสร้างอนุพันธ์ของอะนิลีนที่มีหมู่ซัลโฟเนตเป็นหมู่แทนที่บนวงเบนซีน ในสถานะที่เป็น (A) กลาง (B) กรด และ(C) เบส .....	55
รูปที่ 2.31 สูตรโครงสร้างทั่วไปของอนุพันธ์ของพอลิอะนิลีนนำไฟฟ้าแต่ละชนิดที่มีการโดปตัวเอง...55	
รูปที่ 2.32 การสังเคราะห์ทางเคมีของพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์.....	57
รูปที่ 2.33 กราฟของราโกเนเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกำลังงานและความหนาแน่นพลังงานของตัวเก็บพลังงานชนิดต่างๆ .....	62
รูปที่ 2.34 ลักษณะการเก็บประจุของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (EDLCs).....	66
รูปที่ 2.35 แบบจำลองของ Helmholtz.....	68

รูปที่ 2.36 แบบจำลองการแพร่ของ Gouy-Chapman .....	69
รูปที่ 2.37 แบบจำลองของ Stern.....	70
รูปที่ 2.38 แบบจำลองของ Grahame.....	71
รูปที่ 2.39 แบบจำลองของ Bockris-Devanathan-Müller .....	72
รูปที่ 2.40 ลักษณะการเก็บประจุของตัวเก็บประจุเทียม (Pseudocapacitors).....	73
รูปที่ 2.41 เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสองขั้วไฟฟ้า (A) และเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสามขั้วไฟฟ้า (B).....	76
รูปที่ 2.42 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (EDLCs).....	78
รูปที่ 2.43 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเทียม (Pseudocapacitors).....	78
รูปที่ 2.44 ลักษณะของกราฟที่ได้จากเทคนิคกลาวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ.....	79
รูปที่ 3.1 เศษผ้าฝ้ายที่ผ่านการฟอกขาวแล้วและนำมาตัดให้มีขนาดเล็กลง .....	85
รูปที่ 3.2 สูตรโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส [29] .....	86
รูปที่ 3.3 ผงแกรไฟต์สังเคราะห์.....	86
รูปที่ 3.4 สูตรโครงสร้างทางเคมีของแกรไฟต์ [150] .....	86
รูปที่ 3.5 สูตรโครงสร้างทางเคมีของอะนิลีน [151].....	87
รูปที่ 3.6 ภาพรวมของกระบวนการเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลส .....	89
รูปที่ 3.7 การแช่เศษผ้าฝ้ายในกรดไฮโดรคลอริก (ก) และการกรองและล้างด้วยน้ำ DI ผ่านผ้าขาวบาง (ข).....	89
รูปที่ 3.8 ลักษณะของเซลลูโลสเจลแข็ง (ก) ลักษณะของของเหลวหนืดใส (ข) ลักษณะของสารละลายเซลลูโลสในแม่พิมพ์ (ค) และลักษณะของเซลลูโลสไฮโดรเจลในน้ำ DI (ง).....	90
รูปที่ 3.9 ภาพรวมของกระบวนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ .....	91
รูปที่ 3.10 ผงแกรไฟต์ออกไซด์ (ก) สารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ (ข) และผงของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (ค).....	92
รูปที่ 3.11 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR).....	93
รูปที่ 3.12 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทรมิเตอร์ (XRD) .....	93

รูปที่ 3.13 ภาพรวมของกระบวนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ .....	94
รูปที่ 3.14 เครื่อง THERMO FLASH 2000 CHNS/O Analyzers [152] .....	95
รูปที่ 3.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	96
รูปที่ 3.16 เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลเซอร์ .....	97
รูปที่ 3.17 เครื่อง Potentiostat/galvanostat instrument .....	98
รูปที่ 3.18 โพลีเมทริกที่ถูกตัดเป็นขั้วไฟฟ้า (ก) และขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ (ข).....	99
รูปที่ 3.19 ภาพรวมของกระบวนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส .....	100
รูปที่ 3.20 ลักษณะของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้ .....	101
รูปที่ 3.21 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM) .....	102
รูปที่ 3.22 เครื่องทดสอบเนกประสงค์ (Universal testing machine).....	103
รูปที่ 3.23 ลักษณะชิ้นงานสำหรับทดสอบสมบัติทนแรงดึง.....	103
รูปที่ 3.24 ภาพรวมของกระบวนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ .....	104
รูปที่ 3.25 ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์.....	105
รูปที่ 3.26 เครื่องมัลติมิเตอร์แบบดิจิตอล (Digital Multimeter).....	107
รูปที่ 3.27 ลักษณะการทดสอบต่อการวางจไฟฟ้าแบบอนุกรมของฟิล์ม .....	107
รูปที่ 3.28 ลักษณะของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส ที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ .....	109
รูปที่ 3.29 ภาพรวมของกระบวนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส ที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ .....	110
รูปที่ 3.30 ลักษณะของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีน .....	111
รูปที่ 3.31 ลักษณะของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ .....	112



รูปที่ 3.32 ลักษณะของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อม ด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ .....	114
รูปที่ 4.1 ภาพรวมในแต่ละส่วนของบทที่ 4.....	116
รูปที่ 4.2 ลักษณะการกระจายตัวในน้ำของผงแกรไฟต์และแกรฟีนออกไซด์.....	117
รูปที่ 4.3 ปฏิกิริยาการเกิดแกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์.....	117
รูปที่ 4.4 FTIR สเปกตรัมของแกรไฟต์ แกรฟีนออกไซด์ (GO) และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO)...	118
รูปที่ 4.5 X-ray ดิฟแฟร็กโทแกรมของแกรไฟต์ แกรฟีนออกไซด์ และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์.....	120
รูปที่ 4.6 ลักษณะของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ .....	121
รูปที่ 4.7 ลักษณะการยึดเหนี่ยวกันของฟิล์มฐานเซลลูโลสกับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ .....	121
รูปที่ 4.8 FTIR สเปกตรัมของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ เทียบกับฟิล์มฐานเซลลูโลส (CA) และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO).....	122
รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ.....	125
รูปที่ 4.10 TGA เทอร์โมแกรมของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ ....	126
รูปที่ 4.11 DTG เทอร์โมแกรมของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ ....	127
รูปที่ 4.12 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ CA (ก), CA-rGO0.25 (ข), CA-rGO0.50 (ค) และ CA-rGO1 (ง) ที่อัตราการสแกน 10-100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที.....	128
รูปที่ 4.13 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ทั้งหมดเปรียบเทียบกับที่อัตราการสแกน 10 mV/s (ก), 20 mV/s (ข), 40 mV/s (ค), 60 mV/s (ง), 80 mV/s (จ), และ 100 mV/s (ฉ).....	130
รูปที่ 4.14 กราฟ GCD ของ CA (ก), CA-rGO0.25 (ข), CA-rGO0.50 (ค) และ CA-rGO1 (ง) ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1-10 A/g .....	131
รูปที่ 4.15 กราฟ GCD ของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เปรียบเทียบกับที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (ก) 1 A/g, (ข) 3 A/g, (ค) 5 A/g, (ง) 7 A/g, (จ) 10 A/g และ (ฉ) กราฟแสดงประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าต่ออัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ.....	133
รูปที่ 4.16 FTIR สเปกตรัมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้.....	135
รูปที่ 4.17 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีเวลาเลี้ยงเชื้อแตกต่างกัน .....	136

รูปที่ 4.18 ภาพถ่าย TEM ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้.....	137
รูปที่ 4.19 กราฟ Stress-strain ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้ .....	138
รูปที่ 4.20 ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วย รีดิคซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ.....	139
รูปที่ 4.21 ลักษณะการยึดเหนี่ยวกันทางกายภาพระหว่างแผ่นรีดิคซ์แกรฟีนออกไซด์ และแบคทีเรียเซลลูโลส .....	139
รูปที่ 4.22 FTIR สเปกตรัมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิคซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ .....	140
รูปที่ 4.23 (ก) X-ray ดิฟแฟร็กโทแกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิคซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ และ (ข) โครงสร้างซูปรามอลกุลของเซลลูโลสพอลิเมอร์ .....	142
รูปที่ 4.24 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วย รีดิคซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ .....	143
รูปที่ 4.25 ภาพถ่าย SEM จากภาคตัดขวางของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วย รีดิคซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ.....	144
รูปที่ 4.26 การทดสอบต่อวงจรไฟฟ้าแบบอนุกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วย รีดิคซ์แกรฟีนออกไซด์.....	146
รูปที่ 4.27 การทดสอบความสามารถในการเปื่อยน้ำบนพื้นผิวของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิคซ์แกรฟีนออกไซด์ .....	147
รูปที่ 4.28 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ BC (ก), BC-rGO5T (ข), BC-rGO10T (ค), BC-rGO15T (ง) และ BC-rGO20T (จ) ที่อัตราการสแกน 10-100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที.....	148
รูปที่ 4.29 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรเปรียบเทียบกับที่อัตราการสแกน 10 mV/s (ก), 20 mV/s (ข), 40 mV/s (ค), 60 mV/s (ง), 80 mV/s (จ), และ 100 mV/s (ฉ).....	150
รูปที่ 4.30 กราฟ GCD ของ BC (ก), BC-rGO5T (ข), BC-rGO10T (ค), BC-rGO15T (ง) และ BC-rGO20T (จ) ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1-10 A/g.....	152

รูปที่ 4.31 กราฟ GCD ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรเปรียบเทียบกับที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (ก) 1 A/g, (ข) 3 A/g, (ค) 5 A/g, (ง) 7 A/g, (จ) 10 A/g และ (ฉ) กราฟแสดงประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าต่ออัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ.....	154
รูปที่ 4.32 กราฟ Stress-strain ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วย รีดิชแกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ.....	155
รูปที่ 4.33 TGA เทอร์โมแกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วย รีดิชแกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ.....	157
รูปที่ 4.34 DTG เทอร์โมแกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วย รีดิชแกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ.....	158
รูปที่ 4.35 ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและ รีดิชแกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ.....	160
รูปที่ 4.36 ลักษณะการยึดเหนี่ยวกันทางกายภาพระหว่างแผ่นรีดิชแกรฟีนออกไซด์กับ แบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีน.....	160
รูปที่ 4.37 FTIR สเปกตรัมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและ รีดิชแกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ.....	161
รูปที่ 4.38 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีน และรีดิชแกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ.....	163
รูปที่ 4.39 ภาพถ่าย SEM จากภาคตัดขวางของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วย พอลิอะนิลีนและรีดิชแกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ.....	163
รูปที่ 4.40 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ BC-PANI (ก), BC-PANI-rGO1T (ข), BC-PANI-rGO2T (ค), BC-PANI-rGO3T (ง), BC-PANI-rGO4T (จ) และ BC-PANI-rGO5T (ฉ) ที่อัตราการสแกน 10-100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที.....	165
รูปที่ 4.41 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรเปรียบเทียบกับที่อัตราการสแกน 10 mV/s (ก), 20 mV/s (ข), 40 mV/s (ค), 60 mV/s (ง), 80 mV/s (จ), และ 100 mV/s (ฉ).....	167

รูปที่ 4.42 กราฟ GCD ของ BC-PANI (ก), BC-PANI-rGO1T (ข), BC-PANI-rGO2T (ค), BC-PANI-rGO3T (ง), BC-PANI-rGO4T (จ) และ BC-PANI-rGO5T (ฉ) ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1-10 A/g..... 169

รูปที่ 4.43 กราฟ GCD ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรเปรียบเทียบกับที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (ก) 1 A/g, (ข) 3 A/g, (ค) 5 A/g, (ง) 7 A/g, (จ) 10 A/g และ (ฉ) กราฟแสดงประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าต่ออัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ..... 171



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจของงานวิจัย

วัสดุที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องด้วยการพัฒนาอย่างรวดเร็วของเทคโนโลยีทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ ในชีวิตประจำวันจึงมีแนวโน้มสูงที่ผู้บริโภคต้องการใช้อุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ โดยเฉพาะอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่สามารถพกพาได้ สะดวกหรือสามารถสวมใส่ได้ อาทิ อุปกรณ์มือถือ คอมพิวเตอร์แบบพกพา หน้าจอแสดงผลแบบพับได้ และอุปกรณ์เซ็นเซอร์ เป็นต้น ซึ่งอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เหล่านี้ต้องการเครื่องจ่ายไฟฟ้าที่มีขนาดเล็กและให้พลังงานสูง [1] ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitors) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากมีอัตราในการชาร์จและคายประจุที่รวดเร็ว มีความหนาแน่นของพลังงานที่สูง มีอายุการใช้งานที่ยาวนานและมีการทำงานที่ปลอดภัยกว่าแบตเตอรี่ และมีความหนาแน่นของพลังงานที่สูงกว่าตัวเก็บประจุทั่วไป [2] ซึ่งตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ ได้แก่ ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (Electrochemical double-layer capacitors; EDLCs) และตัวเก็บประจุเทียม (Pseudocapacitors) โดย EDLCs จะเก็บพลังงานทางกายภาพผ่านการดูดซับไอออนบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า ในขณะที่ Pseudocapacitors จะกักเก็บพลังงานไฟฟ้าโดยการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์อย่างรวดเร็วระหว่างวัสดุที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์ [3] อย่างไรก็ตามตัวเก็บประจุยิ่งยวดในเชิงพาณิชย์ส่วนใหญ่จะใช้ขั้วไฟฟ้าแบบแข็ง ซึ่งไม่สามารถตอบสนองความต้องการด้านความยืดหยุ่นได้ นอกจากนี้สารยึดเกาะและสารเติมแต่งที่ใช้ยังมีราคาสูง และเป็นการเพิ่มน้ำหนักและความต้านทานต่อการสัมผัสที่ไม่จำเป็นให้กับตัวเก็บประจุยิ่งยวด ทำให้ขีดขวางการใช้งานที่อาจเกิดขึ้นในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่สวมใส่ได้ การเปลี่ยนขั้วไฟฟ้าแบบแข็งมาใช้ขั้วไฟฟ้าแบบยืดหยุ่นจะทำให้สามารถใช้เป็นแหล่งพลังงานที่ยืดหยุ่นได้ (Flexible power sources) [4] อุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่มีความยืดหยุ่นและน้ำหนักเบาจึงได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางจากทั่วโลกในแง่ของการนำไปใช้งานเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่ๆ เช่น ผลิตภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์ที่สวมใส่ได้ โดยเฉพาะตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบยืดหยุ่น (Flexible supercapacitors) ได้รับการพิจารณาว่าเป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่มีแนวโน้มดีเมื่อเทียบกับอุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีข้อดีในเรื่องของความหนาแน่นของพลังงานที่มาก มีเสถียรภาพในจำนวนรอบของการใช้งานที่ยาวนาน มีอัตราการชาร์จและคายประจุที่รวดเร็ว นอกจากนี้ยังสามารถตัดหรือพับในกระบวนการเตรียมเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดโดยที่ยังคงรักษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลได้ ดังนั้นวัสดุที่นำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าจึงต้องมีความเหมาะสมและมีความยืดหยุ่นเพื่อให้ได้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีความยืดหยุ่นสูง [5] การเคลือบวัสดุที่มี

ความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ลงบนพื้นผิวรองรับที่มีองค์ประกอบพื้นฐานเป็นคาร์บอนที่ยืดหยุ่น โดยตรงถูกนำไปใช้อย่างกว้างขวางกับขั้วไฟฟ้าที่มีความยืดหยุ่น [6] โดยวัสดุที่จะนำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าที่มีความยืดหยุ่นจะต้องมีสมบัติเฉพาะตัว [7] แกรฟีนและพอลิเมอร์นำไฟฟ้าจึงได้รับความนิยมนำมาใช้งานเป็นจำนวนมาก

ในบรรดาพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีพันธะเดี่ยวสลับคู่ (Conjugated polymers) พอลิอะนิลีนเป็นหนึ่งในพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ถูกนำมาใช้งานกันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดี ราคาถูก มีเสถียรภาพต่อสภาวะแวดล้อม สังเคราะห์ได้ง่าย และมีสมบัติทั้งรีดอกซ์และพีเอชสวิทชิง จึงนิยมนำมาใช้งานทางด้านเซ็นเซอร์ แบตเตอรี่ การเคลือบเพื่อป้องกันการกัดกร่อน (Anticorrosion coatings) และป้องกันไฟฟ้าสถิต (Antistatic coatings) เยื่อเลือกผ่าน (Separation membranes) รวมถึงนำมาใช้ปรับปรุงประสิทธิภาพของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ยืดหยุ่น (Flexible electronic devices) [8-10] เมื่อไม่นานมานี้แกรฟีนซึ่งเป็นระนาบชั้นเดียวของอะตอมคาร์บอนไฮบริด  $sp^2$  ที่บรรจุอย่างหนาแน่นในโครงสร้างตาข่ายรังผึ้งสองมิติกลายเป็นวัสดุนำไฟฟ้าที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีสมบัติทางความร้อนและเชิงกลที่ดี มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดี และมีพฤติกรรมการขนถ่ายประจุได้อย่างรวดเร็ว จึงนิยมนำมาใช้งานทางด้านตัวเก็บประจุยิ่งยวด แบตเตอรี่ เซ็นเซอร์ นาโนอิเล็กทรอนิกส์ คະຕະລີສต์ วัสดุนาโนคอมโพสิต และวัสดุชีวภาพ [11-16] โดยมีงานวิจัยมากมายที่พยายามพัฒนาตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบยืดหยุ่นจากการนำแกรฟีนและ/หรือพอลิอะนิลีนมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าบนพื้นผิวรองรับที่มีองค์ประกอบพื้นฐานเป็นคาร์บอนที่ยืดหยุ่น ซึ่งหนึ่งในพื้นผิวรองรับที่นิยมนำมาพัฒนาคือเซลลูโลส เนื่องจากเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เป็นทรัพยากรหมุนเวียน มีสมบัติเข้ากันได้ทางชีวภาพจึงเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม หาง่ายและราคาไม่แพง [17] โดยเฉพาะการทำให้เป็นเซลลูโลสแอโรเจลจะทำให้ได้วัสดุที่มีน้ำหนักเบา มีสมบัติเชิงกลที่ดี และมีพื้นที่ผิวสูง [18]

หนึ่งในเมทริกซ์ที่น่าสนใจอีกชนิดหนึ่งคือ แบคทีเรียเซลลูโลส (BC) ซึ่งเป็นนาโนเซลลูโลสที่มีเซลลูโลส 100% เมื่อเปรียบเทียบกับเซลลูโลสที่ได้จากพืชที่มักจะประกอบไปด้วยเฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ซึ่งจะต้องนำมาผ่านกระบวนการทางเคมีร่วมกับการใช้พลังงานจำนวนมากเพื่อให้ได้เซลลูโลสที่บริสุทธิ์ [19] แต่สำหรับแบคทีเรียเซลลูโลสส่วนใหญ่จะผลิตได้จากแบคทีเรียที่เรียกว่า *Acetobacter Xylinum*, *Sarcima Ventricull* และ *Agrobacterium* ทำให้ได้เซลลูโลสที่มีคุณสมบัติเฉพาะตัวคือ มีความบริสุทธิ์และความแข็งแรงสูง มีความสามารถในการขึ้นรูป มีรูพรุนสูง และมีความสามารถในการอุ้มน้ำได้สูง [20] SCOBY แบคทีเรียเซลลูโลสเป็นเซลลูโลสของแบคทีเรียอีกชนิดหนึ่ง ซึ่ง SCOBY เป็นคำย่อของการเพาะเลี้ยงเชื้อแบคทีเรียและยีสต์ทางชีวภาพ (Symbiotic culture of bacteria and yeast) โดย SCOBY pellicle จะเกิดขึ้นหลังจากกระบวนการหมักของแบคทีเรียกรดแลคติก แบคทีเรียกรดอะซิติก และยีสต์ ส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยเซลลูโลสและ

daughter SCOBY ซึ่งสามารถนำไปใช้ในกระบวนการหมักต่อไปได้ SCOBY แบคทีเรียเซลลูโลสสามารถทำให้บริสุทธิ์ได้อย่างง่ายโดยการต้มในส่วนผสมของเอทานอลหรือน้ำและสามารถเก็บไว้เพื่อใช้งานต่อไปได้ จึงมีความน่าสนใจเป็นอย่างมากที่จะนำมาทำเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบยืดหยุ่น

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลสที่มีความยืดหยุ่นจากวัสดุที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้า อาทิ ไรตวซ์แกรฟีนออกไซด์ และ/หรือ พอลิอะนิลีน แล้วนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปตรวจสอบสมบัติการนำไฟฟ้าและความสามารถในการนำไปใช้งานทางด้านการเก็บประจุไฟฟ้าต่อไป รวมถึงพิสูจน์เอกลักษณ์ต่างๆ เพื่อตรวจสอบการมีอยู่ของไรตวซ์แกรฟีนออกไซด์ และ/หรือ พอลิอะนิลีนบนฟิล์มเซลลูโลสที่เตรียมได้

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลสที่มีความยืดหยุ่นจากวัสดุที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้า อาทิ ไรตวซ์แกรฟีนออกไซด์ และ/หรือ พอลิอะนิลีน
2. ตรวจสอบสมบัติการนำไฟฟ้าและความสามารถในการนำไปใช้งานทางด้านการเก็บประจุไฟฟ้าของฟิล์มที่เตรียมได้

## 1.3 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1. สามารถเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลสที่มีความยืดหยุ่นจากวัสดุที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้า อาทิ ไรตวซ์แกรฟีนออกไซด์ และ/หรือ พอลิอะนิลีนได้
2. ฟิล์มที่เตรียมได้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าและสามารถนำไปใช้งานทางด้านการเก็บประจุไฟฟ้าได้

## บทที่ 2

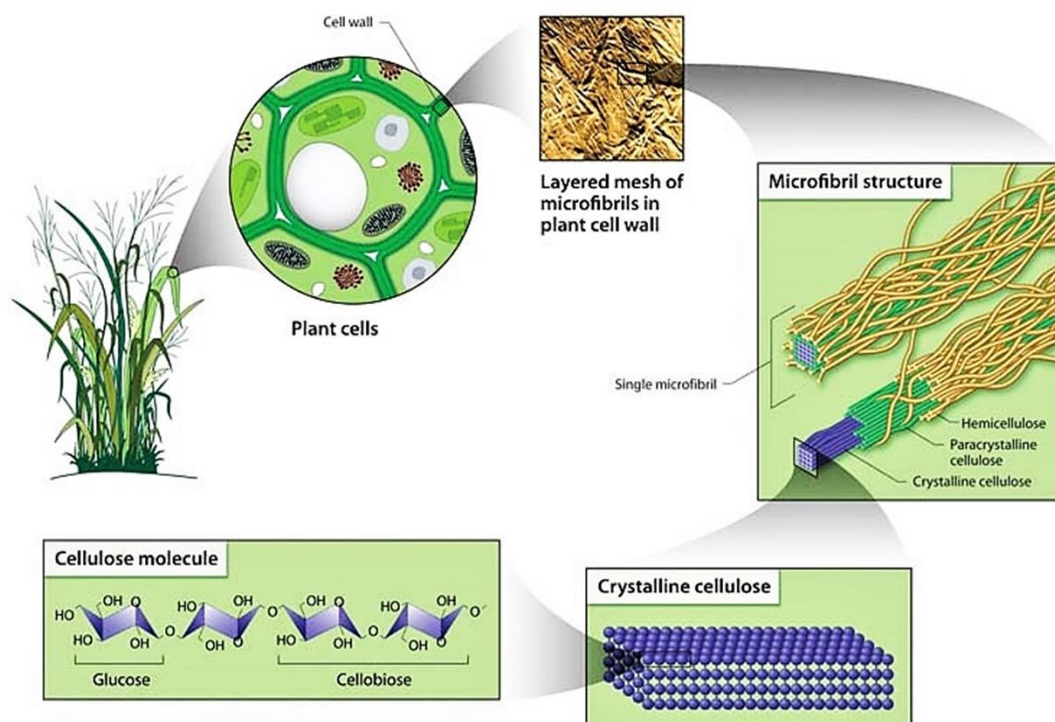
### วารสารปริทรรศน์

บทนี้เกี่ยวข้องกับการทบทวนทฤษฎีและวรรณกรรม ซึ่งแบ่งออกเป็น 5 ส่วน ส่วนแรกจะอธิบายถึงความหมาย โครงสร้าง และสมบัติของเซลลูโลส รวมถึงงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลสแอโรเจล นอกจากนี้งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมแบคทีเรียเซลลูโลส โครงสร้าง และสมบัติของแบคทีเรียเซลลูโลสจะถูกกล่าวถึงในส่วนที่สอง ส่วนที่สามจะอธิบายถึงความหมาย โครงสร้าง สมบัติและการสังเคราะห์วัสดุนำไฟฟ้าแกรฟีน และงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์แกรฟีน พอลิเมอร์นำไฟฟ้าพอลิอะนิลีน ความหมาย โครงสร้าง สมบัติ และการสังเคราะห์ รวมถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องจะถูกกล่าวถึงในส่วนที่สี่ สำหรับส่วนสุดท้ายจะอธิบายถึงความหมายและสมบัติของตัวเก็บประจุยิ่งยวด รวมถึงงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมและการนำไปใช้งานของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่เตรียมได้จากวัสดุผสม

#### 2.1 เซลลูโลส (Cellulose)

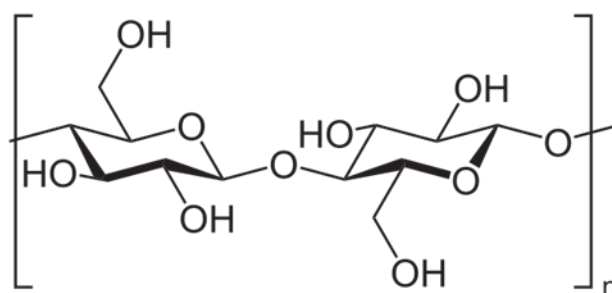
เซลลูโลส (Cellulose) มีสูตรโมเลกุลคือ  $(C_6H_{10}O_5)_n$  เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่พบมากที่สุดในโลก โดยทั่วไปจะถูกพบอยู่ตามธรรมชาติ ซึ่งส่วนใหญ่จะสะสมอยู่ในผนังเซลล์ของพืชทุกชนิด เซลลูโลสจึงเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพ (Biopolymer) ที่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ ประกอบไปด้วยสารคาร์โบไฮเดรต (Carbohydrate) ประเภทพอลิแซ็กคาไรด์ (Polysaccharide) ชนิดโฮโมพอลิแซ็กคาไรด์ (Homopolysaccharide) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และในพืชต่างชนิดกันจะมีปริมาณของเซลลูโลสที่ไม่เท่ากัน เช่น ฝ้ายจะมีปริมาณเซลลูโลสอยู่ที่ประมาณ 90% เนื้อไม้ 40-50% และป่านแห้งประมาณ 57% เป็นต้น ซึ่งนอกเหนือจากเซลลูโลสแล้วในเส้นใยธรรมชาติที่ได้จากพืชทุกชนิดมักจะพบองค์ประกอบอื่นปะปนมาอยู่ด้วยเสมอ ได้แก่ สารประเภทลิกนิน (Lignin) เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) เพคติน (Pectin) หรือ ขี้ผึ้ง (Wax) แต่จะมีองค์ประกอบของธาตุหลักๆ คือ คาร์บอนประมาณ 44.4% ไฮโดรเจน 6.2% และออกซิเจน 49.4% เพื่อให้ผนังเซลล์ของพืชมีความแข็งแรง เซลลูโลสในผนังเซลล์ชั้นแรก (Primary cell wall) จึงประกอบไปด้วยโมเลกุลของกลูโคสยาวประมาณ 2,000 โมเลกุล และเซลลูโลสในผนังเซลล์ชั้นที่สอง (Secondary cell wall) จะประกอบไปด้วยโมเลกุลของกลูโคสไม่ต่ำกว่า 14,000 โมเลกุล โดยโมเลกุลของเซลลูโลสจะเกาะกันเป็นคู่ตามยาวและเรียงขนานกันเป็นกลุ่ม 40 คู่ เรียกว่า ไมโครไฟบริล (Microfibril) ดังรูปที่ 2.1





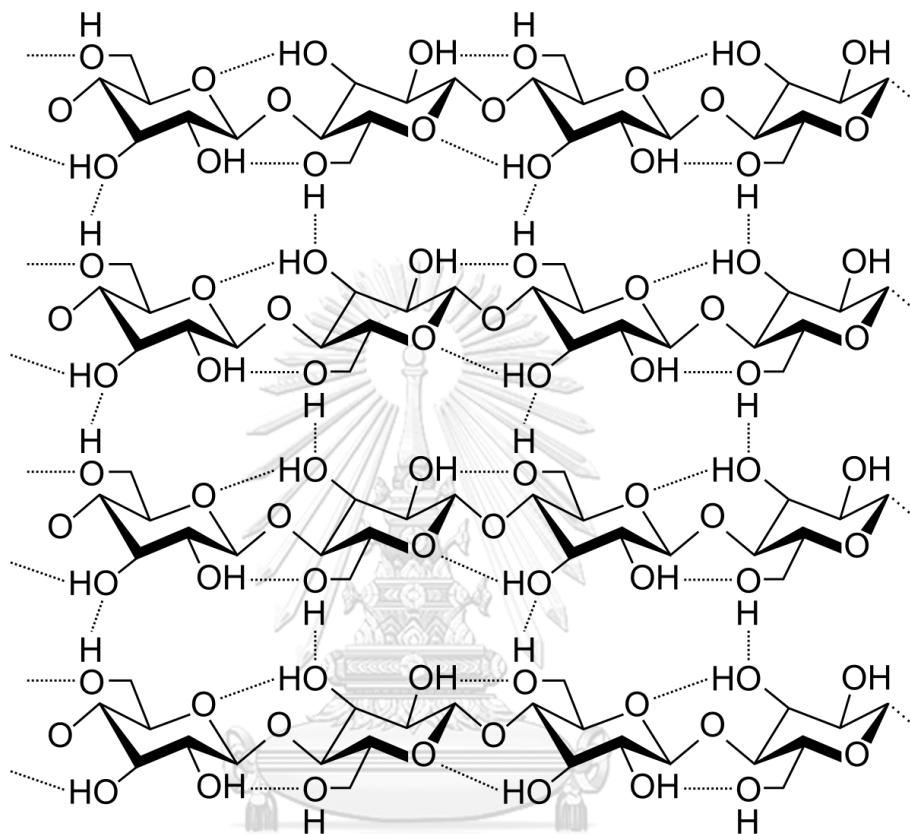
รูปที่ 2.1 ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของเซลลูโลสในผนังเซลล์พืช

สำหรับโครงสร้างของเซลลูโลสซึ่งเป็นโพลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นเส้นตรงไม่มีกิ่งก้านสาขา จะประกอบไปด้วยหน่วยย่อยของกลูโคส (Glucose) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) เป็นหมู่หลัก จำนวน 1,000-10,000 โมเลกุล มาเรียงต่อกันเป็นสายโซ่โพลิเมอร์อย่างเป็นระเบียบ และเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคไซด์ (Glycosidic bond) ที่ตำแหน่งบีตา-1,4 ( $\beta$ -1,4 glycosidic bond) ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล หรืออาจกล่าวได้ว่าเป็นการรวมตัวกันของ D-glucopyranose ที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะ  $\beta$ -1,4 glycosidic และถูกเรียกว่า แอนไฮโดรกลูโคส ยูนิท (Anhydroglucose unit; AGU) โดยเซลลูโลสจะมีหน่วยซ้ำที่เรียกว่า เซลโลไบโอส (Cellobiose) ซึ่งเกิดจากการยึดเกาะกันด้วยพันธะ -C-O-C- ของเบต้ากลูโคส 2 โมเลกุล ดังรูปที่ 2.2 และทุกๆ หน่วยที่สองของกลูโคสที่เรียงต่อกันใน



รูปที่ 2.2 มอนอเมอร์ยูนิทของเซลลูโลส

โมเลกุลของเซลลูโลสจะสามารถหมุนได้ 180 องศา จึงทำให้เกิดเป็นพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลภายในโมเลกุลของเซลลูโลสและระหว่างโมเลกุลของเซลลูโลส ดังรูปที่ 2.3 ทำให้เซลลูโลสมีความแข็งแรง มีอุณหภูมิการหลอมเหลวสูง และไม่สามารถละลายในสารละลายอินทรีย์ทั่วไปได้



รูปที่ 2.3 ลักษณะการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลและระหว่างโมเลกุลของเซลลูโลส

จากโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสซึ่งเป็นตัวกำหนดสมบัติของเส้นใย จะเห็นว่าเซลลูโลสประกอบไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิลเป็นจำนวนมาก จึงทำให้มีความสามารถในการดูดน้ำและความชื้นได้ดี และมีลักษณะการเรียงตัวของโมเลกุลเป็นสายโซ่ยาว จึงทำให้มีความแข็งแรงสูง นอกจากนี้ยังสามารถเกิดปฏิกิริยากับกรดอะซิติกได้ง่ายอีกด้วย ทำให้ได้เป็นเซลลูโลสอะซิเตต (Cellulose acetate) ซึ่งจะเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างเซลลูโลสกับกรดอะซิติกด้วยแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่สูงและมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบมาก จึงทำให้มีค่าความเป็นผลึกที่สูงถึงร้อยละ 60-80 ส่งผลให้เซลลูโลสมีความแข็งแรงสูงมากขึ้นด้วย เนื่องจากเซลลูโลสเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ที่ไม่มีความสม่ำเสมอจนตลอดทั้งโครงสร้าง จึงทำให้บริเวณที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีความเป็นผลึกมาก และบริเวณที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะมีความเป็นผลึกน้อย หรือเรียกบริเวณนี้ว่า มีความเป็นอสัณฐานสูง ซึ่งสามารถวัดค่าความเป็นผลึกได้จากการวัดค่าการกระจายตัวของรังสีเอ็กซ์เรย์ หรือสเปกตรัมที่ได้จาก

การทดสอบด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) โดยความยาวของสายโซ่โมเลกุลของเซลลูโลสจะสามารถตรวจวิเคราะห์ได้จากน้ำหนักโมเลกุลของเซลลูโลส ซึ่งคำนวณจากค่าเฉลี่ยของหน่วยย่อยที่ซ้ำกันจากสูตรทางเคมีทั่วไปของเซลลูโลสคือ  $(C_6H_{10}O_5)_n$  โดย ค่า  $n$  จะเป็นค่าระดับการเกิดของพอลิเมอร์ ยิ่งมีค่า  $n$  มาก น้ำหนักโมเลกุลก็จะยิ่งมาก แสดงว่าความยาวของสายโซ่โมเลกุลของเซลลูโลสก็จะยิ่งสูง เช่น ฝ้ายจะมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ที่ประมาณ 100,000-2,000,000 ส่วนปอลินิน ป่าน จะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 6,000,000 เป็นต้น นอกจากนี้บริเวณพันธะ  $-C-O-C-$  จะถือว่าเป็นจุดที่สามารถถูกทำลายได้ด้วยสภาพภูมิอากาศหรือปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้สายโซ่โมเลกุลของเซลลูโลสขาดออกจากกันและเกิดการย่อยสลายเป็นส่วนเล็กๆ กลายเป็นอาหารให้พืชและสัตว์ต่อไปได้ [21-23]

สมบัติต่างๆ ของเซลลูโลส ถึงแม้ว่าเส้นใยเซลลูโลสในธรรมชาติจะมีอยู่มากมายหลายชนิด แต่ทุกชนิดจะมีองค์ประกอบทางเคมีในหน่วยย่อยที่เหมือนกัน จึงทำให้เซลลูโลสทุกชนิดมีสมบัติที่คล้ายกัน โดยเซลลูโลสในธรรมชาติมักพบว่ามีลักษณะการจัดเรียงตัวเป็นสายโซ่ยาวแบบเส้นด้ายเรียกว่าไมโครไฟบริลที่เชื่อมต่อกันแต่ละสายด้วยพันธะไฮโดรเจน โดยจะมีการจัดเรียงตัวทั้งแบบที่เป็นระเบียบและไม่เป็นระเบียบ บริเวณที่จัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบจะเรียกว่าบริเวณที่เป็นผลึก (Crystalline region) บริเวณนี้สายโซ่พอลิเมอร์จะเรียงตัวชิดติดกันและขนานกันทำให้เกิดช่องว่างระหว่างโมเลกุลน้อย เกิดการยึดติดกันด้วยพันธะเคมีได้ง่าย และบริเวณที่จัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบจะเรียกว่าบริเวณที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous region) บริเวณนี้สายโซ่พอลิเมอร์จะเรียงตัวในลักษณะบิดตัวโค้งงอพาดทับกันไปมาบนสายโซ่พอลิเมอร์เส้นอื่นๆ ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างโมเลกุลมากกว่าบริเวณที่เป็นผลึก ส่งผลทำให้เกิดการยึดติดกันด้วยพันธะเคมีที่น้อยกว่า จึงถูกย่อยสลายได้ง่ายกว่าบริเวณที่เป็นผลึก นอกจากนี้เซลลูโลสในธรรมชาติทุกชนิดยังเกิดจากการรวมตัวกันของน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวชนิดเดียวคือกลูโคส และเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะ  $\beta$ -(1,4) glycoside linkages เป็นพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลสูง มีระดับการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (Degree of polymerization; DP) ที่สูง มีสมบัติเหมือนกันทั้งในไม้เนื้ออ่อน (Soft wood) และในไม้เนื้อแข็ง (Hard wood) อีกทั้งเซลลูโลสยังเป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นสายโซ่ตรงไม่มีกิ่งแขนง (Side chain) ส่งผลให้เซลลูโลสไม่ละลายน้ำ แต่จะมีสมบัติการกระจายตัวดังนี้

- สมบัติการดูดซับ (Adsorption) เส้นใยเซลลูโลสมีความสามารถในการดูดซับน้ำเอาไว้ได้ และส่วนใหญ่จะมีน้ำแทรกอยู่ในบริเวณช่องว่างระหว่างโมเลกุลที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ และมีการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบ ซึ่งการดูดซับน้ำในเส้นใยเซลลูโลสมีความสำคัญต่อกระบวนการดูดซับและเป็นกระบวนการทั่วไปในการผลิตเยื่อกระดาษ หรืออุตสาหกรรมเส้นใย

- สมบัติการพองตัว (Swelling) การพองตัวของเซลลูโลสสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ การพองตัวระหว่างผลึก (Inter-crystalline swelling) ซึ่งเกิดจากการแทรกตัวของส่วนที่เป็น

อสังฐานเข้ามาอยู่ภายในระหว่างผลึก และการพองตัวของตัวภายในผลึก (Intra-crystalline swelling) ซึ่งเกิดจากการแทรกตัวและกระจายตัวของส่วนที่เป็นผลึกภายในโมเลกุลของเซลลูโลส สำหรับการพองตัวของเซลลูโลสนั้นจะทำให้ความเป็นผลึกลดลง จึงมีความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาเคมีได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้เซลลูโลสเกิดการเสื่อมสภาพได้ โดยทั่วไปความสามารถในการพองตัวของเซลลูโลสจะเรียงตามลำดับดังนี้ ไม้ > กรด > เกลือ > น้ำ > ตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งจะเห็นได้ว่าสารที่มีความเป็นขั้วสูงกว่าจะมีความสามารถในการทำให้เซลลูโลสเกิดการพองตัวได้มากกว่า โดยสารสามารถทำให้เซลลูโลสเกิดการพองตัวได้มีหลายชนิด เช่น สารละลายของพวกอัลคาไลน์ โดยเฉพาะโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) กรดอินทรีย์ต่างๆ โดยเฉพาะกรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก กรดฟอสฟอริก เป็นต้น

- ความสามารถในการละลาย ความสามารถในการละลายของเซลลูโลสจะเป็นไปตามทฤษฎีทางเทอร์โมไดนามิกส์ ( $\Delta G_{\text{diss}} = \Delta H_{\text{diss}} - T \Delta S_{\text{diss}}$ ) กล่าวคือ ความสามารถในการละลายจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อสารละลายนั้นจะต้องมีค่าพลังงานอิสระ (Gibb free energy;  $\Delta G_{\text{diss}}$ ) เป็นลบ ซึ่งในกรณีของเซลลูโลสจะมีค่าพลังงานอิสระเป็นบวกเมื่อทำการละลายในน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ จึงกล่าวได้ว่าเซลลูโลสไม่สามารถละลายได้ในน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ ทั้งนี้เนื่องจากเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ที่มีขั้วและมีความเป็นผลึกสูงจึงทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวภายในกันเองมาก ส่งผลทำให้หาตัวทำละลายที่เหมาะสมมาละลายเซลลูโลสได้ยาก ซึ่งตัวทำละลายที่จะสามารถนำมาละลายเซลลูโลสได้จะต้องมีความเป็นขั้วสูงและสามารถทำให้เซลลูโลสเกิดการพองตัวได้มากจนกระทั่งทำให้เซลลูโลสเกิดการเสื่อมสภาพได้

- การทำให้เสื่อมสภาพ การทำเซลลูโลสให้เสื่อมสภาพโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ด้วยกรด จะขึ้นอยู่กับความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งเซลลูโลสไม่ละลายน้ำจึงทำให้การเข้าถึงของสารเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้จากกระบวนการแพร่เท่านั้น นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับความเป็นผลึกของเซลลูโลส ความเข้มข้นของกรด ชนิดของกรด และอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

- สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางกายภาพของเซลลูโลสในธรรมชาติทุกชนิดจะมีความคล้ายคลึงกัน ซึ่งจะถูกแสดงอยู่ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของเซลลูโลสในธรรมชาติ

สมบัติต่างๆ	ผลการทดสอบ
ความถ่วงจำเพาะ	
- ในเฮปเทน	1.540
- ในเบนซีน	1.570
- ในน้ำ	1.604-1.609
- รีเจนเนอเรทเซลลูโลส	1.522
ความหนาแน่นเมื่อวัดด้วย X-ray (g/ml)	
- ส่วนของผลึก	1.590-1.630
- ส่วนของอสัณฐาน	1.48-1.489
ค่าความเป็นผลึกเฉลี่ย (%)	
- เนทีฟเซลลูโลส	70
- รีเจนเนอเรทเซลลูโลส	40
ค่าความร้อนจำเพาะ (J/g °C)	1.22
จุดติดไฟ (°C)	>290
พลังงานความร้อนจากการเผาไหม้ (kJ/g)	17.43
ค่าคงที่ของฉนวนไฟฟ้า	
- เยื่อกระดาษแบบแผ่น	2.2-2.6
- ส่วนของผลึก	5.7
ค่าความเป็นฉนวน (kV/cm)	$2 \times 10^4$

CHULALONGKORN UNIVERSITY

จุลผลึกเซลลูโลส (Microcrystalline cellulose; MCC) จัดเป็นอนุพันธ์ของเซลลูโลสชนิดหนึ่งที่เกิดจากกระบวนการการลดขนาดของสายโซ่พอลิเมอร์ของเซลลูโลสให้มีขนาดเล็กลง หรือที่เรียกว่า Partially depolymerized cellulose ด้วยกรด (Hydrolysis) แต่ยังคงมีสูตรโมเลกุลที่เหมือนเดิม คือ  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ซึ่งจะทำให้เซลลูโลสที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 36,000 โดยที่มีค่า n ประมาณ 220 และจุลผลึกเซลลูโลสที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด ไม่มีกลิ่นและรสชาติ ซึ่งกระบวนการไฮโดรไลซิสสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogenous reaction) จะทำให้โครงสร้างของเซลลูโลสถูกย่อยสลายไปได้ทั้งหมด และปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous reaction) จะเป็นการทำปฏิกิริยากับกรดที่มีความเข้มข้นต่ำ จึงทำให้โครงสร้างของเซลลูโลสไม่ถูกย่อยสลายไปทั้งหมด ยังคงเหลือเซลลูโลสบางส่วนอยู่ ดังนั้นปฏิกิริยาวิวิธพันธ์จึงเป็นปฏิกิริยาที่ถูกนำมาใช้

ในการสังเคราะห์จุลผลึกเซลลูโลส ซึ่งปกติเซลลูโลสจะประกอบไปด้วยมัดของเส้นใยเซลลูโลสหรือไมโครไฟบริลเป็นจำนวนมาก เมื่อทำการย่อยสลายจึงเป็นการทำลายส่วนที่เชื่อมยึดติดกันระหว่างผลึกออก ทำให้ได้เป็นผลึกอิสระขนาดเล็กนั่นเอง นอกจากนี้จุลผลึกเซลลูโลสยังมีสมบัติที่ไม่ละลายน้ำ สารละลายกรดเจือจาง และตัวทำละลายอินทรีย์ แต่จะสามารถละลายได้สารละลายต่างเจือจาง ดังแสดงในตาราง 2.2 ด้วยคุณสมบัติต่างๆ ของจุลผลึกเซลลูโลสที่มีความหลากหลายในเรื่องของขนาดอนุภาคและความชื้น ทำให้มีสมบัติและการนำไปใช้ที่แตกต่างกัน ปัจจุบันจึงมีการนำเอาเซลลูโลสจากธรรมชาติมาใช้ให้เกิดประโยชน์ในทางการค้าเพิ่มมากขึ้น อีกทั้งยังมีการเริ่มนำมาใช้กันอย่างกว้างขวางและแพร่หลายมากยิ่งขึ้น [24-28]

ตาราง 2.2 สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของจุลผลึกเซลลูโลส

คุณสมบัติทางกายภาพและเคมี	ผลการทดลอง
น้ำหนักโมเลกุล	30,000-50,000
ความชื้น (%)	6.5
ตัวทำละลายอินทรีย์ (%)	< 0.05
เถ้า (%)	< 0.05
แคลเซียม (ppm)	< 40
คลอไรด์ (ppm)	< 50
เหล็ก (ppm)	< 10
ทองแดง (ppm)	< 4
การละลายได้ใน	
- น้ำ	ไม่ละลายแต่เกิดการกระจายตัว
- สารละลายต่างเจือจาง	ละลายได้บางส่วนและเกิดการบวมตัว
- สารละลายกรดเจือจาง	ไม่ละลายและไม่ทำปฏิกิริยา
- สารละลายอินทรีย์	ไม่ละลายและไม่ทำปฏิกิริยา
- น้ำมันต่างๆ	ไม่ละลายและไม่ทำปฏิกิริยา

จากที่กล่าวมาข้างต้นฝ้ายเป็นเส้นใยที่มีปริมาณเซลลูโลสอยู่ถึงประมาณ 90% ฝ้ายจึงเป็นเส้นใยเซลลูโลสที่มีความสำคัญและมีการนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมสิ่งทอมากที่สุด โดยมีการนำไปใช้เพียงแค่เส้นใยฝ้ายชนิดเดียวหรือนำไปผสมกับเส้นใยชนิดอื่นๆ ด้วยก็ได้ ฝ้ายจัดเป็นไม้ต้นขนาดเล็กหรือไม้พุ่มขนาดกลาง แต่ในทางการเกษตรจัดเป็นประเภทพืชล้มลุก ซึ่งฝ้ายเป็นพืชใบเลี้ยงคู่

ที่มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Gossypium* ในวงศ์ชบา และเป็นพืชที่นิยมปลูกเป็นจำนวนมากในหลายจังหวัดของประเทศไทย เพื่อนำไปใช้ในการผลิตเป็นผ้าพื้นเมือง ได้แก่ เลย นครสวรรค์ ลพบุรี ปราจีนบุรี สุโขทัย จันทบุรี อุทัยธานี เป็นต้น



รูปที่ 2.4 ลักษณะของดอกฝ้าย  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เมื่อฝ้ายแก่และแห้งตัวลงจะให้เส้นใยจากเมล็ดและปุยฝ้ายที่แตกออก โดยเส้นใยที่มีลักษณะเป็นขนปุยจะถูกแยกออกจากเมล็ดฝ้าย (สมอฝ้าย) ด้วยกระบวนการหีบฝ้าย แล้วนำไปอัดเป็นเบล (Bale) เพื่อนำไปปั่นเป็นเส้นด้ายหรือนำไปแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ต่อไป ได้แก่

- ปุยฝ้าย (Lint หรือ Fibre) นำไปทำเครื่องนุ่งห่ม เครื่องใช้ภายในบ้าน วัสดุทางอุตสาหกรรม ยางรถยนต์ เบาะที่นั่ง เชือก ถุง สายพาน ผ้าใบ ท่อส่งน้ำ และการผลิตเส้นใยเทียมหรือเรยอง (Rayon) เป็นต้น

- เมล็ดฝ้าย ประกอบด้วย ขนปุยที่ติดกับเมล็ด (Linter หรือ Fuzz) นำไปใช้ทำผ้าซึมซับ ทำเบาะ ผ้าสักหลาด พรม วัสดุกระเป๋ และอุตสาหกรรมเซลลูโลส เช่น ทำเส้นใยประดิษฐ์ พลาสติกแข็ง ฟิล์มอิเล็กทรอนิกส์ พลาสติก เป็นต้น เปลือกเมล็ด (Seed coat) นำไปใช้เป็นส่วนประกอบของอาหารสัตว์ ทำปุ๋ย อินทรีย์ ทำยางเทียม และเป็นส่วนประกอบในการเจาะและกลั่นน้ำมันเชื้อเพลิง เป็นต้น และเนื้อในเมล็ด (Kernel) นำไปใช้ทำเนยเทียม ใช้เป็นตัวทำละลาย (Solvent or emulsifier) ทำยารักษาโรค

สารปราบโรคและแมลงศัตรูพืช เครื่องสำอาง ยางพลาสติก เครื่องหนังกระดาษและอุตสาหกรรมสิ่งทอ กากที่เหลือหลังจากสกัดเอาน้ำมันออกแล้วมีปริมาณโปรตีนสูงจะนำไปทำเป็นอาหารสัตว์ เป็นปุ๋ย และมีการนำไปทำอาหารมนุษย์ เช่น ผสมทำขนมปัง ผสมอาหารพวกที่มีเนื้อ เช่น ไส้กรอก เป็นต้น

เส้นใยฝ้ายจะมีลักษณะเป็นเส้นใยสั้น (Staple fiber) ที่ค่อนข้างแบนหยาบและบิดตัวเป็นเกลียว ในทิศทางต่างๆ กันเป็นระยะ แต่มีขนาดที่สม่ำเสมอจนตลอดทั้งเส้นใย จึงทำให้เส้นใยมีความแข็งแรงทนทานและดูดความชื้นได้ดี เมื่อนำมาทำเป็นเสื้อผ้าจึงทำให้ได้เสื้อผ้าที่สวมใส่สบาย ระบายอากาศและความร้อนได้ดี อีกทั้งสภาพแวดล้อมและอากาศที่แตกต่างกันจะทำให้ได้เส้นใยฝ้ายที่มีคุณภาพแตกต่างกันในแต่ละพื้นที่ด้วย โดยคุณภาพของเส้นใยฝ้ายจะขึ้นอยู่กับความยาว ความละเอียด ความขาว และความแข็งแรงของเส้นใย ซึ่งยิ่งเส้นใยมีความยาวมากจะยิ่งทำให้ได้เส้นใยที่มีความละเอียดและความแข็งแรงสูง ดังนั้นเส้นใยฝ้ายที่จะนำไปปั่นเป็นเส้นด้ายจึงจำเป็นต้องมีความยาวที่เหมาะสม นอกจากนี้เส้นใยฝ้ายยังมีความสามารถในการทนต่อความร้อนได้ดี สามารถทนความร้อนได้สูงถึง 246 องศาเซลเซียส แต่ติดไฟได้ง่ายและลุกไหม้ได้อย่างรวดเร็ว มีความสามารถในการทนต่อสารละลายอินทรีย์ สารละลายต่าง และกรดอินทรีย์ได้ดี ยกเว้น กรดซัลฟิวริกและกรดไฮโดรคลอริกจะทำให้ฝ้ายละลายกลายเป็นยางเหนียวได้ และกรดไนตริกจะทำให้ได้เป็นเซลลูโลสไนเตรตที่มีสมบัติเป็นวัตถุระเบิด จากที่กล่าวมาข้างต้นในฝ้ายดิบนอกจากจะมีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบหลักอยู่แล้ว ยังมีองค์ประกอบอื่นๆ ปะปนอยู่ด้วย ซึ่งจะแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบต่างๆ ของฝ้ายดิบ

องค์ประกอบ	ส่วนประกอบที่สำคัญของเส้นใยฝ้าย (%)			ส่วนประกอบที่สำคัญของเยื่อหุ้มชั้นนอก (%)
	ค่าทั่วไป	ค่าต่ำสุด	ค่าสูงสุด	
เซลลูโลส	94	88	96	
โปรตีน	1.3	1.1	1.9	30.4
เพกทิน	0.9	0.7	1.2	19.5
ขี้ผึ้งและน้ำมัน	0.6	0.4	1.0	17.4
แร่ธาตุ	1.2	0.7	1.6	6.5
กรดอินทรีย์ชนิดต่างๆ	0.8	0.5	1.0	
น้ำตาล	0.3			
ควิติน				8.7
อื่นๆ	0.9			



เส้นใยฝ้ายถูกนำไปใช้งานได้อย่างหลากหลายและเป็นที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายมาโดยตลอด เนื่องจากเส้นใยฝ้ายมีความแข็งแรงทนทานและมีความสามารถในการดูดความชื้นได้ดี สามารถปั่นเป็นเส้นด้ายได้แทบทุกความละเอียดและนำมาทอเป็นผ้าได้ทุกโครงสร้าง และบางผลิตภัณฑ์ยังไม่สามารถใช้เส้นใยอื่นทดแทนได้ เช่น กางเกงยีนส์ ผ้าปกหมอน ผ้าคลุมเตียง เป็นต้น อีกทั้งฝ้ายยังสามารถนำไปผสมกับเส้นใยธรรมชาติและเส้นใยสังเคราะห์ชนิดอื่นๆ ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเส้นใยพอลิเอสเตอร์สำหรับผลิตเป็นผ้า T/C ที่มีอัตราส่วนในการผสมเป็นแบบมาตรฐานคือ ฝ้ายต่อพอลิเอสเตอร์ 35 ต่อ 65 ส่วน ตามลำดับ นอกจากนี้ฝ้ายยังถูกนำมาปรับแต่งให้มีสมบัติเหมาะสมกับการใช้งานต่างๆ ได้มากยิ่งขึ้นได้อีกด้วย เช่น การนำฝ้ายมาชุบต่าง (Mercerization) เพื่อทำให้มีความเหนียว ความมัน และดูดสีย้อมได้ดียิ่งขึ้น หรือแม้กระทั่งทำมาดิงให้ตึงแล้วเคลื่อนผ้าผ่านลูกกลิ้งร้อน (Compressive shrinkage) เพื่อทำให้ผ้าไม่หด เป็นต้น [29-32]

หลายปีที่ผ่านมามีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเซลล์ลูโลสเกิดขึ้นมากมาย ไม่ว่าจะเป็นการนำเซลล์ลูโลสมาดัดแปรหรือการสังเคราะห์เซลล์ลูโลสมาจากวัสดุในธรรมชาติด้วยกระบวนการต่างๆ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ อยู่มากมาย หนึ่งในกระบวนการสังเคราะห์เซลล์ลูโลสที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากคือการเตรียมเซลล์ลูโลสให้อยู่ในรูปของแอโรเจล (Aerogel) ซึ่งแอโรเจลได้รับการบันทึกใน Guinness Book ว่าเป็นวัสดุของแข็งที่เบาและเป็นฉนวนที่ดีที่สุดในโลก เนื่องจากแอโรเจลประกอบไปด้วยอากาศถึง 90–99.8% มีความหนาแน่น  $3\text{--}150\text{ mg/cm}^3$  สามารถรับน้ำหนักได้ 500–4,000 เท่าของน้ำหนักตัวโดยไม่เกิดความเสียหาย รับแรงอัดได้ดีเยี่ยมโดยสามารถแบกสิ่งของที่หนัก 2,500 กรัม โดยใช้แอโรเจลหนักเพียง 2 กรัม (1,250 เท่า) แอโรเจลมีลักษณะเป็นฟองน้ำเนื้อแข็งอยู่ในสภาพกึ่งโปร่งแสงแต่ไม่โปร่งใส หรืออาจจะเรียกในชื่อ Frozen smoke, Solid smoke หรือ Blue smoke เมื่อสัมผัสจะให้ความรู้สึกเหมือนสัมผัสโฟม โดยแอโรเจลเป็นวัสดุของแข็งที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนสูงอันเนื่องมาจากการที่อากาศเข้าไปแทนที่ของเหลวภายในเจลด้วยกระบวนการแห้งตัวภายใต้เงื่อนไขวิกฤต (Supercritical drying) ซึ่งมีอุณหภูมิและความดันสูงมาก ของเหลวภายในเจลจะถูกกำจัดออกไป โดยเจลไม่เสียรูปและขนาด ส่งผลทำให้แอโรเจลมีความเป็นรูพรุนสูง มีความหนาแน่นต่ำ มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง มีน้ำหนักเบา มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ต่ำ มีสมบัติเชิงกลสูง และมีความสามารถในการนำความร้อนได้ต่ำ แอโรเจลจึงเป็นวัสดุที่มีความเหมาะสมในการนำไปใช้งานได้ในหลายๆ ด้าน ถูกค้นพบครั้งแรก โดย Steven S. Kistler แห่ง College of the Pacific in Stockton แคลิฟอร์เนีย โดย Kistler ได้พยายามที่จะพิสูจน์ว่า “เจล” ประกอบด้วยโครงสร้างของแข็งที่มีขนาดและรูปร่างเหมือนกับเจลเปียก (Wet gel) โดยรับการถ่ายทอดจากเพื่อนคู่หู Charles Learned ว่า ถ้าหากใครสามารถแทนที่ของเหลวในเจลด้วยก๊าซโดยที่เจลไม่เกิดการเสียรูปจะเป็นผู้ชนะ ซึ่ง Kistler ทำได้สำเร็จ และตีพิมพ์ผลงานวิจัยนี้ในวารสาร Journal nature ปี 1931 และมีสิทธิบัตรของแอโรเจลตามมาอีกหลายฉบับ [33-35]

เซลลูโลสแอโรเจล (Cellulose aerogel) เป็นแอโรเจลที่เตรียมได้จากวัสดุธรรมชาติอย่างเซลลูโลส ซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มีความปลอดภัยสูง ไม่มีความเป็นพิษ และสามารถย่อยสลายได้เองในธรรมชาติ จึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาประยุกต์ใช้งานในหลายๆ ด้าน เช่น การนำมาทำเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวด วัสดุฉนวนความร้อน วัสดุที่ใช้กรองอนุภาคขนาดเล็ก วัสดุสำหรับเก็บแก๊สในเซลล์พลังงาน (Fuel cells) หรือแม้แต่กระทั่งถูกนำไปใช้งานในระบบการนำส่งยา เป็นต้น โดยการเตรียมเซลลูโลสแอโรเจลจะเริ่มต้นจากการนำเซลลูโลสมาละลายแล้วขึ้นรูป หลังจากนั้นจะทำการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย (Solvent exchange) และสุดท้ายจะทำการกำจัดของเหลวภายในเจลเปียก (Wet-gel) ออก ซึ่งแอโรเจลที่เตรียมได้จากสารละลายไบโอพอลิเมอร์ (Biopolymer) จะสร้างเป็นเจลโครงข่ายโดยการกักสารละลายไว้ และเมื่อสารละลายในโครงข่ายถูกแทนที่ออกด้วยอากาศจะทำให้ได้แอโรเจลที่ปราศจากการพังทลายของโครงข่ายไบโอพอลิเมอร์

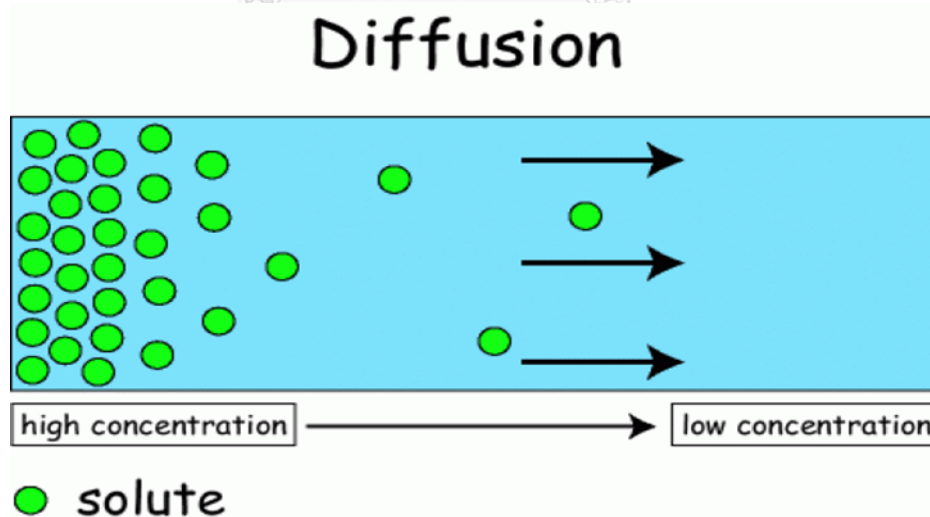


รูปที่ 2.5 ลักษณะของเซลลูโลสแอโรเจล

- การละลายเซลลูโลส เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าเซลลูโลสไม่สามารถละลายในน้ำและตัวทำละลายทั่วไปได้ เนื่องจากมีพันธะไฮโดรเจนแบบร่างแหที่แข็งแรงมากทั้งในโมเลกุลและระหว่างโมเลกุล นอกจากนี้ยังมีความยาวของสายโซ่โมเลกุลสูง จึงทำให้มีความเป็นผลึกสูง ส่งผลทำให้หาตัวทำละลายที่เหมาะสมมาละลายเซลลูโลสได้ยาก แต่มีงานวิจัยที่ผ่านมามากมายได้ค้นพบตัวทำละลายที่สามารถละลายเซลลูโลสได้โดยตรง ได้แก่ อัลคาไลน์ไฮดรอกไซด์/ยูเรีย, ลิเทียมคลอไรด์/ไดเมทิลอะเซตาไมด์ (LiCl/DMAc) และเอ็น-เมทิลมอร์ฟอรีน-เอ็น-ออกไซด์ (NMMO) เป็นต้น ซึ่งตัวทำละลายบางชนิดอาจจำเป็นต้องมีการควบคุมความดัน บางชนิดอาจเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงหรือต่ำแตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในการเกิดปฏิกิริยาของตัวทำละลายนั้นๆ

- การขึ้นรูป เซลลูโลสแอโรเจลสามารถขึ้นรูปได้หลายรูปแบบขึ้นอยู่กับกระบวนการขึ้นรูปและความต้องการนำไปใช้งาน ได้แก่ การขึ้นรูปเป็นเม็ดบีทขนาดต่างๆ สามารถทำได้โดยใช้เทคโนโลยีที่เรียกว่า Jet Cutter หรือการหดยาสารละลายเซลลูโลสลงในอ่างรีเจเนอเรชัน การขึ้นรูปเป็นเส้นใยสามารถทำได้โดยการฉีดสารละลายเซลลูโลสผ่านหัวฉีดขนาดต่างๆ และการขึ้นรูปเป็นแผ่น ฟิล์ม หรือทรงกระบอก สามารถทำได้โดยการเทสารละลายเซลลูโลสลงในแม่แบบในรูปทรงนั้นๆ ซึ่งจะสามารถกำหนดความหนา ความกว้าง และความยาวของเซลลูโลสแอโรเจลได้จากแม่แบบที่ใช้ในการขึ้นรูป

- การแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย (Solvent exchange) หลังจากที่ทำสารละลายเซลลูโลสมาขึ้นรูปเป็นรูปทรงต่างๆ ตามที่ต้องการแล้ว จะถูกนำมาทำให้เกิดการแข็งตัวกลายเป็นเจลผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายหรือที่เรียกว่า กระบวนการรีเจเนอเรชัน (Regeneration) ซึ่งก็คือการเกิดการรวมตัวกันเป็นโครงสร้างของเซลลูโลสขึ้นมาใหม่หลังจากที่ถูกทำลายไปด้วยการละลายเซลลูโลสของตัวทำละลายก่อนหน้านี้ โดยอาศัยหลักการแพร่ของสารจากบริเวณที่มีความเข้มข้นมากไปบริเวณที่มีความเข้มข้นน้อยดังรูปที่ 2.6 ซึ่งอาจใช้ตัวทำละลายในการแลกเปลี่ยนได้มากกว่า 1 ชนิด เนื่องจากขนาดของรูพรุนในเซลลูโลสแอโรเจลขึ้นอยู่กับชนิดและขนาดของโมเลกุลของตัวทำละลาย ซึ่งบางชนิดอาจทำให้เซลลูโลสแอโรเจลเกิดการหดตัวลงได้ จึงจำเป็นต้องกำหนดตัวแปรในการทดลองที่เหมาะสมในกระบวนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายนี้ โดยเซลลูโลสแอโรเจลที่ผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายจะได้ออกมาในลักษณะของเจลเปื่อย

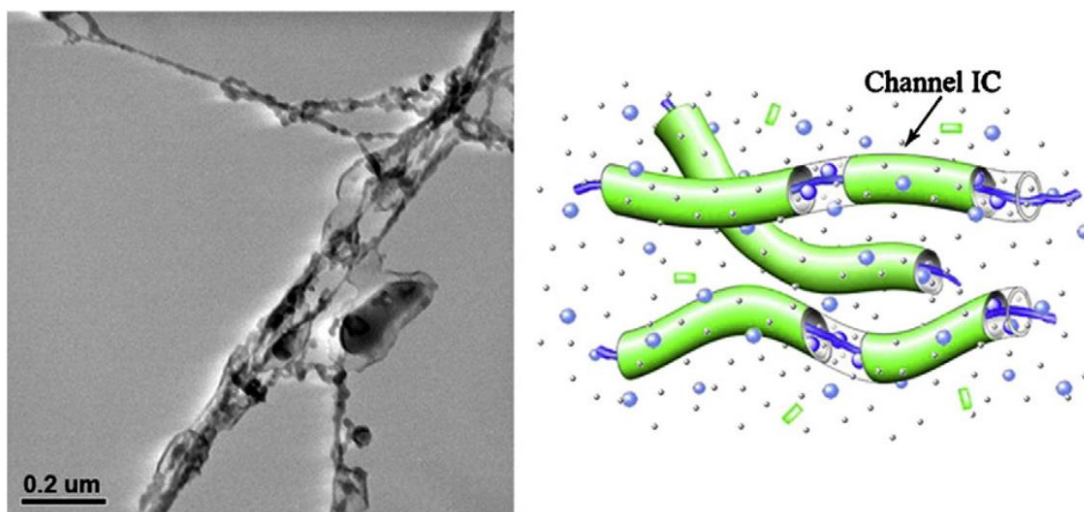


รูปที่ 2.6 ลักษณะการแพร่ของสารในกระบวนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย

- การกำจัดของเหลวภายในเจลเปื่อย โดยปกติจะทำโดยการทำแห้งแบบแช่เยือกแข็ง (Freeze drying) และการทำแห้งด้วยของไหลวิกฤตยิ่งยวด (Supercritical drying) ทั้งนี้หากปล่อยเจลเปื่อย

ทิ้งไว้ให้แห้งด้วยตัวเองในอุณหภูมิห้องจะทำให้รูพรุนในโครงสร้างเกิดการพังทลายลงเนื่องจากแรงดันจากภายนอกเป็นจำนวนมาก จึงจำเป็นต้องใช้เทคนิคและเครื่องมือต่างๆ เข้ามาช่วยกำจัดของเหลวออกจากโครงสร้างและช่วยลดการพังทลายลงของรูพรุนภายในโครงสร้าง ซึ่งการทำแห้งแบบแช่เยือกแข็ง เป็นการทำให้ น้ำภายในโครงสร้างเปลี่ยนสถานะเป็นผลึกน้ำแข็ง แล้วทำการระเหิดผลึกน้ำแข็งภายในโครงสร้างออกกลายเป็นไอด้วยการลดความดันลงให้ต่ำกว่าความดันในชั้นบรรยากาศ (ต่ำกว่าหรือเท่ากับ 4.7 มิลลิเมตรปรอท) และควบคุมอุณหภูมิให้ต่ำกว่าหรือเท่ากับ 0 องศาเซลเซียส ส่วนการทำแห้งด้วยของไหลวิกฤตยิ่งยวด เป็นการใช้ของไหลวิกฤตยิ่งยวด (Supercritical fluid) ที่มีคุณสมบัติอยู่ระหว่างของเหลวและแก๊สมาสกัดสารออกจากวัสดุที่สนใจโดยการเพิ่มความดันและอุณหภูมิในเกินจุดวิกฤติ (Critical point) ของของไหล จึงทำให้ของไหลวิกฤตยิ่งยวดมีความหนาแน่นเหมือนของเหลวและความหนืดเหมือนแก๊ส ส่งผลทำให้สามารถแพร่เข้าสู่วัสดุที่สนใจเพื่อดึงเอาสารที่ต้องการออกมาได้ดีในขณะที่ทำการสกัดเหมือนแก๊สและละลายในวัสดุที่สนใจได้ดีเหมือนของเหลว [36-46]

จากที่กล่าวมาข้างต้นตัวทำละลายบางชนิดที่สามารถนำมาละลายเซลลูโลสได้อาจต้องมีการควบคุมความดัน หรืออาจเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงหรือต่ำแตกต่างกันออกไป เช่น ในระบบการละลายเซลลูโลสด้วยตัวทำละลายลิเทียมคลอไรด์/ไดเมทิลอะเซตาไมด์ (LiCl/DMAc) และเอ็น-เมทิลมอร์ฟอรีน-เอ็น-ออกไซด์ (NMMO) จะต้องใช้อุณหภูมิสูงเพื่อให้เกิดการละลาย แต่ในระบบการละลายเซลลูโลสด้วยตัวทำละลายอัลคาไลน์ไฮดรอกไซด์/ยูเรีย (Alkali/urea aqueous system) จะสามารถละลายเซลลูโลสได้ที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้ประหยัดพลังงานและสารที่ใช้เป็นตัวทำละลายก็สามารถหาซื้อได้ง่าย ราคาไม่แพง ไม่เป็นพิษ ไม่มีการระเหยในระหว่างการทำละลายที่อุณหภูมิต่ำ และยังสามารถนำสารที่เป็นผลพลอยได้มาแยกและนำกลับมาใช้ใหม่ได้ จึงทำให้ระบบการละลายเซลลูโลสด้วยตัวทำละลายอัลคาไลน์ไฮดรอกไซด์/ยูเรียได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งระบบโซเดียมไฮดรอกไซด์/ยูเรีย (NaOH/urea) ซึ่งระบบการละลายเซลลูโลสด้วยตัวทำละลายอัลคาไลน์ไฮดรอกไซด์/ยูเรียมีอยู่ 3 ระบบด้วยกัน ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์/ยูเรีย (NaOH/urea) โซเดียมไฮดรอกไซด์/ไธโอยูเรีย (NaOH/thiourea) และลิเทียมไฮดรอกไซด์/ยูเรีย (LiOH/urea) โดยระบบนี้จะสามารถละลายได้เพียงเซลลูโลสที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า  $1.2 \times 10^5$  และจะต้องแช่แข็งสารละลายไว้ในช่วงอุณหภูมิ -12 ถึง -5 องศาเซลเซียส จะทำให้สามารถละลายเซลลูโลสได้อย่างรวดเร็ว โดยกลไกการละลายของเซลลูโลสที่อุณหภูมิต่ำเกิดจากการที่โซเดียมไฮดรอกไซด์ไฮเดรตสามารถถูกดึงดูดได้อย่างง่ายไปยังสายโซ่เซลลูโลสผ่านการสร้างโครงข่ายพันธะไฮโดรเจนใหม่ที่อุณหภูมิต่ำ ในขณะที่ยูเรียไฮเดรตสามารถรวมตัวกันเอง (Self-assembled) บนพื้นผิวของเซลลูโลสที่ถูกดึงดูดด้วยพันธะไฮโดรเจนกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ไฮเดรตแล้วฟอร์มตัวกันเป็นโครงสร้างเชิงซ้อนอินคลูชัน (Inclusion complex; IC) ที่มีลักษณะคล้ายหนอนดังรูปที่ 2.7 จะเห็นว่า



รูปที่ 2.7 ภาพถ่าย TEM (ซ้าย) และภาพจำลองโครงสร้างเชิงซ้อนอินคลูชัน (ขวา)

โครงสร้างเชิงซ้อนอินคลูชันของเซลลูโลสที่มีลักษณะคล้ายหนอนจะถูกล้อมรอบไปด้วยยูเรีย หรืออาจกล่าวได้ว่าโครงสร้างเชิงซ้อนอินคลูชันที่เกิดขึ้นจากเซลลูโลสและโซเดียมไฮดรอกไซด์ไฮเดรตจะถูกห่อหุ้มไว้อยู่ในโฮสต์ของยูเรีย (Urea host) จึงสามารถสรุปได้ว่าการละลายเซลลูโลสที่อุณหภูมิ -12 องศาเซลเซียส เกิดขึ้นจากกระบวนการรวมตัวกันเองอย่างรวดเร็วแบบไดนามิก (Dynamic self-assembly process) ระหว่างโมเลกุลขนาดเล็กของตัวทำละลาย (โซเดียมไฮดรอกไซด์ ยูเรีย และน้ำ) กับโมเลกุลขนาดใหญ่ของเซลลูโลส [47]

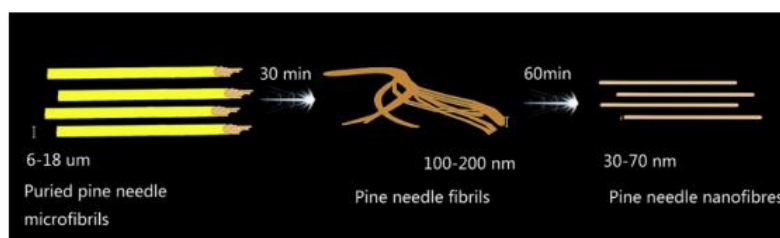
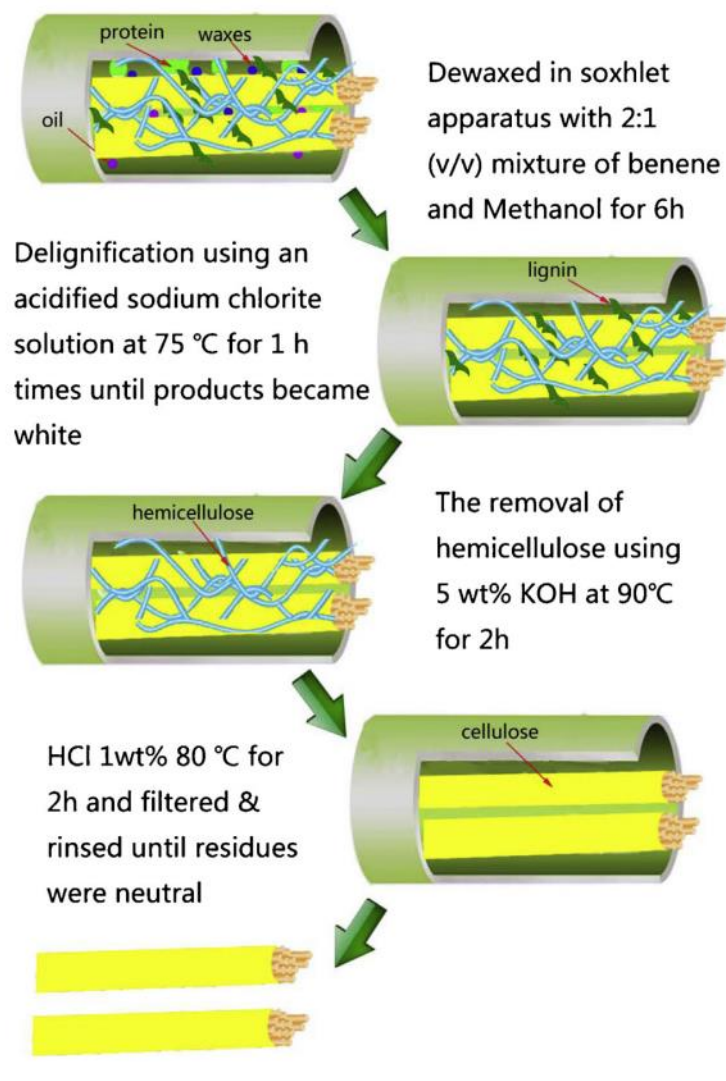
เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าเซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์สายโซ่ยาวที่มีต้นกำเนิดมาจากธรรมชาติ โดยเฉพาะจากเส้นใยพืช เช่น ฝ้าย ไม้ แพลกซ์ และป่าน ดังนั้นเซลลูโลสจึงเป็นหนึ่งในวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากเซลลูโลสได้มาจากทรัพยากรหมุนเวียน (Renewable resources) มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (Biocompatibility) และคุณสมบัติย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable properties) นอกจากนี้เซลลูโลสยังเป็นวัสดุที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (Environmentally friendly) มีปริมาณมากและราคาไม่แพง อย่างไรก็ตามเมื่อเร็วๆ นี้วัสดุที่มีน้ำหนักเบาได้กลายเป็นวัสดุที่น่าสนใจเป็นอย่างมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งเซลลูโลสแอโรเจล เนื่องจากเซลลูโลสแอโรเจลมีคุณสมบัติเชิงกลที่ดี มีค่าการนำความร้อนต่ำ และมีน้ำหนักเบา จึงมีงานวิจัยเกิดขึ้นมากมายเพื่อที่จะพยายามพัฒนาเซลลูโลสแอโรเจลและเสนอแนะแนวทางการเตรียมเซลลูโลสแอโรเจลในหลากหลายวิธี

Jin และคณะ [48] ศึกษาอิทธิพลของวิธีการทำให้แห้งต่อความเป็นรูพรุนของเซลลูโลสนาโนไฟบิลแอโรเจล โดยจะทำการเปรียบเทียบกันระหว่างการทำแห้งแบบแช่เยือกแข็งแบบปกติ (Regular freeze drying) การทำแห้งแบบแช่เยือกแข็งอย่างรวดเร็ว (Rapid freeze drying) และ

การทำแห้งด้วยการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย (Solvent exchange drying) แล้วตรวจสอบความเป็นรูพรุนจากเทคนิคการดูดซับไนโตรเจน (Nitrogen adsorption) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron microscopy) ซึ่งเซลลูโลสนาโนไฟบิลแอโรเจลจะถูกเตรียมด้วยวิธีการละลายและรีเจเนอเรชันของเซลลูโลสในสารละลายแคลเซียมไทโอไซยาเนต (Calcium thiocyanate) พวกเขาพบว่าการทำแห้งด้วยการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายของ น้ำ-เมทานอล-ที-บิวทิลแอลกอฮอล์ (Water-methanol-t-butyl alcohol) มีประสิทธิภาพในการรักษาโครงสร้างเครือข่ายได้ดีที่สุด และมีพื้นที่ผิวในการดูดซับไนโตรเจนของเซลลูโลสนาโนไฟบิลแอโรเจลอยู่ในช่วง 160-190 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งมากกว่าเซลลูโลสนาโนไฟบิลแอโรเจลที่เตรียมได้จากการทำแห้งด้วยวิธีอื่นอย่างมีนัยสำคัญ

Xiao และคณะ [49] ตรวจสอบวิธีการสร้างและพิสูจน์เอกลักษณ์ของเซลลูโลสนาโนไฟบิลแอโรเจลของต้นไผ่ธรรมชาติ (Natural pine needles) โดยพวกเขาได้ทำการเตรียมเซลลูโลสนาโนไฟบิลจากต้นไผ่ธรรมชาติด้วยวิธีการปรับสภาพทางเคมีก่อน (Chemical pretreatments) เพื่อกำจัดเฮมิเซลลูโลสและลิกนินออก แล้วจึงทำการปรับสภาพด้วยวิธีทางเชิงกลโดยใช้เทคนิคอัลตราโซนิกส์ (Ultrasonic treatments) ในเวลาต่อมา เพื่อแยกมัดของไมโครไฟบิลเซลลูโลสออกจากกันดังแสดงในรูปที่ 2.8 หลังจากนั้นสารแขวนลอยของต้นไผ่นาโนไฟเบอร์ที่ได้จะถูกเทลงในแม่พิมพ์แล้วนำไปแช่แข็งในตู้เย็นเพื่อทำแห้งด้วยวิธีการทำแห้งแบบเยือกแข็ง (Freeze drying) ต่อไป จะได้แอโรเจลของต้นไผ่นาโนไฟเบอร์ สุดท้ายแอโรเจลที่ได้จะถูกนำไปปรับสภาพด้วยไตรเมทิลคลอโรซิลเลน (Trimethylchlorosilane) ผ่านวิธีการสะสมของไอ (Vapor phase deposition) เพื่อให้ได้แอโรเจลที่มีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic aerogels) พวกเขาพบว่าสามารถเตรียมเซลลูโลสนาโนไฟเบอร์ได้จากการสกัดต้นไผ่โดยใช้วิธีการปรับสภาพทางเคมีและเชิงกล (Chemical-mechanical treatments) ได้ และมีพื้นที่ผิวจำเพาะของการดูดซับไนโตรเจนของแอโรเจลเท่ากับ 20.0927 ตารางเมตรต่อกรัม นอกจากนี้เซลลูโลสนาโนไฟเบอร์ที่ได้อังยังมีความยืดหยุ่นสูงและมีน้ำหนักเบามาก อีกทั้งการเคลือบด้วยสารที่มีความไม่ชอบน้ำของแอโรเจลยังสามารถดูดซับและกำจัดน้ำมันออกจากน้ำได้ดี เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ไม่ชอบน้ำและชอบน้ำมันในตัว จึงเป็นตัวเลือกที่ดีเยี่ยมในการนำไปใช้งานในด้านการกำจัดน้ำมันออกจากผิวน้ำและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (Recyclability)





รูปที่ 2.8 กระบวนการปรับสภาพต้นไผ่ธรรมชาติด้วยวิธีทางเคมีและเชิงกล (Chemical-mechanical treatments)

Gavillon และ Budtova [50] ทำการเตรียมเซลลูโลสแอโรเจลจากสารละลายของเซลลูโลสที่ทำการละลายด้วยตัวทำละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในน้ำ (Aqueous cellulose/NaOH solutions) แล้วทำให้เป็นเจลที่มีรูพรongสามมิติด้วยการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายและกำจัดน้ำออกโดยการทำให้แห้งแบบวิกฤตยิ่งยวดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหลว (Supercritical CO<sub>2</sub>) หลังจากนั้นจะทำการ

เปรียบเทียบกับเซลลูโลสแอโรเจลที่เตรียมได้จากสารละลายของเซลลูโลสที่ทำการละลายด้วยตัวทำละลายเอ็น-เมทิลมอร์ฟอรีน-เอ็น-ออกไซด์ (Cellulose/NMMO solutions) ผลการวิจัยพบว่าความเป็นรูพรุนขึ้นอยู่กับสถานะของการรีเจเนอเรชันเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะสถานะความเป็นกรดและอุณหภูมิของอ่างผสม ซึ่งสามารถเปลี่ยนแปลงได้โดยการเกิดฟองเนื่องจากมีสารลดแรงตึงผิว แต่ในทางปฏิบัติไม่ได้ขึ้นอยู่กับสถานะการเกิดเจลและระดับของการเกิดพอลิเมอร์เซชันของเซลลูโลส สำหรับสัณฐานวิทยาของเซลลูโลสแอโรเจลที่เตรียมได้จากสารละลายของเซลลูโลส/โซเดียมไฮดรอกไซด์/น้ำ มีความคล้ายกับของเซลลูโลสแอโรเจลที่เตรียมได้จากสารละลายของเซลลูโลส/เอ็น-เมทิลมอร์ฟอรีน-เอ็น-ออกไซด์ ซึ่งตัวหลังจะอยู่ในสถานะของแข็งก่อนการรีเจเนอเรชัน

Nguyen และคณะ [51] ได้ทำการเตรียมเซลลูโลสแอโรเจลที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพจากเศษกระดาษโดยใช้ระบบของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์/ยูเรีย (NaOH/urea solution) และใช้วิธีการทำแห้งแบบแช่เยือกแข็ง (Freeze drying) จากนั้นเซลลูโลสแอโรเจลที่เตรียมได้จะถูกนำมาเคลือบด้วยเมทิลไตรเมทอกซีไซเลน (MTMS) เพื่อให้ได้เซลลูโลสแอโรเจลที่มีความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) และมีความชอบน้ำมัน (Oleophilic) แล้วทำการศึกษาความสามารถในการดูดซับน้ำ/น้ำมัน (Water/oil sorption) ความสามารถในการสะท้อนน้ำ (Water repellency) และความสามารถในการเป็นฉนวนทางความร้อนของเซลลูโลสแอโรเจลที่เตรียมได้ พวกเขาพบว่าเซลลูโลสแอโรเจลที่ไม่ได้ทำการเคลือบผิวด้วย MTMS และเซลลูโลสแอโรเจลที่ทำการเคลือบผิวด้วย MTMS มีความสามารถในการดูดซับของเหลวสูงถึง 18-20 เท่าของน้ำหนักของตัวเอง และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างง่ายดายด้วยเทคนิคการบีบง่ายๆ เพื่อขจัดของเหลวที่ดูดซับออก นอกจากนี้เซลลูโลสแอโรเจลที่เตรียมได้ยังมีความยืดหยุ่นที่ดีและมีสมบัติเชิงกลที่ดีด้วย อีกทั้งยังสามารถแสดงสมบัติการสะท้อนน้ำที่ดีและมีค่าการนำความร้อนที่ต่ำ ซึ่งเป็นการยืนยันความสามารถของวัสดุทางเลือกที่ยอดเยี่ยมสำหรับการนำไปใช้งานทางด้านฉนวนกันความร้อน

Kwon และคณะ [18] ได้ทำการสังเคราะห์โฮโลเซลลูโลสแอโรเจล (Holocellulose aerogel) จากต้นทิวลิปโดยใช้ระบบของสารละลายอัลคาไลไฮดรอกไซด์-ยูเรียในน้ำ (Aqueous alkali hydroxide-urea solution) ด้วยอัตราส่วนของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อยูเรียต่อน้ำ คือ 7:12:81 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ แล้วทำการละลายโฮโลเซลลูโลสภายใต้สถานะอุณหภูมิของตัวทำละลายที่ทำให้เย็นก่อนนำมาละลายที่แตกต่างกันคือ -2, -4, -8 และ -10 องศาเซลเซียส ซึ่งโฮโลเซลลูโลสแอโรเจลจะถูกทำให้เกิดขึ้นด้วยกระบวนการแบบต่อเนื่องโดยเริ่มจากการปั่นเหวี่ยง (Centrifugation) ของโฮโลเซลลูโลสไฮโดรเจลที่ได้จากการละลายในตัวทำละลายที่อุณหภูมิต่างๆ การรีเจเนอเรชัน การแลกเปลี่ยนตัวทำละลายอินทรีย์ (Organic solvent exchange) และการทำแห้งแบบแช่เยือกแข็ง (Freeze drying) ตามลำดับ พวกเขาพบว่าอุณหภูมิที่ทำให้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์/ยูเรียเย็นก่อนการนำมาละลายโฮโลเซลลูโลสหรืออุณหภูมิที่ใช้ในการละลายโฮโลเซลลูโลสมีผลต่อโครงสร้าง



ความเป็นรุ่มรวยและความสามารถในการดูดซับของไฮโดรเจลเซลลูโลสแอโรเจล จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของไฮโดรเจลเซลลูโลสแอโรเจลมีค่ามากกว่าเมื่อใช้อุณหภูมิในการละลายที่ต่ำกว่า จึงสามารถสรุปได้ว่าความเป็นรุ่มรวยของไฮโดรเจลเซลลูโลสแอโรเจลขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการละลาย

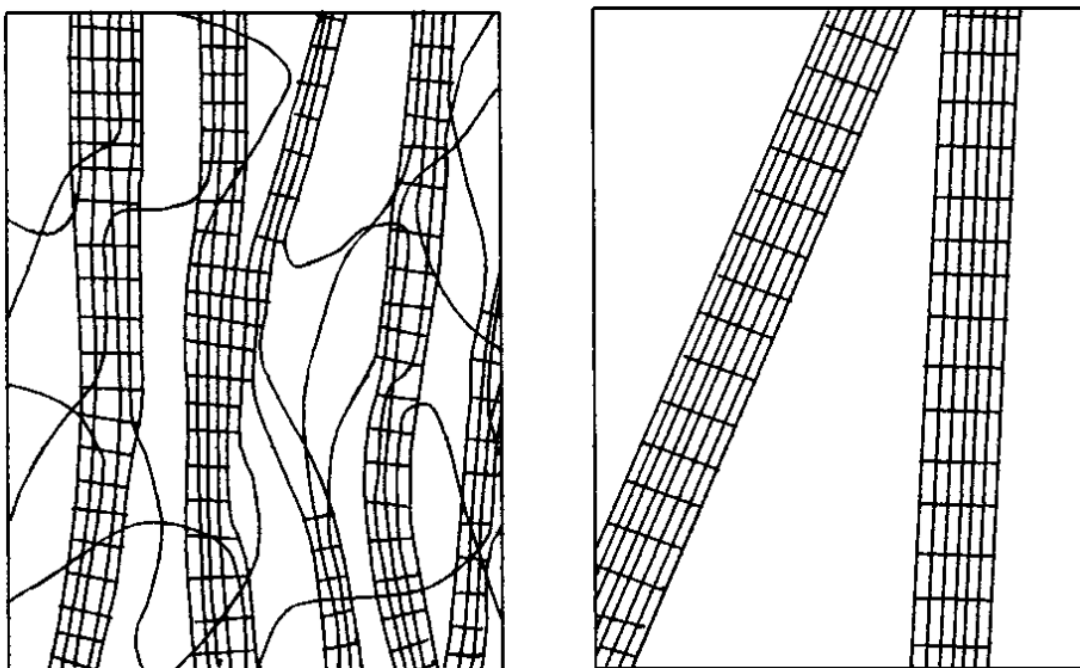
## 2.2 แบคทีเรียเซลลูโลส (Bacterial cellulose)

เซลลูโลสเป็นคาร์โบไฮเดรตพอลิเมอร์ (Carbohydrate polymer) ที่มีปริมาณมาก ราคาไม่แพง และหาได้ง่ายที่สุดในโลก ซึ่งสามารถสกัดได้จากพืชหรือของเสียจากพืช พอลิเมอร์ชนิดนี้ปกติจะมีกิ่งก้านสาขาที่แตกแขนงไปด้วยเฮมิเซลลูโลสและลิกนินจึงจำเป็นต้องผ่านกระบวนการทางเคมีที่เป็นพิษต่อร่างกายโดยการปรับสภาพด้วยด่างและกรดที่รุนแรงเพื่อให้ได้เซลลูโลสบริสุทธิ์ [52] เนื่องจากมีความต้องการในอนุพันธ์ของเซลลูโลสจากพืชเพิ่มมากขึ้น จึงทำให้มีการใช้ไม้เป็นวัตถุดิบในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น ส่งผลทำให้เกิดการตัดไม้ทำลายป่าและปัญหาสิ่งแวดล้อมโลกขึ้น [53]

ถึงแม้ว่าพืชจะเป็นแหล่งผลิตเซลลูโลสหลักของโลก แต่แบคทีเรียหลายชนิดก็เป็นอีกแหล่งทางเลือกหนึ่งที่สามารถผลิตเซลลูโลสได้เช่นกัน ซึ่งแบคทีเรียเซลลูโลส (Bacterial cellulose) ได้ถูกรายงานครั้งแรกโดย Brown ในปี ค.ศ. 1986 เขาได้ทำการสังเคราะห์เซลลูโลสจากแบคทีเรียด้วยกระบวนการหมักโดยใช้แบคทีเรียสายพันธุ์ *Acetobacter xylinum* พบว่าสามารถผลิตเซลลูโลสในที่ที่มีออกซิเจนและกลูโคสได้ และได้เซลลูโลสที่มีความบริสุทธิ์สูง มีโครงสร้างที่ปราศจากกิ่งก้านสาขา เทียบเท่ากับโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสที่ได้จากพืช [54] เนื่องจากเซลลูโลสที่ได้จากแบคทีเรียประกอบไปด้วยกลูโคสโมโนเมอร์เพียงเท่านั้นจึงทำให้มีคุณสมบัติเฉพาะตัวที่ยอดเยียมมากมาย เช่น มีโครงสร้างนาโนที่เป็นเอกลักษณ์ (Unique nanostructure) [55] มีความสามารถในการกักเก็บน้ำ (Water holding capacity) ได้สูง เส้นใยมีลักษณะใส และมีความทนต่อแรงดึง [56] มีระดับการเกิดพอลิเมอร์เชชันสูง (Degree of polymerization) [57] มีความแข็งแรงเชิงกลสูง (Mechanical strength) [58] และมีความเป็นผลึกสูง (Crystallinity) การค้นพบจากงานวิจัยที่ผ่านมาแสดงให้เห็นชัดเจนว่าแบคทีเรียเซลลูโลสและอนุพันธ์ของแบคทีเรียเซลลูโลสมีศักยภาพสูงและสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ ในอนาคตได้อย่างหลากหลาย ไม่ว่าจะเป็นในอุตสาหกรรมยาและทางการแพทย์ อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ และอุตสาหกรรมอาหาร [59, 60]

แบคทีเรียเซลลูโลสมีลักษณะเฉพาะด้วยโครงสร้างเครือข่ายแบบละเอียดมาก (Ultrafine network structure) ซึ่งสายโซ่พอลิเมอร์ของแบคทีเรียเซลลูโลสจะเริ่มก่อตัวรวมกันจากเส้นใยย่อยที่มีความกว้างประมาณ 1.5 นาโนเมตร จากนั้นกลุ่มของสายโซ่โมเลกุลเซลลูโลสจำนวนหนึ่งจะสะสมก่อตัวกันเป็นไมโครไฟบริล และต่อมารวมกลุ่มกันเป็นโครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบสูงที่เรียกว่าไฟบริลลามลลา (Fibril lamella) และไฟเบอร์เซลล์ (Fiber cells) ดังรูปที่ 2.9 แสดงแบบจำลองของแบคทีเรียเซลลูโลสไมโครไฟเบอร์ ซึ่งถูกผลิตขึ้นในรูปแบบของริบบิ้นที่ประกอบไปด้วยมัดของ

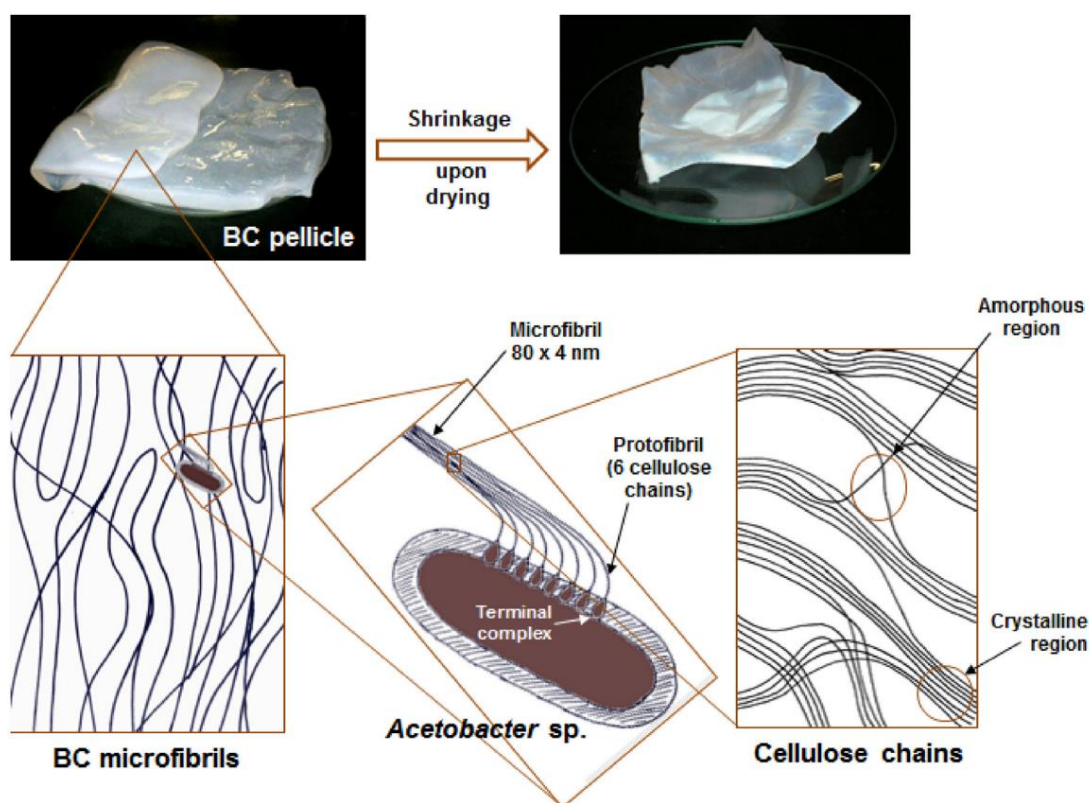
ไมโครไฟบริล ในทางกลับกันโครงสร้างที่มีความซับซ้อนเป็นอย่างมากจะถูกค้นพบในผนังเซลล์ของ เซลลูโลสที่ได้จากพืช ซึ่งมีเฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และสิ่งเจือปนอื่นๆ อยู่ด้วย แต่เส้นใยย่อยจาก แบบที่เรียเซลล์ูโลสจะถูกแตกผลึกและรวมตัวกันเป็นไมโครไฟบริลซึ่งจะอยู่ในรูปแบบที่เป็นมัด จึงได้ เส้นใยแบบที่เรียเซลล์ูโลสที่มีลักษณะเป็นมัดคล้ายกับริบบิ้น [55, 61]



รูปที่ 2.9 แบบจำลองของเซลล์ูโลสที่ได้จากพืช (ซ้าย) และแบบจำลองของแบบที่เรียเซลล์ูโลสไมโครไฟเบอร์ (ขวา) ที่วาดเปรียบเทียบกับ “Fringed micelle”

แบบที่เรียเซลล์ูโลสเป็นเอ็กโซพอลิแซ็กคาไรด์ (Exopolysaccharides; EPSs) ที่ผลิตโดยแบบที่เรียหลายชนิด กล่าวคือในระหว่างการเจริญเติบโตจะปล่อยฟิล์มที่มีลักษณะโปร่งแสงและเป็นเมือกเหนียวคล้ายเจลออกมาจากนอกผนังเซลล์ ซึ่งแตกต่างจากพอลิแซ็กคาไรด์ที่เกาะติดอยู่บริเวณผนังเซลล์อย่างถาวรแบบที่ได้จากพืชทั่วไป จึงทำให้เซลล์ูโลสที่ได้จากแบบที่เรียมีความหลากหลายและมีลักษณะเฉพาะตัวมากกว่า โดยแบบที่เรียเซลล์ูโลสจะเกิดขึ้นจากการรวมตัวกันของไมโครไฟบริล เซลลูโลสที่มีความยาวแบบไม่สิ้นสุดมาเกี่ยวพันกันและกระจายตัวไปในทิศทางแบบสุ่ม ซึ่งโดยทั่วไปแล้วแบบที่เรียเซลล์ูโลสจะผลิตได้จากแบบที่เรียแกรมลบ ได้แก่ *Gluconacetobacter*, *Acetobacter*, *Agrobacterium*, *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Sarcina*, *Azobacter*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Salmonella* และ *Alcaligenes* ในบรรดาแบบที่เรียแกรมลบแบบที่เรียในสกุล *Gluconacetobacter* (หรือชื่อเดิมคือ *Acetobacter*) จะเป็นผู้ผลิตแบบที่เรียเซลล์ูโลสที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด ในระหว่างการสังเคราะห์ทางชีวภาพแบบที่เรียเซลล์ูโลสจะก่อตัว

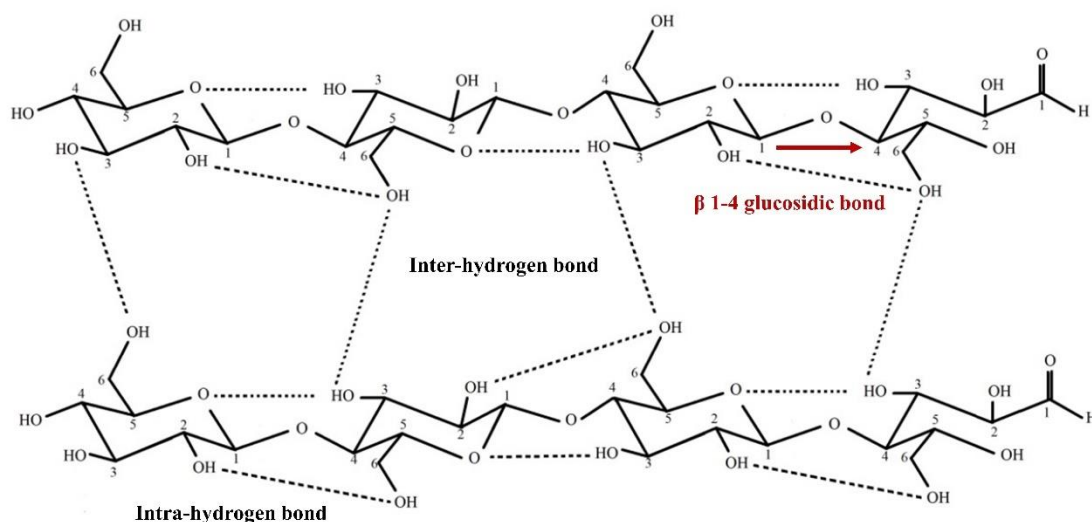
กันเป็นเม็ดเพลลิเคิล (Pellicle) ที่ประกอบไปด้วยโครงข่ายไมโครไฟบริลแบบสุ่มของสายโซ่เซลลูโลสที่เรียงขนานกันและกระจายตัวไปตามบริเวณออสถุณฐานซึ่งครอบคลุมพื้นที่อยู่ร้อยละ 90 ของปริมาตรรวมของวัสดุตั้งรูปที่ 2.10 [62, 63]



รูปที่ 2.10 ลักษณะการจัดกลุ่มกันของแบคทีเรียเซลลูโลส

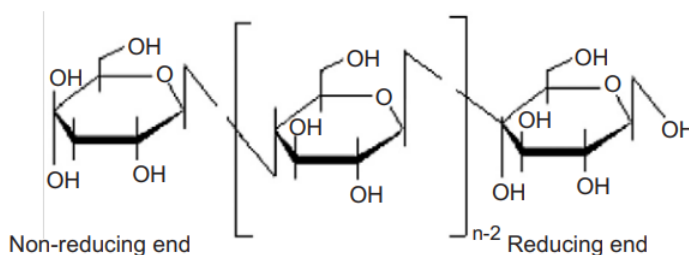
แบคทีเรียเซลลูโลสถูกผลิตโดยแบคทีเรียกรดอะซิติกทั้งในตัวอย่างที่สังเคราะห์และไม่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการหมักแบบออกซิเดชัน (Oxidative fermentation) ด้วยแบคทีเรียสกุล *Acetobacter* โดยเฉพาะสายพันธุ์ *Acetobacter xylinum* ได้รับการศึกษาและนิยมนำมาใช้ผลิตแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด [64] เนื่องจากมีความสามารถในการดูดซึมน้ำตาลที่หลากหลายและสามารถผลิตเซลลูโลสได้ในระดับสูงในตัวอย่างที่เป็นของเหลว [65-67] ซึ่ง *Acetobacter xylinum* เป็นแบคทีเรียแกรมลบที่มีรูปร่างทั้งแบบกลมและแบบแท่ง อยู่เป็นเซลล์เดี่ยว เซลล์คู่ หรือเรียงต่อกันเป็นสาย มีความต้องการอากาศในการเจริญเติบโต ซึ่งจะเจริญเติบโตได้ดีที่สุดในสภาวะที่มี pH = 3-7 และมีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 25-30 องศาเซลเซียส โดยใช้กลูโคสเป็นแหล่งคาร์บอนในการเจริญเติบโต แล้วสังเคราะห์เซลลูโลสออกมาภายนอกเซลล์ [58, 68]

แบคทีเรียเซลลูโลสเป็นสารชีวโมเลกุลประเภทคาร์โบไฮเดรตที่ประกอบไปด้วยสายโซ่พอลิเมอร์ขนาดเล็กที่มีหน่วยย่อยเป็นน้ำตาลกลูโคสเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคซิดิกชนิดบีตา (1,4) และมีการเชื่อมต่อกันในแต่ละสายโซ่ด้วยพันธะไฮโดรเจนทั้งระหว่างและภายในโมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 2.11 [69]



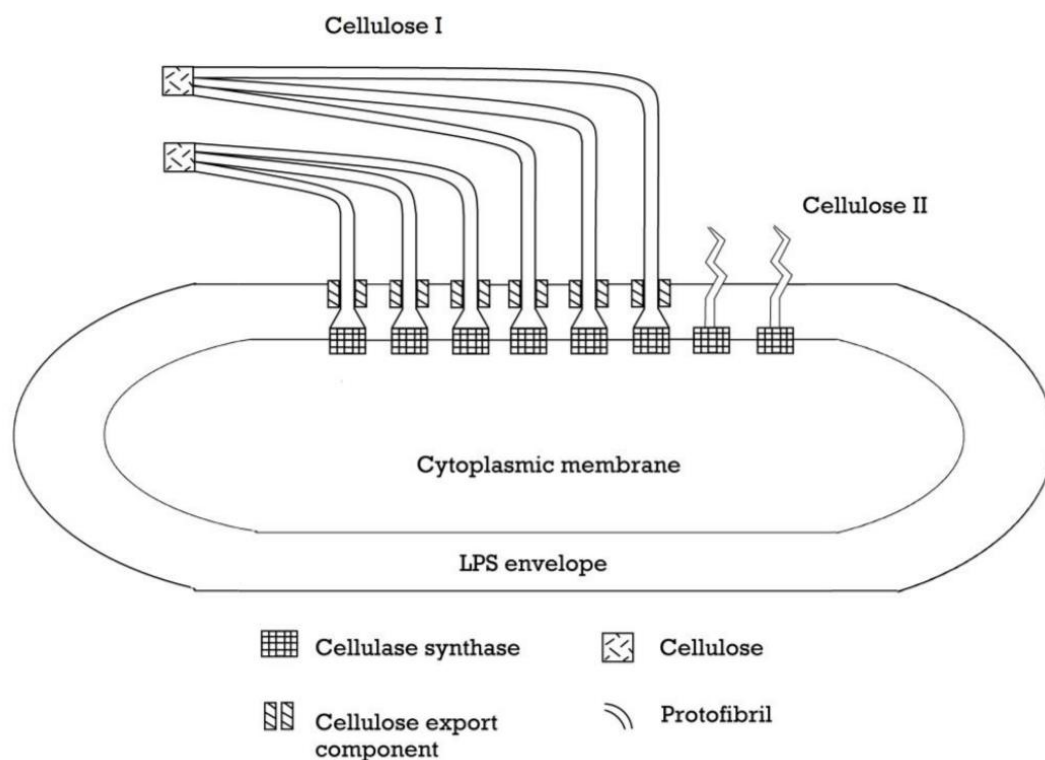
รูปที่ 2.11 โครงสร้างโมเลกุลของแบคทีเรียเซลลูโลสที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคซิดิกชนิดบีตา (1,4) ในแต่ละหน่วยย่อย และการเชื่อมต่อกันในแต่ละสายโซ่ของแบคทีเรียเซลลูโลสด้วยพันธะไฮโดรเจนทั้งระหว่างและภายในโมเลกุล

โดยแบคทีเรียเซลลูโลสมีสูตรโมเลกุลคือ  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ซึ่งเหมือนกับเซลลูโลสของพืช แต่มีลักษณะทางกายภาพและทางเคมีแตกต่างกัน [70] และมีโครงสร้างทางเคมีของหน่วยซ้ำ (Repeating unit) ดังรูปที่ 2.12 ซึ่งจะประกอบไปด้วยโมเลกุลของกลูโคส 2 โมเลกุลที่ถูกยึดเข้าด้วยกันในลักษณะที่โมเลกุลหนึ่งหมุน 180 องศาเมื่อเทียบกับอีกโมเลกุลหนึ่ง ไมโครไฟเบอร์ของแบคทีเรียเซลลูโลสได้ถูกกล่าวถึงครั้งแรกโดย Muhlethalerin ในปี ค.ศ. 1949 โดยเส้นใยที่ผลิตได้จะมีขนาดเล็กและบางกว่าเซลลูโลสที่สกัดได้จากพืชถึงประมาณ 100 เท่า ทำให้เป็นวัสดุที่มีความเป็นรูพรุนสูง นอกจากนี้ยังมี



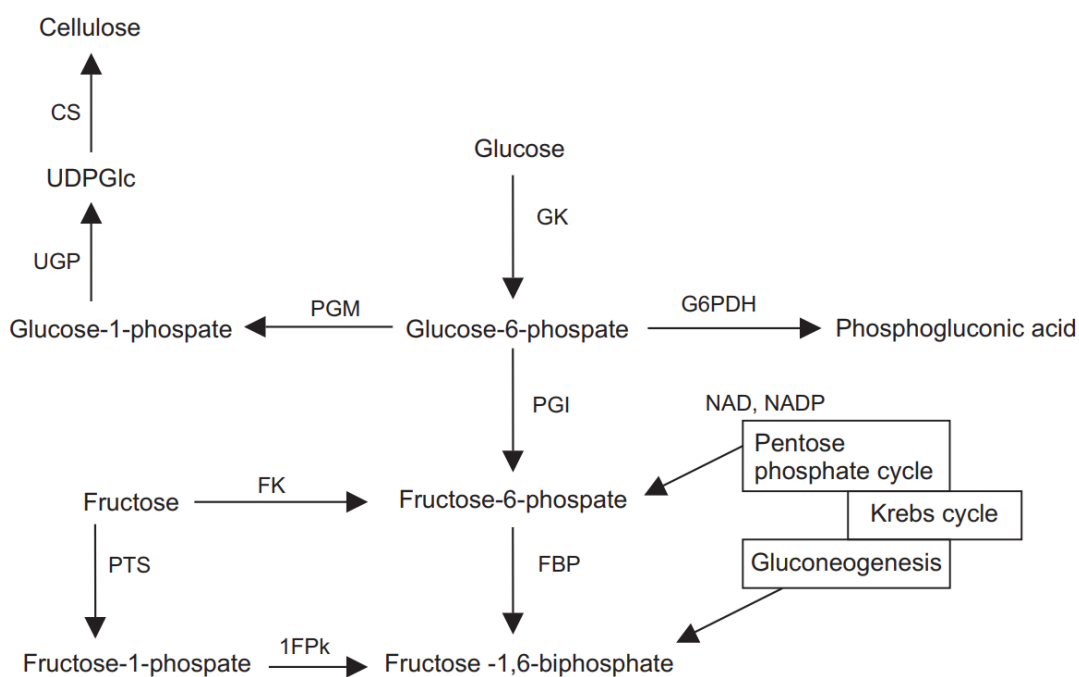
รูปที่ 2.12 หน่วยซ้ำของแบคทีเรียเซลลูโลส

ความบริสุทธิ์ที่สูงกว่า มีระดับการเกิดพอลิเมอร์เชชันและดัชนีการเกิดผลึกที่สูงกว่า ส่งผลทำให้มีความต้านทานแรงดึงและความสามารถในการกักเก็บน้ำที่สูงกว่าเซลลูโลสที่สกัดได้จากพืช จึงทำให้แบคทีเรียเซลลูโลสเป็นที่ต้องการมากกว่าเซลลูโลสที่สกัดได้จากพืช และมีการนำมาประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ กันอย่างแพร่หลาย โดยโครงข่ายเส้นใยของแบคทีเรียเซลลูโลสเกิดจากเส้นใยระดับนาโนมาจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบในรูปแบบสามมิติคล้ายกับโครงสร้างของไฮโดรเจลที่มีพื้นที่ผิวมาก และมีระดับความเป็นรูพรุนสูง [71] *Acetobacter xylinum* จะผลิตเส้นใยเซลลูโลสออกมาสองชนิด ได้แก่ Cellulose I ซึ่งมีโครงสร้างพอลิเมอร์คล้ายริบบิ้น และ Cellulose II ซึ่งมีโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ ดังรูปที่ 2.13 ในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์เส้นใยเซลลูโลสขนาดเล็กๆ จำนวนมากจะถูกขับออกมาจากผนังเซลล์ของแบคทีเรียแล้วเชื่อมต่อกันเป็นร่างแหด้วยการรวมตัวกันคล้ายริบบิ้นที่บริเวณผิวหน้าของอาหารเลี้ยงเชื้อที่เหลว (Liquid culture) โดยริบบิ้นเหล่านี้จะมีลักษณะเป็นโครงข่ายร่างแหที่มีความเป็นรูพรุนสูง [72, 73] และโครงสร้างระดับโมเลกุลของเซลลูโลสที่ก่อตัวขึ้นมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ที่พื้นผิวของโครงสร้างเส้นใยอยู่เป็นจำนวนมาก จึงทำให้มีคุณสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilicity) มีความสามารถในการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradability) และมีความสามารถในการดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีได้ง่าย (Chemical-modifying capacity) [74]



รูปที่ 2.13 กระบวนการผลิตเซลลูโลสไมโครไฟบริลโดยแบคทีเรียสายพันธุ์ *Acetobacter xylinum*

ปฏิกิริยาทางชีวเคมีของกระบวนการสังเคราะห์เส้นใยเซลลูโลสจากแบคทีเรียด้วยกระบวนการหมักของแบคทีเรียสายพันธุ์ *Acetobacter xylinum* จะเกิดขึ้นบริเวณเยื่อหุ้มไซโตพลาสซึมที่มีเอนไซม์เซลลูโลสซินเทส (Cellulose synthase) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกระบวนการสังเคราะห์แบคทีเรียเซลลูโลสประกอบด้วยหลายขั้นตอนซึ่งเกี่ยวข้องกับกลไกหลัก 2 ขั้นตอน คือ การสังเคราะห์สารยูริดีนไดฟอสโฟกลูโคส (Uridine diphosphate-glucose, UDPGlc) แล้วจึงเข้าสู่ขั้นตอนการเชื่อมต่อสายยาวของกลูแคนชนิดบีต้า (1,4) ที่ไม่มีกิ่งก้านสาขา ทั้งนี้การสังเคราะห์ UDPGlc เริ่มจากการใช้แหล่งอาหารคาร์บอนในวัฏจักรเครป เช่น เฮกโซส (Hexose) กลีเซอรอล (Glycerol) ไดไฮดรอกซีแอซิโตน (Dihydroxyacetone) ไพรูเวต (Pyruvate) และกรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid) เป็นต้น จากนั้นจึงเข้าสู่วัฏจักรฟอสโฟรีเลชัน (Phosphorylation) เพื่อสังเคราะห์ ATP (Adenosine triphosphate) จาก ADP (Adenosine diphosphate) และหมู่ฟอสเฟต ตามด้วยกระบวนการไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) ผ่านสารตัวกลางทำให้ได้สารตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์เซลลูโลสคือ UDPGlc ดังรูปที่ 2.14 โดยพบว่าจุลินทรีย์สายพันธุ์ *Acetobacter xylinum* มีประสิทธิภาพสูงใน



รูปที่ 2.14 ปฏิกิริยาทางชีวเคมีของกระบวนการสังเคราะห์เส้นใยเซลลูโลสจากแบคทีเรีย

การสังเคราะห์เซลลูโลส โดยสามารถเปลี่ยนสารตั้งต้นที่เป็นแหล่งคาร์บอนได้เป็นสารผลิตภัณฑ์เซลลูโลสได้มากถึงร้อยละ 50 [75] ประสิทธิภาพในการผลิตเส้นใยเซลลูโลสของแบคทีเรียแต่ละสายพันธุ์

ตารางที่ 2.4 ปริมาณการผลิตเส้นใยเซลลูโลสของแบคทีเรียแต่ละสายพันธุ์

สายพันธุ์แบคทีเรีย	ชนิดของแหล่งคาร์บอน	สารเสริมในกระบวนการหมัก	ระยะเวลาในการหมัก	ปริมาณเซลลูโลส (กรัมต่อมิลลิตรของแหล่งคาร์บอน)
<i>Acetobacter xylinum</i>	กลูโคส	เอทานอลและออกซิเจน	50 ชั่วโมง	15.30
<i>Acetobacter sp.</i>	กลูโคส	เอทานอล	8 วัน	4.16
<i>Gluconacetobacter hansenii</i>	กลูโคส	ออกซิเจน	72 ชั่วโมง	2.50
<i>G. xylinus</i>	แมนนิทอล	ชาเขียว	7 วัน	3.34
<i>Lactobacillus mali</i>	ซูโครส	ไม่มี	72 ชั่วโมง	4.20

ดังแสดงในตารางที่ 2.4 ในกระบวนการสร้างสายของกลูแคนชนิดปีต้า (1,4) ยังเกี่ยวข้องกับการทำงานของเอนไซม์กลูโคซิลทรานสเฟอเรส (Glucosyltransferase) ซึ่งอยู่บริเวณเยื่อหุ้มเซลล์ และมี Cyclic dimeric guanosine monophosphate (c-di-GMP) ทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมการสังเคราะห์ และทำให้เอนไซม์ดังกล่าวทำงานได้เป็นปกติ การยับยั้งกระบวนการสังเคราะห์สายโซ่เซลลูโลสสามารถทำได้โดยการเร่งปฏิกิริยาของเอนไซม์ 2 ชนิด คือ ฟอสโฟไดเอสเทอเรส (Phosphodiesterase; PDE) ชนิดเอและบี (PDE A, PDE B) [62, 68]

สำหรับสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของแบคทีเรียเซลลูโลส เซลลูโลสที่ได้จากการหมักด้วยแบคทีเรียสายพันธุ์ *Acetobacter xylinum* จะเป็นพอลิเมอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูง ปราศจากเฮมิเซลลูโลส เพคติน และลิกนิน โดยจะประกอบไปด้วยหน่วยย่อยของกลูโคสประมาณ 2,000-18,000 หน่วย มีค่าความเป็นผลึก (Crystallinity) และระดับการเกิดพอลิเมอร์เชชัน (Degree of polymerization) ที่สูง มีความสามารถในการกักเก็บน้ำ (Water holding capacity) อยู่ในช่วงระหว่าง 60-700 เท่าของน้ำหนักแห้ง จึงทำให้แบคทีเรียเซลลูโลสมีข้อได้เปรียบในเรื่องของคุณสมบัติในด้านต่างๆ เหล่านี้เมื่อเทียบกับเซลลูโลสที่สกัดได้จากพืช ดังแสดงในตารางที่ 2.5 และจากการทดลองหาปริมาณความชื้นของวุ้นที่ได้จากการหมักด้วย *Acetobacter xylinum* โดยนำวุ้นไปอบแห้งที่ระดับอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็นในเดซิเคเตอร์ จากนั้นนำไปชั่งน้ำหนักก่อนจะนำไปคำนวณหาปริมาณความชื้น ซึ่งพบว่าวุ้นมีน้ำเป็นองค์ประกอบสูงถึงร้อยละ 90 โดยน้ำหนัก [76] นอกจากนี้แบคทีเรียเซลลูโลสยังมีค่าความคงทนต่อการเสีรุกร้าง



(Shape retention) และความต้านทานการฉีกขาด (Tear resistance) ที่สูงกว่าเส้นใยสังเคราะห์หลายชนิด

ตารางที่ 2.5 การเปรียบเทียบลักษณะโครงสร้างและสมบัติต่างๆ ของเส้นใยเซลลูโลสที่ได้จากพืชและจากแบคทีเรีย

ลักษณะโครงสร้าง/ สมบัติของเส้นใย เซลลูโลส	เซลลูโลสจากพืช	เซลลูโลสจากแบคทีเรีย
1. ความบริสุทธิ์	พอลิเมอร์ประกอบไปด้วยสารอื่นๆ หลายชนิด	พอลิเมอร์มีความบริสุทธิ์
2. ส่วนประกอบ ภายในพอลิเมอร์	ประกอบไปด้วยเซลลูโลสที่อยู่รวม กับเฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และเพคติน ในสัดส่วนที่แตกต่างกันตามชนิด ของพืช	ประกอบไปด้วยโมเลกุลกลูโคส เพียงชนิดเดียว
3. การจัดเรียงตัวของ โครงสร้างเส้นใย	โครงสร้างมีกิ่งก้านสาขา มักไม่เป็น ระเบียบ	มีการจัดเรียงตัวของเส้นใยอย่าง เป็นระเบียบ
4. ขนาดของเส้นใย	ขนาดของเส้นใยมีขนาดใหญ่	ขนาดของเส้นใยเล็กกว่าเส้นใยจาก พืช 100 เท่า
5. สีของเส้นใย	เส้นใยมีสีขาวหรือค่อนข้างขาว	เส้นใยมีลักษณะใส
6. ความแข็งแรงของ เส้นใย	เส้นใยทนต่อแรงดึงต่ำ	เส้นใยมีความแข็งแรง ทนต่อแรง ดึงสูง
7. ความสามารถในการ อุ้มน้ำของเส้นใย	ความสามารถในการอุ้มน้ำต่ำ (ค่า Water holding capacity อยู่ ในช่วงระหว่าง 10-20 เท่าของ น้ำหนักเซลลูโลสแห้ง)	ความสามารถในการอุ้มน้ำสูง (ค่า Water holding capacity อยู่ ในช่วงระหว่าง 60-700 เท่าของ น้ำหนักเซลลูโลสแห้ง)

และมีความทนต่อแรงดึงได้ดีกว่าเส้นใยสังเคราะห์ อีกทั้งแบคทีเรียเซลลูโลสยังมีค่า Tensile strength ที่สูงกว่าฟิล์มพอลิเอทิลีน (Polyethylene film) หรือไวนิลคลอไรด์ (Vinyl chloride) ถึง 5 เท่า และมีค่า Young's modulus ประมาณ 30,000 เมกะปาสคาล (MPa) ซึ่งสูงกว่าพอลิเมอร์อินทรีย์ (Organic polymers) ทั่วไปถึง 4 เท่า แต่มีลักษณะโครงสร้างของเส้นใยที่เล็กกว่าเส้นใยของ



พืชชั้นสูงและเส้นใยสังเคราะห์ประมาณ 10-1,000 เท่า และ 100 เท่า ตามลำดับ โดยมีความหนาประมาณ 3-4 นาโนเมตร กว้างประมาณ 60-80 นาโนเมตร และยาวประมาณ 180-960 นาโนเมตร สามารถทำปฏิกิริยากับสารเคมีต่างๆ ได้ดี เส้นใยมีลักษณะใส ไม่ละลายในตัวทำละลายต่างๆ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ เมทานอล และอะซิโตน แต่จะละลายได้ในคิวปริเอทิลีนไดอะมิน (Cupriethylenediamine) ซึ่งมีผลทำให้เซลล์โลสพองตัวโดยทำลายพันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมต่อระหว่างโมเลกุลของเซลล์โลส [68, 77]

จากคุณสมบัติต่างๆ ที่กล่าวมาข้างต้น แบคทีเรียเซลล์โลสจึงถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ มากมาย โดยเฉพาะการประยุกต์ใช้แบคทีเรียเซลล์โลสในอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมสิ่งทอ อุตสาหกรรมการผลิตกระดาษ อุตสาหกรรมอาหาร การผลิตยา และการบำบัดของเสีย เป็นต้น [78] นอกจากนี้ยังมีการนำแบคทีเรียเซลล์โลสไปดัดแปลงเป็นส่วนประกอบของเยื่อเมมเบรนต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นส่วนประกอบของลำโพงและกระดาษที่ต้องการความเหนียวสูง หรือแม้แต่ในทางการแพทย์ยังได้นำแบคทีเรียเซลล์โลสไปพัฒนาเพื่อปรับใช้เป็นผลิตภัณฑ์รักษาบาดแผลเนื่องจากมีความเหนียวในสถานะที่มีความชื้นสูงโดยไม่ก่อให้เกิดการระคายเคืองอีกด้วย และยังมีการนำไปปรับใช้เป็นส่วนประกอบในอาหารและเครื่องสำอางด้วยเช่นกัน

การประยุกต์ใช้แบคทีเรียเซลล์โลสในอุตสาหกรรมอาหาร จากสมบัติทางเคมีที่พบว่าเซลล์โลสที่ได้จากการหมักด้วยแบคทีเรียมีความบริสุทธิ์สูง จึงนำเซลล์โลสนี้มาประยุกต์ใช้เป็นส่วนประกอบของอาหาร ทั้งการเป็นวัตถุเจือปนช่วยเพิ่มเนื้อสัมผัสและความคงตัว แบคทีเรียเซลล์โลสมักถูกนำมาใช้ทำวุ้นที่เรียกว่า Nata de coco ซึ่งเป็นโยอาหารสำหรับลดน้ำหนักของทางเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ โดยนำมาใช้เป็นส่วนประกอบในเครื่องดื่มลดน้ำหนักเพื่อตอบสนองผู้บริโภคที่ให้ความสำคัญกับสุขภาพในกระบวนการผลิตวุ้นมะพร้าวที่หมักด้วยแบคทีเรียสายพันธุ์ *Acetobacter xylinum* จะใช้น้ำมะพร้าวเป็นแหล่งคาร์บอนสำหรับจุลินทรีย์เพื่อเปลี่ยนไปเป็นเซลล์โลสภายนอกเซลล์ [79] วุ้นเซลล์โลสแผ่นหนาได้จากการหมักจะถูกนำไปล้างด้วยน้ำสะอาด ต้มจนเดือดเพื่อล้างกรด แล้วจึงนำไปปรุงในน้ำเชื่อมเพื่อใช้สำหรับประกอบอาหาร เช่น ของหวาน อาหารทานเล่น ค็อกเทล เครื่องดื่มผลไม้ และเยลลี่ โดยวุ้นมะพร้าวที่ได้จะมีเนื้อสัมผัสนุ่ม เหนียวหนึบ ผิวหน้าเรียบ ฉ่ำน้ำ ไม่มีคลอเรสเตอรอล มีปริมาณไขมันต่ำ และให้พลังงานต่ำ [80] มีรายงานว่าส่วนผสมเสริมโยอาหารสูงของ Nata de coco และซีเรียลสามารถลดระดับไขมันในผู้บริโภคได้ [81] นอกจากนี้แบคทีเรียเซลล์โลสยังเป็นหนึ่งในวัสดุชีวภาพที่เหมาะสมในอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์เพื่อนำมาใช้ในการปกป้องและถนอมอาหาร เนื่องจากมีคุณสมบัติในการย่อยสลายทางชีวภาพได้ง่าย ปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม และป้องกันความชื้นได้ดี แต่น่าเสียดายที่มีคุณสมบัติในการต้านเชื้อแบคทีเรีย (Antibacterial) และสารต้านอนุมูลอิสระ (Antioxidant) เพื่อป้องกันการปนเปื้อนในอาหาร ดังนั้นแบคทีเรียเซลล์โลสคอมโพสิตจึงถูกนำมาใช้เพื่อให้ได้คุณสมบัติเหล่านี้แทน [82] ดังในตารางที่ 2.6 [68, 83]

ตารางที่ 2.6 การประยุกต์ใช้งานของแบคทีเรียเซลลูโลสและแบคทีเรียเซลลูโลสโคพอสิตในอุตสาหกรรมอาหาร

ลำดับที่	ชนิดของเซลลูโลส	หน้าที่ในการเป็นส่วนประกอบ	ประเภทอาหาร
1	แบคทีเรียเซลลูโลส (โนซิน)	ยับยั้งจุลินทรีย์ในบรรจุภัณฑ์อาหาร	เนื้อสัตว์
2	แบคทีเรียเซลลูโลส (พอลิโนซิน)	ขึ้นรูปบรรจุภัณฑ์อาหาร	ไส้กรอก
3	แบคทีเรียเซลลูโลส	อิมัลซิไฟเออร์	ซูริมิ
4	คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส	ควบคุมการไหล	แป้งโด
5	ไฮดรอกซีโพรพิล เมทิลเซลลูโลส	เพิ่มลักษณะทางด้านเนื้อสัมผัส	วิปครีม
6	เมทิลเซลลูโลส	ยืดอายุการเก็บรักษา	ไข่
7	เมทิลเซลลูโลส	ช่วยในการดูซึมเข้าสู่ร่างกาย	วิตามินซี

การประยุกต์ใช้แบคทีเรียเซลลูโลสในอุตสาหกรรมยาและการแพทย์ ปัจจุบันแบคทีเรียเซลลูโลสเป็นชีววัสดุที่มีบทบาทสำคัญในทางการแพทย์เป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นวัสดุที่ได้จากธรรมชาติจึงมีความเป็นมิตรต่อร่างกาย (Biocompatibility) และสามารถช่วยกระตุ้นการซ่อมแซมเนื้อเยื่อได้ดีกว่าชีววัสดุสังเคราะห์อื่นๆ ซึ่งในทางการแพทย์และทางเภสัชกรรมมีการนำชีววัสดุมาใช้งานอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน โดยเฉพาะการนำมาทำเป็นพอลิเมอร์ผสม เช่น ไฮดรอกซีเมทิลเซลลูโลส (Hydroxymethyl cellulose; HMC) คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส (Carboxymethyl cellulose; CMC) และเซลลูโลสอะซิเตต (Cellulose acetate; CA) เป็นต้น [84] หรือนำพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol) มาผสมกับแบคทีเรียเซลลูโลส เพื่อช่วยให้เส้นใยมีความแข็งแรงและทนทานมากขึ้น แล้วนำมาใช้เป็นสารเพิ่มความหนืดและความคงตัวในผลิตภัณฑ์อาหาร ยา และเครื่องสำอาง นอกจากนี้ยังมีการนำสารปฏิชีวนะหรืออนุภาคของเงินมาเคลือบลงบนแบคทีเรียเซลลูโลสเพื่อนำไปใช้ในการผลิตหนังเทียมหรือผ้าพันแผลสำหรับรักษาแผลติดเชื้อ ตลอดจนการพัฒนาแบคทีเรียเซลลูโลสสำหรับการผลิตอวัยวะเทียมต่างๆ เช่น หลอดเลือดเทียม และเยื่อเลือกผ่าน เป็นต้น โดยการนำแบคทีเรียเซลลูโลสมาประยุกต์ใช้เพื่อทำเป็นวัสดุปิดแผลนั้นมีวัตถุประสงค์เพื่อช่วยลดความถี่ในการทำแผลและคงความชุ่มชื้นให้กับแผลโดยไม่ต้องเปิดวัสดุปิดแผลออกมาเพื่อทายาที่แผลบ่อยๆ นอกจากนี้แผ่นแบคทีเรียเซลลูโลสยังช่วยลดการสร้างเนื้อเยื่อที่มากเกินไป ช่วยลดเนื้อตาย และรักษาความชุ่มชื้นที่เหมาะสมให้กับแผล จึงทำให้เป็นวัสดุปิดแผลที่ไม่ติดกับผิวหนังภายหลังจากการเปลี่ยนวัสดุปิดแผล อีกทั้งยังเหมาะสำหรับการนำไปใช้ปิดแผลที่มีสาร

คัดหลั่งมากอีกด้วย แต่แผ่นปิดแผลแบบที่เรียเซลล์โลสที่นำเข้ามาจากต่างประเทศยังคงมีราคาค่อนข้างแพงอยู่ จึงมีการนำเข้ามาใช้ในวงจำกัด [68]

การประยุกต์ใช้แบคทีเรียเซลล์โลสในพอลิเมอร์คอมโพสิตและในด้านอื่นๆ แม้ว่าแบคทีเรียเซลล์โลสจะมีคุณสมบัติเฉพาะตัว แต่ก็ยังมีข้อจำกัดในการใช้งาน เช่น ขาดคุณสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรีย (Antibacterial) ความโปร่งใสทางแสง (Optical transparency) และความสามารถในการรองรับความเครียด (Stress bearing capability) เพื่อเอาชนะข้อจำกัดเหล่านี้ แบคทีเรียเซลล์โลสคอมโพสิตที่ประกอบไปด้วยส่วนของเมทริกซ์และวัสดุเสริมแรงจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก ด้วยความที่แบคทีเรียเซลล์โลสเป็นเส้นใยที่มีการจัดเรียงตัวเป็นรูพรุนตามธรรมชาติ มันจึงทำหน้าที่เป็นเมทริกซ์สำหรับกักเก็บอนุภาคต่างๆ จากวัสดุเสริมแรงชนิดต่างๆ โดยวัสดุเสริมแรงที่มายึดเกาะจะให้คุณสมบัติเพิ่มเติมแก่แบคทีเรียเซลล์โลส ซึ่งส่งผลทำให้แบคทีเรียเซลล์โลสมีคุณสมบัติทั้งทางชีวภาพ ทางกายภาพ และทางเคมี [59] แต่ความเป็นจริงแล้วแบคทีเรียเซลล์โลสมีศักยภาพเป็นได้ทั้งเมทริกซ์และวัสดุเสริมแรง โดยแบคทีเรียเซลล์โลสคอมโพสิตมากมายสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีแบบ in situ หรือ ex situ สำหรับวิธีแบบ in situ วัสดุเสริมแรงจะถูกเติมลงไปในพอลิเมอร์ระหว่างการสังเคราะห์ [56] ในขณะที่วิธีแบบ ex situ แบคทีเรียเซลล์โลสจะถูกชุบด้วยวัสดุเสริมแรง [69] ดังแสดงในตารางที่ 2.7 แบคทีเรียเซลล์โลสคอมโพสิตต่างๆ จะถูกสังเคราะห์ขึ้นมาจากฟังก์ชันการใช้งานที่แตกต่างกัน ซึ่งแบคทีเรียเซลล์โลสคอมโพสิตสามารถเป็นได้ทั้งวัสดุอินทรีย์หรืออนินทรีย์ เช่น พอลิเมอร์ [85] โลหะหรือออกไซด์ของโลหะ [86] วัสดุที่เป็นของแข็ง [87] และวัสดุนาโน [88] จะเห็นว่าปัจจุบันมีการนำแบคทีเรียเซลล์โลสไปประยุกต์ใช้ในงานด้านวัสดุต่างๆ กันอย่างแพร่หลาย โดยอาศัยเทคโนโลยีและเทคนิคเฉพาะในการดัดแปลงโครงสร้างและคุณสมบัติทางเคมี เช่น การนำแบคทีเรียเซลล์โลสไป

ตารางที่ 2.7 แบคทีเรียเซลล์โลสคอมโพสิตและการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ

ลำดับที่	ช่องทางการนำไปใช้	วัสดุเสริมแรง	การนำไปใช้งาน
1	อิเล็กทรอนิกส์	แกรไฟต์นาโนเพลทเลท	การนำไฟฟ้า
2	อิเล็กทรอนิกส์	กรดพอลิ-4-สไตรีนซัลโฟนิค	รีด็อกซ์โพลีเมอร์แบตเตอรี่
3	ชีวการแพทย์/ อุตสาหกรรม	ไคโตซาน	ฟิล์มนาโน
4	ชีวการแพทย์	ไฮดรอกซีอะพาไทต์	วิศวกรรมเนื้อเยื่อกระดูก
5	ชีวการแพทย์	อนุภาคนาโนของเงิน	แผ่นปิดแผลต้านเชื้อแบคทีเรีย
6	ชีวการแพทย์	พาราฟิน	โครงค้ำยันกระดูก
7	อิเล็กทรอนิกส์	พอลิยูรีเทน	พื้นผิวฟิล์มของไดโอดเปล่งแสง

ผสมกับเส้นใยคาร์บอน เพื่อช่วยให้เส้นใยขึ้นรูปเป็นแผ่นได้ง่าย หรือการนำซิตไฟเบอร์คาร์บอนกัมมันต์ไปผสมกับแบคทีเรียเซลลูโลสเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับสารพิษ นอกจากนี้ยังมีการนำแบคทีเรียเซลลูโลสไปผลิตเป็นกระดาษลำโพง ซึ่งทำให้คุณภาพของเสียงดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้วัสดุชนิดอื่นอีกด้วย อีกทั้งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ากลูโคสเป็นแหล่งคาร์บอนที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพมากที่สุดในการนำไปผลิตและพัฒนาเป็นพลาสติกชีวภาพต่อไป [68, 83]



รูปที่ 2.15 ชาหมักคอมบูชา

เมื่อเร็วๆ นี้ “คอมบูชา” หรือ “กอมบูชา” (Kombucha) หรือที่เรียกกันว่า “ชาหมัก” ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในหมู่เครื่องดื่มสายสุขภาพ และดูเหมือนว่าจะได้รับความนิยมมากขึ้นเรื่อยๆ ด้วยน้ำชาหมักรสเปรี้ยวซ่าที่อัดแน่นไปด้วยคุณประโยชน์ต่อร่างกาย โดยคอมบูชาเป็นเครื่องดื่มที่ไม่มีแอลกอฮอล์หรือมีในปริมาณที่น้อยมากประมาณร้อยละ 0.5 มีค่าคาเฟอีน (Caffeine) 12.4-41.6 มิลลิกรัมต่อ 100 มิลลิลิตร ซึ่งน้อยกว่าค่าคาเฟอีนในกาแฟที่มีถึง 38.6-65.2 มิลลิกรัมต่อ 100 มิลลิลิตร และในระหว่างการหมักอาจทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้น จึงทำให้มีความซ่าเหมือนเครื่องดื่มอัดแก๊ส ซึ่งมีประวัติศาสตร์ยาวนานกว่า 2,000 ปี ในประเทศจีนตอนเหนือ รัสเซีย และแถบยุโรปตะวันออก โดยมีหลายตำนานที่เล่าขานถึงต้นกำเนิด แต่หนึ่งในตำนานที่เป็นที่รู้จักกันดีคือในสมัยของราชวงศ์ฉินราวๆ 221 ปีก่อนคริสตกาล กล่าวว่า จินซี ฮองเต้ (Qin Shi Huang) เป็นคนแรกที่ทำเครื่องดื่มชนิดนี้ขึ้นมาเพื่อใช้เป็นยาอายุวัฒนะ และด้วยสรรพคุณอันเลื่องลือจึงถูกเรียกขานนามว่า “ชาอมตะ” ซึ่งถ้าพิจารณาถึงตำรับยาจีนแผนโบราณที่มีอายุมากกว่า 5,000 ปี กับการใช้พืชพันธุ์และส่วนของสัตว์นานาชนิดมาปรุงเป็นยา ก็คงไม่น่าแปลกใจถ้าจะพบว่าจินคือชาติแรกที่ค้นพบเครื่องดื่มชนิดนี้

คอมบูชาจัดเป็นเครื่องดื่มที่มีสรรพคุณทางยา โดยมีจุลินทรีย์โพรไบโอติกส์ (Probiotics) ซึ่งเป็นจุลินทรีย์ชนิดดีที่ร่างกายไม่สามารถสร้างขึ้นเองได้ มีส่วนช่วยรักษาสมดุลของระบบทางเดินอาหารและระบบขับถ่าย หากใช้ชาเขียวในการหมักจะได้รับประโยชน์ของชาเขียวอย่างสารพอลิฟีนอลที่เป็นสารแอนติออกซิแดนต์ดีต่อร่างกาย ช่วยลดระดับคอเลสเตอรอล น้ำตาลในเลือด และไขมันสะสมบริเวณหน้าท้อง เพราะช่วยเผาผลาญแคลอรี ลดการสะสมของสารตกค้างในตับและไต ช่วยล้างพิษหรือของเสียตกค้างในร่างกาย ทำให้อนอนหลับได้ดีขึ้น กระตุ้นการสร้างพลังงาน สร้างภูมิคุ้มกัน แก้อาการโรคหอบหืด โรคผิวหนังอักเสบและโรคปวดข้อ เป็นต้น เนื่องจากในลำไส้มีทั้งจุลินทรีย์ชนิดดีและชนิดไม่ดี การดื่มคอมบูชาจึงมีส่วนช่วยในการทำให้ระบบนิเวศของจุลินทรีย์ในลำไส้เกิดความสมดุลมากยิ่งขึ้น เพราะเป็นการเพิ่มจำนวนจุลินทรีย์สุขภาพ ไม่ให้จุลินทรีย์ชนิดไม่ดีที่พยายามควบคุมลำไส้ ซึ่งนำไปสู่ความเจ็บป่วย ดังนั้นการมีจุลินทรีย์ชนิดดีในลำไส้มาก ยิ่งช่วยเสริมสร้างสุขภาพที่ดี เป็นการกระตุ้นระบบภูมิคุ้มกันให้กับร่างกาย ทั้งนี้ยังพบกรดอินทรีย์ที่มีประโยชน์มากมาย อาทิ กรดอะซิติก (Acetic acid) ที่ช่วยยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียก่อโรคบางชนิด กรดแลคติก (Lactic acid) ที่ช่วยในการย่อยอาหาร รวมถึงกรดอะมิโน (Amino acid) และกรดนิวคลีอิก (Nucleic acid) ที่ช่วยเสริมสร้างภูมิคุ้มกันและซ่อมแซมเซลล์ให้กับเนื้อเยื่อ นอกจากนี้ยังมีกรดกลูคูโรนิก (Glucuronic acid) ที่ช่วยล้างพิษตับ และสาร DSL (D-saccharic acid-1, 4-lactone) ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในคอมบูชา ช่วยส่งเสริมให้ตับขับสารพิษและสารก่อมะเร็งได้ และยังช่วยยับยั้งไม่ให้สารพิษถูกดูดซึมกลับเข้าสู่ร่างกายโดยแบคทีเรียบางชนิดในลำไส้ใหญ่อีกด้วย

คอมบูชาคือน้ำชาหมักหรือน้ำเอนไซม์ที่เกิดจากกระบวนการหมักตามธรรมชาติ ประกอบไปด้วยกระบวนการผลิตสองส่วนหลัก คือ ส่วนของหัวเชื้อจุลินทรีย์พันธุ์ดีหรือที่เรียกว่า “SCOBY” (a Symbiotic colony of bacteria and yeast) และส่วนผสมน้ำชา ในส่วนของ SCOBY ใช้เพียงผลไม้รสเปรี้ยว 3 ส่วน น้ำตาล 1 ส่วน และน้ำไม่เกิน 10 ส่วน ผสมเข้าด้วยกัน หมักไว้ในที่ร่มประมาณ 1-2 เดือน จากนั้นกรองกากออกให้เหลือแต่น้ำ แล้วหมักต่ออีก 3-6 เดือน จะได้เป็นวุ้นของ SCOBY ที่คล้ายก้อนเห็ดลอยอยู่ ดังนั้น SCOBY จึงอาจกล่าวได้ว่าเป็นส่วนผสมของแบคทีเรียและยีสต์ หลังจากหมักบ่มชาไประยะหนึ่งแล้วจะทำให้เกิดแผ่นวุ้นหนึ่ๆ ลอยอยู่บนน้ำชาที่มีรูปร่างคล้ายเห็ด ทำให้บางคนเรียกว่าชาเห็ด (Mushroom tea) และ SCOBY นี้จะเข้าไปทำหน้าที่ย่อยสลายน้ำตาลให้กลายเป็นสารอาหารที่มีประโยชน์ต่อระบบภายในร่างกาย ในส่วนผสมน้ำชาจะใช้เพียงน้ำชา 4 ส่วน โดยนำใบชาเขียวหรือชาดำมาต้มในน้ำเดือด 10-15 นาที เพื่อสกัดสารอาหารและแร่ธาตุต่างๆ แล้วกรองใบชาออก แล้วนำไปต้มตอกกับน้ำตาล 1 ส่วน เพื่อเป็นแหล่งสารอาหารในการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ แล้วพักไว้ให้เย็นตัวลง จากนั้นเทใส่ในภาชนะที่เลือกไว้ อาจเป็นขวดหรือโถน้ำ แต่ไม่ควรทำจากโลหะ สแตนเลส อลูมิเนียม หรือพลาสติก เพราะคอมบูชามีฤทธิ์เป็นกรดจะทำให้ได้รับสารพิษจากวัสดุพวกนี้ปนเปื้อนเข้าไปในเครื่องดื่ม ซึ่งแนะนำให้เลือกใช้ภาชนะเป็นโหลแก้วจะดีที่สุด ควบคู่ไปกับการใช้ผ้า

ขาวบางในการปิดฝา แพนฟาสแตนเลส หรือฝาพลาสติก ในระหว่างการหมัก หลังจากนั้นเติมหัวเชื้อจุลินทรีย์พันธุ์ดีหรือ SCOBY ที่ได้จากส่วนแรกลงไปในโหลที่เป็นส่วนผสมน้ำชา ไม่ต้องปิดฝาแน่น อาจใช้ผ้าขาวบางปิดฝาเอาไว้ หมักบ่มทิ้งไว้ในที่ร่ม (อุณหภูมิห้อง) อย่างน้อย 7-21 วัน แต่ไม่ควรนานกว่านี้เพราะชาอาจกลายเป็นน้ำส้มสายชูที่มีรสเปรี้ยวเกินกว่าจะดื่มได้ หลังจากนั้นให้เทเฉพาะน้ำออกมาใส่ขวดแช่เย็นสำหรับดื่ม เมื่อใกล้หมดก็เพียงตักน้ำชาใหม่ แล้วใส่หัวเชื้อกับน้ำชาอีกนิดหน่อยจากโหลเดิมก็สามารถหมักต่อไปได้อีกเรื่อยๆ โดยในระหว่างกระบวนการหมักจะมีแผ่นวุ้นเป็นเหมือนฝ้าสีขาวขุ่นค่อยๆ เกิดขึ้นที่บริเวณผิวน้ำชา ซึ่งก็คือแผ่นเส้นใยเซลลูโลสที่เรียกว่า เพลลิเคิล (Pellicle) หรือ daughter SCOBY ซึ่งสามารถแยกออกไปหมักเพิ่มได้อีกเรื่อยๆ โดยแบคทีเรียที่เป็นผู้สร้าง SCOBY นี้จะอยู่ในกลุ่มของแบคทีเรียกรดอะซิติก (Acetic acid bacteria) และมีสายพันธุ์หลักๆ คือ *Acetobacter xylium* นั่นเอง [89-91]

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นว่าแบคทีเรียเซลลูโลสเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการหมักคอมบูชา SCOBY ในลักษณะของแผ่นวุ้นหรือเพลลิเคิล ซึ่งคนส่วนใหญ่มักจะนำไปทิ้งหลังจากกระบวนการหมักเสร็จสิ้นหรืออาจเก็บไว้บางส่วนเพียงเล็กน้อยเท่านั้นเพื่อใช้เป็นหัวเชื้อในการหมักครั้งต่อไป จึงทำให้มีงานวิจัยเกิดขึ้นมากมายเพื่อศึกษาวิธีการเตรียมและคุณสมบัติของแบคทีเรียเซลลูโลสที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการหมักคอมบูชา SCOBY รวมถึงการนำไปประยุกต์ใช้ให้เกิดประโยชน์ในด้านต่างๆ

Goh และคณะ [92] ได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของซูโครสและเวลาที่ใช้ในการหมักในน้ำชาดำ (คอมบูชา) ต่อผลผลิตที่เกิดขึ้นของแบคทีเรียเซลลูโลส โดยพวกเขาได้ทำการหมักน้ำชาดำตามธรรมชาติเป็นระยะเวลา 0, 2, 4 และ 8 วัน และใช้ความเข้มข้นของซูโครสที่แตกต่างกันได้แก่ 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 190, 210, 230 และ 250 กรัมต่อลิตร พวกเขาพบว่าน้ำชาดำที่มีความเข้มข้นของซูโครส 90 กรัมต่อลิตร ให้ผลผลิตของแบคทีเรียเซลลูโลสสูงที่สุดที่ประมาณ 66.9 เปอร์เซ็นต์ อีกทั้งความหนาและผลผลิตของแบคทีเรียเซลลูโลสจะเพิ่มขึ้นตามเวลาที่ใช้ในการหมัก โดยผลผลิตของแบคทีเรียเซลลูโลสจะเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อความลึกที่เพิ่มขึ้น ผลการศึกษานี้จึงแสดงให้เห็นว่าแบคทีเรียเซลลูโลสจะถูกสร้างขึ้นในระหว่างการหมักแบบคงที่ของน้ำชาดำในช่วงระยะเวลา 8 วัน และความเข้มข้นของซูโครสซึ่งถูกใช้เป็นแหล่งคาร์บอนหลักมีอิทธิพลอย่างมากต่อผลผลิตของเซลลูโลสที่เกิดขึ้นจากแบคทีเรีย อีกทั้งยังชี้ให้เห็นว่าผลผลิตของแบคทีเรียเซลลูโลสขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยที่จำเป็นต้องปรับให้มีความเหมาะสมเพื่อให้ได้ผลผลิตที่สูงที่สุด

Goh และคณะ [93] ได้ทำการศึกษาถึงลักษณะโครงสร้างและคุณสมบัติทางกายภาพของแบคทีเรียเซลลูโลสที่ผลิตได้จากการหมักในน้ำชาดำ (คอมบูชา) ต่อจากงานก่อนหน้าในปีเดียวกัน โดยพวกเขาได้นำแบคทีเรียเซลลูโลสที่ผลิตได้จากการหมักเป็นเวลา 8 วัน มาทดสอบเปรียบเทียบกับไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส (MCC) ทางการค้า โดยใช้เทคนิค SEM, FTIR, XRD, ไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm) และสมบัติการบวมตัว (Swelling properties) พบว่า

ชั้นของแบคทีเรียเซลลูโลสประกอบไปด้วยโครงสร้างเครือข่ายของเส้นใยเซลลูโลสขนาดกะทัดรัดที่มีไมโครไฟบริลละเอียดมาก และแสดงระดับความเป็นผลึกที่สูงมากที่ประมาณ 81.3 ซึ่งมากกว่าของ MCC ทางการค้าเล็กน้อย อีกทั้งยังแสดงการมีอยู่จริงของบริเวณที่เป็นลักษณะเฉพาะของอะโนเมอร์คาร์บอน (Anomeric carbons) ด้วยเทคนิค FTIR ที่ตำแหน่ง  $960-730\text{ cm}^{-1}$  และยืนยันการเชื่อมโยงกันด้วยพันธะไกลโคซิดิกชนิดปีตา (1,4) ที่ตำแหน่ง  $891.59\text{ cm}^{-1}$  และยังชี้ให้เห็นว่าแบคทีเรียเซลลูโลสปราศจากสิ่งปนเปื้อน เช่น ลิกนินหรือเอมิเซลลูโลส ซึ่งมักมีอยู่ในเซลลูโลสของพืช นอกจากนี้ยังพบว่าแบคทีเรียเซลลูโลสมีค่าการกักเก็บของเหลวหรือค่าการบวมตัวที่สูงกว่าของ MCC ทางการค้า ที่ประมาณ 10-160 เปอร์เซ็นต์ และ 5-70 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เนื่องจากโครงสร้างของแบคทีเรียเซลลูโลสสามารถก่อให้เกิดพันธะไฮโดรเจนได้อย่างง่ายดายเมื่อเทียบกับ MCC ทางการค้า อีกทั้งกราฟไอโซเทอมของการดูดซับยังแสดงความคล้ายคลึงกันระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับสารที่มีความเป็นผลึกบริสุทธิ์ จึงสรุปได้ว่าแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีความเป็นผลึกสูงสามารถผลิตได้สำเร็จจากการหมักด้วยน้ำชาดำหรือคอมบูชา

AL-Kalifawi และคณะ [94] ศึกษาตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อผลผลิตของแบคทีเรียเซลลูโลสที่ได้จากกระบวนการหมักด้วยคอมบูชา โดยน้ำชาจะถูกหมักตามธรรมชาติเป็นระยะเวลา 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 วัน และใช้ความเข้มข้นของชาดำและซูโครสในปริมาณที่แตกต่างกัน ได้แก่ 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 กรัมต่อลิตร และ 70, 80, 90, 100, 130, 160, 190 กรัมต่อลิตร ตามลำดับ พวกเขาพบว่าความเข้มข้นของชาดำที่ 10 กรัมต่อลิตร ให้ผลผลิตของแบคทีเรียเซลลูโลสมากที่สุดที่ประมาณ 55.46 กรัมต่อลิตร ความเข้มข้นของซูโครสที่ 100 กรัมต่อลิตร ให้ผลผลิตของแบคทีเรียเซลลูโลสสูงที่สุดที่ 63.58 กรัมต่อลิตร และระยะเวลาการหมักที่ 18 วัน ให้ผลผลิตของแบคทีเรียเซลลูโลสมากที่สุดที่ 63.58 กรัมต่อลิตร นอกจากนี้พวกเขายังพบว่าอุณหภูมิก็เป็นอีกปัจจัยที่สำคัญต่อการเจริญเติบโตของแบคทีเรียเซลลูโลสเช่นเดียวกัน โดยแบคทีเรียเซลลูโลสจะก่อตัวในช่วงอุณหภูมิ 20-50 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิสูงกว่า 50 องศาเซลเซียส จะทำให้การก่อตัวของแบคทีเรียเซลลูโลสลดลง อีกทั้งยังพบว่าผลผลิตของแบคทีเรียเซลลูโลสจะเพิ่มขึ้นตามพื้นที่ผิวและความลึกของน้ำชาที่เพิ่มขึ้น จากผลการวิจัยนี้จึงสรุปได้ว่าความเข้มข้น อุณหภูมิ ระยะเวลา พื้นที่ผิว และความลึกของน้ำชา มีอิทธิพลเป็นอย่างมากต่อผลผลิตของแบคทีเรียเซลลูโลส ซึ่งจำเป็นต้องปรับให้เหมาะสมเพื่อให้ได้ผลผลิตที่สูงที่สุด

Amarasekara และคณะ [95] ทำการเปรียบเทียบวิธีการที่ง่ายและปรับขนาดได้ 4 วิธีสำหรับการทำให้บริสุทธิ์ของเมทริกซ์แบคทีเรียเซลลูโลสที่เกิดขึ้นเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการหมักชาคอมบูชา ได้แก่ วิธี A จะทำการล้างด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1.0 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จำนวน 2 ครั้ง แล้วทำการฟอกสีด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วิธี B จะทำการล้างด้วย

โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1.0 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จำนวน 2 ครั้ง แล้วทำการพอกสีด้วยโซเดียมไฮโปคลอไรท์เข้มข้น 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วิธี C จะทำการล้างด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1.0 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จำนวน 2 ครั้ง แล้วทำการพอกสีด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และวิธี D จะทำการล้างด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1.0 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จำนวน 2 ครั้ง แล้วทำการพอกสีด้วยโซเดียมไฮโปคลอไรท์เข้มข้น 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าวิธี D เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด และให้ตัวอย่างของแบคทีเรียเซลล์โลสที่มีค่าความขาวสูงสุดที่  $81.4 \pm 4.8$  จึงสรุปได้ว่าการล้างด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และพอกสีด้วยโซเดียมไฮโปคลอไรท์จะสามารถนำไปใช้ในการทำให้บริสุทธิ์ของแบคทีเรียเซลล์โลสจากคอมบูชา SCOBY เฟลลิกัลที่เกิดขึ้นเป็นของเสียในอุตสาหกรรมการหมักชาคอมบูชาได้

Tapias และคณะ [96] ได้ทำการศึกษาการผลิตฟิล์มแบคทีเรียเซลล์โลสจากการหมักคอมบูชาด้วยส่วนผสมของสมุนไพรที่แตกต่างกันทั้งหมด 6 ชนิด ได้แก่ ชาดำ ชาเขียว ชามาเต (Yerba mate) ลาเวนเดอร์ ออริกาโน และเมล็ดยี่ห่วย (Fennel) และเติมด้วยซูโครส 100 กรัมต่อลิตร เพื่อเป็นอาหารเลี้ยงเชื้อ พบว่าการผลิตฟิล์มให้ผลสูงที่สุดหลังจากหมักไปเป็นระยะเวลา 21 วัน การผสมด้วยชาดำ ชาเขียว ชามาเต ลาเวนเดอร์ ออริกาโน และเมล็ดยี่ห่วยให้สารอาหารและไฟโตเคมีคอลที่แตกต่างกัน ซึ่งส่งผลต่อการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการหมัก (Fermentation kinetics) การผลิตเซลล์โลส การเปลี่ยนผลผลิตของน้ำตาลเป็นพอลิเมอร์เซลล์โลส จำนวนจุลินทรีย์ ผลผลิตในกระบวนการ และความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระ (Antioxidant activity) ของอาหารเลี้ยงเชื้อโดยฟิล์มแบคทีเรียเซลล์โลสที่ได้รับจะมีความหนาของฟิล์ม ความยืดหยุ่น และสีที่แตกต่างกัน แต่มีสมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล และสมบัติการอุ้มน้ำที่เหมือนกันคือ เป็นวัสดุที่มีลักษณะเหมือนยางและคล้ายแก้ว เนื่องจากมีความต้านทานเชิงกลและมอดูลัสยืดหยุ่นที่สูง แต่มีค่าการยึดตัว ณ จุดขาดที่ต่ำ นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มที่ได้จากการผสมชามาเต (Yerba mate) มีความสามารถในการต้านอนุมูลอิสระที่สูงที่สุดประมาณ  $93 \pm 4$  เปอร์เซ็นต์ จึงสามารถป้องกันการเกิดออกซิเดชันของอาหารได้ ซึ่งเป็นคุณสมบัติเชิงแอคทีฟของวัสดุสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นบรรจุภัณฑ์อาหาร จึงเป็นวัสดุชีวภาพที่สามารถนำไปใช้ในการพัฒนาเป็นวัสดุสัมผัสอาหารซึ่งมีฤทธิ์ต้านอนุมูลอิสระได้เยี่ยม



### 2.3 แกรฟีน (Graphene)

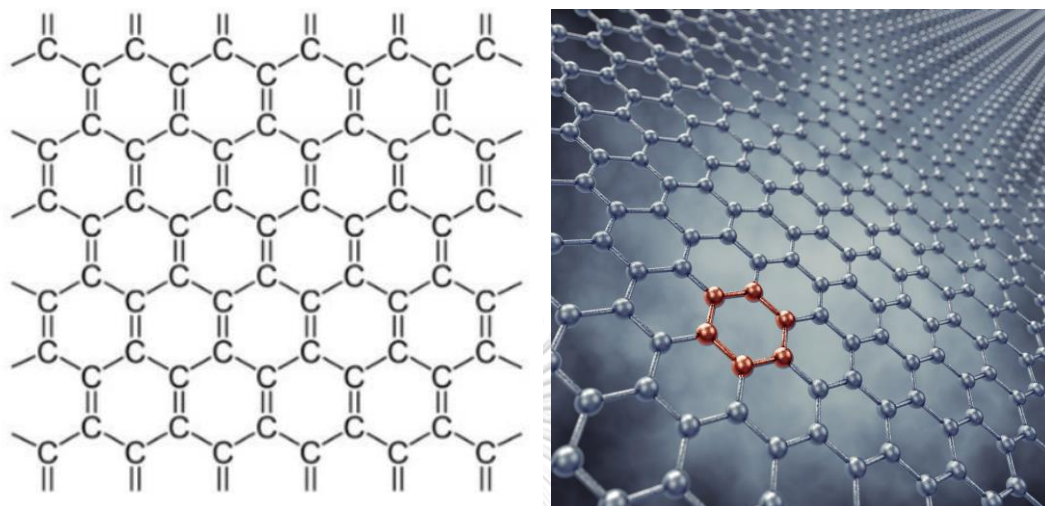
ในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมาคงเคยได้ยินชื่อของวัสดุมหัศจรรย์ชนิดใหม่ที่เรียกกันว่า “แกรฟีน (Graphene)” ซึ่งเป็นอีกหนึ่งอัญรูป (Allotrope) ของคาร์บอนที่มีการค้นพบตั้งแต่ปี ค.ศ. 2004 โดยสองนักฟิสิกส์ชาวรัสเซีย ศ.ดร. อังเดร ไกม์ (Andre Geim) และ ศ.ดร. คอนสแตนติน โนโวเซลอฟ (Konstantin Novoselov) จากมหาวิทยาลัยแมนเชสเตอร์ สหราชอาณาจักร ซึ่งผลงานการค้นพบแกรฟีนดังกล่าว ทำให้ทั้งสองท่านได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ในปี ค.ศ. 2010 จึงทำให้ทั่วโลกต่างหันมาสนใจวัสดุชนิดใหม่นี้เป็นอย่างมาก [97]



รูปที่ 2.16 ภาพถ่ายของ ศ.ดร. อังเดร ไกม์ (ซ้าย) และ ศ.ดร. คอนสแตนติน โนโวเซลอฟ (ขวา) [98]

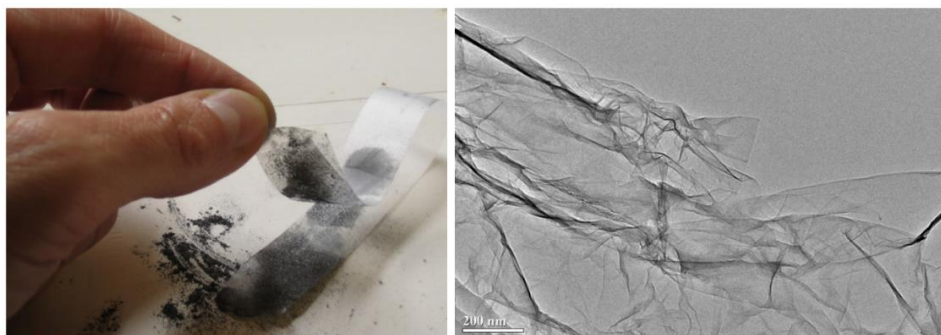
แกรฟีน (Graphene) คือวัสดุในสองมิติที่มีโครงสร้างเป็นหนึ่งชั้นอะตอมของคาร์บอนที่จัดเรียงตัวกันอย่างหนาแน่น โดยจะเรียงตัวต่อกันในลักษณะเป็นโครงสร้างรูปหกเหลี่ยม (Hexagonal) ที่มีไฮบริดไดเซชัน (Hybridization) แบบ  $sp^2$  ที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนต์ที่มีความแข็งแรงและมีลักษณะโครงสร้างคล้ายรังผึ้ง ซึ่งแกรฟีนถือว่าเป็นผลึกสองมิติของคาร์บอนบริสุทธิ์หรืออาจกล่าวได้ว่าเป็นแผ่นคาร์บอนบริสุทธิ์ที่บางมากๆ มีความหนาเท่ากับเส้นผ่านศูนย์กลางของอะตอมคาร์บอนเพียง 1 ตัวเท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.17 ในตอนเริ่มแรกแผ่นแกรฟีนที่ทำได้ยังเป็นเพียงเกล็ดชิ้นเล็กๆ ที่มีขนาดไม่เกิน 1 ตารางมิลลิเมตรเท่านั้น แต่ปัจจุบันมีวิธีการใหม่ๆ ที่สามารถผลิตแผ่นแกรฟีนขนาดพื้นที่ระดับ  $0.5 \times 0.5$  ตารางเมตรหรือใหญ่กว่าได้แล้ว โดยหากนำแกรฟีนมาวางซ้อนกันหลายๆ ชั้นก็

จะได้เป็นแกรไฟต์หรือที่รู้จักกันดีในรูปของไส้ดินสอนั่นเอง เนื่องจากแกรไฟต์มีความหนาเพียงแค่คาร์บอนอะตอมเดียว จึงทำให้มีสมบัติเฉพาะตัวที่แตกต่างออกไปจากคาร์บอนอัญรูปอื่นๆ



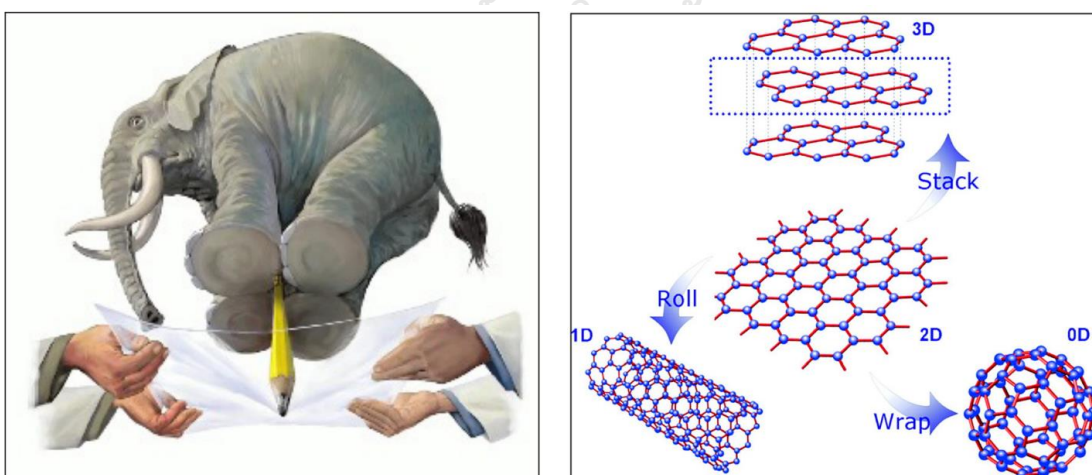
รูปที่ 2.17 ลักษณะโครงข่ายอะตอมคาร์บอนของแกรไฟต์

ก่อนหน้าการค้นพบแกรไฟต์นักวิทยาศาสตร์มีความคิดว่า วัสดุสองมิติไม่มีความเสถียรมากพอที่จะแยกออกมาให้มีความหนาเพียงแค่อะตอมชั้นเดียวได้ เพราะแต่ละชั้นจะมีแรงดึงดูดระหว่างกันที่เรียกว่า แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) หรืออาจจะห่อตัวกันกลายเป็นทรงกลมเพื่อรักษาความเสถียร แต่อย่างไรก็ดีนักฟิสิกส์รางวัลโนเบลทั้งสองท่านก็สามารถแยกแกรไฟต์ที่มีความหนาเพียงหนึ่งชั้นอะตอมได้สำเร็จ โดยการแยกชั้นแกรไฟต์จากแกรไฟต์ในเบื่องตันนั้นสามารถทำได้ง่ายๆ ด้วยเทคนิค Micromechanical cleavage หรือการเอาสก็อตเทปทาบบลงบนแกรไฟต์แล้วดึงออก จากนั้นก็นำไปทาบบลงบนสก็อตเทปอีกอันหนึ่งแล้วดึงออก ในแต่ละครั้งแผ่นแกรไฟต์ที่ติดอยู่บนสก็อตเทปก็จะบางลงเรื่อยๆ จนกระทั่งได้แผ่นที่บางที่สุดแค่อะตอมเดียวเท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 การใช้สก็อตเทปในการลอกชั้นแกรไฟต์ให้บางลง (ซ้าย)  
และภาพถ่ายแกรไฟต์ด้วยเทคนิค TEM (ขวา)

สิ่งแรกที่สังเกตได้คือ สีที่จางลงเรื่อยๆ เนื่องจากชั้นแกรไฟต์บางลง แกรฟีนนั้นจะมีความโปร่งใส (Transparent) แสงสามารถส่องผ่านได้กว่าร้อยละ 97 แต่แกรฟีนเป็นวัสดุที่บางที่สุดในโลก ซึ่งมีความบางกว่าเส้นผมของคนเป็นล้านเท่า เพราะฉะนั้นจึงไม่สามารถมองเห็นแกรฟีนได้ด้วยตาเปล่า วิธีที่ดีที่สุดที่บ่งชี้ว่าสามารถสร้างแกรฟีนได้แล้วคือการนำไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron microscope) และกล้องจุลทรรศน์แบบอะตอมมิกฟอร์ซ (Atomic force microscope) โดยจะเห็นชั้นของแกรฟีนเป็นแผ่นเยื่อบางๆ หรือเห็นแกรฟีนมากกว่าหนึ่งชั้นที่ซ้อนทับกันอยู่ แม้จะบางเพียงหนึ่งชั้นอะตอมเท่านั้น แต่แกรฟีนก็มีความเสถียรและคงตัวอยู่ได้ เนื่องจากแกรฟีนไม่ได้วางตัวเรียบไปกับผิวสัมผัส แต่มีโครงสร้างพื้นผิวที่โค้งงอได้ลักษณะคล้ายกับเกลียวคลื่น ซึ่งเป็นรูปร่างที่สามารถช่วยลดพลังงานพื้นผิว (Surface energy) ลงได้ แกรฟีนประกอบด้วยธาตุคาร์บอนเรียงตัวต่อกันเป็นวงหกเหลี่ยม (Hexagonal) ด้วยพันธะโคเวเลนต์ที่มีความแข็งแรง และเชื่อมต่อกันเป็นโครงร่างลักษณะเหมือนกับรังผึ้ง ทำให้แกรฟีนมีความแข็งแรงกว่าเพชร และแข็งแรงกว่าเหล็กกล้าถึง 200 เท่า โดยแผ่นแกรฟีนสามารถรองรับน้ำหนักของช้างหนึ่งตัวที่กดลงบนพื้นที่เท่ากับหัวดินสอขนาดเล็กได้ดังรูปที่ 2.19 (ซ้าย) ขณะเดียวกันแกรฟีนยังนำไฟฟ้าได้ดีกว่าโลหะทองแดง เพราะการส่งผ่านอิเล็กตรอนเป็นไปอย่างรวดเร็ว และในทางทฤษฎีแกรฟีนที่มีน้ำหนักเพียงแค่ 1 กรัม จะมีพื้นที่ผิวมากถึง 2,360 ตารางเมตร หรือเทียบได้กับสนามเทนนิสถึง 10 สนามรวมกัน หากนำวัสดุสองมิติอย่างแกรฟีนมาต่อกันเป็นชั้นๆ ก็จะได้วัสดุสามมิติคือ แกรไฟต์แต่ถ้านำมาม้วนเป็นทรงกระบอกก็จะได้วัสดุหนึ่งมิติอย่างท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube) และถ้าถูกห่อให้เป็นทรงกลมก็จะได้เป็นฟูลเลอรีนหรือที่รู้จักกันในชื่อ Buckyball ดังรูปที่ 2.19 (ขวา) [98-100]



รูปที่ 2.19 ภาพจำลองความแข็งแรงของแกรฟีนที่สามารถรองรับน้ำหนักผ่านพื้นที่ที่เล็กๆ ได้ (ซ้าย) และความเชื่อมโยงเชิงโครงสร้างของอัญรูปต่างๆ ของคาร์บอนผ่านโครงสร้าง 2 มิติของแกรฟีน (ขวา)

แกรฟีนเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางกายภาพที่ดีหลายประการ เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีอะตอมของคาร์บอนที่มีความหนาเพียงชั้นเดียวและเป็นวัสดุที่บาง แก๊สไม่สามารถแพร่ผ่านได้ มีความแข็งแรงกว่าเหล็กกล้าที่มีความหนาเท่ากันถึง 200 เท่า (ค่ามอดูลัสของยังประมาณ 1 TPa) และมีความแข็งแรงมากกว่าเพชร 100 เท่า แต่ยังสามารถบิด หัก งอ หรือดัดแปลงรูปร่างได้โดยไม่เกิดความเสียหาย มีความยืดหยุ่นสูง เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ยอดเยี่ยมสามารถนำไฟฟ้าได้ดีกว่าทองแดงหลายล้านเท่า มีน้ำหนักเบา สามารถรองรับน้ำหนักได้มาก แม้ว่าน้ำหนักที่ลงมานั้นจะเป็นเพียงจุดๆ เดียว ไม่ได้กระจายตัวออกก็ตาม ก็ไม่ทำให้เกิดความเสียหายแต่อย่างใด ด้วยลักษณะที่มีความบางมากที่สุด จึงสามารถแสดงคุณสมบัติของวัสดุและอนุภาคควอนตัมได้พร้อมๆ กัน ไม่มีความเป็นพิษกับร่างกายมนุษย์ นอกจากนี้แกรฟีนยังมีค่าการนำความร้อนที่อุณหภูมิห้องมากกว่า  $5,000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  ซึ่งเทียบเท่ากับค่าการนำความร้อนของท่อนาโนคาร์บอนที่รวมตัวกันเป็นมัด และยิ่งกว่านั้นยังมีค่าการนำความร้อนใกล้เคียงกับค่าการนำความร้อนของเพชร ซึ่งความสามารถนำความร้อนที่สูงนี้จึงถูกเลือกมาใช้เป็นตัวช่วยระบายความร้อนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ และมีคุณสมบัติทางแสงที่ดีเยี่ยมด้วยความหนาของคาร์บอนเพียงชั้นเดียวที่มีพื้นที่ผิวขนาดใหญ่ ( $2,630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) มีสมบัติเกือบโปร่งแสง มีการดูดกลืนแสง 2.3 เปอร์เซ็นต์ ของแสงสีขาว จากสมบัติทางแสงที่พิเศษของแกรฟีนนี้จึงทำให้แกรฟีนถูกนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง (Transparent conductive electrode) ในจอแสดงผล เซลล์แสงอาทิตย์หรืออุปกรณ์เชิงแสงต่างๆ [97, 99, 101]

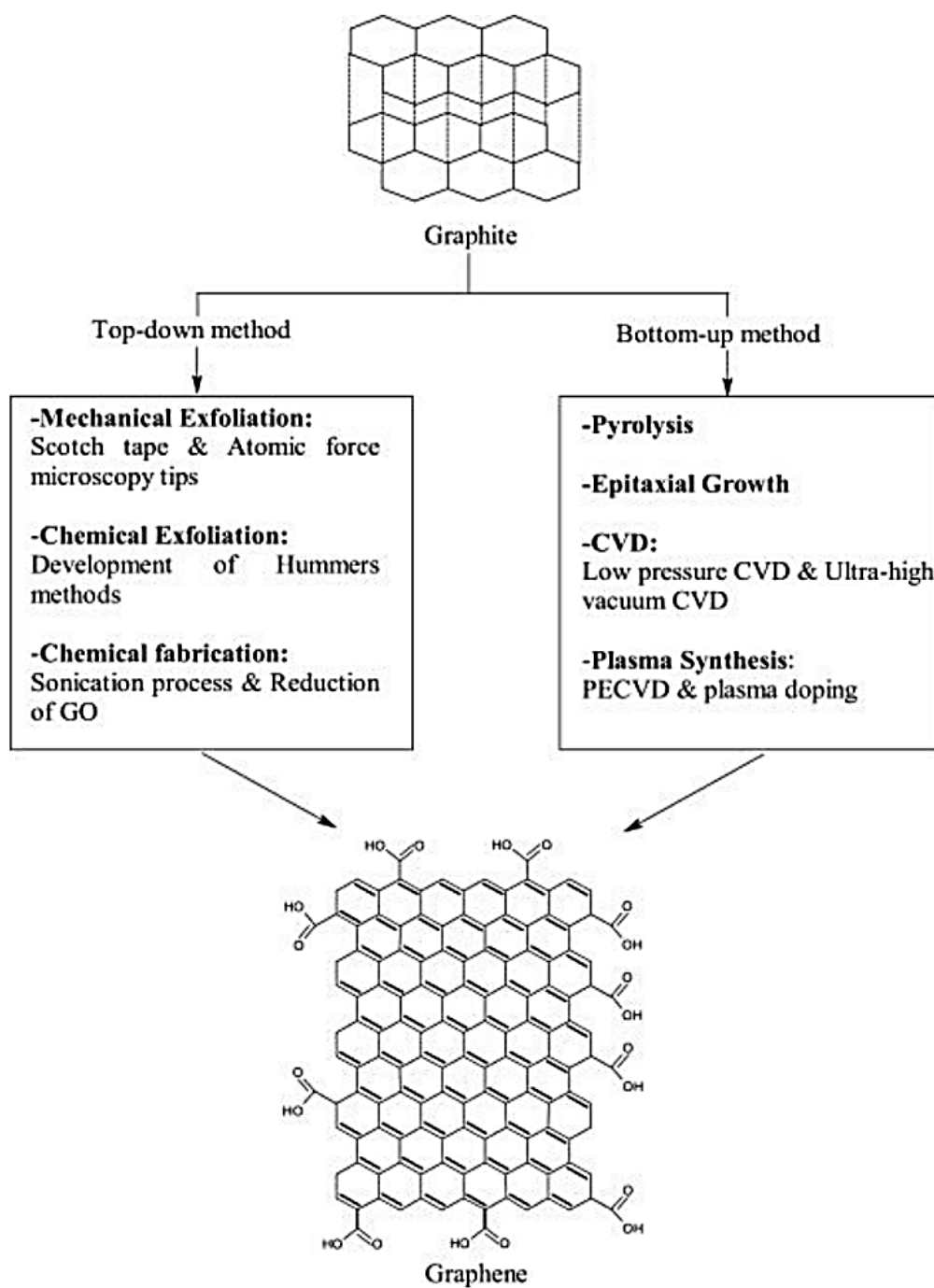
แกรฟีนสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี ดังสรุปในรูปที่ 2.20 จะเห็นว่าแกรฟีนสามารถแบ่งการสังเคราะห์ออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ กระบวนการสังเคราะห์แบบบนลงล่าง (Top-down) และการสังเคราะห์จากล่างขึ้นบน (Bottom-up) ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์แบบล่างสู่บนนั้นเป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยากซับซ้อนและต้องใช้เครื่องมือขั้นสูง ราคาแพง แต่มีข้อดีคือสามารถผลิตแกรฟีนได้ในปริมาณที่มากและมุ่งเน้นใช้ในระดับอุตสาหกรรม ส่วนกระบวนการสังเคราะห์แบบบนลงล่างจะสามารถทำได้ง่ายกว่า และสามารถทำในระดับห้องปฏิบัติการได้

### 2.3.1 กระบวนการสังเคราะห์แบบบนลงล่าง (Top-down)

#### 2.3.1.1 การลอกด้วยวิธีเชิงกล (Mechanical exfoliation)

จากที่กล่าวมาข้างต้นแกรไฟต์เกิดจากชั้นของแกรฟีนวางซ้อนทับกันและยึดกันด้วยแรงระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อนคือแวนเดอร์วาลส์ มีระยะห่างระหว่างชั้นของแกรฟีนเท่ากับ  $3.34 \text{ \AA}$  มีพลังงานพันธะระหว่างชั้นแกรฟีนเท่ากับ  $2 \text{ eV/nm}^2$  และในการแยกชั้นของแกรฟีนออกจากชั้นของแกรไฟต์จะต้องอาศัยแรงจากภายนอกมากถึง  $300 \text{ nN}/\mu\text{m}^2$  ซึ่งการแยกชั้นของแกรฟีนออกจากชั้นของแกรไฟต์ในเบื้องต้นสามารถทำได้ง่ายๆ โดยใช้เทคนิค Mechanical cleavage หรือการเอาสก๊อตเทปทาบบนแกรไฟต์แล้วดึงออก จากนั้นจึงนำไปทาบบนสก็อตเทปอีกอันหนึ่งแล้วดึงออก ทำแบบนี้ต่อไปเรื่อยๆ จะเห็นว่าในแต่ละครั้งแผ่นแกรไฟต์ที่ติดอยู่บนสก็อตเทปจะบางลงเรื่อยๆ



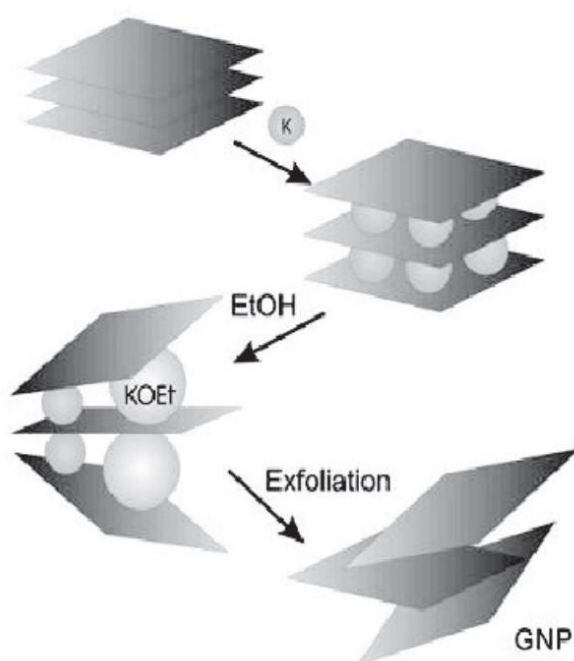


รูปที่ 2.20 วิธีการสังเคราะห์แกรฟีน

จนกระทั่งได้แผ่นที่บางที่สุดแค่อะตอมเดียวเท่านั้น อย่างไรก็ตามถึงแม้วิธีการนี้จะได้แกรฟีนที่มีคุณภาพสูง แต่ก็ยังมีข้อเสียคือความสามารถในการควบคุมขนาดและจำนวนชั้นของแกรฟีนยังทำได้ยาก รวมทั้งกระบวนการสังเคราะห์แกรฟีนค่อนข้างช้าและต้องการความละเอียดสูง

### 2.3.1.2 การหลุดลอกออกด้วยวิธีการทางเคมี (Chemical exfoliation)

การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะได้แกรฟีนในรูปแบบของสารละลาย โดยการใช้โลหะอัลคาไลน์เข้าไปแทรกตัวในระหว่างชั้นของแกรไฟต์เพื่อให้แกรฟีนแต่ละชั้นหลุดลอกออกมาเป็นแผ่น เหตุผลของการใช้โลหะอัลคาไลน์ในการแยกด้วยวิธีนี้มีอยู่ 2 ประการ คือ รัศมีไอออนของโลหะอัลคาไลน์มีขนาดเล็กกว่าช่องว่างระหว่างชั้นของแกรไฟต์จึงทำให้สามารถเข้าไปแทรกตัวในช่องว่างได้ดี และโลหะอัลคาไลน์สามารถรวมตัวกับแกรไฟต์ได้ง่ายเกิดเป็นโครงสร้างแกรไฟต์ที่มีโลหะอัลคาไลน์แทรกชั้นอยู่ โดยปริมาณของแกรไฟต์ต่อโลหะอัลคาไลน์เกิดขึ้นในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 2.21

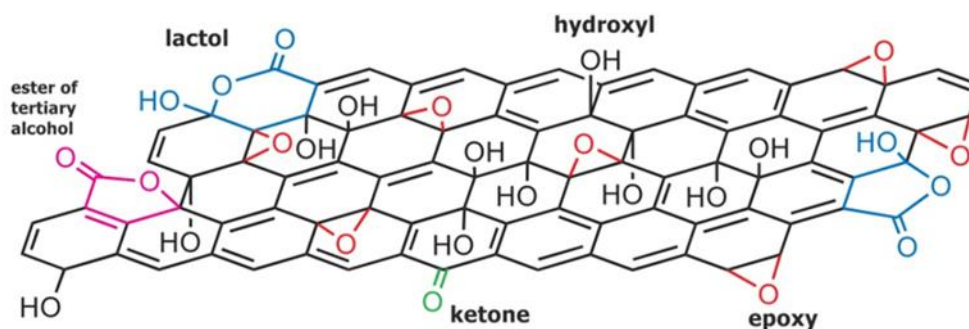


รูปที่ 2.21 การแทรกตัวของโลหะอัลคาไลน์ในช่องว่างระหว่างชั้นของแกรไฟต์

### 2.3.1.3 การสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical fabrication)

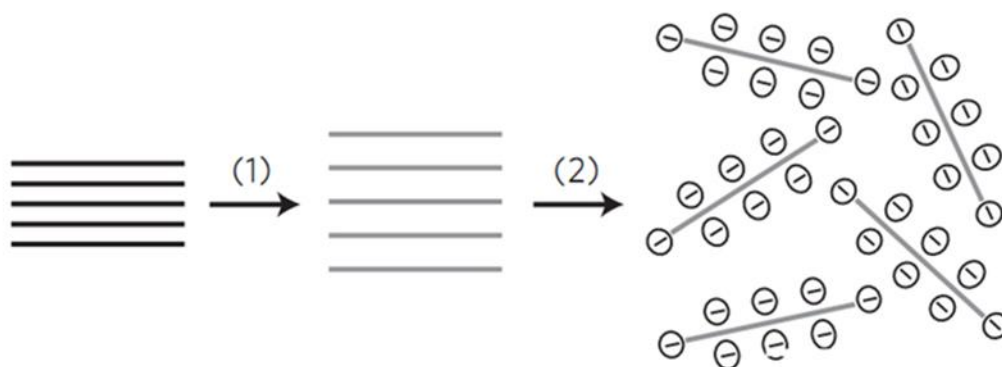
วิธีการนี้ถูกนำเสนอเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1962 โดย Boehm และคณะ [102] และได้รับความนิยมเป็นอย่างมากเนื่องจากมีกระบวนการสังเคราะห์ที่ค่อนข้างง่ายและไม่ซับซ้อน โดยเริ่มจากการออกซิไดซ์แกรไฟต์ด้วยกรดแก่และสารออกซิไดซ์เพื่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันไปแทรกตัวระหว่างชั้นของแกรไฟต์ให้ห่างออกจากกัน (Exfoliation) ได้เป็นแกรไฟต์ออกไซด์ (Graphite oxide) ดังรูปที่ 2.22 กล่าวคือ กลุ่มของออกไซด์ ไฮดรอกซิล คาร์บอกซิลิก และคาร์บอนิลจะเข้าไปแทรกตัวและเกาะเต็มระนาบพื้นผิวในแต่ละชั้นของแกรไฟต์ ทำให้แต่ละชั้นของแกรไฟต์กว้างขึ้นและลดแรงแวนเดอร์วาลส์

ระหว่างชั้นลง ทำให้แกรไฟต์ออกไซด์สามารถหลุดลอกออกได้ง่ายเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแรงเพียงนิดเดียว ซึ่งวิธีของฮัมเมอร์

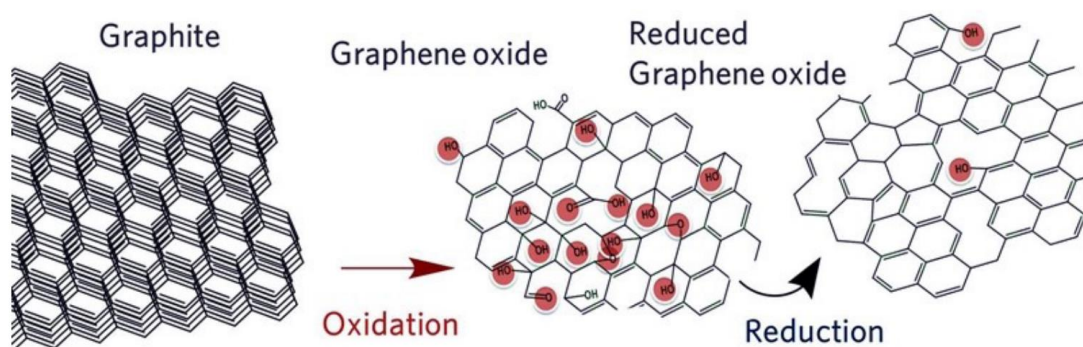


รูปที่ 2.22 แบบจำลองแกรไฟต์ออกไซด์ที่มีกลุ่มของออกไซด์เกาะอยู่บนระนาบพื้นผิว

(Hummers method) [103] เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมากที่สุดในการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์ เนื่องจากเป็นวิธีที่ไม่ยุ่งยากและใช้เวลาน้อย กล่าวคือ ในการออกซิไดส์จะใช้แกรไฟต์ผสมกับกรดซัลฟิวริกและตัวออกซิไดส์ที่รุนแรง เช่น โซเดียมไนไตรต์และด่างทับทิม เมื่อแกรไฟต์ถูกออกซิไดส์ชั้นของแกรไฟต์จะเริ่มเปิดออกส่งผลให้มีระยะห่างระหว่างชั้นเพิ่มมากขึ้น จากนั้นจึงนำไปทำการอัลตราโซนิกหรือการใช้คลื่นความถี่สูง (Sonication) เพื่อให้แกรไฟต์ออกไซด์ในแต่ละชั้นหลุดออกจากกัน กลายเป็นแผ่นแกรฟีนออกไซด์ (Graphene oxide) ซึ่งมีสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic) จึงสามารถกระจายตัวอยู่ในน้ำได้ดีในลักษณะของสารแขวนลอย (Suspension) ดังรูปที่ 2.23 แล้วจึงนำมาทำปฏิกิริยารีดักชันเพื่อให้กลับมาเป็นแกรฟีนอีกครั้งหนึ่งโดยใช้ Hydrazine hydrate ( $N_2H_4$ ) ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์เพื่อลดจำนวนหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนลง และช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าให้มากขึ้นด้วย ซึ่งวิธีการนี้มีข้อดีคือ สามารถผลิตแกรฟีนได้ในจำนวนมาก ต้นทุนต่ำ และมีประโยชน์ต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ ได้เป็นอย่างดี เช่น การนำไปใช้ในวัสดุคอมโพสิตเพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับวัสดุ นอกจากนี้การทำปฏิกิริยารีดักชันยังสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การให้อุณหภูมิสูง [104] การใช้คลื่นไมโครเวฟหรือการใช้แสง [105] เพื่อกำจัดออกซิเจนที่สร้างพันธะกับอะโรมาติกคาร์บอน (Aromatic carbon) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่า รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (Reduced graphene oxide, rGO) ดังรูปที่ 2.24 [99, 100, 106, 107]



รูปที่ 2.23 ขั้นตอนการสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์ (1) ทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน  
(2) การใช้คลื่นความถี่สูง (Sonication) ในน้ำ



รูปที่ 2.24 การสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จากแกรไฟต์

### 2.3.2 กระบวนการสังเคราะห์จากล่างขึ้นบน (Bottom-up)

#### 2.3.2.1 กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis)

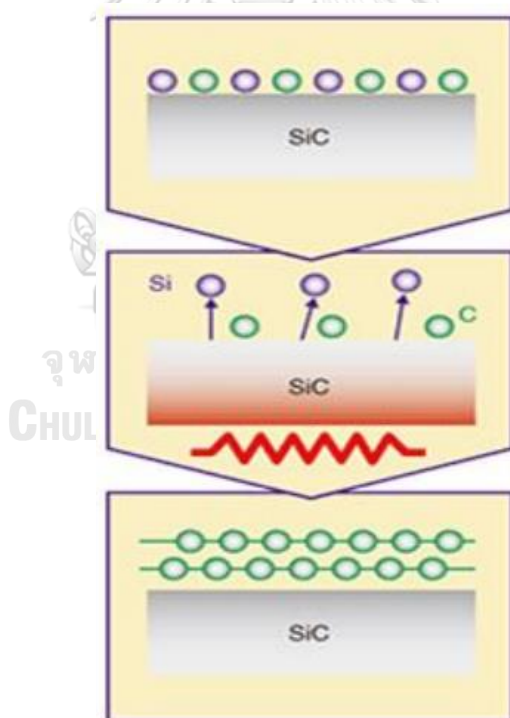
วิธีไพโรไลซิสนี้จะเป็นการสังเคราะห์แกรฟีนโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงแก้มล็ดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเป็นการไพโรไลซิสของโซเดียมเอทอกไซด์หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า กระบวนการซัลโวเทอร์มอล (Solvothermal method) เป็นกระบวนการสังเคราะห์จากเล็กไปใหญ่ หรือจากล่างขึ้นบน วิธีการไพโรไลซิสของโซเดียมเอทอกไซด์ถูกเสนอโดย Choucair และคณะ [108] โดยเริ่มต้นจากการสังเคราะห์โซเดียมเอทอกไซด์ด้วยโซเดียมและเอทานอลในอัตราส่วนโมล 1:1 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบปิดภายใต้อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง จะได้เป็นผลิตภัณฑ์ของแข็งของโซเดียมเอทอกไซด์ จากนั้นตามด้วยกระบวนการไพโรไลซิสและกรองภายใต้สุญญากาศ แล้วจึงนำไปอบแห้งในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้เป็นแผ่นแกรฟีนออกมา โดยแผ่นแกรฟีนที่ได้คิดเป็นปริมาณ 0.1 กรัมต่อมิลลิลิตร ของเอทานอล และมีลักษณะโครงสร้างเป็นเหมือนโฟมที่มีความเป็นรูพรุนสูงและมีโพรงที่เกิดจากแผ่นแกรฟีนรวมตัวกัน



อย่างหลวมๆ เป็นจำนวนมาก ข้อดีของวิธีการสังเคราะห์แบบนี้คือ ต้นทุนต่ำและให้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณมาก แต่แกรฟีนที่ได้อาจมีความบกพร่องในโครงสร้าง ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อค่าการนำไฟฟ้า การสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีนี้จึงไม่ค่อยได้รับความนิยมมากนัก

### 2.3.2.2 การปลูกแกรฟีนบนซิลิกอนคาร์ไบด์ (Epitaxial growth on silicon carbide)

วิธีการนี้ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากเนื่องจากแกรฟีนที่ได้มีคุณภาพสูงและสามารถผลิตได้ในปริมาณที่มาก ซึ่งวิธีการสังเคราะห์ทำได้โดยการปลูกแกรฟีนบนซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส ภายใต้เงื่อนไขสุญญากาศสูงมาก (UHV  $10^{-7}$  Pa) โดยการให้ความร้อนแก่ซิลิกอนคาร์ไบด์จนทำให้อะตอมของซิลิกอนบางส่วนเกิดการระเหิดออกบนพื้นผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ หลังจากนั้นจะเกิดการกักต่อนแบบแกรไฟต์ (Graphitisation) ของอะตอมคาร์บอนทิ้งไว้เบื้องหลัง ทำให้เกิดเป็นชั้นของแกรฟีนขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.25 ข้อดีของการสร้างชั้นเอพิแทกซ์คือการให้ผลผลิตของแกรฟีนที่สูง มีคุณภาพดี และสามารถถ่ายโอนฟิล์มที่ได้ไปยังตัวรองรับอื่นๆ ได้ แต่ยังมีข้อเสียคือการใช้อุณหภูมิที่ค่อนข้างสูงและตัวรองรับที่มีราคาแพง [99, 106]

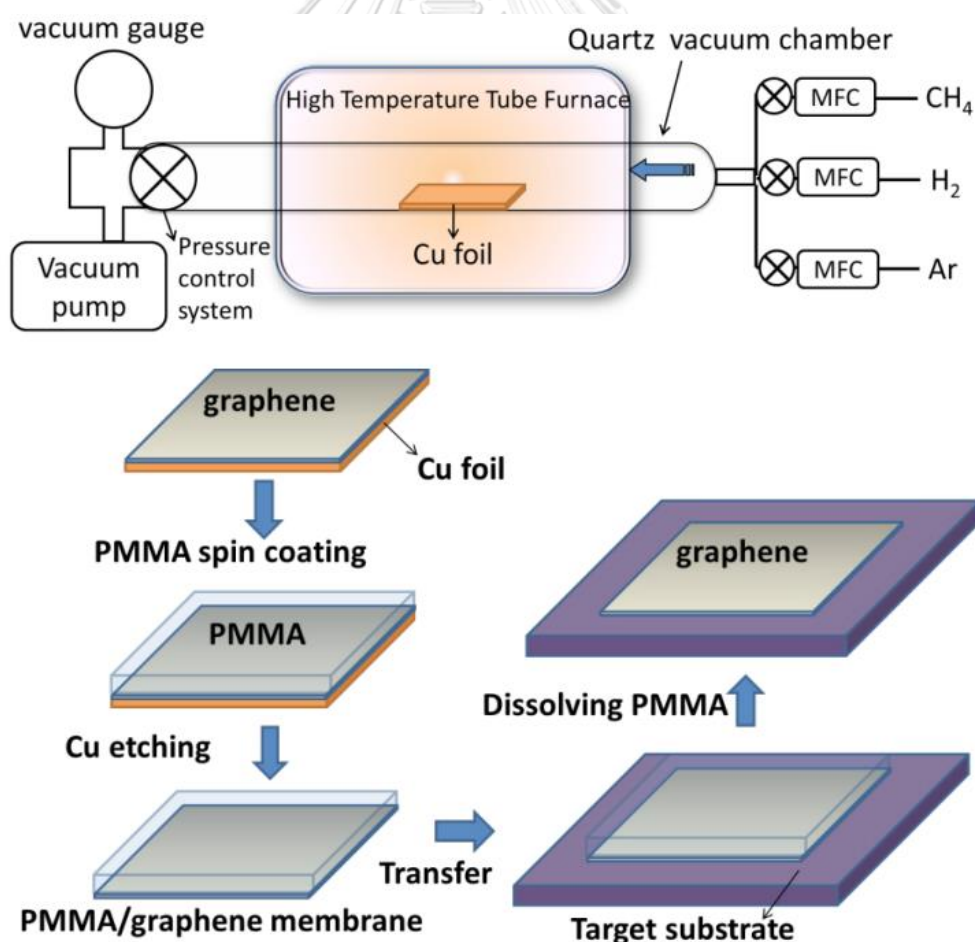


รูปที่ 2.25 การปลูกแกรฟีนบนซิลิกอนคาร์ไบด์โดยการสลายตัวด้วยความร้อน

### 2.3.2.3 การสังเคราะห์แกรฟีนโดยการฉีดพ่นไอสารเคมี

การสังเคราะห์แกรฟีนโดยการฉีดพ่นไอสารเคมี (Chemical vapour deposition; CVD) เป็นวิธีการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนบนแผ่นโลหะ โดยเริ่มต้นจากการปล่อยแก๊สมีเทนที่

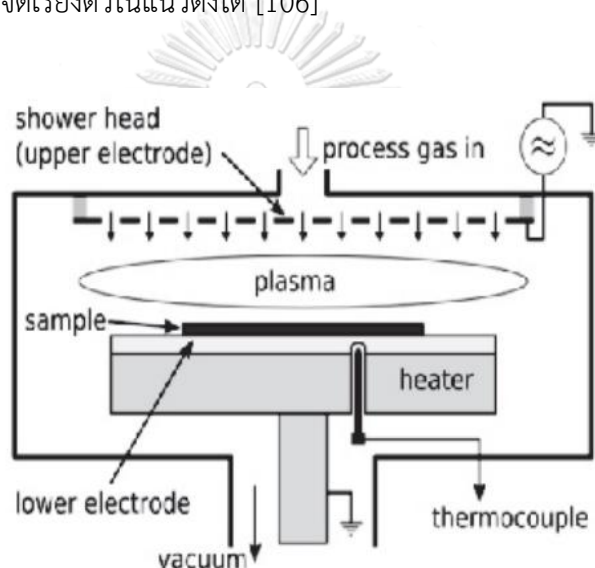
อุณหภูมิห้องเข้าไปในเตาเผาที่มีแก๊สไฮโดรเจนอยู่ด้วยเล็กน้อย เมื่อแก๊สมีเทนสัมผัสกับโลหะ เช่น ทองแดงหรือนิกเกิล ที่อุณหภูมิสูงระดับ 1000 องศาเซลเซียส จะเกิดการสลายตัวเหลือเพียงอะตอมของคาร์บอนเกาะอยู่บนแผ่นของโลหะ และคาร์บอนอะตอมจะจัดเรียงโครงสร้างเป็นแกรฟีนได้ในสภาวะที่เหมาะสม ซึ่งตามหลักการแล้วการสลายตัวของแก๊สมีเทนและการเกิดเป็นโครงสร้างแบบแกรฟีนจะต้องใช้ความร้อนที่สูงถึง 2500 องศาเซลเซียส แต่โลหะทองแดงหรือนิกเกิลมีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาลดลงเป็นอย่างมาก จากนั้นแกรฟีนที่อยู่บนโลหะจะถูกเคลือบผิวด้านบนด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต (PMMA) แล้วกำจัดเอาแผ่นโลหะออกโดยกระบวนการกัดด้วยกรด (Etching) และทำการเคลื่อนย้ายแผ่นแกรฟีนที่เคลือบด้วย PMMA ไปวางบนวัสดุหรือชิ้นงานที่ต้องการ ตามด้วยการละลายเอา PMMA ออกไปในที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.26 แกรฟีนที่ผลิตขึ้นโดยเทคนิค CVD นี้ จะได้เป็นแกรฟีนที่มีคุณภาพสูง สามารถควบคุมจำนวนชั้นของแกรฟีนได้ และมีการนำไฟฟ้าที่ดี จึงเหมาะอย่างยิ่งต่อการนำไปใช้ในงานด้านอิเล็กทรอนิกส์ [99, 100]



รูปที่ 2.26 การสังเคราะห์แกรฟีนด้วยเทคนิค CVD และขั้นตอนการเคลื่อนย้ายแกรฟีนที่สังเคราะห์ได้

#### 2.3.2.4 กระบวนการตกสะสมไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสมา (Plasma-enhanced chemical vapor deposition; PECVD)

เป็นกระบวนการทางเคมีที่ใช้ในการสร้างฟิล์มบางบนตัวรองรับด้วยการให้แก๊สผสมของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและแก๊สเฉื่อยทำปฏิกิริยากันภายใต้อุณหภูมิสูง ซึ่งตัวรองรับที่ใช้จะเป็นพวกโลหะและอาจมีตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยเช่นเดียวกับ CVD แล้วนำพลาสมาเข้ามาใช้เพื่อช่วยเสริมในการสลายตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและลดอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการลง ดังแสดงในรูปที่ 2.27 ข้อดีของ PECVD คือแกรฟีนที่ได้จะมีความบริสุทธิ์และมีความเป็นผลึกสูง และสามารถผลิตแกรฟีนที่มีรูปแบบการจัดเรียงตัวในแนวตั้งได้ [106]



รูปที่ 2.27 กระบวนการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยเทคนิค PECVD

สำหรับการนำแกรฟีนไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ นั้น เนื่องจากแกรฟีนมีสมบัติที่โดดเด่นในด้านความแข็งแรง การนำไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม และมีความยืดหยุ่นสูงสามารถถูกบิดงอได้ จึงมีการนำวัสดุแกรฟีนมาใช้งานในหลากหลายด้าน เช่น ใช้แกรฟีนคอมโพสิตมาทำเป็นไม้เบดมินตันและไม้เทนนิส ทำให้ได้อุปกรณ์กีฬาที่มีความแข็งแรงทนทานแต่น้ำหนักเบากว่าเดิม ใช้เป็นเกราะกันกระสุนแทนเคฟลาร์ (Kevlar) ทำหน้าจอสัมผัสที่โค้งงอได้ นำมาทำเป็นขั้วไฟฟ้าในแบตเตอรี่ และวัสดุนำส่งยาระดับนาโนในทางการแพทย์ เป็นต้น [100]

- อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่โค้งงอได้ การหาวัสดุชนิดใหม่มาทดแทนซิลิคอนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จึงเป็นการค้นคว้าวิจัยที่สำคัญมากในโลกยุคปัจจุบัน และแกรฟีนก็เป็นหนึ่งในวัสดุที่มีความเป็นไปได้มากที่สุด เนื่องจากแกรฟีนชั้นเดียวจะมีค่าการดูดกลืนแสงประมาณ 2.3 เปอร์เซ็นต์หรือให้ค่าความโปร่งแสงสูงมากถึง 97-98 เปอร์เซ็นต์ ปัจจุบันได้มีการพัฒนาหลอดไฟ LED โดยใช้แก๊ส

รฟีนเคลือบด้านนอกของหลอดไฟ พบว่าจะลดการใช้พลังงานอย่างมีนัยสำคัญ มหาวิทยาลัยแมนเชสเตอร์ ประเทศอังกฤษ ได้ประสบความสำเร็จในการพัฒนาหลอดไฟแกรฟีนชนิดใหม่นี้ หลอดไฟชนิดใหม่นี้สามารถช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพและอายุการใช้งาน เนื่องจากแกรฟีนมีการนำไฟฟ้าที่สูงจึงทำให้ยืดอายุการใช้งานและลดการใช้พลังงานลง 10 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังมีความแข็งแรงและราคาต่ำกว่าหลอดไฟ LED งานวิจัยของ Lai และ คณะ [109] ประสบผลสำเร็จในการสร้างหลอดไฟแกรฟีนโดยใช้วิธีการในการเคลือบด้วยหมึกร้อนบนแผงวงจร (PCB) ผลการวิจัยพบว่าหลอดไฟชนิดนี้มีข้อได้เปรียบอย่างมากในด้านการใช้พลังงาน

- ทรานซิสเตอร์ ปัจจุบันมีความพยายามในการนำแกรฟีนมาใช้เป็นทรานซิสเตอร์ที่บรรจุในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เช่น คอมพิวเตอร์ เครื่องซักผ้า เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้กับทรานซิสเตอร์ เนื่องจากความคล่องตัวของอิเล็กตรอนในแกรฟีนมีสูงมาก และอิเล็กตรอนในแกรฟีนจะมีการเคลื่อนที่แบบบอลลิสติก (Ballistic movement) ผลจากการเคลื่อนที่ดังกล่าวนี้จะทำให้เกิดความร้อนและความต้านทานในวงจรน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำอื่นๆ ที่เป็นการเคลื่อนที่แบบสุ่มกระจาย (Diffusive) ในเร็วๆ นี้ นักวิทยาศาสตร์จากมหาวิทยาลัยแคลิฟอร์เนีย ได้สร้างทรานซิสเตอร์จากแกรฟีนที่มีความถี่สูงมากถึง 300 กิกะเฮิร์ตซ์ได้เป็นผลสำเร็จ [110] นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่รายงานถึงการผลิตทรานซิสเตอร์จากแกรฟีนบนแผ่นพลาสติกที่โค้งงอได้เป็นผลสำเร็จ โดยทรานซิสเตอร์ดังกล่าวสามารถทำงานได้ที่ความถี่สูงถึง 25 กิกะเฮิร์ตซ์ [111] ดังนั้นในอนาคตอันใกล้นี้อาจจะมีคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคลที่สามารถทำงานด้วยความเร็วที่สูงมากสำหรับการใช้งานในชีวิตประจำวัน

- วัสดุนำส่งยาในทางการแพทย์ เนื่องจากแกรฟีนเป็นโครงสร้างสองมิติที่มีพื้นที่ผิวสัมผัสมาก จึงสามารถตกแต่งหมู่ฟังก์ชันได้ (Functionalized graphene) และมีอิเล็กตรอนไม่ได้อยู่ประจำที่ แต่สามารถเคลื่อนที่ไปได้ทั่ว นอกจากนี้ยังมีความเข้ากันได้ดีทางชีวภาพ นั่นคือไม่มีความเป็นพิษ ดังนั้นจึงสามารถใช้เป็นระบบนำส่งยาในผู้ป่วยได้ [112] แกรฟีนยังจัดเป็นสารชอบไขมันจึงทำให้เป็นตัวส่งผ่านยาเข้าสู่ภายในเซลล์ได้โดยตรงผ่านเยื่อหุ้มเซลล์ ยกตัวอย่างงานวิจัยของ Xu และคณะ [113] ได้นำเสนอวิธีการสังเคราะห์แบบง่ายๆ ด้วยวิธี co-deposition ซึ่งวัสดุคอมโพสิตที่ได้นั้นจะถูกสังเคราะห์มาจากแกรฟีนร่วมกับ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับ poly[2-(dimethylamino) ethyl methacrylate] ผลการวิจัยพบว่าคอมโพสิตที่ได้มีโครงสร้างและสัณฐานวิทยาที่ชัดเจนและมีความเสถียรในการกระจายตัวในน้ำได้ดี นอกจากนี้ยังมีความสามารถในการไหลและปลดปล่อยตัวยาได้สูง อีกทั้งยังสามารถควบคุมการปลดปล่อยที่ pH แตกต่างกันได้ดี

- เซ็นเซอร์ ได้มีการนำแกรฟีนไปใช้ในเซ็นเซอร์ต่างๆ ในหลากหลายรูปแบบ เช่น การนำแกรฟีนไปสร้างเป็นขั้วอิเล็กโทรดในเซ็นเซอร์สำหรับการตรวจปริมาณกลูโคส คอเลสเทอรอล ฮีโมโกลบินและดีเอ็นเอ [114] ปัจจุบันการใช้แกรฟีนเซ็นเซอร์สามารถตรวจวัดได้อย่างมีประสิทธิภาพและดีกว่าการ

ใช้ท่อคาร์บอนระดับนาโน (Carbon nanotube) เนื่องจากแกรฟีนมีพื้นที่ผิวที่สามารถทำปฏิกิริยากับ สารตรวจวัดได้มากกว่าท่อคาร์บอนนาโนถึงสองเท่า สำหรับการนำแกรฟีนมาใช้เป็นเซ็นเซอร์ใน อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ในปัจจุบันโนเกียได้ทำการจดสิทธิบัตรสำหรับการใช้แกรฟีนเป็นเซ็นเซอร์ใน การจับโฟตอนซึ่งสามารถจับโฟตอนของแสงในช่วงสเปกตรัมที่ตามองเห็นได้ไปจนถึงช่วงรังสี อินฟราเรดและรังสีอัลตราไวโอเล็ต จากการค้นพบนี้จะส่งผลให้เซ็นเซอร์สำหรับการถ่ายภาพมีขนาด เล็กและบางลงมากกว่าการใช้เซ็นเซอร์แบบ CMOS และจากคุณสมบัติค่าความโปร่งแสงมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ จึงทำให้เซ็นเซอร์จากแกรฟีนสามารถทำงานได้เป็นอย่างดีแม้ในสภาพที่มีแสงน้อย อีกทั้งการสังเคราะห์ยังมีต้นทุนต่ำ จึงทำให้สามารถผลิตเซ็นเซอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงแต่มีราคาถูกได้ นอกจากนี้การกำหนดรูปร่างสามารถทำได้ด้วยการฉายแสง (Photolithography) เพื่อกำหนด โครงสร้างแกรฟีนระดับนาโน ดังนั้นแกรฟีนจึงสามารถนำมาใช้เป็นเซ็นเซอร์ทางกลได้ เช่น เซ็นเซอร์ เพื่อตรวจวัดความแข็งแรง ความเครียด และความเค้นในวัสดุ เป็นต้น

- ตัวดูดซับเพื่อบำบัดน้ำเสีย ปัญหามลพิษทางน้ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งปัญหาน้ำเสียจากสีย้อมหรือ โลหะหนักที่ปล่อยมาจากภาคอุตสาหกรรมเป็นสิ่งที่จำเป็นต้องได้รับการแก้ไข เนื่องจากสีย้อมและ โลหะหนักเหล่านี้มีความเป็นพิษสูงและก่อให้เกิดมะเร็งได้ ในอดีตจะใช้เทคนิคการกำจัดสีย้อมแบบ แลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange), การกรอง (Filtration), การบำบัดด้วยเคมีไฟฟ้า (Electro-chemical treatment) หรือกระบวนการออกซิเดชัน (Advanced oxidation processes) [115] เทคนิคดังกล่าวทำได้ยุ่งยากและเครื่องมือมีราคาแพง ปัจจุบันจึงมุ่งเน้นพัฒนาตัวดูดซับชนิดใหม่ที่มี ประสิทธิภาพสูงนั่นคือแกรฟีน เนื่องจากแกรฟีนมีพื้นที่ผิวที่สูงมาก และมีฟังก์ชันที่มีความชอบน้ำ ประกอบไปด้วยไฮดรอกซิล, คาร์บอนิล, คาร์บอกซิลิก และหมู่อีพอกไซด์ [116] จึงมีประสิทธิภาพที่จะนำมาใช้เป็นตัวดูดซับได้ ยกตัวอย่างเช่นงานวิจัยของ Aniruddha และคณะ [117] ได้สังเคราะห์ แกรฟีนออกไซด์เพื่อนำมาดูดซับสีย้อม Methylene blue และ Rhodamine B พบว่าแกรฟีน ออกไซด์ที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพในการดูดซับสูงถึง 97 เปอร์เซ็นต์ และ 88 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งสามารถดูดซับได้อย่างรวดเร็วภายในเวลา 15 นาที นอกจากนี้ได้มีการนำแกรฟีนมาใช้เป็นวัสดุเติม แต่งในวัสดุพอลิเมอร์เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของวัสดุและเพิ่มความสามารถในการดูดซับ เช่นงานวิจัยของ Hongjie และคณะ [118] ได้นำแกรฟีนออกไซด์มาเป็นวัสดุเติมแต่งในวัสดุไฮโดรเจลของ Polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose เพื่อใช้เป็นวัสดุในการดูดซับ Methylene blue พบว่า ไฮโดรเจลที่ไม่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์จะดูดซับได้ 83.33 มิลลิกรัมต่อกรัม และเมื่อเติมแกรฟีน ออกไซด์ลงไปพบว่ามีความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างมากถึง 172.14 มิลลิกรัมต่อกรัม ดังนั้น แกรฟีนออกไซด์จึงเป็นวัสดุที่มีความโดดเด่นมากในเรื่องของการดูดซับ นอกจากจะช่วยในเรื่องของ ประสิทธิภาพในการดูดซับยังสามารถช่วยเสริมแรงในวัสดุและไม่มีความเป็นพิษอีกด้วย

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นว่าแกรฟีนได้กลายเป็นวัสดุที่มีความน่าสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีคุณสมบัติทางความร้อนและเชิงกลที่ดี รวมถึงมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีด้วย จึงถูกนำมาประยุกต์ใช้เพื่อสร้างเป็นวัสดุนาโนคอมโพสิตแบบใหม่สำหรับการใช้งานที่หลากหลาย เช่น วัสดุคอมโพสิตที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้า นาโนอิเล็กทรอนิกส์ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ อัลตราเซนซิติฟ เซ็นเซอร์ อิเล็กทรอนิกส์สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด และวัสดุที่มีความเสถียรทางความร้อนและเชิงกล เป็นต้น นักวิจัยมากมายพยายามพัฒนาวัสดุนำไฟฟ้าได้จากพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพโดยการกระจายตัวของแกรฟีนลงในเมทริกซ์ของพอลิเมอร์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเน้นที่การใช้แกรฟีนหรือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เพื่อนำไปพัฒนาเป็นแผ่นฟิล์มเซลล์โฟลโตโวลตาอิกที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ แต่มีวิธีการมากมายในการผลิตแกรฟีนไม่ว่าจะเป็นการลอกด้วยวิธีเชิงกล (Mechanical exfoliation), การหลุดลอกออกด้วยวิธีการทางเคมี (Chemical exfoliation), การปลูกแกรฟีนบนซิลิกอนคาร์ไบด์ (Epitaxial growth on silicon carbide), การสังเคราะห์แกรฟีนโดยการฉีดพ่นไอสารเคมี (Chemical vapour deposition; CVD) หรือการสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical fabrication) ซึ่งวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีนี้จะเหมาะสมมากกว่าวิธีอื่นๆ ตรงที่เป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่ค่อนข้างง่ายและไม่ซับซ้อน สามารถสังเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการ และสามารถผลิตแกรฟีนได้ในปริมาณที่มากด้วยต้นทุนที่ต่ำ จึงได้เกิดงานวิจัยต่างๆ มากมายเพื่อพัฒนาวิธีการสังเคราะห์แกรฟีนต่อไป

Zhang และคณะ [119] ได้ทำการศึกษาวิธีการรีดักชันของแกรฟีนออกไซด์ด้วยกรดแอล-แอสคอร์บิก (L-AA) หรือกรดแอสคอร์บิก หรือที่รู้จักกันคือวิตามินซี โดยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของผงแกรไฟต์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตหรือด่างทับทิม ( $\text{KMnO}_4$ ) และกรดซัลฟิวริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) จากนั้นแกรไฟต์ออกไซด์ถูกทำให้หลุดลอกออกกลายเป็นแผ่นของแกรฟีนออกไซด์ (GO) โดยการใช้อัลตราโซนิกในน้ำ หลังจากนั้นแกรฟีนออกไซด์จะถูกรีดิวซ์ด้วยกรดแอล-แอสคอร์บิกในน้ำที่อุณหภูมิห้อง พวกเขาพบว่าการรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยกรดแอล-แอสคอร์บิกส่งผลทำให้กลุ่มของหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนของแกรฟีนออกไซด์ถูกกำจัดออกเป็นอย่างมาก และเกิดการฟื้นฟูสภาวะอิเล็กทรอนิกส์ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ขึ้น พวกเขาอ้างว่าวิธีนี้สามารถหลีกเลี่ยงการใช้สารเคมีที่เป็นอันตรายในขั้นตอนการรีดิวซ์และสารเพิ่มเติมอื่นๆ เช่น พอลิเมอร์หรือสารลดแรงตึงผิวที่ไม่พึงประสงค์สำหรับการนำไปใช้งานส่วนใหญ่ของแกรฟีนต่อไป

Wang และคณะ [120] ได้ทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนของนาโนคอมโพสิตของพอลิ (บิวทิลีนซัคซิเนต) (PBS) ที่เสริมแรงด้วยแกรฟีน ซึ่งเตรียมโดยใช้วิธีการเตรียมเป็นสารละลาย กล่าวคือ ผงแกรไฟต์ออกไซด์ (GO) ถูกสังเคราะห์จากแกรไฟต์ด้วยวิธีของ Hummers จากนั้นสารแขวนลอยของแผ่นนาโนแกรไฟต์ออกไซด์ในน้ำจะถูกรีดิวซ์ทางเคมีด้วยไฮดราซีนเพื่อสร้างเป็นสารแขวนลอยของแผ่นนาโนแกรฟีน (Graphene nanosheet; GNS)

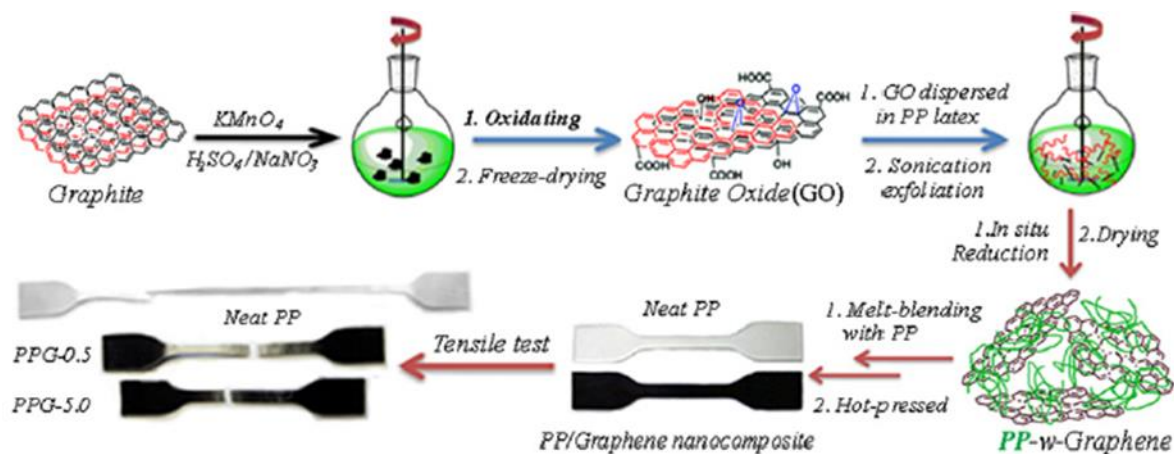
คอมโพสิตของ GNS/PBS ถูกสร้างขึ้นโดยการกระจายตัวของผง GNS ในคลอโรฟอร์มโดยใช้คลื่นความถี่สูง (Sonication) ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเรซินของ PBS จะถูกเติมไปยังสารแขวนลอยข้างต้น และของผสมจะถูกทำให้ตกตะกอนในเมทานอล ซึ่งสูตรผสมคอมโพสิตของ GNS/PBS ดังแสดงในตารางที่ 2.8 พวกเขาพบว่าแผ่นแกรฟีนสามารถกระจายตัวได้อย่างเป็นเนื้อเดียวกันในเมทริกซ์ของ PBS และการเพิ่มขึ้นของความต้านทานแรงดึงและมอดูลัสแสดงให้เห็นว่าเกิดแรงยึดเหนี่ยวกันที่แข็งแรงระหว่างแกรฟีนและ PBS นอกจากนี้ความสามารถในการนำไฟฟ้าก็มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย อย่างไรก็ตามการผสมแผ่นแกรฟีนเข้าไปในเมทริกซ์ของ PBS ไม่ได้มีอิทธิพลอย่างมีนัยสำคัญต่อความเป็นผลึกและอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ )

ตารางที่ 2.8 สูตรผสม สมบัติเชิงกล และค่าการนำไฟฟ้าของคอมโพสิตของ GNS/PBS

ตัวอย่าง	GNS (w%)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Conductivity ( $S\ cm^{-1}$ )
PBS	0	30.8	17.9	$2.50 \times 10^{-12}$
PBS/GNS-0.5	0.5	34.3	18.5	$1.36 \times 10^{-11}$
PBS/GNS-1.0	1.0	36.4	18.5	$2.61 \times 10^{-9}$
PBS/GNS-2.0	2.0	37.2	19.0	$2.08 \times 10^{-7}$

Song และคณะ [121] ได้นำเสนอกลยุทธ์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมสำหรับการผลิตพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตโดยการกระจายตัวของแผ่นแกรฟีนในเมทริกซ์ของพอลิเมอร์ โดยพวกเขานำแกรฟีนไปเคลือบด้วยพอลิไพร์โรฟิลินลาเท็กซ์ (PP latex) แล้วจึงนำไปผสมเข้ากับเมทริกซ์ของพอลิไพร์โรฟิลินอีกครั้งหนึ่ง กล่าวคือแกรไฟต์ออกไซด์จะถูกเตรียมจากแกรไฟต์ตามวิธีของ Hummers และ PP latex/graphene ได้จากการรีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรตที่อุณหภูมิ 98 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากนั้นแกรฟีนที่เคลือบด้วยพอลิไพร์โรฟิลินและพอลิไพร์โรฟิลินจะถูกผสมกันด้วยวิธีการผสมแบบหลอมเหลวโดยใช้เครื่องผสม MiniLab Haaker สุดท้ายคอมโพสิตที่ได้จะถูกกดอัดด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 10 MPa กลายเป็นแผ่นที่มีความหนา 1 มิลลิเมตร แผนภาพกระบวนการผสมของนาโนคอมโพสิตแสดงไว้ในรูปที่ 2.28 ผลการวิจัยพบว่าพอลิไพร์โรฟิลินมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้นเมื่อผสมกับแกรฟีนเพียงเล็กน้อย ( $<1.0\ w\%$ ) ผลของแผ่นแกรฟีนทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ถูกจำกัดการเคลื่อนที่ ซึ่งจะเห็นได้จากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) นอกจากนี้เสถียรภาพของปฏิกิริยาออกซิเดชันทางความร้อนของพอลิไพร์โรฟิลินยังถูกปรับปรุงให้ดีขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อมีการเพิ่มแผ่นแกรฟีนเข้าไปเนื่องจากการถูกขวางกั้นของโครงสร้างลามเลลา





รูปที่ 2.28 แผนภาพกระบวนการผสมและขึ้นรูปของนาโนคอมโพสิตของ PP/graphene

Zhang และคณะ [122] ได้ทำการสังเคราะห์แผ่นนาโนแกรฟีนผ่านปฏิกิริยารีดักชันทางเคมีของแกรฟีนออกไซด์โดยใช้สารละลายโซเดียมอะซิเตทไตรไฮเดรต ซึ่งแกรฟีนออกไซด์ถูกเตรียมได้จากผงแกรไฟต์ด้วยวิธีของ Hummers และทำให้หลุดลอกออกกลายเป็นแผ่นของแกรฟีนออกไซด์ด้วยอัลตราโซนิก พวกเขาพบว่าโซเดียมอะซิเตทไตรไฮเดรตเป็นตัวรีดิวซ์ที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดกลุ่มของหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนออกจากแกรฟีนออกไซด์ได้เกือบทั้งหมด และพื้นผิวโครงสร้างในลักษณะที่เป็นอิเล็กทรอนิกส์ของแกรฟีนขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิคการทำปฏิกิริยารีดักชันทางเคมีแบบเดิมๆ เทคนิคนี้มีต้นทุนต่ำ ปลอดภัยและของเสียที่เป็นอันตราย และยังเป็นวิธีการสังเคราะห์แกรฟีนที่สามารถทำได้ง่ายอีกด้วย

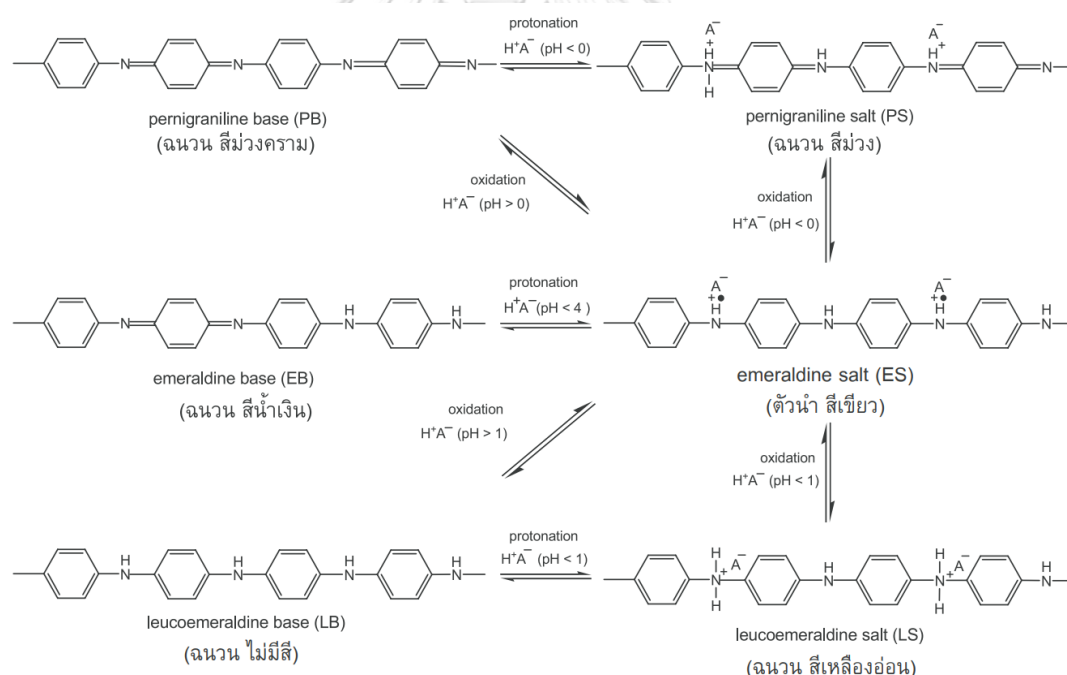
Sykam และ Rao [123] ได้นำเสนอแนวทางที่ง่ายในการสังเคราะห์รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรตที่อุณหภูมิห้องในปริมาณมาก โดยแกรไฟต์ออกไซด์ 2 กรัมที่ได้รับการสังเคราะห์ด้วยวิธีของ Hummers จะถูกนำไปกระจายในน้ำ DI 2 ลิตร แล้วนำไปโซนิเคตเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะถูกเตรียมโดยการนำแกรฟีนออกไซด์ไปทำปฏิกิริยารีดักชันอย่างมีประสิทธิภาพด้วยไฮดราซีนไฮเดรตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นสารละลายที่ได้จะถูกกรองและทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้ผงของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ผลการวิจัยพบว่าการทำปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิห้องเป็นกระบวนการที่ต้นทุนต่ำ มีประสิทธิภาพ และใช้พลังงานน้อยสำหรับการผลิตรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสเกลขนาดใหญ่ แกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะถูกพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิค XPS, Raman, XRD และ SEM นอกจากนี้ยังพบว่ารีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ได้รับมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงสุดประมาณ  $112.6 \text{ F g}^{-1}$  ที่ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า  $1 \text{ A g}^{-1}$  และมีความเสถียรภาพที่ดีเยี่ยมหลังจากผ่านการเก็บและคายประจุไปเป็นจำนวน 500 รอบ แต่ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะลดลงไปจากเดิมเพียงแค่ 3



เปอร์เซ็นต์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอิเล็กโทรดที่ทำจากรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยวิธีนี้เป็นวัสดุที่มีแนวโน้มดีสำหรับการนำไปทำเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้

## 2.4 พอลิอะนิลีน (Polyaniline)

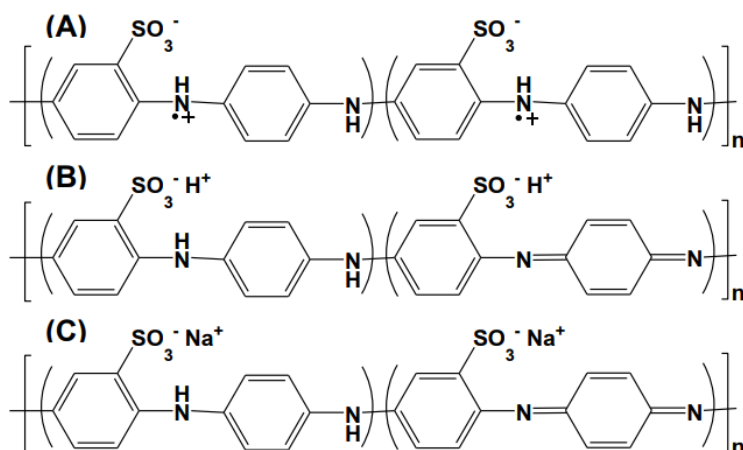
พอลิอะนิลีน (PANI) เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีการศึกษาและการนำไปใช้ประโยชน์มากที่สุดชนิดหนึ่ง ทั้งนี้เนื่องจากมีคุณสมบัติเด่นคือสามารถสังเคราะห์ได้ง่ายด้วยวิธีทางเคมีและวิธีทางเคมีไฟฟ้า นอกจากนี้ยังมีต้นทุนต่ำ สามารถทนต่อสภาพแวดล้อมได้ดี และมีลักษณะเฉพาะที่พิเศษคือมีโครงสร้างทางเคมีที่หลากหลายถึง 6 แบบซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์และปฏิกิริยากรด-เบส ดังแสดงในรูปที่ 2.29 แต่โครงสร้างที่สามารถนำไฟฟ้าได้มีเพียงแบบเดียวเท่านั้นคือ เกลือเอ็มเมอร์ลิติน (Emeraldine salt; ES) ดังนั้นการโดปจึงเกิดได้ทั้งจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของลูโคเอ็มเมอร์ลิติน (Leucoemeraldine) และการเติมโปรตอนให้กับเบสเอ็มเมอร์ลิติน (Emeraldine base; EB) ด้วยการทำปฏิกิริยากับกรดประเภทโปรโทนิค (Protonic acid) จึงกล่าวได้ว่า พอลิอะนิลีนมีสมบัติทั้งรีดอกซ์สวิตชิงและพีเอชสวิตชิง (Redox switching and pH switching) ภายในตัว นอกจากนี้



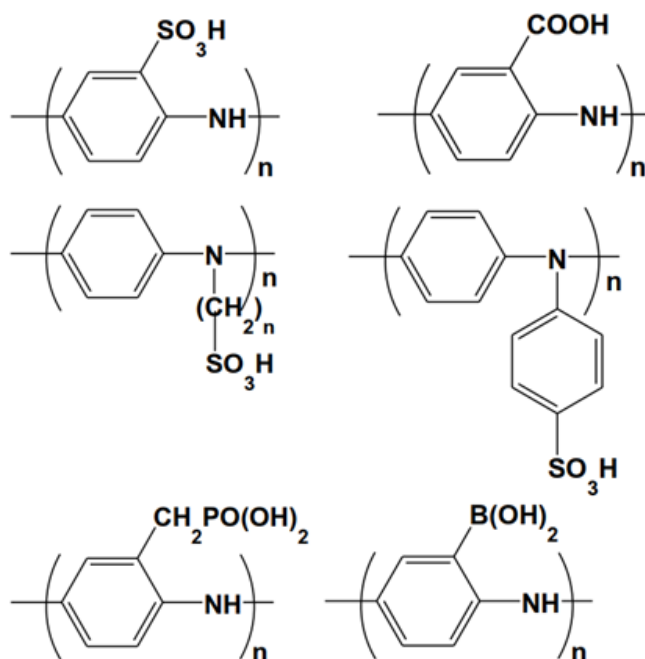
รูปที่ 2.29 โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนที่เกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์และปฏิกิริยากรด-เบส

โครงสร้างที่แตกต่างกันยังส่งผลทำให้เกิดสีที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนอีกด้วย เช่น เกลือเอ็มเมอร์ลิติน (ES) จะมีลักษณะเป็นสีเขียว เบสเอ็มเมอร์ลิติน (EB) จะมีลักษณะเป็นสีนํ้าเงิน ลูโคเอ็มเมอร์ลิตินจะมีลักษณะเป็นสีเหลืองอ่อน และเพอร์นิกรานิลินจะมีลักษณะเป็นสีม่วง ซึ่งเกิดจากกระบวนการการ

เปลี่ยนกลับไปมาของสีภายใต้อิทธิพลของศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนไป ซึ่งเรียกว่าสมบัติอิเล็กโตรโครมิก (Electrochromic properties) และเนื่องจากพอลิอะนิลีนมีการสังเคราะห์ที่ง่าย ราคาถูก มีความเสถียรต่อสภาพบรรยากาศและความชื้นได้ดี จึงทำให้พอลิอะนิลีนเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากและมีการนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ มากมาย แต่มีข้อจำกัดในการนำพอลิอะนิลีนไปใช้งานเหมือนกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้าส่วนใหญ่คือกระบวนการขึ้นรูปทำได้ยาก (Poor processability) เพราะไม่สามารถหลอมหรือหล่อเพื่อขึ้นรูปได้ (Infusible and unmolding) และไม่สามารถละลายในตัวทำละลายทั่วไปได้ (Insoluble) เนื่องจากโครงสร้างหลักของสายโซ่พอลิเมอร์มีพันธะคู่หรือพันธะไพ ( $\pi$ -bond) อยู่มาก ทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่ที่แข็งแรงมาก ( $\pi$ - $\pi$  interaction) เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติให้เหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน นักวิทยาศาสตร์จึงได้พยายามพัฒนาวิธีการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ของพอลิอะนิลีน โดยการเติมหมู่แทนที่ (Substituents) ต่างๆ บนสายโซ่หลักของพอลิอะนิลีน ตัวอย่างของหมู่แทนที่ที่นิยม ได้แก่ อัลคิล (Alkyl; -R) เอริล (Aryl; -Ar) อัลคอกซี (Alkoxy; -OR) ไฮดรอกซิล (Hydroxyl; -OH) อะมิโน (Amino; -NH<sub>2</sub>) หรือ ฮาโลเจน (Halogens; -X) เป็นต้น กระบวนการนี้ช่วยให้พอลิอะนิลีนสามารถละลายได้ดียิ่งขึ้นในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไป แต่เนื่องจากผลของสเตอริก (Steric effect) จึงทำให้พอลิอะนิลีนมีค่าการนำไฟฟ้าและมวลโมเลกุลที่ต่ำลง ถึงแม้ว่าจะมีการเติมหมู่แทนที่ต่างๆ เข้าไปเพื่อช่วยให้พอลิอะนิลีนสามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไปได้ดีขึ้นก็ตาม แต่ยังมีปัจจัยอื่นๆ ที่เป็นข้อจำกัดในการนำอนุพันธ์ของพอลิอะนิลีนไปใช้งานด้วยเช่นกัน เช่น การไม่สามารถละลายได้ในน้ำ การนำไฟฟ้าที่ขึ้นอยู่กับค่าพีเอช ความสามารถเชิงไฟฟ้าเคมี เป็นต้น นักวิทยาศาสตร์จึงได้พยายามคิดหาวิธีการที่จะช่วยให้พอลิอะนิลีนสามารถละลายได้ในน้ำ แต่ยังคงคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าและความสามารถเชิงไฟฟ้าเคมีได้ด้วย ซึ่งในปี ค.ศ. 1990 Jaing และ Epstein [124] เป็นคณะวิจัยแรกที่ได้รายงานอนุพันธ์ของพอลิอะนิลีนที่สามารถละลายในน้ำได้ โดยมีหมู่ซัลโฟเนต (Sulfonate groups; -SO<sub>3</sub>) ทำหน้าที่เป็นตัวโคปโอบีออนลบภายในโมเลกุลให้กับไอออนบวกของไนโตรเจนอะตอมที่ถูกโปรตอนตไปบนสายโซ่ของพอลิเมอร์ กระบวนการนี้เรียกว่า การโคปตัวเองของพอลิเมอร์ (Seft-doped polymer) โดยในสถานะที่เป็นกลางอนุพันธ์ของพอลิอะนิลีนที่มีหมู่ซัลโฟเนตเป็นหมู่แทนที่บนวงเบนซีนจะมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.30A จะเห็นว่าสิ่งที่แตกต่างไปจากพอลิอะนิลีนคือ อนุพันธ์ตัวนี้สามารถละลายได้ทั้งในสถานะที่เป็นกรดและเป็นเบส เมื่ออยู่ในสถานะที่เป็นกรดจะมีลักษณะโครงสร้างเป็นดังรูปที่ 2.30B และเมื่ออยู่ในสถานะที่เป็นเบสจะมีลักษณะโครงสร้างเป็นดังรูปที่ 2.30C ตามลำดับ



รูปที่ 2.30 ลักษณะโครงสร้างอนุพันธ์ของอะนิลีนที่มีหมู่ซัลโฟเนตเป็นหมู่แทนที่บนวงเบนซีน ในสถานะที่เป็น (A) กลาง (B) กรด และ (C) เบส



รูปที่ 2.31 สูตรโครงสร้างทั่วไปของอนุพันธ์ของพอลิอะนิลีนนำไฟฟ้าแต่ละชนิดที่มีการโคปตัวเอง

การโคปตัวเองของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าสามารถทำได้โดยการเติมหมู่แทนที่ลงบนมอนอเมอร์ทั้งก่อนและหลังกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งหมู่แทนที่ที่มีการนำมาใช้ในการสังเคราะห์อนุพันธ์ของพอลิอะนิลีนเพื่อให้อาจมีความสามารถในการโคปตัวเอง ได้แก่ กรดซัลโฟนิก (Sulfonic acid) [125] กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid) [126] อัลคิลและอัลคอกซีของกรดซัลโฟนิก (Alkyl and alkoxy sulfonic acid) [127-129] กรดฟอสโฟนิก (Phosphonic acid) [130] และกรดโบโรนิก (Boronic

acid) [131]] โดยสูตรโครงสร้างทั่วไปของอนุพันธ์ของพอลิอะนิลีนนำไฟฟ้าที่มีการโดปตัวเองดังแสดงในรูปที่ 2.31 ข้อดีของการโดปด้วยหมู่แทนที่ต่างๆ เหล่านี้คือทำให้อนุพันธ์ของพอลิอะนิลีนที่มีการโดปตัวเองสามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไป เช่น ไซลีน (Xylene) คลอโรฟอร์ม (Chloroform) หรือ เมตา-ครีซอล (*m*-cresol) ได้ดีขึ้น [132, 133]

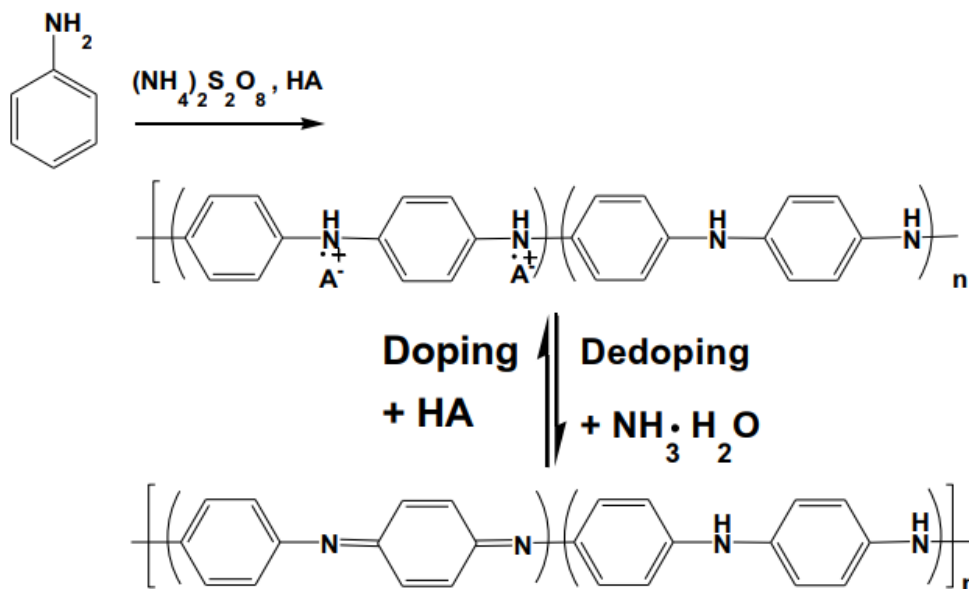
ในช่วงสามทศวรรษที่ผ่านมาพอลิอะนิลีนได้กลายเป็นหนึ่งในพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีการศึกษาอย่างกว้างขวางที่สุดเนื่องจากมีการสังเคราะห์ที่ง่าย และเป็นสารเคมีที่สามารถทำการโดปหรือดีโดปด้วยกรดหรือเบสได้ ต้นทุนต่ำ การนำไฟฟ้าสูง และมีความเสถียรภาพต่อสภาพแวดล้อมที่ดีเยี่ยม พอลิอะนิลีนจึงถูกนำมาใช้งานที่หลากหลายในแบตเตอรี่แบบชาร์จไฟได้ (Rechargeable batteries), การป้องกันการรบกวนทางแม่เหล็กไฟฟ้า, วัสดุสำหรับการดูดซับเรดาร์และไมโครเวฟ, เลนส์ไม่เชิงเส้น (Non-linear optical) และอุปกรณ์เปล่งแสง (Light-emitting devices), เซ็นเซอร์และตัวตรวจจับ (Sensors and indicators), ตัวเร่งปฏิกิริยา, อิมิตเตอร์สนามอิเล็กตรอน (Electron field emitters), ทรานซิสเตอร์สนามไฟฟ้า (Field-effect transistors), ไดโอดชอตต์กี้ (Schottky diodes), การจัดเก็บข้อมูลทางแสงที่ลบได้, อุปกรณ์หน่วยความจำดิจิทัล, ฟิล์มอสมมาตร, เมมเบรน, ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมี (Supercapacitors), อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์, ตัวกระตุ้นไฟฟ้าเชิงกล (Electromechanical actuators), ของไหลอิเล็กโตรรีโอลอจิคอล (Electrorheological fluids), สารเคลือบป้องกันไฟฟ้าสถิตย์และป้องกันสนิม, เชื้อเพลิงและเซลล์แสงอาทิตย์ [134]

โดยปกติแล้วการสังเคราะห์พอลิเมอร์จะเป็นการรวมกันของมอนอเมอร์ซึ่งเป็นโมเลกุลที่เป็นหน่วยย่อยเชื่อมต่อเข้ากันด้วยพันธะโคเวเลนต์ และมีหมู่ทางเคมีบางตัวหลุดออกจากหน่วยย่อยในระหว่างกระบวนการเกิดพอลิเมอร์เชชัน แล้วเกิดเป็นหน่วยย่อยซ้ำๆ กันของพอลิเมอร์ ซึ่งการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์มีด้วยกันหลายวิธี ได้แก่

#### 2.4.1 การสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical polymerization)

เป็นวิธีการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ที่ง่ายและสะดวก จึงได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในเชิงการค้า โดยทั่วไปสามารถทำได้โดยใช้สารเคมีที่มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิแดนต์ (Oxidants) ที่แรง เช่น แอมโมเนียเปอร์ซัลเฟต (Ammonium persulfate) เฟอริกไอออน (Ferric ions) เปอร์แมงกาเนตไอออน (Permanganate ions) หรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) เป็นต้น ซึ่งแอมโมเนียเปอร์ซัลเฟตจะเป็นตัวออกซิเดนต์ที่ได้รับความนิยมและถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์มากที่สุด แต่พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ไม่สามารถละลายในน้ำ จึงจำเป็นต้องละลายในกรด (HA) เช่น กรดไฮโดรคลอริก (HCl) หรือ กรดซัลฟิวริก (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ดังแสดงในรูปที่ 2.32 จะเห็นว่าในกระบวนการสังเคราะห์ ไอออนลบของ HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> หรือ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> จะทำหน้าที่เป็นตัวโดปให้กับสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีจะอยู่ในช่วง 1-5

องศาเซลเซียส ซึ่งจะทำให้ได้พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ที่มีมวลโมเลกุลอยู่ในช่วง 30,000 60,000 g mol<sup>-1</sup>



รูปที่ 2.32 การสังเคราะห์ทางเคมีของพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์

#### 2.4.2 การสังเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical polymerization)

เป็นวิธีการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ที่เป็นประโยชน์อย่างมากในการเตรียมแผ่นฟิล์มที่ติดอยู่บนผิวของขั้วไฟฟ้า (Electrode) มีข้อดีคือ สามารถสังเคราะห์ได้ง่ายและรวดเร็วทั้งในสภาวะที่ใช้น้ำและไม่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย จึงได้รับความนิยมอย่างมากในงานด้านเคมีวิเคราะห์ แต่มีข้อเสียคือต้องใช้เครื่องมือทางเคมีไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode; WE) ขั้วไฟฟ้าตรงข้าม (Counter electrode; CE) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode; RE) โดยขั้วไฟฟ้าทำงานต้องเป็นวัสดุที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ เช่น ขั้วกลาสซีคาร์บอน (Glassy carbon; GC) ขั้วโลหะทอง (Gold; Au) แพลตินัม (Platinum; Pt) หรือ ขั้วอินเดียม-โดป ทินออกไซด์ (Indium-doped tin oxide; ITO) ที่เคลือบบนกระจก อีกทั้งขนาดและรูปร่างของขั้วไฟฟ้าก็ต้องมีความเหมาะสมกับเครื่องมือที่ใช้ด้วย โดยปกติแล้วมอนอเมอร์อะนิลีนและอนุพันธ์จะไม่ละลายในน้ำ แต่ละลายได้ในสารละลายของกรด (HA) ซึ่งเกิดจากหมู่อะมิโน (-NH<sub>2</sub>) ของอะนิลีนและอนุพันธ์ทำปฏิกิริยากับกรดเกิดเป็นเกลือของแอมโมเนียม (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>A<sup>-</sup>) เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ประมาณ 0.9–1.1 V (vs. Ag/AgCl) มอนอเมอร์อะนิลีนและอนุพันธ์จะถูกออกซิไดซ์ และเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในที่สุด เนื่องจากสังเคราะห์ในสารละลายกรด พอลิเมอร์ที่ได้จะอยู่ในสภาพที่ถูกโดปและอยู่ในรูปของ

เกลือเอมเมอร์ลิตินซึ่งสามารถนำไฟฟ้าได้ จึงพร้อมที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านอื่นๆ ได้ เช่น ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับใช้งานในด้านเซ็นเซอร์ (Sensors) เป็นต้น

#### 2.4.3 การสังเคราะห์โดยใช้แสง (Photochemical-initiated polymerization)

การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์โดยใช้แสงเป็นหนึ่งในวิธีการสังเคราะห์ที่กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเมื่อเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีและเคมีไฟฟ้า ซึ่งมีข้อดีคือเป็นกระบวนการที่ไม่เป็นอันตรายต่อสุขภาพของผู้ทดลอง สภาวะการทดลองเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่า อีกทั้งยังมีต้นทุนในกระบวนการสังเคราะห์ที่ต่ำกว่า และเป็นอีกหนึ่งวิธีการที่มีประโยชน์เป็นอย่างมากในการเตรียมแผ่นฟิล์มที่ติดอยู่บนผิวของขั้วไฟฟ้า ซึ่งทำได้โดยการฉายแสงลงบนแผ่นฟิล์มที่มี  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$  และเมทิลไวโอลเจน (Methylviologen,  $MV^{2+}$ ) เมื่อ  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$  ดูดกลืนแสงที่ 452 nm จะทำให้เกิด  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$  หลังจากนั้นจะถ่ายโอนอิเล็กตรอนจาก  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$  ไปยัง  $MV^{2+}$  ได้เป็น  $[Ru(bipy)_3]^{3+}$  ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงพอจะทำให้เกิดกระบวนการพอลิเมอไรเซชันของพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ได้ นอกจากนี้ยังมีการนำสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะรูทีเนียมตัวอื่นๆ เช่น  $[Ru(phen)_3]^{2+}$  มาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ได้อีกด้วย

#### 2.4.4 การสังเคราะห์โดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่ง (Enzyme-catalyzed polymerization)

เมื่อไม่นานมานี้เอนไซม์อย่างเช่นฮอร์สเรดิชเปอร์ออกซิเดส (Horseradish peroxidase; HRP) ได้ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์แทนการใช้ตัวออกซิเดนต์ต่างๆ ได้ ซึ่งวิธีการนี้มีข้อดีเช่นเดียวกับการสังเคราะห์โดยใช้แสงคือ เป็นกระบวนการที่ไม่เป็นอันตรายต่อสุขภาพของผู้ทดลอง สภาวะการทดลองไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม แต่ทว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มักจะมีมวลโมเลกุลที่ต่ำและยังมีกิ่งก้านสาขาเป็นจำนวนมาก ดังนั้นการสังเคราะห์โดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งจึงไม่เป็นที่นิยมในกลุ่มนักวิทยาศาสตร์

พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์มีวิธีการสังเคราะห์ที่หลากหลาย และเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่ง่าย มีความเสถียรต่อสภาพอากาศและความชื้นสูง ที่สำคัญมีราคาถูก จึงให้พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์กลายเป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำไปประยุกต์ใช้งานทั้งในด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ยกตัวอย่างเช่น

- เซ็นเซอร์ งานทางด้านเคมีวิเคราะห์จำเป็นต้องใช้อุปกรณ์เพื่อตรวจวัดปริมาณสารต่างๆ ที่สามารถแปลงสัญญาณจากปฏิกิริยาเคมีเป็นสัญญาณไฟฟ้าและบันทึกได้ เซ็นเซอร์ที่ผลิตขึ้นจากฟิล์มพอลิเมอร์นำไฟฟ้าจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งฟิล์มพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ทำจากพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการที่หลากหลาย ไม่ว่าจะเป็นการควบคุมคุณภาพทางสิ่งแวดล้อมไปจนถึงการวินิจฉัยโรคทางการแพทย์ ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา เซ็นเซอร์ที่ผลิตขึ้นจากฟิล์มของพอลิอะนิลีนและอนุพันธ์ได้ถูกนำมาใช้เป็นตัวตรวจวัดโมเลกุลของสารทางเคมี (Chemical sensors) เช่น ตรวจวัดแก๊สแอมโมเนีย (Ammonia;  $NH_3$ ) ตรวจวัดปริมาณ

วิตามินซีหรือกรดแอสคอร์บิก (Ascorbic acid) เป็นต้น และตัวตรวจวัดโมเลกุลของสารทางชีวภาพ (Biosensors) เช่น กลูโคส (Glucose) เป็นต้น ซึ่งข้อดีของเซ็นเซอร์ชนิดนี้คือ สามารถนำไปใช้งานที่อุณหภูมิต่างๆ ได้อย่างหลากหลาย ตัวเซ็นเซอร์มีความไวในการตอบสนองที่สูง สามารถตรวจวัดโมเลกุลของสารที่มีความเข้มข้นระดับต่ำๆ ได้ และมีความเสถียรในระหว่างที่ใช้งาน

- ถ่านชาร์จลิเทียม ได้ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในโทรศัพท์มือถือหรือเครื่องบินบังคับวิทยุขนาดเล็ก เนื่องจากลิเทียมเป็นโลหะที่บางเบาที่สุดและให้ศักย์ไฟฟ้าที่สูง แต่ยังมีข้อจำกัดคือเสียหายได้ง่ายและไม่สามารถชาร์จเพื่อใช้ซ้ำอีกครั้งได้ เพื่อให้สามารถใช้งานถ่านได้อย่างปลอดภัย มีอายุการใช้งานที่ยาวนานขึ้น และสามารถนำมาชาร์จเพื่อใช้ซ้ำได้อีกหลายๆ ครั้ง จึงมีงานวิจัยมากมายที่ทำการพัฒนาถ่านลิเทียมให้มีคุณภาพดีขึ้น พบว่าถ่านชาร์จลิเทียมพอลิอะนิลีนมีประสิทธิภาพสูงกว่าถ่านลิเทียมแบบธรรมดา และยังง่ายต่อการผลิต อีกทั้งมีความแข็งแรง ปลอดภัย และบางเบา ทำให้สามารถผลิตถ่านชาร์จให้มีรูปทรงต่างๆ ตามความต้องการใช้งานได้ [132]

- ตัวเก็บประจุยิ่งยวด อิเล็กโทรดสำหรับการใช้งานเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่เตรียมได้จากพอลิอะนิลีนอาจเป็นทางเลือกหนึ่งที่สามารถเชื่อมช่องว่างระหว่างตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่เตรียมจากคาร์บอนและแบตเตอรี่ที่ใช้วัสดุอินทรีย์เพื่อสร้างเป็นหน่วยของพลังงานจำเพาะในระดับกลางได้ โดยพอลิอะนิลีนเป็นวัสดุที่มีการเก็บประจุแบบเสมือน (Pseudo-capacitive material) ซึ่งส่วนใหญ่จะมีการตอบสนองต่อการเก็บประจุผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์อย่างรวดเร็ว จึงแสดงพลังงานจำเพาะที่เหนือกว่าตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่เป็นคาร์บอน (Double-layer capacitors) ซึ่งโดยทั่วไปแล้วพอลิอะนิลีนจะมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้มากกว่าวัสดุแบตเตอรี่อินทรีย์ จึงทำให้มีความสามารถในการนำพลังงานที่สูงกว่า อย่างไรก็ตามวงจรชีวิตของตัวเก็บประจุยิ่งยวดซึ่งใช้พอลิอะนิลีนเพียงอย่างเดียว นั้นจะไม่ค่อยดีนักเมื่อเทียบกับตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบ เนื่องจากพอลิอะนิลีนจะบวมตัวและหดตัวอย่างมากตามการเก็บและคายประจุ ตามลำดับ ดังนั้นจึงมีการเตรียมเป็นคอมโพสิตของพอลิอะนิลีนแทน เช่น พอลิอะนิลีน/ท่อนาโนคาร์บอน, พอลิอะนิลีน/แกรไฟน์ เป็นต้น ด้วยสมรรถนะการเก็บประจุที่ดีเยี่ยมมากกว่า [134]

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นว่าในบรรดาพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้ พอลิอะนิลีนเป็นของพอลิเมอร์คอนจูเกตชนิดหนึ่งที่อยู่ภายใต้สภาวะบางอย่าง (การโด๊ป) จะมีพฤติกรรมนำไฟฟ้าได้ พอลิอะนิลีนจึงถูกเสนอให้มีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวางในด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เพื่อให้ได้ค่าการนำไฟฟ้าที่คงที่พอลิอะนิลีนควรถูกสร้างให้อยู่ในรูปแบบของฟิล์มบาง ซึ่งพอลิอะนิลีนจะสามารถพบได้ในสภาวะออกซิเดชันได้ทั้งหมด 3 รูปแบบหลักๆ ได้แก่ Emalradine (รูปแบบปรีดิซซ์), Pernigraniline (รูปแบบออกซิไดซ์) และ 1:1 ของ Emalradine และ Pernigraniline โดยปกติรูปแบบเหล่านี้จะไม่นำไฟฟ้า แต่จะสามารถนำไฟฟ้าได้ก็ต่อเมื่อทำให้อยู่รูปแบบของเกลือโดยการเติมกรด การอยู่ในรูปแบบเกลือของพอลิอะนิลีนจะสามารถสังเกตเห็นได้โดยง่ายในลักษณะของฟิล์มที่มีสีเขียว

Elita Hafizah และคณะ [135] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนที่สามารถนำไฟฟ้าได้ (PANI) โดยใช้กระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันที่ปราศจากอิมัลซิไฟเออร์โดยการใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (APS) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง 28 องศาเซลเซียส ภายใต้กรดโปรโทนิกประเภทต่างๆ ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  และ  $\text{HCl}$ ) ผลการศึกษาพบว่าชนิดของกรดโปรโทนิกไม่ได้มีผลต่อขนาดอนุภาคของพอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ได้ โดยพอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดภายใต้กรดโปรโทนิกประเภทต่างๆ มีขนาดอนุภาคต่ำกว่า 20 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังพบว่าค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้นหลังจากเติมกรดโปรโทนิกซึ่งเป็นสารโดป โดยจะค่าเพิ่มขึ้นจาก  $17.5 \mu\text{S/cm}$  ก่อนเติมสารโดป เป็น 3600, 1520 และ  $920 \mu\text{S/cm}$  หลังจากการโดปด้วย  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  และ  $\text{HCl}$  ตามลำดับ

Ebrahim และคณะ [136] ได้ทำการเตรียมอิเล็กโทรดแบบ Pseudocapacitor โดยการฉีดพ่นพอลิอะนิลีน (PANI) ลงบนแผ่นพลาสติกที่ถูกเคลือบด้วยทองซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรองรับแบบยืดหยุ่นพอลิอะนิลีนจะถูกเตรียมด้วยวิธีแบบอินซิituพอลิเมอร์ไรเซชันของแอนิลีน กรดไฮโดรคลอริก และแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตในอัตราส่วน 1:1:1 โดยปฏิกิริยาจะถูกดำเนินการในอ่างน้ำแข็งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นจะปล่อยให้แห้งให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง พอลิอะนิลีนที่ได้จะถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค FTIR และ SEM พวกเขาพบว่า พอลิอะนิลีนที่ได้แสดงแถบการสั่นที่ตำแหน่ง  $1588$ ,  $1495$ ,  $1322$ ,  $1164$  และ  $848 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งเอกลักษณ์ของพันธะคู่  $\text{C}=\text{C}$  ของแหวนควิโนน (Quinoid rings), พันธะคู่  $\text{C}=\text{C}$  ที่เกี่ยวข้องกับวงแหวนเบนซีน (Benzenoid ring), พันธะเดี่ยวของ  $\text{C}-\text{N}$ , พันธะคู่ของ  $\text{C}-\text{N}$  และการสั่นของ  $\text{C}-\text{H}$  ตามลำดับ นอกจากนี้จากภาพ SEM ยังแสดงให้เห็นถึงโครงข่ายเส้นใยของพอลิอะนิลีนที่มีความเป็นรูพรุนและมีพื้นที่ผิวที่สูง

Lin และคณะ [137] ได้รายงานผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน ( $T_p$ ) ซึ่งจะทำให้การทดลองจากอุณหภูมิ -7 องศาเซลเซียส จนถึง 60 องศาเซลเซียส ต่อการลดลงของโปรตอนเนื่องจากความร้อนของไอออนบวกของอะนิลีน เพื่อให้ได้เป็นอะนิลีนที่เป็นกลาง และผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันต่อสมบัติทางโครงสร้างของพอลิอะนิลีนในรูปแบบของเกลียว Emeraldine ที่ถูกสังเคราะห์จากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบออกซิเดชันทางเคมีกับแอมโมเนียมเปอร์ออกซีไดซัลเฟตซึ่งทำหน้าที่เป็นสารออกซิแดนต์และใช้กรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้นแตกต่างกันคือ 0.7, 1.0 และ 2.0 โมลาร์ ผลการศึกษาพบว่าชิ้นงานตัวอย่างที่เป็นเม็ดของพอลิอะนิลีนในรูปแบบของเกลียว Emeraldine ที่ถูกสังเคราะห์ที่  $T_p$  สูงขึ้นจะมีความแข็งแรงที่น้อยกว่า มีความเป็นผลึกที่ลดลง มีมวลโมเลกุล ( $M_w$ ) ที่ต่ำลง และมีการกระจายตัวที่น้อยกว่า

Zhou และคณะ [138] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน (PANI) บนแบคทีเรียเซลลูโลสคอมโพสิตแอโรเจลโดยใช้วิธีการทำปฏิกิริยาแบบอินซิtuพอลิเมอร์ไรเซชันของอะนิลีนมอนอเมอร์บนพื้นผิวโครงข่ายของแบคทีเรียเซลลูโลส ซึ่งจะใช้อะนิลีนมอนอเมอร์ 0.1 กรัม ละลายในสารละลายผสมของ



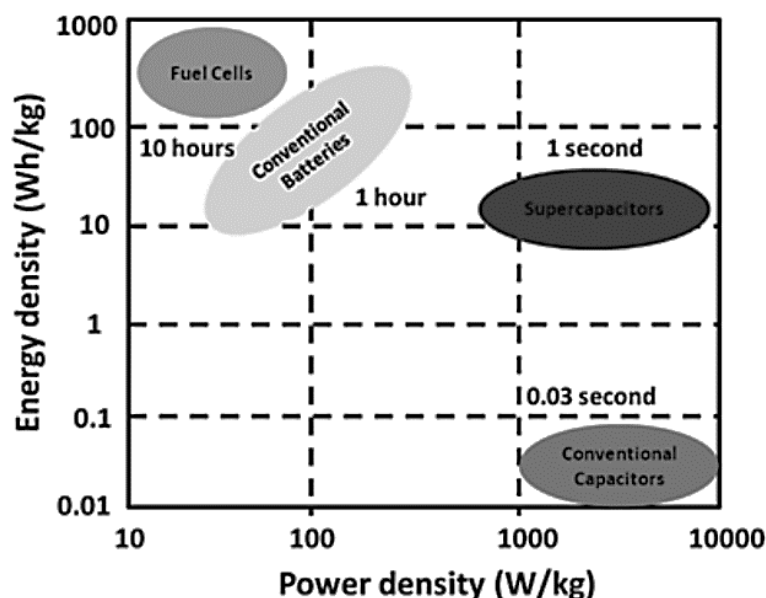
กรด  $\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1) ที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ จำนวน 100 มิลลิลิตร จากนั้นแบคทีเรียเซลลูโลสไฮโดรเจลจะถูกแขวนในสารละลายข้างต้นภายใต้การกวนเล็กน้อยเป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อให้อะนิลีนมอนอเมอร์ซึมเข้าไปในไฮโดรเจลและเกาะอยู่บนพื้นผิวของเส้นใยนาโนเซลลูโลส สารละลายในน้ำของแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (APS) จะถูกเติมเข้าไปเพื่อให้เริ่มต้นการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบออกซิเดชันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง อัตราส่วนโมลาร์ของ APS ต่ออะนิลีน คือ 1.25 พวกเขาพบว่าพอลิอะนิลีนที่เกาะอยู่บนแบคทีเรียเซลลูโลสคอมโพสิตไฮโดรเจลนั้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงมากประมาณ  $124.0 \text{ m}^2/\text{g}$  และมีโครงสร้างเป็นรูพรุนในระดับนาโน นอกจากนี้ยังมีค่าการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นเป็นอย่างมากประมาณ  $10.44 \text{ S/m}$  และที่น่าสนใจคือกลุ่มของฟอสเฟตจะถูกรวมเข้ากับสายโซ่หลักของพอลิอะนิลีนเนื่องจากโครงสร้างที่เป็นเอกลักษณ์แบบ doping/dedoping ของมัน

Park และคณะ [139] ได้ทำการตรวจสอบวิธีการที่ง่ายและรวดเร็วสำหรับการสังเคราะห์และการเคลือบสารตัวนำพอลิอะนิลีน (PANI) ไปพร้อมกันบนพื้นผิวรองรับที่เป็นแก้ว (Glass substrate) และศึกษาผลของสภาวะที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มที่สร้างขึ้น โดยสภาวะที่ใช้ในการศึกษา เช่น เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (3–240 นาที) อุณหภูมิ (–10 ถึง 40 องศาเซลเซียส) ความเข้มข้นของมอนอเมอร์และสารออกซิแดนต์ (0.1–0.9 โมลาร์) และประเภทของตัวทำละลายในการล้าง (อะซิโตน น้ำ และ/หรือสารละลายของกรดไฮโดรคลอริก) ที่ส่งผลต่อความหนาของฟิล์ม สภาวะการโดป สัณฐานวิทยาในระดับนาโนที่เป็นของแข็ง และการนำไฟฟ้า ผลการศึกษาพบว่า ฟิล์มพอลิอะนิลีนที่เคลือบบนพื้นผิวแสดงค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดที่  $22.2 \text{ S/cm}$  เมื่อทำการโดปด้วยกรดไฮโดรคลอริก นอกจากนี้เวลาและอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารออกซิแดนต์ รวมถึงชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ในการล้างยังส่งผลต่อความหนาของฟิล์มพอลิอะนิลีน สภาวะการโดป สัณฐานวิทยาในระดับนาโนที่เป็นของแข็ง และคุณสมบัติทางไฟฟ้าอย่างมีนัยสำคัญ

## 2.5 ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitor)

ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitor) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า Ultracapacitor หรือ Electrochemical capacitor เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีคุณสมบัติพิเศษตรงที่มีค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ที่สูงกว่าตัวเก็บประจุชนิดอื่นๆ ถึง 100–10,000 เท่า และสามารถอัดประจุให้เต็มได้ภายในเวลารวดเร็วเพียงแค่ 1–10 วินาที เมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนที่ต้องใช้เวลาประมาณ 10–60 นาที อีกทั้งยังสามารถคายประจุได้ภายในเวลา 1 วินาทีเช่นกัน นอกจากนี้ยังสามารถอัดและคายประจุได้กว่า 500,000 รอบ ซึ่งมากกว่าความสามารถของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนถึง 100 เท่า และมากกว่าแบตเตอรี่ชนิดตะกั่ว-กรดถึง 1,000–10,000 เท่า จึงเป็นอีกจุดเด่นหนึ่งของตัวเก็บประจุยิ่งยวดนี้ ยิ่งไปกว่านั้น ตัวเก็บประจุ

ยิ่งยวดยังมีราคาไม่แพง สามารถทนต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ แรงกระแทก และการสั่นสะเทือนได้ดีอีกด้วย ด้วยคุณสมบัติที่โดดเด่นเหล่านี้จึงทำให้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดจัดเป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากและมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องในปัจจุบัน [140] เพราะสามารถเก็บพลังงานต่อหน่วยน้ำหนักของตัวเก็บประจุได้สูง เนื่องจากการเก็บประจุไฟฟ้าเคมีที่พื้นผิวของวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด ทำให้มีอายุการใช้งานที่ยาวนานกว่าแบตเตอรี่เพราะในการเก็บประจุแต่ละครั้งไม่มีปฏิกิริยาเคมีข้างเคียงเกิดขึ้น จึงทำให้มีอัตราเร็วในการเก็บและคายประจุที่สูงกว่าแบตเตอรี่เพราะไม่ขึ้นกับจลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ซึ่งจากกราฟของราโกเนดังแสดงในรูปที่ 2.33 พบว่าตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีค่าความหนาแน่นกำลังงาน (Power density) ที่สูงกว่าของแบตเตอรี่ แต่มีค่าความหนาแน่นพลังงาน (Energy density) ที่ต่ำกว่า ทั้งนี้เนื่องจากกลไกการเก็บพลังงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวดอาศัยการดูดซับเชิงฟิสิกส์ของอิเล็กโตรไลต์ ขณะที่แบตเตอรี่อาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ส่งผลให้แบตเตอรี่มีข้อจำกัดในเรื่องของกำลังงานที่ต่ำ หรือมีการบรรจุและคายพลังงานที่ต่ำ ในขณะที่ปัญหานี้ไม่พบในตัวเก็บประจุยิ่งยวด อีกทั้งในปัจจุบันวัสดุนาโนที่มีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงได้ถูกนำมาใช้ทำเป็นขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดจึงทำให้สามารถเก็บประจุไฟฟ้าเคมีได้สูงยิ่งขึ้น โดยข้อดีและข้อเสียของตัวเก็บประจุยิ่งยวดกับแบตเตอรี่เมื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติกันจะแสดงในตารางที่ 2.9 [141] นอกจากนี้คุณสมบัติของตัวเก็บประจุยิ่งยวดเมื่อเทียบกับอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าชนิดอื่นๆ จะแสดงในตารางที่ 2.10 [140]



รูปที่ 2.33 กราฟของราโกเนเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกำลังงานและความหนาแน่นพลังงานของตัวเก็บพลังงานชนิดต่างๆ

ตารางที่ 2.9 ข้อดีและข้อเสียของตัวเก็บประจุยิ่งยวดกับแบตเตอรี่เมื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติกัน

คุณสมบัติ	แบตเตอรี่	ตัวเก็บประจุยิ่งยวด
กลไกการเก็บพลังงาน	ปฏิกิริยาเคมี	การดูดซับเชิงฟิสิกส์
ข้อจำกัดเรื่องกำลังงาน	จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและการเคลื่อนที่มวลสาร	กำลังงานสูง ถ้าสารละลายอิเล็กโทรไลต์นำไฟฟ้าได้ดี
การเก็บพลังงาน	สูง (bulk)	ต่ำกว่าเพราะจำกัดด้วยพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า
อัตราเร็วในการบรรจุพลังงาน	จำกัดด้วยจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา	สูงเท่ากับอัตราเร็วในการคายพลังงาน
ข้อจำกัดเรื่องอายุการใช้งาน	อายุการใช้งานสั้น เนื่องจากปัญหาเรื่องเสถียรภาพเชิงกลและการผันกลับของปฏิกิริยาเคมี	อายุการใช้งานยาวนาน

ตารางที่ 2.10 คุณสมบัติของตัวเก็บประจุยิ่งยวดเทียบกับแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุชนิดอื่น

Characteristic	Lead-acid battery	Li-ion battery	Capacitor (Electrostatic & Electrolytic)	Supercapacitors	
				Carbon supercapacitor	Li-ion supercapacitor
Specific energy (Wh/kg)	30-50	100-265	< 0.1	1-10	10-15
Specific power (W/kg)	75-300	300-1,500	10,000-10,000,000	500-10,000	> 100,000
Cell voltage (V)	≈ 2.0	2.5-4.2	4-550	1.2-3.3	2.2-3.8
Capacitance (F)	-	-	< 1	0.1-12,000	300-3,300
Discharge time	min-h	min-h	10	s-min	s-min
Charging time	h	min-h	10	s-min	min
Charge/discharge efficiency (%)	75-82	90	> 95	85-98	90
Cycle life (cycles)	500-2,000	≤ 5,000	10	≥ 500,000	10,000-100,000

### 2.5.1 องค์ประกอบของตัวเก็บประจุยิ่งยวด

#### 2.5.1.1 ตัวเก็บกระแส (Current collectors)

ตัวเก็บกระแสเป็นตัวรองรับที่มีวัสดุทำปฏิกิริยา (Active materials) เคลือบอยู่ ซึ่งตัวเก็บกระแสเกือบทั้งหมดจะใช้วัสดุที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้สูงมาเคลือบ จึงทำให้สามารถส่งถ่ายอิเล็กตรอนที่สร้างจากปฏิกิริยาระหว่างวัสดุทำปฏิกิริยากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ระหว่างการให้แรงดันไฟฟ้า (Voltage applying) เข้าไปได้ ซึ่งตัวเก็บกระแสที่นิยมใช้ทำเป็นขั้วไฟฟ้า (Electrode) สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด ได้แก่ ฟอยล์ทองแดง โฟมนิเกิล ฟอยล์ไททาเนียม แก้วนำไฟฟ้า และกระดาษคาร์บอน ในบรรดาขั้วไฟฟ้าทั้งหมดที่กล่าวมาตัวรองรับที่เป็นคาร์บอน เช่น ผ้าคาร์บอน (Carbon cloth) และเส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber) จะมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเนื่องจากเป็นองค์ประกอบพื้นฐานของสิ่งมีชีวิตจึงทำให้มีการปลดปล่อยมลพิษได้น้อย ในทางกลับกันเมื่อเร็วๆ นี้ แนวโน้มของเทคโนโลยีสวมใส่ได้ (Wearable technologies) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก วัสดุที่มีความยืดหยุ่นอย่างโฟมนิเกิลและผ้าคาร์บอนจึงกลายเป็นที่นิยมนำมาใช้งานเป็นอย่างมาก เนื่องจากโฟมนิเกิลเป็นวัสดุที่มีความเป็นรูพรุนสูงและมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูง วัสดุทำปฏิกิริยาจึงสามารถเกาะสะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเก็บกระแสได้อย่างง่ายดายโดยใช้วิธีการเคลือบผิวด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodeposition) หรือการสังเคราะห์ภายใต้ความร้อน (Hydrothermal synthesis) อย่างไรก็ตามกระดาษคาร์บอนจะมีความยืดหยุ่นที่ดีกว่าโฟมนิเกิล สามารถทนต่อสภาพแวดล้อมที่มีการเปลี่ยนแปลงตลอดเวลาได้มากกว่า ถึงแม้ว่าจะมีความเป็นรูพรุนและค่าการนำไฟฟ้าที่น้อยกว่าก็ตาม

#### 2.5.1.2 วัสดุทำปฏิกิริยา (Active materials)

วัสดุทำปฏิกิริยาเป็นวัสดุสำคัญที่ส่งผลต่อค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Specific capacitance) เพื่อบ่งบอกถึงประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุยิ่งยวด ซึ่งวัสดุทำปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่จะเป็นวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก หรือพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ และสารประกอบของโลหะทรานซิชัน โดยวัสดุทำปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีจะต้องมีความสามารถในการให้อัตราการไหลผ่านของกระแสได้สูงและสามารถนำมาใช้งานได้เป็นระยะเวลายาวนานซึ่งส่วนใหญ่แล้วจะเป็นพวกวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก วัสดุทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกันจะมีพฤติกรรมกักเก็บพลังงานที่แตกต่างกัน กลไกการกักเก็บพลังงานสามารถแบ่งออกเป็นสองกลไกหลักขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของวัสดุทำปฏิกิริยา โดยกลไกทางกายภาพของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น หรือ อีดีแอลซี (Electrochemical double layer capacitors; EDLCs) จะเกี่ยวข้องกับการดูดซับและการคายออกของประจุของไอออน ซึ่งโดยทั่วไปจะเกิดในวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก และจะมีอัตราการถ่ายโอนประจุด้วยความเร็วสูง ซึ่งเป็นพื้นฐานของกระบวนการดูดซับและการคายออกของไอออนอยู่แล้ว จึงเป็นข้อได้เปรียบสำหรับกลไกการกักเก็บพลังงานประเภทนี้ และอีกหนึ่งกลไกการกักเก็บพลังงานคือกลไกการกักเก็บพลังงานแบบหลอก

(Pseudocapacitive mechanism) ของตัวเก็บประจุเทียม หรือ ซูโดคาปาซิเตอร์ (Pseudocapacitors) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้สูงและรวดเร็ว โดยพลังงานไฟฟ้าจะถูกกักเก็บไว้ผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นระหว่างวัสดุทำปฏิกิริยากับอิเล็กโทรไลต์เมื่อมีการให้ศักย์ไฟฟ้าที่ต่างกัน กลไกการกักเก็บพลังงานประเภทนี้โดยทั่วไปจะแสดงให้เห็นในพอลิเมอร์นำไฟฟ้าและสารประกอบของโลหะทรานซิชัน นอกจากนี้ประจุไฟฟ้ายังสามารถเกิดการสะสมได้โดยผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ในวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักได้ด้วย หมู่ฟังก์ชันบางชนิดที่ปรากฏอยู่บนพื้นผิวของวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักอีกด้วย

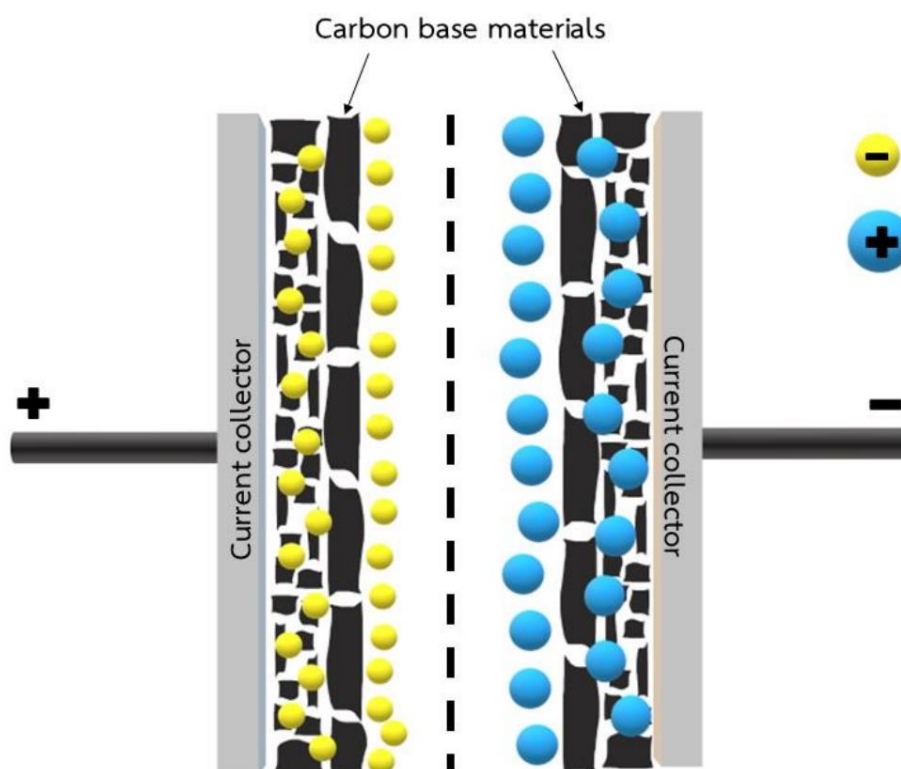
### 2.5.1.3 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

อิเล็กโทรไลต์เป็นหนึ่งในส่วนประกอบที่สำคัญในการควบคุมประสิทธิภาพของวัสดุไฟฟ้าเคมีที่จะช่วยปรับปรุงความหนาแน่นของพลังงานให้กับตัวเก็บประจุยิ่งยวดไฟฟ้าเคมี เป็นที่ทราบกันอยู่แล้วว่าปัจจุบันขอบเขตของความหนาแน่นของพลังงานของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้นจะอยู่ที่ประมาณ  $10 \text{ Wh kg}^{-1}$  และมากกว่า  $50 \text{ Wh kg}^{-1}$  สำหรับทั้งตัวเก็บประจุเทียมและตัวเก็บประจุแบบไฮบริด เพื่อให้มีคุณสมบัติตรงตามข้อกำหนดของการใช้งานที่มีความหนาแน่นของพลังงานสูงเทียบเท่ากับอุปกรณ์ไฟฟ้าเคมีอื่นๆ เช่น แบตเตอรี่และเซลล์เชื้อเพลิง อิเล็กโทรไลต์สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดอาจอยู่ในรูปแบบของของเหลวหรือรูปแบบกึ่งของแข็งตามตัวทำละลายที่ใช้ในการผลิตอิเล็กโทรไลต์ สำหรับรูปแบบของของเหลวสามารถจำแนกออกตามคุณสมบัติของตัวทำละลายได้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในน้ำ (Aqueous electrolyte) อิเล็กโทรไลต์อินทรีย์ (Organic electrolyte) และอิเล็กโทรไลต์ของเหลวไอออนิก (Ionic liquid electrolyte) ในทางกลับกันยังสามารถใส่สารเติมแต่งรีดอกซ์ (Redox additives) ไว้ในอิเล็กโทรไลต์เพื่อปรับปรุงการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์และค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยอิเล็กโทรไลต์ในน้ำจะมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าชนิดอื่นๆ และมีคุณสมบัติที่ยั่งยืน เนื่องจากมีสารอินทรีย์ที่เป็นพิษและพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายไม่ได้ในอิเล็กโทรไลต์นี้ค่อนข้างน้อย [142]

### 2.5.2 ประเภทของตัวเก็บประจุยิ่งยวด

โดยหลักการทำงานแล้วตัวเก็บประจุยิ่งยวดจะขึ้นอยู่กับกลไกและการแบ่งตัวของไอออนที่เกิดจากอิเล็กโทรไลต์และพื้นที่ผิวของวัสดุทำปฏิกิริยา ซึ่งถ้าแบ่งตามกลไกการกักเก็บพลังงานแล้ว ตัวเก็บประจุยิ่งยวดจะสามารถแบ่งออกได้เป็นสามประเภทหลักๆ ได้แก่ ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (EDLCs) ตัวเก็บประจุเทียม (Pseudocapacitors) และตัวเก็บประจุแบบไฮบริด (Hybrid capacitors) [143]

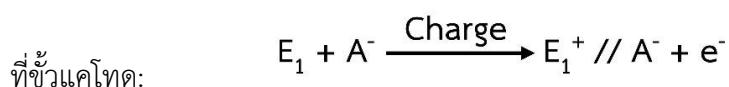
### 2.5.2.1 ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (Electrochemical double layer capacitors; EDLCs)



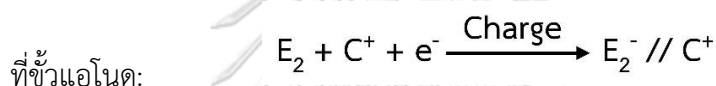
รูปที่ 2.34 ลักษณะการเก็บประจุของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (EDLCs)

ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้นหรือเรียกโดยย่อว่าอีดีแอลซี จะกักเก็บพลังงานไฟฟ้าโดยการผลิตไอออนอิเล็กโทรไลต์แบบสองชั้นบนพื้นผิวของวัสดุ ไอออนสองชั้นจะถูกสร้างขึ้นที่ส่วนรอยต่อของอิเล็กโทรไลต์และวัสดุ การกักเก็บพลังงานทางกายภาพจะเกิดขึ้นจากการดูดซับและการคายออกของประจุไอออน เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าที่ต่างกันไอออนของอิเล็กโทรไลต์จะไปสะสมที่บริเวณพื้นผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นชั้น เนื่องจากความต่างของศักย์ไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้า (Electrode) จะดึงดูดประจุตรงข้ามเข้าหาตัวเอง ส่งผลให้ไอออนของอิเล็กโทรไลต์กระจายไปทั่วตัวแยกขั้วไฟฟ้า (Separator) และเข้าไปในโครงสร้างที่เป็นรูพรุนของขั้วไฟฟ้าที่มีประจุตรงกันข้าม เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากด้านแอโนด (ขั้วไฟฟ้าที่เป็นลบ) ไปยังด้านแคโทด (ขั้วไฟฟ้าที่เป็นบวก) ซึ่งเป็นผลมาจากการให้แรงดันไฟฟ้าจากภายนอก ในทางตรงกันข้ามภายในอิเล็กโทรไลต์ไอออนลบจะแพร่ไปยังด้านแคโทดและไอออนบวกจะแพร่ไปยังด้านแอโนดดังแสดงในรูปที่ 2.34 ซึ่งการเกิดการสะสมของประจุแบบสองชั้นนี้จะเป็นการปรับปรุงพื้นที่ผิวจำเพาะและลดระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองขั้วทำให้ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้นสามารถเพิ่มความจุไฟฟ้าจำเพาะได้ กลไกการกักเก็บประจุของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้นนี้จึงสามารถชาร์จพลังงานและส่งถ่ายพลังงานได้ด้วยความเร็วสูง และไม่มี

ปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นจึงทำให้ช่วยลดการบิดเบือนของโครงสร้างที่อาจสังเกตเห็นได้ในวัสดุทำปฏิกิริยา นอกจากนี้ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้นยังสามารถทนต่อการนำไปใช้งานได้หลายรอบมากและกลไกการกักเก็บประจุไม่ได้มีความเกี่ยวข้องกับตัวทำละลายของอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งกระบวนการชาร์จประจุไฟฟ้าเคมีสามารถแสดงได้ดังนี้ [144]



เมื่อ  $E_1$  คือวัสดุบนขั้วไฟฟ้าบวก  
 $A^-$  คือประจุลบ  
 // คือรอยต่อระหว่างอิเล็กโทรไลต์และแคโทด



เมื่อ  $E_2$  คือวัสดุบนขั้วไฟฟ้าลบ  
 $C^+$  คือประจุบวก

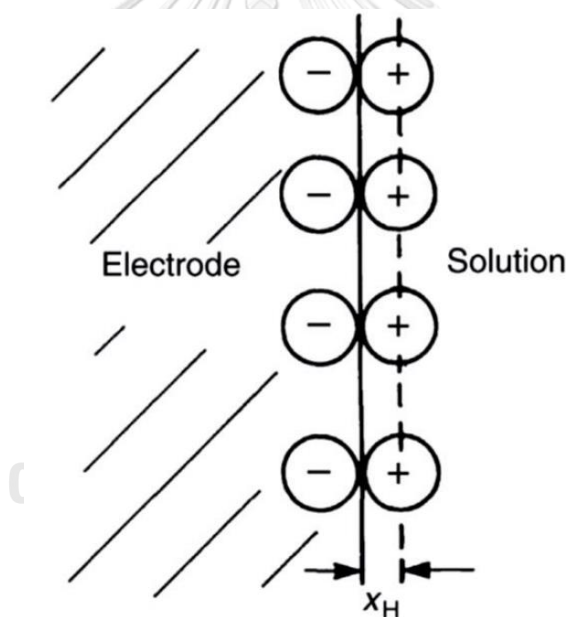
ซึ่งกระบวนการการชาร์จในแต่ละรอบสามารถอธิบายได้โดยการกลับสมการก่อนหน้า

ในตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้นกลไกการกักเก็บพลังงานเกิดขึ้นโดยไม่เกิดปฏิกิริยาฟาราเดอิก (Non-faradaic reaction) ของไอออนทางกายภาพภายใต้ความศักย์ภาพที่ต่างกัน สำหรับการเก็บประจุไอออนที่รอยต่อของวัสดุทำปฏิกิริยา ปรากฏการณ์นี้จะถูกทำให้เท่ากันโดยประจุตรงข้าม ในอิเล็กโทรไลต์จะไหลและชาร์จอยู่บนรอยต่อของวัสดุ ทำให้ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้นสามารถดำเนินการชาร์จได้อย่างต่อเนื่องด้วยจำนวนรอบของการชาร์จอย่างน้อยหนึ่งล้านรอบโดยไม่มีการลดประสิทธิภาพลง เนื่องจากการเกิดประจุแบบสองชั้นบนพื้นผิวของวัสดุ โดยทั่วไปแล้วจึงมีการปรับปรุงลักษณะเฉพาะของวัสดุให้มีพื้นที่ผิวที่สูงเป็นส่วนใหญ่ ดังนั้นวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก อาจเป็นคาร์บอนแอโรเจล ถ่านกัมมันต์ ท่อนาโนคาร์บอน และแกรฟีน ตลอดจนอิเล็กโทรไลต์ประเภทต่างๆ เช่น ของเหลวที่เป็นน้ำ สารอินทรีย์ และของเหลวไอออนิก จึงเป็นวัสดุทางเลือกที่นิยมนำมาใช้ทำเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น

ในความเป็นจริงแล้วกลไกการเก็บและคายประจุของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้นไม่ได้เกิดขึ้นภายในเนื้อของวัสดุ แต่จะเกิดเพียงการแพร่กระจายไปบนพื้นผิวที่มีรูพรุนของวัสดุเท่านั้น ขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้นจึงต้องมีพื้นที่ผิวสูงเพื่อให้สามารถใช้พื้นที่ผิวของการสร้าง

สองชั้นได้อย่างเกิดประโยชน์สูงสุดและเพื่อให้ระยะห่างระหว่างพื้นผิวของวัสดุและอิเล็กโทรไลต์ลดลงเป็นพิเศษด้วย ซึ่งมีแบบจำลองที่ใช้อธิบายพฤติกรรมของการชาร์จระหว่างพื้นผิวและอิเล็กโทรไลต์มากมายดังนี้

- แบบจำลองของ Helmholtz (Helmholtz model) Hermann von Helmholtz ได้ อธิบายการสะสมของประจุเป็นครั้งแรกด้วยทฤษฎีที่ว่าสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะถูกขับเคลื่อนไปด้วย ไอออนของประจุเดียวกันดึงดูดไอออนของประจุตรงข้ามกันมายังบริเวณพื้นผิวของมัน เขาเสนอ แบบจำลองชั้นตรงข้ามสองชั้นซึ่งสร้างขึ้นบนพื้นผิวของวัสดุเมื่อให้แรงดันไฟฟ้าเข้าไป ในปี ค.ศ. 1853 ทฤษฎีไดอิเล็กทริกระดับโมเลกุลและการเก็บสะสมประจุไฟฟ้าแบบสถิตนั้นเป็นทฤษฎีพื้นฐานที่ถูก นำมาใช้อธิบายอย่างกว้างขวางสำหรับการกระตุ้นให้เกิดการกระจายตัวของประจุเชิงพื้นที่ที่เกิดเป็น ไอออนสองชั้น โดยของแข็งที่มีประจุบนพื้นผิวของวัสดุจะถูกทำให้เป็นกลางโดยไอออนที่มีประจุตรง ข้ามที่ระยะห่างจากของแข็ง ซึ่งคือระยะห่างจากพื้นผิวถึงจุดกึ่งกลางของไอออนดังรูปที่ 2.35

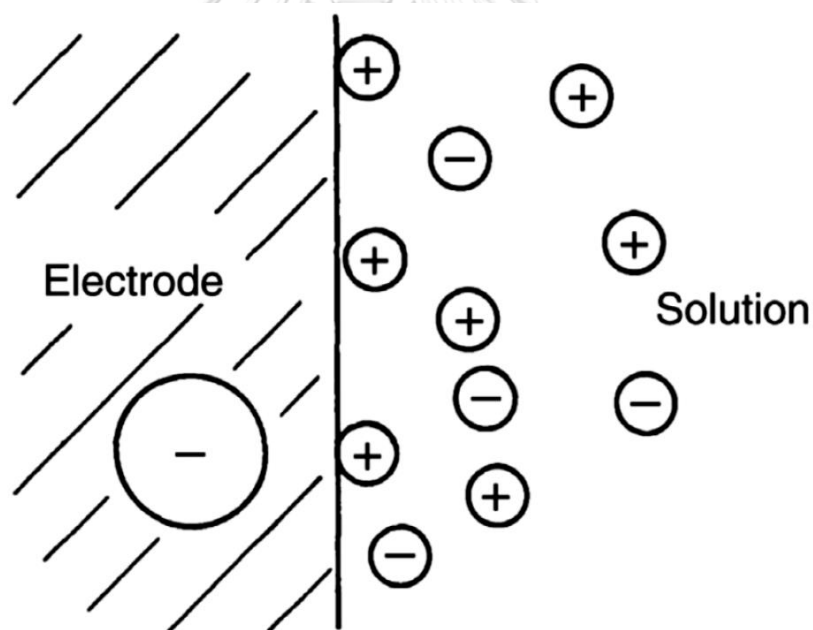


รูปที่ 2.35 แบบจำลองของ Helmholtz

แบบจำลองนี้สามารถใช้เพื่อทำนายค่าคงที่ของประจุที่ค่าความจุติฟเฟอร์เรนเชียลที่เป็นอิสระจากความหนาแน่นของประจุ ซึ่งขึ้นอยู่กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และความหนาของชั้นไอออน และเป็นพื้นฐานที่ดีในการอธิบายพฤติกรรมของการกักเก็บ อย่างไรก็ตามยังขาดปัจจัยที่สำคัญอีกหลายประการ เช่น การแพร่ของไอออนของอิเล็กโทรไลต์และองค์ประกอบอื่นๆ ความเป็นไปได้ของการดูดซับและการยึดเหนี่ยวกันระหว่างของเหลวกับวัสดุ [143]



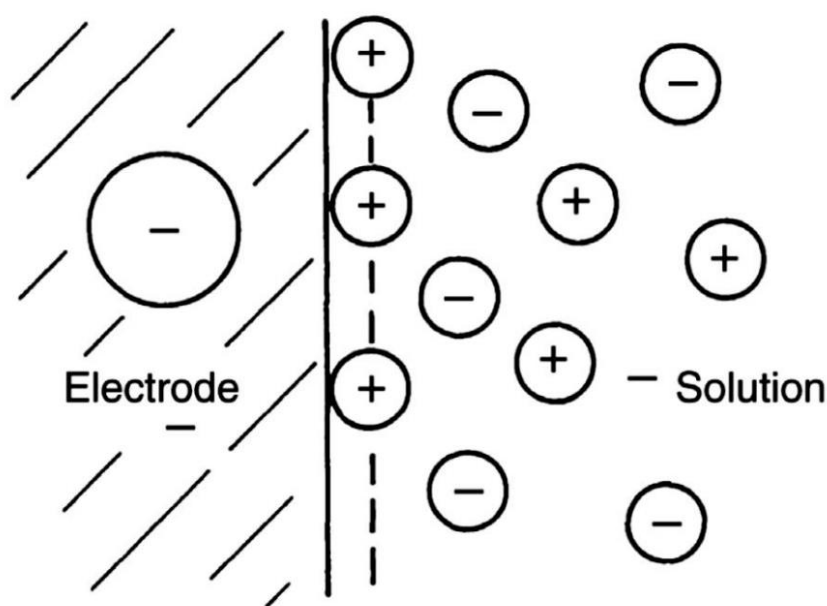
- แบบจำลองของ Gouy-Chapman (Gouy-Chapman or diffuse model) Louis Georges Gouy ในปี ค.ศ. 1910 และ David Leonard Chapman ในปี ค.ศ. 1913 ทั้งคู่ได้ปรับปรุงสมมติฐานบางประการจากการสังเกตค่าความจุที่ไม่คงที่ ซึ่งขึ้นอยู่กับความต่างศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ โดย Gouy แนะนำว่าควรมีประจุตรงข้ามในจำนวนที่เท่ากันในรอบๆ ไอออนของของแข็งที่มีประจุ แต่ไอออนจะไม่ยึดติดกับพื้นผิวอย่างแน่นหนา ไอออนเหล่านี้ในอิเล็กโทรไลต์มีแนวโน้มที่จะถ่ายโอนไปยังเฟสของของเหลวจนกระทั่งศักย์ไฟฟ้าของเคาน์เตอร์ถูกตั้งค่าจึงเป็นข้อจำกัดของแนวโน้ม พลังงานจลน์ของไอออนในสารละลายจะกำหนดความหนาของชั้นที่แพร่ในบางส่วนของ Gouy และ Chapman ได้พัฒนาทฤษฎีโดยเสนอแบบจำลองการแพร่ของชั้นคู่ ในแบบจำลองนี้จะใช้ค่าทางสถิติของ Maxwell-Boltzmann มาอธิบายการแพร่ของประจุของไอออนตามช่วงของฟังก์ชันจากพื้นผิวของวัสดุ ดังนั้นศักย์ไฟฟ้าจึงลดลงอย่างมากจากพื้นผิวของวัสดุไปสู่ตัวกลางของสารละลาย อย่างไรก็ตามโมเดลนี้ยังระบุถึงข้อจำกัดบางประการในสองชั้นที่มีประจุสูง ซึ่งในการทดลองจริงความหนาของค่าสองชั้นนั้นมากกว่าค่าที่คำนวณได้ [143]



รูปที่ 2.36 แบบจำลองการแพร่ของ Gouy-Chapman

- แบบจำลองของ Stern (Stern model) Otto Stern ได้เสนอทฤษฎีการผสมผสานระหว่างแบบจำลองของ Helmholtz และแบบจำลองของ Gouy-Chapman ในปี ค.ศ. 1924 โดยเขาได้เสนอว่าไอออนบางส่วนจะสะสมอยู่ที่ผิวไฟฟ้าตามแบบจำลองของ Helmholtz ซึ่งจะแสดงชั้นของสเตอร์นภายใน (Internal Stern layer) ในขณะเดียวกันชั้นของการแพร่จะถูกรวมไว้ตาม

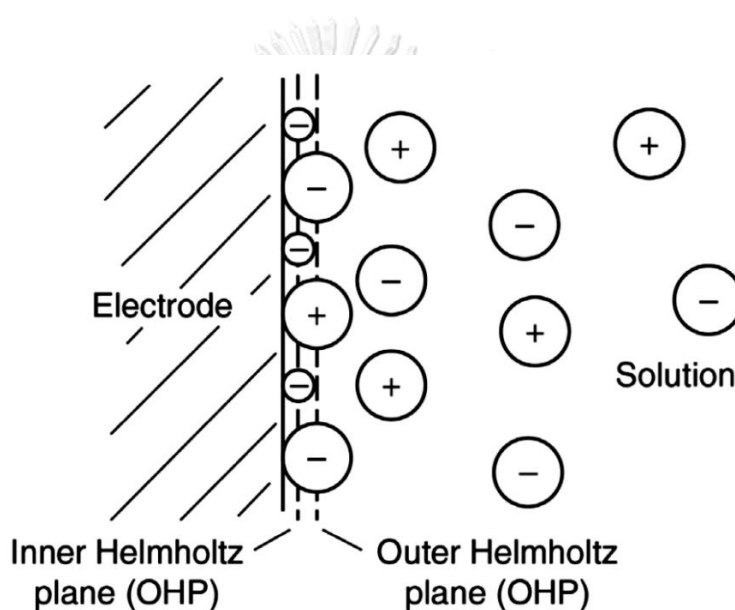
แบบจำลอง Gouy-Chapman โดยไอออนแรกในแบบจำลองของ Gouy-Chapman จะอยู่ที่ระยะ  $\delta$  ห่างจากพื้นผิว แต่แบบจำลองของ Stern สันนิษฐานว่าอาจมีไอออนที่ดูดซับบนพื้นผิวโดยเฉพาะในระนาบ  $\delta$  ซึ่งเรียกว่าชั้นของสเตอร์น ไอออนจะถูกสะสมอย่างแน่นหนาที่บริเวณชั้นในของวัสดุ ภายในชั้นที่อัดแน่นจะมีไอออนที่ถูกดูดซับโดยเฉพาะและไอออนเคาน์เตอร์ที่ดูดซับแบบไม่จำเพาะ โดยสรุป Stern ได้นำเสนอการผสมผสานของทั้งสองแบบจำลองก่อนหน้านี้ โดยนำเสนอสองชั้นที่มีชั้นของ Stern (เช่น ชั้นของ Helmholtz) อยู่ด้านใน และมีชั้นแบบของการแพร่ (เช่น ชั้นของ Gouy-Chapman) อยู่ด้านนอก อย่างไรก็ตามแบบจำลองนี้ยังมีข้อจำกัดบางประการคือถือว่าไอออนมีลักษณะเป็นจุดประจุซึ่งคาดว่ามีแรงยึดเหนี่ยวอย่างมีนัยสำคัญในชั้นของการแพร่เป็นคูlomบิก (Coulombic) และคาดว่าแรงต้านสนามไฟฟ้าแบบไดอิเล็กตริกเป็นค่าคงที่ตลอดทั้งสองชั้นและความหนืดของของเหลวเป็นระนาบคงที่ [143]



รูปที่ 2.37 แบบจำลองของ Stern

- แบบจำลองของ Grahame (Grahame model) ในปี ค.ศ. 1947 D.C. Grahame ได้ปรับปรุงข้อเสนอแนะของเขาจากแบบจำลองของ Stern เขานำเสนอว่าสปีชีส์ที่มีประจุไฟฟ้าหรือไม่มีประจุบางชนิดสามารถฝังอยู่บริเวณพื้นที่ประจุจากชั้นของ Stern ถึงแม้ว่าบริเวณที่ใกล้ที่สุดของขั้วไฟฟ้าจะถูกครอบครองโดยโมเลกุลของอิเล็กโทรไลต์ สิ่งนี้อาจเกิดขึ้นได้หากไอออนสูญเสีย Solvation shell เมื่อเข้าใกล้ขั้วไฟฟ้า เขาเรียกไอออนที่สัมผัสโดยตรงกับขั้วไฟฟ้าว่า "ไอออนที่ถูกดูดซับโดยเฉพาะ" โมเดลนี้จึงนำเสนอการมีอยู่ของสามบริเวณ คือระนาบชั้นในของ Helmholtz

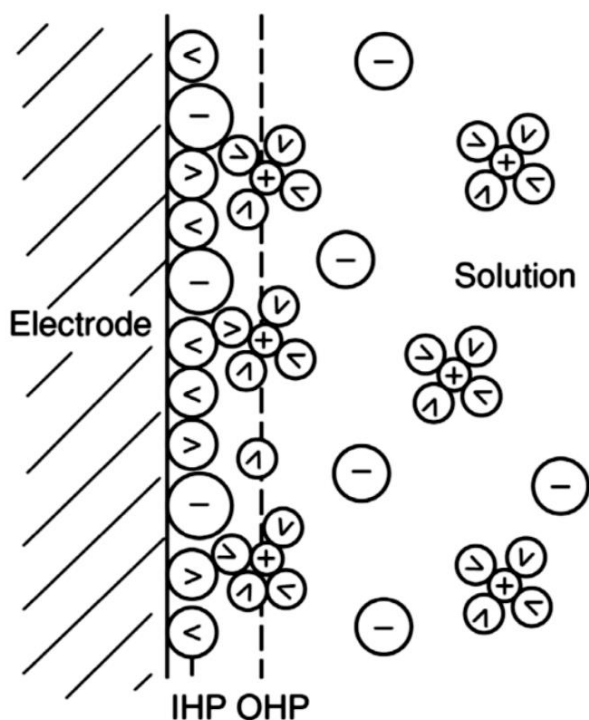
(IHP) ที่ผ่านจุดศูนย์กลางของไอออนที่ถูกดูดซับโดยเฉพาะ ระนาบชั้นนอกของ Helmholtz (OHP) ที่ผ่านจุดศูนย์กลางของไอออนที่ถูกละลายในระยะทางที่เข้าใกล้ขั้วไฟฟ้ามากที่สุด และชั้นของการแพร่ คือบริเวณที่อยู่นอกเหนือจาก OHP จุดที่แตกต่างกันระหว่างแบบจำลอง Grahame และแบบจำลอง Stern คือการนำเสนอของการดูดซับแบบจำเพาะ ปรากฏการณ์ที่ไอออนที่ถูกดูดซับโดยเฉพาะสูญเสียการละลายของมันเมื่อเข้าใกล้พื้นผิวของขั้วไฟฟ้ามากขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถมีประจุเดียวกันกับอิเล็กโทรดหรือประจุตรงข้ามก็ได้แต่การเกิดพันธะจะต้องแข็งแรงมาก ในทั้งแบบจำลองของ Stern และ Grahame ศักย์ไฟฟ้าแสดงให้เห็นในรูปแบบเชิงเส้นพร้อมระยะทางจนถึง OHP และรูปแบบเอกซ์โพเนนเชียลในชั้นของการแพร่ [143]



รูปที่ 2.38 แบบจำลองของ Grahame

- แบบจำลองของ Bockris-Devanathan-Müller (Bockris-Devanathan-Müller (BDM) model) ในปี ค.ศ. 1963 J. O'M. Bockris, M.A.V. Devanathan และ Klaus Müller ได้นำเสนอแบบจำลอง BDM ซึ่งเป็นการรวมการทำงานของอิเล็กโทรไลต์บนรอยต่อ พวกเขาเสนอว่าโมเลกุลที่ติดอยู่ของอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยน้ำจะมีการจัดเรียงตัวที่คงที่กับพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า โดยชั้นแรกของโมเลกุลตัวทำละลายจะแสดงตำแหน่งที่หนาแน่นที่ขึ้นอยู่กับการสั่นของประจุอิเล็กโทรไลต์ การจัดเรียงตัวในแนวนี้มีผลอย่างมากต่อแรงต้านสนามไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์ที่แตกต่างกันไปตามความแรงของสนามไฟฟ้า IHP จะผ่านจุดศูนย์กลางของโมเลกุลเหล่านี้ และไอออนที่ถูกดูดซับโดยเฉพาะกับไอออนที่ถูกละลายได้บางส่วนจะปรากฏในชั้นนี้ ไอออนที่ถูกละลายของอิเล็กโทรไลต์จะ

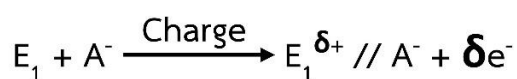
อยู่บริเวณภายนอกของ IHP ซึ่งผ่านจุดศูนย์กลางของไอออนเหล่านี้คือ OHP และชั้นของการแพร่จะเป็นบริเวณที่อยู่นอกเหนือจาก OHP [143]



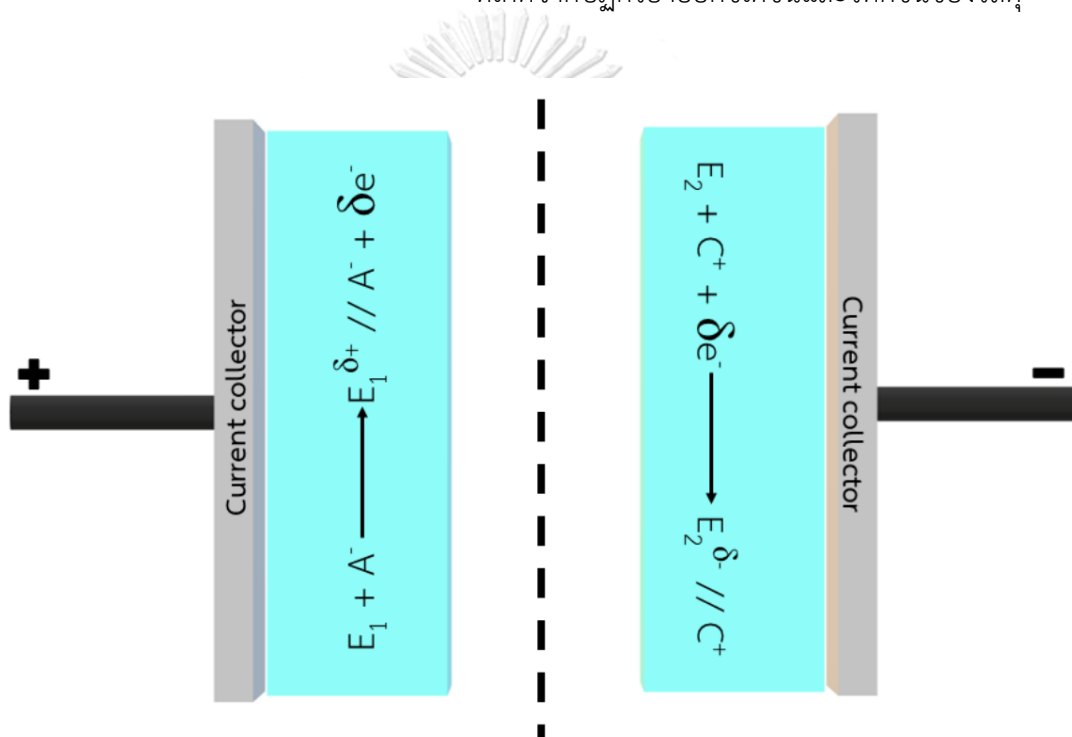
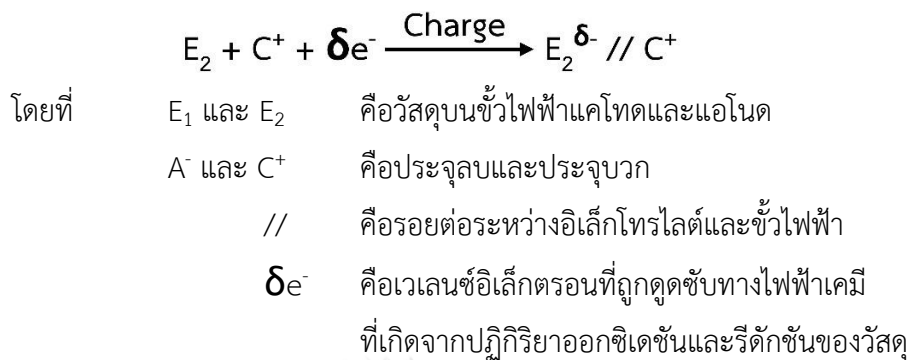
รูปที่ 2.39 แบบจำลองของ Bockris-Devanathan-Müller

#### 2.5.2.2 ตัวเก็บประจุเทียม (Pseudocapacitors)

ตัวเก็บประจุเทียมหรือซูโดคาปาซิเตอร์ เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ใช้กลไกการรีดอกซ์แบบฟาราไดคซึ่งมีความเร็วสูงและมีคุณสมบัติย้อนกลับได้ ซึ่งประจุบางส่วนจะถูกสะสมอยู่ในรูปแบบของอีดีแอลซี ในขณะที่การขนส่งและการสะสมของประจุจำนวนมากจะใช้หลักการของฟาราไดค (การดูดซับเคมีไฟฟ้า ปฏิกริยารีดอกซ์ และการแทรกสอด) เมื่อมีการให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าแก่ขั้วไฟฟ้าที่เป็นแบบซูโดคาปาซิเตอร์ จะเกิดปฏิกริยารีดอกซ์ที่รวดเร็วและย้อนกลับได้ขึ้นบนพื้นผิวของวัสดุ ทำให้ไอออนสามารถเกาะอยู่บนรอยต่อระหว่างวัสดุกับอิเล็กโทรไลต์ได้ ซึ่งการขนถ่ายประจุของตัวเก็บประจุเทียมจะมีความคล้ายกับแบตเตอรี่ โดยในระหว่างการถ่ายเทประจุปฏิกริยาของขั้วไฟฟ้าแคโทดสามารถอธิบายได้ดังนี้:



นอกจากนี้ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดสามารถอธิบายได้ดังนี้:



รูปที่ 2.40 ลักษณะการเก็บประจุของตัวเก็บประจุเทียม (Pseudocapacitors)

ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะถูกแสดงโดยระบบรีดอกซ์แบบฟาราไดกิกที่เรียกว่าความจุเทียม ซึ่งแตกต่างจากระบบไฟฟ้าสถิตแบบคลาสสิกของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น เป็นที่ทราบกันดีว่า พฤติกรรมสองชั้นของวัสดุคาร์บอนอาจแสดงค่าความจุไฟฟ้าประมาณ 1%–5% ของความจุเทียม เนื่องจากปฏิกิริยาฟาราไดกิกของหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนบนผิวของคาร์บอนที่ขึ้นอยู่กับชนิดของการเตรียมหรือการปรับสภาพทางเคมีของวัสดุคาร์บอน ในทางตรงกันข้ามขั้วไฟฟ้าแบบซูโดคาร์พาซิเตอร์ ที่คล้ายกับแบตเตอรี่จะแสดงพฤติกรรมไฟฟ้าสถิตทางกายภาพตามสัดส่วนของพื้นที่รอยต่อเชื่อมประสานที่เข้าถึงได้ด้วยไฟฟ้าเคมีของพวกมันเองเสมอประมาณ 5%–10% [144]

### 2.5.2.3 ตัวเก็บประจุแบบไฮบริด (Hybrid capacitors)

เนื่องจากตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้นมีความเสถียรของวงจรสูงและมีประสิทธิภาพของพลังงานที่ดี ในขณะที่ตัวเก็บประจุเทียมมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงกว่า ตัวเก็บประจุแบบไฮบริดจึงเกิดจากการรวมกันของทั้งพฤติกรรมการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่เหมือนกับแบตเตอรี่และของขั้วไฟฟ้าที่เหมือนตัวเก็บประจุในขั้วไฟฟ้าหรือเซลล์เดียวกัน ด้วยการผสมผสานของพฤติกรรมการกักเก็บที่เหมาะสม จึงสามารถเพิ่มช่วงแรงดันไฟฟ้าเพื่อปรับปรุงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะและความหนาแน่นของพลังงานได้ ซึ่งมีงานวิจัยก่อนหน้านี้อยู่มากมายที่พยายามพัฒนาด้วยขั้วไฟฟ้าบวกและขั้วไฟฟ้าลบโดยใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่เป็นน้ำและสารอินทรีย์ โดยทั่วไปวัสดุที่มีพฤติกรรมรีดอกซ์แบบฟาราไดคิกจะส่งผลให้มีการเพิ่มประสิทธิภาพความหนาแน่นของพลังงานแต่จะเกิดความเสียหายของความเสถียรของวงจร ซึ่งเป็นข้อเสียเปรียบหลักของตัวเก็บประจุแบบไฮบริดเมื่อเปรียบเทียบกับเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น จึงจำเป็นต้องป้องกันไม่ให้อายุขัยของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ดึกกลับกลายเป็นแบตเตอรี่ธรรมดา ในปัจจุบัน นักวิจัยจึงให้ความสำคัญกับตัวเก็บประจุแบบไฮบริดโดยแบ่งออกเป็นสามประเภทหลักๆ ตามส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้า ได้แก่ แบบสมมาตร แบบอสมมาตร และแบบแบตเตอรี่ ซึ่งมีความแตกต่างกันดังตารางที่ 2.11 [143]

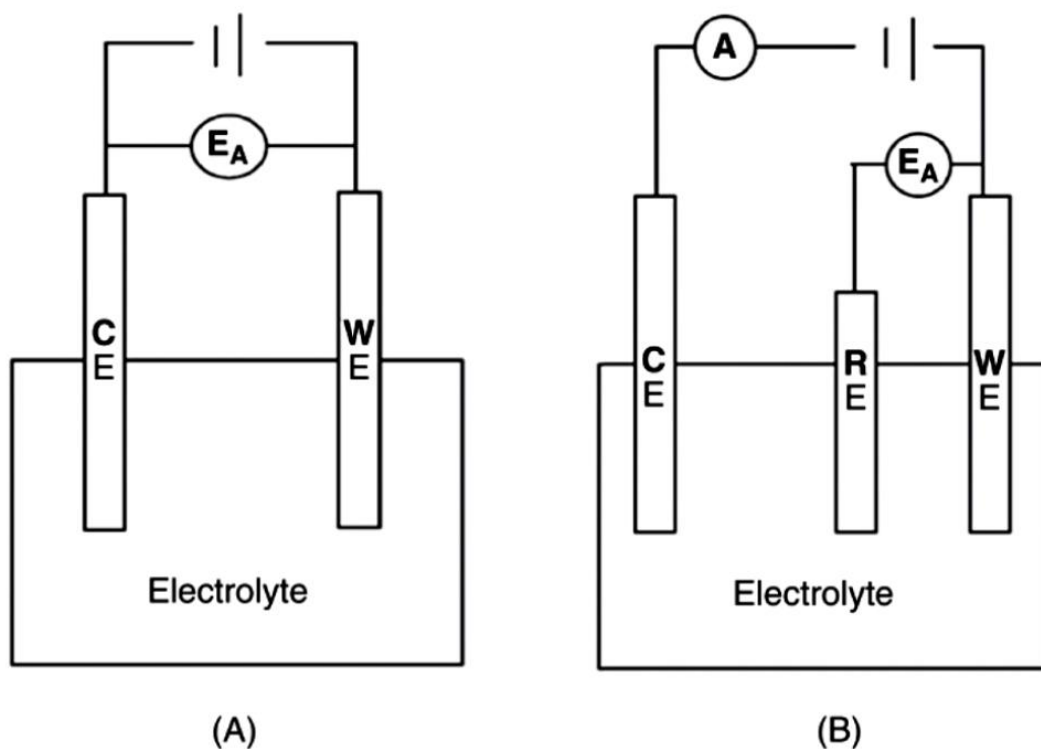
ตารางที่ 2.11 เปรียบเทียบความแตกต่างของตัวเก็บประจุแบบไฮบริดในแต่ละประเภท

ประเภท	วัสดุขั้วไฟฟ้า	กลไกการกักเก็บพลังงาน	ข้อดีและข้อเสีย
ตัวเก็บประจุไฮบริดแบบสมมาตร	แอโนด: โลหะทรานซิชัน, พอลิเมอร์นำไฟฟ้า หรือ วัสดุคาร์บอน แคโทด: โลหะทรานซิชัน, พอลิเมอร์นำไฟฟ้า หรือ วัสดุคาร์บอน	การกักเก็บประจุเทียม, อีดีแอลซี การกักเก็บประจุเทียม, อีดีแอลซี	ต้นทุนและความเสถียรของวงจรปานกลาง
ตัวเก็บประจุไฮบริดแบบอสมมาตร	แอโนด: โลหะทรานซิชัน, พอลิเมอร์นำไฟฟ้า หรือ วัสดุคาร์บอน แคโทด: วัสดุคาร์บอน	การกักเก็บประจุเทียม อีดีแอลซี	ความหนาแน่นของพลังงานและกำลังงานสูง, ความเสถียรของวงจรดี
ตัวเก็บประจุไฮบริดแบบแบตเตอรี่	แอโนด: วัสดุที่มีการแทรกสอดแบบลิเทียมไอออน แคโทด: วัสดุคาร์บอน	ลิเทียมไอออน/ดีลิเทียมไอออน อีดีแอลซี	ความหนาแน่นของพลังงานสูง แต่ต้นทุนสูง

### 2.5.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์เชิงไฟฟ้าเคมี (Electrochemical characterization)

ในการวัดประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุยิ่งยวดนั้นจะมีตัวแปรที่จำเป็นอยู่สามตัวคือ ค่าความจุของเซลล์รวม ค่าแรงดันไฟฟ้าที่ใช้งาน และค่าความต้านทานอนุกรมภายในของตัวเก็บประจุ ซึ่งมักจะใช้เพื่อวัดประสิทธิภาพของพลังงานและกำลังงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวด และเป็นที่ยอมรับได้ในระบบเชิงพาณิชย์สำหรับวัสดุที่แสดงส่วนประกอบเซลล์ วิธีการผลิต และการออกแบบเซลล์ทั้งหมดที่ได้รับปรับปรุง ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของตัวเก็บประจุยิ่งยวดจะขึ้นอยู่กับวัสดุทำปฏิกิริยา ลักษณะของขั้วไฟฟ้า เช่น ความหนา ความหนาแน่น และมวลของการไหลตัววัสดุทำปฏิกิริยา ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสามารถวัดได้จากกราฟของไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry; CV) และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างส่วนจริงกับส่วนจินตภาพของอิมพีแดนซ์ (Nyquist plot) ค่าความต้านทานจะขึ้นอยู่กับตัวเก็บกระแส สารเติมแต่งที่ใช้ และลักษณะโดยธรรมชาติของวัสดุทำปฏิกิริยา ซึ่งโดยปกติจะได้มาจากการวัดค่า IR drop หรือการวัดกระแสกลับ ค่าแรงดันไฟฟ้าที่ใช้ทำงานจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของพลังงานและกำลังงานเป็นหลัก และขอบเขตการใช้งานของตัวแปรเหล่านี้จะกำหนดประสิทธิภาพของเซลล์ ระบบกักเก็บพลังงานจะมีความคล้ายคลึงและความแตกต่างบางประการในขั้นตอนการทดสอบที่ใช้ในการวัดค่าของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีและแบตเตอรี่กำลังสูง ซึ่งเป็นเรื่องปกติที่จะทำการทดสอบในขณะที่มีกระแสแสดงที่และกำลังงานคงที่ของอุปกรณ์ทั้งสองประเภท จากการทดสอบในขณะที่มีกระแสแสดงที่จะได้ค่าความจุของประจุ (F และ Ah) และค่าความต้านทานของอุปกรณ์ จากการทดสอบในขณะที่มีกำลังงานคงที่จะได้ค่าการกักเก็บพลังงาน ( $\text{Wh kg}^{-1}$  เทียบกับ  $\text{Wkg}^{-1}$  จาก Ragone plot) โดยขนาดของกระแสและกำลังงานที่ใช้ในวิธีการทดสอบจะถูกเลือกเพื่อให้เวลาในการเก็บและคายประจุสอดคล้องกับความสามารถของอุปกรณ์ ในกรณีของตัวเก็บประจุจะใช้ระยะเวลาในการทดสอบสำหรับการคายประจุประมาณ 5–60 วินาที ในขณะที่แบตเตอรี่จะแตกต่างกันไปตั้งแต่หลายนาที่ถึงเศษส่วนของชั่วโมง เครื่องมือหรือโหมดที่ใช้ในการทดสอบโดยทั่วไปแล้วจะใช้การทดสอบไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry; CV) และการเก็บประจุ/คายประจุที่กระแสแสดงที่ (Constant current charge/discharge; CCCD) [145]

โดยทั่วไปแล้วเซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical cell) จะมีด้วยกัน 2 แบบคือเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสองขั้วไฟฟ้าและเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสามขั้วไฟฟ้างแสดงในรูปที่ 2.41(A) และ (B) ตามลำดับ โดยเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสองขั้วไฟฟ้าจะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode; WE) ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าที่ปฏิกิริยาของสารที่ต้องการวิเคราะห์จะเกิดขึ้น และขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode; CE) ซึ่งทำหน้าที่เป็นอีกครึ่งหนึ่งของเซลล์เพื่อให้ระบบครบวงจรโดยไม่มีส่วนเกี่ยวข้องหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ เกิดขึ้นในขณะที่เกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง และยังช่วยรักษาศักย์ไฟฟ้าของส่วนต่อประสานให้คงที่โดยไม่คำนึงถึงกระแส



รูปที่ 2.41 เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสองขั้วไฟฟ้า (A) และเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสามขั้วไฟฟ้า (B)

สำหรับระบบของเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสามขั้วไฟฟ้าจะช่วยลดปัญหาหลายอย่างที่เกิดขึ้นในเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสองขั้วไฟฟ้า โดยระบบของเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสามขั้วไฟฟ้าจะประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าทำงาน ขั้วไฟฟ้าช่วย และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode; RE) ซึ่งขั้วไฟฟ้าอ้างอิงจะทำหน้าที่เป็นตัวอ้างอิงในการวัดและควบคุมศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานโดยไม่ผ่านกระแสใดๆ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงควรมีศักย์ไฟฟ้าที่คงที่ที่ความหนาแน่นของกระแสต่ำ นอกจากนี้เนื่องจากขั้วไฟฟ้าอ้างอิงแทบจะไม่มีกระแสผ่านของกระแสเลย จึงทำให้ IR drop ระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้าทำงานมีขนาดเล็กมาก ดังนั้นระบบของเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสามขั้วไฟฟ้าจึงมีความต่างศักย์ไฟฟ้าที่มีความเสถียรมากกว่าและให้การชดเชยของ IR drop ได้ทั่วทั้งสารละลาย

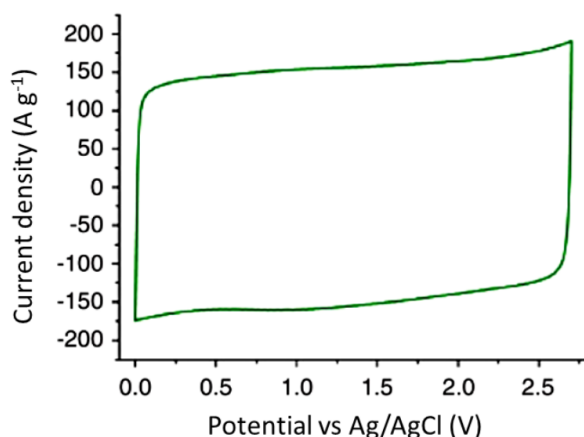
ไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry; CV) เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีหรือที่มักเรียกโดยย่อว่า CV เป็นการศึกษาโดยการป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้าในลักษณะเป็นรอบ โดยจะทำการป้อนความต่างศักย์ไฟฟ้าครั้งรอบแรกในทิศทางตรงกันข้ามกับครั้งรอบหลัง จึงสามารถใช้ทดสอบสำหรับการศึกษาทั้งในเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีนี้สามารถทำได้ง่ายและรวดเร็ว โดยมีส่วนประกอบที่สำคัญคือ Potentiostat ซึ่งเป็นเครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมี เป็นตัวควบคุมการจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสไฟฟ้าที่มีความละเอียดสูง ซึ่งจะต่อเข้ากับเซลล์ไฟฟ้าเคมีและคอมพิวเตอร์ที่มีซอฟต์แวร์ที่ทำหน้าที่ควบคุมการ



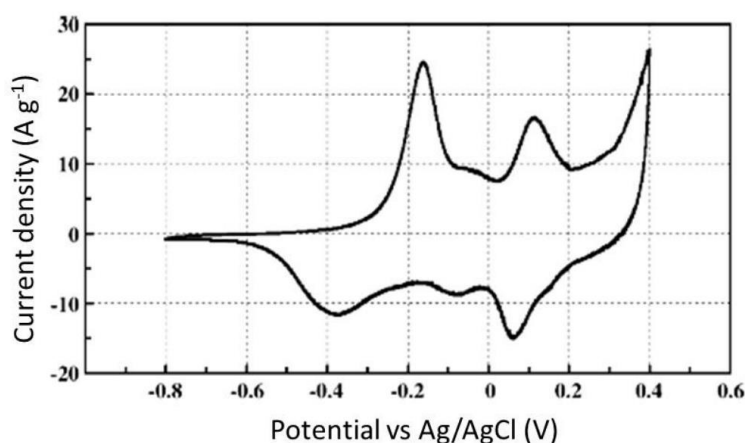
ทำงานและแสดงผลการวิเคราะห์ ทำให้สามารถทำงานได้โดยสะดวกมากยิ่งขึ้น [146] โดยจะเป็นการวิเคราะห์ทางจลนศาสตร์ด้วยอัตราการสแกนได้ในช่วงที่กว้างสำหรับแรงดันไฟฟ้าในช่วงที่กำหนด ซึ่งค่าความศักย์ไฟฟ้าจะแปรผันตามระยะเวลาเป็นช่วงๆ และเป็นเชิงเส้นระหว่างขั้วไฟฟ้าบวกและขั้วไฟฟ้าลบสำหรับระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสองขั้วไฟฟ้า หรือระหว่างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงและขั้วไฟฟ้าทำงานสำหรับระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสามขั้วไฟฟ้า โดยประจุทั้งหมดที่ถูกสะสมที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้าจะสามารถคำนวณได้โดยการอินทิเกรตของค่ากระแสไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปตามเวลา และค่าความจุไฟฟ้าจะสามารถหาได้จากค่าประจุทั้งหมดหารด้วยความกว้างของความต่างศักย์ไฟฟ้า ซึ่งโดยทั่วไปแล้วค่าความจุไฟฟ้าจะวัดที่อัตราการสแกนที่แตกต่างกัน และใช้เพื่อกำหนดลักษณะการทำงานของอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน เช่น ที่อัตราการสแกนที่ต่ำๆ ตัวเก็บประจุยิ่งยวดจะมีค่าความจุไฟฟ้าที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับที่อัตราการสแกนสูงๆ และได้เป็นรูปร่างแบบปิดในอุดมคติ นอกจากนี้รูปร่างของเส้นโค้ง CV ยังใช้เพื่ออนุมานกระบวนการไฟฟ้าเคมีที่เกี่ยวข้องกับการเก็บและการคายประจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดอีกด้วย ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ ( $C_{sp}$ ) สามารถคำนวณได้จากเส้นโค้ง CV โดยใช้สมการ:

$$C_{sp} = \Lambda / (\Delta V \times v \times m) = I/v$$

โดยที่	$C_{sp}$	คือค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ ( $F\ g^{-1}$ )
	$\Lambda$	คือพื้นที่การอินทิเกรตของลูปไซคลิกโวลแทมโมแกรม (A)
	$v$	คืออัตราการสแกน ( $mV\ s^{-1}$ )
	$\Delta V$	คือหน้าต่างแรงดันไฟฟ้า (V)
	$m$	คือมวลของวัสดุทำปฏิกิริยา (g)
	$I$	คือกระแสที่ใช้ในการเก็บ/การคายประจุ (A)



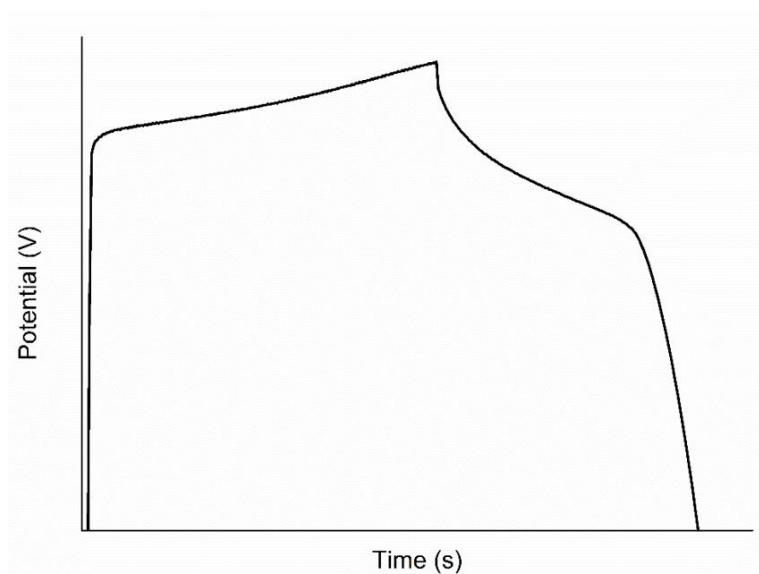
รูปที่ 2.42 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (EDLCs)



รูปที่ 2.43 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเทียม (Pseudocapacitors)

ตัวเก็บประจุสามารถทำงานได้เฉพาะภายใน "หน้าต่างแรงดันไฟฟ้า (Voltage window)" ที่มีขีดจำกัดแรงดันไฟฟ้าทั้งบนและล่างเท่านั้น เนื่องจากแรงดันไฟฟ้าภายนอกหน้าต่างอาจทำให้อิเล็กโทรไลต์สลายตัวและทำลายอุปกรณ์ได้ ซึ่งอิเล็กโทรไลต์ของตัวเก็บประจุอาจเป็นน้ำหรือไม่ใช่น้ำก็ได้ แม้ว่าอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นน้ำจะมีความปลอดภัยและง่ายต่อการใช้งานมากกว่า แต่ตัวเก็บประจุที่มีอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ใช่น้ำจะสามารถใช้ช่วงของแรงดันไฟฟ้าได้กว้างกว่าหรือมีหน้าต่างแรงดันไฟฟ้าที่กว้างกว่านั่นเอง โดยปกติแล้วการทดสอบ CV ด้วยระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบสามขั้วไฟฟ้าจะเป็นวิธีที่เหมาะสมที่สุด สามารถวิเคราะห์ผลการทดสอบได้โดยพิจารณารูปร่างของเส้นโค้ง CV สำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้นจะมีรูปร่างเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าดังแสดงในรูปที่ 2.42 ในขณะที่ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเทียมจะมีรูปร่างเป็นพีคของปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เด่นชัดเกิดขึ้นในลักษณะของการย้อนกลับได้ดังแสดงในรูปที่ 2.43

กัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic charge-discharge; GCD) เทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จหรือที่มักเรียกโดยย่อว่า GCD เป็นวิธีการที่เชื่อถือได้ในการประเมินค่าความจุไฟฟ้าเคมีของวัสดุภายใต้สภาวะควบคุมกระแสไฟฟ้าให้คงที่ เทคนิคนี้จะแตกต่างจากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีเนื่องจากการควบคุมกระแสให้คงที่และวัดการเปลี่ยนแปลงไปของแรงดันไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในขณะที่มีการชาร์จ-ดิสชาร์จ วิธีนี้เรียกว่า Chronopotentiometry ซึ่งจะให้ค่าต่างๆ เช่น ความจุ ความต้านทาน และความสามารถในการหมุนเวียน



รูปที่ 2.44 ลักษณะของกราฟที่ได้จากเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ

ค่าความจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถคำนวณได้จากความชันของเส้นโค้ง สำหรับตัวเก็บประจุเทียมนั้น  $V-t$  ที่ได้อาจไม่เป็นเส้นตรงเท่าที่ควร ค่าความจุจึงสามารถคำนวณได้โดยการอินทิเกรตค่าของกระแสในช่วงเวลาดิสชาร์จหรือชาร์จ:

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

โดยที่	$I$	คือกระแสที่ตั้งไว้ (A)
	$t$	คือเวลาคายประจุ (s)
	$V$	คือหน้าต่างแรงดันไฟฟ้า (V)

ซึ่งความต้านทานสามารถอนุมานได้จากแรงดันที่ตกลง ( $V_{\text{drop}}$ ) ที่เกิดขึ้นเหนือกระแสผกผัน ( $I$ ):

$$R = \frac{V_{drop}}{\Delta I} \text{ (Ohm)}$$

เมื่อกระแสผกผันหรือถูกขัดจังหวะ แรงดันที่ตกลงจะเชื่อมโยงโดยตรงกับความต้านทานของเซลล์ นอกจากนี้การวัดค่าความจุและความต้านทานซ้ำหลายรอบยังบ่งบอกถึงความสามารถในการหมุนเวียนของตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้ [145]

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถนำไปใช้งานในด้านต่างๆ มากมาย เช่น การนำไปใช้แทนแบตเตอรี่หรือตัวเก็บประจุในเครื่องสำรองไฟฟ้า (UPS) และอุปกรณ์ป้องกันไฟกระชากแรงดันสูงชั่วขณะ (Surge protector) เนื่องจากเวลาไฟตกหรือเกิดการกระชากจะใช้เวลาน้อยกว่า 1 วินาที สัดส่วนของพลังงานต่อกำลังของตัวเก็บประจุยิ่งยวดจึงเหมาะสมกว่าแบตเตอรี่ นอกจากนี้ยังสามารถลดขนาดค่าใช้จ่ายในระยะยาวและเพิ่มความเชื่อถือได้ของอุปกรณ์อีกด้วย การนำตัวเก็บประจุยิ่งยวดไปใช้ควบคู่กับแบตเตอรี่ในอุปกรณ์ไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ เช่น เครื่องคอมพิวเตอร์แบบ Notebook หรือ โทรศัพท์มือถือ อุปกรณ์เหล่านี้มักจะดึงกระแสและกำลังไฟฟ้าสูงในจังหวะสั้นๆ (หลักวินาทีหรือมิลลิวินาที) เป็นระยะๆ ทำให้แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพในการจ่ายกระแสลดลง ดังนั้นการใช้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดควบคู่ไปกับแบตเตอรี่ โดยให้แบตเตอรี่จ่ายภาระเฉลี่ย (Average load) ส่วนตัวเก็บประจุใช้ในการจ่าย Pulse current จะเป็นการช่วยยืดอายุแบตเตอรี่ได้ หรือแม้แต่กระทั่งนำไปใช้ในเครื่องมือแบบพกพา เช่น ส่วนแบบไร้สายที่ไม่ต้องการใช้งานเป็นระยะเวลานาน และหากคายประจุจนหมดแล้วก็ยังสามารถที่จะอัดประจุให้เต็มได้ภายในเวลา 90 วินาที นอกเหนือจากตัวอย่างที่ยกมาแล้ว ตัวเก็บประจุยิ่งยวดยังสามารถใช้งานได้อีกหลายอย่าง ได้แก่ เครื่องมือการแพทย์ เช่น เครื่องกำหนดการเต้นของหัวใจ เครื่องกระตุ้นหัวใจด้วยไฟฟ้า แหล่งจ่ายไฟฟ้าให้กับเครื่องเอ็กซเรย์ เป็นต้น และเครื่องมือทางการทหาร เช่น actuator สำหรับป้องกันน้ำท่วมเรือดำน้ำ แขนส่งเครื่องบินบนเรือรบ การติดเครื่องรถเกราะในสภาพอากาศที่ร้อนหรือเย็นมากๆ เป็นต้น จะเห็นว่าตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีคุณสมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานในหลายๆ ด้านที่เดิมอาจใช้แบตเตอรี่หรือตัวเก็บประจุอยู่แล้ว แต่การหันมาใช้งานตัวเก็บประจุยิ่งยวดอาจช่วยให้ประหยัดค่าใช้จ่ายในระยะยาวได้ เนื่องจากมี Cycle life ที่ยาวนาน และต้องการการบำรุงรักษาที่น้อยมาก [140]

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นว่าตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีการนำไปใช้งานในด้านต่างๆ มากมาย ปัจจุบันจึงมีงานวิจัยที่พยายามปรับปรุงวัสดุที่นำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับทำเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดมากมาย หนึ่งในนั้นคือเซลล์ลูโลส โดยเฉพาะอย่างยิ่งแบคทีเรียเซลล์ลูโลส ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูง มีลักษณะโครงสร้างที่เป็นรูพรุน เส้นใยมีความแข็งแรง สามารถทนต่อแรงดึงได้สูง มีความสามารถในการอุ้มน้ำได้มาก และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แต่ไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ จึงได้มีงานวิจัยที่พยายามเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ให้กับแบคทีเรียเซลล์ลูโลส โดยการเพิ่มสารนำ

ไฟฟ้าหรือพอลิเมอร์นำไฟฟ้าได้อย่างเช่น แกรฟีน หรือพอลิอะนิลีน เพื่อให้สามารถนำไปใช้งานทางด้านตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้ ซึ่งอาจมีการเตรียมในรูปแบบที่แตกต่างกัน

Liu และคณะ [147] ได้รายงานถึงวิธีการสังเคราะห์ที่ง่ายสำหรับการเตรียมเส้นใยแบบที่เรีย เซลลูโลสที่มีการเชื่อมพันธะโควาเลนต์กับแกรฟีนออกไซด์ผ่านการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบ ขั้นตอนเดียวเพื่อสร้างเป็นโครงสร้างสามมิติแบบเชื่อมขวางสำหรับนำไปใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มี ประสิทธิภาพสูงและทนทาน โดยการนำสารละลายแขวนลอยของแกรฟีนออกไซด์มาผสมเข้ากับเส้น ใยแบบที่เรียเซลลูโลสในแอนไฮดรัสไดเมทิลฟอร์มาไมด์ภายใต้การการสั่นสะเทือนของคลื่นอัลตรา โซนิก แล้วเติมไตรโคลเฮกซิลคาร์โบไดอิมด์ (DCC) ลงไปเป็นสารขจัดน้ำ (Dehydration reagent) แล้วทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างหมู่คาร์บอกซิลของแกรฟีนออกไซด์กับหมู่ ไฮดรอกซิลของแบบที่เรียเซลลูโลสภายในบรรยากาศไนโตรเจนด้วยอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็น เวลา 48 ชั่วโมง พบว่าคอมโพสิตที่เตรียมได้มีความต้านทานแรงดึงเพิ่มขึ้น 12.2 เท่าและการยืดตัว เมื่อแตกหักเพิ่มขึ้น 20.9% นอกจากนี้ยังมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะประมาณ  $160 \text{ F g}^{-1}$  ที่ความหนาแน่นกระแส  $0.4 \text{ A g}^{-1}$  และยังคงกักเก็บประจุได้ถึง 90.3% หลังจากผ่านไป 2,000 รอบ ด้วย คุณสมบัติเชิงกลและไฟฟ้าเคมีที่น่าประทับใจของคอมโพสิต BC/GO ที่เกิดการเชื่อมขวางกันด้วย พันธะโควาเลนต์นี้อาจเปิดหนทางใหม่ในการพัฒนานาโนคอมโพสิตของแกรฟีนออกไซด์สำหรับใช้เป็น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบยืดหดได้

Guan และคณะ [1] ได้ทำการเตรียมฟิล์มแบบที่เรียเซลลูโลสกับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่มีความ ทนทานเชิงกลผ่านการสังเคราะห์ทางชีวภาพเพื่อใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีความยืดหยุ่น สามารถ บิดให้โค้งงอ ผูกเป็นปม และพับได้ โดยพวกเขาได้ทำการผสมแกรฟีนออกไซด์ด้วยอัตราส่วนต่างๆ (0.8, 1.0 และ 2.0 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร) ในแบบที่เรียเซลลูโลส แล้วทำการรีดิวซ์ด้วยกรดวิตามินซี พบว่าฟิล์มที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดีและความยืดหยุ่นที่น่าพอใจ คือมีความต้านทานแรงดึงสูงถึง 204 MPa มีการยืดตัวได้ถึง 13.8% และมีมอดูลัสของยังที่ 4.72 GPa นอกจากนี้พวกเขายังได้นำฟิล์มที่ เตรียมได้มาประดิษฐ์เป็นขั้วไฟฟ้าแบบตั้งอิสระเพื่อทำเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตร ซึ่ง สามารถแสดงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะได้ถึง  $65.9 \text{ F/g}$  ที่ความหนาแน่นกระแส  $0.4 \text{ A/g}$  และความหนาแน่นของพลังงาน  $9.2 \text{ W h/kg}$  ที่ความหนาแน่นของกำลังงาน  $112.9 \text{ W/kg}$  ด้วยคุณสมบัติทาง ไฟฟ้าเคมีที่ยอดเยี่ยมของขั้วไฟฟ้าจากฟิล์มที่เตรียมได้โดยปราศจากวัสดุทำปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ และมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ ซึ่งสามารถตอบสนองความต้องการที่เพิ่มขึ้นของวัสดุที่ยืดหยุ่นและทนทาน เชิงกลสำหรับระบบกักเก็บพลังงานและขั้วไฟฟ้าที่มีโครงสร้างและความเข้ากันได้ทางชีวภาพในด้าน การแพทย์ จึงอาจเป็นตัวเลือกที่เหมาะสมสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบยืดหยุ่นและการนำไป ประยุกต์ใช้ทางการแพทย์ได้ด้วย

Lee และคณะ [8] ได้ทำการเตรียมฟิล์มนาโนคอมโพสิตของแบคทีเรียเซลลูโลสกับพอลิอะนิลีน โดยการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบออกซิเดชันทางเคมี (Chemical oxidative polymerization) ของพอลิอะนิลีนบนพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลส โดยจะทำการเติมสารโดป p-TSA (para-Toluenesulfonic acid) และไม่เติมสารโดปเปรียบเทียบกัน แล้วทำการวิเคราะห์ด้วย FE-SEM, TGA, XPS, ค่าการนำไฟฟ้า และ CV พบว่าบนพื้นผิวของเส้นใยแบคทีเรียเซลลูโลสจะถูกห่อหุ้มอย่างหนาแน่นไปด้วยพอลิอะนิลีนที่มีลักษณะเป็นทรงกลม นอกจากนี้ยังพบว่าสารออกซิแดนท์และสารโดปมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการนำไฟฟ้าและเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มนาโนคอมโพสิต ซึ่งจะเห็นได้จากผลของ CV ที่มีพีคเรดอกซ์ของฟิล์มนาโนคอมโพสิตทั้งสองยังคงถูกรักษารูปร่างไว้เหมือนกัน จึงสามารถสรุปได้ว่าฟิล์มนาโนคอมโพสิตของแบคทีเรียเซลลูโลสกับพอลิอะนิลีนมีเสถียรภาพทางอุณหพลศาสตร์

Li และคณะ [148] ได้ทำการประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้ากระดาษแบบยีนอิสระและยึดหยุ่นจากคอมโพสิตของแบคทีเรียเซลลูโลส (BC) กับท่อนาโนคาร์บอนหลายชั้น (MWCNT) และพอลิอะนิลีน (PANI) เพื่อใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีความยืดหยุ่น โดยพวกเขาได้ทำการเตรียมฟิล์มของ BC-MWCNT ด้วยเครื่องผสมเชิงกล (Mechanical homogenizator) แล้วทำการเคลือบด้วยพอลิอะนิลีนด้วยวิธีการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบไฟฟ้าเคมี (Electrochemical polymerization method) ที่ให้เวลาในการทับถมแตกต่างกัน (2, 5, 10, 15 และ 20 นาที) พบว่าขั้วไฟฟ้ากระดาษที่เตรียมได้แสดงประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีที่น่าประทับใจด้วยค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ  $656 \text{ F g}^{-1}$  ที่ความหนาแน่นกระแส  $1 \text{ A g}^{-1}$  และความเสถียรของวัฏจักร (Cyclic stability) ที่ติดยึดด้วยการเปลี่ยนแปลงที่น้อยกว่า 0.5% หลังจากทำการชาร์จ-ดิสชาร์จเป็นจำนวน 1,000 รอบ ขั้วไฟฟ้ากระดาษไฮบริดนี้จึงเป็นตัวเลือกที่น่าสนใจในการนำไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่มีน้ำหนักเบาและต้องการความยืดหยุ่นได้

Liu และคณะ [149] ได้ทำการเตรียมขั้วไฟฟ้าที่มีความยืดหยุ่นและยีนอิสระได้จากฟิล์มของแบคทีเรียเซลลูโลส (BC) กับพอลิอะนิลีน (PANI) และแกรฟีน (GN) ด้วยวิธีการพอลิเมอร์ไรเซชันและกรองแบบง่าย ๆ โดยพวกเขาได้ทำการผสมแบคทีเรียเซลลูโลสกับพอลิอะนิลีนเข้าด้วยกันผ่านปฏิกิริยาออกซิเดทีฟพอลิเมอร์ไรเซชัน (Oxidative polymerization) แล้วทำการใส่สารละลายแขวนลอยของแกรฟีนลงไป หลังจากนั้นจะทำการกรองสารละลายคอมโพสิตที่ได้ผ่านกระดาษกรองไนโตรเซลลูโลส จะได้เป็นขั้วไฟฟ้ากระดาษของ PANI/BC/GN ที่มีการโหลดมวลได้สูงถึง  $12.9 \text{ mg cm}^{-2}$  ซึ่งสูงกว่าอิเล็กโทรดแบบยึดหยุ่นของพอลิเมอร์ส่วนใหญ่ประมาณสองถึงห้าเท่า และแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีด้วยค่าความจุไฟฟ้าต่อพื้นที่สูง  $6.15 \text{ F cm}^{-2}$  ( $477 \text{ F g}^{-1}$ ) นอกจากนี้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบสมมาตรที่ใช้ขั้วไฟฟ้าแบบยึดหยุ่นที่เตรียมได้นี้สามารถให้ค่าความจุไฟฟ้าต่อพื้นที่สูง  $1.93 \text{ F cm}^{-2}$  และความหนาแน่นของพลังงาน  $0.17 \text{ mW h cm}^{-2}$  ดังนั้นขั้วไฟฟ้ากระดาษที่ยืดหยุ่นและยีนอิสระได้นี้ถือได้ว่าเป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่ยืดหยุ่นได้ดี

## บทที่ 3

### การดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 วิธีการดำเนินการวิจัย

การดำเนินงานวิจัยได้กำหนดไว้ทั้งหมด 6 ขั้นตอนหลัก โดยแต่ละขั้นตอนมีรายละเอียดของการดำเนินการวิจัยดังต่อไปนี้

##### 3.1.1 การเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลส

###### 3.1.1.1 เตรียมไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลส

###### 3.1.1.2 สังเคราะห์ฟิล์มฐานเซลลูโลส

##### 3.1.2 การเตรียมสารแขวนลอยของแกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

###### 3.1.2.1 สังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จากผงแกรไฟต์

3.1.2.2 วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของแกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

3.1.2.3 วิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction technique; XRD)

##### 3.1.3 การเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

###### 3.1.3.1 เตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

###### 3.1.3.2 เตรียมขั้วไฟฟ้าของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

3.1.3.3 วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

3.1.3.4 วิเคราะห์หาองค์ประกอบธาตุ CHN ด้วยเครื่อง THERMO FLASH 2000 CHNS/O Analyzers

3.1.3.5 ศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

3.1.3.6 ศึกษาภาวะการเตรียมฟิล์มคาร์บอนจากฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (Thermogravimetric analysis; TGA)

3.1.3.7 ศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry; CV) และเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic charge-discharge; GCD)

#### 3.1.4 การเตรียมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส

##### 3.1.4.1 สังเคราะห์ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส

3.1.4.2 วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของฟิล์มที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

3.1.4.3 ศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

3.1.4.4 ศึกษาสัณฐานวิทยาภายในของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM)

##### 3.1.4.5 ทดสอบสมบัติทนแรงดึง (Tensile properties)

#### 3.1.5 การเตรียมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

##### 3.1.5.1 ย้อมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

3.1.5.2 วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของฟิล์มที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

3.1.5.3 วิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction technique; XRD)

3.1.5.4 ศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

##### 3.1.5.5 วัดค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistance) ด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์แบบดิจิตอล

##### 3.1.5.6 ทดสอบต่อวงจรไฟฟ้าแบบอนุกรมเพื่อยืนยันการนำไฟฟ้าได้ของฟิล์ม

##### 3.1.5.7 ทดสอบความสามารถในการเปียกน้ำบนพื้นผิวของฟิล์ม

3.1.5.8 ศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry; CV) และเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic charge-discharge; GCD)

##### 3.1.5.9 ทดสอบสมบัติทนแรงดึง (Tensile properties)

3.1.5.10 ศึกษาสภาวะการเตรียมฟิล์มคาร์บอนจากฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (Thermogravimetric analysis; TGA)

#### 3.1.6 การเตรียมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

##### 3.1.6.1 สังเคราะห์พอลิอะนิลีนลงบนฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส



3.1.6.2 ย้อมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีนด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

3.1.6.3 วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของฟิล์มที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

3.1.6.4 ศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

3.1.6.5 ศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry; CV) และเทคนิคกลวงอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic charge-discharge; GCD)

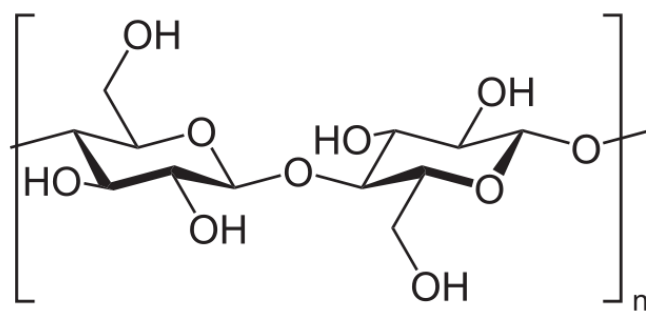
### 3.2 วัตถุดิบและสารเคมี

วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยประกอบด้วย

3.2.1 เศษผ้าฝ้ายที่ผ่านการฟอกขาวแล้ว ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท ราชอาซิโน จำกัด และนำมาตัดให้มีขนาดเล็กลงตามรูปที่ 3. โดยผ้าฝ้ายทำมาจากใยฝ้ายซึ่งเป็นเส้นใยเซลลูโลสที่มีสูตรโครงสร้างทางเคมีดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.1 เศษผ้าฝ้ายที่ผ่านการฟอกขาวแล้วและนำมาตัดให้มีขนาดเล็กลง

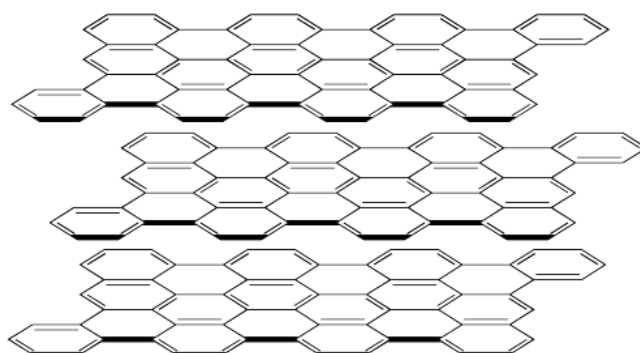


รูปที่ 3.2 สูตรโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส [29]

3.2.2 ผงแกรไฟต์สังเคราะห์ ขนาดน้อยกว่า 20 ไมโครเมตร จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสวิตเซอร์แลนด์ ดังแสดงในรูปที่ 3.3 และมีสูตรโครงสร้างทางเคมีดังรูปที่ 3.4

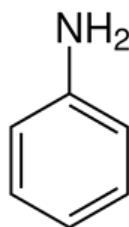


รูปที่ 3.3 ผงแกรไฟต์สังเคราะห์



รูปที่ 3.4 สูตรโครงสร้างทางเคมีของแกรไฟต์ [150]

3.2.3 อะนิลีน (Aniline,  $C_6H_5NH_2$ ) ความเข้มข้นร้อยละ 99 เกรดสำหรับสังเคราะห์ จากบริษัท AppliChem GmbH ประเทศเยอรมนี ซึ่งมีสูตรโครงสร้างทางเคมีดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 สูตรโครงสร้างทางเคมีของอะนิลีน [151]

3.2.4 กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; HCl) ความเข้มข้นร้อยละ 37 เกรด AR จากบริษัท QRèC ประเทศนิวซีแลนด์

3.2.5 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH) ชนิดเกล็ด ตราดาว เกรดอุตสาหกรรม

3.2.6 ยูเรีย (Urea;  $CH_4N_2O$ ) เกรดอุตสาหกรรม

3.2.7 กรดอะซิติก (Acetic acid;  $CH_3COOH$ ) เกรด AR จากบริษัท QRèC ประเทศนิวซีแลนด์

3.2.8 กลีเซอรอล (Glycerol;  $C_3H_8O_3$ ) ความเข้มข้นร้อยละ 99.5 เกรด AR จากบริษัท LOBA CHEMIE PVT. LTD. ประเทศอินเดีย

3.2.9 เมทานอล (Methanol;  $CH_3OH$ ) เกรด CG. จากบริษัท RCI Labscan Limited ประเทศไทย

3.2.10 กรดซัลฟิวริก (Sulphuric acid;  $H_2SO_4$ ) ความเข้มข้นร้อยละ 98 เกรด AR จากบริษัท Ajax Finechem ประเทศออสเตรเลีย

3.2.11 โซเดียมไนเตรต (Sodium nitrate;  $NaNO_3$ ) เกรด AR จากบริษัท Ajax Finechem ประเทศออสเตรเลีย

3.2.12 โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium permanganate;  $KMnO_4$ ) เกรด AR จากบริษัท Ajax Finechem ประเทศออสเตรเลีย

3.2.13 น้ำ DI (Deionized water) จากทางหุ้นส่วนจำกัด ลีเซียฮวด ประเทศไทย

3.2.14 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide;  $H_2O_2$ ) ความเข้มข้นร้อยละ 30 เกรด AR จากบริษัท Chem-Supply Pty Ltd ประเทศออสเตรเลีย

3.2.15 ไฮดราซีนไฮเดรต (Hydrazine hydrate;  $N_2H_5OH$ ) ความเข้มข้นร้อยละ 99 เกรดสำหรับสังเคราะห์ จากบริษัท LOBA CHEMIE PVT. LTD. ประเทศอินเดีย

3.2.16 แอมโมเนียมเปอร์ออกโซไดซัลเฟต (Ammonium Peroxodisulfate;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )  
เกรด AR จากบริษัท QRc ประเทศนิวซีแลนด์

3.2.17 พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene; PTFE) ความเข้มข้นร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก ที่กระจายตัวอยู่ในน้ำ จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.18 ผงเขม่าดำนำไฟฟ้า (Conductive carbon black) ชนิด Vulcan XC-72R

3.2.19 โฟมนิเกิล (Nickel foam) จากประเทศจีน

3.2.20 เอทานอล (Ethanol;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) เกรด AR จากบริษัท RCI Labscan Limited ประเทศไทย

3.2.21 เพปโตน (Pepon) จากบริษัท Sisco Research Laboratories Ltd ประเทศอินเดีย

3.2.22 ผงยีสต์สกัด จากบริษัท HiMedia Laboratories Pvt. Ltd ประเทศอินเดีย

3.2.23 คอมบูชาโคบีเพลลิเคิล (Kombucha SCOBY pellicle) ได้รับจากกระบวนการหมักชาในท้องถิ่น

3.2.24 กรดซิตริก (Citric acid;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) เกรด AR จากบริษัท QRc ประเทศนิวซีแลนด์

3.2.25 เททราโซเดียมไพโรฟอสเฟต (Tetrasodium pyrophosphate;  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) ความเข้มข้นร้อยละ 95 จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.26 น้ำตาลกลูโคส

3.2.27 น้ำส้มสายชูกลั่น 5% ตรา อสร. จากบริษัท อสร. ฟู้ดส์ จำกัด ประเทศไทย

3.2.28 อะซิโตน (Acetone;  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) เกรด AR จากบริษัท ฟาโคบิส จำกัด ประเทศไทย

### 3.3 ขั้นตอนการวิจัย

#### 3.3.1 การเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลส

ในขั้นตอนนี้จะทำการเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลสโดยการสังเคราะห์ไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลสจากเศษผ้าฝ้ายเหลือทิ้งที่ผ่านการฟอกขาวแล้ว ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท ราชอุชิโน จำกัด แล้วนำไมโครคริสตัลไลน์เซลลูโลสที่ได้มาละลายในระบบโซเดียมไฮดรอกไซด์-ยูเรีย หลังจากนั้นจะทำการรีเจนเนอเรตเซลลูโลสและปรับสภาพเซลลูโลสไฮโดรเจลด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย และวางทิ้งไว้ให้แห้งจนได้ฟิล์มฐานเซลลูโลส ซึ่งกระบวนการเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลสโดยภาพรวมจะแสดงดังรูปที่ 3.6



### 3.3.1.1 การเตรียมไมโครคริสตัลลีนเซลลูโลส

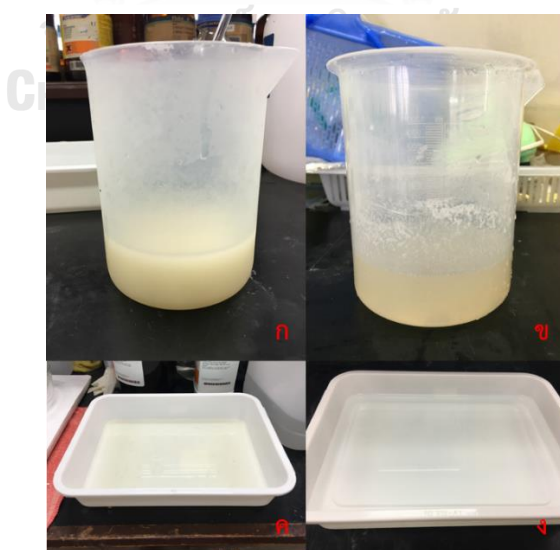
นำเศษผ้าฝ้ายที่ผ่านการฟอกขาวแล้วมาตัดให้มีขนาดเล็กกลง แล้วนำไปแช่ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้น 2.5 นอร์มอล เป็นเวลา 7 วัน ดังแสดงในรูปที่ 3.7 (ก) เพื่อให้สายโซ่โมเลกุลของเซลลูโลสในบริเวณออสันฐานถูกย่อยสลายออกอย่างสมบูรณ์ จากนั้นนำเศษผ้าฝ้ายที่ผ่านการย่อยสลายด้วยกรดไฮโดรคลอริกแล้วมากรองผ่านผ้าขาวบางและล้างด้วยน้ำ DI จนกระทั่งมี pH = 7 เพื่อให้แน่ใจว่าปราศจากกรดที่ตกค้าง ดังแสดงในรูปที่ 3.7 (ข) วางทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จะได้ผงไมโครคริสตัลลีนเซลลูโลส



รูปที่ 3.7 การแช่เศษผ้าฝ้ายในกรดไฮโดรคลอริก (ก) และการกรองและล้างด้วยน้ำ DI ผ่านผ้าขาวบาง (ข)

### 3.3.1.2 การสังเคราะห์เซลลูโลสแอโรเจล

นำผงไมโครคริสตัลลินเซลลูโลสที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.1.1 มาละลายในระบบโซเดียมไฮดรอกไซด์-ยูเรีย โดยการเตรียมสารละลายผสมระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ ยูเรีย และน้ำ DI ที่มีอัตราส่วนของความเข้มข้นร้อยละ 7:12:81 โดยน้ำหนัก แล้วทำการละลายผงไมโครคริสตัลลินเซลลูโลสความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของสารละลายผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์-ยูเรีย ที่อุณหภูมิ -18 องศาเซลเซียส โดยการนำไปแช่ในตู้แช่แข็งที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้เซลลูโลสเจลแข็งดังรูปที่ 3.8 (ก) ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องจนละลายเป็นของเหลวหนืดใสดังรูปที่ 3.8 (ข) เทของเหลวหนืดใสที่ได้ลงในภาชนะที่ต้องการทำเป็นแม่พิมพ์ดังแสดงในรูปที่ 3.8 (ค) วางทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาประมาณ 24 ชั่วโมง สารละลายเซลลูโลสที่เป็นของเหลวหนืดใสจะเกิดการเซตตัวเป็นเจลแข็ง หลังจากนั้นจะทำการรีเจนเนอเรตเซลลูโลสและแลกเปลี่ยนตัวทำละลายด้วยน้ำ DI จนกระทั่งเป็นกลาง เพื่อกำจัดสารละลายผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์-ยูเรียที่เหลืออยู่ออกให้หมด จะได้เซลลูโลสไฮโดรเจลดังแสดงในรูปที่ 3.8 (ง) ทำการปรับสภาพเซลลูโลสไฮโดรเจลที่ได้ด้วยสารละลายกรดอะซิติกเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อให้เซลลูโลสไฮโดรเจลเกิดร่างแหของพันธะไฮโดรเจน แล้วล้างกรดส่วนเกินออกด้วยน้ำ DI หลังจากนั้นทำการปรับสภาพในสารละลายกลีเซอรอลเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตรในเมทานอล เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อให้การยุบตัวของรูพรุนลดลงเมื่อฟิล์มแห้ง เนื่องจากกลีเซอรอลจะเข้าไปแทรกตัวอยู่ในเซลลูโลสไฮโดรเจลแทนที่น้ำมากขึ้น จึงทำให้มีอัตราการระเหยของน้ำที่ลดลง แขนงเซลลูโลสไฮโดรเจลที่ได้ในอะซิโตนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง สุดท้ายวางทิ้งไว้จนแห้งที่อุณหภูมิห้อง จะได้ฟิล์มฐานเซลลูโลส

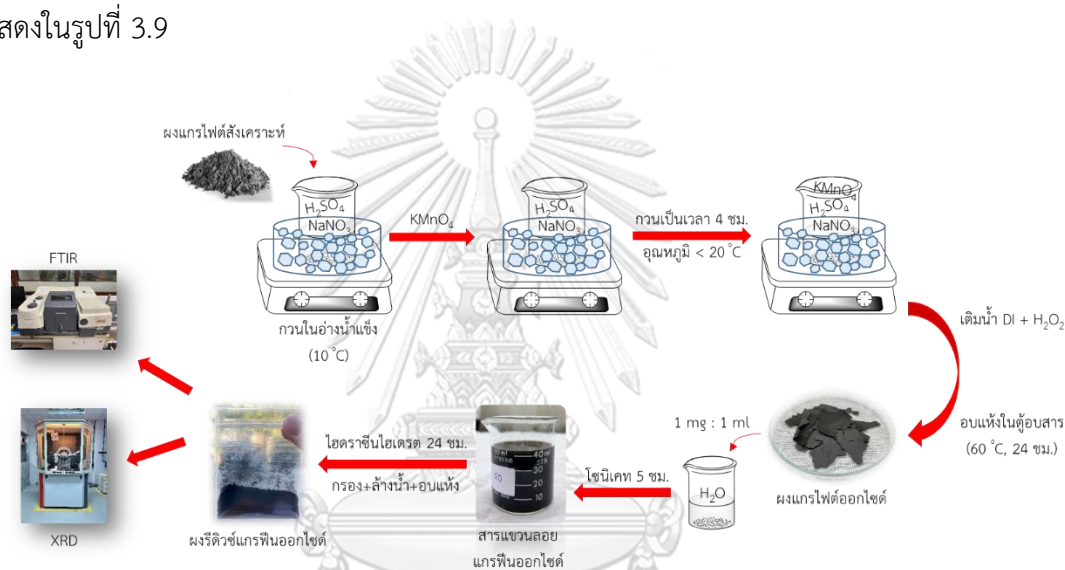


รูปที่ 3.8 ลักษณะของเซลลูโลสเจลแข็ง (ก) ลักษณะของของเหลวหนืดใส (ข) ลักษณะของสารละลายเซลลูโลสในแม่พิมพ์ (ค) และลักษณะของเซลลูโลสไฮโดรเจลในน้ำ DI (ง)



### 3.3.2 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารแขวนลอยแกรไฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์

ในขั้นตอนนี้จะทำการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารแขวนลอยแกรไฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ โดยการสังเคราะห์แกรไฟีนออกไซด์จากผงแกรไฟต์ด้วยการสังเคราะห์ตามวิธีของ Hummers [103] แล้วนำสารแขวนลอยแกรไฟีนออกไซด์ที่ได้มารีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตามวิธีของ Sykam และคณะ [123] หลังจากนั้นนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR และ XRD ซึ่งมีกระบวนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์โดยภาพรวมดังแสดงในรูปที่ 3.9

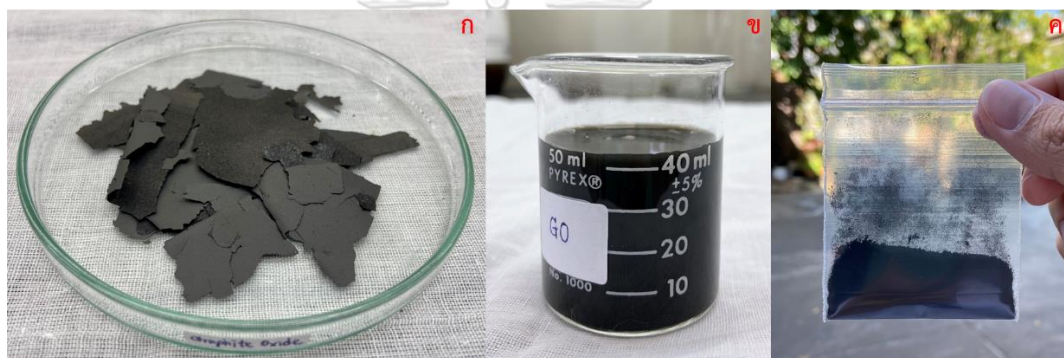


รูปที่ 3.9 ภาพรวมของกระบวนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารแขวนลอยแกรไฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์

#### 3.3.2.1 การเตรียมสารแขวนลอยแกรไฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์

สารแขวนลอยแกรไฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์จะถูกสังเคราะห์จากผงแกรไฟต์สังเคราะห์ โดยการผสมสารระหว่างผงแกรไฟต์ 5 กรัม กับโซเดียมไนเตรต 2.5 กรัม และกรดซัลฟิวริก 200 มิลลิลิตร กวนตลอดเวลาในอ่างน้ำแข็งจนละลายเป็นเนื้อเดียวกันและสารละลายมีอุณหภูมิประมาณ 10 องศาเซลเซียส ค่อยๆ เติมนโปแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 30 กรัมลงในสารละลายผสมที่เล็กลงจนหมด และควรรักษาอุณหภูมิของสารละลายผสมให้ต่ำกว่า 20 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันการระเบิดเนื่องจากการคายความร้อนจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน กวนสารละลายในอ่างน้ำแข็งต่อเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยรักษาอุณหภูมิของสารละลายผสมให้ต่ำกว่า 20 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นนำสารละลายผสมที่ได้เทลงในน้ำ DI ปริมาตร 400 มิลลิลิตร เพื่อหยุดการ

เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ค่อยๆ หยดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงไปจนไม่เกิดฟอง เพื่อกำจัดโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่มากเกินไป แล้วนำสารละลายผสมที่ได้ไปกรองและล้างด้วยน้ำ DI จนกระทั่งมี  $\text{pH} = 7$  อบตะกอนที่ได้จนแห้งในตู้อบสารที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผงแกรไฟต์ออกไซด์ดังรูปที่ 3.10 (ก) นำผงแกรไฟต์ออกไซด์ไปกระจายตัวในน้ำ DI ในอัตราส่วน 1 มิลลิกรัม ต่อ 1 มิลลิลิตร ตามลำดับ แล้วโซนิเคทเป็นเวลา 5 ชั่วโมงด้วยเครื่อง Ultrasonic Probe Sonicator รุ่น VC505 ของบริษัท เบคไทย กรุงเทพมหานคร จำกัด จากประเทศไทย จะได้สารแขวนลอยแกรไฟต์ออกไซด์ดังรูปที่ 3.10 (ข) หลังจากนั้นสารแขวนลอยแกรไฟต์ออกไซด์จะถูกนำมารีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรองและล้างด้วยน้ำ DI สุดท้ายนำตะกอนที่ได้ไปอบจนแห้งในตู้อบสารที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผงของรีดิวซ์แกรไฟต์ออกไซด์ดังรูปที่ 3.10 (ค)



รูปที่ 3.10 ผงแกรไฟต์ออกไซด์ (ก) สารแขวนลอยแกรไฟต์ออกไซด์ (ข)  
และผงของรีดิวซ์แกรไฟต์ออกไซด์ (ค)

### 3.3.2.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารแขวนลอยแกรไฟต์ออกไซด์และรีดิวซ์แกรไฟต์ออกไซด์

#### 3.3.2.2.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

สารแขวนลอยแกรไฟต์ออกไซด์และรีดิวซ์แกรไฟต์ออกไซด์ที่เตรียมได้จะถูกนำมาวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) ของบริษัท Thermo Scientific รุ่น Nicolet 6700 จากประเทศสหรัฐอเมริกา ดังแสดงในรูปที่ 3.11 โดยจะทำการทดสอบในโหมด Transmission ในช่วงคลื่น  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  จำนวนในการสแกน (Number of scan) เท่ากับ 128 ครั้ง และความละเอียดในการสแกน (Resolution) เท่ากับ  $4\text{ cm}^{-1}$





รูปที่ 3.11 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR)

#### 3.3.2.2.2 เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction technique; XRD)

โครงสร้างผลึกของสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทรมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) ของบริษัท Bruker Karlsruhe รุ่น AXS D8 จากประเทศเยอรมนี ที่ติดตั้งรังสี Cu-K $\alpha$  แบบความยาวคลื่นเดียว (1.5418 Å, 40 mA, 40 kV) ดังรูปที่ 3.12 โดยจะทำการทดสอบที่  $2\theta$  เท่ากับ  $5^\circ$  ถึง  $50^\circ$



รูปที่ 3.12 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทรมิเตอร์ (XRD)

### 3.3.3 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

ในขั้นตอนนี้จะเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ โดยการผสมสารละลายเซลลูโลสกับสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ แล้วทำการขึ้นรูปตามขั้นตอนในข้อ 3.3.1.2 จนได้เซลลูโลส/แกรฟีนออกไซด์ไฮโดรเจล หลังจากนั้นจะทำการรีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำ DI แล้วแช่ด้วยอะซิโตนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง สุดท้ายวางเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ไฮโดรเจลทิ้งไว้จนแห้งที่อุณหภูมิห้อง จะได้ฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ นำฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ได้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย FTIR, CHN Analyzer, SEM, TGA, CV และ GCD ซึ่งมีกระบวนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์โดยภาพรวมดังแสดงในรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 ภาพรวมของกระบวนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

#### 3.3.3.1 การเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

สารละลายเซลลูโลสที่เป็นของเหลวหนืดใสจากข้อ 3.3.1.2 จะถูกนำมาผสมกับสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.2.1 ในอัตราส่วนของสารละลายเซลลูโลสต่อสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์เท่ากับ 1:0.25, 1:0.50 และ 1:1 โดยปริมาตร ตามลำดับ หลังจากนั้นเทของผสมที่ได้ในแต่ละอัตราส่วนลงในภาชนะที่ต้องการทำเป็นแม่พิมพ์ วางทิ้งไว้จนแห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมงจะเกิดการเซตตัวเป็นเจลแข็ง ทำการรีเจ็นเนอเรตเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ไฮโดรเจลและแลกเปลี่ยนตัวทำละลายด้วยน้ำ DI จนกระทั่งเป็นกลาง แล้วทำการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดอะซิติกเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ล้างกรดส่วนเกินออกด้วยน้ำ DI ทำการปรับสภาพในสารละลายกลีเซอรอลเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตรในเมทานอล เป็นเวลา

12 ชั่วโมง หลังจากนั้นรีดิวซ์ด้วยไฮโดรจีนไฮเดรตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำ DI แล้วแช่เซลล์ลอสไฮโดรเจลที่ได้ด้วยอะซิโตนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง สุดท้ายวางเซลล์ลอส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ไฮโดรเจลทิ้งไว้จนแห้งที่อุณหภูมิห้อง จะได้ฟิล์มฐานเซลล์ลอส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

### 3.3.3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มฐานเซลล์ลอส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

3.3.3.2.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

ฟิล์มฐานเซลล์ลอส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะถูกนำมาวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) ของบริษัท Thermo Scientific รุ่น Nicolet 6700 จากประเทศสหรัฐอเมริกา โดยจะทำการทดสอบในโหมด Transmission ในช่วงคลื่น  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  จำนวนในการสแกน (Number of scan) เท่ากับ 128 ครั้ง และความละเอียดในการสแกน (Resolution) เท่ากับ  $4\text{ cm}^{-1}$

3.3.3.2.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ CHN

ฟิล์มฐานเซลล์ลอส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะถูกนำมาวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ด้วยเครื่อง THERMO FLASH 2000 CHNS/O Analyzers จากบริษัท Thermo Fisher Scientific Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา ดังรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 เครื่อง THERMO FLASH 2000 CHNS/O Analyzers [152]

### 3.3.3.2.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้

สัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ของบริษัท Jeol Ltd. รุ่น JSM-6480LV จากประเทศญี่ปุ่น ดังแสดงในรูปที่ 3.15 โดยเซลลูโลสแอโรเจลที่เตรียมได้จะถูกนำไปติดบนเทปคาร์บอนแล้วถูกเคลือบฉาบพื้นผิวด้วยทองคำก่อนการทดสอบ ซึ่ง จะทำการทดสอบที่แรงดันไฟฟ้าเท่ากับ 15 กิโลโวลต์ และส่องดูที่กำลังขยาย 1,000 เท่า



รูปที่ 3.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

### 3.3.3.2.4 การศึกษาสภาวะการเตรียมฟิล์มคาร์บอน

อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ จะถูกทดสอบด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric analyzer; TGA) ของบริษัท Mettler Toledo รุ่น TGA/DSC 3+ จากประเทศสวิตเซอร์แลนด์ ดังรูปที่ 3.16 เพื่อ ศึกษาสภาวะการเตรียมคาร์บอนแอโรเจล โดยตัวอย่างจะถูกตัดเป็นชิ้นขนาดเล็กแล้วใส่ในถ้วยใส่ ตัวอย่าง (Crucible) ประมาณ 8-10 มิลลิกรัม แล้วให้ความร้อนจาก 50 องศาเซลเซียส ถึง 500 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และอัตราการไหลของแก๊ส ไนโตรเจนเท่ากับ 10 มิลลิลิตรต่อนาที



รูปที่ 3.16 เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกเอนาไลเซอร์

#### 3.3.3.2.5 การศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้า

สมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry; CV) และเทคนิคกลาวนอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic charge-discharge; GCD) ด้วยเครื่อง Potentiostat/galvanostat instrument ของบริษัท Metrohm Autolab B.V. รุ่น PGSTAT204 จากประเทศเนเธอร์แลนด์ ดังรูปที่ 3.17 ซึ่งตัวอย่างจะถูกเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าโดยการนำมาผสมกับผงเขม่าดำนำไฟฟ้า (Conductive carbon black) และพอลิเทตระฟลูออโรเอทีลีน (PTFE) ในอัตราส่วน 70:20:10 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ แล้วนำมาบั่นให้เป็นเนื้อเดียวกันโดยใช้เอทานอลช่วยผสม ทำการปาดสารผสมที่ได้บนโพลีเมติกเกิลที่มีขนาด 1x2.5 เซนติเมตร ดังรูปที่ 3.18 (ก) ให้มีเนื้อของสารผสมอยู่บนโพลีเมติกเกิลขนาด 1x1 เซนติเมตรโดยประมาณ ดังรูปที่ 3.18 (ข) นำขั้วไฟฟ้าที่ได้ไปอบข้ามคืนในตู้อบสารที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นจะทำการศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยการทดสอบแบบ 3 ขั้วไฟฟ้า โดยมี Platinum plate ที่มีขนาด 1x2 เซนติเมตร เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) และ Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และจะทำการทดสอบในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 3 โมลาร์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยจะทำการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.1-0.5 โวลต์ ที่อัตราการสแกน 10, 20, 40, 60, 80 และ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Specific capacitance) จะถูกคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟ โดยมีสูตรการคำนวณดังนี้ [153]



$$C_s = \int_{V_a}^{V_c} i dV / (vmV)$$

- เมื่อ  $C_s$  = ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (F/g)  
 $i$  = กระแสไฟฟ้า (A)  
 $V$  = ช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า (จาก  $V_a$  ถึง  $V_b$ ) (V)  
 $v$  = อัตราการสแกน (mV/s)  
 $m$  = มวลของวัสดุที่ทดสอบ (g)

สำหรับการทดสอบด้วยเทคนิคกลวงออสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จจะทำการทดสอบในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.2-0.45 โวลต์ ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1, 3, 5, 7 และ 10 แอมแปร์ต่อกรัม ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Specific capacitance) จะถูกคำนวณจากช่วงดิสชาร์จของกราฟ โดยมีสูตรการคำนวณดังนี้ [153]

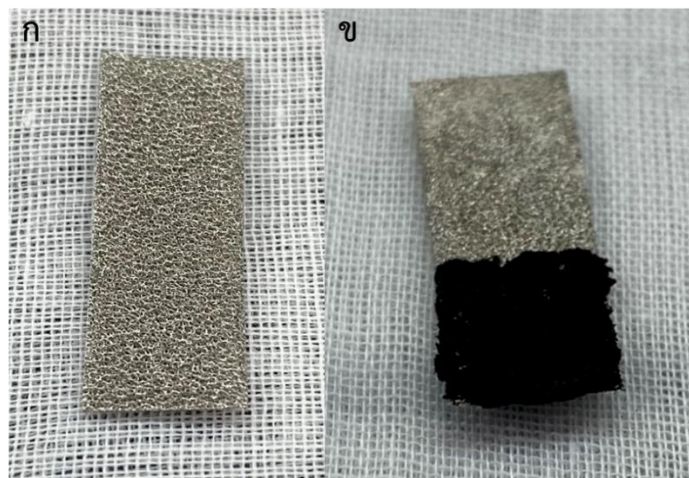
$$C_s = (I\Delta t) / (\Delta Vm)$$

- เมื่อ  $C_s$  = ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (F/g)  
 $I$  = ค่ากระแสไฟฟ้าที่ให้ในอัตราคงที่ (A)  
 $t$  = เวลาที่ใช้ในช่วงดิสชาร์จ (s)  
 $\Delta V$  = ช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า (V)  
 $m$  = มวลของวัสดุที่ทดสอบ (g)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



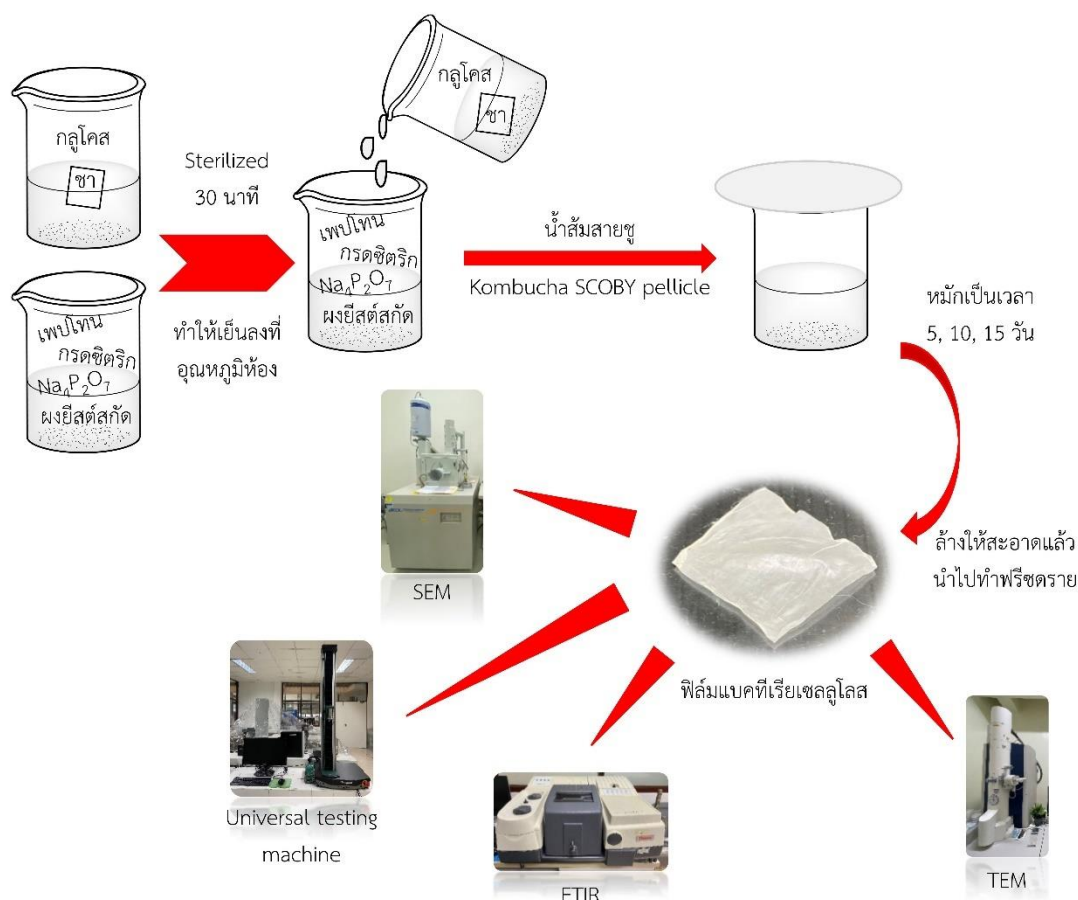
รูปที่ 3.17 เครื่อง Potentiostat/galvanostat instrument



รูปที่ 3.18 โฟมินิกเกิลที่ถูกตัดเป็นขั้วไฟฟ้า (ก) และขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ (ข)

### 3.3.4 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส

ในขั้นตอนนี้จะทำการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสโดยการหมักของ เพปโทน พงยีสต์สกัด กรดซิตริก เททระโซเดียมไพรออสเฟต น้ำตาลกลูโคส น้ำส้มสายชู ชาซอง และ คอมบูชาโคบีเพลลิเคิล (Kombucha SCOBY pellicle) ซึ่งจะทำให้การหมักเป็นเวลาที่แตกต่างกัน แบคทีเรียเซลลูโลสไฮโดรเจลจะถูกฟอร์มตัวขึ้นมาบริเวณรอยต่อระหว่างอากาศและของเหลว นำแบคทีเรียเซลลูโลสไฮโดรเจลที่เตรียมได้มาล้างทำความสะอาดเพื่อกำจัดสิ่งสกปรกและแบคทีเรียออก แล้วนำไปทำพรีชดราย จะได้ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส หลังจากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR, SEM, TEM และสมบัติทนแรงดึง (Tensile properties) ซึ่งมีกระบวนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์โดยภาพรวมดังแสดงในรูปที่ 3.19



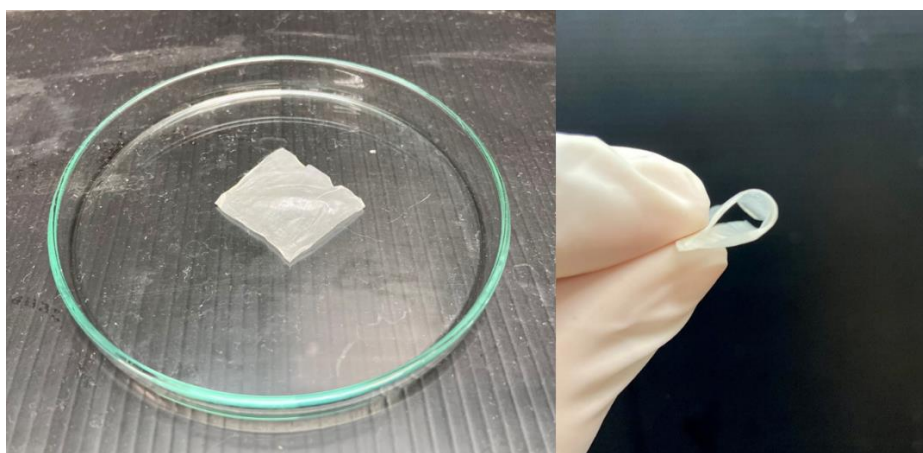
รูปที่ 3.19 ภาพรวมของกระบวนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส

### 3.3.4.1 การเตรียมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส

ก่อนที่จะทำการเตรียมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส ภาชนะที่จะใช้เป็นแม่พิมพ์จะต้องถูกนำมาทำความสะอาดและตากแดดให้แห้งก่อน หลังจากนั้นจะทำการเตรียมอาหารเลี้ยงเชื้อ ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนแรกจะประกอบด้วยเพปไทน์ 5 กรัมต่อลิตร ผงยีสต์สกัด 5 กรัมต่อลิตร กรดซิทริก 2 กรัมต่อลิตร และเททระโซเดียมไพโรฟอสเฟต ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) 7 กรัมต่อลิตร ทำหน้าที่เป็นบัฟเฟอร์ และส่วนที่สองจะประกอบด้วยน้ำตาลกลูโคส 50 กรัมต่อลิตร และชา 1 ชง (การเติมน้ำตาลมากเกินไปจะส่งผลให้เกิดกรดกลูโคนิกเนื่องจากการออกซิเดชันของน้ำตาลรีดิวซ์ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการเติบโตของแบคทีเรียเซลลูโลส) โดยอาหารเลี้ยงเชื้อทั้งสองส่วนจะถูกนำไปฆ่าเชื้อที่อุณหภูมิเดือด (Sterilized) เป็นเวลา 30 นาที แล้วทำให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นนำอาหารเลี้ยงเชื้อทั้งสองส่วนที่ผ่านการฆ่าเชื้อแล้วมาผสมเข้าด้วยกันโดยเทลงในแม่พิมพ์ แล้วเติมน้ำส้มสายชู 50 กรัมต่อลิตร และคอมบูชาโคบีเพลลิเคิลลงไปในแม่พิมพ์ ปิดด้วยผ้าขาวบาง ตั้งทิ้งไว้ในที่โล่งและไม่ถูกแสงแดดเป็นเวลา 5, 10 และ 15 วัน แบคทีเรียเซลลูโลสไฮโดรเจลจะถูกฟอร์มตัว



ขึ้นมาบริเวณระหว่างส่วนต่อประสานของอากาศและของเหลว ยิ่งตั้งทิ้งไว้นานจะยิ่งทำให้ได้ไฮโดรเจลที่มีความหนามากขึ้น หลังจากนั้นนำแบคทีเรียเซลลูโลสไฮโดรเจลที่เตรียมได้มาล้างทำความสะอาดด้วยการต้มในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 โมลาร์ เพื่อจำกัดสิ่งสกปรกและแบคทีเรียออก แล้วล้างทำความสะอาดด้วยน้ำ DI อีกครั้งหนึ่งเพื่อกำจัดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ออกจากแบคทีเรียเซลลูโลสไฮโดรเจล หลังจากนั้นจึงนำไปทำฟริชดราย จะได้ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสเพื่อใช้ในการย้อมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ต่อไป ดังรูปที่ 3.20



รูปที่ 3.20 ลักษณะของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้

### 3.3.4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส

#### 3.3.4.2.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้จะถูกนำมาวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) ของบริษัท Thermo Scientific รุ่น Nicolet 6700 จากประเทศสหรัฐอเมริกา โดยจะทำการทดสอบในโหมด Transmission ในช่วงคลื่น  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  จำนวนในการสแกน (Number of scan) เท่ากับ 128 ครั้ง และความละเอียดในการสแกน (Resolution) เท่ากับ  $4\text{ cm}^{-1}$

#### 3.3.4.2.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์ม

สัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้จะถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ของบริษัท Jeol Ltd. รุ่น JSM-6480LV จากประเทศญี่ปุ่น โดยแผ่นฟิล์มจะถูกนำไปติดบนเทปคาร์บอน

แล้วถูกเคลือบฉาบพื้นผิวด้วยทองก่อนการทดสอบ ซึ่งจะทำให้การทดสอบที่แรงดันไฟฟ้าเท่ากับ 15 กิโลโวลต์ และส่องดูที่กำลังขยาย 30,000 เท่า

#### 3.3.4.2.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาภายในของฟิล์ม

สัณฐานวิทยาภายในของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสจะถูกศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM) ของบริษัท Hitachi รุ่น HT7700 model จากประเทศญี่ปุ่น ดังรูปที่ 3.21 โดยฟิล์มที่เตรียมได้จะถูกนำไปโฮโมจิไนซ์ให้กระจายตัวเป็นอนุภาคขนาดเล็กในน้ำ DI จากนั้นจะถูกนำมาย้อมสีก่อนนำไปหยดลงบนแผ่นรองรับตัวอย่าง (Grid) และปล่อยให้แห้ง แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ ซึ่งจะทำให้การวิเคราะห์ที่แรงดันไฟฟ้าเท่ากับ 100 กิโลโวลต์ และส่องดูที่กำลังขยาย 5,000-10,000 เท่า



รูปที่ 3.21 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM)

#### 3.3.4.2.4 การทดสอบสมบัติทนแรงดึง (Tensile properties)

สมบัติต้านแรงดึงของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้จะถูกทดสอบโดยเครื่องทดสอบเนกประสงค์ (Universal testing machine) ของบริษัท Tinius Olsen Ltd. รุ่น 5ST model จากประเทศอังกฤษ ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D882 ดังแสดงในรูปที่ 3.22 โดยจะเตรียมชิ้นงานตัวอย่างเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด 10×80 มิลลิเมตร ดังรูปที่ 3.23 ซึ่งจะทำให้การทดสอบด้วยโพลดเชลล์ 500 นิวตัน ระยะหัวจับขึ้นทดสอบ 50 มิลลิเมตร และความเร็วในการดึงขึ้นทดสอบ 50 มิลลิเมตรต่อนาที โดยจะทำการทดสอบทั้งหมด 5 ชิ้นงาน แล้วหาค่าเฉลี่ย



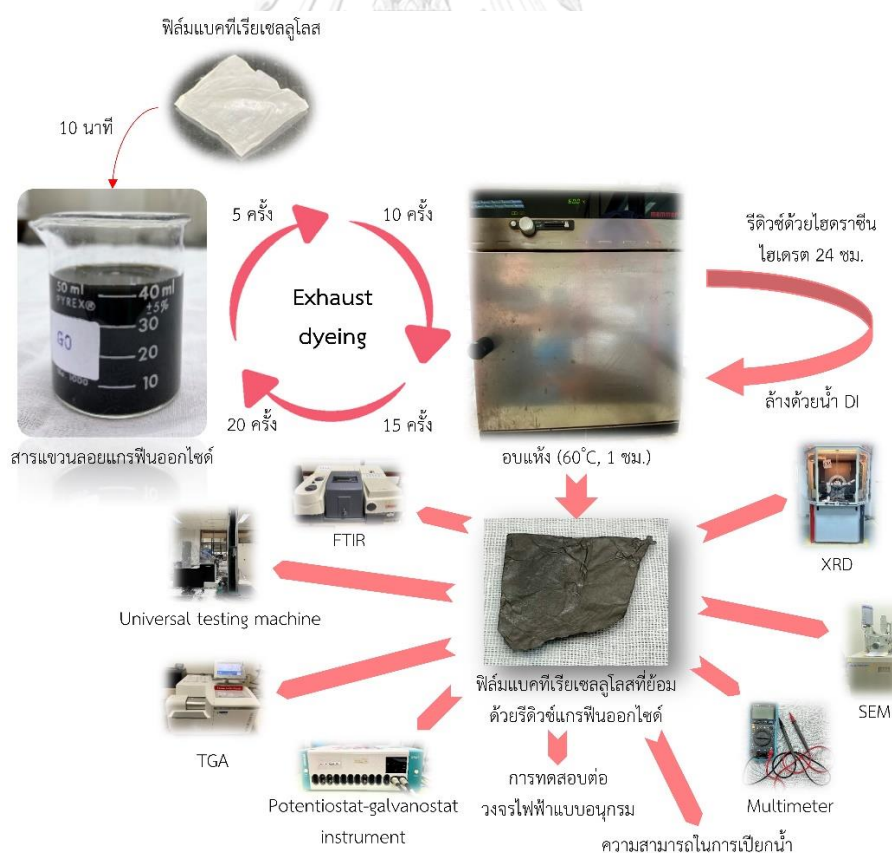
รูปที่ 3.22 เครื่องทดสอบแรงดึง (Universal testing machine)



รูปที่ 3.23 ลักษณะชิ้นงานสำหรับทดสอบสมบัติทนแรงดึง

### 3.3.5 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

ในขั้นตอนนี้จะทำการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ โดยการนำฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสมาข้อมด้วยสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์เป็นจำนวน 5, 10, 15 และ 20 ครั้ง ซึ่งในแต่ละครั้งจะทำการข้อมฟิล์มในสารแขวนลอยที่มีการกวนอยู่ตลอดเวลาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 นาที แล้วนำไปอบแห้งในตู้อบสารที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำกลับมาข้อมใหม่แบบนี้จนครบจำนวนครั้งตามที่ต้องการ หลังจากนั้นฟิล์มที่ย้อมจะถูกนำมารีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำ DI แล้วอบฟิล์มให้แห้งในตู้อบสารที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ แล้วนำฟิล์มที่ได้มาตรวจสอบคุณสมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR, XRD, SEM, TGA, CV, GCD, สมบัติทนแรงดึง, ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistance), ความสามารถในการเปียกน้ำ และการทดสอบต่อวงจรไฟฟ้าแบบอนุกรมของฟิล์มที่เตรียมได้ ซึ่งมีกระบวนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์โดยภาพรวมดังแสดงในรูปที่ 3.24

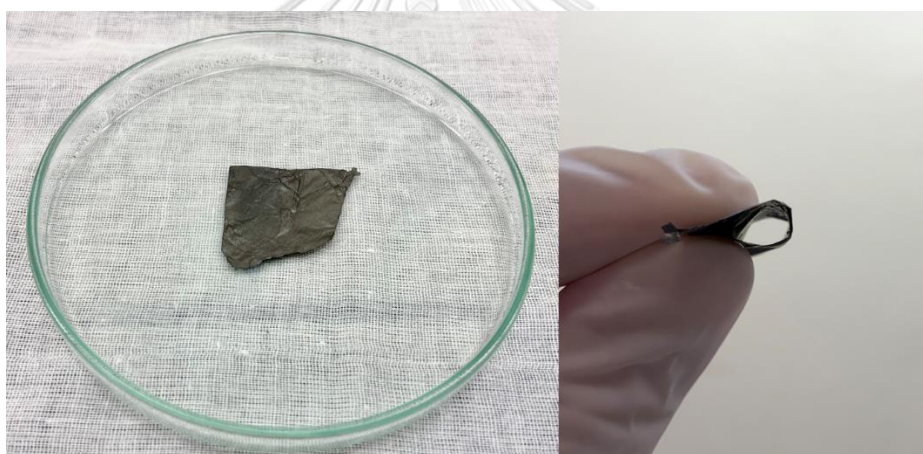


รูปที่ 3.24 ภาพรวมของกระบวนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์



### 3.3.5.1 การเตรียมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์

ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.4.1 จะถูกนำมาย้อมด้วยสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.2.1 โดยการนำฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสมาย้อมในสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ที่มีการกวนอยู่ตลอดเวลาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 นาที หลังจากนั้นจะนำฟิล์มไปอบให้แห้งในตู้อบสารที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ฟิล์มที่แห้งหลังจากการอบจะถูกนำมาย้อมในสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ต่อแล้วนำไปอบแห้งในตู้อบสารแบบนี้ซ้ำๆ เป็นจำนวน 5, 10, 15 และ 20 ครั้ง เพื่อให้ได้ความหนาของแกรฟีนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นทีละชั้น หลังจากนั้นฟิล์มที่ได้จะถูกนำมารีติวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำ DI เพื่อกำจัดไฮดราซีนไฮเดรตที่ตกค้าง แล้วอบฟิล์มให้แห้งในตู้อบสารที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์ดังรูปที่ 3.25



รูปที่ 3.25 ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์

### 3.3.5.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์

3.3.5.2.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีติวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จะถูกนำมาวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) ของบริษัท Thermo Scientific รุ่น Nicolet 6700 จากประเทศสหรัฐอเมริกา โดยจะทำการทดสอบในโหมด Transmission ในช่วงคลื่น 4000-400

$\text{cm}^{-1}$  จำนวนในการสแกน (Number of scan) เท่ากับ 128 ครั้ง และความละเอียดในการสแกน (Resolution) เท่ากับ  $4 \text{ cm}^{-1}$

#### 3.3.5.2.2 เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction technique; XRD)

โครงสร้างผลึกของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทรมิเตอร์ (X-ray diffractometer; XRD) ของบริษัท Bruker Karlsruhe รุ่น AXS D8 จากประเทศเยอรมนี ที่ติดตั้งรังสี  $\text{Cu-K}\alpha$  แบบความยาวคลื่นเดียว ( $1.5418 \text{ \AA}$ , 40 mA, 40 kV) โดยจะทำการทดสอบที่  $2\theta$  เท่ากับ  $5^\circ$  ถึง  $30^\circ$

#### 3.3.5.2.3 การศึกษาสัณฐานวิทยานพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์ม

สัณฐานวิทยานพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จะถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ของบริษัท Jeol Ltd. รุ่น JSM-6480LV จากประเทศญี่ปุ่น โดยแผ่นฟิล์มจะถูกนำไปติดบนเทปคาร์บอนแล้วถูกเคลือบฉาบพื้นผิวด้วยทองคำก่อนการทดสอบ ซึ่งจะทำการทดสอบที่แรงดันไฟฟ้าเท่ากับ 15 กิโลโวลต์ และส่องดูที่กำลังขยาย 5,000 10,000 20,000 และ 30,000 เท่า สำหรับพื้นผิวของฟิล์ม และส่องดูที่กำลังขยาย 15,000 เท่า สำหรับภาคตัดขวางของฟิล์ม

#### 3.3.5.2.4 การทดสอบหาค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistance)

ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistance) ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะถูกวัดด้วยเครื่องมือวัดแบบดิจิตอล (Digital Multimeter) ยี่ห้อ ANENG<sup>TM</sup> รุ่น AN860B+TRMS จากประเทศจีน ดังแสดงในรูปที่ 3.26 โดยจะทำการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าบนฟิล์มด้วยระยะห่างประมาณ 1 เซนติเมตร ทั้งหมด 3 ครั้ง แล้วหาค่าเฉลี่ย



รูปที่ 3.26 เครื่องมัลติมิเตอร์แบบดิจิทัล (Digital Multimeter)

#### 3.3.5.2.5 การทดสอบต่อวงจรไฟฟ้าแบบอนุกรม

ฟิล์มแบคทีเรียเซลล์โลสที่ย้อมด้วยรีดิคซ์แกรฟีนออกไซด์จะถูกต่อวงจรไฟฟ้าแบบอนุกรมกับหลอดไฟ LED โดยใช้ถ่านไฟฉายแบบ AA ขนาด 1.5 V จำนวน 2 ก้อน ดังรูปที่ 3.27 เพื่อยืนยันการนำไฟฟ้าได้ของฟิล์มแบคทีเรียเซลล์โลสที่ย้อมด้วยรีดิคซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยการดูลักษณะของหลอดไฟ LED ว่าสามารถทำให้ไฟสว่างขึ้นได้หรือไม่เมื่อทำการต่อครบวงจร



รูปที่ 3.27 ลักษณะการทดสอบต่อการวงจรไฟฟ้าแบบอนุกรมของฟิล์ม

### 3.3.5.2.6 การทดสอบความสามารถในการเปียกน้ำบนพื้นผิวของฟิล์ม

ฟิล์มแบบคิรีเยเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์จะถูกนำมาทดสอบความสามารถในการเปียกน้ำเพื่อดูลักษณะการซึมผ่านของน้ำด้วยการนำน้ำ DI มาหยดลงบนแผ่นฟิล์มแบบคิรีเยเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์แล้วสังเกตหยดน้ำที่อยู่บนฟิล์ม

### 3.3.5.2.7 การศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้า

สมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าของฟิล์มแบบคิรีเยเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์จะถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry; CV) และเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic charge-discharge; GCD) ด้วยเครื่อง Potentiostat/galvanostat instrument ของบริษัท Metrohm Autolab B.V. รุ่น PGSTAT204 จากประเทศเนเธอร์แลนด์ ซึ่งฟิล์มตัวอย่างจะถูกตัดให้มีขนาด 1x1 เซนติเมตรโดยประมาณ แล้วนำไปเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าโดยการอัดแบบประกบบนโพลีเมติกเจลที่มีขนาด 1x2.5 เซนติเมตร ดังรูปที่ 3.28 แล้วนำมาแช่ข้ามคืนในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 3 โมลาร์ ซึ่งจะถูกนำมาใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เพื่อให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึมผ่านโพลีเมติกเจลไปยังแผ่นฟิล์มได้อย่างทั่วถึงก่อนการทดสอบจริง หลังจากนั้นจะทำการศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยการทดสอบแบบ 3 ขั้วไฟฟ้า โดยมี Platinum plate ที่มีขนาด 1x2 เซนติเมตร เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) และ Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และจะทำการทดสอบในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 3 โมลาร์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีจะทำการทดสอบในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.1-0.5 โวลต์ ที่อัตราการสแกน 10, 20, 40, 60, 80 และ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Specific capacitance) จะถูกคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟ โดยมีสูตรการคำนวณตามข้อที่ 3.3.3.2.5 สำหรับการทดสอบด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จจะทำการทดสอบในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.2-0.45 โวลต์ ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1, 3, 5, 7 และ 10 แอมแปร์ต่อกรัม ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Specific capacitance) จะถูกคำนวณจากช่วงดิสชาร์จของกราฟ โดยมีสูตรการคำนวณตามข้อที่ 3.3.3.2.5





รูปที่ 3.28 ลักษณะของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส  
ที่ย้อมด้วยรีดิคซ์แกรฟีนออกไซด์

#### 3.3.5.2.8 การทดสอบสมบัติทนแรงดึง (Tensile properties)

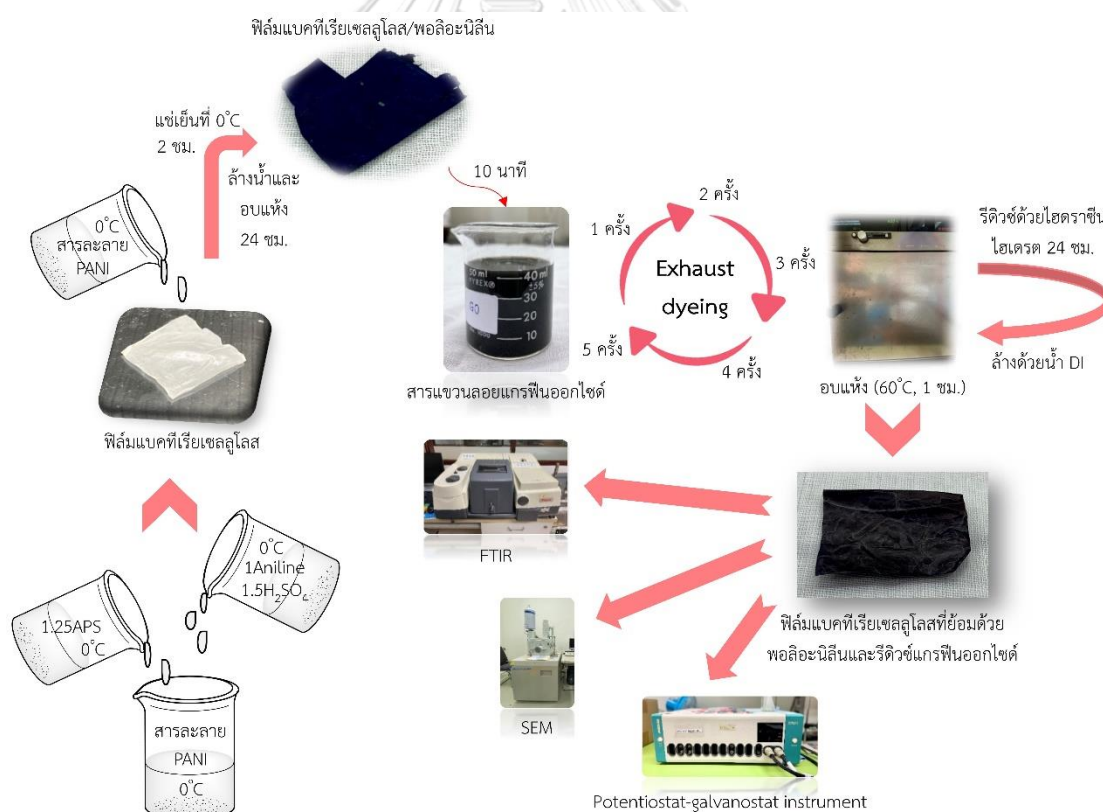
สมบัติทนแรงดึงของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิคซ์แกรฟีนออกไซด์จะ  
ถูกทดสอบโดยเครื่องทดสอบเนกประสงค์ (Universal testing machine) ของบริษัท Tinius  
Olsen Ltd. รุ่น 5ST model จากประเทศอังกฤษ ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D882 โดยจะ  
เตรียมชิ้นงานตัวอย่างเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด 10x80 มิลลิเมตร ซึ่งจะทำให้การทดสอบด้วยโหลด  
เซลล์ 500 นิวตัน ระยะหัวจับขึ้นทดสอบ 50 มิลลิเมตร และความเร็วในการดึงขึ้นทดสอบ 50  
มิลลิเมตรต่อนาที โดยจะทำการทดสอบทั้งหมด 5 ชิ้นงาน แล้วหาค่าเฉลี่ย

#### 3.3.5.2.9 การศึกษาภาวะการเตรียมฟิล์มคาร์บอน

อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิคซ์  
แกรฟีนออกไซด์จะถูกทดสอบด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric  
analyzer; TGA) ของบริษัท Mettler Toledo รุ่น TGA/DSC 3+ จากประเทศสวิตเซอร์แลนด์ เพื่อ  
ศึกษาภาวะการเตรียมฟิล์มคาร์บอน โดยฟิล์มตัวอย่างจะถูกตัดเป็นชิ้นขนาดเล็กแล้วใส่ในถ้วยใส่  
ตัวอย่าง (Crucible) ประมาณ 8-10 มิลลิกรัม แล้วให้ความร้อนจาก 50 องศาเซลเซียส ถึง 500  
องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และอัตราการไหลของแก๊ส  
ไนโตรเจนเท่ากับ 10 มิลลิลิตรต่อนาที

### 3.3.6 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

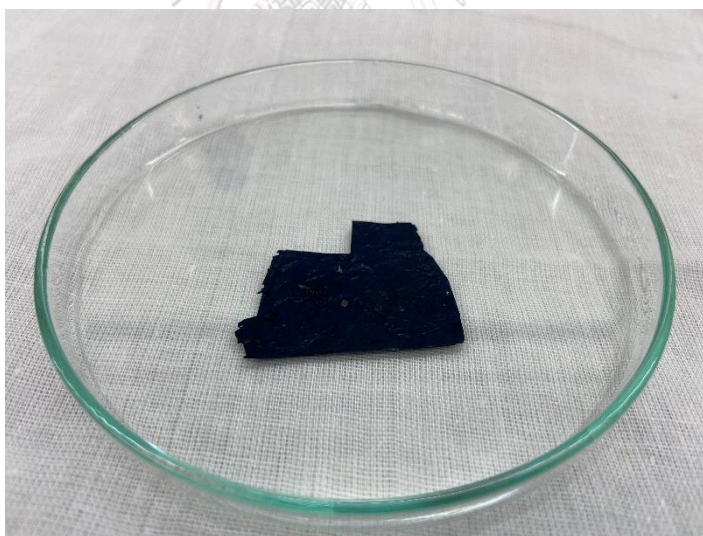
ในขั้นตอนนี้จะทำการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ โดยการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนลงบนแบคทีเรียเซลลูโลส แล้วย้อมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีนด้วยสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์เป็นจำนวน 1, 2, 3, 4 และ 5 ครั้ง ซึ่งในแต่ละครั้งจะทำการย้อมฟิล์มในสารแขวนลอยที่มีการกวนอยู่ตลอดเวลาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 นาที แล้วนำไปอบแห้งในตู้อบสารที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นฟิล์มที่ย้อมจะถูกนำมารีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำ DI แล้วอบฟิล์มให้แห้งในตู้อบสารที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ แล้วนำฟิล์มที่ได้ไปตรวจสอบคุณสมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มเบื้องต้นด้วยเทคนิค FTIR, SEM, CV และ GCD ซึ่งมีกระบวนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์โดยภาพรวมดังแสดงในรูปที่ 3.29



รูปที่ 3.29 ภาพรวมของกระบวนการการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

### 3.3.6.1 การเตรียมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

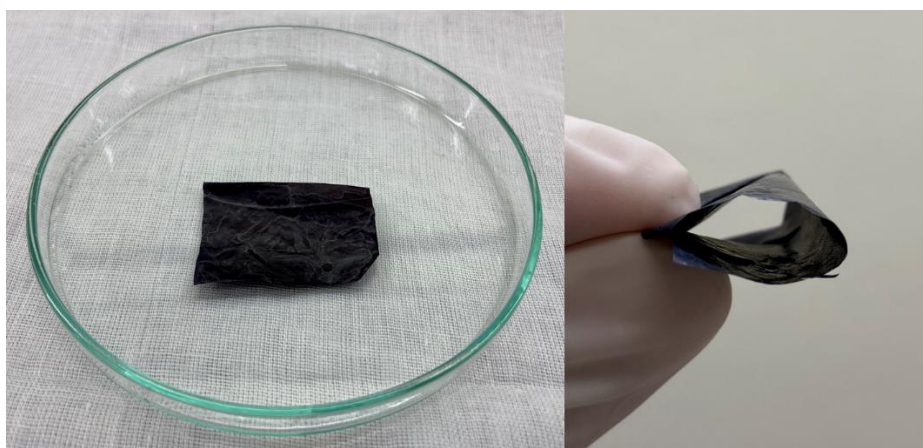
ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.4.1 จะถูกนำมาย้อมด้วยพอลิอะนิลีน โดยการเตรียมน้ำ DI ปริมาตร 20 เท่าโดยน้ำหนักของแผ่นฟิล์มตัวอย่าง แล้วแบ่งน้ำออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกใช้สำหรับละลายแอมโมเนียมเปอร์ออกไซด์ซัลเฟต (APS) และส่วนที่สองจะใช้สำหรับละลายกรดซัลฟิวริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) และอะนิลีนมอนอเมอร์เข้าด้วยกัน ซึ่งจะใช้อะนิลีนมอนอเมอร์ในปริมาณ 0.25 กรัมของน้ำหนักของแผ่นฟิล์มตัวอย่าง และใช้ปริมาณของอะนิลีนมอนอเมอร์ต่อกรดซัลฟิวริกและแอมโมเนียมเปอร์ออกไซด์ซัลเฟตในอัตราส่วน 1:1.5:1.25 โมล ตามลำดับ นำสารละลายทั้งสองส่วนไปแช่เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15-30 นาที หรือจนสารละลายเย็น หลังจากนั้นนำสารละลายทั้งสองส่วนมาผสมเข้าด้วยกันแล้วเทลงบนแผ่นฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส แล้วนำไปแช่เย็นที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิอะนิลีนบนแผ่นฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส ล้างฟิล์มที่เตรียมได้ด้วยน้ำ DI อบให้แห้งในตู้อบสารที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีนดังรูปที่ 3.30



รูปที่ 3.30 ลักษณะของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีน

แผ่นฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีนจะถูกนำมาย้อมด้วยสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.2.1 โดยการนำแผ่นฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีนที่เตรียมได้มาย้อมในสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ที่มีการกวนอยู่ตลอดเวลาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 นาที หลังจากนั้นจะนำฟิล์มไปอบให้แห้งในตู้อบสารที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ฟิล์ม

ที่แห้งหลังจากอบจะถูกนำมาข้อมในสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ต่อแล้วนำไปอบแห้งในตู้อบสารแบบนี้ซ้ำๆ เป็นจำนวน 1, 2, 3, 4 และ 5 ครั้ง เพื่อให้ได้ความหนาของแกรฟีนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นทีละชั้น หลังจากนั้นฟิล์มที่ได้จะถูกนำมารีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำ DI เพื่อกำจัดไฮดราซีนไฮเดรตที่ตกค้าง แล้วอบแผ่นฟิล์มให้แห้งในตู้อบสารที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มแบคที่เรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ดังรูปที่ 3.31



รูปที่ 3.31 ลักษณะของฟิล์มแบคที่เรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

### 3.3.6.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคที่เรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

#### 3.3.6.2.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)

ฟิล์มแบคที่เรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จะถูกนำมาวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) ของบริษัท Thermo Scientific รุ่น Nicolet 6700 จากประเทศสหรัฐอเมริกา โดยจะทำการทดสอบในโหมด Transmission ในช่วงคลื่น  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  จำนวนในการสแกน (Number of scan) เท่ากับ 128 ครั้ง และความละเอียดในการสแกน (Resolution) เท่ากับ  $4\text{ cm}^{-1}$

#### 3.3.6.2.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์ม

สัณฐานวิทยาบนพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มแบคที่เรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จะถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

แบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ของบริษัท Jeol Ltd. รุ่น JSM-6480LV จากประเทศญี่ปุ่น โดยแผ่นฟิล์มจะถูกนำไปติดบนเทปคาร์บอนแล้วถูกเคลือบผิวด้วยทองคำก่อนการทดสอบ ซึ่งจะทำให้การทดสอบที่แรงดันไฟฟ้าเท่ากับ 15 กิโลโวลต์ และส่องดูที่กำลังขยาย 5,000 เท่า สำหรับพื้นผิวของฟิล์ม และส่องดูที่กำลังขยาย 15,000 เท่า สำหรับภาคตัดขวางของฟิล์ม

### 3.3.6.2.3 การศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้า

สมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าของฟิล์มแบบที่เรียเซลล์ูลอสที่เชื่อมด้วยพอลิอะนิลีน และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry, CV) และเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic charge-discharge, GCD) ด้วยเครื่อง Potentiostat/galvanostat instrument ของบริษัท Metrohm Autolab B.V. รุ่น PGSTAT204 จากประเทศเนเธอร์แลนด์ ซึ่งฟิล์มตัวอย่างจะถูกตัดให้มีขนาด 1x1 เซนติเมตร โดยประมาณ แล้วนำไปเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าโดยการอัดแบบประกบบนโพลีนิกเกิลที่มีขนาด 1x2.5 เซนติเมตร ดังรูปที่ 3.32 แล้วนำมาแช่ข้ามคืนในสารละลายไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 3 โมลาร์ ซึ่งจะถูกนำมาใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เพื่อให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึมผ่านโพลีนิกเกิลไปยังแผ่นฟิล์มได้อย่างทั่วถึงก่อนการทดสอบจริง หลังจากนั้นจะทำการศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยการทดสอบแบบ 3 ขั้วไฟฟ้า โดยมี Platinum plate ที่มีขนาด 1x2 เซนติเมตร เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) และ Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และจะทำการทดสอบในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 3 โมลาร์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี จะทำการทดสอบในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.1-0.5 โวลต์ ที่อัตราการสแกน 10, 20, 40, 60, 80 และ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Specific capacitance) จะถูกคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟ โดยมีสูตรการคำนวณตามข้อที่ 3.3.3.2.5 สำหรับการทดสอบด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จจะทำการทดสอบในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.2-0.45 โวลต์ ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1, 3, 5, 7 และ 10 แอมแปร์ต่อกรัม ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Specific capacitance) จะถูกคำนวณจากช่วงดิสชาร์จของกราฟ โดยมีสูตรการคำนวณตามข้อที่ 3.3.3.2.5





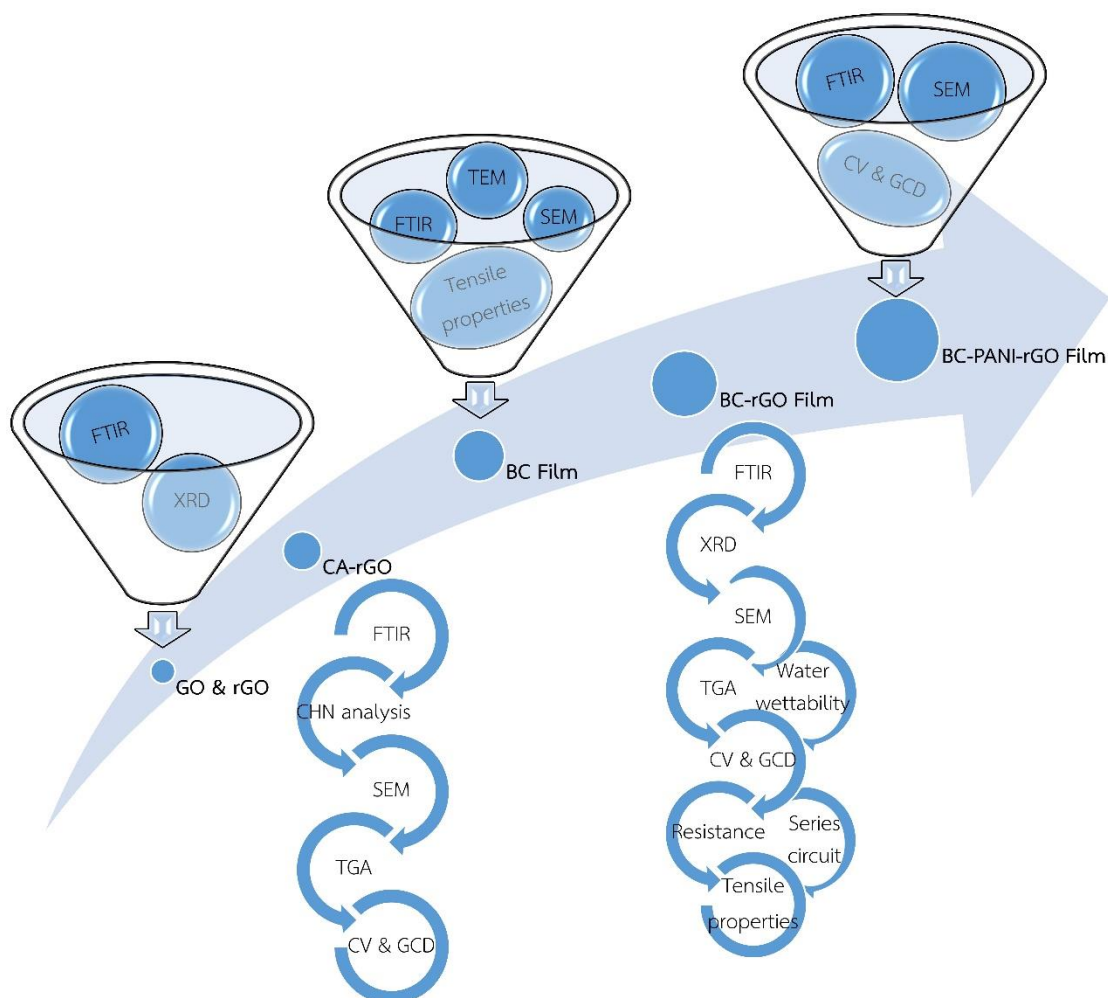
รูปที่ 3.32 ลักษณะของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ต้องการเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลสที่มีสมบัตินำไฟฟ้าได้และความยืดหยุ่น เพื่อสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไปในด้านต่างๆ อาทิ ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitors) อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ แบตเตอรี่ เซนเซอร์ เป็นต้น โดยจะเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลสจากเศษผ้าฝ้ายที่เหลือทิ้งแล้วนำมาผสมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน หลังจากนั้นจึงนำฟิล์มฐานเซลลูโลสที่เตรียมได้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่างๆ แต่ทว่าการเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลสด้วยวิธีนี้ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มที่มีความยืดหยุ่นได้ ทางคณะผู้วิจัยจึงเปลี่ยนมาเตรียมฟิล์มแบบที่เรียเซลลูโลสแทน เนื่องจากสามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มที่มีความยืดหยุ่นได้ แล้วจึงนำฟิล์มแบบที่เรียเซลลูโลสที่เตรียมได้มาเชื่อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ โดยทำการเชื่อมเป็นจำนวนครั้งที่แตกต่างกันคือ 5, 10, 15 และ 20 ครั้ง หลังจากนั้นจึงนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่างๆ นอกจากนี้ทางคณะผู้วิจัยยังมีแนวคิดที่จะนำพอลิอะนิลีนมาเชื่อมร่วมกับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วย จึงได้ทำการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนบนฟิล์มแบบที่เรียเซลลูโลสแล้วเชื่อมต่อยึดด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เช่นเดียวกัน แต่จะเชื่อมเป็นจำนวนครั้งที่แตกต่างกันคือ 1, 2, 3, 4 และ 5 ครั้ง หลังจากนั้นจึงนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์เบื้องต้น เพื่อเป็นข้อมูลในการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ ต่อไปได้ ซึ่งในบทนี้จะแบ่งออกเป็น 5 ส่วนหลักตามวิธีการดำเนินการวิจัยในบทก่อนหน้านี กล่าวคือ ส่วนแรกจะทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ (GO) และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO) ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค FTIR และ XRD ส่วนที่สองจะทำการตรวจสอบสมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (CA-rGO) ด้วยเทคนิค FTIR, CHN analysis, SEM, TGA, CV และ GCD ส่วนที่สามจะทำการวิเคราะห์สมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบบที่เรียเซลลูโลส (BC) ด้วยเทคนิค FTIR, SEM, TEM และสมบัติทนแรงดึง (Tensile properties) ส่วนที่สี่จะทำการศึกษาคูณสมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบบที่เรียเซลลูโลสที่เชื่อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (BC-rGO) ด้วยเทคนิค FTIR, XRD, SEM, TGA, CV, GCD, สมบัติทนแรงดึง, ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistance), ความสามารถในการเปียกน้ำ และการทดสอบต่อวงจรไฟฟ้าแบบอนุกรมของฟิล์มที่เตรียมได้ และสุดท้ายส่วนที่ห้าจะทำการตรวจสอบสมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์เบื้องต้นของฟิล์มแบบที่เรียเซลลูโลสที่เชื่อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (BC-PANI-rGO) ด้วยเทคนิค FTIR, SEM, CV และ GCD ซึ่งภาพรวมในแต่ละส่วนของบทนี้จะแสดงดังรูปที่ 4.



รูปที่ 4.1 ภาพรวมในแต่ละส่วนของบทที่ 4

#### 4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารแขวนลอยแกรไฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

แกรไฟีนออกไซด์จะถูกสังเคราะห์จากผงแกรไฟต์ตามวิธีของ Hummers ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นแล้วเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบแทรกตัวอยู่บนแผ่นระนาบของแกรไฟต์ อาทิ หมู่ไฮดรอกซิล หมู่คาร์บอนิล หมู่คาร์บอกซิล หมู่อีพอกไซด์ เป็นต้น ซึ่งจะทำให้แผ่นระนาบของแกรไฟต์ถูกถ่างออกจากกันให้กว้างขึ้น เมื่อนำไปโซโนเคทจะทำให้แผ่นระนาบของแกรไฟต์หลุดออกจากกันเป็นแผ่นระนาบเดี่ยวของแกรไฟีนออกไซด์ จึงสามารถกระจายตัวในน้ำเป็นสารแขวนลอยแกรไฟีนออกไซด์ได้ดี ดังแสดงในรูปที่ 4.2 จะเห็นว่าแกรไฟีนออกไซด์สามารถกระจายตัวในน้ำได้ดีเมื่อเทียบกับผงแกรไฟต์ในทางด้านซ้าย ทั้งนี้ เนื่องจากผงแกรไฟต์ไม่มีหมู่ฟังก์ชันเหมือนกับแกรไฟีนออกไซด์ ทำให้มีความเป็นไฮโดรโฟบิกมากกว่า จึงทำให้ตกตะกอน ในขณะที่แกรไฟีนออกไซด์

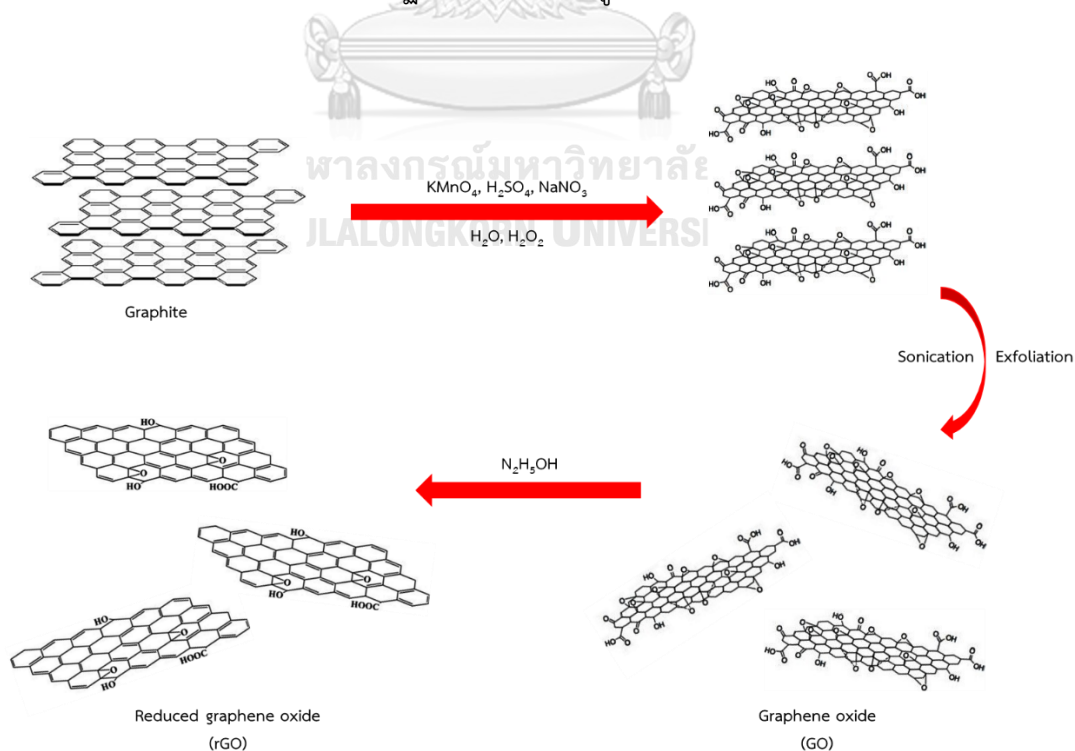


มีหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนในโครงสร้าง ทำให้มีความเป็นไฮโดรฟิลิกมากกว่า จึงสามารถกระจายตัวเป็นสารแขวนลอยอยู่ในน้ำได้



รูปที่ 4.2 ลักษณะการกระจายตัวในน้ำของผงแกรไฟต์และแกรฟีนออกไซด์

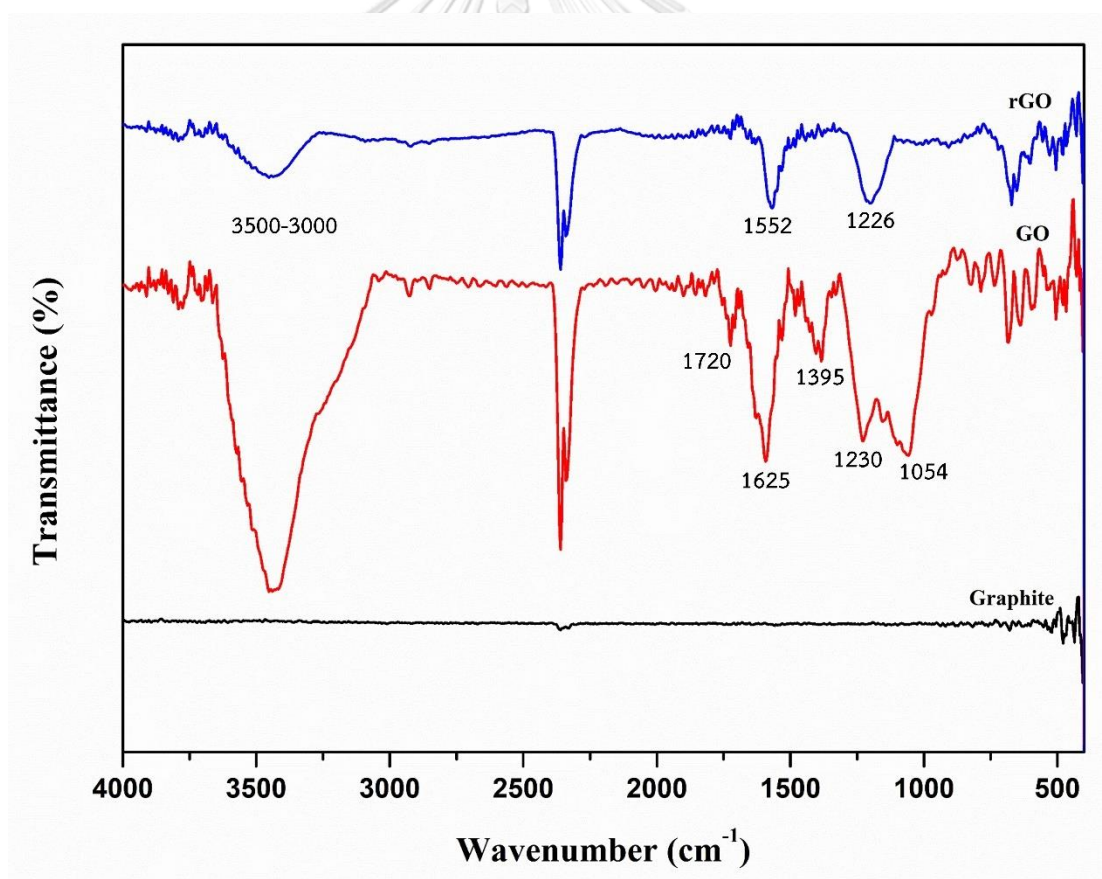
หลังจากนั้นสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์จะถูกรีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนออกบางส่วน จึงทำให้กลายเป็นแผ่นระนาบเดี่ยวของแกรไฟต์หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า แกรฟีนหรือรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ซึ่งจะทำให้มีสมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น โดยคาดว่าจะมีการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 ปฏิกิริยาการเกิดแกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

#### 4.1.1 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) จะถูกนำมาวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของแกรไฟต์ แกรฟีนออกไซด์ และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับ เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปหลังเกิดปฏิกิริยา ซึ่งผงแกรไฟต์ สารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ และสารละลายรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะถูกนำมาทำให้แห้งด้วยการอบในตู้อบสารที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้เป็นผงของแกรไฟต์ แกรฟีนออกไซด์ และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ หลังจากนั้นผงของสารทั้งสามชนิดที่ได้จะถูกนำมาบดผสมเข้ากับผงโพแทสเซียมโบรไมด์แล้วถูกอัดเป็นแผ่นสำหรับทดสอบ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันของแกรไฟต์ แกรฟีนออกไซด์ (GO) และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO) สามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิค FTIR ดังแสดงในรูปที่ 4.4



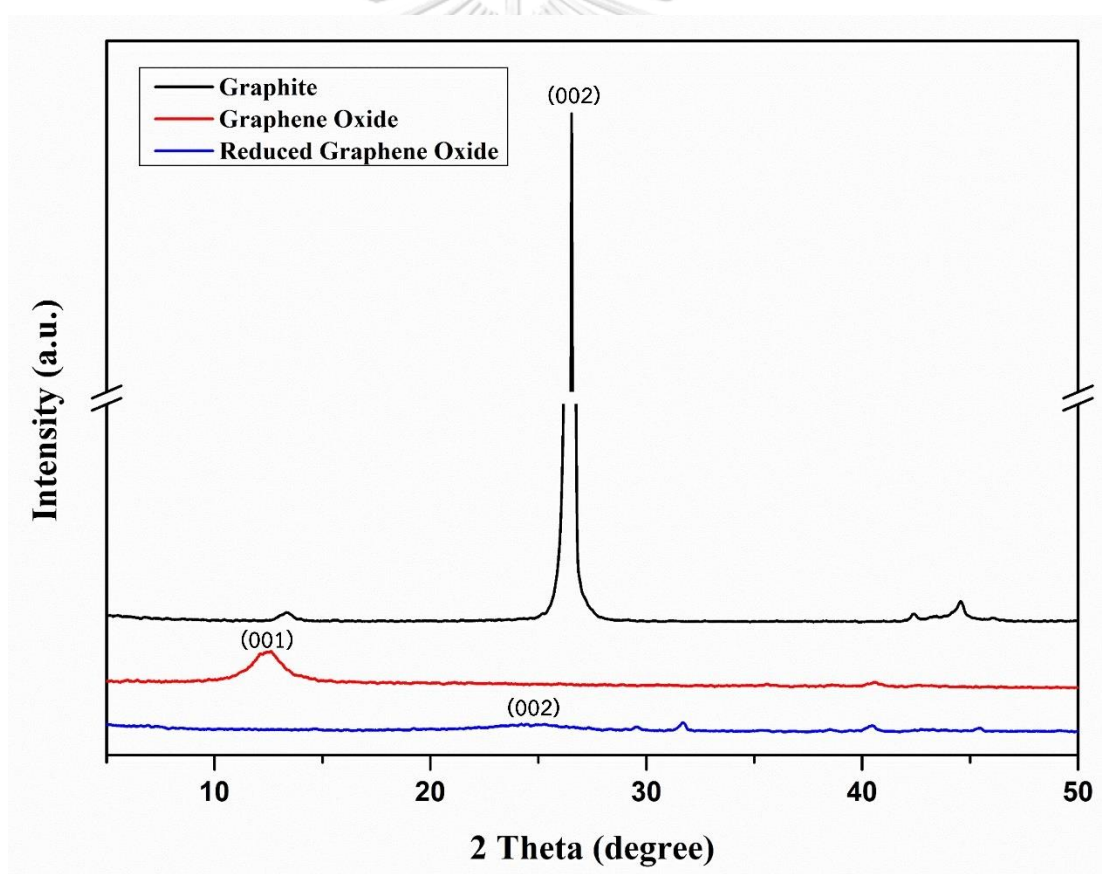
รูปที่ 4.4 FTIR สเปกตรัมของแกรไฟต์ แกรฟีนออกไซด์ (GO) และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO)

จาก FTIR สเปกตรัม จะเห็นว่า แกรไฟต์ไม่ปรากฏพิกของหมู่ฟังก์ชันใดๆ แต่เมื่อถูกออกซิไดซ์กลายเป็นแกรไฟีนออกไซด์ (GO) จะปรากฏพิกของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ประมาณ  $3520-3000\text{ cm}^{-1}$  และ  $1395\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพิกเอกลักษณ์การสั่นของ O-H แบบ deformation ของหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอกซิล ตามลำดับ ปรากฏพิกที่ประมาณ  $1720\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพิกเอกลักษณ์การสั่นของ C=O แบบยืดของหมู่คาร์บอกซิลและหมู่คาร์บอนิล ปรากฏพิกที่ประมาณ  $1625\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพิกเอกลักษณ์การสั่นของ C=C ที่เหลืออยู่ในโครงร่าง  $sp^2$  ของแกรไฟต์ที่ไม่เกิดการออกซิไดซ์ ปรากฏพิกที่ประมาณ  $1230\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพิกเอกลักษณ์การสั่นแบบยืดของ C-OH และปรากฏพิกที่ประมาณ  $1054\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพิกเอกลักษณ์การสั่นของ C-O แบบยืดของหมู่อีพอกไซด์ แต่เมื่อแกรไฟีนออกไซด์ถูกรีดิวซ์กลายเป็นรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ (rGO) จะเห็นว่า พิกของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนจะมีความเข้มของการดูดกลืนรังสีลดลงเป็นอย่างมาก แสดงให้เห็นว่าแกรไฟีนออกไซด์ถูกรีดิวซ์กลายเป็นรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ได้จริง และปรากฏพิกใหม่ขึ้นที่ประมาณ  $1226\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพิกเอกลักษณ์การสั่นในแนวระนาบของ C=C แบบงอ นอกจากนี้ยังปรากฏพิกเอกลักษณ์การสั่นแบบยืดของ C=C ในสายโซ่หลักของรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่ประมาณ  $1552\text{ cm}^{-1}$  ที่มีความเข้มของการดูดกลืนรังสีเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างแบบแกรไฟต์ในรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับพิกของแกรไฟีนออกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhang และคณะ [122] และงานวิจัยของ Kartick และคณะ [154] จากผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR แสดงให้เห็นว่าสามารถสังเคราะห์แกรไฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ได้อย่างประสบผลสำเร็จ และโครงสร้างของแกรไฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้เป็นไปตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 4.3

#### 4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารแขวนลอยแกรไฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction; XRD)

เมื่อพิจารณาโครงสร้างผลึกของแกรไฟต์ แกรไฟีนออกไซด์ และรีดิวซ์แกรไฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันหรือ XRD โดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทรมิเตอร์ที่  $2\theta = 5^\circ-50^\circ$  ดังแสดงในรูปที่ 4.5 พบว่ามีผลการทดสอบที่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Johra และคณะ [155] และงานวิจัยของ Kartick และคณะ [154] กล่าวคือ ระนาบผลึก (002) ของแกรไฟต์จะปรากฏพิกที่ประมาณ  $2\theta = 26.5^\circ$  และมีค่า d-spacing = 0.34 นาโนเมตร แต่เมื่อพิจารณาพิกของแกรไฟีนออกไซด์ จะเห็นว่ามีการระนาบผลึก (001) ของแกรไฟีนออกไซด์ปรากฏอยู่ที่ประมาณ  $2\theta = 12.6^\circ$  และมีค่า d-spacing = 0.70 นาโนเมตร ซึ่งจะเห็นว่ามีการเพิ่มระยะห่างที่เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับแกรไฟต์ เป็นผลอันเนื่องมาจากการแทรกตัวของหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนจำนวนหนึ่งระหว่างชั้นของแกรไฟต์ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ส่งผลทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นมีค่าเพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาพิกของ

รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ พบว่า ปรากฏพีคที่บอร์ดและมีความเข้มอ่อนมากของระนาบผลึก (002) ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ประมาณ  $2\theta = 24.4^\circ$  และมีค่า d-spacing = 0.36 นาโนเมตร จะเห็นว่าระยะห่างระหว่างชั้นมีค่าลดลงอีกครั้งแต่ยังมีค่าสูงกว่าของแกรไฟต์เล็กน้อย แสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่ยังคงหลงเหลืออยู่ในรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ และจากพีคที่บอร์ดสามารถอนุมานได้ว่าการเรียงซ้อนกันของแผ่นระนาบรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ไม่ได้เรียงซ้อนกันอย่างเป็นระเบียบเหมือนของแกรไฟต์ ซึ่งจากผลการพิจารณาโครงสร้างผลึกของแกรไฟต์ แกรฟีนออกไซด์ และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่าสามารถสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จากผงแกรไฟต์ได้จริง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR และพบว่าแผ่นระนาบของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เกิดขึ้นเป็นโครงสร้างที่ไม่ได้เรียงซ้อนกันอย่างเป็นระเบียบเหมือนดังกลไกการเกิดปฏิกิริยาในรูปที่ 4.3



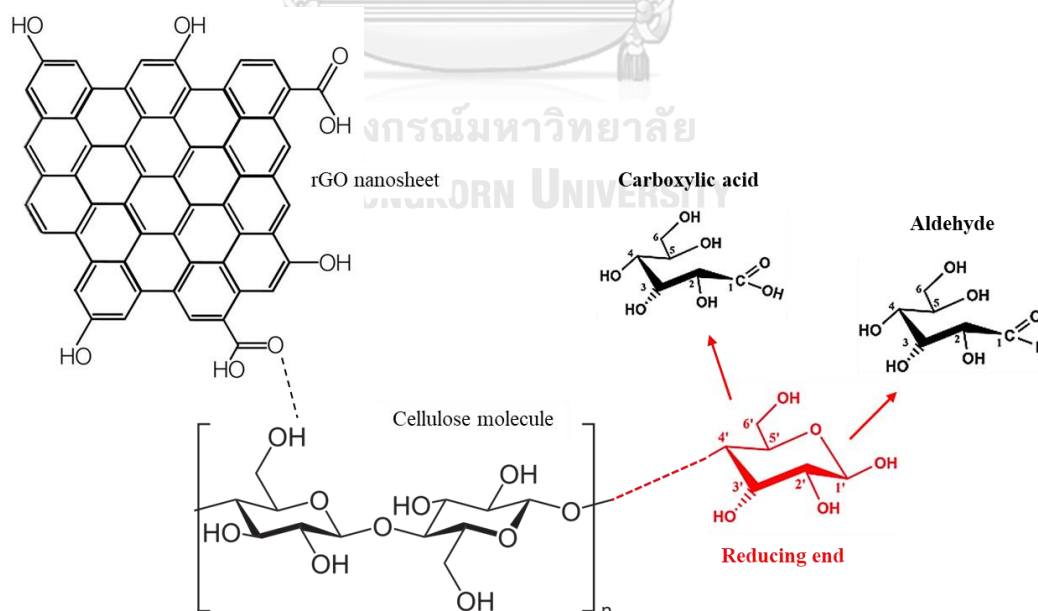
รูปที่ 4.5 X-ray ดิฟแฟร็กโทแกรมของแกรไฟต์ แกรฟีนออกไซด์ และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

#### 4.2 การตรวจสอบสมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

สารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จะถูกนำมาผสมกับสารละลายเซลลูโลสในอัตราส่วนของสารละลายเซลลูโลสต่อสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์เท่ากับ 1:0.25, 1:0.50 และ 1:1 โดยปริมาตร ตามลำดับ หรือผสมสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์เข้าไป 25%, 50% และ 100% โดยปริมาตรของสารละลายเซลลูโลส แล้วรีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำ DI หลังจากนั้นแช่เซลลูโลสไฮโดรเจลที่ได้ด้วยอะซิโตนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง สุดท้ายวางเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ไฮโดรเจลทิ้งไว้จนแห้งที่อุณหภูมิห้อง จะได้ฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ (CA-rGO0.25, CA-rGO0.50 และ CA-rGO1) ดังรูปที่ 4.6 และคาดว่าเซลลูโลสจะมีการยึดเกาะกับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.6 ลักษณะของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้



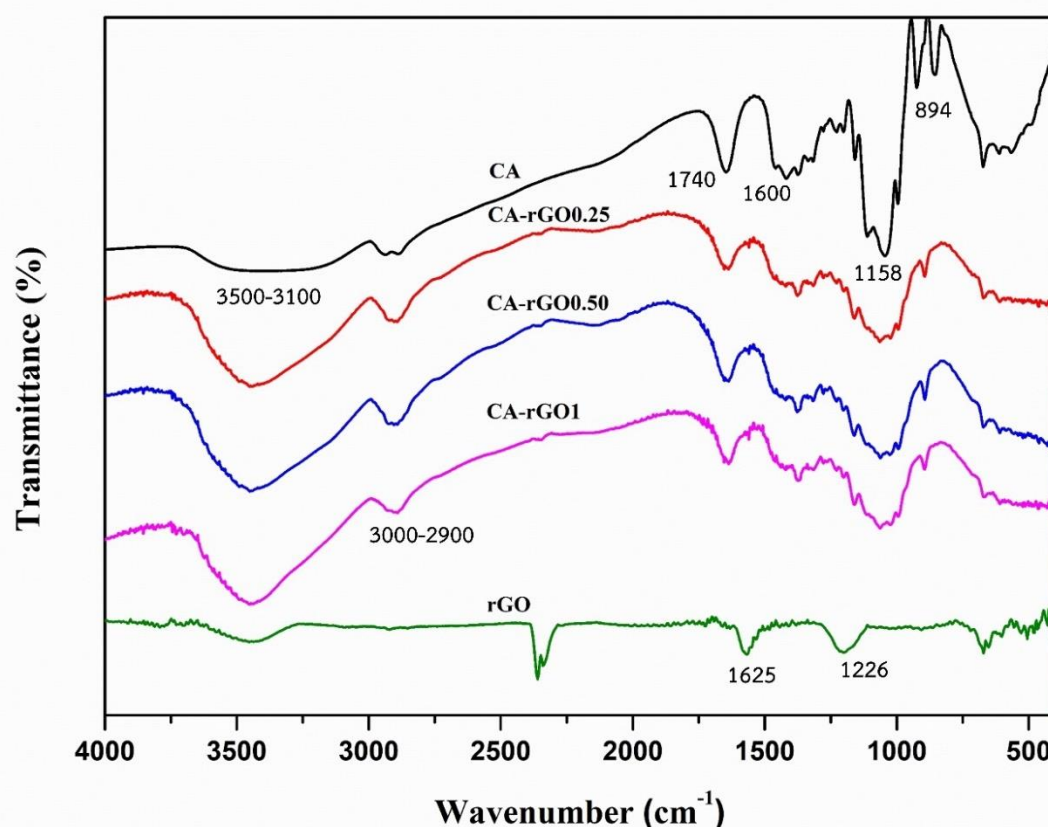
รูปที่ 4.7 ลักษณะการยึดเหนี่ยวกันของฟิล์มฐานเซลลูโลสกับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์



จากรูปที่ 4.6 จะเห็นว่าฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ ที่เตรียมได้ มีลักษณะที่แข็งเปราะแตกหักออกจากกันและไม่สามารถเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มที่มีความยืดหยุ่นหรือ บิดงอได้

#### 4.2.1 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

ฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ (CA-rGO0.25, CA-rGO0.50 และ CA-rGO1) จะถูกนำมาวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) เพื่อการยัดดัดกันของเซลลูโลสและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ โดยนำฟิล์มฐานเซลลูโลสทั้งสามอัตราส่วนมาผสมเข้ากับผงโพแทสเซียมโบรไมด์แล้วอัดเป็นแผ่นสำหรับทดสอบ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ สามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิค FTIR ดังแสดงในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 FTIR สเปกตรัมของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ เทียบกับฟิล์มฐานเซลลูโลส (CA) และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO)

จาก FTIR สเปกตรัมในรูปที่ 4.8 จะเห็นว่า สเปกตรัมของฟิล์มฐานเซลลูโลส (CA) จะปรากฏพีคที่ประมาณ  $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ ,  $3000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1158\text{ cm}^{-1}$  และ  $894\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงพีคเอกลักษณ์ของการสั่นแบบยืดของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H), พีคเอกลักษณ์ของการสั่นแบบยืดของ C-H, พีคเอกลักษณ์ของการสั่นแบบงอของน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ในเซลลูโลส, พีคเอกลักษณ์การสั่นของ C-O แบบไม่สมมาตร และพีคเอกลักษณ์การสั่นแบบยืดของ C-O-C ตามลำดับ นอกจากนี้ยังปรากฏพีคที่ประมาณ  $1740\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคเอกลักษณ์ของการสั่นแบบยืดของหมู่คาร์บอกซิล ( $\text{C}=\text{O}$ ) แสดงถึงการมีอยู่ของกรดกลูโคนิก (Gluconic acid) และกรดอะซิติก (Acetic acid) ในโครงสร้าง ซึ่งอาจเกิดขึ้นจากผลพลอยได้ของการสังเคราะห์เซลลูโลสที่ปลายสายโซ่ดังแสดงในรูปที่ 4.7 และเมื่อพิจารณาสเปกตรัมของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ (CA-rGO0.25, CA-rGO0.50 และ CA-rGO1) พบว่ามีพีคของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่คล้ายคลึงกับสเปกตรัมของเซลลูโลสแอโรเจล (CA) แต่ความเข้มของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่พีคประมาณ  $1740\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1158\text{ cm}^{-1}$  และ  $894\text{ cm}^{-1}$  ลดน้อยลงและเกิดการเลื่อน (shift) ไปในทิศทางของความยาวคลื่นที่ต่ำลงเมื่อมีการผสมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกัน (Interaction) ของเซลลูโลสและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ จึงทำให้เซลลูโลสมีความเป็นไฮโดรโฟบิกมากขึ้น ส่งผลให้มีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของน้ำได้น้อยลง นอกจากนี้ยังพบว่าความเข้มของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงประมาณ  $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  มีลักษณะพีคที่บอร์ดและแหลมมากขึ้นเหมือนภูเขา อีกทั้งยังเกิดการเลื่อนของจุดยอดพีคไปในทิศทางเดียวกับพีคของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO) จึงเป็นการยืนยันได้ว่าการเกิดพันธะไฮโดรเจนขึ้นระหว่างเซลลูโลสและหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนที่ยังคงหลงเหลืออยู่บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จริง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Chen และคณะ [156]

#### 4.2.2 การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุ CHN ด้วยเครื่อง THERMO FLASH 2000 CHNS/O Analyzers

ฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะถูกนำมาวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ด้วยเครื่อง THERMO FLASH 2000 CHNS/O Analyzers เพื่อดูปริมาณเป็นเปอร์เซ็นต์ของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจนในฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ ซึ่งได้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4.

ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงผลการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุ CHN

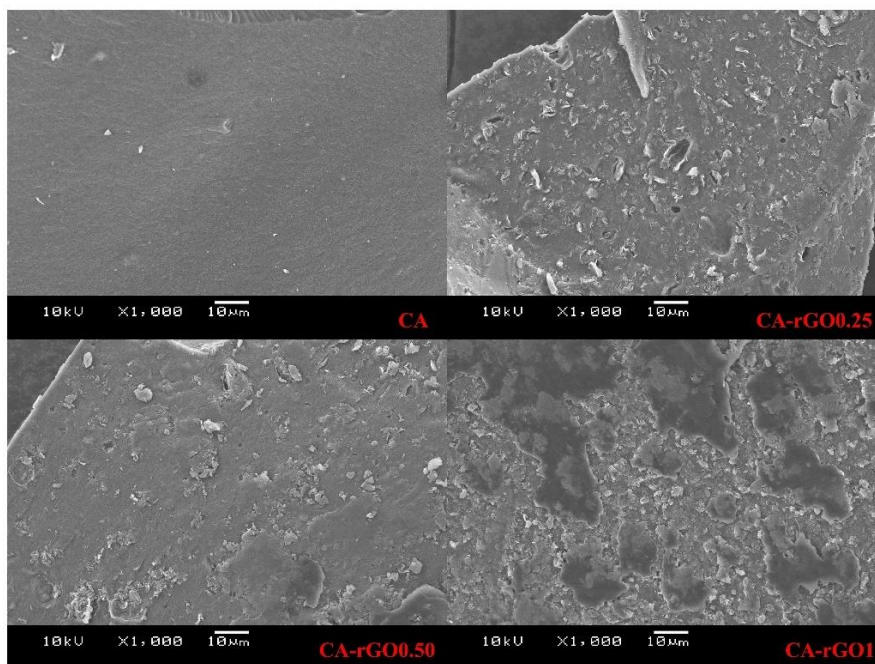
Sample name	%Carbon	%Hydrogen	%Nitrogen
CA	61.79	4.39	0.00
CA-rGO0.25	65.76	4.26	0.00
CA-rGO0.50	68.04	4.00	0.00
CA-rGO1	74.26	4.42	0.05

จากตารางที่ 4. จะเห็นว่ามีปริมาณธาตุคาร์บอนของฟิล์มฐานเซลลูโลส (CA) อยู่ที่ประมาณ 61.79% และมีปริมาณธาตุคาร์บอนเพิ่มมากขึ้นเมื่อฟิล์มฐานเซลลูโลสถูกผสมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์อยู่ที่ 65.76%, 68.04% และ 74.26% ใน CA-rGO0.25, CA-rGO0.50 และ CA-rGO1 ตามลำดับ จึงสามารถยืนยันได้ว่ามีรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เกาะอยู่บนเซลลูโลสในปริมาณที่เพิ่มขึ้นจริง เมื่อพิจารณาที่ปริมาณธาตุไฮโดรเจนของฟิล์มฐานเซลลูโลสที่เตรียมได้จากทุกสูตรจะพบว่ามีปริมาณของธาตุไฮโดรเจนที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ และไม่พบปริมาณของธาตุไนโตรเจนอยู่ในฟิล์มที่เตรียมได้เลย ยกเว้นฟิล์ม CA-rGO1 ที่พบในปริมาณเพียงแค่ 0.05% ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าไม่มีธาตุไนโตรเจนอยู่ใน CA-rGO1 ได้เช่นกัน

#### 4.2.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ (CA-rGO0.25, CA-rGO0.50 และ CA-rGO1) ดังแสดงในรูปที่ 4.9 พบว่าฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะมีพื้นผิวที่ขรุขระเมื่อเทียบกับพื้นผิวของฟิล์มฐานเซลลูโลสเพียงอย่างเดียว (CA) และพบแผ่นสีดำของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เกาะอยู่บนพื้นผิวของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์อย่างเห็นได้ชัดเมื่อมีในอัตราส่วนของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณของธาตุคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นในผลการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุ CHN และสอดคล้องกับผลของ FTIR ที่แสดงให้เห็นว่ามีรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เกาะอยู่บนเซลลูโลสจริง



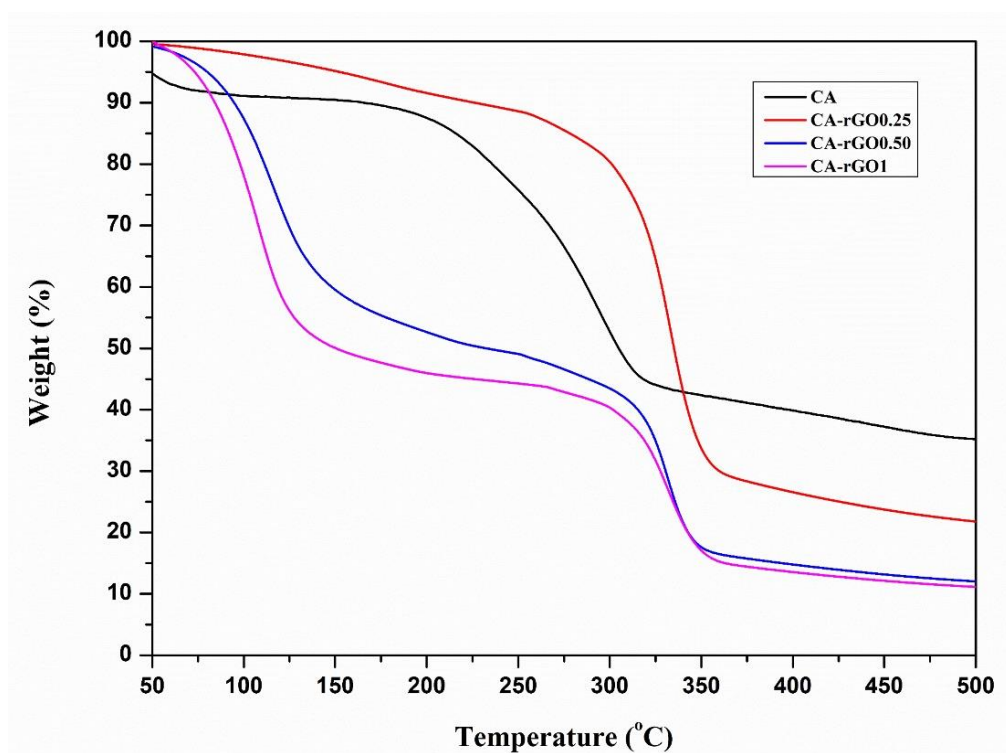


รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ

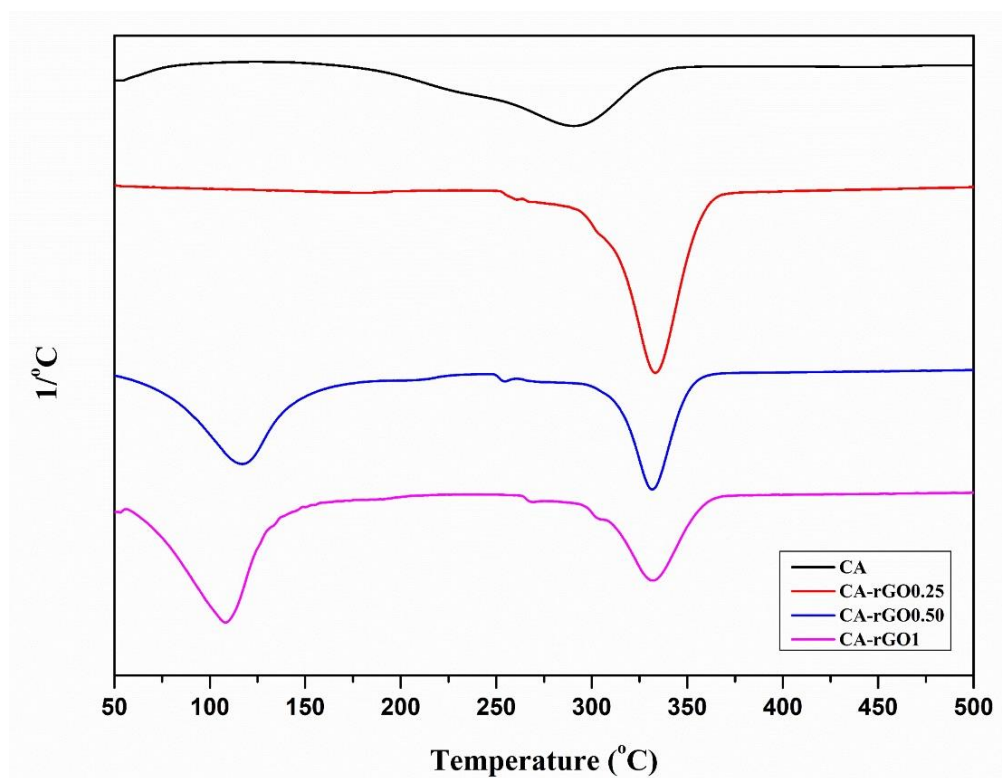
#### 4.2.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อนเพื่อดูภาวะการเตรียมฟิล์มคาร์บอนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (Thermogravimetric analysis; TGA)

เพื่อศึกษาภาวะการเตรียมฟิล์มคาร์บอนในอนาคต ฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จึงถูกนำไปศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (TGA) เพื่อดูอุณหภูมิการสลายตัวและนำข้อมูลที่ได้ไปประกอบการพิจารณาในการทำชิ้นงานขนาดใหญ่กว่าไปเผาเป็นฟิล์มคาร์บอนจริงในเตาเผาได้ ซึ่งมีผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.10 จาก TGA เทอร์โมแกรมจะเห็นว่า CA และ CA-rGO0.25 มีการสลายตัวแค่ขั้นเดียว แต่สำหรับ CA-rGO0.50 และ CA-rGO1 จะมีการสลายตัวสองขั้น โดยขั้นแรกเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิในช่วงประมาณ 100-120 องศาเซลเซียส คาดว่าเป็นการระเหยของน้ำที่ถูกดูดซับไว้ในชิ้นงาน และการสลายตัวขั้นที่สองจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิในช่วงประมาณ 320-350 องศาเซลเซียส ใน CA-rGO0.25, CA-rGO0.50 และ CA-rGO1 แต่สำหรับ CA จะมีการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิประมาณ 250-300 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาผลของ DTG เทอร์โมแกรมในรูปที่ 4.11 จะเห็นได้ชัดเจนว่าฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (CA-rGO0.25, CA-rGO0.50 และ CA-rGO1) มีอุณหภูมิการสลายตัวสูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 330-340 องศาเซลเซียส แต่สำหรับฟิล์มฐานเซลลูโลสที่ไม่ได้มีการผสมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (CA) จะมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งจะเห็นว่าฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีอุณหภูมิการสลายตัวที่สูงกว่าฟิล์มฐานเซลลูโลสที่ไม่ได้มีการผสม แสดงให้เห็นว่าฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่า อาจ

เนื่องมาจากการมีพันธะไฮโดรเจนระหว่างเซลล์โลสกับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Gan และคณะ [157] และสอดคล้องกับผลของ FTIR จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA เพื่อดูสภาวะการเตรียมฟิล์มคาร์บอน สามารถสรุปได้ว่าหากต้องการนำฟิล์มฐานเซลล์โลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ไปเผาเพื่อทำให้เป็นฟิล์มคาร์บอนจะต้องนำไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 370 องศาเซลเซียสขึ้นไป



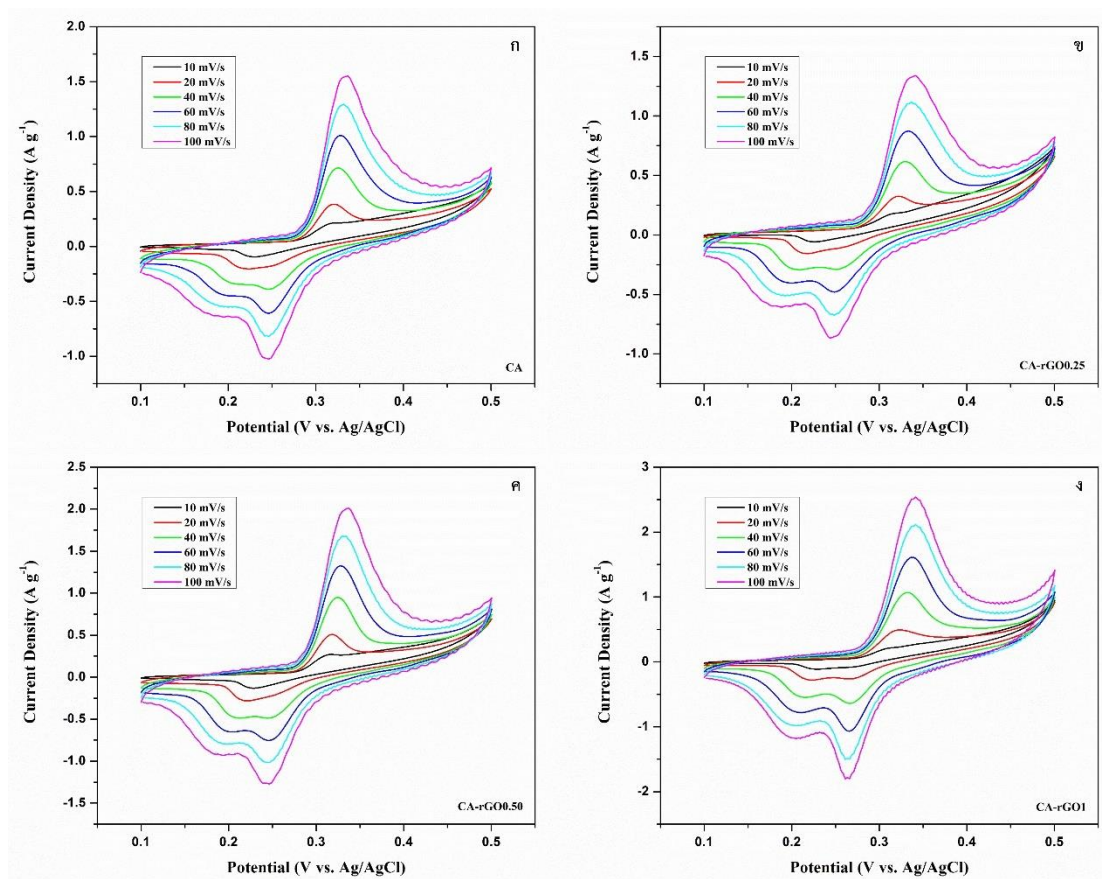
รูปที่ 4.10 TGA เทอร์โมแกรมของฟิล์มฐานเซลล์โลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.11 DTG เทอร์โมแกรมของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ

#### 4.2.5 การศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยเครื่อง Potentiostat/galvanostat instrument

ฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่อัตราส่วนต่างๆ (CA-rGO0.25, CA-rGO0.50 และ CA-rGO1) จะถูกตรวจสอบสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry; CV) เปรียบเทียบกับฟิล์มฐานเซลลูโลสที่ไม่ได้มีการผสม (CA) โดยการเตรียมเป็น ขั้วไฟฟ้าบนโพลีเมติกเจล แล้วทำการทดสอบแบบ 3 ขั้วไฟฟ้า โดยมี Platinum plate ที่มีขนาด 1x2 เซนติเมตร เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) มี Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 3 โมลาร์ เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แล้วทำการทดสอบในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.1-0.5 โวลต์ ที่อัตราการสแกน 10, 20, 40, 60, 80 และ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ซึ่งมีผลการทดสอบดังรูปที่ 4.12 (ก-ฉ)



รูปที่ 4.12 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ CA (ก), CA-rGO0.25 (ข), CA-rGO0.50 (ค) และ CA-rGO1 (ง) ที่อัตราการสแกน 10-100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

จากรูปที่ 4.12 (ก-ง) รูปที่ 4.12 จะเห็นว่าไซคลิกโวลแทมโมแกรมของเซลลูโลสแอโรเจลทุกสูตร (CA, CA-rGO0.25, CA-rGO0.50 และ CA-rGO1) แสดงพฤติกรรมแบบการเก็บประจุเทียม (Pseudocapacitance behavior) ซึ่งแสดงรูปร่างที่บิดเบี้ยวของพีครีดอกซ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน/รีดักชันของเซลลูโลส เนื่องจากที่ปลายสายโซ่ของเซลลูโลสเป็น reducing sugar ดังแสดงในรูปที่ 4.7 จึงสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เปลี่ยนเป็น aldehyde และ carboxylic acid ได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Tao และคณะ [158] เมื่อพิจารณาผลของอัตราการสแกนที่เพิ่มขึ้นพบว่าข้อไฟฟ้าที่เตรียมได้จากฟิล์มฐานเซลลูโลสทุกสูตรมีการตอบสนองของกระแสที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด บ่งบอกถึงพฤติกรรมการถ่ายโอนของอิเล็กตรอนได้อย่างรวดเร็วและมีอัตราการแพร่ของไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เข้าไปบนพื้นผิวของวัสดุได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นพฤติกรรมของวัสดุที่มีความสามารถในการเก็บประจุที่ดี ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ma และคณะ [159] ทั้งนี้เนื่องจากวัสดุมีพื้นที่ผิวเท่าเดิมแต่เมื่อมีการให้กระแสไฟฟ้าเข้าไปมากขึ้น อัตราการแพร่ของไอออนจึงเพิ่มขึ้น

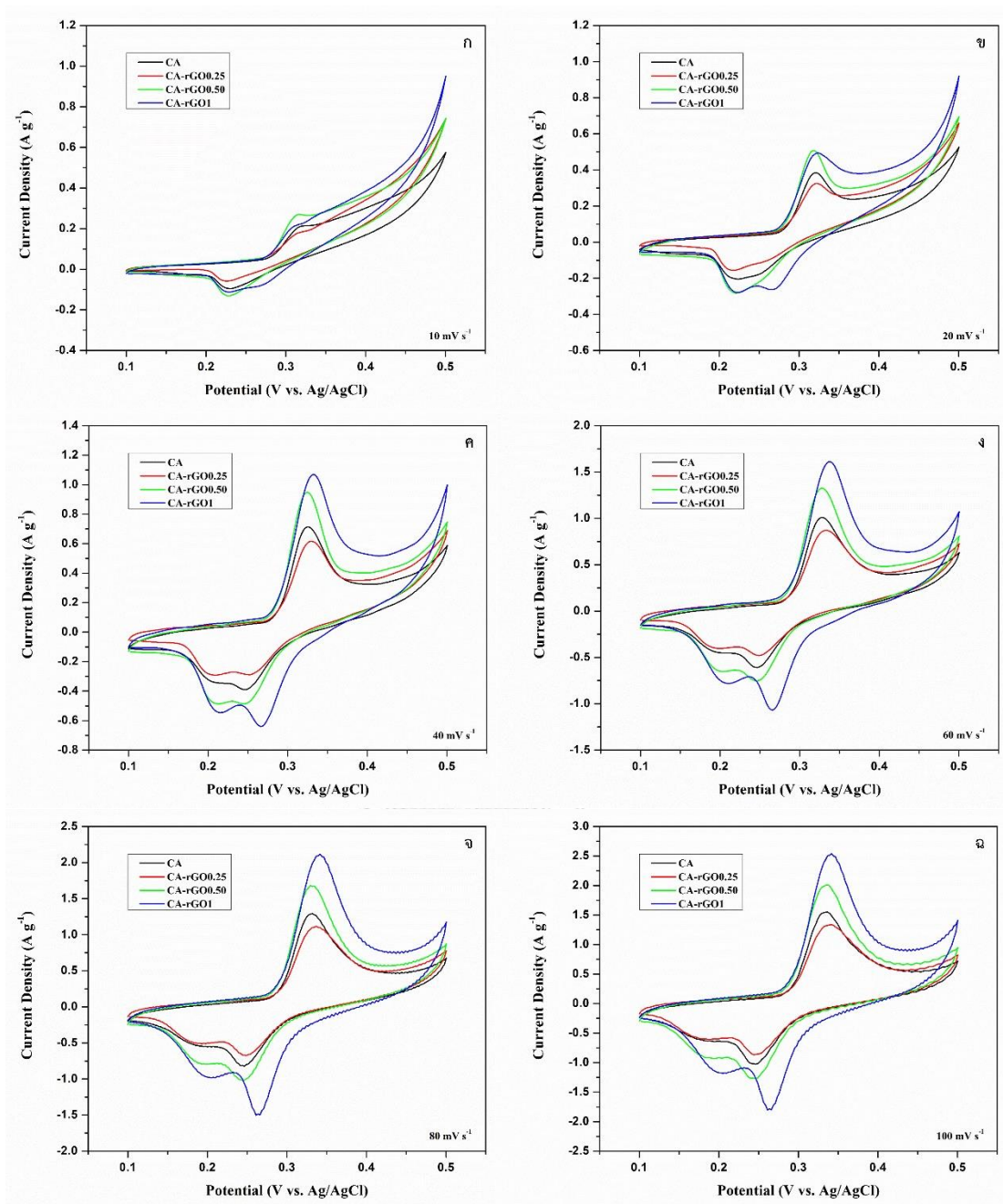
ทำให้มีการตอบสนองของกระแสที่เพิ่มขึ้นตามที่แสดงผลในรูปที่ 4.12 (ก-ง) แต่เมื่อนำมาคำนวณเทียบกับน้ำหนักของวัสดุแล้วจะทำให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ได้มีค่าลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Specific capacitance) ของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่อัตราการสแกนต่างๆ

Scan rate (mV/s)	Specific capacitance (F/g)			
	CA	CA-rGO0.25	CA-rGO0.50	CA-rGO1
10	29.40	34.63	37.08	40.95
20	15.39	16.86	19.99	23.18
40	10.96	10.96	13.86	16.68
60	9.48	9.16	11.95	14.90
80	8.75	8.40	11.07	14.25
100	8.35	7.98	10.66	13.68

เมื่อทำการเปรียบเทียบไซคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มฐานเซลลูโลสทุกสูตรที่อัตราการสแกนเท่ากันดังแสดงในรูปที่ 4.13 (ก-ง) จะเห็นว่ามีลักษณะความกว้างของพีครีดอกซ์ที่ใกล้เคียงกัน และเมื่อทำการคำนวณค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะจะได้ค่าดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งจะเห็นว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ใกล้เคียงกันคือ ที่อัตราการสแกน 10 mV/s CA, CA-rGO0.25, CA-rGO0.50 และ CA-rGO1 จะมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ประมาณ 29.40, 34.63, 37.08 และ 40.95 F/g ตามลำดับ โดยค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะจะมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อทำการผสมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องจากความสามารถในการนำไฟฟ้าได้และพื้นที่ผิวที่เพิ่มมากขึ้นในโครงสร้างของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ จึงทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์แล้วเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนเข้ามาเก็บได้มากขึ้น แต่เนื่องจากการที่มีแผ่นของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มาเกาะอยู่บนพื้นผิวของเซลลูโลสแอโรเจลเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งจะเห็นได้จากผลของ SEM จึงทำให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ได้มีค่าใกล้เคียงกันมาก

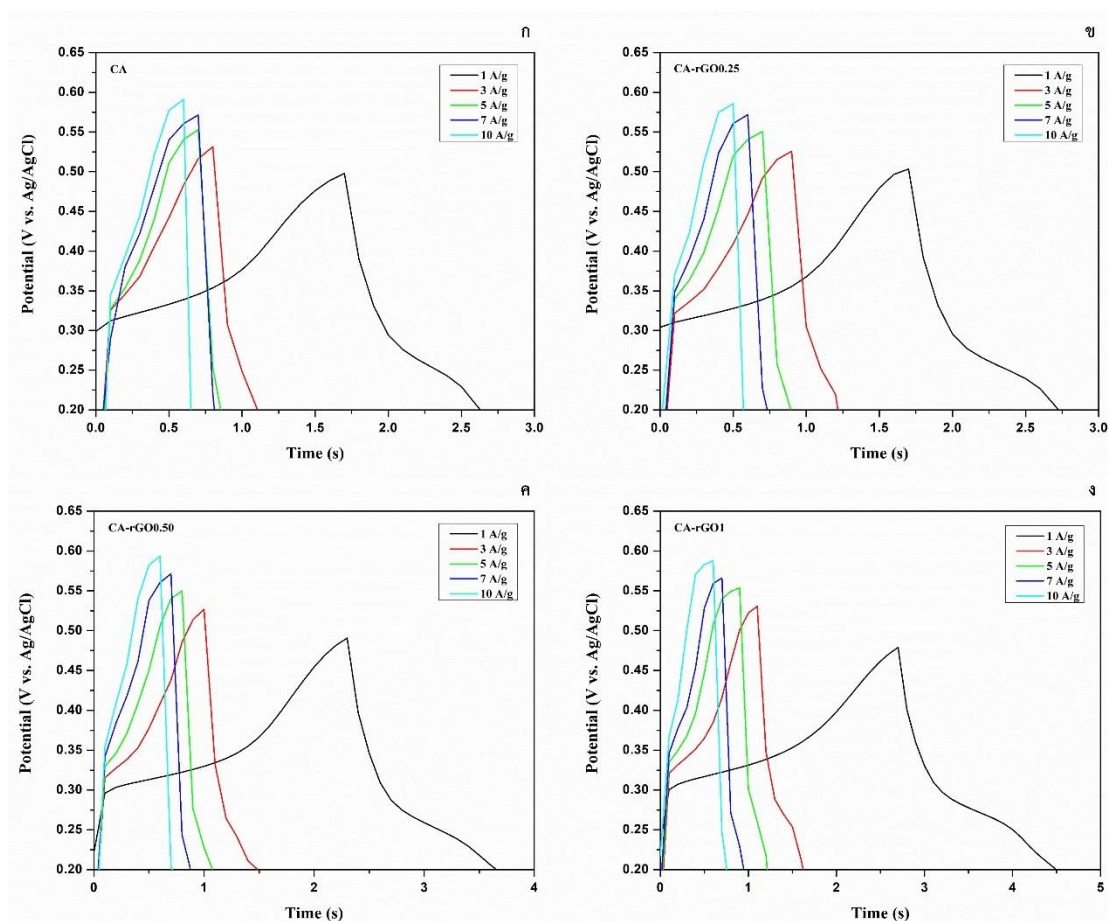




รูปที่ 4.13 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ทั้งหมดเปรียบเทียบกับกันที่อัตราการสแกน 10 mV/s (ก), 20 mV/s (ข), 40 mV/s (ค), 60 mV/s (ง), 80 mV/s (จ), และ 100 mV/s (ฉ)

เทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic charge-discharge; GCD) จะถูกนำมาทำการทดสอบเพื่อเป็นการยืนยันผลของ CV เนื่องจากค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ได้จากผล

ของ CV อาจรวมผลของการเกิดปฏิกิริยาจากองค์ประกอบอื่นร่วมด้วย อาทิ ประจุไฟฟ้าที่ให้เข้าไป อาจเกิดปฏิกิริยากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์หรือน้ำกลายเป็นออกซิเจน เป็นต้น โดยจะทำการทดสอบในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.2-0.45 โวลต์ และมีอัตราการให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า ที่ 1, 3, 5, 7 และ 10 แอมแปร์ต่อกรัม ซึ่งมีผลการทดสอบดังรูปที่ 4.14 (ก-ง)

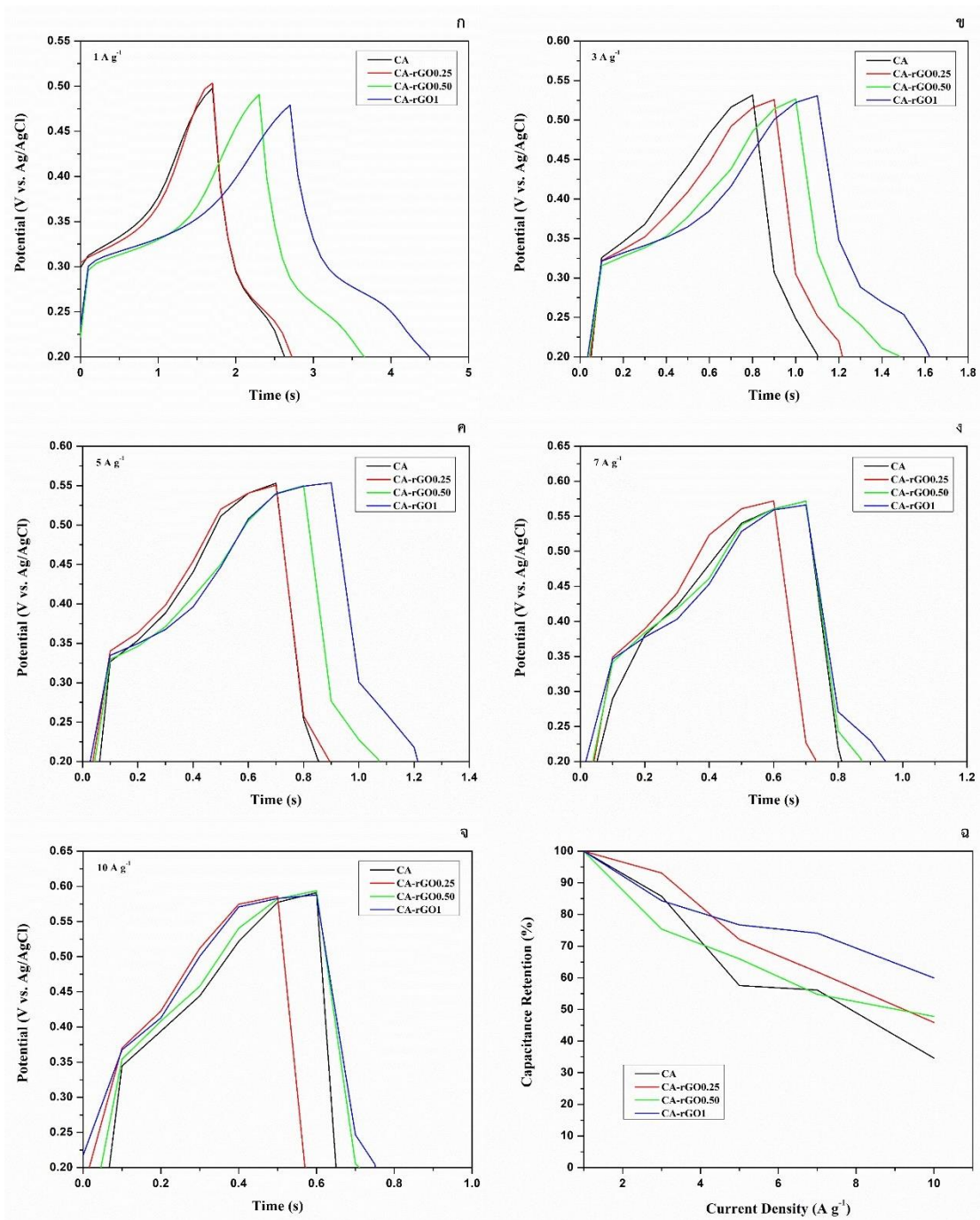


รูปที่ 4.14 กราฟ GCD ของ CA (ก), CA-rGO0.25 (ข), CA-rGO0.50 (ค) และ CA-rGO1 (ง) ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1-10 A/g

จะเห็นว่ากราฟ GCD ของฟิล์มฐานเซลลูโลสทุกสูตร (CA, CA-rGO0.25, CA-rGO0.50 และ CA-rGO1) มีลักษณะเป็นรูปทรงสามเหลี่ยมที่บิดเบี้ยวเล็กน้อย (Slightly distorted triangular shapes) ซึ่งแสดงถึงพฤติกรรมแบบการเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (Electrochemical double layer capacitors; EDLCs) จากรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และแสดงพฤติกรรมแบบการเก็บประจุเทียม (Pseudocapacitance behavior) จากเซลลูโลสแอโรเจล นอกจากนี้ยังไม่พบ IR drop ในช่วงของการดิสชาร์จ แสดงให้เห็นว่าในพื้นผิวของวัสดุมีความต้านทานไฟฟ้าภายในที่ต่ำ จึงทำให้ไอออน

สามารถแพร่เข้าและออกได้อย่างรวดเร็ว (Fast charge) และเมื่อพิจารณาถึงผลของอัตราการให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น จะเห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากฟิล์มฐานเซลลูโลสทุกสูตร จะใช้เวลาในการชาร์จ-ดิสชาร์จที่เร็วขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่าไอออนสามารถแพร่เข้าและออกได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งสอดคล้องกับผลของ CV และจากรูปที่ 4.15 (ก-ง) ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 1 A/g จะสังเกตเห็นว่าเวลาที่ใช้ในการดิสชาร์จของฟิล์มฐานเซลลูโลสทุกสูตร จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้  $CA-rGO1 > CA-rGO0.50 > CA-rGO0.25 > CA$  ซึ่งบ่งบอกถึงการเก็บประจุไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นเมื่อทำการผสมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนที่มากขึ้นดังแสดงในตารางที่ 4.3 แต่เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้นจนแทบจะไม่แตกต่างกันคือ 6.45, 5.85, 3.96 และ 3.69 F/g ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลของ CV และ SEM ที่แสดงให้เห็นว่ามีแผ่นของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มาเกาะอยู่บนพื้นผิวของฟิล์มฐานเซลลูโลสเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จึงทำให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งจากผลการทดสอบที่ได้ CA-rGO1 จะแสดงพฤติกรรมการเก็บประจุไฟฟ้าที่มากที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากมีความต้านทานไฟฟ้าภายในต่อการดูดซับอิเล็กโทรไลต์ที่ต่ำที่สุด ซึ่งความต้านทานไฟฟ้าภายในจะแปรผกผันกับพื้นที่ผิวของวัสดุ ยิ่งวัสดุมีพื้นที่ผิวสูง ความต้านทานไฟฟ้าภายในก็จะยิ่งต่ำ ทำให้สามารถดูดซับอิเล็กโทรไลต์ได้มาก จึงมีความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าได้มากขึ้นด้วย นอกจากนี้เมื่อให้อัตราความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจนถึง 10 A/g จะเห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากฟิล์มฐานเซลลูโลสทุกสูตรมีประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าที่ต่ำกว่า 50% ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มีเสถียรภาพในการเก็บประจุที่ไม่ดี ยกเว้นขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จาก CA-rGO1 มีประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้ามากที่สุดอยู่ที่ประมาณ 59.69% ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มีเสถียรภาพในการเก็บประจุที่ดี แต่ทว่ามีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ต่ำมากประมาณ 6.45 F/g ซึ่งโดยปกติทั่วไปค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ทำจากคาร์บอนจะมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะอยู่ที่ประมาณ 0.1-12,000 F/g ดังแสดงในตารางที่ 2.10 จึงกล่าวได้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้อาจไม่เหมาะสำหรับการนำมาทำเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีประสิทธิภาพได้เท่าที่ควร





รูปที่ 4.15 กราฟ GCD ของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เปรียบเทียบกันที่อัตราการให้  
ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (ก) 1 A/g, (ข) 3 A/g, (ค) 5 A/g, (ง) 7 A/g, (จ) 10 A/g และ (ฉ) กราฟ  
แสดงประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าต่ออัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

ตารางที่ 4.3 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะและประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

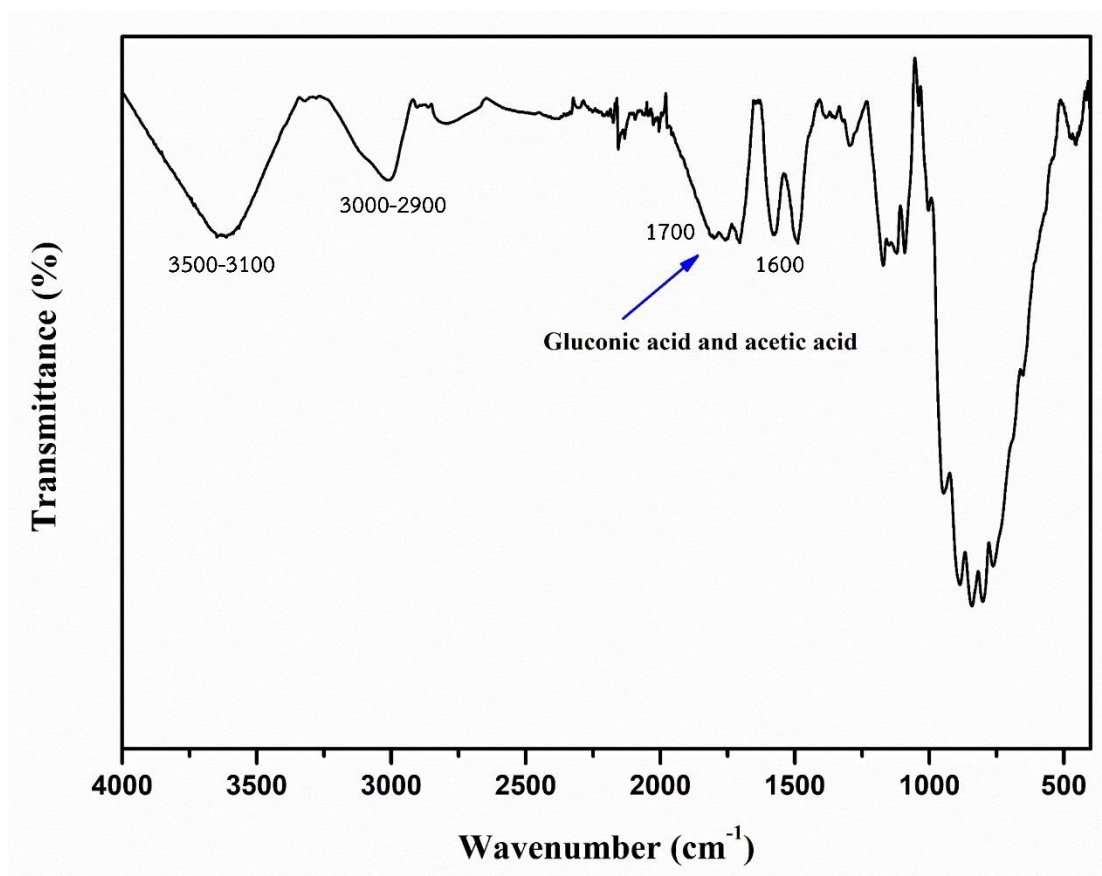
Current density (A/g)	Specific capacitance (F/g)				Capacitance retention (%)			
	CA	CA-rGO0.25	CA-rGO0.50	CA-rGO1	CA	CA-rGO0.25	CA-rGO0.50	CA-rGO1
1	3.69	3.96	5.85	6.45	100	100	100	100
3	3.17	3.68	4.41	5.44	85.76	93.12	75.38	84.37
5	2.12	2.85	3.86	4.95	57.54	72.11	65.97	76.71
7	2.07	2.45	3.20	4.78	56.11	61.85	54.79	74.09
10	1.28	1.81	2.79	3.87	34.62	45.87	47.77	59.96

#### 4.3 การวิเคราะห์สมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส

จากผลการทดลองก่อนหน้านี้จะเห็นว่าการเตรียมเซลลูโลสแอโรเจลที่เคลือบด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยวิธีดังกล่าวไม่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มเซลลูโลสที่มีความยืดหยุ่นได้ และเมื่อนำไปทดลองใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าเพื่อตรวจสอบความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าก็ได้ผลที่ไม่ดี ทางคณะผู้วิจัยจึงเปลี่ยนมาเตรียมเป็นฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสแทน เนื่องจากสามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มที่มีความยืดหยุ่นได้ โดยจะทำการเตรียมเป็นฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส (BC) ที่เกิดจากการเพาะเลี้ยงในอาหารเลี้ยงเชื้อเป็นเวลา 5 วัน (BC1), 10 วัน (BC2) และ 15 วัน (BC3) แล้วนำมาตรวจสอบสมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มที่เตรียมได้ในเบื้องต้น

##### 4.3.1 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้จะถูกนำมาวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของเซลลูโลสที่เตรียมได้จากแบคทีเรีย ซึ่งมี FTIR สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 4.16

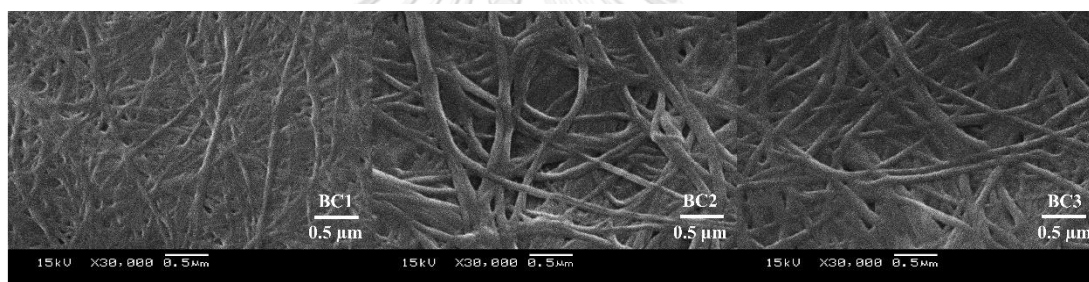


รูปที่ 4.16 FTIR สเปกตรัมของฟิล์มแบคทีเรียเซลล์ูโลสที่เตรียมได้

จาก FTIR สเปกตรัมจะพบพีกบรอดที่ประมาณ  $3500-3100\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งพีกเอกลักษณ์ของการสั่นแบบยืดของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) และพบพีกที่มีความเข้มของการดูดกลืนรังสีสูง (พีกแหลมและคมชัด) ที่ประมาณ  $3000-2900\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีกเอกลักษณ์ของการสั่นแบบยืดของ C-H ในโครงสร้างของเซลล์ูโลส บ่งบอกถึงฟิล์มแบคทีเรียเซลล์ูโลสที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากส่วนใหญ่จะประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจน อีกทั้งยังพบพีกแหลมที่ประมาณ  $1600\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีกเอกลักษณ์ของการสั่นแบบงอของน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) แสดงถึงการมีอยู่ของน้ำในโครงสร้างเนื่องจากลักษณะของฟิล์มแบคทีเรียเซลล์ูโลสที่เตรียมได้เป็นไฮโดรเจล นอกจากนี้ยังปรากฏพีกที่ประมาณ  $1700\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีกเอกลักษณ์ของการสั่นแบบยืดของหมู่คาร์บอกซิล ( $\text{C}=\text{O}$ ) แสดงถึงการมีอยู่ของกรดกลูโคนิก (Gluconic acid) และกรดอะซิติก (Acetic acid) ในโครงสร้าง ซึ่งอาจเกิดขึ้นจากผลพลอยได้ของการสังเคราะห์แบคทีเรียเซลล์ูโลสที่ปลายสายโซ่เช่นเดียวกับการสังเคราะห์เซลล์ูโลสแอโรเจลก่อนหน้านี้นี้ดังแสดงในรูปที่ 4.7 และยังพบพีกเอกลักษณ์ของ C-O-C (Glycosidic bridges) ที่ประมาณ  $1170\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Urbina และคณะ [160]

#### 4.3.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)

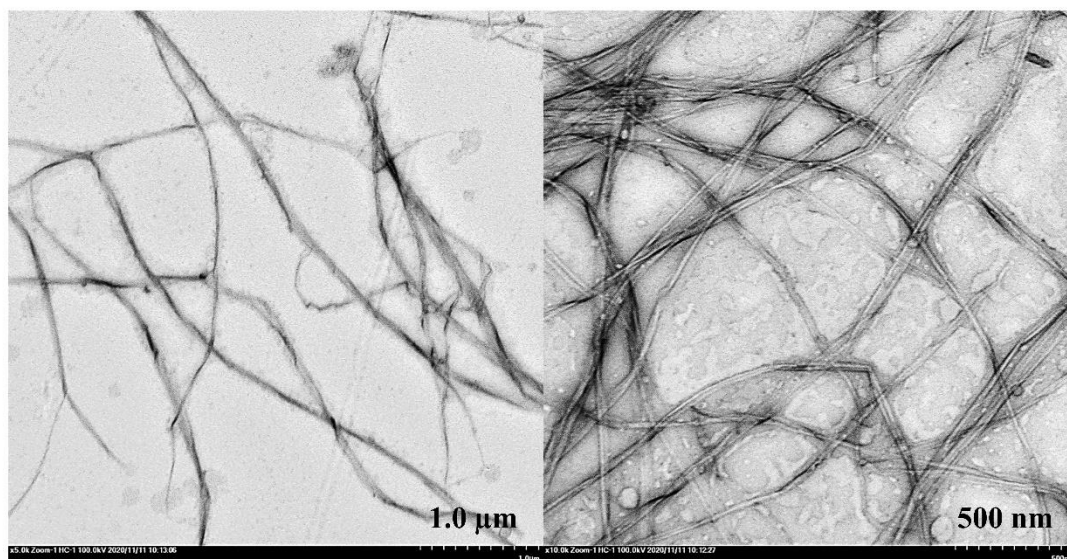
ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้ทั้ง 3 สูตร (BC1, BC2 และ BC3) จะถูกแสดงในรูปที่ 4.17 เห็นได้ชัดว่าฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้มีโครงสร้างเป็นเครือข่ายของเส้นใยแบบ interpenetrating network และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยจะมีขนาดที่เพิ่มขึ้นเมื่อให้เวลาในการเพาะเลี้ยงเชื้อที่มากขึ้น จะสังเกตได้จากภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม BC3 ที่ให้เวลาในการเลี้ยงเชื้อเป็นเวลา 15 วัน จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยที่ใหญ่ที่สุด รองลงมาคือฟิล์ม BC2 และฟิล์ม BC1 ที่ให้เวลาในการเลี้ยงเชื้อเป็นเวลา 10 วัน และ 5 วัน ตามลำดับ นอกจากนี้ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้มีลักษณะโครงสร้างเป็นเครือข่ายของเส้นใยแบบ interpenetrating network จึงทำให้สามารถแสดงลักษณะของฟิล์มที่มีรูพรุนในขณะที่แห้งและแสดงลักษณะเป็นไฮโดรเจลในขณะที่เปียกได้



รูปที่ 4.17 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีเวลาเลี้ยงเชื้อแตกต่างกัน

#### 4.3.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาภายในของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส (TEM)

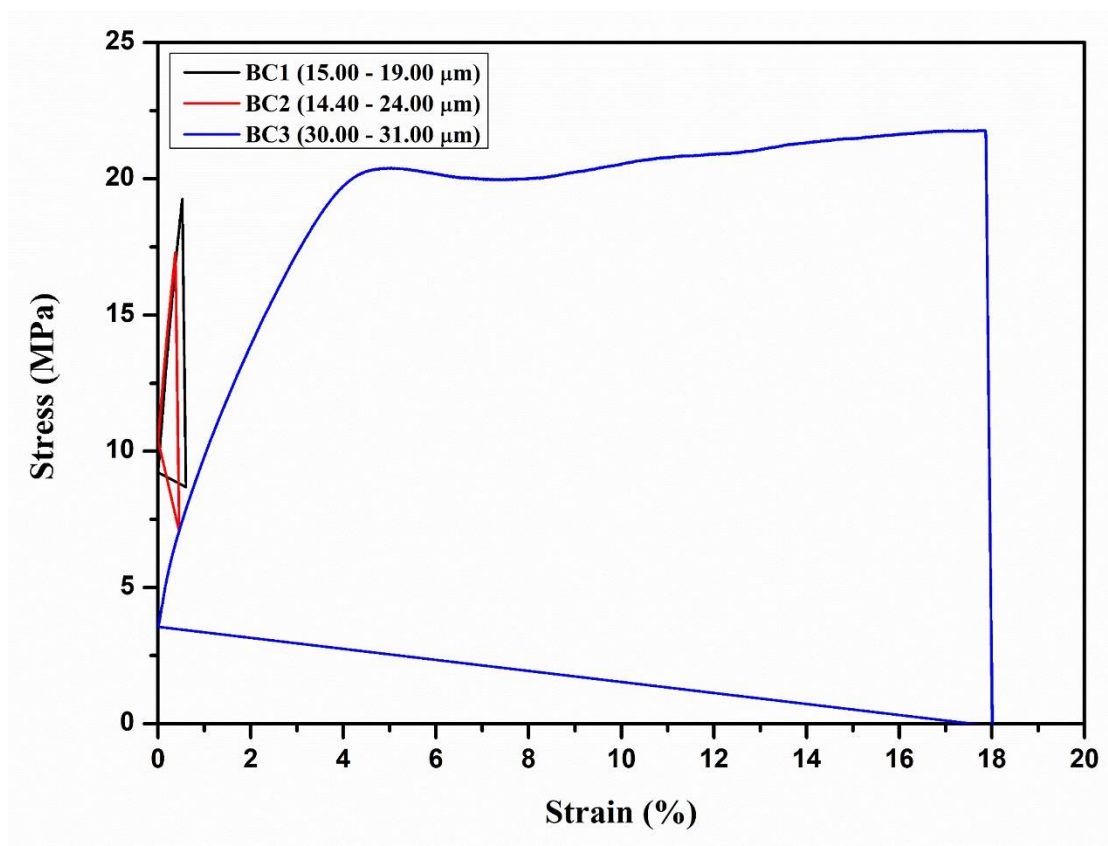
สัณฐานวิทยาภายในของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสจะถูกศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM) โดยจะนำฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้ไปไฮโมจิไนซ์ให้กระจายตัวเป็นอนุภาคขนาดเล็กในน้ำ DI แล้วนำไปทดสอบที่กําลังขยาย 5,000-10,000 เท่า โดยภาพถ่าย TEM ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสไฮโดรเจลจะแสดงในรูปที่ 4.18 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงเส้นใยที่มีความละเอียดสูง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ระดับนาโนอย่างสม่ำเสมอ และมีลักษณะเหมือนกับริบบิ้น ซึ่งคล้ายกับเส้นใยเซลลูโลสที่ได้จากฝ้าย แต่แบคทีเรียเซลลูโลสจะแสดงโครงข่ายเส้นใย 3 มิติ จึงทำให้เกิดเป็นโครงสร้างไฮโดรเจล



รูปที่ 4.18 ภาพถ่าย TEM ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้

#### 4.3.4 การทดสอบสมบัติทนแรงดึง (Tensile properties)

เมื่อนำฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้มาทดสอบสมบัติทนแรงดึง จะได้ผลการทดสอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.19 และสมบัติเชิงกลที่ได้จะทำการทดสอบซ้ำทั้งหมด 5 ครั้งต่อสูตรแล้วหาค่าเฉลี่ย ซึ่งจะแสดงผลในตารางที่ 4.4 จะเห็นว่าค่าความทนแรงดึง (Tensile strength) ของฟิล์ม BC1 ที่มีความหนาของฟิล์ม 15–19  $\mu\text{m}$ , ฟิล์ม BC2 ที่มีความหนาของฟิล์ม 14.4–24  $\mu\text{m}$  และฟิล์ม BC3 ที่มีความหนาของฟิล์ม 30–31  $\mu\text{m}$  มีค่าเท่ากับ  $15.59 \pm 2.96$ ,  $14.15 \pm 2.19$  และ  $25.56 \pm 2.33$  MPa ตามลำดับ ในทำนองเดียวกันค่าร้อยละการยืด ณ จุดขาด (%Elongation at break) ของฟิล์ม BC3 มีค่าสูงกว่าของฟิล์ม BC1 และฟิล์ม BC2 อย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งมีค่าร้อยละการยืด ณ จุดขาดอยู่ที่ประมาณ 12% ทั้งนี้เนื่องจากการเจริญเติบโตของเครือข่ายเส้นใยเซลลูโลสที่มีความยืดหยุ่นสูงกว่าฟิล์มที่ได้จากการเพาะเลี้ยง 5 และ 10 วัน ซึ่งมีความบอบบางและแตกหักได้โดยง่าย



รูปที่ 4.19 กราฟ Stress-strain ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้

ตารางที่ 4.4 สมบัติเชิงกลของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้

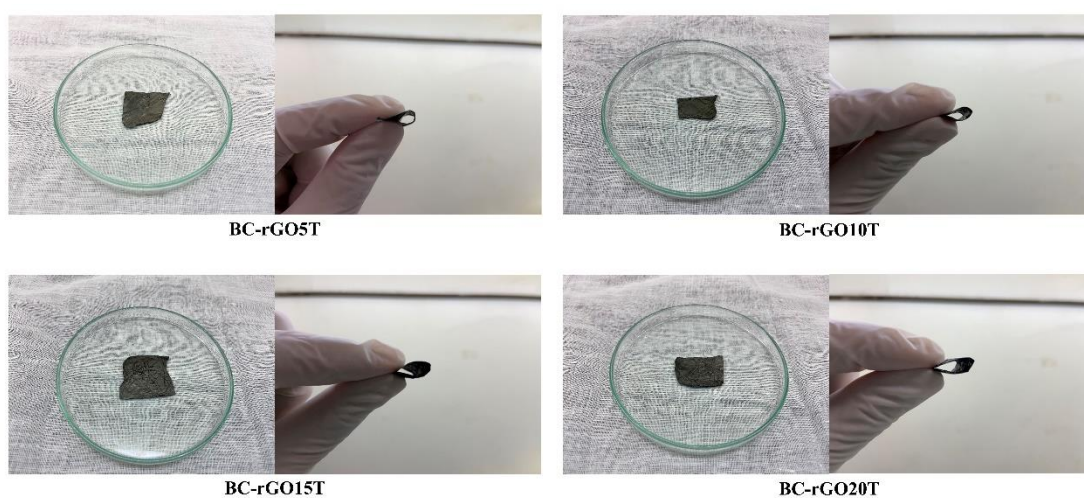
Samples	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
BC1	$17.40 \pm 0.50$	$1497.50 \pm 115.52$	$15.59 \pm 2.96$	$1.06 \pm 0.09$
BC2	$19.20 \pm 0.50$	$2248.78 \pm 471.63$	$14.15 \pm 2.19$	$0.87 \pm 0.18$
BC3	$30.50 \pm 0.50$	$1151.98 \pm 136.61$	$25.56 \pm 2.33$	$12.66 \pm 4.35$

#### 4.4 การศึกษาสมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิซแกรฟีนออกไซด์

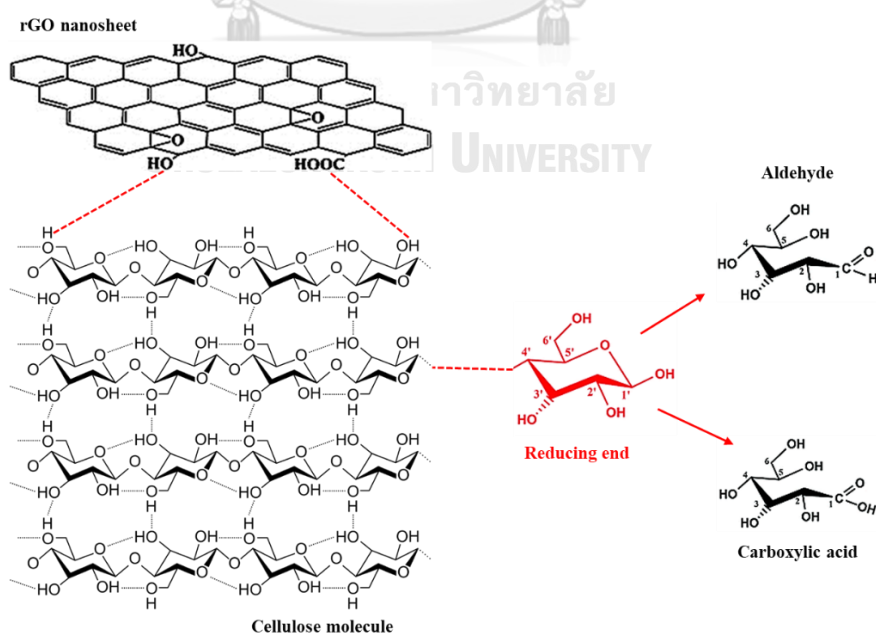
ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ให้เวลาในการเพาะเลี้ยงเชื้อเป็นเวลา 15 วัน (BC3) จะถูกนำมาย้อมด้วยสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์เป็นจำนวน 5, 10, 15 และ 20 ครั้ง ซึ่งในแต่ละครั้งจะทำการย้อมเป็นเวลา 10 นาที แล้วนำไปอบแห้งในตู้อบสารที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นฟิล์มที่ย้อมครบตามจำนวนครั้งที่ต้องการจะถูกนำมารีดด้วยไฮดร่าซินไฮเดรตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำ DI และอบฟิล์มให้แห้ง จะได้ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่



ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ซึ่งฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ จะมีลักษณะทางกายภาพดังรูปที่ 4.20 จะเห็นว่าฟิล์มที่ได้มีความแข็งแรง ยืดหยุ่น และย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ได้อย่างสม่ำเสมอ ซึ่งผลลัพธ์นี้ทำได้โดยไม่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาเคมีใดๆ แต่เกิดจากแรงยึดเหนี่ยวทางกายภาพที่แข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนและแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และแบคทีเรียเซลลูโลสดังแสดงในรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.20 ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ

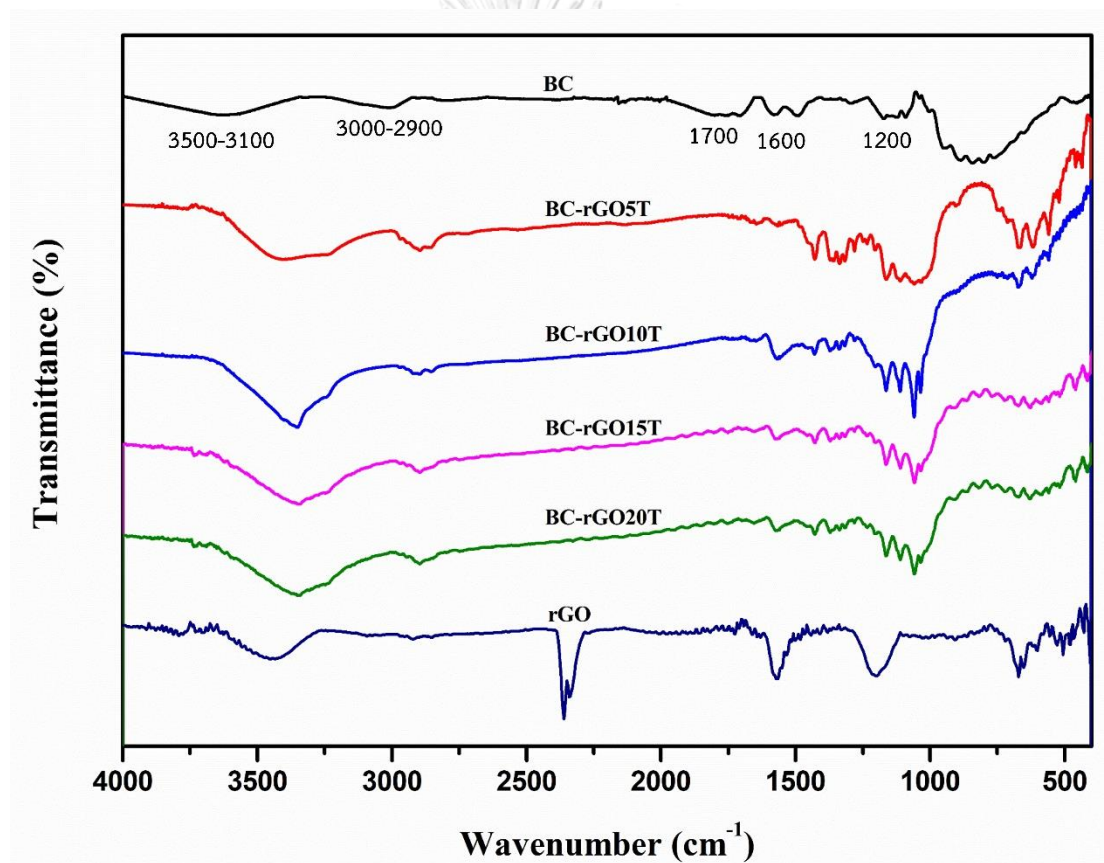


รูปที่ 4.21 ลักษณะการยึดเหนี่ยวกันทางกายภาพระหว่างแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และแบคทีเรียเซลลูโลส



#### 4.4.1 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T) จะถูกนำมาวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR เพื่อการยัดติดกันของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ โดยการนำฟิล์มทุกสูตรมาบดผสมเข้ากับผงโพแทสเซียมโบรไมด์แล้วอัดเป็นแผ่นสำหรับทดสอบ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ สามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิค FTIR ดังแสดงในรูปที่ 4.22



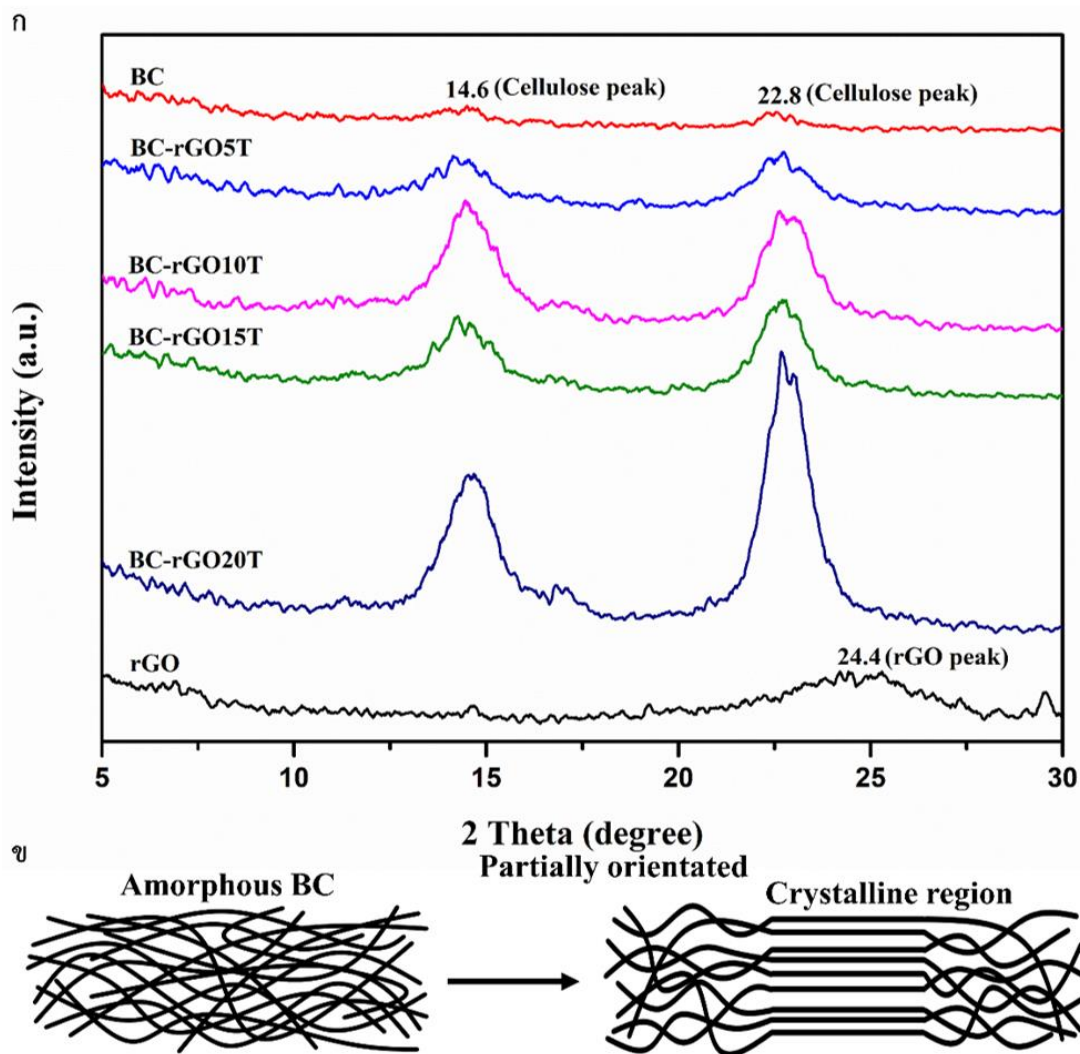
รูปที่ 4.22 FTIR สเปกตรัมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ

จาก FTIR สเปกตรัมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T) เปรียบเทียบกับฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส (BC) และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO) จะปรากฏพีกเอกลักษณ์ที่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Urbina และคณะ [160] กล่าวคือพีกเอกลักษณ์ส่วนใหญ่ที่ปรากฏของฟิล์ม BC-rGO5T,

BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T จะมีความคล้ายคลึงกับพีคเอกลักษณ์ของฟิล์ม BC ได้แก่ พีคที่ประมาณ  $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ ,  $3000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$  และ  $1200\text{ cm}^{-1}$  ที่แสดงถึงการสั่นแบบยืดของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H), การสั่นแบบยืดของ C-H ในโครงสร้างของเซลลูโลส, การสั่นแบบยืดของหมู่คาร์บอกซิล (C=O) ที่แสดงถึงการมีอยู่ของกรดกลูโคนิก (Gluconic acid) และกรดอะซิติก (Acetic acid) ในโครงสร้าง, การสั่นแบบงอของน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ), และพีคเอกลักษณ์ของ C-O-C (Glycosidic bridges) ตามลำดับ แต่เกิดการเลื่อน (shift) ของพีคอย่างมีนัยสำคัญไปทางเลขคลื่น (wavenumber) ที่ต่ำลง เนื่องจากเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลหรือคาร์บอกซิลที่หลงเหลืออยู่ในโครงสร้างของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์กับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของแบคทีเรียเซลลูโลส ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.21 จึงสามารถยืนยันได้ว่าการยึดเหนี่ยวกันทางกายภาพระหว่างแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และแบคทีเรียเซลลูโลสจริง

#### 4.4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction technique; XRD)

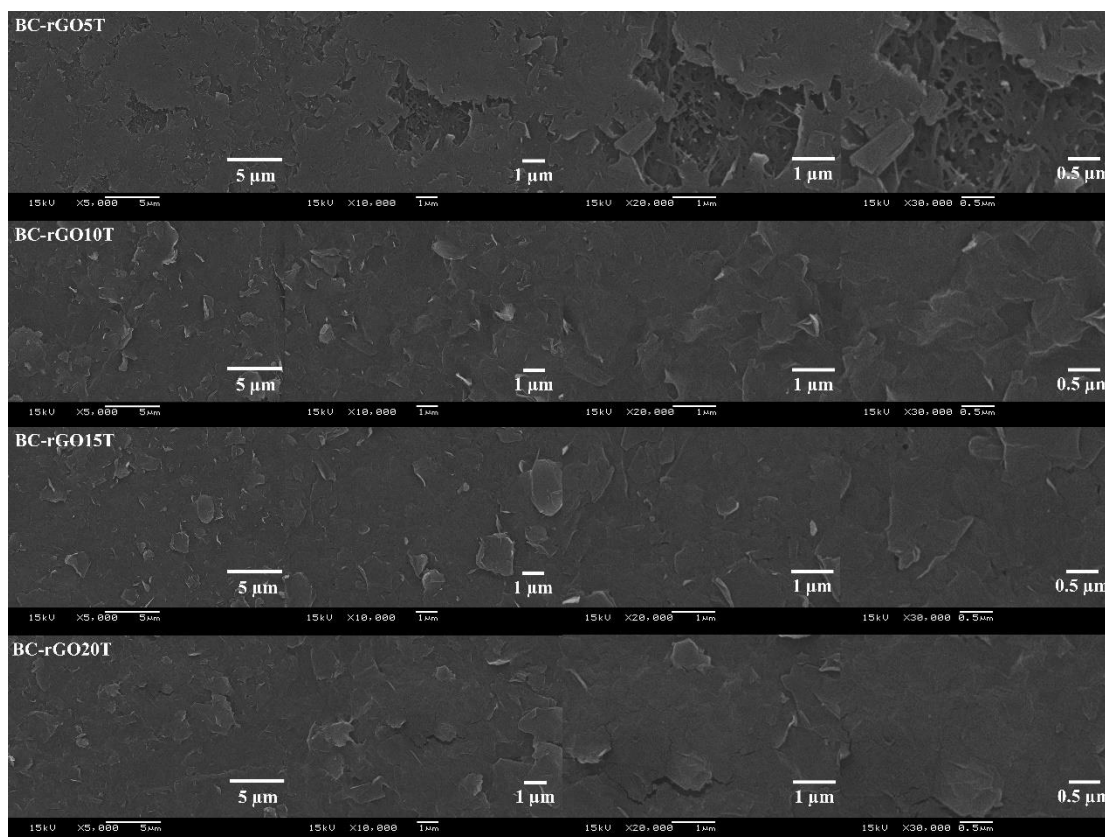
เมื่อพิจารณาโครงสร้างผลึกของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T) เปรียบเทียบกับฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส (BC) และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO) ด้วยเทคนิค XRD โดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทรมิเตอร์ที่  $2\theta = 5^\circ\text{--}30^\circ$  ดังแสดงในรูปที่ 4.23 (ก) จะเห็นว่าฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสแสดงพีคที่บroad ซึ่งชี้ให้เห็นว่าฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้เป็นเซลลูโลสอสัณฐาน (Amorphous cellulose) ในขณะที่ความเป็นผลึกของเซลลูโลสจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการย้อมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในจำนวนครั้งที่เพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งฟิล์ม BC-rGO20T จะแสดงพีคความเป็นผลึกสูงที่ประมาณ  $2\theta = 14.6^\circ$  และ  $22.8^\circ$  อย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องจากรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ไปเหนี่ยวนำให้สายโซ่พอลิเมอร์ของเซลลูโลสมีแนวโน้มที่จะฟอร์มตัวกันเป็นผลึกผ่านการยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์ดังแสดงในรูปที่ 4.23 (ข) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zugenmaier [161]



รูปที่ 4.23 (ก) X-ray ดิฟแฟร็กโทแกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ และ (ข) โครงสร้างซูปรามอเลกุลของเซลลูโลสพอลิเมอร์

#### 4.4.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (SEM)

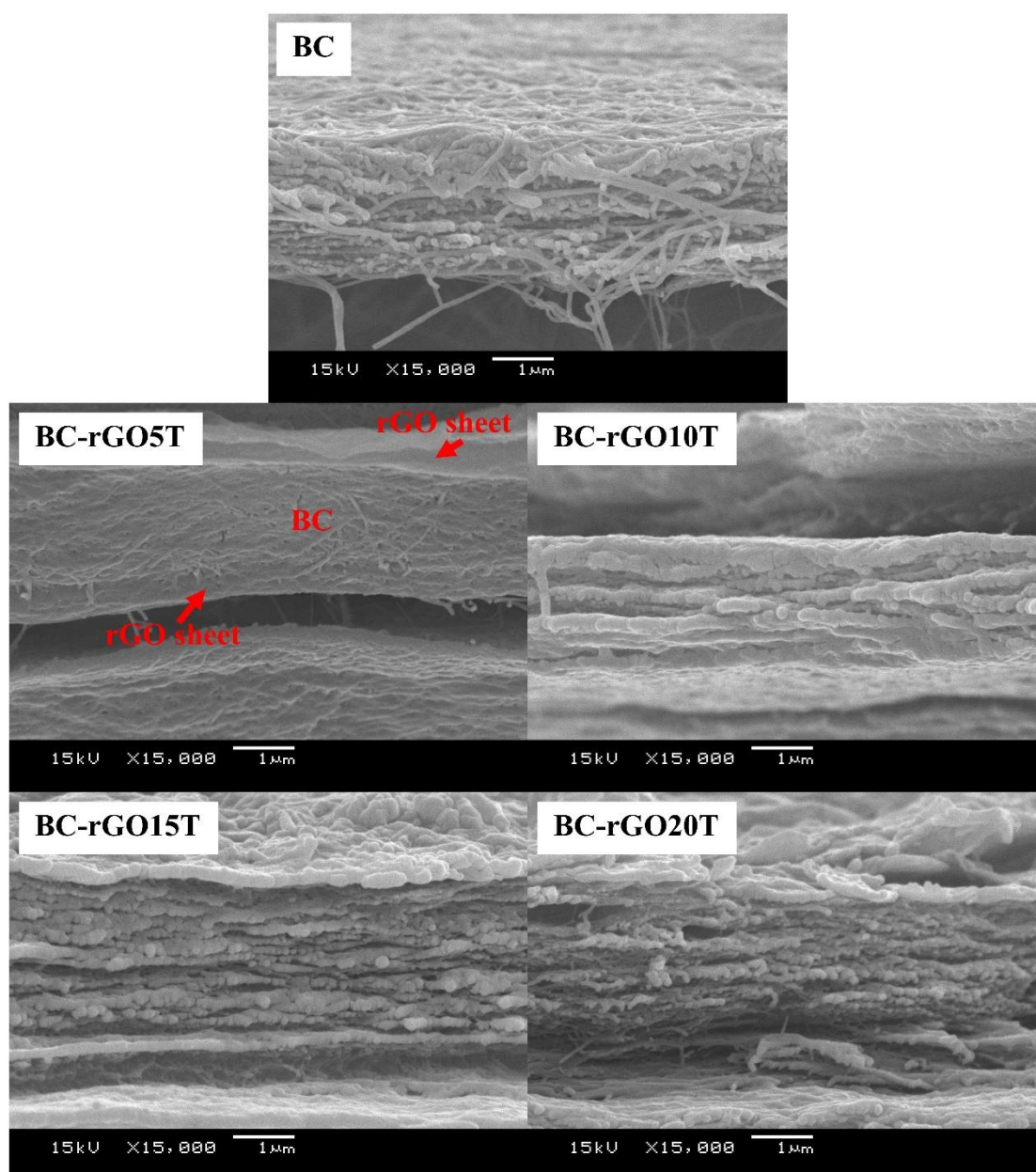
จากการศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T) ดังแสดงในรูปที่ 4.24 พบว่าชั้นของแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์บนพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อจำนวนครั้งในการย้อมเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งหลังจากการย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เป็นจำนวน 20 ครั้ง พื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสจะถูกปกคลุมอย่างสมบูรณ์ด้วยแผ่นของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับผลของ FTIR และ XRD



รูปที่ 4.24 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วย  
รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ

เมื่อพิจารณาภาพถ่าย SEM จากภาคตัดขวางของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T) เทียบกับฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส (BC) ในรูปที่ 4.25 จะเห็นว่าฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสซึ่งเป็นผนังของแบคทีเรียแสดงลักษณะโครงสร้างแบบนอนวูฟเวน (Non-woven structure) ที่ประกอบกันเป็นชั้นหลายๆ ชั้น (Multilayers) และเมื่อทำการย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะเห็นว่าเส้นใยของแบคทีเรียเซลลูโลสจะถูกปกคลุมไปด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์อันเนื่องมาจากการเกิดแรงยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลที่รอยต่อของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของแบคทีเรียเซลลูโลส จึงเป็นการยืนยันได้ว่าการยึดเหนี่ยวกันอยู่จริงตามผลของ FTIR และ XRD โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อสังเกตที่ฟิล์ม BC-rGO5T จะเห็นได้อย่างชัดเจนถึงโครงสร้างที่เป็นชั้นในลักษณะเป็นแซนวิชที่เกิดจากชั้นเริ่มต้นของการดูดซึม โดยชั้นของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะอยู่บริเวณด้านบนและด้านล่าง ส่วนแบคทีเรียเซลลูโลสจะอยู่บริเวณตรงกลาง บ่งบอกถึงฟิล์มคอมพอสิตของแบคทีเรียเซลลูโลสและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ยังไม่สมบูรณ์ ซึ่งเมื่อจำนวนครั้งใน

การย้อมเพิ่มขึ้นจะนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่แทรกซึมเข้าไป ส่งผลให้เกิดเป็นฟิล์มคอมพอสิตของแบคทีเรียเซลล์ูโลสและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์



รูปที่ 4.25 ภาพถ่าย SEM จากภาคตัดขวางของฟิล์มแบคทีเรียเซลล์ูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ



#### 4.4.4 การทดสอบหาค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistance) ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T) จะถูกนำมาทดสอบหาค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistance) เทียบกับฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส (BC) เพื่อดูสมบัติในการนำไฟฟ้าเบื้องต้นด้วยเครื่องมือวัดแบบดิจิตอล โดยจะทำการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าบนฟิล์มด้วยระยะห่างระหว่างหัวโพรบทั้งสองประมาณ 1 เซนติเมตร ทั้งหมด 3 ครั้ง แล้วหาค่าเฉลี่ย จะได้ค่าความต้านทานไฟฟ้าดังแสดงในตารางที่ 4.5 จะเห็นว่าฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสไม่สามารถวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าได้เนื่องจากเป็นฉนวนไฟฟ้า แต่เมื่อทำการย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะสามารถวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าได้ โดยค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มจะลดลงเมื่อทำการย้อมเพิ่มขึ้น ได้แก่ 50.19 k $\Omega$ , 36.64 k $\Omega$ , 35.95 k $\Omega$  และ 28.30 k $\Omega$  สำหรับฟิล์ม BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มขึ้นอยู่กับการปกคลุมของแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ยังมีแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ปกคลุมอยู่บนฟิล์มมากเท่าไร ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มจะยังมีค่าต่ำลงเท่านั้น จึงสามารถสรุปได้ว่าฟิล์มคอมพอสิตของแบคทีเรียเซลลูโลสและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์นี้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้

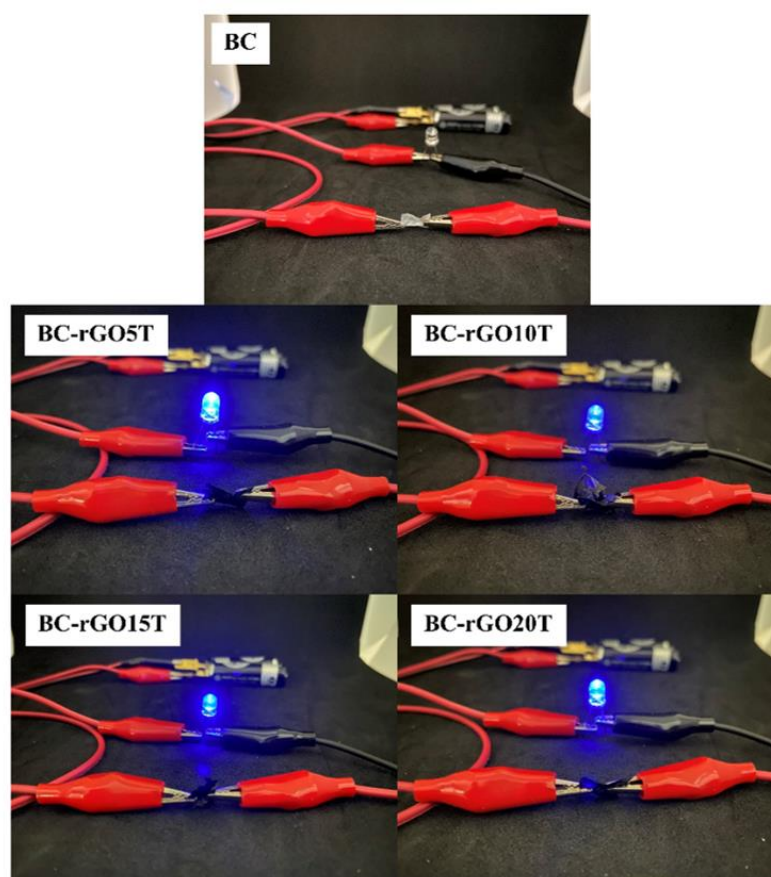
ตารางที่ 4.5 ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistance) ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ

ฟิล์มตัวอย่าง	ค่าความต้านทานไฟฟ้า (k $\Omega$ )			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
BC	N/A	N/A	N/A	N/A
BC-rGO5T	50.84	49.82	49.90	50.19 $\pm$ 0.57
BC-rGO10T	37.99	36.05	35.88	36.64 $\pm$ 1.17
BC-rGO15T	36.03	35.99	35.84	35.95 $\pm$ 0.10
BC-rGO20T	28.28	28.29	28.33	28.30 $\pm$ 0.03

#### 4.4.5 การทดสอบต่อวงจรไฟฟ้าแบบอนุกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

จากผลของการทดสอบหาค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistance) ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T และ

BC-rGO20T) จะเห็นว่าฟิล์มคอมพอสิตของแบคทีเรียเซลล์ูโลสและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์นี้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ เพื่อเป็นการยืนยันว่าฟิล์มคอมพอสิตที่เตรียมได้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าจึงได้นำฟิล์มมาทำการต่อเข้ากับวงจรไฟฟ้าแบบอนุกรมง่ายๆ โดยจะต่อเข้ากับหลอดไฟ LED และใช้ถ่านไฟฉายแบบ AA ขนาด 1.5 V จำนวน 2 ก้อน ตามงานวิจัยของ Luo และคณะ [162] แล้วดูลักษณะของหลอดไฟ LED ว่าสามารถทำให้ไฟสว่างขึ้นได้หรือไม่เมื่อทำการต่อครบวงจร ซึ่งผลการทดสอบเป็นไปตามรูปที่ 4.26 จะเห็นว่าเมื่อทำการต่อครบวงจรฟิล์ม BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T สามารถทำให้หลอดไฟ LED สว่างขึ้นได้ ในขณะที่ฟิล์ม BC ไม่สามารถทำให้หลอดไฟ LED สว่างขึ้นได้ จึงแสดงให้เห็นว่าฟิล์มคอมพอสิตที่เตรียมได้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ ซึ่งเป็นผลมาจากแผ่นนาโนของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ถูกดูดซึมเข้าไปในแบคทีเรียเซลล์ูโลสและตกตะกอนอยู่บนพื้นผิวของแบคทีเรียเซลล์ูโลสได้อย่างสม่ำเสมอ



รูปที่ 4.26 การทดสอบต่อวงจรไฟฟ้าแบบอนุกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลล์ูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์



#### 4.4.6 การทดสอบความสามารถในการเปียกน้ำบนพื้นผิวของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T) และฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส (BC) จะถูกนำมาทดสอบความสามารถในการเปียกน้ำเพื่อดูลักษณะของการซึมผ่านของน้ำด้วยการนำน้ำ DI มาหยดลงบนแผ่นฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์แล้วสังเกตหยดน้ำที่อยู่บนฟิล์ม ซึ่งลักษณะทางกายภาพและการตอบสนองต่อความสามารถในการเปียกน้ำ (Water wettability) ของฟิล์มจะถูกแสดงในรูปที่ 4.27 จะเห็นว่าฟิล์มคอมพอสิตที่มีจำนวนครั้งในการย้อมเพิ่มขึ้นจะมีความชุ่มชื้นที่เพิ่มมากขึ้น แสดงให้เห็นถึงสมดุลของการย้อมที่เปลี่ยนแปลงไปสู่ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสแต่อย่างไรก็ตามความสามารถในการเปียกน้ำบนพื้นผิวของฟิล์มจะค่อยๆ ลดลงตามจำนวนรอบของการย้อมที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการตกตะกอนของแผ่นนาโนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่โครงสร้างเกิดการเกาะรวมตัวกันกลับมามีโครงสร้างที่คล้ายกับแกรไฟต์อีกครั้ง (Graphite restacking) และมีความเป็นไฮโดรโฟบิกอยู่บนพื้นผิวของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส ซึ่งจะเห็นได้จากความเป็นไฮโดรโฟบิกที่เพิ่มขึ้นบนพื้นผิวของฟิล์มที่มีจำนวนครั้งในการย้อมที่เพิ่มมากขึ้นได้แก่  $BC-rGO5T < BC-rGO10T < BC-rGO15T < BC-rGO20$

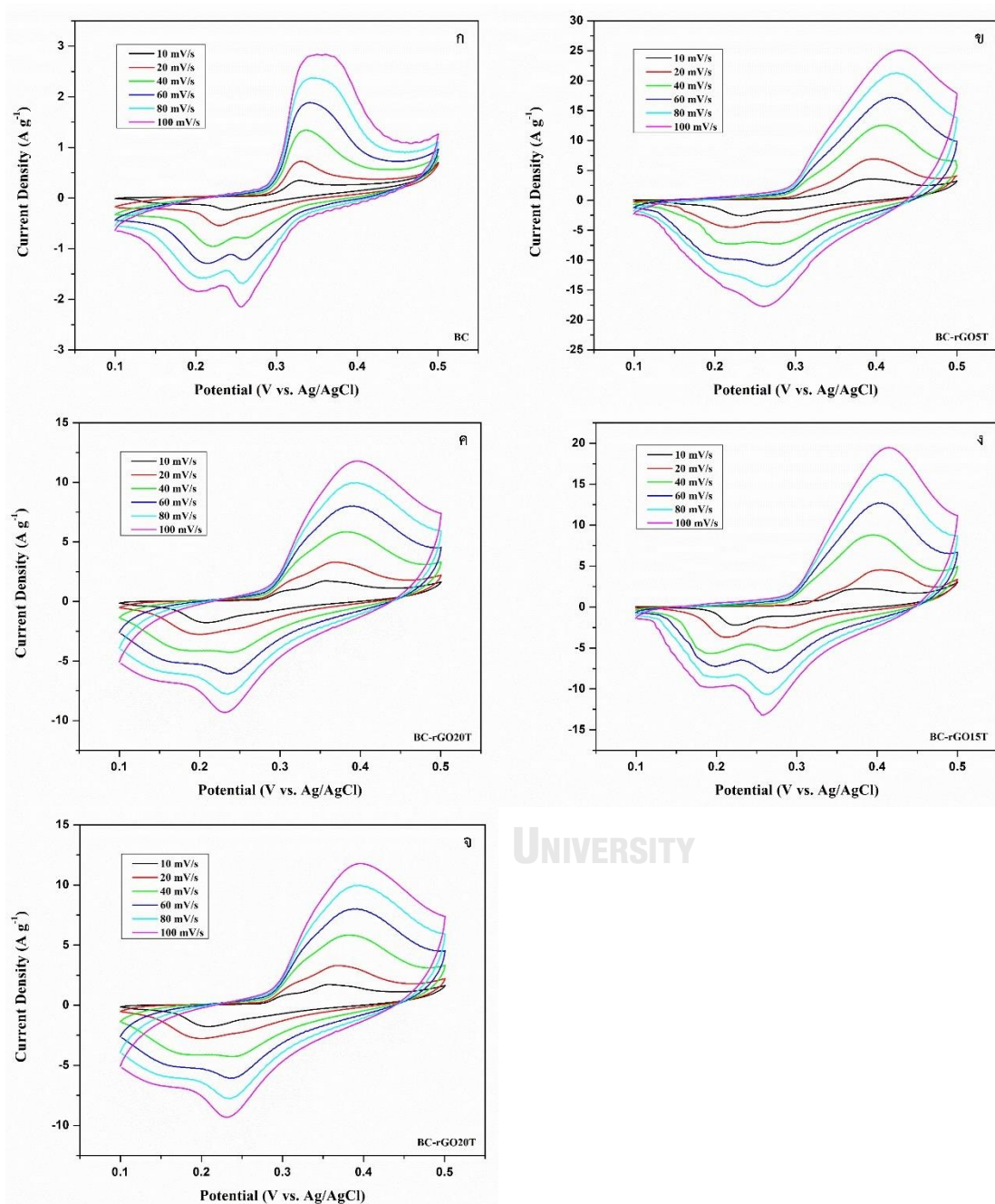


รูปที่ 4.27 การทดสอบความสามารถในการเปียกน้ำบนพื้นผิวของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

#### 4.4.7 การศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยเครื่อง Potentiostat/galvanostat instrument

สมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry; CV) และเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic charge-discharge; GCD) ด้วยเครื่อง Potentiostat/galvanostat instrument ซึ่งฟิล์มตัวอย่างจะถูกตัดให้มีขนาด 1x1 เซนติเมตรโดยประมาณ แล้วนำไปเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าโดยการอัดแบบประกบบนโพลีเมทิลีนที่มีขนาด 1x2.5 เซนติเมตร ทำการศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยการทดสอบแบบ 3 ขั้วไฟฟ้า โดยมี Platinum

plate ที่มีขนาด 1x2 เซนติเมตร เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) และ Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และจะทำการทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 3 โมลาร์ โดยทำการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทม



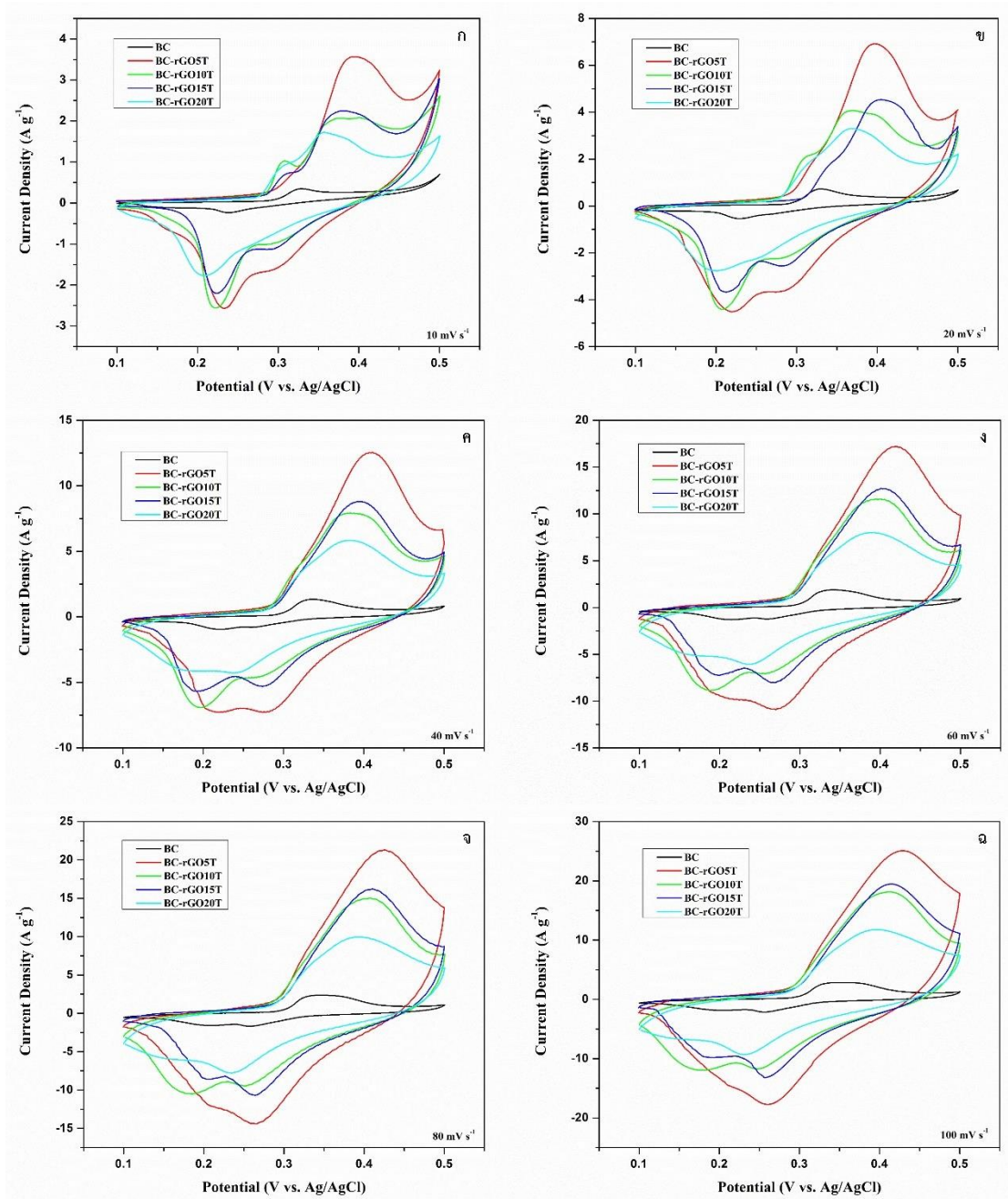
รูปที่ 4.28 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ BC (ก), BC-rGO5T (ข), BC-rGO10T (ค), BC-rGO15T (ง) และ BC-rGO20T (จ) ที่อัตราการสแกน 10-100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

เมตรจะทำการทดสอบในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.1-0.5 โวลต์ ที่อัตราการสแกน 10, 20, 40, 60, 80 และ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ซึ่งข้อไฟฟ้าแบบตัวเองได้และปราศจากสารยึดเกาะที่ถูกสร้างขึ้นจากฟิล์มคอมพอสิตของแบคทีเรียเซลลูโลสและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.28 (ก-จ)

จากไซคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T) และฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส (BC) แสดงพฤติกรรมแบบการเก็บประจุเทียม (Pseudocapacitance behavior) ซึ่งแสดงรูปร่างที่บิดเบี้ยวของพีครีดอกซ์ที่เกิดจากการตอบสนองของปฏิกิริยาออกซิเดชัน/รีดักชันของแบคทีเรียเซลลูโลส เนื่องจากที่ปลายสายโซ่ของแบคทีเรียเซลลูโลสเป็น reducing sugar ดังแสดงในรูปที่ 4.21 จึงสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เปลี่ยนเป็น aldehyde และ carboxylic acid ได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Tao และคณะ [158] เมื่อพิจารณาผลของอัตราการสแกนที่เพิ่มขึ้นพบว่าข้อไฟฟ้าที่เตรียมได้จากฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรมีการตอบสนองของกระแสที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด บ่งบอกถึงพฤติกรรมการถ่ายโอนของอิเล็กตรอนได้อย่างรวดเร็วและมีอัตราการแพร่ของไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เข้าไปบนพื้นผิวของวัสดุได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นพฤติกรรมของวัสดุที่มีความสามารถในการเก็บประจุที่ดี ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ma และคณะ [159] ทั้งนี้เนื่องจากวัสดุมีพื้นที่ผิวเท่าเดิมแต่เมื่อมีการให้กระแสไฟฟ้าเข้าไปมากขึ้น อัตราการแพร่ของไอออนจึงเพิ่มขึ้น ทำให้มีการตอบสนองของกระแสที่เพิ่มขึ้นตามที่แสดงผลในรูปที่ 4.28 (ก-จ) แต่เมื่อนำมาคำนวณเทียบกับน้ำหนักของวัสดุแล้วจะทำให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ได้มีค่าลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Specific capacitance) ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

Scan Rate (mV/s)	Specific Capacitance (F/g)				
	BC	BC-rGO5T	BC-rGO10T	BC-rGO15T	BC-rGO20T
10	32.18	234.90	175.45	170.28	138.85
20	24.40	226.88	158.00	157.00	124.10
40	21.09	215.50	147.44	152.19	112.63
60	19.82	209.33	142.42	149.58	106.17
80	19.27	204.19	138.75	146.97	101.41
100	18.93	199.25	135.93	144.13	97.20



รูปที่ 4.29 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรเปรียบเทียบกับ  
ที่อัตราการสแกน 10 mV/s (ก), 20 mV/s (ข), 40 mV/s (ค), 60 mV/s (ง),  
80 mV/s (จ), และ 100 mV/s (ฉ)

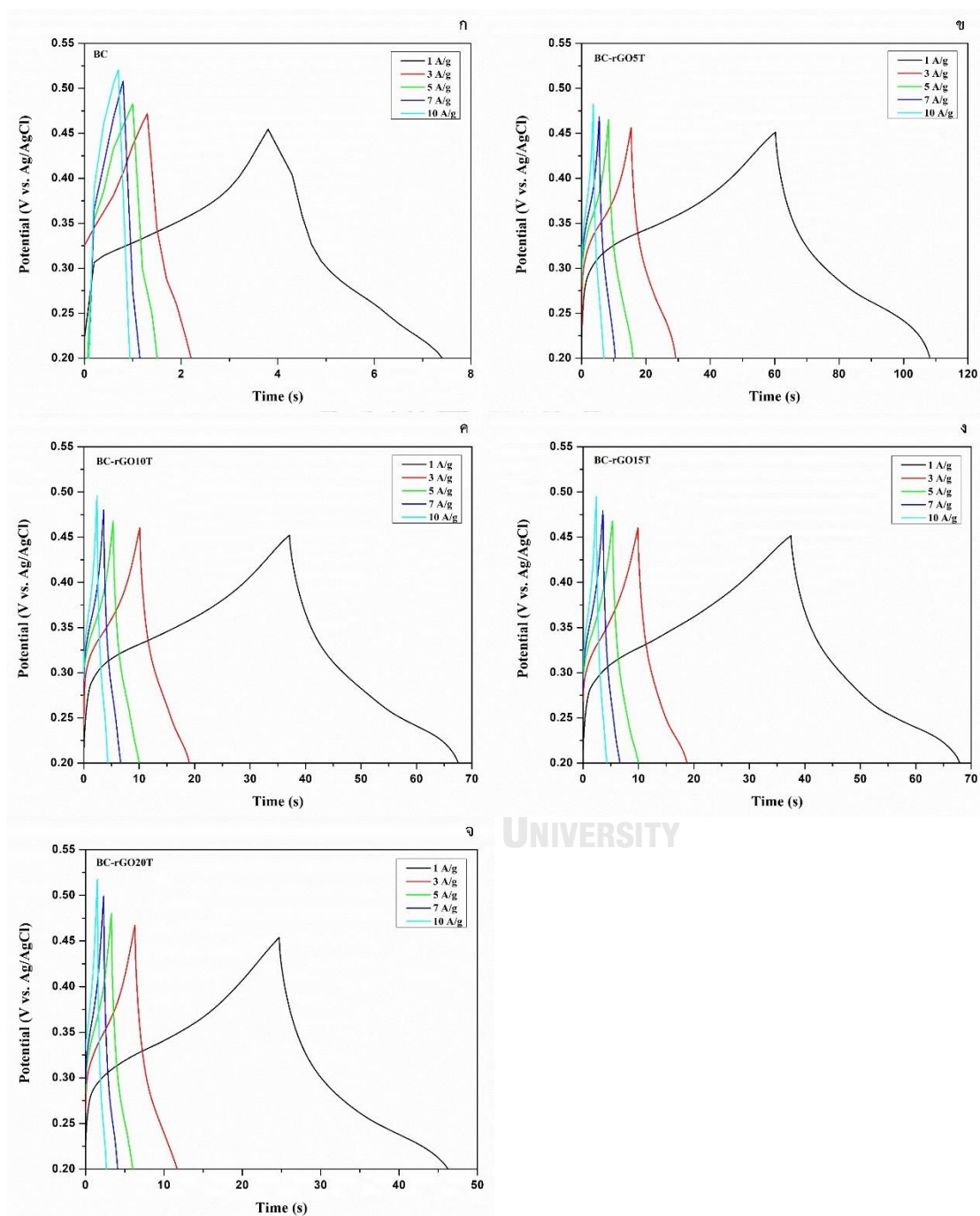
เมื่อทำการเปรียบเทียบไชคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรที่  
อัตราการสแกนเท่ากันดังแสดงในรูปที่ 4.29 (ก-ฉ) ประกอบกับค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ได้จากการ  
คำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.6 พบว่าที่อัตราการสแกน 10 mV/s ฟิล์ม BC, BC-rGO5T, BC-

rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T จะแสดงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ประมาณ 32.18, 234.90, 175.45, 170.28 และ 138.85 F/g ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของฟิล์มแบบคทีเรียเซลลูโลสที่ทำการย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ทุกสูตรจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมากเมื่อเทียบกับฟิล์มแบบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้มีการย้อม ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีและมีพื้นที่ผิวสูงเข้าไป จึงทำให้ไอออนสามารถแพร่เข้าไปกักเก็บตามพื้นผิวได้มากขึ้น ส่งผลทำให้มีการตอบสนองของกระแสที่เพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4.29 (ก-ฉ) นอกจากนี้จะเห็นว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะจะมีค่าลดลงเมื่อทำการย้อมฟิล์มแบบคทีเรียเซลลูโลสด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในจำนวนครั้งที่เพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากความเป็นไฮโดรฟลิบบนพื้นผิวของฟิล์มและพื้นที่ผิวของฟิล์มลดลง ในระหว่างขั้นตอนของการรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (GO) หมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นไฮโดรฟลิบของ GO เช่น ไฮดรอกซิล อีพอกไซด์ และคาร์บอกซิลิก จะถูกแปลงกลับมาเป็นพันธะคู่  $sp^2$  อีกครั้งในบางส่วน ส่งผลให้เกิดเป็นแผ่นนาโนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่มีโครงสร้างเกิดการเกาะรวมตัวกันกลับมาเป็นโครงสร้างที่คล้ายกับแกรไฟต์อีกครั้ง (Graphite restacking) แล้วไปปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของฟิล์มแบบคทีเรียเซลลูโลสดังแสดงในผลของ SEM จึงทำให้ฟิล์มที่ได้มีพื้นที่ผิวน้อยลง และมีความเป็นไฮโดรโฟบิกเพิ่มมากขึ้น ส่งผลทำให้ความต้านทานไฟฟ้าภายในของฟิล์มเพิ่มขึ้นความสามารถในการแพร่ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เข้าไปในฟิล์มจึงลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Guan และคณะ [1] โดยทั่วไปที่อัตราการสแกนต่ำๆ อัตราการแพร่ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เข้าไปยังขั้วไฟฟ้าจะสูง ส่งผลทำให้มีการแพร่ของไอออนจากสารละลายเข้าไปสะสมบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าได้อย่างรวดเร็ว จึงมีการดูดซับและคายออกของไอออนที่พื้นผิวสูง เมื่ออัตราการสแกนเพิ่มขึ้นจะทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับและคายออกของไอออนที่พื้นผิวน้อยลง ดังนั้นค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะจะมีค่าลดลงตามอัตราการสแกนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของความต้านทานไฟฟ้าภายในของวัสดุ

สำหรับการศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยเทคนิคกลาวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic charge-discharge; GCD) จะถูกนำมาทดสอบฟิล์มแบบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T) เปรียบเทียบกับฟิล์มแบบคทีเรียเซลลูโลส (BC) โดยจะทำการทดสอบในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.2-0.45 โวลต์ ที่อัตราการความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1, 3, 5, 7 และ 10 แอมแปร์ต่อกรัม ซึ่งมีผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.30 (ก-ง) จะเห็นว่ากราฟ GCD ของฟิล์มแบบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรมีลักษณะเป็นรูปทรงสามเหลี่ยมที่บิดเบี้ยวเล็กน้อย (Slightly distorted triangular shapes) ซึ่งแสดงถึงพฤติกรรมแบบการเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (Electrochemical double layer capacitors; EDLCs) จากรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และแสดงพฤติกรรมแบบการเก็บประจุเทียม (Pseudocapacitance behavior) จากแบบคทีเรียเซลลูโลส นอกจากนี้ยังไม่พบ IR drop ในช่วงของ



การดิสชาร์จ แสดงให้เห็นว่าในพื้นที่ผิวของวัสดุมีความต้านทานไฟฟ้าภายในที่ต่ำ จึงทำให้ไอออนสามารถแพร่เข้าและออกได้อย่างรวดเร็ว (Fast charge) และเมื่อพิจารณาถึงผลของอัตราการให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น จะเห็นว่าข้อไฟฟ้าที่เตรียมได้จากแบคทีเรียเซลล์ทุกสูตร



รูปที่ 4.30 กราฟ GCD ของ BC (ก), BC-rGO5T (ข), BC-rGO10T (ค), BC-rGO15T (ง) และ BC-rGO20T (จ) ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1-10 A/g

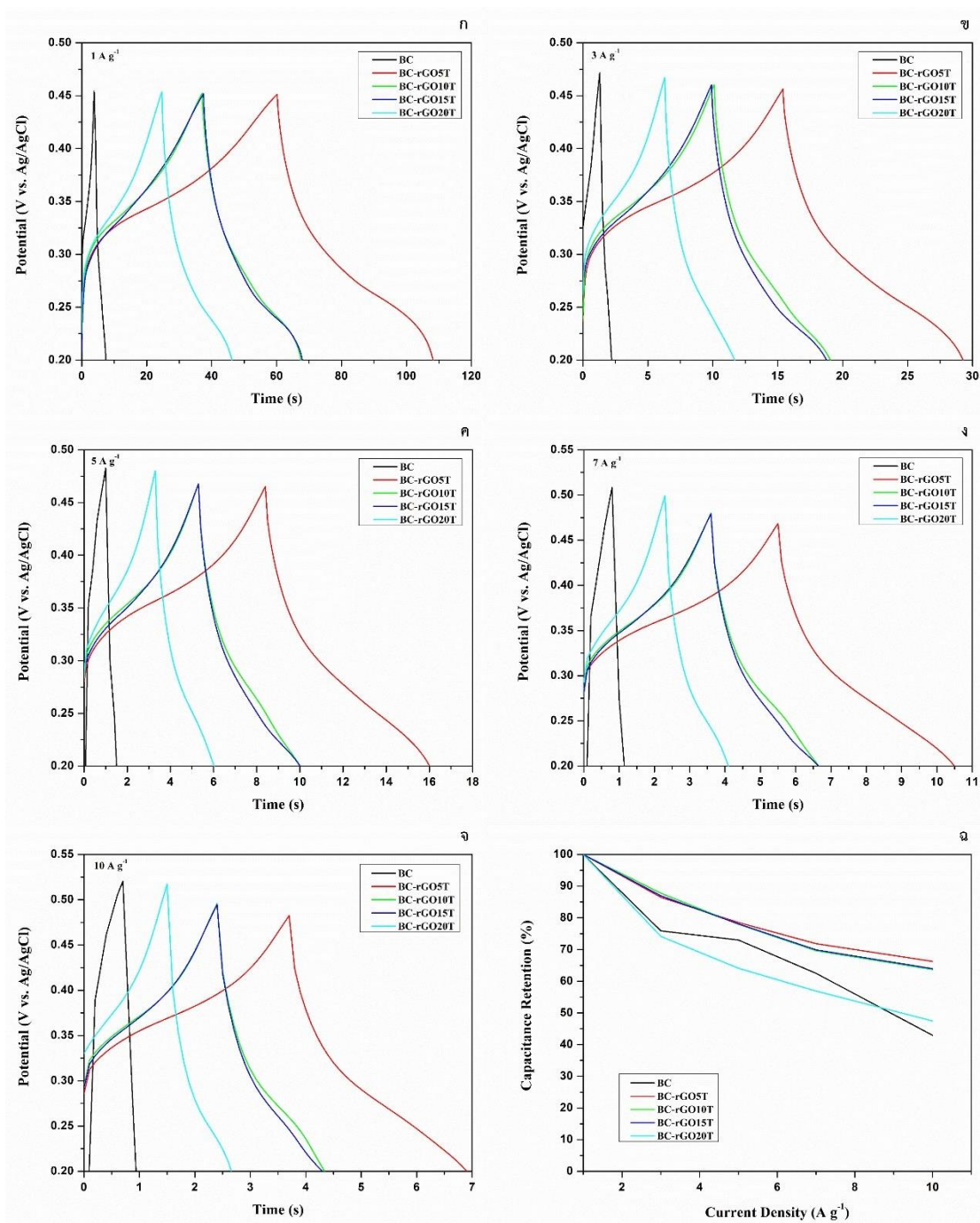
จะใช้เวลาในการชาร์จ-ดิสชาร์จที่เร็วขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่าไอออนสามารถแพร่เข้าและออกได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งสอดคล้องกับผลของ CV

นอกจากนี้จากรูปที่ 4.31 (ก-จ) ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 1 A/g จะสังเกตเห็นว่าเวลาที่ใช้ในการดิสชาร์จของแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรจะมีค่าลดลงตามลำดับดังนี้ BC-rGO5T > BC-rGO10T > BC-rGO15T > BC-rGO20T > BC ซึ่งบ่งบอกถึงการเก็บประจุไฟฟ้าที่ลดลงเมื่อทำการย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในจำนวนครั้งที่เพิ่มมากขึ้นดังแสดงในตารางที่ 4.7 จะเห็นว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมีค่าลดลงในลักษณะเช่นเดียวกับผลของ CV ตัวอย่างเช่นที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 1 A/g फिल्म BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T, BC-rGO20T และ BC แสดงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ประมาณ 192.23, 122.12, 121.98, 86.34 และ 14.54 F/g ตามลำดับ จากผลการทดสอบนี้ชี้ให้เห็นว่าฟิล์ม BC-rGO5T มีประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าสูงที่สุด เนื่องจากมีความต้านทานไฟฟ้าภายในต่อการดูดซับอิเล็กโทรไลต์ที่ต่ำที่สุด ซึ่งความต้านทาน

ตารางที่ 4.7 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะและประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

Current density (A/g)	Specific capacitance (F/g)				
	BC	BC-rGO5T	BC-rGO10T	BC-rGO15T	BC-rGO20T
1	14.54	192.23	122.12	121.98	86.34
3	11.04	166.27	107.19	106.08	64.03
5	10.62	150.91	95.22	95.25	55.34
7	9.09	138.14	85.01	85.27	49.12
10	6.24	127.37	77.77	78.03	40.97
Current density (A/g)	Capacitance retention (%)				
	BC	BC-rGO5T	BC-rGO10T	BC-rGO15T	BC-rGO20T
1	100	100	100	100	100
3	75.91	86.50	87.77	86.97	74.16
5	73.02	78.51	77.97	78.09	64.09
7	62.53	71.86	69.61	69.90	56.89
10	42.93	66.26	63.69	63.97	47.46





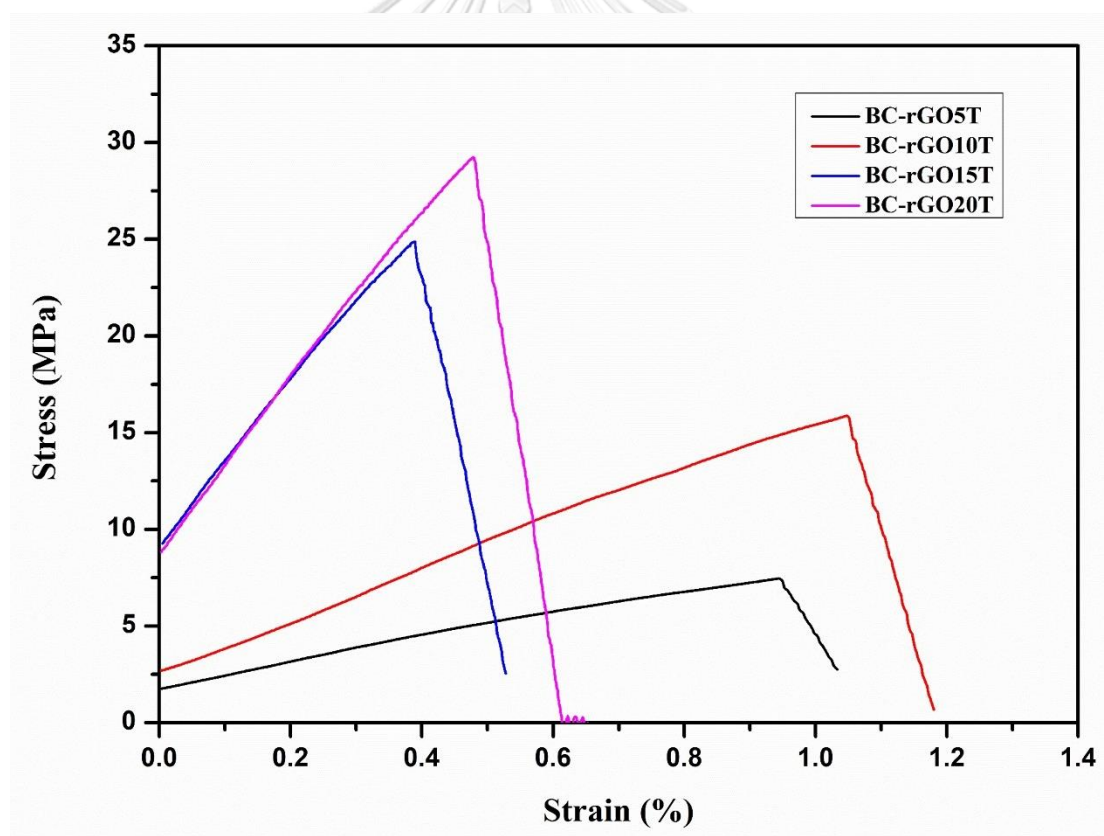
รูปที่ 4.31 กราฟ GCD ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรเปรียบเทียบกับที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (ก) 1 A/g, (ข) 3 A/g, (ค) 5 A/g, (ง) 7 A/g, (จ) 10 A/g และ (ฉ) กราฟแสดงประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าต่ออัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

ไฟฟ้าภายในจะแปรผกผันกับพื้นที่ผิวของวัสดุและความเป็นไฮโดรโฟบิก กล่าวคือ ยิ่งวัสดุมีพื้นที่ผิวดำค่าความต้านทานไฟฟ้าภายในก็จะยิ่งสูง และยิ่งมีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูง ค่าความต้านทานไฟฟ้า

ภายในก็จะยิ่งสูงด้วยเช่นกัน นอกจากนี้ฟิล์ม BC-rGO5T ยังมีประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้ามากที่สุดอยู่ที่ประมาณ 66.26% เมื่อให้อัตราความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเข้าไปจนถึง 10 A/g แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มีเสถียรภาพในการทำเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ดีได้ แต่ควรมีการเติมสารป้องกันการเกิดการซ้อนทับกัน (Anti-restacking agent) ในระหว่างการย้อม เพื่อป้องกันปัญหาการเกิดการซ้อนทับกันของแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

#### 4.4.8 การทดสอบสมบัติทนแรงดึง (Tensile properties)

ฟิล์มแบบคิที่เรียเซลล์ูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T) จะถูกนำมาทดสอบสมบัติทนแรงดึง ซึ่งมีผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.32 และสมบัติเชิงกลที่ได้จะทำการทดสอบซ้ำทั้งหมด 5 ครั้งต่อสูตรแล้วหาค่าเฉลี่ยซึ่งจะแสดงผลในตารางที่ 4.8 พบว่าฟิล์ม BC-rGO5T ที่มีความหนา 96–142  $\mu\text{m}$ , ฟิล์ม BC-rGO10T



รูปที่ 4.32 กราฟ Stress-strain ของฟิล์มแบบคิที่เรียเซลล์ูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ

ตารางที่ 4.8 สมบัติเชิงกลของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ

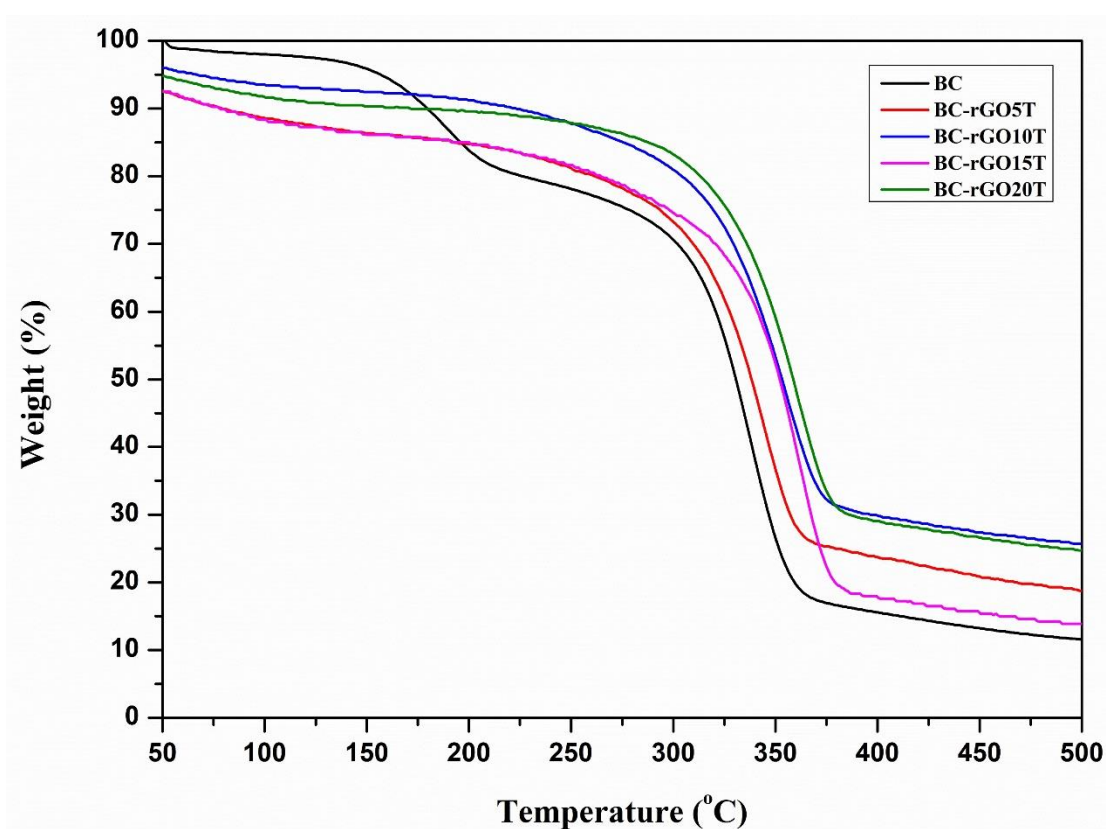
Samples	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
BC-rGO5T	96.00–142.00	$716.82 \pm 131.06$	$7.46 \pm 2.09$	$1.19 \pm 0.18$
BC-rGO10T	43.00–76.00	$1392.38 \pm 701.77$	$15.87 \pm 3.96$	$1.23 \pm 0.23$
BC-rGO15T	41.00–55.00	$3585.97 \pm 953.55$	$24.86 \pm 4.45$	$0.66 \pm 0.10$
BC-rGO20T	33.00–57.00	$7721.50 \pm 2615.80$	$29.23 \pm 7.00$	$0.60 \pm 0.19$

ที่มีความหนา 43.00–76.00  $\mu\text{m}$ , ฟิล์ม BC-rGO15T ที่มีความหนา 41.00–55.00  $\mu\text{m}$  และฟิล์ม BC-rGO20T ที่มีความหนา 33.00–57.00  $\mu\text{m}$  แสดงค่าความทนแรงดึง (Tensile strength) เท่ากับ  $7.46 \pm 2.09$ ,  $15.87 \pm 3.96$ ,  $24.86 \pm 4.45$  และ  $29.23 \pm 7.00$  MPa ตามลำดับ และมีระยะยืด ณ จุดขาด (%Elongation at break) ที่ลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส (BC) ที่ทำการทดสอบก่อนหน้านี้ (ตารางที่ 4.4) ในทางตรงกันข้ามค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) จะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญจาก  $716.82 \pm 131.06$  MPa ของฟิล์ม BC-rGO5T ไปจนถึง  $7721.50 \pm 2615.80$  MPa ของฟิล์ม BC-rGO20T ดังที่แสดงในตารางที่ 4.8 ซึ่งเป็นผลมาจากการเสริมแรง (Reinforcement effect) ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ จึงทำให้ฟิล์มคอมพอสิตของแบคทีเรียเซลลูโลสและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้นคล้ายกับผลการทดสอบในงานวิจัยก่อนหน้านี้ของ Ma และคณะ [163, 164] และ Shao และคณะ [165] การลดลงอย่างมีนัยสำคัญของระยะยืด ณ จุดขาดแสดงให้เห็นว่าฟิล์มคอมพอสิตของแบคทีเรียเซลลูโลสและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีการย้อม ในกรณีของฟิล์ม BC-rGO20T จะเห็นว่ามีความเปราะบางมาตรฐานค่อนข้างมาก ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนที่ไม่สม่ำเสมอระหว่างโมเลกุล สำหรับฟิล์ม BC-rGO5T ที่แสดงความหนาของฟิล์มหลังการย้อมสูงที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากยังอยู่ในขั้นเริ่มต้นของการดูดซึมน้ำย้อมซึ่งจะเห็นได้จากผลของ SEM และ TEM เมทริกซ์ของแบคทีเรียเซลลูโลสยังคงเหมือนเดิมในขั้นตอนนี้ การบวมตัวของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสจึงบ่งบอกว่าแบคทีเรียเซลลูโลสมีโครงสร้างเป็นอสัณฐานและส่งผลต่อสมบัติเชิงกล การเพิ่มจำนวนครั้งในการย้อมจึงทำให้ฟิล์มมีความหนาลดลง นอกจากนี้ยังส่งผลทำให้ความต้านทานแรงดึงและมอดูลัสของยังเพิ่มมากขึ้นด้วย เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของผลึกดังที่แสดงในผลของ XRD

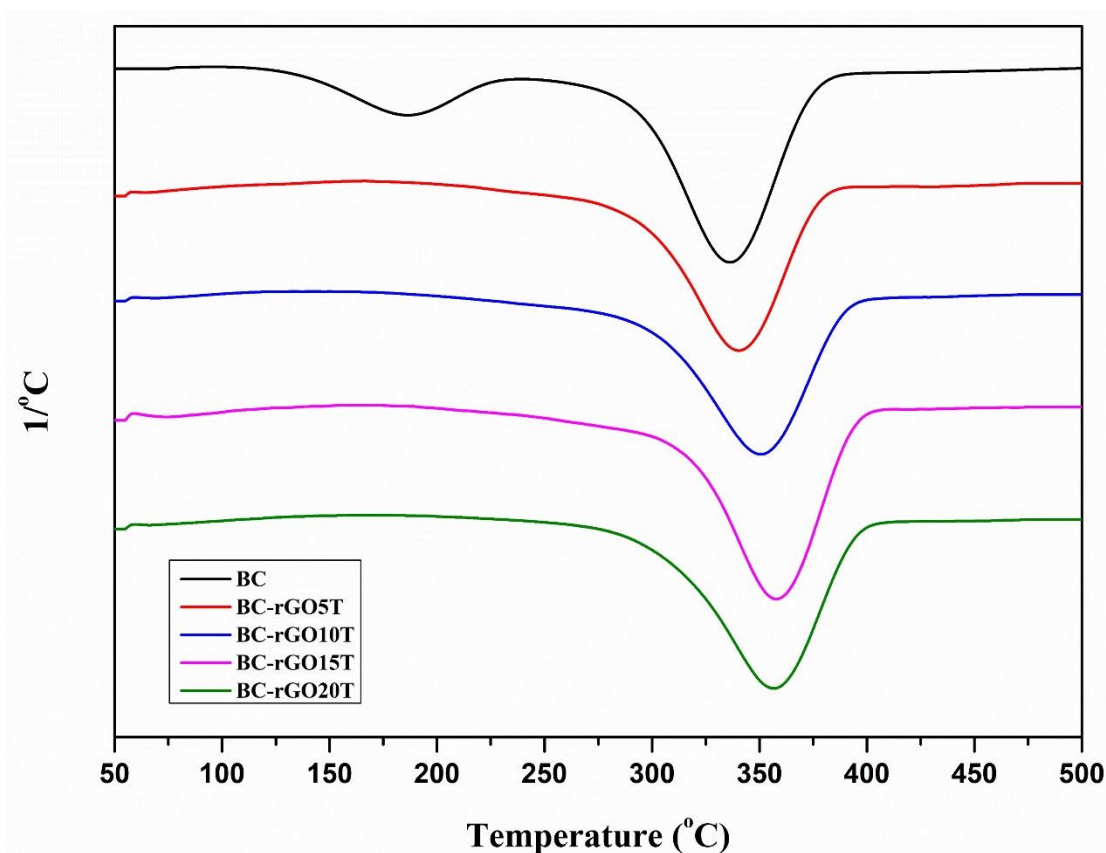
#### 4.4.9 การศึกษาสมบัติทางความร้อนเพื่อดูภาวะการเตรียมฟิล์มคาร์บอนด้วยเทคนิค

##### เทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (Thermogravimetric analysis; TGA)

เพื่อศึกษาภาวะการเตรียมฟิล์มคาร์บอนในอนาคต ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิคซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ จึงถูกนำไปศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA เพื่อดูอุณหภูมิการสลายตัวและนำข้อมูลที่ได้ไปประกอบการพิจารณาในการนำชิ้นงานที่ขนาดใหญ่กว่าไปเผาเป็นฟิล์มคาร์บอนจริงในเตาเผาได้ ซึ่งมีผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.33 และรูปที่ 4.34



รูปที่ 4.33 TGA เทอร์โมแกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิคซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ



รูปที่ 4.34 DTG เทอร์โมแกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วย  
รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ

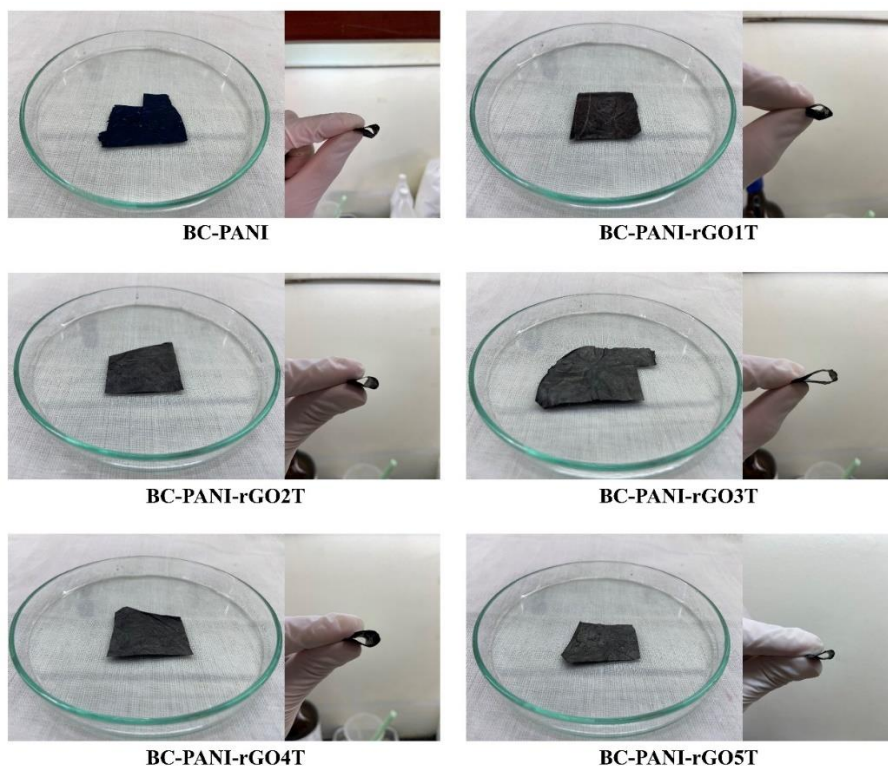
จาก TGA และ DTG เทอร์โมแกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T) เปรียบเทียบกับฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส (BC) จะเห็นว่าทุกสูตรมีการสลายตัวทางความร้อนเพียงขั้นเดียวคือช่วงระหว่าง 300-400 องศาเซลเซียส ยกเว้นฟิล์ม BC ที่มีการสลายตัวทางความร้อนสองขั้น ซึ่งขั้นแรกเกิดจากการระเหยของน้ำในโมเลกุลของแบคทีเรียเซลลูโลสที่อุณหภูมิประมาณ 150-200 องศาเซลเซียส และขั้นที่สองจะเป็นการสลายตัวทางความร้อนของฟิล์ม BC ที่แท้จริงซึ่งจะมีอุณหภูมิเริ่มการสลายตัว (Onset temperature) อยู่ที่ประมาณ 317.08 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 338.86 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อมีการย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ จะเห็นว่า มีอุณหภูมิเริ่มการสลายตัวและอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดที่เพิ่มมากขึ้น กล่าวคือ มีอุณหภูมิเริ่มการสลายตัวของฟิล์ม BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T อยู่ที่ประมาณ 321.75, 326.16, 333.89 และ 330.59 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดของฟิล์ม BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T อยู่ที่ประมาณ 340.33, 350.67, 358.00 และ 356.67 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งให้เห็นว่าฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะมีเสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability) ที่ดีขึ้น

อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งสอดคล้องกับผลของ XRD ที่เมื่อทำการย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในจำนวนครั้งที่เพิ่มขึ้น รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะไปเหนียวนาให้สายโซ่พอลิเมอร์ของแบคทีเรียเซลลูโลสเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกมากขึ้น ส่งผลทำให้ต้องใช้อุณหภูมิในการสลายตัวที่เพิ่มมากขึ้น และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Shao และคณะ [165] ที่ได้ให้เหตุผลที่เป็นไปได้ว่า 3 เหตุผลด้วยกันคือ เหตุผลแรกอาจเกิดจากผลของการปิดกั้นของแผ่นนาโนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในเมทริกซ์ของแบคทีเรียเซลลูโลสทำให้การแพร่ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวทางความร้อน (Decomposition products) ไปยังพื้นผิวของฟิล์มถูกปิดกั้นหรือทำให้ช้าลง หรือในส่วนของเพสแก๊สอาจถูกปิดกั้นหรือทำให้ล่าช้าลงเนื่องจากการกีดขวางของเส้นทางที่คดเคี้ยวของแผ่นนาโนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในเมทริกซ์ของแบคทีเรียเซลลูโลส เหตุผลที่สองอาจผลมาจากการมีอยู่ของแรงยึดเหนี่ยวกันระหว่างแผ่นนาโนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และสายโซ่โมเลกุลของของแบคทีเรียเซลลูโลสดังแสดงในรูปที่ 4.21 และเหตุผลสุดท้ายอาจเนื่องมาจากผลของการดูดซึมน้ำของแบคทีเรียที่เกิดจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวทางความร้อนของแผ่นนาโนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ จึงทำให้การสลายตัวทางความร้อนเกิดขึ้นได้ช้าลง ส่งผลทำให้ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีขึ้น จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA เพื่อดูภาวะการเตรียมฟิล์มคาร์บอน สามารถสรุปได้ว่าหากต้องการนำฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ไปเผาเพื่อทำให้เป็นฟิล์มคาร์บอนจะต้องนำฟิล์มไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียสขึ้นไป

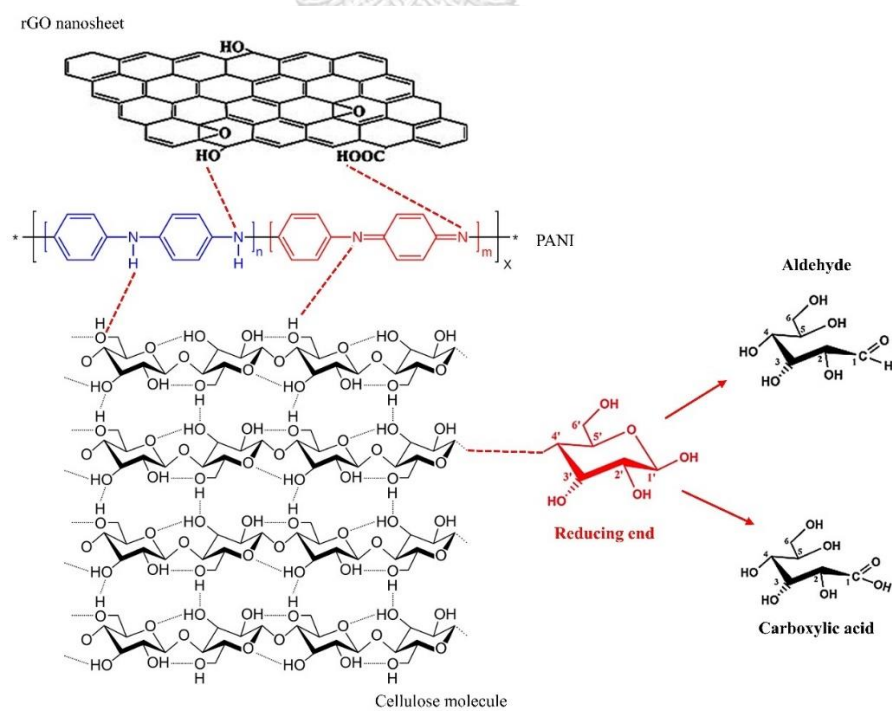
#### 4.5 การตรวจสอบสมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์เบื้องต้นของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้จะถูกนำมาย้อมด้วยพอลิอะนิลีนโดยการนำสารละลายผสมของอะนิลีน กรดซัลฟิวริก และแอมโมเนียมเปอร์ออกไซด์ไฮดรอกไซด์ในอัตราส่วน 1:1.5:1.25 โมลตามลำดับ เทลงบนแผ่นฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส แห้งเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำ DI และอบให้แห้งในตู้อบสารเป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นแผ่นฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีนจะถูกนำมาย้อมด้วยสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ด้วยวิธีการย้อมเช่นเดียวกับการเตรียมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในหัวข้อก่อนหน้านี้ เป็นจำนวน 1, 2, 3, 4 และ 5 ครั้ง แล้วจะถูกนำมารีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำ DI แล้วอบฟิล์มให้แห้งในตู้อบสารที่เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ซึ่งจะมีลักษณะทางกายภาพดังแสดงในรูปที่ 4.35 และคาดว่าจะเกิดแรงยึดเหนี่ยวทางกายภาพที่แข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนและแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์กับแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีนดังแสดงในรูปที่ 4.36





รูปที่ 4.35 ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ

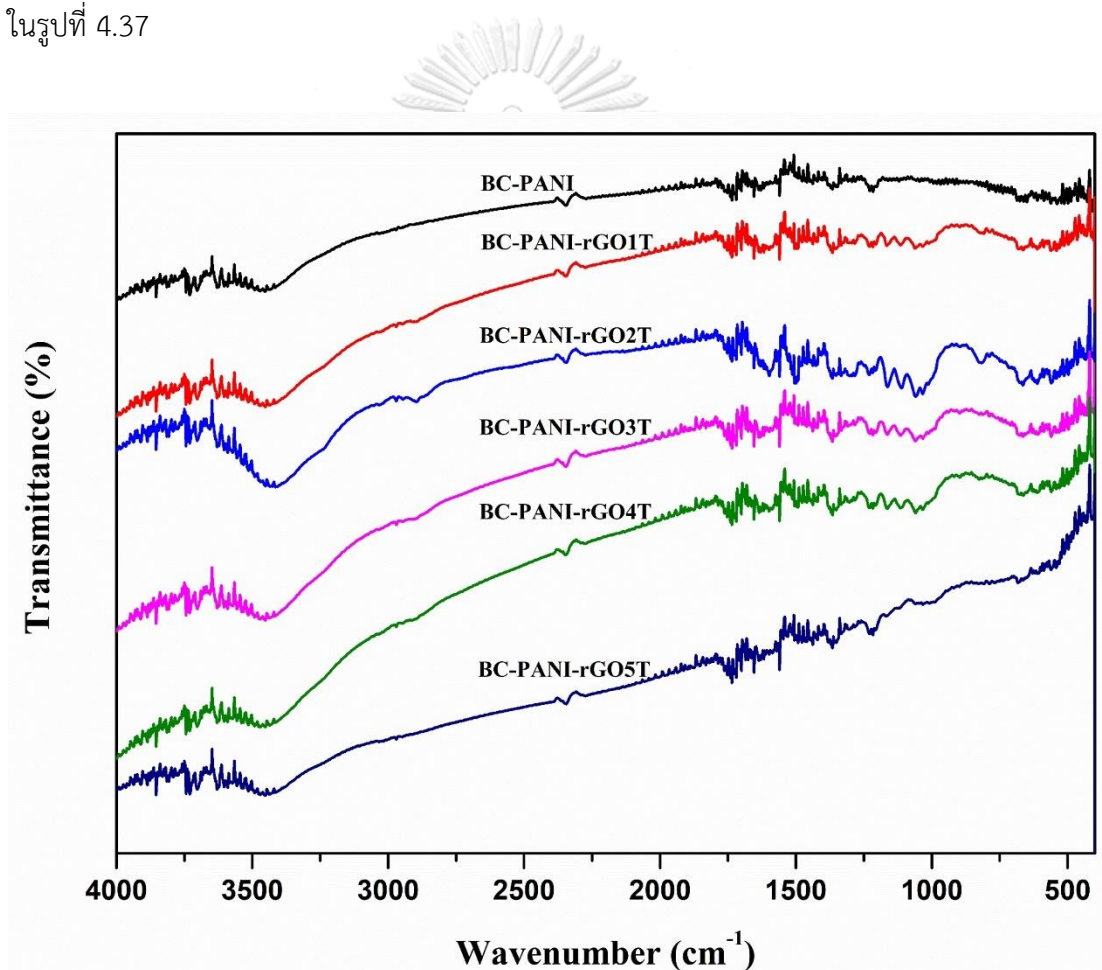


รูปที่ 4.36 ลักษณะการยึดเหนี่ยวกันทางกายภาพระหว่างแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์กับแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีน



#### 4.5.1 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-PANI-rGO1T, BC-PANI-rGO2T, BC-PANI-rGO3T, BC-PANI-rGO4T และ BC-PANI-rGO5T) จะถูกนำมาวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR เพื่อการยึดติดกันของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสกับพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ โดยการนำฟิล์มทุกสูตรมาบดผสมเข้ากับผงโพแทสเซียมโบรไมด์แล้วอัดเป็นแผ่นสำหรับทดสอบ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ สามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิค FTIR ดังแสดงในรูปที่ 4.37



รูปที่ 4.37 FTIR สเปกตรัมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ

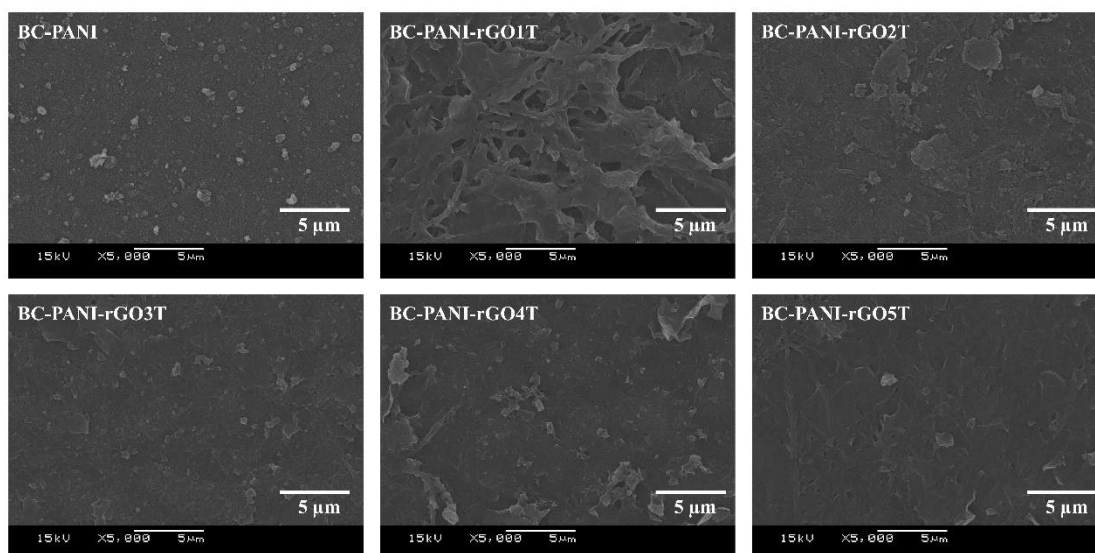
จาก FTIR สเปกตรัมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-PANI-rGO1T, BC-PANI-rGO2T, BC-PANI-rGO3T,

BC-PANI-rGO4T และ BC-PANI-rGO5T) เปรียบเทียบกับฟิล์มแบบที่เรียเซลล์โลส/พอลิอะนิลีน (BC-PANI) จะปรากฏพิกเอกลักษณะที่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Liu และคณะ [149] กล่าวคือ พิกเอกลักษณะส่วนใหญ่ที่ปรากฏของฟิล์มทุกสูตรจะมีความคล้ายคลึงกับพิกเอกลักษณะของฟิล์ม BC-PANI เนื่องจากการย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เป็นการย้อมทางกายภาพไม่มีการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี จึงทำให้พิกเอกลักษณะของฟิล์มยังคงปรากฏที่ตำแหน่งเดียวกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่ารีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีการกระจายตัวได้ระหว่างลูกผสมของแบบที่เรียเซลล์โลสและพอลิอะนิลีน โดยจะปรากฏพิกที่ประมาณ  $3500-3100\text{ cm}^{-1}$ ,  $3000-2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1630\text{ cm}^{-1}$ ,  $1520\text{ cm}^{-1}$ ,  $1340\text{ cm}^{-1}$ ,  $1190\text{ cm}^{-1}$  และ  $820\text{ cm}^{-1}$  ที่แสดงถึงการสั่นแบบยืดของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H), การสั่นแบบยืดของ C-H ในโครงสร้างของเซลล์โลส, การสั่นแบบยืดของ C=C ของ Quinoid ring, การสั่นแบบยืดของ C=C ของ Benzenoid ring, การสั่นแบบยืดของ C-N (Secondary aromatic amine), C=N และการสั่นแบบงอของ C-H นอกกระนาบของวงแหวนอะนิลีน ตามลำดับ แต่มีความเข้มของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่สูงขึ้น (คล้ายกับภูเขามากขึ้น) และเกิดการเลื่อน (shift) ของพิกอย่างมีนัยสำคัญไปทางเลขคลื่น (wavenumber) ที่ต่ำลงเช่นเดียวกับผล FTIR ของฟิล์มแบบที่เรียเซลล์โลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ก่อนหน้านี้ เนื่องจากเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลหรือคาร์บอกซิลที่หลงเหลืออยู่ในโครงสร้างของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์กับหมู่ฟังก์ชันอะมิโนของแบบที่เรียเซลล์โลส/พอลิอะนิลีน ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.36 จึงสามารถยืนยันได้ว่าการยึดเหนี่ยวกันทางกายภาพระหว่างแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และแบบที่เรียเซลล์โลส/พอลิอะนิลีนจริง

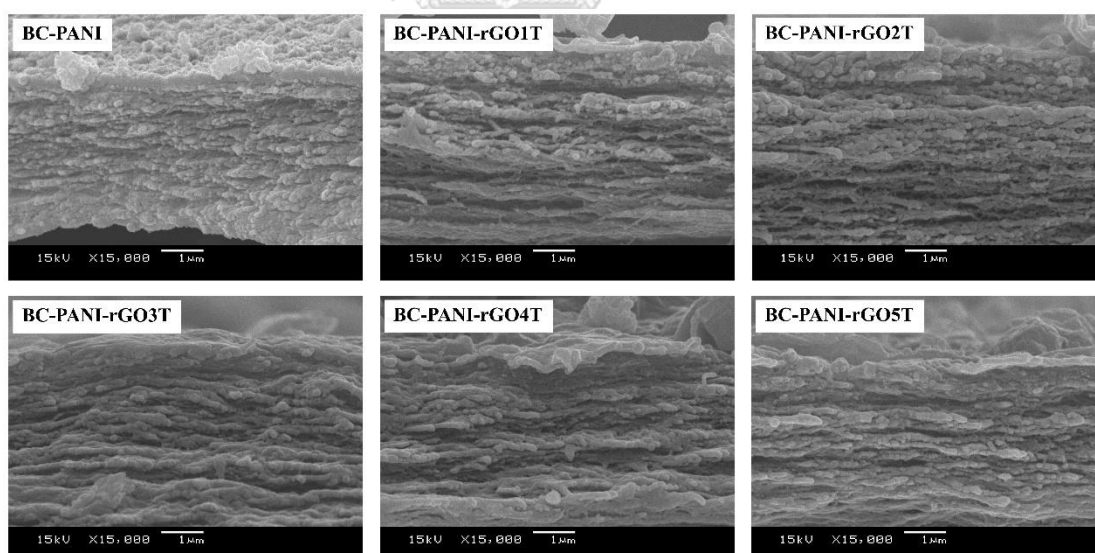
#### 4.5.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวและภาคตัดขวางของฟิล์มแบบที่เรียเซลล์โลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (SEM)

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวของฟิล์มแบบที่เรียเซลล์โลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-PANI-rGO1T, BC-PANI-rGO2T, BC-PANI-rGO3T, BC-PANI-rGO4T และ BC-PANI-rGO5T) เทียบกับฟิล์มแบบที่เรียเซลล์โลส/พอลิอะนิลีน (BC-PANI) ดังแสดงในรูปที่ 4.38 พบว่าฟิล์ม BC-PANI มีพื้นผิวที่ขรุขระในลักษณะที่เป็นเม็ดกลมเล็กๆ อย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งพื้นผิว แสดงถึงการมีอยู่ของพอลิอะนิลีนอันเนื่องมาจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ฟังก์ชันอะมิโนของพอลิอะนิลีนกับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของแบบที่เรียเซลล์โลสตามรูปที่ 4.36 แต่เมื่อทำการย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ชั้นของแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์บนพื้นผิวของแบบที่เรียเซลล์โลส/พอลิอะนิลีนจะไปเกาะตามเส้นใยทำให้เกิดพื้นผิวที่มีลักษณะที่มีความเป็นรูพรุนมากขึ้น และชั้นของแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์บนพื้นผิวของแบบที่เรียเซลล์โลส/พอลิอะนิลีนจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อจำนวนครั้งในการย้อมเพิ่มขึ้น ซึ่งจะเห็นได้จากการที่พื้นผิวของแบบที่เรียเซลล์โลส/พอลิอะนิลีน

ถูกปกคลุมไปด้วยแผ่นของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จนทำให้ลักษณะที่มีความเป็นรูพรุนลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลของ FTIR



รูปที่ 4.38 ภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ



รูปที่ 4.39 ภาพถ่าย SEM จากภาคตัดขวางของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ

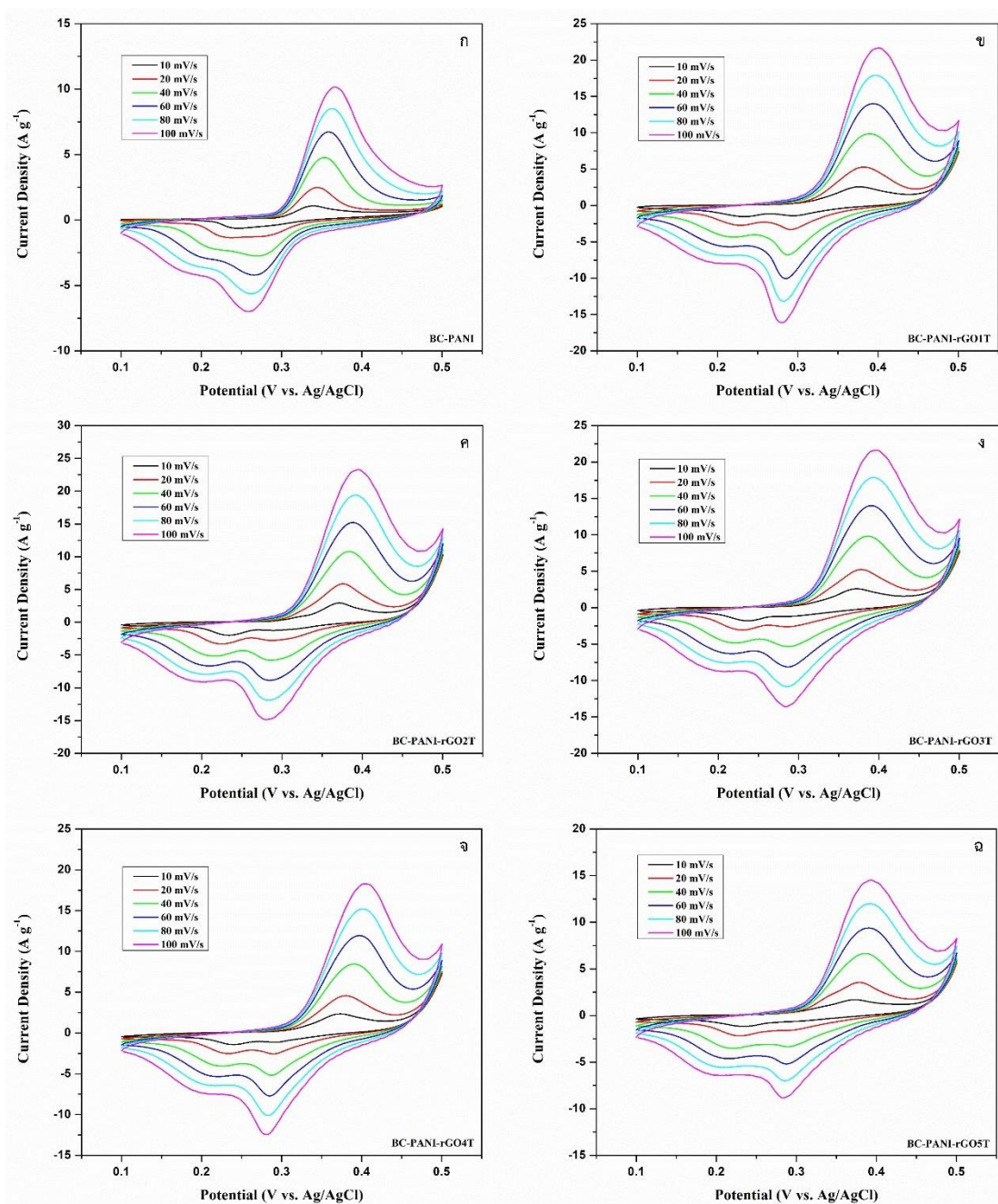
เมื่อพิจารณาภาพถ่าย SEM จากภาคตัดขวางของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-PANI-rGO1T, BC-PANI-rGO2T, BC-PANI-

rGO3T, BC-PANI-rGO4T และ BC-PANI-rGO5T) เทียบกับฟิล์มแบบคิที่เรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีน (BC-PANI) ดังแสดงในรูปที่ 4.39 จะเห็นว่าฟิล์มแบบคิที่เรียเซลลูโลสที่เคยมีลักษณะโครงสร้างแบบนอนวูฟเวน (รูปที่ 4.25) เมื่อทำการย้อมด้วยพอลิอะนิลีน เส้นใยของแบบคิที่เรียเซลลูโลสจะถูกปกคลุมไปด้วยพอลิอะนิลีนในลักษณะที่เป็นเม็ดกลมเกาะอยู่ตามเส้นใยอย่างสม่ำเสมอ อันเนื่องมาจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ฟังก์ชันอะมิโนของพอลิอะนิลีนกับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของแบบคิที่เรียเซลลูโลส ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่าย SEM บนพื้นผิวของฟิล์ม BC-PANI และเมื่อทำการย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะเห็นว่าเส้นใยของแบบคิที่เรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีนจะถูกปกคลุมไปด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์อันเนื่องมาจากการเกิดแรงยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลที่รอยต่อของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และหมู่ฟังก์ชันอะมิโนของแบบคิที่เรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีน จึงเป็นการยืนยันได้ว่าการยึดเหนี่ยวกันอยู่จริงตามผลของ FTIR โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อสังเกตที่ฟิล์ม BC-PANI-rGO1T จะเห็นได้อย่างชัดเจนถึงโครงสร้างที่เป็นชั้นในลักษณะเป็นแซนวิชที่เกิดจากชั้นเริ่มต้นของการดูดซึม โดยชั้นของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะอยู่บริเวณด้านบนและด้านล่าง ส่วนแบบคิที่เรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีนจะอยู่บริเวณตรงกลาง บ่งบอกถึงฟิล์มคอมพอสิตของแบบคิที่เรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ยังไม่สมบูรณ์ ซึ่งเมื่อจำนวนครั้งในการย้อมเพิ่มขึ้นจะนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่แทรกซึมเข้าไป ส่งผลให้เกิดเป็นฟิล์มคอมพอสิตของแบบคิที่เรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

#### 4.5.3 การศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยเครื่อง Potentiostat/galvanostat instrument

ฟิล์มแบบคิที่เรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-PANI-rGO1T, BC-PANI-rGO2T, BC-PANI-rGO3T, BC-PANI-rGO4T และ BC-PANI-rGO5T) และฟิล์มแบบคิที่เรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีน (BC-PANI) จะถูกนำมาศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry; CV) และเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic charge-discharge; GCD) โดยใช้เครื่อง Potentiostat/galvanostat instrument ซึ่งฟิล์มตัวอย่างจะถูกตัดให้มีขนาด 1x1 เซนติเมตรโดยประมาณ แล้วนำไปเตรียมเป็นขั้วไฟฟ้าโดยการอัดแบบประกบบนโพลีเมทิลีนที่มีขนาด 1x2.5 เซนติเมตร ทำการศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยการทดสอบแบบ 3 ขั้วไฟฟ้า โดยมี Platinum plate ที่มีขนาด 1x2 เซนติเมตรเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode) และ Ag/AgCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) และจะทำการทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 3 โมลาร์ โดยทำการทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีจะทำการทดสอบในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.1-0.5 โวลต์ ที่อัตราการสแกน 10, 20, 40, 60, 80 และ 100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ซึ่ง

ชีวไฟฟ้าแบบตัวเองได้และปราศจากสารยึดเกาะที่ถูกสร้างขึ้นจากฟิล์มคอมพอสิตของแบคทีเรีย เซลลูโลส/พอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จะได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.40 (ก-ฉ)



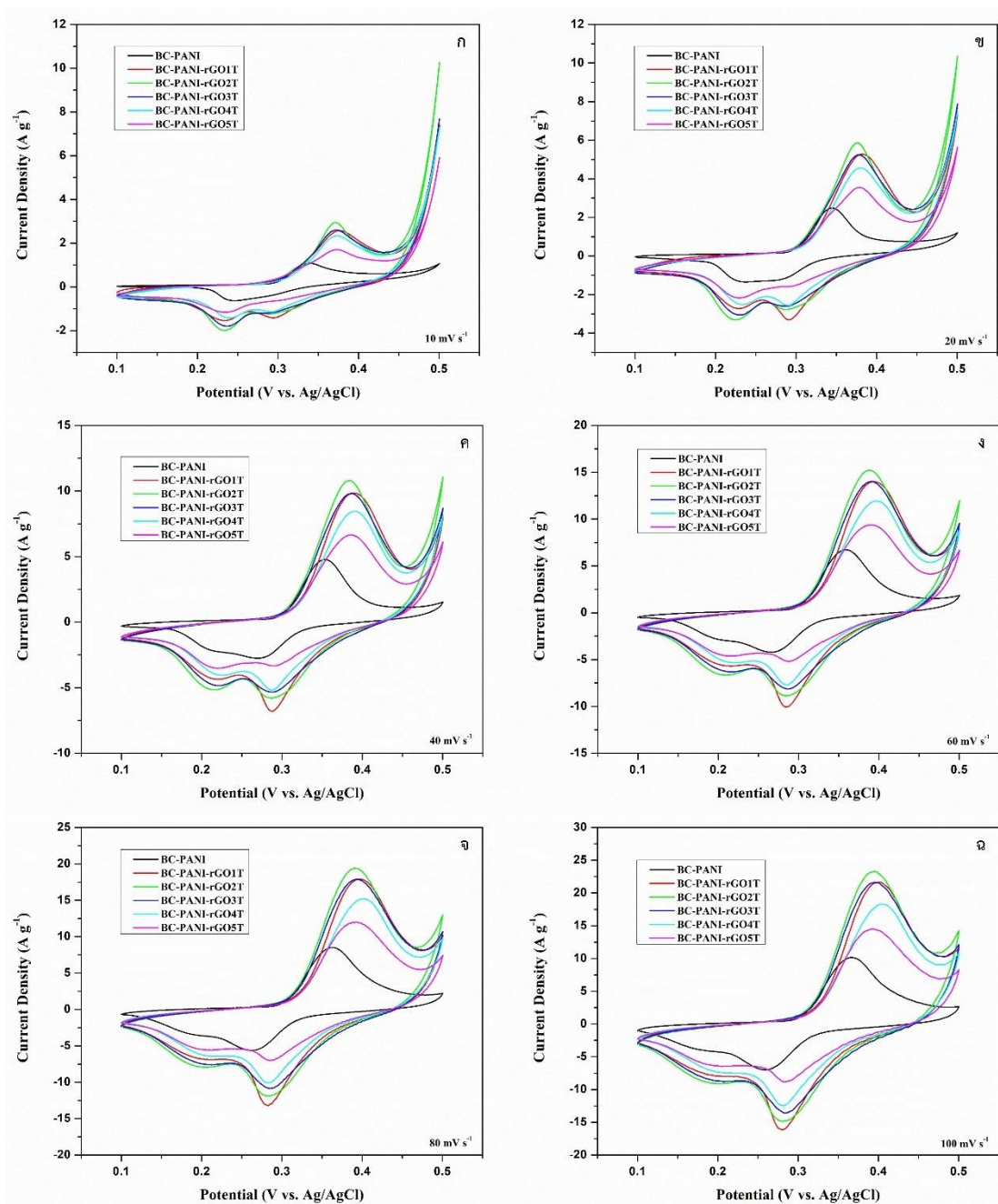
รูปที่ 4.40 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของ BC-PANI (ก), BC-PANI-rGO1T (ข), BC-PANI-rGO2T (ค), BC-PANI-rGO3T (ง), BC-PANI-rGO4T (จ) และ BC-PANI-rGO5T (ฉ) ที่อัตราการสแกน 10-100 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

จากไซคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-PANI-rGO1T, BC-PANI-rGO2T, BC-PANI-rGO3T, BC-PANI-rGO4T และ BC-PANI-rGO5T) และฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีน (BC-PANI) แสดงพฤติกรรมแบบการเก็บประจุเทียม (Pseudocapacitance behavior) ซึ่งแสดงรูปร่างที่บิดเบี้ยวของพีครีดอกซ์ที่เกิดจากการตอบสนองของปฏิกิริยาออกซิเดชัน/รีดักชันของพอลิอะนิลีนและอาจเกิดจากการตอบสนองของปฏิกิริยาออกซิเดชัน/รีดักชันของแบคทีเรียเซลลูโลสรวมด้วย เนื่องจากที่ปลายสายโซ่ของแบคทีเรียเซลลูโลสเป็น reducing sugar ดังแสดงในรูปที่ 4.36 จึงสามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เปลี่ยนเป็น aldehyde และ carboxylic acid ได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Tao และคณะ [158] เมื่อพิจารณาผลของอัตราการสแกนที่เพิ่มขึ้นพบว่าช่วงไฟฟ้าที่เตรียมได้จากฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรมีการตอบสนองของกระแสที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด บ่งบอกถึงพฤติกรรมการถ่ายโอนของอิเล็กตรอนได้อย่างรวดเร็วและมีอัตราการแพร่ของไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เข้าไปบนพื้นผิวของวัสดุได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นพฤติกรรมของวัสดุที่มีความสามารถในการเก็บประจุที่ดี ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ma และคณะ [159] ทั้งนี้เนื่องจากวัสดุมีพื้นที่ผิวเท่าเดิมแต่เมื่อมีการให้กระแสไฟฟ้าเข้าไปมากขึ้น อัตราการแพร่ของไอออนจึงเพิ่มขึ้น ทำให้มีการตอบสนองของกระแสที่เพิ่มขึ้นตามที่แสดงผลในรูปที่ 4.41 (ก-ฉ) แต่เมื่อนำมาคำนวณเทียบกับน้ำหนักของวัสดุแล้วจะทำให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ได้มีค่าลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Specific capacitance) ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

Scan Rate (mV/s)	Specific Capacitance (F/g)					
	BC-PANI	BC-PANI-rGO1T	BC-PANI-rGO2T	BC-PANI-rGO3T	BC-PANI-rGO4T	BC-PANI-rGO5T
10	67.18	211.50	252.25	221.28	204.45	163.50
20	57.15	169.00	195.25	175.50	155.00	124.23
40	53.40	145.31	162.75	149.38	127.38	103.63
60	52.67	136.00	151.08	140.13	117.04	96.04
80	52.59	131.03	144.91	135.09	111.63	91.97
100	51.68	127.68	140.60	131.93	108.15	89.30





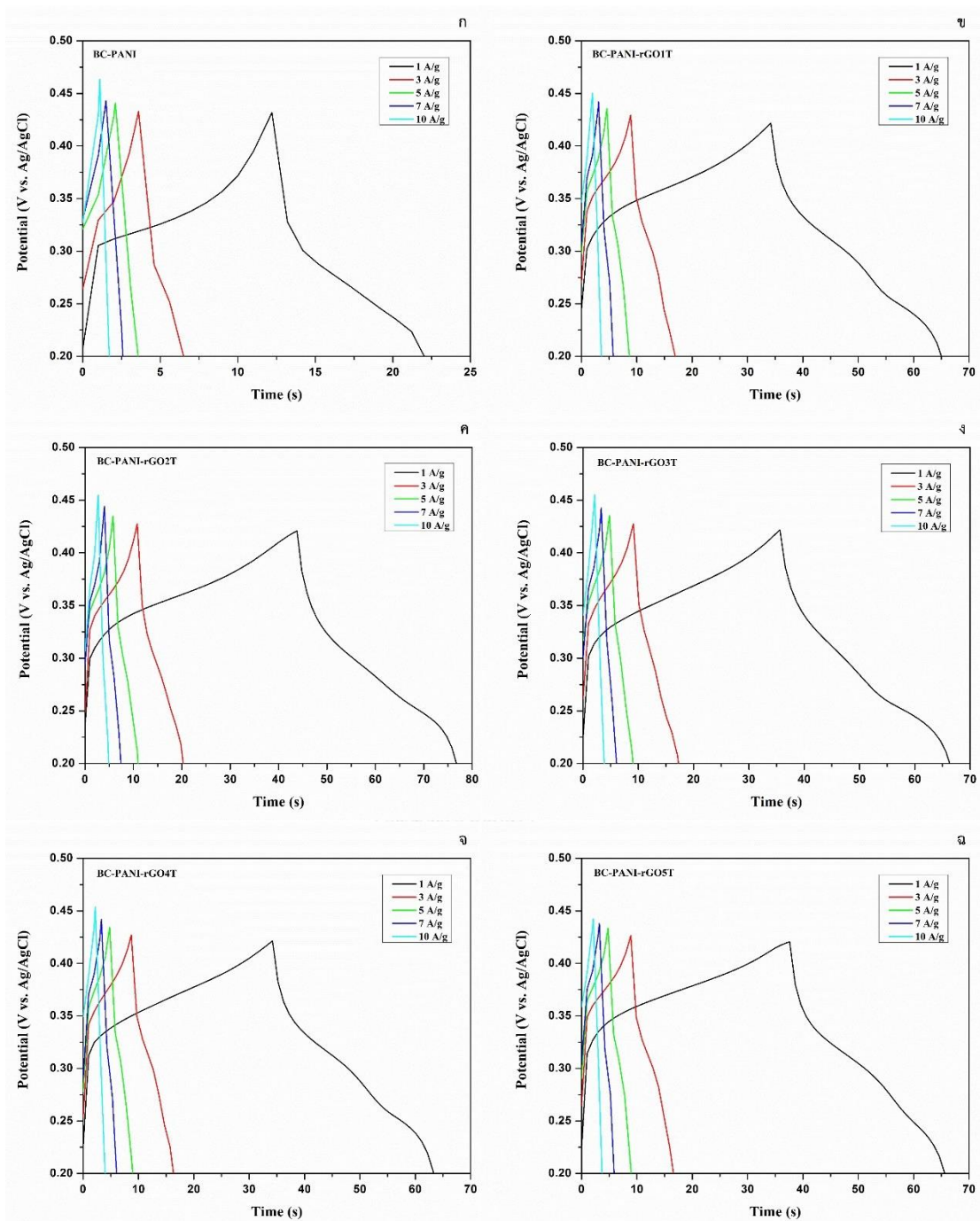
รูปที่ 4.41 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรเปรียบเทียบกับที่อัตราการสแกน 10 mV/s (ก), 20 mV/s (ข), 40 mV/s (ค), 60 mV/s (ง), 80 mV/s (จ), และ 100 mV/s (ฉ)

เมื่อทำการเปรียบเทียบไชคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรที่อัตราการสแกนเท่ากันดังแสดงในรูปที่ 4.41 (ก-ฉ) ประกอบกับค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ได้จากการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.9 พบว่าที่อัตราการสแกน 10 mV/s ฟิล์ม BC-PANI, BC-PANI-rGO1T,



BC-PANI-rGO2T, BC-PANI-rGO3T, BC-PANI-rGO4T และ BC-PANI-rGO5T จะแสดงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ประมาณ 67.18, 211.50, 252.25, 221.28, 204.45, 163.50 F/g ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อทำการย้อมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีนด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ อาจเป็นผลมาจากความสามารถในการนำไฟฟ้าและพื้นที่ผิวที่เพิ่มมากขึ้นของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Luo และคณะ [166] โดยเฉพาะอย่างยิ่งฟิล์ม BC-PANI-rGO2T จะมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมากที่สุด แต่เมื่อทำการย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เพิ่มมากขึ้น ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะจะมีค่าน้อยลง ทั้งนี้เนื่องจากความเป็นไฮโดรฟิลิกบนพื้นผิวของฟิล์มและพื้นที่ผิวของฟิล์มลดลง ในระหว่างขั้นตอนของการรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (GO) หมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นไฮโดรฟิลิกของ GO เช่น ไฮดรอกซิล อีพอกไซด์ และคาร์บอกซิลิก จะถูกแปลงกลับมาเป็นพันธะคู่  $sp^2$  อีกครั้งในบางส่วน ส่งผลให้เกิดเป็นแผ่นนาโนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่มีโครงสร้างเกิดการเกาะรวมตัวกันกลับมาเป็นโครงสร้างที่คล้ายกับแกรไฟต์อีกครั้ง (Graphite restacking) แล้วไปปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสดังแสดงในผลของ SEM จึงทำให้ฟิล์มที่ได้มีพื้นที่ผิวน้อยลงและมีความเป็นไฮโดรโฟบิกเพิ่มมากขึ้น ส่งผลทำให้ความต้านทานไฟฟ้าภายในของฟิล์มเพิ่มขึ้น ความสามารถในการแพร่ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เข้าไปในฟิล์มจึงลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Guan และคณะ [1] โดยทั่วไปที่อัตราการสแกนต่ำๆ อัตราการแพร่ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เข้าไปยังขั้วไฟฟ้าจะสูง ส่งผลทำให้มีการแพร่ของไอออนจากสารละลายเข้าไปสะสมบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าได้อย่างรวดเร็ว จึงมีการดูดซับและคายออกของไอออนที่พื้นผิวน้อยลง เมื่ออัตราการสแกนเพิ่มขึ้นจะทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับและคายออกของไอออนที่พื้นผิวน้อยลง ดังนั้นค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะจะมีค่าลดลงตามอัตราการสแกนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของความต้านทานไฟฟ้าภายในของวัสดุ

สำหรับการศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยเทคนิคกลาวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic charge-discharge; GCD) จะถูกนำมาทดสอบฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-PANI-rGO1T, BC-PANI-rGO2T, BC-PANI-rGO3T, BC-PANI-rGO4T และ BC-PANI-rGO5T) เปรียบเทียบกับฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีน (BC-PANI) โดยจะทำการทดสอบในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า 0.2-0.45 โวลต์ ที่อัตราการความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1, 3, 5, 7 และ 10 แอมแปร์ต่อกรัม ซึ่งมีผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.42 (ก-จ) จะเห็นว่ากราฟ GCD ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรมีลักษณะเป็นรูปทรงสามเหลี่ยมที่บิดเบี้ยวเล็กน้อย (Slightly distorted triangular shapes) ซึ่งแสดงถึงพฤติกรรมแบบการเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (Electrochemical double layer capacitors; EDLCs) จากรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และแสดงพฤติกรรมแบบการเก็บประจุเทียม (Pseudocapacitance behavior) จากพอลิอะนิลีนและแบคทีเรียเซลลูโลส นอกจากนี้ยังไม่พบ IR drop ในช่วงของการดิสชาร์จ ซึ่งชี้ให้เห็นว่า

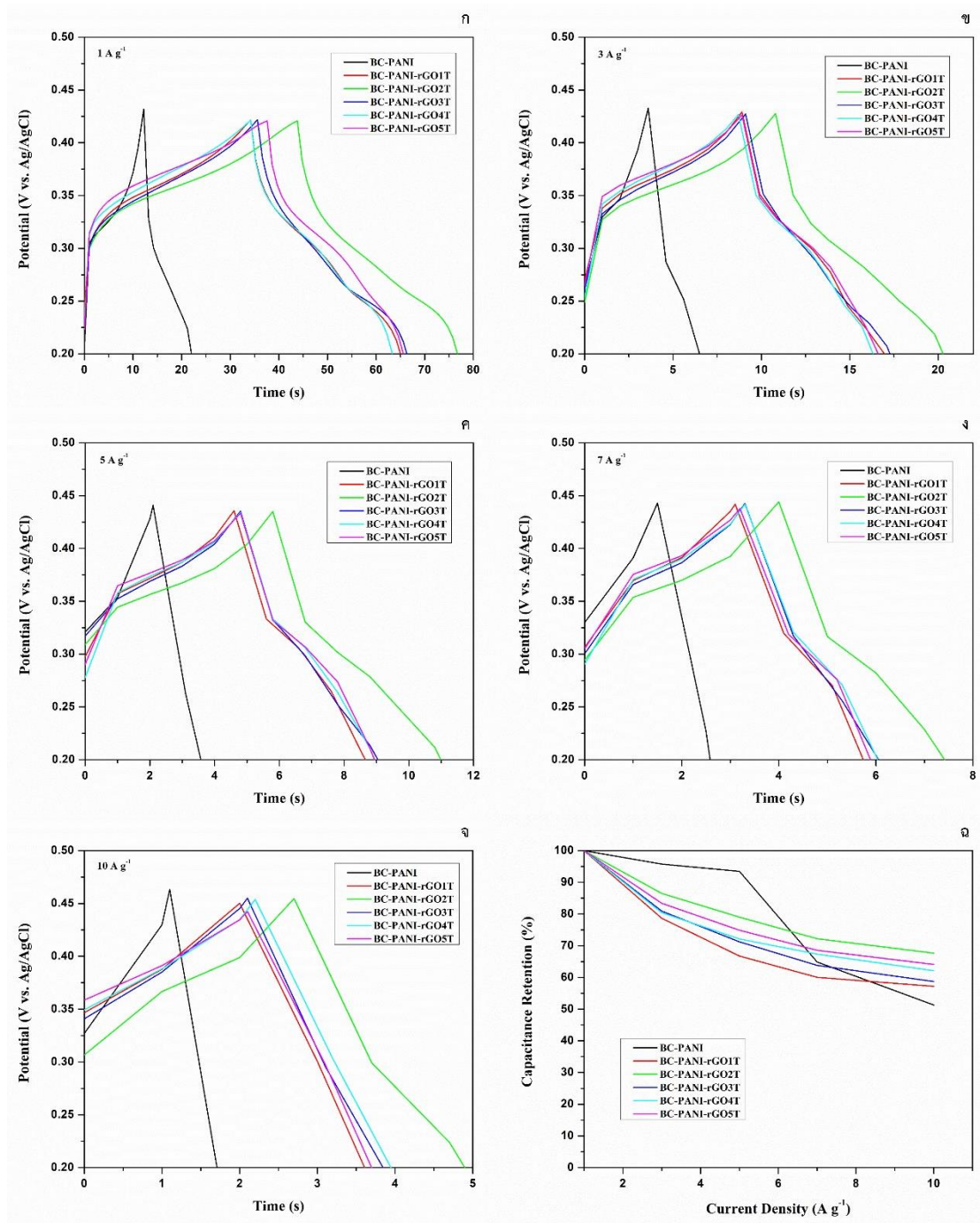


รูปที่ 4.42 กราฟ GCD ของ BC-PANI (ก), BC-PANI-rGO1T (ข), BC-PANI-rGO2T (ค), BC-PANI-rGO3T (ง), BC-PANI-rGO4T (จ) และ BC-PANI-rGO5T (ฉ) ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1-10 A/g

ในพื้นที่ผิวของวัสดุมีความต้านทานไฟฟ้าภายในที่ต่ำ จึงทำให้ไอออนสามารถแพร่เข้าและออกได้อย่างรวดเร็ว (Fast charge) และเมื่อพิจารณาถึงผลของอัตราการให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่

เพิ่มขึ้น จะเห็นว่าข้อไฟฟ้าที่เตรียมได้จากแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรจะใช้เวลาในการชาร์จ-ดิสชาร์จที่เร็วขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่าไอออนสามารถแพร่เข้าและออกได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งสอดคล้องกับผลของ CV

นอกจากนี้จากรูปที่ 4.43 (ก-ฉ) ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 1 A/g จะสังเกตเห็นว่าเวลาที่ใช้ในการดิสชาร์จของแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรจะมีค่าตามลำดับดังนี้ BC-PANI-rGO2T > BC-PANI-rGO3T > BC-PANI-rGO1T > BC-PANI-rGO4T > BC-PANI-rGO5T > BC-PANI ซึ่งบ่งบอกถึงการเก็บประจุไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นเมื่อทำการย้อมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีนด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ แต่เมื่อทำการย้อมถึงจุดหนึ่งจะแสดงค่าการเก็บประจุไฟฟ้าที่ลดลง โดยค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะและประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้จากทุกสูตรที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ จะแสดงในตารางที่ 4.10 จะเห็นว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมีค่าเพิ่มขึ้นและลดลงในลักษณะเช่นเดียวกับผลของ CV ตัวอย่างเช่นที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 1 A/g ฟิล์ม BC-PANI-rGO2T, BC-PANI-rGO3T, BC-PANI-rGO1T, BC-PANI-rGO4T, BC-PANI-rGO5T และ BC-PANI แสดงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ประมาณ 150.87, 140.21, 139.81, 133.23, 128.74 และ 44.42 F/g ตามลำดับ จากผลการทดสอบนี้ชี้ให้เห็นว่าฟิล์ม BC-PANI-rGO2T มีประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าสูงที่สุด เนื่องจากมีความต้านทานไฟฟ้าภายในต่อการดูดซับอิเล็กโทรไลต์ที่ต่ำที่สุด ซึ่งความต้านทานไฟฟ้าภายในจะแปรผกผันกับพื้นที่ผิวของวัสดุและความเป็นไฮโดรโฟบิก กล่าวคือ ยิ่งวัสดุมีพื้นที่ผิวดำ ค่าความต้านทานไฟฟ้าภายในก็จะยิ่งสูง และยิ่งมีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูง ค่าความต้านทานไฟฟ้าภายในก็จะยิ่งสูงด้วยเช่นกัน นอกจากนี้ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่เตรียมได้จากทุกสูตรยังมีประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าได้มากกว่า 50% เมื่อให้อัตราความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเข้าไปจนถึง 10 A/g โดยเฉพาะอย่างยิ่งฟิล์ม BC-PANI-rGO2T จะมีประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้ามากที่สุดอยู่ที่ประมาณ 67.67% แสดงให้เห็นว่าข้อไฟฟ้าที่เตรียมได้มีเสถียรภาพในการทำเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ดีได้ แต่ควรมีการเติมสารป้องกันการเกิดการซ้อนทับกัน (Anti-restacking agent) ในระหว่างการทำย้อม เพื่อป้องกันปัญหาการเกิดการซ้อนทับกันของแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ แต่ข้อไฟฟ้าที่เตรียมได้จากฟิล์ม BC-PANI-rGO ได้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่น้อยกว่าฟิล์ม BC-rGO ทั้งนี้เนื่องจากค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ได้ยังไม่ใช้ประสิทธิภาพที่แท้จริงของฟิล์ม BC-PANI-rGO เนื่องจากพอลิอะนิลีนจะทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพในภาวะที่เป็นกรดหรือเป็นกลาง จึงควรใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรดหรือเกลือที่เป็นกลางอาจทำให้ข้อไฟฟ้าที่เตรียมได้แสดงประสิทธิภาพที่ดีกว่า



รูปที่ 4.43 กราฟ GCD ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสทุกสูตรเปรียบเทียบกับที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (ก) 1 A/g, (ข) 3 A/g, (ค) 5 A/g, (ง) 7 A/g, (จ) 10 A/g และ (ฉ) กราฟแสดงประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าต่ออัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

ตารางที่ 4.10 ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะและประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าของฟิล์มแบคทีเรีย เซลลูโลสที่เตรียมได้ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่างๆ

Current density (A/g)	Specific capacitance (F/g)					
	BC-PANI	BC-PANI-rGO1T	BC-PANI-rGO2T	BC-PANI-rGO3T	BC-PANI-rGO4T	BC-PANI-rGO5T
1	44.42	139.81	150.87	140.21	133.23	128.74
3	42.53	109.96	130.50	113.46	107.15	107.35
5	41.51	93.33	119.21	99.86	96.10	96.41
7	28.81	83.93	108.96	89.44	89.73	88.27
10	22.79	79.95	102.09	82.35	82.74	82.52
Current density (A/g)	Capacitance retention (%)					
	BC-PANI	BC-PANI-rGO1T	BC-PANI-rGO2T	BC-PANI-rGO3T	BC-PANI-rGO4T	BC-PANI-rGO5T
1	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
3	95.75	78.65	86.50	80.92	80.42	83.38
5	93.45	66.75	79.01	71.22	72.13	74.88
7	64.86	60.03	72.22	63.79	67.35	68.57
10	51.30	57.18	67.67	58.73	62.10	64.10

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

การเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลสที่มีความยืดหยุ่นและมีสมบัตินำไฟฟ้าจากวัสดุที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้า อาทิ รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และพอลิอะนิลีน สามารถเตรียมได้ประสบความสำเร็จด้วยการย้อมทางกายภาพ โดยการทดลองจะแบ่งออกเป็น 5 ส่วนหลักคือ ส่วนแรกจะทำการสังเคราะห์สารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ (GO) และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (rGO) แล้วพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR และ XRD ส่วนที่สองจะทำการเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (CA-rGO) โดยจะทำการผสมสารละลายเซลลูโลสต่อสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วน 1:0.25, 1:0.50 และ 1:1 โดยปริมาตร แล้วรีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรตให้ได้เป็นฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ (CA-rGO0.25, CA-rGO0.50 และ CA-rGO1) แล้วพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR, CHN analysis, SEM, TGA, CV และ GCD ส่วนที่สามจะทำการเตรียมฟิล์มแบบคิรีเยเซลลูโลส (BC) โดยการเพาะเลี้ยงในอาหารเลี้ยงเชื้อเป็นเวลา 5 วัน (BC1), 10 วัน (BC2) และ 15 วัน (BC3) แล้วพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR, SEM, TEM และสมบัติทนแรงดึง (Tensile properties) ส่วนที่สี่จะทำการเตรียมฟิล์มแบบคิรีเยเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (BC-rGO) โดยจะทำการย้อมด้วยสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ เป็นจำนวน 5, 10, 15 และ 20 ครั้ง แล้วรีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรตให้ได้เป็นฟิล์มแบบคิรีเยเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-rGO5T, BC-rGO10T, BC-rGO15T และ BC-rGO20T) แล้วพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR, XRD, SEM, TGA, CV, GCD, สมบัติทนแรงดึง (Tensile properties), ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistance), การทดสอบความสามารถในการเปียกน้ำ และการทดสอบต่อวงจรไฟฟ้าแบบอนุกรมของฟิล์มที่เตรียมได้ สุดท้ายส่วนที่ห้าจะทำการเตรียมฟิล์มแบบคิรีเยเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (BC-PANI-rGO) โดยสังเคราะห์พอลิอะนิลีนลงบนแบบคิรีเยเซลลูโลสด้วยสารละลายผสมของอะนิลีน กรดซัลฟิวริก และแอมโมเนียมเปอร์ออกไซด์ซัลเฟต ในอัตราส่วน 1:1.5:1.25 โมล ตามลำดับ แล้วย้อมฟิล์มแบบคิรีเยเซลลูโลส/พอลิอะนิลีนต่อด้วยสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ เป็นจำนวน 1, 2, 3, 4 และ 5 ครั้ง หลังจากนั้นจะทำการรีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรตให้ได้เป็นฟิล์มแบบคิรีเยเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในสูตรต่างๆ (BC-PANI-rGO1T, BC-PANI-rGO2T, BC-PANI-rGO3T, BC-PANI-rGO4T และ BC-PANI-rGO5T) แล้วพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR, SEM, CV และ GCD ซึ่งสรุปผลการทดลองทั้งหมดจะเป็นดังนี้

## 5.1 สรุปผลการทดลอง

### 5.1.1 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

สารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้จากผงแกรไฟต์ตามวิธีของ Hummers เพื่อทำให้เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันต่างๆ แทรกตัวอยู่บนแผ่นระนาบของแกรไฟต์ และแผ่นระนาบของแกรไฟต์ถูกถ่างออกให้กว้างขึ้น เมื่อนำไปโซนิเคทจะทำให้แผ่นระนาบของแกรไฟต์หลุดออกจากกันเป็นแผ่นระนาบเดี่ยวของแกรฟีนออกไซด์ จึงสามารถกระจายตัวในน้ำเป็นสารแขวนลอยแกรฟีนออกไซด์ได้ดี และเมื่อนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR และ XRD ให้ผลที่สอดคล้องกัน คือพบพีกเอกลักษณ์ของหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนและเกิดการเปลี่ยนแปลงของระนาบผลึก แสดงให้เห็นว่าสามารถสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์จากผงแกรไฟต์ได้จริง และเมื่อทำการรีดิวซ์ด้วยไฮดราซีนไฮเดรตที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนออก แล้วทำการตรวจสอบด้วยเทคนิค FTIR และ XRD ให้ผลที่สอดคล้องกันเช่นเดียวกัน คือพบพีกเอกลักษณ์ของหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนลดลงแต่ยังคงมีหลงเหลืออยู่ในโครงสร้าง และเกิดการเปลี่ยนแปลงของระนาบผลึกกลับไปมีลักษณะคล้ายกับผงแกรไฟต์แต่เป็นพีกที่บroadและมีความเข้มอ่อนมาก แสดงให้เห็นถึงการเรียงซ้อนกันของแผ่นระนาบรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ไม่เป็นระเบียบเหมือนของแกรไฟต์ จึงสรุปได้ว่าสามารถสังเคราะห์รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ได้จริง

### 5.1.2 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

จากผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยเทคนิค FTIR, CHN analysis และ SEM สามารถสรุปได้ว่ามีรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เกาะอยู่บนพื้นผิวของฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์อยู่จริง โดยคาดว่าเกิดการยึดเกาะกันด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างเซลลูโลสและออกซิเจนที่เหลืออยู่บนรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ซึ่งส่งผลให้ฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีขึ้นเมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค TGA โดยมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 330-340 องศาเซลเซียส ซึ่งมีอุณหภูมิการสลายตัวที่สูงกว่าฟิล์มฐานเซลลูโลสที่ไม่ได้มีการผสม และจากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA เพื่อดูภาวะการเตรียมฟิล์มคาร์บอนในอนาคต สามารถสรุปได้ว่าหากต้องการนำฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ไปเผาเพื่อทำให้เป็นฟิล์มคาร์บอนจะต้องนำฟิล์มฐานเซลลูโลสที่เตรียมได้ไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 370 องศาเซลเซียสขึ้นไป และจากผลการศึกษาสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV และ GCD ให้ผลการทดสอบที่สอดคล้องกันคือ ฟิล์มฐานเซลลูโลสที่เตรียมได้แสดงพฤติกรรมแบบการเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (Electrochemical double layer capacitors; EDLCs) จากรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และแสดงพฤติกรรมแบบการเก็บประจุเทียม



(Pseudocapacitance behavior) จากเซลลูโลส โดย CA-rGO1 จะแสดงพฤติกรรมการเก็บประจุไฟฟ้าได้มากที่สุด มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะประมาณ 40.95 F/g ที่อัตราการสแกน 10 mV/s จากผลของ CV และ 6.45 F/g ที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 1 A/g จากผลของ GCD นอกจากนี้ยังมีประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้า 59.69% เมื่อให้อัตราความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจนถึง 10 A/g ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มีเสถียรภาพในการเก็บประจุที่ดี แต่ทว่ามีความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ต่ำมาก ซึ่งโดยปกติทั่วไปค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ทำจากคาร์บอนจะมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะอยู่ที่ประมาณ 0.1-12,000 F/g จึงกล่าวได้ว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้อาจไม่เหมาะสำหรับการนำมาทำเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีประสิทธิภาพได้เท่าที่ควร นอกจากนี้ฟิล์มฐานเซลลูโลส/รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ มีลักษณะแข็งแปรแตกหักออกจากกันและไม่สามารถเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มที่มีความยืดหยุ่นได้

### 5.1.3 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสแอโรเจล

จากผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสแอโรเจลที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค FTIR, SEM และ TEM สรุปได้ว่าสามารถเตรียมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสแอโรเจลจากคอมบูชาสโคบีเพลลิวเคิล (Kombucha SCOBY pellicle) ที่เกิดจากการเพาะเลี้ยงในอาหารเลี้ยงเชื้อเป็นเวลา 5 วัน, 10 วัน และ 15 วัน ได้จริง โดยฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสแอโรเจลที่เตรียมได้จะมีโครงสร้างเป็นเครือข่ายของเส้นใยแบบ Interpenetrating network จึงสามารถแสดงลักษณะของวัสดุที่มีรูพรุนในขณะแห้งและแสดงลักษณะเป็นไฮโดรเจลในขณะเปียกได้ และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยที่เพิ่มขึ้นเมื่อให้เวลาในการเพาะเลี้ยงเชื้อที่มากขึ้น โดยฟิล์ม BC3 ที่ให้เวลาในการเลี้ยงเชื้อเป็นเวลา 15 วัน จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยที่ใหญ่ที่สุด และมีความหนาของฟิล์มที่มากที่สุดประมาณ 30.50  $\mu\text{m}$  จึงให้ผลการทดสอบสมบัติทนแรงดึง (Tensile properties) ที่สูงที่สุด โดยฟิล์ม BC3 วัดค่าความทนแรงดึงได้ประมาณ 25.56 MPa และมีระยะยืด ณ จุดขาดที่ประมาณ 12.66% ซึ่งมีความแข็งแรงและความยืดหยุ่นมากกว่า เนื่องจากมีเวลาในการเติบโตของโครงสร้างเครือข่ายของเซลลูโลสที่สูงกว่า ทางคณะผู้วิจัยจึงเลือกฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ให้เวลาในการเพาะเลี้ยงเชื้อเป็นเวลา 15 วัน (BC3) มาใช้ในการเตรียมเป็นฟิล์มฐานเซลลูโลสแอโรเจลที่มีความยืดหยุ่นและมีสมบัตินำไฟฟ้าจากวัสดุที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าต่อไป

### 5.1.4 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นแผ่นฟิล์มที่มีความยืดหยุ่นและสามารถบิดงอได้ จึงสรุปได้ว่าสามารถเตรียมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่

ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่มีความยืดหยุ่นได้จริงด้วยวิธีการย้อมทางกายภาพ และจากผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยเทคนิค FTIR, XRD และ SEM สรุปได้ว่าเส้นใยของแบคทีเรียเซลลูโลสจะถูกปกคลุมไปด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และมีแนวโน้มที่จะฟอร์มตัวกันเป็นผลึกอันเนื่องมาจากการเกิดแรงยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลที่รอยต่อของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลหรือคาร์บอกซิลที่หลงเหลืออยู่ในโครงสร้างของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์กับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของแบคทีเรียเซลลูโลส และความเป็นผลึกของแบคทีเรียเซลลูโลสจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการย้อมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในจำนวนครั้งที่เพิ่มมากขึ้น จึงสามารถยืนยันได้ว่าการยึดเหนี่ยวกันทางกายภาพระหว่างแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และแบคทีเรียเซลลูโลสจริง ซึ่งส่งผลให้ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น เนื่องจากการเสริมแรงของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ทำให้มีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น โดยจากการทดสอบสมบัติทนแรงดึง (Tensile properties) จะเห็นว่าค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) จะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญจาก  $716.82 \pm 131.06$  MPa ของฟิล์ม BC-rGO5T ไปจนถึง  $7721.50 \pm 2615.80$  MPa ของฟิล์ม BC-rGO20T นอกจากนี้ยังส่งผลทำให้มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีขึ้นด้วย เมื่อทำการตรวจสอบด้วยเทคนิค TGA โดยมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 340.33-358.00 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้มีการย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่มีอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 338.86 องศาเซลเซียส และจากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA เพื่อดูภาวะการเตรียมฟิล์มคาร์บอนในอนาคต สามารถสรุปได้ว่าหากต้องการนำฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ไปเผาเพื่อทำให้เป็นฟิล์มคาร์บอนจะต้องนำฟิล์มไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียสขึ้นไป และจากผลการทดสอบค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistance) ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ พบว่าฟิล์มที่มีการย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในจำนวนครั้งที่มากขึ้นมีแนวโน้มที่จะมีค่าความต้านทานไฟฟ้าลดลง เพื่อเป็นการยืนยันว่าฟิล์มคอมพอสิตที่เตรียมได้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ จึงได้ทำการทดสอบต่อวงจรไฟฟ้าแบบอนุกรมง่ายๆ กับหลอดไฟ LED ซึ่งผลปรากฏว่าสามารถทำให้หลอดไฟ LED สว่างขึ้นได้ จึงแสดงให้เห็นว่าฟิล์มคอมพอสิตที่เตรียมได้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้จริง ซึ่งเป็นผลมาจากแผ่นนาโนของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ถูกดูดซึมเข้าไปในแบคทีเรียเซลลูโลสและตกตะกอนอยู่บนพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสได้อย่างสม่ำเสมอ และเมื่อนำมาทดสอบหยดน้ำเพื่อดูลักษณะทางกายภาพและการตอบสนองต่อความสามารถในการเปียกน้ำ (Water wettability) ของฟิล์ม พบว่าฟิล์มคอมพอสิตที่มีจำนวนครั้งในการย้อมเพิ่มขึ้นจะมีความชุ่มชื้นที่เพิ่มมากขึ้นและมีความสามารถในการเปียกน้ำบนพื้นผิวของฟิล์มที่ลดลง เป็นผลมาจากความเป็นไฮโดรโฟบิกที่เพิ่มขึ้นของพื้นผิวของฟิล์ม ขั้วไฟฟ้าแบบตัวเองได้และปราศจากสารยึดเกาะจะถูกสร้างขึ้นจากฟิล์มคอมพอสิตของแบคทีเรียเซลลูโลสและ

รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ เพื่อทดสอบสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV และ GCD ซึ่งให้ผลการทดสอบที่สอดคล้องกันคือ แสดงพฤติกรรมแบบการเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (Electrochemical double layer capacitors; EDLCs) จากรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และแสดงพฤติกรรมแบบการเก็บประจุเทียม (Pseudocapacitance behavior) จากแบคทีเรียเซลลูโลส และความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าจะมีค่าลดลงเมื่อทำการย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในจำนวนครั้งที่เพิ่มมากขึ้น โดยฟิล์ม BC-rGO5T จะมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงที่สุดประมาณ 234.90 F/g ที่อัตราการสแกน 10 mV/s จากผลของ CV และ 192.23 F/g ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 1 A/g จากผลของ GCD ทั้งนี้เนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าภายในจะแปรผกผันกับพื้นที่ผิวของวัสดุและความเป็นไฮโดรโฟบิก ส่งผลต่อความสามารถในการแพร่ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ กล่าวคือ ยิ่งวัสดุมีพื้นที่ผิวดำ ค่าความต้านทานไฟฟ้าภายในก็จะยิ่งสูง และยิ่งมีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูง ค่าความต้านทานไฟฟ้าภายในก็จะยิ่งสูงด้วย ส่งผลทำให้ความสามารถในการแพร่ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ต่ำ ดังนั้นการดัดแปรฟิล์มคอมพอสิตของแบคทีเรียเซลลูโลสและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ให้มีความเป็นไฮโดรฟิลิกจึงมีความจำเป็นอย่างมากเพื่อปรับปรุงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะให้มีค่าเพิ่มมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ฟิล์ม BC-rGO5T ยังมีประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้ามากที่สุดอยู่ที่ประมาณ 66.26% เมื่อให้อัตราความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเข้าไปจนถึง 10 A/g แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้มีเสถียรภาพในการทำเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ดีได้ แต่ควรมีการเติมสารป้องกันการเกิดการซ้อนทับกัน (Anti-restacking agent) ในระหว่างการย้อม เพื่อป้องกันปัญหาการเกิดการซ้อนทับกันของแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

#### 5.1.5 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

จากผลการทดสอบของฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ทางคณะผู้วิจัยจึงเลือกที่จะทำการย้อมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์บนฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีนด้วยวิธีการย้อมทางกายภาพเป็นจำนวน 1-5 ครั้งเท่านั้น ซึ่งได้ฟิล์มที่มีลักษณะเป็นแผ่นฟิล์มที่มีความยืดหยุ่นและสามารถบิดงอได้เช่นเดียวกัน จึงสรุปได้ว่าสามารถเตรียมฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่มีความยืดหยุ่นได้จริง และจากผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของฟิล์มคอมโพสิตด้วยเทคนิค FTIR และ SEM สรุปได้ว่าเส้นใยของแบคทีเรียเซลลูโลสจะถูกปกคลุมไปด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์อันเนื่องมาจากการเกิดแรงยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลที่รอยต่อของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลหรือคาร์บอกซิลที่หลงเหลืออยู่ในโครงสร้างของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์กับหมู่ฟังก์ชันอะมิโนของแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีน จึงสามารถยืนยันได้ว่าการยึดเหนี่ยวกันทางกายภาพระหว่างแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีนอยู่จริง นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้าแบบตัวเองได้และปราศจากสารยึดเกาะจะถูกสร้าง

ขึ้นจากฟิล์มคอมโพสิตของแบคทีเรียเซลลูโลส/พอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ เพื่อทดสอบสมบัติการเก็บประจุไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV และ GCD ซึ่งให้ผลการทดสอบที่สอดคล้องกันคือ แสดงพฤติกรรมแบบการเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (Electrochemical double layer capacitors; EDLCs) จากรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และแสดงพฤติกรรมแบบการเก็บประจุเทียม (Pseudocapacitance behavior) จากพอลิอะนิลีนและแบคทีเรียเซลลูโลส และความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อทำการย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ในจำนวนครั้งที่เพิ่มมากขึ้น แต่เมื่อทำการย้อมถึงจุดหนึ่งจะแสดงค่าการเก็บประจุไฟฟ้าที่ลดลง โดยฟิล์ม BC-PANI-rGO2T จะมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงที่สุดประมาณ 252.25 F/g ที่อัตราการสแกน 10 mV/s จากผลของ CV และ 150.87 F/g ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่ 1 A/g จากผลของ GCD ทั้งนี้เนื่องจากมีความต้านทานไฟฟ้าภายในต่อการดูดซับอิเล็กโทรไลต์ที่ต่ำที่สุด นอกจากนี้ฟิล์มคอมโพสิตที่เตรียมได้จากทุกสูตรยังมีประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้าได้มากกว่า 50% เมื่อให้อัตราความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเข้าไปจนถึง 10 A/g โดยเฉพาะอย่างยิ่งฟิล์ม BC-PANI-rGO2T จะมีประสิทธิภาพในการเก็บประจุไฟฟ้ามากที่สุดอยู่ที่ประมาณ 67.67% แสดงให้เห็นว่าชีวไฟฟ้าที่เตรียมได้มีเสถียรภาพในการทำเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ดีได้ แต่ควรมีการเติมสารป้องกันการเกิดการซ้อนทับกัน (Anti-restacking agent) ในระหว่างการย้อม เพื่อป้องกันปัญหาการเกิดการซ้อนทับกันของแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เช่นเดียวกัน นอกจากนี้ชีวไฟฟ้าที่เตรียมได้จากฟิล์ม BC-PANI-rGO ได้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่น้อยกว่าฟิล์ม BC-rGO ทั้งนี้เนื่องจากค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ได้ยังไม่ใช้ประสิทธิภาพที่แท้จริงของฟิล์ม BC-PANI-rGO เนื่องจากพอลิอะนิลีนจะทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพในภาวะที่เป็นกรดหรือเป็นกลาง จึงควรใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรดหรือเกลือที่เป็นกลางอาจทำให้ชีวไฟฟ้าที่เตรียมได้แสดงประสิทธิภาพที่ดีขึ้น

จากผลการทดสอบทั้งหมดสรุปได้ว่า สามารถเตรียมฟิล์มฐานเซลลูโลสที่มีความยืดหยุ่นจากวัสดุที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้า อาทิ รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ และ/หรือ พอลิอะนิลีนได้ นอกจากนี้ฟิล์มที่เตรียมได้ยังมีความสามารถในการนำไฟฟ้าและสามารถนำไปใช้งานทางด้านการเก็บประจุไฟฟ้าได้จริง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และฟิล์มแบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ควรมีการเติมสารป้องกันการเกิดการซ้อนทับกัน (Anti-restacking agent) ในระหว่างการย้อม เพื่อป้องกันปัญหาการเกิดการซ้อนทับกันของแผ่นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

5.2.2 พิล์มแบบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์และฟิล์มแบบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์ ควรมีการดัดแปรให้มีความเป็นไฮโดรฟิลิกเพิ่มขึ้น เพื่อปรับปรุงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะให้มีค่าเพิ่มมากยิ่งขึ้น

5.2.3 พิล์มแบบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์ควรนำไปศึกษาสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อน เพื่อนำไปใช้งานทางด้านอื่นๆ ต่อไป

5.2.4 ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากฟิล์มแบบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์ควรใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกรดหรือเกลือที่เป็นกลางอาจทำให้ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้แสดงประสิทธิภาพที่ดีขึ้น

5.2.5 ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้จากฟิล์มแบบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์และฟิล์มแบบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์ ควรนำไปศึกษาเสถียรภาพต่อจำนวนรอบในการใช้งาน (Cycle stability) และศึกษาอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีเชิงเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) เพื่อดูประสิทธิภาพในการนำไปใช้งานทางด้านการเก็บประจุไฟฟ้าต่อไป

5.2.6 พิล์มแบบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยรีดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์และฟิล์มแบบคทีเรียเซลลูโลสที่ย้อมด้วยพอลิอะนิลีนและรีดิวิซ์แกรฟีนออกไซด์ ควรนำไปศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าที่มีผลต่อภาวะแวดล้อมอื่นๆ เช่น ความร้อน หรือ pH เพื่อนำไปใช้งานในด้านอื่นๆ ต่อไป เช่น เซ็นเซอร์ เป็นต้น





## ภาคผนวก ก

## สมบัติการเก็บประจุไฟฟ้า

1. วิธีการคำนวณค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะจากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV) โดยจะคำนวณผ่านสมการ:

$$C_s = \int_{V_a}^{V_c} i dV / (vmV)$$

เมื่อ  $C_s$  = ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (F/g)

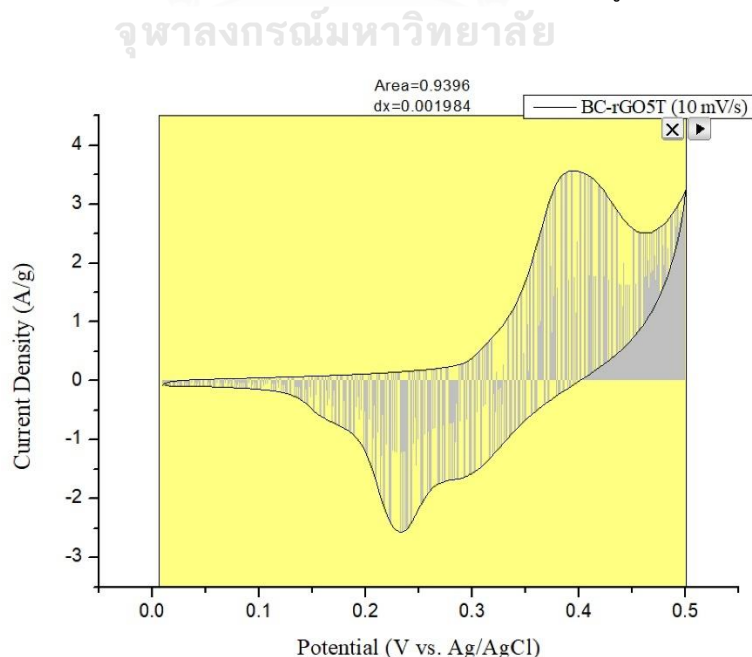
$i$  = กระแสไฟฟ้า (A)

$V$  = ช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า (จาก  $V_a$  ถึง  $V_b$ ) (V)

$v$  = อัตราการสแกน (mV/s)

$m$  = มวลของวัสดุที่ทดสอบ (g)

ยกตัวอย่างเช่นในกรณีของฟิล์ม BC-rGO5T ข้อมูลที่ได้จากเครื่อง Potentiostat/galvanostat instrument จะเป็นข้อมูลระหว่างค่ากระแสไฟฟ้ากับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ซึ่งจากสมการที่ใช้ในการคำนวณ ค่ากระแสไฟฟ้าจะต้องนำมาหารด้วยมวลของวัสดุที่ทดสอบหรือน้ำหนักของฟิล์มที่ใช้ในการทำขั้วไฟฟ้าก่อน แล้วจึงนำไปสร้างกราฟระหว่างความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าต่อน้ำหนัก (A/g) กับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (V) แล้วทำการอินทิเกรตเพื่อหาพื้นที่ใต้กราฟดังรูป





หลังจากนั้นจะนำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ได้มาคำนวณต่อตามสมการข้างต้น กล่าวคือ นำค่าพื้นที่ใต้กราฟมาหารด้วยอัตราสแกน (V/s) คูณด้วยความกว้างของความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ (V) จะได้ว่า

$$C_s = \frac{0.9396}{(0.01 \times 0.4)}$$

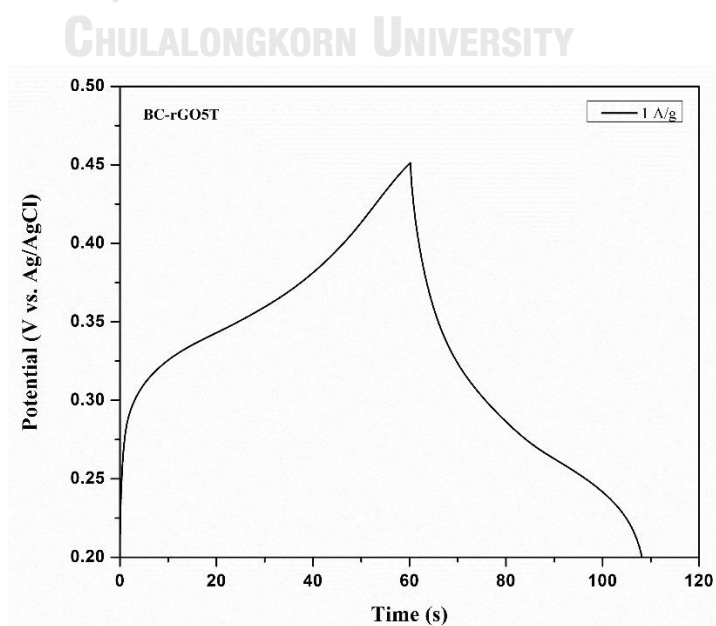
$$C_s = 234.90 \text{ F/g}$$

2. วิธีการคำนวณค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะจากเทคนิคกลวงอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (GCD) โดยจะคำนวณผ่านสมการ:

$$C_s = (I\Delta t)/(\Delta Vm)$$

- เมื่อ  $C_s$  = ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (F/g)  
 $I$  = ค่ากระแสไฟฟ้าที่ให้ในอัตราคงที่ (A)  
 $t$  = เวลาที่ใช้ในช่วงดิสชาร์จ (s)  
 $\Delta V$  = ช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้า (V)  
 $m$  = มวลของวัสดุที่ทดสอบ (g)

ยกตัวอย่างเช่นในกรณีของฟิล์ม BC-rGO5T ข้อมูลที่ได้จากเครื่อง Potentiostat/galvanostat instrument จะเป็นข้อมูลระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้ากับเวลาที่ใช้ดังรูป



โดยที่จะให้ค่ากระแสไฟฟ้าในอัตราที่คงที่ (A) ต่อมวลของวัสดุที่ทดสอบ (g) ซึ่งจากสมการที่ใช้ในการคำนวณ จะนำเวลาที่ใช้ในช่วงดิสชาร์จมาคูณกับค่ากระแสไฟฟ้าที่ให้ในอัตราที่คงที่ต่อมวลของวัสดุที่ทดสอบ (A/g) แล้วหารด้วยความกว้างของความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ (V) จะได้ว่า

$$C_s = \frac{[1 \times (108.50 - 60.20)]}{(0.45 - 0.20)}$$

$$C_s = \frac{48.30}{0.25}$$

$$C_s = 192.23 \text{ F/g}$$

นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณประสิทธิภาพในการเก็บประจุได้จากการนำค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่อัตราการให้กระแสต่างๆ มาหารเทียบกับค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่อัตราการให้กระแสต่ำที่สุด แล้วคูณด้วย 100 ยกตัวอย่างเช่นในกรณีของฟิล์ม BC-rGO5T ที่อัตราการให้กระแสไฟฟ้า 10 A/g มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเท่ากับ 127.37 F/g จะได้ว่า

$$C_r = \frac{127.37}{192.23} \times 100$$

$$C_r = 66.26\%$$

ผลงานตีพิมพ์:

Polymer Engineering &amp; Science



Received: 1 March 2021 | Revised: 16 April 2021 | Accepted: 16 April 2021  
DOI: 10.1002/pen.25706

## RESEARCH ARTICLE

POLYMER  
ENGINEERING  
AND SCIENCE

WILEY

## Preparation and properties of bacterial cellulose/graphene oxide composite films using dyeing method

Nopparut Kiangkitiwan | Kawee Srikulkit

Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

**Correspondence**

Kawee Srikulkit, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand.  
Email: kawee@sc.chula.ac.th

**Funding information**

Chulalongkorn University, Grant/Award Number: Rachadapisek Sompote Fund (GCUGR1125633059D)

**Abstract**

In this study, bacterial cellulose (BC) hydrogels were cultured from a kombucha SCOBY starter. The scanning electron microscopy (SEM) results indicated that the dried BC exhibited an interpenetrating fibrous mat. The BC films harvested for 5, 10, and 15 days were 15–19, 14.4–24, and 30–31  $\mu\text{m}$  thick, respectively. Then, BC/graphene oxide (GO) composite films were prepared via the exhaust dyeing method. GO sheets penetrated the BC matrix, resulting in the formation of a BC/GO composite, as revealed by the SEM analysis results. The mechanical properties of the composite films were investigated. Compared with virgin BC, the tensile strength of the composite films was higher, while the %E at break was lower, resulting in a significant increase in the Young's modulus. The X-ray diffraction results indicated that an increase in the dyeing time (0.5–2 h) gradually induced cellulose crystalline conformation, which in turn affected the swelling ability, mechanical properties, and electrical properties of the BC/GO composite films. After the reduction of GO to reduced GO (rGO), flexible conductive BC/rGO films were obtained, as confirmed by their resistivity values. Thus, flexible conductive composite films with excellent mechanical properties were successfully fabricated.

**KEYWORDS**

bacterial cellulose/graphene oxide composites, dyeing method, mechanical and electrical properties

### 1 | INTRODUCTION

Polymer nanocomposites such as synthetic polymer/graphene nanocomposites and biopolymer-based nanocomposites such as natural rubber/graphene, synthetic rubber/ bacterial cellulose (BC), nanocellulose aerogel/graphene, BC/TiO<sub>2</sub>, and BC/nanoclay composites have been extensively investigated. For example, a polymethyl methacrylate (PMMA)/graphene oxide (GO) nanocomposite was prepared by immersing the aerogel in a viscous PMMA liquid.<sup>[1]</sup> The composites exhibited improved electrical and thermal conductivities. A natural rubber/graphene composite prepared by a

simple solution casting method was found to exhibit pressure sensitivity which is applicable for a smart device.<sup>[2]</sup> The carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber reinforced by BC whiskers was successfully prepared.<sup>[3]</sup> In another study, a syndiotactic polystyrene/GO aerogel was prepared by blending polystyrene and GO dispersion in a suitable organic medium, followed by supercritical CO<sub>2</sub> extraction. The resulting porous aerogel exhibited blue color because of Rayleigh light scattering.<sup>[4]</sup> Furthermore, polymer matrixes such as polyvinyl alcohol, poly(ethylene oxide), poly(vinylpyrrolidone), polydimethyldiallylammonium chloride, polyethyleneimine, and hydroxylpropylcellulose, have been demonstrated to

form GO composite hydrogels via hydrogen bonding.<sup>[5-8]</sup> BC, which is a type of nanocellulose containing 100% cellulose, is an interesting matrix. Interestingly, compared with lignocellulose, BC shows a networked nanofibrous structure and can be prepared in various forms, including hydrogels, dispersions, aerogels, and films. The extraction of lignocellulose, which is composed of lignin and cellulose, from plants is a tedious task as it involves several chemical processes and requires a significant amount of energy. In contrast, BC is principally produced by bacteria, mainly those belonging to the general *Acetobacter xylinum*, *Sarcima ventriculi*, and *Agrobacterium*. BC shows high purity, strength, moldability, and water-holding ability. The characteristics of BC can be tailored via chemical modification. Symbiotic culture of bacteria and yeast (SCOBY) BC is a type of BC that has gained immense scientific attention. SCOBY pellicle is formed after the fermentation of lactic acid bacteria, acetic acid bacteria, and yeast. It is mainly composed of cellulose and SCOBY daughter, which can be employed for the next fermentation process. SCOBY BC can be easily purified by boiling in an ethanol/water mixture and stored for further applications. An interesting application of SCOBY BC is the preparation of polymer composites. BCs prepared by mechanically mixing TiO<sub>2</sub> and various types of clays have been reported.<sup>[9]</sup> BC/clay composites exhibit porous fragile structures, whereas BC/TiO<sub>2</sub> composites exhibit compact and plastic-like structures with enhanced tensile strength. BC/montmorillonite nanocomposite films have been used for developing wound-dressing materials with antimicrobial properties.<sup>[10]</sup> BC/graphene composites have been extensively investigated. These composites have been proposed to be tissue scaffolds owing to their three-dimensional (3D) structure, biocompatibility, absorbency, and porosity. Several techniques have been reported for the preparation of BC/graphene composites. A biosynthesized 3D BC/reduced GO (rGO) aerogel has been reported.<sup>[11]</sup> The aerogel was subjected to carbonization to form a porous carbon aerogel, which exhibited excellent absorption capability and recyclability. The effect of GO on the fermentation of BC was investigated because GO is considered to be a foreign material for the biosynthesis mechanism.<sup>[12]</sup> The results showed that the in situ fermentation of the BC/GO composite was successful. The incorporation of GO into a nanoporous BC scaffold by an in situ biosynthesis process named the membrane-liquid interface culture method has been reported. A layer-by-layer GO/BC nanocomposite hydrogel was fabricated.<sup>[13]</sup> First, a BC hydrogel was grown separately and placed in a disk mold. Then, a culture medium with GO suspension, sugar, yeast extract, tryptone (amino acid source), and buffer was prepared. The GO suspension was sprayed

on top of the mother hydrogel for the formation of a new BC/GO nanocomposite film at the interface. In another study, a BC/GO aerogel was prepared by directly mixing a two-phase dispersion in the presence of a small amount of dimethyl sulfoxide, followed by freeze-drying. The resulting aerogel exhibited dimensional and thermal stability.<sup>[14]</sup> Recently, BC/GO composites have gained immense attention. Some BC/GO nanocomposite films have been reported.<sup>[15-25]</sup> In addition, polysaccharide nanocomposites, including those based on BC, are a very interesting topic for future smart materials.<sup>[26]</sup>

In this study, BC/GO composite films were prepared using the dyeing method. First, BC films were cultured using a homemade kombucha SCOBY starter. The BC hydrogel was cultured in a medium containing sugar, peptone, yeast extract, and buffer (citric acid/sodium diphosphate) in the presence of SCOBY pellicle and raw vinegar. The mechanical properties of the BC films harvested at various times were evaluated. Then, the GO dispersion synthesized using the Hummer's method was applied to the BC films using the dyeing method. The effect of the dyeing time on the absorption of GO by the BC films was investigated. Subsequently, a reduction reaction was carried out to obtain the BC/rGO composite films. Finally, the mechanical properties and electrical conductivity of the BC/rGO films were evaluated. Results showed that BC/rGO composite films with improved mechanical and electrical properties were achieved by dyeing method.

## 2 | EXPERIMENTAL DETAILS

### 2.1 | Materials

Peptone was purchased from Sisco Research Laboratories Pvt. Ltd., India. Yeast extract powder was purchased from HiMedia Laboratories, Pvt. Ltd., India. Disodium phosphate and citric acid (commercial grade) were purchased from local suppliers. The kombucha SCOBY pellicle was purchased from local fermentation communities. Graphite powder (synthetic, <20 µm) was purchased from Sigma-Aldrich (Switzerland). Hydrazine hydrate (99%) was purchased from LOBA Chemie Pvt. Ltd., India.

### 2.2 | Static culture of BC hydrogel

Prior to the incubation of BC, the container mold was cleaned and sun-dried. The culture medium comprised parts A and B. Part A consisted of 5 g/L peptone, 5 g/L yeast extract powder, 2 g/L citric acid, and 7 g/L Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Part B consisted of 50 g/L sugar and a sachet of

tea (note that the addition of too much sugar results in the formation of gluconic acid because of the oxidation of the reducing sugar, which hinders the BC growth). The culture media were sterilized at their boiling temperature for 30 min and then allowed to cool to room temperature. Subsequently, parts A and B were mixed thoroughly. The mixture was then poured into a container mold, followed by the addition of 50 g/L raw vinegar and kombucha SCOBY pellicle. The container was then covered with a woven cotton fabric and left in open air avoiding direct sunlight for 5–15 days. The BC hydrogel was formed at the air-liquid interface; the longer the standing time was, the thicker was the hydrogel. Sugar depletion was monitored using Fehling's method. The BC hydrogel was cleaned to remove impurities, including bacteria and then dried for GO dyeing.

### 2.3 | Preparation of GO

GO was synthesized from graphite using Hummer's method as described elsewhere.<sup>[27]</sup> Graphite powder (5 g) was dispersed into 200 ml of conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  containing 2.5 g  $\text{NaNO}_3$  under stirring for 30 min. To the resulting mixture,  $\text{KMnO}_4$  (30 g) was added slowly. Because of the exothermic nature of the reaction, the reaction mixture was maintained at a temperature lower than  $20^\circ\text{C}$  by

placing the reaction flask in an ice bath. After 4 h of oxidization, the reaction was terminated by adding deionized (DI) water and  $\text{H}_2\text{O}_2$  to the reaction mixture to eliminate the unreacted  $\text{KMnO}_4$ . The reaction mixture was then filtered with DI water until the pH of the mixture became seven. The resulting product (graphite oxide) was then dried in an oven at  $60^\circ\text{C}$  for 24 h. Then, graphite oxide was dispersed in DI water in the ratio of 1 mg:1 ml and the mixture so obtained was sonicated for 5 h to obtain GO in the form of an aqueous dispersion. The expected reaction is shown in Figure 1(A), and the schematic of GO synthesis is shown in Figure 1(B).

### 2.4 | Exhaust dyeing of GO onto the BC films

BC/GO composite films were obtained by exhaust dyeing using the BC3 (weight):GO aqueous dispersion (volume) liquor ratio of 1:50. The dyeing bath containing four vessels of BC3 films was continuously stirred at room temperature around  $30^\circ\text{C}$  for 2 h, and each film was removed at 30 min intervals. Subsequently, the dyed films were dried in an oven at  $60^\circ\text{C}$  for 1 h. The films were then reduced with hydrazine hydrate for 24 h at room temperature, followed by rinsing.<sup>[28]</sup> Then, the films were dried in an oven at  $60^\circ\text{C}$  for 1 h. The as-obtained BC/rGO

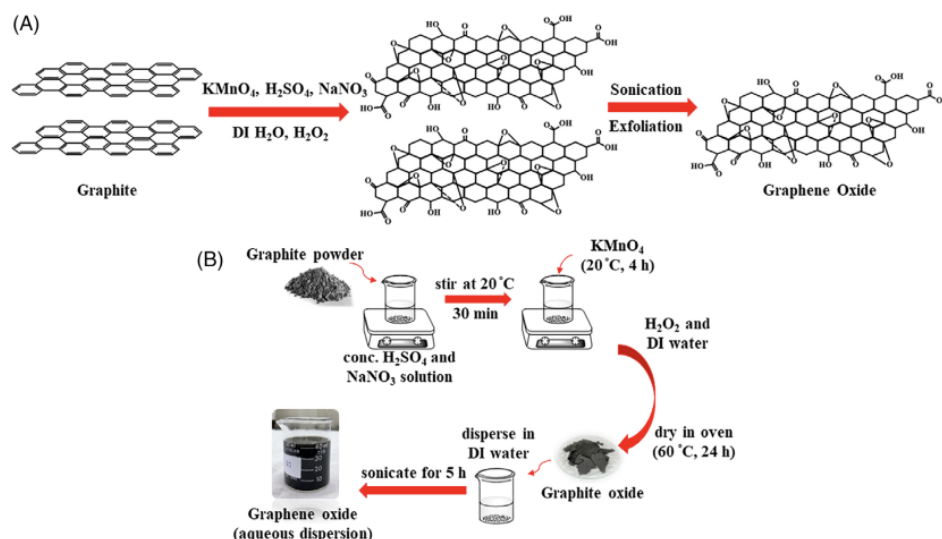


FIGURE 1 (A) Exfoliated graphene oxide (GO) and (B) preparation of GO [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]



nanocomposite films were examined using scanning electron microscopy (SEM) (JSM-6480LV, Jeol Ltd., Japan) and transmission electron microscopy (TEM) (HT7700 model, Hitachi, Japan). The schematic for the graphene dyeing process is shown in Figure 2.

## 2.5 | Characterization and testing

The functional groups of the BC films and GO were analyzed using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy (Nicolet 6700, Thermo Scientific, Waltham, MA) over the wavenumber range of  $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  at a resolution of  $4\text{ cm}^{-1}$ . The morphologies of the BC and BC/GO composite films were observed using SEM at an accelerating voltage of 15 kV. The mechanical properties of the BC films were investigated using a universal testing machine (SST model, Tinius Olsen Ltd., England) according to the ASTM D882 standard. The rectangular films ( $10\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ ) were stretched with a gauge length of 50 mm, load cell of 500 N, and crosshead speed of 50 mm/min. The X-ray diffraction (XRD) analysis of graphite and GO was carried out using an AXS D8 diffractometer (Bruker Karlsruhe, Germany) equipped with monochromated Cu-K $\alpha$  radiation ( $1.5418\text{ \AA}$ , 40 mA, 40 kV) to examine their crystal structures. The XRD patterns were recorded over the  $2\theta$  range of  $5\text{--}50^\circ$ . TEM analysis was carried out using a transmission electron microscope (HT7700, Hitachi, Japan). Finally, the resistivity of the BC/rGO composite films was tested using a multimeter (ANENGTM, AN860B+TRMS).

## 3 | RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 | Characterization and mechanical properties of the BC films

Three BC hydrogel films grown in separate culture media were collected after 5 (BC1), 10 (BC2), and 15 days (BC3) of culturing. These films resembled a gauze fabric because of their cellulosic nature. The BC films were bendable, flexible, and elastic as they were derived from a dense 3D cellulose fibril network. Figure 3 shows the stress-strain curves of the BC films and the mechanical properties are summarized in Table 1. Five replicates for

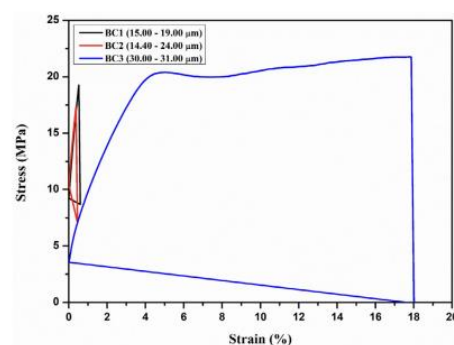


FIGURE 3 Stress-strain curves of the bacterial cellulose (BC) films [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

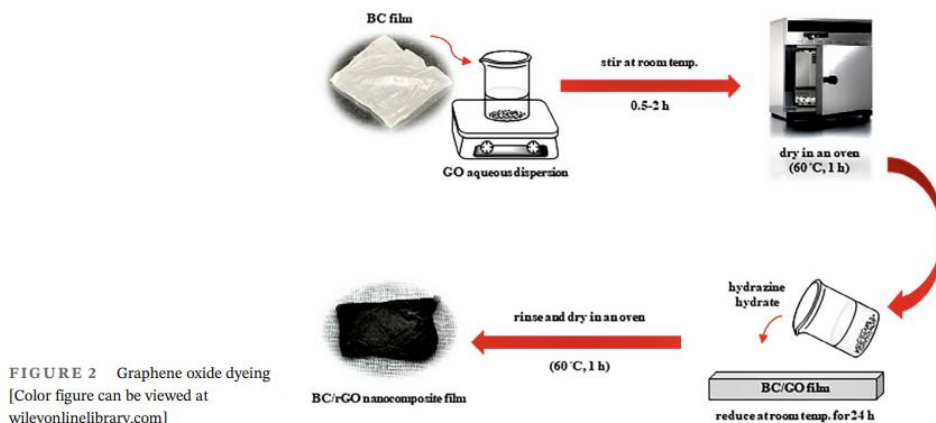


FIGURE 2 Graphene oxide dyeing [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

TABLE 1 Mechanical properties of the BC films

Samples	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
BC1	$17.40 \pm 0.50$	$1497.50 \pm 115.52$	$15.59 \pm 2.96$	$1.06 \pm 0.09$
BC2	$19.20 \pm 0.50$	$2248.78 \pm 471.63$	$14.15 \pm 2.19$	$0.87 \pm 0.18$
BC3	$30.50 \pm 0.50$	$1151.98 \pm 136.61$	$25.56 \pm 2.33$	$12.66 \pm 4.35$

Abbreviation: BC, bacterial cellulose.

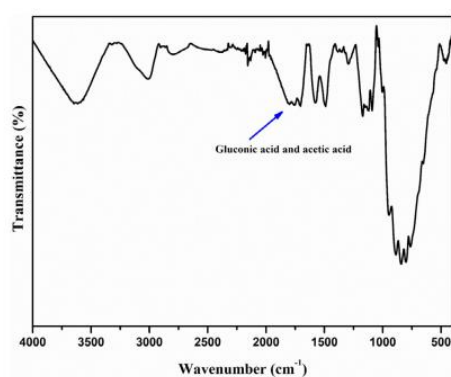


FIGURE 4 Fourier transform infrared (FTIR) spectrum of bacterial cellulose (BC) [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

each film were taken for mechanical testing. The tensile strength values of the BC1 (film thickness: 15–19  $\mu\text{m}$ ), BC2 (film thickness: 14.4–24  $\mu\text{m}$ ), and BC3 (film thickness: 30–31  $\mu\text{m}$ ) films were  $15.59 \pm 2.96$ ,  $14.15 \pm 2.19$ , and  $25.56 \pm 2.33$  MPa, respectively. Similarly, the %*E* at the break of BC3 (approximately 12% elongation) was significantly higher than those of BC2 and BC1 because of its high elasticity due to the growing cellulose network. The films harvested after 5 and 10 days of culturing were very delicate and broke easily. The FTIR spectrum (Figure 4) of BC showed peaks at 3500–3100, 3000–2900, and 1600  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to the cellulose hydroxyl, cellulose C–H, and H<sub>2</sub>O groups, respectively. The peaks at around 1700  $\text{cm}^{-1}$  correspond to gluconic acid and acetic acid, which are the by-products of BC synthesis. The sharp peak at 1600  $\text{cm}^{-1}$  indicates the presence of water. The SEM images of the BC films are shown in Figure 5(A). The films clearly showed a uniform fiber interpenetrating network. The fiber diameter of the films increased with an increase in the harvest time. Owing to its interpenetrating structure, BC exists in the form of a film when dried and as a hydrogel when wet. In addition, the TEM images (Figure 5(B)) of the BC hydrogel films

revealed that they exhibited a superfine fiber with a uniform nano-sized diameter. The ultrafine fiber showed a ribbon-like appearance, similar to cotton cellulose. In contrast, BC showed a 3D fibrous network, resulting in a hydrogel structure.

### 3.2 | Characterization of GO

GO was synthesized using Hummer's method. A 2D graphene sheet was exfoliated by carrying out an oxidation reaction using a  $\text{KMnO}_4/\text{NaNO}_3$  mixture. This reaction is extremely exothermic, and therefore requires extreme care, including protective equipment. GO was successfully prepared via Hummer's synthesis route. The FTIR spectra of graphite (raw material) and GO are shown in Figure 6. The FTIR spectrum of GO exhibited peaks at 3500–3000, 1720, 1615, and 1140  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to the hydroxyl, carbonyl,  $-\text{C}=\text{C}-$ , and epoxide bands, respectively. After the exfoliation of graphite (hydrophobicity without functional groups) into functionalized GO, which is hydrophilic, a stable GO dispersion was obtained. In contrast to graphite powder, it precipitated in water owing to its hydrophobicity. The XRD results (not shown here) also confirmed that graphite was successfully exfoliated and transformed into 2D GO. The graphite crystal exhibited an XRD peak at  $2\theta = 26.5^\circ$ , whereas GO exhibited a broad peak at  $2\theta = 12.6^\circ$  owing to its imperfect d-spacing derived from the oxidation reaction.

### 3.3 | Characterization of the BC/GO composite films

The effect of the dyeing time on the penetration of GO into the BC3 matrix was investigated. Four BC3 films were dyed using GO dispersion at room temperature for various durations (0.5, 1, 1.5, and 2 h, labeled as BC/GO 30 min dyeing, BC/GO 1 h dyeing, BC/GO 1.5 h dyeing, and BC/GO 2 h dyeing, respectively), resulting in BC/GO composite films. The resultant composite films were characterized by performing FTIR, SEM, XRD, and electrical conductivity analyses. The FTIR spectra of rGO and



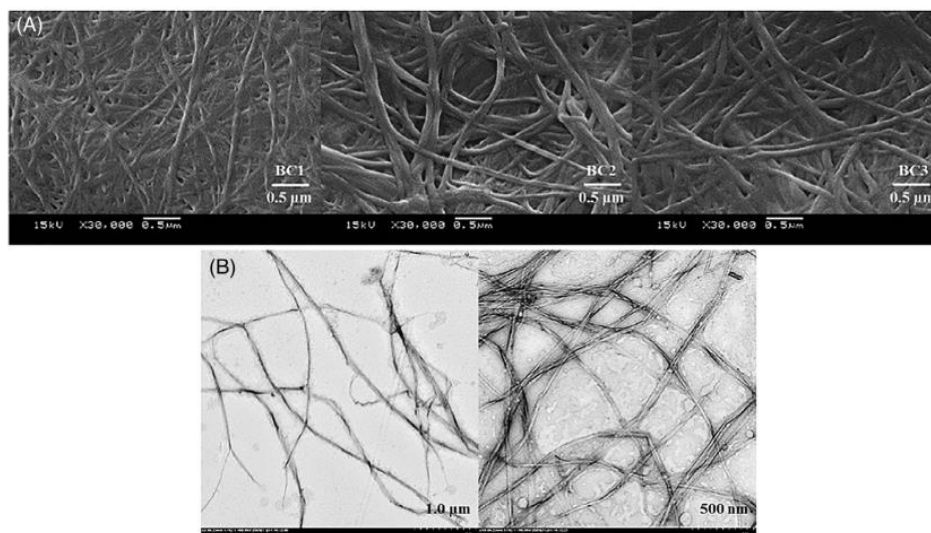


FIGURE 5 (A) Scanning electron microscopy (SEM) and (B) transmission electron microscopy (TEM) images of the bacterial cellulose (BC) films

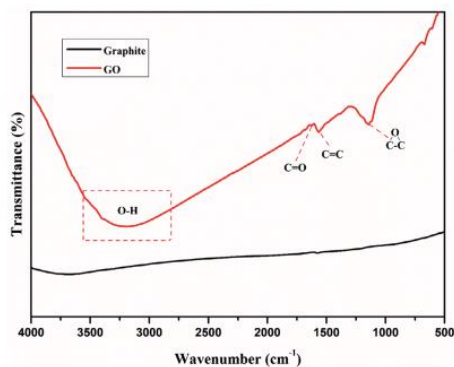


FIGURE 6 Fourier transform infrared (FTIR) spectra of graphite and graphene oxide (GO) [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

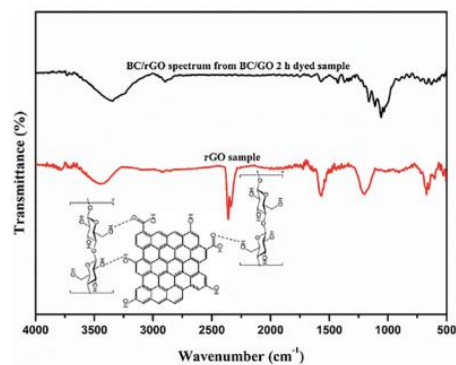


FIGURE 7 Fourier transform infrared (FTIR) spectra of bacterial cellulose (BC)/graphene oxide (GO) 2 h-dyed film and reduced GO (rGO) [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

BC/rGO film (obtained from BC/GO 2 h dyed sample) are shown in Figure 7. In case of BC/rGO film, the rGO band at  $1200\text{ cm}^{-1}$  and the hydroxyl band at  $3250\text{ cm}^{-1}$  shifted significantly to lower wavenumbers because of the intermolecular hydrogen bonding between rGO hydroxyl/carboxylic bands and BC hydroxyl band which

are illustrated in Figure 7 (insert).<sup>[22]</sup> With an increase in the dyeing time, the penetration of the GO sheet into the BC matrix increased. The absorption equilibrium was attained after 2 h of dyeing. After dyeing, the BC/GO samples were removed and dried. The surfaces and cross-sections of the BC/GO films were examined using SEM.

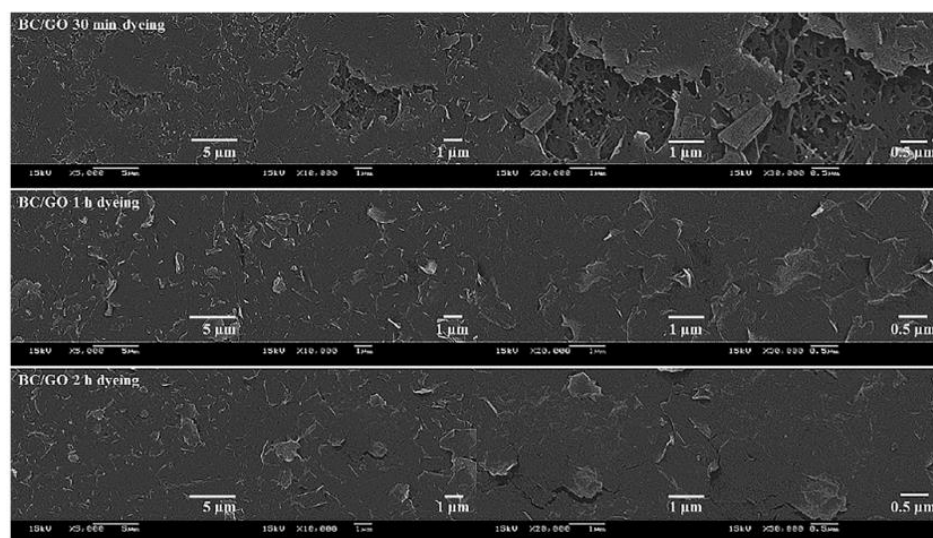


FIGURE 8 Scanning electron microscopy (SEM) images of the bacterial cellulose (BC)/graphene oxide (GO) film surfaces

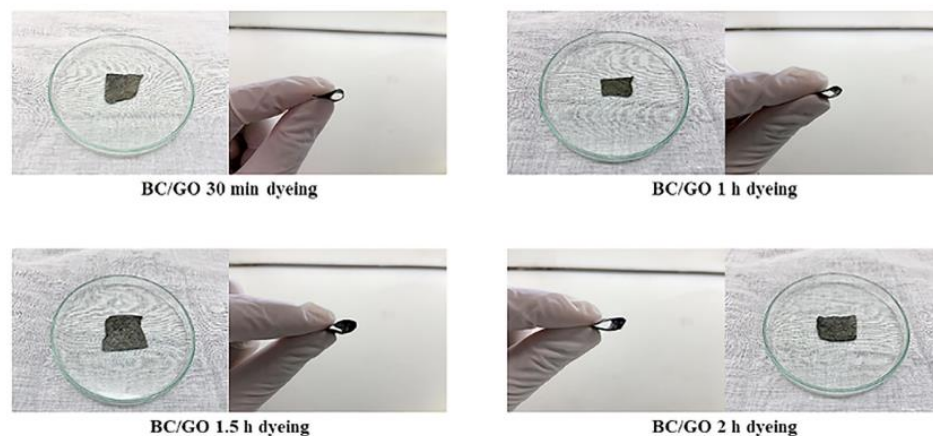


FIGURE 9 Physical appearance of the bacterial cellulose (BC)/graphene oxide (GO) films [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

The SEM images shown in Figure 8 indicate that the GO sheet layer on BC surface increased with an increase in the dyeing time. After 2 h, the BC surface was completely covered by the GO sheets. The physical appearance of the BC/GO films is shown in Figure 9. As can be observed,

the films were strong, flexible, and uniformly dyed with GO. These results were achieved without involving any chemical reactions because of the strong physical forces (hydrogen bonding and van der Waals forces) between the GO sheets and BC. The cross-sectional images of the

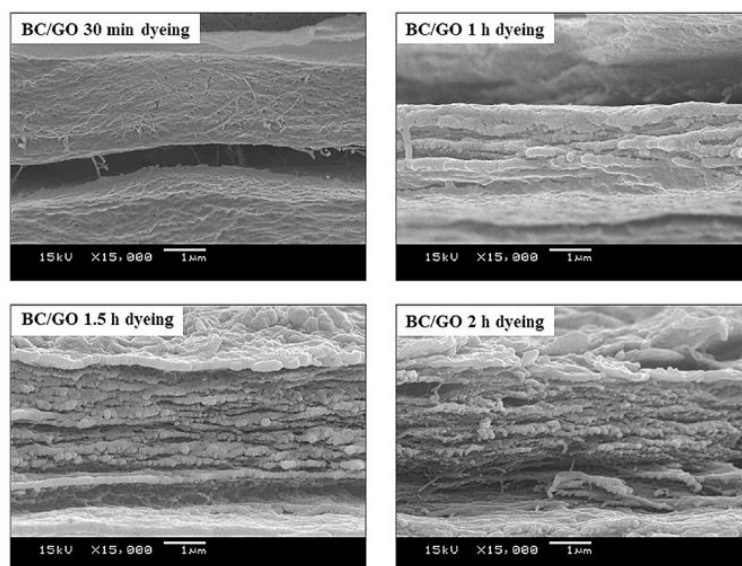


FIGURE 10 Cross-sectional images of the bacterial cellulose (BC)/graphene oxide (GO) films

BC/GO films are shown in Figure 10. BC/GO 30 min-dyed film exhibited a sandwich layer structure because of the early stage of absorption (GO layer on top/bottom and BC in the middle). For 30 min dyeing time, the BC/GO composite film was not yet achieved. A further increase in the dyeing time led to an increase in the GO sheet penetration, resulting in the formation of a BC/GO composite film. BC/GO 30 min-dyed film (film thickness  $96\text{--}142\text{ }\mu\text{m}$ ), BC/GO 1 h-dyed film (film thickness  $33\text{--}57\text{ }\mu\text{m}$ ), BC/GO 1.5 h-dyed film (film thickness  $41\text{--}56\text{ }\mu\text{m}$ ), and BC/GO 2 h-dyed film (film thickness  $43\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ ) showed tensile strengths of  $7.46 \pm 2.09$ ,  $15.87 \pm 3.96$ ,  $24.86 \pm 4.45$ , and  $29.23 \pm 7.00$ , respectively (Figure 11). It should be noted that five replicates were collected for each film. The %*E* at the break of the dyed films decreased significantly as compared to that of virgin BC. In contrast, the value of Young's modulus increased significantly from  $716.82 \pm 131.06\text{ MPa}$  (BC/GO 30 min-dyed film) to  $7721.50 \pm 2615.80\text{ MPa}$  (BC/GO 2 h-dyed film) (Table 2), indicating the reinforcement effect of GO. The mechanical properties of BC/GO composite films were found in a similar manner to previously reported.<sup>[23–24, 29]</sup> The significant decrease in %*E* at break implied that BC/GO composite films using dyeing method were achievable. In the case of BC/GO 2 h dyeing, the standard deviation was quite large, which

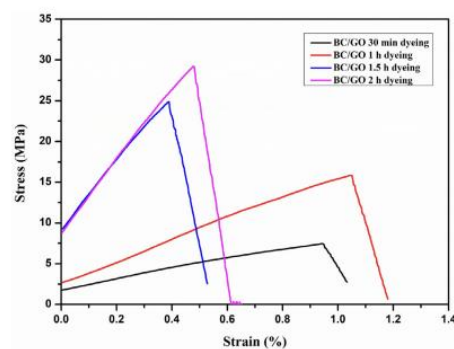


FIGURE 11 Representative stress-strain curves of the bacterial cellulose (BC)/graphene oxide (GO) films [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

probably resulted from its uneven intermolecular hydrogen bonding. For BC/GO 30 min dyeing, the film showed the highest film thickness after dyeing because of the early stage of absorption, as revealed by the SEM results. The BC matrix was intact at this stage. The BC swelling of a film is indicative of its amorphous cellulose structure



TABLE 2 Mechanical properties of the BC/GO films

Samples	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
BC/GO 30 min dyeing	96.00–142.00	$716.82 \pm 131.06$	$7.46 \pm 2.09$	$1.19 \pm 0.18$
BC/GO 1 h dyeing	43.00–76.00	$1392.38 \pm 701.77$	$15.87 \pm 3.96$	$1.23 \pm 0.23$
BC/GO 1.5 h dyeing	41.00–55.00	$3585.97 \pm 953.55$	$24.86 \pm 4.45$	$0.66 \pm 0.10$
BC/GO 2 h dyeing	33.00–57.00	$7721.50 \pm 2615.80$	$29.23 \pm 7.00$	$0.60 \pm 0.19$

Abbreviations: BC, bacterial cellulose; GO, graphene oxide.

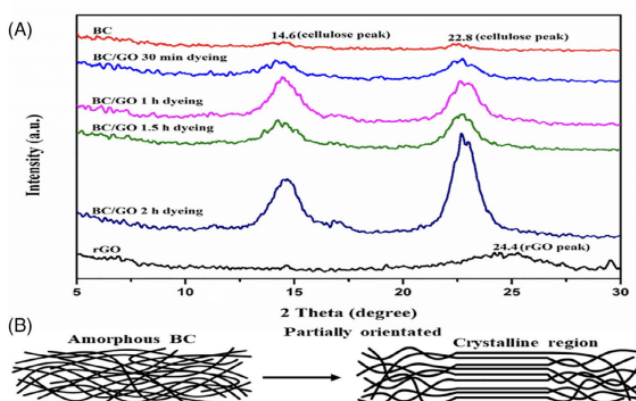


FIGURE 12 (A) X-ray diffraction (XRD) patterns of the bacterial cellulose (BC)/reduced graphene oxide (rGO) films, and (B) supramolecular structure of cellulose polymer [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

and affects its mechanical properties. An increase in the dyeing time resulted in a decrease in the film thickness. In addition, an increase in the dyeing time resulted in an increase in the tensile strength and Young's modulus of the films because of the increase in their cellulose crystallinity, as confirmed by the XRD results. Subsequently, the reduction of the representative GO sheets was carried out using hydrazine to obtain BC/reduced GO composite films. Figure 12(A) shows the XRD patterns of the BC/rGO films. Virgin BC exhibited a broad XRD peak, indicating the presence of amorphous cellulose. In contrast, the cellulose crystallinity of BC increased with an increase in the dyeing time. BC/GO 2 h-dyed film exhibited strong crystalline peaks at  $2\theta = 14.6^\circ$  and  $2\theta = 22.8^\circ$ . Cellulosic polymeric chains are prone to form crystalline conformation though intermolecular bonding among polymeric chains (Figure 12(B)).<sup>[30]</sup> This was confirmed by the XRD results. The resistivity of the films decreased with an increase in the dyeing time (50, 36, 35, and  $28 \text{ k}\Omega$  for BC/GO 30 min-dyed film, BC/GO 1 h-dyed film, BC/GO 1.5 h-dyed film, and BC/GO 2 h-dyed film, respectively). The resistivity of the films depended on their rGO sheet coverage; the more the rGO

coverage of the films was, the lower was their resistivity. Therefore, it can be concluded that the BC/rGO composite films prepared by the dyeing method exhibited improved mechanical properties as well as flexibility and conductivity compared to BC.

#### 4 | CONCLUSIONS

In this study, 5 g/L peptone, 5 g/L yeast extract powder, 50 g/L raw vinegar, and 2 g/L citric acid/7  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  were found to be optimum conditions for BC culturing. BC was cultured from a homemade kombucha SCOBY starter for 5–15 days, resulting in the growth of a 3D cellulose hydrogel at the solution-air interface. Subsequently, the BC/GO composite films were prepared using the dyeing method. It was found that the BC/GO films exhibited a significant increase in the Young's modulus from  $716.82 \pm 131.06 \text{ MPa}$  (BC/GO 30 min-dyed film) to  $7721.50 \pm 2615.80 \text{ MPa}$  (BC/GO 2 h-dyed film), suggesting that GO is a high-performance reinforcing agent for BC. This effect contributed to the strong intermolecular hydrogen bond interactions between the

cellulose hydroxyl and rGO hydroxyl/carboxylic groups. In addition, an increase in the cellulose crystallinity improved the mechanical properties of the films. After the reduction reaction, GO, transformed into rGO, resulting in the formation of flexible conductive BC/rGO films with enhanced mechanical properties.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the 90th Anniversary of Chulalongkorn University, Rachadapisek Sompote Fund (GCUGR1125633059D).

#### ORCID

Kawee Srikulkit  <https://orcid.org/0000-0003-2189-6355>

#### REFERENCES

- [1] S. Villar-Rodil, J. I. Paredes, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3591.
- [2] A. R. Marlinda, N. H. Kamaruddin, A. W. Fadlan, M. Said, N. A. Hamizi, M. R. Johan, *Polym. Eng. Sci.* **2021**, <https://doi.org/10.1002/pen.25668>.
- [3] Y. Chen, L. Wang, Q. Yin, H. Jia, D. Wang, G. Li, B. Yin, Q. Ji, Z. Xu, *Polym. Eng. Sci.* **2019**, *59*, 58.
- [4] S. Longo, M. Mauro, C. Daniel, P. Musto, G. Guerra, *Carbon* **2014**, *77*, 896.
- [5] H. Bai, C. Li, X. Wang, G. Shi, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2376.
- [6] Y. Tao, D. Kong, C. Zhang, W. Lv, M. Wang, B. Li, Z.-H. Huang, F. Kang, Q.-H. Yang, *Carbon* **2014**, *69*, 169.
- [7] H. Bai, C. Li, X. Wang, G. Shi, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 5545.
- [8] C. Li, G. Shi, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3992.
- [9] S. Barbi, C. Taurino, S. La China, K. Anguluri, M. Gullo, *Cellulose* **2021**, *28*, 1431. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03602-y>.
- [10] M. Ul-Islam, T. Khan, W. A. Khattak, J. K. Park, *Cellulose* **2013**, *20*, 589.
- [11] H. Luo, J. Xie, J. Wang, F. Yao, Z. Yang, Y. Wan, *Carbon* **2018**, *139*, 824.
- [12] H. Luo, H. Ao, M. Peng, F. Yao, Z. Yang, Y. Wan, *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *235*, 121774.
- [13] H. Luo, J. Dong, F. Yao, Z. Yang, W. Li, J. Wang, X. Xu, J. Hu, Y. Wan, *Nano-Micro Lett.* **2018**, *10*, 42.
- [14] S. C. Pinto, G. Goncalves, S. Sandoval, A. M. Lopez-Periago, A. Borras, C. Domingo, G. Tobias, I. Duarte, R. Vicente, P. A. A. P. Marques, *Carbohydr. Polym.* **2020**, *230*, 115598.
- [15] P. Dhar, B. Pratto, A. J. G. Cruz, S. Bankar, *J. Cleaner Prod.* **2019**, *238*, 117859.
- [16] N. Sheng, S. Chen, J. Yao, F. Guan, M. Zhang, B. Wang, Z. Wu, P. Ji, H. Wang, *Chem. Eng. J.* **2019**, *368*, 1022.
- [17] F. Guan, S. Chen, N. Sheng, Y. Chen, J. Yao, Q. Pei, H. Wang, *Chem. Eng. J.* **2019**, *360*, 829.
- [18] F. G. Torres, R. Ccorahua, J. Arroyo, O. P. Troncoso, *Polym-Plast. Tech. Mat.* **2019**, *58*, 1585.
- [19] Y. Wan, J. Li, Z. Yang, H. Ao, L. Xiong, H. Luo, *Curr. Appl. Phys.* **2018**, *18*, 933.
- [20] Y. Chang, L. Zhou, Z. Xiao, J. Liang, D. Kong, Z. Li, X. Zhang, X. Li, L. Zhi, *Chem. Electro. Chem.* **2017**, *4*, 2448.
- [21] R. Ccorahua, O. P. Troncoso, S. Rodriguez, D. Lopez, F. G. Torres, *Carbohydr. Polym.* **2017**, *171*, 68.
- [22] Y. Feng, X. Zhang, Y. Shen, K. Yoshino, W. Feng, *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 644.
- [23] L. Ma, Z. Bi, W. Zhang, Z. Zhang, Y. Xiao, H. Niu, Y. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 46170.
- [24] L. Ma, Z. Bi, Y. Xue, W. Zhang, Q. Huang, L. Zhang, Y. Huang, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 5812.
- [25] M. Li-Na, S. Chuan, Z. Ning, B. Zhi-Jie, G. Xiang-Xin, H. Yu-Dong, *Inorg. Mater.* **2020**, *35*, 145.
- [26] V. Bertolino, G. Cavallaro, S. Milioto, G. Lazzara, *Carbohydr. Polym.* **2020**, *245*, 116502.
- [27] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- [28] N. Sykam, G. Mohan Rao, *Mater. Lett.* **2017**, *204*, 169.
- [29] W. Shao, S. Wang, H. Liu, J. Wu, R. Zhang, H. Min, M. Huang, *Carbohydr. Polym.* **2016**, *138*, 166.
- [30] P. Zugenmaier, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1341.

**How to cite this article:** Kiangkitiwan N, Srikulkit K. Preparation and properties of bacterial cellulose/graphene oxide composite films using dyeing method. *Polym Eng Sci.* 2021;61:1854–1863. <https://doi.org/10.1002/pen.25706>

## Multilayered Bacterial Cellulose/Reduced Graphene Oxide Composite Films for Self-Standing and Binder-Free Electrode Application

Nopparut Kiangkitiwan<sup>1</sup>, Thanakorn Wasanapiarnpong<sup>1,2</sup> and Kawee Srikulkit<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, 10330

<sup>2</sup> Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

<sup>3</sup> Center of Excellence on Petrochemicals and Material Technology, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

Corresponding author : Tel +66899211178 E-mail: Kawee.s@chula.ac.th

### Abstract:

Multilayered bacterial cellulose (MBC)/reduced graphene oxide (rGO) composite films were fabricated using dyeing method. First, MBC films were constructed by the static culturing of kombucha SCOBY bacterial cellulose in a rectangular plastic mold for 15 days. The MBC formed on the air-liquid interface was collected and employed as the matrix for the preparation of MBC/rGO composite films using dyeing method. As found, the color strength increased with an increase in dyeing cycle due to MBC and GO (rGO precursor) affinity. However, the surface hydrophilicity was found in the opposite direction due to the restacking of hydrophobic rGO nanosheets onto MBC surface after reduction step. SEM images confirmed that MBC/rGO composites without disturbing the multilayered structure were successfully achievable. The electrochemical behavior of free-standing and binder-free MBC/rGO electrodes was evaluated. It was found that MBC-1 exhibited the highest specific capacitance value of 192.23 F/g at the current density of 1 A/g (calculated from GCD plots) due to good diffusion of electrolyte arising from surface wettability. An increase in dyeing cycle (MBC-2, MBC-3, and MBC-4) led to a gradual decrease in the corresponding specific capacitance value due to a gradual increase in an internal resistance derived from an increasing surface hydrophobicity of the composite films.

Keywords: Multilayered bacterial cellulose; Bacterial cellulose/reduced graphene oxide composite film, Free-standing, and binder-free electrode

### 1. Introduction

Bacterial cellulose (BC) belongs to biomass produced by bacteria such as *Gluconacetobacter xylinus*, *Acetobacter xylinum*, *Komagataeibacter swingsii*, *Komagataeibacter rhaeticus* and *Komagataeibacter medellinensis* [1]. BC which is a bio-nonwoven shows high purity, strength, moldability, and water-holding ability. Symbiotic culture of bacteria and yeast (SCOBY) BC is a type of BC that has gained scientific attention [2-5]. SCOBY BC is formed on the liquid-air interface during kombucha tea fermentation in a medium containing sugar, acetic acid bacteria, and yeast. The fermentation products are mainly composed of cellulose hydrogel on air-liquid interface and acetic acid solution. [6]. The unique characteristic of SCOBY BC when compared to other bacterial celluloses is that it can be cultured or constructed in the form of multilayer structure (MBC). The MBC hydrogel itself exhibits higher surface area by freeze-drying or freeze-thawing techniques to prevent hornification. The SCOBY BC is easily purified by boiling in ethanol/alkali water mixture. One of interesting applications is BC composites. Graphene is an interesting material which exhibits reinforcement of soft matrixes such as BC and imparting new



properties including biomedical [7], absorbents for organic pollutants [8-9], drug delivery [10], conductive films [11-14] and supercapacitors [15-27]. The particular attention was focused on conductive films and supercapacitor application. Several fabrication techniques of graphene/BC composite films including the vacuum-assisted self-assembly technique, an in-situ membrane-liquid-interface method, an in-situ cellulose bacterial culturing, direct mixing, and layer-by-layer GO/BC nanocomposite hydrogel were revealed. The self-standing BC derived carbon/reduced graphene oxide aerogels were prepared by freeze-drying and carbonization, resulting porous carbon aerogel which exhibited excellent absorption capability and supercapacitance performance. However, both techniques are time and energy consuming methods. Several techniques of self-standing BC/rGO nanocomposite films doped with conductive polymers (polypyrrole, polythiophene or polyaniline) and a metal oxide were reported. Those techniques achieved free-standing 3D structure with excellent electrochemical performance. At present, free-standing 3D multilayered BC/rGO structure has not been reported. Therefore, in this work, self-standing multilayer BC (MBC)/reduced graphene oxide (rGO) composite films using dyeing method were proposed.

In this research, MBC hydrogel was cultured for 15 days in a culturing medium containing sugar, peptone, yeast extract, and raw vinegar in the presence of kombucha SCOBY pellicle. Then, MBC hydrogel was collected and purified. Then, graphene oxide dispersion synthesized by Hummer's method was dyed onto dried MBC films by an exhaust dyeing method. Following that, the reduction reaction was carried out to obtain a flexible conductive MBC/rGO films. Finally, The MBC/rGO films were employed as a self-standing organic electrode to investigate electrochemical performance.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

SCOBY MBC hydrogel was cultured using kombucha SCOBY starter according to our previous work [6]. Reduced graphene oxide (rGO) was synthesized from graphite by Hummer's method as described elsewhere [28].

### 2.2. Preparation of MBC/rGO composite films by dyeing method

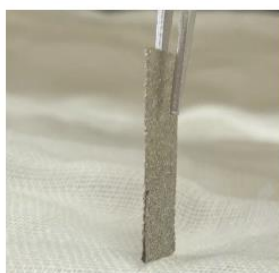
MBC/GO composite films were obtained by exhaust dyeing using the MBC (weight):GO aqueous dispersion (volume) liquor ratio of 1:50. Four replicas were dyed separately. Each dyeing batch was continuously stirred at room temperature around 30 °C for 10 min. interval. After that, the sample was taken-out and dried in open air prior to the next dyeing cycle. In this experiment, four dyed MBC/GO composite films (MBC/GO-1, MBC/GO-2, MBC/GO-3, and MBC/GO-4 which represented 5 dyeing cycles, 10 dyeing cycles, 15 dyeing cycles, and 20 dyeing cycles, respectively) were prepared. Subsequently, the films were then reduced with hydrazine hydrate for 24 h at room temperature to obtain MBC/rGO films, followed by rinsing. Then, the films were dried in an oven at 60 °C for 1 h.

### 2.3. Characterizations and Testings

The morphology of the MBC film and MBC/rGO films were observed through a scanning electron microscopy (JSM-6480LV, Jeol Ltd., Japan). The cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge (GCD) were evaluated by potentiostat/galvanostat instrument (Metrohm Autolab PGSTAT204). The binder-free electrode was prepared as follows: The sample film was sandwiched with nickel foam and compressed using a hydraulic press to ensure the good contact. Then, the sandwiched sample electrode was



immersed in 3M KOH electrolyte for 12 h prior to the electrochemical investigation. For cyclic voltammograms, the response current densities were recorded with the potential range from 0.1 to 0.5 V (versus Ag/AgCl) at different scan rates (10, 20, 40, 60, 80 and 100 mV/s) and the specific capacitance were calculated by integrating the area under the CV curves. The galvanostatic charge-discharge was recorded at current density range of 1-10 A/g) from 0.2 to 0.45 V. The specific capacitance of the as-prepared electrode was calculated.



**Fig. 1.** The assembly of free-standing and binder-free MBC/rGO electrode.

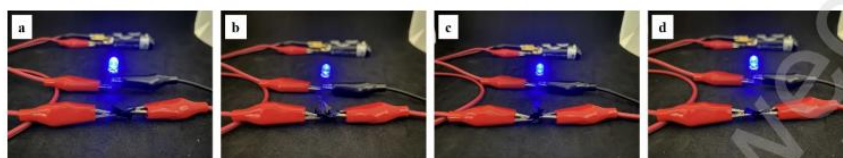
### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Physical appearance, wettability, and electrical conductivity

The physical appearance of MBC-1, MBC-2, MBC-3, and MBC-4 samples and their corresponding water wettability are represented in Fig. 2. As seen, the color strength of the composite films increases with an increase in a dyeing cycle, indicating that each and every dyeing shifts the dyeing equilibrium towards the MBC. However, surface wettability gradually decreases with an increase in dyeing cycle due to the precipitation of restacking hydrophobic rGO nanosheets (the graphitic structure) onto MBC surface. It can be observed that the surface hydrophobicity increases in the following order; MBC-1 < MBC-2 < MBC-3 < MBC-4. To evaluate the electrical conductivity of MBC/rGO composite films, LED circuit was connected as shown in Fig. 3. The results indicate that MBC/rGO composite films are electrically conductive, implying that rGO nanosheets are evenly absorbed into MBC as well as precipitated onto MBC surface.



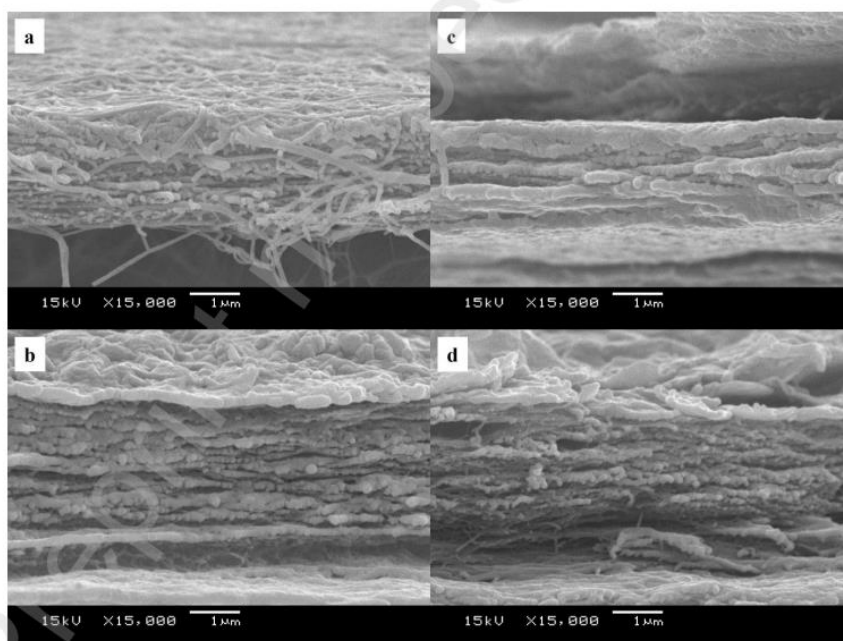
**Fig. 2.** SEM images of cross-sectional views of (a) MBC-1, and (b) MBC-2, (c) MBC-3, and (d) MBC-4.



**Fig. 3.** LED circuit connection of (a) MBC-1, (b) MBC-2, (c) MBC-3 and (d) MBC-4.

### 3.2. SEM analysis

SEM cross-sectional images of MBC, MBC-1, MBC-2, and MBC-4 samples are compared as shown in Fig. 4. As seen, MBC (which is the cell wall of bacterial) exhibits the non-woven structure composed of multilayers. In case of the MBC/rGO composite films, filaments were covered with rGO due to the intermolecular hydrogen bonding interaction at the interface of rGO hydroxyl groups and cellulose hydroxyl groups as reported in previous work [6]. As a result, MBC/rGO composite films exhibited an increase in Young's modulus values with an increase in dyeing cycle as the following order; MBC < MBC-1 < MBC-2 < MBC-3 < MBC-4 due to the reinforcement effect of rGO nanosheets. The MBC/rGO composite films are foldable which is suitable for flexible supercapacitor electrode.



**Fig. 4.** SEM images (cross-sectional view) of (a) MBC, (b) MBC-1, (c) MBC-2 and (d) MBC-4.

### 3.4. Electrochemical performance of self-standing and binder-free MBC/rGO composite films.

The self-standing and binder-free MBC/rGO electrodes were fabricated as explained in Section 2.5. The cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge (GCD) were measured. Cyclic voltammograms are plotted between the current at working electrode and applied voltage. Fig. 5 illustrates the CV plots of MBC, MBC-1, MBC-2, MBC-3, and MBC-4 using voltage ranging from 0.1-0.5 V at a scan rate of 10 mV/s. All CV plots represent pseudocapacitance behavior judged by distorted shapes which show the redox peaks corresponding the oxidation/reduction of cellulose as shown in Scheme 1. The specific capacitance values are calculated as shown in Table 1. At a scan rate of 10 mV/s, MBC, MBC-1, MBC-2, MBC-3, and MBC-4 exhibit the specific capacitance value of 32.18, 234.90, 175.45, 170.28, and 138.85 F/g, respectively. The specific capacitance values decrease with an increase dyeing cycle due to the reduction of surface hydrophilicity and surface area. During the reduction step, GO hydrophilic groups (hydroxyl, epoxide, and carboxylic groups) are converted back to  $sp^2$  double bonds, resulting in the irreversible restacking of nanosheets with decreasing surface area combined with increasing hydrophobicity. As a result, the internal resistance builds up, resulting poor diffusion ability of the electrolyte. Generally, at low scan rate the electrolyte diffusion rate to the electrode is high which results in fast diffusion of ions from the solution to deposit on the electrode surface, leading to high surface adsorption/desorption of ions. An increase in a scan rate results in poorer adsorption/desorption performance. Consequently, the capacitance value decreases with an increase in a scan rate, implying the internal resistance characteristic of the material.

Galvanostatic charge-discharge (GCD) measurement was carried out to investigate the intrinsic capacitance capability of carbon at current densities of 1 A/g, 3 A/g, 5 A/g, 7 A/g, and 10 A/g (Fig. 6). All GCD curves exhibit slightly distorted triangular shapes, resembling the shape of electrical double-layer capacitance from rGO and pseudocapacitance from MBC. It is observed that the discharging time decreases in the following order: MBC-1 > MBC-2 > MBC-3 > MBC-4 > MBC, indicating that capacitance retention decreases with an increase in dyeing cycle as summarized in Table 2. It is found that specific capacitance values decrease in the similar manner to those calculated from CV curves. For an example, at current density of 1 A/g, MBC-1, MBC-2, MBC-3, MBC-4, and MBC exhibit specific capacitance values of 192.23, 122.12, 121.98, 86.34, and 14.54 F/g, respectively. These results indicate that MBC-1 performs the highest capacitance performance due to its lowest internal resistance against electrolyte adsorption. The internal resistance is inversely proportional to surface area and hydrophobicity; the lower the surface area the higher the internal resistance and the higher the hydrophobicity the higher the internal resistance. The capacitance retention at least 66.26 % and more is achieved which is indicative of supercapacitor efficiency. It is recommended that an anti-restacking agent should be added during dyeing to prevent the problem of rGO nanosheet restacking.

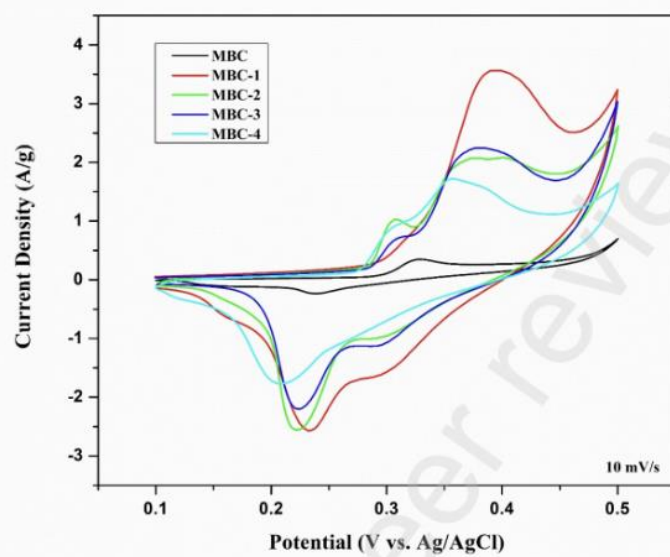
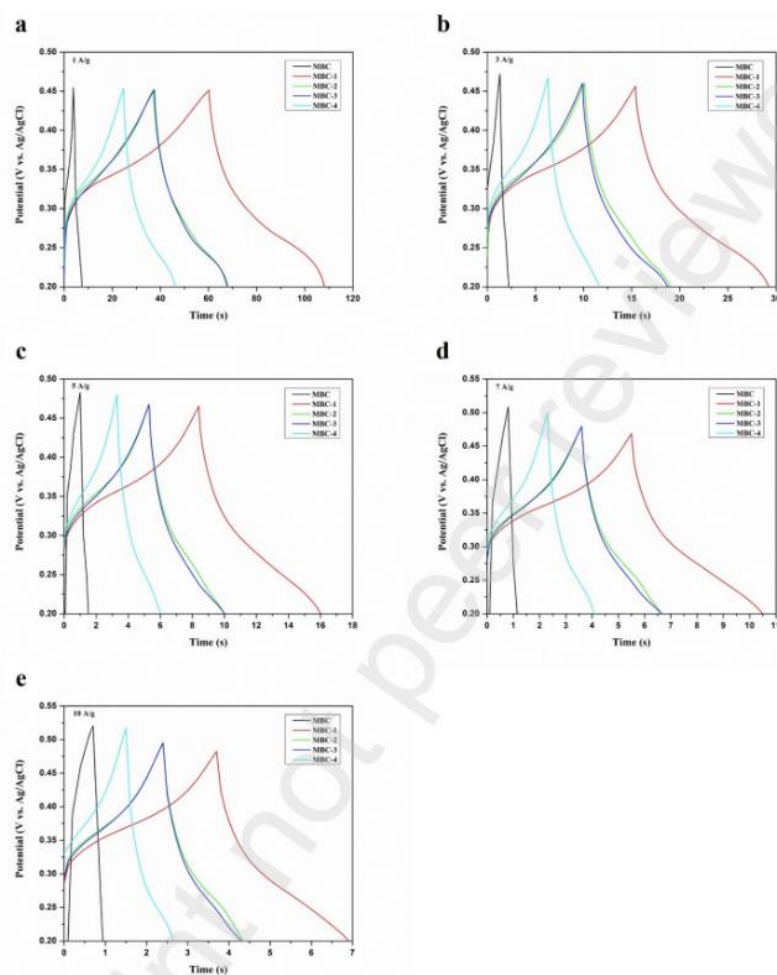


Fig. 5. CV plots of MBC/rGO composite films (MBC-1, MBC-2, MBC-3 and MBC-4).





**Fig. 6.** GCD plots of MBC/rGO composite films (a) MBC-1, (b) MBC-2, (c) MBC-3 and (d) MBC-4).

**Table 1**

Specific capacitance values of MBC/rGO composite films (MBC-1, MBC-2, MBC-3 and MBC-4).

Sample	Specific Capacitance (F/g)					
	10 mV/s	20 mV/s	40 mV/s	60 mV/s	80 mV/s	100 mV/s
MBC	32.18	24.40	21.09	19.82	19.27	18.93
MBC-1	234.90	226.88	215.50	209.33	204.19	199.25
MBC-2	175.45	158.00	147.44	142.42	138.75	135.93
MBC-3	170.28	157.00	152.19	149.58	146.97	144.13
MBC-4	138.85	124.10	112.63	106.17	101.41	97.20

**Table 2**

Specific capacitance values of MBC/rGO composite films (MBC-1, MBC-2, MBC-3 and MBC-4) and their corresponding capacitance retention calculated from GCD plots.

Sample	Specific Capacitance (F/g)					Capacitance Retention (%)				
	1 A/g	3 A/g	5 A/g	7 A/g	10 A/g	1 A/g	3 A/g	5 A/g	7 A/g	10 A/g
MBC	14.54	11.04	10.62	9.09	6.24	100	75.91	73.02	62.53	42.93
MBC-1	192.23	166.27	150.91	138.14	127.37	100	86.50	78.51	71.86	66.26
MBC-2	122.12	107.19	95.22	85.01	77.77	100	87.77	77.97	69.61	63.69
MBC-3	121.98	106.08	95.25	85.27	78.03	100	86.97	78.09	69.90	63.97
MBC-4	86.34	64.03	55.34	49.12	40.97	100	74.16	64.09	56.89	47.46

#### 4. Conclusions

In this experiment, the multilayered BC (MBC) obtained from SCOBY kombucha tea fermentation was employed as a matrix for the preparation of MBC/rGO composite films using dyeing method. GO (rGO precursor) exhibited excellent affinity to MBC arising from intermolecular hydrogen bonding force. After reduction reaction, reduced graphene oxide (rGO) was achieved, resulting in the flexible conductive MBC/rGO films confirmed by LED circuit illumination. The surface wettability of MBC/rGO composite films notably decreased in the following order; (MBC-4 < MBC-3 < MBC-2 < MBC-1) due to the restacking of hydrophobic rGO nanosheets onto the MBC surface. The electrochemical behavior of free-standing and binder-free MBC/rGO electrodes was evaluated. It was found that MBC-1 exhibited the highest specific capacitance value of 192.23 F/g at the current density of 1 A/g (calculated from GCD plots) due to good diffusion of electrolyte arising from surface wettability. An increase in dyeing cycle (MBC-2, MBC-3, and MBC-4 led to a gradual decrease in the corresponding specific capacitance value due to a gradual increase in an internal resistance derived from an increasing surface hydrophobicity. Therefore, it is important that hydrophilicity modification of MBC/rGO composite films is necessary in order to improve the specific capacitance value.

#### Acknowledgements

This work was financially supported by the 90th Anniversary of Chulalongkorn University, Rachadapisek Sompote Fund (GCUGR1125633059D) and TSRI Fund (CU\_FRB640001\_01\_62\_1)

## References

- [1] Urbina L, Corcuera MA, Gabilondo N, Eceiza A, Retegi A. A review of bacterial cellulose: sustainable production from agricultural waste and applications in various fields. *Cellulose*. 2021;28(13):8229-53.
- [2] Amarasekara AS, Wang D, Grady TL. A comparison of kombucha SCOBY bacterial cellulose purification methods. *SN Applied Sciences*. 2020;2(2):1-7.
- [3] Betlej I, Boruszewski P, Dubis D, Wilkowski J, Krajewski KJ, Zawadzki J. Influence of SCOBY Microorganisms' Cultivation Conditions on the Synthesis Efficiency and Selected Qualities of Bacterial Cellulose. *BioResources*. 2021;16(3).
- [4] Priyadharshini T, Nageshwari K, Vimaladhasan S, Prakash SP, Balasubramanian P. Machine learning prediction of SCOBY cellulose yield from Kombucha tea fermentation. *Bioresource Technology Reports*. 2022;18:101027.
- [5] Laavanya D, Shirkole S, Balasubramanian P. Current challenges, applications and future perspectives of SCOBY cellulose of Kombucha fermentation. *Journal of Cleaner Production*. 2021;295:126454.
- [6] Kiangkitiwan N, Srikulkit K. Preparation and properties of bacterial cellulose/graphene oxide composite films using dyeing method. *Polymer Engineering & Science*. 2021;61(6):1854-63.
- [7] Luo H, Ao H, Peng M, Yao F, Yang Z, Wan Y. Effect of highly dispersed graphene and graphene oxide in 3D nanofibrous bacterial cellulose scaffold on cell responses: A comparative study. *Materials Chemistry and Physics*. 2019;235:121774.
- [8] Luo H, Xie J, Wang J, Yao F, Yang Z, Wan Y. Step-by-step self-assembly of 2D few-layer reduced graphene oxide into 3D architecture of bacterial cellulose for a robust, ultralight, and recyclable all-carbon absorbent. *Carbon*. 2018;139:824-32.
- [9] Song S, Liu Z, Zhang J, Jiao C, Ding L, Yang S. Synthesis and adsorption properties of novel bacterial cellulose/graphene oxide/attapulgite materials for Cu and Pb Ions in aqueous solutions. *Materials*. 2020;13(17):3703.
- [10] Urbina L, Eceiza A, Gabilondo N, Corcuera MA, Retegi A. Tailoring the in situ conformation of bacterial cellulose-graphene oxide spherical nanocarriers. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;163:1249-60.
- [11] Feng Y, Zhang X, Shen Y, Yoshino K, Feng W. A mechanically strong, flexible and conductive film based on bacterial cellulose/graphene nanocomposite. *Carbohydrate Polymers*. 2012;87(1):644-9.
- [12] Torres FG, Ccorahua R, Arroyo J, Troncoso OP. Enhanced conductivity of bacterial cellulose films reinforced with NH4I-doped graphene oxide. *Polymer-Plastics Technology and Materials*. 2019;58(14):1585-95.
- [13] Luo H, Xie J, Xiong L, Zhu Y, Yang Z, Wan Y. Fabrication of flexible, ultra-strong, and highly conductive bacterial cellulose-based paper by engineering dispersion of graphene nanosheets. *Composites Part B: Engineering*. 2019;162:484-90.
- [14] Wan Y, Li J, Yang Z, Ao H, Xiong L, Luo H. Simultaneously depositing polyaniline onto bacterial cellulose nanofibers and graphene nanosheets toward electrically conductive nanocomposites. *Current Applied Physics*. 2018;18(8):933-40.



- [15] Sheng N, Chen S, Yao J, Guan F, Zhang M, Wang B, et al. Polypyrrole@ TEMPO-oxidized bacterial cellulose/reduced graphene oxide macrofibers for flexible all-solid-state supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*. 2019;368:1022-32.
- [16] Liu R, Ma L, Niu G, Li X, Li E, Bai Y, et al. Flexible Ti-Doped FeOOH quantum Dots/Graphene/Bacterial cellulose anode for high-energy asymmetric supercapacitors. *Particle & Particle Systems Characterization*. 2017;34(10):1700213.
- [17] Luo H, Dong J, Zhang Y, Li G, Guo R, Zuo G, et al. Constructing 3D bacterial cellulose/graphene/polyaniline nanocomposites by novel layer-by-layer in situ culture toward mechanically robust and highly flexible freestanding electrodes for supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*. 2018;334:1148-58.
- [18] Guan F, Chen S, Sheng N, Chen Y, Yao J, Pei Q, et al. Mechanically robust reduced graphene oxide/bacterial cellulose film obtained via biosynthesis for flexible supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*. 2019;360:829-37.
- [19] Bai Y, Liu R, Li E, Li X, Liu Y, Yuan G. Graphene/carbon nanotube/bacterial cellulose assisted supporting for polypyrrole towards flexible supercapacitor applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;777:524-30.
- [20] Liu R, Ma L, Huang S, Mei J, Xu J, Yuan G. A flexible polyaniline/graphene/bacterial cellulose supercapacitor electrode. *New Journal of Chemistry*. 2017;41(2):857-64.
- [21] Liu R, Ma L, Huang S, Mei J, Li E, Yuan G. Large areal mass and high scalable and flexible cobalt oxide/graphene/bacterial cellulose electrode for supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016;120(50):28480-8.
- [22] Ma L, Liu R, Niu H, Wang F, Liu L, Huang Y. Freestanding conductive film based on polypyrrole/bacterial cellulose/graphene paper for flexible supercapacitor: large areal mass exhibits excellent areal capacitance. *Electrochimica Acta*. 2016;222:429-37.
- [23] Ma L, Liu R, Liu L, Wang F, Niu H, Huang Y. Facile synthesis of Ni (OH) 2/graphene/bacterial cellulose paper for large areal mass, mechanically tough and flexible supercapacitor electrodes. *Journal of Power Sources*. 2016;335:76-83.
- [24] Ma L, Liu R, Niu H, Xing L, Liu L, Huang Y. Flexible and freestanding supercapacitor electrodes based on nitrogen-doped carbon networks/graphene/bacterial cellulose with ultrahigh areal capacitance. *ACS applied materials & interfaces*. 2016;8(49):33608-18.
- [25] Ma L, Liu R, Niu H, Zhao M, Huang Y. Flexible and freestanding electrode based on polypyrrole/graphene/bacterial cellulose paper for supercapacitor. *Composites Science and Technology*. 2016;137:87-93.
- [26] Liu R, Ma L, Huang S, Mei J, Xu J, Yuan G. Large areal mass, flexible and freestanding polyaniline/bacterial cellulose/graphene film for high-performance supercapacitors. *RSC advances*. 2016;6(109):107426-32.
- [27] Liu Y, Zhou J, Zhu E, Tang J, Liu X, Tang W. Facile synthesis of bacterial cellulose fibres covalently intercalated with graphene oxide by one-step cross-linking for robust supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015;3(5):1011-7.
- [28] Hummers Jr WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*. 1958;80(6):1339.

### บรรณานุกรม

- [1] Guan, F., et al. Mechanically robust reduced graphene oxide/bacterial cellulose film obtained via biosynthesis for flexible supercapacitor. Chemical Engineering Journal 360 (2019): 829-837.
- [2] Liu, R., Ma, L., Huang, S., Mei, J., Xu, J., and Yuan, G. Large areal mass, flexible and freestanding polyaniline/bacterial cellulose/graphene film for high-performance supercapacitors. RSC Advances 6 (2016): 107426-107432.
- [3] Liu, Y., Zhou, J., Tang, J., and Tang, W. Three-dimensional, chemically bonded polypyrrole/bacterial cellulose/graphene composites for high-performance supercapacitors. Chemistry of Materials 27 (2015): 7034-7041.
- [4] Liu, R., Ma, L., Huang, S., Mei, J., Xu, J., and Yuan, G. A flexible polyaniline/graphene/bacterial cellulose supercapacitor electrode. New Journal of Chemistry 41 (2017): 857-864.
- [5] Bai, Y., Liu, R., Li, E., Li, X., Liu, Y., and Yuan, G. Graphene/carbon nanotube/bacterial cellulose assisted supporting for polypyrrole towards flexible supercapacitor applications. Journal of Alloys and Compounds 777 (2019): 524-530.
- [6] Song, N., Tan, H., and Zhao, Y. Carbon fiber-bridged polyaniline/graphene paper electrode for a highly foldable all-solid-state supercapacitor. Journal of Solid State Electrochemistry 23(1) (2018): 9-17.
- [7] Sevilla, M., Ferrero, G.A., and Fuertes, A.B. Graphene-cellulose tissue composites for high power supercapacitors. Energy Storage Materials 5 (2016): 33-42.
- [8] Lee, B.-H., Kim, H.-J., and Yang, H.-S. Polymerization of aniline on bacterial cellulose and characterization of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite films. Current Applied Physics 12(1) (2012): 75-80.
- [9] Fei, G., et al. Fabrication of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite paper with excellent conductivity, strength, and flexibility. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 7(9) (2019): 8215-8225.
- [10] Lee, H.-J., Chung, T.-J., Kwon, H.-J., Kim, H.-J., and Tze, W.T.Y. Fabrication and

- evaluation of bacterial cellulose-polyaniline composites by interfacial polymerization. Cellulose 19(4) (2012): 1251-1258.
- [11] Chen, L., Li, N., Zhang, M., Li, P., and Lin, Z. Effect of preparation methods on dispersion stability and electrochemical performance of graphene sheets. Journal of Solid State Chemistry 249 (2017): 9-14.
- [12] Xu, M., Huang, Q., Wang, X., and Sun, R. Highly tough cellulose/graphene composite hydrogels prepared from ionic liquids. Industrial Crops and Products 70 (2015): 56-63.
- [13] Sohail, M., et al. Modified and improved Hummer's synthesis of graphene oxide for capacitors applications. Modern Electronic Materials 3(3) (2017): 110-116.
- [14] Kartick, B., Srivastava, S.K., and Srivastava, I. Green synthesis of graphene. Journal Nanosci Nanotechnol 13(6) (2013): 4320-4.
- [15] Zhu, P., Shen, M., Xiao, S., and Zhang, D. Experimental study on the reducibility of graphene oxide by hydrazine hydrate. Physica B: Condensed Matter 406(3) (2011): 498-502.
- [16] Shao, W., et al. Preparation of bacterial cellulose/graphene nanosheets composite films with enhanced mechanical performances. Carbohydrate Polymers 138 (2016): 166-71.
- [17] Xiao, S., Gao, R., Lu, Y., Li, J., and Sun, Q. Fabrication and characterization of nanofibrillated cellulose and its aerogels from natural pine needles. Carbohydrate Polymers 119 (2015): 202-9.
- [18] Kwon, G.-J., Kim, D.-Y., Hwang, J.-H., and Kang, J.-H. Structural properties and adsorption capacity of holocellulose aerogels synthesized from an alkali hydroxide-urea solution. Journal of the Korean Physical Society 64(10) (2014): 1470-1473.
- [19] Troncoso, O.P. and Torres, F.G. Bacterial Cellulose-Graphene Based Nanocomposites. International Journal of Molecular Sciences 21(18) (2020).
- [20] Wan, Y., Li, J., Yang, Z., Ao, H., Xiong, L., and Luo, H. Simultaneously depositing polyaniline onto bacterial cellulose nanofibers and graphene nanosheets toward electrically conductive nanocomposites. Current Applied Physics 18 (2018): 933-940.

- [21] อุดมกิจเดชา, ว. วิทยาศาสตร์เส้นใย. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.
- [22] มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ. บทที่ 32 รายละเอียดข้อมูลสารเคมีชีวภาพประเภทเซลลูโลส (Cellulose). in รายงานการศึกษาระดับบัณฑิตยศึกษา (Final Report). 2561, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ.
- [23] มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. บทที่ 2 ทบทวนเอกสาร. (2552).
- [24] จันทรเกตุเลียด, ม. วิทยาศาสตร์สิ่งทอเบื้องต้น. กรุงเทพมหานคร: สมาคมคหเศรษฐศาสตร์แห่งประเทศไทย ในพระบรมราชูปถัมภ์, 2542.
- [25] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., and Wagenknecht, W. Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 1: Fundamentals and Analytical Methods. 2004, Wiley-VCH Verlag GmbH. 282.
- [26] ตันตะพานิชกุล, ว. การผลิตอนุภาค Microcrystalline Cellulose จากเส้นใยฝ้ายเพื่อทดแทนการนำเข้าจากต่างประเทศ. กรุงเทพมหานคร: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.
- [27] Battista, O.A. Cellulose, Microcrystalline. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (31986): 86-90.
- [28] สุริยพรรณพงศ์, น., ตันวิเชียร, น., มานะกิจ, น., and ชูวิสิฐกุล, น. การสกัดและประเมินคุณลักษณะของเซลลูโลสจากชานอ้อย ผักตบชวา และธูปฤๅษี. คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ, 2557.
- [29] พิพัฒน์ปัญญาณกุล, เ. กรมการควบคุมคุณภาพการเตรียมสิ่งทอเพื่อการย้อมพิมพ์. กรุงเทพมหานคร: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2537.
- [30] ไสละสูต, อ. ความรู้เรื่องผ้า. กรุงเทพมหานคร, 2529.
- [31] ขวัญ คง, บ. การกำจัดสิ่งสกปรกบนผ้าฝ้ายด้วยเอนไซม์เซลลูเลสที่มีเพกทิเนส. กรุงเทพมหานคร: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2554.
- [32] สารานุกรมเสรี. ฝ้าย. 2564, วิกิพีเดีย.
- [33] นานาเทค. Aerogel วัสดุของแข็งที่เบาและเป็นฉนวนที่ดีที่สุดในโลก. in คลังความรู้ SciMath. 2554, นานาเทค: สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สสวท.).
- [34] ทรัพย์มีชัย, ค.ท. แอโรเจล วัสดุสุดแกร่ง แข็งแรงพันเท่า เบาที่สุดในโลก. in PETROMAT. 2563, ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [35] Nakagaito, A.N., Kondo, H., and Takagi, H. Cellulose nanofiber aerogel production and applications. Journal of Reinforced Plastics and Composites 32(20) (2013):

1547-1552.

- [36] Innerlohinger, J., Weber, H.K., and Kraft, G. Aerocellulose: aerogels and aerogel-like materials made from cellulose. in Macromolecular Symposia, pp. 126-135: Wiley Online Library, 2006.
- [37] Cai, J., Kimura, S., Wada, M., Kuga, S., and Zhang, L. Cellulose aerogels from aqueous alkali hydroxide-urea solution. ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials 1(1-2) (2008): 149-154.
- [38] Wan, C., Lu, Y., Cao, J., Sun, Q., and Li, J. Preparation, characterization and oil adsorption properties of cellulose aerogels from four kinds of plant materials via a NaOH/PEG aqueous solution. Fibers and Polymers 16(2) (2015): 302-307.
- [39] Mueller, S., et al. Influence of the nanofiber dimensions on the properties of nanocellulose/poly (vinyl alcohol) aerogels. Journal of Applied Polymer Science 132(13) (2015).
- [40] Chang, C. and Zhang, L. Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects. Carbohydrate polymers 84(1) (2011): 40-53.
- [41] Isobe, N., Kimura, S., Wada, M., and Kuga, S. Mechanism of cellulose gelation from aqueous alkali-urea solution. Carbohydrate polymers 89(4) (2012): 1298-1300.
- [42] News, S. การแพร่ (diffusion). in บทความวิทยาศาสตร์. 2559.
- [43] พรเฉลิมพงศ์, ผ.ด.พ. and รัตนาปนนท์, ศ.ด.น. Freeze drying / การทำแห้งแบบแช่เยือกแข็ง. in Food Network Solution. 2559, ศูนย์เครือข่ายข้อมูลอาหารครบวงจร.
- [44] ภัทรสภาพรกุล, ป. เทคโนโลยีการทำแห้งแบบเยือกแข็ง (ตอนที่ 1). Vol. 11: วารสารสมาคมเครื่องทำความเย็นไทย, 2547.
- [45] หัวกรวด. Supercritical fluid extraction (SFE). in เทคนิคการสกัด. 2559.
- [46] มิญชรรัตน์, พ. เทคนิคการสกัดสารด้วยของไหลวิกฤตยิ่งยวด. 2559.
- [47] Luo, X. and Zhang, L. New solvents and functional materials prepared from cellulose solutions in alkali/urea aqueous system. Food Research International 52(1) (2013): 387-400.
- [48] Jin, H., Nishiyama, Y., Wada, M., and Kuga, S. Nanofibrillar cellulose aerogels. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 240(1-3)

- (2004): 63-67.
- [49] Xiao, S., Gao, R., Lu, Y., Li, J., and Sun, Q. Fabrication and characterization of nanofibrillated cellulose and its aerogels from natural pine needles. Carbohydrate polymers 119 (2015): 202-209.
- [50] Gavillon, R. and Budtova, T. Aerocellulose: new highly porous cellulose prepared from cellulose– NaOH aqueous solutions. Biomacromolecules 9(1) (2008): 269-277.
- [51] Nguyen, S.T., Feng, J., Ng, S.K., Wong, J.P., Tan, V.B., and Duong, H.M. Advanced thermal insulation and absorption properties of recycled cellulose aerogels. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 445 (2014): 128-134.
- [52] Sun, R.-C. Detoxification and separation of lignocellulosic biomass prior to fermentation for bioethanol production by removal of lignin and hemicelluloses. BioResources 4(2) (2009): 452-455.
- [53] Park, J.K., Park, Y.H., and Jung, J.Y. Production of bacterial cellulose by *Gluconacetobacter hansenii* PJK isolated from rotten apple. Biotechnology and Bioprocess Engineering 8(2) (2003): 83-88.
- [54] Brown, A.J. XLIII.—On an acetic ferment which forms cellulose. Journal of the Chemical Society, Transactions 49 (1886): 432-439.
- [55] Chen, P., Cho, S.Y., and Jin, H.-J. Modification and applications of bacterial celluloses in polymer science. Macromolecular Research 18(4) (2010): 309-320.
- [56] Saibuatong, O.-A. and Phisalaphong, M. Novo aloe vera–bacterial cellulose composite film from biosynthesis. Carbohydrate Polymers 79(2) (2010): 455-460.
- [57] Dahman, Y., Jayasuriya, K.E., and Kalis, M. Potential of biocellulose nanofibers production from agricultural renewable resources: preliminary study. Applied biochemistry and biotechnology 162(6) (2010): 1647-1659.
- [58] Castro, C., Zuluaga, R., Putaux, J.-L., Caro, G., Mondragon, I., and Gañán, P. Structural characterization of bacterial cellulose produced by *Gluconacetobacter swingsii* sp. from Colombian agroindustrial wastes. Carbohydrate Polymers 84(1) (2011): 96-102.
- [59] Shah, N., Ul-Islam, M., Khattak, W.A., and Park, J.K. Overview of bacterial

- cellulose composites: a multipurpose advanced material. Carbohydrate polymers 98(2) (2013): 1585-1598.
- [60] Zhu, H., Jia, S., Yang, H., Tang, W., Jia, Y., and Tan, Z. Characterization of bacteriostatic sausage casing: A composite of bacterial cellulose embedded with  $\epsilon$ -polylysine. Food Science and Biotechnology 19(6) (2010): 1479-1484.
- [61] Iguchi, M., Yamanaka, S., and Budhiono, A. Bacterial cellulose—a masterpiece of nature's arts. Journal of Materials Science 35(2) (2000): 261-270.
- [62] Chawla, P.R., Bajaj, I.B., Survase, S.A., and Singhal, R.S. Microbial cellulose: fermentative production and applications. Food Technology & Biotechnology 47(2) (2009).
- [63] Picheth, G.F., et al. Bacterial cellulose in biomedical applications: A review. International Journal of Biological Macromolecules 104 (2017): 97-106.
- [64] El-Saied, H., Basta, A.H., and Gobran, R.H. Research progress in friendly environmental technology for the production of cellulose products (bacterial cellulose and its application). Polymer-Plastics Technology and Engineering 43(3) (2004): 797-820.
- [65] Ross, P., Mayer, R., and Benziman, M. Cellulose biosynthesis and function in bacteria. Microbiological Reviews 55(1) (1991): 35-58.
- [66] Sani, A. and Dahman, Y. Improvements in the production of bacterial synthesized biocellulose nanofibres using different culture methods. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 85(2) (2010): 151-164.
- [67] MOOSAVI, N.M. and Yousefi, A. Biotechnological production of cellulose by *Gluconacetobacter xylinus* from agricultural waste. (2011).
- [68] Khemacheewakul, J. The Production of Bacterial Cellulose from Acetobacter xylinum and Application in Industry. in *Rajabhat Agriculture Journal*. 2016. 25-33.
- [69] Ul-Islam, M., Khan, T., and Park, J.K. Water holding and release properties of bacterial cellulose obtained by in situ and ex situ modification. Carbohydrate Polymers 88(2) (2012): 596-603.
- [70] Yoshinaga, F., Tonouchi, N., and Watanabe, K. Research progress in production



- of bacterial cellulose by aeration and agitation culture and its application as a new industrial material. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry 61(2) (1997): 219-224.
- [71] Gayathry, G. and Gopalaswamy, G. Production and characterisation of microbial cellulosic fibre from *Acetobacter xylinum*. (2014).
- [72] Dahman, Y. Nanostructured biomaterials and biocomposites from bacterial cellulose nanofibers. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 9(9) (2009): 5105-5122.
- [73] Maria, L., et al. Preparation and antibacterial activity of silver nanoparticles impregnated in bacterial cellulose. Polimeros 20(1) (2010): 72-77.
- [74] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., and Bohn, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. Angewandte Chemie International Edition 44(22) (2005): 3358-3393.
- [75] De Iannino, N.I., Couso, R.O., and Dankert, M.A. Lipid-linked intermediates and the synthesis of acetan in *Acetobacter xylinum*. Microbiology 134(6) (1988): 1731-1736.
- [76] จันทร์, ไ., et al. การผลิต เซลลูโลส จาก แบคทีเรีย *Acetobacter xylinum* TISTR 086 โดยใช้ ผลผลิต ทาง การเกษตร เป็น แหล่ง คาร์บอน. วารสาร หน่วย วิจัย วิทยาศาสตร์ เทคโนโลยี และ สิ่งแวดล้อม เพื่อ การ เรียน รู้ 3(2) (2014): 92-97.
- [77] Halib, N., Amin, M., and Ahmad, I. Physicochemical properties and characterization of nata de coco from local food industries as a source of cellulose. Sains Malaysiana 41(2) (2012): 205-211.
- [78] Shah, J. and Malcolm Brown, R. Towards electronic paper displays made from microbial cellulose. Applied Microbiology and Biotechnology 66(4) (2005): 352-355.
- [79] Cannon, R.E. and Anderson, S.M. Biogenesis of bacterial cellulose. Critical Reviews in Microbiology 17(6) (1991): 435-447.
- [80] Jagannath, A., Kalaiselvan, A., Manjunatha, S., Raju, P., and Bawa, A. The effect of pH, sucrose and ammonium sulphate concentrations on the production of bacterial cellulose (Nata-de-coco) by *Acetobacter xylinum*. World Journal of Microbiology and Biotechnology 24(11) (2008): 2593-2599.

- [81] Mesomya, W., et al. Effects of health food from cereal and nata de coco on serum lipids in human. Institute of Food Research and Product Development, Kasetsart University, 2008.
- [82] Gao, C., Yan, T., Du, J., He, F., Luo, H., and Wan, Y. Introduction of broad spectrum antibacterial properties to bacterial cellulose nanofibers via immobilising  $\epsilon$ -polylysine nanocoatings. Food Hydrocolloids 36 (2014): 204-211.
- [83] Esa, F., Tasirin, S.M., and Abd Rahman, N. Overview of bacterial cellulose production and application. Agriculture and Agricultural Science Procedia 2 (2014): 113-119.
- [84] Klemm, D., et al. Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. Polysaccharides ii (2006): 49-96.
- [85] Kim, J., Cai, Z., Lee, H.S., Choi, G.S., Lee, D.H., and Jo, C. Preparation and characterization of a bacterial cellulose/chitosan composite for potential biomedical application. Journal of Polymer Research 18(4) (2011): 739-744.
- [86] Maneerung, T., Tokura, S., and Rujiravanit, R. Impregnation of silver nanoparticles into bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing. Carbohydrate Polymers 72(1) (2008): 43-51.
- [87] Meng, N., Zhou, N.-L., Zhang, S.-Q., and Shen, J. Synthesis and antimicrobial activities of polymer/montmorillonite-chlorhexidine acetate nanocomposite films. Applied Clay Science 42(3-4) (2009): 667-670.
- [88] Yan, Z., Chen, S., Wang, H., Wang, B., and Jiang, J. Biosynthesis of bacterial cellulose/multi-walled carbon nanotubes in agitated culture. Carbohydrate Polymers 74(3) (2008): 659-665.
- [89] JINGJING. ทำความรู้จักกับ 'คอมบูชา' น้ำหมักอายุ 2,000 ปี! ที่ดื่มเพื่อสุขภาพ. in *mangozero*. 2562, mangozero.
- [90] Promchaiwattana, P. Kombucha คืออะไร? ดีต่อสุขภาพจริงหรือไม่และควรดื่มอย่างไรให้ปลอดภัย? in *VOGUE beauty*. 2564, VOGUE Thailand.
- [91] Watawana, M.I., Jayawardena, N., Gunawardhana, C.B., and Waisundara, V.Y. Health, wellness, and safety aspects of the consumption of kombucha. Journal of Chemistry 2015 (2015).

- [92] Goh, W., Rosma, A., Kaur, B., Fazilah, A., Karim, A., and Bhat, R. Fermentation of black tea broth (Kombucha): I. Effects of sucrose concentration and fermentation time on the yield of microbial cellulose. International Food Research Journal 19(1) (2012): 109.
- [93] Goh, W., Rosma, A., Kaur, B., Fazilah, A., Karim, A., and Bhat, R. Microstructure and physical properties of microbial cellulose produced during fermentation of black tea broth (Kombucha). II. International Food Research Journal 19(1) (2012).
- [94] AL-Kalifawi, E.J. and Hassan, I.A. Factors Influence on the yield of bacterial cellulose of Kombucha (Khubdat Humza). Baghdad Science Journal 11(3) (2014): 1420-1428.
- [95] Amarasekara, A.S., Wang, D., and Grady, T.L. A comparison of kombucha SCOBY bacterial cellulose purification methods. SN Applied Sciences 2(2) (2020): 1-7.
- [96] Tapias, Y.A.R., Di Monte, M.V., Peltzer, M.A., and Salvay, A.G. Bacterial cellulose films production by Kombucha symbiotic community cultured on different herbal infusions. Food Chemistry 372 (2022): 131346.
- [97] ทวีทรัพย์ชัย, ด.ท. กราฟีน วัสดุแห่งอนาคต. in PETROMAT. 2564, ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ.
- [98] ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์. กราฟีน : วัสดุมหัศจรรย์ประโยชน์อนันต์. 2562, ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์.
- [99] แก้ว, แม.ศ. วัสดุ มหัศจรรย์ แก้ว ร ฟิน: กลยุทธ์ การ สังเคราะห์ สมบัติ การ พัฒนา การ พิสูจน์ เอกลักษณ์ และ การ ประยุกต์ ใช้. วารสาร วิทยาศาสตร์ และ เทคโนโลยี มหาวิทยาลัย อุบลราชธานี 22(2) (2020): 39-49.
- [100] วิเศษสุวรรณภูมิ, ด.ศ. แก้ว ร ฟิน วัสดุ 2 มิติ เพื่ออนาคต. 2560, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. 65-70.
- [101] ศรีวัฒนะ, ว. กราฟีน วัสดุมหัศจรรย์ที่การันตีด้วยรางวัลโนเบล. in คลังความรู้ SciMath. 2563, SciMath.
- [102] Viculis, L.M., Mack, J.J., Mayer, O.M., Hahn, H.T., and Kaner, R.B. Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets. Journal of Materials Chemistry 15(9) (2005): 974-978.
- [103] Hummers Jr, W.S. and Offeman, R.E. Preparation of graphitic oxide. Journal of the American Chemical Society 80(6) (1958): 1339-1339.

- [104] Khairir, N.S., Hussin, M.R.M., Nasir, I.M., Uz-Zaman, A.M., Abdullah, W.F.H., and Zoolfakar, A.S. Study of reduced graphene oxide for trench Schottky diode. in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, p. 012031: IOP Publishing, 2015.
- [105] Li, B., et al. All-Carbon Electronic Devices Fabricated by Directly Grown Single-Walled Carbon Nanotubes on Reduced Graphene Oxide Electrodes. Advanced Materials 22(28) (2010): 3058-3061.
- [106] วดี, ว.ศ.ณ.ส.ช.อ. แก ร ฟีน ตอน ที่ 1: การ สังเคราะห์ คาร์บอน รูป แบบ ใหม่. Naresuan Phayao Journal 6(1) (2013): 10-24.
- [107] ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์. การสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีการทางเคมี (Chemical Exfoliation). 2556, ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์.
- [108] Choucair, M., Thordarson, P., and Stride, J.A. Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication. Nature Nanotechnology 4(1) (2009): 30-33.
- [109] Jiang, G., et al. An efficient flexible graphene-based light-emitting device. Nanoscale Advances 1(12) (2019): 4745-4754.
- [110] Liao, L., et al. High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate. Nature 467(7313) (2010): 305-308.
- [111] Lee, J., et al. 25 GHz embedded-gate graphene transistors with high-K dielectrics on extremely flexible plastic sheets. ACS nano 7(9) (2013): 7744-7750.
- [112] Novoselov, K.S., Colombo, L., Gellert, P., Schwab, M., and Kim, K. A roadmap for graphene. Nature 490(7419) (2012): 192-200.
- [113] Xu, G., Xu, P., Shi, D., and Chen, M. Modification of graphene oxide by a facile coprecipitation method and click chemistry for use as a drug carrier. RSC Advances 4(54) (2014): 28807-28813.
- [114] Kuila, T., Bose, S., Khanra, P., Mishra, A.K., Kim, N.H., and Lee, J.H. Recent advances in graphene-based biosensors. Biosensors and Bioelectronics 26(12) (2011): 4637-4648.
- [115] Forgacs, E., Cserhádi, T., and Oros, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environment International 30(7) (2004): 953-971.

- [116] Perreault, F., De Faria, A.F., and Elimelech, M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. Chemical Society Reviews 44(16) (2015): 5861-5896.
- [117] Molla, A., Li, Y., Mandal, B., Kang, S.G., Hur, S.H., and Chung, J.S. Selective adsorption of organic dyes on graphene oxide: theoretical and experimental analysis. Applied Surface Science 464 (2019): 170-177.
- [118] Dai, H., Huang, Y., and Huang, H. Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue. Carbohydrate Polymers 185 (2018): 1-11.
- [119] Zhang, J., Yang, H., Shen, G., Cheng, P., Zhang, J., and Guo, S. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. Chemical Communications 46(7) (2010): 1112-1114.
- [120] Wang, X., Yang, H., Song, L., Hu, Y., Xing, W., and Lu, H. Morphology, mechanical and thermal properties of graphene-reinforced poly (butylene succinate) nanocomposites. Composites Science and Technology 72(1) (2011): 1-6.
- [121] Song, P., Cao, Z., Cai, Y., Zhao, L., Fang, Z., and Fu, S. Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. Polymer 52(18) (2011): 4001-4010.
- [122] Zhang, X., Li, K., Li, H., Lu, J., Fu, Q., and Chu, Y. Graphene nanosheets synthesis via chemical reduction of graphene oxide using sodium acetate trihydrate solution. Synthetic Metals 193 (2014): 132-138.
- [123] Sykam, N. and Rao, G.M. Room temperature synthesis of reduced graphene oxide nanosheets as anode material for supercapacitors. Materials Letters 204 (2017): 169-172.
- [124] Yue, J. and Epstein, A.J. Synthesis of self-doped conducting polyaniline. Journal of the American Chemical Society 112(7) (1990): 2800-2801.
- [125] Yue, J., Gordon, G., and Epstein, A.J. Comparison of different synthetic routes for sulphonation of polyaniline. Polymer 33(20) (1992): 4410-4418.
- [126] Chan, H., Ng, S., Sim, W., Tan, K., and Tan, B. Preparation and characterization of electrically conducting copolymers of aniline and anthranilic acid: evidence for self-doping by X-ray photoelectron spectroscopy. Macromolecules 25(22)

- (1992): 6029-6034.
- [127] Hany, P., Genies, E., and Santier, C. Polyanilines with covalently bonded alkyl sulfonates as doping agent. Synthesis and properties. Synthetic Metals 31(3) (1989): 369-378.
- [128] Bergeron, J.-Y., Chevalier, J.-W., and Dao, L.H. Water-soluble conducting poly (aniline) polymer. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (2) (1990): 180-182.
- [129] Nguyen, M.T., Kasai, P., Miller, J.L., and Diaz, A.F. Synthesis and properties of novel water-soluble conducting polyaniline copolymers. Macromolecules 27(13) (1994): 3625-3631.
- [130] Ng, S., Chan, H., Huang, H., and Ho, P. Poly (o-aminobenzylphosphonic acid): a novel water soluble, self-doped functionalized polyaniline. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (13) (1995): 1327-1328.
- [131] Deore, B.A., Yu, I., and Freund, M.S. A switchable self-doped polyaniline: interconversion between self-doped and non-self-doped forms. Journal of the American Chemical Society 126(1) (2004): 52-53.
- [132] ชัยรัมย์, เ. พอลิอะนิลีนและอนุพันธ์นำไฟฟ้า: การสังเคราะห์ และการประยุกต์ใช้งาน. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี 14(1) (2555): 76-82.
- [133] พรพัฒน์กุล, ย. พอลิเมอร์นำไฟฟ้าพอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีดิสเพอร์ชันพอลิเมอไรเซชัน. วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ 21(1) (2554): 220-229.
- [134] Ćirić-Marjanović, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. Synthetic Metals 177 (2013): 1-47.
- [135] Hafizah, M.E., Bimantoro, A., and Manaf, A. Synthesized of conductive polyaniline by solution polymerization technique. Procedia Chemistry 19 (2016): 162-165.
- [136] Ebrahim, S.A., Harb, M.E., Soliman, M.M., and Tayel, M.B. Preparation and characterization of a pseudocapacitor electrode by spraying a conducting polymer onto a flexible substrate. Journal of Taibah University for Science 10(2) (2016): 281-285.
- [137] Lin, K.-Y., et al. Characterization of polyaniline synthesized from chemical

- oxidative polymerization at various polymerization temperatures. European Polymer Journal 88 (2017): 311-319.
- [138] Zhou, Z., Yang, Y., Han, Y., Guo, Q., Zhang, X., and Lu, C. In situ doping enables the multifunctionalization of templately synthesized polyaniline@ cellulose nanocomposites. Carbohydrate Polymers 177 (2017): 241-248.
- [139] Park, C.H., Jang, S.K., and Kim, F.S. Conductivity enhancement of surface-polymerized polyaniline films via control of processing conditions. Applied Surface Science 429 (2018): 121-127.
- [140] กอปรสิริพัฒน์, ด.ว. ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitors): อุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่กำลังมาแรง. in *TEMCA magazine*. 2014, TEMCA magazine. 75-78.
- [141] สว่างพฤษ, ม. นาโนเทคโนโลยีนวัตกรรมของตัวเก็บพลังงาน: ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวด. 26(2556), 9-26.
- [142] Lin, L.-Y. Sustainable functional materials for next-generation supercapacitors. in Sustainable Materials for Next Generation Energy Devices, pp. 3-26: Elsevier, 2021.
- [143] Scibioh, M.A. and Viswanathan, B. Materials for Supercapacitor Applications. in Fundamentals and energy storage mechanisms—overview: Elsevier, 2020.
- [144] Sarno, M. Nanotechnology in energy storage: The supercapacitors. in Studies in Surface Science and Catalysis, pp. 431-458: Elsevier, 2020.
- [145] Scibioh, M.A. and Viswanathan, B. Materials for Supercapacitor Applications. in Characterization methods for supercapacitors, pp. 315-372: Elsevier, 2020.
- [146] สุขศรีเมือง, ด.ธ. การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic Voltammetry). in *Materials Characterization*. 2548, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. 76-79.
- [147] Liu, Y., Zhou, J., Zhu, E., Tang, J., Liu, X., and Tang, W. Facile synthesis of bacterial cellulose fibres covalently intercalated with graphene oxide by one-step cross-linking for robust supercapacitors. Journal of Materials Chemistry C 3(5) (2015): 1011-1017.
- [148] Li, S., et al. Flexible supercapacitors based on bacterial cellulose paper electrodes. Advanced Energy Materials 4(10) (2014): 1301655.
- [149] Liu, R., Ma, L., Huang, S., Mei, J., Xu, J., and Yuan, G. Large areal mass, flexible



- and freestanding polyaniline/bacterial cellulose/graphene film for high-performance supercapacitors. RSC advances 6(109) (2016): 107426-107432.
- [150] Chris P. Schaller, P.D. Structure & Reactivity in Organic, Biological and Inorganic Chemistry. College of Saint Benedict/Saint John's University.
- [151] 2001, C.S. Structural formula of aniline [Online]. 2019. Available from: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Structural\\_formula\\_of\\_aniline.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Structural_formula_of_aniline.svg) [18 April 2019]
- [152] เรืองสำราญ, อ. เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ [Online]. Available from: <https://strec.chula.ac.th/equipments-rates/elemental-analyzer-chns-o-thermo> [1 ธันวาคม 2563]
- [153] Pattananuwat, P. and Aht-ong, D. Controllable morphology of polypyrrole wrapped graphene hydrogel framework composites via cyclic voltammetry with aiding of poly (sodium 4-styrene sulfonate) for the flexible supercapacitor electrode. Electrochimica Acta 224 (2017): 149-160.
- [154] Kartick, B. and Srivastava, S. Green synthesis of graphene. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 13(6) (2013): 4320-4324.
- [155] Johra, F.T., Lee, J.-W., and Jung, W.-G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20(5) (2014): 2883-2887.
- [156] Chen, L., Hou, X., Song, N., Shi, L., and Ding, P. Cellulose/graphene bioplastic for thermal management: Enhanced isotropic thermally conductive property by three-dimensional interconnected graphene aerogel. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 107 (2018): 189-196.
- [157] Gan, S., Zakaria, S., Chia, C.H., and Kaco, H. Effect of graphene oxide on thermal stability of aerogel bio-nanocomposite from cellulose-based waste biomass. Cellulose 25(9) (2018): 5099-5112.
- [158] Tao, H., Lavoine, N., Jiang, F., Tang, J., and Lin, N. Reducing end modification on cellulose nanocrystals: strategy, characterization, applications and challenges. Nanoscale horizons 5(4) (2020): 607-627.
- [159] Ma, L., Liu, R., Niu, H., Zhao, M., and Huang, Y. Flexible and freestanding electrode based on polypyrrole/graphene/bacterial cellulose paper for

- supercapacitor. Composites Science and Technology 137 (2016): 87-93.
- [160] Urbina, L., Eceiza, A., Gabilondo, N., Corcuera, M.Á., and Retegi, A. Tailoring the in situ conformation of bacterial cellulose-graphene oxide spherical nanocarriers. International Journal of Biological Macromolecules 163 (2020): 1249-1260.
- [161] Zugenmaier, P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. Progress in Polymer Science 26(9) (2001): 1341-1417.
- [162] Luo, H., Xie, J., Xiong, L., Zhu, Y., Yang, Z., and Wan, Y. Fabrication of flexible, ultra-strong, and highly conductive bacterial cellulose-based paper by engineering dispersion of graphene nanosheets. Composites Part B: Engineering 162 (2019): 484-490.
- [163] Ma, L., et al. Synthesis of a three-dimensional interconnected oxygen-, boron-, nitrogen-, and phosphorus tetratomic-doped porous carbon network as electrode material for the construction of a superior flexible supercapacitor. ACS Applied Materials & Interfaces 12(41) (2020): 46170-46180.
- [164] Ma, L., et al. Bacterial cellulose: an encouraging eco-friendly nano-candidate for energy storage and energy conversion. Journal of Materials Chemistry A 8(12) (2020): 5812-5842.
- [165] Shao, W., et al. Preparation of bacterial cellulose/graphene nanosheets composite films with enhanced mechanical performances. Carbohydrate Polymers 138 (2016): 166-171.
- [166] Luo, H., et al. Constructing 3D bacterial cellulose/graphene/polyaniline nanocomposites by novel layer-by-layer in situ culture toward mechanically robust and highly flexible freestanding electrodes for supercapacitors. Chemical Engineering Journal 334 (2018): 1148-1158.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นายณพรุจ เคียงกิตวิวรรณ
วัน เดือน ปี เกิด	10 พฤษภาคม 2531
สถานที่เกิด	นครปฐม
วุฒิการศึกษา	2546-2548 มัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนพระปฐมวิทยาลัย จังหวัดนครปฐม 2549-2552 ปริญญาตรี สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร 2553-2555 ปริญญาโท สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2557-2564 ปริญญาเอก สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ปัจจุบัน	148 ถนนจันทราคมพิทักษ์ ตำบลสนามจันทร์ อำเภอเมืองนครปฐม จังหวัดนครปฐม 73000
ผลงานตีพิมพ์	1. Kiangkitiwan, N. and Srikulkit, K. Preparation and properties of bacterial cellulose/graphene oxide composite films using dyeing method. Polymer Engineering & Science 61(6) (2021): 1854-1863. 2. Kiangkitiwan, N., Wasanapiampong, T. and Srikulkit, K. Multilayered bacterial cellulose/reduced graphene oxide composite films for self-standing and binder-free electrode application. Heliyon. (Submission)