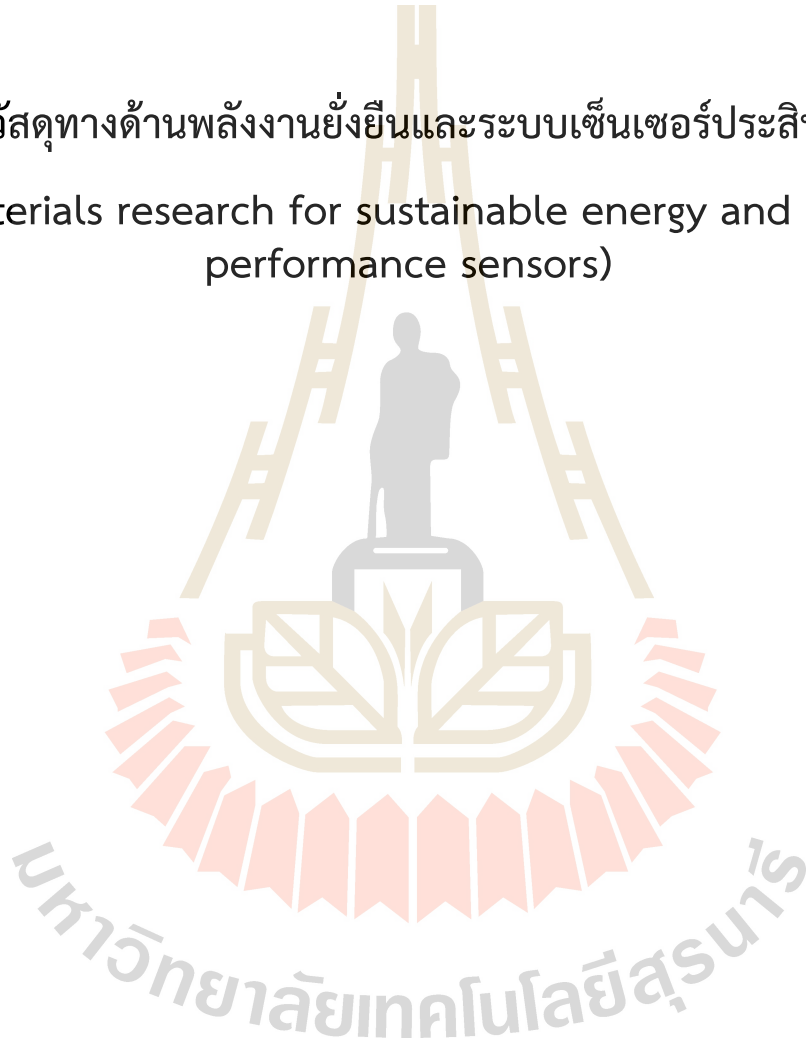




รายงานการวิจัย

การวิจัยวัสดุทางด้านพลังงานยั่งยืนและระบบเซ็นเซอร์ประสิทธิภาพสูง
(Materials research for sustainable energy and high-performance sensors)



ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การวิจัยวัสดุทางด้านพลังงานยั่งยืนและระบบเซ็นเซอร์ประสิทธิภาพสูง (Materials research for sustainable energy and high-performance sensors)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร.ระพี อุทเคอ

สาขาวิชาเคมี

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ร่วมวิจัย

ศาสตราจารย์ ดร. สันติ แม่นศิริ

รองศาสตราจารย์ ดร.ธีรนนท์ ศิริตานนท์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กมลวิช งามเชื้อ

ดร.ปิยะนุช ปิ่นอยู่

ดร.พินิจ กิจขุนทด

ดร.ณรงค์ จันทร์เล็ก

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2564

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กันยายน 2565

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สำนักงานการวิจัยแห่งชาติ (วช.) และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (ทุนพัฒนานักวิจัย รหัสโครงการ RSA6280037)) โครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (ทุน TGIST, รหัสโครงการ SCA-CO-2560-4516-TH) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (รหัสโครงการ Full-time 61/10/2561) สำนักงานการวิจัยแห่งชาติ (วช.) (รหัสโครงการ SUT1-102-61-12-05) และ สำนักงานคณะกรรมการส่งเสริมวิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม (สกว.) (ทุนโครงการงานวิจัยพื้นฐาน (Blue Sky Research)) สำหรับการสนับสนุนด้านทุนวิจัย และงานวิจัยนี้ยังเป็นส่วนหนึ่งของโครงการศูนย์เครือข่ายการวิจัยและพัฒนาด้านนาโนเทคโนโลยี (Research Network of Nanotechnology: RNN) ของศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (นาโนเทค) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สวทช.) กระทรวงการอุดมศึกษา วิทยาศาสตร์ วิจัยและนวัตกรรม (ประเทศไทย) นอกจากนี้ คณะผู้วิจัยขอขอบคุณไปยัง ศูนย์ทรัพยากรคอมพิวเตอร์เพื่อการคำนวณขั้นสูง (NSTDA Supercomputer Center: ThaiSC) สำนักวิชาวิทยาศาสตร์และศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี สำหรับการสนับสนุนอุปกรณ์คอมพิวเตอร์

บทคัดย่อภาษาไทย

โครงการวิจัยในชุดโครงการ “การวิจัยวัสดุทางด้านพลังงานยั่งยืนและระบบเซ็นเซอร์ประสิทธิภาพสูง” เกี่ยวข้องกับการพัฒนาพลังงานทดแทนประเภทไฮโดรเจนตั้งแต่ต้นน้ำ (การผลิตไฮโดรเจน) กลางน้ำ (การกักเก็บ) และปลายน้ำ (การนำมาเชื่อมต่อกับเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อใช้งาน) โดยทั้ง 3 ส่วนครอบคลุมการศึกษาพัฒนาเชิงลึกถึงระดับโครงสร้างทางเคมีเพื่อให้ได้วัสดุที่มีประสิทธิภาพที่ดีที่สุด รวมถึงการต่อยอดเพื่อนำไปใช้งานจริง นอกจากนี้ในส่วนของพลังงานทดแทนยังรวมถึงการศึกษาพัฒนา และต่อยอดเพื่อใช้งานเชิงพาณิชย์ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบลูกผสม 2 แบบ ได้แก่ 1) สร้างระบบโซลาเซลล์และโซลาร์เทอร์โมอิเล็กทริกแบบลูกผสม ซึ่งในปัจจุบันมีเพียงการประดิษฐ์ที่เป็นวัสดุโครงสร้างเดียว และ 2) สร้างระบบเทอร์โมอิเล็กทริกซ์กับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ชนิดของแข็ง ซึ่งสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าสูงกว่าระบบเทอร์โมอิเล็กทริกซ์แบบทั่วไป สำหรับงานในส่วนสุดท้ายของโครงการวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการมีคุณภาพชีวิตด้านสุขภาพที่ดีขึ้น โดยเน้นการพัฒนาอุปกรณ์เซ็นเซอร์แบบพกพาสำหรับตรวจวัดสารปนเปื้อน รวมถึงการพัฒนาชีวไฟฟ้าชนิดใหม่เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์



สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
สารบัญ.....	ค
สารบัญตาราง	จ
สารบัญภาพ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	
ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	9
ขอบเขตของการวิจัย	11
ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	13
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	14
ระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางเคมีของสารประกอบโลหะไฮไดรด์	17
ระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางกายภาพของวัสดุคาร์บอนที่มีการเติมโลหะ Ni เซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพ	18
ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไฮโดรเจนจากการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า	21
วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	22
อุปกรณ์เซ็นเซอร์	26
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	
ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	28
การศึกษาคุณสมบัติระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางเคมีของสารประกอบ M_2FeH_6 ที่มีการเติมโลหะ Ni	30
การศึกษาคุณสมบัติระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางกายภาพของวัสดุคาร์บอน ที่มีการเติมโลหะ Ni	31
การศึกษาและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพที่มีเอนไซม์แซนทีนออกซิเดสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	36
การศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาจากสารประกอบเชิงซ้อน Ni-dinuclear ในปฏิกิริยา	
การผลิตไฮโดรเจน	37
วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	38
อุปกรณ์เซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้า	48
บทที่ 4 ผลการวิจัย	
ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง	51

การศึกษาคุณสมบัติระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางเคมีของสารประกอบ Mg_2FeH_6 ที่มีการเติมโลหะ Ni	64
การศึกษาคุณสมบัติระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางกายภาพของเส้นใยคาร์บอนระดับนาโน (ACNF) ที่มีการเติมโลหะ Ni	75
การศึกษาคุณสมบัติระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางกายภาพของวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้น (HCS) ที่มีการเติมโลหะ Ni	87
การเพิ่มปริมาตรการบรรจุ (Upscaling) ของวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้น (HCS) ที่มีการเติมโลหะ Ni สำหรับเป็นวัสดุกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางกายภาพ....	99
เซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพที่ใช้เอนไซม์แซนทีนออกซิเดส (XOD) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้าแอโนด	101
การศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาจากสารประกอบเชิงซ้อน Ni-dinuclear ในปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจน	105
ตัวทำความเย็นเทอร์โมอิเล็กทริก	106
อุปกรณ์เซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้า	127
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ	
ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง	151
การศึกษาคุณสมบัติระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางเคมีของสารประกอบ Mg_2FeH_6 ที่มีการเติมโลหะ Ni	152
การศึกษาคุณสมบัติระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางกายภาพของเส้นใยคาร์บอนระดับนาโน (ACNF) ที่มีการเติมโลหะ Ni	152
การศึกษาคุณสมบัติระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางกายภาพของวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้น (HCS) ที่มีการเติมโลหะ Ni	153
การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพที่ใช้ไฟฟ้าแอโนดที่ดัดแปรด้วยเอนไซม์แซนทีนออกซิเดส	154
การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาจากสารประกอบเชิงซ้อน Ni-dinuclear ในปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจน	154
วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในกลุ่มวัสดุกึ่งตัวนำผสมโลหะ (Heusler alloy) และกลุ่มวัสดุออกไซด์ (Oxide-based thermoelectric)	155
อุปกรณ์ต้นแบบสำหรับการแปลงพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	156
อุปกรณ์เซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้า	157
อภิปรายผลและข้อเสนอแนะ	158
บรรณานุกรม	161
ประวัติผู้วิจัย	179

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	แสดงสมบัติสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบกลุ่ม SnSe SnS Ag ₂ Se และ Zn ₄ Sb ₃	39
4.1	ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ benzylamine	62
4.2	ตารางแสดง Scattering path, coordination number, path range (R), mean squared displacement (σ^2) และ R-factor จากความสอดคล้องกันของสเปกตรัม EXAFS ของตัวอย่าง Mg ₂ FeH ₆ และ Mg-Fe-20%Ni กับมาตรฐาน	69
4.3	โมเดลทางคณิตศาสตร์ของกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบต่างๆที่ใช้ในการพีดตั้ง	73
4.4	คุณสมบัติด้านพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของตัวอย่าง HCS และ HCS-2% Ni	88
4.5	ค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของขั้วไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Paco ที่มีความเข้มข้นต่างกัน	105
4.6	แสดงค่า crystallite sizes (<i>D</i>) Cell volume และ lattice constant ของตัวอย่าง ACM160 และ ACM180	107
4.7	แสดงปริมาณธาตุของ SnSe 50:50 ของสารตัวอย่าง SnSe ก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 300 และ 400 °C	118
4.8	ตารางเปรียบเทียบกระแสไฟต่อขั้วและกระแสไฟรวมที่ขั้วไฟฟ้า microelectrode array ที่มีระยะห่างระหว่างขั้วแตกต่างกัน	143

ฉ
สารบัญภาพ

รูปที่		หน้า
1.1	การใช้พลังงานทั่วโลกโดยเชื้อเพลิงต่างๆ (A) และการปลดปล่อย CO ₂ จากการใช้เชื้อเพลิงที่เกี่ยวข้องกับพลังงานในช่วงปี 2010-2050 (B).	1
1.2	งานภาคพลังงานแยกตามภูมิภาคในปี 2050 (A) และสัดส่วนการผลิตพลังงานหมุนเวียนในปี 2015, 2021 และ 2036 ในประเทศไทย (B)	2
1.3	ความจุพลังงานเชิงน้ำหนักและเชิงปริมาตรของเชื้อเพลิงพลังงานชนิดต่างๆ (A) และการแบ่งประเภทของการเก็บไฮโดรเจนแบบต่างๆ (B)	3
1.4	ภาพรวมปริมาณการใช้พลังงานจากแหล่งผลิตพลังงานต่าง ๆ จากทั่วโลก ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1800-2019	6
2.1	กลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับการย่อยสลายโมเลกุลอินทรีย์ที่มีพิษ	14
2.2	กลไกการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการแยกน้ำ	15
2.3	องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพที่ใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	20
2.4	รูปแบบการถ่ายโอนอิเล็กตรอนในเอนไซม์ที่ตรึงบนขั้วไฟฟ้า (a) การถ่ายโอนอิเล็กตรอนโดยตรง และ (b) การถ่ายโอนอิเล็กตรอนผ่านตัวกลาง (mediator)	21
2.5	วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (a) ชนิดเอ็น (b) ชนิดพี	23
2.6	(a) ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) และ (b) ปรากฏการณ์เพลเทียร์ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	23
2.7	ค่าประสิทธิภาพของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกตามอุณหภูมิค่า Figure of Merit, ZT จาก 1.0 ถึง 10	24
2.8	ส่วนประกอบของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล	26
3.1	การดัดแปรขั้วไฟฟ้าสำหรับการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนโดยมีสาร Ni-Paco เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	38
3.2	ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์ของ Ag ₂ CuMnO ₄	42
3.3	ขั้นตอนการเตรียมสาร AgFeO ₂	42

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
3.4	แผนผังขั้นตอนการเตรียมสารเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์	43
3.5	ขั้นตอนการเตรียมสาร SnSe	44
3.6	ขั้นตอนในการสังเคราะห์และอัดขึ้นรูปวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกทินซิลไฟด์	45
3.7	การอัดขึ้นรูปวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของ Ag_2CuMnO_4 และ AgSe	46
3.8	ขั้นตอนการอัดขึ้นรูปวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก $AgFeO_2$	46
3.9	ขั้นตอนการประดิษฐ์ต้นแบบเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกาย ภายหลังการผ่าตัด	47
3.10	การผลิตขั้วไฟฟ้าด้วยวิธี Photolithography	50
4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และรามานสเปกตร้าของสารตัวอย่าง	51
4.2	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตัวอย่าง	52
4.3	XPS spectra ของสารตัวอย่าง	52
4.4	โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารตัวอย่าง	53
4.5	สมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของสารตัวอย่าง	54
4.6	ผลการทดลองการหาอนุโมลอิสระและระดับพลังงานโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ที่ เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยา	55
4.7	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง ABNO-HT, ABNO-MHT และ ABNO- MS b) โครงสร้างผลึกในอุดมคติของสารประกอบ $Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ ที่มีมุมมองตาม ทิศทาง	56
4.8	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแบบกำลังขยายต่ำและสูงของ สารตัวอย่าง ABNO-HT (a, d), ABNO-MHT (b, e) และ ABNO-MS (c, f, g)	57

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.9	สมบัติการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงวิสิเบิลในการสลาย a) สารละลายโรดามีนบี b) สารละลายเมทิล-ออเรนจี้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ได้แก่ ABNO-HT, ABNO-MHT และ ABNO-MS โดยมีการเปรียบเทียบ กับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า TiO ₂ Degussa P25 เมื่อ C ₀ และ C เป็นความเข้มข้นของสีย้อมที่เวลาเริ่มต้น และที่เวลาต่างๆ ตามลำดับ c) สเปกตรากการดูดกลืนแสงที่สังเกตได้ระหว่างปฏิกิริยาการสลาย สารละลาย โรดามีนบีด้วยแสงวิสิเบิลเมื่อมี ABNO-HT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา d) สมบัติ การเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงวิสิเบิลใน การสลายสารละลายโรดามีนบีเมื่อ ABNO-HT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อมีการนำตัวเร่งกลับมาใช้ซ้ำ e) อัตรา ปฏิกิริยา (k_{app}) ของ กระบวนการสลายโรดามีนบีและเมทิลออเรนจี้ด้วยแสง f) ประสิทธิภาพการเร่ง ปฏิกิริยา ด้วยแสง (%) เมื่อมีตัวกำจัดอนุมูลอิสระต่างๆ	58
4.10	การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และ FT-IR spectra ของสารตัวอย่าง	59
4.11	ภาพกำลังขยายสูงจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและ XPS spectra	60
4.12	Photoluminescence spectra ของสารตัวอย่าง	61
4.13	ประสิทธิภาพการย่อยสลาย RhB (a) และผลการทดลองเพื่อหา active species	62
4.14	โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ การถ่ายโอนประจุและกลไกการเร่งปฏิกิริยาของสาร ตัวอย่าง	63
4.15	สเปกตรัม SR-PXD (A) และกราฟแสดงอัตราการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 25-330 °C ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 1 bar (B) ของตัวอย่าง as-prepared Mg ₂ FeH ₆ , Mg-Fe-5%Ni และ Mg-Fe-20%Ni	64
4.16	สเปกตรัม SR-PXD (A) และกราฟระหว่างสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์กับ อุณหภูมิ (B) ระหว่างปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 25-400 °C ภายใต้ ความดันไฮโดรเจน 0.1 bar ของตัวอย่าง as-prepared Mg ₂ FeH ₆	66
4.17	สเปกตรัม SR-PXD (A) และกราฟระหว่างสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์กับ อุณหภูมิ (B) ระหว่างปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 25-400 °C ภายใต้ ความดันไฮโดรเจน 0.1 bar ของตัวอย่าง Mg-Fe-5%Ni	67

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.18	สเปกตรัม SR-PXD (A) และกราฟระหว่างสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์กับ อุณหภูมิ (B) ระหว่างปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 25-400 °C ภายใต้ ความดันไฮโดรเจน 0.1 bar ของตัวอย่าง Mg-Fe-20%Ni	67
4.19	สเปกตรัม K-edge EXAFS ของอะตอม Ni เปรียบเทียบระหว่างข้อมูลจากการ ทดลองและสารมาตรฐานที่พลอตใน k-space (A) และ R-space (B) และ สเปกตรัม K-edge XANES ของ Ni (C) ของ $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$ รวมไปถึงโครงสร้าง หน่วยเซลล์ของ $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$	70
4.20	กราฟแสดงอัตราการปลดปล่อยไฮโดรเจนและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา แบบผันกลับได้ของ Mg_2FeH_6 (A), Mg-Fe-5%Ni (B) และ Mg-Fe-20%Ni (C)	72
4.21	กราฟแสดงสัดส่วนการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง (A) และผลการพิตตั้ง พฤติกรรมปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง Mg_2FeH_6 (A), Mg-Fe-5%Ni (B) และ Mg-Fe-20%Ni (C) กับโมเดลทางคณิตศาสตร์ของกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ ต่างๆ	73
4.22	สเปกตรัม PXD ของตัวอย่างหลังปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนรอบที่ 4 (A) และ ปลดปล่อยไฮโดรเจนรอบที่ 4 (B) ของตัวอย่าง Mg_2FeH_6 (a), Mg-Fe-5%Ni (b) และ Mg-Fe-20%Ni (c)	75
4.23	SEM-EDS-elemental mapping ของ ACNF*-5% Ni, ACNF*-10% Ni และ ACNF*-10% Ni	76
4.24	สเปกตรัม Raman (A) และ PXD (B) ของตัวอย่าง ACNF* และ Ni-ACNF* (5-20 wt.%)	77
4.25	ประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้อง (25 °C) ภายใต้ความดัน 50 bar H_2 เป็นเวลา 5 ชั่วโมงของตัวอย่าง ACNF* และ Ni-ACNF* (5-20 wt.%) (A) ภายใต้ความดัน 20-100 bar H_2 ของตัวอย่าง ACNF* และ ACNF*-5 % Ni (B) การดูดซับและปลดปล่อยไฮโดรเจนของ ACNF*-5% Ni จำนวน 10 รอบ ACNF*% Ni (C) และรูป SEM หลังการเกิดวัฏจักรจำนวน 10 รอบของ ACNF*-5 % Ni (D)	78

4.26	N ₂ adsorption-desorption (A), การกระจายตัวของรูพรุน (B) และสเปกตรัม FTIR (C) ของ ACNF*-5% Ni โครงสร้างเส้นใยของ PAN (D)	80
4.27	สเปกตรัม XPS ของตัวอย่าง ACNF*-5% Ni	81
4.28	In situ x-ray absorption spectroscopy (In situ XAS) ระหว่างการรีดิวซ์ (reduction) (A) และการดูดซับและปลดปล่อยไฮโดรเจน (B) ของตัวอย่าง ACNF*-5% Ni	82
4.29	โครงสร้าง cluster ของ Ni ₁₃ บนกราฟีนไฟโรลิก (A) โครงสร้าง cluster ของ Ni ₁₃ บนกราฟีนไฟโรลิกที่มีการดูดซับไฮโดรเจน (B) และสเปกตรัม In situ x-ray absorption spectroscopy (In situ XAS) ทางปริมาณและการทดลอง	84
4.30	ภาพถ่าย SEM ของ SiO ₂ แบบทรงกลม (A) และ HCS (B)	86
4.31	ความจุไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับที่อุณหภูมิ 298 K ของตัวอย่าง HCS และ 2-10 wt. % Ni-doped HCS ที่ความดันไฮโดรเจน 50 bar (A) และ ของตัวอย่าง HCS และ HCS-2%Ni ที่ความดันไฮโดรเจน 20-100 bar (B)	87
4.32	ภาพถ่าย SEM (A) แผนภาพแสดงตำแหน่งของธาตุองค์ประกอบที่เป็นคาร์บอน (B) และ นิเกิล (C) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (D) ของตัวอย่าง HCS-2%Ni	88
4.33	N ₂ adsorption isotherms (A), pore size distribution (B), PXD spectra (C), และ Raman spectra (D) ของตัวอย่าง HCS และ HCS-2% Ni	89
4.34	กราฟโพลาริเซชัน (A) และประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้า (B) ที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC ที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนจากตัวอย่าง HCS-2% Ni และกราฟแสดงค่าความจุไฮโดรเจนและประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าจากการดูดซับและคายไฮโดรเจนต่อเนื่อง จำนวน 8 รอบ (C)	91
4.35	สเปกตรัม FTIR ของ HCS และ HCS-2% Ni (A) และสเปกตรัม C 1s (B) Ni 2p (C) และ O 1s (D) XPS ของตัวอย่าง HCS-2% Ni	92

ฉ
สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.36	สเปกตรานิ K-edge XANES ของตัวอย่าง HCS-2% Ni ในระหว่างทำปฏิกิริยารีดักชัน (T = 323-723 K ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่มีอัตราการไหล 24 mL/min) (A) และ ระหว่างปฏิกิริยาคูดซับไฮโดรเจน (T = 298 K ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่มีอัตราการไหล 24 mL/min เป็นเวลา 20 นาที) (B)	94
4.37	โครงสร้างของกลุ่มอะตอม Ni ₁₃ ที่ติดอยู่บนแผ่นกราฟีน (A) และแผ่นกราฟีนที่มีข้อบกพร่องในโครงสร้าง (B) และโครงสร้างระหว่างการเกิดปฏิกิริยาคูดซับ H ₂ ของกลุ่มอะตอม Ni ₁₃ ที่ติดอยู่บนแผ่นกราฟีน (C) และแผ่นกราฟีนที่มีข้อบกพร่องในโครงสร้าง (D)	96
4.38	การเปรียบเทียบสเปกตรัม Ni K-edge XANES ที่ได้จากการสร้างแบบจำลองของกลุ่มอะตอม Ni ₁₃ ที่ติดอยู่บนแผ่นกราฟีนที่มีข้อบกพร่องในโครงสร้างในสถานะที่มีและไม่มีไฮโดรเจนปกคลุม (ตามโครงสร้างในรูปที่ 4.37 (B) และ (D)ตามลำดับ) กับสเปกตรัมที่ได้จากการทดลองตามรูปที่ 4.36 (B).	97
4.39	ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่าง HCS-5%Ni หลังเตรียมเสร็จ (a) และหลังผ่านการทำปฏิกิริยาคูดซับและคายไฮโดรเจนจำนวน 22 รอบ (b)	99
4.40	ภาพถ่ายแท่งบรรจุตัวอย่าง HCS-5%Ni ที่มีปริมาตร 18.74 mL (a) และความจุไฮโดรเจนที่ผันกลับได้ของวัสดุจากการทดสอบการดูดซับและคายไฮโดรเจนจำนวน 22 รอบ	99
4.41	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าแอโนด (A) ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนและเอนไซม์ (B) ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนที่ดัดแปรด้วยเอนไซม์และโพลิเมอร์ออสเมียม และ (C) ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนผสม SWCNT ที่ดัดแปรด้วยเอนไซม์และโพลิเมอร์ออสเมียม ที่วัดในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.4 (สีดำ) และในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.4 ที่มีแซนทินเข้มข้น 1 mM (สีแดง) ที่อัตราการสแกน 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (D) แผนผังแสดงการถ่ายโอนอิเล็กตรอนแบบโดยตรง (E) คือโครงสร้างของโพลิเมอร์ออสเมียมที่ใช้ในการดัดแปรขั้วไฟฟ้า (F) แผนผังแสดงการถ่ายโอนอิเล็กตรอนแบบใช้โพลิเมอร์ออสเมียมเป็นตัวกลางในการถ่ายโอน	100

ฉ
สารบัญญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.42	101
<p>ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าแอโนดคาร์บอนผสม SWCNT ที่ดัดแปรด้วย เอนไซม์และโพลิเมอร์ออสเมียม ที่วัดในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.4 (สีดำ) และใน สารละลายบัฟเฟอร์ pH 4 ถึง 9 ที่มีแซนทินเข้มข้น 1 mM (สีแดง) ที่อัตราการการ สแกน 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที</p>	
4.43	102
<p>ผลของความแรงของไอออนที่มีผลต่อค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เกิดจาก ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแซนทินเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์บนขั้วไฟฟ้าแอโนด ที่ค่า ศักย์ไฟฟ้า 0.24 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าAg/AgCl (A) กราฟแสดงค่าความหนาแน่น ของกระแสไฟฟ้าจากขั้วแอโนดที่ความเข้มข้นของ substrate ต่างๆ โดยการวัด แบบแอมแปร์เมตริกที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.28 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้าAg/AgCl ใน สารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟต pH 8.3 (B)</p>	
4.44	103
<p>แผนผังแสดงองค์ประกอบที่ใช้ในการดัดแปรขั้วไฟฟ้าแอโนดและแคโทดของเซลล์ เชื้อเพลิงชีวภาพ (A) กราฟโพลาริเซชันและความหนาแน่นของพลังงานไฟฟ้าที่ จ่ายจากเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพในสารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟต pH 8.3 ที่มีแซนทิน 500 ไมโครโมลาร์และกลูโคส 100 มิลลิโมลาร์เป็นเชื้อเพลิง (B)</p>	
4.45	104
<p>การศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการผลิตไฮโดรเจนจาก ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Paco ที่ดัดแปรบนขั้วไฟฟ้า ในสารละลายซัลฟิวริก 0.5 โมลาร์ ด้วยวิธีโวลแทมเมตริก ที่อัตราการสแกน 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และความเร็วในการ หมุนของขั้วไฟฟ้า 1600 รอบต่อนาที</p>	
4.46	105
<p>การศึกษาผลของปริมาณ Ni-Paco ที่ตรึงบนขั้วไฟฟ้าต่อกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการ ผลิตไฮโดรเจนที่ดัดแปรบนขั้วไฟฟ้าในสารละลายซัลฟิวริก 0.5 โมลาร์ด้วยวิธีโวล แทมเมตริก ที่อัตราการสแกน 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และความเร็วในการหมุนของ ขั้วไฟฟ้า 1600 รอบต่อนาที</p>	
4.47	106
<p>รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุ Ag_2CuMnO_4 ที่ผ่านกระบวนการไฮโดร เทอร์มอลที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 160 °C (ACM160) และ 180 °C (ACM180)</p>	

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.48	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Rietveld refinement ของวัสดุ $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 160 °C (ซ้าย) และ 180 °C (ขวา)	106
4.49	ภาพ FESEM และ EDS-SEM ของ $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$: (a) ACM160 และ (b) ACM180 และภาพ EDS mapping แสดงการตรวจวัดธาตุ Ag (สีเขียว) Cu (สีม่วง) Mn (สีเหลือง) และ O (สีน้ำเงินอ่อน)	108
4.50	Normalized XANES spectra ของสาร $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ ที่สังเคราะห์โดยผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 160 °C และ 180 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง : (a) Ag L3-edge (b) Cu K-edge และ (c) Mn K-edge	109
4.51	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของอนุภาคนาโน AgFeO_2 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 100 200 300 และ 400 °C	110
4.52	ภาพ FESEM ของสารตัวอย่าง AgFeO_2 ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 100 200 300 และ 400 °C	111
4.53	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD pattern) ของผงเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่ถูกบดผสมเชิงกลในเวลาที่แตกต่างกัน	112
4.54	ขนาดอนุภาคของผงเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) หลังจากการบดผสมเชิงกล ที่เวลาการบดผสมต่าง ๆ	112
4.55	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD pattern) ของชิ้นงานเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่ถูกอัดขึ้นรูปแบบร้อน (hot-pressing) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	113
4.56	ผลจากการทดสอบค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของชิ้นงานเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่ผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน (hot-pressing) ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน	114

- 4.57 ผลจากการทดสอบค่าความต้านทานทางไฟฟ้า (electrical resistivity) ของ 115
ชิ้นงานเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่ผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูปด้วยความ
ความร้อน (hot-pressing) ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.58 ผลจากการทดสอบค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้า (power factor) ของชิ้นงานเทอร์ 116 โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่ผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน (hot-pressing) ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน	116
4.59 การแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างผลึกของ SnSe ที่อุณหภูมิ 116 200 300 และ 400 °C	116
4.60 ภาพจากเทคนิค FESEM พร้อมกับการบอกปริมาณของธาตุด้วยเทคนิค EDX ของ 117 สารตัวอย่าง SnSe 50:50 ก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 300 และ 400 °C	117
4.61 การทดสอบการนำไฟฟ้าก่อนวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของตัวอย่างเทอร์ 118 โมอิเล็กทริกของตัวอย่างรูปทรงต่างๆ	118
4.62 แสดงระบบวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermal conductivity และ 119 Seebeck & Electric Resistivity)	119
4.63 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าการนำไฟฟ้า SnSe 50:50 เผาที่อุณหภูมิ 300 °C 120	120
4.64 (a) แสดงสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุทินซิลไฟต์ที่ได้จากการเตรียม 121 ด้วยวิธี ball milling ที่เวลาแตกต่างกัน (b) แสดงสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของวัสดุทินซิลไฟต์ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี ball milling ที่เวลา 24 ชั่วโมง และ เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันเป็นเวลา 6 ชั่วโมงในบรรยากาศของอาร์กอน	121
4.65 แสดงส่วนประกอบของเครื่องเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกาย 121 ภายหลังการผ่าตัด	121
4.66 แสดงการออกแบบเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการ 122 ผ่าตัด	122
4.67 แสดงการออกแบบระบบทำความเย็นโดยใช้เทอร์โมอิเล็กทริกประกบทั้งสองฝั่งของ 122 Cooling block	122

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.68 แบบ 3 มิติ ของโครงเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด	123
4.69 โครงสแตนเลสของเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด	123
4.70 (ซ้าย) บล็อกน้ำที่ออกแบบ (ขวา) บล็อกน้ำที่ขึ้นรูปขึ้นงานตามแบบ	124
4.71 ภาพประกอบการเดินระบบไฟหลักและการประกอบชิ้นส่วนต่าง ๆ ของเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด	124
4.72 หน้าจอแสดงซอฟต์แวร์ควบคุมอุณหภูมิ	125
4.73 หน้าจอแสดงค่าอุณหภูมิต่าง ๆ และอัตราการไหลของน้ำ	125
4.74 การผลิตคาร์บอนนาโนไฟเบอร์ด้วยวิธี electrospinning	126
4.75 ภาพถ่าย SEM image ของ CNF ที่สังเคราะห์ได้, b) ภาพถ่าย SEM image ของ CNF หลัง sonication เป็นเวลา 60 นาที; c) Raman spectrum ของ CNF; d) XRD pattern ของ CNF; e) FTIR spectra ของ CNF vs. GC; f) EIS spectra ของ CNF/GC vs. GC	128
4.76 a)-c) วิธีเตรียมขั้วไฟฟ้าจากคาร์บอนนาโนไฟเบอร์ d) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1.0 mM $K_4Fe(CN)_6$ ที่ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนนาโนไฟเบอร์แบบต่างๆ	129
4.77 สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ขั้วไฟฟ้า GC และ CNF/GC (scan rate 50 mV s^{-1}) ของ a) 1.0 mM $K_4Fe(CN)_6$, b) 1.0 mM catechol, c) 1.0 mM $AgNO_3$, d) 1.0 mM $CuSO_4$, e) 1.0 mM bisphenol-A, and f) 1.0 mM resorcinol	129
4.78 สมการเคมีแสดงปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชันของ resorcinol	130

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.79	สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1.0 mM resorcinol ที่ขั้วไฟฟ้า a) bare GC และ b) CNF/GC ที่ scan rates ต่าง ๆ ดังนี้ 10 mV s ⁻¹ (สีดำ), 25 mV s ⁻¹ (สีแดง), 50 mV s ⁻¹ (สีน้ำเงิน), 100 mV s ⁻¹ (สีชมพู), 200 mV s ⁻¹ (สีเขียว), 300 mV s ⁻¹ (สีส้ม) and 400 mV s ⁻¹ (สีฟ้า)	130
4.80	สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1.0 mM resorcinol ที่ขั้วไฟฟ้า bare GC (สีดำ) และ CNF/GC (สีแดง) ที่ scan rates a) 10 mV s ⁻¹ , and b) 400 mV s ⁻¹	131
4.81	สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1.0 mM resorcinol ที่ขั้วไฟฟ้า CNF/GC a) ผลของตัวทำละลาย b) ผลของปริมาณ CNF ที่ใช้ (scan rate 50 mV s ⁻¹)	132
4.82	สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1.0 mM resorcinol ที่ขั้วไฟฟ้า bare GC (เส้นประ) และ CNF/GC (เส้นทึบ) ที่ pH ต่าง ๆ ดังนี้ pH 2.0 (สีแดง), pH 6.0 (สีน้ำเงิน) and pH 13.0 (สีเขียว) (scan rate 50 mV s ⁻¹) (b) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมต่อเนื่องของ 1.0 mM resorcinol ที่ขั้วไฟฟ้า bare GC (เส้นประ) และ CNF/GC (เส้นทึบ) ที่ scan rate 50 mV s ⁻¹ : 1 st cycle (สีดำ), 2 nd cycle (สีแดง), 3 rd cycle (สีน้ำเงิน).	132
4.83	a) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 100 μM resorcinol, 100 μM catechol และ 100 μM hydroquinone ที่ขั้วไฟฟ้า bare GC (สีดำ) และ CNF/GC (สีแดง). b) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ resorcinol ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้า CNF/GC ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 2.0 ที่ scan rate 10 mV s ⁻¹	133
4.84	สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมรอบที่หนึ่ง และ (b) รอบที่สิบ ที่ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนเปลือย (bare GC) ของ 5.0 mM CHP. Inlays แสดงภาพถ่าย SEM ของขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน (GC) (a) ก่อน และ (b) หลังการสแกนไซคลิกโวลแทมเมตรี (E ₁ = 0.2 V, E ₂ = -1.0 V, E ₃ = 1.3 V, U = 50 mV s ⁻¹).	134

- 4.85 (a) FTIR spectra ของขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน (GC) (สีดำ) ก่อน และ (สีดำ) หลัง 134
การสแกนไซคลิกโวลแทมเมตรีของ 5.0 mM CHP. $E_1 = 0.2$ V, $E_2 = -1.0$ V, E_3
 $= 1.3$ V, $U = 50$ mV s⁻¹. (b) 2D ¹H-¹³C HSQC ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการ
สแกนไซคลิกโวลแทมเมตรีของ 5.0 mM CHP

สารบัญภาพ (ต่อ)

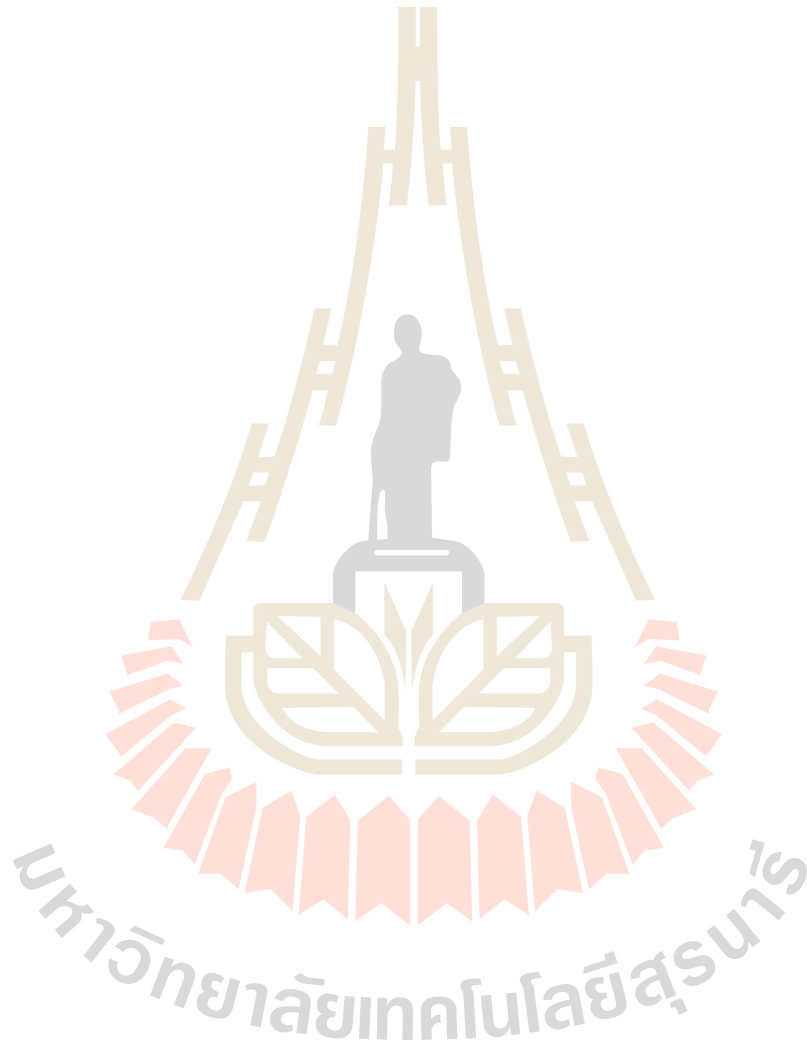
รูปที่	หน้า
4.86	135
สมการเคมีแสดงปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชันของ cumene hydroperoxide (CHP) ที่ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนเปลือย (bare GC)	
4.87	135
(a) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมรอบที่หนึ่ง และ (b) รอบที่สิบ ที่ขั้วไฟฟ้า กลาสสิคาร์บอนเปลือย (bare GC) ของ 5.0 mM CHP ที่ค่าพีเอช (pH) ต่าง ๆ (U $= 50$ mV s ⁻¹)	
4.88	136
(a) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมรอบที่หนึ่ง และ (b) รอบที่สิบ ที่ขั้วไฟฟ้า กลาสสิคาร์บอน (bare GC) ของ CHP ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ($U = 50$ mV s ⁻¹)	
4.89	137
(a) ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่าง CuHCF. (b) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมรอบ ที่หนึ่ง และ (c) รอบที่สิบ ของ 5.0 mM CHP ที่ขั้วไฟฟ้าชนิดต่าง ๆ (สีเขียว) bare GC, (สีดำ) CuHCF1, (สีแดง) CuHCF2, (สีน้ำเงิน) CuHCF3, and (สีชมพู) CuHCF4 ($U = 50$ mV s ⁻¹)	
4.90	138
(a) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมรอบที่หนึ่ง และ (b) รอบที่สิบ ที่ขั้วไฟฟ้า CuHCF4/GC ของ CHP ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ($U = 50$ mV s ⁻¹)	
4.91	139
สัญญาณโครโนแอมเพอโรแกรมของ 2.0 mM CHP ที่ขั้วไฟฟ้า (a) bare GC และ (c) CuHCF4/GC ที่ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ สัญญาณโครโนแอมเพอโรแกรมของ CHP ที่ ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้า (b) bare GC และ (d) CuHCF4/GC	
4.92	140
แผนภาพแสดงขั้นตอนในการพัฒนาต้นแบบชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า	
4.93	141
ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ชนิด 1 อิเล็กตรอน (A $\square B + e^-$) ที่ขั้วที่มีระยะห่างระหว่างขั้ว (d) ต่างๆ กัน; $r = 20$ μ m, $\square = 2$ mm, $\square = 0.1$ V/s, $c_1^* = 1$ mol/m ³ , $c_2^* = 0$ mol/m ³ , $D_1 = D_2 = 1 \times 10^{-9}$ m ² /s, E_f $= 0$ V, $k^0 = 10^5$ m/s	

- 4.94 แผนภาพแสดงความเข้มข้น (concentration profiles) ของไซคลิกโวลแทมเมตรี 142
 ของปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ชนิด 1 อิเล็กตรอน ($A \rightleftharpoons B + e^-$) ที่ขั้วชนิด d
 $= 100 \mu\text{m}$, $r = 20 \mu\text{m}$, $\nu = 0.1 \text{ V/s}$, $c_1^* = 1 \text{ mol/m}^3$, $c_2^* = 0 \text{ mol/m}^3$, D_1
 $= D_2 = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $E_f = 0 \text{ V}$, $k^0 = 10^5 \text{ m/s}$

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.95	142
<p>แผนภาพแสดงความเข้มข้น (concentration profiles) ของไซคลิกโวลแทมเมตรี ของปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ชนิด 1 อิเล็กตรอน ($A \rightleftharpoons B + e^-$) ที่ขั้วชนิด d $= 20 \mu\text{m}$, $r = 20 \mu\text{m}$, $\nu = 0.1 \text{ V/s}$, $c_1^* = 1 \text{ mol/m}^3$, $c_2^* = 0 \text{ mol/m}^3$, D_1 $= D_2 = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $E_f = 0 \text{ V}$, $k^0 = 10^5 \text{ m/s}$</p>	
4.96	144
<p>ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ชนิด 1 อิเล็กตรอน (A $\rightleftharpoons B + e^-$) ที่ scan rates ต่างๆ; $r = 20 \mu\text{m}$, $\nu = 2 \text{ mm}$, $c_1^* = 1 \text{ mol/m}^3$, $c_2^* = 0 \text{ mol/m}^3$, $D_1 = D_2 = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $E_f = 0 \text{ V}$, $k^0 = 10^5 \text{ m/s}$, $d = r =$ $20 \mu\text{m}$</p>	
4.97	145
<p>ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ชนิด 1 อิเล็กตรอน (A $\rightleftharpoons B + e^-$) ที่ค่า k^0 ต่างๆ; $r = 20 \mu\text{m}$, $\nu = 2 \text{ mm}$, $\nu = 0.1 \text{ V/s}$, $c_1^* = 1$ mol/m^3, $c_2^* = 0 \text{ mol/m}^3$, $D_1 = D_2 = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $E_f = 0 \text{ V}$, $d = r = 20 \mu\text{m}$</p>	
4.98	145
<p>การผลิตขั้วไฟฟ้า microband electrode arrays ด้วยวิธี Photolithography</p>	
4.99	146
<p>ภาพถ่าย silver microband electrode arrays ขนาด $r = 20 \mu\text{m}$, $d = 20 \mu\text{m}$</p>	
4.100	146
<p>ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์ของ silver microband electrode arrays ขนาด $r = 20$ μm ที่มีระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรดต่าง ๆ กัน a) $d = 20 \mu\text{m}$ b) $d = 40 \mu\text{m}$ c) $d = 60 \mu\text{m}$ d) $d = 80 \mu\text{m}$ e) $d = 100 \mu\text{m}$</p>	
4.101	147
<p>แผนผังวงจรไฟฟ้าของอุปกรณ์เซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้าขนาดพกพา</p>	
4.102	148
<p>แสดงอุปกรณ์เซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้าขนาดพกพาเชื่อมต่อกับขั้วไฟฟ้าชนิด microelectrode array และอุปกรณ์ควบคุม (ภาพบน) แสดงการควบคุมด้วย คอมพิวเตอร์ (ภาพล่าง) แสดงการควบคุมด้วยโทรศัพท์เคลื่อนที่ ส่งการผ่านสาย เคเบิลหรือ Bluetooth</p>	

- 4.103 สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ H_2O_2 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้า silver microband electrode array ($r = 20 \mu\text{m}$, $d = 20 \mu\text{m}$) ที่ scan rate 50 mV s^{-1} 149

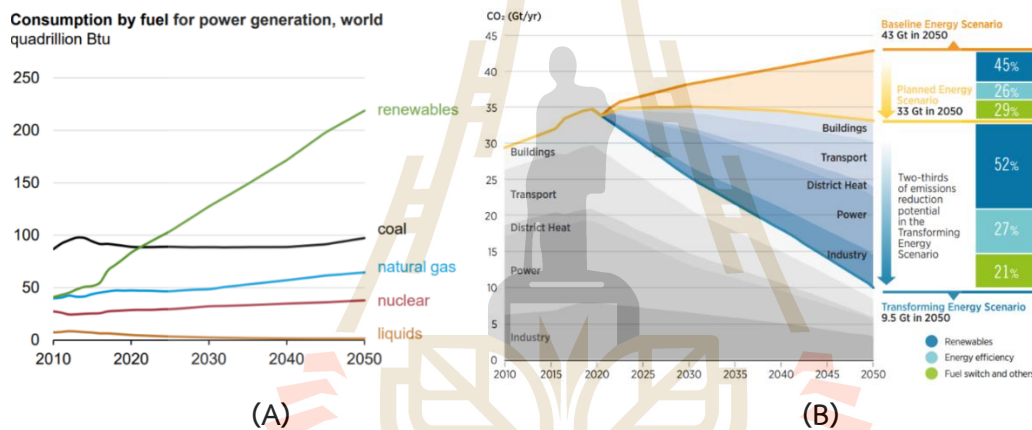


บทที่ 1

บทนำ

ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

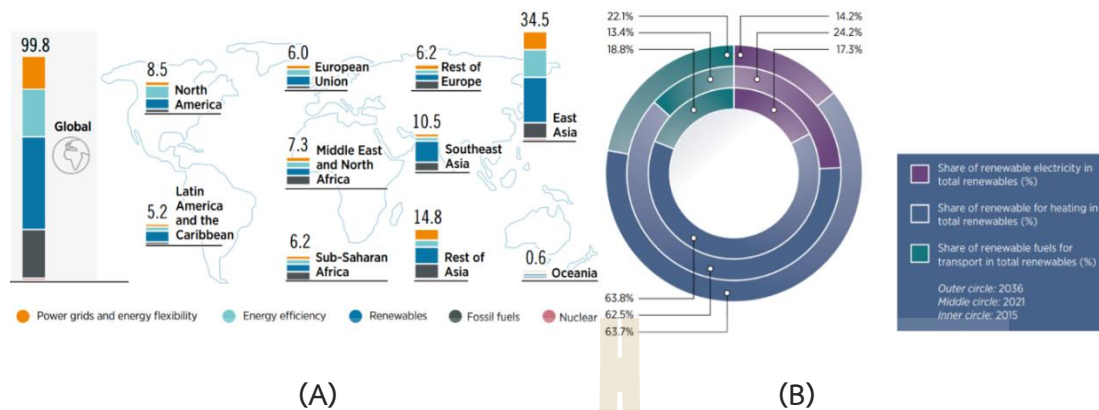
ในปี 2020 สำนักงานพลังงานระหว่างประเทศ (IEA)¹ มีรายงานว่าความต้องการพลังงานของโลก (ถ่านหิน น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ และนิวเคลียร์) ลดลงถึง 3.8% เนื่องจากการระบาดของโควิด-19 อย่างไรก็ตาม มีการคาดการณ์ว่าความต้องการพลังงานและปริมาณการปล่อยแก๊ส CO₂ หรือแก๊สเรือนกระจกที่จะกลับสู่ระดับเดิมในช่วงปี 2023 – 2026 เมื่อพิจารณาข้อมูลจาก International Energy Outlook 2020 (IEO2020) ที่เผยแพร่ในเดือนตุลาคม 2020 (รูปที่ 1.1 (A))² แสดงให้เห็นถึงการใช้พลังงานของโลกโดยเฉพาะพลังงานหมุนเวียนที่เพิ่มขึ้นเกือบสามเท่าภายในปี 2050 เนื่องจากต้นทุนการดำเนินงานที่ต่ำและโครงการโรงไฟฟ้าพลังงานแสงอาทิตย์และพลังงานลมขนาดใหญ่ รวมทั้งการตระหนักถึงภาวะโลกร้อนที่เกิดขึ้น นอกจากนี้การลดการปล่อยแก๊ส CO₂ จากการใช้เชื้อเพลิงช่วงปีต่างๆ จำเป็นต้องลดลงโดยเฉลี่ย 3.8% ต่อปี และต้องลดลงต่ำกว่า 70% ภายในปี 2050 ซึ่งการลดลงส่วนใหญ่นั้นมาจากการใช้พลังงานหมุนเวียนดังกล่าว (รูปที่ 1.1 (B))³



รูปที่ 1.1 การใช้พลังงานทั่วโลกโดยเชื้อเพลิงต่างๆ (A) และการปลดปล่อย CO₂ จากการใช้เชื้อเพลิงที่เกี่ยวข้องกับพลังงานในช่วงปี 2010-2050 (B).

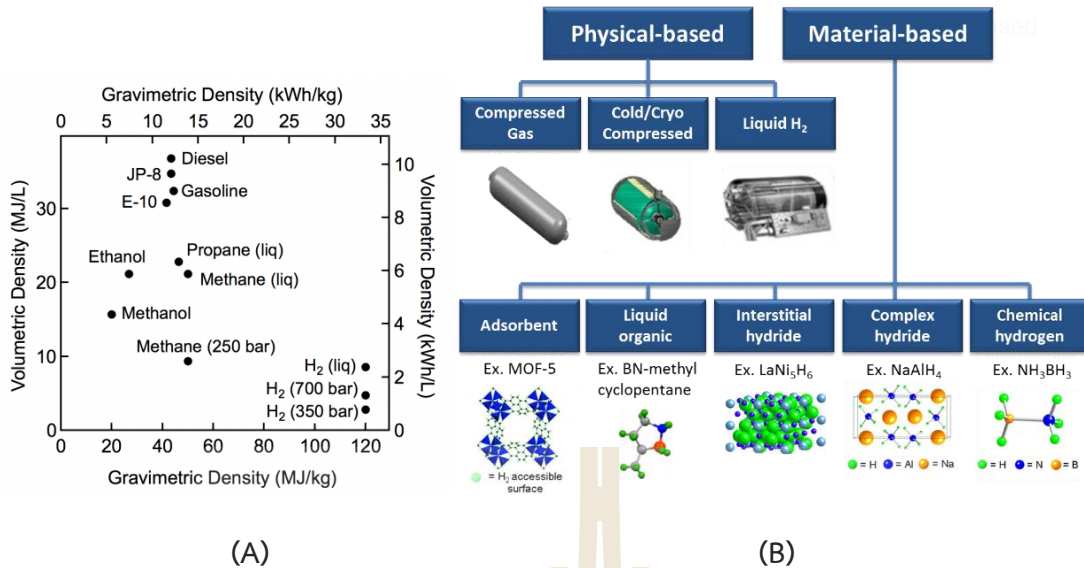
ซึ่งไม่เพียงแต่ความยั่งยืนด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมเท่านั้น แต่ยังรวมถึงความมั่นคงสำหรับคนรุ่นใหม่ที่ต้องพึ่งพาพลังงานหมุนเวียนอย่างมาก เห็นได้จากรายงานของสำนักงานพลังงานทดแทนระหว่างประเทศ (IRENA) ว่าการใช้พลังงานหมุนเวียนของโลกจะเพิ่มขึ้นเป็น 42 % ในปี 2050 (มากกว่าปัจจุบันสี่เท่า) โดยเฉพาะในเอเชียซึ่งคิดเป็น 60% ของพลังงานทั้งหมด (รูปที่ 1.2 (A)) สำหรับประเทศไทย ความต้องการพลังงานที่กระทรวงพลังงานคาดการณ์ไว้จะเพิ่มขึ้น 2.67 % ต่อปีในช่วงปี 2014-2036⁴ ทางด้านรัฐบาลไทยได้วางแผนเพื่อลดการปล่อยแก๊สเรือนกระจกซึ่งส่วนใหญ่เกิดจากการขนส่งและอุตสาหกรรมในเมืองใหญ่ เช่น กรุงเทพมหานคร เขตอุตสาหกรรมตะวันออก และเชียงใหม่ จากแนวโน้มล่าสุดประเทศไทยมีแผนพัฒนาพลังงานทดแทน (AEDA2017) และตั้งเป้าหมายที่จะเพิ่มการใช้พลังงานหมุนเวียนเป็น 37% ของการใช้พลังงานในประเทศภายในปี 2036⁵ นอกจากนี้สัดส่วนการผลิตพลังงานหมุนเวียนยังจะเพิ่มขึ้นถึง 64

เปอร์เซ็นต์ในปี 2036 โดยจะมีการใช้งานเป็นพลังงานไฟฟ้า พลังงานความร้อนและในการขนส่ง เป็นหลัก (รูปที่ 2 (B))



รูปที่ 1.2 งานภาคพลังงานแยกตามภูมิภาคในปี 2050 (A) และสัดส่วนการผลิตพลังงานหมุนเวียนในปี 2015, 2021 และ 2036 ในประเทศไทย (B)

ไฮโดรเจนนับเป็นเชื้อเพลิงที่สำคัญในอุตสาหกรรมรวมถึงการขนส่ง เพื่อเป้าหมายในการหยุดการปล่อย CO₂ ภายในปี 2050 เนื่องจากพลังงานไฮโดรเจนปล่อยเพียงน้ำเป็นผลิตภัณฑ์จากการใช้งาน ไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าถูกศึกษาและพัฒนาอย่างกว้างขวาง จากข้อมูลของ IEA พบว่ากำลังผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการแยกน้ำด้วยไฟฟ้าทั่วโลกอยู่ที่ 105.8 MW/year ในปี 2020 และจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเป็น 895 MW/year ภายในปี 2023⁶ พลังงานไฟฟ้าที่เก็บในรูปของไฮโดรเจนสามารถใช้เป็นแหล่งพลังงานสำรองในระหว่างที่มีการใช้ไฟฟ้าสูงกว่าปกติ สำหรับการนำพลังงานไฮโดรเจนในพื้นที่ห่างไกล หนึ่งในวิธีการขนส่งพลังงานไฟฟ้าคือการขนส่งในรูปถังเก็บไฮโดรเจน⁷ ด้วยเหตุนี้ เพื่อใช้งานเทคโนโลยีไฮโดรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพ การกักเก็บไฮโดรเจนจึงเป็นประเด็นที่สำคัญ แม้ว่าไฮโดรเจนจะมีความจุพลังงานเชิงน้ำหนักสูง (~ 35 kWh/kg) แต่ด้วยความหนาแน่นที่น้อย (0.0831 g/L at 25 °C and 1 bar⁸) จึงทำให้ความจุพลังงานเชิงปริมาตรน้อย (<2.5 kWh/L สำหรับแก๊สไฮโดรเจนความดันสูงและไฮโดรเจนเหลว) (รูปที่ 1.3(A)) ซึ่งเป็นผลให้ยากต่อการเก็บไฮโดรเจนให้มีขนาดกะทัดรัด วิธีการเก็บไฮโดรเจน 2 วิธีหลักๆ คือ (1) การเก็บเชิงกายภาพเก็บในรูปของแก๊สความดันสูง (350-700 bar), เก็บที่สภาวะอุณหภูมิกryogenic (63 K ภายใต้ความดัน ≤ 350 bar) และเก็บในรูปไฮโดรเจนเหลวที่อุณหภูมิต่ำ (20 K) และ (2) การเก็บไฮโดรเจนด้วยการดูดซับเชิงกายภาพ ในวัสดุที่มีรูพรุน และ การกักเก็บไฮโดรเจนเชิงเคมีในรูปของแข็งหรือของเหลว (liquid organics, interstitial and complex hydrides, and chemical hydrogen) (รูปที่ (B))⁹ การเก็บแบบแก๊สความดันสูง (700 bar) ถูกนำไปใช้งานในรถยนต์พลังงานไฮโดรเจน เนื่องจากใช้เวลาในการเติมเชื้อเพลิงน้อย (<3 นาที) และขับเคลื่อนระยะทางไกลเทียบเท่ารถยนต์แบบเชื้อเพลิงน้ำมัน (400 กิโลเมตร)⁹ อย่างไรก็ตาม การเก็บแบบแก๊สความดันสูงที่ 700 bar จะต้องเสียพลังงานไป 15% ในการอัดแก๊สและให้ความจุพลังงานเชิงปริมาตรเพียง 30 gH₂/L ซึ่งน้อยกว่าเป้าหมายของกระทรวงพลังงานสหรัฐอเมริกา (US-DOE) ที่ตั้งเป้าไว้ที่ 40-50 gH₂/L ในปี 2025¹⁰⁻¹²



รูปที่ 1.3 ความจุพลังงานเชิงน้ำหนักและเชิงปริมาตรของเชื้อเพลิงพลังงานชนิดต่างๆ (A) และการแบ่งประเภทของการเก็บไฮโดรเจนแบบต่างๆ (B)

นอกจากนี้ความปลอดภัยของการใช้ระบบกักเก็บไฮโดรเจนแบบแก๊สความดันสูงยังเป็นที่น่ากังวล ส่วนระบบไฮโดรเจนเหลวที่อุณหภูมิต่ำ 20-30 K แม้จะมีความจุพลังงานเชิงน้ำหนักและปริมาตรสูงถึงเป้าหมายของ US-DOE ที่ 5.5 wt. % H₂ และ 31-33 gH₂/L ตามลำดับซึ่งอยู่ระหว่างการเก็บแบบแก๊สความดันสูงและไฮโดรเจนเหลว แต่หากจะใช้งานจริง ต้องเสียพลังงานถึง 30% ไปสำหรับการทำให้ไฮโดรเจนอยู่ในรูปของเหลว และต้องใช้ฉนวนความร้อนที่มีราคาสูงเพื่อป้องกันการสูญเสียไฮโดรเจนเนื่องจากความร้อน¹⁰ อย่างไรก็ตาม ทั้ง 3 เทคโนโลยีนี้มีข้อจำกัดในเรื่องของความดันและอุณหภูมิอยู่มากในการนำไปใช้งาน การเก็บไฮโดรเจนในรูปวัสดุกักเก็บจึงมีความน่าสนใจมากกว่า โดยเฉพาะในรูปของแข็ง เช่นการดูดซับบนวัสดุพรุน รวมถึงของแข็งไฮโดรด์

เป็นเวลามากกว่า 10 ปี ที่ทางกลุ่มวิจัยของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีได้มีความร่วมมือกับสถาบันวิจัย Helmholtz-Zentrum Geesthacht ประเทศเยอรมนี, มหาวิทยาลัยออสูลู ประเทศเดนมาร์ก และมหาวิทยาลัยพาเวีย ประเทศอิตาลี ในการศึกษาและพัฒนาการกักเก็บไฮโดรเจนในรูปของแข็งชนิดต่างๆ ทางคณะผู้วิจัยได้พัฒนาคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์รวมถึงศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาในระหว่างการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนของวัสดุ ซึ่งส่วนใหญ่ศึกษาในระดับห้องปฏิบัติการ (50 mg) และมีบางส่วนที่ศึกษาในระดับถังกักเก็บขนาดเล็ก (ปริมาตรการบรรจุ 100 mL) สำหรับงานวิจัยนี้ คณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาและพัฒนาวัสดุสำหรับการกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีการดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) โดยใช้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนชนิดต่างๆ เช่น วัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับขั้น (Hierarchical carbon scaffold, HCS) และเส้นใยคาร์บอนระดับนาโน (Activated carbon nanofiber, ACNF) และยังทำการเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุคาร์บอนด้วยการเติมอนุภาคโลหะ Ni และมีการทดลองเพิ่มขนาดการทดลองโดยใช้ถังกักเก็บขนาดเล็กที่มีปริมาตร ~20 mL การทดสอบประสิทธิภาพการกักเก็บไฮโดรเจน ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ กลไกการเกิดปฏิกิริยา และเอนทัลปีของการเกิดปฏิกิริยาถูกดำเนินการทั้งใน

ห้องปฏิบัติการและการสร้างแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ นอกจากนี้คณะผู้วิจัยยังได้ศึกษาการกักเก็บไฮโดรเจนของวัสดุที่กักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีเชิงเคมีโดยใช้วัสดุไฮโดรด์ของ Mg-Fe-H ที่มีการเติมโลหะ Ni โดยมีการศึกษาประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยากักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนของวัสดุ รวมถึงกลไกของการเกิดปฏิกิริยา

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา ทิศทางของงานวิจัยทางวิทยาศาสตร์ส่วนมากถูกกำหนดจากปัญหาสิ่งแวดล้อมในปัจจุบัน การศึกษาในด้านต่างๆ ต่างก็มุ่งเน้นเพื่อแก้ไขหรือลดปัญหาเหล่านี้ การวิจัยและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเป็นงานวิจัยแขนงหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน เนื่องจากสามารถตอบโจทย์การแก้ไขปัญหามลพิษสิ่งแวดล้อม โดยการประยุกต์ใช้ในการสลายสารอินทรีย์ที่เป็นพิษจากกระบวนการอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมสิ่งทอ ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงเป็นสารที่สามารถเร่งปฏิกิริยารีดักชันออกซิเดชันได้เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีพลังงานเหมาะสม และเนื่องจากปฏิกิริยารีดักชันออกซิเดชันมีบทบาทอย่างมากในปัจจุบัน ดังนั้นการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงจึงเป็นเทคโนโลยีที่ได้รับความสนใจจากนักวิจัยเป็นอย่างมาก และมีศักยภาพที่จะประยุกต์ใช้ได้หลากหลาย อาทิ การย่อยสลายสารเคมีที่ไม่ต้องการในสิ่งแวดล้อม การสร้างพลังงานสะอาดผ่านกระบวนการแยกน้ำ การสังเคราะห์สารอินทรีย์มูลค่าสูง เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงนี้เป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) ซึ่งเมื่อได้รับแสงจะสร้างอิเล็กตรอนและโฮลขึ้น ตัวนำประจุทั้งสองนี้หากสามารถเคลื่อนที่ไปที่พื้นผิวและอยู่ในระดับพลังงานที่เหมาะสม จะสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันและออกซิเดชันได้ตามลำดับ ดังนั้นวัสดุที่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ดีจึงควรมีระดับพลังงานของแถบตัวนำ (conduction band) และแถบเวเลนซ์ (valence band) ที่เหมาะสม มีช่องว่างพลังงานแคบ ขนาดอนุภาคเล็ก พื้นผิวสูง เสถียร สามารถให้ตัวนำประจุเคลื่อนที่ได้ดีมีการรวมตัวกัน (recombination) ต่ำ เป็นต้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงที่ถูกศึกษาส่วนมากยังมีข้อจำกัดหลายประการ ทำให้เทคโนโลยีนี้ไม่ถูกใช้อย่างแพร่หลายในเชิงพาณิชย์ งานวิจัยนี้สนใจพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงสามระบบในกลุ่มออกไซด์ ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีความเสถียรสูง โดยอาศัยกลยุทธ์ที่แตกต่างกัน ได้แก่ การเจือ (doping) การปรับปรุงสัณฐาน (morphology control) และการสร้างคอมโพสิต (composite) และยิ่งไปกว่านั้นสามารถสร้างพลังงานทางเลือกเพื่อลดโลกร้อนโดยการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากน้ำ

เพื่อตอบสนองนโยบายของรัฐบาลและขับเคลื่อนแผนพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก พ.ศ. 2558 – 2579 ให้ประเทศไทยสามารถพัฒนาพลังงานทดแทนให้เป็นหนึ่งในพลังงานหลักของประเทศ ทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลและการนำเข้าน้ำมัน และเป็นการเสริมสร้างความมั่นคงด้านพลังงานเชื้อเพลิงของประเทศ โครงการวิจัยนี้สนใจที่จะทำการศึกษา smart materials สำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อนุรักษ์พลังงานในอนาคต ซึ่งประกอบด้วย 1) ศึกษาวัสดุที่ใช้ในก่อสร้างอุปกรณ์อนุรักษ์พลังงาน 2) ศึกษาวัสดุสำหรับใช้ผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพสูง และ 3) วัสดุที่ใช้ในการสร้างอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน

จากการเติบโตของเศรษฐกิจ การเพิ่มขึ้นของประชากร และการพัฒนาของอุตสาหกรรมต่าง ๆ ทำให้พลังงานซึ่งเป็นหนึ่งในปัจจัยพื้นฐานสำคัญในการดำรงชีวิตของมนุษย์และการขับเคลื่อนเศรษฐกิจ มีแนวโน้มความต้องการเพิ่มมากขึ้นอย่างต่อเนื่อง (ดังรูป 1.4) สวนทางกับปริมาณของแหล่งพลังงานธรรมชาติเดิม เช่น แหล่งพลังงานจากถ่านหิน ปิโตรเลียม และก๊าซธรรมชาติ ที่มีอยู่อย่างจำกัด และกำลังลดลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งประเทศไทยเอง ปัจจุบันมีมูลค่าการใช้พลังงานกว่า 2 ล้านล้านบาท และมีแนวโน้มที่จะสูงขึ้นถึง 4 ล้านล้านบาท

บาทในปี พ. ศ. 2579 นอกจากนี้ ยังมีการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศสูงขึ้นทุกปี ประเทศไทยมีความจำเป็นที่ต้องหาพลังงานทดแทนเพื่อใช้แทนพลังงานฟอสซิล โดยการเพิ่มสัดส่วนการใช้พลังงานทดแทนคิดเป็นร้อยละ 30 ของการใช้พลังงานขั้นสุดท้าย ตามแผนพลังงานของประเทศ แผนพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก พ.ศ. 2558 – 2579 (AEDP2015) และแผนอนุรักษ์พลังงาน พ.ศ. 2558 – 2579 (EEP2015) เพื่อรับมือกับการเปลี่ยนแปลงด้านพลังงาน การรักษาเสถียรภาพของพลังงานทดแทน และการลดการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศซึ่งมีราคาสูง

ปัจจุบันเทคโนโลยีพลังงานสะอาด (Clean energy) เป็นพลังงานทดแทนที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากจากเกือบทุกประเทศทั่วโลก เนื่องจากเป็นพลังงานที่มีอยู่อย่างไม่จำกัดและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric material) ก็เป็นหนึ่งในวัสดุพลังงานสะอาดที่นักวิทยาศาสตร์จากทั่วโลกกำลังให้ความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องมาจากวัสดุชนิดนี้มีสมบัติเฉพาะ คือเมื่อมีความต่างของอุณหภูมิ 2 จุด วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจะสามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อน จากแหล่งพลังงานความร้อนต่าง ๆ ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ อีกทั้งเมื่อให้กระแสไฟกับตัววัสดุ วัสดุจะพลังงานไฟฟ้าให้เป็นพลังงานความร้อนหรือความเย็นได้ โดยไม่สร้างมลพิษหรือผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกถูกใช้งานในหลายอุตสาหกรรมมาก อาทิ (1) ในอุตสาหกรรมยานยนต์ (Automobile industry) มีการใช้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นตัวแปลงความร้อนที่สูญเสียไป (wasted heat) จากการสันดาปของเครื่องยนต์เป็นพลังงานไฟฟ้าตั้งแต่ปี 1914 และในปี 2009 บริษัทผู้ผลิตรถยนต์ยี่ห้อ BMW ได้ใช้เทคโนโลยีนี้ใน รถ BMW รุ่น 530i ด้วยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกถูกใช้ในอุตสาหกรรมยานยนต์และพัฒนาอย่างต่อเนื่อง จนถึงปัจจุบันเป็นเวลานานกว่า 90 ปี แล้ว (2) ในอุตสาหกรรมอวกาศ (Aerospace industry) มีการเริ่มใช้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในการแปลงพลังงานความร้อนเป็นไฟฟ้าในจากเครื่อง radioisotope generators (RTGs) ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าใช้ในยานอวกาศ โดย NASA ในปี 1918 และในปัจจุบัน การใช้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเกือบทั้งหมดของอุตสาหกรรมจะอยู่ในรูปของฟิล์มบางที่เจือด้วยวัสดุกลุ่มสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) เพื่อช่วยลดขนาดและน้ำหนักของอุปกรณ์ลง รวมถึงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกให้สูงขึ้น นอกจากนี้ยังมีการสร้าง Textile-based thermoelectric generators and coolers เพื่อใช้เป็นตัวแปลงพลังงานความร้อนให้เป็นไฟฟ้า และใช้ไฟฟ้าให้ความอบอุ่นกับชุดนักบินอวกาศ (3) อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ (Electronics devices) จากความต้องการเทคโนโลยีที่มีขนาดเล็กลง น้ำเบาและยืดหยุ่นสูงในปัจจุบัน งานวิจัยในปัจจุบันจึงมุ่งเป้าไปที่ flexible thermoelectric material เป็นส่วนใหญ่ (4) อุตสาหกรรมทางการแพทย์ มีการประยุกต์ใช้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในรูปแบบนาโนคอมโพสิตแบบลูกผสม (Hybrid nanocomposite thermoelectric material) เนื่องจากพบว่าช่วยเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่ากำลังไฟฟ้า (Power factor) และค่า ZT ให้สูงขึ้น มีการใช้วัสดุกราฟีน (Graphene) ท่อนคาร์บอนนาโน (CNTs) และอนุภาคนาโนของกลุ่มวัสดุกึ่งตัวนำเข้าไปผสม เพื่อช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพด้วย นอกจากนี้ยังมีการผสมเทอร์โมอิเล็กทริกกับพอลิเมอร์ PEDOT:PSS และขึ้นรูปในรูปแบบ 3-D textile และใช้ในอุปกรณ์ทางการแพทย์ พบว่าที่ความต่างของอุณหภูมิ 65 K สามารถผลิตไฟฟ้าได้ถึง 1.2 μW

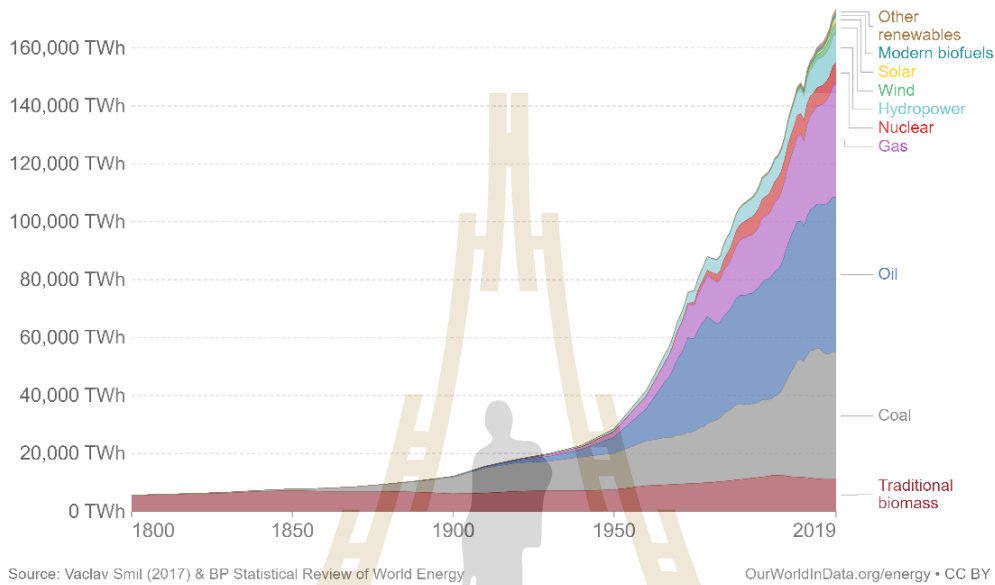
แต่ถึงแม้จะมีการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริกในงานที่หลากหลาย แต่ในประเทศไทย การพัฒนาเทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริกยังไม่เป็นที่รู้จักอย่างแพร่หลาย และมีประสิทธิภาพค่อนข้างต่ำ ทำให้

ประเทศไทยเรายังต้องนำเข้าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจากต่างประเทศ ที่มีราคาค่อนข้างสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงสนใจที่จะพัฒนา ปรับปรุงคุณสมบัติวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ที่อยู่ในรูปแบบของแข็ง และฟิล์มบาง รวมถึงการ สร้างต้นแบบอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อแปลงความร้อนกลับเป็นพลังงานไฟฟ้า จากทั้งที่อุณหภูมิสูงและที่ อุณหภูมิต่ำ สำหรับการประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ

Global primary energy consumption by source

Primary energy is calculated based on the 'substitution method' which takes account of the inefficiencies in fossil fuel production by converting non-fossil energy into the energy inputs required if they had the same conversion losses as fossil fuels.

Our World
in Data



รูปที่ 1.4 ภาพรวมปริมาณการใช้พลังงานจากแหล่งผลิตพลังงานต่าง ๆ จากทั่วโลก ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1800-2019

13

เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) ถือเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานที่ได้รับความนิยมในการศึกษาและพัฒนามากในปัจจุบัน เนื่องจากกลไกการทำงานเพื่อผลิตพลังงานจากเซลล์เชื้อเพลิงออกมานั้นสร้างมลภาวะในระดับต่ำมาก เมื่อเทียบการผลิตพลังงานจากแหล่งที่นิยมใช้กันในปัจจุบัน การใช้งานเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อผลิตพลังงานยังคงมีจำกัดในแง่ของการผลิตพลังงานขนาดใหญ่ (large scale production) ซึ่งอาจเกิดจากการขาดแคลนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำมาจากโลหะมีค่าสูง รวมถึงต้นทุนการผลิตที่ยังคงมีราคาแพง และขีดจำกัดของปริมาณไฮโดรเจนซึ่งยังผลิตได้ในปริมาณที่ไม่เพียงพอกับความต้องการใช้งาน¹⁴ ด้วยเหตุนี้การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงในรูปแบบต่างๆ รวมถึงการพัฒนาการผลิตไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพสูงจึงมีความสำคัญเป็นอย่างมากเพื่อรองรับการใช้พลังงานจากเซลล์เชื้อเพลิงในอนาคตซึ่งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

เซลล์เชื้อเพลิงแบบมาตรฐานมีหลักการทำงานคือ ทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงพลังงานจากพลังงานเคมี (Chemical energy) ซึ่งกักเก็บในรูปของพลังงานพันธะของสารที่มีพลังงานสูงอย่างไฮโดรเจนให้เป็นพลังงานไฟฟ้า (Electrical energy) กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากเซลล์เชื้อเพลิงนั้นเป็นผลผลิตมาจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของเชื้อเพลิง (fuel) และออกซิแดนต์ (oxidant)¹⁴ เชื้อเพลิงที่นิยมใช้งานมากที่สุดคือ ไฮโดรเจน รวมถึงสารอินทรีย์โมเลกุลขนาดเล็ก เช่น เมทานอล เอทานอล กลูตาไรลดีไฮด์ หรือสารไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ นอกจากเชื้อเพลิงและออกซิแดนต์ องค์ประกอบสำคัญในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ซึ่งมีบทบาทสำคัญในการเร่งปฏิกิริยาให้เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วโดยทำหน้าที่ลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงส่วนใหญ่จะทำมาจากโลหะที่มีค่าสูง¹⁵ เช่น แพลทินัม (Pt) หรือ พาลาเดียม (Pd) ซึ่งโลหะจากธาตุดังกล่าวนี้มีราคาสูงและมีปริมาณน้อย ด้วยเหตุนี้การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิง จึงมีการพัฒนาและขยายขอบเขตให้มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางเลือกอื่น นอกเหนือจากโลหะที่มีค่าสูง ดังนั้น เซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพ (Biofuel cell) จึงเป็นเซลล์เชื้อเพลิงอีกรูปแบบซึ่งได้รับการพัฒนาขึ้นมาโดยมุ่งเน้นการใช้จุลชีพ (Microorganisms) หรือเอนไซม์ (Enzyme) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแทนการใช้โลหะที่มีค่าสูง โดยข้อดีของการใช้จุลชีพหรือเอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เซลล์เชื้อเพลิงสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำที่ช่วงประมาณ 20 – 40 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะ pH ของสิ่งมีชีวิต นอกจากนี้แล้วลักษณะเด่นอีกประการที่สำคัญในการใช้สารชีวโมเลกุล คือ สามารถเร่งปฏิกิริยาได้อย่างจำเพาะเจาะจงสูง ขึ้นอยู่กับการเลือกรูปแบบสารอินทรีย์ต่างๆ ที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงและออกซิแดนต์ของเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพ นอกจากนี้แล้วการใช้วัสดุต่างๆ ในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิง อาทิ เช่น คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon nanotube) กราฟีน (Graphene) รวมไปถึงโพลีเมอร์รีดอกซ์ (Redox polymer) ยังสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้าดียิ่งขึ้น และส่งผลให้ได้พลังงานกระแสไฟฟ้าที่มีค่ามากเพียงพอสำหรับการใช้ในเครื่องมือขนาดเล็กที่พกพา (portable device) ในรูปแบบต่างๆ ได้¹⁶ ปัจจุบันพลังงานที่ผลิตได้จากเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพได้มีการนำไปใช้ในเครื่องมือทางการแพทย์ เช่น เครื่องกระตุ้นกล้ามเนื้อหัวใจ (Pacemaker)¹⁷ และเซนเซอร์ชนิดฝัง (Implantable biosensor)¹⁸ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพ โดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับวัสดุต่างๆ ที่กล่าวมาในข้างต้นในการเปลี่ยนพลังงานเคมีที่ได้จากสารเคมีให้เป็นพลังงานไฟฟ้า โดยพลังงานดังกล่าวนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์ขนาดเล็กได้

การพัฒนาการผลิตไฮโดรเจนถือเป็นประเด็นวิจัยที่มีความสำคัญ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดที่ใช้ไฮโดรเจนและออกซิเจนเป็นเชื้อเพลิงนั้นมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากไม่มีการผลิตแก๊สหรือผลิตภัณฑ์ที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม จึงทำให้ได้รับความสนใจในการพัฒนาและใช้งานอย่างกว้างขวาง ในปัจจุบันการผลิตไฮโดรเจนในเชิงอุตสาหกรรมส่วนใหญ่ยังคงได้มาจากกระบวนการเปลี่ยนรูปจากแก๊สธรรมชาติ (Natural gas reforming) ซึ่งยังต้องพึ่งพาแก๊สธรรมชาติที่มีอยู่ในปริมาณจำกัด¹⁹ ดังนั้นอีกทางเลือกหนึ่งในการผลิตไฮโดรเจน คือ การผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาการแยกสลายของน้ำโดยอาศัยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical Water Splitting) ซึ่งในกระบวนการนี้ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำให้เกิดไฮโดรเจนได้ที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่ำซึ่งจะทำให้ใช้พลังงานน้อยลง ในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์ที่น่าสนใจ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากธาตุนิเกิล (Ni) ถือเป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติที่น่าสนใจ เนื่องจากนิเกิลเป็นธาตุที่พบได้ในบริเวณที่เกิดการเร่งปฏิกิริยา (active site) ของเอนไซม์ Hydrogenase ที่มีสามารถเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเกิดออกซิเดชันและรีดักชันของไฮโดรเจน โดยโครงสร้างของโมเลกุลที่พบในเอนไซม์ชนิดนี้จัดเป็น Ni-Fe heteronuclear metallocluster นั้นมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาในเอนไซม์²⁰ ด้วยเหตุนี้การสังเคราะห์โมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความคล้ายคลึงกับโครงสร้างของ active site ของเอนไซม์ดังกล่าวเพื่อใช้งานทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำจึงมีความน่าสนใจอย่างยิ่ง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนด้วยวิธีเชิงเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก Ni-dinuclear complex โดยใช้วัสดุตัดแปรบนขั้วไฟฟ้า เช่น กราฟีนในการเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา

รวมถึงการศึกษาเสถียรภาพการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวในระยะยาว เพื่อประเมินถึงศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เพื่อผลิตไฮโดรเจนจริงได้ในปริมาณมากอย่างมีประสิทธิภาพ

ส่วนสุดท้ายของโครงการวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการประยุกต์ใช้ความรู้ทางด้านอุปกรณ์ตรวจวัดทางเคมีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (สูตรโมเลกุล: H_2O_2) เป็นสารประกอบเปอร์ออกไซด์ที่ประกอบไปด้วยพันธะโควาเลนต์ ของธาตุออกซิเจนสองอะตอม และพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอมของธาตุออกซิเจนและอะตอมของธาตุไฮโดรเจนเชื่อมต่อกัน ($H-O-O-H$) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีสภาพเป็นของเหลวใสไม่มีสี มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดที่อุณหภูมิ -0.41 และ 150.2 องศาเซลเซียส ตามลำดับ มีความสามารถในการละลายน้ำได้ในทุกอัตราส่วนความเข้มข้น สำหรับกลไกและอัตราการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปเป็นแก๊สออกซิเจน (O_2) และน้ำ (H_2O) นั้น จะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น แสง อุณหภูมิ พีเอช และสารตัวเร่ง (โลหะไอออน สารประกอบออกไซด์ และสารประกอบไฮดรอกไซด์) สารชนิดนี้จึงควรเก็บรักษาไว้ในภาชนะทึบแสงปราศจากสารปนเปื้อน และอาจมีการเติมสารเพิ่มเสถียรภาพ (stabilizers) ที่เหมาะสม²¹ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดซ์รุนแรง (strong oxidizing agent) ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ในหลากหลายด้านตามความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยทั่วไปจะอยู่ในรูปสารละลายในน้ำที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 3–86 % โดยน้ำหนัก²² ตัวอย่างการนำไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ไปใช้ในภาคอุตสาหกรรม เช่น การฟอกขาวหรือการฟอกสี²³ การฆ่าเชื้อ²⁴ การบำบัดน้ำเสีย²⁵ การผลิตสารเคมี²⁶ การผลิตเครื่องสำอาง²⁷ การถลุงแร่²⁸ และการผลิตเชื้อเพลิงจรวด²⁹ เป็นต้น แม้ว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะมีคุณสมบัติมากมาย แต่การใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูงเกินความเหมาะสมสามารถทำให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพได้ เนื่องจากสารชนิดนี้มีฤทธิ์กัดกร่อน เมื่อสัมผัสจะทำให้เกิดอาการระคายเคืองบริเวณผิวหนัง และตา การหายใจนำสารชนิดนี้เข้าสู่ร่างกาย สามารถทำให้เกิดอาการระคายเคืองบริเวณช่องจมูกและคอ ไอ แน่นหน้าอก และหายใจติดขัด การรับประทานสารชนิดนี้โดยอุบัติเหตุ จะทำให้ระบบทางเดินอาหารเกิดอาการระคายเคือง ปวดท้อง และอาเจียนได้³⁰ และหากรับประทานปริมาณมาก อาจก่อให้เกิดอันตรายถึงขั้นเสียชีวิต³¹ สำหรับความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมนั้น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่ำสามารถสลายตัวได้โดยธรรมชาติและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ตรงกันข้ามกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูง ซึ่งหากไม่มีกระบวนการจัดการที่เหมาะสมก่อนปล่อยออกสู่แหล่งน้ำจะส่งผลกระทบต่อสัตว์น้ำและพืชน้ำได้^{32, 33}

เปอร์ออกไซด์อินทรีย์ (organic peroxides) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเปอร์ออกไซด์ ($-O-O-$) เป็นส่วนประกอบอยู่ในสูตรโครงสร้างทางเคมี ซึ่งถือได้ว่าเป็นสารอนุพันธ์ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ($H-O-O-H$) โดยอะตอมของธาตุไฮโดรเจนในโครงสร้างของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะถูกแทนที่ด้วยอนุมูลอินทรีย์ (R และ R') หนึ่งตำแหน่งหรือสองตำแหน่ง ตัวอย่างประเภทของสารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์ที่สำคัญ อาทิ ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ($ROOH$; R = แอลคิล) ไดแอลคิลเปอร์ออกไซด์ ($ROOR$; R = แอลคิล) ไดเอซิลเปอร์ออกไซด์ ($RC(O)OOC(O)R$; R = แอลคิลหรือเอริล) กรดเปอร์ออกซี ($RC(O)OOH$; R = แอลคิลหรือเอริล) และเปอร์ออกซีเอสเทอร์ ($RC(O)OOR'$; R และ R' = แอลคิลหรือเอริล)^{34, 35} เนื่องจากพันธะโควาเลนต์ของธาตุออกซิเจนสองอะตอม ($O-O$) ที่เชื่อมต่อกันในโครงสร้างของสารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์เป็นพันธะที่ไม่แข็งแรง โดยมีค่าพลังงานสลายพันธะ (bond-dissociation energy) อยู่ในช่วง 20–50 กิโลแคลอรี

ต่อโมล การแตกพันธะจึงสามารถเกิดขึ้นได้ง่าย³⁶ เมื่อมีการแตกพันธะโควาเลนต์แบบเสมอภาค (homolytic cleavage) เกิดขึ้น จะทำให้เกิดอนุมูลอิสระที่สามารถนำมาใช้เป็นตัวเริ่มต้น (initiators) ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization reactions) สำหรับอุตสาหกรรมการผลิตพอลิเมอร์ พลาสติก และยาง³⁷ ได้นอกจากนี้แล้ว สารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์ยังถูกนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมอื่นๆ อีกมากมาย อาทิ อุตสาหกรรมพลังงาน อุตสาหกรรมปิโตรเคมี อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมสิ่งทอ และอุตสาหกรรมการพิมพ์^{38,39} สารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์แต่ละชนิดมีความไว (sensitivity) ต่อปัจจัยภายนอกแตกต่างกัน เช่น ความไวต่อความร้อน ความไวต่อสารปนเปื้อน ความไวต่อการเผาไหม้ ฯลฯ ดังนั้น ความเป็นอันตรายและระดับความรุนแรงของสารเหล่านี้จึงมีความแตกต่างกัน⁴⁰ สารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์มีคุณสมบัติเป็นสารกัดกร่อน จึงควรหลีกเลี่ยงการสัมผัส การหายใจ และการรับประทานสารกลุ่มนี้เข้าสู่ร่างกายโดยอุบัติเหตุ ความเป็นพิษของสารกลุ่มนี้ส่งผลเสียต่อสุขภาพโดยก่อให้เกิดภาวะชราก่อนวัย (aging) ภาวะต้อกระจก (cataract formation) กระบวนการเกิดการกลายพันธุ์ (mutagenic processes) และโรคต่างๆ อาทิ โรคหลอดเลือดแดงแข็งตัว (atherosclerosis) โรคหัวใจ (heart disease) โรคเบาหวาน (diabetes) โรคมะเร็ง (cancer) และกลุ่มโรคเฉพาะในผู้สูงอายุ (geriatric disorders)⁴¹⁻⁴³

จากข้อมูลดังกล่าวข้างต้นนี้ ก่อให้เกิดความต้องการในการวิเคราะห์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเปอร์ออกไซด์อินทรีย์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณเพื่อควบคุมมาตรฐานสำหรับอุตสาหกรรมการผลิตและควบคุมคุณภาพด้านความปลอดภัย และเป็นที่มาของการพัฒนาเทคนิควิธีการต่างๆ ขึ้น

เซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้า เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดสารเคมีเป้าหมายโดยอาศัยปฏิกิริยาจำเพาะทางเคมีไฟฟ้า สัญญาณทางเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาจะถูกเปลี่ยนไปเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า อาทิ ศักย์ไฟฟ้า (potential) กระแสไฟฟ้า (current) และความต้านทาน (impedance) และแปลงเป็นข้อมูลแสดงผลที่สามารถอ่านวิเคราะห์ได้ การใช้เทคโนโลยีเซนเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับพัฒนาชุดอุปกรณ์ตรวจวัดขนาดพกพาเพื่อตรวจวิเคราะห์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเปอร์ออกไซด์อินทรีย์ ถือเป็นแนวทางที่น่าสนใจอย่างยิ่ง เพราะนอกจากชุดอุปกรณ์ตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าจะมีขนาดเล็ก พกพาได้อย่างสะดวก ใช้งานง่าย และราคาย่อมเยาว์แล้ว ยังสามารถให้ผลวิเคราะห์ได้อย่างแม่นยำ ถูกต้อง และรวดเร็วอีกด้วย ชุดอุปกรณ์ตรวจวัดที่ถูกพัฒนาขึ้นนี้จึงสามารถมีบทบาทสำคัญในการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านอุตสาหกรรม รวมไปถึงการนำไปใช้ในชีวิตประจำวัน เช่น การตรวจวิเคราะห์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในน้ำยาล้างมือ การตรวจวิเคราะห์สารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์ที่อาจตกค้างในผลิตภัณฑ์สินค้าอุปโภคและบริโภค และการตรวจวิเคราะห์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และสารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์ที่อาจปนเปื้อนในน้ำประปา ฯลฯ เพื่อยกระดับคุณภาพชีวิตของประชากรและคุณภาพของสิ่งแวดล้อมต่อไป

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาวิจัยและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ที่เป็นพิษจากกระบวนการอุตสาหกรรม และผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการแยกน้ำ

2. เพื่อศึกษาวิจัยและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดสารประกอบเชิงซ้อน Ni-dinuclear รวมถึงทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการแยกของน้ำโดยวิธีทางเคมีไฟฟ้า
3. เพื่อวิจัยและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพที่ใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชีวไฟฟ้า โดยใช้ xanthine และกลูโคสเป็นเชื้อเพลิงในการเปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นกระแสไฟฟ้า
4. เพื่อศึกษาการปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ Bi_2WO_6 โดยการเจือด้วย Te
5. เพื่อศึกษาการปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ $\text{Na}_0.5\text{Bi}_2.5\text{Nb}_2\text{O}_9$ โดยการปรับปรุงสัณฐาน
6. เพื่อศึกษาการปรับปรุงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของ Ag_3PO_4 โดยการคอมพอสิตกับสปีเนลออกไซด์
7. เพื่อสังเคราะห์สารประกอบ Mg_2FeH_6 ที่มีการเติมโลหะ Ni ในปริมาณ 5 และ 20% ด้วยวิธี Ball milling สำหรับใช้เป็นระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางเคมี
8. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการเก็บกักและการปลดปล่อยไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร และคุณสมบัติทางจลนศาสตร์ (cycling efficiency and kinetic properties) ของ Mg_2FeH_6 ทั้งที่เติม Ni และไม่ได้เติม Ni และกลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการปลดปล่อยและการเก็บกักไฮโดรเจน
9. เพื่อสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีอะตอมต่างชนิดอยู่ในโครงสร้าง (ACNF และ HCS) และมีการติดอนุภาคโลหะ Ni ระดับนาโน สำหรับใช้เป็นระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางกายภาพ
10. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับและคายไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้องของวัสดุคาร์บอนที่มีการเติมโลหะ Ni รวมถึงความสามารถในการผันกลับได้ เสถียรภาพของโครงสร้างเมื่อผ่านการทำการปฏิกิริยา และกลไกการเกิดปฏิกิริยาดูดซับไฮโดรเจน
11. เพื่อทดสอบประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงประเภท PEMFCs (Polarization curve) ที่ต่อเข้ากับระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางกายภาพ
12. เพื่อเพิ่มขนาดการบรรจุ (Upscaling) ของระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางกายภาพ โดยเลือกจากวัสดุที่มีคุณสมบัติดีที่สุดจากข้อที่ 9.
13. เพื่อสังเคราะห์และศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ในกลุ่มวัสดุกึ่งตัวนำผสมโลหะ (Heusler alloy) และกลุ่มวัสดุออกไซด์ (Oxide-based thermoelectric materials) ที่มีประสิทธิภาพสูง และศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ อาทิ โครงสร้างเฟส โครงสร้างทางจุลภาค องค์ประกอบทางเคมี สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางความร้อน และสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก เป็นต้น
14. เพื่อประดิษฐ์อุปกรณ์ต้นแบบอุปกรณ์สำหรับการแปลงพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า ที่สามารถนำมาใช้งานได้จริง จากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในกลุ่มวัสดุกึ่งตัวนำผสมโลหะ (Heusler alloy) และกลุ่มวัสดุออกไซด์ (Oxide-based thermoelectric materials) ที่สังเคราะห์ขึ้นได้

15. เพื่อพัฒนาองค์ความรู้ใหม่ และสร้างบุคลากรที่มีความเชี่ยวชาญทางด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก
16. เพื่อผลิตขั้วไฟฟ้าชนิดคาร์บอนนาโนไฟเบอร์ด้วยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง และศึกษาคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของคาร์บอนนาโนไฟเบอร์
17. เพื่อพัฒนาเซนเซอร์เคมีไฟฟ้าสำหรับวิเคราะห์สารประกอบชนิดฟีนอลิก
18. เพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของ Cumene hydroperoxide (CHP)
19. เพื่อศึกษาและพัฒนาเซนเซอร์ทางไฟฟ้าเคมีสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ Cumene hydroperoxide (CHP) โดยใช้ขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเปลือย และขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนปรับปรุงด้วยวัสดุสังเคราะห์คอปเปอร์เฮกซะไซยาโนเฟอเรต (Copper hexacyanoferrate; CuHCF)
20. เพื่อศึกษาและนำวิธีวิเคราะห์หาปริมาณ Cumene hydroperoxide (CHP) ที่พัฒนาขึ้นได้ไปประยุกต์ใช้ในการทดสอบหาปริมาณ CHP ในตัวอย่างน้ำประปา
21. เพื่อพัฒนาขั้วไฟฟ้าชนิด microelectrode array สำหรับการประยุกต์ใช้ทางด้านเซ็นเซอร์
22. เพื่อพัฒนาโมเดลสำหรับอธิบายรูปแบบสัญญาณเคมีไฟฟ้าที่ได้จากขั้วไฟฟ้า microelectrode array
23. เพื่อพัฒนาวิธีวิเคราะห์ H_2O_2 ด้วยชุดอุปกรณ์ทางเคมีไฟฟ้าขนาดเล็กที่มีราคาไม่แพงและใช้งานได้ง่ายในภาคสนาม

ขอบเขตของการวิจัย

1. สังเคราะห์สารประกอบ Mg_2FeH_6 ที่มีการเติมโลหะ Ni ในปริมาณ 5 และ 20% ด้วยวิธี Ball milling
2. ศึกษาประสิทธิภาพการเก็บกักและการปลดปล่อยไฮโดรเจนเป็นวัฏจักร และคุณสมบัติทางจลนศาสตร์ (cycling efficiency and kinetic properties) ของ Mg_2FeH_6 ทั้งที่เติม Ni และไม่ได้เติม Ni
3. ศึกษากลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการปลดปล่อยและการเก็บกักไฮโดรเจนของ Mg_2FeH_6 ที่เติมโลหะ Ni
4. สังเคราะห์เส้นใยคาร์บอนระดับนาโน (ACNF) จากโพลีอะคริโลไนไทรล์ (Polyacrylonitrile, PAN) และโพลีไวนิลพิโลไรโดน (Polyvinylpyrrolidone, PVP)
5. สังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้น (Hierarchical carbon scaffold, HCS) จากเมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน (Melamine-formaldehyde resin) โดยใช้ SiO_2 ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมระดับนาโนเป็นแม่แบบสำหรับสร้างโครงสร้างรูพรุน
6. ศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับและคายไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้องของวัสดุคาร์บอน ACNF และ HCS ที่มีการเติมโลหะ Ni รวมถึงความสามารถในการผันกลับได้ ประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าจาก

เซลล์เชื้อเพลิงประเภท PEMFCs (Polarization curve) เสถียรภาพของโครงสร้างเมื่อผ่านการทำการปฏิกริยา

7. ศึกษากลไกการเกิดปฏิกริยาการดูดซับไฮโดรเจนจากวิธีการทดลอง (ด้วยเทคนิค PXD, FTIR, Raman, XPS และ XAS) และการสร้างแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ด้วยวิธี DFT
8. ศึกษาปฏิกริยาการผลิตไฮโดรเจน (Hydrogen evolution reaction) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาชนิดชนิดสารประกอบเชิงซ้อน Ni-dinuclear และเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตไฮโดรเจนโดยการดัดแปรชีวไฟฟ้าด้วยรีดิวซ์ กราฟีนออกไซด์ (Reduced graphene oxide) โดยใช้ชีวไฟฟ้าชนิดหมุน (Rotating electrode) โดยเทคนิคโวลแทมเมตรีในสภาวะกรด
9. ศึกษาและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพ ที่มีเอนไซม์แซนทีนออกซิเดสเป็นตัวเร่งปฏิกริยาโดยใช้สารแซนทีนและกลูโคสเป็นเชื้อเพลิง โดยใช้วัสดุต่างๆ ได้แก่ คาร์บอนนาโนทิวบ์ โพลีเมอร์รีดอกซ์ ในการดัดแปรชีวไฟฟ้า ศึกษาถึงอันตรกิริยาระหว่างเอนไซม์และชีวไฟฟ้าโดยใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและแอมแปโรเมตรี รวมถึงประเมินประสิทธิภาพของพลังงานไฟฟ้าที่ผลิตได้จากเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพจากการทดลอง Polarization curve
10. สังเคราะห์และศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ในกลุ่มวัสดุกึ่งตัวนำผสมโลหะ (Heusler alloy) และกลุ่มวัสดุออกไซด์ (Oxide-based thermoelectric)
11. ศึกษา และวิเคราะห์ทดสอบคุณสมบัติต่าง ๆ ของสารวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ในกลุ่มวัสดุกึ่งตัวนำผสมโลหะ (Heusler alloy) และกลุ่มวัสดุออกไซด์ (Oxide-based thermoelectric) อาทิ ศึกษาโครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy, XPS) ทดสอบค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ทดสอบค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) ทดสอบค่าการนำความร้อน (thermal conductivity)
12. สร้างต้นแบบอุปกรณ์สำหรับการแปลงพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า จากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ในกลุ่มวัสดุกึ่งตัวนำผสมโลหะ (Heusler alloy) และกลุ่มวัสดุออกไซด์ (Oxide-based thermoelectric)
13. ศึกษากลไกการเกิดปฏิกริยาไฟฟ้าเคมีของสารประกอบ $K_4Fe(CN)_6$, catechol, $AgNO_3$, $CuSO_4$, bisphenol-A และ resorcinol ที่ชีวไฟฟ้าคาร์บอนนาโนไฟเบอร์
14. ศึกษากลไกการเกิดปฏิกริยาไฟฟ้าเคมีของ Cumene hydroperoxide (CHP) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี และเทคนิควิเคราะห์แบบ ex-situ ได้แก่ SEM, FTIR, LC-MS, ^1H-NMR และ $^{13}C-NMR$
15. ศึกษาและพัฒนาเซนเซอร์ทางไฟฟ้าเคมีสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ Cumene hydroperoxide (CHP) โดยใช้ชีวไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนเปลือย และชีวไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนปรับปรุงด้วยวัสดุ

สังเคราะห์คอปเปอร์เฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต (Copper hexacyanoferrate; CuHCF) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและโครโนแอมเพอโรเมตรี

16. ศึกษาและนำวิธีวิเคราะห์หาปริมาณ Cumene hydroperoxide (CHP) ที่พัฒนาขึ้นได้ไปประยุกต์ใช้ในการทดสอบหาปริมาณ CHP ในตัวอย่างน้ำประปาด้วยวิธีการหาค่าร้อยละการคืนกลับ (percentage recovery)
17. ผลิตและศึกษาขั้วไฟฟ้าชนิด microband electrode array ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีจากการทดลองและการคำนวณ

ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

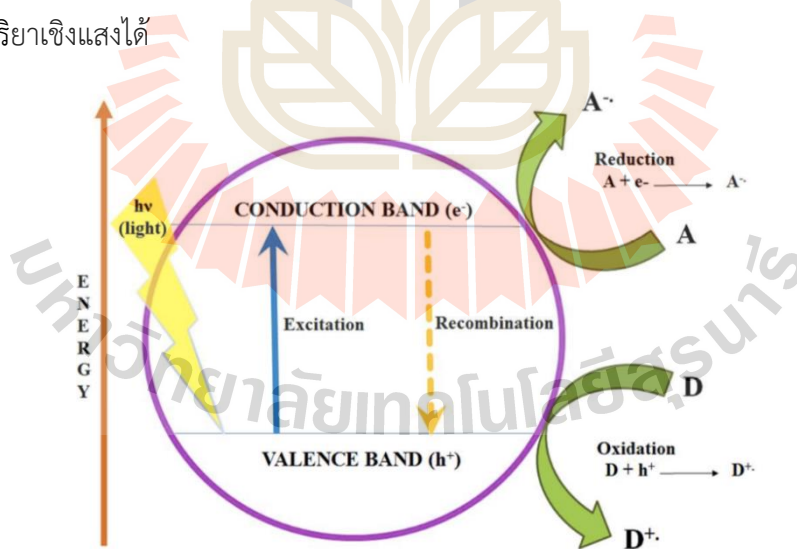
1. องค์ความรู้สำหรับการวิจัยในขั้นต่อไป เพื่อพัฒนาแหล่งเก็บกักไฮโดรเจนให้มีประสิทธิภาพสูง สามารถเกิดปฏิกิริยาการเก็บกักและปลดปล่อยไฮโดรเจนได้อย่างรวดเร็ว ที่อุณหภูมิ และความดันที่เหมาะสม มีความเสถียรเชิงกล และมีความจุไฮโดรเจนทั้งโดยน้ำหนักและปริมาตรที่ดี
2. พัฒนาองค์ความรู้ด้านตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงเคมีไฟฟ้าสำหรับการผลิตไฮโดรเจนในสภาวะกรด ที่สามารถใช้ในการผลิตไฮโดรเจนที่ศักย์ไฟฟ้าต่ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ
3. สามารถพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพที่ใช้สารอินทรีย์เป็นเชื้อเพลิง ซึ่งใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าได้ในสภาวะอุณหภูมิต่ำเพื่อใช้งานกับอุปกรณ์ขนาดเล็กได้
4. สามารถสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ในกลุ่มวัสดุกึ่งตัวนำผสมโลหะ (Heusler alloy) และกลุ่มวัสดุออกไซด์ (Oxide-based thermoelectric) ที่มีประสิทธิภาพสูงได้
5. สามารถประดิษฐ์อุปกรณ์ต้นแบบสำหรับการแปลงพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า จากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ในกลุ่มวัสดุกึ่งตัวนำผสมโลหะ (Heusler alloy) และกลุ่มวัสดุออกไซด์ (Oxide-based thermoelectric)
6. พัฒนาองค์ความรู้ใหม่ และสร้างบุคลากรที่มีความเชี่ยวชาญทางด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก
7. เซนเซอร์ไฟฟ้าเคมีสำหรับการวิเคราะห์ Cumene hydroperoxide และ Phenolic compounds
8. ชุดอุปกรณ์เซนเซอร์ไฟฟ้าเคมีขนาดพกพาสำหรับวิเคราะห์ H_2O_2
9. บทความตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

บทที่ 2

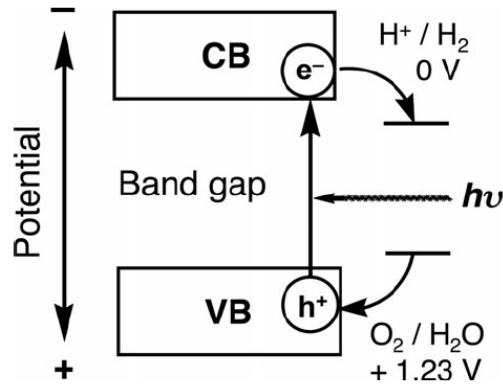
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalysis) คือ กระบวนการเกิดปฏิกิริยาเคมีใดๆภายใต้การฉายแสง โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นจากการเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น โดยที่ตัวมันเองไม่เปลี่ยนแปลงหลังจากปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างสมบูรณ์ โดยหลักการแล้ว (รูปที่ 2.1) ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (Photocatalyst) จะดูดกลืนพลังงานแสงด้วยความยาวคลื่นแสงที่มีพลังงานมากกว่าแถบช่องว่างของพลังงาน (band gap energy) เพื่อให้ได้รับโฟตอนมากพอที่จะนำไปใช้ในการกระตุ้นให้เกิดประจุตัวนำอิสระ (free charge carrier) ได้แก่ อิเล็กตรอน (electron) และโฮล (hole) เป็นคู่ๆ (electron-hole pairs) ซึ่งสามารถเคลื่อนที่ไปมาระหว่างแถบเวเลนซ์ (valence band) และแถบการนำ (conduction band) ได้ง่ายและรวดเร็ว อิเล็กตรอนและโฮลเหล่านี้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน-ออกซิเดชันกับสารเคมีในระบบจึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในกลายปฏิกิริยา อาทิ การย่อยสลายโมเลกุลสารอินทรีย์ที่เป็นพิษ หรือทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นพิษน้อยลง การแยกน้ำให้ได้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจน เป็นต้น ดังนั้นค่าพลังงานของแถบช่องว่างจึงมีความสำคัญในการเป็นตัวกำหนดประสิทธิภาพในการดูดกลืนพลังงานแสง ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ ขนาดของแถบพลังงาน ความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮล ตำแหน่งของแถบเวเลนซ์และแถบการนำ พื้นที่ผิว เป็นต้น ลักษณะต่างๆเหล่านี้ของวัสดุเกี่ยวข้องกับโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีเป็นอย่างยิ่ง ดังนั้นการปรับปรุงโครงสร้างทั้งในระดับโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาค ตลอดจนการปรับปรุงองค์ประกอบทางเคมีจึงเป็นกลยุทธ์สำคัญในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงได้



รูปที่ 2.1 กลไกการเร่งการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับการย่อยสลายโมเลกุลอินทรีย์ที่มีพิษ ⁴⁴



รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากการแยกน้ำ⁴⁵

สารประกอบออกไซด์ที่มีบิสมีทเป็นองค์ประกอบได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง เนื่องจากพวกมันมีความเสถียรภาพที่สูง มีขนาดช่องว่างพลังงานที่แคบ และยังสามารถให้ตัวนำประจุเคลื่อนที่ได้ดี⁴⁶ โดยสารประกอบ Bi_2WO_6 เป็นหนึ่งในสารประกอบออกไซด์ที่มีบิสมีทเป็นองค์ประกอบได้ถูกรายงานว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ดีในปฏิกิริยารีดอกซ์ต่างๆ เช่นปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อม ปฏิกิริยาการแยกออกซิเจนจากจากโมเลกุลของน้ำ และปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารอินทรีย์เป็นต้น⁴⁷ อย่างไรก็ตามได้มีหลายๆงานวิจัยทำการศึกษาค้นคว้าเพิ่มประสิทธิภาพของ Bi_2WO_6 ด้วยวิธีการต่าง อย่างเช่น การทำคอมโพสิตกับสารกึ่งตัวนำอื่นๆ ควบคุมลักษณะทางสัณฐานของผลึก และการเจือด้วยธาตุอื่นๆ เป็นต้น⁴⁸⁻⁵⁰ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเจือด้วยธาตุอื่นๆได้รับความสนใจอย่างมากในงานวิจัยนี้ เนื่องจากจะส่งผลให้คุณสมบัติภายในของวัสดุเปลี่ยนแปลงไป โดยวิธีการดังกล่าวนี้ได้มีการรายงานการแทนด้วยไอออนต่างๆที่ตำแหน่ง Bi^{3+} , W^{6+} และ O^{2-} ในสารประกอบ Bi_2WO_6 ซึ่งจะส่งผลให้ช่องว่างแถบพลังงานแคบลง และการรวมตัวกันของตัวนำประจุต่ำลงอีกด้วย⁴⁸⁻⁵¹ อย่างไรก็ตามมีเพียงการเจือด้วย Mo เท่านั้นที่ได้รับการรายงานการเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของ Bi_2WO_6 ที่เป็นการแทนที่ไอออนที่มีประจุเดียวกัน (homovalent) ในตำแหน่ง W⁵⁰ อีกทางเลือกหนึ่งที่มีความเป็นไปได้ในแทนที่ W ด้วยไอออนที่มีประจุเดียวกันนั้นก็คือ Te เนื่องจาก Te^{6+} มีขนาดรัศมีไอออนที่ใกล้เคียงกันกับ W^{6+} (W^{6+} ; 0.60 Å และ Te^{6+} ; 0.58 Å)⁵² สิ่งสำคัญกว่านั้นก็คือ Te^{6+} มีการแพร่ของ s ออร์บิทัล จะส่งผลให้มีการขยายตัวที่กว้างขึ้นของแถบตัวนำ ซึ่งอาจเป็นประโยชน์ต่อการเคลื่อนที่ของตัวนำประจุได้มากขึ้นและการรวมตัวกันใหม่ที่ต่ำลง⁴⁵ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาค้นคว้าเตรียมสารประกอบด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลาย Rhodamine B ของสารประกอบ Bi_2WO_6 ที่ถูกเจือด้วย Te

สารประกอบออกไซด์ที่มี Bi เป็นองค์ประกอบ เช่น Bi_2WO_6 และ BiOCl ได้ถูกรายงานว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ดีเยี่ยมเนื่องจากโครงสร้างแบบเฉพาะตัวที่เรียงตัวเป็นชั้นๆ เหนี่ยวนำให้เกิดสนามไฟฟ้าภายใน ตัวมันเองโดยธรรมชาติ^{53, 54} ซึ่งการมีโครงสร้างที่เป็นเอกลักษณ์นี้จะก่อให้เกิดประโยชน์ต่อความสามารถในการแยกคู่ประจุที่โดนเหนี่ยวนำด้วยแสง⁵⁴ นอกจากนี้สมบัติพื้นผิวยังเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่จะส่งผลต่อ สมบัติการเร่งปฏิกิริยาดังแสงเพราะลักษณะเฉพาะตัวของวัสดุ เช่น พลังงานอิสระที่พื้นผิว โครงสร้างทาง อิเล็กทรอนิกส์ และตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ผิว จะขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัว

ของอะตอมที่พื้นผิว ของสาร ^{55, 56} ดังนั้น ระบุว่าที่ผิวหน้าของวัสดุจึงเป็นกุญแจสำคัญในการปรับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีประสิทธิภาพสูงหลายๆ ตัวยังถูกปรับปรุงผ่านการออกแบบระนาบผลึกที่พื้นผิว ของสาร อีกด้วย ^{54, 56, 57} สารประกอบ $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มี Bi เป็นองค์ประกอบตัวหนึ่ง ที่เพิ่งมีการค้นพบสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงล่าสุดเป็นครั้งแรก ⁵⁸ โดยสารที่ได้ยังมีสมบัติที่ไม่ดีมากนัก หากกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงมีการใช้คลื่นอัลตราไวโอเล็ตมาช่วยจะทำให้ได้สมบัติที่ดีขึ้น ดังนั้นการปรับปรุง ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงโดยผ่านการออกแบบระนาบที่พื้นผิวและรูปร่างสัณฐาน จึงเป็นเทคนิคที่น่าสนใจ และในงานนี้ได้ทำการศึกษาค้นคว้าเตรียมสารประกอบ $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ เทคนิคไฮโดรเทอร์มัลแบบดั้งเดิม เทคนิคไฮโดรเทอร์มัลที่มีการใช้คลื่นไมโครเวฟเป็นตัวช่วย และเทคนิคการหลอม เกลือ และศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยแสงในการสลายสารละลายโรดามีนบี เมธิลออเรนจ์ และปฏิกิริยา ออกซิเดชันของเบนซิลามีน

นอกจากนี้สารประกอบออกไซด์ที่ถูกจัดให้อยู่ในกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่สามารถกระตุ้นด้วยแสงในย่านวิสิเบิลได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากแสงอาทิตย์ส่วนใหญ่จะให้แสงในย่านวิสิเบิล และมีเพียงประมาณ 5% เท่านั้นที่ครอบคลุมในย่านอัลตราไวโอเล็ต ⁵⁹ สารประกอบ Ag_3PO_4 เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n ที่มีขนาดช่องว่างพลังงานที่ประมาณ 2.4 eV ซึ่งถูกจัดอยู่ในกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่สามารถกระตุ้นด้วยแสงในย่านวิสิเบิล⁶⁰ อย่างไรก็ตามสารประกอบ Ag_3PO_4 มีข้อจำกัดในหลายประการ เช่น มีการแยกตัวนำประจุที่ต่ำ และตำแหน่งพลังงานศักย์ของ conduction และ valence band ค่อนข้างห่างไกล จึงส่งผลให้ความสามารถในการสร้างอนุมูลอิสระของออกซิเจนบางชนิดได้น้อย⁶¹ ด้วยเหตุผลนี้จึงมีงานวิจัยทำการศึกษาค้นคว้าเพิ่มความสามารถของการแยกตัวนำประจุ และส่งผลให้สารประกอบ Ag_3PO_4 มีประสิทธิภาพมากขึ้นด้วยการทำคอมโพสิตกับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการทำคอมโพสิตกับสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบสปินเนลของเหล็ก ⁶²⁻⁶⁵ ที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p ซึ่งพบว่าสามารถเกิดการเชื่อมต่อกันเป็นชนิด p-n (p-n junction) ที่มีกลไกการเคลื่อนย้ายของตัวนำประจุแบบ Type II heterojunction และ Z-Scheme โดยความแตกต่างของกลไกนี้อาจได้รับอิทธิพลมาจากไอออนที่เป็นองค์ประกอบในสารประกอบนั้นๆ ดังตัวอย่างเช่น คอมโพสิตของ $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ จะแสดงพฤติกรรมกลไกการเคลื่อนย้ายตัวนำประจุแบบ Type II heterojunction เมื่อมีชนิดของ M ไอออนที่เป็น Co^{2+} ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$) ⁶⁶ ในขณะที่ตำแหน่ง M ด้วยไอออนถูกแทนที่ด้วย Cu^{2+} และ Zn^{2+} จะมีกลไกแบบ Z-scheme ⁶⁵ และนอกจากนี้ Tang และคณะได้ทำการศึกษาและรายงานแล้วว่า $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ นั้นเป็นคอมโพสิตชนิด p-n ที่มีกลไกการเคลื่อนย้ายของตัวนำประจุแบบ Type II heterojunction ⁶⁷ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจศึกษาอิทธิพลของ Cu^{2+} และ Zn^{2+} ที่เจือในสารประกอบ Co_3O_4 ต่อพฤติกรรมกลไกการเคลื่อนย้ายตัวนำประจุในคอมโพสิต $\text{MCo}_2\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ และยังคงศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงในการย่อยสลาย Rhodamine B และปฏิกิริยาออกซิเดชันของ benzylamine ในสารประกอบ Ag_3PO_4 ด้วยการทำคอมโพสิตกับ CuCo_2O_4 และ ZnCo_2O_4

2.2 ระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางเคมีของสารประกอบโลหะไฮไดรด์

ในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมาสารประกอบอัลลอยด์ชนิด Mg_2FeH_6 ถูกศึกษาอย่างกว้างขวางเพื่อใช้ในการกักเก็บพลังงาน ยกตัวอย่างเช่น ใช้เป็นวัสดุในระบบกักเก็บพลังงานความร้อนและวัสดุอิเล็กทรอนิกส์สำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน⁶⁸⁻⁷⁵ เนื่องจากมีเอนทัลปีของปฏิกิริยาที่สูง ($67-80 \text{ kJ/mol H}_2$ ^{76,77}) และเกิดปฏิกิริยาการย้อนกลับแบบสมบูร์น นอกจากนี้ยังมีความจุไฮโดรเจนเชิงปริมาตร ($150 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$) และความจุในการกักเก็บไฮโดรเจนเชิงน้ำหนักที่สูง (5.47 wt.\%H_2) Mg_2FeH_6 จึงถือเป็นตัวเลือกที่ดีสำหรับเป็นตัวกักเก็บไฮโดรเจนในปริมาณมาก⁷⁸ อย่างไรก็ตาม ด้วยข้อจำกัดทางจลนพลศาสตร์ จึงทำให้อัตราการแพร่ของโลหะ Fe ค่อนข้างต่ำและขัดขวางการก่อตัวของ Mg_2FeH_6 ^{79,80} เพื่อแก้ไขปัญหาเหล่านี้ จึงมีการใช้อุณหภูมิและความดันแก๊สไฮโดรเจนที่สูงในการสังเคราะห์และการบดผสมด้วยเครื่องบดพลังงานสูงเพื่อทำให้โครงสร้างระดับจุลภาคและระยะการแพร่ผ่านภายในระบบ Mg-Fe-H สั่นลง⁸¹ โดยการสังเคราะห์ Mg_2FeH_6 สามารถทำได้โดยการบด Mg และ Fe หรือ MgH_2 และ Fe ที่อุณหภูมิและความดัน $450-520 \text{ }^\circ\text{C}$ และ $20-120 \text{ bar H}_2$ ตามลำดับ^{81,82} โดย MgH_2 ในระบบจะเป็นตัวกลางซึ่งทำปฏิกิริยากับ Fe ต่อไปได้สารประกอบ Mg_2FeH_6 ($2MgH_2 + Fe + H_2 \rightarrow Mg_2FeH_6$)^{83,84} ในระบบนี้ อะตอม Fe จะช่วยเร่งคุณสมบัติการดูดซับไฮโดรเจนของ Mg โดยช่วยในการแตกตัวและรวมตัวของโมเลกุลไฮโดรเจน^{85,86} ในระหว่างกระบวนการปลดปล่อยแก๊สไฮโดรเจน Mg_2FeH_6 สลายตัวเกิดเป็น Mg และ Fe เลยโดยไม่ต้องเกิดเป็น MgH_2 ก่อน

คุณสมบัติในการกักเก็บไฮโดรเจนของสารประกอบไฮไดรด์เชิงซ้อน Mg-Fe based เช่น Mg-Fe-Co^{85,87}, Mg-Fe-Mn⁸⁸ และ Mg-Fe-Ni^{79,89} เพิ่งถูกศึกษาเมื่อไม่นานมานี้ สารประกอบไฮไดรด์เชิงซ้อน $Mg_2Fe_{1-Z}Co_ZH_y$ ($Z = 0, 0.25, 0.5$ และ 1) ที่ถูกสังเคราะห์จากการผสมผงโลหะ Mg-Fe-Co มีความเป็นไปได้ว่าจะเกิดเป็น $[FeH_6]^{4-}$ และ $[CoH_5]^{4-}$ ⁸⁸ แม้ว่าการเติม Co จะลดความจุไฮโดรเจนของ Mg_2FeH_6 ลง แต่ก็ช่วยเร่งปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนของ Mg เพื่อเกิดเป็น MgH_2 ขึ้นเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่ได้เติม Co สารประกอบควอเตอร์นารีไฮไดรด์ของ $Mg_2(FeH_6)_{0.5}(CoH_5)_{0.5}$ ปลดปล่อยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ $297 \text{ }^\circ\text{C}$ ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่อยู่ระหว่างการปลดปล่อยแก๊สไฮโดรเจนของ Mg_2FeH_6 ($287 \text{ }^\circ\text{C}$) และ Mg_2CoH_5 ($312 \text{ }^\circ\text{C}$)^{85,86} สำหรับระบบ Mg-Fe-Mn ที่เกิดจากการบดผสมของโลหะ Mg, Fe และ Mn (อัตราส่วน 2:0.5:0.5) ภายใต้บรรยากาศดิวเทอเรียม 50 bar ส่งผลให้เกิดการก่อตัวของ Mg_2FeD_6 และมี Mn ที่ไม่ทำปฏิกิริยาซึ่งอาจช่วยเร่งปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนของ Mg-Fe⁸⁸ สารประกอบของ $Mg_2Fe(Ni)H_6$ ถูกสังเคราะห์โดยการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในของผสม Mg, Ni และ $\gamma\text{-Fe}$ ที่ความดันไฮโดรเจน $37-40 \text{ bar}$ และอุณหภูมิของ $350-400 \text{ }^\circ\text{C}$ ปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของ $Mg_2Fe(Ni)H_6$ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ $320 \text{ }^\circ\text{C}$ ซึ่งต่ำกว่าของ Mg_2FeH_6 $22 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁷⁹ Ni ไม่เพียงแต่ทำให้เฟส $\gamma\text{-Fe}$ เสถียร แต่ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเร่งจลนพลศาสตร์ของการกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจน และเนื่องจาก $\gamma\text{-Fe}$ และ Mg_2FeH_6 มีโครงสร้างตาข่าย (fcc) และตำแหน่ง Fe ที่เหมือนกัน อาจทำให้ระยะการแพร่ของ Fe สั่นลง ทำให้ขอเกิดการเกิดเป็น Mg_2FeH_6 ในกระบวนการเติมไฮโดรเจน การพัฒนาทางจลนพลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์ของ $Mg_2Fe(Ni)H_6$ อาจเกิดจากการแทนที่ อะตอม Fe บางส่วนโดยอะตอม Ni ในโครงสร้าง Mg_2FeH_6 ข้อสันนิษฐานนี้ได้รับการยืนยันโดยการคำนวณจาก DFT ซึ่งระบุว่า การก่อตัวของ $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$ เกิดขึ้นจากการแทนที่ Fe ด้วย Ni ใน Mg_2FeH_6 ⁸⁹ อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีการศึกษา

โครงสร้างทางเคมีของการแทนที่อะตอม Ni ในโครงสร้าง Mg_2FeH_6 ($Mg_2Fe_{1-x}Ni_xH_6$) และกลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจน

ในงานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้างของ Mg_2FeH_6 ที่มีการแทนที่ด้วยอะตอมของโลหะ Ni ($Mg_2Fe_{1-x}Ni_xH_6$) และกลไกการเกิดปฏิกิริยาในระหว่างการทำปฏิกิริยากักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจน โดยทำการเตรียม Mg_2FeH_6 จากการให้ความร้อนของผสม MgH_2-Fe ที่มีการเติมโลหะ Ni ในปริมาณ 5 และ 20 wt. % ภายใต้สภาวะบรรยากาศไฮโดรเจน ซึ่งการใช้ปริมาณโลหะ Ni ที่แตกต่างกัน ก็เพื่อให้เห็นการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ ความสามารถในการผันกลับได้และกลไกการเกิดปฏิกิริยาในระหว่างกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ชัดเจน

2.3 ระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางกายภาพของวัสดุคาร์บอนที่มีการเติมโลหะ Ni

วัสดุคาร์บอนรูพรุน ถือเป็นวัสดุที่มีความน่าสนใจในการนำมาใช้เป็นตัวดูดซับไฮโดรเจน เนื่องจากมีอัตราการดูดซับที่รวดเร็วและสามารถผันกลับได้ดี อีกทั้งยังมีน้ำหนักเบา มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ราคาถูก และมีเสถียรภาพทางความร้อนและทางเคมีที่ดี⁹⁰ แต่อย่างไรก็ตาม การได้มาซึ่งความจุไฮโดรเจนที่มีค่าเหมาะสมจะต้องทำการดูดซับที่อุณหภูมิ 77 K เนื่องโมเลกุลไฮโดรเจนและตัวดูดซับยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์แบบอ่อนๆ (ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวอยู่ที่ 4-5 kJ/mol)⁹⁰ ซึ่งการเพิ่มคุณสมบัติการดูดซับไฮโดรเจนสามารถทำได้โดยการเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวดูดซับและพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างไฮโดรเจนและตัวดูดซับ (ที่ ~15-25 kJ/mol สำหรับการใช้งานที่สภาวะบรรยากาศปกติ)^{90, 91, 92} ค่าเอนทัลปีของการดูดซับไฮโดรเจนสามารถเพิ่มขึ้นได้โดยการเติมอะตอมต่างชนิด (Heteroatom) และ/หรืออนุภาคระดับนาโนของโลหะทรานซิชันลงบนวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน การเติมอะตอมต่างชนิดทั้งแบบเดี่ยวและแบบหลายชนิดรวมกัน (N, O, P, S, B/N และ N/O/S) ลงในโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน เช่น คาร์บอนกัมมันต์ (3800 m²/g)⁹³, คาร์บอนที่มีรูพรุนแบบลำดับชั้น (3073 m²/g)⁹⁴, คาร์บอนทรงกลมระดับนาโน (1140 m²/g)⁹⁵ และท่อนาโนคาร์บอน⁹⁶ พบว่า วัสดุที่มีความจุไฮโดรเจน ที่สภาวะความดันแก๊สไฮโดรเจน 1-30 bar อยู่ที่ 1.96-8.9 และ 0.35-1.2 wt. % ที่อุณหภูมิ 77 K และอุณหภูมิห้อง ตามลำดับ และมีค่าเอนทัลปีของการดูดซับที่สูงขึ้นถึง 10 kJ/mol ซึ่งการมีอะตอมต่างชนิดจะทำให้เกิดการขาดอิเล็กตรอนและเป็นการเพิ่มขั้วให้แก่วัสดุคาร์บอน ทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างไฮโดรเจนและตัวดูดซับเพิ่มขึ้น⁹⁷ นอกจากนี้ ยังมีการศึกษาเกี่ยวกับผลของการเติมอนุภาคระดับนาโนของโลหะทรานซิชัน (เช่น Pt, Pd, Co, Ru, Cu, Ni, Rh) ลงบนวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนจำนวนมาก อาทิ เช่น ท่อนาโนคาร์บอน⁹⁸ คาร์บอนแอโรเจลที่มีรูพรุน⁹⁹⁻¹⁰¹ คาร์บอนกัมมันต์¹⁰² และแผ่นกราฟีน ซึ่งคาร์บอนแอโรเจลที่ติดโลหะ Pt สามารถดูดซับไฮโดรเจนได้ 0.78 wt. % ที่อุณหภูมิ 298 K ภายใต้สภาวะความดันแก๊สไฮโดรเจน 50 bar ผ่านการเกิดการดูดซับทางกายภาพบนพื้นผิวคาร์บอนและ spillover effect ของอนุภาค Pt¹⁰⁰ นอกจากนี้ ยังมีการศึกษาด้วยวิธีการทดลองและทางทฤษฎีเกี่ยวกับการปรับปรุงคุณสมบัติการดูดซับไฮโดรเจนด้วยการผสมผสานระหว่างการเติมอะตอมต่างชนิดและอนุภาคระดับนาโนของโลหะลงบนวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุน¹⁰³⁻¹⁰⁶ ซึ่งพบว่า การกระจายตัวที่ดีของอนุภาคโลหะ Pt และ Pd ระดับนาโนบนคาร์บอนกัมมันต์และกราฟีนที่เจือด้วยอะตอมของ N ส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างโลหะและคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น เป็นผลให้เกิดการดูดซับแบบแตกตัวและ spillover ของไฮโดรเจนเกิดได้ดีขึ้น ซึ่งความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ

298 K ของคาร์บอนกัมมันต์ที่เจือด้วย Pt-N และกราฟีนที่เจือด้วย Pd-N เพิ่มขึ้นถึง 1.82 เท่าเมื่อเทียบกับคาร์บอนกัมมันต์ที่เจือด้วย Pt เพียงอย่างเดียวและ 272% สำหรับกราฟีน ตามลำดับ^{103, 104}

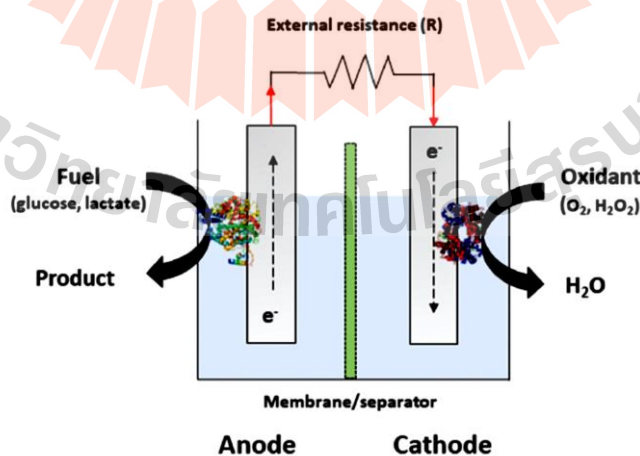
โลหะ Ni นับว่าเป็นที่นิยมในการใช้เพื่อเติมลงในวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนสำหรับการใช้เป็นวัสดุกักเก็บไฮโดรเจน เนื่องจากมีประสิทธิภาพที่ดี หาง่าย และมีราคาถูก ซึ่งในบรรดาโลหะทรานซิชันต่างๆ (เช่น Cu, Ni, Pt, Pd และ Ru) ที่ใช้เติมลงในคาร์บอนกัมมันต์ ($S_{BET} = 3059 \text{ m}^2/\text{g}$) พบว่า Cu และ Ni มีความจุไฮโดรเจนที่ดีที่สุดอยู่ที่ 6.15 และ 2.63 wt. % ที่อุณหภูมิ 77 K ภายใต้สภาวะความดันแก๊สไฮโดรเจนที่ 19.6 bar และที่อุณหภูมิ 273 K ภายใต้สภาวะความดันแก๊สไฮโดรเจนที่ 98.1 bar ตามลำดับ การดูดซับทางกายภาพของไฮโดรเจน มักจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวจำเพาะเมื่ออุณหภูมิอยู่ที่ 77 K ในขณะที่การแตกตัวของไฮโดรเจนและ spillover จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น (273 K)¹⁰² และจากการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 298 K ของตัวดูดซับประเภทคาร์บอนที่เติมโลหะ Ni เช่น คาร์บอนที่มีรูพรุนขนาด mesopore (CMK-3)¹⁰⁷ คาร์บอนทรงกลมระดับนาโน¹⁰⁸ และ MWCNTs¹⁰⁹ ที่มีการเติมอนุภาคโลหะ Ni ระดับนาโน ยกตัวอย่างเช่น ตัวอย่าง CMK-3 ที่เติมโลหะ Ni ในปริมาณ 2.5 wt.% ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคโลหะ Ni อยู่ที่ 6-7 nm และมีการกระจายตัวที่ดีบน CMK-3 มีความจุไฮโดรเจนสูงสุดที่อุณหภูมิ 298 K ภายใต้สภาวะความดันแก๊สไฮโดรเจนที่ 30 bar อยู่ที่ $55 \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ หรือ $\sim 0.5 \text{ wt. \%}$ ¹⁰⁷ นอกจากนี้ ยังการมีรายงานในงานวิจัยก่อนหน้าว่า โครงสร้างคาร์บอนรูพรุนแบบลำดับชั้นที่ประกอบด้วยรูพรุนขนาด micro-meso- และ macropore ที่เชื่อมต่อถึงกัน มักจะถูกนำมาใช้ในการกระจายอนุภาคโลหะ Ni ระดับนาโน ซึ่งการมีช่องขนาด macropore จะช่วยให้เกิดการแพร่กระจายของไฮโดรเจนได้อย่างรวดเร็วมากยิ่งขึ้น และการมีรูพรุนขนาด meso- และ micropore จะส่งผลให้มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่สูงขึ้น¹¹⁰

ในงานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาคุณสมบัติการดูดซับไฮโดรเจนของวัสดุคาร์บอนที่เป็นเส้นใยระดับนาโน (Activated carbon nanofiber, ACNF) และวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้น (Hierarchical carbon scaffold, HCS) ที่มีการเติมอนุภาคโลหะ Ni ระดับนาโน สำหรับเป็นวัสดุกักเก็บไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเส้นใยคาร์บอนระดับนาโน สังเคราะห์จากพอลิเมอร์คอมโพสิตของพอลิอะคริไนด์ไนไตรล์ (Polyacrylonitrile, PAN) และพอลิไวนิลพิโรไรโดน (polyvinylpyrrolidone, PVP) ด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงแบบ needle-less เพื่อให้ผลิตเส้นใยระดับนาโนเมตรให้ได้ในปริมาณมากอย่างรวดเร็ว โดยคาดหวังว่าการสลายตัวของพอลิไวนิลพิโรไรโดนในระหว่างกระบวนการคาร์บอนเซชันและการกระตุ้นด้วยเคมีจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนของเส้นใยคาร์บอนระดับนาโนเมตรที่ได้ ในส่วนของวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้น (HCS) ที่สังเคราะห์จากเมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซินนั้น รูพรุนขนาด Macropore ในโครงสร้างของวัสดุคาร์บอนจะได้ออกมาจากการใช้ SiO_2 ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมขนาดนาโนเป็นแม่แบบในระหว่างที่เมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์เกิดการ crosslink และรูพรุนระดับ meso- และ micropore จะเกิดขึ้นจากการกระตุ้นทางเคมี ยิ่งไปกว่านั้นการที่โครงสร้างของพอลิอะคริไนด์ไนไตรล์มีอะตอมของ N อยู่เป็นจำนวนมากและโครงสร้างของเมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซินที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์คาร์บอน HCS ที่เติมไปด้วยอะตอมของ N และ O ซึ่งจะทำให้ในโครงสร้างของ ACNF และ HCS มีการกระจายตัวของอะตอมต่างชนิด (N และ O) ที่สม่ำเสมอ และเป็นส่วนสำคัญในการช่วยให้เกิดการกระจายตัวที่ดีของอนุภาคโลหะ Ni ระดับนาโน นอกจากนี้ยังคาดหวังว่า การมีอะตอมของ N และ N/O ในโครงสร้างของ ACNF และ HCS จะ

ช่วยเพิ่มการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลไฮโดรเจนและพื้นผิวของคาร์บอนได้จากการที่คาร์บอนมีความเป็นขั้วเพิ่มขึ้น และการกระจายตัวที่ดีของอนุภาคโลหะ Ni ระดับนาโน จะช่วยให้ไฮโดรเจนเกิดการแตกตัวและถูกดูดซับได้ดียิ่งขึ้น โดยจะทำการศึกษาความจุไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับ ความสามารถในการผันกลับได้ และประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิด PEMFCs ของตัวอย่าง HCS ที่มีการเติมโลหะ Ni รวมไปถึงการศึกษอันตรกิริยาระหว่าง HCS และอนุภาคโลหะ Ni ระดับนาโน และกลไกการดูดซับไฮโดรเจนของตัวอย่างทั้งจากการทดลองและการสร้างแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์

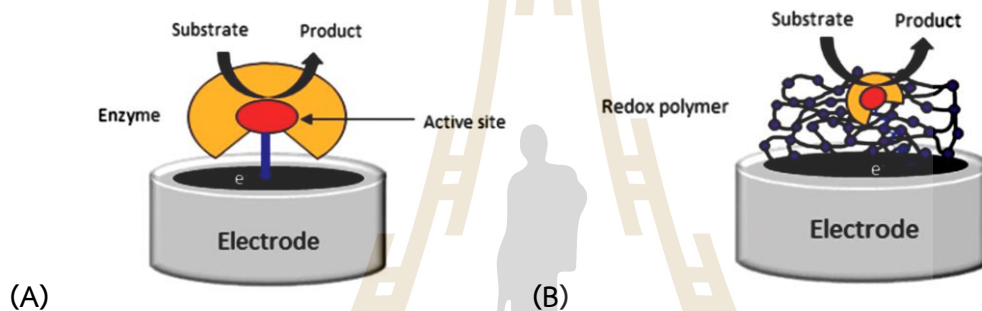
2.4 เซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพ

เซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพมีรูปแบบการทำงานลักษณะเดียวกับเซลล์เชื้อเพลิง โดยเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพที่ใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นเอนไซม์ออกซิโดรีดักเตส (Oxidoreductase) ที่สามารถเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นบนขั้วไฟฟ้าได้ องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพที่มีเอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปดังรูปที่ 2.3 โดยปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนดคือปฏิกิริยาออกซิเดชันของเชื้อเพลิง ในขณะที่ปฏิกิริยาที่ขั้วแคโทด คือปฏิกิริยารีดักชันของออกซิเจน²⁰ สารที่นิยมใช้เป็นเชื้อเพลิง ได้แก่สารอินทรีย์ต่างๆ เช่น น้ำตาล เอทานอล เป็นต้น สารออกซิเจนที่นิยมใช้ส่วนใหญ่คือ ออกซิเจน และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เซลล์เชื้อเพลิงแบบทั่วไปจะทำงานที่ช่วงอุณหภูมิสูงที่ประมาณ 45 – 150 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงส่วนใหญ่จะทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงที่ช่วงอุณหภูมิดังกล่าวในสภาวะที่เป็นกรดหรือเบสรุนแรง ซึ่งสภาวะดังกล่าวมักประสบปัญหาการเกิด passive film ซึ่งส่งผลเสียต่อการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง¹¹¹ ในขณะที่การใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพ มีความโดดเด่นในแง่ของสภาวะที่เกิดการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สภาวะที่ไม่รุนแรง หรือกล่าวได้ว่าเป็นสภาวะของสิ่งมีชีวิต (อุณหภูมิต่ำกว่า 40 องศาเซลเซียส และ pH อยู่ที่ช่วงประมาณ 7.4) ถึงแม้ว่าปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้อาจจะไม่เทียบเท่ากับที่จากเซลล์เชื้อเพลิงทั่วไป แต่พลังงานที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพก็มากเพียงพอกับการนำไปใช้งานกับอุปกรณ์ต่าง เช่น เซนเซอร์ขนาดเล็กชนิดพกพา¹¹²



รูปที่ 2.3 องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพที่ใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา¹⁶

หัวใจสำคัญของการเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพ คือปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างเอนไซม์และพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า โดยทั่วไปบริเวณที่เกิดการเร่งปฏิกิริยา (active site) ของเอนไซม์มักจะอยู่ซ่อนลึกภายใต้โปรตีนที่ห่อหุ้มอยู่ จึงทำให้ปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเกิดขึ้นได้ช้ามาก¹¹³ หากระยะทางระหว่าง active site และขั้วไฟฟ้ามีระยะทางค่อนข้างไกล การถ่ายโอนอิเล็กตรอนลักษณะนี้จัดเป็นการถ่ายโอนอิเล็กตรอนโดยตรงดังรูปที่ 2.4 (A) อย่างไรก็ตามเอนไซม์เพียงไม่กี่ชนิดเท่านั้นที่มีบริเวณ active site อยู่ไม่ลึกลงไปใต้อ่อนโปรตีน ดังนั้นอีกวิธีการหนึ่งซึ่งสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างเอนไซม์และพื้นผิวขั้วไฟฟ้า คือการใช้โมเลกุลของเมดิเอเตอร์ (mediator) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการขนส่งอิเล็กตรอนจากเอนไซม์ไปยังขั้วไฟฟ้า ซึ่งเมื่อระยะทางในการขนส่งอิเล็กตรอนสั้นลง การถ่ายโอนอิเล็กตรอนก็จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ได้พลังงานในรูปของกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพมากขึ้นตามไปด้วย



รูปที่ 2.4 รูปแบบการถ่ายโอนอิเล็กตรอนในเอนไซม์ที่ตรึงบนขั้วไฟฟ้า (A) การถ่ายโอนอิเล็กตรอนโดยตรง และ (B) การถ่ายโอนอิเล็กตรอนผ่านตัวกลาง (mediator)¹⁶

การใช้โพลีเมอร์รีดอกซ์ในการดัดแปรขั้วไฟฟ้าเพื่อใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพเป็นหนึ่งวิธีที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก นอกจากจะช่วยให้ปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเกิดขึ้นได้อย่างมีประสิทธิภาพแล้ว วัสดุโพลีเมอร์ยังช่วยทำหน้าที่ห่อหุ้มเอนไซม์ไม่ให้เกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วจากการสัมผัสกับสิ่งแวดล้อมภายนอก หนึ่งในโพลีเมอร์รีดอกซ์ที่มีการศึกษามากที่สุด คือ โพลีเมอร์รีดอกซ์จากสารเชิงซ้อนของออสเมียม (Osmium-complexes) เนื่องจากคุณสมบัติเด่นสำคัญ¹¹⁴ คือ สามารถเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้อย่างรวดเร็วกับเอนไซม์ผ่านกลไก Electron hopping ดังรูปที่ 2.4 (B) นอกจากนี้คุณสมบัติของโพลี-เมอร์ที่สามารถปรับเปลี่ยนผ่านการสังเคราะห์ด้วยมอนอเมอร์และลิแกนด์ต่างๆ ให้เหมาะสมกับการใช้งาน ยกตัวอย่างเช่น การปรับเปลี่ยนชนิดของลิแกนด์ที่สร้างพันธะกับอะตอมของออสเมียม ช่วยเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าของโพลีเมอร์ให้เหมาะสมกับเอนไซม์ชนิดต่างๆ ที่มักจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าแตกต่างกันไปตามชนิดของเอนไซม์ที่มีอยู่ในเอนไซม์¹⁶

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไฮโดรเจนจากการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า

Ni จัดเป็นธาตุที่นิยมในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysis) ในกระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ กระบวนการดีไฮโดรจีเนชันและไฮโดรจีเนชัน รวมไปถึงการใช้เป็นขั้วไฟฟ้าใน

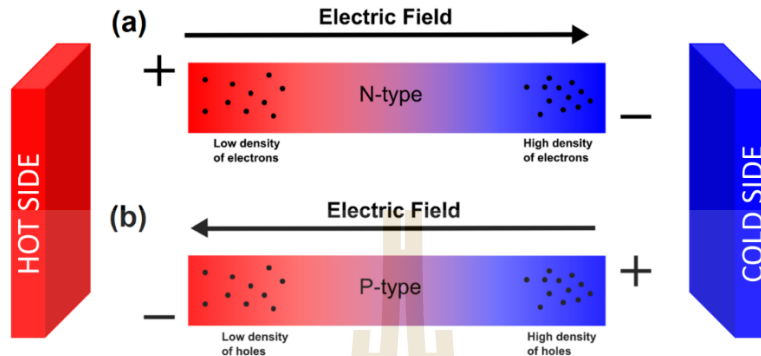
แบดเตอร์และอิลิกโตรไลเซอร์¹¹⁵ นอกจากนี้แล้ว ยังมีการใช้งานสารที่มีอะตอมของ Ni ในงานด้านการสังเคราะห์สารอินทรีย์เป็นองค์ประกอบในรูปของ Ni-organocomplex โดยใช้งานในรูปแบบของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ อะตอมของ Ni เป็นองค์ประกอบสำคัญของบริเวณที่เกิดการเร่งปฏิกิริยาของเอนไซม์หลากหลายชนิด เช่น ในเอนไซม์ Urease ที่ทำหน้าที่ไฮโดรไลซ์ยูเรียหรือพบในเอนไซม์ Hydrogenase ที่เกี่ยวข้องกับเมตาบอลิซึมของไฮโดรเจนในจุลชีพต่างๆ¹¹⁶

มีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอะตอมของ Ni เป็นองค์ประกอบเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเกิดรีดักชันของโปรตอนเพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน หรือการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า โดยอะตอมของ Ni จะอยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมเลกุล (Molecular catalyst) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบนี้ Ni จะอยู่ในรูปของไอออนบวก โดยจะถูกรีดิวซ์ และสามารถเกิดโปรเตเนชัน (protonation) ของโปรตอนเพื่อเกิดเป็นสารเชิงซ้อนของโลหะไฮโดรด์¹¹⁷ ดังนั้นการปรับเปลี่ยนชนิดและโครงสร้างลิแกนด์ผู้ให้ (Donor ligand) ที่ล้อมรอบอะตอมของ Ni จะสามารถทำดัดแปลงความสามารถในการรับอิเล็กตรอน (Reducibility) ของ Ni โดยอะตอมที่มักปรากฏอยู่ในลิแกนด์ผู้ให้ ได้แก่ อะตอมของ O, N และ S ซึ่งเป็นอะตอมที่เชื่อมต่อกับอะตอม Ni โดยตรงและมีผลต่ออันตรกิริยาระหว่างโปรตอนที่จะมาเกาะกับ รูปแบบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมเลกุลที่มี Ni เป็นองค์ประกอบที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากปฏิกิริยารีดักชันของโปรตอนที่มีการรายงานที่ผ่านมา ได้แก่ raazamacrocycles¹¹⁸, tridentate pincer ligands¹¹⁹, phosphines¹²⁰ และแบบ shift-base ligands¹²¹ ซึ่งเป็นรูปแบบโมเลกุลที่มี Ni เพียง 1 อะตอม ในปัจจุบันยังมีการศึกษาพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด multiple metal centers ซึ่งมีโลหะศูนย์กลางมากกว่า 1 ตำแหน่งในโครงสร้างยังไม่มากนัก เมื่อเทียบกับชนิดที่มี Ni 1 อะตอม ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ multiple metal center ที่มีการรายงานมาแล้ว ได้แก่ tetraaminodiphenolate macrocyclic complex¹²² และ trinitric thiolato complex¹²³ โดยรูปแบบของบริเวณที่เกิดการเร่งปฏิกิริยาโดยเอนไซม์ Hydrogenase นั้นก็มีลักษณะเป็น multiple metal centers เช่นกัน ดังนั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงและมีต้นแบบมาจากเอนไซม์ Hydrogenase จึงได้รับความนิยมในการศึกษาในปัจจุบัน โดยมีการศึกษาในเชิงโครงสร้างหรือเชิงคุณสมบัติของสารดังกล่าวในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจนโดยการแยกสลายของน้ำ

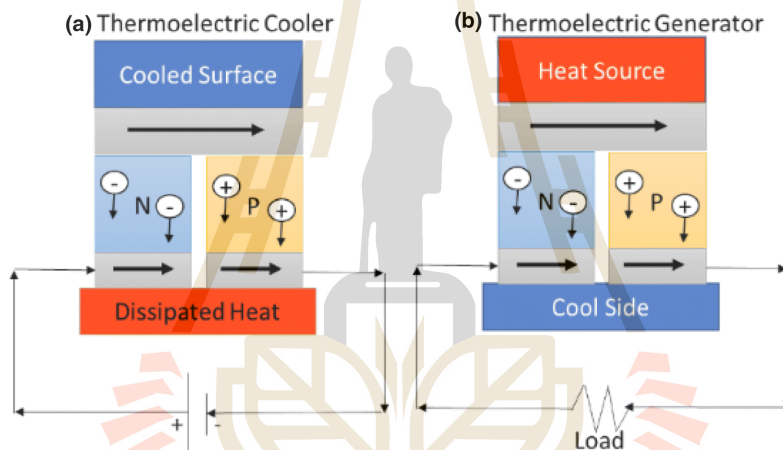
2.4 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เป็นวัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าหรือสามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อนได้ โดยอาศัยปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric effect)¹²⁴ เนื่องจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอนเกิน (free electrons) หรือมีตำแหน่งว่างของอิเล็กตรอนหรือโฮล (Holes) ในโครงสร้างผลึก ที่เมื่อได้รับพลังงานความร้อน วัสดุจะเกิดการถ่ายเทความร้อนจากบริเวณอุณหภูมิที่สูงกว่าไปยังบริเวณอุณหภูมิต่ำกว่า โดยการสั่นสะเทือนของโครงสร้างภายในวัสดุ หรือที่เรียกว่าโฟนอน และการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระ (วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น) หรือโฮล (วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี) ซึ่งการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนหรือจากบริเวณที่ร้อนมาสู่บริเวณที่เย็น และสะสมตัวบริเวณที่เย็น จะทำให้อุณหภูมิบริเวณนั้นสูงขึ้นและก่อให้เกิดแรงดันไฟฟ้า (V) ระหว่างบริเวณที่ร้อนที่กลายเป็นชั้นไฟฟ้าบวกและบริเวณที่เย็นที่กลายเป็นขั้วลบ แรงขับเคลื่อนนี้จะทำให้อิเล็กตรอนเย็นเคลื่อนที่ไหลเวียนกลับสู่บริเวณร้อน เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) ในทางตรงกันข้าม

เมื่อป้อนแรงดันไฟฟ้าจากภายนอก เช่น การต่อเข้ากับแบตเตอรี่ไฟฟ้า กระแสไฟฟ้านี้จะนำพาความร้อนไปด้วย ทำให้อุณหภูมิที่ขั้วไฟฟ้าลบของวัสดุลดลง ในขณะที่ขั้วบวกนั้นกลับเพิ่มสูงขึ้น เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ปรากฏการณ์เพลเทียร์(Peltier effect) โดยทั่วไปการไหลของช่องว่างอิเล็กตรอน จะมีทิศทางตรงข้ามกับอิเล็กตรอนอิสระ^{124, 125}



รูปที่ 2.5 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (a) ชนิดเอ็น (b) ชนิดพี¹²⁶



รูปที่ 2.6 (a) ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) และ(b) ปรากฏการณ์เพลเทียร์ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบ่งได้เป็น 2 ชนิดหลัก ๆ ด้วยกัน คือ ¹²⁸

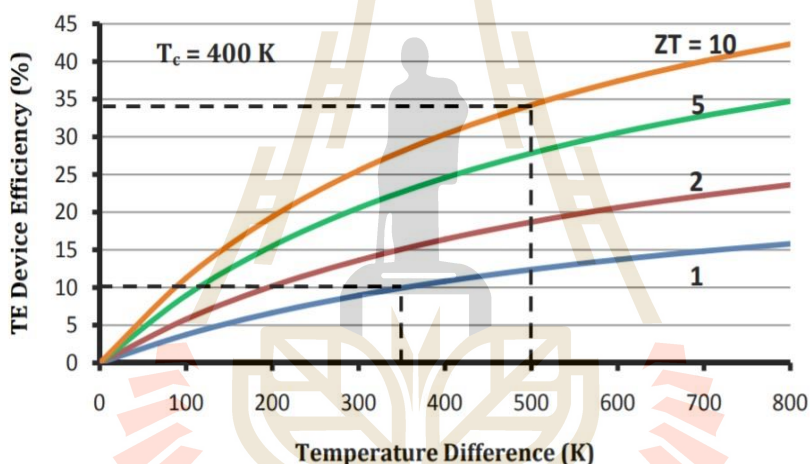
1. วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น (N-type thermoelectric material)
เป็นวัสดุที่มีพาหะอิเล็กตรอนอิสระ (Free electron) มากหรือมีประจุเป็นลบ จะทำให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดของแต่ละอะตอมแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนซึ่งกันและกัน จึงเหลืออิเล็กตรอน 1 ตัวที่ไม่สามารถจับกับอะตอมข้างเคียงได้ เรียกอิเล็กตรอนตัวนี้ว่า อิเล็กตรอนอิสระ มีประจุไฟฟ้าเป็นลบ
2. วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี (P-type thermoelectric material)
เป็นวัสดุที่มีช่องว่างของอิเล็กตรอน (Holes) มากหรือมีประจุไฟฟ้าบวก จะทำให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดของแต่ละอะตอมแลกเปลี่ยนซึ่งกันและกัน จึงทำให้เกิดช่องว่างอิเล็กตรอน 1 ตัวที่จะจับกับอะตอมข้างเคียงได้ จึงทำให้เกิดที่ว่างของอิเล็กตรอน ซึ่งเรียกว่าโฮล มีประจุไฟฟ้าเป็นบวก

โดยค่าแรงดันไฟฟ้าหารด้วยค่าความแตกต่างของอุณหภูมิ จะเรียกว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ซึ่งวัสดุใดก็ตามที่มีค่าซีเบคไม่เท่ากับศูนย์ว่าเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกยังสามารถบ่งชี้ด้วยค่าประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Figure of Merit, ZT) โดยค่า ZT สามารถเปลี่ยนแปลงได้ตามอุณหภูมิการใช้งาน นิยามไว้ว่า

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \dots\dots\dots(1)$$

โดย S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค σ คือ ค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) และ κ คือ ค่าการนำความร้อน T คืออุณหภูมิ (K)

จากสมการ ถ้าต้องการให้ ZT มีค่าสูง ต้องทำให้ S และ σ มีค่าสูงและ κ ต้องมีค่าน้อย ซึ่งเป็นไปได้ยากในทางปฏิบัติ เพราะค่า σ และ κ มีความสัมพันธ์กัน ซึ่งค่า ZT ของ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีการใช้งานในปัจจุบันมี ค่าประมาณ 1.0 ถ้าให้ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิมะระมาณ 350 K จะได้ประสิทธิภาพการผลิตพลังงานไฟฟ้าประมาณ 10% ถ้าค่า ZT มีค่า เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการผลิตพลังงานไฟฟ้า เพิ่มขึ้นไปด้วย



รูปที่ 2.7 ค่าประสิทธิภาพของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกตามอุณหภูมิตามค่า Figure of Merit, ZT จาก 1.0 ถึง

10¹²⁹

ปัจจุบันวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า ZT สูง ที่รู้จักดี ได้แก่ BiTe Sb₂Te₃ และ PbTe โดยมีค่า ZT = 1 แต่สารประกอบเหล่านี้ยังมีข้อจำกัด คือ ราคาแพง ไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และไม่เสถียรทางความร้อนที่อุณหภูมิสูง¹³⁰ เพื่อลดข้อจำกัดเหล่านี้ การวิจัยและพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อก่อให้เกิดองค์ความรู้ใหม่ จึงจำเป็นอย่างยิ่ง ในปัจจุบันมีงานวิจัยที่รายงานว่าสารกึ่งตัวนำผสมโลหะ ที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี มีความต้านทานความร้อนสูง อาทิ SnSe SnS Ag₂Se และ Zn₄Sb₃ แสดงสมบัติการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาเทอร์โมอิเล็กทริกในรูปแบบของฟิล์มบาง ซึ่งมีความเหมาะสมกับการใช้งานในชิ้นงานขนาดเล็ก รวมทั้งสามารถพัฒนาเทอร์โมอิเล็กทริกแบบฟิล์มบางที่โค้งงอหรือยืดหยุ่นได้ (flexible thin film thermoelectric) เพื่อรองรับการใช้งานที่หลากหลายได้ยิ่งขึ้น โดยการผสมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกับพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดี เช่น พอลิเมอร์ PEEDOT:PSS, พอลิเมอร์ PVDF¹³¹ เป็นต้น วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์ เป็นวัสดุที่มีศักยภาพสำหรับการเก็บเกี่ยวพลังงานความร้อนอุณหภูมิสูง เนื่องจากมีความ

เสถียรทางความร้อนและความเสถียรทางเคมีสูงสภาวะบรรยากาศที่เป็น Oxidizing atmosphere¹³² ซึ่งสารประกอบออกไซด์ $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ และ AgFeO_2 ยังไม่ได้รับการทดสอบสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก ดังนั้นโครงการวิจัยจึงมีความสนใจในการสังเคราะห์และพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจากสารประกอบออกไซด์ $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ และ AgFeO_2 และวัสดุกึ่งตัวนำผสมโลหะ SnSe , SnS , Ag_2Se และ Zn_4Sb_3 ให้มีคุณสมบัติสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี รวมถึงการพัฒนาเทอร์โมอิเล็กทริกแบบฟิล์มบางที่โค้งงอหรือยืดหยุ่นได้ สำหรับการนำไปสร้างต้นแบบอุปกรณ์แปลงพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า

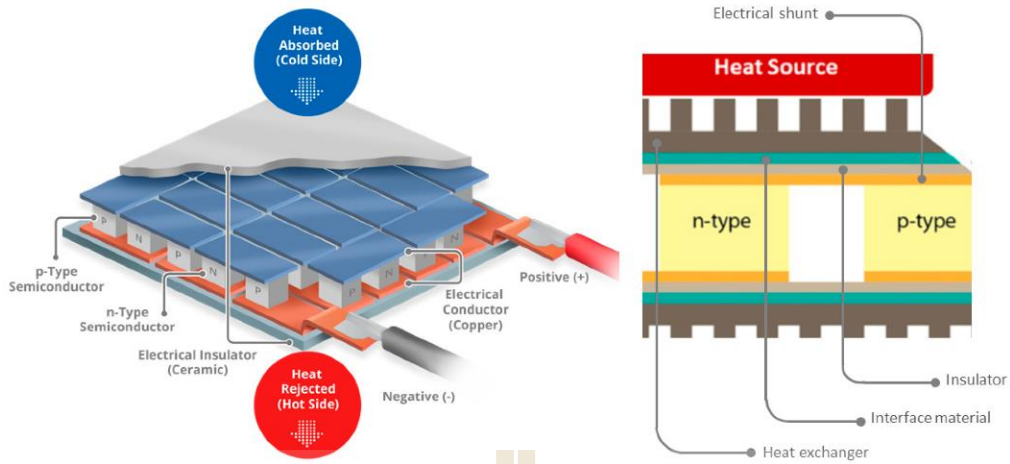
2.4.1 ต้นแบบอุปกรณ์แปลงพลังงานและกักเก็บพลังงาน

2.4.1.1 เทอร์โมอิเล็กทริก

ด้วยสมบัติเฉพาะของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ทั้งสามารถแปลงพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า และแปลงพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อน วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก จึงถูกนำมาประยุกต์ใช้งานได้หลายลักษณะ ดังที่กล่าวข้างต้น งานวิจัยนี้ มุ่งเน้นการใช้สร้างอุปกรณ์แปลงพลังงานความร้อนเป็นไฟฟ้า ซึ่งอุปกรณ์นี้จะทำงานโดยอาศัยหลักการซีเบค การใช้งานส่วนใหญ่วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมักจะถูกนำมาประกอบเป็นคู่ ๆ โดยการต่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก 2 ชนิด คือวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น และชนิดพี เข้าด้วยกัน โดยการวางสลับกันและมีโลหะเล็ก ๆ ที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าเชื่อมต่อทั้งคู่เข้าด้วยกันแบบอนุกรมหรือแบบขนาน เรียกว่า รอยต่อพี-เอ็น (ดังรูป 2.8)¹²⁴

2.4.1.2 หลักการทำงานของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก

เมื่อให้ความร้อนที่รอยต่อของเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริก พลังงานความร้อนจะไหลผ่านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจากชนิดหนึ่งไปอีกชนิดหนึ่ง ส่งผลให้เกิดผลต่างอุณหภูมิและความต่างศักย์ไฟฟ้าเกิดขึ้นที่ขั้วทั้งสอง เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลอิสระ ทำให้ความร้อนถูกดูดจากอีกด้านหนึ่งของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกไประบายความร้อนออกที่ปลายของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกอีกด้านหนึ่ง โดยทั่วไป การไหลของโฮลในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจะมีทิศทางตรงกันข้ามกับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระ แต่การให้พลังงานความร้อนเข้าสู่รอยต่อพี-เอ็น จะทำให้เกิดการไหลของกระแสอิเล็กตรอนและโฮลจากด้านร้อนไปด้านเย็น หรือเกิดการดูดความร้อนจากประจุบวกของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพีและไประบายความร้อนออกทางประจุลบของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น จึงได้มีการนำเอาข้อดีของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกทั้งสองมาใช้รวมกันเป็นอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก ¹²⁸



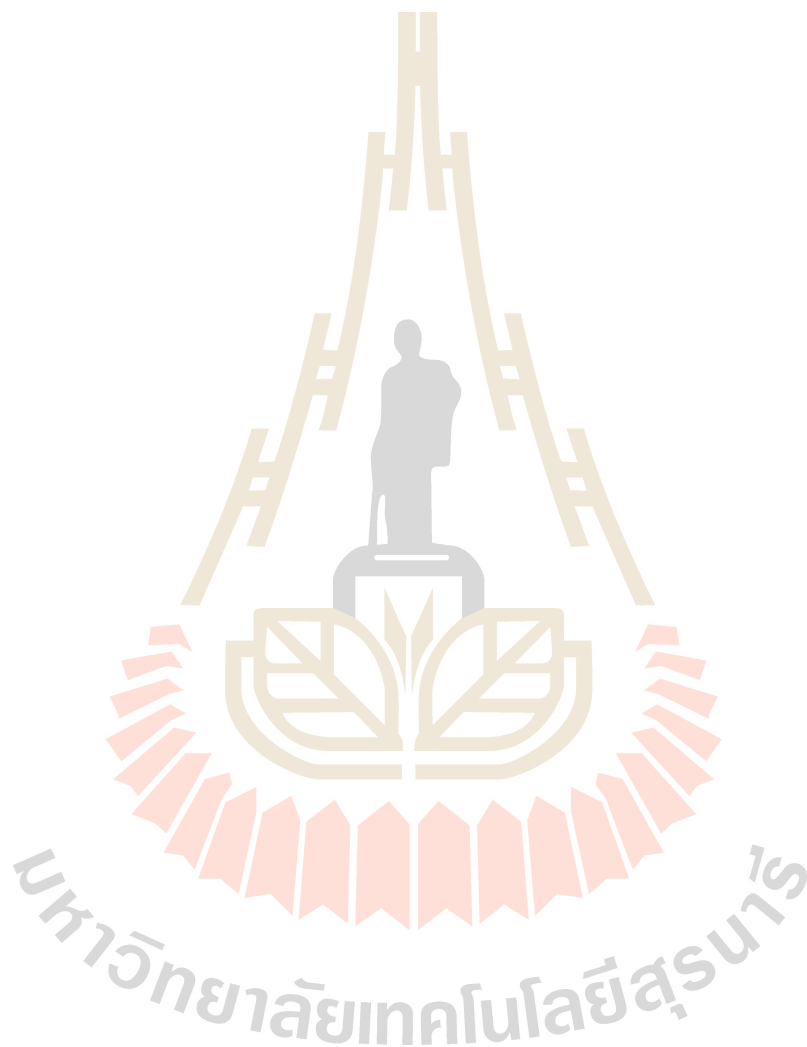
รูปที่ 2.8 ส่วนประกอบของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล¹³³

ในปัจจุบันวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกถูกพัฒนาขึ้นอย่างต่อเนื่อง แต่ประสิทธิภาพและความเสถียรของตัวอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกที่ใช้ในการแปลงพลังงานความร้อนเป็นไฟฟ้ายังอยู่ในระดับที่ต่ำ และมีต้นทุนการผลิตที่สูงมาก จนอาจจะทำให้เทคโนโลยีนี้อาจจะไม่สามารถตอบสนองกับการขยายตัวของเทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับการแปลงพลังงานในอนาคตได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการพัฒนาต้นแบบอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกประสิทธิภาพสูง สำหรับการแปลงพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยใช้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกคุณภาพสูงในวัสดุออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์และกลุ่มวัสดุกึ่งตัวนำผสมโลหะพร้อมกับศึกษาคุณสมบัติเฉพาะต่าง ๆ

2.5 อุปกรณ์เซ็นเซอร์

อุปกรณ์เซ็นเซอร์ที่พัฒนาขึ้นในงานวิจัยนี้ใช้หลักการทางเคมีไฟฟ้าในการวิเคราะห์กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันของสารที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้า ดังนั้นขั้วไฟฟ้าจึงเป็นหนึ่งในปัจจัยสำคัญที่กำหนดประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ โดยทั่วไปขั้วไฟฟ้าต้องมีความทนทานต่อสภาวะแวดล้อมที่ทำการศึกษาศาสามารถใช้ซ้ำได้ มีความไวสูง และที่สำคัญต้องมีความจำเพาะต่อสารที่ต้องการตรวจวัด อย่างไรก็ตามขั้วไฟฟ้าในปัจจุบันยังมีข้อจำกัดทางการใช้งานในตัวอย่างทางชีวภาพเนื่องจากมีตัวรบกวน (interferences) จำนวนมาก และไม่สามารถคงสภาพความไวของพื้นผิวต่อการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนในตัวอย่างทางชีวภาพที่มีความซับซ้อน นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้าโดยทั่วไปยังต้องการปริมาณอิเล็กโทรไลต์ในปริมาณสูงถึง 100 เท่าของความเข้มข้นของสารที่ต้องการวิเคราะห์เพื่อป้องกันความผิดพลาดอันเนื่องมาจาก Ohmic drop โครงการวิจัยนี้จึงมีเป้าหมายที่จะก้าวข้ามข้อจำกัดเหล่านี้โดยการพัฒนาขั้วไฟฟ้าชนิดใหม่ขึ้นจากวัสดุนาโนบนพื้นผิวรองรับขนาดเล็ก วัสดุนาโนจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ทั้งทางด้านความไว (sensitivity) และความจำเพาะ (selectivity) ต่อสารบ่งชี้โรคที่ต้องการตรวจวัด โดยการเปลี่ยนแปลงรูปแบบของการแพร่และอัตราการถ่ายโอนอิเล็กตรอนให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น ในขณะที่ขั้วไฟฟ้าที่มีขนาดเล็กกว่า diffusion layer จะให้กระแสไฟฟ้าในระดับต่ำจึงสามารถลดปริมาณของอิเล็กโทรไลต์ที่จำเป็นต่อการวิเคราะห์ลงได้ ทำให้สามารถตรวจวัดระดับของสารบ่งชี้โรคในตัวอย่างทางชีวภาพได้โดยตรง¹³⁴⁻¹³⁶ เมื่อพัฒนาร่วมกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

ขนาดพิกพา¹³⁷ ที่สามารถควบคุมศักย์ไฟฟ้าและวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารบ่งชี้โรคได้จะได้ผลลัพธ์เป็นชุดตรวจวัดสารบ่งชี้ของโรคแบบครบวงจรที่มีราคาถูกและใช้งานได้ง่ายโดยบุคคลทั่วไป



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง

สารตัวอย่างทั้งสามกลุ่มถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีที่แตกต่างกัน คือ

1. Te-BWO: เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลโดยใช้ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ H_6TeO_6 เป็นสารตั้งต้น สำหรับการเตรียม Bi_2WO_6 บริสุทธิ์ (BWO) จะนำสารตั้งต้นมาซึ่งปริมาณ 1mmol ของ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ 0.5 mmol ของ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ แล้วทำการละลายด้วยสารละลาย HNO_3 ความเข้มข้น 2M และ น้ำ DI ปริมาตร 10 mL ตามลำดับ ต่อมานำสารละลาย Na_2WO_4 เติมลงในสารละลาย $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ และทำการคนสารละลายอย่างสม่ำเสมอเป็นเวลา 10 นาที แล้วทำการปรับค่า pH ของสารละลายด้วยสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 5M ให้สารละลายมีค่า pH เป็นกลาง หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้เติมลงในถังปฏิกรณ์ที่มีขนาด 50 mL ต่อม่าทำการปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เกิดการเย็นตัว ณ อุณหภูมิห้อง และนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มากรองและล้างด้วยน้ำ DI หลายๆครั้ง ในขั้นตอนสุดท้ายนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Bi_2WO_6 ที่ถูกเจือด้วย Te (Te-BWO) นั้นจะถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีการเดียวกันของ BWO เว้นแต่จะเติม 1.25 2.50 และ 3.75 mL ของสารละลาย H_6TeO_6 ความเข้มข้น 1 mmol ที่ละลายในสารละลาย 8M HNO_3 เพื่อให้ได้อัตราส่วนโมล 2.5%, 5% และ 7.5% ของ Te
2. ABNT: ใช้วิธีสังเคราะห์สามวิธีคือ
 - a. เทคนิคไฮโดรเทอร์มัลแบบดั้งเดิม (HT): ชั่ง $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 0.7276 กรัม (1.5 mmol) แล้วนำไปละลายในสารละลาย 4M HNO_3 ปริมาตร 3 mL และชั่ง $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9$ ปริมาณ 0.4343 กรัม (1.44 mmol) แล้วนำไปละลายในน้ำกลั่น ปริมาตร 23 mL โดยแยกบีกเกอร์ จากนั้นสารละลายของสารตั้งต้นทั้งสองถูกนำมาผสมกันโดยการคนให้เข้ากันเป็นเวลา 5 นาที และจากนั้นเติมสารละลาย 30% (w/w) NH_3 ปริมาตร 3 mL และสารละลาย 6M NaOH ปริมาตร 10 mL ลงไป แล้วทำการคนต่อไปเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นจึงถ่ายสารละลายลงในหม้อนึ่งความดันเหล็กกล้าไร้สนิม แบบเทพลอน โดยทำการสังเคราะห์ในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 36 ชั่วโมง ต่อก่อน สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปั่นเหวี่ยงจะถูกนำมาล้างด้วยน้ำกลั่น 3 รอบ นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 90°C ซ้ำมคืน และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
 - b. เทคนิคไฮโดรเทอร์มัลแบบที่มีคลื่นไมโครเวฟเป็นตัวช่วย (MHT): ชั่ง $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 0.7276 กรัม (1.5 mmol) แล้วนำไปละลายในสารละลาย 4M HNO_3 ปริมาตร 3 mL และชั่ง $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9$ ปริมาณ 0.4343 กรัม (1.44 mmol) แล้วนำไปละลายในน้ำกลั่น ปริมาตร 23 mL โดยแยกบีกเกอร์ จากนั้นสารละลายของสารตั้งต้นทั้งสองถูกนำมาผสมกัน และจากนั้นเติมสารละลาย 30% (w/w) NH_3 ปริมาตร 3 mL และ

สารละลาย 6M NaOH ปริมาตร 10 mL ลงไป แล้วทำการคนต่อไปเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นจึงถ่ายสารละลายลงใน หม้อนึ่งความดันเหล็กกล้าไร้สนิม แบบเทพลอนโดยทำการสังเคราะห์ในตู้อบลมร้อนที่ อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 36 ชั่วโมง ตะกอนสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการปั่นเหวี่ยงจะ ถูกนำมาล้างด้วยน้ำกลั่น 3 รอบ นำไปอบให้แห้ง ที่อุณหภูมิ 90 °C ซ้ำมคืนและนำไปเผา ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

c. เทคนิคการหลอมเกลือ (MS): ชั่ง Bi_2O_3 ปริมาณ 1.1649 กรัม (2.5 mmol), Nb_2O_5 ปริมาณ 0.5316 กรัม (2 mmol) และ NaCl ปริมาณ 2.05 กรัม นำสารตั้งต้นทั้งหมดมาผสมและบดรวมกันในโถรงบเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นถ่ายของผสมลงในครุชีเปิดอะลูมินา และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 820 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สารที่ได้จะถูกนำไปล้างด้วยน้ำกลั่น ตามด้วยการปั่นเหวี่ยงเป็นเวลา 5 ครั้ง จากนั้นตะกอนสารที่ได้จะถูกนำไปอบที่อุณหภูมิ 90 °C ซ้ำมคืน

3. MCO/APO: วัสดุนาโน MCO_2O_4 ถูกเตรียมขึ้นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น นำสารตั้งต้นมาชั่งอย่างละเอียดตามอัตราส่วนทางปริมาณสารสัมพันธ์ และผสมเข้าด้วยกันในน้ำ DI ปริมาตร 50 mL ต่อมาเติมยูเรีย 3 g ลงในสารละลายและทำการคนสารละลายอย่างสม่ำเสมอเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้เติมลงในถังปฏิกรณ์ที่มีขนาด 50 mL ต่อมาทำการปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เกิดการเย็นตัว ณ อุณหภูมิห้อง และนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มากรองและล้างด้วยน้ำ DI หลายๆ ครั้ง ในขั้นตอนสุดท้ายนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้ไปเผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 450 °C เพื่อก่อให้เกิดเฟสสปินเนลของ CuCO_2O_4 (CCO) และ ZnCO_2O_4 (ZCO) คอมโพสิตจะถูกเตรียมขึ้นในอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักที่ 2.5% MCO/APO โดยจะชั่ง 0.015 g MCO ที่ถูกเตรียมขึ้น นำมากระจายตัวในสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.1 mM ปริมาตร 150 mL ภายใต้คลื่นความถี่สูงอัลตราโซนิคส์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเติม AgNO_3 0.56 g ลงไปและคนสารละลายอย่างสม่ำเสมอในที่มืดเป็นเวลา 30 นาที ต่อมาค่อยๆ หยดสารละลาย Na_2HPO_4 ความเข้มข้น 0.15 M ปริมาตร 50 mL ลงไปพร้อมกับการคนอย่างสม่ำเสมอในที่มืด ในขั้นตอนสุดท้ายนี้ทำการแยกของแข็งและล้างด้วยน้ำ DI หลายๆ ครั้ง แล้วนำของแข็งที่ได้มาอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ag_3PO_4 บริสุทธิ์ (APO) นั้นจะถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีการเดียวกันเว้นแต่จะไม่มีเติม MCO ลงไป นำตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ถูกเตรียมขึ้นไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ และนำไปทดสอบประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาภายใต้แสงวิสิเบิลต่อไป

เมื่อสังเคราะห์ได้แล้ว สารตัวอย่างทุกตัวถูกวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและส่องกราด การดูดกลืนแสง และสมบัติที่เกี่ยวข้องกับการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงอื่น ๆ

3.2 การศึกษาคุณสมบัติระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางเคมีของสารประกอบ Mg_2FeH_6 ที่มีคาร์บอนเติมโลหะ Ni

3.2.1 การเตรียมตัวอย่าง

MgH_2 (98.0%, Alfa Aesar) และ Fe (99.9%, Sigma Aldrich) ชนิดผงถูกบดผสมในอัตราส่วนโมลาร์ 2:1 (MgH_2 : Fe) เป็นเวลา 40 ชั่วโมงด้วยเครื่อง Fritsch Planetary P6 และลูกบอลสแตนเลส (เส้นผ่านศูนย์กลาง 10 mm.) โดยใช้อัตราส่วนน้ำหนักลูกบอลต่อผงตัวอย่าง (BPR) 30:1 และความถี่รอบการหมุน 500 รอบต่อนาที จากนั้นตัวอย่างหลังการบดผสมจะนำไปเกิดปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนที่ อุณหภูมิ 550 °C ภายใต้บรรยากาศ 45 bar H_2 เป็นเวลา 12 ชั่วโมงโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ จาก Parr Instruments ปริมาตร 25 มิลลิลิตร จากนั้นนำตัวอย่างมาบดเป็นเวลา 90 นาที ด้วย BPR 10:1 โดยใช้ SPEX SamplePrep 8000 MILL เพื่อเตรียมเป็นสารประกอบ Mg_2FeH_6 สำหรับผงโลหะ Ni (99+%, -100 mesh, Alfa Aesar) ปริมาณ 5 และ 20 % โดยน้ำหนักถูกบดร่วมกับ Mg_2FeH_6 ที่เตรียมไว้ เป็นเวลา 30 นาที ด้วย BPR 10:1 ภายใต้บรรยากาศอาร์กอนโดยใช้เครื่อง Spex SamplePrep 8000 M MIXER/MILL. หลังจากนั้นส่วนผสมที่ได้รับจะถูกนำไปเกิดปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนภายใต้ 60 bar ที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง โดยใช้เครื่อง Sievert-type apparatus (HERA) Quebec, Canada เพื่อให้ได้ตัวอย่าง Mg_2FeH_6 ที่เติมด้วย Ni ปริมาณ 5 และ 20 wt % และเรียกตัวอย่างเหล่านี้ว่า Mg-Fe-5% Ni และ Mg-Fe-20% Ni ตามลำดับ

3.2.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวอย่าง

Volumetric measurement ดำเนินการโดยเครื่อง Sievert-type apparatus (HERA) Quebec, Canada ใช้ผงตัวอย่างปริมาณ 150-180 mg. ซึ่งขั้นตอนการบรรจุถูกทำใน glovebox ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน (ระดับ O_2 และ H_2O ต่ำกว่า 1 ppm) สารตัวอย่างเหล่านี้ถูกนำไปเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน โดยให้ความร้อนแก่ตัวอย่างจากอุณหภูมิห้อง ถึง 330 °C (3 °C /นาที่) ภายใต้ความดันต่ำกว่า 0.1 bar H_2 จากนั้นเกิดปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนต่อที่อุณหภูมิ 330 °C ภายใต้ 40 bar H_2

ในส่วนของการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างด้วยเทคนิค SR-PXD ได้ดำเนินการที่ beamline P.02.1 ของ PETRA III Synchrotron, Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), Hamburg, Germany [64] ซึ่งตัวอย่างถูกให้ความร้อนจาก อุณหภูมิห้อง ถึง 400 °C (5 °C /นาที่) และคงที่ไว้ที่ 400 °C เป็นเวลา 30 นาที และทำให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง

สำหรับการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (PXD) ได้ดำเนินการโดยใช้ Bruker D8 Discover diffractometer ด้วยแหล่งกำเนิด $Cu K\alpha$ (1.54184 Å) โดยบรรจุตัวอย่างในโคมใส่ตัวอย่างสุญญากาศที่หุ้มด้วยโพลีเมทิลเมทาคริลิต (PMMA) และวัดค่าในช่วง 2theta ระหว่าง 10-90° และ 400 วินาที/ขั้นตอน

การตรวจวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (XAS) รวมทั้งการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ใกล้โครงสร้างขอบ (XANES) และโครงสร้างการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แบบขยาย (EXAFS) ถูกดำเนินการที่ลำแสง SUT-NANOTEC-SLRI XAS (BL5.2, พลังงานอิเล็กตรอน 1.2 GeV) สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (SLRI), นครราชสีมา, ประเทศไทย [65,66]

3.3 การศึกษาคุณสมบัติระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางกายภาพของวัสดุคาร์บอนที่มีการเติมโลหะ Ni

3.3.1 การเตรียมตัวอย่างเส้นใยคาร์บอนระดับนาโน (ACNF) ที่เติมอนุภาคโลหะ Ni

สารละลายตั้งต้นสำหรับเส้นใยคาร์บอนระดับนาโนเมตรถูกเตรียมจากโพลีอะคริโลไนไทรล์ (Polyacrylonitrile, PAN, Haihang Industry Co., Ltd., China) และ 10% w/w โพลีไวนิลพิโรไลโดน (Polyvinylpyrrolidone, PVP, $M_w = 1.3 \times 10^6$ g/mol, Sigma- Aldrich) ในไดเมทิลฟอร์มามิด (N,N-dimethylformamide, DMF, Sigma-Aldrich) และคนให้เข้ากันที่อุณหภูมิห้องนาน 12 ชั่วโมง สารละลาย PAN-PVP ถูกเติมลงในอ่างพลาสติก กระบวนการอิเล็กโตรสปินนิ่งถูกดำเนินการที่อุณหภูมิห้องโดยใช้ Nanospider™ needle-less electrospinning technique (an Elmarco NS LAB 500, USA) เส้นใยพอลิเมอร์หลังถูกเตรียมขึ้นโดยใช้เทคนิคอิเล็กโตรสปินนิ่ง (Electrospinning) ถูกนำมาผ่านกระบวนการคาร์บอนเซชัน (Carbonization) เพื่อทำให้เป็นวัสดุคาร์บอน และการกระตุ้นทางเคมีด้วยความร้อนและสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น สารละลายโพลีอะคริโลไนไทรล์ความเข้มข้น 8 % w/w ถูกเตรียมโดยละลายโพลีอะคริโลไนไทรล์ (PAN) มีระยะระหว่างอ่างและเป้ารับเท่ากับ 21 cm. และแหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากำลัง 40-45 kV จากนั้นเส้นใยระดับนาโนเมตรของ PAN ถูกนำมาอบ และทำให้เสถียร (stabilization) ที่ 70 °C เวลา 5 ชั่วโมง และที่ 280 °C ในบรรยากาศปกติ 3 ชั่วโมง ตามลำดับ และผ่านกระบวนการทำให้เป็นคาร์บอนด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1000 °C ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนนาน 1 ชั่วโมง ในขั้นตอนของการกระตุ้นทางเคมี เส้นใยคาร์บอนระดับนาโนเมตรที่ได้ถูกนำมาแช่ในสารละลาย KOH เข้มข้น 30% w/v ที่อุณหภูมิ 80 °C นาน 2 ชั่วโมง จากนั้นนำมาผึ่งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เเผาที่อุณหภูมิ 800 °C (5 °C/min) ภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนนาน 45 นาที จนได้เส้นใยคาร์บอนระดับนาโนเมตร (Activated carbon nanofibers, ACNF*) จากนั้น ACNF* ที่ได้จะถูกนำมาแช่ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.5 M นาน 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง กรองและล้างด้วยน้ำ DI จนได้ค่า pH ~ 6 สำหรับเส้นใยคาร์บอนระดับนาโนเมตรที่ใช้เปรียบเทียบกับถูกเตรียมโดย 18% w/w สารละลายโพลีอะคริโลไนไทรล์ที่ใช้วิธีเดียวกันกับการเตรียม ACNF* โดยให้ชื่อตัวอย่างว่า ACNF ตัวอย่างทั้งสองถูกนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

อนุภาคนาโนโลหะนิกเกิล (5, 10 และ 20 wt. %) ถูกเติมบน ACNF* โดยวิธีการทำให้เปียก โดยใช้ นิกเกิลไนเตรตเฮกซาไฮเดรต (nickel (II) nitrate hexahydrate, $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $M_w = 290.7$ g/mol, Loba Chemie)เป็นสารตั้งต้นของโลหะนิกเกิล จากนั้นโลหะนิกเกิล (~10 g) ถูกกระจายใน 24.80, 49.55 และ 99.10 % w/v ของ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ในอะซิโตน 10 mL โดยการสั่น (sonicate) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อเตรียม 5, 10, and 20 wt. % Ni-doped ACNF* ตามลำดับ อะซิโตนถูกระเหยโดยการกวนผสมที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำให้แห้งที่ 100 °C ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตัวอย่าง ACNF* ที่ถูกเติมด้วย $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ถูกรีดิวซ์ที่ 350 °C ภายใต้ 5 % H_2/Ar เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ ACNF*-5%Ni, ACNF*-10%Ni และ ACNF*-20%Ni ตามลำดับ เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดออกซิเดชันของอนุภาคโลหะนิกเกิล ตัวอย่างทั้งหมดหลังการเตรียมได้รับการจัดการภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

3.3.2 การเตรียมตัวอย่างวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้น (HCS) ที่เติมอนุภาคโลหะ Ni

การสังเคราะห์ซิลิกา (SiO_2) ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมระดับนาโนโดยใช้ Tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98%, Acros Organics) เป็นแหล่งซิลิกา [67] โดยนำ ethanol 292.50 mL ผสมกับน้ำ DI 50.00 mL ในบีกเกอร์ขนาด 1000 mL คนให้เข้ากัน แล้วเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (30% Analytical grade, Carlo Erba) จำนวน 16.00 mL ตั้งคนทิ้งไว้เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติม Tetraethyl orthosilicate (TEOS) 10.00 mL และคนสารละลายแบบเร็วเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นตั้งบีกเกอร์สารละลายทิ้งไว้ 12 ชั่วโมงเพื่อให้ตกตะกอน แล้วนำไป Centrifuge เพื่อแยกตะกอนของ SiO_2 ออกไปอบให้แห้งที่ 70°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่ 550°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง นำ SiO_2 ที่เผาเสร็จแล้วแช่ด้วย 1M HCl 1 นาน 1 ชั่วโมง และล้างด้วยน้ำ DI อีก 3 ครั้ง ตามด้วย ethanol 1 ครั้ง แล้วอบให้แห้งที่ 80°C

การสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้น (Hierarchical carbon scaffold, HCS) จากเมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน (Melamine-formaldehyde resin) และ SiO_2 ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมระดับนาโน เพื่อเป็นสารตั้งต้นและแม่แบบสำหรับโครงสร้างรูพรุน ตามลำดับ [68] โดยผสมผงเมลามีน(99%, Acros Organics) จำนวน 25.0056 กรัม น้ำ DI 62.50 mL และ ฟอรั่มัลดีไฮด์(37% w/v, Carlo Erba) ปริมาตร 50.00 mL คนให้เข้ากันพร้อมกับให้ความร้อนไปที่ 85°C จนกระทั่งได้สารละลายใส จึงลดอุณหภูมิเตาให้ความร้อนลงมาที่ 40°C ค่อยๆเท SiO_2 (15.0025 g) ที่กระจายในน้ำ 300 mL ลงไปในสารละลายพอลิเมอร์พร้อมกับคนตลอดเวลาที่ 40°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้น ค่อยๆเติม 2M HCl จนสารละลายมี pH~4.5 จะเห็นว่าพอลิเมอร์เริ่มจับตัวเป็นก้อนและตกตะกอน แล้วตั้งทิ้งไว้ที่ 40°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้น กรองและล้างตะกอนด้วยน้ำ DI และ Ethanol แล้วนำไปอบให้แห้งที่ 60°C จะได้ผงสีขาวของวัสดุคอมโพสิตของเมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์/ SiO_2 จากนั้น นำไปอบต่อที่อุณหภูมิ 180°C เพื่อ stabilize เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วเผาให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800°C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำคาร์บอนที่ได้ไปแช่ 15 wt.% HF เพื่อกำจัด SiO_2 spheres เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำ DI จนเป็นกลาง แล้วจึงนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120°C ในขั้นตอนของการกระตุ้นทางเคมี โดยการนำคาร์บอนที่ได้มาแช่ในสารละลาย KOH เข้มข้น 30% w/v ที่อุณหภูมิ 80°C นาน 2 ชั่วโมง จากนั้นนำมาผึ่งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง เผาที่อุณหภูมิ 800°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) ภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนนาน 15 นาที แล้วนำมาแช่ในสารละลายกรด HCl ความเข้มข้น 0.5 M นาน 30 นาที ที่อุณหภูมิห้อง กรองและล้างด้วยน้ำ DI จนได้ค่า pH ~ 6 แล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

การติดโลหะ Ni ลงบน HCS โดยละลาย nickel (II) nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Mw = 290.7 g/mol, Loba Chemie) ด้วยตัวทำละลายอะซิโตน (acetone) ให้มีความเข้มข้นของโลหะ Ni ที่ 2, 5 และ 10 wt. % ของคาร์บอน จากนั้นเติม HCS แช่ลงในสารละลาย Ni และตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องนาน 24 ชั่วโมง จนตัวทำละลายเกือบแห้ง จากนั้นนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) ภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 8 ชั่วโมง แล้วให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 300°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) ภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊ส 5% H_2 ใน Ar เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อให้ได้เป็นตัวอย่าง HCS ที่เติมโลหะ Ni โดย

กำหนดชื่อตัวอย่างเป็น HCS-2% Ni, HCS-5% Ni, และ HCS-10% Ni สำหรับ HCS ที่เติม 2, 5 และ 10 wt. % Ni ตามลำดับ

3.3.3 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวอย่าง

ปริมาณโลหะ Ni ที่ถูกเติมในตัวอย่างถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค emission spectrometry (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 7300DV) ด้วยวิธีการทดสอบ ASTM D6357 ตัวอย่างก่อนการทดสอบถูกเตรียมโดยนำตัวอย่าง (~0.20 กรัม) ถูกบดและผสมกับ aqua regia 20 mL และ HCl เข้มข้น จากนั้นให้ความร้อนจนถึง 130-150 °C และเก็บไว้ที่สภาวะไอโซเทอร์มอลจนแห้ง ตัวอย่างที่ได้จะถูกละลายใน HNO₃ เข้มข้น 1 mL และน้ำ (DI) 20 mL ให้ความร้อนถึง 90-100 °C และทำให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง สารละลายตัวอย่างที่เจือจางด้วยน้ำถูกใช้สำหรับการวัด และใช้สารละลาย Ni (NO₃)₂ เข้มข้น 1-20 ppm เป็นสารละลายมาตรฐาน

การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและธาตุองค์ประกอบของตัวอย่าง ACNF และ HCS ที่เติมโลหะ Ni ด้วยเทคนิค scanning electron microscopy (SEM) เทคนิค energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) และการวิเคราะห์ตำแหน่งธาตุ (Elemental mapping) โดยใช้เครื่อง SEM Auriga จากบริษัท Zeiss ประเทศเยอรมนี และ EDS จาก EDAX Inc. สหรัฐอเมริกา โดยติดตัวอย่างลงบนฐานรองด้วยกาวเงิน (Silver glue) และเคลือบผิวตัวอย่างด้วยโลหะนำอิเล็กตรอน (Au)

พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area), ขนาดรูพรุน (Pore size), และปริมาตรของรูพรุน (Pore volume) ของตัวอย่าง HCS และ HCS ที่เติมโลหะ Ni ถูกวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค N₂ adsorption-desorption (BELSORP-mini II surface area and pore size analyzer, Bel-Japan โดยนำตัวอย่างที่ทราบค่าน้ำหนักที่แน่นอน ไปกำจัดความชื้นและโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุตัวอย่างภายใต้สภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 12 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 573 K จากนั้นนำไปวัดไอโซเทอม (Isotherm) ของการดูดซับและการคายที่ช่วงความดันแก๊สไนโตรเจน 0-1 (p/p₀) ภายใต้สภาวะอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว

การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างด้วยเทคนิค powder X-ray diffraction (PXRD) โดยใช้เครื่อง Bruker D2 PHASER ซึ่งใช้แหล่ง x-ray ประเภท Cu K α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm) ทำการทดสอบในช่วง 2 θ เท่ากับ 10-100° โดยใช้ scanning step 0.02°/วินาที

สเปกตรัมรามานของตัวอย่างถูกวัดด้วยเครื่อง NT-MDT NTEGRA Spectra ที่ต่อกับ Olympus microscope ซึ่งตำแหน่งเลเซอร์จะถูกโฟกัสด้วยเลนส์ที่มีกำลังขยาย 100x โดยใช้ความยาวคลื่นเลเซอร์ 532 nm เวลาในการวัด 10 s จำนวน 12 รอบ และใช้พีครามานของซิลิโคนที่ตำแหน่ง 521 cm⁻¹ ในการปรับเทียบ และใช้โปรแกรม Magic Plot สำหรับการทำให้ deconvolution [69,70]

ชุดอุปกรณ์สำหรับตรวจวัดปริมาณไฮโดรเจนที่ดูดซับ/ปลดปล่อยถูกออกแบบให้สามารถทำงานได้อย่างอัตโนมัติผ่านการควบคุมด้วยโปรแกรม LabView (รูปที่ S1 ในภาคผนวก ก.) โดยทำการบรรจุผงตัวอย่าง (0.5-1.0 กรัม) ลงในภาชนะบรรจุตัวอย่างซึ่งทำจากวัสดุสแตนเลสที่ทนความแรงดันสูง (316SS, Swagelok) ภายใต้บรรยากาศก๊าซอาร์กอนใน glove box แล้วนำมาต่อเข้ากับเครื่อง Sievert - type apparatus การเปลี่ยนแปลงความดันภายในระบบจะถูกตรวจวัดโดย Pressure transducer 0-100 bar (Kistler type 4260A) และ Thermocouple (K-type, rang -250 - 1300 °C, SL heater) ซึ่งใช้สำหรับอ่าน

ค่าความดันในการทดสอบการดูดซับไฮโดรเจน และอุณหภูมิ ตามลำดับ ในระหว่างกระบวนการทดสอบจะมีโซลินอยด์วาล์ว (Bürkert Type 0255) คอยทำหน้าที่เปิด-ปิดเพื่อจ่ายแก๊สไฮโดรเจน และอุปกรณ์ตรวจวัดและควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (Mass flow controller, MFC, a Bronkhorst EL-FLOW High pressure model F-221M-RAD-22-V) ที่ใช้ในการทดสอบเพื่อวัดปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยออกมาในระหว่างกระบวนการปลดปล่อยไฮโดรเจน มีช่วงอัตราการไหลที่วัดได้เท่ากับ 0-0.1 standard L/min (SLM) ที่อุณหภูมิมาตรฐาน(T_s) และความดันมาตรฐาน(P_s) คือ 294.95 K และ 1.0167 bar ตามลำดับ สัญญาณอุณหภูมิ ความดัน และอัตราการไหลของแก๊สที่เกิดขึ้น จะถูกอ่านค่าและถ่ายโอนไปแสดงผลยังคอมพิวเตอร์ด้วย Datalogger (National Instruments NI USB-6009 และ Wisco AI210) ก่อนการทดลอง ทำการหาปริมาตรของตัวอย่างและเซลล์อ้างอิงให้เท่ากัน โดยเซลล์อ้างอิงใช้ทรายแทนตัวอย่าง การดูดซับไฮโดรเจนดำเนินการด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 °C ภายใต้สุญญากาศเป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นการทดสอบถูกทำที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 20 -100 bar เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เมื่อการดูดซับไฮโดรเจนเกิดสมบูรณ์ทำการปรับความดันเซลล์ตัวอย่างและเซลล์อ้างอิงให้เท่ากันเพื่อทำการศึกษาการปลดปล่อยไฮโดรเจน ปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยดำเนินการโดยให้ความร้อนที่ 50 °C (5 °C/min) ปริมาณไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมาจะถูกวัดด้วย MFC ปริมาตรไฮโดรเจนที่ถูกปลดปล่อยจากตัวอย่างที่สภาวะมาตรฐานของ MFC (V_s) สามารถคำนวณได้โดยการอินทิเกรตพื้นที่ใต้กราฟที่พล็อตระหว่างอัตราการไหลของแก๊ส (SCCM หรือ standard liter per minute, SLM) กับเวลา (นาที) จากนั้นจึงนำค่า V_s มาคำนวณหาปริมาตรแก๊สที่สภาวะ Standard Temperature and Pressure หรือ STP (V_{STP}) เพื่อนำไปคำนวณหาจำนวนโมลของแก๊สไฮโดรเจน (n_{H_2}) และความจุไฮโดรเจนโดยน้ำหนัก ดังสมการที่ (1)-(3)

$$V_{STP} = \frac{P_s \cdot V_s \cdot T_{STP}}{T_s \cdot P_{STP}} \quad (1)$$

$$n_{H_2} = \frac{V_{STP}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad (2)$$

$$\text{ความจุไฮโดรเจนโดยน้ำหนัก (wt. \% H}_2\text{)} = \frac{n_{H_2} \times 2.016 \text{ g/mol}}{\text{Sample weight (g)}} \times 100 \quad (3)$$

เมื่อกำหนด V_s (SL) และ V_{STP} (L) คือ ปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนที่สภาวะมาตรฐานของ MFC ($T_s = 294.95$ K และ $P_s = 1.0167$ bar), และที่สภาวะอุณหภูมิและความดันมาตรฐาน ($T_{STP} = 273.15$ K และ $P_{STP} = 1.0133$ bar) ตามลำดับ n_{H_2} คือ จำนวนโมลของแก๊สไฮโดรเจน (mol) และค่าปริมาตรต่อโมลมาตรฐาน (Molar volume) ของแก๊ส เท่ากับ 22.4 L/mol

การศึกษาประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตรอน (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) ขนาด 20 W (Horizon 20W PEM Fuel cell, จาก Fuel Cell Store, USA) ที่ประกอบด้วย 13 single-cells ที่ใช้ไฮโดรเจนที่อัตราการไหลที่ 0.10 SLM จากตัวอย่าง HCS-2%Ni ปริมาณ 0.7226 g. ที่บรรจุในถ้วยใส่ตัวอย่างขนาด 3.25 mL ที่สภาวะอุณหภูมิและความดันบรรยากาศปกติ โดยใช้เครื่อง N3304A 300 W Electronic Load Module (Keysight Technologies, USA) วัดค่าในโหมดการทดลองแบบกระแสคงที่ (Constant current (CC) mode) ที่ช่วง 0.005-0.9 A. โดย

ค่อยๆปรับเพิ่มกระแสที่ละ 0.01 A และปล่อยให้คงที่เป็นเวลา 5 วินาที นอกจากนี้ ยังทำการศึกษาประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าเป็นจำนวน 8 รอบ โดยตั้งค่ากระแสคงที่ที่ 0.71 A เพื่อเป็นการศึกษาความเสถียรของการจ่ายไฮโดรเจนให้แก่เซลล์เชื้อเพลิง PEMFC โดยตัวอย่าง HCS-2% Ni

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) ได้ดำเนินการที่ระบบลำเลียงแสง BL5.2a ซึ่งเป็นความร่วมมือระหว่างมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี-นาโนเทคโนโลยี-สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน ที่อยู่ภายในห้องปฏิบัติการแสงสยาม ของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน(องค์การมหาชน) โดยใช้เครื่อง PHI5000 Versa Probe II (ของบริษัท ULVAC-PHI ประเทศญี่ปุ่น) ที่มีแหล่งกำเนิดแสงX-ray ชนิด Al K α (1.486 keV) โดยใช้ Pass energy ที่ 46.95 eV และ step size ที่ 0.05 eV ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน (Binding energy) ของแต่ละธาตุที่วัดได้จากตัวอย่างจะถูกปรับเทียบกับพีคของ C 1s (284.8 eV) และวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Multipak

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค In-situ x-ray absorption spectroscopy (XAS) ได้ดำเนินการที่ระบบลำเลียงแสง BL2.2: TRXAS สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน [72] สเปกตรัมของ Ni K-edge x-ray absorption near edge structure (XANES) ถูกวัดด้วย transmission mode โดยใช้ผลึก Si (220) เป็น monochromator และ วิเคราะห์สเปกตรัมที่ได้ด้วยโปรแกรม Athena ในการทดลองต้องทำการอัดตัวอย่างให้เป็นเม็ดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 mm และบรรจุลงในเซลล์ใส่ตัวอย่างสำหรับการวัด time-resolved XANES ซึ่งทำการทดลอง Temperature programmed reduction (TPR) ภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการ 24 mL H₂/min โดยให้ความร้อนแก่ตัวอย่างไปที่อุณหภูมิ 450 °C (5 °C/min) และปล่อยให้คงที่ที่ 450 °C เป็นเวลา 60 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง และสำหรับตัวอย่าง HCS ที่เติมโลหะ Ni ตัวอย่างจะถูกทดสอบการทำปฏิกิริยาดูดซับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 25 °C ภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการ 24 mL H₂/ min เป็นเวลา 20 นาที และสำหรับตัวอย่าง ACNF ที่เติมโลหะ Ni การทดสอบการดูดซับไฮโดรเจน ทำโดยการทำให้ตัวอย่างที่ถูกบดอัดเย็นลงจนถึง 30 °C ภายใต้ 24 mL/min และคงรักษาที่สภาวะไอโซเทอร์มอลเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นทำการทดสอบการปลดปล่อยไฮโดรเจนโดยให้ความร้อนกับตัวอย่างจนถึง 200 °C (5 °C /min)

3.3.4 การศึกษาด้วยวิธีการสร้างแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ (Computations)

การคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Spin-polarized density functional theory, DFT) ดำเนินการโดยใช้ Vienna ab initio Simulation Package (VASP 5.3) [73-73] โปรแกรม Perdew-Burke-Ernzerhof ถูกใช้ศึกษาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน [73] ความสัมพันธ์ระหว่างนิวเคลียสและอิเล็กตรอนอธิบายด้วยวิธี projector augmented wave [74] การศึกษารองอันตรกิริยาของ van der Waals ถูกศึกษาด้วย Grimme's scheme of DFT-D3 corrections [75-76] การศึกษาพลังงาน plane wave cut-off ถูกเลือกให้เป็น 500 eV การรวมของพลังงานทั้งหมดถูกกำหนดเป็น 10⁻⁶ eV โดยแรง convergence of ionic relaxation กำหนดเป็น 0.02 eV/Å แบบจำลองของตัวอย่างประกอบด้วย cluster ของ Ni₁₃ [77,78,79] ที่รองรับด้วย pyrrolic graphene [80] ถูกใช้เป็นโมเดลตาข่ายขนาด 3x3x1 k-point mesh ในเขต Brillouin [81] เพื่อหลีกเลี่ยงปฏิกิริยาระหว่างโครงสร้างทำโดยการเพิ่มพื้นที่สุญญากาศขนาด 15 Å การศึกษาค่าความเสถียรของการดูดซับไฮโดรเจน ใช้การจำลอง ab initio molecular dynamic (AIMD) ในชุด NVT โดยใช้ตัว

ควบคุมอุณหภูมิ Nos'e-Hoover [82] การจำลองดำเนินการเป็นเวลา 1 ps โดยมีขั้นตอนเวลา 0.5 fs เนื่องจากเซลล์ขนาดใหญ่ การรวมโซน Brillouin ถูกสุ่มตัวอย่างที่จุด Γ -point เท่านั้น และเพื่อยืนยันผลการทดลองข้างต้น จึงได้ทำการศึกษาโดยการจำลองสเปกตรัม Ni K-edge XANES ทางเคมีคำนวณ เพื่อเปรียบเทียบผลทางการทดลอง โครงสร้าง cluster ของ Ni₁₃ บนโพรโรลิกกราฟินที่ได้จากการคำนวณ DFT ถูกใช้เป็นข้อมูลแก่ FEFF8.2 [83] เพื่อจำลองสเปกตรัม Ni K-edge XANES ใช้ Hedin-Lundqvist ศึกษาศึกษาภาพในการแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ 0.5 eV [84] และรัศมีสำหรับการคำนวณศึกษาภาพและการกระเจิงถูกตั้งค่าไว้ที่ 0.65 และ 0.80 นาโนเมตรตามลำดับ

3.4 การศึกษาและพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพที่มีเอนไซม์แซนทีนออกซิเดสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนดและแคโทดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพ

ทำการเตรียมขั้วไฟฟ้าแอโนดลงบนพื้นผิวของอิเล็กโทรดสำเร็จรูปชนิด screen-printed ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 4 มิลลิเมตร โดยขั้วไฟฟ้าผ่านการตัดแปรด้วย single-walled carbon nanotubes (SWCNT) ที่มีหมู่ฟังก์ชัน carboxyl ทำการผสมองค์ประกอบที่ใช้ในการตัดแปรขั้วแอโนด โดยมีองค์ประกอบและปริมาณดังต่อไปนี้ โพลีเมอร์รีดอกซ์จากสารเชิงซ้อนของออสเมียม 40 μg เอนไซม์แซนทีนออกซิเดส (Xanthine oxidase, XOD) 14.7 μg เอนไซม์คาตาเลส (Catalase, CAT) 5 μg และสารครอสลิงกิง (Crosslinking reagent) Poly (ethylene glycol) diglycidyl ether 21 μg ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟต ในปริมาตรรวม 8 μL ทิ้งขั้วไฟฟ้าแอโนดให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเก็บขั้วแอโนดไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 10 ชั่วโมงก่อนการใช้งาน

ขั้วไฟฟ้าแคโทดซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์อิเล็กตรอนจากขั้วแอโนด สามารถเตรียมได้จากการดัดแปลงจากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา¹³⁸ โดยใช้เอนไซม์ 2 ชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลูโคสตามด้วยปฏิกิริยาของรีดักชันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นไปตามรูปที่ นำขั้วไฟฟ้าแกรไฟต์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 mm มาปรับพื้นผิวให้มีความสม่ำเสมอโดยขัดด้วยกระดาษทรายที่มีความหยาบเล็กน้อยไปหาที่มีความละเอียด จากนั้นทำการตัดแปรขั้วไฟฟ้าแกรไฟต์ด้วยวัสดุ Multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการตรึงเอนไซม์บนขั้วไฟฟ้า มีการตัดแปรโมเลกุลของ Pyrenebutyric acid N-hydroxysuccinimide ester (PBASE) เพิ่มเติมเพื่อช่วยสร้างพันธะโควาเลนต์ระหว่างเอนไซม์กับขั้วไฟฟ้า จากนั้นทำการเติมเอนไซม์ฮอร์สเซอร์ดิช เพอร์ออกซิเดส (Horseradish peroxidase, HRP) ลงไป 16 μg ทิ้งไว้ให้แห้ง จากนั้นจึงเติมเอนไซม์กลูโคสออกซิเดส (Glucose oxidase, GOx) ปริมาณ 30 μg ลงบนชั้นของเอนไซม์ฮอร์สเซอร์ดิช เพอร์ออกซิเดสและทิ้งไว้ให้แห้ง สุดท้ายทำการเก็บขั้วไฟฟ้าแคโทดดังกล่าวไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 10 ชั่วโมงก่อนการใช้งาน

3.4.2 การศึกษาถึงคุณลักษณะและสภาวะที่เหมาะสมในการใช้งานขั้วไฟฟ้าแอโนดและการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพที่เตรียมได้โดยวิธีการวัดทางเคมีไฟฟ้า

ทำการศึกษาขั้วไฟฟ้าแอโนดเพื่อประเมินถึงประสิทธิภาพของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างเอนไซม์และขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี โดยให้ขั้วไฟฟ้าที่ตัดแปรด้วยเอนไซม์ (แอโนดหรือแคโทด) เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ใช้ขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl 3 M KCl เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ขั้วไฟฟ้าที่ทำจากขดลวด Pt เป็นขั้วไฟฟ้า

ช่วย ส่วนการวัดแบบแอมแปโรเมตรจะทำการวัดที่ความต่างศักย์คงที่เท่ากับ 0.28 V เทียบขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl 3 M KCl

การทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพจะทำการวัดโดยการจัดขั้วไฟฟ้าแอโนดและแคโทดให้เชื่อมต่อกันโดยขั้วแอโนดจะต่อเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ส่วนขั้วไฟฟ้าแคโทดจะต่อกับเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงกับขั้วไฟฟาร่วม จากนั้นทำการจุ่มขั้วไฟฟ้าทั้งสองลงในสารละลายที่มีสารแชนทินและกลูโคสเข้มข้น 500 μ M และ 100 mM ตามลำดับ โดยในขณะการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพนี้ จะทำการหมุนคนสารละลายโดยใช้เครื่องปั่นคนด้วยแท่งเหล็กด้วยอัตราการหมุน 500 rpm ทำการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายจากเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพ (Open circuit voltage, OCV) จากนั้นจึงทำการวัดค่ากระแสที่ได้จากศักย์ไฟฟ้าค่าต่างๆ ที่วัดเทียบกับค่าศักย์ OCV ของเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อนำมาพล็อตในรูปของกราฟ Polarization และกราฟพลังงาน (Power curve)

3.5 การศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาจากสารประกอบเชิงซ้อน Ni-dinuclear ในปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจน

3.5.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน Ni-dinuclear (Ni-Paco)

ทำการสังเคราะห์ลิแกนด์ PATH โดยดัดแปลงจากงานวิจัยของ Chang¹³⁹ นำสาร isobutylene sulfide (7.12 กรัม 80 มิลลิโมล) มาละลายในตัวทำละลาย Acetonitrile ปริมาตร 80 มิลลิลิตร ค่อยๆหยดสารละลายที่เตรียมได้นี้ลงในสารละลายของ 2-(2-methylaminoethyl)pyridine (10.9 กรัม 74 มิลลิโมล) ในตัวทำละลาย Acetonitrile ปริมาตร 40 มิลลิลิตร หลังจากให้ความร้อนของผสมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นระเหยเอาตัวทำละลายออกโดยใช้เครื่อง Rotary evaporator จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ที่มีลักษณะเป็นน้ำมันสีเหลืองมาทำการแยกให้บริสุทธิ์โดยใช้วิธีโครมาโทกราฟีแบบแฟลชคอลัมน์ที่มีซิลิกาเจลเป็นวัสดุภาคคงที่ และใช้ไดคลอโรมีเทนผสมกับเมทานอลในตัวชะสารออกจากคอลัมน์ในอัตราส่วน 18 ต่อ 2 ตามลำดับ สุดท้ายจะได้ลิแกนด์ PATH-H น้ำหนัก 5.8 กรัม คิดเป็น 26 mmol

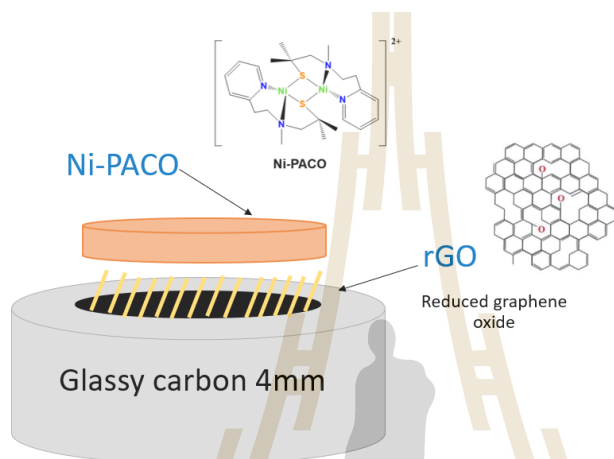
จากนั้นทำการสังเคราะห์สารเชิงซ้อน Ni-Paco โดยการเตรียมสารละลายลิแกนด์ PATH-H (700 มิลลิกรัม 3.1 มิลลิโมล) ผสมกับ NaOH (0.14 กรัม 3.5 มิลลิโมล) ลงในเมทานอลปริมาตร 70 มิลลิลิตร และคนผสมสารละลายเป็นเวลา 45 นาทีเพื่อให้เกิดเป็นลิแกนด์ในรูปเกลือของโซเดียม (NaPATH) จากนั้นเตรียมสารละลาย $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.143 กรัม 3.14 มิลลิโมล) ในเมทานอล 15 มิลลิลิตร และหยดสารนี้ลงในของผสมที่มีเกลือ NaPATH คนของผสมดังกล่าวเป็นเวลาต่อเนื่อง 24 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารที่มีสีแดงเข้ม นำของผสมไปกรองออกด้วยระบบกรองสุญญากาศ จากนั้นนำสารผลิตภัณฑ์ไปตกผลึกอีกครั้งในเมทานอล โดยร้อยละผลิตภัณฑ์ของ Ni-Paco ที่สังเคราะห์ได้คิดเป็นร้อยละ 56

3.5.2 การดัดแปรขั้วไฟฟ้าสำหรับทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจนในสภาวะกรด

ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Paco ถูกตรึงบนขั้วไฟฟ้าทำงานที่ทำมาจากกลาสคาร์บอน ก่อนใช้ขั้วไฟฟ้าทำงานให้ขั้วไฟฟากลาสคาร์บอนด้วยอนุภาคอะลูมินา และนำขั้วไฟฟ้าไปทำความสะอาดในเครื่องทำความสะอาดแบบสั่นเป็นเวลา 2 นาที หลังจากท่ขั้วไฟฟ้าแห้ง ให้ทำการดัดแปรด้วยการเติมกราฟีนออกไซด์ (0.5 มิลลิกรัม ต่อ มิลลิลิตร) 6 ไมโครลิตร จากนั้นนำไปรีดิวซ์ด้วยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี ในสารละลายบัฟเฟอร์ ซีเตรท

พอสเฟต pH 6.5 ที่ขั้วไฟฟ้าให้แก่งที่อุณหภูมิห้องก่อนเติมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Paco เข้มข้น 2.5 มิลลิโมลาร์ 20 ไมโครลิตร และทิ้งขั้วไฟฟ้าผ่านการตัดแปรรแล้วไว้ที่อุณหภูมิห้อง โดยรูปแบบขั้วไฟฟ้าที่ตัดแปรรได้เพื่อใช้ศึกษาการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจะเป็นไปดังรูปที่ 3.1

การวัดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทำในสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.5 โมลาร์ ในระบบเซลล์เคมีไฟฟ้าที่มี 3 ขั้วไฟฟ้า โดยใช้ลวด Pt เป็นขั้วไฟฟ้าช่วยและใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Saturated Calomel Electrode (SCE) สารละลายจะมีการเติมแก๊สอาร์กอนลงไปอย่างน้อย 30 นาทีก่อนเริ่มการวัดและระหว่างการวัดเพื่อไล่แก๊สออกซิเจนซึ่งเป็นตัวรบกวนการศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของโปรตอนที่ศึกษา



ภาพที่ 3.1 การตัดแปรรขั้วไฟฟ้าสำหรับการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนโดยมีสาร Ni-Paco เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

3.5.1 แหล่งที่มาของข้อมูล

3.5.1.1 สรรวจรวบรวมข้อมูลของวัสดุที่ใช้ในการผันพลังงานความร้อนเป็นไฟฟ้าจากแหล่งข้อมูลหรืองานวิจัยต่างๆ

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectrics material) คือ วัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยใช้ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิของจุดสองจุด โดยอิเล็กตรอนจะเดินทางจากจุดที่มีอุณหภูมิสูงไปยังจุดที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าบนวัสดุ ทำให้เกิดขั้วไฟฟ้าและความต่างศักย์ ซึ่งสามารถนำพลังงานไฟฟ้าที่ได้มาใช้ประโยชน์ได้ ปัจจุบันมีการนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ไปประยุกต์ใช้หลากหลายด้าน อาทิ

- รถยนต์ประหยัดพลังงาน โดยติดตั้งเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ท่อไอเสียรถยนต์ ด้านที่อยู่ติดกับท่อไอเสียจะเป็นด้านที่มีอุณหภูมิสูง ส่วนด้านที่อยู่ในอากาศด้านนอกรถก็จะเป็นด้านที่อุณหภูมิต่ำ ความต่างระหว่างอุณหภูมิสองจุดนี้สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าเพื่อนำไปช่วยขับเคลื่อนของรถยนต์ได้

- การชาร์จแบตเตอรี่สมาร์ทโฟน โดยอาศัยการเคลื่อนไหวของร่างกาย เช่น การเดิน หรือการวิ่ง เป็นต้น วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ยังสามารถนำไปผลิตได้เป็น 2 โมดูล คือ 1) ใช้ความร้อนเปลี่ยนเป็นไฟฟ้า โดยใช้ความร้อนที่สูญเสียจากอุปกรณ์ ให้ความร้อนต่างๆ ผันเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ โดยจะใช้ในประเทศในเขตนานแถบทางยุโรป 2) ใช้ไฟฟ้าผันเป็นความร้อนหรือความเย็นได้ โดยนำไปใช้ในสารให้ความเย็น CFC ในตู้เย็นได้

จากคุณสมบัติพิเศษของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกข้างต้น วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจึงเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจอย่างมากสำหรับการพัฒนาต่อยอดในการสร้างเครื่องกำเนิดไฟฟ้า (thermoelectric generator) หรือเครื่องทำความเย็น (thermoelectric cooler) ปัจจุบันวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า ZT สูง ที่รู้จักดี ได้แก่ BiTe Sb₂Te₃ และ PbTe แต่สารประกอบเหล่านี้ยังมีข้อจำกัด คือ ราคาแพง ไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และไม่เสถียรทางความร้อนที่อุณหภูมิสูง¹³⁰ เพื่อก้าวข้ามข้อจำกัดเหล่านี้ การวิจัยและพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อก่อให้เกิดองค์ความรู้ใหม่จึงจำเป็นอย่างยิ่ง ในปัจจุบันมีงานวิจัยที่รายงานว่าสารกึ่งตัวนำผสมโลหะ ที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี มีความต้านทานความร้อนสูง อาทิ SnSe SnS Ag₂Se และ Zn₄Sb₃ แสดงสมบัติการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี ดังแสดงในตารางที่ 1 นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาสารเทอร์โมอิเล็กทริกโดยการเจือสารตัวนำประสิทธิภาพสูง เช่น ท่อนาโนคาร์บอน (CNT) การเจือด้วยอนุภาคเงิน¹⁴⁰ และการเติมโลหะผสมอื่น ๆ

141

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์ เป็นวัสดุที่มีศักยภาพสำหรับการกักเก็บพลังงานความร้อนอุณหภูมิสูง เนื่องจากมีความเสถียรทางความร้อนและความเสถียรทางเคมีสูงสภาวะบรรยากาศที่เป็น Oxidizing atmosphere¹³² ซึ่งสารประกอบออกไซด์ Ag₂CuMnO₄ และ AgFeO₂ ยังไม่ได้รับการทดสอบสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก ดังนั้น โครงการวิจัยจึงมีความสนใจในการสังเคราะห์และพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจากสารประกอบออกไซด์ Ag₂CuMnO₄ และ AgFeO₂ และสารกลุ่มวัสดุกึ่งตัวนำ อาทิ Ag₂CuMnO₄ และ AgFeO₂ ให้มีคุณสมบัติสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี รวมถึงการพัฒนาเทอร์โมอิเล็กทริกแบบฟิล์มบางที่โค้งงอหรือยืดหยุ่นได้ สำหรับการนำไปสร้างต้นแบบอุปกรณ์แปลงพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า

ตารางที่ 3.1 แสดงสมบัติสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบกลุ่ม SnSe SnS Ag₂Se และ Zn₄Sb₃

Materials	ZT	Type	Temp. (K)	Power Factor ($\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$)	Synthesis Method	References
Ag ₂ Se	1.2	N	273 k	24.4	Magnetron sputtering	PerezTaborda <i>et al.</i> , 2018
Ag ₂ Se _{1.06}	0.84	N	300 K	30.10	spark plasma sintering	Mi <i>et al.</i> , 2014
Ag ₂ S _{0.5} Se _{0.5}	0.44	N	300 K	-	spark plasma sintering	Liang <i>et al.</i> , 2019
Ag _{1.9} Sn _{0.1} Se	0.9	N	300 K	4.5	Wet chemical process	Li <i>et al.</i> , 2020
Ag ₂ Se	0.7	N	317 K	-	Wet chemical process	Li <i>et al.</i> , 2020
Ag ₂ SeCh _y (y>0.01 Ch=Se, S)	1.0	N	300–375 K	32	Solid-state	Jood <i>et al.</i> , 2020
Bi ₂ Te ₃	0.4	P	300 K	-		Zhang <i>et al.</i> , 2012
Bi ₂ Te ₃	0.7	P	400 K	-	Arc-Melting Method	Gharsallah <i>et al.</i> 2016
Zn ₄ Sb ₃	0.81	P	600 K	-	Mechanical Alloying	Lee and Lin. 2018
SnSe	1.57	P	300-773 K	-	melting method	Qin <i>et al.</i> 2020
SnS	2.6	P	973 K	0.75	Mechanical alloying and spark plasma sintering:	Wei <i>et al.</i> , 2017
Zn ₄ Sb ₃	1.36	P	673 K	-	Hot pressing	Ahn <i>et al.</i> , 2011

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในประเทศไทยยังต้องมีการนำเข้าจากต่างประเทศและมีการประยุกต์ใช้อยู่ในวงแคบๆ เนื่องจากยังขาดความรู้ ความเข้าใจในหลักการทำงานของวัสดุชิ้นนี้ หากเราศึกษาจนสามารถปรับปรุงและพัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชิ้นนี้ จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลาย อัน

นำไปสู่การเพิ่มแหล่งพลังงานทางเลือกในอนาคต โดยทั่วไปมีหลายวิธีในการเตรียม เช่น การบดละเอียด (Grinding or Milling) ตกตะกอนร่วม (co-precipitate) และ hydrothermal เป็นต้น โดยมีเงื่อนไขและกลไกต่างๆในการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน^{142, 143}

วิธีการบดละเอียด (Grinding or Milling) เป็นการบดวัสดุที่ผ่านการบดหยาบมาแล้ว ให้มีขนาดของอนุภาคเล็กลงจนถึงขั้นละเอียดมาก (Pulverization) โดยการใช้การกระทบ, กระทบ และการเสียดสีกันระหว่างวัตถุกับ ตัวลูกบด (Grinding Media) และตัวบุผนังของหม้อบด (Lining) การที่เราจำเป็นต้องบดอนุภาคของวัตถุให้มีความละเอียดมาก (ต่ำกว่า 60 ไมครอนลงไป) ก็เพื่อที่จะช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างการเผาของวัตถุต่างๆ ที่อยู่ใต้อุณหภูมิของผลิตภัณฑ์เซรามิก เร็วขึ้น สมบูรณ์ขึ้น เพื่อให้ได้คุณสมบัติต่าง ๆ เช่น ความแข็งแรงหลังเผา, เปอร์เซ็นต์การดูดซึมน้ำ, ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนได้ตามที่เราต้องการ¹⁴⁴

ยิ่งไปกว่านั้นการพัฒนาเทอร์โมอิเล็กทริกในรูปแบบของฟิล์มบาง ซึ่งมีความเหมาะสมกับการใช้งานในชิ้นงานขนาดเล็ก รวมทั้งสามารถพัฒนาเทอร์โมอิเล็กทริกแบบฟิล์มบางที่โค้งงอหรือยืดหยุ่นได้ (flexible thin film thermoelectric) เพื่อรองรับการใช้งานที่หลากหลายได้ยิ่งขึ้น โดยการผสมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกับพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดี เช่น พอลิเมอร์ PEEDOT:PSS, พอลิเมอร์ PVDF (Park et al., 2013) เป็นต้น

3.5.1.2 ศึกษารวบรวมข้อมูลวัสดุจากงานวิจัยหรือโครงการต่าง ๆ ที่ผ่านมา ที่จะสามารถนำมาใช้เป็นข้อมูลในการคัดเลือกวัสดุสำหรับใช้ในงานวิจัย

วัสดุ AgFeO_2 (silver iron oxide) มีโครงสร้างผลึกแบบ Hexagonal มีความง่ายในการสังเคราะห์และใช้ต้นทุนในการสังเคราะห์ต่ำสังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ขนาดของอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีผิวสัมผัสที่ใหญ่ซึ่งเหมาะสมสำหรับการเอาไปประยุกต์ใช้ในด้าน energy application มีรายงานเกี่ยวกับการนำวัสดุ AgFeO_2 (silver iron oxide) ไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆเช่น ด้าน Electrochemical reactions of AgFeO_2 as negative electrode in Li- and Na-ion batteries ด้าน Photocatalyte เป็นต้น¹⁴⁵

วัสดุ SnSe เป็นเซมิคอนดักเตอร์ 2 มิติที่มีช่องว่างพลังงานทางอ้อม 0.86 – 1 eV; มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในเซลล์แสงอาทิตย์ ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เมื่อเร็ว ๆ นี้ SnSe ได้รับการพิจารณาว่าเป็นตัวเลือกที่แข็งแกร่งสำหรับการใช้งานการแปลงพลังงานเนื่องจากประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกสูง ($ZT = 2.6$ ในประเภท p และ 2.2 ในประเภท n) ซึ่งกำหนดส่วนใหญ่ให้พันธะ anharmonic ซึ่งนำไปสู่การนำความร้อนต่ำมาก ในปี 2014 Zhao et al.¹⁴⁶ รายงานว่าตีบุกซีลีไนด์ผลึกเดี่ยว (SnSe) มีค่า ZT สูงอย่างมีนัยสำคัญที่ 923 K ซึ่งได้รับความสนใจอย่างมาก โดย SnSe เป็นสารประกอบธรรมดา¹⁴⁷ ที่สามารถผลิตได้ด้วยวิธีการที่ค่อนข้างง่ายหลายวิธี เช่น วิธี Bridgeman-Stockbarger¹⁴⁸ vapor phase growth method¹⁴⁹ และวิธี solvothermal method¹⁵⁰ โครงสร้างผลึกของ SnSe เป็น Pnma ที่อุณหภูมิห้อง และชั้นแลตทิซต่างๆ จะรวมกันโดยพลังงาน Van der Waals¹⁵¹ ซึ่ง Chattopadhyay และคณะ¹⁵² พบว่าการเปลี่ยนเฟสโครงสร้างของ SnSe ซึ่งเปลี่ยนจากเฟส Pnma เป็น Cmcm ที่ 807 K เกิดขึ้นจากการเลี้ยวเบนของนิวตรอน ในโครงสร้างผลึกเฟส Pnma ของ SnSe, Sn-Se คือสายซิกแซก¹⁵³ ในขณะที่อยู่ในเฟส Cmcm

อะตอมของ Sn จะเคลื่อนที่ไปตามแกน c ทำให้สภาพแวดล้อมรอบๆ Sn มีความสมมาตรมากขึ้น ค่าคงที่แลตทิซ SnSe จะเปลี่ยนแปลงเสมอเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น¹⁵⁴ นั่นคือ ค่าคงที่แลตทิซของแกน a และ b ยังคงเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าคงที่แลตทิซของแกน c ยังคงลดลงจนกว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงเฟสออกจาก SnSe ที่อุณหภูมิสูงแล้ว ยังมีการวิจัยมากมายเกี่ยวกับคริสตัล SnSe ที่ความดันต่างกัน Angsula Ghosh และคณะ¹⁵⁵ ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสที่เกิดจากแรงกดของโครงสร้าง SnSe สองแบบที่แตกต่างกัน เมื่อรวมผลการทดลองและผลทางทฤษฎีแล้ว พวกเขาพบว่ามีการเปลี่ยนเฟสที่ 4 Gpa ในขณะที่ตัวอย่างที่ตกผลึกอย่างดีจะมีการเปลี่ยนแปลงเฟสที่ 10 Gpa ช่องว่างแถบของ SnSe ค่อยๆ เข้าใกล้ภายใต้แรงกดที่สูงถึง 4 Gpa

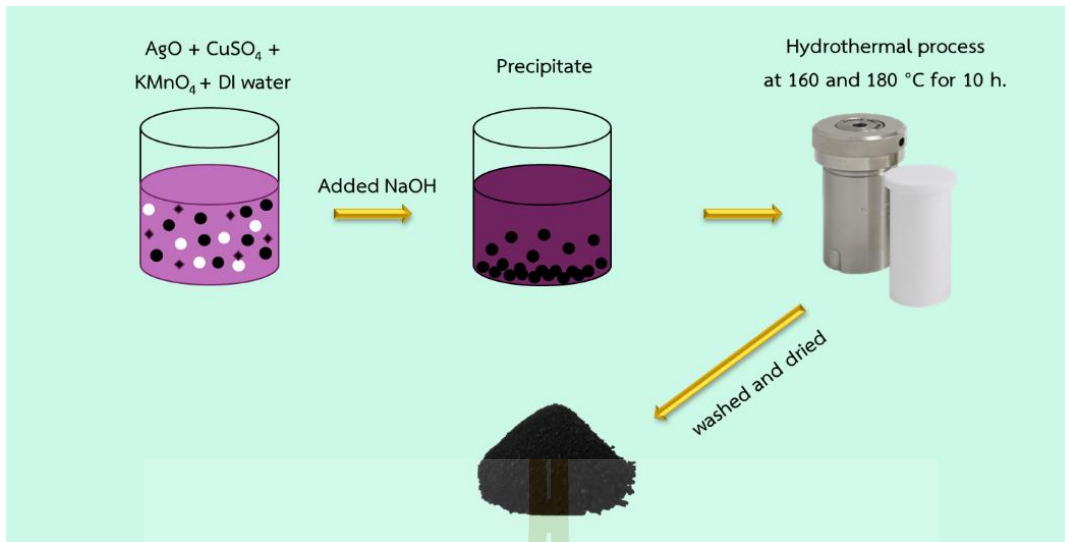
3.5.2 วิธีการเก็บรวบรวมข้อมูล และวิธีวิเคราะห์ข้อมูล

3.5.2.1 สังเคราะห์และทดสอบโครงสร้างของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับประยุกต์ใช้ทำอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก

3.5.2.1.1 วิธีการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์ (Oxide-based thermoelectric materials)

- วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$

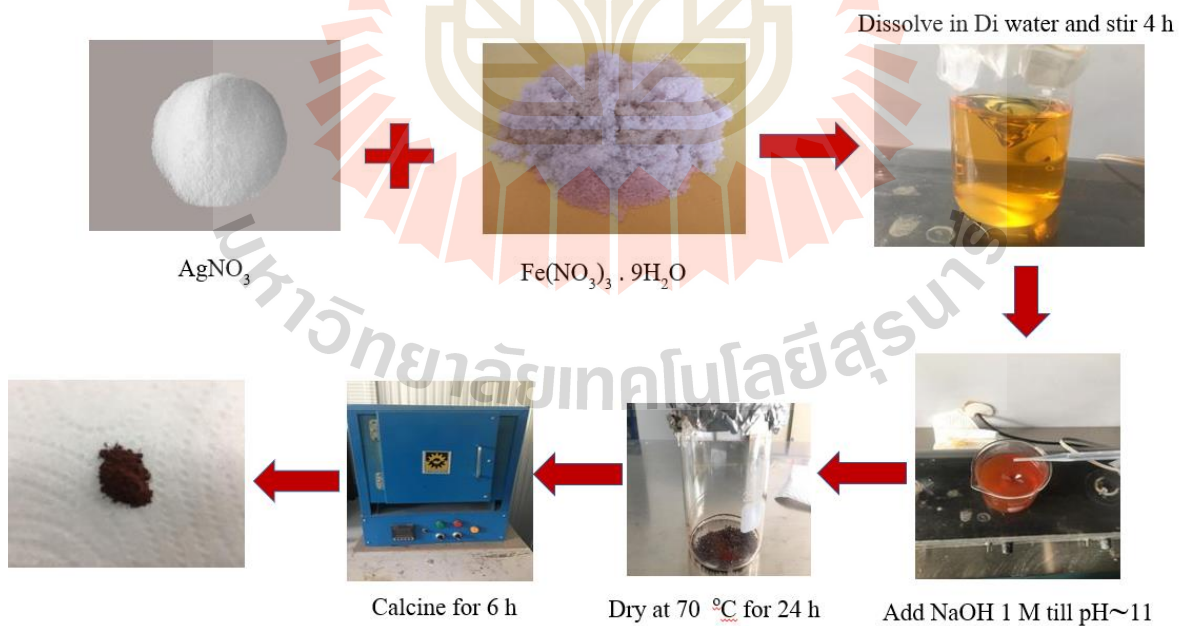
ในโครงการนี้ ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์ $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal process) ซึ่งเป็นกระบวนการสังเคราะห์ผลึกของวัสดุเนื้อสารภายใต้การเกิดปฏิกิริยาของสารละลายในน้ำ การจะเกิดปฏิกิริยาเคมีได้นั้นกระบวนการดังกล่าวต้องเกิดขึ้นภายใต้ความดันและอุณหภูมิที่เหมาะสม จากนั้นจะเกิดการสร้างผลึกของวัสดุขึ้นมาซึ่งจะขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวหรือสมบัติทางโครงสร้างและพฤติกรรมของวัสดุเหล่านั้น ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการปลูกผลึก ค่าความเป็นกรดเบสของสารละลาย เป็นต้น โครงการนี้ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุ $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ ทำได้โดยผสมสารตั้งต้น Silver oxide (Ag_2O) Copper(II) sulfate (CuSO_4) และ Potassium permanganate (KMnO_4) และน้ำที่ปราศจากไอออน (distilled water) ซึ่ง NaOH ถูกใช้เพื่อรักษาค่าความเป็นกรดเบส (pH) ของสารละลาย และเพื่อให้สารละลายเกิดการอิ่มตัว (saturation) หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้บรรจุใส่ในภาชนะเทฟลอน (Teflon) แล้วนำไปบ่มด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 160 °C และ 180 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง เมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแล้ว นำสารที่ได้มาล้างด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน (distilled water) และเอทิลแอลกอฮอล์ และทำให้แห้งโดยการนำไปอบที่อุณหภูมิที่ 70 °C โดยขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุ $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ สามารถสรุปได้ดังรูปที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์ของ $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$

- วัสดุวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก AgFeO_2

ในโครงการนี้ AgFeO_2 ถูกเตรียมโดยใช้วิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) ที่มีขั้นตอนคือผสมสาร AgNO_3 (Silver nitrate) และ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Iron III nitrate nanohydrate) ในอัตราส่วนโมล 1:1 จากนั้นนำไปละลายในน้ำ DI และ stir เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นหยอดสารละลาย NaOH (ความเข้มข้น 1 M) ลงไปในสารผสมจนได้ค่า pH~11 และทิ้งไว้รอให้มันตกตะกอน จากนั้นนำสารผสมไปล้างด้วยน้ำ DI จำนวน 5 รอบ และนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำสารที่ได้ไปเผาด้วยเตาเผา เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

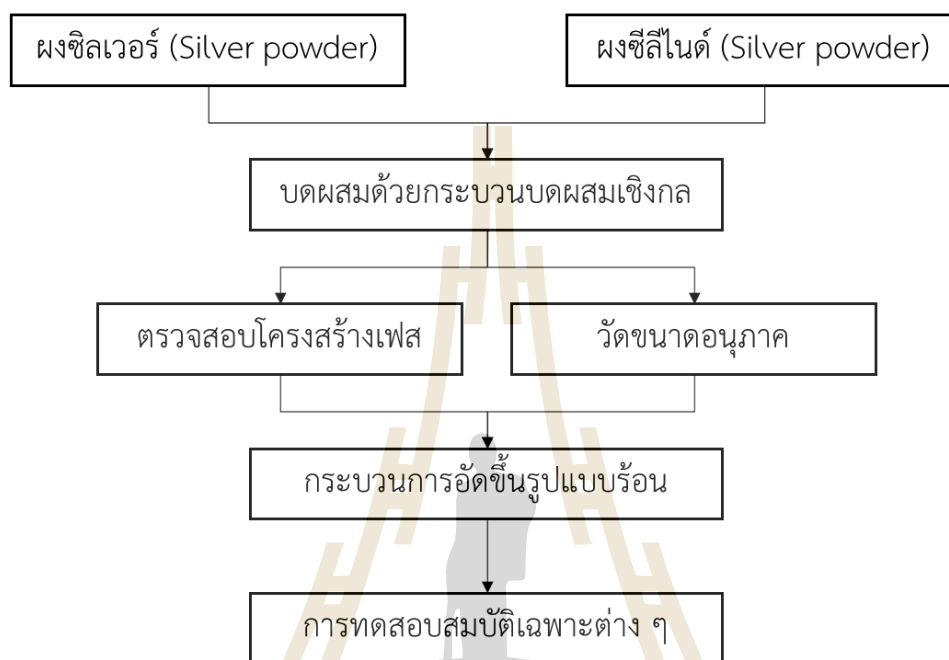


ภาพที่ 3.3 ขั้นตอนการเตรียมสาร AgFeO_2

3.5.2.1.2 วิธีการสังเคราะห์วัสดุกึ่งตัวนำผสมโลหะ (Heusler alloy) ของ AgSe , SnSe และ SnS

- วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (AgSe)

ในการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (AgSe) จะแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนหลักๆ ดังนี้ คือ ขั้นตอนแรกจะกล่าวถึงการเตรียมสารเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ ขั้นตอนที่สองจะเป็นการขึ้นรูปสารซิลเวอร์ซีลีไนด์ด้วยกระบวนการอัดขึ้นรูปแบบร้อน (hot-pressing) ส่วนในขั้นตอนที่สามจะเป็นวิธีการวิเคราะห์และทดสอบ สมบัติเฉพาะของชิ้นงานตัวอย่าง อาทิ การวิเคราะห์โครงสร้างเฟส การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค การทดสอบสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก เป็นต้น

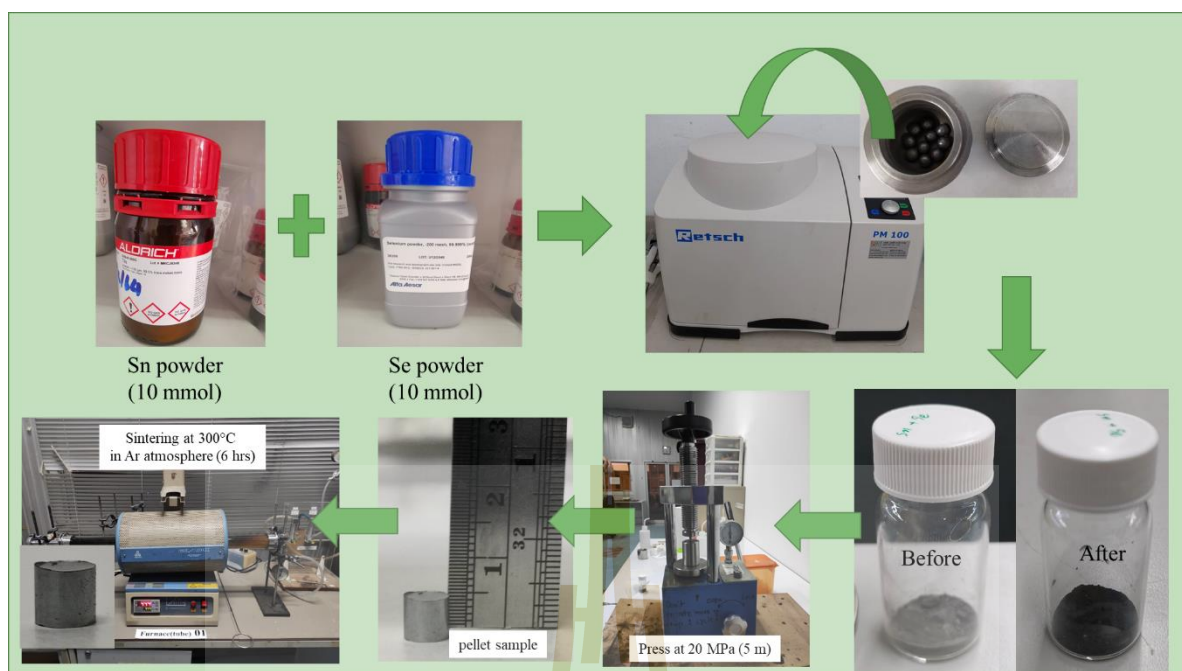


ภาพที่ 3.4 แผนผังขั้นตอนการเตรียมสารเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์

การเตรียมสารเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์จะเริ่มจากการนำสารตั้งต้นผงซิลเวอร์และผงซีลีไนด์มาบดผสมให้เข้ากันในอัตราส่วน 1:1 ด้วยการบดผสมแบบเชิงกล (mechanical alloying, MA) แบบแห้งภายใต้บรรยากาศก๊าซอาร์กอนด้วยเวลาการบดผสมที่แตกต่างกัน คือ 3 6 12 และ 24 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำสารที่ได้ไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อลดความเค้นและความเครียด รวมถึงการลดความชื้นที่อาจเกิดขึ้นในระหว่างขั้นตอนการเตรียมสาร

- วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกดีบุกซีลีไนด์ (SnSe)

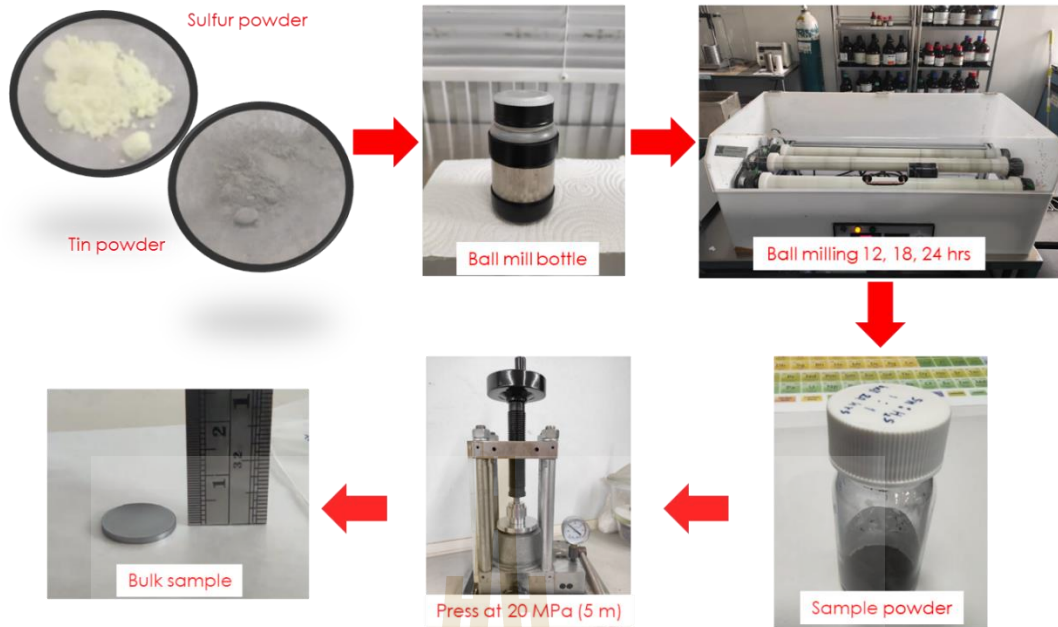
การเตรียมสารเทอร์โมอิเล็กทริกดีบุกซีลีไนด์ (SnSe) เริ่มจากการนำสารตั้งต้นผงโลหะดีบุก (Tin powder) และผงซีลีเนียม (Selenium powder) มาบดผสมให้เข้ากันในอัตราส่วน 1:1 ด้วยการบดผสมแบบเชิงกล (Grinding ball mill) แบบแห้ง ด้วยเวลาการบดผสมที่ 1 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ได้ไปขึ้นรูปเป็นแท่งทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 มิลลิเมตร อัดด้วยแรงดัน 20 Mpa เป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้ผงยึดเกาะกันเป็นก้อนแล้วนำไปเผาผนึกด้วยความร้อน 300 องศาเซลเซียสในบรรยากาศอาร์กอน โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงของอุณหภูมิการเผา 2 °C/m ดังแสดงในรูปที่ 3.5



ภาพที่ 3.5 ขั้นตอนการเตรียมสาร SnSe

- วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกดีบุกซัลไฟด์ (SnS)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกดีบุกซัลไฟด์ (SnS) ด้วยวิธีการบดสมิลลิ่ง (Ball milling) ซึ่งเป็นกระบวนการบดย่อยอนุภาคของวัสดุที่อาศัยการหมุนของหม้อบดทรงกระบอกที่มีฝาเปิดและปิดได้อยู่ที่ปลายด้านหนึ่งในแนวนอน หม้อบดส่วนใหญ่นิยมใช้ในห้องปฏิบัติการ มักทำด้วยกระป๋องพลาสติกแบบง่าย ๆ ที่สามารถกำจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำหรือในบางกรณีก็ใช้หม้อบดที่เป็นเซรามิกที่ทำด้วยพอร์ซเลน โดยได้ทำการผสมผงทินและผงซัลเฟอร์อัตราส่วน 1:1 โมล น้ำหนักรวม 2 กรัม ลงในหม้อบด จากนั้นใส่เม็ดบดเซอร์โคเนียขนาด 5 mm และ 10 mm ลงไปในอัตราส่วน 2:1 แล้วเติมแก๊สอาร์กอนลงในหม้อบดเพื่อลดการเกิดออกไซด์ขณะทำการบดสาร ปิดฝาหม้อบดสารให้สนิท จากนั้นทำการบดสารโดยการแฉะระยะเวลาในการบดเป็น 12, 18 และ 24 ชั่วโมง จากนั้นนำเม็ดสารที่ได้จากการอัดขึ้นรูปไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 200°C, 300°C และ 400°C ในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงของอุณหภูมิการเผา 2°C/m ดังแสดงในรูปที่ 3.6



ภาพที่ 3.6 ขั้นตอนในการสังเคราะห์และอัดขึ้นรูปวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกทินซัลไฟด์

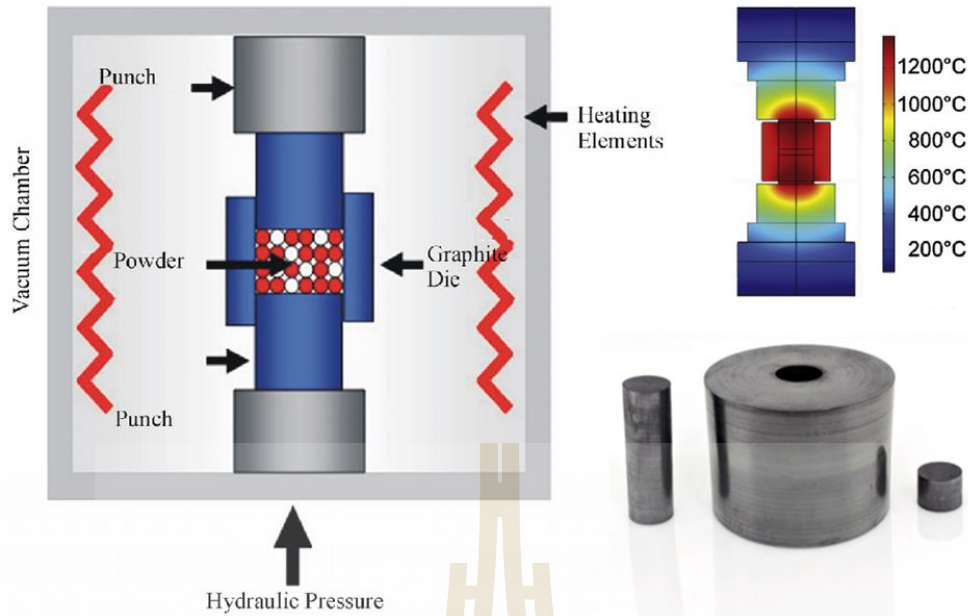
3.5.2.1.3 การอัดขึ้นรูปวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

ในโครงวิจัยนี้ได้สนใจการขึ้นรูปวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อศึกษาสมบัติเชิงกล สัณฐานวิทยา และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยกระบวนการอัดขึ้นรูป 2 แบบด้วยกันคือ 1) กระบวนการอัดขึ้นรูปแบบร้อน (hot-pressing) เป็นกระบวนการที่สารตัวอย่างจะได้รับทั้งแรงอัดและความร้อนพร้อมๆกันเพื่อให้ขึ้นรูปเป็นชิ้นงานซึ่งกระบวนการนี้จะทำภายใต้บรรยากาศอาร์กอนเพื่อให้ตัวอย่างเกิดเฟสเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก 2) กระบวนการอัดขึ้นรูปแบบเย็น (cold-pressing) เป็นกระบวนการที่สารตัวอย่างจะได้รับแรงอัดภายใต้บรรยากาศปกติเพื่อขึ้นรูปเป็นชิ้นงานแล้วจึงนำไปเผาผนึกเพื่อให้ตัวอย่างเกิดเฟสเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกต่อไป

3.5.2.1.3.1 การอัดขึ้นรูปวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ และ AgSe ด้วยกระบวนการอัดขึ้นรูปแบบร้อน (hot-pressing)

เมื่อได้สารตั้งต้น $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ แล้วทำการบดละเอียดให้เป็นเนื้อเดียวกันแล้ว ลำดับต่อไปจะเป็นการอัดขึ้นรูป โดยการอัดขึ้นรูปสามารถทำได้หลายขนาดหลายรูปทรงแต่ในงานนี้จะเลือกใช้รูปทรงกระบอกโดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 12.7 มิลลิเมตร สำหรับขั้นตอนการอัดจะทำโดยจะทำการตั้งต้นมาซึ่งให้มวลเท่ากันใส่ลงในบล็อกอัดแกรไฟต์ จากนั้นจะอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัด hot-pressing ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันที่เหมาะสมที่ทำให้มีค่า bulk density มากกว่า 90% ขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 3.7

สำหรับการขึ้นรูปสารเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์จะเริ่มจากนำสารที่สังเคราะห์ได้ในข้อ 3.2.1.2 ปริมาณ 2 กรัม มาบรรจุลงในแป้อัดแกรไฟต์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 12.7 มิลลิเมตร และอัดขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดขึ้นรูปแบบร้อน (hot-pressing) ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 150, 200 และ 500 องศาเซลเซียส ด้วยแรงกด 100 เมกะปาสกาล (megapascal, Mpa) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 3.7 การอัดขึ้นรูปวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของ $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ และ AgSe

3.5.2.1.3.2 การอัดขึ้นรูปวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก AgFeO_2 , SnSe และ SnS ด้วยกระบวนการอัดขึ้นรูปแบบเย็น (cold-pressing)

การอัดขึ้นรูปวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก AgFeO_2 , SnSe และ SnS ใช้เทคนิค cold pressing โดยใช้เบ้าอัดขนาด 6 10 และ 25 mm และใช้แรงอัด 128 Mpa อัดนานเป็นเวลา 10 นาที ขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 3.8 และนำเม็ดสารตัวอย่างที่ได้ไปเผาผืนิก ในบรรยากาศ Ar นานเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อให้ได้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก



ภาพที่ 3.8 ขั้นตอนการอัดขึ้นรูปวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก AgFeO_2

3.5.2.2 วิธีวิเคราะห์ข้อมูล

ชิ้นงานตัวอย่างของสารเทอร์โมอิเล็กทริกที่ผ่านการขึ้นรูปแล้วจากกระบวนการในข้อ 3.2.1.3 จะถูกนำไปวิเคราะห์ทดสอบโครงสร้างด้วยเทคนิคขั้นสูงจากเทคนิคดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (XAS) และการวัดเฟสโครงสร้างด้วยเทคนิคเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) การวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคสเปกโตรส

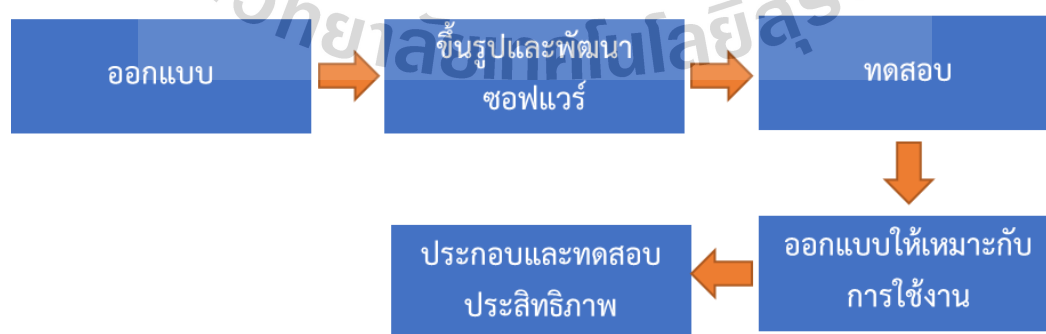
โกลีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XPS) การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) การวัดค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) การวัดค่าการนำความร้อน (thermal conductivity) เป็นต้น

3.5.3 การประดิษฐ์ต้นแบบเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด

การลดอาการบาดเจ็บและอาการบวมบวมแผลหลังการผ่าตัดนั้นเป็นเรื่องสำคัญอย่างยิ่ง ซึ่งจะต้องทำทันทีภายหลังการผ่าตัด โดยทั่วไปจะทำการประคบเย็นภายใน 24 ชั่วโมงแรก การประคบเย็นนี้ถือว่าเป็นวิธีการหนึ่งที่จะช่วยให้แผลของผู้ป่วยหายเร็วขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ แต่ปัญหาที่พบในการรักษาแผลโดยใช้เจลเย็นดังกล่าวคือ ต้องทำการเปลี่ยนแผ่นเจลทุกครึ่งชั่วโมงเนื่องจากอุณหภูมิเพิ่มขึ้น อุณหภูมิไม่คงที่ และไม่สามารถใช้ในระยะเวลาการรักษาที่ต่อเนื่องได้ เมื่อใช้ไปสักพักประมาณ 10 นาที จะมีหยดน้ำเกาะรอบๆ บริเวณถุงทำให้บริเวณแผลเปียกจึงไม่เหมาะในการรักษาแผลที่ไม่ต้องการให้สัมผัสน้ำ การใช้ความเย็นไม่เพียงแต่นำมาใช้ฟื้นฟูการบาดเจ็บจากการผ่าตัดเท่านั้น แต่ยังถูกนำมาใช้ในการฟื้นฟูร่างกายของนักกีฬาหลังจากการออกกำลังกาย จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า การควบคุมอุณหภูมิความเย็นถือเป็นหัวใจสำคัญของการออกแบบอุปกรณ์สำหรับการให้ความเย็นในการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด รวมถึงการฟื้นฟูร่างกายของนักกีฬาหลังจากการออกกำลังกาย

ดังนั้น คณะผู้วิจัยสนใจออกแบบและประดิษฐ์เครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัดโดยใช้ความเย็นจากตัวทำความเย็นเทอร์โมอิเล็กทริก ในการประดิษฐ์เครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัดนี้ ประกอบด้วยขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. การออกแบบเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด
2. การขึ้นรูปชิ้นงานต้นแบบผลิตภัณฑ์และพัฒนาซอฟต์แวร์ควบคุมเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด
3. การทดสอบเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด
4. การออกแบบรูปแบบผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสมสำหรับการใช้งาน
5. การประกอบและทดสอบประสิทธิภาพเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด



ภาพที่ 3.9 ขั้นตอนการประดิษฐ์ต้นแบบเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด

3.6 อุปกรณ์เซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้า

3.6.1 เซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์สารประกอบชนิดพีนอลิกที่คาร์บอนนาโนไฟเบอร์

1. การผลิตคาร์บอนนาโนไฟเบอร์ด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง

ลำดับแรก สารละลายโพลีอะคริลาไมด์ (PAN) ใน N,N-ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์ 10% โดยน้ำหนักถูกกวนผสมเป็นเวลา 2 ชั่วโมงและถูกโซนิเคตเป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อให้ได้สารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน สารละลายที่เตรียมไว้ถูกบรรจุลงในกระบอกฉีดยา (เข็มสแตนเลส 22 เกจ) ที่ตำแหน่งที่ระยะปลายคอลเลคเตอร์ 15.0 ซม. แรงดันไฟฟ้าที่ใช้คือ 13 ± 1 kV และอัตราการไหลของสารละลายคือ 0.55 ± 0.05 mL cm^{-1} รวบรวมเส้นใยอิเล็กโตรสปินบนดรัมพอลิเอทิลีนที่เชื่อมต่อกับอิเล็กโตรดกราวด์

การเผาของเส้นใยนาโนอิเล็กโตรสปินเกิดขึ้นในสามขั้นตอน: การทำให้เสถียร คาร์บอนไนเซชัน และการกระตุ้น ในขั้นแรก เส้นใยอิเล็กโตรสปิน PAN ถูกทำให้เสถียรในตู้อบที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และที่ 100 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นตัวอย่างจะถูกทำให้เป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงภายใต้การไหลของก๊าซอาร์กอนเพื่อเปลี่ยนพอลิเมอร์ PAN เป็นคาร์บอน หลังจากนั้น วัสดุจะถูกกระตุ้นที่อุณหภูมิ 900 °C ในบรรยากาศ CO₂ เป็นเวลา 20 นาทีเพื่อให้ได้แผ่นคาร์บอนนาโนไฟเบอร์ (CNF) สุดท้าย

2. การวิเคราะห์ลักษณะของคาร์บอนนาโนไฟเบอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค SEM, XRD, FTIR, Raman spectroscopy และ EIS
3. การทดสอบวิธีการเตรียมอิเล็กโตรดสามวิธี ได้แก่ แผ่นแอสสปีน การพิมพ์สกรีน และการดรอปปาสติง
4. การศึกษาคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของคาร์บอนนาโนไฟเบอร์ด้วยกระบวนการรีดอกซ์แบบย้อนกลับได้ [เช่น K₄Fe(CN)₆ และ catechol] ไอออนโลหะ [เช่น Ag(I) และ Cu(II)] และกระบวนการรีดอกซ์ที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ [เช่น resorcinol และ bisphenol A]
5. การศึกษาคุณสมบัติการป้องกัน Electrode fouling ของ CNF โดยใช้ resorcinol ซึ่งเป็นสารปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมเป็นระบบจำลอง
6. การศึกษาผลของอัตราการสแกน ตัวทำละลาย ปริมาณ CNF และ pH ต่อสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ resorcinol
7. การศึกษาประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า CNF ในการตรวจวัด resorcinol

3.6.2 เซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์ควินไฮโดรเปอร์ออกไซด์

1. การสังเคราะห์ copper hexacyanoferrate ด้วยวิธี co-precipitation

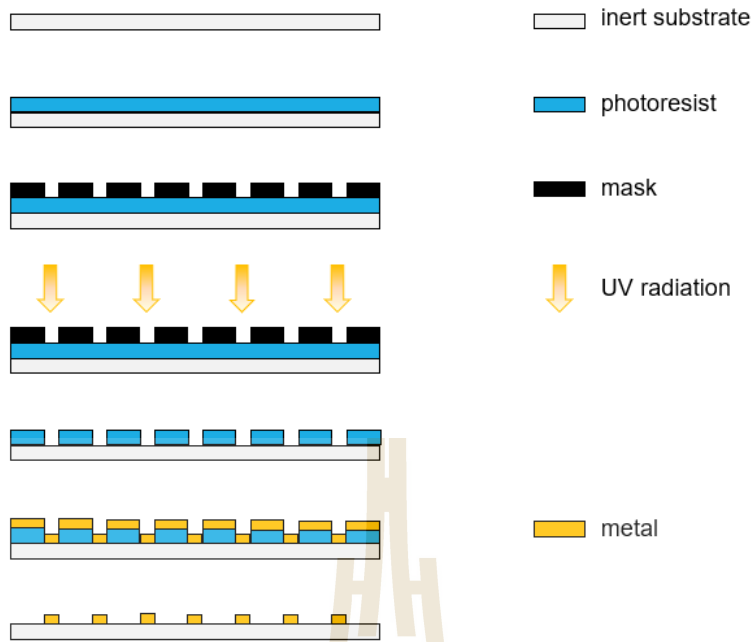
CuHCF ถูกสังเคราะห์โดยการตกตะกอนทางเคมีของ CuSO₄ และ K₃Fe(CN)₆ หรือ K₄Fe(CN)₆ ที่แตกต่างกัน อัตราส่วนโมลาร์ 1:1 หรือ 2:1 สารตั้งต้นถูกละลายในน้ำปราศจากไอออนผสม และจากนั้นกวน

ผสมที่ 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตะกอนที่ก่อตัวขึ้นถูกทิ้งไว้ให้แห้งในเดซิเคเตอร์เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นกรองและล้างให้สะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออนเพื่อขจัดสารที่ไม่ทำปฏิกิริยาและเกลือที่ละลายน้ำได้ ผงที่เป็นของแข็งถูกทำให้แห้งและเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์ก่อนนำไปใช้ต่อไป ทุกขั้นตอนดำเนินการที่อุณหภูมิห้อง

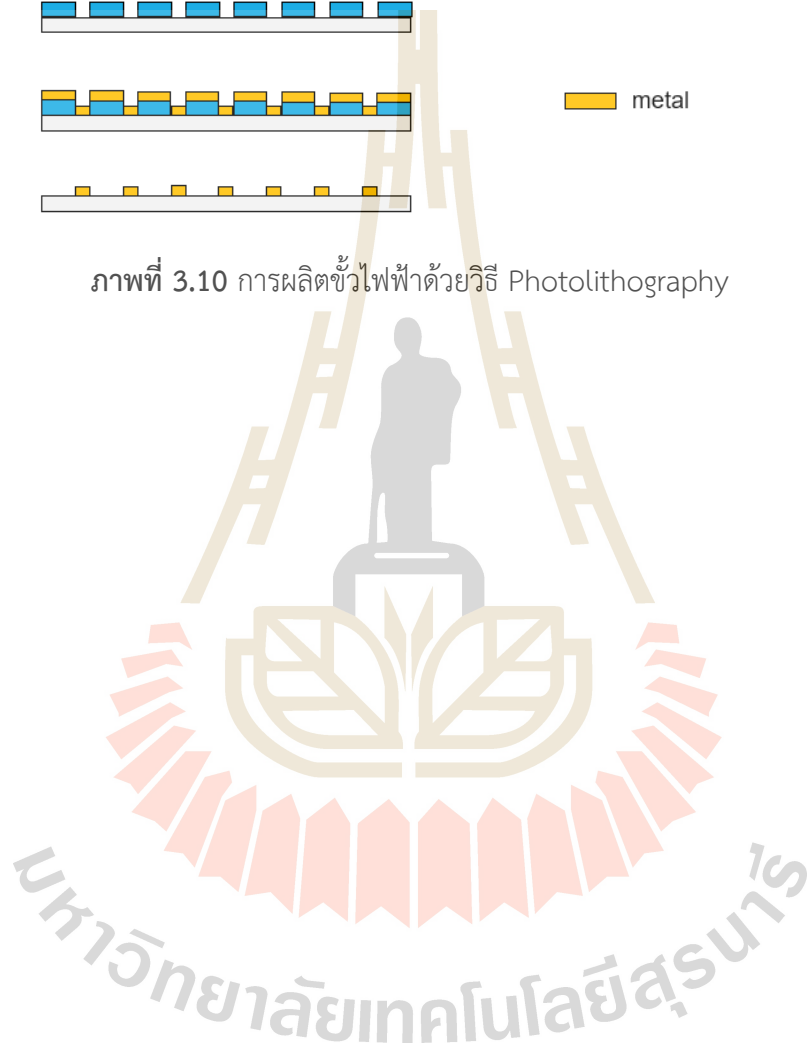
2. การวิเคราะห์ลักษณะของ copper hexacyanoferrate ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค SEM, XRD, XANES และ BET analysis
3. การศึกษาคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของ copper hexacyanoferrate ต่อปฏิกิริยารีดอกซ์ของ cumene hydroperoxide
4. การศึกษาผลของอัตราการสแกน ตัวทำละลาย ปริมาณ copper hexacyanoferrate และ pH ต่อสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ cumene hydroperoxide
5. การศึกษาประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า copper hexacyanoferrate ในการตรวจวัด cumene hydroperoxide

3.6.3 ต้นแบบชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

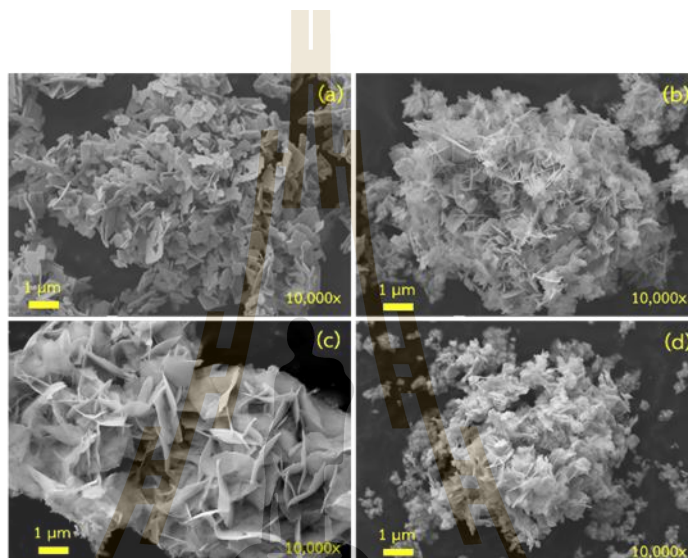
1. การออกแบบขั้วไฟฟ้า ลำดับแรกได้มีการทำ simulation ด้วยโปรแกรม COMSOL Multiphysics เพื่อทำนายสัญญาณเคมีไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าลักษณะต่างๆ เพื่อทำความเข้าใจเอกลักษณ์ของสัญญาณ ประหยัดระยะเวลา งบประมาณ และ resources ในการทดลองจริง และเพื่อออกแบบขั้วไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยศึกษา parameters ต่างๆ ได้แก่ ขนาดของขั้ว ระยะห่างระหว่างขั้ว ผลของ scan rate ผลของจลนพลศาสตร์เคมีไฟฟ้า
2. การผลิตขั้วไฟฟ้า microband electrode array ด้วยวิธี Photolithography ดังแสดงในรูปที่ 3.10
3. การประกอบชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าซึ่งประกอบด้วยส่วนของ potentiostat สั่งการด้วยคอมพิวเตอร์หรือโทรศัพท์เคลื่อนที่ และชุดขั้วไฟฟ้าสำหรับวิเคราะห์สาร
4. การทดสอบคุณสมบัติชุดอุปกรณ์เซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้าที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ H_2O_2



ภาพที่ 3.10 การผลิตชิ้นไฟฟ้าด้วยวิธี Photolithography

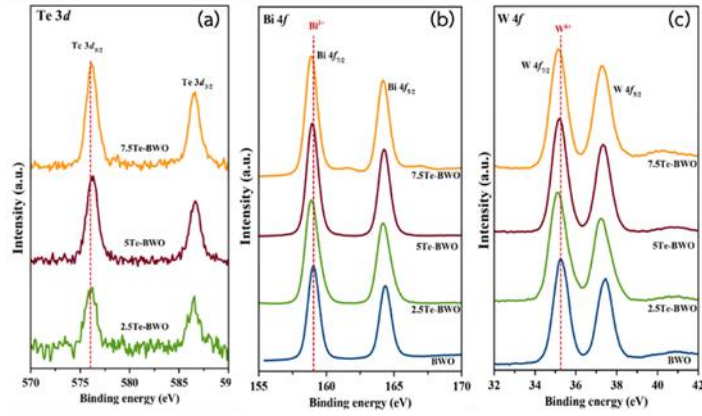


การศึกษาลักษณะทางสัณฐานของสารประกอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่า ตัวอย่าง BWO มีลักษณะเป็นแผ่นนาโน (nanoplate-like) อยู่ร่วมกัน ซึ่งแต่ละแผ่นที่มีความหนาประมาณ 60 nm (ภาพที่ 4.2a) ในขณะที่ตัวอย่าง Te-BWO มีลักษณะทางสัณฐานเป็นแผ่นนาโนซีทที่มีความหนาประมาณ 4-6 nm มาซ้อนทับเป็นชั้นๆ คล้ายดอกไม้ (hierarchical flower-like) ดังแสดงในภาพที่ 4.2b-d ดังนั้นจากผลเหล่านี้สามารถบ่งบอกได้ว่าการเจือด้วย Te ช่วยลดความหนาของผลึก Bi_2WO_6 อย่างไรก็ตามแผ่นนาโนซีทที่ได้มาจะเกาะติดกันเป็นโครงสร้างคล้ายดอกไม้ขึ้นเพื่อให้เกิดการลดลงของพลังงานพื้นผิวที่สูงของแผ่นนาโนซีท¹⁵⁸ และส่งผลให้ตัวอย่างที่เจือด้วย Te มีพื้นที่ผิวมากกว่า BWO บริสุทธิ์



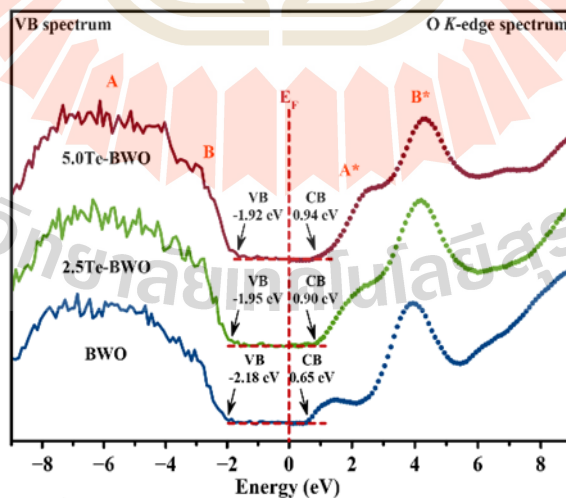
ภาพที่ 4.2 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตัวอย่าง

การศึกษาเลขออกซิเดชันของธาตุที่เป็นองค์ประกอบด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ ซึ่งพบว่าพลังงานยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนใน Te 3d ออร์บิทัลที่พบสอดคล้องกับพลังงานเฉพาะของ Te^{6+} (รูปที่ 4.3a)¹⁵⁹ ในขณะที่พลังงานยึดเหนี่ยวของ Bi 4f (รูปที่ 4.3b) และ W 4f ออร์บิทัล (รูปที่ 4.3c) ที่พบ สามารถระบุได้ว่า Bi และ W ในสารประกอบทั้งหมดเป็น Bi^{3+} และ W^{6+} ⁴⁸ นอกจากนี้ยังสังเกตเห็นได้อีกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ Bi 4f และ W 4f ออร์บิทัลในตัวอย่าง Te-BWO มีการขยับไปทางด้านพลังงานยึดเหนี่ยวที่น้อยลงเมื่อเทียบกับตัวอย่าง BWO การเปลี่ยนแปลงพลังงานยึดเหนี่ยวเหล่านี้ อาจเกิดจาก W^{6+} ที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีที่สูงกว่าถูกแทนที่ด้วย Te^{6+} ที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่ำกว่า¹⁶⁰



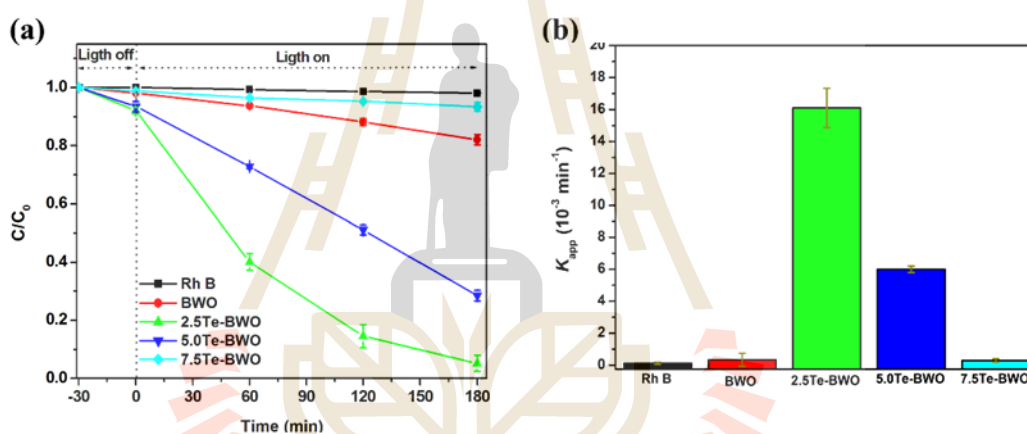
ภาพที่ 4.3 XPS spectra ของสารตัวอย่าง

ช่องว่างพลังงาน (E_g) ระหว่างแถบการนำ(CB) และแถบเวเลนซ์ (VB) ของสารประกอบสามารถศึกษาได้ด้วยเทคนิค UV-Vis absorption Spectroscopy โดยจะประมาณค่าจากการอนุมานจากการพล็อตกราฟที่เป็นฟังก์ชันของ Kubelka–Munk ซึ่งพบว่าพลังงานช่องว่างมีค่าเท่ากับ 2.83 2.85 2.86 และ 2.77 eV สำหรับ BWO 2.5Te-BWO 5.0Te-BWO และ 7.5Te-BWO ตามลำดับ ในส่วนของโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบออกไซด์สามารถศึกษาได้โดยการรวมกันของ XPS ที่บริเวณ VB O K-edge XANES และการดูดกลืนแสงในช่วง UV-Vis ดังแสดงในภาพที่ 4.4b โดย XPS ที่บริเวณ VB จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ที่ VB ในขณะที่ O K-edge XANES จะให้ลักษณะที่เกี่ยวข้องกับ CB ในสารประกอบออกไซด์ จากผลแสดงให้เห็นว่ามีการเพิ่มขึ้นของพีคในตำแหน่ง A^* ในตัวอย่างที่เจือด้วย Te ซึ่งน่าจะเป็นเพราะมีการสร้างสถานะ Te 5s ที่มาจาก Te^{6+} การเพิ่มขึ้นของสถานะใน CB จะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเคลื่อนย้ายของประจุ ซึ่งส่งผลดีต่อประสิทธิภาพของกาเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง ¹⁶¹



ภาพที่ 4.4 โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารตัวอย่าง

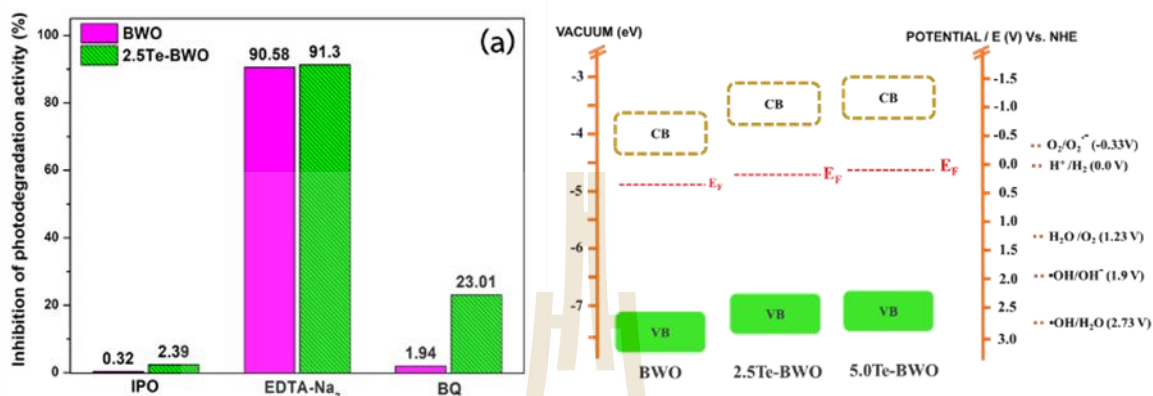
ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของสารประกอบที่ได้เตรียมขึ้นถูกตรวจสอบด้วยการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลาย Rh B ภายใต้แสงวิสิเบิล โดยพบว่าสารประกอบ 2.5Te-BWO และ 5.0Te-BWO มีประสิทธิภาพในการเร่งการย่อยสลาย Rh B ได้ดีกว่า BWO อย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ 7.5-BWO แสดงความสามารถเร่งการย่อยสลายได้น้อยกว่า BWO เพียง 9% ดังแสดงในรูปที่ 4.5a นอกจากนี้ยังได้คำนวณค่าคงที่อัตรา (apparent rate constants) ในแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลาย Rh B ซึ่งมีค่าเท่ากับ 3.33×10^{-4} , 1.61×10^{-2} , 6.00×10^{-3} และ $3.00 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ สำหรับ BWO, 2.5Te-BWO, 5Te-BWO, และ 7.5Te-BWO ตามลำดับ (รูปที่ 4.5b) จากผลดังกล่าวบ่งชี้ว่าตัวอย่าง 2.5Te-BWO มีการย่อยสลายด้วยแสงสูงสุดซึ่งมากกว่า BWO ประมาณ 48 เท่าการกลับมารวมตัวของคู่อิเล็กตรอน/โฮล e^-/h^+ เป็นหนึ่งปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง เมื่อมีการกลับมารวมตัวของคู่อิเล็กตรอน/โฮลที่น้อยก็จะส่งผลให้มีการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่ดีขึ้น ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค IMPS ในการศึกษาอัตราการกลับมารวมตัวของคู่อิเล็กตรอน/โฮล ซึ่งพบว่า 2.5Te-BWO มีความสามารถยับยั้งการรวมตัวของคู่อิเล็กตรอน/โฮลได้ดีกว่า 5.0Te-BWO, BWO และ 7.5Te-BWO ตามลำดับ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการเจือ Te 2.5% เป็นที่เหมาะสมที่สุด และเมื่อมีการเจือ Te ในปริมาณมากเกินไปจะนำไปสู่การสร้างศูนย์กักการรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอน/โฮล⁴⁸



ภาพที่ 4.5 สมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของสารตัวอย่าง

อนุมูลอิสระที่ถูกสร้างขึ้นในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของ BWO และ 2.5Te-BWO จะถูกศึกษาด้วยการเติมสารดักจับอนุมูลอิสระชนิดต่างๆ ในงานวิจัยนี้จะเติม isopropanol (IPO), disodium ethylenediaminetetraacetate (EDTA- Na_2) และ benzoquinone (BQ) เพื่อเป็นตัวดักจับ $\cdot\text{OH}$, h^+ , และ $\text{O}_2\cdot^-$ ⁴⁸ จากผลทดลองพบว่า BWO จะใช้ h^+ เป็นหลักในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง แต่ในกรณีของ 2.5Te-BWO นั้นอนุมูลอิสระทั้ง $\text{O}_2\cdot^-$ และรวมไปถึง h^+ สามารถสร้างขึ้นในระหว่างกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง (รูปที่ 4.6a) ในการสร้างอนุมูลอิสระชนิดต่างๆ จะขึ้นอยู่กับระดับพลังงานศักย์ของ CB และ VB ของสารประกอบ ในงานวิจัยนี้ เทคนิค XPS บริเวณ VB การดูดกลืนแสง UV-Vis และ UPS จะถูกใช้ในการระบุระดับพลังงานศักย์ของ CB และ VB^{162, 163} โดยระดับพลังงานของแถบต่างๆใน BWO และ 2.5Te-BWO ได้แสดงในรูปที่ 4.6b ซึ่งพบว่า CB และ VB จะมีการขยับไปยังพลังงานศักย์เป็นลบมากขึ้นเมื่อมีการเจือ Te ที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่ำกว่าในปริมาณมากขึ้นตามลำดับ ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ตัวอย่าง 2.5Te-BWO สามารถสร้างอนุมูล

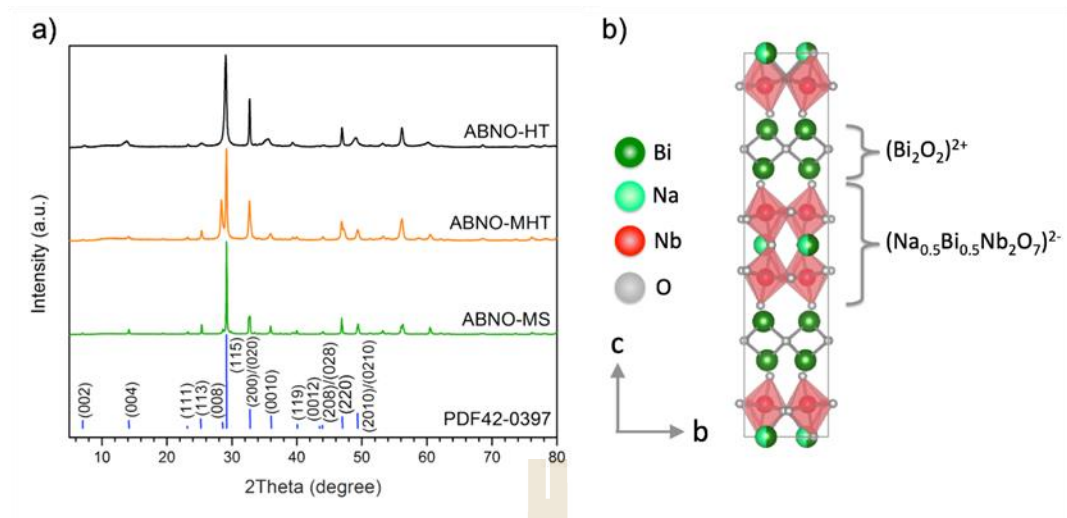
$O_2^{\cdot -}$ ได้มากกว่า BWO เนื่องจากตำแหน่งของแถบ CB ในตัวอย่าง 2.5Te-BWO มีพลังงานศักย์เป็นลบมากกว่าพลังงานศักย์ของปฏิกิริยารีดอกซ์ของ $O_2/O_2^{\cdot -}$ (-0.33 V เทียบกับ NHE; ที่ pH = 7) ¹⁶⁴ ในทางตรงกันข้ามตำแหน่งของ CB ในตัวอย่าง BWO มีพลังงานศักย์เป็นบวกมากกว่าพลังงานศักย์ของปฏิกิริยารีดอกซ์ของ $O_2/O_2^{\cdot -}$ จึงไม่สามารถสร้างอนุมูล $O_2^{\cdot -}$ ได้



ภาพที่ 4.6 ผลการทดลองการหาอนุมูลอิสระและระดับพลังงานโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยา

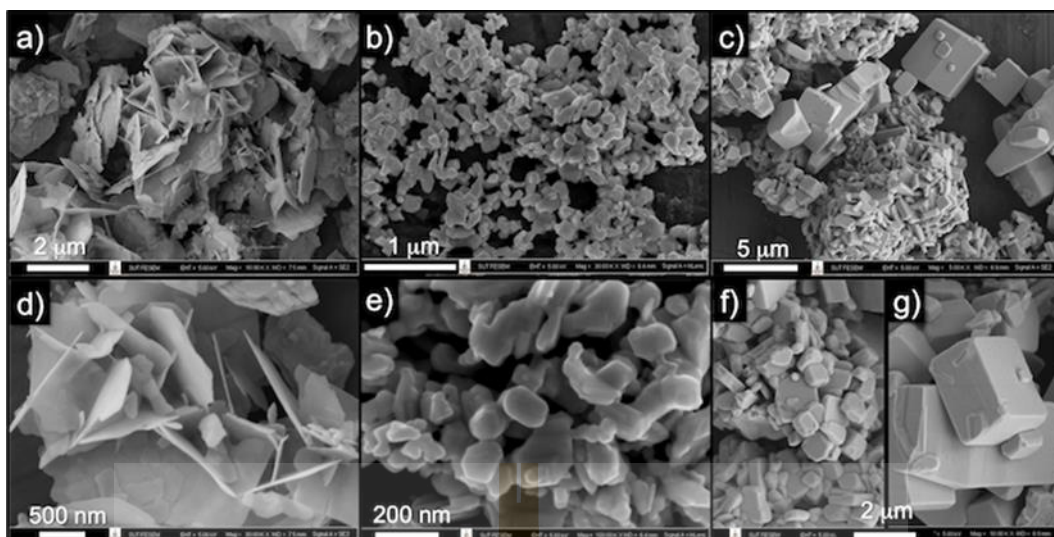
4.1.2 ABNT

สารประกอบ $Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ ถูกสังเคราะห์ที่ได้สำเร็จผ่านกระบวนการทางเคมีที่แตกต่างกัน ได้แก่ เทคนิคไฮโดรเทอร์มัลแบบดั้งเดิม เทคนิคไฮโดรเทอร์มัลแบบที่มีคลื่นไมโครเวฟเป็นตัวช่วย และเทคนิคการ หลอมเกลือ โดยได้มีการยืนยันจากการพิสูจน์เอกลักษณ์จากแบบแผนการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (ภาพที่ 4.1.7a) ว่า สารตัวอย่างทุกตัวที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยเฟสเดียวของ $Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb_2O_9$ เพียงเฟสเดียว จะเห็นว่าสารตัวอย่าง ABNO-MS มีพีคที่แหลม บ่งบอกว่าสารมีความเป็นผลึกสูง ซึ่งสามารถอธิบายได้จากกระบวนการ หลอมเกลือมีการใช้อุณหภูมิสูงที่สุด ¹⁶⁵ ทำให้เกิดกระบวนการเกิดผลึกที่ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์อื่นๆ นอกจากนี้จะสังเกตได้ว่าอัตราส่วนความสูงของระนาบ (115) กับ (200) ในสารตัวอย่าง ABNO-HT มีค่าเท่ากับ 2 ซึ่งน้อยกว่าค่าที่ได้จากฐานข้อมูลมาตรฐาน บ่งบอกว่าผลึกของสารตัวอย่าง มีการเลือกการเติบโตตามทิศทาง [200] และ [020] ซึ่งจะสนับสนุนให้เกิดการเติบโตของระนาบ (001) ที่พื้นผิวและ ก่อให้เกิดการเติบโตของผลึกแบบแผ่นนาโน ⁵³ สำหรับโครงสร้างผลึกในอุดมคติของสารนี้ แสดง ในภาพที่ 4.1.7b) สารประกอบซึ่งมีโครงสร้างแบบชนิดออร์วิลเลียม มีสมมาตร แบบออร์โธโรมบิก (สเปซกรุป $A2_1am$) โครงสร้างประกอบด้วยชั้นของ $(Bi_2O_2)^{2+}$ สลับกับชั้นเพอโรฟสไกต์ เทียมของ $(Na_{0.5}Bi_{0.5}Nb_2O_7)^{2-}$ ¹⁶⁶ องค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างทุกตัวมีการยืนยันด้วยเทคนิค XPS และ EDS จากผลการทดลอง ให้ ข้อมูลว่าสารทุกตัวประกอบด้วย Na^+ , Bi^{3+} , Nb^{5+} และ O^{2-} ¹⁶⁷



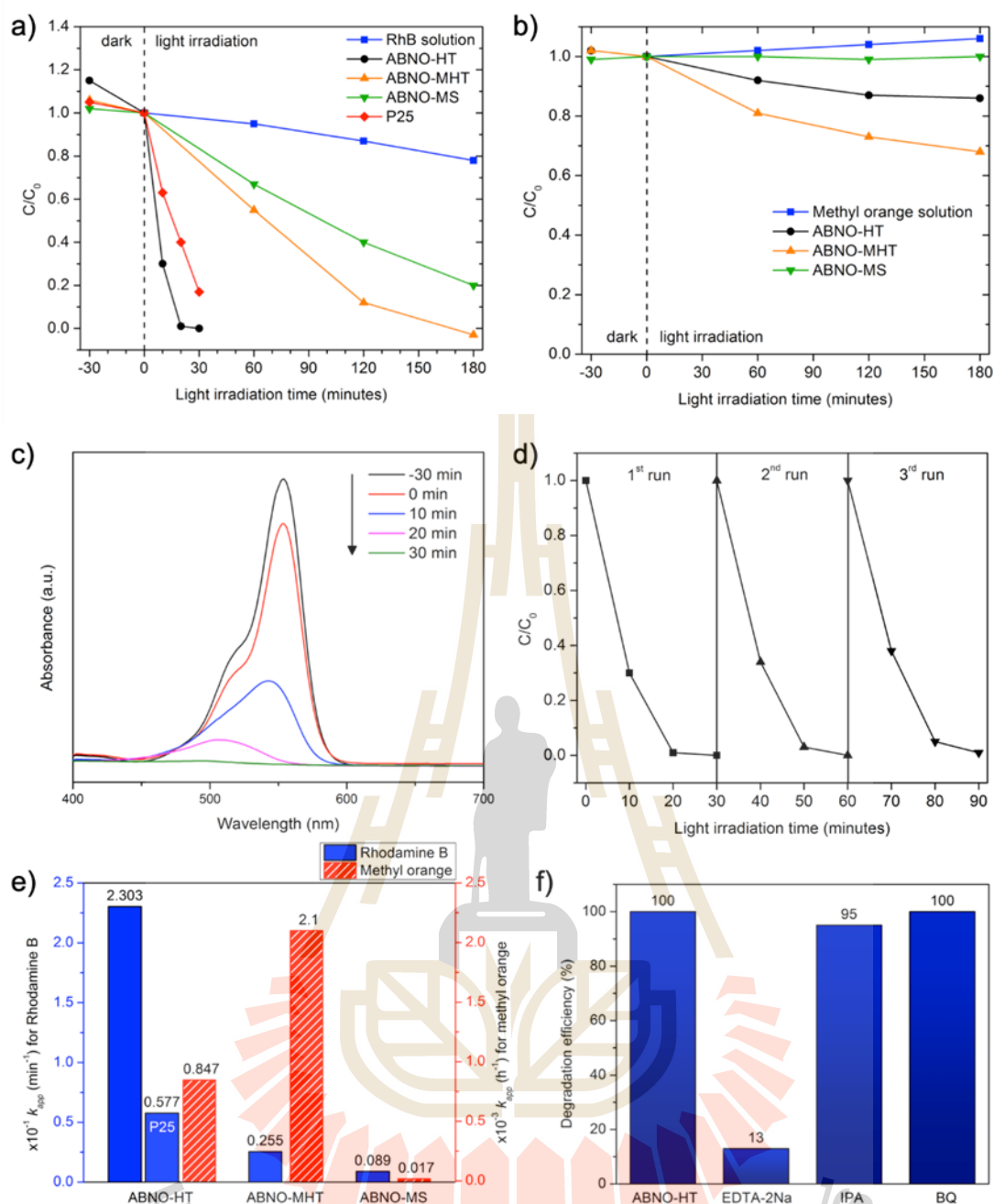
ภาพที่ 4.7 a) การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง ABNO-HT, ABNO-MHT และ ABNO-MS b) โครงสร้างผลึกในอุดมคติของสารประกอบ $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ที่มีมุมมองตามทิศทาง [100]

รูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของสารประกอบ $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ที่เตรียมด้วยเทคนิคแตกต่างกันจะมีรูปร่างที่แตกต่างกันออกไป โดยสารตัวอย่าง ABNO-HT มีรูปร่างเป็นแผ่นนาโนที่มีความหนา 27.5 ± 6.9 nm ในขณะที่สารตัวอย่าง ABNO-MHT มีรูปร่างแบบไม่ปกติเป็นเม็ดเล็กๆ ขนาดนาโนที่มีขนาดต่างๆจาก ~ 46.7 nm \times ~ 59.6 nm ไปถึง ~ 167.0 nm \times ~ 184.1 nm สามารถอธิบายได้ว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มัลแบบดั้งเดิม ทำให้ผลึกสารค่อยๆ เติบโตเป็นแผ่นๆ เนื่องจากระนาบ (200) และ (020) มีศักย์เคมีที่สูงที่จะสนับสนุนให้มี การเติบโตตามทิศทางเหล่านี้ ส่วนการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มัลที่มีคลื่นไมโครเวฟเป็นตัวช่วยอันเป็นกระบวนการที่เร็วด้วยอัตราการให้ความร้อนที่สูงนั้น จะทำให้เกิดนิวเคลียสของผลึกจำนวนมากเกิดขึ้นในเวลาอันสั้น ส่งผลให้ได้ผลึกขนาดเล็ก ส่วนสารตัวอย่าง ABNO-MS มีรูปร่างผลึกแบบออโรมบิกที่มี ขนาดขอบอยู่ในช่วง ~ 200 nm ถึง $3 \mu\text{m}$ นอกจากนี้ยังมีผลการทดลองจากเทคนิค TEM ที่ยืนยันรูปร่าง อนุภาคของสาร และรูปภาพถ่ายอิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูงเผยให้เห็นว่าสารตัวอย่าง ABNO-HT และ ABNO-MHT มีระยะห่างระหว่างระนาบ 0.279 nm ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (200) ทำให้ได้ข้อสรุป ว่าสารตัวอย่างทั้งสองนี้มีระนาบ (001) ที่พื้นผิว แต่อย่างไรก็ตามภาพที่ได้จากสารตัวอย่าง ABNO-MS เผยให้เห็นระยะห่างระหว่างระนาบสองชนิด ได้แก่ (200) และ (111) ส่งผลให้ตัวอย่างนี้มีระนาบ (001) ที่พื้นผิวในสัดส่วนที่น้อยกว่า



ภาพที่ 4.8 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแบบกำลังขยายต่ำและสูงของสารตัวอย่าง ABNO-HT (a, d), ABNO-MHT (b, e) และ ABNO-MS (c, f, g)

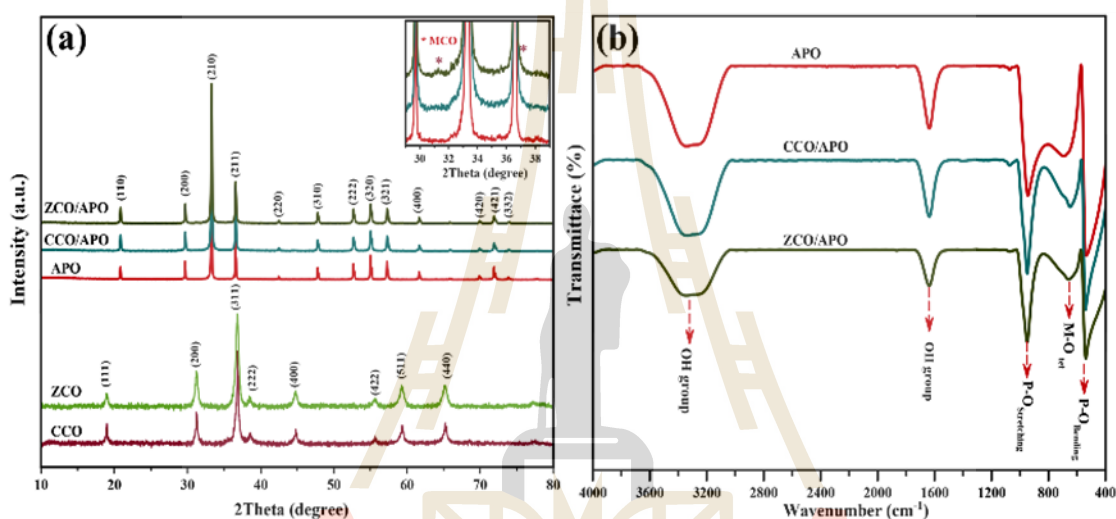
สมบัติการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการสลายโรดามีนบี (ภาพที่ 4.9 a)) ภายใต้แสงวิสิเบิลมีความแตกต่างกัน โดยพบว่าสารตัวอย่าง ABNO-HT มีประสิทธิภาพสูงที่สุด สามารถสลายโรดามีนบีได้ทั้งหมดกลายเป็น น้ำกลั่น ภายในเวลา 30 นาที ดังแสดงให้เห็นจากสเปกตรากการดูดกลืนของโรดามีนบีที่มีการลดลงจนไม่มี การดูดกลืนเลยในภาพที่ 4.9 c) ซึ่งดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยสาร TiO₂ P25 และนอกจากนี้ ตัวเร่ง ปฏิกิริยายังสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้โดยที่ประสิทธิภาพยังสูงอยู่ แม้มีการใช้ซ้ำในครั้งที่ 2 (ภาพที่ 4.9d) ในขณะที่ประสิทธิภาพของสารตัวอย่างทั้งหมดในการสลายเมธิลออเรนจ์ไม่ค่อยดี (ภาพที่ 4.9b) ตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งหมดไม่สามารถกำจัดเมธิลออเรนจ์ได้ แม้จะใช้เวลานานถึง 3 ชั่วโมงก็ตาม โดยประสิทธิภาพของตัวเร่ง ปฏิกิริยาทั้งหมดสามารถแสดงในรูปของอัตราปฏิกิริยา (k_{app}) ดังภาพที่ 4.9e) นอกจากนี้กลไกในการสลาย โรดามีนด้วย ABNO-HT ยังมีการศึกษาเพิ่มเติมด้วยการเติมตัวกำจัดอนุมูลอิสระต่างๆ ได้แก่ EDTA-2Na, IPA และ BQ เพื่อกำจัด h^+ , $\cdot OH$ และ $O_2^{\cdot -}$ ตามลำดับ ผลการทดลอง (รูปที่ 4.9f) พบว่าประสิทธิภาพของการ เร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างชัดเจนเมื่อไม่มี h^+ ในระบบ และลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อไม่มี $\cdot OH$ ในระบบ แสดงให้ เห็นว่า h^+ เป็นสปีชีส์หลักและ $\cdot OH$ เป็นสปีชีส์รองในการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับ แผนภาพโครงสร้างแถบพลังงานของสารตัวอย่าง ซึ่งมีค่าแถบพลังงานเวเลนซ์ต่ำกว่าค่าพลังงานในปฏิกิริยา การเกิด $\cdot OH$ แต่ค่าแถบพลังงานการนำไม่ต่ำกว่าพลังงานของปฏิกิริยาการเกิด $O_2^{\cdot -}$ จึงทำให้ $O_2^{\cdot -}$ ไม่มี บทบาทในการเร่งปฏิกิริยา แม้จะไม่มีมันในระบบ ดังที่เห็นได้จากประสิทธิภาพที่คงเดิมจากการทดลอง นอกจากนี้ ABNO-HT ยังมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิลามีนเพื่อเปลี่ยนไปเป็นอิมินภายใต้แสงวิสิเบิลอีกด้วย



ภาพที่ 4.9 สมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงวิสิเบิลในการสลาย a) สารละลายโรดามีนบี b) สารละลายเมทิล-ออเรนจ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ได้แก่ ABNO-HT, ABNO-MHT และ ABNO-MS โดยมีการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า TiO_2 Degussa P25 เมื่อ C_0 และ C เป็นความเข้มข้นของสีย้อมที่เวลาเริ่มต้น และที่เวลาต่างๆ ตามลำดับ c) สเปกตรการดูดกลืนแสงที่สังเกตได้ระหว่างปฏิกิริยาการสลายสารละลายโรดามีนบีด้วยแสงวิสิเบิลเมื่อมี ABNO-HT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา d) สมบัติการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงวิสิเบิลในการสลายสารละลายโรดามีนบีเมื่อ ABNO-HT เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อมีการนำตัวเร่งกลับมาใช้ซ้ำ e) อัตราปฏิกิริยา (k_{app}) ของกระบวนการสลายโรดามีนบีและเมทิลออเรนจ์ด้วยแสง f) ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (%) เมื่อมีตัวกำจัดอนุภาคลิอิสระต่างๆ

4.1.3 MCO/APO

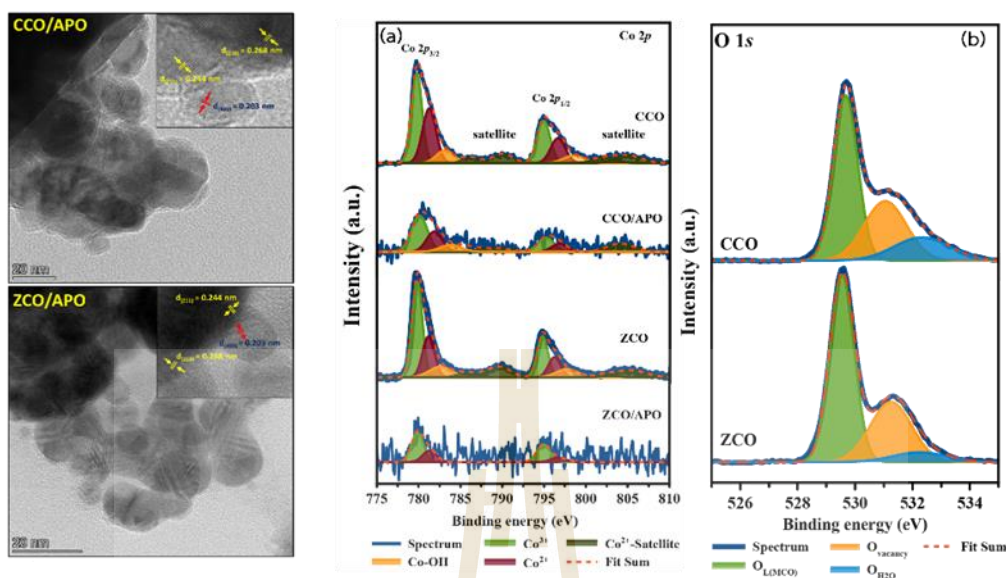
ภาพที่ 4.10a แสดงถึงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ CCO, ZCO, APO และ MCO/APO โดยพบว่า MCO และ APO มีโครงสร้างสอดคล้องกับ MCo_2O_4 สปินเนล และ Ag_3PO_4 ตามลำดับ^{66,67} และไม่พบสิ่งเจือปนอื่น ๆ เป็นองค์ประกอบ ในกรณีของ MCO/APO จะพบพีคการเลี้ยวเบนของ APO เป็นหลัก และพีคการเบี่ยงเบนขนาดเล็กของเฟส MCO ในการยืนยันการเกิดคอมโพสิต MCO/APO จะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ซึ่งผลที่ได้จะแสดงดังภาพที่ 4.1.10b โดยทั่วไปแล้วพีค FT-IR ที่แสดงที่เลขคลื่นประมาณ 996 และ 562 cm^{-1} เป็นโหมดการสั่นของ P-O ในหมู่ฟอสเฟต สำหรับโหมดการสั่นของพันธะใน MCO จะมีแถบการสั่นอยู่ในช่วง 400-700 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นของพันธะ $\text{M}(\text{Co})\text{-O}$ ⁶⁶ โดยในตัวอย่างของ MCO/APO พบโหมดการสั่นได้ทั้ง P-O และ $\text{M}(\text{Co})\text{-O}$ ดังแสดงในภาพที่ 4.10b



ภาพที่ 4.10 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และ FT-IR spectra ของสารตัวอย่าง

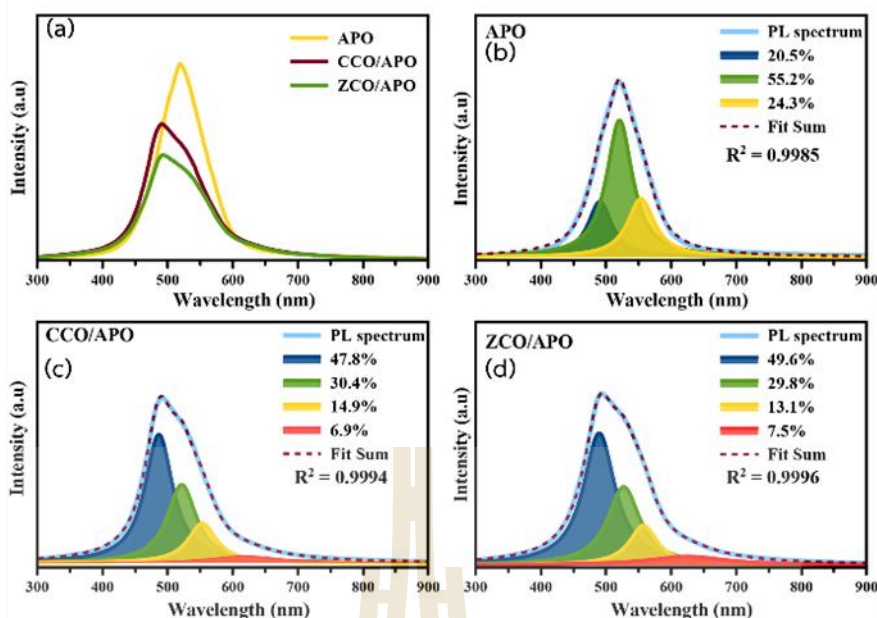
การศึกษาลักษณะทางสัณฐานของตัวอย่างพบว่า APO มีลักษณะการรวมตัวของอนุภาคที่มีขนาด 0.2-0.8 μm และพื้นผิวของอนุภาคค่อนข้างเรียบ ในกรณีของ MCO/APO ลักษณะทางสัณฐานวิทยาไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับ APO แต่พบอนุภาคเล็กของ MCO กระจายตัวอยู่บนพื้นผิว เมื่อนำตัวอย่าง MCO/APO มาถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่มีความละเอียดสูง (HRTEM) จะพบระยะห่างระหว่างระนาบที่สอดคล้องกับระนาบ (210) และ (211) ของ Ag_3PO_4 และระนาบ (400) ของ MCO ที่โครงสร้างแบบสปินเนล^{168,169} ดังแสดงในภาพที่ 4.11 ดังนั้นจึงยืนยันได้ว่าการเกิดคอมโพสิตกันระหว่าง MCO และ APO จากผล XPS spectra จะแสดงพีคของ Ag, P, O, Co, Cu และ Zn ซึ่งเป็นการยืนยันการมีอยู่ของธาตุเหล่านี้เป็นองค์ประกอบในตัวอย่าง MCO/APO และเมื่อมีการวัดอย่างละเอียดของ Co 2p ออร์บิทัลในทุกตัวอย่าง จะพบว่า Co มีเลขออกซิเดชันผสมกันระหว่าง +2 และ +3 (ภาพที่ 4.11a)¹⁷⁰ การมีเลขออกซิเดชันผสมกันนี้อาจเกิดจากกลไกการชดเชยประจุเมื่อมีอะตอมออกซิเจนบางตำแหน่งว่างลงในตัวอย่าง ซึ่งได้ถูกตรวจพบจาก XPS ของ O 1s ออร์บิทัลในตัวอย่าง MCO¹⁷⁰ ดังแสดงดังภาพที่ 4.11b นอกจากนี้ยังพบว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของ Co 2p ออร์บิทัลในตัวอย่าง MCO/APO มีการขยับไปยังพลังงานที่

สูงขึ้นเมื่อเทียบกับ MCO (รูปที่ 3a) ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการใช้อะตอมออกซิเจนร่วมกันระหว่าง MCO และ APO¹⁷¹



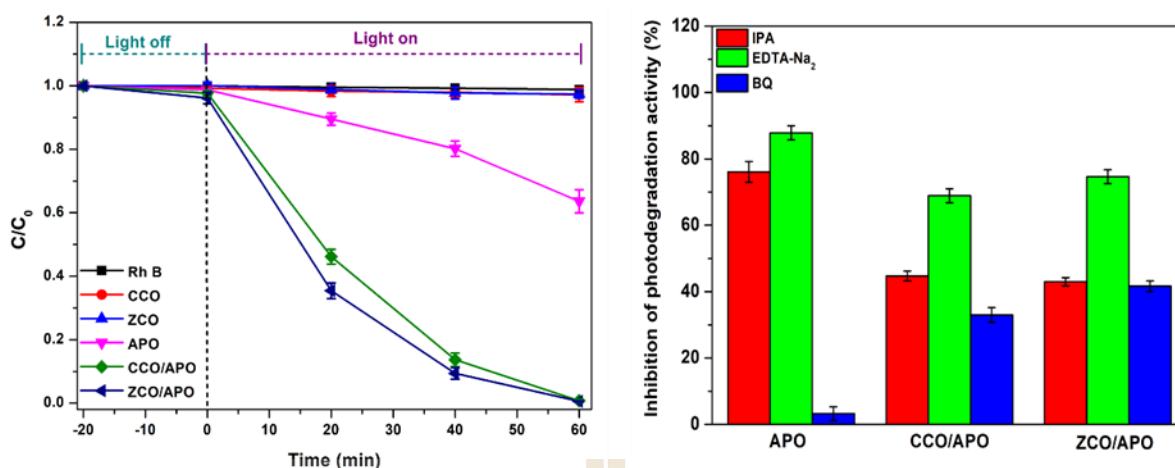
ภาพที่ 4.11 ภาพกำลังขยายสูงจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและ XPS spectra

พลังงานช่องว่าง (E_g) ระหว่างแถบการนำ (CB) และแถบเวเลนซ์ (VB) ของสารประกอบสามารถประมาณค่าจากการอนุมานจากการพล็อตกราฟที่เป็นฟังก์ชันของ Kubelka–Munk ซึ่งพบว่า E_g ของ APO CCO และ ZCO มีค่าเท่ากับ 2.37 1.26 และ 1.52 eV ตามลำดับ และในตัวอย่าง MCO/APO มี E_g ลดลงเมื่อเทียบกับ APO ซึ่งยืนยันได้ว่าการสัมพันธ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ระหว่าง MCO และ APO อัตราเร็วของการกลับรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (e^-/h^+) จะถูกตรวจวัดด้วยเทคนิค Photoluminescence (PL) โดยตัวอย่างที่แสดงพีคของ PL ที่ต่ำกว่า จะบ่งชี้ว่าการแยกคู่อิเล็กตรอน-โฮล (e^-/h^+) สูงกว่า หรือมีอัตราเร็วของการกลับมารวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (e^-/h^+) ที่น้อยกว่า¹⁷² ดังนั้นจากผลของ PL จึงสรุปได้ว่าการเกิดคอมโพสิต MCO/APO สามารถลดอัตราการกลับมารวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (e^-/h^+) ได้ดีกว่า APO บริสุทธิ์ (ภาพที่ 4.1.12a) นอกจากนี้เทคนิค PL ยังสามารถอธิบายถึงระดับพลังงานย่อยที่เกิดขึ้นภายใน E_g ได้อีกด้วย¹⁷³ ภาพที่ 4.1.12b แสดง PL สเปกตรัมของ APO ซึ่งจะประกอบไปด้วยสามระดับพลังงานย่อย โดยพีคสีน้ำเงินเกิดจากการเปลี่ยนผ่านทางอิเล็กทรอนิกส์ในคลัสเตอร์ของ $[PO_4]^{3-}$ ¹⁷⁴ พีคสีเขียวที่เกิดจากการรวมตัวกันของ e^- ใน CB และ h^+ ใน VB ซึ่งจะสอดคล้องกับ E_g ของ APO¹⁷⁵ ในขณะที่พีคสีเหลืองจะสอดคล้องกับการรวมตัวกันของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (e^-/h^+) ที่เกิดจาก Ag vacancy บนพื้นผิวของสารประกอบ⁶⁴ อย่างไรก็ตามเป็นที่สังเกตว่า PL สเปกตรัมของ MCO/APO (ภาพที่ 4.1.12c และ d) พีคสีน้ำเงินจะมีพื้นที่กราฟที่มากขึ้นและยังปรากฏพีคสีแดงขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนเหล่านี้บ่งชี้ว่าตัวอย่าง MCO/APO มีระดับพลังงานย่อยที่มาจาก shallow และ deep defect ในปริมาณที่มากขึ้น โดยอาจได้รับอิทธิพลจากการบิดเบี้ยวของโครงสร้างใน $[PO_4]^{3-}/[AgO_4]^{3-}$ ¹⁷⁶ ที่เกิดจากการใช้อะตอมออกซิเจนร่วมกันกับ MCO นอกจากนี้ระดับพลังงานย่อยเหล่านี้สามารถทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางดักจับอิเล็กตรอน และส่งผลให้มีอัตราการรวมตัวกันใหม่ของคู่อิเล็กตรอน-โฮล (e^-/h^+) ลดลง



ภาพที่ 4.12 Photoluminescence spectra ของสารตัวอย่าง

สมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของสารประกอบที่ได้เตรียมขึ้นถูกตรวจสอบด้วยการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลาย Rhodamine B (Rh B) ภายใต้แสงวิสิเบิล ซึ่งพบว่า MCO/APO มีประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยแสงวิสิเบิลที่สูงกว่า APO และ MCO อย่างมีนัยสำคัญ (ภาพที่ 4.1.13a) นอกจากนี้ APO และ MCO/APO ยังถูกประเมินประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ benzylamine ภายใต้แสงวิสิเบิล จากผลการทดลองที่แสดงดังตารางที่ 1 พบว่า MCO/APO มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง benzylamine ไปเป็น *N*-benzylidene-1-benzylamine ได้มากกว่า APO อย่างมีนัยสำคัญ และ ZCO/APO ให้ผลตอบแทนสูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับผลการย่อยสลาย Rh B จากภาพที่ 4.1.13 แสดงถึงการยับยั้งการย่อยสลาย Rh B เมื่อเติมสารดักจับอนุมูลอิสระที่ถูกสร้างขึ้นในกระบวนการปฏิกิริยา และใช้ศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาของ APO และ MCO/APO ในงานวิจัยนี้จะเติม isopropanol (IPA), disodium ethylenediaminetetraacetate (EDTA- Na_2) และ benzoquinone (BQ) เพื่อเป็นตัวดักจับ $\cdot\text{OH}$, h^+ , และ $\text{O}_2\cdot^-$ จากผลพบว่า $\cdot\text{OH}$ และ h^+ เป็นอนุมูลอิสระหลักในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของ APO แต่ในกรณีของ MCO/APO นั้นอนุมูลอิสระทั้ง $\cdot\text{OH}$, h^+ , และรวมไปถึง $\text{O}_2\cdot^-$ สามารถสร้างขึ้นในระหว่างกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสง



ภาพที่ 4.13 ประสิทธิภาพการย่อยสลาย RhB (a) และผลการทดลองเพื่อหา active species

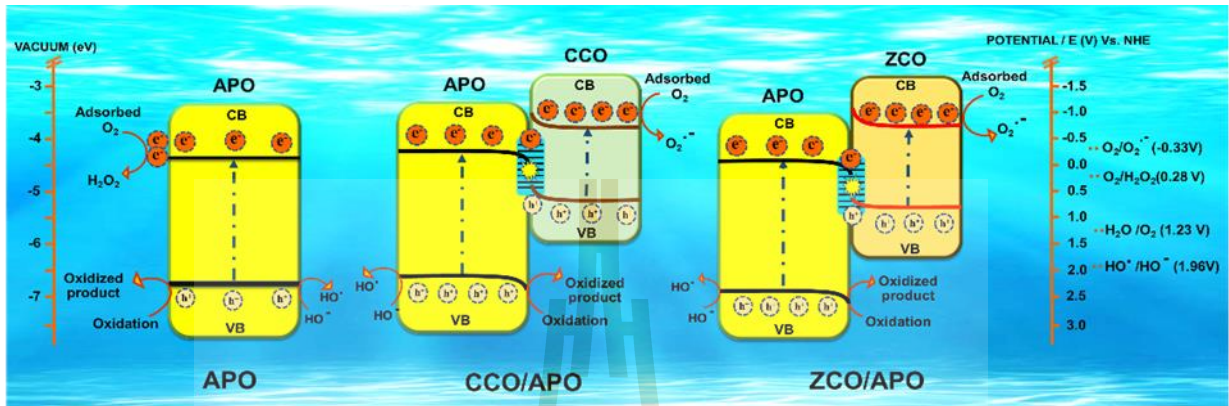
ตารางที่ 4.1 ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของ benzylamine

Entry	Catalyst	Conversion(%)	Selectivity(%)	TOF**
1	No catalyst	0	-	-
2	APO	49	100	0.34
3	CCO/APO	90	94	0.64
4	ZCO/APO	95	96	0.68

**TOF = จำนวนโมลของ benzylamine ที่ถูกเปลี่ยน/ จำนวนโมลของ Ag_3PO_4 / ชั่วโมง

ในงานวิจัยนี้จะใช้เทคนิค XPS การดูดกลืนแสง UV-Vis และ UPS ในการระบุระดับพลังงานศักย์ของระดับเฟอร์มิ CB และ VB ก่อนและหลังการสัมผัสระหว่าง APO และ MCO^{162, 163} เพื่อใช้ในการศึกษากลไกการเร่งปฏิกิริยาของ MCO/APO นอกจากนี้ระยะห่างของ VB และ CB ใน APO และ MCO ของคอมโพสิตจะประมาณค่าด้วยวิธีการคำนวณของ Kraut ซึ่งจากผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคเหล่านี้พบว่าในตัวอย่างของ MCO/APO ทั้งสอง VB และ CB ของ MCO มีพลังงานศักย์เป็นลบมากกว่าของ APO และมีกลไกการเร่งปฏิกิริยาเป็นชนิด $p-n$ แบบที่ 2 (Type II heterojunction) แต่อย่างไรก็ตามผลดังกล่าวข้างต้นมีความขัดแย้งจากผลของตรวจจับอนุภาคลิเธียมที่ถูกสร้างขึ้นดังภาพที่ 4.1.13 ถ้า MCO/APO มีกลไกการเร่งปฏิกิริยาแบบ Type II heterojunction e^- ใน CB ของ MCO จะเคลื่อนที่ไปยัง CB ของ APO ที่มีพลังงานศักย์เป็นลบน้อย

กว่าพลังงานศักย์ของปฏิกิริยาการสร้าง $O_2^{\cdot-}$ และ h^+ ใน VB ของ APO จะเคลื่อนย้ายไปยัง VB ของ MCO ที่มีพลังงานศักย์เป็นบวกน้อยกว่าพลังงานศักย์ของปฏิกิริยาการสร้าง $\cdot OH$ ด้วยกลไกการเคลื่อนของประจุเช่นนี้ MCO/APO ไม่สามารถสร้าง $O_2^{\cdot-}$ และ $\cdot OH$ เกิดขึ้นได้ ดังนั้นกลไกการเร่งปฏิกิริยาแบบ Z-Scheme จึงเป็นไปได้มากที่สุดดังแสดงในภาพที่ 4.1.14

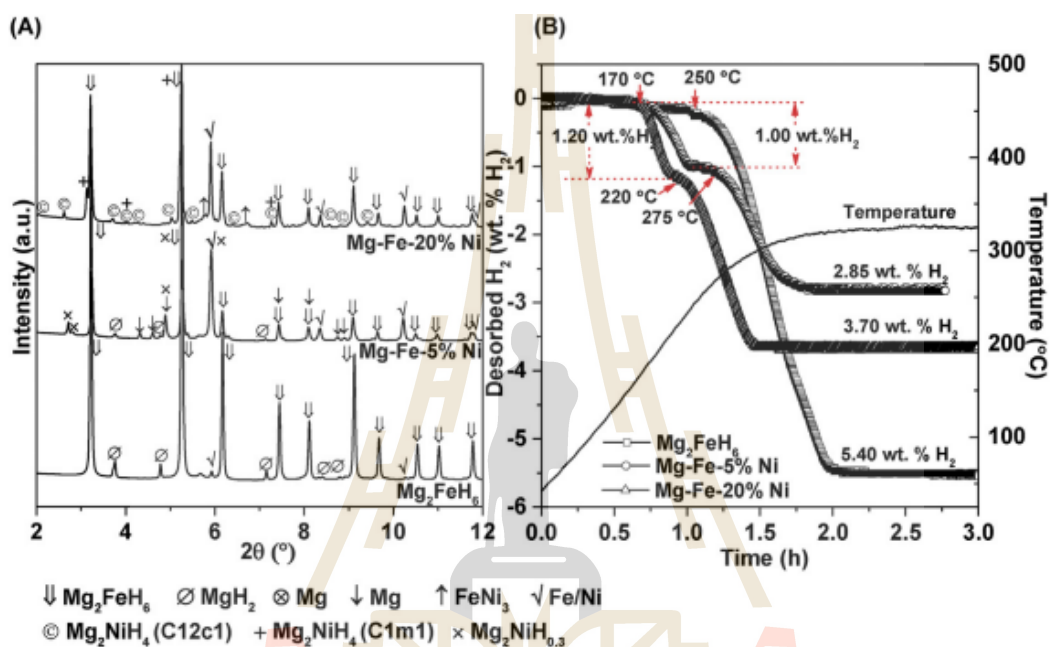


ภาพที่ 4.14 โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ การถ่ายโอนประจุและกลไกการเร่งปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง

จากผลลัพธ์ข้างต้น สาเหตุหนึ่งที่เป็นไปได้ในการเกิดกลไกแบบ Z-Scheme คือการก่อตัวของ defect ที่รอยต่อระหว่างของคอมโพสิต ซึ่งจะสามารถลดความต้านทานการนำไฟฟ้าระหว่างสารประกอบทั้งสอง และมีผลต่อพฤติกรรมของการถ่ายเทประจุของคอมโพสิต โดยในงานวิจัยนี้เชื่อว่า defect เหล่านี้เกิดจากการหายไปของอะตอม Ag ใน APO และอะตอม O ใน MCO บางตำแหน่งบนพื้นผิว การหายไปบางตำแหน่งของอะตอมโลหะและออกซิเจนมักจะทำหน้าที่เป็นตำแหน่งดักจับประจุ และยังเป็นศูนย์รวมตัวใหม่ของคู่อิเล็กตรอน-โฮล e^-/h^+ ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกลไกแบบ Type II ไปเป็นแบบ Z-scheme ได้¹⁷⁷ นอกจากนี้ โดยทั่วไปแล้วการก่อตัวเกิดคอมโพสิตสามารถปรับปรุงการแยกตัวคู่อิเล็กตรอน-โฮล e^-/h^+ ซึ่งคอมโพสิตที่มีกลไกแบบ Z-scheme จะมีการแยกคู่อิเล็กตรอน-โฮล e^-/h^+ ได้ดีที่สุด และยังส่งผลให้มีการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่สูงอีกด้วย¹⁷⁸ ดังนั้นด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้ MCO/APO มีประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงได้ดีกว่า APO และ ZCO/APO มีประสิทธิภาพมากที่สุดตามที่ยานงานในวิจัยนี้

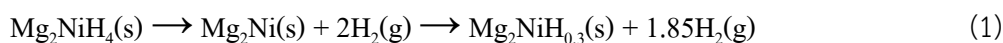
4.2 การศึกษาคุณสมบัติระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางเคมีของสารประกอบ Mg_2FeH_6 ที่มีการเติมโลหะ Ni

องค์ประกอบของตัวอย่าง as-prepared Mg_2FeH_6 , Mg-Fe-5%Ni และ Mg-Fe-20%Ni ถูกศึกษาโดยใช้เทคนิค SR-PXD โดยสเปกตรัมของตัวอย่าง as-prepared Mg_2FeH_6 แสดงพีคของ Mg_2FeH_6 รวมถึงพบ MgH_2 และ Fe บางส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยา สำหรับตัวอย่าง Mg-Fe-5%Ni พบพีคของ Mg_2FeH_6 , $Mg_2NiH_{0.3}$, MgH_2 , Mg และ Fe/Ni ในขณะที่ ตัวอย่าง Mg-Fe-20%Ni พบพีคของ Mg_2FeH_6 , Mg_2NiH_4 , $FeNi_3$ และ Fe/Ni ดังแสดงในภาพที่ 4.15(A)



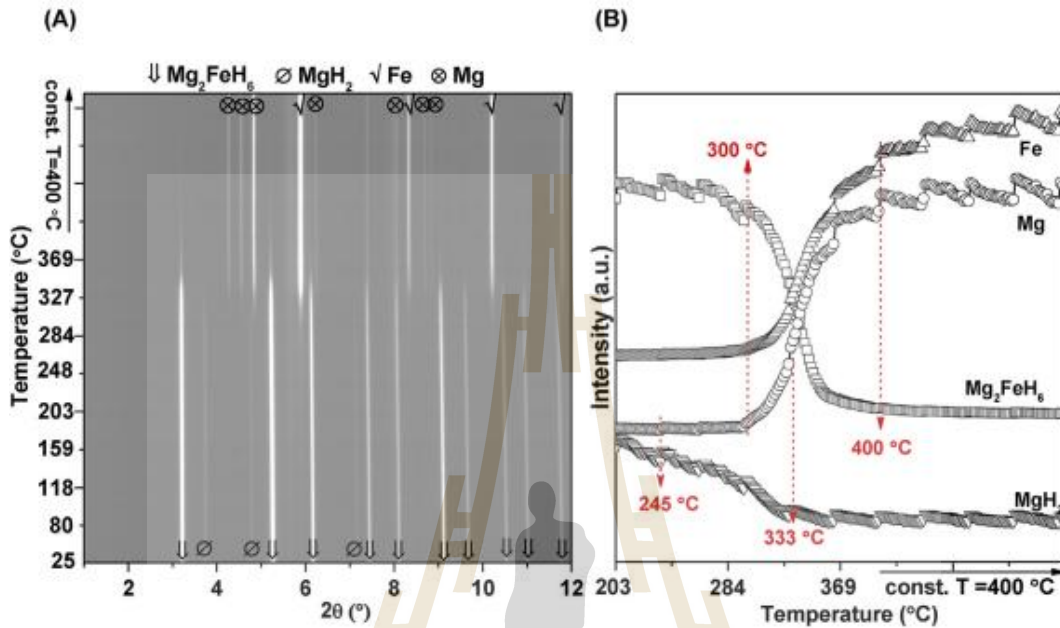
ภาพที่ 4.15 สเปกตรัม SR-PXD (A) และกราฟแสดงอัตราการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 25-330 °C ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 1 bar (B) ของตัวอย่าง as-prepared Mg_2FeH_6 , Mg-Fe-5%Ni และ Mg-Fe-20%Ni

MgH_2 และ Fe ที่เหลืออยู่ในตัวอย่าง as-prepared Mg_2FeH_6 เกิดจากการทำปฏิกิริยากันไม่สมบูรณ์ของ MgH_2 และ Fe ระหว่างปฏิกิริยาการเกิด Mg_2FeH_6 ส่วน Mg และ Fe ที่พบในตัวอย่าง Mg-Fe-5%Ni อาจเกิดจากการสลายตัวบางส่วน of Mg_2FeH_6 และ MgH_2 ระหว่างการเตรียมตัวอย่าง นอกจากนี้ ยังพบพีคของ Mg_2NiH_4 และ $FeNi_3$ ในตัวอย่าง Mg-Fe-20%Ni ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาของ Ni กับ MgH_2 และ Fe ตามลำดับ ส่วน $Mg_2NiH_{0.3}$ ที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง Mg-Fe-5%Ni เกิดจากปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของ Mg_2NiH_4 ที่เกิดขึ้นตามสมการที่ 1^{179, 180}



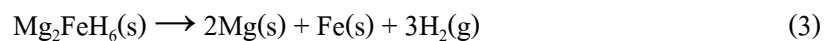
ปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนและความจุไฮโดรเจนของตัวอย่างถูกศึกษาด้วยวิธี volumetric titration โดยในระหว่างการให้ความร้อน ตัวอย่าง as-prepared Mg_2FeH_6 (ของผสมระหว่าง Mg_2FeH_6 และ MgH_2) ปล่อยไฮโดรเจนออกมา 1 ขั้นตอน โดยเริ่มปล่อยที่อุณหภูมิ 250 °C ได้ความจุไฮโดรเจนทั้งหมด 5.4 wt.% H₂ ส่วนตัวอย่างที่มีการเติม Ni มีการปล่อยไฮโดรเจน 2 ขั้นตอน โดยทั้งตัวอย่าง Mg-Fe-5%Ni และ

Mg-Fe-20%Ni ปล่อยไฮโดรเจนชั้นแรกที่อุณหภูมิ 170 °C โดยมีความจุไฮโดรเจนชั้นแรก 1.00 และ 1.20 wt.%H₂ ตามลำดับ สำหรับการปล่อยไฮโดรเจนชั้นที่ 2 ตัวอย่าง Mg-Fe-5%Ni ปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 275 °C มีความจุไฮโดรเจน 1.79 wt.% H₂ ส่วนตัวอย่าง Mg-Fe-20%Ni ปล่อยไฮโดรเจนชั้นที่ 2 ที่อุณหภูมิ 220 °C มีความจุไฮโดรเจน 2.54 wt.% H₂ รวมการปล่อยไฮโดรเจนทั้ง 2 ขั้นตอนของตัวอย่าง Mg-Fe-5%Ni และ Mg-Fe-20%Ni ได้ความจุไฮโดรเจนรวม 2.85 และ 3.70 wt.% H₂ ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.15(B)

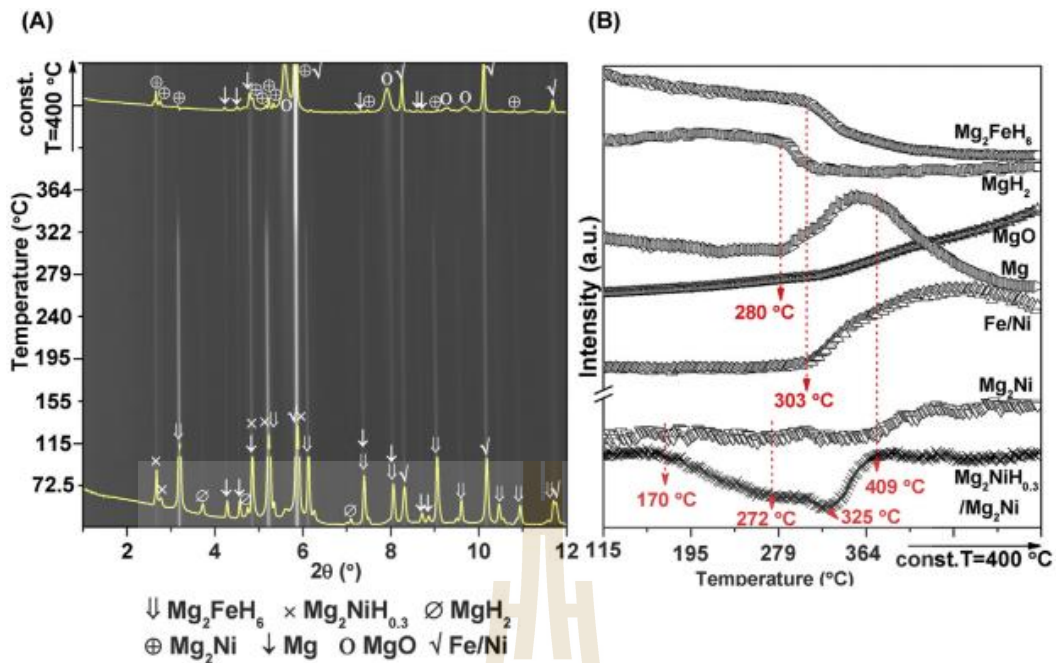


ภาพที่ 4.16 สเปกตรัม SR-PXD (A) และกราฟระหว่างสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์กับอุณหภูมิ (B) ระหว่างปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 25-400 °C ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 0.1 bar ของตัวอย่าง as-prepared Mg₂FeH₆

เทคนิค In situ SR-PXD และ XAS ถูกใช้เพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง รวมถึงผลของการเติม Ni ต่อประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยา โดยแสดงผลเป็นกราฟระหว่างสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และอุณหภูมิเพื่อแสดงการดำเนินไปของปฏิกิริยาระหว่างการให้ความร้อนตัวอย่าง as-prepared Mg₂FeH₆ ซึ่งประกอบด้วยเฟสของ MgH₂ และ Mg₂FeH₆ แสดงการสลายตัวให้ไฮโดรเจนอย่างค่อยเป็นค่อยไปของ MgH₂ ไปเป็น Mg ที่ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 245-333 °C และของ Mg₂FeH₆ ไปเป็น Mg และ Fe ที่ 300-400 °C (ภาพที่ 4.16 (B)) เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองแบบ volumetric ของตัวอย่าง as-prepared Mg₂FeH₆ พบว่า ปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนเริ่มเกิดที่ 250 °C ซึ่งเป็นการปล่อยไฮโดรเจนของ MgH₂ ในขณะที่ Mg₂FeH₆ เกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิมากกว่า 300 °C ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับรายงานก่อนหน้านี้ที่บอกว่าการปล่อยไฮโดรเจนของ MgH₂ และ Mg₂FeH₆ เกิดอย่างเป็นอิสระต่อกัน ตามสมการที่ 2 และ 3¹⁸¹

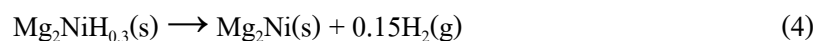


สเปกตรัมของตัวอย่าง Mg-Fe-5%Ni แสดงพีคของ Mg₂FeH₆, Mg₂NiH_{0.3}, MgH₂, Fe/Ni และ Mg ที่อุณหภูมิห้อง (ภาพที่ 4.17 (A))



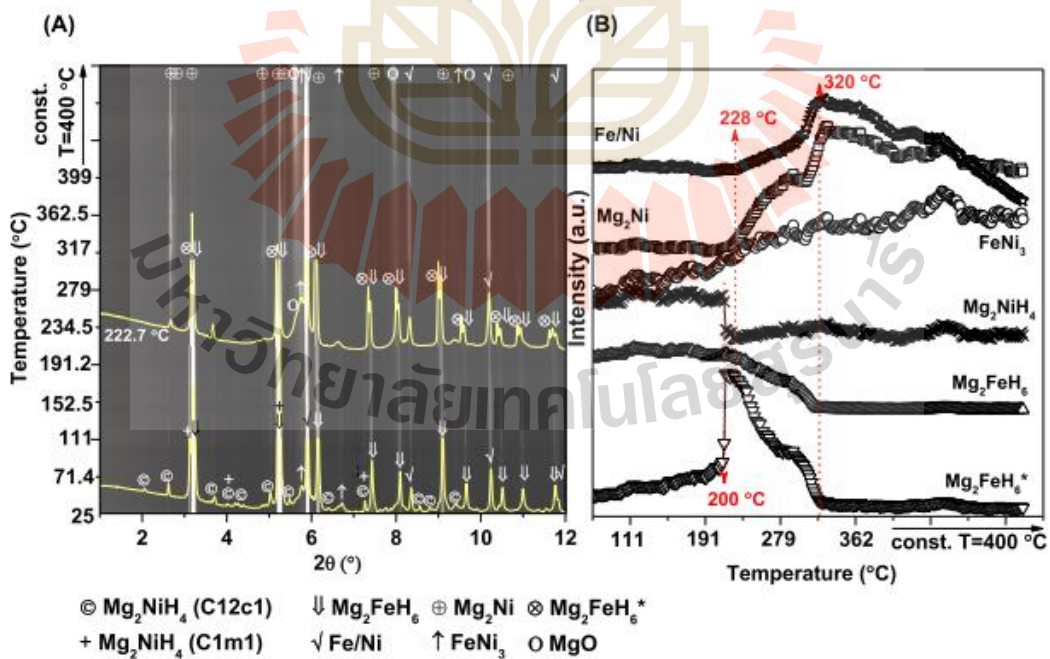
ภาพที่ 4.17 สเปกตรัม SR-PXD (A) และกราฟระหว่างสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์กับอุณหภูมิ (B) ระหว่างปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 25-400 °C ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 0.1 bar ของตัวอย่าง Mg-Fe-5%Ni

เนื่องจาก $Mg_2NiH_{0.3}$ มีความจุไฮโดรเจนน้อย เพียง 0.28 wt.% H_2 ด้วยเหตุนี้จึงอนุมานได้ว่าปริมาณไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมาจากการสลายตัวขั้นตอนแรกของตัวอย่าง Mg-Fe-5%Ni (ภาพที่ 4.15(B)) เป็นปริมาณไฮโดรเจนรวมของทั้ง $Mg_2NiH_{0.3}$ และ Mg_2NiH_4 แต่สาเหตุที่ไม่เห็นพีคของ Mg_2NiH_4 อาจเกิดจากความไม่สอดคล้องกันและเป็นเนื้อเดียวกัน ตัวอย่าง $Mg_2NiH_{0.3}$ เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิมระหว่าง 170-272 °C ซึ่งสอดคล้องกับการสลายตัวขั้นแรกจากผลการทดลองแบบ volumetric ในรูป 4.15(B) เนื่องจากพีคของ $Mg_2NiH_{0.3}$ ที่ $2\theta = 2.662^\circ$ (ภาพที่ 4.17 (A)) ทับซ้อนกับพีคของ Mg_2Ni ทำให้พบพีคของ $Mg_2NiH_{0.3}$ ชัดเจนมากขึ้นเมื่อ $Mg_2NiH_{0.3}$ สลายตัวแล้วเกิด Mg_2Ni ที่อุณหภูมิมากกว่า 325 °C (ภาพที่ 4.17(B)) ปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของ MgH_2 และ Mg_2FeH_6 ไปเป็น Mg และ Mg+Fe เกิดขึ้นที่อุณหภูมิม 280 และ 303 °C ตามลำดับ และพบพีคของ MgO เกิดขึ้นที่ อุณหภูมิมมากกว่า 300 °C เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Mg นอกจากนี้ยังพบสัญญาณของ Mg_2Ni เพิ่มขึ้น ในขณะที่สัญญาณของ Mg และ Fe/Ni ลดลง ที่อุณหภูมิม 409 °C ซึ่งแสดงถึงการเกิด Mg_2Ni จาก Mg และ Ni (ภาพที่ 4.17 (B)) จากสเปกตรัมที่ 400 °C เป็นไปได้ว่าผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง Mg-Fe-5%Ni ประกอบไปด้วย Mg_2Ni , Mg, MgO และ Fe/Ni ดังนั้น ปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของ Mg-Fe-5% Ni สามารถอธิบายตามลำดับเหตุการณ์ได้ดังนี้ 1. การสลายตัวของ $Mg_2NiH_{0.3}$ และ Mg_2NiH_4 ตามสมการที่ 1 และ 4 ตามลำดับ 2. เกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของ MgH_2 และ Mg_2FeH_6 ตามสมการที่ 2 และ 3 ตามลำดับ 3. การเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Mg และ Ni เพื่อเกิด Mg_2Ni ตามสมการที่ 5



การเติม Ni ปริมาณ 5 wt.% ลงในตัวอย่าง Mg_2FeH_6 ไม่ได้ส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพทางจลนพลศาสตร์อย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ Mg_2NiH_4 ที่ได้จากปฏิกิริยาของ Ni และ MgH_2 ระหว่างการเตรียมตัวอย่งก็เกิดการสลายตัวไปเป็น Mg_2Ni โดยไม่ได้ส่งผลต่อคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ของ Mg_2FeH_6

สเปกตรัม SR-PXD ที่อุณหภูมิห้องของตัวอย่าง Mg-Fe-20% แสดงพีคของ Mg_2NiH_4 , Mg_2FeH_6 , $FeNi_3$ และ Fe/Ni (ภาพที่ 4.18 (A)) เมื่อให้ความร้อนไปที่ 200 °C Mg_2NiH_4 เกิดการสลายตัวให้ Mg_2Ni และ H_2 ตามสมการที่ 1 ซึ่งสอดคล้องกับปฏิกิริยาขั้นแรกที่ 220 °C ในภาพที่ 4.16 (B) MgH_2 ที่เหลือจากการสังเคราะห์ Mg_2FeH_6 ในตัวอย่าง Mg-Fe-20% สามารถทำปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์กับ Ni แล้วเกิดเป็น Mg_2NiH_4 ซึ่งจะปล่อยไฮโดรเจนในขั้นแรก 1.2 wt.% H_2 ดังแสดงในรูปที่ ภาพที่ 4.15 (B) นอกจากนี้ ยังพบสัญญาณของ $Mg_2FeH_6^*$ ซึ่งเป็น Mg_2FeH_6 ที่มีขนาดหน่วยเซลล์ที่ใหญ่กว่า Mg_2FeH_6 ทั่วไป เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วหลังจาก Mg_2NiH_4 เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิ 200-228 °C (ภาพที่ 4.18 (B)) การแทนที่ Fe ด้วย Ni ใน Mg_2FeH_6 มีความเป็นไปได้มากกว่าการแทนที่ Mg ด้วย Ni เนื่องจากขนาดอะตอมของ Fe และ Ni มีขนาดใกล้เคียงกันและมีขนาดเล็กกว่าอะตอม Mg¹⁸² ซึ่งสามารถยืนยันได้จากผล XANES และ EXAFS ที่ใช้เพื่อศึกษาอะตอมรอบข้างของ Ni ในตัวอย่าง Mg-Fe-20%Ni (ภาพที่ 4.19) Mg_2FeH_6 และ $Mg_2FeH_6^*$ ปล่อยไฮโดรเจนและเกิดเป็น Mg+Fe และ Mg_2Ni +Mg+Fe ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 228-320 °C ดังแสดงในภาพที่ 4.16 (B) สัญญาณของ Mg ที่หายไประหว่างเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน เกิดจาก Mg เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกลายเป็น MgO สัญญาณของ $FeNi_3$ ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง Fe และ Ni เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องหลังจากการสลายตัวของ Mg_2FeH_6 และ $Mg_2FeH_6^*$ (ภาพที่ 4.18(B)). พบพีคของ Mg_2Ni , $FeNi_3$, Fe/Ni และ MgO เกิดขึ้นหลังจากปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนเกิดสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 400 °C (ภาพที่ 4.18 (A))



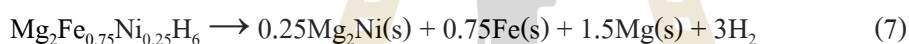
ภาพที่ 4.18 สเปกตรัม SR-PXD (A) และกราฟระหว่างสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์กับอุณหภูมิ (B) ระหว่างปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 25-400 °C ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 0.1 bar ของตัวอย่าง Mg-Fe-20%Ni

เนื่องจากสารประกอบ $Mg_2FeH_6^*$ เกิดขึ้นระหว่างอุณหภูมิ 200 ถึง 300 °C (ภาพที่ 4.16 (B)) ตัวอย่าง Mg-Fe-20%Ni จึงถูกเตรียมจากปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 235 °C ภายใต้ความดันของแก๊สไฮโดรเจน 1 bar เป็นเวลา 10 นาที เพื่อนำมาวิเคราะห์ local coordination ของอะตอม Ni ด้วยเทคนิค X-ray absorption เนื่องจากผล DFT แสดงให้เห็นว่าน่าจะมีการแทนที่ของอะตอม Ni ในโครงสร้างของ Mg_2FeH_6 เกิดเป็นสารประกอบ $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$ จากขนาดของหน่วยเซลล์ที่ใหญ่ขึ้น ค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant, a) ที่มีค่ามากขึ้นจาก 6.418 เป็น 6.442 Å และระยะห่างระหว่างอะตอม Mg-H มากขึ้นจาก 2.269 เป็น 2.276 Å ตามลำดับ¹⁸³ ผู้วิจัยจึงได้ทำการสร้างสเปกตรัม PXD ของตัวสารประกอบ $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$ โดยใช้ข้อมูลอ้างอิงจากโครงสร้างของ Mg_2FeH_6 ได้แก่ค่า space group Fm-3m และค่าคงที่แลตทิซ 6.442 Å¹⁸⁴ และเมื่อนำ PXD ที่ได้มาเปรียบเทียบกับสเปกตรัม SR-PXD ของ $Mg_2FeH_6^*$ พบว่าสเปกตรัมทั้งสองคล้ายกันดังแสดงในรูปที่ 4.18 จากนั้นโครงสร้างของสารประกอบ $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$ ที่มีหน่วยเซลล์แสดงในภาพที่ 4.19(B) จะถูกใช้เป็นโครงสร้างต้นแบบในการสร้างสเปกตรัม EXAFS ของอะตอม Ni ของตัวอย่าง $Mg_2FeH_6^*$ ทั้งใน k-space และ R-space ดังแสดงในภาพที่ 4.19(A) และ (B) จากผลการฟิตใน R-space ในภาพที่ 4.19(B) และตารางที่ 4.2 พบว่าระยะทางเชิงรัศมีของการกระเจิง (path range, R) ของอิเล็กตรอนของอะตอม Ni และอะตอมที่อยู่รอบๆในชั้นแรกซึ่งได้แก่ Ni-H₁ และ Ni-Mg มีค่าเท่ากับ 1.49 และ 2.73 Å ตามลำดับ และ ระยะทางเชิงรัศมีของการกระเจิงของอิเล็กตรอนของอะตอม Ni และอะตอมที่อยู่รอบๆในชั้นที่สองซึ่งได้แก่ Ni-H₂, Ni-Ni และ Ni-Fe มีค่าเท่ากับ 3.74, 4.27 และ 4.76 Å ตามลำดับ ผลการคำนวณเลขโคออร์ดิเนชัน Ni-H₁, Ni-Mg, Ni-H₂, Ni-Ni และ Ni-Fe มีค่าเท่ากับ 4.41, 5.52, 16.56, 2.07 และ 6.21 ตามลำดับ และมีค่า R-factor เท่ากับ 0.0474 (ค่า R-factor ที่ยอมรับได้ต้องต่ำกว่า 0.5)^{185, 186} เมื่อพิจารณาสเปกตรัม EXAFS ของอะตอม Fe ของตัวอย่าง Mg_2FeH_6 ⁷⁴ ดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าระยะห่างระหว่างอะตอม Ni-H₁ และ Ni-Mg ของตัวอย่าง $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$ ใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างอะตอม Fe-H และ Fe-Mg ของ Mg_2FeH_6 ตามลำดับ ซึ่งเป็นการยืนยันเกิดการแทนที่ของอะตอม Ni ในโครงสร้าง Mg_2FeH_6 เกิดเป็น $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$.จึงสามารถสรุปได้ว่าสารประกอบ $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$ เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วหลังปฏิกิริยาการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ Mg_2NiH_4 และ Mg_2FeH_6 ระหว่างอุณหภูมิ 200-228 °C ดังแสดงในภาพที่ 4.18 (B) และมีปฏิกิริยาระหว่าง Mg_2Ni , Mg_2FeH_6 และ H_2 ดังแสดงในสมการที่ 6 หลังจากนั้นสารประกอบ $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$ เกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิประมาณ 228-320 °C ซึ่งแสดงในสมการที่ 7 และภาพที่ 4.18 (B)

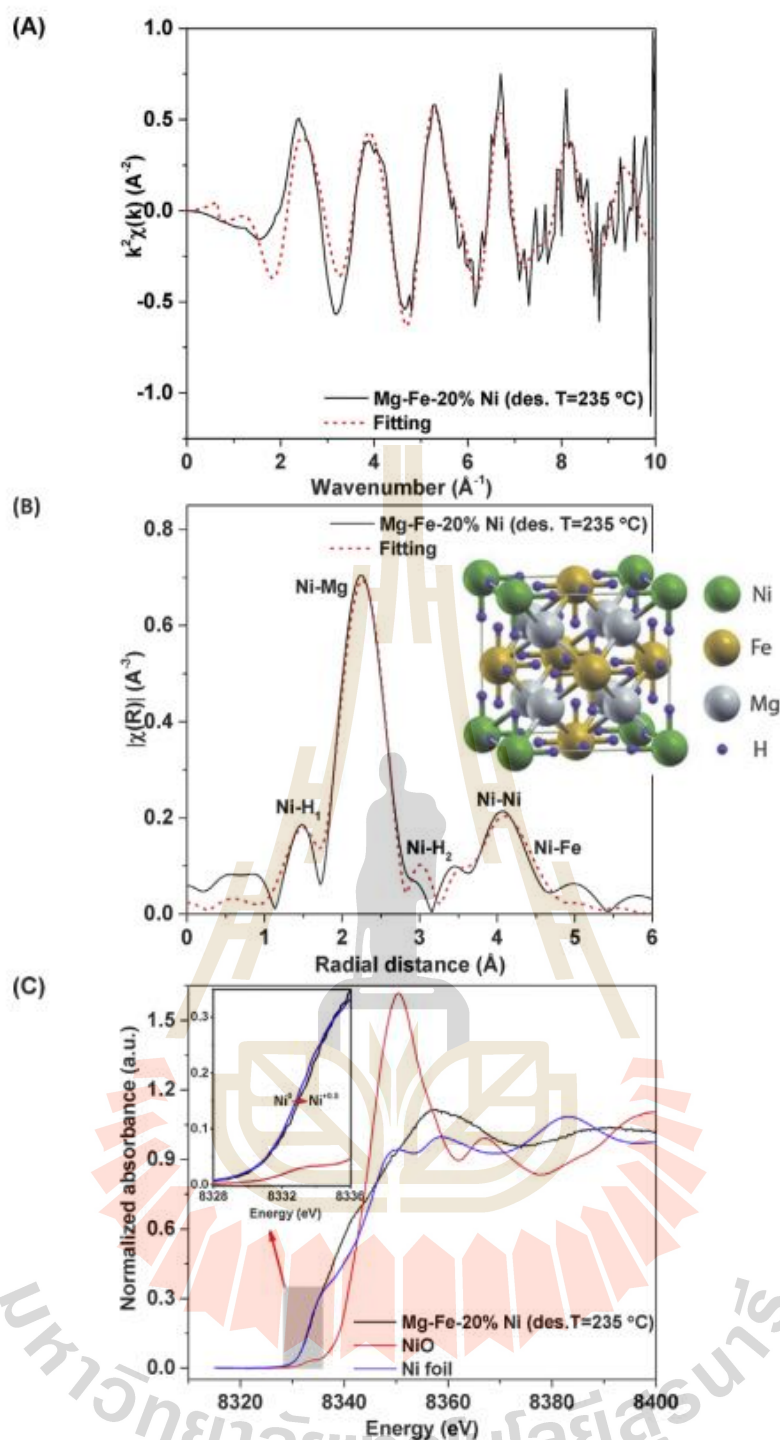
ตารางที่ 4.2 ตารางแสดง Scattering path, coordination number, path range (R), mean squared displacement (σ^2) และ R-factor จากความสอดคล้องกันของสเปกตรัม EXAFS ของตัวอย่าง Mg_2FeH_6 และ $Mg-Fe-20\%Ni$ กับมาตรฐาน

Table 1 – Scattering paths, coordination number, the path range (R), the mean squared displacement (σ^2) and R-factor extracted from the fitted data for Ni atoms substituted in Mg_2FeH_6 of $Mg-Fe-20\%Ni$.					
Samples	Scattering path	Coordination number	R (Å)	σ^2	R-factor
$Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}$ (Ni K-edge EXAFS)	Ni-H ₁	4.41	1.49	0.031	0.0474
	Ni-Mg	5.52	2.73	0.013	
	Ni-H ₂	16.56	3.74	0.004	
	Ni-Ni	2.07	4.27	0.101	
	Ni-Fe	6.21	4.76	0.022	
Mg_2FeH_6 [39] (Fe K-edge EXAFS)	Fe-H	6	1.51	–	–
	Fe-Mg	8	2.74	–	

นอกจากนี้ผลการคำนวณ DFT ยังแสดงให้เห็นว่าการแทนที่ของอะตอม Ni ใน $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$ ส่งผลให้หน่วยเซลล์มีขนาดใหญ่ขึ้น ระยะห่างระหว่างอะตอม Mg-H มีค่ามากขึ้น รวมถึงเอนทัลปีของการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนลดลงอย่างมีนัยสำคัญจาก 39.4 เหลือ 27.7 kJ/mol H¹⁸⁴ สอดคล้องกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ลดลง 30-55 °C และความจุไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นมากถึง 0.85 wt.% H₂ สำหรับตัวอย่าง $Mg-Fe-20\%Ni$ เมื่อเทียบกับตัวอย่าง Mg_2FeH_6 และ $Mg-Fe-5\%Ni$



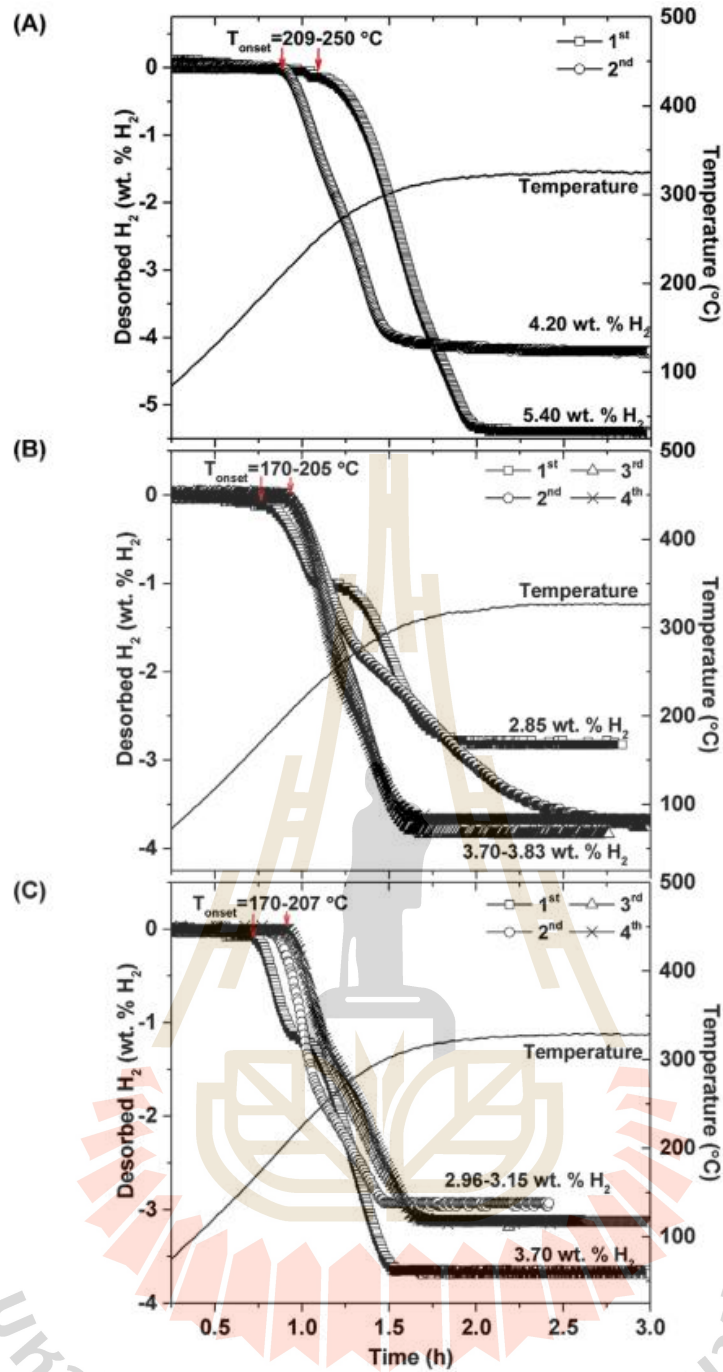
นอกจากนี้การวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของ Ni ใน $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$ ด้วยเทคนิค XANES ดังแสดงในภาพที่ 4.19 (C) พบว่าการทรานซิชันของอิเล็กตรอนในชั้น 1s ไปยัง 4p ของ สารมาตรฐาน NiO (Ni²⁺) ดูดกลืนพลังงานประมาณ 8340 eV พีก white line ที่ประมาณ ~8350 eV¹⁸⁷ และ อิเล็กตรอนของ สารมาตรฐานโลหะนิกเกิล (Ni⁰) ดูดกลืนพลังงานประมาณ 8333 eV เพื่อเกิดปรากฏการณ์เดียวกัน เมื่อพิจารณาการสเปกตรัมการดูดกลืนพลังงานของสารประกอบ $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$ พบว่าการดูดกลืนพลังงานของอิเล็กตรอนเกิดขึ้นที่ 8336 eV ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการดูดกลืนพลังงานของโลหะนิกเกิลที่มีสถานะออกซิเดชันเท่ากับ 0 (Ni⁰) อย่างไรก็ตามค่าการดูดกลืนพลังงานของการทรานซิชันของอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้น 3 eV ของ Ni ในสารประกอบ $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$ เมื่อเทียบกับ Ni⁰ แสดงให้เห็นว่าอะตอมนิกเกิลในสารประกอบ $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$ ส่วนหนึ่งมีสถานะออกซิเดชันเพิ่มขึ้นกลายเป็น Ni^{+0.5} ดังแสดงในภาพที่ 4.19(C)



ภาพที่ 4.19 สเปกตรัม K-edge EXAFS ของอะตอม Ni เปรียบเทียบระหว่างข้อมูลจากการทดลองและสารมาตรฐานที่พลอตใน k-space (A) และ R-space (B) และสเปกตรัม K-edge XANES ของ Ni (C) ของ $Mg_2Fe_{e0.75}Ni_{0.25}H_6$ รวมไปถึงโครงสร้างหน่วยเซลล์ของ $Mg_2Fe_{e0.75}Ni_{0.25}H_6$ (รูปเล็กใน (B))¹⁸⁴

การทดสอบคุณสมบัติจลนพลศาสตร์และความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ของตัวอย่าง Mg_2FeH_6 แบบที่ไม่มี และ มีการเติม Ni ด้วยวิธีทางปริมาตร จากภาพที่ 4.20 (A) พบว่าตัวอย่าง Mg_2FeH_6 มีความจุไฮโดรเจนลดลงจาก 5.40 wt.% เป็น 4.20 wt.% และอุณหภูมิเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนลดลงจาก 250 เหลือ 209 °C ในการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนรอบที่ 1 และ 2

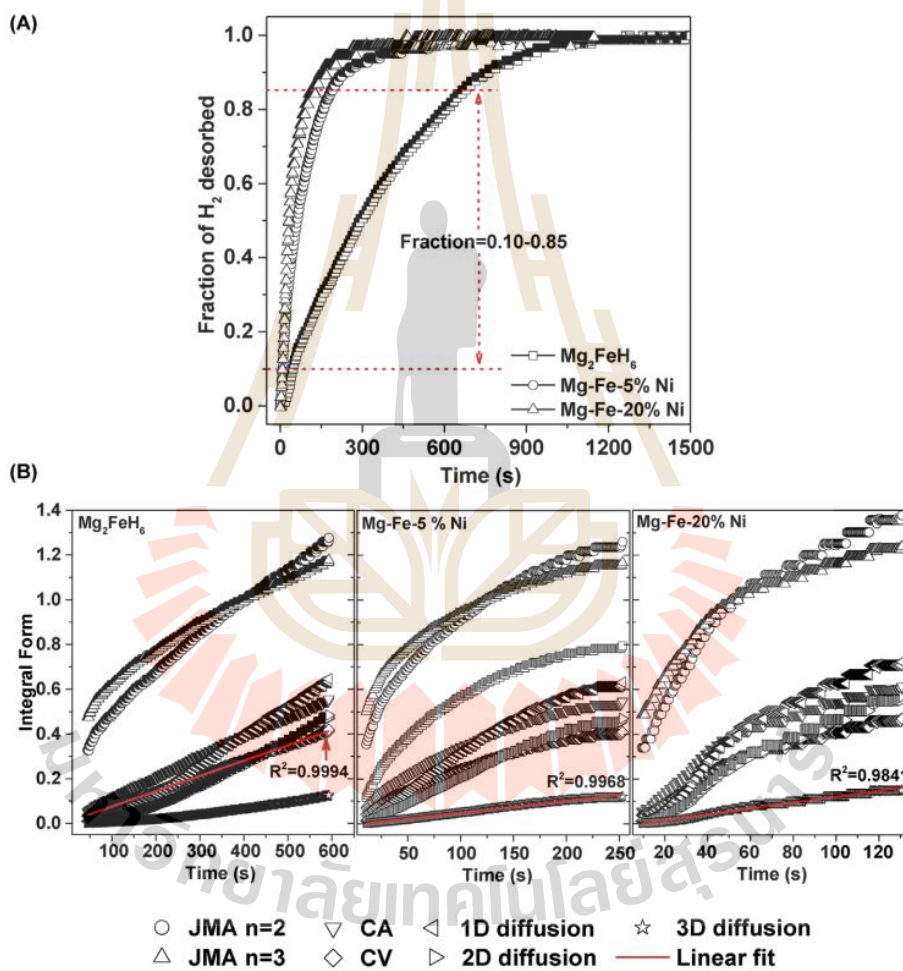
ตามลำดับ สำหรับตัวอย่างที่มีการเติม Ni ได้แก่ Mg-Fe-5%Ni และ Mg-Fe-20%Ni เริ่มเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิใกล้เคียงกันที่ 170-207 °C ดังแสดงในภาพที่ 4.20(A) และ (C) อย่างไรก็ตาม ตัวอย่าง Mg-Fe-5%Ni มีความจุไฮโดรเจน 2.85 wt.% สำหรับการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนรอบที่ 1 จากนั้นเพิ่มขึ้นเป็น 3.70-3.83 wt.% H₂ ในรอบที่ 2-4 ในขณะที่ตัวอย่าง Mg-Fe-20%Ni มีความจุไฮโดรเจน 3.70 wt.% H₂ ในรอบที่ 1 จากนั้นลดลงเหลือ 2.96-3.15 wt.% H₂ ในรอบที่ 2-4 ของการเกิดปฏิกิริยา การวิเคราะห์คุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ของตัวอย่าง Mg₂FeH₆ แบบที่ไม่มี และ มีการเติม Ni ถูกดำเนินการที่อุณหภูมิคงที่ (isothermal) ที่ 330 °C ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจน 1 bar ตัวอย่างที่นำมาศึกษาคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ด้วยวิธีการพิตกับโมเดลทางคณิตศาสตร์คือตัวอย่างภายหลังการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 3 และ 4 ซึ่งเป็นตัวอย่างที่มีคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์เสถียรแล้ว ดังแสดงในภาพที่ 4.21 (A) ผลการทดลองยืนยันว่าปริมาณ Ni มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของ Mg₂FeH₆ ยิ่งมี Ni ปริมาณมาก ยิ่งทำให้คุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ดีขึ้น ยกตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง Mg₂FeH₆ เสร็จสมบูรณ์ภายในเวลา 1000 วินาที ในขณะที่ตัวอย่าง Mg₂FeH₆ ที่เติม Ni ใช้เวลาเพียง 450 วินาที เมื่อพิจารณาขั้นตอนพื้นฐานของปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนโดยทั่วไป ซึ่งประกอบด้วย (1) การสลายตัวของเฟสไฮไดรด์และการแพร่ที่บริเวณที่สัมผัสกันของโลหะและโลหะไฮไดรด์ (2) การแพร่ของอะตอมไฮโดรเจนผ่านแลตทิซของโลหะ (3) การหลุดออกของอะตอมไฮโดรเจนจากผิวของโลหะ (4) การรวมตัวกันของอะตอมไฮโดรเจนเป็นโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจน และ (5) ขั้นตอนการปลดปล่อยแก๊สไฮโดรเจน ดังแสดงในตารางที่ 4.3 [92, 93] จากผลการวิเคราะห์ด้วยโมเดลทางคณิตศาสตร์ดังแสดงในรูปที่ 4.21 (B) พบว่าขั้นกำหนดอัตราของปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง Mg₂FeH₆ (ซึ่งประกอบด้วย Mg₂FeH₆ และ MgH₂) คือ contracting volume (CV) with rate-limiting step of three-dimensional growth of contracting volume with constant interface rate ซึ่งสอดคล้องกับขั้นกำหนดอัตราคือ (1) การสลายตัวของเฟสไฮไดรด์และการแพร่ที่บริเวณที่สัมผัสกันของโลหะและโลหะไฮไดรด์ สำหรับตัวอย่างที่มีการเติมโลหะ Ni พบว่าโมเดลที่ดีที่สุดคือ three-dimensional diffusion controlled growth with decreasing interface rate ซึ่งสอดคล้องกับขั้นกำหนดอัตราคือ (2) การแพร่ของอะตอมไฮโดรเจนผ่านแลตทิซของโลหะ ดังแสดงในภาพที่ 4.21 (B)



ภาพที่ 4.20 กราฟแสดงอัตราการปลดปล่อยไฮโดรเจนและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ของ Mg_2FeH_6 (A), Mg-Fe-5\%Ni (B) และ Mg-Fe-20\%Ni (C)

ตารางที่ 4.3 โมเดลทางคณิตศาสตร์ของกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบต่างๆที่ใช้ในการฟิตติ้ง

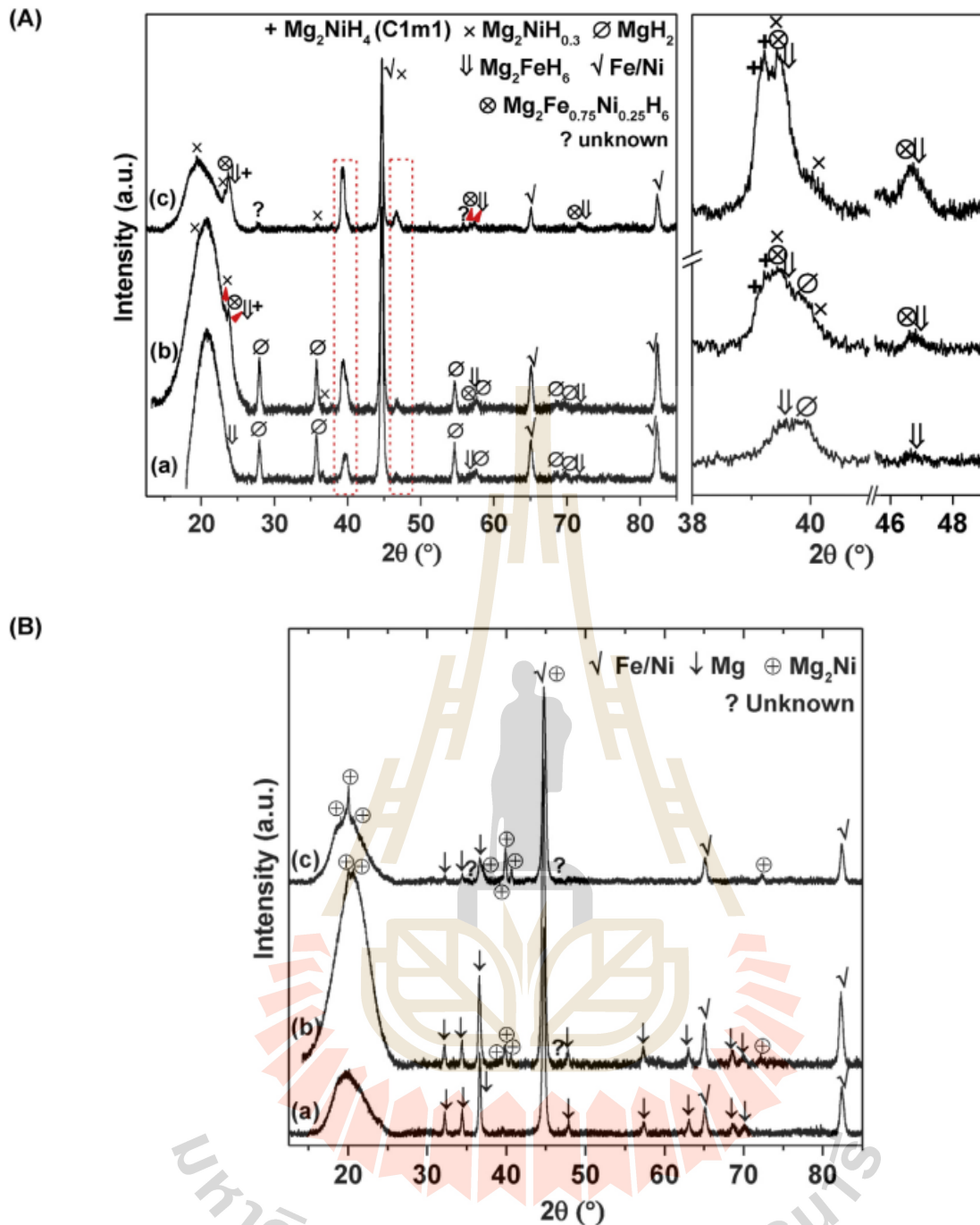
Models	$g(x) = kt$	Description
Nucleation models		
Johnson-Mehl-Avrami (JMA), $n = 2$	$[\ln(1-x)]^{1/n}$	Two-dimensional growth of existing nuclei at constant interface rate
Johnson-Mehl-Avrami (JMA), $n = 3$		Three-dimensional growth of existing nuclei at constant interface rate
Geometrical contraction models		
Contracting area (CA), $n = 2$	$1-(1-x)^{1/n}$	Two-dimensional growth of contracting volume with constant interface rate
Contracting volume (CV), $n = 3$		Three-dimensional growth of contracting volume with constant interface rate
Diffusion models		
1D diffusion	x^2	Surface control (chemisorption)
2D diffusion	$[(1-x)\ln(1-x)]+x$	Two-dimensional diffusion controlled growth with decreasing interface rate
3D diffusion	$1-(2/3)x-(1-x)^{2/3}$	Three-dimensional diffusion controlled growth with decreasing interface rate



ภาพที่ 4.21 กราฟแสดงสัดส่วนการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง (A) และผลการฟิตติ้งพฤติกรรม การปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่าง Mg₂FeH₆ (A), Mg-Fe-5%Ni (B) และ Mg-Fe-20%Ni (C) กับโมเดลทางคณิตศาสตร์ของกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบต่างๆ

นอกจากนี้วิเคราะห์องค์ประกอบของสารหลังการเกิดปฏิกิริยากักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจน 4 รอบ ด้วยเทคนิค PXD ดังแสดงในภาพที่ 4.22 (A) เพื่อศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของตัวอย่าง พบว่าสเปกตรัมของตัวอย่าง Mg₂FeH₆ หลังการกักเก็บไฮโดรเจนรอบที่ 4 ประกอบด้วย MgH₂, Mg₂FeH₆ และ

โลหะ Fe แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนเกิดไม่สมบูรณ์ สอดคล้องกับความจุไฮโดรเจนที่ลดลงในรอบที่ 2 ของการปลดปล่อยไฮโดรเจน ดังแสดงในภาพที่ 4.20 (A) ทั้งนี้ เนื่องจากองค์ประกอบตอนเริ่มต้นของตัวอย่างสำหรับการเกิดปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนประกอบด้วยของผสมระหว่าง Mg-Fe หรือ MgH₂-Fe เมื่อพิจารณาปัจจัยทางจลนพลศาสตร์และอุณหพลศาสตร์แล้ว ปฏิกิริยาการเกิด MgH₂ เกิดขึ้นได้ง่ายกว่า Mg₂FeH₆¹⁸⁴ ประกอบกับปริมาณสัมพัทธ์ของ MgH₂ ที่มีมากกว่าเมื่อเทียบกับปริมาณ Mg₂FeH₆ ในตัวอย่าง Mg₂FeH₆ ที่ผ่านการเกิดปฏิกิริยากักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักร แสดงให้เห็นว่าตัวอย่าง Mg₂FeH₆ ที่ไม่ได้เติม Ni เกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ไม่ค่อยดี แสดงในภาพที่ 4.15 (A) และ ภาพที่ 4.21(A) ในกรณีของตัวอย่าง Mg₂FeH₆ ที่มีการเติม Ni พบสเปกตรัมของ Mg₂FeH₆, Mg₂Fe_{0.75}Ni_{0.25}H₆, Mg₂NiH₄, Mg₂NiH_{0.3}, Fe/Ni และ MgH₂ (MgH₂ พบเฉพาะตัวอย่าง Mg-Fe-5%Ni) ดังแสดงในรูป ภาพที่ 4.22(A) เมื่อเกิดปฏิกิริยากักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนแบบเป็นวัฏจักรพบว่าเกิด Mg₂Fe_{0.75}Ni_{0.25}H₆ ทั้งตัวอย่าง Mg-Fe-5%Ni และพบมากขึ้นในตัวอย่าง Mg-Fe-20%Ni อย่างไรก็ตามปริมาณสัมพัทธ์ของ MgH₂ ต่อ Mg-Fe(Ni) ของตัวอย่าง Mg-Fe-5%Ni ที่ผ่านการเกิดปฏิกิริยาแบบเป็นวัฏจักรที่น้อยกว่าในตัวอย่างที่เตรียมได้ตอนเริ่มต้น แสดงให้เห็นว่าระหว่างการเกิดปฏิกิริยากักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนนั้น MgH₂ ไม่ถูกเปลี่ยนเป็น Mg₂FeH₆ หรือ Mg₂Fe_{0.75}Ni_{0.25}H₆ ดังแสดงในรูป ภาพที่ 4.22 (A) และเมื่อพิจารณาตัวอย่าง Mg-Fe-20%Ni ซึ่งมีปริมาณ Ni มากขึ้นเป็น 20 wt.% พบว่า MgH₂ หายไป แต่มี Mg₂FeH₆ และ Mg₂Fe_{0.75}Ni_{0.25}H₆ มากขึ้น และหลังปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนในรอบที่ 4 ของตัวอย่าง Mg₂FeH₆ พบว่ามีสเปกตรัมของ Mg และ Fe เกิดขึ้น ในขณะที่ตัวอย่าง Mg₂FeH₆ ที่มีการเติม Ni พบสเปกตรัมของ Mg, Mg₂Ni และ Fe/Ni จากปฏิกิริยาการสลายตัวของ Mg₂FeH₆, Mg₂NiH₄ และ Mg₂Fe_{0.75}Ni_{0.25}H₆ ดังแสดงในรูปที่ 4.22 (B) นอกจากนี้ยังไม่พบ Mg และ Mg₂FeH₆ แต่กลับพบ Mg₂Ni ในตัวอย่าง Mg₂FeH₆ ที่มีการเติม Ni โดยเฉพาะตัวอย่าง Mg-Fe-20%Ni ที่เกิดปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนผ่านปฏิกิริยาระหว่าง Mg₂Ni, Fe, Mg และ H₂ ซึ่งเป็นกลไกที่มีประสิทธิภาพที่จะทำให้เกิด Mg₂Fe_{0.75}Ni_{0.25}H₆ (ปฏิกิริยาผันกลับของสมการ (7)) โดยที่ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนแบบผันกลับได้ของ Mg₂Fe_{0.75}Ni_{0.25}H₆ ขึ้นกับปริมาณ Ni ที่เติมใน Mg₂FeH₆ และจำนวนรอบของการเกิดปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาอัตราการปลดปล่อยไฮโดรเจนของตัวอย่างที่มีการเติม Ni ทั้งสองตัวอย่าง พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน โดยเฉพาะในรอบที่ 3 และ 4 ดังแสดงใน ภาพที่ 4.20(B) และ (C) เนื่องจากพบเฟสที่คล้ายกันคือ Mg₂FeH₆, Mg₂Fe_{0.75}Ni_{0.25}H₆ และ Mg₂NiH₄ และสำหรับการปลดปล่อยไฮโดรเจนในรอบที่ 2 ของตัวอย่าง Mg-Fe-5%Ni พบว่าเกิดได้ช้า อาจเป็นผลมาจาก Mg₂Fe_{0.75}Ni_{0.25}H₆ เกิดขึ้นได้ไม่มากนักเมื่อเทียบกับรอบอื่นๆ ซึ่งแสดงใน ภาพที่ 4.20 (B) ปริมาณความจุไฮโดรเจนของตัวอย่าง Mg-Fe-20%Ni ที่ลดลงในรอบที่ 2-4 เนื่องจากอะตอม Fe ที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยา นอกจากนี้ปริมาณความจุไฮโดรเจนของตัวอย่าง Mg-Fe-5%Ni ที่น้อยกว่า Mg-Fe-20%Ni เป็นผลมาจากปริมาณ Ni ที่มากขึ้น



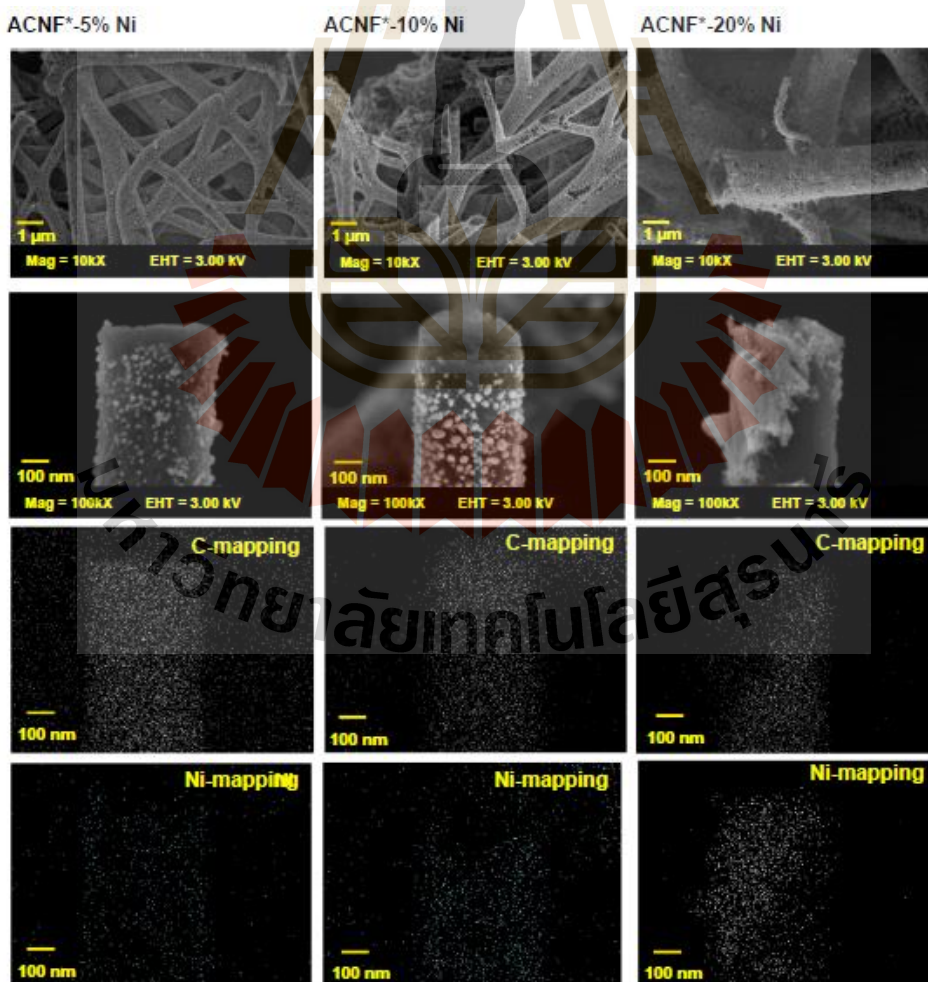
ภาพที่ 4.22 สเปกตรัม PXD ของตัวอย่างหลังปฏิกิริยากักเก็บไฮโดรเจนรอบที่ 4 (A) และปลดปล่อยไฮโดรเจนรอบที่ 4 (B) ของตัวอย่าง Mg_2FeH_6 (a), Mg-Fe-5%Ni (b) และ Mg-Fe-20%Ni (c)

4.3 การศึกษาคุณสมบัติระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางกายภาพของเส้นใยคาร์บอนระดับนาโน (ACNF) ที่มีการเติมโลหะ Ni

4.3.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา พื้นที่ผิวความพรุน และองค์ประกอบของตัวอย่าง ลักษณะพื้นที่ผิวความพรุน และสัณฐานวิทยาของ ACNF และ ACNF* รวมถึงการกระจายตัวของโลหะ นิกเกิลถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption และ SEM-EDS จากผลการทดลองพบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะ (S_{BET}) และปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (V_{tot}) ของ ACNF เท่ากับ $676.4 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $0.37 \text{ m}^3/\text{g}$

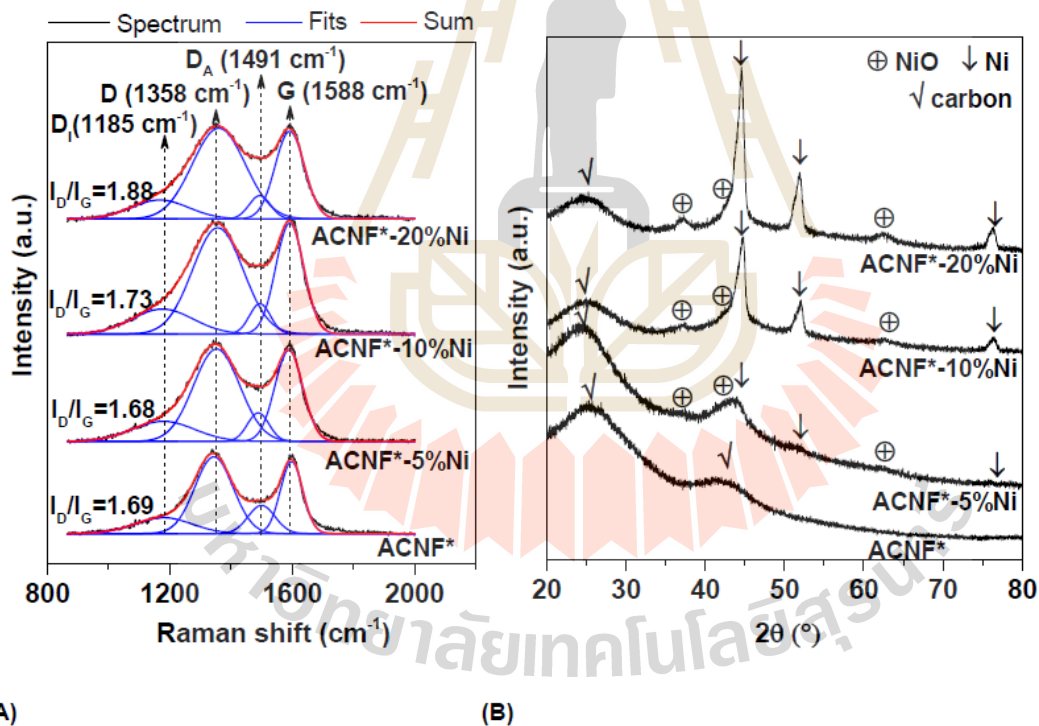
ตามลำดับ ตัวอย่าง ACNF* (ใช้ PAN-PVP เป็นสารตั้งต้น) ทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (S_{BET}) และปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (V_{tot}) เพิ่มขึ้นเป็น $763.4 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $0.41 \text{ m}^3/\text{g}$ ตามลำดับ ในขณะที่เส้นผ่านศูนย์กลางของทั้งสองยังคงที่ (D_{max}) เท่ากับ 0.73 นาโนเมตร (ตารางที่ 1 ในข้อมูลเพิ่มเติม) ซึ่งมีงานวิจัยรายงานว่าความกว้างของรูพรุน ($0.6\text{-}0.7 \text{ นาโนเมตร}$) เหมาะสำหรับการดูดซับทางกายภาพของไฮโดรเจน เนื่องจากไฮโดรเจนโมเลกุลแบบไดนามิกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.4059 นาโนเมตร สามารถดักจับในรูพรุนได้อย่างเหมาะสม [94] เนื่องจากการสลายตัวของ PVP ที่กระจายตัวได้ดีในเส้นใยพอลิเมอร์ PAN-PVP ในระหว่างการเกิดคาร์บอนเซชัน และการกระตุ้นทางเคมีช่วยเพิ่มสัดส่วนของรูพรุนขนาดไมโครเมตร ส่งผลต่อการเพิ่มพื้นที่ผิวและความพรุนในเส้นใย ACNF* ดังนั้นคอมโพสิต PAN-PVP จึงถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมเส้นใยคาร์บอนระดับนาโนเมตรที่ ถูกเติมด้วยโลหะนิกเกิลเพื่อศึกษาการดูดซับไฮโดรเจนต่อไป

จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา และการกระจายตัวขององค์ประกอบของตัวอย่าง Ni-doped ACNF* ด้วยเทคนิค SEM-EDS-elemental mapping โครงสร้างเส้นใยของ ACNF* หลังการเติมโลหะนิกเกิล ($5\text{-}20 \text{ wt.}\%$) ดังภาพที่ 4.23 พบว่าตัวอย่าง ACNF*-5% Ni(a-d) และ ACNF*-10% Ni (e-h) แสดงการกระจายตัวที่ดีของอนุภาคนิกเกิลบนพื้นผิวของ ACNF* โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย $5\text{-}10$ และ $30\text{-}60 \text{ นาโนเมตร}$ ตามลำดับ อย่างไรก็ตามการรวมตัวกันของอนุภาคนิกเกิลพบได้ในตัวอย่าง ACNF*-20% Ni เนื่องจากมีปริมาณโลหะนิกเกิลสูง



ภาพที่ 4.23 SEM-EDS-elemental mapping ของ ACNF*-5% Ni, ACNF*-10% Ni และ ACNF*-10% Ni

โครงสร้างเส้นใยคาร์บอนของ ACNF* ก่อนและหลังการเติมโลหะนิกเกิลถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค Raman spectroscopy (รูปที่ 4.24(A)) เส้นสเปกตรัมของตัวอย่างทั้งหมดแสดงสองพีคหลักคือ พีค G-band ที่ 1588 cm^{-1} บ่งบอกถึงการยึดพันธะคาร์บอน sp^2 ในระนาบในโครงตาข่ายกราฟฟิติก และพีค D band ที่ 1358 cm^{-1} ¹⁸⁸ บ่งบอกถึงการสั่นของ sp^3 จากโครงสร้าง turbostratic ที่ไม่เป็นระเบียบหรือข้อบกพร่องในโครงสร้างคาร์บอน^{189, 190} อีกทั้งยังพบพีค D_1 band ที่ 1185 cm^{-1} และ D_A band ที่ 1491 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับข้อบกพร่องจากอะตอมที่แตกต่างกัน (เช่น N และ O) และคาร์บอนอสัณฐานจากข้อบกพร่องของ interstitial ตามลำดับ^{191, 192} อัตราส่วน I_D/I_G แสดงถึงความผิดปกติของโครงสร้างคาร์บอน โดยอัตราส่วน I_D/I_G ที่สูงมีความสอดคล้องกับความผิดปกติที่มากขึ้น^{192, 193} จากผลการตรวจสอบพบว่า อัตราส่วน I_D/I_G ของ ACNF* และ ACNF*-5% Ni มีค่าเทียบเคียงกันที่ 1.68-1.69 โดยการเพิ่มขึ้นของโลหะนิกเกิลส่งผลให้อัตราส่วน I_D/I_G ของ ACNF*-10% Ni และ ACNF*-20% Ni เพิ่มขึ้นเป็น 1.73-1.88 แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างเส้นใยคาร์บอนระดับนาโนเมตรของ ACNF* สามารถคงสภาพได้หลังการเติมโลหะนิกเกิลที่ 5 wt % ในขณะที่การเติมโลหะนิกเกิลที่สูงขึ้น (10 และ 20 wt.%) นำไปสู่การไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างเส้นใยคาร์บอน ACNF*

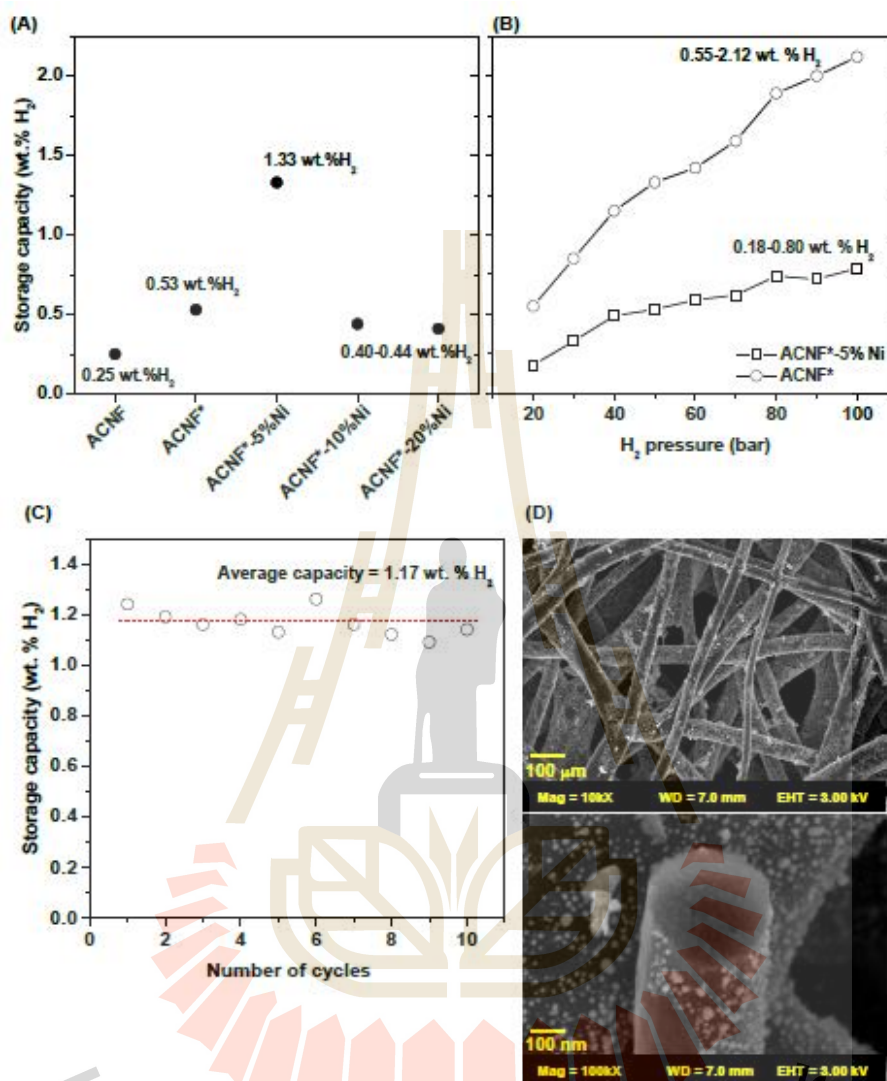


ภาพที่ 4.24 สเปกตรัม Raman (A) และ PXD (B) ของตัวอย่าง ACNF* และ Ni-ACNF* (5-20 wt.%)

นอกจากนี้ สเปกตรัม PXD (รูปที่ 4.24(B)) ของตัวอย่างทั้งหมดแสดงพีคที่ 25 และ 43 แสดงถึงความ เป็นคาร์บอน ตัวอย่าง ACNF*-5% Ni แสดงพีคของทั้งโลหะ Ni และ NiO ที่กว้างกว่า ACNF*-10% Ni และ ACNF*-20% Ni บ่งบอกสถานะอสัณฐานและ/หรือนูภาคนาโนของโลหะนิกเกิล ส่งผลให้มีการกระจายตัวที่ดี บน ACNF* และนำไปสู่ประสิทธิภาพการดูดซับ/การดูดซับไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้น การตรวจสอบการเติมอนุภาค

Ni ที่ถูกติดจริงบนตัวอย่าง ACNF* ด้วยเทคนิค ICP-OES อนุภาค Ni ที่ถูกโหลดลงในตัวอย่าง ACNF*-5% Ni, ACNF*-10% Ni และ ACNF*-20% Ni คือ 4.00, 8.25 และ 16.50 wt % ตามลำดับ

4.3.2. ประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนและความเสถียรของการดูดซับ และปลดปล่อยไฮโดรเจน



ภาพที่ 4.25 ประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้อง (25 °C) ภายใต้ความดัน 50 bar H₂ เป็นเวลา 5 ชั่วโมงของตัวอย่าง ACNF* และ Ni-ACNF* (5-20 wt.%) (A) ภายใต้ความดัน 20-100 bar H₂ ของตัวอย่าง ACNF* และ ACNF*-5 % Ni (B) การดูดซับและปลดปล่อยไฮโดรเจนของ ACNF*-5% Ni จำนวน 10 รอบ ACNF*-5 % Ni (C) และรูป SEM หลังการเกิดวัฏจักรจำนวน 10 รอบของ ACNF*-5 % Ni (D)

ประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนของตัวอย่างทั้งหมดดำเนินการที่อุณหภูมิห้อง (25 °C) ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 50 bar เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากรูปที่ 4.25(A) ตัวอย่าง ACNF* สามารถดูดซับไฮโดรเจนได้ถึง 0.53 wt % ในขณะที่ ACNF สามารถดูดซับไฮโดรเจนได้ 0.25 wt. % เนื่องจากพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและความพรุนของเส้นใยคาร์บอน ACNF* (ตาราง S1 ในข้อมูลเพิ่มเติม) สำหรับตัวอย่าง ACNF* ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิลพบว่า ACNF*-5% Ni มีค่าการดูดซับไฮโดรเจนสูงถึง 1.33 wt % เนื่องจากการกระจายตัวที่ดีและอนุภาค

ขนาดเล็กของโลหะนิกเกิล อย่างไรก็ตามตัวอย่าง ACNF*-10% Ni และ ACNF*-20% Ni สามารถดูดซับไฮโดรเจนได้เพียง 0.40-0.44 wt % (รูปที่ 4.25(A)) เนื่องจากการกระจายที่ดีและขนาดอนุภาคขนาดเล็กของอนุภาคโลหะนิกเกิลบนพื้นผิวของเส้นใย ACNF* ในตัวอย่าง ACNF*-5% Ni ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับไฮโดรเจน สำหรับประสิทธิภาพที่ดีที่สุดของ ACNF*-5% Ni การดูดซับไฮโดรเจนภายใต้แรงกดดันต่างๆ (20–100 bar H₂) ของตัวอย่างนี้จะได้รับการศึกษาเพิ่มเติมและเปรียบเทียบกับ ACNF*

จากรูปที่ 4.25 พบว่า ความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนของ ACNF* คือ 0.18-0.80 wt % ในขณะที่ ACNF*-5% Ni ความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนสูงถึง 0.55-2.12 wt % รูปที่ S3 ในข้อมูลเพิ่มเติม แสดงความดัน อุณหภูมิ และอัตราการไหลของไฮโดรเจนระหว่างการดูดซับไฮโดรเจน (T ~ 25 °C และ p(H₂) = 100 bar) และปลดปล่อยไฮโดรเจน (T = 50 °C) ในระหว่างการดูดซับไฮโดรเจนภายใต้ความดันไฮโดรเจน 100 bar จะพบว่าสัญญาณความดันไฮโดรเจนลดลงน้อยมาก เนื่องจากตัวอย่าง ACNF*-5% Ni มีปริมาณน้อย (0.4341 กรัม) และทรานสดิวเซอร์ในการอ่านค่าความดันมีช่วงการทำงานที่กว้าง (0-100 bar) (ภาพที่ S3 (A)) สำหรับการปลดปล่อยไฮโดรเจนที่สภาวะไอโซเทอร์มอล (50 °C) ภายใต้ความดันไฮโดรเจน ~100 bar ที่เหลืออยู่หลังจากการดูดซับไฮโดรเจน อัตราการไหลของไฮโดรเจนของทั้งเซลล์อ้างอิงและเซลล์ตัวอย่างสูงถึง 100 SCCM จะถูกตรวจจับอย่างต่อเนื่องเป็นเวลานานกว่า 10 นาทีและลดลงเหลือ 0 SCCM ซึ่งหมายความว่า การปลดปล่อยไฮโดรเจนเกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ภายใน 15 และ 17.5 นาที ตามลำดับ (รูปที่ S3 (B)) โดยมีปริมาณไฮโดรเจนที่ได้รับ (V_s = 1.28 และ 1.39 SL จากเซลล์อ้างอิงและเซลล์ตัวอย่าง ตามลำดับ) ข้อมูลที่ได้ถูกนำมาใช้ในการคำนวณความจุไฮโดรเจน (2.12 wt % H₂) ตามสมการ (1)-(3) เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุที่มีรูพรุนที่เติมด้วยโลหะนิกเกิลอื่นๆ (เช่น carbon micro-nanofibers^{194, 195}, MWCNTs, CNTs¹⁹⁶, SiO₂¹⁹⁷) พบว่า สามารถดูดซับไฮโดรเจนในช่วง 0.30–2.20 wt% ที่ 25 °C ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 20-100 bar ในการศึกษา ACNF*-5% Ni แสดงประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนที่เทียบเคียงได้กับวัสดุคาร์บอนนาโนไฟเบอร์ที่เคลือบด้วย Ni-plated (2.20 wt% H₂ ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 100 bar¹⁹⁴) ซึ่งจัดเก็บปริมาณไฮโดรเจนสูง

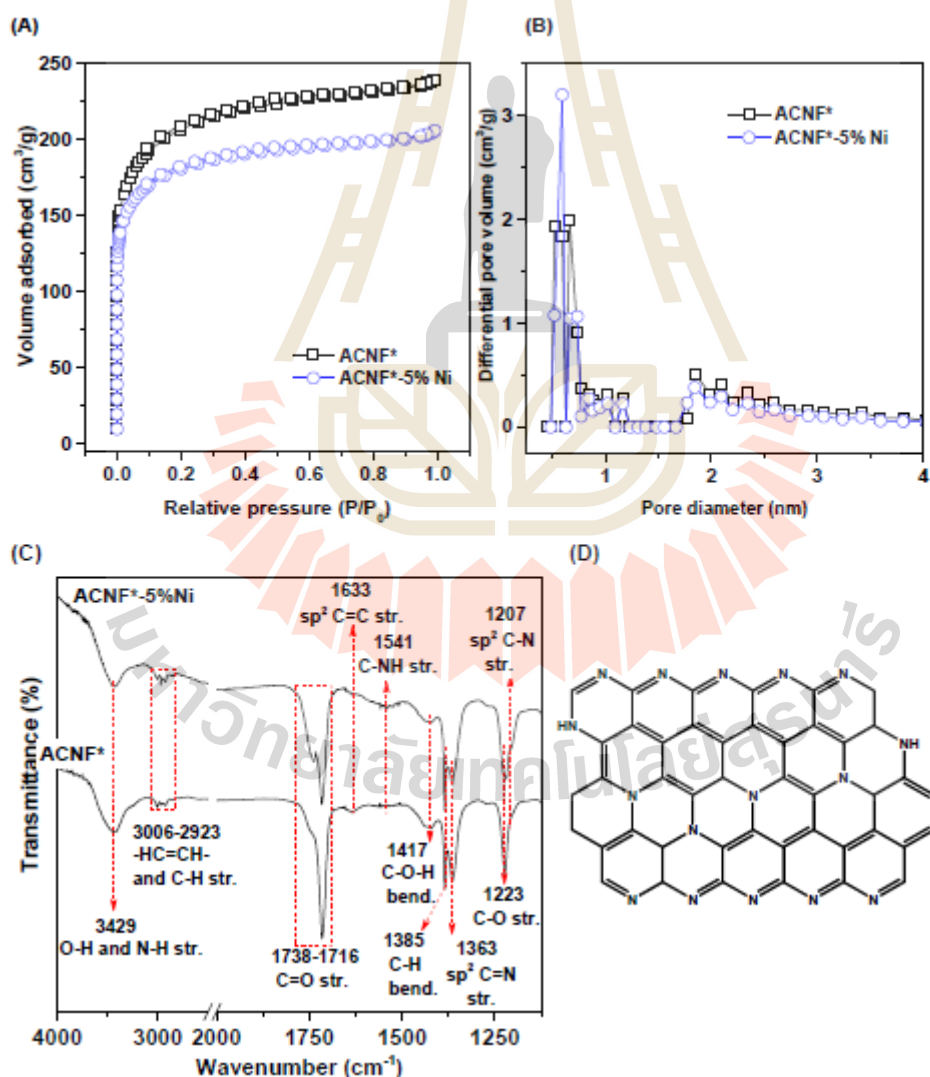
นอกจากนี้ความเสถียรของการดูดซับ และปลดปล่อยไฮโดรเจนของ ACNF*-5% Ni จำนวน 10 รอบถูกศึกษาภายใต้ความดันไฮโดรเจน 50 bar พบว่า ความสามารถในการดูดซับ และปลดปล่อยไฮโดรเจนที่ค่าเฉลี่ย 1.17 wt % (รูปที่ 4.25 (C)) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาและการกระจายของอนุภาคนาโนของโลหะนิกเกิลของตัวอย่าง ACNF*-5% Ni หลังการดูดซับและปลดปล่อยไฮโดรเจน ถูกตรวจสอบโดยเทคนิค SEM จากรูปที่ 4.25 (D) โครงสร้างเส้นใยของ ACNF* ยังคงสภาพเช่นเดิม แต่อนุภาคนาโนของโลหะนิกเกิลมีการรวมตัวกันเล็กน้อย ผลการทดลองนี้แสดงถึงเมื่อเกิดการดูดซับและปลดปล่อยไฮโดรเจนจำนวน 10 รอบมีเสถียรภาพเชิงกลที่ดี

4.3.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา การเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนกับโลหะนิกเกิล และกลไกการเกิดการดูดซับไฮโดรเจน

ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และโครงสร้างทางเคมีของ ACNF* ก่อนและหลังการเติมโลหะนิกเกิล (5 wt.%) รวมทั้งปฏิกิริยาระหว่าง ACNF* กับอนุภาคนาโนโลหะนิกเกิล ถูกตรวจสอบโดยเทคนิค BET, FTIR และ XPS พื้นที่ผิวจำเพาะ (S_{BET}) และปริมาณรูพรุน (V_{total}) ของ ACNF*-5% Ni (676.0 m²/g และ 0.36

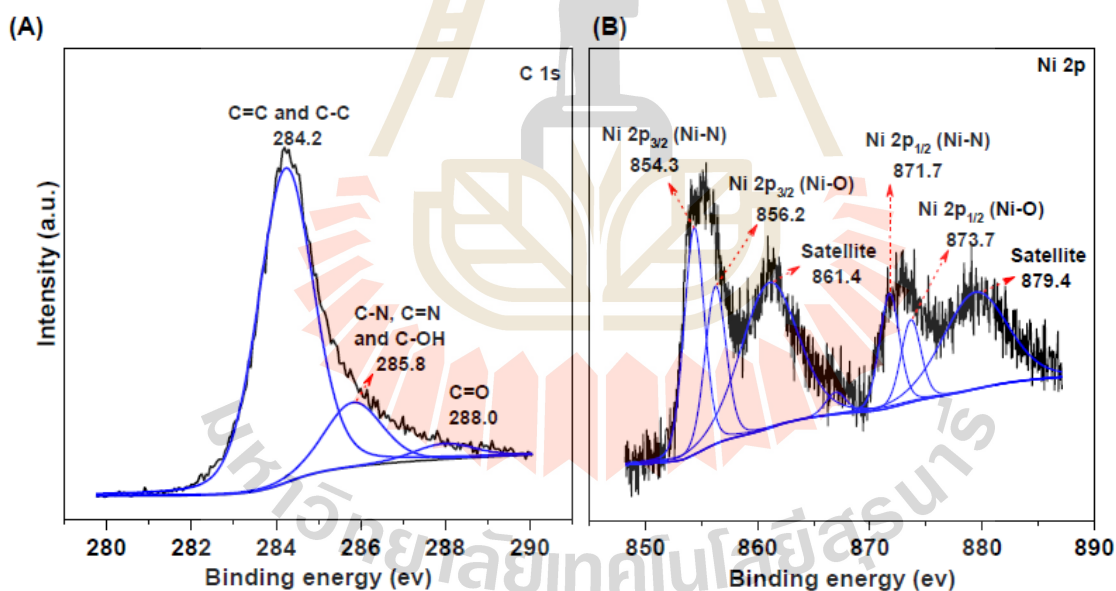
cm^3/g ตามลำดับ) มีค่าน้อยกว่า ACNF* เนื่องจากรูพรุนถูกปิดกั้นด้วยอนุภาคของโลหะนิกเกิล ทั้งตัวอย่าง ACNF* และ ACNF*-5% Ni แสดงไอโซเทิร์มชนิด (type I isotherm) ซึ่งแสดงถึงวัสดุที่มีการกระจายของรูพรุนในช่วงไมโครเมตร (รูปที่ 4.26 (A))^{103, 198} จากรูปที่ 4.26 (B) แสดงให้เห็นว่าทั้ง ACNF* และ ACNF*-5% Ni แสดงการกระจายของขนาดรูพรุนเหมือนกัน บ่งบอกถึงขนาดรูพรุนที่ไม่เปลี่ยนแปลงหลังจากการเติมโลหะนิกเกิล

จากรูปที่ 4.26 (A) โครงสร้างทางเคมีของ ACNF* ก่อนและหลังการเติมโลหะนิกเกิล (5 wt.%) ได้รับการยืนยันโดยเทคนิค FTIR ทั้งสเปกตรัมของ ACNF* และ ACNF*-5% Ni แสดงพีคการสั่นของการยืด OH และ NH (3429 cm^{-1}), CH ($3006\text{-}2923 \text{ cm}^{-1}$), sp^2 ของ C = C (1633 cm^{-1})¹⁹⁹, C-NH (1541 cm^{-1})²⁰⁰, CH (1385 cm^{-1})²⁰¹ และ sp^2 ของ C = N และ sp^2 ของ C-N ในระบบวงแหวนไตรอะซีน (พีคสูงสุดที่ $1600\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$)²⁰² พีคเหล่านี้สอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างทางเคมีของเส้นใยคาร์บอนระดับนาโนเมตรที่ใช้ PAN เป็นสารตั้งต้น (รูปที่ 4.26 (D))²⁰³ พีคการสั่นของการยืด C = O ($1738\text{-}1716 \text{ cm}^{-1}$), C-OH (1417 cm^{-1}) และการยืด C-O (1223 cm^{-1})²⁰¹ เกิดจากขั้นตอนการกระตุ้นทางเคมี



ภาพที่ 4.26 N_2 adsorption-desorption (A), การกระจายตัวของรูพรุน (B) และสเปกตรัม FTIR (C) ของ ACNF*-5% Ni โครงสร้างเส้นใยของ PAN (D)

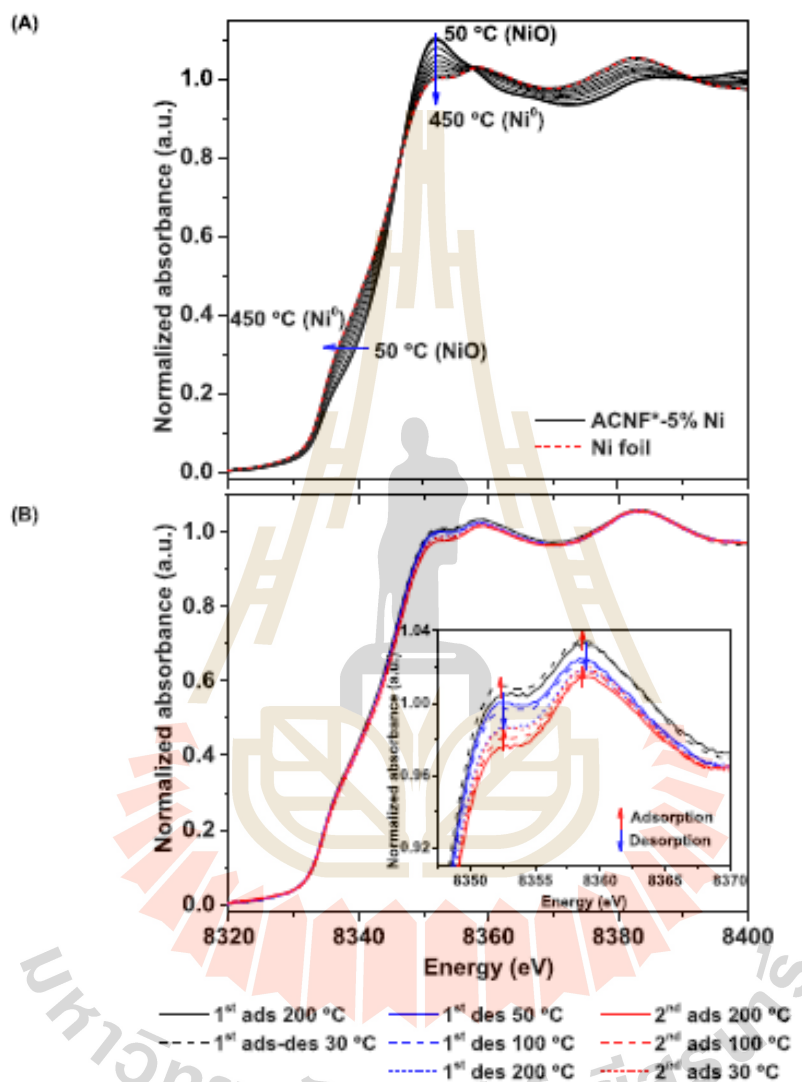
นอกจากนี้คุณสมบัติของพื้นผิวและปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคโลหะนิกเกิล และ ACNF* ได้รับการยืนยันโดยเทคนิค XPS ดังรูปที่ 4.27 (A) ตัวอย่าง ACNF*-5% Ni พบว่า สเปกตรัม C 1s ประกอบด้วย C = C และ C-C (284.2 eV), CN, C = N และ C = OH (285.8 eV) และ C = O (288.0 eV)²⁰⁴⁻²⁰⁶ พีกเหล่านี้สอดคล้องกับกลุ่มฟังก์ชันของ ACNF* และ ACNF*-5% Ni ที่ตรวจพบในผลลัพธ์ FTIR (รูปที่ 4.26 (C)) สำหรับสเปกตรัม Ni 2p XPS ประกอบด้วยพันธะ Ni-N (854.3 และ 871.7 eV) และพันธะ Ni-O (856.2 และ 873.3 eV) สัญญาณของพันธะ Ni-N และ Ni-O (Ni 2p XPS) รวมทั้ง CO-Ni (O 1s XPS) บ่งบอกถึงปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคนาโนของ Ni กับอะตอม N และ O ของ ACNF* ในขณะที่พันธะ Ni-O แสดงผลเช่นเดียวกับ NiO (รูปที่ 4.27(B))^{207, 208} จากผลงานก่อนหน้า^{103, 104, 209, 210} การรวมตัวกันของเฮเทอโรอะตอม (heteroatoms เช่น N และ B) ในวัสดุรองรับ (graphene) สามารถเพิ่มพลังงานการยึดเหนี่ยวระหว่างโลหะ และยังทำหน้าที่เป็นจุดยึดของอะตอมโลหะซึ่งนำไปสู่การกระจายตัวของอนุภาคนาโนของโลหะบนพื้นผิวคาร์บอนอย่างสม่ำเสมอ ดังนั้นปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคนาโนของโลหะนิกเกิล และอะตอมไนโตรเจน จึงนำไปสู่การกระจายตัวของอนุภาคโลหะนิกเกิลที่ดี รวมถึงปริมาณการเติมโลหะนิกเกิลที่เหมาะสมเป็นประโยชน์ต่อการดูดซับไฮโดรเจนของ ACNF*-5% Ni ซึ่งสอดคล้องกับประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจน และการเสถียรภาพของการดูดซับและปลดปล่อยไฮโดรเจน (รูปที่ 4.25 (A)-(C))



ภาพที่ 4.27 สเปกตรัม XPS ของตัวอย่าง ACNF*-5% Ni

In situ x-ray absorption spectroscopy (In situ XAS) ถูกนำมาศึกษาสภาพแวดล้อมของอะตอมโลหะนิกเกิลในตัวอย่าง ACNF*-5% Ni ในระหว่างการดูดซับ และการปลดปล่อย ไฮโดรเจน การดูดกลืนรังสีเอกซ์แบบ Ni K-edge XANES สเปกตรัมของวัสดุที่มีโลหะนิกเกิล แสดงขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (absorption edge) ที่ 8345 eV เป็นการเปลี่ยนอิเล็กตรอนจากออร์บิทัล 1s เป็น 4p และพีกของส่วนที่เป็นยอดของสเปกตรัม (white line) ที่ 8340 eV¹⁸⁷ ก่อนการตรวจสอบการดูดซับไฮโดรเจน ตัวอย่างถูกให้ความ

ร้อนถึง 450 °C ภายใต้อัตราการไหลของความดันไฮโดรเจนที่ 24 mL/min เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นพบว่าพลังงานของขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (absorption edge) และของส่วนที่เป็นยอดของสเปกตรัม (white line) ลดลงที่อุณหภูมิ 450 °C สเปกตรัมของ Ni K-edge XANES ของ ACNF*-5% Ni แสดงคุณสมบัติที่เทียบเคียงได้กับของโลหะนิกเกิล (Ni foil) สิ่งนี้บ่งบอกถึงการลด NiO (Ni^{2+}) เป็นโลหะนิกเกิล (Ni^0) ได้สำเร็จ (ภาพที่ 4.28 (A)) [118]



ภาพที่ 4.28 In situ x-ray absorption spectroscopy (In situ XAS) ระหว่างการรีดิวซ์ (reduction) (A) และการดูดซับและปลดปล่อยไฮโดรเจน (B) ของตัวอย่าง ACNF*-5% Ni

หลังจากนั้นจะทำการศึกษาวัฏจักรการดูดซับและปลดปล่อยไฮโดรเจนของ ACNF*-5% Ni ดังรูปที่ 4.25(B) สำหรับการดูดซับไฮโดรเจนตัวอย่างหลังการดูดซับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 450 °C จะถูกทำให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง (30 °C) การดูดซับไฮโดรเจนทำการทดลองโดยภายใต้ $\text{H}_2:\text{N}_2 = 24/76$ mL/min เป็นเวลา 30 นาที การดูดซับไฮโดรเจนจะดำเนินการโดยให้ความร้อนแก่ตัวอย่างถึง 200 °C ในระหว่างการดูดซับไฮโดรเจนพลังงานการยึดเหนี่ยวของขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (absorption edge) และของส่วนที่เป็นยอดของ

สเปกตรัม (white line) คงที่ สิ่งนี้บ่งชี้ว่าโครงสร้างและสถานะออกซิเดชันของโลหะนิกเกิลไม่เปลี่ยนแปลง อย่างไรก็ตามพบว่าการเพิ่มขึ้นของความเข้มของขอบส่วนที่เป็นยอดของสเปกตรัม (white line) (แทรกในรูปที่ 4.28 (B)) ซึ่งบ่งบอกถึงการยึดครองของอิเล็กตรอนในอะตอมของโลหะนิกเกิลมีปริมาณลดลง ซึ่งหมายถึงมีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากโลหะนิกเกิลไปยังไฮโดรเจนในระหว่างการดูดซับ เนื่องจากไฮโดรเจนมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีมากกว่าโลหะนิกเกิล ในกรณีของการดูดซับไฮโดรเจนจะสังเกตเห็นการลดลงของความเข้มของขอบดูดซับ (absorption edge) ซึ่งบ่งบอกถึงการเพิ่มขึ้นของการยึดครองอิเล็กตรอนของอะตอมโลหะนิกเกิลหลังการดูดซับไฮโดรเจน ตัวอย่างถูกทำให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิ 30 °C การเพิ่มขึ้นของความเข้มของการดูดซับนั้นกลับคืนมา (แทรกในรูปที่ 4.28 (B)) ซึ่งบ่งบอกถึงความสามารถในการย้อนกลับของ ACNF*-5% Ni

4.3.4. การคำนวณ: ปฏิกริยาระหว่าง Ni-N และ Ni-carbon

เพื่ออธิบายพฤติกรรมของการดูดซับไฮโดรเจนในตัวอย่าง ACNF* ที่เติมด้วยโลหะนิกเกิล โครงสร้างอิเล็กตรอนิกส์และพลังงานการดูดซับได้รับการศึกษาโดยการคำนวณตามหลักการใช้ระเบียบวิธี Density Functional Theory (DFT) โดยแผ่นกราฟีนบริสุทธิ์ใช้เป็นแบบจำลองโครงสร้างคาร์บอน จากผลการทดลอง ACNF* มีทั้งโครงตาข่ายกราฟิกและคาร์บอน sp^3 ที่ไม่เป็นระเบียบ รวมทั้งปริมาณไนโตรเจนที่มีสำคัญน้อยมากแสดงดังผลจาก FTIR และ XPS (รูปที่ 4.26(C) และ 4.27(B)) ดังนั้น กราฟีนที่เจือด้วยไนโตรเจน (N) ถูกใช้เป็นแบบจำลองสำหรับพื้นผิว ACNF* ซึ่งข้อบกพร่องของไพร์โรลิกจะถูกสร้างขึ้นจากการเติม N (รูปที่ 4.29 (A)) โครงสร้างสารถูกเติมด้วยไนโตรเจนนี้ถูกรายงานว่าเป็นหนึ่งในรูปแบบที่พบบ่อยที่สุดภายใต้เงื่อนไขการทดลอง²¹¹ และ cluster ของ Ni_{13} ถูกวางลงบนตำแหน่งว่างของแบบจำลองกราฟีนไพร์โรลิก เพื่อเป็นตัวแทนของตัวเร่งปฏิกิริยา โครงสร้างที่เหมาะสมแสดงพันธะสามของอะตอมนิกเกิลและไนโตรเจน ระยะพันธะ Ni-N เฉลี่ยอยู่ที่ 1.89 Å (รูปที่ 4.29 (A)) การกำหนดค่านี้อสอดคล้องกับพันธะ Ni-N ที่สังเกตได้จากสเปกตรัม Ni 2p จากผล XPS (รูปที่ 4.13 (B)) พลังงานการยึดเหนี่ยว (E_b) ของ clusters ของ Ni_{13} บนไพร์โรลิกกราฟีนสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$E_b = (E_{GP} + E_{Ni_{13}}) - E_{Ni-GP} \quad (4)$$

โดยที่ E_{GP} คือ พลังงานทั้งหมดของแกรฟีนไพร์โรลิก $E_{Ni_{13}}$ คือ พลังงานทั้งหมดของ cluster ของ Ni_{13} และ E_{Ni-GP} คือ พลังงานทั้งหมดของ Ni_{13} บนระบบกราฟีนไพร์โรลิก

จากการคำนวณพลังงานการยึดเหนี่ยวของ cluster ของ Ni_{13} บนไพร์โรลิกกราฟีน คือ 826 kJ/mol จากงานวิจัยก่อนหน้ามีรายงานว่าพลังงานการยึดเหนี่ยวของโลหะต่าง ๆ ที่รองรับบน N-doped graphene (716 และ 774 kJ/mol^{212, 213}) และผลงานอื่นๆที่ศึกษาพลังงานการยึดเหนี่ยวของโลหะ Ag_8 และ Pt_{14} ที่รองรับบน N-doped graphene คือ 735 และ 804 kJ/mol ตามลำดับ^{214, 215} ซึ่ง cluster ของ Ni_{13} บนไพร์โรลิกกราฟีนมีพลังงานยึดเหนี่ยวสูงซึ่งหมายถึงแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแกร่งระหว่าง cluster ของ Ni_{13} และกราฟีนไพร์โรลิก การวิเคราะห์ประจุ Bader แสดงให้เห็นว่า cluster ของ Ni_{13} ให้อิเล็กตรอนไปยังส่วนรองรับ ($-1.98 e^-$) อิเล็กตรอนเหล่านี้ส่วนใหญ่จะอยู่ที่อะตอมของไนโตรเจนที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีค่อนข้างสูง ($+1.68 e^-$) ในขณะที่อิเล็กตรอนบางส่วน ($+0.30 e^-$) จะถูกแยกออกจากกันทั่วแผ่นกราฟีน การคำนวณแสดงให้เห็นถึงแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแกร่งระหว่างอนุภาคนิกเกิล และพื้นผิว ACNF* ที่เติมด้วยไนโตรเจน เพื่อป้องกันไม่ให้

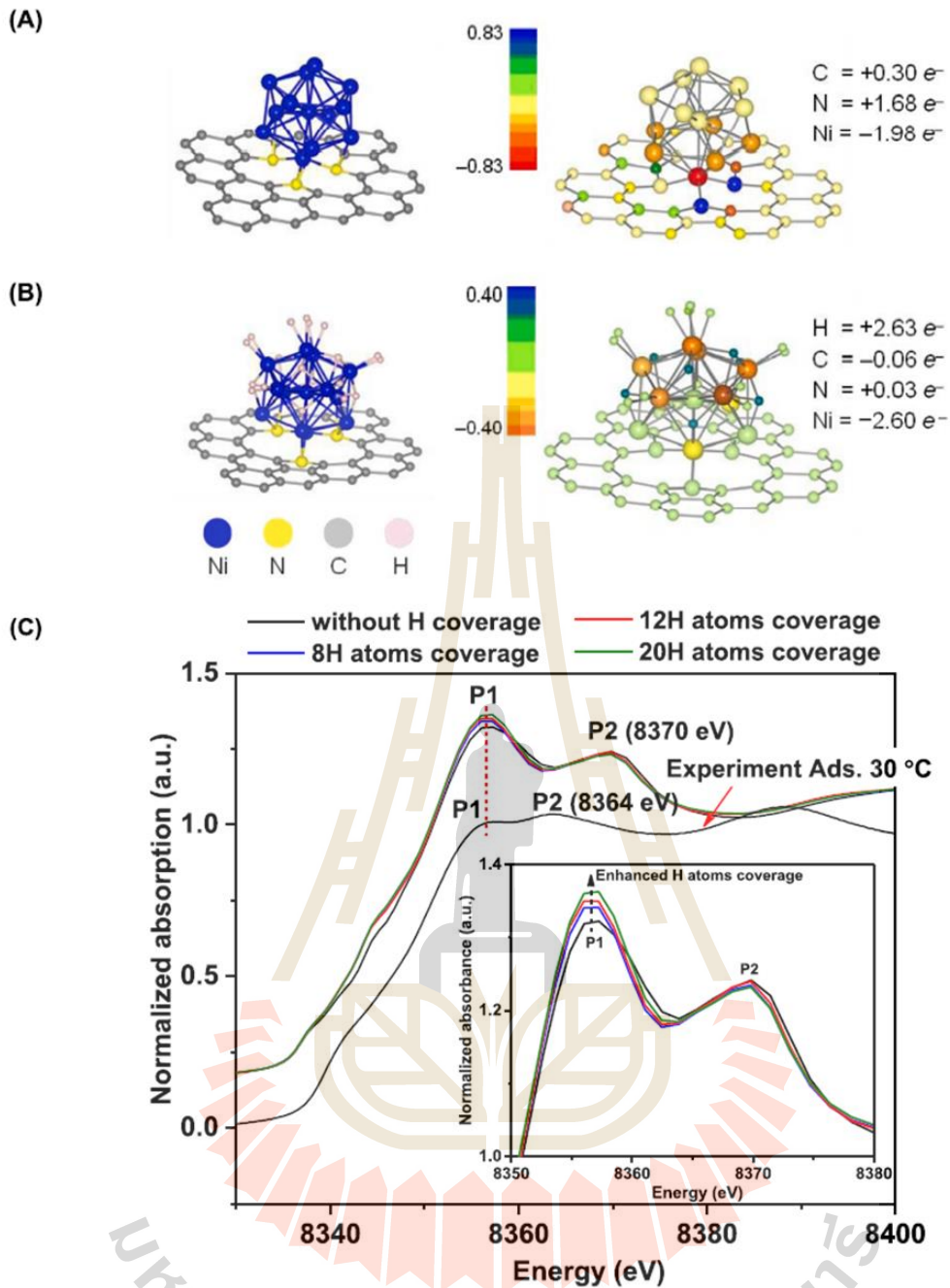
อนุภาคโลหะ निकเกิลรวมตัวกันระหว่างการดูดซับและปลดปล่อยไฮโดรเจน (จำนวน 10 รอบ) ซึ่งสอดคล้องกับรูป SEM ดังรูปที่ 4.25(D)

พฤติกรรมของการดูดซับไฮโดรเจนถูกตรวจสอบโดยใช้การจำลอง AIMD โดยที่โมเลกุลไฮโดรเจน 20 ตัวจะรวมอยู่ในชุดมาตรฐาน NVT ที่ 300 K สำหรับ 10 ps จากรูปที่ 4.29(B) การดูดซับอะตอมไฮโดรเจน (จากการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจน) บน cluster ของ Ni₁₃ จะสังเกตได้ว่าไม่มีแรงยึดเหนี่ยวที่รุนแรงระหว่างโมเลกุลไฮโดรเจนและกราฟีน การกำหนดค่าพลังงานที่เสถียรถูกเลือกเพื่อปรับโครงสร้างให้เหมาะสมโดยใช้ระเบียบวิธี Density Functional Theory (DFT) จากการคำนวณโครงสร้างที่ปรับให้เหมาะสมประกอบด้วยอะตอม 20H (10 โมเลกุล H₂) ถูกดูดซับบน cluster ของ Ni₁₃ พลังงานการดูดซับต่อโมเลกุลไฮโดรเจน (E_{ads}) สามารถคำนวณได้ดังสมการ (5)

$$E_{ads} = [E_{H_2+Ni_{13}/GP} - (nH_{2EH_2} + E_{Ni_{13}/GP})]/nH_2 \quad (5)$$

โดยที่ E_{H₂ + Ni₁₃ / GP} คือ พลังงานทั้งหมดของระบบที่มีการดูดซับไฮโดรเจน E_{Ni₁₃ / GP} คือ พลังงานทั้งหมดของระบบไม่มีการดูดซับไฮโดรเจน และ E_{H₂} คือ พลังงานทั้งหมดของโมเลกุลไฮโดรเจน





ภาพที่ 4.29 โครงสร้าง cluster ของ Ni_{13} บนกราฟีนไพโรลิก (A) โครงสร้าง cluster ของ Ni_{13} บนกราฟีนไพโรลิกที่มีการดูดซับไฮโดรเจน (B) และสเปกตรัม In situ x-ray absorption spectroscopy (In situ XAS) ทาง การ คำนวณ และการทดลอง

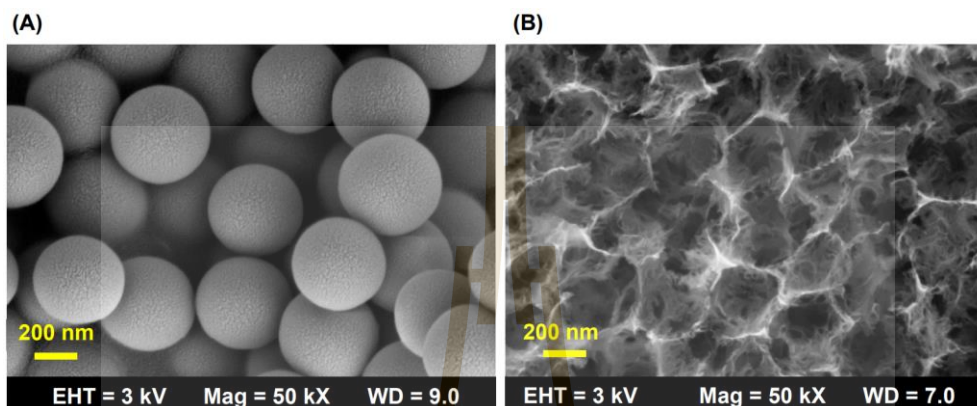
จากการคำนวณพลังงานการดูดซับไฮโดรเจน (E_{ads}) มีค่าเท่ากับ -88 kJ/mol โดยมีความยาวพันธะ Ni-H เฉลี่ยเท่ากับ 1.71 \AA จากผลการคำนวณนี้จะเห็นว่าโมเลกุลไฮโดรเจนที่มีการดูดซับทางเคมีส่งผลต่อโครงสร้าง cluster ของ Ni เพียงเล็กน้อย โดยเทียบได้จากความยาวพันธะที่ไม่มีการดูดซับไฮโดรเจน Ni-Ni ให้ยาวขึ้นถึง 36 pm มีงานวิจัยก่อนหน้า พบว่า พลังงานการดูดซับไฮโดรเจนสำหรับ Ni_{13} และ Pd_6 บนกราฟีนมีค่าเท่ากับ 100 kJ/mol ²¹⁶ และ 115 kJ/mol ²¹⁷ ตามลำดับ พลังงานการดูดซับไฮโดรเจนสำหรับ Pt_4 บน N-doped graphene มีค่าเท่ากับ 149 kJ/mol ²¹⁸ นอกจากนั้นงานวิจัยนี้ทำการศึกษาประจุนีออนของ

cluster ของ Ni_{13} เมื่อเกิดการดูดซับไฮโดรเจน จากรูปที่ 4.29(B) พบว่า เมื่อเกิดการดูดซับไฮโดรเจน อิเล็กตรอนถ่ายโอนจากนิกเกิลไปยังอะตอมไฮโดรเจน ($2.63 e^-$) ในขณะที่อะตอมของไฮโดรเจนมีประจุเป็น $+2.60 e^-$ ซึ่งผลการคำนวณนี้ได้สอดคล้องกับคุณสมบัติของพันธะโลหะและไฮโดรเจน โดยโลหะมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกับไฮโดรเจน จากค่าพลังงานการดูดซับไฮโดรเจนที่คำนวณได้ -88 ถึง -149 kJ/mol สอดคล้องกับพลังงานการดูดซับไฮโดรเจนที่รายงานก่อนหน้านี้ แต่ยังคงมีค่าสูงกว่าค่าที่เหมาะสมจากการใช้งานมาก ($15-25$ kJ mol) ^{91, 219} อาจเนื่องมาจากพลังงานการดูดซับไฮโดรเจนที่คำนวณได้นั้นพิจารณาจากการดูดซับไฮโดรเจนบางส่วนบน cluster ของ Ni เท่านั้น ซึ่งไม่ได้พิจารณาการดูดซับทางกายภาพของโมเลกุลไฮโดรเจนบนพื้นผิวของคาร์บอนด้วย

นอกจากนี้ ทำการศึกษาพฤติกรรมของการถ่ายเทประจุด้วยการคำนวณเปกตรัม Ni K-edge XANES ของการดูดซับไฮโดรเจนที่แตกต่างกันบนกราฟีนที่ถูกติดด้วยนิกเกิล เพื่อนำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ได้ โดยสเปกตรัมของ XANES ถูกคำนวณมาจากการจำลองอะตอมนิกเกิล จากผลการจำลองและการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.29(C) พบว่า สเปกตรัม Ni K-edge XANES แสดงสองพีคที่ตำแหน่งพลังงานต่ำและสูง (P1 และ P2 ตามลำดับ) พลังงานที่จุดสูงสุด P1 ของทั้งการจำลองและการทดลองมีค่าใกล้เคียงกัน ในขณะที่ตำแหน่ง P2 มีค่าพลังงานต่างกันประมาณ 6 eV ซึ่งจากผลการทดลองและการจำลองนั้น อัตราส่วนความเข้มสูงสุดของ P1: P2 มีทิศทางตรงข้ามกัน อันเนื่องมาจากปริมาณไฮโดรเจนที่ต่างกัน ในการทดลองนั้นมีปริมาณไฮโดรเจนน้อย (24 mL/min) ความเข้มของส่วนที่เป็นยอดของสเปกตรัม (white line) (จุดสูงสุด P1) จะเพิ่มขึ้นตามการครอบคลุมของไฮโดรเจน (อะตอม 8H ถึง 20H) ซึ่งแสดงถึงการลดลงของจำนวนอิเล็กตรอนบน cluster ของ Ni เนื่องจากมีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจาก cluster ของ Ni ไปยังไฮโดรเจน ดังนั้นสเปกตรัม XANES ของ Ni K-edge จำลองจึงไม่เพียงแต่สอดคล้องกับการทดลอง แต่ยังสอดคล้องกับการวิเคราะห์ประจุอีกด้วย เมื่อเกิดการดูดซับไฮโดรเจนนิกเกิลมีแนวโน้มที่จะแบ่งปันอิเล็กตรอนกับไฮโดรเจนเพื่อสร้างพันธะ Ni-H จากการทดลองจะเห็นว่าความจุไฮโดรเจนภายใต้ความดันไฮโดรเจน 100 bar ที่ถูกปลดปล่อยที่อุณหภูมิ 50 °C มีค่าสูงถึง 2.12 wt.% (รูปที่ 4.25) ยืนยันได้จากเมื่อมีการเพิ่มความร้อนจาก 30 °C ไปที่ 50 °C ความสูงของความเข้มของส่วนที่เป็นยอดของสเปกตรัม (white line) ลดลงเล็กน้อย บ่งบอกถึงปลดปล่อยทางเคมีของไฮโดรเจน (Ni-H) (รูปเล็กในรูปที่ 4.28(B)) จากการศึกษาข้างต้นสามารถสรุปได้ว่าทั้งผลการทดลองและการคำนวณแสดงกลไกการดูดซับไฮโดรเจนบนอนุภาคนาโนของโลหะนิกเกิลของ ACNF*-5% Ni ไม่เพียงแต่ปรากฏการดูดซับทางเคมี แต่ยังปรากฏการดูดซับทางกายภาพและการเกิดรั่วไหลของไฮโดรเจน (spillover) จากรูปที่ S4 การจำลอง AIMD แสดงพลังงานการดูดซับไฮโดรเจนประเภทกายภาพของไฮโดรเจนบนนิกเกิลที่มีและไม่มีบนแกรฟีนมีค่าเท่ากับ 10-14 kJ/mol แม้ว่าการปลดปล่อยไฮโดรเจนจะไม่สามารถเกิดสมบูรณ์ได้ที่อุณหภูมิ 50 °C โดยเฉพาะการปลดปล่อยไฮโดรเจนทางเคมี (Ni-H) แต่การปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิต่ำนั้นเหมาะสำหรับการใช้งานจริงของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน

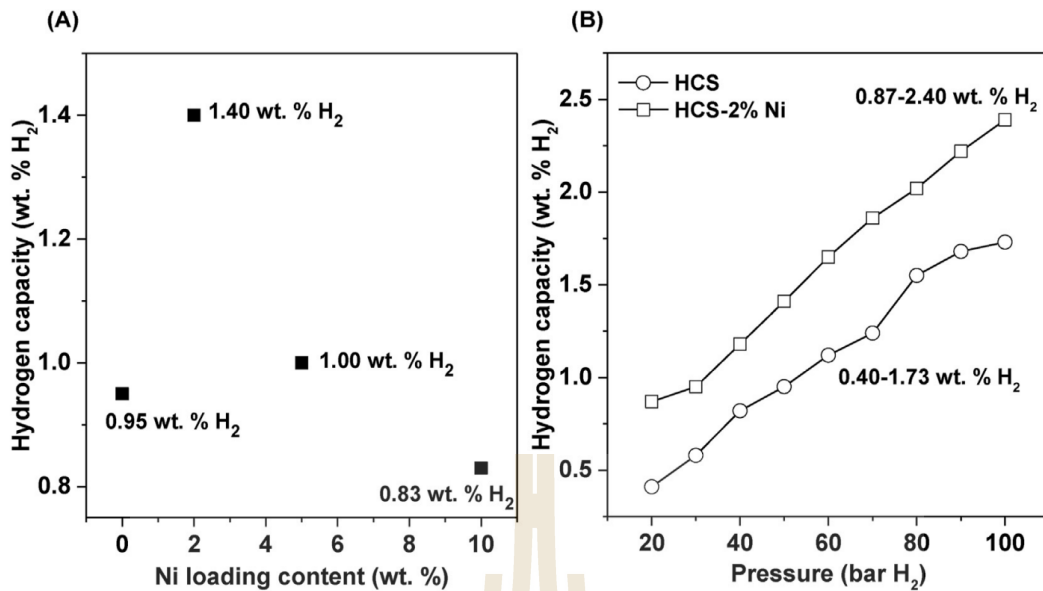
4.4 การศึกษาคุณสมบัติระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางกายภาพของวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้น (HCS) ที่มีการเติมโลหะ Ni

จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ SiO₂ nanospheres และ HCS ด้วยเทคนิค SEM ในรูปที่ 4.30 (A) แสดงให้เห็นถึงรูปร่างและขนาดของ SiO₂ แบบทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย ~400 นาโนเมตร และในส่วนของ HCS ที่ขจัด SiO₂ ออกแล้วและผ่านกระบวนการกระตุ้นทางเคมี จะเห็นได้ว่า มีโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้นของ macro-, meso- และ micropores ที่เชื่อมต่อกัน (รูปที่ 4.30 (B))



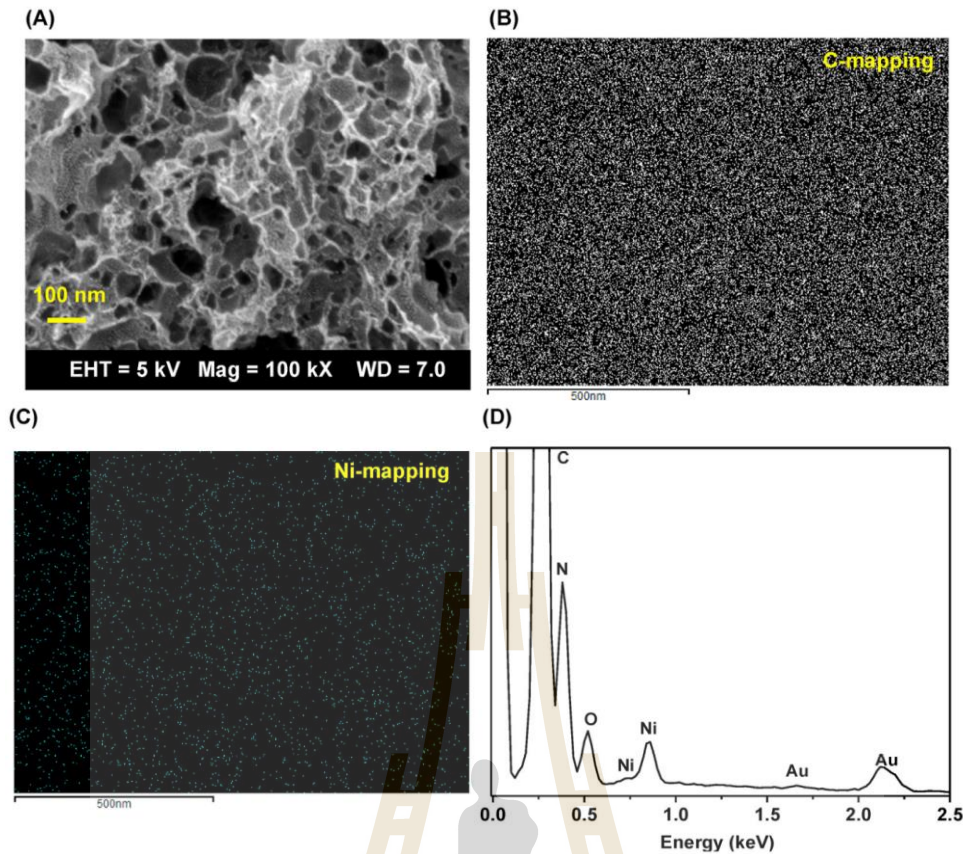
ภาพที่ 4.30 ภาพถ่าย SEM ของ SiO₂ แบบทรงกลม (A) และ HCS (B)

ผลการศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนของ HCS และ HCS ที่เติมโลหะ Ni (2-10 wt. % Ni) ที่อุณหภูมิ 298 K ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจน 50 bar เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.31 (A) โดยพบว่า ตัวอย่าง HCS-2% Ni มีค่าความจุไฮโดรเจนที่ดีที่สุดที่ 1.40 wt. % ในขณะที่ตัวอย่าง HCS ที่เติมโลหะ Ni ในปริมาณอื่นๆที่สูงกว่า (5-10 โดยน้ำหนัก %) มีค่าความจุไฮโดรเจนอยู่ในช่วง 0.83-1.00 wt. % ดังนั้นในขั้นต่อมาจึงได้เลือกทำการศึกษาการดูดซับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้องของตัวอย่างของ HCS-2%Ni ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจน 20-100 bar เปรียบเทียบกับ HCS ที่ไม่ได้มีการเติมโลหะ Ni โดยจากรูปที่ 4.31(B) จะเห็นได้ว่า ความจุไฮโดรเจนของตัวอย่าง HCS-2%Ni อยู่ที่ 0.87-2.40 wt. % ในขณะที่ตัวอย่าง HCS มีค่าเพียง 0.40-1.73 wt. % ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้นี้สามารถอธิบายได้จากคุณสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคโลหะ Ni ขนาดนาโนที่สามารถช่วยให้เกิดการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนและเกิดการส่งผ่าน (Spillover) ของอะตอมไฮโดรเจนไปบนพื้นผิวคาร์บอน และเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคาร์บอนรูพรุนชนิดอื่นๆที่เติมโลหะ Ni (เช่น carbon micro-nanofibers^{194, 195}, MWCNTs¹⁹⁶, และ CNTs¹⁰⁹) ที่มีการรายงานในงานวิจัยก่อนหน้านี้ ซึ่งสามารถกักเก็บไฮโดรเจนได้ที่ความจุ 0.30-2.20 wt. % (ที่ T = 298 K และ P(H₂) = 20-100 bar) จะเห็นได้ว่า ตัวอย่าง HCS-2%Ni สามารถกักเก็บไฮโดรเจนได้ในปริมาณที่มากกว่า นอกจากนี้ ยังได้มีการใช้เทคนิค SEM-EDS และ elemental mapping เพื่อศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับลักษณะโครงสร้างและการกระจายตัวของอนุภาคโลหะ Ni ระดับนาโนในตัวอย่าง HCS-2% Ni ดังแสดงในรูปที่ 4.32



ภาพที่ 4.31 ความจุไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับที่อุณหภูมิ 298 K ของตัวอย่าง HCS และ 2-10 wt. % Ni-doped HCS ที่ความดันไฮโดรเจน 50 bar (A) และ ของตัวอย่าง HCS และ HCS-2%Ni ที่ความดันไฮโดรเจน 20-100 bar (B)

จากรูปที่ 4.32 (A)-(C) ซึ่งเป็นภาพถ่ายและแผนภาพแสดงตำแหน่งของธาตุองค์ประกอบ (C และ Ni) ของตัวอย่าง HCS-2%Ni จะเห็นได้ว่า ตัวอย่างมีลักษณะโครงสร้างของรูพรุนขนาด macro-, meso-, และ microporous ที่เชื่อมต่อกันและมีการกระจายตัวที่ดีมากของโลหะ Ni ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนในช่วง ~5-10 nm นอกจากนี้ ในสเปกตรัม EDS ยังแสดงสัญญาณของธาตุ C N และ O ซึ่งเป็นองค์ประกอบของเมลามีน-พอร์มัลดีไฮด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ HCS รวมไปถึง Ni และ Au จากอนุภาคโลหะ Ni ระดับนาโนที่กระจายอยู่ และสาร Au ที่ใช้เคลือบผิวตัวอย่างเพื่อเพิ่มการนำอิเล็กตรอน ตามลำดับ (รูปที่ 4.32 (D)) ดังนั้น จึงสามารถกล่าวได้ว่า การมีอนุภาคที่มีขนาดระดับนาโนและมีการกระจายตัวที่ดีของโลหะ Ni ที่ติดอยู่บนผิวของ HCS ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสำหรับเกิดปฏิกิริยาดูดซับไฮโดรเจนที่มากขึ้น เป็นผลให้มีค่าความจุไฮโดรเจนสูง ดังแสดงในรูปที่ 4.31 และในส่วนของการทำงานที่ตัวอย่างที่มีการเติมโลหะ Ni ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น (5-10 wt. %) มีคุณสมบัติการดูดซับและคายไฮโดรเจนที่แย่ง อาจเนื่องมาจากการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาค Ni ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสำหรับเกิดปฏิกิริยาลดลง

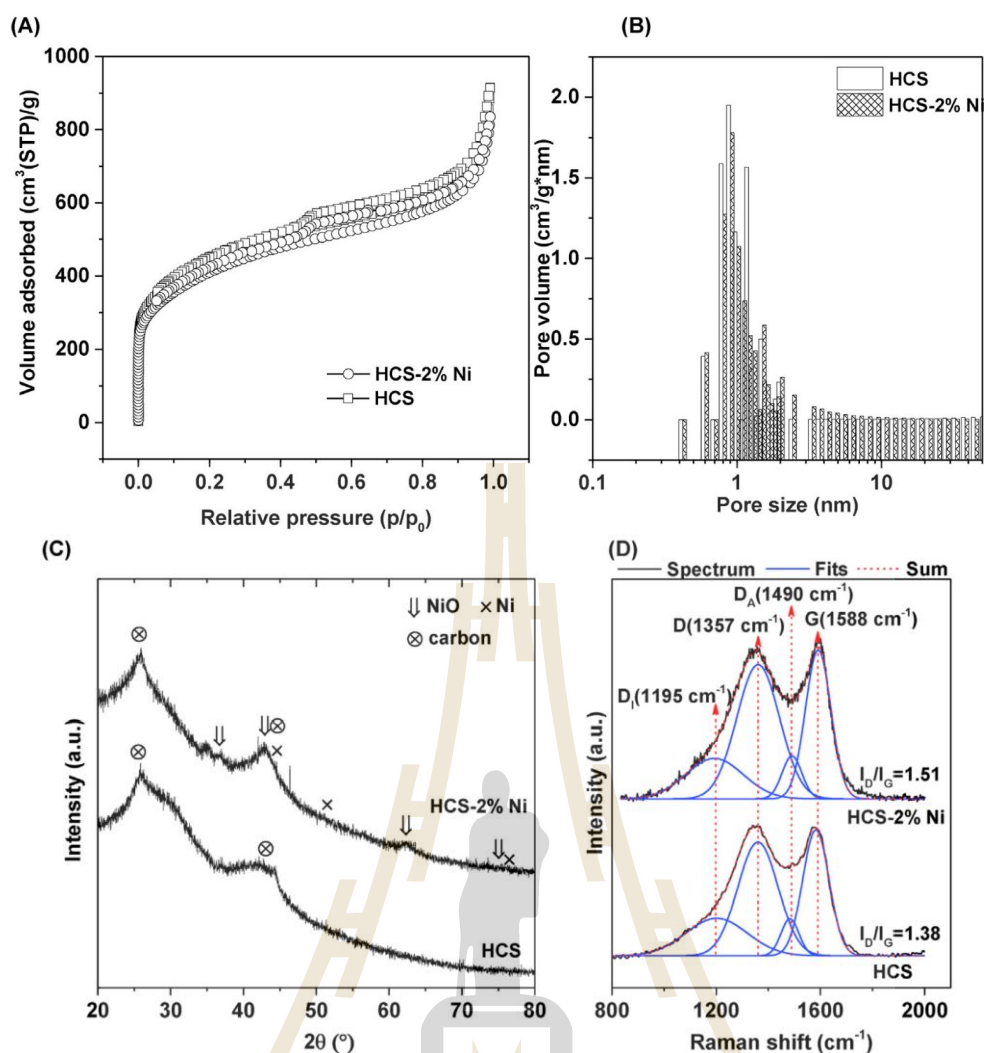


ภาพที่ 4.32 ภาพถ่าย SEM (A) แผนภาพแสดงตำแหน่งของธาตุองค์ประกอบที่เป็นคาร์บอน (B) และ นิกเกิล (C) และผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (D) ของตัวอย่าง HCS-2%Ni

ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติด้านพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของตัวอย่าง HCS และ HCS-2%Ni ด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption แสดงดังตารางที่ 4.4 ซึ่งพื้นที่ผิวจำเพาะ (S_{BET}) และปริมาตรรวมของรูพรุน (V_{tot}) ของตัวอย่าง HCS อยู่ที่ $1554.8 \text{ m}^2/\text{g}$ และ 1.41 mL/g ตามลำดับ ในขณะที่ของตัวอย่าง HCS-2% Ni ลดลงเหลือ $1429 \text{ m}^2/\text{g}$ และ 1.28 mL/g ตามลำดับ และทั้งสองตัวอย่างมีขนาดรูพรุนที่เท่ากัน (D_{max}) อยู่ที่ 0.90 nm ซึ่งการลดลงของ S_{BET} และ V_{tot} ของตัวอย่าง HCS หลังจากเติมโลหะ Ni ในปริมาณ 2 wt. % ก็เนื่องมาจากการกระจายตัวของอนุภาคของโลหะ Ni บนพื้นผิวที่อาจไปปิดกั้นบริเวณรูพรุน

ตารางที่ 4.4 คุณสมบัติด้านพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของตัวอย่าง HCS และ HCS-2% Ni.

Samples	S_{BET} (m^2/g)	V_{micro} (mL/g)	V_{meso} (mL/g)	V_{tot} (mL/g)	D_{max} (nm)
HCS	1554.8	0.46	0.94	1.41	0.90
HCS-2% Ni	1429.5	0.42	0.86	1.28	0.90

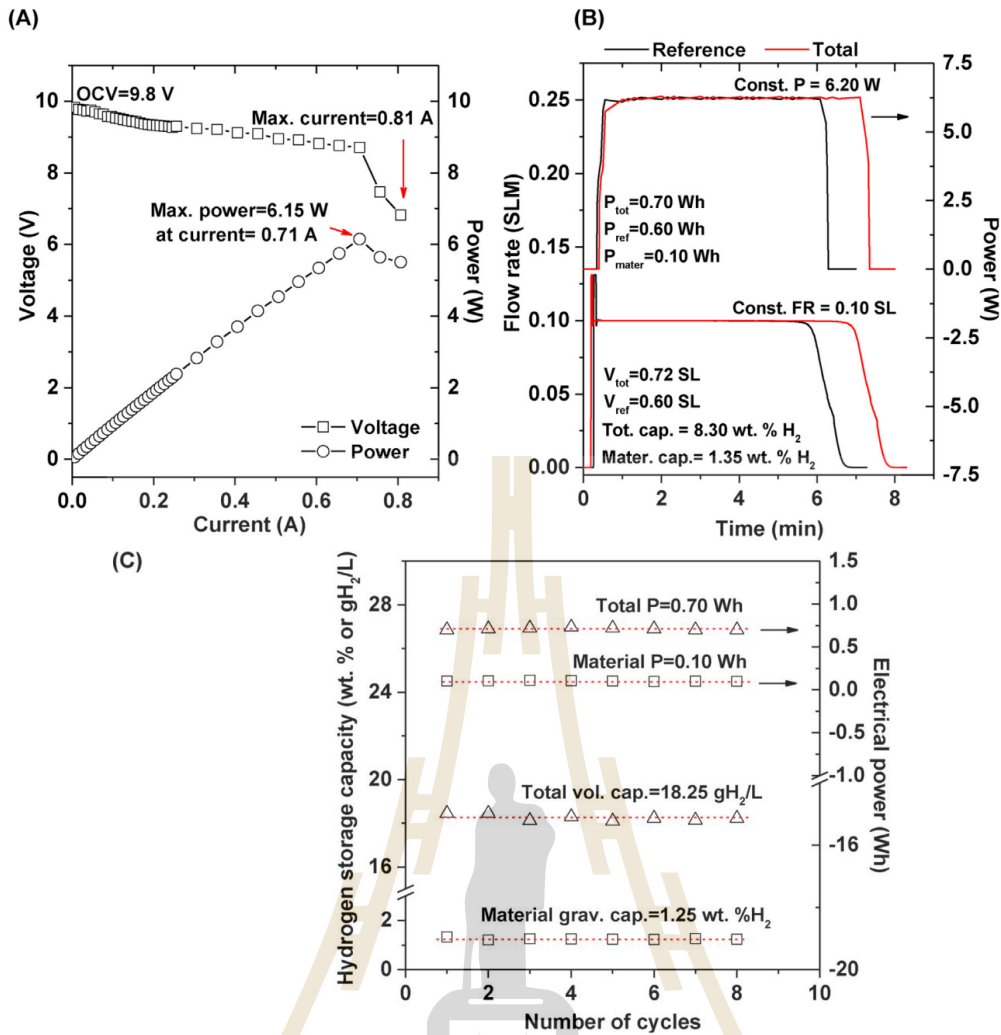


ภาพที่ 4.33 N_2 adsorption isotherms (A), pore size distribution (B), PXD spectra (C), และ Raman spectra (D) ของตัวอย่าง HCS และ HCS-2% Ni.

จากรูปที่ 4.33 (A) จะเห็นได้ว่า ไอโซเทอมของการดูดซับ N_2 ของตัวอย่าง HCS และ HCS-2%Ni จำแนกได้เป็น type IV ตามระบบ IUPAC ซึ่งบ่งชี้ให้เห็นว่าวัสดุประกอบด้วยรูพรุนขนาด mesopores ที่มีการเชื่อมต่อกันที่ดี²²⁰ การเกิดการดูดซับเล็กน้อยที่ค่าความดันต่ำ ($p/p_0 < 1$) แสดงว่ามีรูพรุนขนาด micropores ร่วมอยู่ด้วย นอกจากนี้ การพบ H3 hysteresis ยังบ่งบอกถึงการมีรูพรุนที่มีลักษณะเป็นร่องลึกของ HCS²²¹ ซึ่งจากภาพถ่าย SEM (ในรูปที่ 4.30 (B) และ 4.32 (A)) และผลการวิเคราะห์ไอโซเทอมของการดูดซับ N_2 ของตัวอย่าง HCS และ HCS-2%Ni สามารถยืนยันได้ว่า ตัวอย่าง HCS และ HCS-2%Ni มีลักษณะโครงสร้างรูพรุนแบบเป็นลำดับชั้นที่ประกอบไปด้วยรูพรุนขนาด macro-, meso-, และ micropores เชื่อมต่อกัน และจากผลการวิเคราะห์การกระจายของขนาดรูพรุนของทั้งสองตัวอย่าง (รูปที่ 4.33 (B)) พบว่า ตัวอย่าง HCS และ HCS-2%Ni มีการกระจายตัวของรูพรุนที่เหมือนกันในช่วง 0.4-20 nm ซึ่งการที่ไอโซเทอมและลักษณะการกระจายของขนาดรูพรุนของตัวอย่าง HCS และ HCS-2%Ni ไม่มีความแตกต่างกัน ก็เป็นการยืนยันว่าโครงสร้างรูพรุนในระดับนาโนของ HCS ยังคงเหมือนเดิมหลังจากเติมอนุภาคระดับนาโนของโลหะ Ni ลงไป นอกจากนี้ ยังได้ทำการศึกษารูปร่างของคาร์บอนและโครงสร้างคาร์บอนระดับจุลภาคของตัวอย่าง HCS และ HCS-2%Ni ด้วยเทคนิค PXD และ Raman spectroscopy ตามลำดับ

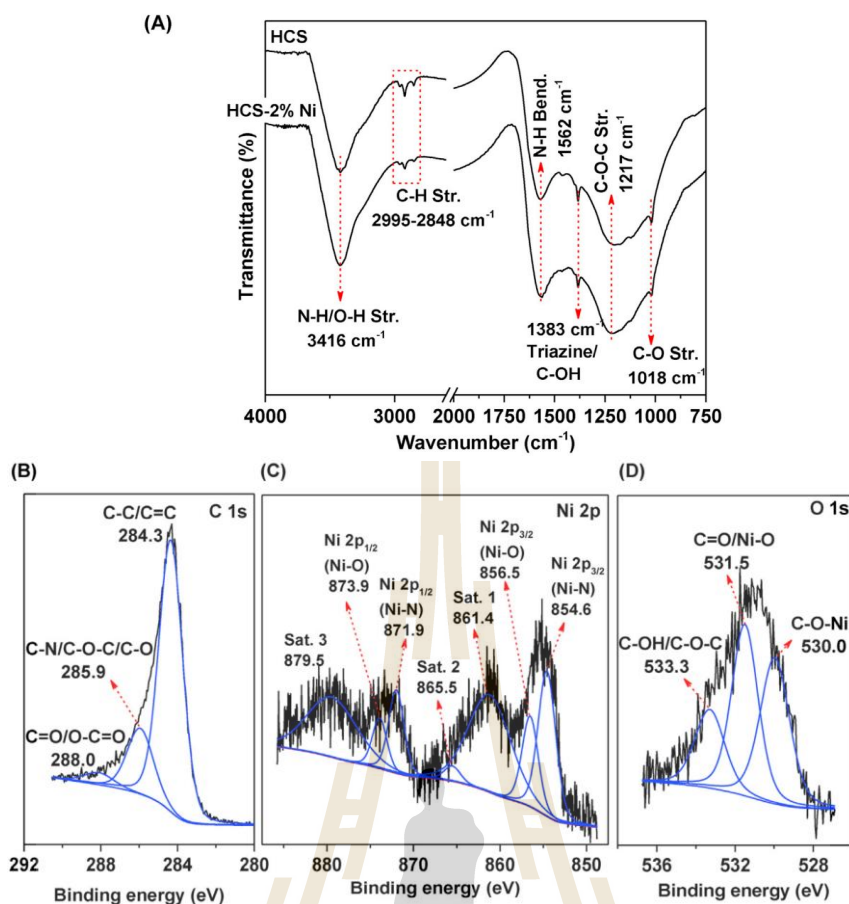
จากสเปกตรัม PXD ของตัวอย่าง HCS และ HCS-2%Ni (รูปที่ 4.33 (C)) พบว่า พีคที่เป็นลักษณะเฉพาะของคาร์บอนอยู่ที่ตำแหน่ง 2 θ ประมาณ 25 และ 45° และสำหรับตัวอย่าง HCS-2%Ni จะเห็นว่า มีพีคเล็กๆที่มีลักษณะกว้างของโลหะ Ni และ NiO สิ่งนี้เป็นการยืนยันถึงโครงสร้างออสถุฐาน และ/หรือ การเป็นอนุภาคที่มีขนาดนาโนของเฟสที่มีโลหะ Ni เป็นองค์ประกอบในตัวอย่าง HCS-2% Ni ซึ่งสอดคล้องกับการพบอนุภาคนาโนของโลหะ Ni ในผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และในแผนภาพ Ni-mapping (รูปที่ 4.32 (A) และ (C)) นอกจากนี้ ในการศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคของคาร์บอน จาก สเปกตรารามานของทั้งสองตัวอย่าง จะเห็นได้ว่า มีสองพีคหลักอยู่ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1588 และ 1357 cm^{-1} ซึ่งเป็นของ G และ D band ตามลำดับ¹⁸⁸ ซึ่ง G band และ D band คือโหมดการสั่นของพันธะในโครงสร้างคาร์บอนแบบ sp^2 และ sp^3 จากการมีโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบหรือการมีตำหนิของโครงสร้างคาร์บอน^{189, 222, 223} นอกจากนี้ ยังพบพีคที่เป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างคาร์บอนที่ไม่เป็นระเบียบที่ตำแหน่ง 1195 cm^{-1} (D_1 band) และ 1490 cm^{-1} (D_A band) ที่เกิดจากข้อบกพร่องของโครงสร้างคาร์บอนที่เกิดจากการมีอะตอมต่างชนิดแทรกอยู่ (เช่น N และ O) และคาร์บอนแบบอสถุฐานที่มีความบกพร่องบนโครงสร้างเนื่องจากการแทรกตัวในที่ว่างของอนุภาคนาโนเล็ก ตามลำดับ^{190, 192} ซึ่งการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วน I_D/I_G จาก 1.38 (HCS) ไปเป็น 1.51 (HCS-2% Ni) ยังบ่งบอกถึงการเพิ่มขึ้นของโครงสร้างระดับจุลภาคที่ไม่เป็นระเบียบของคาร์บอนหลังจากการเติมอนุภาคระดับนาโนของโลหะ Ni^{192, 193}

นอกจากนี้ ในการทดสอบประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC (ที่ประกอบด้วย 13 single-cells) ซึ่งจะประกอบไปด้วยการสร้างกราฟโพลาริเซชัน (แบบใช้กระแสคงที่ที่ 0.005-0.9 A) และการทดสอบสมรรถนะการผลิตพลังงานไฟฟ้า พบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น (Open-circuit voltage, OCV) ค่ากระแสสูงสุดและกำลังไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC อยู่ที่ 9.8 V 0.81 A, และ 6.15 W ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.34 (A) เนื่องจากค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดเกิดขึ้นที่ค่ากระแสเท่ากับ 0.71 A ดังนั้นค่านี้จึงถูกนำมาใช้ในการทดสอบสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC ด้วยการจ่ายแก๊สไฮโดรเจนจากตัวอย่าง HCS-2% ปริมาณ 0.7226 g ที่อัตราการไหลคงที่ที่ 0.1 SLM จากรูปที่ 4.34 (B) จะเห็นได้ว่า ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมาจากตัวอย่างและส่วนอ้างอิงอยู่ที่ 0.72 และ 0.60 SL ตามลำดับ ดังนั้นปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกปล่อยออกมาจากตัวอย่าง HCS-2% Ni จึงอยู่ที่ 0.12 SL ซึ่งเมื่อนำมาคำนวณเป็นค่าความจุไฮโดรเจนจะได้ว่า ตัวอย่างนี้มีค่าความจุไฮโดรเจนโดยรวมของระบบและค่าความจุไฮโดรเจนของวัสดุอยู่ที่ 8.30 และ 1.35 wt. % ตามลำดับ และสามารถให้กำลังไฟฟารวมได้เท่ากับ 0.7 และ 0.1 Wh. ตามลำดับ นอกจากนี้ยังทำการศึกษาความเสถียรของวัสดุในระหว่างรอบการใช้งานโดยพิจารณาจากความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนและการผลิตพลังงานไฟฟ้า ซึ่งจากการทดสอบการดูดซับและคายไฮโดรเจนจำนวน 8 รอบ พบว่า ค่าความจุไฮโดรเจนเชิงปริมาตรโดยรวมของระบบและค่าความจุไฮโดรเจนของวัสดุค่อนข้างคงที่ โดยมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 18.25 gH_2/L และ 1.25 wt. % ตามลำดับ และยังคงค่ากำลังไฟฟารวมจากปริมาณความจุแก๊สโดยรวมและเฉพาะของวัสดุอยู่ที่ 0.7 and 0.1 Wh. ตามลำดับ (รูปที่ 4.34 (C))



ภาพที่ 4.34 กราฟโพลาริเซชัน (A) และประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้า (B) ที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC ที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนจากตัวอย่าง HCS-2% Ni และกราฟแสดงค่าความจุไฮโดรเจนและประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าจากการดูดซับและคายไฮโดรเจนต่อเนื่องจำนวน 8 รอบ (C)

ถึงแม้ว่าค่าความจุที่ได้ของวัสดุนี้ยังมีค่าที่ต่ำกว่าค่าเป้าหมายสำหรับระบบกักเก็บไฮโดรเจนสำหรับใช้ในยานพาหนะที่กำหนดโดยกระทรวงพลังงานสหรัฐฯ (US-DOE) ($30 gH_2/L$ and $4.5 wt. \% H_2^{12}$) แต่ก็เห็นได้ว่าตัวอย่าง HCS-2% Ni สามารถเกิดปฏิกิริยาการดูดซับและคายไฮโดรเจนที่มีความเสถียรของค่าความจุไฮโดรเจนและกำลังไฟฟ้าที่ผลิตได้ภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรง ($T = 298 K$ และ $P(H_2) = 40 bar$) เท้าวัดกักเก็บไฮโดรเจนประเภทอื่นๆ (เช่น โลหะและสารประกอบไฮไดรด์เชิงซ้อนต่างๆ หรือ ระบบแก๊สไฮโดรเจนแรงดันสูง และระบบไฮโดรเจนเหลว)

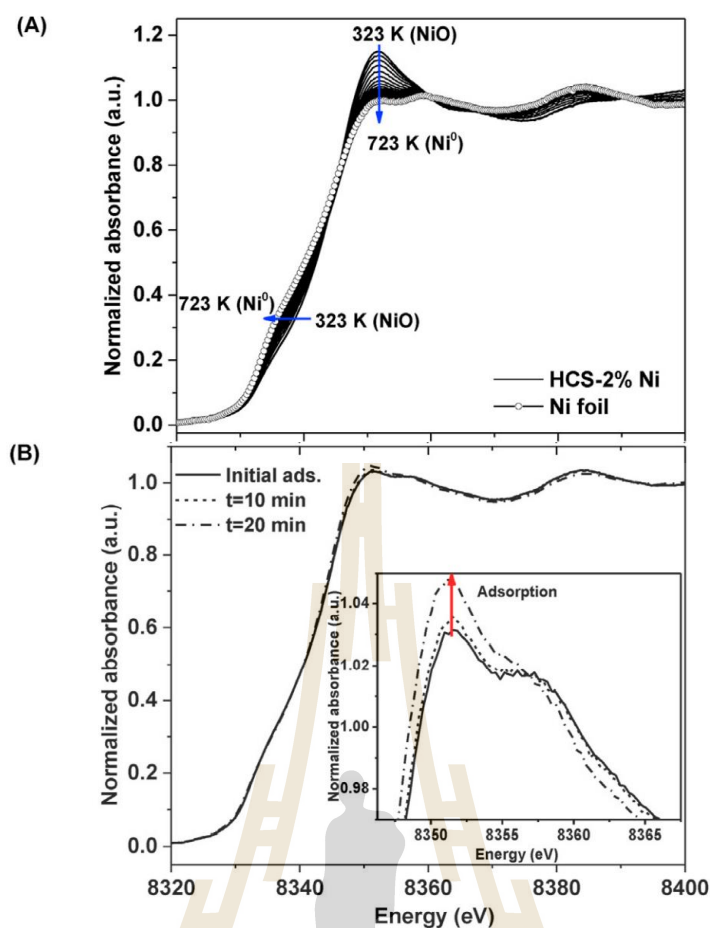


ภาพที่ 4.35 สเปกตรัม FTIR ของ HCS และ HCS-2% Ni (A) และสเปกตรัม C 1s (B) Ni 2p (C) และ O 1s (D) XPS ของตัวอย่าง HCS-2% Ni.

การศึกษาโครงสร้างหมู่ฟังก์ชันของตัวอย่าง HCS และ HCS-2% Ni และอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง HCS และอนุภาคโลหะ Ni ระดับนาโน ด้วยเทคนิค FTIR และ XPS จากรูปที่ 4.35 (A) พบว่า ตัวอย่าง HCS และ HCS-2% Ni แสดงพีกการสั่นแบบยืดของพันธะ N-H/O-H (3416 cm^{-1}) การสั่นแบบยืดของพันธะ C-H ($2995\text{--}2848\text{ cm}^{-1}$) พีกการสั่นแบบงอของพันธะ N-H (1562 cm^{-1}) หมู่ฟังก์ชันของ triazine/C-OH (1383 cm^{-1}) การสั่นแบบยืดของพันธะ C-O-C (1217 cm^{-1}) และการสั่นแบบยืดของพันธะ C-O (1018 cm^{-1}) ซึ่งตรงกับลักษณะการสั่นของพันธะในโครงสร้างเมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน^{209, 224} จึงสามารถกล่าวได้ว่า การเติมอนุภาคโลหะ Ni ระดับนาโนลงไปไม่ส่งผลให้โครงสร้างทางเคมีของ HCS เปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ในสเปกตรัม C 1s XPS ของตัวอย่าง HCS-2%Ni ยังพบว่า มีพีกที่เป็นลักษณะเฉพาะของพันธะ C-C/C=C (284.3 eV) C-N/C-O-C/C-O (285.9 eV) และ C=O/O-C=O (288 eV) (รูปที่ 4.35 (B))^{206, 225} ซึ่งสอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันต่างๆของตัวอย่าง HCS และ HCS-2%Ni ที่พบในผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR (รูปที่ 4.35 (A)) ในส่วนของสเปกตรัม Ni 2p XPS (รูปที่ 4.35 (C)) ซึ่ง spin-orbit levels ของ Ni $2p_{3/2}$ และ Ni $2p_{1/2}$ จะอยู่ในช่วงค่าพลังงานยึดเหนี่ยว $850\text{--}870$ และ $870\text{--}887\text{ eV}$ ตามลำดับ โดยพบพีกที่เป็นลักษณะเฉพาะของพันธะ Ni-N (854.6 and 871.9 eV) และ Ni-O (856.5 and 873.9 eV)^{207-209, 225} และสำหรับสเปกตรัม O 1s XPS ยังพบพีกที่เป็นลักษณะเฉพาะของพันธะ C-O-Ni (530 eV) C=O/Ni-O (531.5 eV) และ C-OH/C-O-C (533.3 eV) (ดังแสดงในรูปที่ 4.35 (D))^{226, 227} ซึ่งสัญญาณของพันธะ Ni-N และ Ni-O (ในสเปกตรัม Ni 2p XPS) รวมไปถึงพันธะ C-O-Ni (ในสเปกตรัม O 1s XPS) แสดงให้เห็นถึงอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคโลหะ Ni

ระดับนาโนกับอะตอมของ N และ O ที่อยู่ในโครงสร้างของ HCS และนอกจากนี้พันธะ Ni-O ที่พบยังอาจจะมาจาก NiO ร่วมด้วย ยิ่งไปกว่านั้น ได้มีการรายงานในงานวิจัยก่อนหน้านี้ถึงการมีอะตอมต่างชนิดเติมลงไปบนโครงสร้างของกราฟีนจะทำหน้าที่เป็นจุดยึดให้กับอะตอมของโลหะที่ติดลงไป ส่งผลให้เกิดการกระจายตัวของอนุภาคโลหะระดับนาโนอย่างสม่ำเสมอบนตัวรองรับ^{105, 106, 214} ดังนั้น อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างอนุภาคโลหะ Ni ระดับนาโนกับอะตอมของ N และ O และการเติมโลหะ Ni ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมของตัวอย่าง HCS-2%Ni จึงเป็นส่วนสำคัญที่ช่วยให้อนุภาคโลหะ Ni ระดับนาโน กระจายตัวบนพื้นผิวของ HCS ได้ดีดังที่ได้กล่าวไปแล้วในผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และ elemental mapping (รูปที่ 4.32 (A)-(C)) ซึ่งการกระจายที่ดีดังกล่าวจะส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสำหรับเกิดปฏิกิริยาสูง มีความเสถียรทางโครงสร้างของตัวอย่าง HCS ที่เติมอนุภาคโลหะ Ni ระดับนาโน และส่งผลที่ดีต่อคุณสมบัติการผันกลับได้ของปฏิกิริยาการดูดซับ/คายไฮโดรเจน ดังแสดงในรูปที่ 4.34 (C)

จากการศึกษากลไกการดูดซับไฮโดรเจนของตัวอย่าง HCS-2%Ni โดยการตรวจสอบสภาพแวดล้อมทางเคมีของอะตอม Ni ด้วยเทคนิค in situ x-ray absorption spectroscopy (XAS) ซึ่งการดูดกลืนในชั้น K ของอะตอม Ni (Ni K-edge) ในสเปกตรัม x-ray absorption near-edge structure (XANES) จะมีค่าขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (Absorption edge) อยู่ที่ค่าพลังงาน ~8340 eV ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากออร์บิทัล 1s ไปยัง 4p และมีส่วนที่เป็นยอดของสเปกตรัม XANES (White line) ที่ค่าพลังงาน ~8350 eV¹⁸³ เนื่องจากมี NiO เกิดขึ้นในตัวอย่าง HCS-2% Ni (พบในสเปกตรัม PXD รูปที่ 4.33 (C)) ดังนั้น ก่อนเริ่มการดูดซับไฮโดรเจน ตัวอย่างจึงถูกนำมาทำปฏิกิริยารีดักชันโดยการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างไปที่อุณหภูมิ 723 K ภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 24 mL/min โดยจากรูปที่ 4.36 (A) จะเห็นได้ว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าพลังงานของขอบการดูดกลืนและความสูงของส่วนที่เป็นยอดของสเปกตรัมจะลดลง จนท้ายที่สุดได้สเปกตรัมที่เหมือนกันกับสเปกตรัมของโลหะ Ni (Ni foil) ซึ่งเป็นการยืนยันว่าปฏิกิริยารีดักชันของ Ni²⁺ (NiO) ไปเป็น Ni⁰ เกิดโดยสมบูรณ์แล้ว²²⁸ หลังจากรูปที่ 4.36 (A) ทำปฏิกิริยารีดักชัน ตัวอย่างจะถูกลดอุณหภูมิลงมาที่ 298 K และปล่อยให้อุณหภูมิคงที่ที่ 298 K เป็นเวลา 20 นาทีภายใต้สภาวะบรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 24 mL/min เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการดูดซับไฮโดรเจน ซึ่งในระหว่างการดูดซับไฮโดรเจน (t = 1-20 นาที) พบว่า ความสูงของขอบการดูดกลืนและค่าพลังงานยึดเหนี่ยวไม่มีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งเป็นการบ่งบอกว่าโครงสร้างเฉพาะบริเวณ (Local structure) และสถานะออกซิเดชันของโลหะ Ni ยังคงเหมือนเดิม (รูปที่ 4.36 (B)) แต่จะสังเกตเห็นได้ว่าส่วนที่เป็นยอดของสเปกตรัมมีความสูงที่เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป จึงสามารถกล่าวได้ว่า มีการสูญเสียอิเล็กตรอนของโลหะ Ni เกิดขึ้น ซึ่งในกรณีนี้ เป็นการโอนถ่ายอิเล็กตรอนจาก Ni ไปยังไฮโดรเจนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับ เนื่องจากไฮโดรเจนมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีที่สูงกว่า Ni



ภาพที่ 4.36 สเปกตร้า Ni K-edge XANES ของตัวอย่าง HCS-2% Ni ในระหว่างทำปฏิกิริยารีดักชัน ($T = 323\text{--}723\text{ K}$ ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่มีอัตราการไหล 24 mL/min) (A) และ ระหว่างปฏิกิริยาดูดซับไฮโดรเจน ($T = 298\text{ K}$ ภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนที่มีอัตราการไหล 24 mL/min เป็นเวลา 20 นาที) (B)

เพื่อให้ได้ข้อมูลเชิงลึกเกี่ยวกับที่มาของการมีประสิทธิภาพการดูดซับไฮโดรเจนที่ดีของตัวอย่าง HCS ที่มีการเติมโลหะ Ni ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาอันตรกิริยาระหว่างกลุ่มอะตอมของ Ni กับพื้นผิววัสดุ พฤติกรรมการดูดซับไฮโดรเจน และคุณสมบัติทางโครงสร้างและอิเล็กทรอนิกส์ด้วยวิธีการคำนวณและสร้างแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ โดยทำการจำลองพื้นผิวคาร์บอนที่แตกต่างกัน 2 แบบ ได้แก่ แบบไม่มีอะตอมต่างชนิดและแบบมีอะตอมต่างชนิดร่วมด้วย ซึ่งแบบจำลองของคาร์บอนแบบไม่มีอะตอมต่างชนิดในโครงสร้างจะใช้แผ่นกราฟีน และในส่วนของ HCS จะจำลองโดยอ้างอิงจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และ XPS (รูปที่ 4.35) ที่พบว่ามีอะตอมของ N และ O อยู่ในโครงสร้าง โดยจะใช้หมู่ฟังก์ชันที่เป็น Pyridine และ Epoxy ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่มักพบในวัสดุคาร์บอนหลายชนิด^{224, 229, 230} สำหรับเป็นตัวแทนของอะตอมของ N และ O ในโครงสร้างกราฟีนที่มีข้อบกพร่องของเกิดจากการมีอะตอมต่างชนิดแทรกอยู่ตามลำดับ ในส่วนของอนุภาคโลหะ Ni ระดับนาโนได้ทำการจำลองให้อยู่ในรูปของกลุ่มอะตอม Ni₁₃ ที่มีโครงสร้างแบบ icosahedral เนื่องจากเป็นโครงสร้างที่มีพลังงานศักย์ต่ำที่สุดในบรรดาแบบอื่น ๆ²³¹ ส่งผลให้โครงสร้างของ Ni₁₃ แบบ icosahedral มีความเสถียรเมื่อติดอยู่บนข้อบกพร่องของคาร์บอนและการทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน ซึ่งในงานวิจัยก่อนหน้านี้ ก็ได้มีการใช้แบบจำลองเช่นเดียวกันนี้ในการศึกษาพฤติกรรมดูดซับไฮโดรเจนบนก

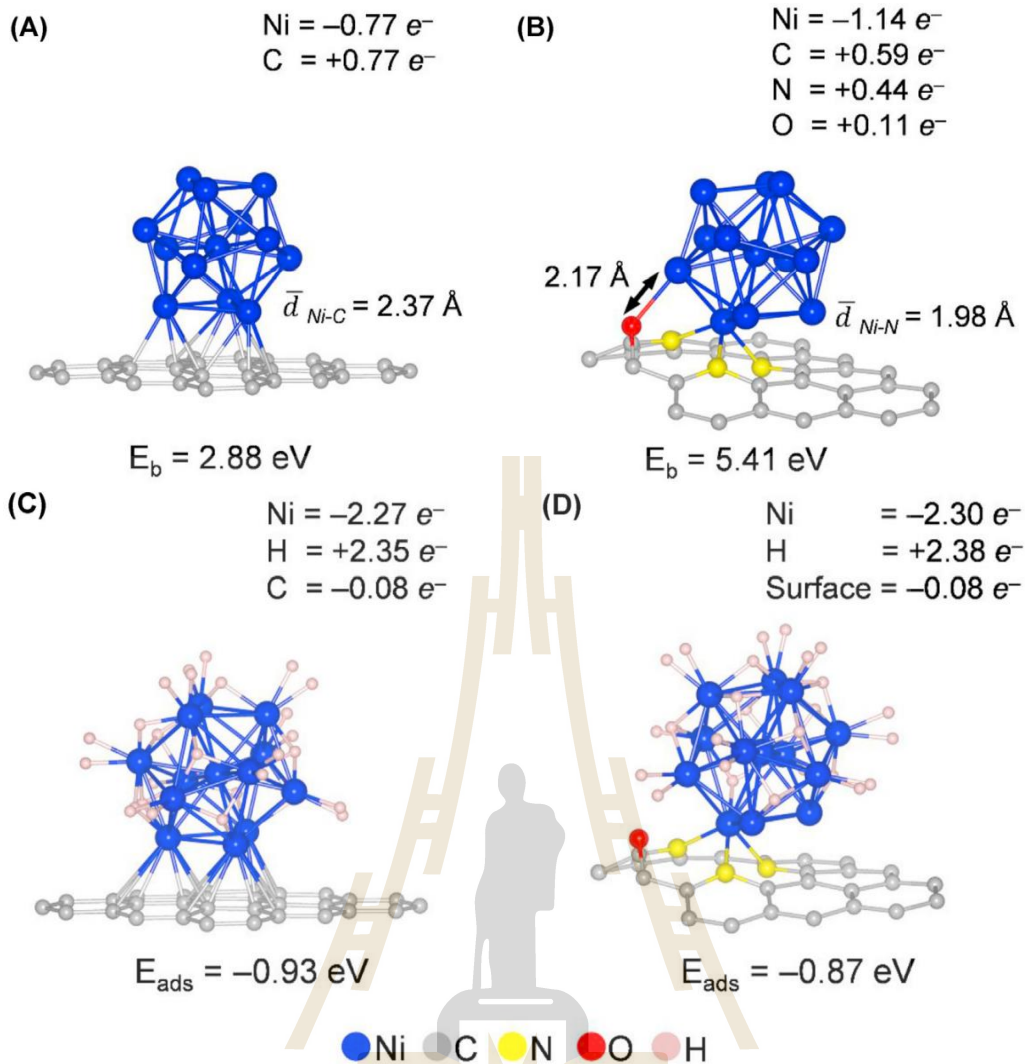
ราฟีนที่เติมโลหะ Ni^{226, 232} โดยอันตรกิริยาระหว่างกลุ่มอะตอม Ni₁₃ กับพื้นผิวคาร์บอนสามารถอธิบายได้จากค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (E_b) สามารถคำนวณได้ดังสมการ

$$E_b = (E_{\text{surface}} + E_{\text{Ni13}}) - E_{\text{Ni-surface}} \quad (4)$$

เมื่อกำหนดให้ E_{surface} คือ ค่าพลังงานรวมของแผ่นกราฟีนที่มีหรือไม่มีข้อบกพร่องในโครงสร้าง E_{Ni13} คือ ค่าพลังงานรวมของกลุ่มอะตอม Ni₁₃ แบบเดี่ยว และ $E_{\text{Ni-surface}}$ คือ ค่าพลังงานรวมของกลุ่มอะตอม Ni₁₃ ที่ติดบนแผ่นกราฟีนที่มีหรือไม่มีข้อบกพร่องในโครงสร้าง

จากรูปที่ 4.37 (A) จะเห็นได้ว่า โครงสร้างของโลหะ Ni ที่ติดอยู่บนแผ่นกราฟีนจะเป็นลักษณะที่กลุ่มอะตอม Ni₁₃ หันด้านใดด้านหนึ่งของโครงสร้างเข้าหาแผ่นกราฟีนโดยมี Ni จำนวน 3 อะตอมทำหน้าที่ยึดเหนี่ยวอยู่ตรงช่องว่างของโครงสร้างแผ่นกราฟีนและมีระยะระหว่าง Ni-C โดยเฉลี่ยอยู่ที่ 2.37 Å แต่เมื่อมีอะตอมต่างชนิดที่เป็น N และ O ในโครงสร้างของแผ่นกราฟีนจะส่งผลให้กลุ่มอะตอม Ni₁₃ ยึดเหนี่ยวกับแผ่นกราฟีนได้ดียิ่งขึ้นโดยมีระยะระหว่างอะตอม Ni-N และ Ni-O เฉลี่ยอยู่ที่ 1.98 และ 2.17 Å ตามลำดับ (รูปที่ 4.37 (B)) ซึ่งจากการคำนวณ จะได้ว่า กลุ่มอะตอม Ni₁₃ สามารถยึดเกาะกับแผ่นกราฟีนที่มีข้อบกพร่องในโครงสร้าง ได้ดีกว่า ($E_b = 5.41$ eV) แผ่นกราฟีนบริสุทธิ์ ($E_b = 2.88$ eV) และจากการวิเคราะห์ด้วย Bader charge analysis ทำให้ทราบว่า เมื่อติดโลหะ Ni บนคาร์บอน กลุ่มอะตอม Ni₁₃ จะมีการสูญเสียอิเล็กตรอนให้กับพื้นผิวและเมื่อติดลงบนแผ่นกราฟีนที่มีข้อบกพร่องจะพบว่าการถ่ายเทประจุที่เพิ่มมากขึ้น (0.77 e- กับ 1.14 e- ตามลำดับ) (ดังรูปที่ 4.37 (A) และ (B)) ซึ่งจากโครงสร้างและผลการวิเคราะห์ประจุ จะเห็นได้ว่า มีความสอดคล้องเป็นอย่างดีกับค่า E_b ที่คำนวณได้ จึงเป็นการยืนยันว่า การมีอะตอมต่างชนิด (N และ O) ในโครงสร้างของ HCS สามารถช่วยเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างโลหะ Ni และคาร์บอนให้ดียิ่งขึ้น ซึ่งผลนี้ก็ยังสอดคล้องกับสเปกตรัม Ni 2p และ O 1s XPS ที่ตรวจพบสัญญาณของพันธะ Ni-N, Ni-O และ C-O-Ni (ดังรูปที่ 4.35 (C) และ (D))





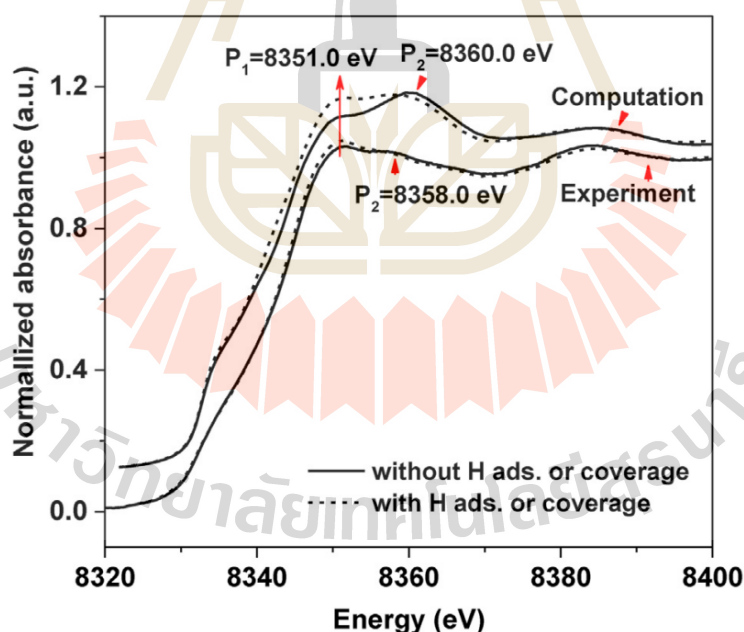
ภาพที่ 4.37 โครงสร้างของกลุ่มอะตอม Ni_{13} ที่ติดอยู่บนแผ่นกราฟีน (A) และแผ่นกราฟีนที่มีข้อบกพร่องในโครงสร้าง (B) และโครงสร้างระหว่างการเกิดปฏิกิริยาดูดซับ H_2 ของกลุ่มอะตอม Ni_{13} ที่ติดอยู่บนแผ่นกราฟีน (C) และแผ่นกราฟีนที่มีข้อบกพร่องในโครงสร้าง (D)

จากการศึกษาพฤติกรรมดูดซับไฮโดรเจนด้วยวิธีการสร้างแบบจำลอง AIMD และปรับโครงสร้างโดยใช้วิธี DFT จะเห็นได้ว่า พฤติกรรมดูดซับไฮโดรเจนของทั้ง Ni ที่ติดอยู่บนแผ่นกราฟีนที่มีและไม่มีข้อบกพร่องในโครงสร้าง จะมีรูปแบบการดูดซับที่แตกต่างกันอยู่ 2 แบบ ซึ่งประกอบไปด้วยการดูดซับแบบมีการแตกตัวของอะตอมไฮโดรเจนจำนวน 10 อะตอม และการดูดซับแบบ Kubas^{233, 234} ของ 9 โมเลกุล H_2 บนกลุ่มอะตอม Ni_{13} (รูปที่ 4.37 (C) และ (D)) นอกจากนี้ เนื่องจากมีการเกิดของพันธะ Ni-H ในระหว่างการดูดซับไฮโดรเจนของ Ni ที่ติดบนกราฟีนที่มีข้อบกพร่องในโครงสร้าง ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยของพิกัดอะตอมและตำแหน่งของ Ni ในกลุ่มอะตอมเห็นได้จากการมีความยาวของพันธะ Ni-Ni โดยเฉลี่ยที่เพิ่มขึ้นจาก 2.43 เป็น 2.49 Å ซึ่งค่าพลังงานการดูดซับ (Adsorption energy) ต่อหนึ่งโมเลกุล H_2 (E_{ads}) สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$E_{\text{ads}} = [E_{\text{H}_2+\text{Ni}_{13}/\text{GP}} - (n_{\text{H}_2}E_{\text{H}_2} + E_{\text{Ni}_{13}/\text{GP}})] / n_{\text{H}_2} \quad (5)$$

เมื่อกำหนดให้ $E_{\text{H}_2+\text{Ni}_{13}/\text{GP}}$ และ $E_{\text{Ni}_{13}/\text{GP}}$ คือ ค่าพลังงานรวมของระบบที่มีและไม่มีไฮโดรเจนตามลำดับ และ E_{H_2} คือ ค่าพลังงานรวมของโมเลกุลไฮโดรเจนที่อยู่ในสถานะแก๊ส

ค่า E_{ads} ที่ได้จากการคำนวณจาก Ni ที่ติดอยู่บนแผ่นกราฟีนที่มีและไม่มีข้อบกพร่องในโครงสร้าง อยู่ที่ -0.93 และ -0.87 eV ตามลำดับ ซึ่งบ่งบอกถึงลักษณะของการเกิดการดูดซับทางเคมี โดยมีความยาวพันธะของ Ni-H อยู่ที่ 1.67 Å ซึ่งค่า E_{ads} ที่ได้จากการคำนวณนี้ ยังสอดคล้องกับค่าพลังงานการดูดซับไฮโดรเจนของกลุ่มอะตอม Ni_{13} (-1.04 eV)²²⁷ บนแผ่นกราฟีน และ กลุ่มอะตอม Pt_4 ที่ติดอยู่บนแผ่นกราฟีนที่มีการเจือด้วยอะตอมของ N (-1.54 eV)²¹⁸ และจากการวิเคราะห์ด้วย Bader charge analysis พบว่า กลุ่มอะตอม Ni_{13} เกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนให้กับไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับ ซึ่งจากทั้งสองระบบ ก็จะเห็นได้ว่า จำนวนอิเล็กตรอนของไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับที่มีค่าถึง $+2.38 e^-$ โดยหลักๆ แล้วถูกถ่ายโอนมาจากกลุ่มอะตอม Ni_{13} ($-2.30 e^-$) และจากค่า E_{ads} และการถ่ายเทประจุ ของ Ni ที่ติดอยู่บนแผ่นกราฟีนที่มีและไม่มีข้อบกพร่องในโครงสร้างที่ค่อนข้างใกล้เคียงกัน จึงสามารถกล่าวได้ว่า การมีอะตอมต่างชนิด (N และ O) ในโครงสร้างของตัวรองรับมีผลเพียงเล็กน้อยต่อพฤติกรรมของการดูดซับไฮโดรเจน แต่มีผลอย่างมากในส่วนของอันตรกิริยาระหว่างกลุ่มอะตอม Ni_{13} กับตัวรองรับ โดยช่วยในการเพิ่มการกระจายของอนุภาค Ni ระดับนาโนและนำไปสู่ความจุไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้น (ดังรูปที่ 4.32 (C) และรูปที่ 4.31) นอกจากนี้ ยังมีผลในการช่วยยับยั้งการรวมตัวของอนุภาคโลหะ Ni ในระหว่างการทำปฏิกิริยาการดูดซับและคายไฮโดรเจนแบบรอบ ส่งผลให้วัสดุยังคงสามารถเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ดี และมีความเสถียรของค่ากำลังไฟฟ้าที่ผลิตได้จากเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC (รูปที่ 4.34 (B) และ (C))



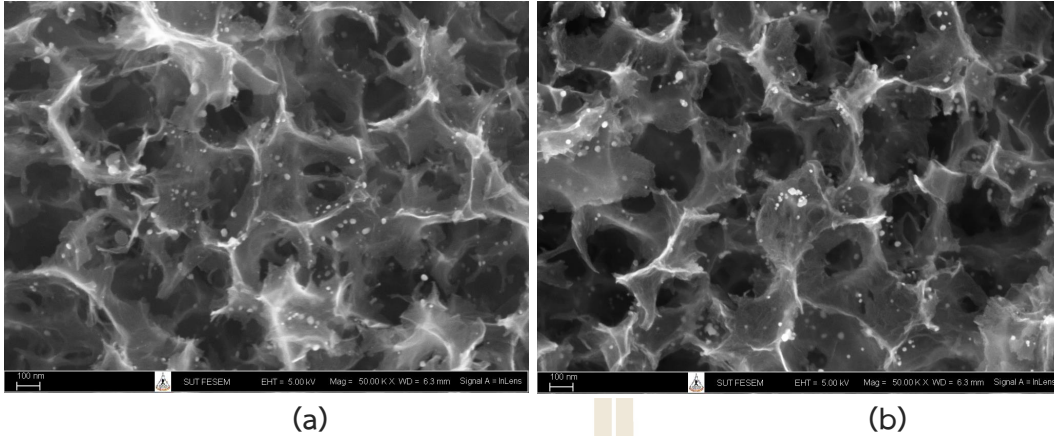
ภาพที่ 4.38 การเปรียบเทียบสเปกตรัม Ni K-edge XANES ที่ได้จากการสร้างแบบจำลองของกลุ่มอะตอม Ni_{13} ที่ติดอยู่บนแผ่นกราฟีนที่มีข้อบกพร่องในโครงสร้างในสถานะที่มีและไม่มีไฮโดรเจนปกคลุม (ตามโครงสร้างในรูปที่ 4.37 (B) และ (D) ตามลำดับ) กับสเปกตรัมที่ได้จากการทดลองตามรูปที่ 4.36 (B).

จากการเปรียบเทียบสเปกตรัม Ni K-edge XANES ที่ได้จากการสร้างแบบจำลองของกลุ่มอะตอม Ni_{13} ที่ติดอยู่บนแผ่นกราฟีนที่มีข้อบกพร่องในโครงสร้างในสถานะที่มีและไม่มีไฮโดรเจนปกคลุมกับสเปกตรัมที่ได้จากการทดลองเพื่อยืนยันถึงพฤติกรรมและการถ่ายเทประจุในระหว่างการดูดซับไฮโดรเจน ตามรูปที่ 4.38

พบว่า สเปกตรัม Ni K-edge XANES ที่ได้จากการคำนวณและการทดลอง (ตามรูปที่ 4.36 (B)) มีความคล้ายคลึงกัน โดยมีสองพีคที่ตำแหน่ง 8351 และ 8358-8360 eV (ซึ่งต่อไปจะเรียกโดยย่อว่า P1 และ P2 ตามลำดับ) โดยจากทั้งสองสเปกตรัม จะเห็นได้ว่า ในระหว่างการทำปฏิกิริยาดูดซับไฮโดรเจนความสูงของ white line ที่ตำแหน่ง P1 จะเพิ่มขึ้น ในขณะที่ความสูงของ P2 ลดลง (รูปที่ 4.38) ซึ่งการที่ความสูงของพีค White line ที่ตำแหน่ง P1 เพิ่มขึ้นในเมื่อเกิดการดูดซับไฮโดรเจนบนกลุ่มอะตอม Ni₁₃ แสดงว่า จำนวนอิเล็กตรอนของกลุ่มอะตอม Ni ลดลงเนื่องจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจาก Ni ไปยังไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย Bader charge analysis ที่พบว่า Ni มีแนวโน้มที่จะเสียอิเล็กตรอนให้กับ H เมื่อมีการดูดซับไฮโดรเจน และจากการที่สเปกตรัม XANES ที่ได้จากการคำนวณและการทดลองมีความสอดคล้องกัน ดังนั้นจึงสามารถใช้รูปแบบการดูดซับแบบมีการแตกตัวของอะตอมไฮโดรเจนและการดูดซับแบบ Kubas เพื่ออธิบายผลของอนุภาค Ni ระดับนาโนที่มีต่อการดูดซับไฮโดรเจนของตัวอย่าง HCS ที่เติมโลหะ Ni ได้ และเนื่องจากในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการคายไฮโดรเจนที่อุณหภูมิต่ำ (323 K) ดังนั้น กลไกการดูดซับไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นอาจจะไม่ได้เป็นแค่การดูดซับทางเคมีบนอนุภาคนาโนของ Ni แต่ยังรวมถึงการดูดซับทางกายภาพและการเกิด spillover ของไฮโดรเจนด้วย ซึ่งจากการสร้างแบบจำลองด้วยวิธี AIMD เพื่อการศึกษาการดูดซับทางกายภาพของโมเลกุลไฮโดรเจนบนแผ่นกราฟีนที่มีหมู่ Pyridine และ Epoxy เพื่อแทนโครงสร้างของคาร์บอนที่อุดมไปด้วยอะตอมของ N/O ดังแสดงในรูปที่ S5 ในภาคผนวก พบว่า ค่า E_{ads} ที่คำนวณได้ และระยะห่างระหว่างโมเลกุลไฮโดรเจนและตัวรองรับอยู่ที่ -0.15 eV และ 2.21 Å ตามลำดับ ในกรณีที่จะมีการเกิด spillover ของอะตอมไฮโดรเจนนั้น อาจจะยังไม่สามารถเกิดขึ้นได้เนื่องจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของโลหะและไฮโดรเจนที่มีค่าสูง (300-500 kJ/mol)^{235, 236} ดังนั้น หลังจากที่ไฮโดรเจนเกิดการแตกตัวและปกคลุมอนุภาคของโลหะในขั้นแรกแล้ว จึงคาดว่าน่าจะเป็นการเกิด spillover ของโมเลกุลไฮโดรเจนบนพื้นผิวที่เป็นไฮโดรเจนอีกที เนื่องจากการมีอันตรกิริยาระหว่างตัวรับและตัวให้อิเล็กตรอน (Electron-acceptor-donor interaction) ระหว่างโลหะและคาร์บอน²³⁶

4.5 การเพิ่มปริมาตรการบรรจุ (Upscaling) ของวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้น (HCS) ที่มีการเติมโลหะ Ni สำหรับเป็นวัสดุกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางกายภาพ

จากคุณสมบัติการดูดซับและคายไฮโดรเจนของวัสดุคาร์บอนโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้น (Hierarchical carbon scaffold, HCS) ที่มีการเติมโลหะ Ni ซึ่งพบว่า การใช้เมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซินเป็นแหล่งคาร์บอน ทำให้ได้วัสดุคาร์บอนที่ได้มีอะตอมของ N และ O กระจายตัวอยู่ในโครงสร้างอย่างสม่ำเสมอ ส่งผลให้อนุภาคโลหะ Ni มีการกระจายตัวที่ดีและมีอนุภาคขนาดเล็กบนพื้นผิวของ HCS ซึ่งเมื่อวัสดุมีพื้นที่ผิวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาดูดซับไฮโดรเจนที่สูง ก็ส่งผลให้ความจุไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้น อีกทั้งยังช่วยป้องกันการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคโลหะ Ni เมื่อมีการทำปฏิกิริยาดูดซับและคายไฮโดรเจนผ่านไปหลายรอบ ดังนั้น คณะผู้วิจัยจึงเลือกทำการเพิ่มปริมาตรความจุไฮโดรเจนของวัสดุนี้ โดยทำการเตรียมตัวอย่าง HCS ที่เติมโลหะ Ni ในปริมาณ 5 wt.% ซึ่งลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง HCS-5%Ni แสดงดังรูปที่ 4.39 โดยจะเห็นว่า ตัวอย่างมีการกระจายตัวที่ดีของอนุภาคโลหะ Ni ที่มีขนาดระดับนาโน (รูปที่ 4.39 (a))

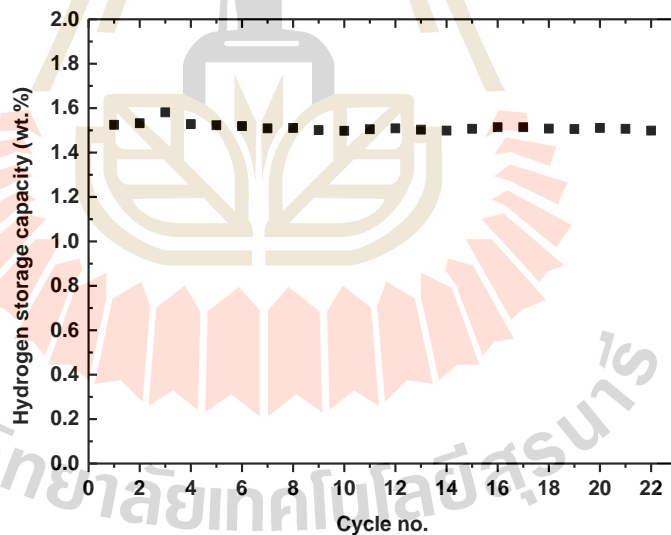


ภาพที่ 4.39 ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่าง HCS-5%Ni หลังเตรียมเสร็จ (a) และหลังผ่านการทำปฏิกิริยาดูดซับและคายไฮโดรเจนจำนวน 22 รอบ (b)

จากการศึกษาคุณสมบัติการดูดซับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้องของตัวอย่าง HCS ที่เติมโลหะ Ni ในปริมาณ 5 wt.% น้ำหนัก 3.0072 g. (รูปที่ 4.40 (a)) ที่บรรจุแบบอัดแน่นในถังบรรจุตัวอย่างที่มีปริมาตร 18.74 mL ที่สภาวะความดันแก๊สไฮโดรเจนที่ 50 bar จำนวน 22 รอบ พบว่า วัสดุตัวอย่างมีความจุไฮโดรเจนสูงที่ผันกลับได้อยู่ที่ ~ 1.53 wt. % (รูปที่ 4.40 (b)) นอกจากนี้ยังพบว่า คุณสมบัติของโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้นของ HCS มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยหลังผ่านการทำปฏิกิริยา (รูปที่ 4.39 (b))



(a)



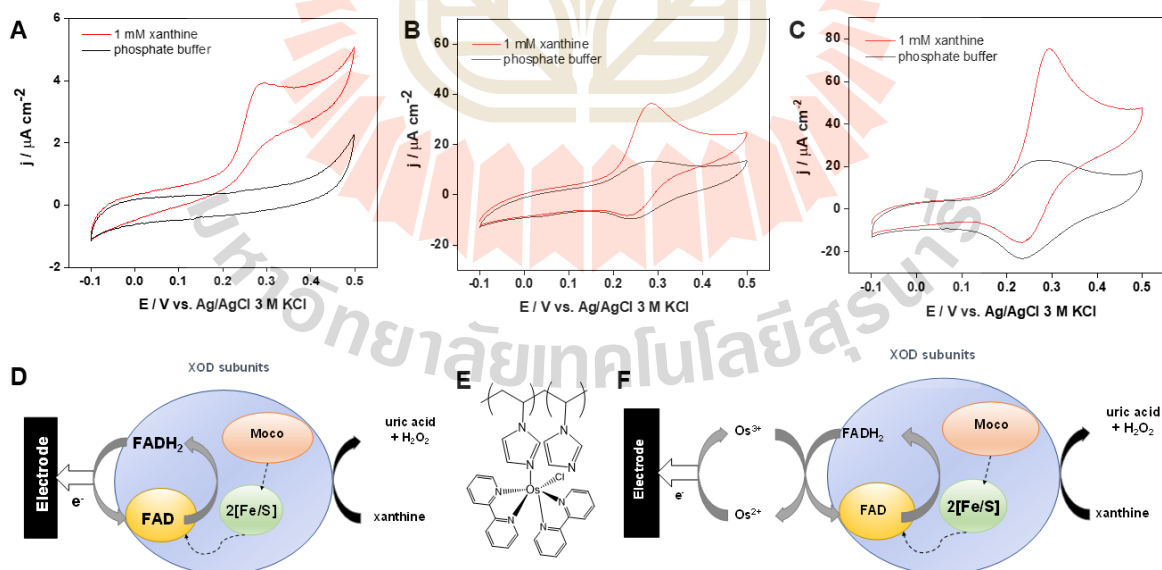
(b)

ภาพที่ 4.40 ภาพถ่ายถังบรรจุตัวอย่าง HCS-5%Ni ที่มีปริมาตร 18.74 mL (a) และความจุไฮโดรเจนที่ผันกลับได้ของวัสดุจากการทดสอบการดูดซับและคายไฮโดรเจนจำนวน 22 รอบ

4.6 เซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพโดยใช้เอนไซม์แซนทีนออกซิเดส (XOD) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชีวไฟฟ้าแอนโนด

4.6.1 การเปรียบเทียบคุณลักษณะสัญญาณที่วัดได้จากชีวไฟฟ้าที่มีการดัดแปรด้วยวัสดุแตกต่างกัน

ทำการวิเคราะห์ลักษณะสัญญาณทางเคมีไฟฟ้าของชีวไฟฟ้าที่ได้จากการดัดแปรด้วยเอนไซม์แซนทีนโพลีเมอร์รีดอกซ์จากสารเชิงซ้อนของออสเมียม รวมถึงสารประกอบสังเกออร์ ลงบนชีวไฟฟ้าที่พื้นผิวทำมาจากวัสดุคาร์บอน และวัสดุคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิด SWCNTs ที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มพื้นผิวชีวไฟฟ้า และสามารถตั้งปริมาณของเอนไซม์ให้อยู่บนชีวไฟฟ้าได้มากขึ้น โดยเส้นทางการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นโดยมีโพลีเมอร์ออสเมียมเป็นตัวสื่อกลางในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนเป็นไปดังรูปที่ 4.41 นอกจากนี้แล้วยังทำการศึกษาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนโดยตรงระหว่างเอนไซม์แซนทีนออกซิเดสกับชีวไฟฟ้า ดังภาพที่ 4.41a จากผลการทดลองจะเห็นว่าเอนไซม์แซนทีนออกซิเดสสามารถเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนได้กับชีวไฟฟ้าคาร์บอนโดยตรงได้ อย่างไรก็ตามการดัดแปรชีวไฟฟ้าโดยใช้โพลีเมอร์ออสเมียมร่วมกับเอนไซม์จะช่วยให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการใส่แซนทีนลงไปสารละลายบัฟเฟอร์มีค่ามากกว่าชีวไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยเอนไซม์แซนทีนออกซิเดสเพียงอย่างเดียว ทั้งนี้วิธีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนโดยตรงระหว่างเอนไซม์กับชีวไฟฟ้า มีข้อจำกัดเกี่ยวกับเรื่องของการจัดเรียงตัวของเอนไซม์บนชีวไฟฟ้า (Enzyme orientation) ซึ่งมีการเรียงตัวในทิศทางแบบสุ่ม ซึ่งในบางรูปแบบอาจทำให้บริเวณที่เร่งปฏิกิริยาของเอนไซม์กับพื้นผิวชีวไฟฟ้ามีระยะทางการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่ยาวเกินไป ซึ่งการใช้โพลีเมอร์รีดอกซ์จากออสเมียมจะช่วยแก้ปัญหาดังกล่าว และส่งผลให้การถ่ายโอนอิเล็กตรอนมีประสิทธิภาพมากขึ้นและได้ค่ากระแสไฟฟ้ามากกว่าดังรูปที่ 4.41b และ c ดังนั้นการใช้โพลีเมอร์ออสเมียมร่วมกับคาร์บอนที่ดัดแปรด้วย SWCNT เพื่อช่วยในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างเอนไซม์แซนทีนออกซิเดสจึงเลือกนำมาศึกษาและพัฒนาชีวไฟฟ้าแอนโนดในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 4.41 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของชีวไฟฟ้าแอนโนด (A) ชีวไฟฟ้าคาร์บอนและเอนไซม์ (B) ชีวไฟฟ้าคาร์บอนที่ดัดแปรด้วยเอนไซม์และโพลีเมอร์ออสเมียม และ (C) ชีวไฟฟ้าคาร์บอนผสม SWCNTs ที่ดัดแปรด้วยเอนไซม์และโพลีเมอร์ออสเมียม ที่วัดในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.4 (สีดำ) และในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.4

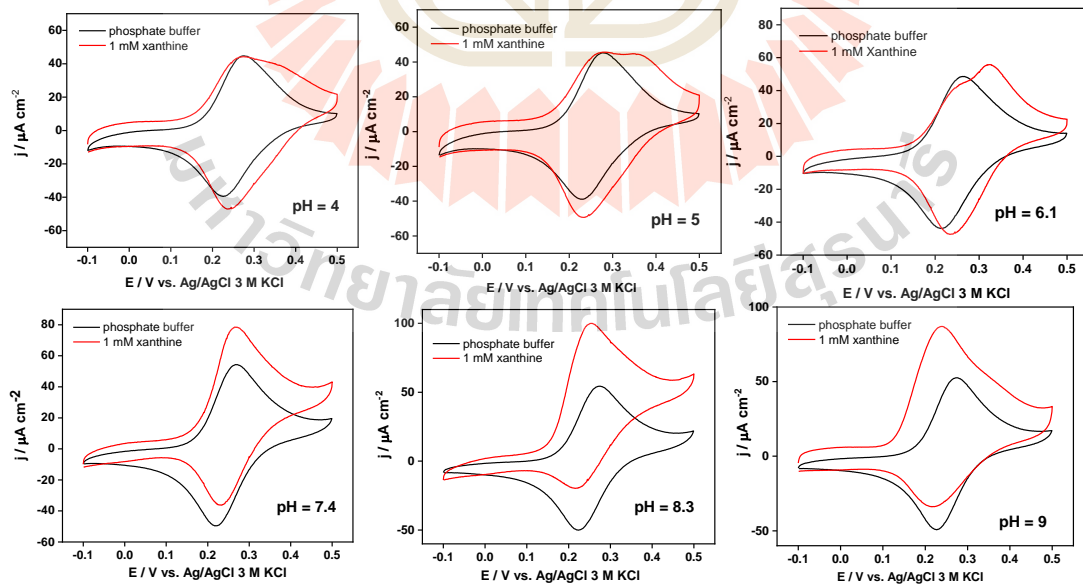
ที่มีแชนนินเข้มข้น 1 mM (สีแดง) ที่อัตราการสแกน 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที (D) แผนผังแสดงการถ่ายโอนอิเล็กตรอนแบบโดยตรง (E) คือโครงสร้างของโพลีเมอร์ออสเมียมที่ใช้ในการตัดแปรชีวไฟฟ้า (F) แผนผังแสดงการถ่ายโอนอิเล็กตรอนแบบใช้โพลีเมอร์ออสเมียมเป็นตัวกลางในการถ่ายโอน

4.6.2 การศึกษาผลของ pH ที่มีต่อลักษณะค่าสัญญาณที่วัดได้จากชีวไฟฟ้าแอนด

ค่า pH ของสารละลายเป็นตัวแปรที่มีความสำคัญในแง่ต่อการเร่งปฏิกิริยาของเอนไซม์รวมถึงอันตรกิริยาขององค์ประกอบต่างๆที่ใช้ในการตัดแปรชีวไฟฟ้า นอกจากนี้แล้วโคแฟกเตอร์ (FAD) ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มีอยู่ในเอนไซม์แชนนินออกซิเดส (XOD) ดังสมการ



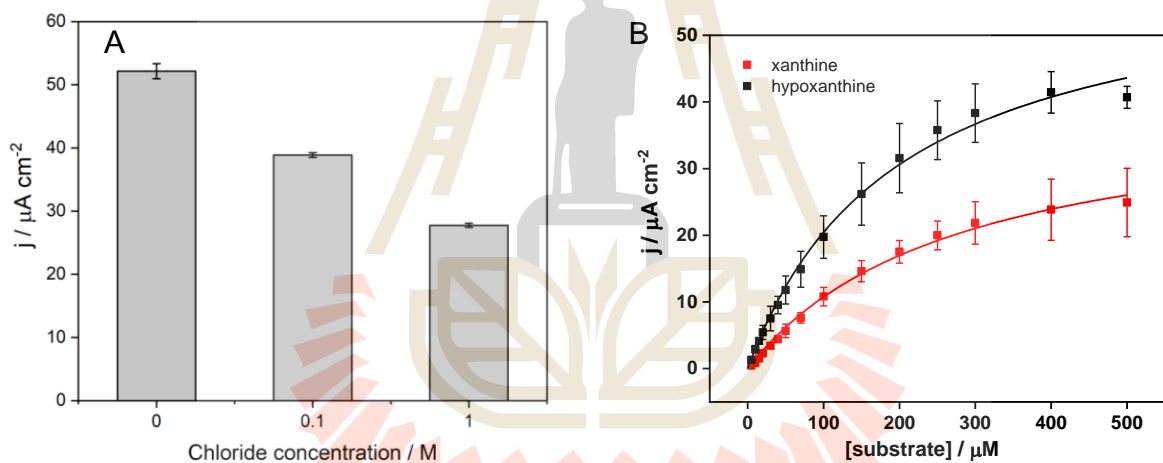
นอกเหนือจากผลกระทบของ pH ที่มีต่อการทำงานของเอนไซม์ ค่า pH ที่เปลี่ยนแปลงก็ส่งผลต่อพฤติกรรมของการขยายตัวของโพลีเมอร์ออสเมียมได้อีกด้วย ผลการศึกษาชีวไฟฟ้าแอนดที่ค่า pH ตั้งแต่ 4 ถึง 9 เป็นไปดังรูปที่ ที่ช่วง pH ค่อนไปทางช่วงกรด (4 - 6) เอนไซม์แชนนินออกซิเดสมีสภาพเป็นประจุบวก จึงทำให้สารเชิงซ้อนของออสเมียมในโพลีเมอร์ที่มีประจุบวกเช่นกันที่ค่า pH ดังกล่าว เกิดแรงผลักรันเนื่องจากมีประจุไฟฟ้าเป็นค่าบวกเหมือนกัน จึงทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากชีวไฟฟ้าแอนดมีแนวโน้มต่ำ ในทางกลับกัน คือค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ที่ใช้ในการวัดอยู่ในช่วงเบส (7.4 - 9) เอนไซม์อยู่ในสภาพที่ประจุค่อนไปทางลบซึ่งที่สภาวะนี้จะเกิดอันตรกิริยาที่เป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้าระหว่างเอนไซม์แชนนินออกซิเดสและโพลีเมอร์ออสเมียมทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนโดยสารเชิงซ้อนของออสเมียมอย่างรวดเร็ว ดังนั้นจะเห็นได้ว่าในช่วง pH ที่มีสภาพเป็นเบสค่าความหนาแน่นของกระแสเมื่อเติมแชนนินความเข้มข้น 1 mM ลงไปจะมีค่ามากกว่าช่วง pH ที่มีสภาพเป็นกรด ดังนั้นจึงเลือกค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์เท่ากับ 8.3 ในการศึกษาในขั้นต่อไป



ภาพที่ 4.42 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของขั้วไฟฟ้าแอนโนคาร์บอนผสม SWCNT ที่ดัดแปรด้วยเอนไซม์และโพลีเมอร์ออสเมียม ที่วัดในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7.4 (สีดำ) และในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4 ถึง 9 ที่มีแซนทีนเข้มข้น 1 mM (สีแดง) ที่อัตราการสแกน 5 มิลลิโวลต์ต่อวินาที

4.6.3 ผลของความแรงของไอออน (Ionic strength) ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีต่อค่ากระแสของขั้วไฟฟ้าแอนโน

เนื่องจากความแรงของไอออนในสารละลายเป็นปัจจัยที่มีความเกี่ยวข้องต่อแรงดึงดูดทางไฟฟ้าที่ระหว่างเอนไซม์และโพลีเมอร์ออสเมียม ดังนั้นจึงได้ทำการเปลี่ยนแปลงค่าความแรงของไอออนโดยการเติมเกลือ KCl ที่มีความเข้มข้นต่างกันลงในบัฟเฟอร์ฟอสเฟต pH 8.3 ผลการทดลองเป็นไปดังรูปที่ โดยสารละลายบัฟเฟอร์ที่มีค่าความแรงไอออนมากที่สุดให้ค่าสัญญาณกระแสแอนโนดิกต่ำสุด ในขณะที่บัฟเฟอร์ที่ไม่ได้เติม KCl เพิ่มลงไปให้ค่าสัญญาณมากที่สุด ทั้งนี้การเพิ่มความแรงของไอออนที่มีอยู่ในสารละลายจะส่งผลให้เกิดการบดบังแรงดึงดูดทางไฟฟ้าระหว่างเอนไซม์แซนทีนออกซิเดสและโพลีเมอร์ออสเมียม เมื่อแรงดึงดูดดังกล่าวนี้มีค่าน้อย ก็จะทำให้ประสิทธิภาพการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากเอนไซม์ไปยังพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าต่ำลงไปด้วยดังรูปที่ 4.43a ดังนั้นการทดสอบในขั้นต่อไปจึงใช้สารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟตโดยไม่มีการเติม



KCl เพิ่มเติม

ภาพที่ 4.43 ผลของความแรงของไอออนที่มีผลต่อค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแซนทีนเข้มข้น 1 มิลลิโมลาร์บนขั้วไฟฟ้าแอนโน ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.24 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl (A) กราฟแสดงค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจากขั้วแอนโนที่ความเข้มข้นของ substrate ต่างๆ โดยการวัดแบบแอมแปโรเมตรีที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.28 โวลต์เทียบกับขั้วไฟฟ้า Ag/AgCl ในสารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟต pH 8.3 (B)

4.6.4 การศึกษาค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จากขั้วไฟฟ้าแอนโนโดยใช้แซนทีนและไฮโปแซนทีนเป็น substrate

ทำการศึกษาประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าแอนโนในการเกิดกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ substrate ที่เตรียมได้ด้วยการวัดแบบแอมแปโรเมตรี โดยการเติมสารละลายมาตรฐานแซนทีนซึ่งเป็นสาร

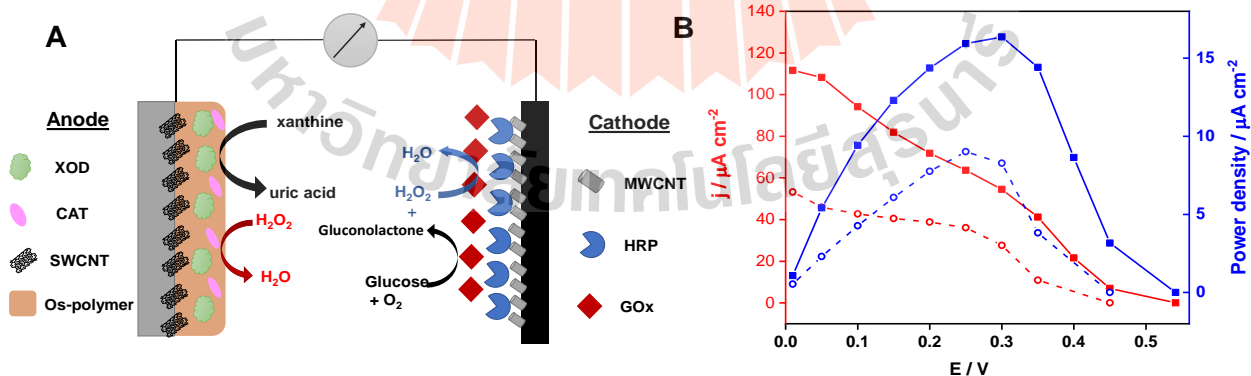
เชื้อเพลิงที่ความเข้มข้นต่างๆ ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ นอกจากนี้แล้วยังทำการศึกษาค่าความหนาแน่นของกระแสโดยใช้ไฮโปแซนทีนเป็นเชื้อเพลิง โดยเอนไซม์สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโปแซนทีนได้ 2 ครั้ง เป็นไปดังสมการด้านล่าง



จากรูปที่ 4.43b จะเห็นได้ว่าค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ได้จากไฮโปแซนทีนจะมีค่าประมาณ 2 เท่าของของแซนทีนที่ความเข้มข้นเท่ากันซึ่งสอดคล้องกับการเร่งปฏิกิริยาของเอนไซม์แซนทีนออกซิเดส โดยสามารถหาค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์ของเอนไซม์แซนทีนออกซิเดสบนขั้วไฟฟ้าที่มีต่อสารเชื้อเพลิงแต่ละชนิดได้เท่ากับ 277 ไมโครโมลาร์สำหรับแซนทีน และ 797 ไมโครโมลาร์สำหรับไฮโปแซนทีนตามลำดับ

4.6.5 การทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพ

ทำการทดสอบประสิทธิภาพเซลล์เชื้อเพลิงด้วยการต่อขั้วไฟฟ้าแอโนดเข้ากับขั้วไฟฟ้าแคโทดโดยมีมีวัสดุและเอนไซม์เป็นไปดังรูปที่ 4.44a ขั้วไฟฟ้าที่เป็นตัวจำกัดการจ่ายพลังงานในที่นี้คือ ขั้วไฟฟ้าแอโนด โดยทำการวัดค่าพลังงานที่จ่ายออกมาจากเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพในรูปของกราฟโพลาริเซชันซึ่งจะวัดออกมาในรูปความหนาแน่นของกระแสที่ค่าศักย์ไฟฟ้าต่างๆ เป็นไปดังรูปที่ 4.44b โดยการทดสอบในสารละลายที่มีความเข้มข้นของสารแซนทีนหรือไฮโปแซนทีนเท่ากับ 500 ไมโครโมลาร์ และความเข้มข้นกลูโคสซึ่งเป็นเชื้อเพลิงของขั้วไฟฟ้าแคโทด เท่ากับ 100 มิลลิโมลาร์ โดยเมื่อใช้ไฮโปแซนทีนเป็นสารเชื้อเพลิง จะได้ค่าความหนาแน่นของพลังงานสูงสุดเท่ากับ 16.4 ไมโครวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.3 โวลต์ และให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นได้สูงสุด 0.54 โวลต์ และเมื่อใช้แซนทีนเป็นเชื้อเพลิง จะได้ค่าความหนาแน่นของพลังงานสูงสุดเท่ากับ 9.0 ไมโครวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.25 โวลต์ และให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นได้สูงสุด 0.45 โวลต์

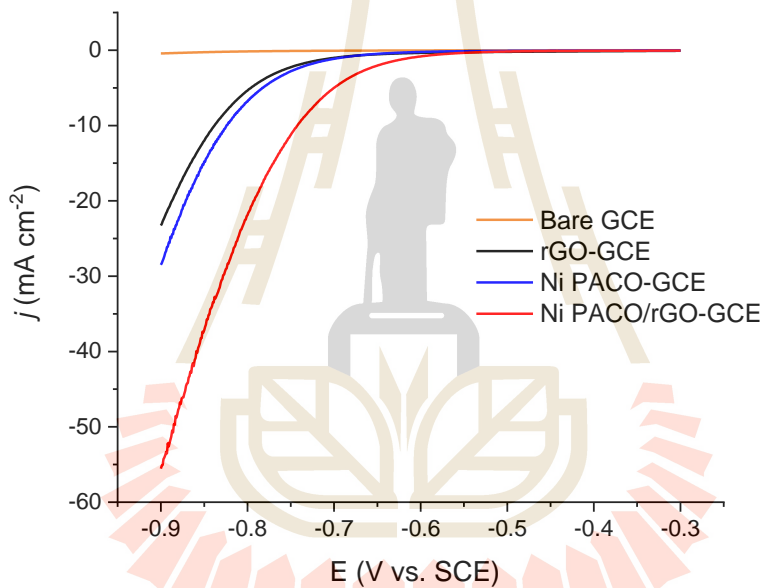


ภาพที่ 4.44 แผนผังแสดงองค์ประกอบที่ใช้ในการตัดแปรขั้วไฟฟ้าแอโนดและแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพ (A) กราฟโพลาริเซชันและความหนาแน่นของพลังงานไฟฟ้าที่จ่ายจากเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพในสารละลายบัฟเฟอร์ฟอสเฟต pH 8.3 ที่มีแซนทีน 500 ไมโครโมลาร์และกลูโคส 100 มิลลิโมลาร์เป็นเชื้อเพลิง(B)

4.7 การศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาจากสารประกอบเชิงซ้อน Ni-dinuclear ในปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจน

4.7.1 การเปรียบเทียบสัญญาณที่วัดได้จากข้อไฟฟ้าที่มีการตัดแปรด้วยสารประกอบเชิงซ้อน Ni-dinuclear ร่วมกับวัสดุกราฟีนออกไซด์ที่ถูกรีดิวซ์ในปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจน

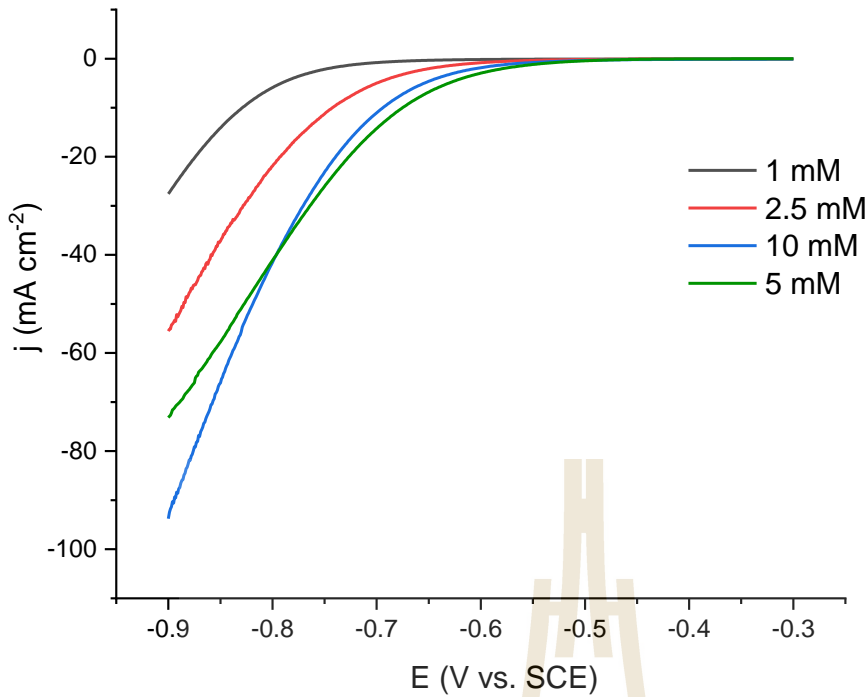
จากการศึกษาเปรียบเทียบค่าสัญญาณกระแสไฟฟ้าที่ทำให้เกิดการผลิตไฮโดรเจนโดยการลดค่าศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายให้แก่ข้อไฟฟ้าทำงานในสารละลายที่สภาวะกรด โดยระหว่างการทดลองมีการให้แก๊สอาร์กอนเหนือสารละลาย เพื่อลดผลรบกวนจากแก๊สออกซิเจนที่อยู่ในสารละลายที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันให้น้อยที่สุด โดยพบว่า ข้อไฟฟ้าทำงานที่ตัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Paco ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ร่วมกับวัสดุกราฟีนออกไซด์ที่ถูกรีดิวซ์ (rGO) ให้ค่ากระแสไฟฟ้าจากการผลิตไฮโดรเจนมากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้สาร Ni-Paco เพียงอย่างเดียวในการตัดแปรข้อไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเพียงอย่างเดียว ในขณะที่ข้อไฟฟ้าที่ไม่ได้ผ่านการตัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่าสัญญาณที่ต่ำดังรูปที่ 4.45



ภาพที่ 4.45 การศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการผลิตไฮโดรเจนจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Paco ที่ตัดแปรบนข้อไฟฟ้า ในสารละลายซัลฟิวริก 0.5 โมลาร์ด้วยวิธีโวลแทมเมตรี ที่อัตราการสแกน 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และความเร็วในการหมุนของข้อไฟฟ้า 1600 รอบต่อนาที

4.7.2 การศึกษาผลของปริมาณความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Paco ที่ทำการตรึงบนข้อไฟฟ้าที่มีต่อค่ากระแสไฟฟ้าในปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจน

ทำการศึกษถึงผลของปริมาณของ Ni-Paco ที่ตัดแปรลงบนข้อไฟฟ้าวร่วมกับวัสดุกราฟีนออกไซด์ที่ถูกรีดิวซ์ โดยทำการเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาตั้งแต่ 1 – 10 มิลลิโมลาร์ ผลการทดลองที่ได้เป็นไปดังรูปที่ 4.46 และ ตารางที่ 4.5 จากตารางพบว่าค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (overpotential) ของปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจนมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนข้อไฟฟ้า และเมื่อใช้ความเข้มข้นของ Ni-Paco เท่ากับ 10 มิลลิโมลาร์ ตัดแปรบนข้อไฟฟ้าจะได้ค่ากระแสไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับการผลิตไฟฟ้าสูงสุด



ภาพที่ 4.46 การศึกษาผลของปริมาณ Ni-Paco ที่ตรึงบนขั้วไฟฟ้าต่อกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการผลิตไฮโดรเจนที่ตัดแปรบนขั้วไฟฟ้าในสารละลายซัลฟิวริก 0.5 โมลาร์ด้วยวิธีโวลแทมเมตรี ที่อัตราการสแกน 20 มิลลิโวลต์ต่อวินาที และความเร็วในการหมุนของขั้วไฟฟ้า 1600 รอบต่อนาที

ตารางที่ 4.5 ค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของขั้วไฟฟ้าที่ตัดแปรด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Paco ที่มีความเข้มข้นต่างกัน

ความเข้มข้นของ Ni-Paco (มิลลิโมลาร์)	ค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (โวลต์ วัดเทียบกับขั้วไฟฟ้า SCE)
1.0	-0.83
2.5	-0.74
5.0	-0.68
10	-0.69

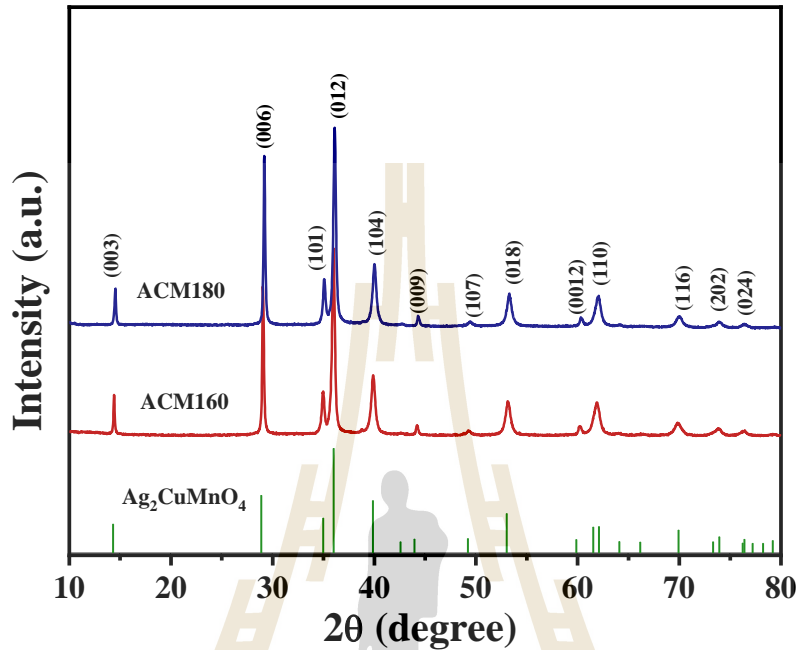
4.8 ตัวทำความเย็นเทอร์โมอิเล็กทริก

4.8.1 ศึกษาสมบัติเฉพาะและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์ (Oxide-based thermoelectric materials)

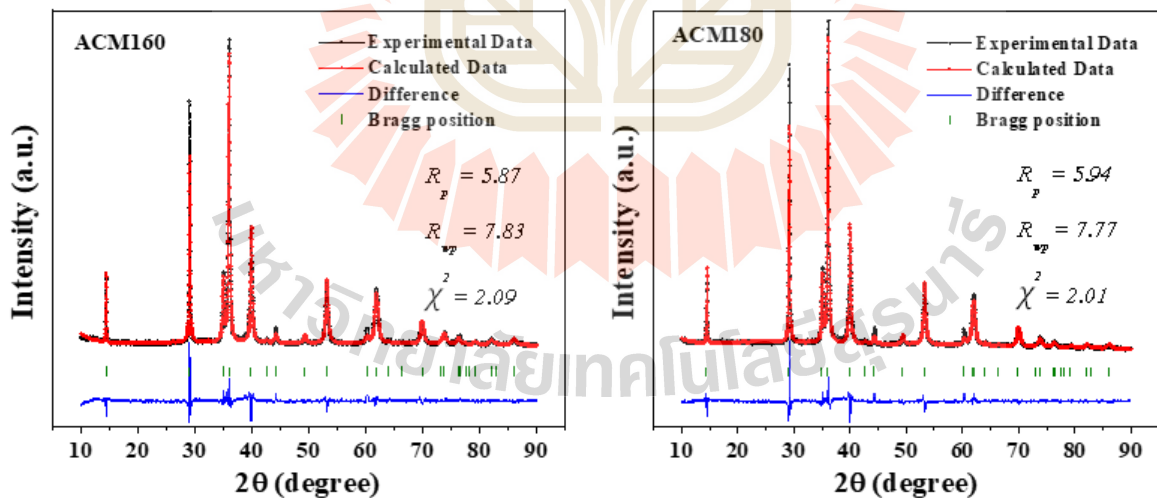
4.8.1.1 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$

การวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกของวัสดุ ถูกศึกษาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) โดยใช้ $\text{CuK}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นในทุกตัวอย่างสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานของ $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ (ICSD: 245023) และแสดงโครงสร้างผลึกแบบ delafossite structure และ space group R-3mH ดังแสดง

ในรูปที่ 4.47 นอกจากนี้อาจข้อมูลที่ได้จากเทคนิค XRD ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการปรับเทียบแบบรีทเวลด (Rietveld refinement technique) โดยใช้ Topas software ดังแสดงในรูปที่ 4.48 พบว่าค่า Lattice constant ที่ได้คือ $a = b = 2.993 \text{ \AA}$ และ $c = 18.431 \text{ \AA}$ สำหรับตัวอย่าง ACM160 และ $a = b = 2.993 \text{ \AA}$ และ $c = 18.427 \text{ \AA}$ สำหรับตัวอย่าง ACM180 ตามลำดับ นอกจากนี้ Crystallite sizes Cell volume และ Lattice constant ที่ได้จากพีคของ XRD (012) แสดงดังตารางที่ 4.6



ภาพที่ 4.47 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุ $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิที่ต่างกันคือ $160 \text{ }^\circ\text{C}$ (ACM160) และ $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (ACM180)

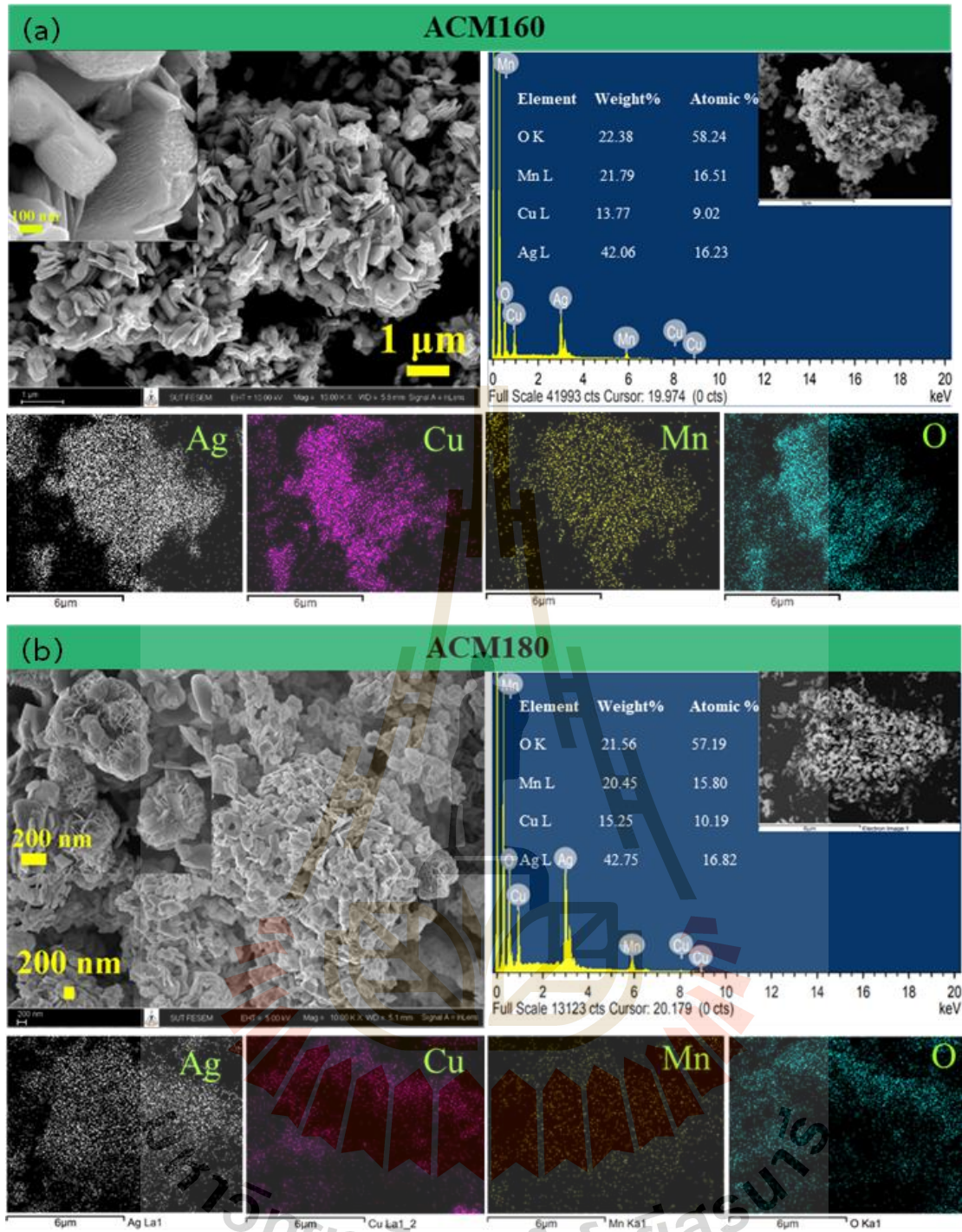


ภาพที่ 4.48 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Rietveld refinement ของวัสดุ $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิที่ต่างกันคือ $160 \text{ }^\circ\text{C}$ (ซ้าย) และ $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (ขวา)

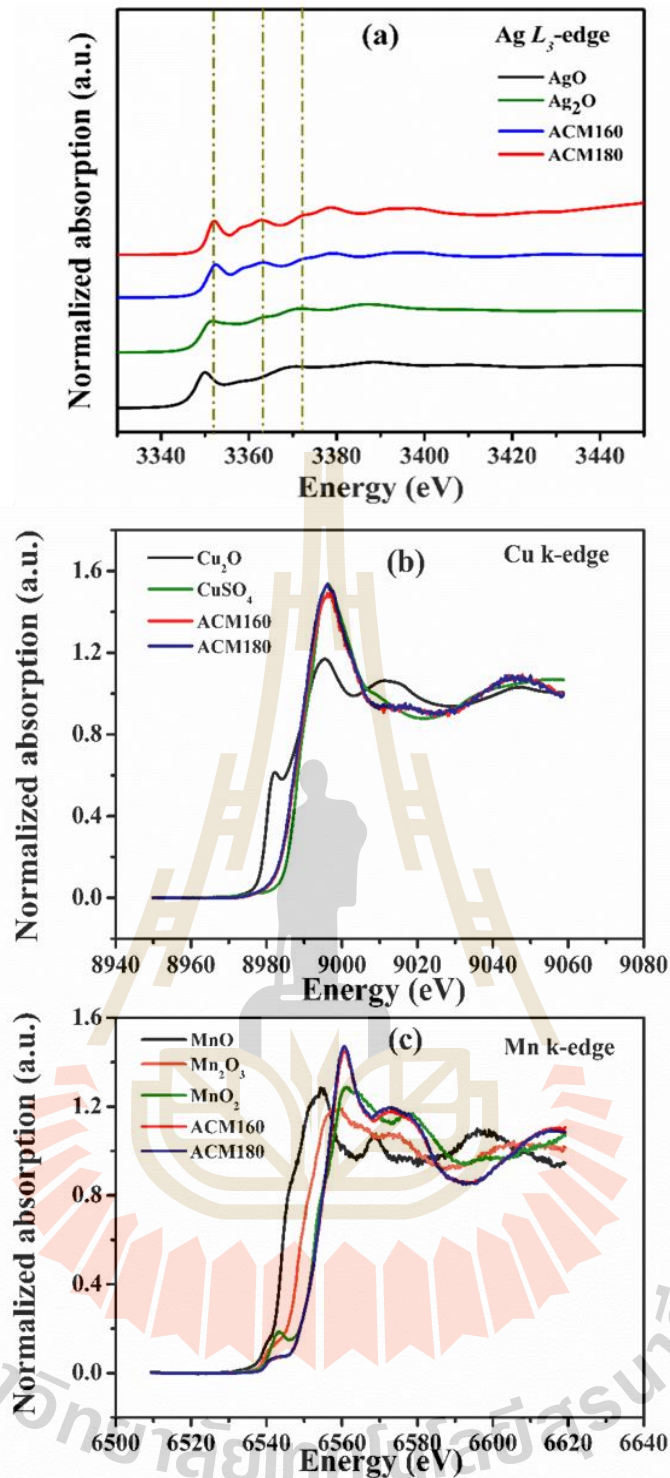
ตารางที่ 4.6 แสดงค่า crystallite sizes (D) Cell volume และ lattice constant ของตัวอย่าง ACM160 และ ACM180

ตัวอย่าง	Crystallite sizes D (nm)	Cell volume (\AA^3)	Lattice constant	
			$a=b$ (\AA)	c (\AA)
ACM160	58.1(14)	143.139(93)	2.993(87)	18.431(53)
ACM180	59.1(13)	143.040(81)	2.993(76)	18.427(46)

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุโดยใช้เทคนิค Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) ดังแสดงที่ในรูปที่ 4.49 จากภาพถ่าย FESEM จะเห็นได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์ของ $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ ที่สังเคราะห์โดยผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 160°C และ 180°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง มีการเปลี่ยนแปลงลักษณะของพื้นผิว คือเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็น 160°C สาร $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะของสัณฐานวิทยาเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่และมีรูพรุน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ 180°C ลักษณะของสัณฐานวิทยาสาร $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ มีแนวโน้มเปลี่ยนเป็น Microflowers ดังแสดงในรูปที่ 4.49 (a-b) จากการวิเคราะห์แบบ EDS Point พบว่าสาร $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ ประกอบด้วยธาตุเงิน (Ag) ทองแดง (Cu) แมงกานีส (Mn) และออกซิเจน (O) ซึ่งผลลัพธ์เหล่านี้สอดคล้องกับภาพ EDS mapping นอกจากนี้จากภาพ EDS mapping ยังสามารถยืนยันว่าเงิน ธาตุเงิน (Ag) ทองแดง (Cu) แมงกานีส (Mn) และออกซิเจน (O) มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ



ภาพที่ 4.49 ภาพ FESEM และ EDS-SEM ของ $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$: (a) ACM160 และ (b) ACM180 และภาพWDS mapping แสดงการตรวจวัดธาตุ Ag (สีขาว) Cu (สีม่วง) Mn (สีเหลือง) และ O (สีน้ำเงินอ่อน)



ภาพที่ 4.50 Normalized XANES spectra ของสาร $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ ที่สังเคราะห์โดยผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 160 °C และ 180 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง : (a) Ag L3-edge (b) Cu K-edge และ (c) Mn K-edge

การศึกษาสถานะออกซิเดชันของธาตุองค์ประกอบ Ag Cu และ Mn ในสารประกอบ $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ สเปกตรัม X-ray absorption near-edge structure (XANES) โดยใช้เทคนิค XAS ซึ่งถูกบันทึกที่ BL5.2 (SUT-NANOTEC-SLRI XAS beamline) ของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน รูปที่ 4.50(a) แสดง Normalized Ag L3-edge XANES สเปกตรัมของสาร $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ ที่สังเคราะห์โดยผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 160 °C และ 180 °C เปรียบเทียบกับสารประกอบมาตรฐาน Ag_2O (Ag^{+1}) และ AgO (Ag^{+2}) พบว่า

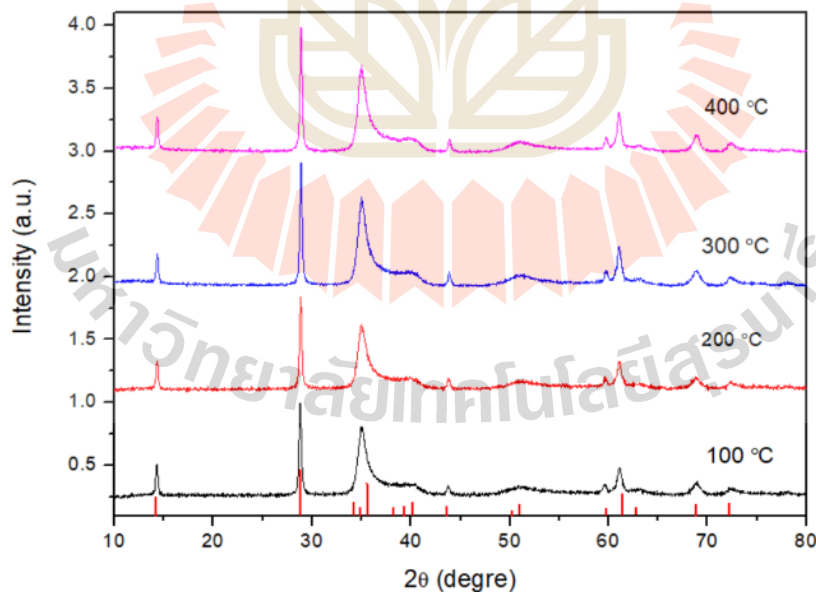
ขอบพลังงานของสารตัวอย่างทั้งหมดมีค่าเข้าใกล้ขอบพลังงานของสารประกอบมาตรฐาน Ag_2O (Ag^{+1}) ซึ่งชี้ให้เห็นว่าไอออนบวกของธาตุ Ag ในสารตัวอย่าง ACM160 และ ACM180 มีสถานะออกซิเดชัน 1+

รูปที่ 4.50 (b) แสดง Normalized Cu K-edge XANES สเปกตรัมของสารตัวอย่าง ACM160 และ ACM180 และสารประกอบมาตรฐานของ Cu_2O (Cu^{+1}) และ CuSO_4 (Cu^{+2}) เห็นได้ชัดว่าขอบพลังงานของสารตัวอย่างทั้งสองตัวอย่างนั้นอยู่ใกล้กับขอบพลังงานของสารประกอบมาตรฐาน CuSO_4 (Cu^{+2}) มาก ซึ่งบ่งชี้ว่ามี Cu^{+2} ไอออนในสารตัวอย่าง ACM160 และ ACM180 ในทำนองเดียวกัน ตำแหน่งขอบพลังงาน Mn ที่ใกล้เคียงกันระหว่างสารตัวอย่าง $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ และสารประกอบมาตรฐาน MnO_2 ซึ่งชี้ให้เห็นว่าไอออนบวกของธาตุ Mn ในสารตัวอย่าง ACM160 และ ACM180 มีสถานะออกซิเดชัน 4+ ดังแสดงในรูปที่ 4.50 (c)

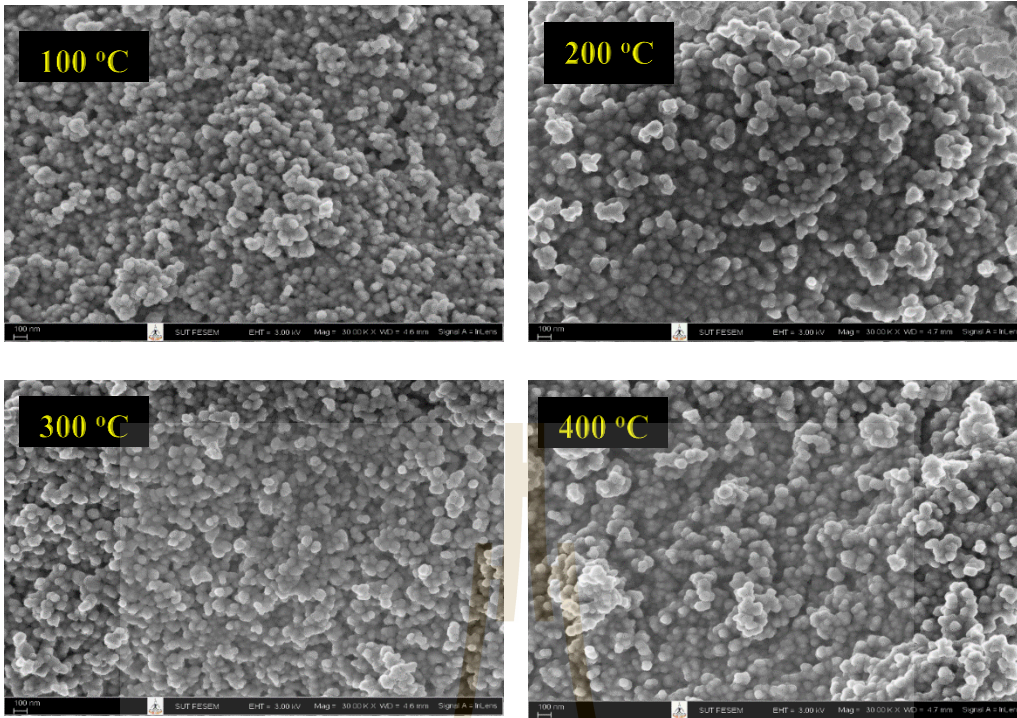
4.8.1.2 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก AgFeO_2

รูปที่ 4.51 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสี X-ray ของ AgFeO_2 ที่เตรียมโดยใช้วิธีวิธีตกตะกอนรวม (Co-precipitation) และผ่านการเผาที่อุณหภูมิแตกต่างกันคือ 100 200 300 และ 400 °C พบว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบ Hexagonal สอดคล้องกับ AgFeO_2 ตามไฟล์รูปแบบมาตรฐาน (JCPDF) หมายเลข 29-1141 นอกจากนี้เห็นได้ชัด เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเพิ่มมากขึ้น จะพบค่า intensity มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่าสารตัวอย่างมีความเป็นผลึกสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มมากขึ้น

จากผลของการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของสารตัวอย่างโดยใช้เทคนิค Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) ดังแสดงที่ในรูปที่ 4.52 พบว่าขนาดของอนุภาคของสารตัวอย่างอยู่ในระดับนาโนเมตร มีขนาดอยู่ระหว่าง 45-116 nm



ภาพที่ 4.51 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของอนุภาคนาโน AgFeO_2 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 100 200 300 และ 400 °C

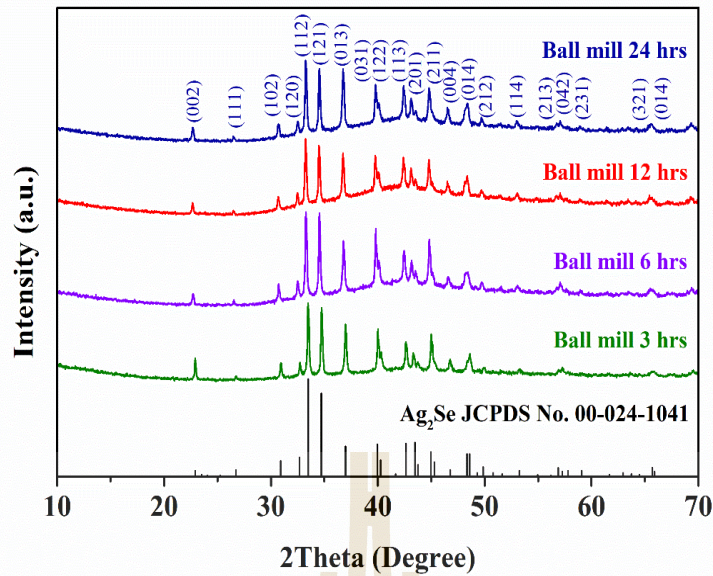


ภาพที่ 4.52 ภาพ FESEM ของสารตัวอย่าง AgFeO_2 ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 100 200 300 และ 400 °C

4.8.2 ศึกษาสมบัติเฉพาะและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุกึ่งตัวนำผสมโลหะ (Heusler alloy)

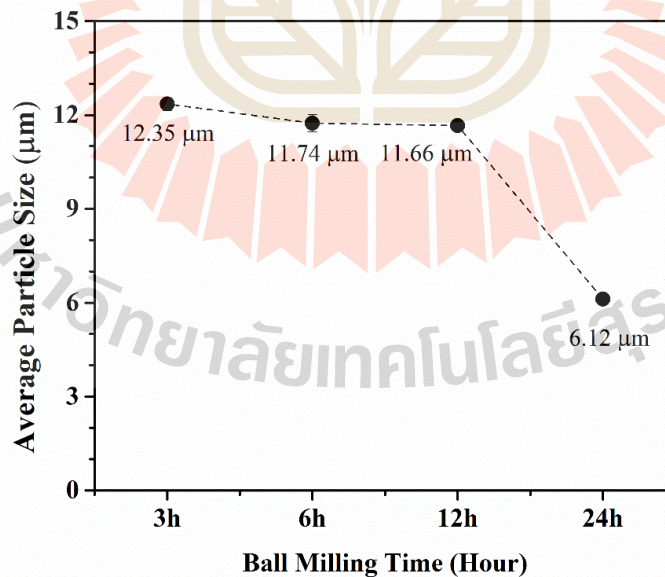
4.8.2.1 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se)

จากการศึกษาเฟสองค์ประกอบของผงเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) หลังการบดผสมเชิงกลที่เวลาต่างกัน คือ 3, 6, 12 และ 24 ชั่วโมง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) โดยใช้เครื่อง XRD รุ่น D8 ADVANCE ผลิตโดยบริษัท Bruker พบว่ารูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (diffraction pattern) มีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของไฟล์มาตรฐาน (JCPDS File) ของ Silver selenide (Ag_2Se) เลขที่ 00-024-1041 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ Orthorhombic ดังรูปที่ 4.53 โดยพบว่าผงเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่ทำการบดผสมแบบเชิงกลในเวลาที่ต่างกัน ไม่ปรากฏเฟสอื่นเจือปน จึงสรุปได้ว่าเวลาในการบดผสมไม่ส่งผลกระทบต่อองค์ประกอบเฟสของสารเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์



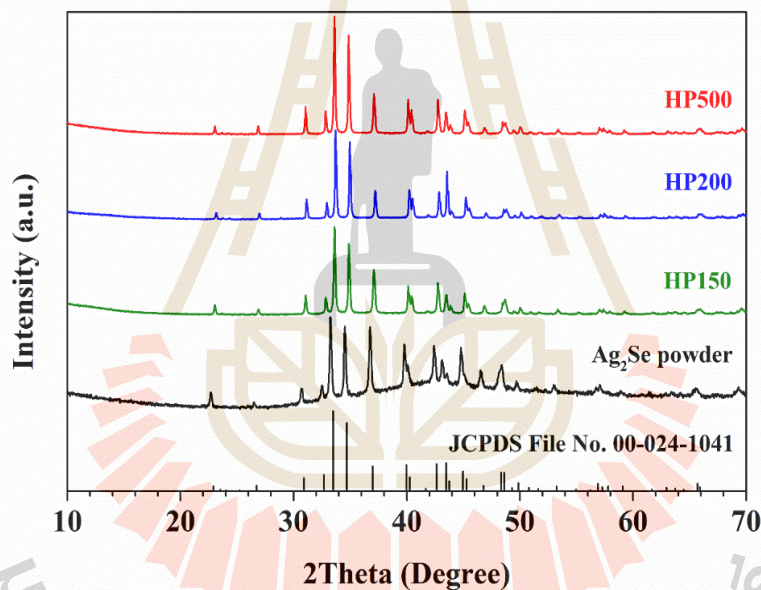
ภาพที่ 4.53 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern) ของผงเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่ถูกบดผสมเชิงกลในเวลาที่แตกต่างกัน

จากการศึกษาขนาดอนุภาคของผงเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) หลังจากการบดผสมเชิงกล ที่เวลาการบดผสมต่าง ๆ คือ 3 6 12 และ 24 ชั่วโมง โดยเครื่องวัดขนาดอนุภาค (Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer) รุ่น LA-950 ที่ผลิตโดยบริษัท HORIBA พบว่า การใช้เวลาในการบดผสมแบบเชิงกลที่แตกต่างกัน ส่งผลต่อขนาดของอนุภาคที่แตกต่างกัน โดยพบว่า การใช้เวลาในการบดผสมแบบเชิงกลที่มากขึ้น จะส่งผลให้อนุภาคมีขนาดที่เล็กลง ซึ่งผงเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่เตรียมได้ มีขนาดเล็กที่สุด คือ 6.12 ไมโครเมตร ที่การบดผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.54



ภาพที่ 4.54 ขนาดอนุภาคของผงเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) หลังจากการบดผสมเชิงกล ที่เวลาการบดผสมต่าง ๆ

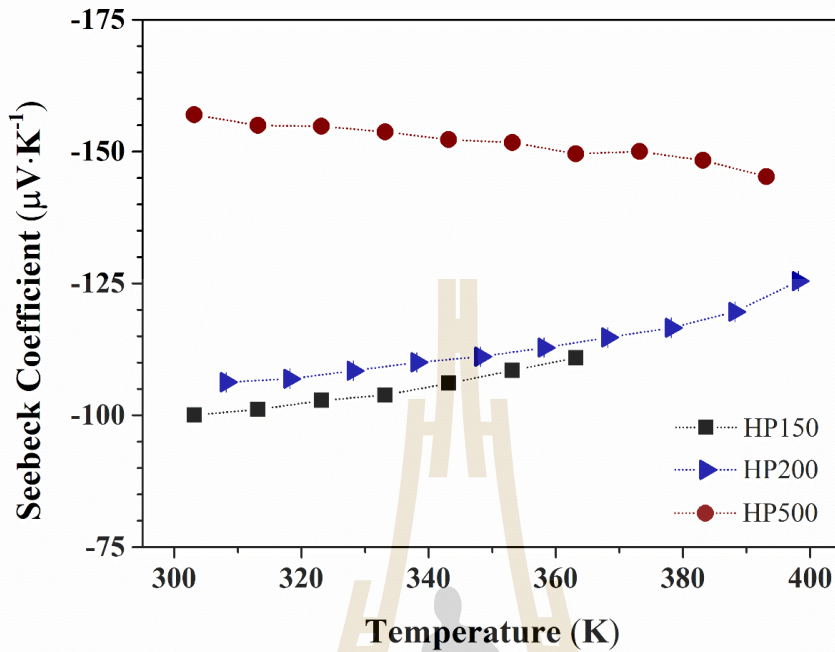
หลังจากที่เตรียมผงเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ได้แล้ว สารดังกล่าวจะถูกนำมาขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน (hot-pressing) ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของผงเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่การบดผสมเชิงกลในเวลาที่แตกต่างกัน ดังที่กล่าวไปข้างต้น พบว่า ผงเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่เตรียมได้ มีขนาดเล็กที่สุด คือ 6.12 ไมโครเมตร ที่การบดผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังนั้น ในโครงการวิจัยนี้ จึงเลือกใช้การเตรียมผงเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) โดยการบดผสมเชิงกลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน (hot-pressing) จะทำการอัดที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 150, 200 และ 500 องศาเซลเซียส ด้วยแรงกด 100 เมกะปาสกาล (megapascal, MPa) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นชิ้นงานเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ที่เตรียมได้ จะถูกนำไปศึกษาองค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) โดยเครื่อง XRD รุ่น D8 ADVANCE ผลิตโดยบริษัท Bruker จากผลการทดสอบ พบว่ารูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ยังมีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS File) ของ Silver selenide (Ag_2Se) เลขที่ 00-024-1041 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Orthorhombic ดังที่พบในผงเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ดังที่อธิบายไปข้างต้น ดังรูปที่ 4.55



ภาพที่ 4.55 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern) ของชิ้นงานเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่ถูกอัดขึ้นรูปแบบร้อน (hot-pressing) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

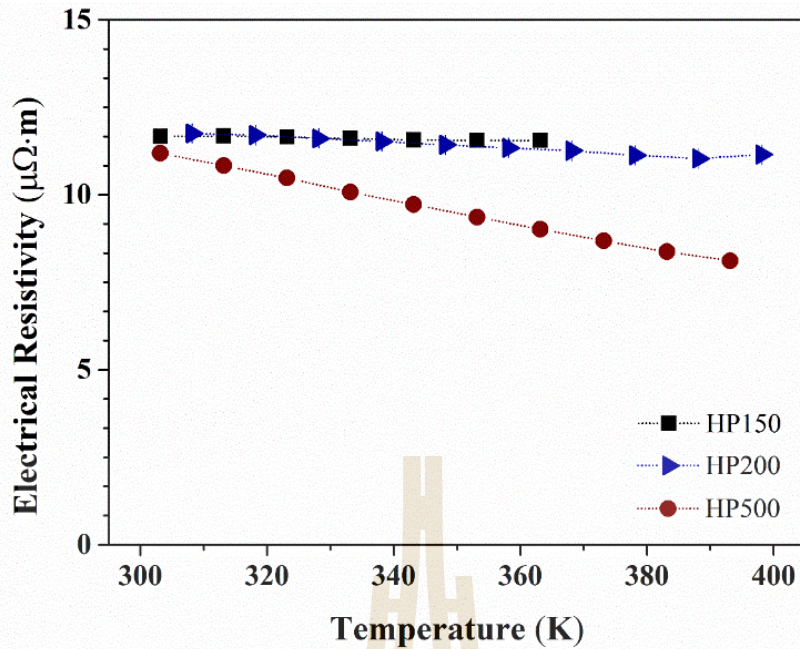
จากการทดสอบค่าคงที่สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ของชิ้นงานเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่ผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน (hot-pressing) ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 150, 200 และ 500 องศาเซลเซียส พบว่า ค่าคงที่สัมประสิทธิ์ซีเบคของทุกชิ้นงาน มีค่าเป็นลบ นั่นหมายความว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) มีตัวพาประจุหลักเป็นอิเล็กตรอน (Electron) หรือเรียกว่าเป็นสารเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น (N-type thermoelectric material) นอกจากนี้ยังพบว่า การอัดขึ้นรูปด้วยความร้อนที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่แตกต่างกัน จากรูปที่ 4.56 จะพบว่า ที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ชิ้นงานเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อนที่

อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีค่าคงที่สัมประสิทธิ์ซีเบคสูงที่สุดเท่ากับ -157.01 ไมโครโวลต์ต่อเคลวิน ($\mu\text{V}/\text{K}$) และชิ้นงานเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส มีค่าคงที่สัมประสิทธิ์ซีเบคต่ำที่สุดเท่ากับ -100.07 ไมโครโวลต์ต่อเคลวิน



ภาพที่ 4.56 ผลจากการทดสอบค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของชิ้นงานเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่ผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน (hot-pressing) ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

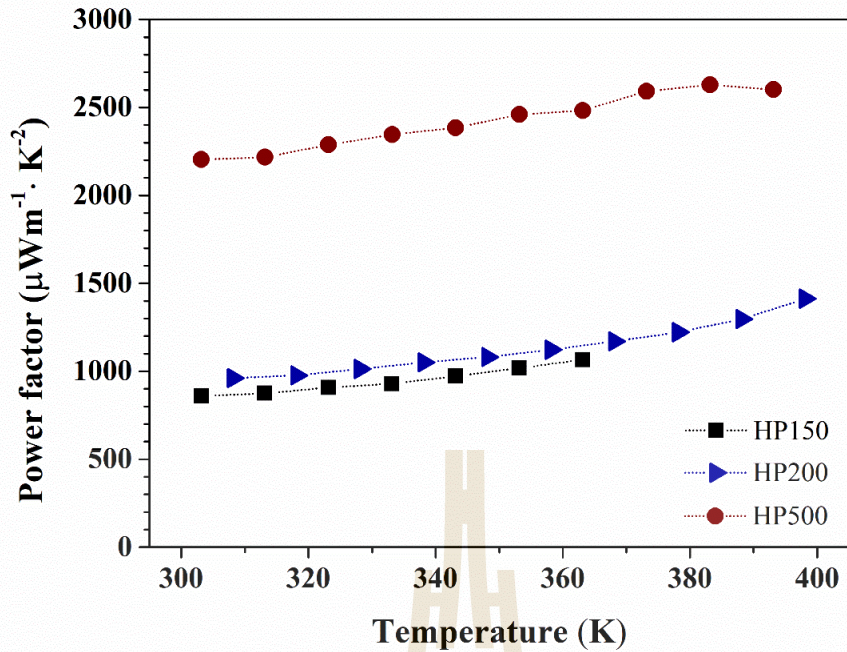
จากการทดสอบค่าความต้านทานทางไฟฟ้า (electrical resistivity) ของชิ้นงานเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน (hot-pressing) ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 150 200 และ 500 องศาเซลเซียส พบว่าชิ้นงานซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่ถูกอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน (hot-pressing) ที่อุณหภูมิต่ำ มีค่าค่าความต้านทานทางไฟฟ้าสูงกว่าชิ้นงานที่ถูกอัดขึ้นรูปด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูง นอกจากนั้นยังพบว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้น ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของทุกชิ้นงาน จะลดลงตามไปด้วย ดังรูปที่ 4.57



ภาพที่ 4.57 ผลจากการทดสอบค่าความต้านทานทางไฟฟ้า (electrical resistivity) ของชิ้นงานเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่ผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน (hot-pressing) ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

เนื่องจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องมีทั้งค่าคงที่สัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูง ค่าความต้านทานทางไฟฟ้า และค่าการนำความร้อนที่ต่ำ ซึ่งหากพิจารณาจากค่าคงที่สัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูง หรือค่าความต้านทานไฟฟ้าเพียงอย่างเดียว อาจจะไม่สามารถบ่งชี้ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้ทั้งหมด ดังนั้นประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (figure of merit, ZT) สามารถบ่งชี้ได้ด้วยค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้า (power factor, PF) ซึ่งเป็นค่าที่เป็นอัตราส่วนของค่าคงที่สัมประสิทธิ์ซีเบคยกกำลังสองหารด้วยค่าความต้านทานทางไฟฟ้าหรือ S^2/ρ ซึ่งจากสมการเทอร์โมอิเล็กทริกค่า $ZT = PF/\text{electrical conductivity}$ ดังนั้นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี จึงควรมีค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้าที่สูง

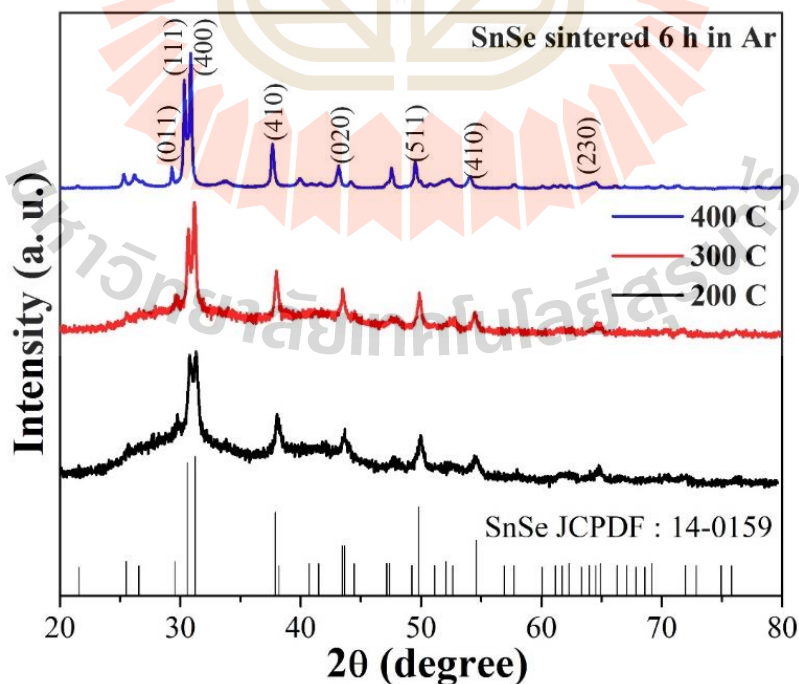
จากการทดสอบค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้า (power factor) ของชิ้นงานเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน (hot-pressing) ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 150, 200 และ 500 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิในการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน มีผลกระทบต่อค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้า โดยพบว่าชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้าสูงที่สุด คือเท่ากับ 2627.98019 ไมโครวัตต์ต่อมิลลิเคลวิน ($\mu\text{W}/\text{mK}$) ที่อุณหภูมิ 383.15 เคลวิน และชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส แสดงค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้าต่ำที่สุด 858.36 ไมโครวัตต์ต่อมิลลิเคลวิน ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน ดังรูปที่ 4.58



ภาพที่ 4.58 ผลจากการทดสอบค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้า (power factor) ของชิ้นงานเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนด์ (Ag_2Se) ที่ผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน (hot-pressing) ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

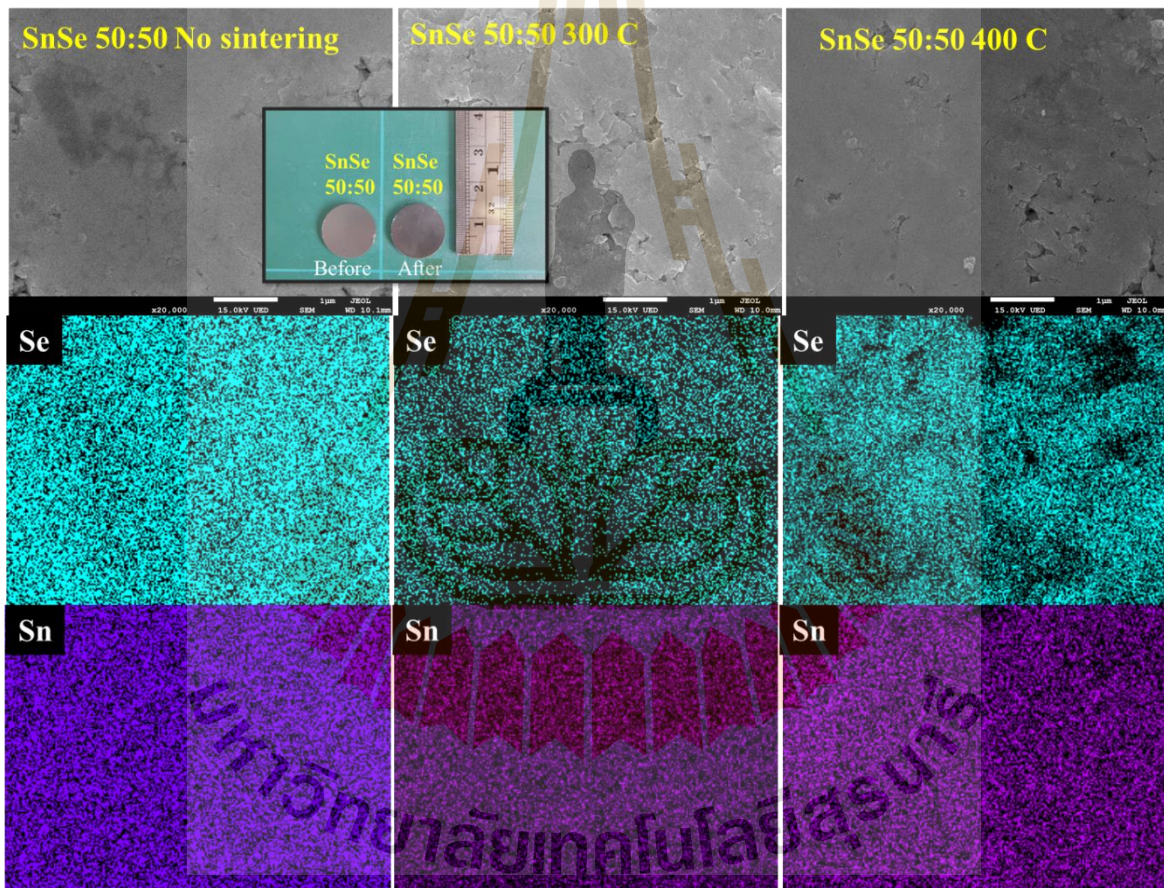
4.8.2.2 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกดีบุกซีลีไนด์ (SnSe)

จากผลการศึกษาการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กับตัวอย่าง SnSe ที่เผาอุณหภูมิ 200, 300 ไม่ทำให้โครงสร้างของ SnSe เปลี่ยนแปลงและไม่พบเฟสของสารอื่นปลอมปน ดังแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในรูปที่ 4.59 ซึ่งผลได้ยืนยันโครงสร้าง SnSe เป็นลักษณะลูกบาศก์ ตามไฟล์รูปแบบมาตรฐาน (JCPDF) หมายเลข 14-0159 แต่การเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 400 °C ทำให้เกิดเฟสปลอมปนของ SnO_2 ที่ตำแหน่ง 34 องศา ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงเลือกตัวอย่างที่เผา 300 °C เป็นหลักเพื่อทำการกำหนดสัดส่วน $\text{Sn}:\text{Se}$ ต่อไป



ภาพที่ 4.59 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างผลึกของ SnSe ที่อุณหภูมิ 200 300 และ 400 °C

เนื่องจากการวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกมีความจำเป็นต้องขึ้นรูปเป็นแท่ง ผู้วิจัยจึงได้เตรียมตัวอย่างเป็นเหรียญเพื่อศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง SnSe ที่สัดส่วน 50:50 ก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 300 และ 400 °C ตามลำดับ เพื่อหาเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการปรับปรุงพื้นผิวซึ่งมีผลต่อการนำไฟฟ้า ส่งผลต่อการวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ผลจากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวอย่างทั้งก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 300 และ 400 °C นั้นพบว่าไม่มีความแตกต่างกันทุกตัวอย่างมีความเรียบสม่ำเสมอและพบขนาดอนุภาคนาโนเรียงกันบนผิวหน้า จากนั้นได้ทำการวิเคราะห์อัตราส่วนของตัวอย่างเพื่อยืนยันการมีอยู่ของจำนวนอะตอม Sn และ Se เพื่อเปรียบเทียบกับสัดส่วนก่อนการเตรียมตัวอย่าง พบว่าสัดส่วนวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX มีความสอดคล้องกับอัตราส่วนผงโลหะ Sn และ Se ในกระบวนการเตรียมตัวอย่างดังแสดงในตารางที่ 4.7 ทำให้เชื่อมั่นได้ว่าผลจากเทคนิคอื่น ๆ มีความถูกต้องแม่นยำจากโครงสร้างนาโนของ SnSe

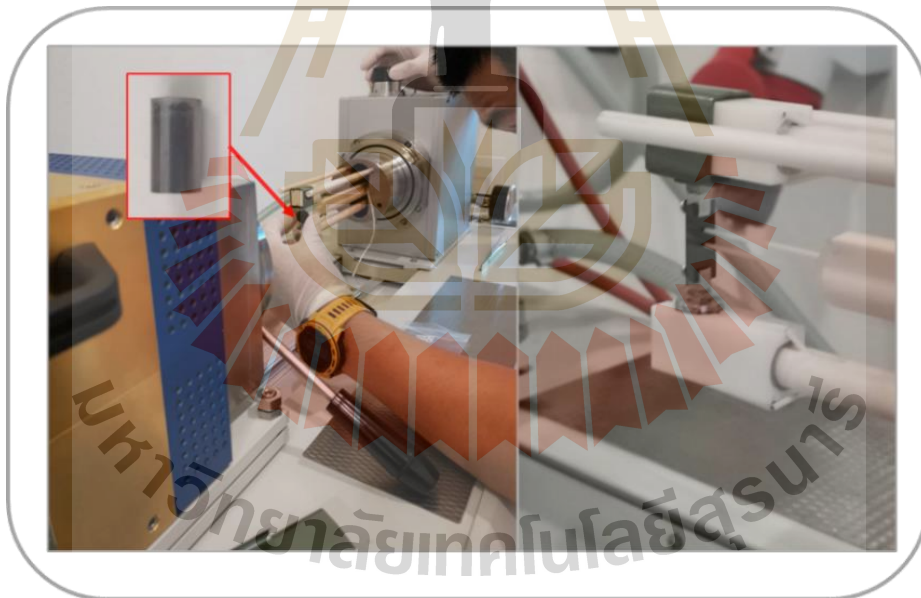


ภาพที่ 4.60 ภาพจากเทคนิค FESEM พร้อมกับการบอกปริมาณของธาตุด้วยเทคนิค EDX ของสารตัวอย่าง SnSe 50:50 ก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 300 และ 400 °C

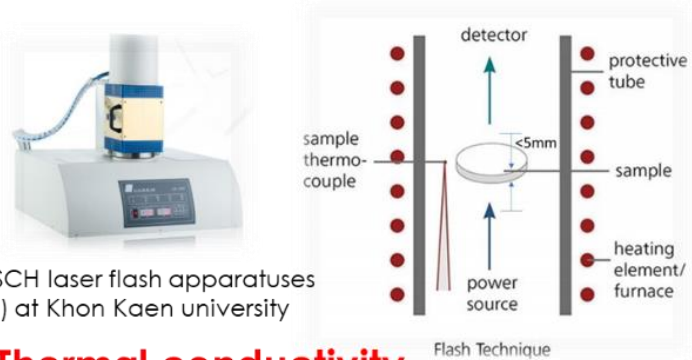
ตารางที่ 4.7 แสดงปริมาณธาตุของ SnSe 50:50 ของสารตัวอย่าง SnSe ก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 300 และ 400 °C

ตัวอย่าง	ธาตุ	Atomic %
SnSe 50:50 No sintering	Sn:Se	52.28 : 47.72
SnSe 50:50 300 °C	Sn:Se	50.57 : 49.43
SnSe 50:50 400 °C	Sn:Se	53.47 : 46.53

เพื่อให้ได้วัสดุที่เหมาะสมในการใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก ต้องมีกระบวนการตรวจสอบการนำไฟฟ้าของตัวอย่างก่อนที่จะเริ่มการวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกดังรูปที่ 4.61 ซึ่งสามารถเตรียมตัวอย่างได้หลายรูปแบบไม่ว่าจะเป็นแท่งทรงกระบอก แท่งสี่เหลี่ยม เหยี่ยว หรือฟิล์มบาง ตัวอย่างต้องนำไฟฟ้าในเบื้องต้นและต้องปรับปรุงพื้นที่ผิวให้เรียบและสม่ำเสมอ ซึ่งขนาดของตัวอย่างที่ควรเตรียมนั้น คือ 6 มม. ถึง 25 มม. ในรูปที่ 4.62 นั้นแสดงระบบวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก เช่น thermal conductivity และ Seebeck & Electric Resistivity ของตัวอย่างเพื่อนำข้อมูลไปคำนวณหาค่า ZT ต่อไป



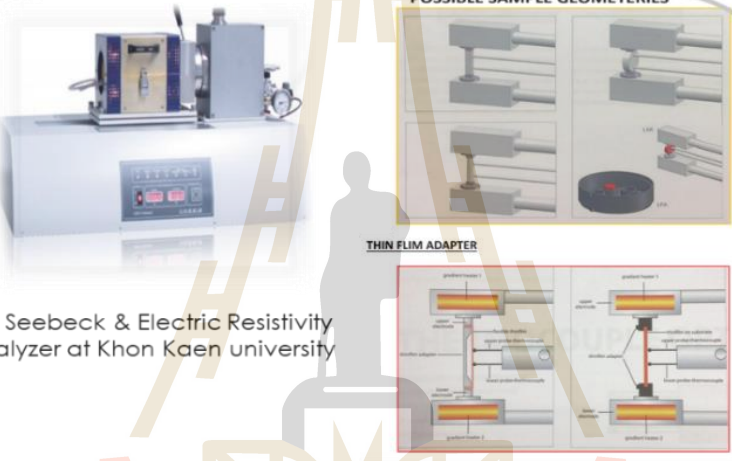
ภาพที่ 4.61 การทดสอบการนำไฟฟ้าก่อนวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของตัวอย่างเทอร์โมอิเล็กทริกของตัวอย่างรูปทรงต่างๆ



NETZSCH laser flash apparatuses (LFAs) at Khon Kaen university

❖ **Thermal conductivity**

NETZSCH laser flash apparatuses (LFAs), the **thermal diffusivity** and **specific heat capacity** can be determined. This data is then used for calculation of the thermal conductivity.



LSR Seebeck & Electric Resistivity Analyzer at Khon Kaen university

❖ **LSR Seebeck & Electric Resistivity Analyzer**

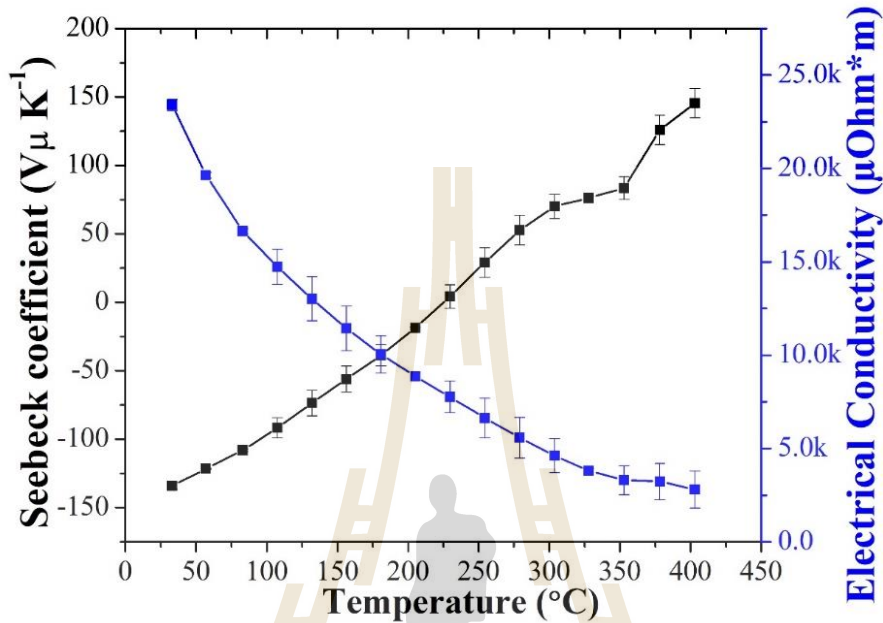
The LSR instrument can simultaneous measure both, Seebeck coefficient and electric resistance and offers the following features:

- Prism, **square** and **cylindrical samples** with a length between **6 to 23 mm** can be analyzed
- **Thin films and foils** can be analyzed

ภาพที่ 4.62 แสดงระบบวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermal conductivity และ Seebeck & Electric Resistivity)

ผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าการนำไฟฟ้าของตัวอย่าง SnSe 50:50 เเผที่อุณหภูมิ 300 °C พบว่าวัสดุ SnSe 50:50 แสดงคุณสมบัติเป็นทั้งสองแบบ คือ N-Type ที่ช่วงอุณหภูมิ 30 – 210 องศาเซลเซียส และแสดง P-Type ที่ช่วงอุณหภูมิ 211 – 402 องศาเซลเซียส จากผลที่ได้แสดงให้เห็นถึงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของ SnSe 50:50 เเผที่อุณหภูมิ 300 °C นั้นสามารถปรับใช้ตามอุณหภูมิต่ำ (30-80 องศาเซลเซียส) และปรับใช้ที่อุณหภูมิสูง 210 - 400 องศาเซลเซียส) กล่าวคือเราสามารถประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์ที่ต้องการอุณหภูมิต่ำหรือต่ำได้นั้นเอง สาเหตุที่ตัวอย่าง SnSe 50:50 เเผที่อุณหภูมิ 300 °C นั้นประพดิกกรรมเช่นนี้เนื่องจากการที่ตัวอย่างได้รับอุณหภูมิจนทำให้โครงสร้างผลึก SnSe เปลี่ยนจากโครงสร้างลูกบาศก์กลายเป็นโครงสร้างเต

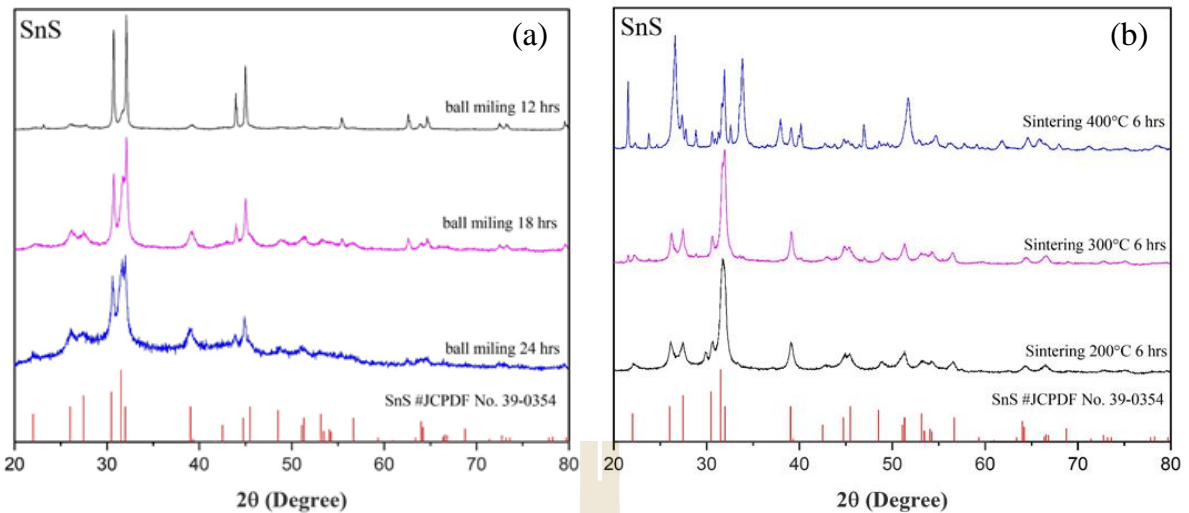
ตระโกนอล เพราะมีความสมมาตรมากขึ้น ค่าคงที่แลตทิซ SnSe จะเปลี่ยนแปลงเสมอเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น¹⁵⁴ นั่นคือ ค่าคงที่แลตทิซของแกน a และ b ยังคงเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าคงที่แลตทิซของแกน c ยังคงลดลงจนกว่า จะมีการเปลี่ยนแปลงเฟสตัวเอง ทั้งนี้จากรูปที่ 4.63 ยังได้แสดงการนำไฟฟ้าของตัวอย่างจากผลที่ได้ยังมีการ นำไฟฟ้าที่ค่อนข้างแย่เป็นเพราะการเตรียมการอัดขึ้นรูปวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnS ด้วยกระบวนการอัดขึ้น รูปแบบเย็น (cold-pressing) นั้นเนื้อสารภายในแท่งยังไม่สามารถหลอมรวมกันเป็นเนื้อเดียวได้สมบูรณ์นั่นเอง



ภาพที่ 4.63 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าการนำไฟฟ้า SnSe 50:50 เมาที่อุณหภูมิ 300 °C

4.8.2.3 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกดีบุกซัลไฟด์ (SnS)

จากรูปที่ 4.64 แสดงสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์วัสดุทินซัลไฟด์ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี ball milling ที่เวลาแตกต่างกัน 12, 18 และ 24 ชั่วโมง และใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์วัสดุทินซัลไฟด์ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี ball milling ที่เวลา 24 ชั่วโมงต่างกัน 200 °C 300 °C และ 400 °C จากรูปแสดงให้เห็นว่า สเปกตรัมของวัสดุทินซัลไฟด์ที่ทำการ ball milling ที่เวลา 12 ชั่วโมงยังไม่เกิดการฟอร์มเฟสเป็นทินซัลไฟด์ สเปกตรัมยังแสดงให้เห็นเป็นเฟสของทินและซัลเฟอร์แยกกันอยู่อย่างชัดเจน ขณะที่สเปกตรัมของวัสดุทินซัลไฟด์ที่ทำการ ball milling ที่เวลา 18 และ 24 ชั่วโมงเกิดการฟอร์มเฟสเป็นทินซัลไฟด์ ตรงกับไฟล์มาตรฐาน JCPDF No. 39-0354 ดังรูปที่ 4.64(a) ส่วนสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุทินซัลไฟด์ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี ball milling ที่เวลา 24 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 200 °C 300 °C และ 400 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมงในบรรยากาศของอาร์กอนนั้นแสดงให้เห็นว่าการเผาที่อุณหภูมิ 200 °C และ 300 °C จะได้เฟสองค์ประกอบของทินซัลไฟด์ที่ตรงกับมาตรฐาน JCPDF No. 39-0354 ขณะที่การเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 400 °C นั้นจะทำให้เกิดเฟสผสมขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.64(b)



ภาพที่ 4.64 (a) แสดงสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุทินซัลไฟด์ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี ball milling ที่เวลาแตกต่างกัน (b) แสดงสเปกตรัมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุทินซัลไฟด์ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี ball milling ที่เวลา 24 ชั่วโมง และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันเป็นเวลา 6 ชั่วโมงในบรรยากาศของอาร์กอน

4.8.3 การประดิษฐ์ต้นแบบตัวทำความเย็นเทอร์โมอิเล็กทริก

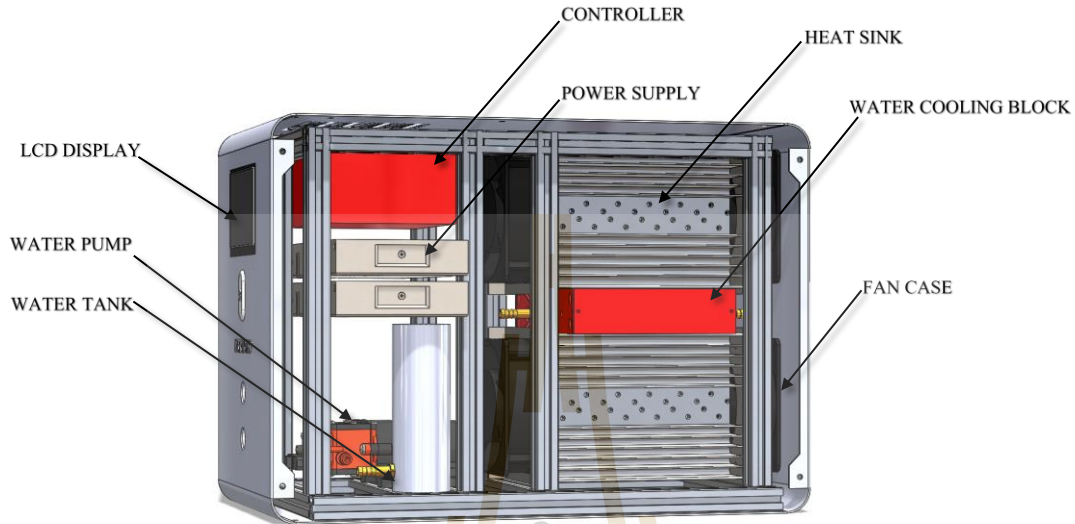
4.8.3.1 การออกแบบเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด

ในการประดิษฐ์เครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด จะใช้การนำความเย็นจากตัวทำความเย็นเทอร์โมอิเล็กทริกไปยังส่วนต่าง ๆ ของร่างกายของผู้ใช้งาน โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการฟื้นฟูร่างกายจะต้องควบคุมให้อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 5-15 องศาเซลเซียส ดังนั้นเครื่องบำบัดด้วยความเย็นนี้จะประกอบด้วยส่วนประกอบหลัก 3 ส่วนได้แก่ (1) ส่วนที่ทำหน้าที่ควบคุมความเย็น (2) อุปกรณ์ที่จัดการของเหลวหรือท่อ และ (3) ส่วนที่สัมผัสกับเนื้อเยื่อ (Cooling pad) แสดงได้ดังรูปข้างล่างนี้

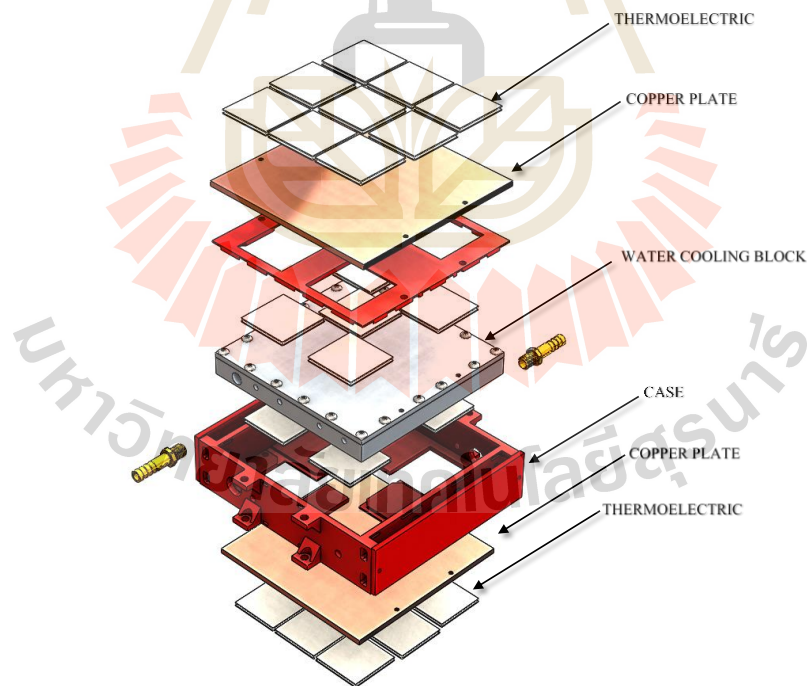


ภาพที่ 4.65 แสดงส่วนประกอบของเครื่องเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด

ในส่วนของการออกแบบอุปกรณ์ที่ทำหน้าที่ควบคุมความเย็น จะใช้ตัวทำความเย็นเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermo electric cooler) มากกว่า 1 ตัวประกบกันโดยใช้เทคนิค two-stage thermoelectric coolers และทำการประกบทั้งสองฝั่งของ Cooling block เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำความเย็น แสดงได้ดังรูปข้างล่างนี้



ภาพที่ 4.66 แสดงการออกแบบเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด



ภาพที่ 4.67 แสดงการออกแบบระบบทำความเย็นโดยใช้เทอร์โมอิเล็กทริกประกบทั้งสองฝั่งของ Cooling block

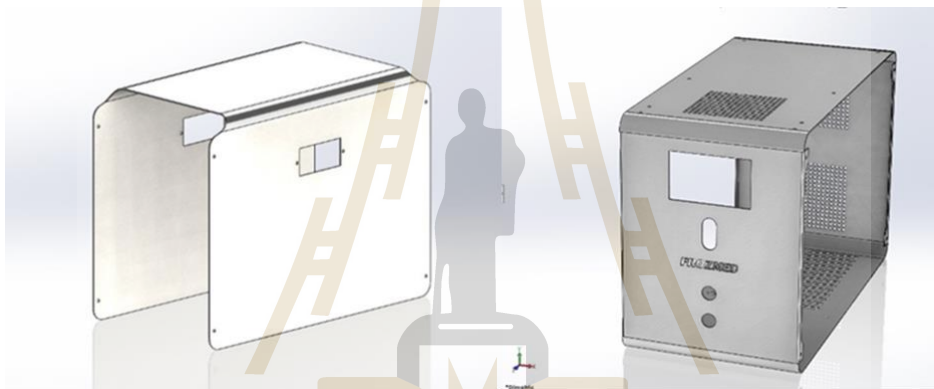
4.8.3.2 การขึ้นรูปชิ้นงานต้นแบบผลิตภัณฑ์และพัฒนาซอฟต์แวร์ควบคุมเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด

4.8.3.2.1 การขึ้นรูปโครงเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัดตามแบบ

การขึ้นรูปชิ้นงานผลิตภัณฑ์ต้นแบบนั้นถือว่ามีความสำคัญอย่างยิ่งสำหรับการจำลองและประเมินค่าใช้จ่ายเบื้องต้นของการผลิตในระดับอุตสาหกรรม ซึ่งในขั้นตอนนี้จำเป็นต้องมีการแก้ไขและปรับเปลี่ยนกระบวนการเพื่อให้ได้ผลลัพธ์ที่ดีที่สุด โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1) ขึ้นรูปชิ้นงานโครงผลิตภัณฑ์วัสดุสแตน โดยใช้เทคนิค CNC laser cutting ซึ่งเป็นเทคนิคการตัดแผ่นชิ้นงานสแตนเลสและแผ่นสแตนเลสที่ตัดจะถูกพับเพื่อขึ้นรูปเป็นโครงกล่องที่ออกแบบไว้

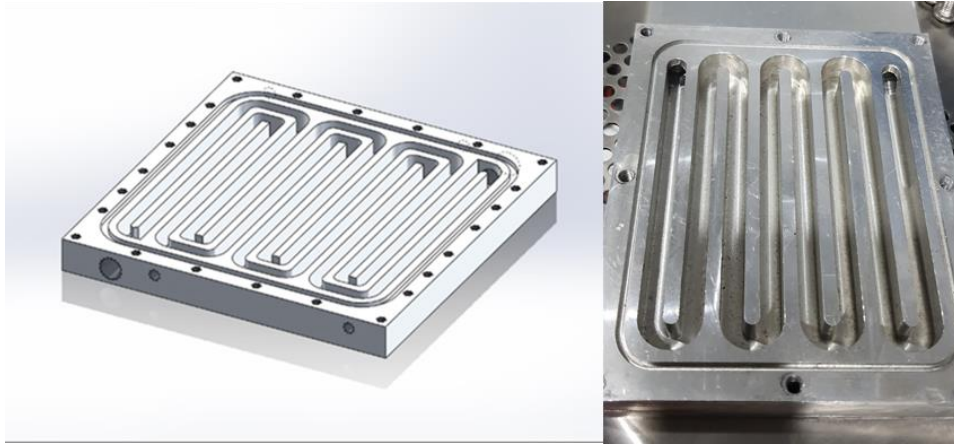
2) ขึ้นรูปล้อน้ำอะลูมิเนียมตามแบบ โดยใช้เทคนิค CNC milling เจาะให้เกิดร่องทางเดินของน้ำวัสดุอะลูมิเนียมนั้นมีความจุกความร้อนที่เหมาะสมสำหรับการใช้งาน น้ำหนักเบาและเป็นที่ยอมรับสำหรับการใช้ทำชิ้นงานต้นแบบ อีกทั้งวัสดุอะลูมิเนียมไม่ทำให้เกิดสนิมขณะใช้งาน



ภาพที่ 4.68 แบบ 3 มิติ ของโครงเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด



ภาพที่ 4.69 โครงสแตนเลสของเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด



ภาพที่ 4.70 (ซ้าย) บล็อกน้ำที่ออกแบบ (ขวา) บล็อกน้ำที่ขึ้นรูปขึ้นงานตามแบบ

4.8.3.2.2 การประกอบโครงและชิ้นส่วนต่าง ๆ ของตัวเครื่อง ประกอบด้วย

- 1) การวางระบบไฟของเครื่องและเดินสายไฟระบบทำความเย็น
- 2) การประกอบชิ้นส่วนของเครื่อง
- 3) การประกอบบล็อกน้ำเข้ากับตัวเครื่อง
- 4) การประกอบปั้มน้ำและต่อท่อเชื่อมระหว่างบล็อกน้ำทำความเย็น
- 5) การติดตั้งพัดลมระบายความร้อน
- 6) การติดตั้งระบบเซ็นเซอร์วัดอุณหภูมิ วัดอัตราการไหลของน้ำที่ตัวเครื่อง



ภาพที่ 4.71 ภาพประกอบการเดินระบบไฟหลักและการประกอบชิ้นส่วนต่าง ๆ ของเครื่องบ้ำบัตด้วยความเย็น สำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด

4.8.3.2.3 การพัฒนาซอฟต์แวร์ควบคุมเครื่อง

1) ซอฟต์แวร์ควบคุมอุณหภูมิ

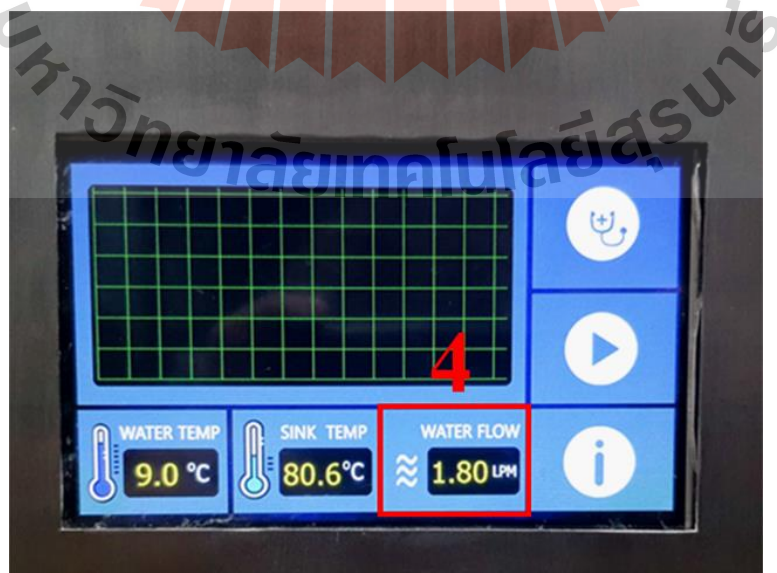
- หมายเลข 1: ตั้งอุณหภูมิการทำงานของเครื่อง
- หมายเลข 2: ตั้งเวลาอุณหภูมิ
- หมายเลข 3: ตั้งค่าอัตราการทำความเย็นต่อนาที



ภาพที่ 4.72 หน้าจอแสดงซอฟต์แวร์ควบคุมอุณหภูมิ

2) ซอฟต์แวร์ควบคุมการไหลของน้ำ

- หมายเลข 4: อัตราการไหลของน้ำถูกควบคุมด้วยโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นเพื่อให้ได้ค่าเหมาะสมกับอุณหภูมิที่ตั้ง



ภาพที่ 4.73 หน้าจอแสดงค่าอุณหภูมิต่าง ๆ และอัตราการไหลของน้ำ

3) ซอฟต์แวร์แสดงค่าสถานะทำงานของเครื่อง

- หมายเลข 5: แสดงค่าอุณหภูมิของน้ำก่อนทำความเย็น
- หมายเลข 6: แสดงค่าอุณหภูมิของฮีทซิงค์
- หมายเลข 7: แสดงค่าอัตราการไหลของน้ำ
- หมายเลข 8: แสดงค่าความเร็วของพัดลมระบายความร้อน
- หมายเลข 9: แสดงค่ากำลังไฟที่ใช้ในการทำความเย็น
- หมายเลข 10: หน้าจอแสดงค่าสถานะการทำงานต่าง ๆ ของเครื่อง

4.9 อุปกรณ์เซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้า

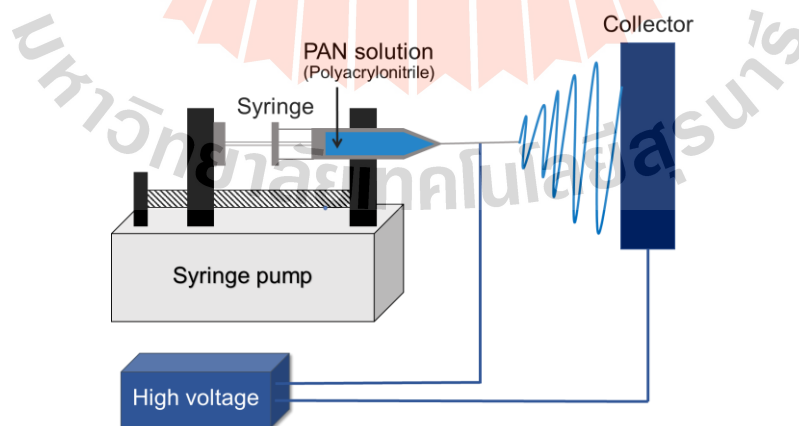
4.9.1 เซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์สารประกอบชนิดฟีนอลิกที่ขั้วคาร์บอนนาโนไฟเบอร์

งานนี้ได้ดำเนินการเสร็จสิ้นเป็นที่เรียบร้อยแล้ว และได้ตีพิมพ์ผลงานในวารสารนานาชาติ Journal of The Electrochemical Society (Q1, impact factor 4.316)

“Keerakit Kaewket, Chanpen Karuwan, Somchai Sonsupap, Santi Maensiri, Kamonwad Ngamchuea, Anti-fouling Effects of Carbon Nanofiber in Electrochemical Sensing of Phenolic Compounds, Journal of The Electrochemical Society, 2021, 168, 067501”

โดยมีรายละเอียดดังนี้

Electrode fouling เป็นปัญหาสำคัญในการวิเคราะห์สารประกอบฟีนอลิก งานวิจัยนี้สังเคราะห์คาร์บอนนาโนไฟเบอร์ (CNF) ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง (ภาพที่ 4.74) และนำ CNF ไปใช้ในการป้องกัน Electrode fouling ระหว่างปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า



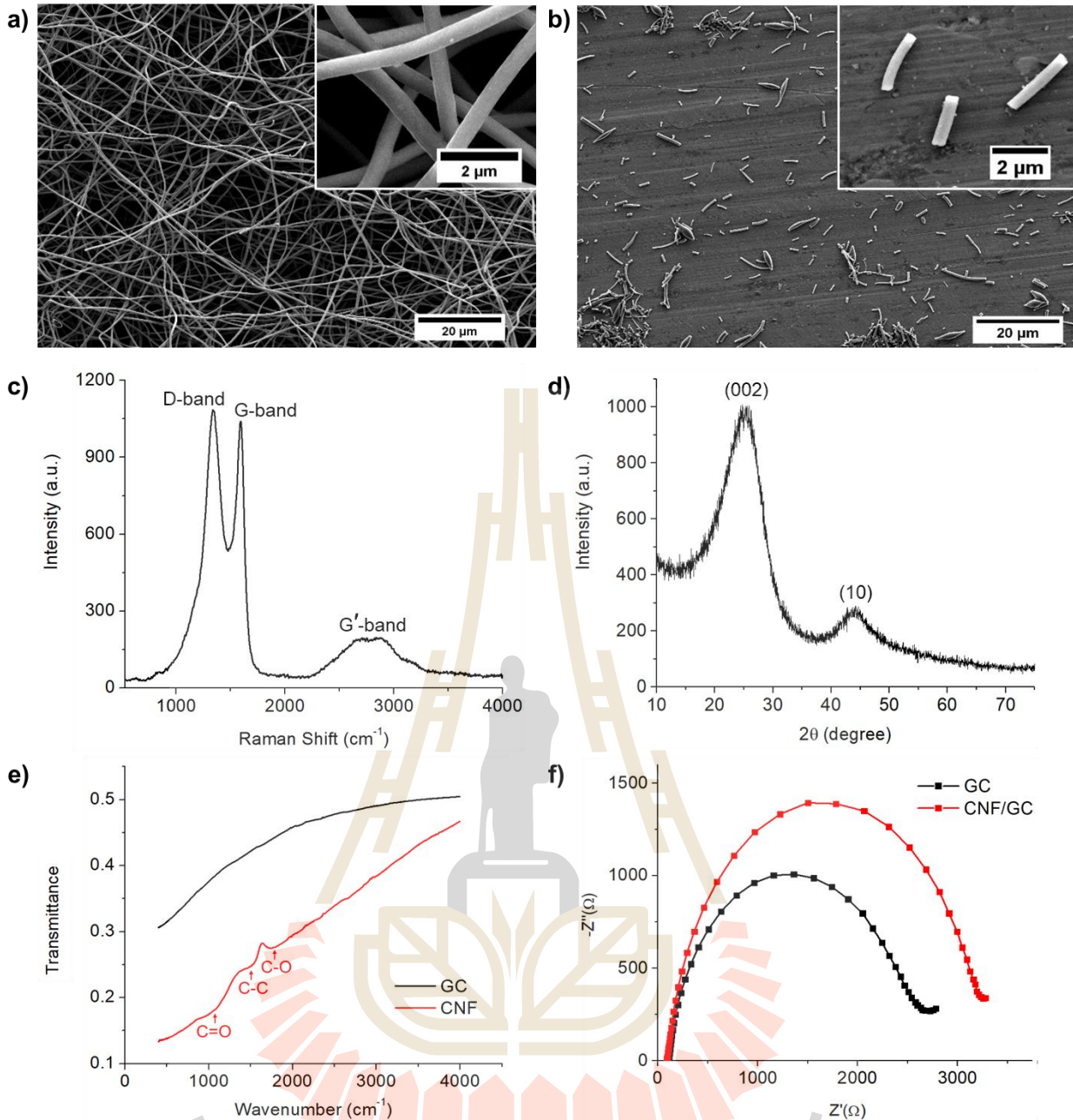
ภาพที่ 4.74 การผลิตคาร์บอนนาโนไฟเบอร์ด้วยวิธี electrospinning

ภาพ SEM ในภาพที่ 4.75a แสดงเส้นใยคาร์บอนที่สังเคราะห์อย่างต่อเนื่องที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 480 ± 50 nm หลังจากการโซนิเคชันเป็นเวลา 60 นาที (ในการเตรียมอิเล็กโทรด CNF/GC) เส้นใยถูกแบ่งออกเป็นชิ้นเล็กๆ ที่มีความยาว 1.8 ± 0.8 μm โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงในเส้นผ่านศูนย์กลาง (ภาพที่ 4.75b) Raman spectroscopy และ X-ray diffraction (XRD) ของ CNF ในภาพที่ 4.75c แสดงจุดสูงสุดสองจุดที่ 1339 cm^{-1} (แถบ D) และ 1592 cm^{-1} (แถบ G ลักษณะของกราฟไฟต์) แสดง edges และ disorder ในโครงสร้าง พิกที่ $2700 - 2880\text{ cm}^{-1}$ เป็นลักษณะเฉพาะของแถบ G' (แถบ 2 มิติ ของกราฟีน)

XRD ของ CNF ในภาพที่ 4.74d แสดงสองพิกที่ $2\theta = 25.5^\circ$ และ 44.5° ซึ่งตรงกับดัชนีของกราฟไฟต์ในระนาบ (002) และ (101) ตามลำดับ

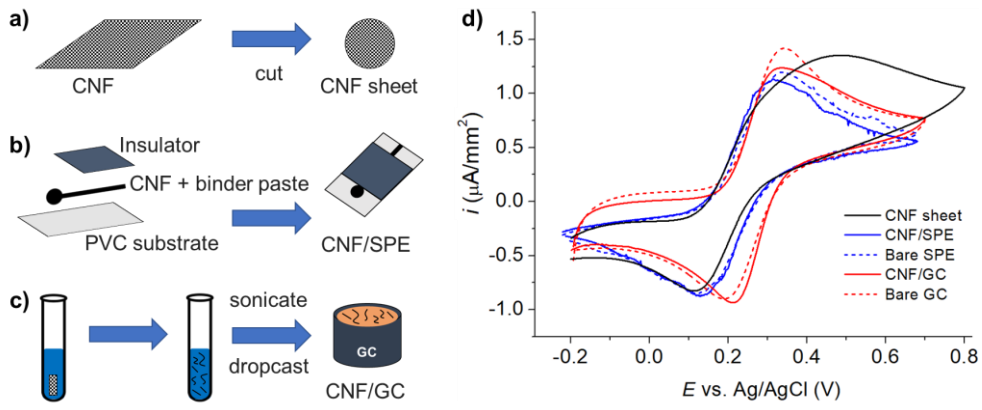
FTIR ของ CNF แสดงสามพิกที่ 1107 cm^{-1} (พันธะ C-O), 1504 cm^{-1} (พันธะ C-C ของวงแหวนอะโรมาติก) และ 1759 cm^{-1} (พันธะ C=O); ภาพที่ 4.4.2e ไม่พบพิกในสเปกตรัม FTIR ของ glassy carbon ภายใต้สภาวะการวัดแบบเดียวกัน ซึ่งบ่งชี้ว่าหากมีความเข้มข้นของหมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วยออกซิเจนจะต่ำกว่าที่พื้นผิว CNF มาก

อิมพีแดนซ์ไฟฟ้า (EIS) ในสารละลาย $5.0\text{ mM Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ และ 0.10 M KCl ในช่วงความถี่ $1 - 105\text{ Hz}$ และแอมพลิจูด 5 mV ในภาพที่ 4.4.2f แสดงสเปกตรัมของ CNF/GC เปรียบเทียบกับ GC เปล่า ค่าความต้านทานของสารละลาย (R_s) ค่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุ (R_{ct}) และความจุของตัวเก็บประจุแบบสองชั้น (Cdl) ของ CNF/GC วัดได้เท่ากับ $0.12\text{ k}\Omega$, $2.12\text{ k}\Omega$ และ $0.41\text{ }\mu\text{F}$ ตามลำดับ ในขณะที่ค่า R_s , R_{ct} และ Cdl ของ GC เปล่า เท่ากับ $0.098\text{ k}\Omega$, $2.74\text{ k}\Omega$ และ $0.76\text{ }\mu\text{F}$ ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุของ CNF ค่อนข้างสูงเมื่อเปรียบเทียบกับ GC

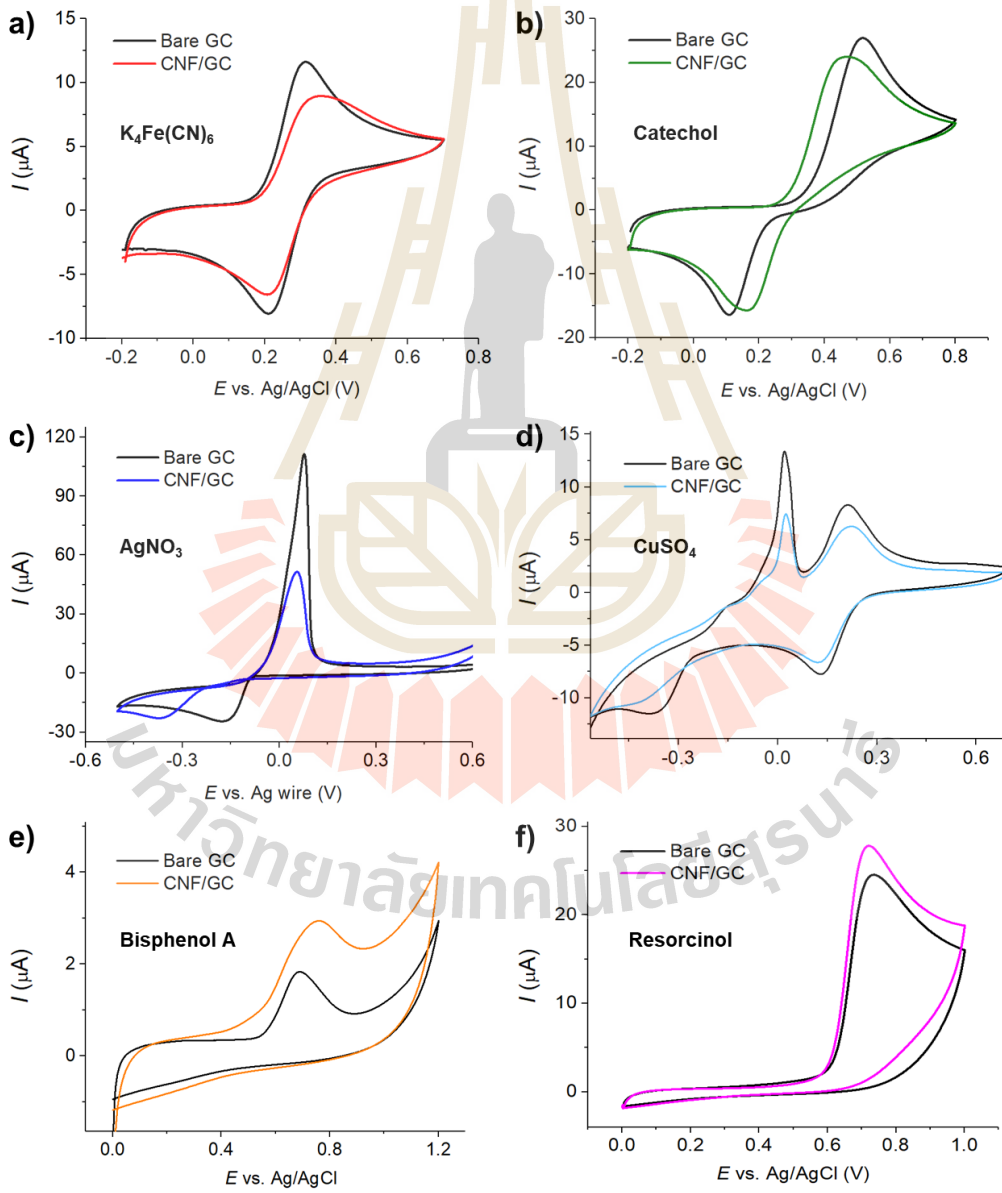


ภาพที่ 4.75 a) ภาพถ่าย SEM image ของ CNF ที่สังเคราะห์ได้, b) ภาพถ่าย SEM image ของ CNF หลัง sonication เป็นเวลา 60 นาที; c) Raman spectrum ของ CNF; d) XRD pattern ของ CNF; e) FTIR spectra ของ CNF vs. GC; f) EIS spectra ของ CNF/GC vs. GC.

จากนั้นจึงทดสอบวิธีการเตรียมอิเล็กโทรดสามวิธี ได้แก่ แผ่นแอสสแปน การพิมพ์สกรีน และการดรอปปิง (ภาพที่ 4.76) และได้ศึกษาพฤติกรรมไฟฟ้าเคมีของ CNF ที่มีต่อระบบที่หลากหลาย รวมถึงกระบวนการรีดอกซ์แบบย้อนกลับได้ [เช่น $K_4Fe(CN)_6$ และ catechol] ไอออนโลหะ [เช่น $Ag(I)$ และ $Cu(II)$] และกระบวนการรีดอกซ์ที่ไม่สามารถย้อนกลับได้ [เช่น resorcinol และ bisphenol A] (ภาพที่ 4.77)

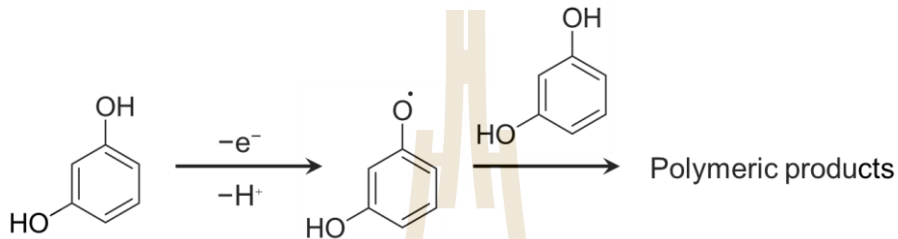


ภาพที่ 4.76 a)-c) วิธีเตรียมขั้วไฟฟ้าจากคาร์บอนนาโนไฟเบอร์ d) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1.0 mM $K_4Fe(CN)_6$ ที่ขั้วไฟฟ้าคาร์บอนนาโนไฟเบอร์แบบต่างๆ



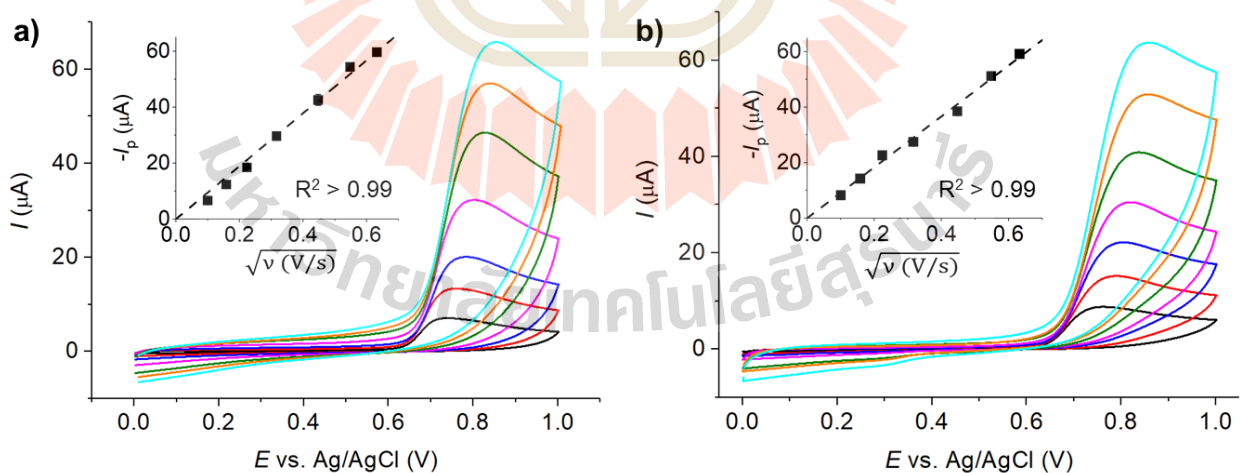
ภาพที่ 4.77 สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่ขั้วไฟฟ้า GC และ CNF/GC (scan rate 50 mV s^{-1}) ของ a) $1.0 \text{ mM K}_4\text{Fe(CN)}_6$, b) 1.0 mM catechol , c) 1.0 mM AgNO_3 , d) 1.0 mM CuSO_4 , e) $1.0 \text{ mM bisphenol-A}$, and f) $1.0 \text{ mM resorcinol}$.

คุณสมบัติการป้องกัน Electrode fouling ของ CNF ถูกทดสอบโดยใช้ resorcinol ซึ่งเป็นสารปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมเป็นระบบจำลอง โดยปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชันของ resorcinol เป็นไปตามสมการดังแสดงในภาพที่ 4.78



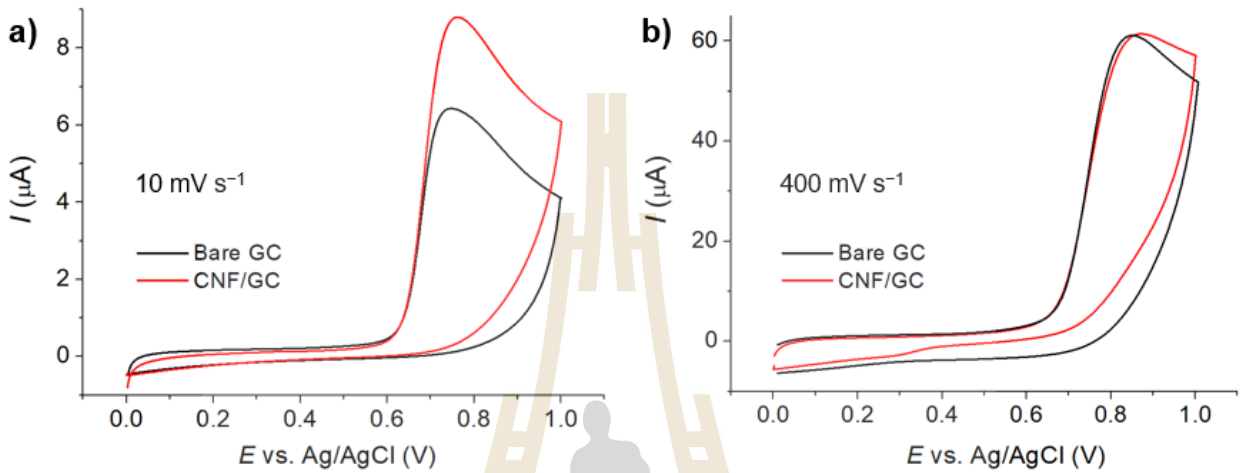
ภาพที่ 4.78 สมการเคมีแสดงปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชันของ resorcinol

ภาพที่ 4.79 แสดงผลของอัตราการสแกนต่อสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ resorcinol ที่ขั้วไฟฟ้า GC เปรียบเทียบกับ CNF/GC จากผลการทดลองพบว่าที่ทั้งขั้ว GC เปร่าและ CNF/GC กระแสออกซิเดชันสูงสุดเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงกับรากที่สองของอัตราการสแกน (\sqrt{v}) ซึ่งบ่งชี้ว่าระบบเป็นแบบ diffusion-controlled การวิเคราะห์ Tafel analysis ให้ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนอิเล็กตรอน (β) เท่ากับ 0.74 ± 0.01 และ 0.79 ± 0.01 ที่ GC เปร่าและ CNF/GC ตามลำดับ



ภาพที่ 4.79 สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ $1.0 \text{ mM resorcinol}$ ที่ขั้วไฟฟ้า a) bare GC และ b) CNF/GC ที่ scan rates ต่าง ๆ ดังนี้ 10 mV s^{-1} (สีดำ), 25 mV s^{-1} (สีแดง), 50 mV s^{-1} (สีน้ำเงิน), 100 mV s^{-1} (สีชมพู), 200 mV s^{-1} (สีเขียว), 300 mV s^{-1} (สีส้ม) and 400 mV s^{-1} (สีฟ้า).

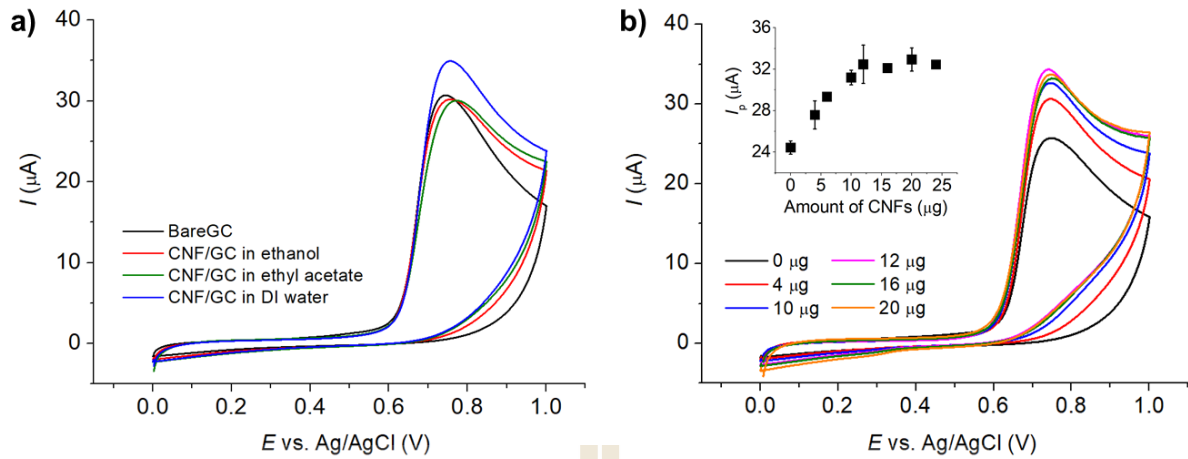
เมื่อเปรียบเทียบโวลแทมโมแกรมของ resorcinol ที่ขั้ว GC เปล่าและ CNF/GC ที่อัตราการสแกนที่ต่างกันพบว่าอัตราการสแกนที่ช้าทำให้ขั้ว CNF/GC มีประสิทธิภาพในการตอบสนองของโวลแทมโมแกรมต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของ resorcinol ได้สูงขึ้น (ภาพที่ 4.80) และเนื่องจากระยะเวลาในการสแกนนานที่อัตราการสแกนที่ช้าทำให้โพลีเมอร์สามารถก่อตัวขึ้นบนพื้นผิวของคาร์บอนมากขึ้น ผลการทดลองนี้จึงพิสูจน์ให้เห็นถึงบทบาทของ CNF ในการป้องกันการก่อตัวโพลีเมอร์



ภาพที่ 4.80 สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1.0 mM resorcinol ที่ขั้วไฟฟ้า bare GC (สีดำ) และ CNF/GC (สีแดง) ที่ scan rates a) 10 mV s^{-1} , and b) 400 mV s^{-1} .

จากการศึกษาผลของตัวทำละลายที่ใช้ในการกระจาย CNF โดยใช้ 1.0 mM resorcinol ที่ขั้ว CNF/GC (4 ไมโครกรัมของ CNF) พบว่ากระแสออกซิเดชันสูงสุด เท่ากับ $30.2 \mu\text{A}$, $30.0 \mu\text{A}$ และ $34.9 \mu\text{A}$ สำหรับเอทานอล, เอทิลอะซิเตต และน้ำ ตามลำดับ (ภาพที่ 4.81a) น้ำจึงเป็นตัวทำละลายที่ให้กระแสโวลแทมเมตริกของการเกิดออกซิเดชัน resorcinol ที่สูงที่สุด ดังนั้นน้ำจึงถูกเลือกให้เป็นตัวทำละลายสำหรับการกระจายตัวของ CNF มีคำอธิบายที่เป็นไปได้หลายประการสำหรับผลลัพธ์นี้ การเลือกตัวทำละลายและกระบวนการ sonication อาจส่งผลต่อขอบเขตของการกระจาย ความยาวของแถบ CNF การเกาะติดกัน โครงสร้าง ขอบกพร่อง สิ่งเจือปนของโลหะ และกลุ่มฟังก์ชันพื้นผิวของวัสดุคาร์บอน ปัจจัยทั้งหมดเหล่านี้มีผลอย่างมากต่อ ระบบการแพร่กระจาย จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา และพฤติกรรมต่อต้านการเปราะเปื้อนของ CNF

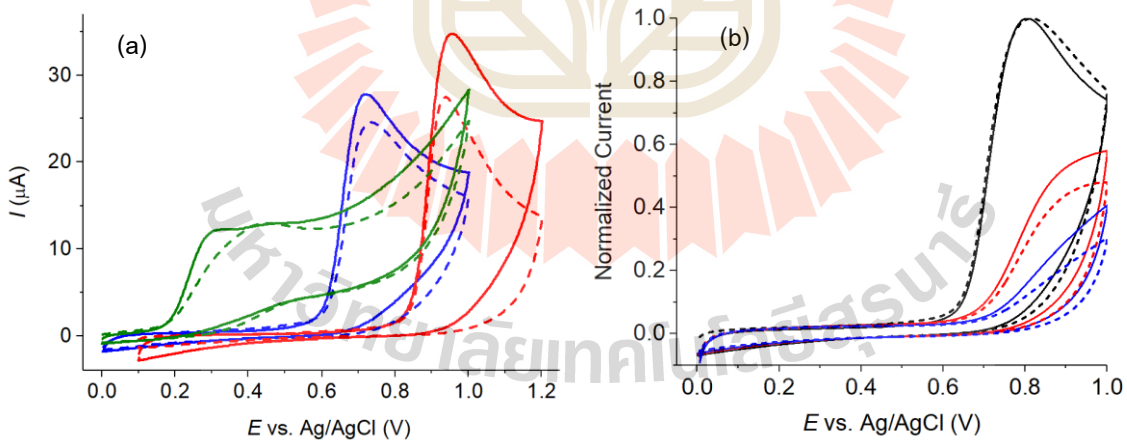
ภาพที่ 4.81b แสดงผลของปริมาณ CNF ที่มีต่อการเกิดออกซิเดชันของรีซอร์ซินอล ที่ปริมาณที่ต่ำกว่า 12 ไมโครกรัม พบว่า เมื่อ CNF มีปริมาณมากขึ้นจะทำให้กระแสไฟสูงสุดของโวลแทมเมตริกสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวอิเล็กโทรด การตอบสนองทางไฟฟ้าเคมีถึงค่าสูงสุดเมื่อใช้ CNF 12 ไมโครกรัม ปริมาณของวัสดุนี้สอดคล้องกับการครอบคลุมพื้นผิว (θ) ของ CNF 2.44 ± 1.33 ชั้น เนื่องจากอิเล็กโทรดที่ดัดแปลงด้วยวัสดุนาโนซึ่งเกินความครอบคลุมของโมโนเลเยอร์ทำให้เกิดระบบการแพร่ที่ซับซ้อนซึ่งเป็นส่วนผสมของการแพร่แบบชั้นบางและกึ่งอนันต์ ดังนั้นกระแสไฟโวลแทมเมตริกจึงถูกจำกัดด้วยการแพร่ภายในชั้น CNF



ภาพที่ 4.81 สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1.0 mM resorcinol ที่ขั้วไฟฟ้า CNF/GC a) ผลของตัวทำละลาย b) ผลของปริมาณ CNF ที่ใช้ (scan rate 50 mV s^{-1})

ภาพที่ 4.82 (a) แสดงผลของ pH ต่อการเกิดออกซิเดชันของรีซอร์ซินอลที่ขั้วไฟฟ้า GC และ CNF/GC จากผลการทดลองพบว่า peak potential มีค่าต่ำลงเมื่อค่า pH ของสารละลายเพิ่มขึ้น ผลการวิจัยพบว่ากลไกการเกิดออกซิเดชันของ resorcinol เกี่ยวข้องกับการลดโปรตอน (H^+) ตามสมการเคมีที่แสดงไว้ในภาพที่ 4.78

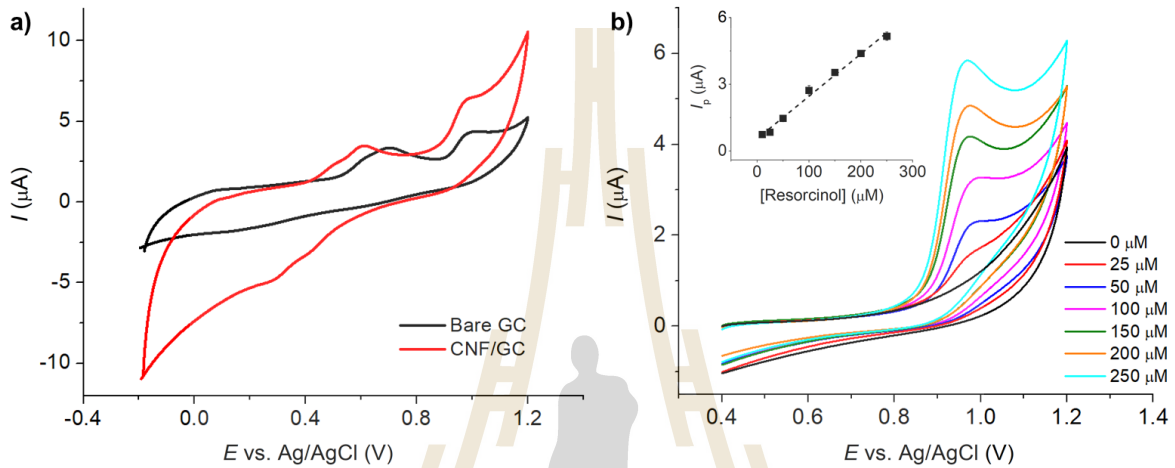
ที่ขั้วไฟฟ้า CNF/GC ค่ากระแสสูงสุดของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ resorcinol เพิ่มขึ้น (เมื่อเทียบกับ GC เปล่า) 27.0 % และ 13.5% ที่ pH 2.0 และ 6.0 ตามลำดับ ที่ pH 13.0 กระแสพิกที่ GC เปล่าและ CNF/GC ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ($<5\%$) ดังนั้น CNF จึงช่วยป้องกันการเกิด electrode fouling ได้ดีที่สุดในสภาวะที่เป็นกรด



ภาพที่ 4.82 (a) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 1.0 mM resorcinol ที่ขั้วไฟฟ้า bare GC (เส้นประ) และ CNF/GC (เส้นทึบ) ที่ pH ต่าง ๆ ดังนี้ pH 2.0 (สีแดง), pH 6.0 (สีน้ำเงิน) and pH 13.0 (สีเขียว) (scan rate 50 mV s^{-1}) (b) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมต่อเนื่องของ 1.0 mM resorcinol ที่ขั้วไฟฟ้า bare GC (เส้นประ) และ CNF/GC (เส้นทึบ) ที่ scan rate 50 mV s^{-1} : 1st cycle (สีดำ), 2nd cycle (สีแดง), 3rd cycle (สีน้ำเงิน).

เมื่อเปรียบเทียบขอบเขตของการเปราะเปื้อนของอิเล็กโทรดที่ GC เปล่าเทียบกับ CNF/GC พบว่าที่ขั้ว GC เปล่า กระแสไฟลดลงถึง 53% ในการสแกนรอบที่ 2 และลดลงอีกในรอบต่อไป ในขณะที่ขั้ว CNF/GC กระแสไฟฟ้าลดลงเพียง 39% ในการสแกนรอบที่ 2 ผลการทดลองนี้จึงยืนยันความสามารถในการป้องกันการเกิด electrode fouling ของ CNF

เมื่อนำขั้วไฟฟ้า CNF ไปใช้เป็นเซ็นเซอร์ในการตรวจวัด resorcinol พบว่ามีช่วงความเป็นเส้นตรงเท่ากับ 10 – 250 ไมโครโมลาร์ ความไวในการตรวจวัดเป็น $0.021 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ และขีดจำกัดของการตรวจวัด ($3s_B/m$) เป็น $7.27 \mu\text{M}$ (ภาพที่ 4.83)



ภาพที่ 4.83 a) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ 100 μM resorcinol, 100 μM catechol และ 100 μM hydroquinone ที่ขั้วไฟฟ้า bare GC (สีดำ) และ CNF/GC (สีแดง). b) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ resorcinol ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้า CNF/GC ในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 2.0 ที่ scan rate 10 mV s^{-1}

4.9.2 เซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์

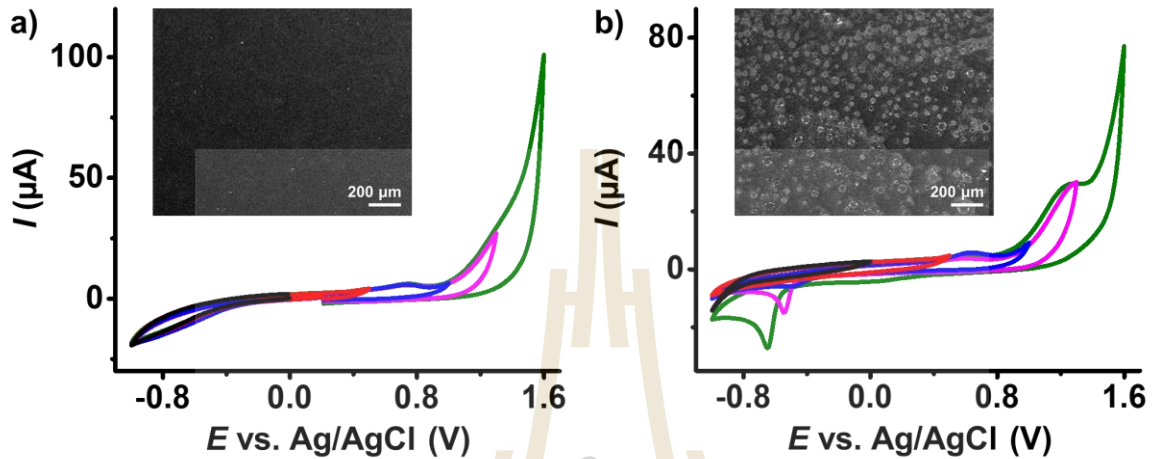
งานนี้ได้ดำเนินการเสร็จสิ้นเป็นที่เรียบร้อยแล้ว และได้ตีพิมพ์ผลงานในวารสารนานาชาติ Journal of The Electrochemical Society (Q1, impact factor 4.316)

“ Chochanon Moonla, Sukanya Jankhunthod, Kamonwad Ngamchuea, Copper hexacyanoferrate as a novel electrode material in electrochemical detection of cumene hydroperoxide, Journal of The Electrochemical Society, 2021, 168, 116507”

โดยมีรายละเอียดดังนี้

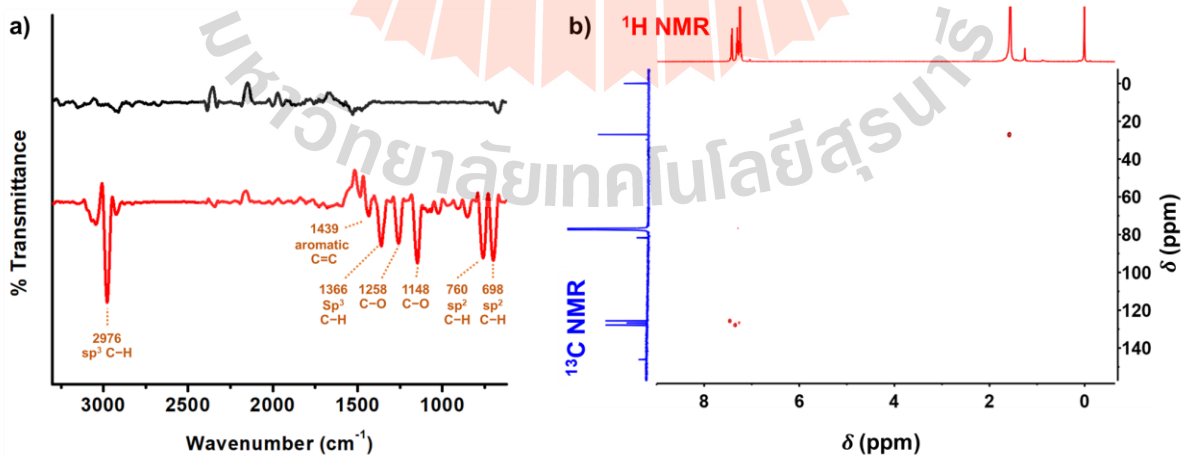
Cumene hydroperoxide (CHP) เป็นสารเคมีที่ใช้เป็นสารตั้งต้น (initiator) ในการบวนการพอลิเมอไรเซชันในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ สารประกอบชนิดนี้เป็นพิษและอาจก่อให้เกิดระเบิดและการกลายพันธุ์ งานวิจัยนี้พัฒนาเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีสำหรับการตรวจวัด CHP โดยในลำดับแรกได้มีการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของ CHP ด้วยการวิเคราะห์สัญญาณเคมีไฟฟ้าร่วมกับเทคนิคการวิเคราะห์แบบ ex-situ

ได้แก่ SEM, FTIR, LC-MS, $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ (ภาพที่ 4.84 – 4.85) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในไซคลิกโวลแทมเมตรีในรูปที่สลับสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ง่ายกว่าปฏิกิริยาเคมีในไซคลิกโวลแทมเมตรีในรูปที่หนึ่งของ CHP และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนี้มีการสะสมอยู่บนพื้นผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนดังแสดงในภาพถ่าย SEM (ภาพที่ 4.84 Inlay (b)) เทียบกับภาพถ่าย SEM ของผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนก่อนการสแกนไซคลิกโวลแทมเมตรี (ภาพที่ 4.86 Inlay (a))



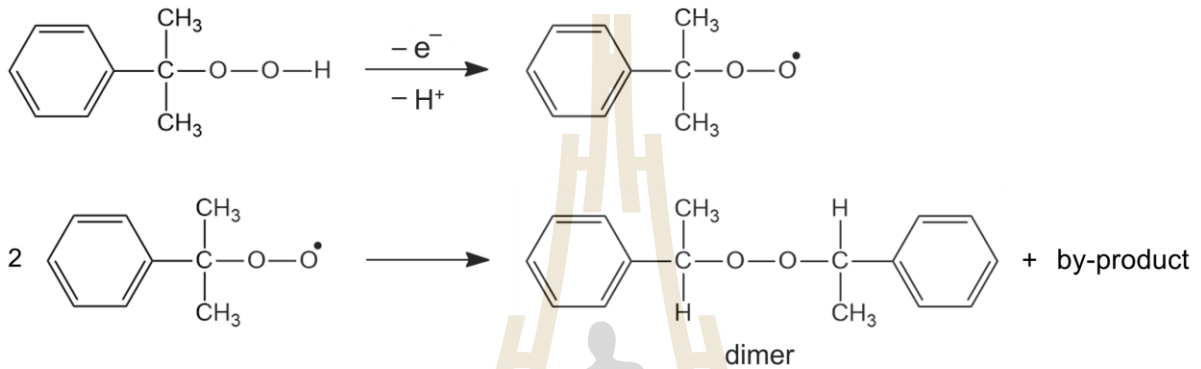
ภาพที่ 4.84 (a) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมรอบที่หนึ่ง และ (b) รอบที่สลับ ที่ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนเปลือย (bare GC) ของ 5.0 mM CHP. Inlays แสดงภาพถ่าย SEM ของขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน (GC) (a) ก่อน และ (b) หลังการสแกนไซคลิกโวลแทมเมตรี ($E_1 = 0.2 \text{ V}$, $E_2 = -1.0 \text{ V}$, $E_3 = 1.3 \text{ V}$, $U = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนหลังจากการสแกนไซคลิกโวลแทมเมตรีรอบที่สลับมาถูกนำมาวิเคราะห์เพิ่มเติมด้วยเทคนิค FTIR, LC-MS, $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ (ภาพที่ 4.85) ซึ่งพบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นเป็นไดเมอร์ของ (peroxybis(ethane-1,1-diyl)) dibenzene



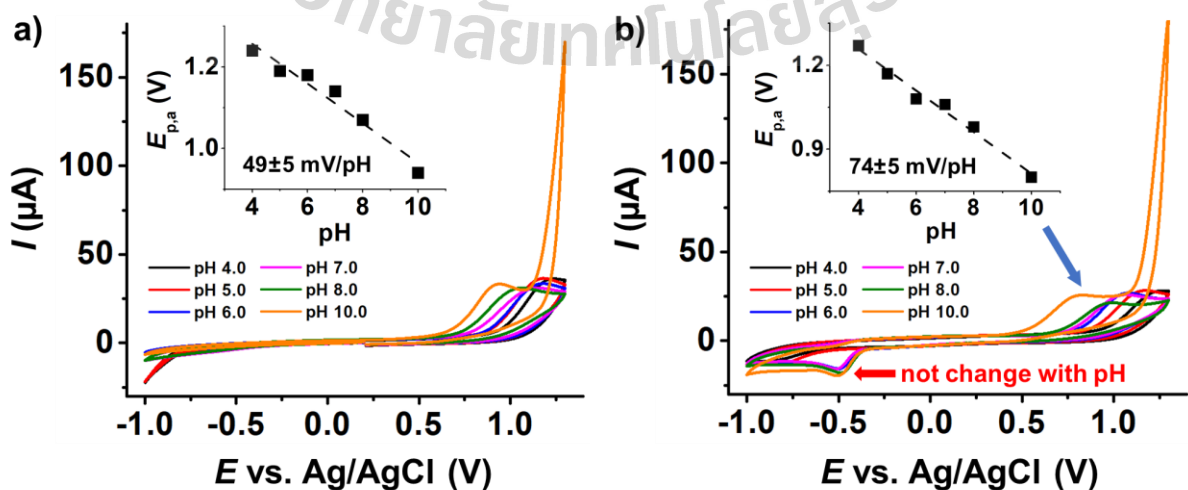
ภาพที่ 4.85 (a) FTIR spectra ของข้าวไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน (GC) (สีดำ) ก่อน และ (สีดำ) หลังการสแกนไซคลิกโวลแทมเมตรีของ 5.0 mM CHP. $E_1 = 0.2$ V, $E_2 = -1.0$ V, $E_3 = 1.3$ V, $U = 50$ mV s⁻¹. (b) 2D ¹H-¹³C HSQC ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการสแกนไซคลิกโวลแทมเมตรีของ 5.0 mM CHP

จากข้อมูลผลการวิเคราะห์ที่ได้จากเทคนิค FTIR, LC-MS, ¹H-NMR และ ¹³C-NMR สามารถแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชันของ CHP บนผิวหน้าข้าวไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนที่สอดคล้องกันได้ดังภาพที่ 4.86



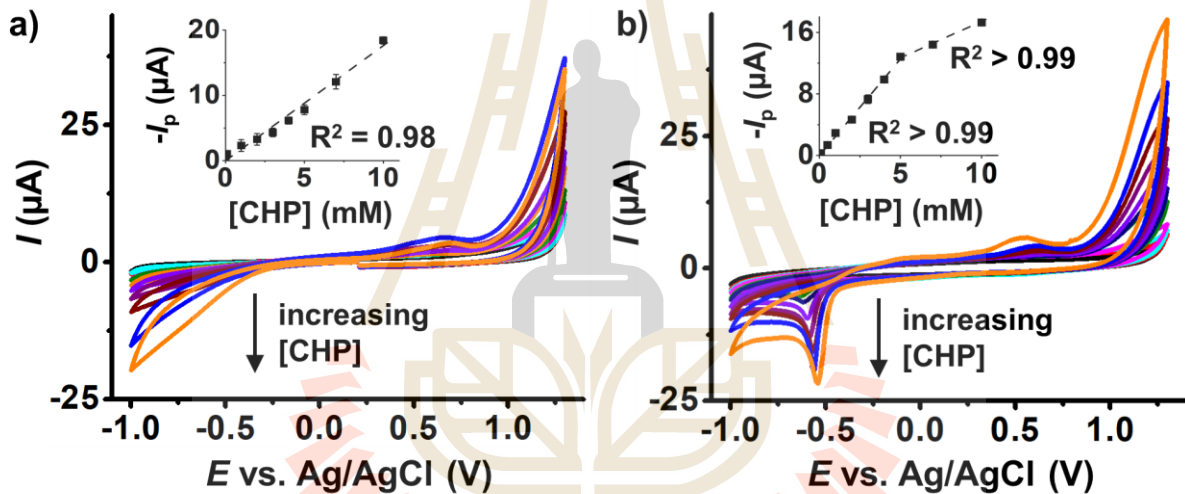
ภาพที่ 4.86 สมการเคมีแสดงปฏิกิริยาอิเล็กโทรออกซิเดชันของ cumene hydroperoxide (CHP) ที่ข้าวไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนเปลือย (bare GC)

อิทธิพลของค่าพีเอชที่มีผลต่อการวิเคราะห์ CHP ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี ได้ถูกนำมาศึกษาดังภาพที่ 4.87 แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าพีเอชมีผลกระทบต่อสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมรอบที่หนึ่ง ซึ่งแตกต่างจากสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมรอบที่สองของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของผลิตภัณฑ์ไดเมอร์ที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าข้าวไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนที่ไม่เปลี่ยนแปลงไปตามค่าพีเอชที่เปลี่ยนไป ดังนั้น การวิเคราะห์ปริมาณ CHP ผ่านสัญญาณของปฏิกิริยารีดักชันของผลิตภัณฑ์ไดเมอร์ที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าข้าวไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนจึงมีข้อได้เปรียบกว่าเพราะสามารถทำได้โดยไม่ต้องอาศัยสารละลายบัฟเฟอร์



ภาพที่ 4.87 (a) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมรอบที่หนึ่ง และ (b) รอบที่สิบ ที่ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนเปลือย (bare GC) ของ 5.0 mM CHP ที่ค่าพีเอช (pH) ต่าง ๆ ($U = 50 \text{ mV s}^{-1}$)

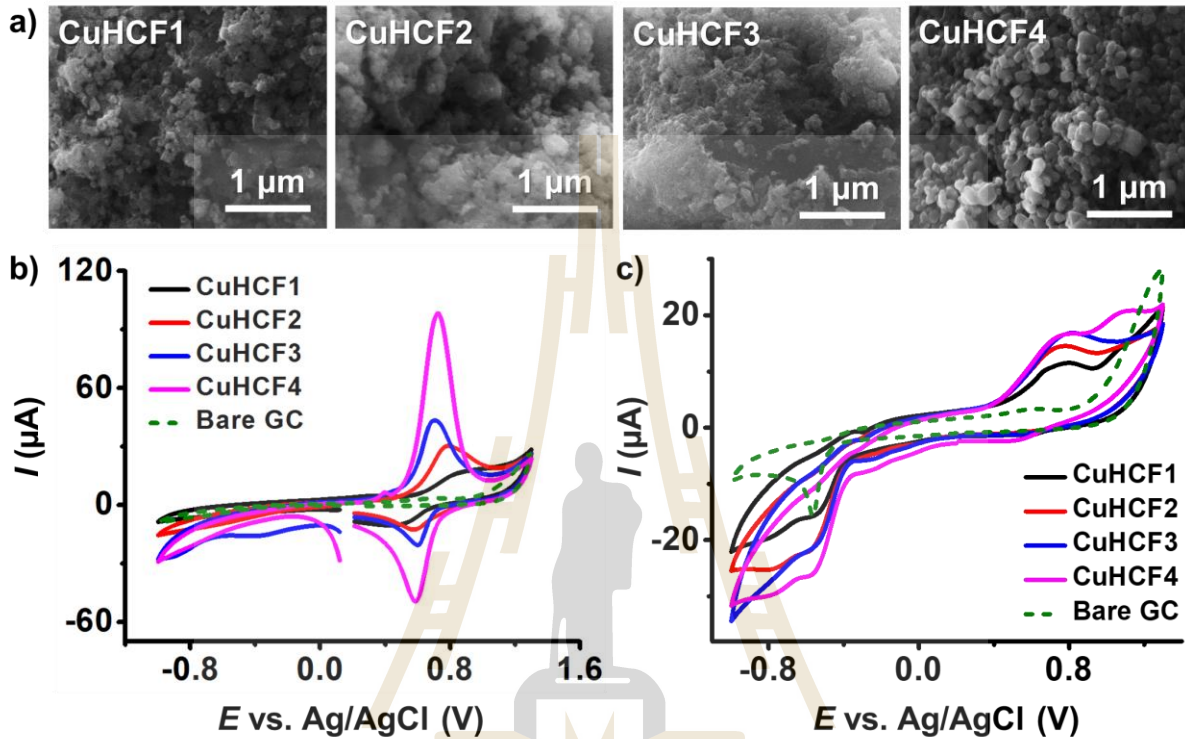
เมื่อนำขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนมาศึกษาความเป็นเส้นตรงด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีดังภาพที่ 4.88 พบว่าจากสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมรอบที่หนึ่ง (ภาพที่ 4.88 (a)) จะให้ช่วงความเป็นเส้นตรงของความเข้มข้นของ CHP จาก 0.05 ถึง 10.0 มิลลิโมลาร์ โดยมีระดับความไวและขีดจำกัดการตรวจวัดเท่ากับ 23.95 ไมโครแอมแปร์ ต่อตารางเซนติเมตร ต่อมิลลิโมลาร์ และ 44 ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ ในขณะที่สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมรอบที่สิบ (ภาพที่ 4.88 (b)) จะให้ช่วงความเป็นเส้นตรงของความเข้มข้นของ CHP ทั้งหมดสองช่วง คือ จาก 0.05 ถึง 5.0 มิลลิโมลาร์ และจาก 5.0 ถึง 10.0 มิลลิโมลาร์ โดยมีระดับความไวและขีดจำกัดการตรวจวัดเท่ากับ 35.33 ไมโครแอมแปร์ ต่อตารางเซนติเมตร ต่อมิลลิโมลาร์ และ 8.2 ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ



ภาพที่ 4.88 (a) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมรอบที่หนึ่ง และ (b) รอบที่สิบ ที่ขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน (bare GC) ของ CHP ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ($U = 50 \text{ mV s}^{-1}$)

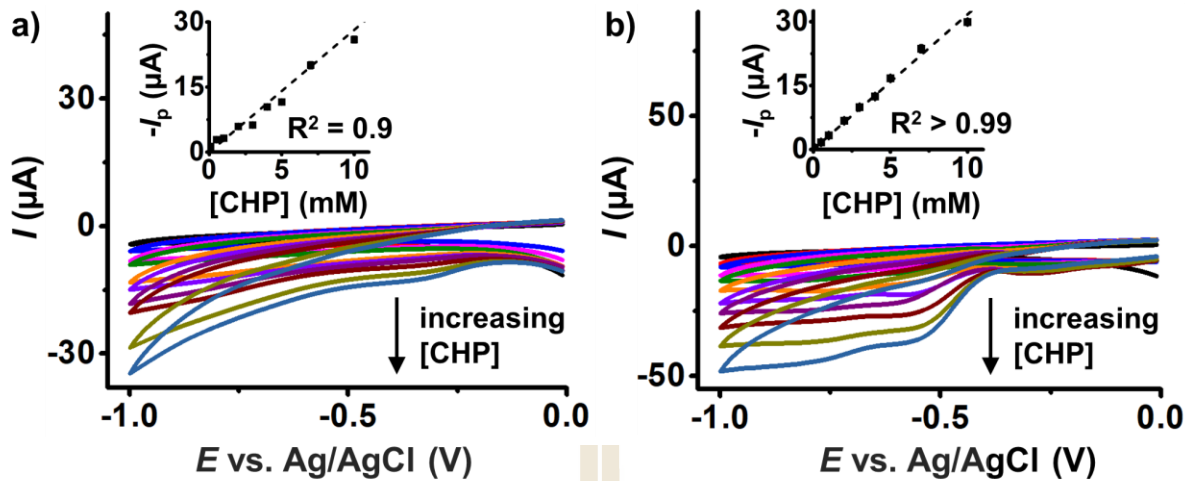
นอกจากวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นใหม่แล้ว ยังมีการพัฒนาประสิทธิภาพของเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีด้วยการใช้ copper hexacyanoferrate (CuHCF) ซึ่งเป็น Prussian blue analogue ที่มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบชนิดเปอร์ออกไซด์ มีการทดสอบ CuHCF สี่ตัวอย่าง จากผลการทดลองพบว่า CuHCF4 ที่มีโครงสร้างนาโนที่เป็นผลึก มีพื้นที่ผิวสูง ($31.92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) และมี lattice parameter ขนาดใหญ่ ($10.1397(1) \text{ \AA}$) ให้ประสิทธิภาพการวิเคราะห์ที่ดีเยี่ยมต่อการตรวจจับ CHP (ภาพที่ 4.89) เมื่อนำ CuHCF ทั้งสี่ตัวอย่างมาปรับปรุงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอน และทดสอบด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี พบว่า CuHCF4 ที่ถูกนำมาปรับปรุงบนผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสสิคาร์บอนจะให้สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมรอบที่หนึ่ง (ภาพที่ 4.89 (b)) และรอบที่สิบ (ภาพที่ 4.89 (c)) ดีที่สุดในบรรดา CuHCF ทั้งสี่ตัวอย่าง ซึ่งสอดคล้อง

กับข้อมูลโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้ข้างต้น รวมถึงลักษณะทางสัณฐานวิทยาจากภาพถ่าย SEM (ภาพที่ 4.89 (a)) ดังนั้น CuHCF4 จึงมีความเหมาะสมในการนำไปปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนเพื่อศึกษาและพัฒนาวิธีวิเคราะห์ CHP ต่อในลำดับถัดไป



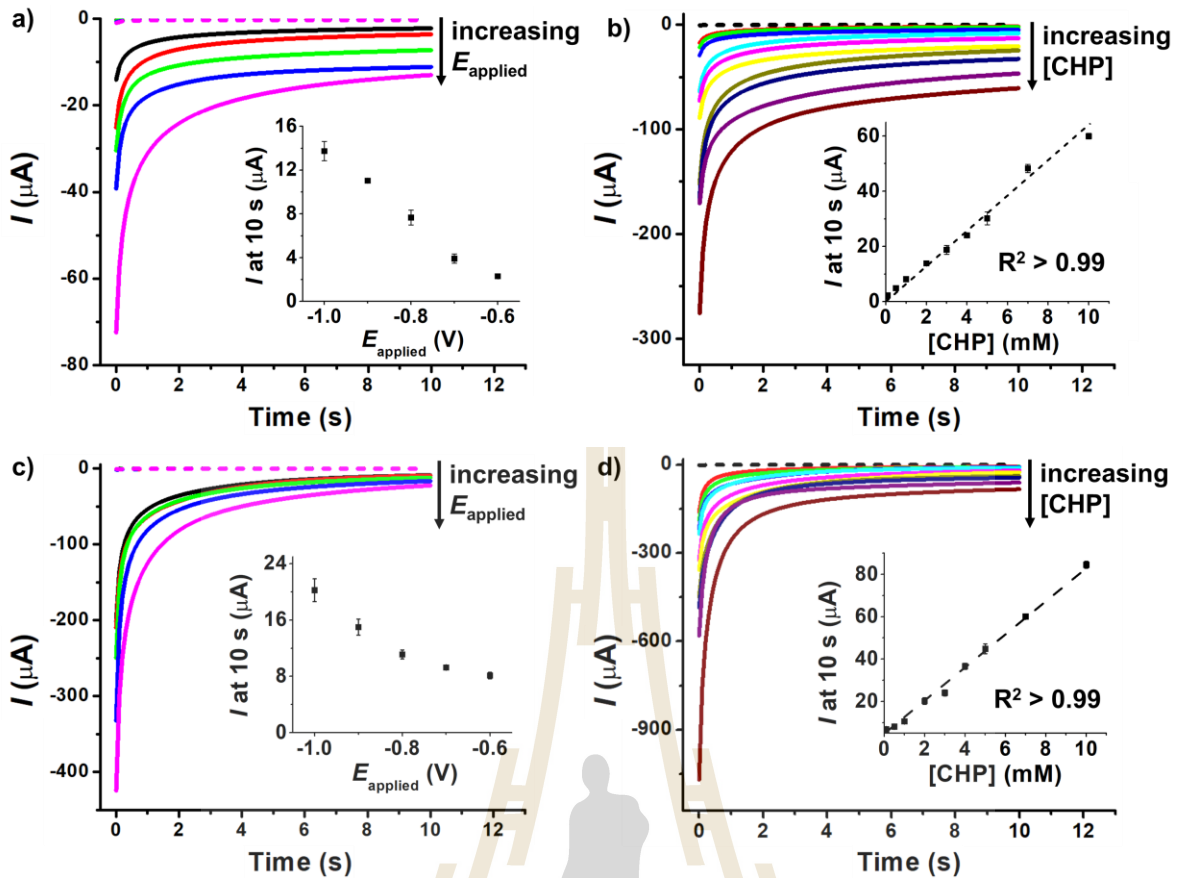
ภาพที่ 4.89 (a) ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่าง CuHCF. (b) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมรอบที่หนึ่ง และ (c) รอบที่สิบ ของ 5.0 mM CHP ที่ขั้วไฟฟ้าชนิดต่าง ๆ (สีเขียว) bare GC, (สีดำ) CuHCF1, (สีแดง) CuHCF2, (สีน้ำเงิน) CuHCF3, and (สีชมพู) CuHCF4 ($U = 50 \text{ mV s}^{-1}$)

เมื่อนำขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนที่ถูกปรับปรุงผิวหน้าด้วย CuHCF4 มาศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรงดังภาพที่ 4.90 พบว่าจากสัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมรอบที่หนึ่ง (ภาพที่ 4.90 (a)) จะให้ช่วงความเป็นเส้นตรงของความเข้มข้นของ CHP จาก 0.05 ถึง 10.0 มิลลิโมลาร์ โดยมีระดับความไวและขีดจำกัดการตรวจวัดเท่ากับ 35.73 ไมโครแอมแปร์ ต่อตารางเซนติเมตร ต่อมิลลิโมลาร์ และ 35 ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ ในขณะที่สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมรอบที่สิบ (ภาพที่ 4.90 (b)) จะให้ช่วงความเป็นเส้นตรงของความเข้มข้นของ CHP จาก 0.05 ถึง 10.0 มิลลิโมลาร์ โดยมีระดับความไวและขีดจำกัดการตรวจวัดเท่ากับ 44.03 ไมโครแอมแปร์ ต่อตารางเซนติเมตร ต่อมิลลิโมลาร์ และ 5.9 ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าการปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้ากลาสคาร์บอนด้วย CuHCF4 ทำให้วิธีวิเคราะห์ CHP ที่พัฒนาขึ้นมีระดับความไวสูงขึ้นและขีดจำกัดการตรวจวัดต่ำลง



ภาพที่ 4.90 (a) สัญญาณไซคลิกโวลแทมโกรมรอบที่หนึ่ง และ (b) รอบที่สิบ ที่ขั้วไฟฟ้า CuHCF4/GC ของ CHP ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ($U = 50 \text{ mV s}^{-1}$)

นอกจากการวิเคราะห์ CHP ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีแล้ว ขั้วไฟฟ้าเปลือย (GC) และขั้วไฟฟ้าปรับปรุง (CuHCF4/GC) ได้ถูกนำมาวิเคราะห์ปริมาณ CHP ด้วยเทคนิคโครโนแอมเพอโรเมตรี ดังภาพที่ 4.91 ซึ่งพบว่าที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ -1.0 โวลต์ จะให้กระแสไฟฟ้าในการวิเคราะห์ CHP สูงที่สุดทั้งขั้วไฟฟ้าเปลือย (ภาพที่ 4.91 (a)) และขั้วไฟฟ้าปรับปรุง (ภาพที่ 4.91 (c)) เมื่อนำขั้วไฟฟ้าทั้งสองมาศึกษาความเป็นเส้นตรงพบว่า ขั้วไฟฟ้าเปลือย (ภาพที่ 4.91 (b)) จะให้ช่วงความเป็นเส้นตรงของความเข้มข้นของ CHP จาก 0.05 ถึง 10.0 มิลลิโมลาร์ โดยมีระดับความไวและขีดจำกัดการตรวจวัดเท่ากับ 84.95 ไมโครแอมแปร์ ต่อตารางเซนติเมตร ต่อมิลลิโมลาร์ และ 32 ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ ในขณะที่ขั้วไฟฟ้าปรับปรุง (ภาพที่ 4.91 (d)) จะให้ช่วงความเป็นเส้นตรงของความเข้มข้นของ CHP จาก 0.05 ถึง 10.0 มิลลิโมลาร์ โดยมีระดับความไวและขีดจำกัดการตรวจวัดเท่ากับ 112.82 ไมโครแอมแปร์ ต่อตารางเซนติเมตร ต่อมิลลิโมลาร์ และ 30 ไมโครโมลาร์ ตามลำดับ

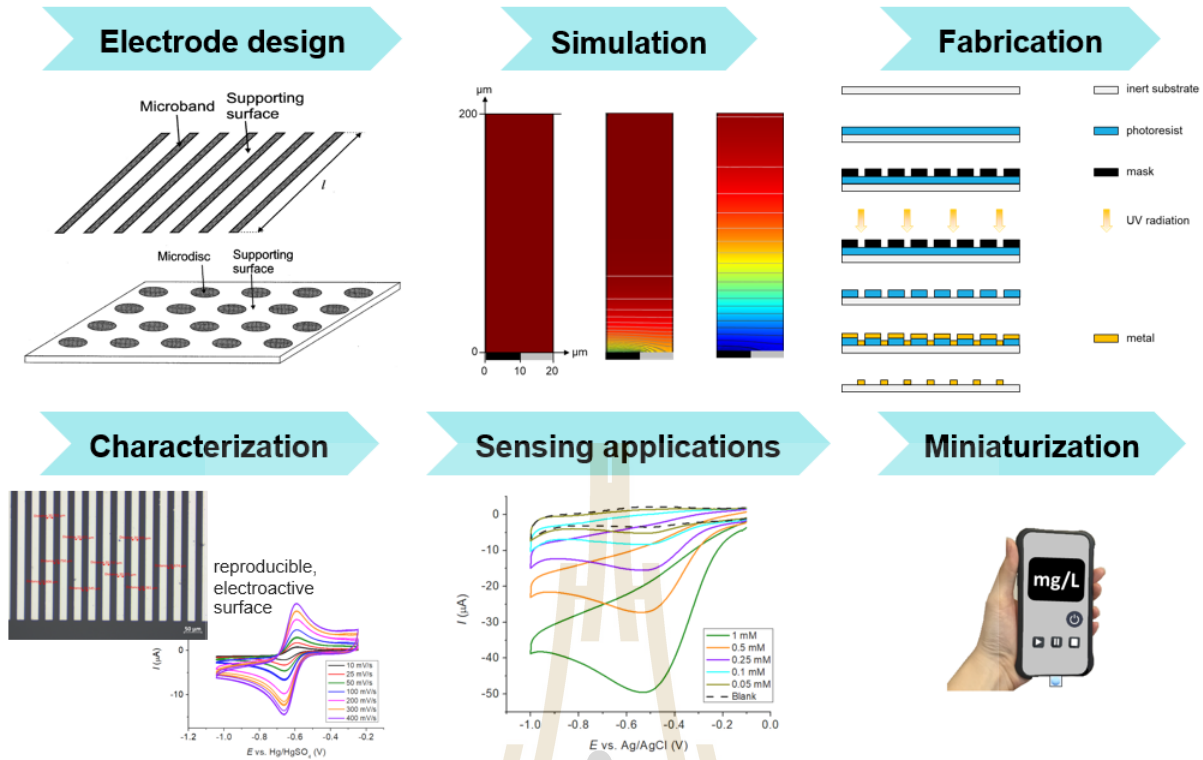


ภาพที่ 4.91 สัญญาณโครโนแอมเพอโรแกรมของ 2.0 mM CHP ที่ขั้วไฟฟ้า (a) bare GC และ (c) CuHCF4/GC ที่ศักย์ไฟฟ้าต่าง ๆ สัญญาณโครโนแอมเพอโรแกรมของ CHP ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้า (b) bare GC และ (d) CuHCF4/GC

วิธีวิเคราะห์ CHP ที่พัฒนาขึ้นนี้ มีความสามารถในการทำซ้ำสูง (%RSD=1.81, n=3) และเมื่อนำไปประยุกต์ใช้ทดสอบในตัวอย่างไม่ทราบค่า พบว่ามีค่าร้อยละการคืนกลับที่ดีเยี่ยม (percentage recovery) เท่ากับ $101.06 \pm 0.02\%$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นมีความทนทานสูงต่อการรบกวน (มีความเลือกเฉพาะสูง)

4.9.3 ต้นแบบชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

งานวิจัยนี้ศึกษาหลักการแพร่ที่ขั้วไฟฟ้ารูปแบบต่าง ๆ ด้วย computational simulation การออกแบบและผลิต microelectrode array การวิเคราะห์คุณภาพของ microelectrode array ที่ผลิตขึ้น การนำ microelectrode array ไปทดสอบสัญญาณทางเคมีไฟฟ้า และการประยุกต์ใช้ขั้วไฟฟ้าชนิด microelectrode array ที่พัฒนาขึ้นกับอุปกรณ์วิเคราะห์ขนาดพกพา



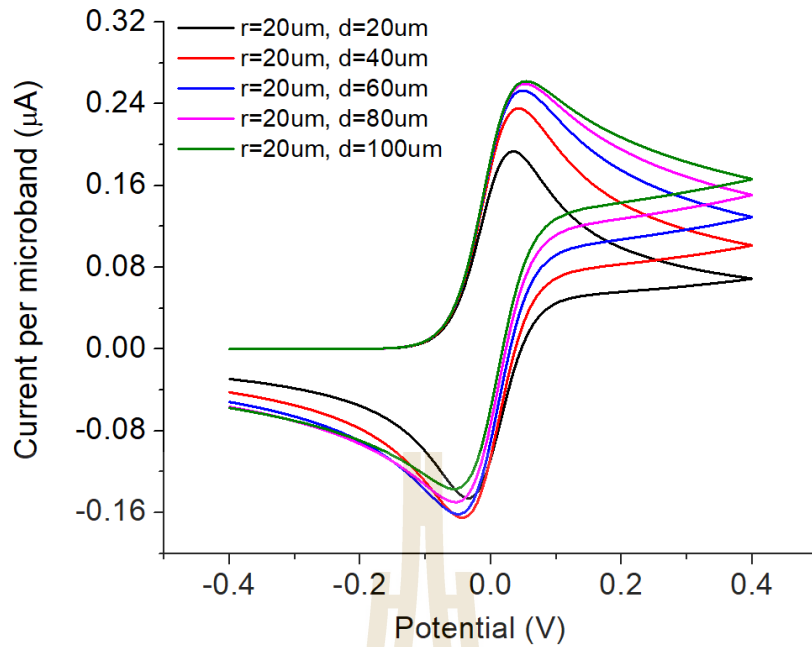
ภาพที่ 4.92 แผนภาพแสดงขั้นตอนในการพัฒนาต้นแบบชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

การออกแบบขั้วไฟฟ้า microelectrode array

ในการออกแบบขั้วไฟฟ้า ในลำดับแรกได้มีการทำ simulation ด้วยโปรแกรม COMSOL Multiphysics เพื่อทำนายสัญญาณเคมีไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าลักษณะต่างๆ เพื่อทำความเข้าใจเอกลักษณ์ของสัญญาณ ประหยัดระยะเวลา งบประมาณ และ resources ในการทดลองจริง และเพื่อออกแบบขั้วไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยศึกษา parameters ต่างๆ ได้แก่ ระยะห่างระหว่างขั้ว ผลของ scan rate ผลของ จลนพลศาสตร์เคมีไฟฟ้า โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ระยะห่างระหว่างขั้ว

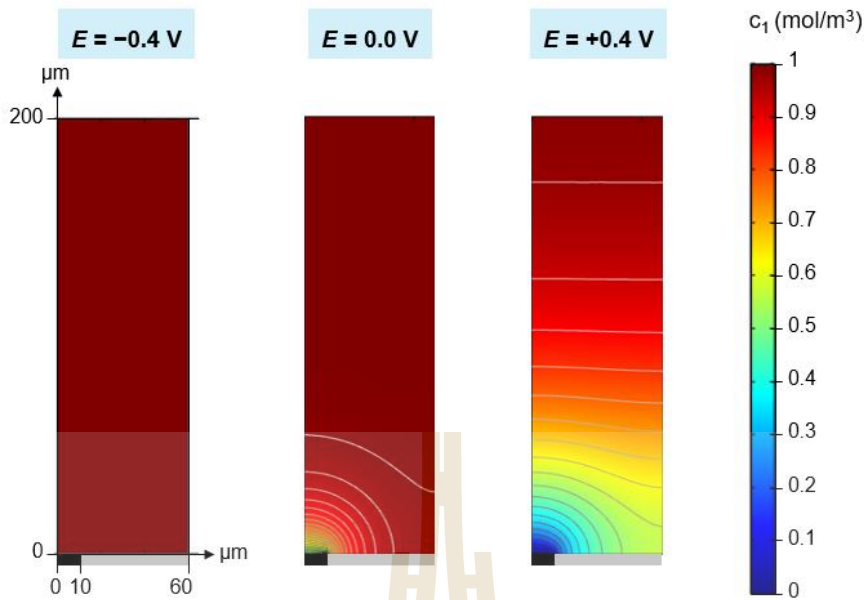
ผลการคำนวณไซคลิกโวลแทมเมตรีของปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ชนิด 1 อิเล็กตรอน ($A \rightleftharpoons B + e^-$) ที่อิเล็กโทรดขนาดกว้าง (r) $20 \mu\text{m}$ ยาว (l) 2.0 mm ที่ scan rate (v) 100 mV s^{-1} ที่ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าต่างๆ กัน ($d = 20, 40, 60, 80$ และ $100 \mu\text{m}$) ดังแสดงในภาพที่ 4.93 พบว่าสัญญาณไซคลิกโวลแทมเมตรีมีลักษณะเป็นพีกที่ทุกระยะห่าง d ที่ทำการศึกษา อย่างไรก็ตามเมื่อระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า (d) เพิ่มขึ้น สัญญาณไซคลิกโวลแทมเมตรีที่ได้จะมีค่ากระแสที่จุดสูงสุด (I_p) เพิ่มขึ้น (ตารางที่ 4.8) โดยระยะห่างที่มากกว่าหรือเท่ากับ $80 \mu\text{m}$ ($d \geq 4$ เท่าของขนาดของขั้ว) ให้ค่ากระแสที่จุดสูงสุดเท่ากับค่าสูงสุดที่เป็นไปได้ทางทฤษฎีของ microband electrode ($I_{p,\text{max}} = 2.6 \times 10^{-7} \text{ A}$ ที่ขั้วขนาดกว้าง (r) $20 \mu\text{m}$ ยาว (l) 2.0 mm)



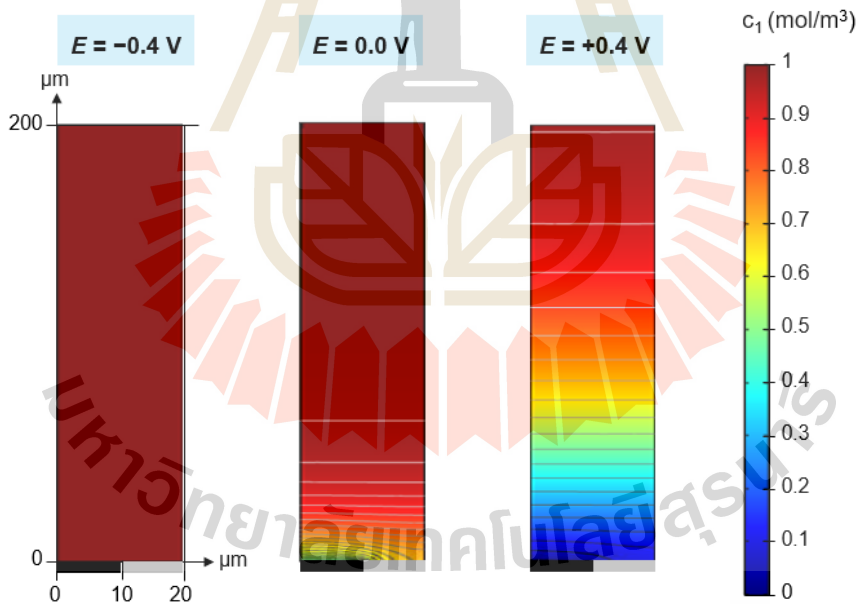
ภาพที่ 4.93 ไชคคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ชนิด 1 อิเล็กตรอน ($A \rightleftharpoons B + e^-$) ที่ขั้วที่มีระยะห่างระหว่างขั้ว (d) ต่างๆ กัน; $r = 20 \mu\text{m}$, $l = 2 \text{ mm}$, $v = 0.1 \text{ V/s}$, $c_1^* = 1 \text{ mol/m}^3$, $c_2^* = 0 \text{ mol/m}^3$, $D_1 = D_2 = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $E_f = 0 \text{ V}$, $k^0 = 10^5 \text{ m/s}$

เมื่อพิจารณาแผนภาพแสดงความเข้มข้น (concentration profiles) ตามภาพที่ 4.94 ($d = 100 \mu\text{m}$) และภาพที่ 4.95 ($d = 20 \mu\text{m}$) จะเห็นได้ว่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่บริเวณผิวของขั้วไฟฟ้าลดลงที่ศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น (สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน) เนื่องจากสารตั้งต้นได้เกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่บริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า เกิดเป็น diffusion layers (แต่ละจุดในสารละลายมีความเข้มข้นไม่เท่ากัน)

ที่ขั้วชนิด $d = 100 \mu\text{m}$ ลักษณะของ diffusion layers เป็นแบบ radial หรือ convergent และมีการซ้อนทับกันเล็กน้อยดังแสดงในภาพที่ 4.94 ในขณะที่ขั้วชนิด $d = 20 \mu\text{m}$ ลักษณะของ diffusion layers มีการซ้อนทับกันมากจนเปลี่ยนลักษณะเป็นแบบ planar หรือ 1D ดังแสดงในภาพที่ 4.95 การแพร่แบบ planar มีประสิทธิภาพต่ำกว่าแบบ convergent ส่งผลให้ขั้วชนิด $d = 20 \mu\text{m}$ มีค่ากระแสที่เกิดขึ้นต่ำกว่าที่ขั้วชนิด $d = 100 \mu\text{m}$ และเป็นเหตุผลที่ทำให้เมื่อระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า (d) เพิ่มขึ้น สัญญาณไซคลิกโวลแทมเมตรีที่ได้จะมีค่ากระแสที่จุดสูงสุด (i_p) เพิ่มสูงขึ้นดังที่พบในภาพที่ 4.93



ภาพที่ 4.94 แผนภาพแสดงความเข้มข้น (concentration profiles) ของไซคลิกโวลแทมเมตรีของปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ชนิด 1 อิเล็กตรอน ($A \rightleftharpoons B + e^-$) ที่ขั้วชนิด $d = 100 \mu\text{m}$, $r = 20 \mu\text{m}$, $v = 0.1 \text{ V/s}$, $c_1^* = 1 \text{ mol/m}^3$, $c_2^* = 0 \text{ mol/m}^3$, $D_1 = D_2 = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $E_f = 0 \text{ V}$, $k^0 = 10^5 \text{ m/s}$



ภาพที่ 4.95 แผนภาพแสดงความเข้มข้น (concentration profiles) ของไซคลิกโวลแทมเมตรีของปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ชนิด 1 อิเล็กตรอน ($A \rightleftharpoons B + e^-$) ที่ขั้วชนิด $d = 20 \mu\text{m}$, $r = 20 \mu\text{m}$, $v = 0.1 \text{ V/s}$, $c_1^* = 1 \text{ mol/m}^3$, $c_2^* = 0 \text{ mol/m}^3$, $D_1 = D_2 = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $E_f = 0 \text{ V}$, $k^0 = 10^5 \text{ m/s}$

อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ระยะห่างระหว่างขั้วที่เพิ่มมากขึ้นจะให้สัญญาณกระแสไฟต่อขั้วสูงขึ้น แต่เมื่อเปรียบเทียบความคุ้มค่าในด้านของการใช้พื้นที่ ในพื้นที่ที่เท่ากันจำนวนขั้วที่บรรจุได้จะมีปริมาณลดลงเมื่อระยะห่างระหว่างขั้วเพิ่มขึ้น ตารางที่ 4.8 แสดงจำนวนขั้วไฟฟ้าที่บรรจุได้บน platform ขนาดยาว 1 cm และค่ากระแสไฟรวมที่จะได้จากทุกขั้วบน platform พบว่ากระแสไฟรวมบน platform มีค่าสูงสุดเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าขนาด (r) 20 μm และระยะห่างระหว่างขั้ว (d) 20 μm ดังนั้นในการผลิตขั้วไฟฟ้า microelectrode array ในโครงการวิจัยนี้จึงเลือกใช้ขั้วไฟฟ้าขนาด (r) 20 μm และระยะห่างระหว่างขั้ว (d) 20 μm

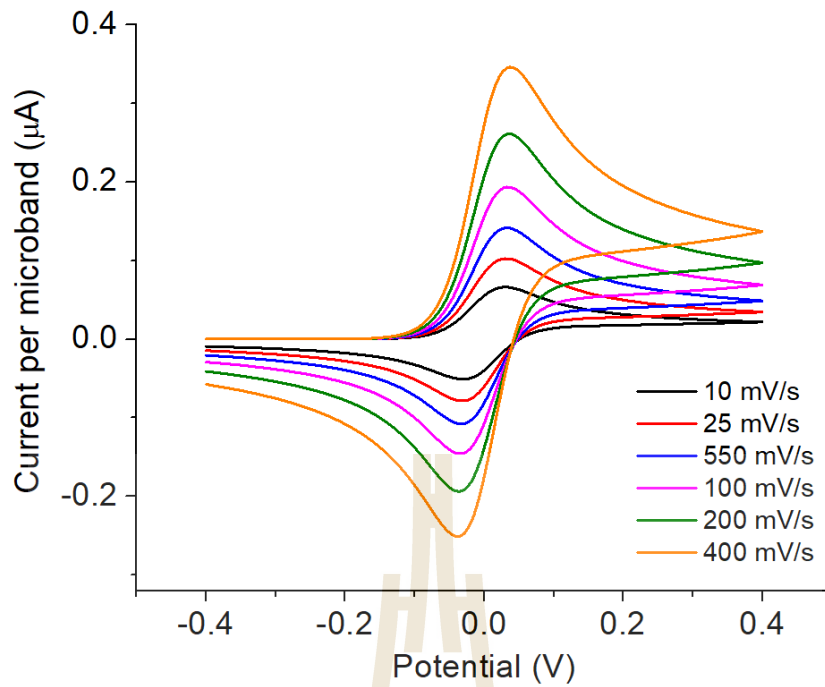
ตารางที่ 4.8 ตารางเปรียบเทียบกระแสไฟต่อขั้วและกระแสไฟรวมที่ขั้วไฟฟ้า microelectrode array ที่มีระยะห่างระหว่างขั้วแตกต่างกัน

Electrode separation (d , μm)	Max. number of bands in 1 cm	Current per band (A)	Total current (A)
20	250	1.92×10^{-7}	4.80×10^{-5}
40	166	2.36×10^{-7}	3.91×10^{-5}
60	125	2.52×10^{-7}	3.15×10^{-5}
80	100	2.60×10^{-7}	2.60×10^{-5}
100	83	2.60×10^{-7}	2.16×10^{-5}

ผลของ scan rates

นอกจากขนาดของขั้วและระยะห่างระหว่างขั้วแล้ว ยังมีปัจจัยอื่นๆ ที่ส่งผลต่อสัญญาณไซคลิกโวลแทมเมตรี ได้แก่ scan rate และจลนพลศาสตร์เคมีไฟฟ้าของปฏิกิริยาที่ทำการศึกษา

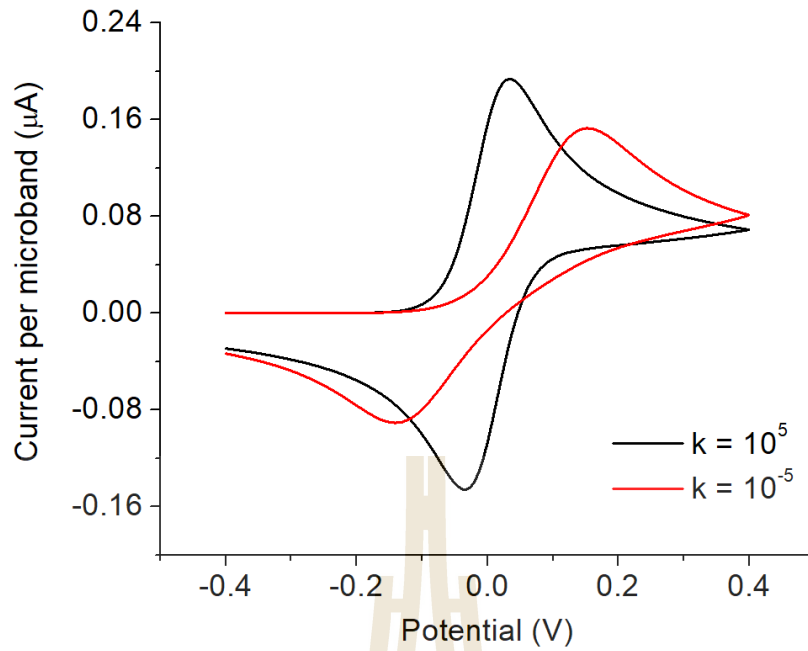
ภาพที่ 4.96 แสดงสัญญาณไซคลิกโวลแทมเมตรีของปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ชนิด 1 อิเล็กตรอน ($A \rightleftharpoons B + e^-$) ที่ scan rates (v) ต่างๆ (10, 25, 50, 100, 200 และ 400 mV s^{-1}) พบว่าเมื่อ scan rate เพิ่มขึ้น พีคที่ได้มีค่ากระแสที่จุดสูงสุด (i_p) สูงขึ้น ดังนั้นเมื่อพิจารณาในด้านความไวของการวิเคราะห์ (sensitivity) การใช้ scan rate สูงจะให้ค่าความไวที่ดีกว่า



ภาพที่ 4.96 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ชนิด 1 อิเล็กตรอน ($A \rightleftharpoons B + e^-$) ที่ scan rates ต่างๆ; $r = 20 \mu\text{m}$, $\square = 2 \text{ mm}$, $c_1^* = 1 \text{ mol/m}^3$, $c_2^* = 0 \text{ mol/m}^3$, $D_1 = D_2 = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $E_f = 0 \text{ V}$, $k^0 = 10^5 \text{ m/s}$, $d = r = 20 \mu\text{m}$

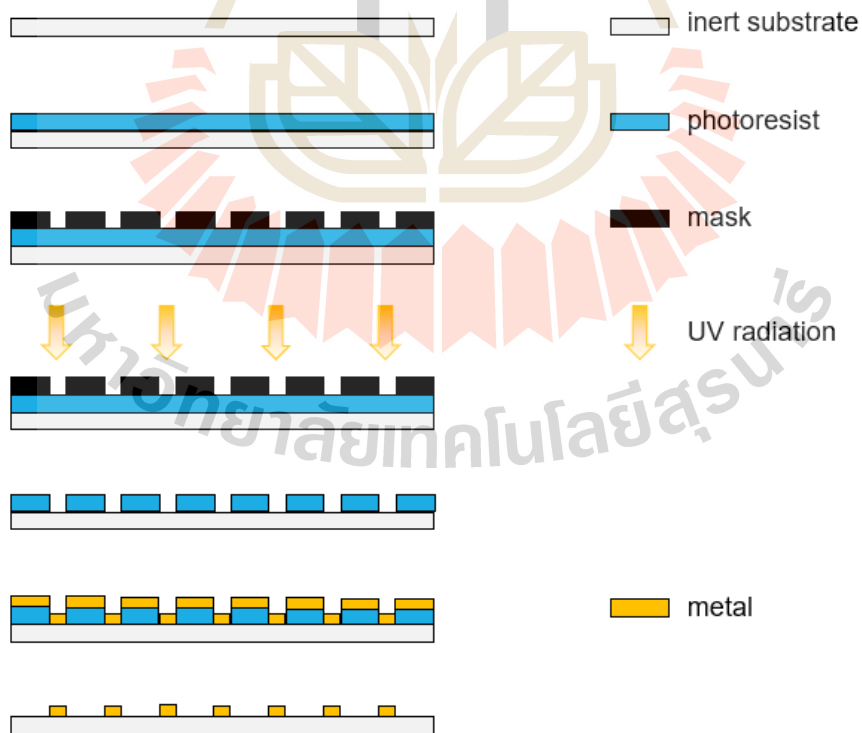
ผลของจลนพลศาสตร์เคมีไฟฟ้า

ภาพที่ 4.97 แสดงสัญญาณไซคลิกโวลแทมเมตรีของปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ชนิด 1 อิเล็กตรอน ($A \rightleftharpoons B + e^-$) ที่มีค่าคงที่การถ่ายโอนอิเล็กตรอน (standard electron transfer rate constants, k^0) ที่ต่างกัน โดย $k^0 = 1 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$ ให้พีคที่สูงกว่า $k^0 = 1 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ นอกจากนี้ที่ $k^0 = 1 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$ ยังให้พีคออกซิเดชันและพีครีดักชันที่อยู่ใกล้กันมากกว่า ทั้งนี้เมื่อเพิ่มค่าของ k^0 สูงกว่า $1 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$ พบว่าสัญญาณไซคลิกโวลแทมเมตรีไม่มีการเปลี่ยนแปลง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าค่า $k^0 = 1 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$ มีค่ามากกว่า mass transport coefficient มาก และปฏิกิริยาจัดเป็นแบบ electrochemically reversible (fast electron transfer kinetics) ในขณะที่ $k^0 = 1 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ ปฏิกิริยาจัดเป็นแบบ electrochemically irreversible (slow electron transfer kinetics) อย่างไรก็ตามการคำนวณในส่วนนี้ได้แสดงให้เห็นว่า ขั้วไฟฟ้าชนิด microelectrode array สามารถใช้วิเคราะห์ได้ทั้งปฏิกิริยาชนิดผันกลับได้และผันกลับไม่ได้ในเชิงเคมีไฟฟ้า



ภาพที่ 4.97 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ชนิด 1 อิเล็กตรอน ($A \rightleftharpoons B + e^-$) ที่ค่า k^0 ต่างๆ; $r = 20 \mu\text{m}$, $l = 2 \text{ mm}$, $v = 0.1 \text{ V/s}$, $c_1^* = 1 \text{ mol/m}^3$, $c_2^* = 0 \text{ mol/m}^3$, $D_1 = D_2 = 1\text{E}^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $E_r = 0 \text{ V}$, $d = r = 20 \mu\text{m}$

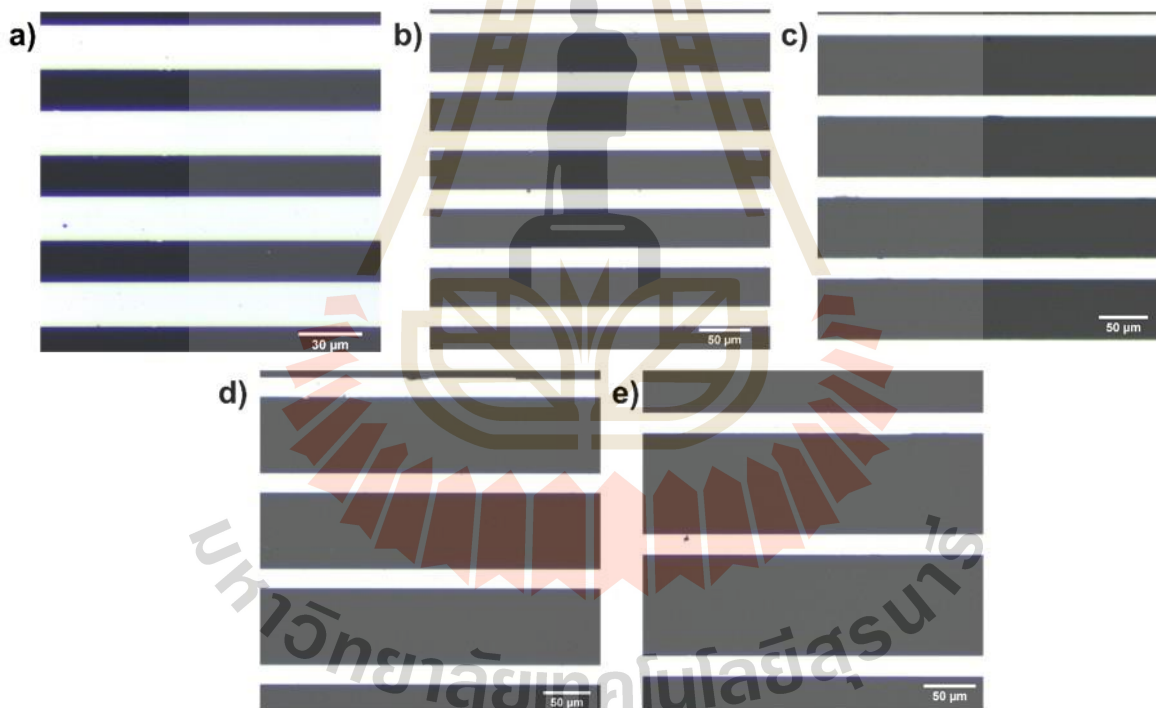
การผลิตขั้วไฟฟ้าด้วยวิธี Photolithography



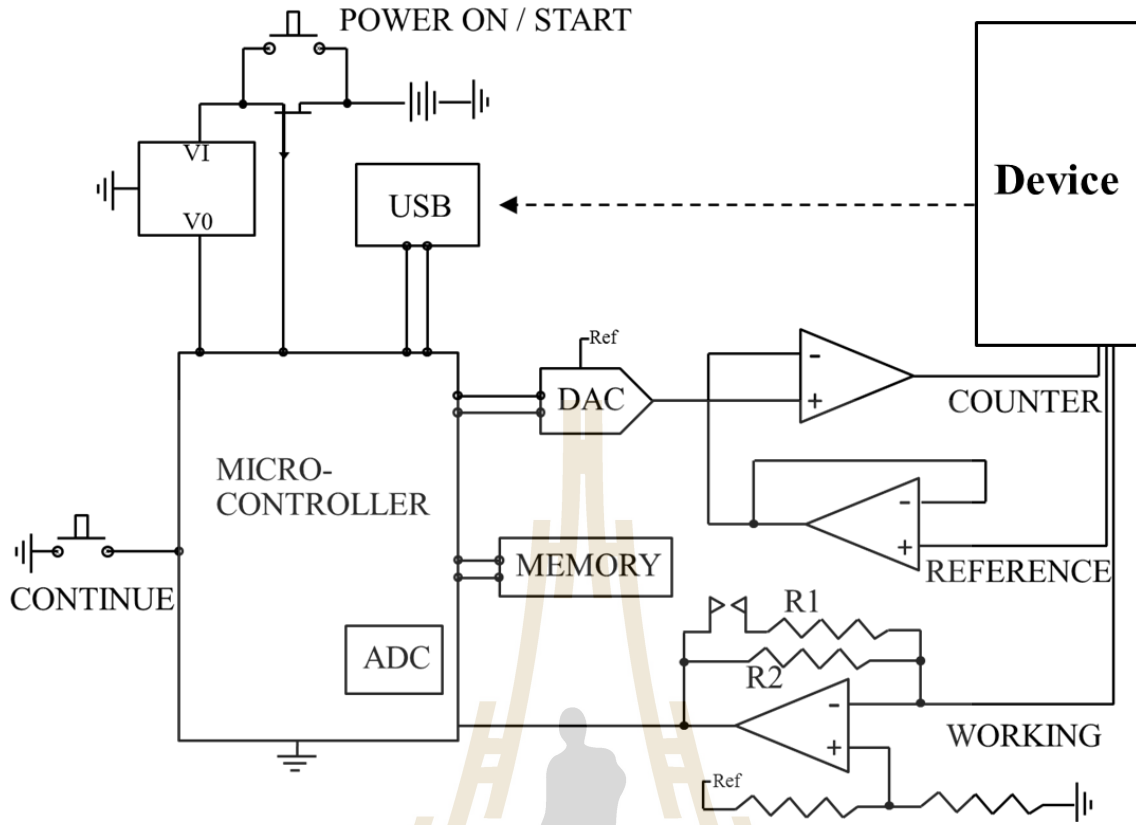
ภาพที่ 4.98 การผลิตขั้วไฟฟ้า microband electrode arrays ด้วยวิธี Photolithography



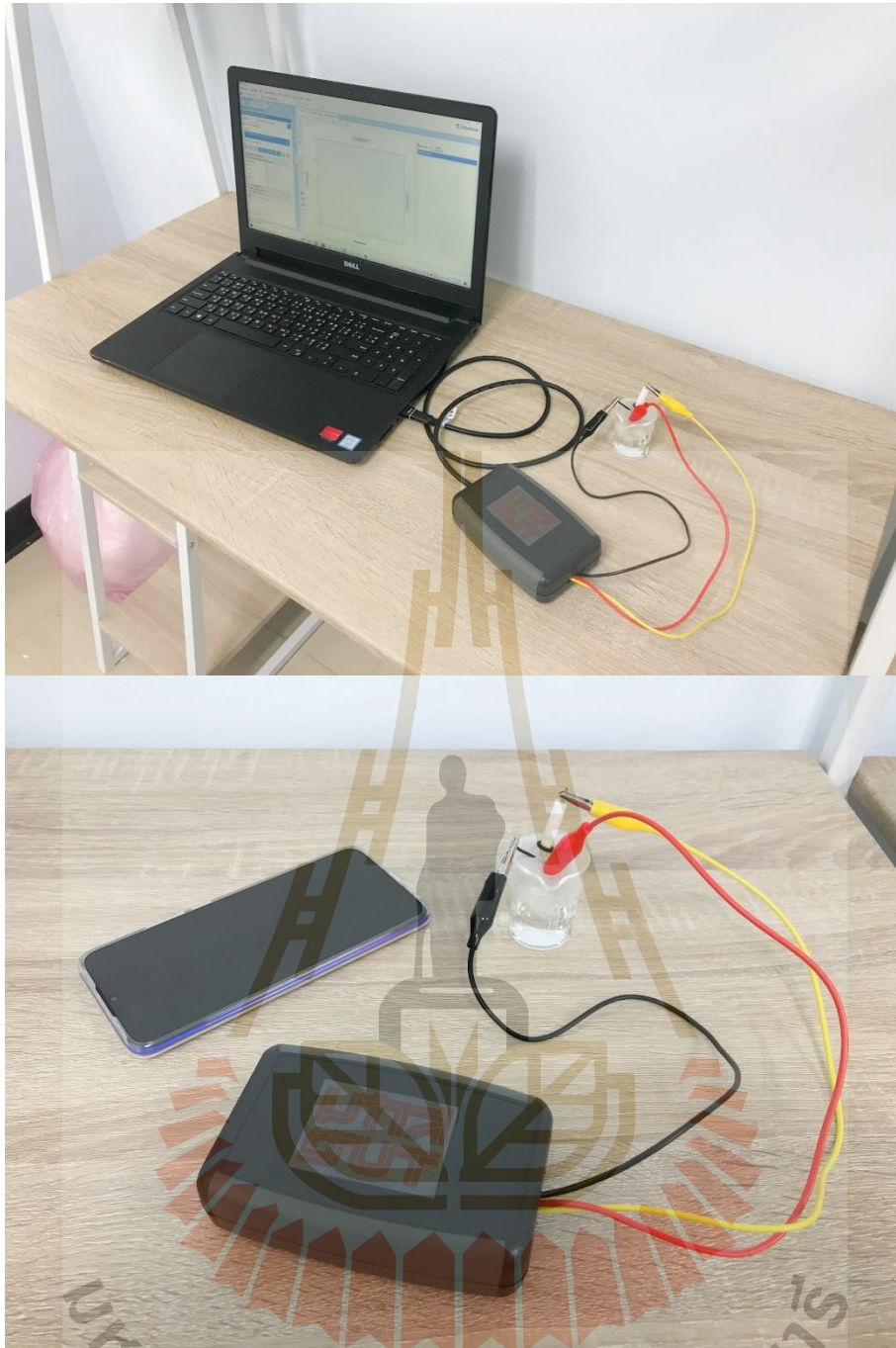
ภาพที่ 4.99 ภาพถ่าย silver microband electrode arrays ขนาด $r = 20 \mu\text{m}$, $d = 20 \mu\text{m}$



ภาพที่ 4.100 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์ของ silver microband electrode arrays ขนาด $r = 20 \mu\text{m}$ ที่มีระยะห่างระหว่างอิเล็กโทรดต่าง ๆ กัน a) $d = 20 \mu\text{m}$ b) $d = 40 \mu\text{m}$ c) $d = 60 \mu\text{m}$ d) $d = 80 \mu\text{m}$ e) $d = 100 \mu\text{m}$



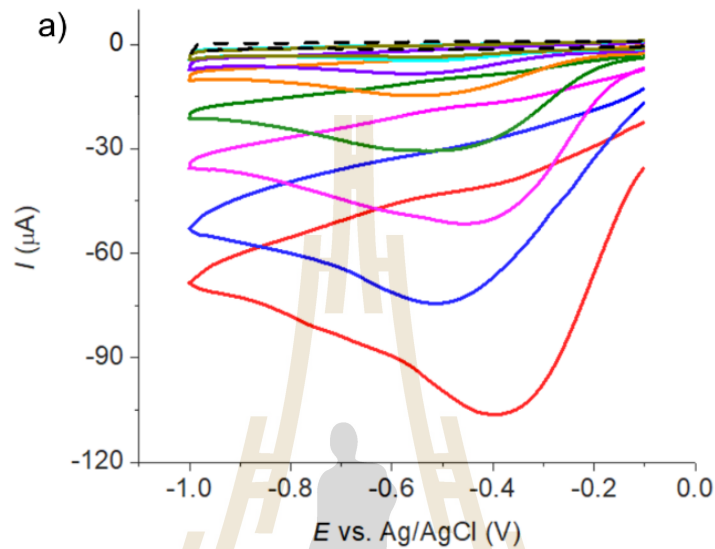
ภาพที่ 4.101 แผนผังวงจรไฟฟ้าของอุปกรณ์เซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้าขนาดพกพา



ภาพที่ 4.102 แสดงอุปกรณ์เซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้าขนาดพกพาเชื่อมต่อกับขั้วไฟฟ้าชนิด microelectrode array และอุปกรณ์ควบคุม (ภาพบน) แสดงการควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ (ภาพล่าง) แสดงการควบคุมด้วยโทรศัพท์เคลื่อนที่ สั่งการผ่านสายเคเบิลหรือ Bluetooth

ตัวอย่างสัญญาณเคมีไฟฟ้าจากชุดอุปกรณ์เซ็นเซอร์

ภาพที่ 4.103 สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ H_2O_2 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้า silver microband electrode array โดยมี linear range ในช่วง 0.0 – 10 mM มีความไวในการวิเคราะห์เท่ากับ $9.84 \pm 0.34 \mu\text{A mM}^{-1}$ และ limit of detection เท่ากับ $47.80 \mu\text{M}$



ภาพที่ 4.103 สัญญาณไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ H_2O_2 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ขั้วไฟฟ้า silver microband electrode array ($r = 20 \mu\text{m}$, $d = 20 \mu\text{m}$) ที่ scan rate 50 mV s^{-1}

การนำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการ

Poster presentation at Materials Thailand: AMF-AMEC 2021 หัวข้อ Adsorptive stripping voltammetry of environmental contaminants at activated carbon modified electrodes: adsorption characteristics and sensing applications นำเสนอโดย นายกীরกิต แก้วเกตู (นักศึกษาผู้ช่วยวิจัยในโครงการ)

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

สรุปผลการวิจัย

5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง

งานวิจัยนี้ให้ศึกษาและพัฒนาวัสดุเพื่อให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่มีประสิทธิภาพ โดยศึกษาสารประกอบออกไซด์สามระบบและอักษกλυทุท์ที่แตกต่างกันสามแบบคือ การเจือ (doping) การปรับปรุงสัณฐาน (morphology control) และการสร้างคอมพอสิต (composite) จากผลการวิจัยพบว่ากλυทุท์ที่ใช้ทั้งสามสามารถพัฒนาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงของสารได้ผ่านกลไกที่แตกต่างกันกล่าวคือ

1. การเจือธาตุที่มีสภาพไฟฟ้าลบต่ำ (Te) ทำให้ระดับพลังงานของแถบเวเลนซ์และแถบตัวนำสูงขึ้น ซึ่งสำหรับ Bi_2WO_6 การเปลี่ยนของระดับพลังงานนี้มีนัยสำคัญมากเนื่องจากทำให้สารตัวอย่างสามารถผลิตสารว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (active species) ได้มากขึ้น ซึ่ง active species เหล่านี้ทำปฏิกิริยาย่อยสลายสารอินทรีย์ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเจือจึงมีประสิทธิภาพสูงขึ้นกว่าเดิม นอกจากนี้การเจือ Te ยังส่งผลให้สารตัวอย่างมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและลดการรวมตัวกันของตัวนำไฟฟ้า (electron-hole pairs) ช่วยให้การเร่งปฏิกิริยาเป็นไปอย่างรวดเร็วขึ้นอีกด้วย
2. การปรับปรุงสัณฐานของสารตัวอย่างโดยใช้เทคนิคการเตรียมสารที่แตกต่างกันทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของสารเปลี่ยนแปลงไป ด้วยเทคนิคการเตรียมแบบเทคนิคไฮโดรเทอร์มัล ทำให้ได้สารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นแผ่นบาง มีพื้นที่ผิวสูงและมีหน้าสัมผัส (exposed facet) ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ทำให้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์สูงกว่าสารชนิดเดียวกันที่ถูกเตรียมด้วยวิธีอื่น (เทคนิคไฮโดรเทอร์มัลแบบที่มีคลื่นไมโครเวฟเป็นตัวช่วยและเทคนิคการหลอมเกลือ) หลายเท่าตัว
3. การสร้างคอมพอสิต ระหว่าง Ag_3PO_4 กับ MCO_2O_4 เมื่อ $\text{M} = \text{Cu}$ และ Zn ทำให้เกิดการถ่ายเทประจุแบบ Z-scheme ซึ่งช่วยให้อิเล็กทรอนิกส์และโฮลที่ถูกสร้างขึ้นเกิดการแยกตัวและเดินทางไปเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวได้ดีขึ้น ลดอัตราการกลับรวมตัวกัน นอกจากนี้ยังพบว่าองค์ประกอบที่แตกต่างกันส่งผลต่อประสิทธิภาพของคอมพอสิตด้วย เนื่องจากทำให้ระดับพลังงานของแถบเวเลนซ์และแถบตัวนำเปลี่ยนแปลง ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันออกซิเดชันจึงต่างกัน

ผลจากงานวิจัยทั้งสามชิ้นแสดงให้เห็นว่ากλυทุท์ที่มีประสิทธิภาพในการปรับปรุงการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และอาจสามารถประยุกต์ใช้องค์ความรู้ที่ได้ในการออกแบบและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆที่เกี่ยวข้องเพื่อการประยุกต์ใช้ทั้งในเชิงพลังงานและสิ่งแวดล้อมต่อไป

5.2 การศึกษาคุณสมบัติระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางเคมีของสารประกอบ Mg_2FeH_6 ที่มีการเติมโลหะ Ni

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการเติม Ni (5 และ 20 wt.%) ต่อคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน กลไกการเกิดปฏิกิริยา และความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ของ Mg_2FeH_6 จากการทดลองพบว่าองค์ประกอบของตัวอย่าง Mg_2FeH_6 ที่เตรียมได้ประกอบด้วยของผสมระหว่าง Mg_2FeH_6 และ MgH_2 เกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจน 1 ขั้นตอนที่อุณหภูมิเริ่มต้นประมาณ 250 °C และมีความจุไฮโดรเจน 5.40 wt.% H_2 สำหรับตัวอย่าง Mg_2FeH_6 ที่มีการเติม Ni ปริมาณ 5 wt.% พบว่ามีเฟสของ Mg_2NiH_4 เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา $2MgH_2 + Ni \rightarrow Mg_2NiH_4$ จึงเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนขั้น 2 ขั้นตอนคือการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ Mg_2NiH_4 ที่อุณหภูมิ 170 °C และการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ Mg_2FeH_6 ที่อุณหภูมิ 220-275 °C เกิดเฟส Mg_2Ni , Fe และ Mg หลังการปลดปล่อยไฮโดรเจน สำหรับตัวอย่าง Mg_2FeH_6 ที่มีการเติม Ni ปริมาณ 20 wt.% พบว่าเฟส Mg_2Ni ที่เกิดขึ้นจากการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ Mg_2NiH_4 เกิดปฏิกิริยาต่อกับ Mg_2FeH_6 เกิดเป็นควอเทอนารีไฮไดรด์คือ $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$ ซึ่งเกิดปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับ Mg_2FeH_6 และมีเฟสที่เกิดขึ้นหลังปฏิกิริยาปลดปล่อยไฮโดรเจนได้แก่ Mg_2Ni , Fe และ Mg นอกจากนี้ $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$ ที่เกิดขึ้นยังทำให้อุณหภูมิเริ่มต้นของการปลดปล่อยไฮโดรเจนของ Mg_2FeH_6 ลดลงถึง 55 °C ทำให้ความจุไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น 0.85 wt.% H_2 เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่าง Mg_2FeH_6 ที่มีการเติม Ni ปริมาณ 5 wt.% หลังจากการเกิดปฏิกิริยาแบบเป็นวัฏจักรพบว่าปริมาณสัมพัทธ์ของ MgH_2 ต่อ Mg_2FeH_6 ในตัวอย่าง Mg_2FeH_6 มีปริมาณมากขึ้นเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่เตรียมได้ เป็นการบ่งชี้ว่า Mg_2FeH_6 เกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ไม่ค่อยดีนัก อย่างไรก็ตามสำหรับ Mg_2FeH_6 ที่มีการเติม Ni พบว่า $Mg_2Fe_{0.75}Ni_{0.25}H_6$ ที่เกิดขึ้น สามารถเกิดปฏิกิริยากักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนแบบวัฏจักรได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยเฉพาะตัวอย่าง Mg_2FeH_6 ที่มีการเติม Ni ปริมาณ 20 wt.%

5.3 การศึกษาคุณสมบัติระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางกายภาพของเส้นใยคาร์บอนระดับนาโน (ACNF) ที่มีการเติมโลหะ Ni

การดูดซับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้องของเส้นใยคาร์บอนระดับนาโน (ACNF/PVP) ที่เตรียมโดยวิธีการคาร์บอนโซลและการกระตุ้นทางเคมีของโพลีอะครีโลไนไตรล์ (PAN)-โพลีไวนิลไพโรลิโดน(PVP) นาโนไฟเบอร์ และเติมด้วย 5-20 wt. % นิลเกิล ACNF* มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (SBET) และปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (V_{tot}) ของ 763.4 m^2/g และ 0.41 m^3/g ตามลำดับ และยังคงสภาพการเป็นเส้นใยในเช่นเดิมหลังการถูกเติมด้วยโลหะนิกเกิล เส้นใยคาร์บอนระดับนาโนเมตรหลังถูกเติมด้วยโลหะนิกเกิล 5 wt.% แสดงการกระจายตัวที่ดี (5-10 nm) ในขณะที่ตัวอย่างการเติมโลหะนิกเกิล 20 wt.% ส่งผลเกิดการรวมตัวกันของโลหะนิกเกิล ซึ่งส่งผลให้ ACNF*-5% Ni สามารถในการดูดซับไฮโดรเจนสูงสุดถึง 1.33 wt. % H_2 ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 50 bar (ตัวอย่างอื่นๆสามารถสามารถในการดูดซับไฮโดรเจน 0.4-0.44 wt. % H_2 ยังสามารถดูดซับไฮโดรเจนได้ 0.55-2.12 wt. % H_2 ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 20-100 bar และความสามารถในการกักเก็บเมื่อครบ 10 รอบ มีความจุเฉลี่ย 1.17 wt. % H_2 ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 50 bar การคำนวณทางคอมพิวเตอร์และการทดลองยืนยันปฏิกิริยาระหว่างนิกเกิลและเฮเทอโรอะตอม ($E_b = 826 \text{ kJ/mol}$) ซึ่งนำไปสู่การกระจายตัวที่ดีของอนุภาคนิกเกิลระดับนาโน ผลลัพธ์นี้ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของปฏิกิริยาสำหรับการดูดซับไฮโดรเจนและป้องกัน

การรวมตัวของอนุภาคนิลเกิดเมื่อการกักเก็บไฮโดรเจน 10 รอบ ผลการศึกษา Ni K-edge XANES ระหว่างการดูดซับไฮโดรเจนแสดงขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (absorption edge) ที่คงที่ บ่งบอกถึงจำนวนอิเล็กตรอนล้อมรอบและเลขออกซิเดชันของโลหะนิกเกิล การเพิ่มขึ้นของความเข้มของขอบส่วนที่เป็นยอดของสเปกตรัม (white line) บ่งบอกถึงการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากโลหะนิกเกิลไปยังไฮโดรเจนในระหว่างการดูดซับ เนื่องจากไฮโดรเจนมีค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตีมากกว่าโลหะนิกเกิล นอกจากนี้สเปกตรัม Ni K-edge XANES ที่จำลองขึ้นจากการคำนวณทางเคมี (8H-20H) ยืนยันว่าโลหะนิกเกิลแบ่งปันอิเล็กตรอนให้กับไฮโดรเจนเพื่อสร้างพันธะนิกเกิล-ไฮโดรเจน (Ni-H) และกลไกการดูดซับไฮโดรเจนไม่ได้เป็นเพียงการดูดซับทางเคมีของอะตอมไฮโดรเจนที่ดูดซับไปยังอนุภาคนาโนของ Ni เท่านั้น แต่ยังรวมถึงการดูดซับทางกายภาพและการรั่วไหลของไฮโดรเจนอีกด้วย

5.4 การศึกษาคุณสมบัติระบบกักเก็บไฮโดรเจนด้วยวิธีดูดซับทางกายภาพของวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้น (HCS) ที่มีการเติมโลหะ Ni

จากการศึกษาคุณสมบัติการดูดซับและคายไฮโดรเจนของวัสดุคาร์บอนโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้น (Hierarchical carbon scaffold, HCS) ที่มีการเติมโลหะ Ni ในปริมาณ 2-10 wt. % ด้วยวิธี impregnation ซึ่งการใช้เมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซินเป็นแหล่งคาร์บอนในการเตรียม HCS นั้น ทำให้วัสดุคาร์บอนที่ได้ มีอะตอมของ N และ O กระจายตัวอยู่ในโครงสร้าง จากการศึกษาค้นสมบัติการดูดซับไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 298 K พบว่า ตัวอย่าง HCS ที่เติมโลหะ Ni ในปริมาณ 2 wt.% มีความจุไฮโดรเจนสูงที่สุดอยู่ที่ 0.87-2.4 wt. % เมื่อทำการทดสอบการดูดซับที่สภาวะความดันแก๊สไฮโดรเจน 20-100 bar ดังนั้น ตัวอย่างนี้จึงถูกนำมาศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับ คุณสมบัติทางเคมี ความเสถียรในการทำปฏิกิริยาดูดซับและคายไฮโดรเจน ประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง PEMFC และกลไกการดูดซับไฮโดรเจน โดยพบว่า คุณสมบัติของโครงสร้างรูพรุนแบบลำดับชั้นของ HCS ยังคงไม่เปลี่ยนแปลง แต่หลังจากการเติมโลหะ Ni พื้นที่ผิวและปริมาตรรวมของรูพรุนมีค่าลดลงเล็กน้อย(จาก 1554 to 1429 m²/g และ 1.41-12.8 mL/g ตามลำดับ) จากการทดสอบการทำปฏิกิริยาดูดซับและคายไฮโดรเจนจำนวน 8 รอบ (ที่ T = 298 K และ P(H₂) = 50 bar) ของตัวอย่าง HCS-2%Ni (น้ำหนัก ~0.72 g. ที่บรรจุลงในถ้วยใส่ตัวอย่างขนาด 3.25 mL) พบว่า ความจุไฮโดรเจนโดยปริมาตรและน้ำหนักของตัวอย่างโดยเฉลี่ยอยู่ที่ 18.25 gH₂/L และ 1.25 wt. % ตามลำดับ และสามารถให้กำลังไฟฟารวมที่ผลิตได้จากเซลล์เชื้อเพลิงคงที่ที่ 0.7 Wh. อันตรกิริยาระหว่างอนุภาคของโลหะ Ni ระดับนาโนและอะตอมต่างชนิดที่อยู่ในโครงสร้างของ HCS ได้รับการยืนยันทั้งจากการทดลองและในทางทฤษฎี โดยพบว่า มีพันธะ Ni-N, Ni-O และ CO-Ni (จากผลการศึกษาด้วยเทคนิค Ni 2p และ O 1s XPS) และมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ 5.41 eV (ซึ่งมีค่าสูงเป็นสองเท่าของค่าพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่าง Ni และคาร์บอนปกติ) การเติมโลหะ Ni ในปริมาณที่เหมาะสมและอันตรกิริยาระหว่าง Ni-HCS ทำให้อนุภาคโลหะ Ni ระดับนาโนมีการกระจายตัวที่ดีและมีขนาดเล็กบนพื้นผิวของ HCS ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสำหรับการเกิดปฏิกิริยาดูดซับไฮโดรเจนที่สูง อีกทั้งยังช่วยป้องกันการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคโลหะ Ni เมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาดูดซับและคายไฮโดรเจนหลายรอบ สำหรับการศึกษาค้นสมบัติการดูดซับไฮโดรเจนด้วยวิธีการสร้างแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์และการทดลอง สามารถยืนยันได้ว่า นอกจากการเกิดการดูดซับทางเคมีของไฮโดรเจน และการดูดซับแบบ Kubas

ของไดไฮโดรเจนเชิงซ้อนบนอนุภาคโลหะ Ni ระดับนาโนโดยการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจาก Ni ไปยัง ไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับแล้ว ยังมีการดูดซับทางกายภาพและการเกิด spillover ร่วมด้วย

5.5 การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพที่ใช้ชีวไฟฟ้าแอนโนดที่ดัดแปรด้วยเอนไซม์แซนทีนออกซิเดส

การพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพโดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถทำได้โดยใช้เอนไซม์แซนทีนออกซิเดส ซึ่งทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของแซนทีนได้อย่างจำเพาะเจาะจง เพื่อให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่มีประสิทธิภาพระหว่างเอนไซม์และพื้นผิวชีวไฟฟ้า การใช้โพลิเมอร์ที่มีสารเชิงซ้อนของออสเมียมเป็นตัวกลาง (mediator) ในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจะช่วยให้ระยะทางในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนลดลงและเพิ่มประสิทธิภาพในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนให้ดีขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้แล้วการดัดแปรชีวไฟฟ้าด้วยที่มีพื้นผิวสูงอย่างท่อคาร์บอนนาโนก็ช่วยทำให้มีเอนไซม์มายึดเกาะที่พื้นผิวชีวไฟฟ้ามากขึ้น ทำการศึกษาถึงสถานะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาของแซนทีนออกซิเดสบนชีวไฟฟ้า พบว่าที่ pH สูงกว่า 8 เป็นสถานะที่ทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างเอนไซม์และโพลิเมอร์ออสเมียม ทำให้ได้ค่าความหนาแน่นของกระแสที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแซนทีนสูงกว่าที่ค่า pH ช่วงกรด

เมื่อทำการต่อชีวไฟฟ้าแอนโนดที่เตรียมได้จากเอนไซม์แซนทีนออกซิเดสกับชีวไฟฟ้าแคโทดที่ได้จากการตรึงเอนไซม์สองชนิด คือ ฮอร์สเซอร์ราติส เพอร์ออกซิเดส และกลูโคสออกซิเดส จะได้ระบบเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพที่ใช้เชื้อเพลิงเป็นสารอินทรีย์ ในที่นี้คือ แซนทีนและกลูโคส โดยพบว่าค่าความหนาแน่นของพลังงานสูงสุดเท่ากับ 9.0 ไมโครวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่ค่าศักย์ไฟฟ้า 0.25 โวลต์ และให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้น 0.45 โวลต์ ในสารละลายที่มีแซนทีนเข้มข้น 500 ไมโครโมลาร์และกลูโคส 100 มิลลิโมลาร์ โดยเมื่อใช้ไฮโปแซนทีน 500 ไมโครโมลาร์ และกลูโคส 100 มิลลิโมลาร์เป็นสารเชื้อเพลิง จะได้ค่าความหนาแน่นของพลังงานสูงสุดเท่ากับ 16.4 ไมโครวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ศักย์ไฟฟ้า 0.3 โวลต์ และให้ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นได้สูงสุด 0.54 โวลต์ ซึ่งจากผลการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพที่มีเอนไซม์แซนทีนออกซิเดสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานี้ สามารถใช้หลักการที่เซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพที่สามารถจ่ายพลังงานในรูปแบบของศักย์ไฟฟ้าโดยขึ้นกับความเข้มข้นของสารที่เป็นเชื้อเพลิง ในการสร้างอุปกรณ์เซนเซอร์การวิเคราะห์ปริมาณชนิดที่ให้พลังงานในตนเอง (Self-powered sensor) ได้ ภายในอนาคต

5.6 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาจากสารประกอบเชิงซ้อน Ni-dinuclear ในปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจน

ทำการพัฒนาการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาการแยกสลายน้ำด้วยไฟฟ้า โดยมุ่งเน้นที่ปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจนในสภาวะกรด โดยทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน Ni-dinuclear (Ni-Paco) ซึ่งมีรูปแบบโครงสร้างที่คล้ายคลึงกับสารที่อยู่บริเวณเร่งปฏิกิริยา (active site) ของเอนไซม์ Hydrogenase ซึ่งเป็นกับการเร่งปฏิกิริยาของไฮโดรเจน จากผลการศึกษาคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวในสภาวะกรดด้วยชีวไฟฟ้าชนิดหมุนได้ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Paco สามารถทำงานได้ดีในสภาวะกรด เมื่อทำการดัดแปรลงบนชีวไฟฟ้ากลาสคาร์บอน และเมื่อทำการดัดแปรชีวไฟฟ้าด้วยวัสดุกราฟีนออกไซด์ที่ผ่านการรีดิวซ์ลงไปก่อนที่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-Paco จะทำให้ได้ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเกือบ 2 เท่าตัว เมื่อเทียบกับชีวไฟฟ้าที่ดัดแปรด้วยโมเลกุลของ Ni-Paco เพียงอย่างเดียว จากนั้นเพื่อให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพสูงสุด จึงมีการศึกษาปริมาณของสารเชิงซ้อนเชิงซ้อน Ni-Paco ที่

เติมลงไปบนขั้วไฟฟ้า โดยจากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า ที่ความเข้มข้นของ Ni-Paco 10 mM ปริมาตร 20 ไมโครลิตร จะสามารถลดค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัวของปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนให้มีค่า -0.69 โวลต์ เมื่อเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง SCE และให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาการผลิตไฮโดรเจนเท่ากับ 94 มิลลิแอมแปร์ ต่อตารางเซนติเมตร

5.6 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในกลุ่มวัสดุกึ่งตัวนำผสมโลหะ (Heusler alloy) และกลุ่มวัสดุออกไซด์ (Oxide-based thermoelectric)

การศึกษาและพัฒนาวัสดุที่จะใช้ในการทำเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อประดิษฐ์ต้นแบบการแปลงพลังงานไฟฟ้าเป็นความเย็นและการแปลงพลังงานความร้อนเป็นไฟฟ้า ซึ่งในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ใช้ในการทำนั้นมี 2 ชนิดคือ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์ ($\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ และ AgFeO_2) และวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกึ่งตัวนำผสมโลหะ (AgSe , SnSe และ SnS) โดยการเตรียมด้วยวิธีการอย่างง่าย เช่น การตกตะกอนร่วม บดผสมแบบเชิงกล และวิธีไฮโดรเทอร์มอล เพื่อให้วัสดุมีคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี

ผลการศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของชิ้นงานเทอร์โมอิเล็กทริก Ag_2Se ที่ผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน (hot-pressing) ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 150, 200 และ 500 องศาเซลเซียส พบค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่แตกต่างกัน ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน ชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีค่าคงที่สัมประสิทธิ์ซีเบคสูงที่สุดเท่ากับ -157.01 ไมโครโวลต์ต่อเคลวิน ($\mu\text{V}/\text{K}$) และชิ้นงานเทอร์โมอิเล็กทริกซิลเวอร์ซีลีไนต์ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส มีค่าคงที่สัมประสิทธิ์ซีเบคต่ำที่สุดเท่ากับ -100.07 ไมโครโวลต์ต่อเคลวิน จากการทดสอบค่าความต้านทานทางไฟฟ้า (electrical resistivity) ของชิ้นงานเทอร์โมอิเล็กทริก Ag_2Se ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน (hot-pressing) ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน คือ 150, 200 และ 500 องศาเซลเซียส พบว่าชิ้นงาน Ag_2Se ที่ถูกอัดขึ้นรูปด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่ำ (150, 200 องศาเซลเซียส) มีค่าค่าความต้านทานทางไฟฟ้าสูงกว่าชิ้นงานที่ถูกอัดขึ้นรูปด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูง (500 องศาเซลเซียส) และการทดสอบค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้า (power factor) ของชิ้นงานเทอร์โมอิเล็กทริก Ag_2Se พบว่าอุณหภูมิในการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน มีผลกระทบอย่างมากต่อค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้า โดยพบว่าชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้าสูงที่สุด คือเท่ากับ 2627.98019 ไมโครวัตต์ต่อมิลลิเคลวิน ($\mu\text{W}/\text{mK}$) ที่อุณหภูมิ 383.15 เคลวิน และชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส แสดงค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้าน้อยที่สุด 858.36 ไมโครวัตต์ต่อมิลลิเคลวิน ที่อุณหภูมิ 303.15 เคลวิน

ผลการศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกโดยวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าการนำไฟฟ้าของตัวอย่างชิ้นงาน SnSe 50:50 เผาที่อุณหภูมิ 300 °C พบว่าชิ้นงาน SnSe 50:50 แสดงคุณสมบัติเป็นทั้งสองแบบ คือ N-Type ที่ช่วงอุณหภูมิ 30 – 210 องศาเซลเซียส และแสดง P-Type ที่ช่วงอุณหภูมิ 211 – 402 องศาเซลเซียส จากผลที่ได้แสดงให้เห็นถึงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของ SnSe 50:50 เผาที่อุณหภูมิ 300 °C นั้นสามารถปรับใช้ตามอุณหภูมิต่ำ (30-80 องศาเซลเซียส) และปรับใช้ที่อุณหภูมิสูง (210 - 400 องศาเซลเซียส) สาเหตุที่ตัวอย่าง SnSe 50:50 เผาที่อุณหภูมิ 300 °C แสดงพฤติกรรมเช่นนี้เนื่องจากการที่ตัวอย่างได้รับอุณหภูมิจนทำให้โครงสร้างผลึก SnSe เปลี่ยนจากโครงสร้างลูกบาศก์กลายเป็นโครงสร้างเตตระโกนอล เพราะมี

ความสมมาตรมากขึ้น ค่าคงที่แลตทิซ SnSe จะเปลี่ยนแปลงเสมอเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากผลข้างต้นเราสามารถประยุกต์ใช้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Ag_2Se และ SnSe กับอุปกรณ์ที่ต้องการอุณหภูมิสูงหรือต่ำได้ตามที่ต้องการ อาทิ เช่น อุปกรณ์แปลงพลังงานความร้อนจากร่างกายมนุษย์เป็นพลังงานไฟฟ้า อุปกรณ์แปลงพลังงานความร้อนจากเตาเผาอุณหภูมิสูงเป็นพลังงานไฟฟ้า เป็นต้น

ในการประดิษฐ์เครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัด จะใช้การนำความเย็นจากตัวทำความเย็นเทอร์โมอิเล็กทริกไปยังส่วนต่าง ๆ ของร่างกายของผู้ใช้งาน โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการฟื้นฟูร่างกายจะต้องควบคุมให้อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 5-15 องศาเซลเซียส โดยเครื่องบำบัดด้วยความเย็นนี้จะประกอบด้วยส่วนประกอบหลัก 3 ส่วนได้แก่ (1) ส่วนที่ทำหน้าที่ควบคุมความเย็น (2) อุปกรณ์ที่จัดการของเหลวหรือท่อ และ (3) ส่วนที่สัมผัสกับเนื้อเยื่อ (Cooling pad) การลดอาการบาดเจ็บและอาการบวมบวมแผลหลังการผ่าตัดนั้นเป็นเรื่องสำคัญอย่างยิ่ง ซึ่งจะต้องทำทันทีหลังการผ่าตัด โดยทั่วไปจะทำการประคบเย็นภายใน 24 ชั่วโมงแรก การประคบเย็นนี้ถือว่าเป็นวิธีการหนึ่งที่จะช่วยให้แผลของผู้ป่วยหายเร็วขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ จากการสัมภาษณ์กลุ่มลูกค้าทางด้านการศึกษา เช่น กลุ่มนักกีฬาฟุตบอล และกลุ่มผู้ออกกำลังกายที่ฟิตเนส พบว่า ได้มีการใช้ความเย็นในการฟื้นฟูร่างกายของนักกีฬาเพื่อให้นักกีฬาหายจากอาการปวดกล้ามเนื้ออีกด้วย แต่เทคโนโลยีการให้ความเย็นที่ใช้อยู่ เช่น แผ่นประคบเย็น อ่างแช่เย็นและกระติกน้ำเย็นยังไม่มีประสิทธิภาพที่ดีและยังไม่เหมาะสมในการใช้งานเนื่องจากต้องเปลี่ยนน้ำแข็งตลอดเวลาและอุณหภูมิที่ให้อย่างไม่เหมาะสมต่อการฟื้นฟูร่างกาย

5.7 อุปกรณ์ต้นแบบสำหรับการแปลงพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

ทางโครงการได้ทำการพัฒนาต้นแบบผลิตภัณฑ์ ซึ่งมีกระบวนการต่าง ๆ เช่น เขียนแบบผลิตภัณฑ์ การขึ้นรูปชิ้นงานตัวต้นแบบผลิตภัณฑ์ การพัฒนาซอฟต์แวร์สำหรับควบคุมเครื่อง การประกอบและทดสอบประสิทธิภาพต้นแบบการออกแบบรูปแบบผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสมสำหรับลูกค้า การทดสอบมาตรฐานของเครื่อง และการตลาด การประชาสัมพันธ์ การโฆษณา และการออกแสดงสินค้า ตลอดจน การจัดประชุมสัมมนา ระหว่างตัวแทนบริษัทกับผู้เชี่ยวชาญที่เกี่ยวข้องในการพัฒนาผลิตภัณฑ์

จากการดำเนินการที่ผ่านมา ทางโครงการสามารถผลิตเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายที่ทางโครงการได้ผลิตขึ้นเป็นการให้ความเย็นไปยังส่วนต่าง ๆ ของร่างกายผู้ใช้งาน อุณหภูมิที่ใช้ในการฟื้นฟูร่างกายจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 5°C - 15°C ซึ่งสามารถปรับอุณหภูมิให้เหมาะสมตามความต้องการและตามลักษณะของการฟื้นฟูร่างกาย สามารถใช้งานต่อเนื่องได้ 24 ชั่วโมง ทำให้การรักษามีประสิทธิภาพมากกว่าวิธีการเดิมที่ใช้อยู่ อุณหภูมิคงที่ หรือสามารถตั้งอุณหภูมิ ณ ช่วงเวลาการรักษาใด ๆ ได้ตามความเหมาะสมและความคิดเห็นของแพทย์ผู้ทำการรักษา เลือกช่วงอุณหภูมิได้ ทำให้สามารถใช้อุณหภูมิที่เหมาะสมกับการรักษาแผลมากที่สุด นอกจากนี้เครื่องนี้สามารถแสดงค่าอัตราการเต้นของหัวใจได้อีกด้วย ดังนั้น เครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายภายหลังการผ่าตัดจะช่วยลดระยะเวลาในการฟื้นฟูของแผล ลดค่าใช้จ่ายและภาระของผู้พยาบาลต่าง ๆ รวมทั้งช่วยให้ผู้ป่วยมีสุขภาพจิตที่ดี ทางด้านกีฬายังสามารถช่วยให้นักกีฬาหายจากอาการบาดเจ็บเร็วขึ้นซึ่งส่งผลต่อตัวนักกีฬาและสโมสรด้วย

5.8 อุปกรณ์เซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้า

งานวิจัยนี้ได้แสดงคุณสมบัติการป้องกัน electrode fouling ของคาร์บอนนาโนไฟเบอร์ (CNF) และได้นำ CNF ไปใช้ในการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าของสารประกอบชนิดฟีนอลิก พฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีและคุณสมบัติ anti-fouling ของ CNF มีความแตกต่างกันไปตามลักษณะของระบบที่ผันกลับได้และผันกลับไม่ได้ คุณสมบัติ anti-fouling นี้ทำให้สามารถใช้ CNF ในการวิเคราะห์ระบบที่ไม่สามารถผันกลับไม่ได้ซึ่งเกี่ยวข้องกับการก่อตัวของพอลิเมอร์ที่ไม่นำไฟฟ้า จากการใช้รีซินอลเป็นระบบแบบจำลองเราแสดงให้เห็นถึงความจำเพาะ ความไว และขีดจำกัดในการตรวจวัดอิเล็กโทรด CNF ที่ดีเยี่ยม นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลกระทบของวิธีการเตรียมอิเล็กโทรด (แผ่นใยปั่น การพิมพ์สกรีน และการหล่อคาสติ้ง) ตัวทำละลายแบบกระจาย ค่า pH อัตราการสแกน และปริมาณของวัสดุต่อการตอบสนองของโวลแทมเมตรี

นอกจากนี้ งานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีทางไฟฟ้าเคมีสำหรับวิเคราะห์ปริมาณ CHP โดยใช้ขั้วไฟฟ้าทาสีคาร์บอนเปลือย (GC) และขั้วไฟฟ้าทาสีคาร์บอนปรับปรุงด้วยวัสดุสังเคราะห์คอปเปอร์เฮกซะไซยาโนเฟอร์เรต (CuHCF/GC) จากการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของ CHP บนผิวหน้าขั้วไฟฟ้าทาสีคาร์บอนเปลือย (GC) และขั้วไฟฟ้าทาสีคาร์บอนปรับปรุง (CuHCF/GC) ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในไซคลิกโวลแทมเมตรีในรอบที่สิบสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ง่ายกว่าปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในไซคลิกโวลแทมเมตรีในรอบที่หนึ่งของ CHP จึงทำให้สามารถทำการวิเคราะห์ปริมาณ CHP ได้ดียิ่งขึ้นผ่านสัญญาณของปฏิกิริยารีดักชันของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ โดยเมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR, LC-MS, ¹H-NMR และ ¹³C-NMR พบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้น คือ ไดเมอร์ของ (peroxybis(ethane-1,1-diyl)) dibenzene นอกจากผลิตภัณฑ์ไดเมอร์ที่เกิดขึ้นจะสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้ง่ายกว่า CHP แล้ว ยังพบว่าการเปลี่ยนแปลงของพีเอชไม่ส่งผลต่อสัญญาณการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในไซคลิกโวลแทมเมตรีในรอบที่สิบ ดังนั้น การวิเคราะห์ปริมาณ CHP ด้วยวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้จึงสามารถทำได้โดยไม่ต้องอาศัยสารละลายบัฟเฟอร์ ขั้วไฟฟ้าทาสีคาร์บอนเปลือย (GC) และขั้วไฟฟ้าทาสีคาร์บอนปรับปรุง (CuHCF/GC) สามารถถูกนำมาใช้วิเคราะห์ปริมาณ CHP ด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมีที่พัฒนาขึ้นได้ ทั้งเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและแอมเพโรเมตรี โดยระดับความไวจะสูงขึ้นและขีดจำกัดการตรวจวัดจะต่ำลงเมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าปรับปรุงเพราะคุณสมบัติการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีของ CuHCF ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของ CHP ดียิ่งขึ้น วิธีวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นนี้ได้ถูกนำไปประยุกต์ใช้วิเคราะห์ปริมาณ CHP ในตัวอย่างน้ำประปา โดยพบว่ามีการฟื้นคืนค่า (percentage recovery) ที่ดีเยี่ยม ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวิธีที่พัฒนาขึ้นนี้มีความเลือกเฉพาะสูง องค์ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยนี้ถือเป็นพื้นฐานสำคัญที่จะนำไปต่อยอดการประยุกต์ใช้วิธีวิเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมีที่พัฒนาขึ้น รวมไปถึงการนำวัสดุสังเคราะห์คอปเปอร์เฮกซะไซยาโนเฟอร์เรตไปใช้ปรับปรุงผิวหน้าขั้วไฟฟ้าสำหรับวิเคราะห์ปริมาณสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์และไฮโดรเปอร์ออกไซด์อื่นๆต่อไป

อภิปรายผลและข้อเสนอแนะ

การพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีประสิทธิภาพสูงคือการเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค การเพิ่มการนำไฟฟ้า และการลดการนำความร้อน ซึ่งการเติมสารที่มีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดี อาทิ ซิลเวอร์ (Silver, Ag) คอปเปอร์ (Copper, Cu) ลงในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในปริมาณที่เหมาะสม เป็นการช่วยปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าของสารเทอร์โมอิเล็กทริกให้ดีขึ้นได้

สรุปผลลัพธ์ของโครงการ

มีผลงานตีพิมพ์แล้ว 16 เรื่อง ดังนี้

1. Waehayee, A., Pongsawakul, C., Ngoipala, A., Phonsuksawang, P., Jiamprasertboon, A., Wannapaiboon, S., Nakajuma, H., Butburee, T., Suthirakun, S., Siritanon, T. Promoting superoxide generation in Bi₂WO₆ by less electronegative substitution for enhanced photocatalytic performance: an example of Te doping. *Catalysis Science & Technology*, 11, 2021, 6291 (Q1, JIF=5.72).
2. Jiamprasertboon, A., Phonsuksawang, P., Sunkhunthod, C., Sertwatsana, S., Wet-osot, S., Kamkaew, A., Siritanon, T. {001} facet exposed Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb₂O₉ nanosheet: An effective visible light responsive photocatalyst for wastewater treatment. *Materials Research Bulletin*. 114, 2021, 111501 (Q1, JIF=4.64).
3. Kaewket K., Karuwan C., Sonsupap S., Maensiri S., Ngamchuea K. Anti-fouling Effects of Carbon Nanofiber in Electrochemical Sensing of Phenolic Compounds, *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, 168 (6), 067501 111501 (Q1, JIF=4.31).
4. Thiangviriyaya S., Plerdsranoy P., Hagenah A., Le T.T., Kidkhunthod P., Utke O., Dornheim M., Klassen T., Pistidda C., Utke R. Effects of Ni-loading contents on dehydrogenation kinetics and reversibility of Mg₂FeH₆. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021, 46, 32099 (Q1, JIF=5.82).
5. Thaweelap N., Plerdsranoy P., Poo-arporn Y., Khajondetchairit P., Suthirakun S., Fongkaew I., Hirunsit P., Chanlek N., Utke O., Pangon A., Utke R. Ni-doped activated carbon nanofibers for storing hydrogen at ambient temperature: Experiments and computations. *Fuel* 2021, 288, 119608 (Q1, JIF=6.61).
6. Plerdsranoy P., Thaweelap N., Poo-arporn Y., Khajondetchairit P., Suthirakun S., Fongkaew I., Chanlek N., Utke O., Pangon A., Utke R. Hydrogen adsorption of O/N-rich hierarchical carbon scaffold decorated with Ni nanoparticles: Experimental and computational studies. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021, 46, 5427-5440 (Q1, JIF=5.82).

7. Dansirima P., Pagon A., Utke O., Utke R. Dehydrogenation kinetics of MgH₂-based hydrogen storage tank at different operating temperature and mass flow rates. *International Journal of Hydrogen Energy* 2022, 47, 7351-7361 (Q1, JIF=5.82).
8. Thongtan P., Thiangviriyaya S., Utke O., Utke R. MgH₂-based hydrogen storage tank: Kinetics, reversibility, and MWCNTs content. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2022, 163, 110578 (Q2, JIF=3.99).
9. Chochanon Moonla, Sukanya Jankhunthod, Kamonwad Ngamchuea, Copper hexacyanoferrate as a novel electrode material in electrochemical detection of cumene hydroperoxide, *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, 168, 116507 (Q1, JIF=4.31).
10. Pinyou, P.; Blay, V.; Kamkaew, A.; Chansaenpak, K.; Kampaengsri, S.; Jakmunee, J.; Tongnark, M.; Reesunthia, I.; Khonru, T. Wiring Xanthine Oxidase using an Osmium-Complex-modified Polymer for Application in Biosensing. *ChemElectroChem* 2022 in press (Q1, JIF = 4.59)
11. Sangkhaoartyon P., Sonsupap S., Pinitsoontorn S., Maensiri S., Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Metal Doped CeO₂ Nanostructure Prepared by Egg White Solution Method. *Journal of Electronic Materials* 2022, on process (Q2, JIF=1.9)
12. Sonsupap S., Chanlek N., Kidkhunthod P., Sinprachim T., Maensiri S., Synthesis and Electrochemical Properties of Electrospun Cerium Oxide (CeO₂) Nanoparticles/ Carbon Nanofibers 2022, *Journal of Electronic Materials* 2022, on process (Q2, JIF=1.9)
13. Kalawa, O., Sichumsaeng, T., Kidkhunthod, P., Chanlek, N. and Maensiri, S., Ni-doped MnCo₂O₄ nanoparticles as electrode material for supercapacitors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 33, 2022, 4869–4886 (Q2, JIF=2.478)
14. Siwawongkasem K., Senanon W., Maensiri S., Hydrothermal Synthesis, Characterization, and Electrochemical Properties of MnO₂ Titanate Nanotubes (MnO₂ TNTs), *Journal of Electronic Materials* 2022, on process (Q2, JIF=1.9)
15. Lisund, S.; Blay, V.; Muamkhunthod, P.; Thunyanon, K.; Pansalee, J.; Monkrathok, J.; Maneechote, P.; Chansaenpak, K.; Pinyou, P. Electrodeposition of Cobalt Oxides on Carbon Nanotubes for Sensitive Bromhexine Sensing. *Molecules* 2022, 27, 4078. (Q1, JIF = 4.412)
16. Waehayee, A., Singesen, S., Duangkamol, C., Nakajima, H., Sangkhun, W., Butburee, T., Kamkaew, A., Suthirakhun, S., Siritanon, T. (2022) Interfacial defects induced Z-scheme formation in Ag₃PO₄/MCo₂O₄ (M= Cu, and Zn) heterostructures for enhanced dye photodegradation and benzylamine selective photooxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 430, 113956. (Q1, JIF = 5.141)

การนำเสนอผลงานทางวิชาการ

1. Poster presentation at Materials Thailand: AMF-AMEC 2021 หัวข้อ Adsorptive stripping voltammetry of environmental contaminants at activated carbon modified electrodes: adsorption characteristics and sensing applications นำเสนอโดย นายกীরกิต แก้วเกตู (นักศึกษาคณะวิทยาศาสตร์ช่วยวิจัยในโครงการ)

ต้นแบบผลิตภัณฑ์ – ระดับห้องปฏิบัติการ

1. ต้นแบบเทอร์โมอิเล็กทริกฟลูอิดผสม Flexible Ag₂Se thermoelectric materials
2. ต้นแบบถังกักเก็บไฮโดรเจนที่เชื่อมต่อกับเซลล์เชื้อเพลิง MgH₂-based hydrogen storage tank
3. ต้นแบบเซ็นเซอร์เคมีไฟฟ้า Microelectrode array for sensing application

การนำไปใช้ประโยชน์

ผลการศึกษาทั้งหมดในงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าความรู้พื้นฐานทางวิชาการเกี่ยวกับวัสดุศาสตร์สามารถนำมาใช้ในการพัฒนาวัสดุที่มีคุณสมบัติที่ต้องการเพื่อการประยุกต์ใช้ต่าง ๆ ได้ ซึ่งองค์ความรู้และการค้นพบที่ได้จากงานวิจัยนี้จะเป็นประโยชน์ต่อการนำไปใช้ในการศึกษาพัฒนาวัสดุอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องตลอดจนการนำไปใช้ในเครื่องมือ ต้นแบบ อุปกรณ์ต่าง ๆ ต่อไป โดยงานวิจัยนี้

1. พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงที่สามารถเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่ไม่ต้องการในแหล่งน้ำได้ อาจนำไปสู่การใช้ประโยชน์ในการบำบัดน้ำและสิ่งแวดล้อม
2. พัฒนาวัสดุกักเก็บไฮโดรเจนประสิทธิภาพสูงทั้งสำหรับการกักเก็บเชิงเคมีและเชิงกายภาพ ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาอุปกรณ์กักเก็บไฮโดรเจนอันเป็นส่วนหนึ่งของระบบนิเวศพลังงานสะอาด
3. พัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชีวภาพและวัสดุสำหรับการผลิตแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องในอนาคต
4. ศึกษาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ตลอดจนสร้างต้นแบบเครื่องบำบัดด้วยความเย็นสำหรับการฟื้นฟูร่างกายจากเทอร์โมอิเล็กทริกส์ เป็นประโยชน์ในการฟื้นฟูร่างกายของผู้ป่วยช่วยลดระยะเวลาในการฟื้นฟูของแผล
5. พัฒนาวิธีทางไฟฟ้าเคมีสำหรับวิเคราะห์ปริมาณ cumene hydroperoxide ซึ่งเป็นสารพิษที่มีอันตราย โดยประยุกต์ใช้วิเคราะห์ในตัวอย่างน้ำจริงได้

บรรณานุกรม

1. agency, I. e. Global energy review 2020. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020>.
2. Administration, U. S. E. I. International energy outlook 2021 <http://www.eia.gov/outlooks/ieo/>
3. outlook, G. r. https://www.irena.org//media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Apr/IRENA_GRO_Summary_2020.pdf (accessed December 8, 2020).
4. Thailand Power Development Plan 2015-2036 (PDP2015). https://www.egat.co.th/en/images/about-egat/PDP2015_Eng.pdf (accessed December 8, 2020).
5. Renewable energy outlook Thailand. https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2017/Nov/IRENA_Outlook_Thailand_2017.pdf (accessed December 8, 2020).
6. Hydrogen. <https://www.iea.org/reports/hydrogen> (accessed December 8, 2020).
7. Saur, G. In *Wind-To-Hydrogen Project: Electrolyzer Capital Cost Study*, 2008.
8. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition*. Taylor & Francis: 2007.
9. Sloth, M., 48 hours to build a hydrogen refuelling station, 3 minutes to fuel: 10+ years to profit... *Fuel Cells Bulletin* 2013, 2013 (5), 12-14.
10. DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles. . <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles> (accessed December 8, 2020).
11. von Helmolt, R.; Eberle, U., Fuel cell vehicles: Status 2007. *Journal of Power Sources* 2007, 165 (2), 833-843.
12. Jensen, J. O.; Vestbø, A. P.; Li, Q.; Bjerrum, N. J., The energy efficiency of onboard hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds* 2007, 446-447, 723-728.
13. Roser, M.; Ritchie, H. The International Energy Agency publishes the detailed, global energy data we all need, but its funders force it behind paywalls. <https://ourworldindata.org/iea-open-data>.
14. Koper, M. T. M. In *Fuel cell catalysis: a surface science approach*, 2008.
15. Arvia, A. J.; Bolzán, A. E.; Pasquale, M. Á., Electrocatalysis: A Survey of Fundamental Concepts. In *Catalysis in Electrochemistry*, 2011; pp 17-65.
16. Pinyou, P.; Blay, V.; Muresan, L. M.; Noguier, T., Enzyme-modified electrodes for biosensors and biofuel cells. *Materials Horizons* 2019, 6 (7), 1336-1358.
17. Southcott, M.; MacVittie, K.; Halánek, J.; Halámková, L.; Jemison, W. D.; Lobel, R.; Katz, E., A pacemaker powered by an implantable biofuel cell operating under conditions

mimicking the human blood circulatory system – battery not included. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013, 15 (17), 6278-6283.

18. Zebda, A.; Alcaraz, J.-P.; Vadgama, P.; Shleev, S.; Minteer, S. D.; Boucher, F.; Cinquin, P.; Martin, D. K., Challenges for successful implantation of biofuel cells. *Bioelectrochemistry* 2018, 124, 57-72.
19. Ananikov, V. P., Nickel: The “Spirited Horse” of Transition Metal Catalysis. *ACS Catalysis* 2015, 5 (3), 1964-1971.
20. Evans, D. J.; Pickett, C. J., Chemistry and the hydrogenases. *Chemical Society Reviews* 2003, 32 (5), 268-275.
21. Eul, W.; Moeller, A.; Steiner, N., Hydrogen Peroxide. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk-Othmer, Ed. John Wiley & Sons, Inc.: 2004; Vol. 13, pp 1-58.
22. Ventura, M.; Garboden, G., A brief history of concentrated hydrogen peroxide uses. In *35th Joint Propulsion Conference and Exhibit*.
23. Hashem, M.; El-Bisi, M.; Sharaf, S.; Refaie, R., Pre-cationization of cotton fabrics: An effective alternative tool for activation of hydrogen peroxide bleaching process. *Carbohydrate Polymers* 2010, 79 (3), 533-540.
24. Møretrø, T.; Fanebust, H.; Fagerlund, A.; Langsrud, S., Whole room disinfection with hydrogen peroxide mist to control *Listeria monocytogenes* in food industry related environments. *International Journal of Food Microbiology* 2019, 292, 118-125.
25. Barrera-Díaz, C. E.; Frontana-Uribe, B. A.; Roa-Morales, G.; Bilyeu, B. W., Reduction of pollutants and disinfection of industrial wastewater by an integrated system of copper electrocoagulation and electrochemically generated hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 2015, 50 (4), 406-413.
26. Teong, S. P.; Li, X.; Zhang, Y., Hydrogen peroxide as an oxidant in biomass-to-chemical processes of industrial interest. *Green Chemistry* 2019, 21 (21), 5753-5780.
27. Gimeno, P.; Bousquet, C.; Lassu, N.; Maggio, A.-F.; Civade, C.; Brenier, C.; Lempereur, L., High-performance liquid chromatography method for the determination of hydrogen peroxide present or released in teeth bleaching kits and hair cosmetic products. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 2015, 107, 386-393.
28. Kitis, M.; Akcil, A.; Karakaya, E.; Yigit, N. O., Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailings slurries from low bearing sulphidic gold ores. *Minerals Engineering* 2005, 18 (3), 353-362.

29. Ventura, M.; Wernimont, E.; Heister, S.; Yuan, S., Rocket Grade Hydrogen Peroxide (RGHP) for use in Propulsion and Power Devices - Historical Discussion of Hazards. In *43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*.
30. Watt, B. E.; Proudfoot, A. T.; Vale, J. A., Hydrogen Peroxide Poisoning. *Toxicological Reviews* 2004, 23 (1), 51-57.
31. Lynn Humberston, C.; Dean, B. S.; Krenzelok, E. P., Ingestion of 35% hydrogen peroxide. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology* 1990, 28 (1), 95-100.
32. Sunday, M. O.; Jadoon, W. A.; Ayeni, T. T.; Iwamoto, Y.; Takeda, K.; Imaizumi, Y.; Arakaki, T.; Sakugawa, H., Heterogeneity and potential aquatic toxicity of hydrogen peroxide concentrations in selected rivers across Japan. *Science of The Total Environment* 2020, 733, 139349.
33. Meinertz, J. R.; Greseth, S. L.; Gaikowski, M. P.; Schmidt, L. J., Chronic toxicity of hydrogen peroxide to *Daphnia magna* in a continuous exposure, flow-through test system. *Science of The Total Environment* 2008, 392 (2), 225-232.
34. Yaremenko, I. A.; Vil, V. A.; Demchuk, D. V.; Terent'ev, A. O., Rearrangements of organic peroxides and related processes. *Beilstein journal of organic chemistry* 2016, 12 (1), 1647-1748.
35. Duh, Y.-S.; Hui wu, X.; Kao, C.-S., Hazard ratings for organic peroxides. *Process Safety Progress* 2008, 27 (2), 89-99.
36. Clark, D. E., Peroxides and peroxide-forming compounds. *Chemical Health & Safety* 2001, 8 (5), 12-22.
37. Mageli, O. L.; Kolczynski, J. R., ORGANIC PEROXIDES. *Industrial & Engineering Chemistry* 1966, 58 (3), 25-32.
38. Liu, S.-H.; Wang, Y.-R.; Cao, C.-R.; Cheng, Y.-C., Systematic process hazard assessment of three kinds of solid organic peroxides with kinetic analysis and heat transfer equilibrium. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2021, 145 (2), 451-466.
39. Gündoğan-Paul, M.; Çelebi, S. S.; Özyörük, H.; Yıldız, A., Amperometric enzyme electrode for organic peroxides determination prepared from horseradish peroxidase immobilized in poly(vinylferrocenium) film. *Biosensors and Bioelectronics* 2002, 17 (10), 875-881.
40. McCloskey, C. M., Safe handling of organic peroxides: An overview. *Plant/Operations Progress* 1989, 8 (4), 185-188.
41. Adhoum, N.; Monser, L., Electrochemical sensor for hydroperoxides determination based on Prussian blue film modified electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2008, 133 (2), 588-592.

42. Cui, L.; Chen, L.; Xu, M.; Su, H.; Ai, S., Nonenzymatic amperometric organic peroxide sensor based on nano-cobalt phthalocyanine loaded functionalized graphene film. *Analytica Chimica Acta* 2012, 712, 64-71.
43. Kotin, P.; Falk, H. L., Organic Peroxides, Hydrogen Peroxide, Epoxides, and Neoplasia. *Radiation Research Supplement* 1963, 3, 193-211.
44. Aditya, T.; Pal, A.; Pal, T., Nitroarene reduction: a trusted model reaction to test nanoparticle catalysts. *Chemical Communications* 2015, 51 (46), 9410-9431.
45. Kudo, A.; Miseki, Y., Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews* 2009, 38 (1), 253-278.
46. Ye, L.; Deng, Y.; Wang, L.; Xie, H.; Su, F., Bismuth-Based Photocatalysts for Solar Photocatalytic Carbon Dioxide Conversion. *ChemSusChem* 2019, 12 (16), 3671-3701.
47. Wen Teh, Y.; Wei Goh, Y.; Ying Kong, X.; Ng, B. J.; Yong, S. T.; Chai, S. P., Fabrication of Bi₂WO₆/Cu/WO₃ All-Solid-State Z-Scheme Composite Photocatalyst to Improve CO₂ Photoreduction under Visible Light Irradiation. *ChemCatChem* 2019, 11 (24), 6431-6438.
48. Huang, H.; Liu, K.; Chen, K.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Wang, S., Ce and F comodification on the crystal structure and enhanced photocatalytic activity of Bi₂WO₆ photocatalyst under visible light irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C* 2014, 118 (26), 14379-14387.
49. Zhang, Z.; Wang, W.; Gao, E.; Shang, M.; Xu, J., Enhanced photocatalytic activity of Bi₂WO₆ with oxygen vacancies by zirconium doping. *Journal of hazardous materials* 2011, 196, 255-262.
50. Xie, Y.; Liu, D.; Wang, B.; Li, D.; Yan, Z.; Chen, Y.; Shen, J.; Zhang, Z.; Wang, X., Monolayer Bi₂W_{1-x}Mo_xO₆ Solid Solutions for Structural Polarity to Boost Photocatalytic Reduction of Nitrobenzene under Visible Light. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2021, 9 (6), 2465-2474.
51. Koteski, V.; Belošević-Čavor, J.; Ivanovski, V.; Umičević, A.; Toprek, D., Abinitio calculations of the optical and electronic properties of Bi₂WO₆ doped with Mo, Cr, Fe, and Zn on the W-lattice site. *Applied Surface Science* 2020, 515, 146036.
52. Shannon, R.; Prewitt, C., *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1969.
53. Zhang, C.; Zhu, Y., Synthesis of square Bi₂WO₆ nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts. *Chemistry of Materials* 2005, 17 (13), 3537-3545.
54. Jiang, J.; Zhao, K.; Xiao, X.; Zhang, L., Synthesis and facet-dependent photoreactivity of BiOCl single-crystalline nanosheets. *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134 (10), 4473-4476.

55. Jiang, Z. Y.; Kuang, Q.; Xie, Z. X.; Zheng, L. S., Syntheses and properties of micro/nanostructured crystallites with high energy surfaces. *Advanced Functional Materials* 2010, 20 (21), 3634-3645.
56. Tu, W.; Guo, W.; Hu, J.; He, H.; Li, H.; Li, Z.; Luo, W.; Zhou, Y.; Zou, Z., State-of-the-art advancements of crystal facet-exposed photocatalysts beyond TiO₂: Design and dependent performance for solar energy conversion and environment applications. *Materials Today* 2020, 33, 75-86.
57. Sun, S.; Wang, W.; Zhang, L.; Gao, E.; Jiang, D.; Sun, Y.; Xie, Y., Ultrathin {001} Oriented Bismuth Tungsten Oxide Nanosheets as Highly Efficient Photocatalysts. *ChemSusChem* 2013, 6 (10), 1873-1877.
58. Lu, L.; Liang, N.; Li, X.; Sun, H.; Zhang, Q.; Hao, X., Highly efficient synergetic piezo/photocatalytic degradation in novel M_{0.5}Bi_{2.5}Nb₂O₉ (M= Li, Na, K) ferroelectric nanosheets. *Ceramics International* 2021, 47 (6), 8573-8583.
59. Twidell, J.; Weir, T., *Renewable energy resources*. Routledge: 2015.
60. Chen, X.; Dai, Y.; Wang, X., Methods and mechanism for improvement of photocatalytic activity and stability of Ag₃PO₄: a review. *Journal of Alloys and Compounds* 2015, 649, 910-932.
61. Sinha, R.; Friedrich, D.; Zafeiropoulos, G.; Zoethout, E.; Parente, M.; van de Sanden, M. C.; Bieberle-Hütter, A., Charge carrier dynamics and photocatalytic activity of {111} and {100} faceted Ag₃PO₄ particles. *The Journal of Chemical Physics* 2020, 152 (24), 244710.
62. Ge, M.; Chen, Y.; Liu, M.; Li, M., Synthesis of magnetically separable Ag₃PO₄/ZnFe₂O₄ composite photocatalysts for dye degradation under visible LED light irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2015, 3 (4), 2809-2815.
63. Huang, S.; Xu, Y.; Zhou, T.; Xie, M.; Ma, Y.; Liu, Q.; Jing, L.; Xu, H.; Li, H., Constructing magnetic catalysts with in-situ solid-liquid interfacial photo-Fenton-like reaction over Ag₃PO₄@ NiFe₂O₄ composites. *Applied Catalysis B: Environmental* 2018, 225, 40-50.
64. Zhou, T.; Zhang, G.; Ma, P.; Qiu, X.; Zhang, H.; Yang, H.; Liu, G., Efficient degradation of rhodamine B with magnetically separable Ag₃PO₄@ MgFe₂O₄ composites under visible irradiation. *Journal of Alloys and Compounds* 2018, 735, 1277-1290.
65. Zhou, T.; Zhang, G.; Ma, P.; Qiu, X.; Zhang, H.; Yang, H.; Liu, G., Novel magnetically separable Ag₃PO₄@ CuFe₂O₄ micro-nanocomposite with highly enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Materials Letters* 2018, 210, 271-274.
66. Abroushan, E.; Farhadi, S.; Zabardasti, A., Ag₃PO₄/CoFe₂O₄ magnetic nanocomposite: synthesis, characterization and applications in catalytic reduction of

nitrophenols and sunlight-assisted photocatalytic degradation of organic dye pollutants. *RSC advances* 2017, 7 (30), 18293-18304.

67. Tang, C.; Liu, E.; Wan, J.; Hu, X.; Fan, J., Co₃O₄ nanoparticles decorated Ag₃PO₄ tetrapods as an efficient visible-light-driven heterojunction photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 2016, 181, 707-715.
68. Brutti, S.; Farina, L.; Trequattrini, F.; Palumbo, O.; Reale, P.; Silvestri, L.; Panero, S.; Paolone, A., Extremely Pure Mg₂FeH₆ as a Negative Electrode for Lithium Batteries. *Energies* 2018, 11 (8), 1952.
69. Urbanczyk, R.; Meggouh, M.; Moury, R.; Peinecke, K.; Peil, S.; Felderhoff, M., Demonstration of Mg₂FeH₆ as heat storage material at temperatures up to 550 °C. *Applied Physics A* 2016, 122 (4), 315.
70. Urbanczyk, R.; Peinecke, K.; Peil, S.; Felderhoff, M., Development of a heat storage demonstration unit on the basis of Mg₂FeH₆ as heat storage material and molten salt as heat transfer media. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017, 42 (19), 13818-13826.
71. Poupin, L.; Humphries, T. D.; Paskevicius, M.; Buckley, C. E., An experimental high temperature thermal battery coupled to a low temperature metal hydride for solar thermal energy storage. *Sustainable Energy & Fuels* 2020, 4 (1), 285-292.
72. Oumellal, Y.; Rougier, A.; Nazri, G. A.; Tarascon, J. M.; Aymard, L., Metal hydrides for lithium-ion batteries. *Nature Materials* 2008, 7 (11), 916-921.
73. Yang, S.; Wang, H.; Ouyang, L.; Liu, J.; Hu, R.; Yang, L.; Zhu, M., Enhanced electrochemical lithium storage performance of Mg₂FeH₆ anode with TiO₂ coating. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018, 43 (20), 9803-9814.
74. Zhang, J.; Zaïdi, W.; Paul-Boncour, V.; Provost, K.; Michalowicz, A.; Cuevas, F.; Latroche, M.; Belin, S.; Bonnet, J.-P.; Aymard, L., XAS investigations on nanocrystalline Mg₂FeH₆ used as a negative electrode of Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 2013, 1 (15), 4706-4717.
75. Zaïdi, W.; Bonnet, J. P.; Zhang, J.; Cuevas, F.; Latroche, M.; Couillaud, S.; Bobet, J. L.; Sougrati, M. T.; Jumas, J. C.; Aymard, L., Reactivity of complex hydrides Mg₂FeH₆, Mg₂CoH₅ and Mg₂NiH₄ with lithium ion: Far from equilibrium electrochemically driven conversion reactions. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38 (11), 4798-4808.
76. Puzkiel, J. A.; Larochette, P. A.; Gennari, F. C., Thermodynamic and kinetic studies of Mg-Fe-H after mechanical milling followed by sintering. *Journal of Alloys and Compounds* 2008, 463 (1), 134-142.

77. Wang, Y.; Cheng, F.; Li, C.; Tao, Z.; Chen, J., Preparation and characterization of nanocrystalline Mg_2FeH_6 . *Journal of Alloys and Compounds* 2010, 508 (2), 554-558.
78. Asselli, A. A. C.; Leiva, D. R.; Jorge, A. M.; Ishikawa, T. T.; Botta, W. J., Synthesis and hydrogen sorption properties of Mg_2FeH_6 - MgH_2 nanocomposite prepared by reactive milling. *Journal of Alloys and Compounds* 2012, 536, S250-S254.
79. Chen, X.; Zou, J.; Zeng, X.; Ding, W., Hydrogen storage in $Mg_2Fe(Ni)H_6$ nanowires synthesized from coarse-grained Mg and nano sized γ -Fe(Ni) precursors. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016, 41 (33), 14795-14806.
80. Polanski, M.; Płociński, T.; Kuncze, I.; Bystrzycki, J., Dynamic synthesis of ternary Mg_2FeH_6 . *International Journal of Hydrogen Energy* 2010, 35 (3), 1257-1266.
81. Wronski, Z.; Varin, R. A.; Chiu, C.; Czujko, T.; Calka, A., Mechanochemical synthesis of nanostructured chemical hydrides in hydrogen alloying mills. *Journal of Alloys and Compounds* 2007, 434-435, 743-746.
82. Didisheim, J. J.; Zolliker, P.; Yvon, K.; Fischer, P.; Schefer, J.; Gubelmann, M.; Williams, A. F., Dimagnesium iron(II) hydride, Mg_2FeH_6 , containing octahedral FeH_6^{4-} anions. *Inorganic Chemistry* 1984, 23 (13), 1953-1957.
83. Polanski, M.; Nielsen, T. K.; Cerenius, Y.; Bystrzycki, J.; Jensen, T. R., Synthesis and decomposition mechanisms of Mg_2FeH_6 studied by in-situ synchrotron X-ray diffraction and high-pressure DSC. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010, 35 (8), 3578-3582.
84. Zhang, J.; Cuevas, F.; Zaïdi, W.; Bonnet, J.-P.; Aymard, L.; Bobet, J.-L.; Latroche, M., Highlighting of a Single Reaction Path during Reactive Ball Milling of Mg and TM by Quantitative H_2 Gas Sorption Analysis To Form Ternary Complex Hydrides (TM = Fe, Co, Ni). *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115 (11), 4971-4979.
85. Deledda, S.; Hauback, B. C., The formation mechanism and structural characterization of the mixed transition-metal complex hydride $Mg_2(FeH_6)_{0.5}(CoH_5)_{0.5}$ obtained by reactive milling. *Nanotechnology* 2009, 20 (20), 204010.
86. Baum, L. A.; Meyer, M.; Mendoza-Zélis, L., Complex Mg-based hydrides obtained by mechanosynthesis: Characterization and formation kinetics. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008, 33 (13), 3442-3446.
87. Barale, J.; Deledda, S.; Dematteis, E. M.; Sørby, M. H.; Baricco, M.; Hauback, B. C., Synthesis and characterization of Magnesium-Iron-Cobalt complex hydrides. *Scientific Reports* 2020, 10 (1), 9000.
88. Deledda, S.; Hauback, B. C., Hydride formation in Mg-based systems processed by reactive milling. *Faraday Discussions* 2011, 151 (0), 315-326.

89. Batalović, K.; Radaković, J.; Belošević-Čavor, J.; Koteski, V., Transition metal doping of Mg_2FeH_6 – a DFT insight into synthesis and electronic structure. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2014, 16 (24), 12356-12361.
90. Xia, Y.; Yang, Z.; Zhu, Y., Porous carbon-based materials for hydrogen storage: advancement and challenges. *Journal of Materials Chemistry A* 2013, 1 (33), 9365-9381.
91. Bhatia, S. K.; Myers, A. L., Optimum Conditions for Adsorptive Storage. *Langmuir* 2006, 22 (4), 1688-1700.
92. Kim, Y.-H.; Zhao, Y.; Williamson, A.; Heben, M. J.; Zhang, S. B., Nondissociative Adsorption of H_2 Molecules in Light-Element-Doped Fullerenes. *Physical Review Letters* 2006, 96 (1), 016102.
93. Blankenship, L. S.; Balahmar, N.; Mokaya, R., Oxygen-rich microporous carbons with exceptional hydrogen storage capacity. *Nature Communications* 2017, 8 (1), 1545.
94. Wang, D.; Shen, Y.; Chen, Y.; Liu, L.; Zhao, Y., Microwave-assistant preparation of N/S co-doped hierarchical porous carbons for hydrogen adsorption. *Chemical Engineering Journal* 2019, 367, 260-268.
95. Fu, J.; Wang, M.; Zhang, C.; Zhang, P.; Xu, Q., High hydrogen storage capacity of heteroatom-containing porous carbon nanospheres produced from cross-linked polyphosphazene nanospheres. *Materials Letters* 2012, 81, 215-218.
96. Sawant, S. V.; Banerjee, S.; Patwardhan, A. W.; Joshi, J. B.; Dasgupta, K., Synthesis of boron and nitrogen co-doped carbon nanotubes and their application in hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020, 45 (24), 13406-13413.
97. Kuchta, B.; Firlej, L.; Roszak, S.; Pfeifer, P., A review of boron enhanced nanoporous carbons for hydrogen adsorption: numerical perspective. *Adsorption* 2010, 16 (4), 413-421.
98. Banerjee, S.; Dasgupta, K.; Kumar, A.; Ruz, P.; Vishwanadh, B.; Joshi, J. B.; Sudarsan, V., Comparative evaluation of hydrogen storage behavior of Pd doped carbon nanotubes prepared by wet impregnation and polyol methods. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015, 40 (8), 3268-3276.
99. Chen, Y.; Liu, Y., Preparation of porous carbon with high dispersion of Ru nanoparticles by sol-gel method and its application in hydrogen storage. *Journal of Materials Chemistry A* 2014, 2 (24), 9193-9199.
100. Zhong, M.; Fu, Z.; Mi, R.; Liu, X.; Li, X.; Yuan, L.; Huang, W.; Yang, X.; Tang, Y.; Wang, C., Fabrication of Pt-doped carbon aerogels for hydrogen storage by radiation method. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018, 43 (41), 19174-19181.

101. Zhong, M.; Fu, Z.; Yuan, L.; Zhao, H.; Zhu, J.; He, Y.; Wang, C.; Tang, Y., A solution-phase synthesis method to prepare Pd-doped carbon aerogels for hydrogen storage. *RSC Advances* 2015, 5 (27), 20966-20971.
102. Rossetti, I.; Ramis, G.; Gallo, A.; Di Michele, A., Hydrogen storage over metal-doped activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015, 40 (24), 7609-7616.
103. Zhao, W.; Luo, L.; Chen, T.; Li, Z.; Zhang, Z.; Wang, H.; Rao, J.; Feo, L.; Fan, M., Synthesis and characterization of Pt-N-doped activated biocarbon composites for hydrogen storage. *Composites Part B: Engineering* 2019, 161, 464-472.
104. Parambath, V. B.; Nagar, R.; Ramaprabhu, S., Effect of Nitrogen Doping on Hydrogen Storage Capacity of Palladium Decorated Graphene. *Langmuir* 2012, 28 (20), 7826-7833.
105. Bakhshi, F.; Farhadian, N., Co-doped graphene sheets as a novel adsorbent for hydrogen storage: DFT and DFT-D₃ correction dispersion study. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018, 43 (17), 8355-8364.
106. Liu, P.; Liang, J.; Xue, R.; Du, Q.; Jiang, M., Ruthenium decorated boron-doped carbon nanotube for hydrogen storage: A first-principle study. *International Journal of Hydrogen Energy* 2019, 44 (51), 27853-27861.
107. Carraro, P. M.; García Blanco, A. A.; Lener, G.; Barrera, D.; Amaya-Roncancio, S.; Chanquía, C.; Troiani, H.; Oliva, M. I.; Eimer, G. A., Nanostructured carbons modified with nickel as potential novel reversible hydrogen storage materials: Effects of nickel particle size. *Microporous and Mesoporous Materials* 2019, 273, 50-59.
108. Zubizarreta, L.; Menéndez, J. A.; Pis, J. J.; Arenillas, A., Improving hydrogen storage in Ni-doped carbon nanospheres. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009, 34 (7), 3070-3076.
109. Kaskun, S.; Kayfeci, M., The synthesized nickel-doped multi-walled carbon nanotubes for hydrogen storage under moderate pressures. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018, 43 (23), 10773-10778.
110. Liu, Y.; Zhang, Z.; Wang, T., Enhanced hydrogen storage performance of three-dimensional hierarchical porous graphene with nickel nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018, 43 (24), 11120-11131.
111. Luckarift, H. R.; Atanassov, P. B.; Johnson, G. R., *Enzymatic Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*. Wiley: 2014.
112. Ghassemi, Z.; Slaughter, G., Biological Fuel Cells and Membranes. *Membranes* 2017, 7 (1), 3.
113. Bollella, P.; Katz, E., Enzyme-Based Biosensors: Tackling Electron Transfer Issues. *Sensors* 2020, 20 (12), 3517.

114. Park, T.-M.; Iwuoha, E. I.; Smyth, M. R.; MacCraith, B. D., Sol-gel-based amperometric glucose biosensor incorporating an osmium redox polymer as mediator. *Analytical Communications* 1996, 33 (8), 271-273.
115. Abbas, M. A.; Bang, J. H., Rising Again: Opportunities and Challenges for Platinum-Free Electrocatalysts. *Chemistry of Materials* 2015, 27 (21), 7218-7235.
116. Ragsdale, S. W., Nickel-based Enzyme Systems*. *Journal of Biological Chemistry* 2009, 284 (28), 18571-18575.
117. Dalle, K. E.; Warnan, J.; Leung, J. J.; Reuillard, B.; Karmel, I. S.; Reisner, E., Electro- and Solar-Driven Fuel Synthesis with First Row Transition Metal Complexes. *Chemical Reviews* 2019, 119 (4), 2752-2875.
118. Fisher, B. J.; Eisenberg, R., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by using macrocycles of nickel and cobalt. *Journal of the American Chemical Society* 1980, 102 (24), 7361-7363.
119. Luca, O. R.; Blakemore, J. D.; Konezny, S. J.; Praetorius, J. M.; Schmeier, T. J.; Hunsinger, G. B.; Batista, V. S.; Brudvig, G. W.; Hazari, N.; Crabtree, R. H., Organometallic Ni Pincer Complexes for the Electrocatalytic Production of Hydrogen. *Inorganic Chemistry* 2012, 51 (16), 8704-8709.
120. Wilson, A. D.; Shoemaker, R. K.; Miedaner, A.; Muckerman, J. T.; DuBois, D. L.; DuBois, M. R., Nature of hydrogen interactions with Ni(II) complexes containing cyclic phosphine ligands with pendant nitrogen bases. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2007, 104 (17), 6951-6956.
121. Inoue, S.; Mitsuhashi, M.; Ono, T.; Yan, Y.-N.; Kataoka, Y.; Handa, M.; Kawamoto, T., Photo- and Electrocatalytic Hydrogen Production Using Valence Isomers of N₂S₂-Type Nickel Complexes. *Inorganic Chemistry* 2017, 56 (20), 12129-12138.
122. da Graça Moraes Braga Martin, M.; Vidotti, M.; Nunes, F. S., Synthesis, characterization and electrocatalysis of mono- and di-nickel tetraaminodiphenolate macrocyclic complexes as active site models of [NiFe]-hydrogenases. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012, 37 (19), 14094-14102.
123. Xie, A.; Zhu, J.; Luo, G.-G., Efficient electrocatalytic and photocatalytic hydrogen evolution using a linear trimeric thiolato complex of nickel. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018, 43 (5), 2772-2780.
124. Snyder, G. J.; Toberer, E. S., Complex thermoelectric materials. *Nature Materials* 2008, 7 (2), 105-114.
125. ปิยนลินมาศ, ส., Thermoelectrics: electricity generator from industrial waste heat. *Technology Promotion Energy & Environment*. 2011.

126. Memon, S., *Advanced Thermoelectric Materials for Energy Harvesting Applications*. IntechOpen: 2019.
127. Sunawar, A.; Garniwa, I.; Hudaya, C., The characteristics of heat inside a parked car as energy source for thermoelectric generators. *International Journal of Energy and Environmental Engineering* 2019, 10 (3), 347-356.
128. สีสะวัน, ท., เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริก. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.: 2015.
129. วงษ์ประภาร, ศ.; พินิจสุนทร, ส., การเพิ่มประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ BiCuSeO. วารสารวิทยาศาสตร์ มข. 2 2001.
130. Tritt, T. M.; Subramanian, M. A., Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View. *MRS Bulletin* 2006, 31 (3), 188-198.
131. Park, M.; Cheng, J.; Choi, J.; Kim, J.; Hyun, J., Electromagnetic nanocomposite of bacterial cellulose using magnetite nanoclusters and polyaniline. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2013, 102, 238-242.
132. Song, M.-E.; Lee, H.; Kang, M.-G.; Li, W.; Maurya, D.; Poudel, B.; Priya, S., Anisotropic Thermoelectric Performance and Sustainable Thermal Stability in Textured $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ Nanocomposites. *ACS Applied Energy Materials* 2019, 2 (6), 4292-4301.
133. Kumar; Babu; Subramanian; Bandla; Thakor; Ramakrishna; Wei, The Design of a Thermoelectric Generator and Its Medical Applications. *Designs* 2019.
134. Ngamchuea, K.; Batchelor-McAuley, C.; Compton, R. G., Anodic stripping voltammetry of silver in the absence of electrolytes: Theory and experiment. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2018, 830-831, 122-130.
135. Ngamchuea, K.; Batchelor-McAuley, C.; Compton, R. G., Understanding electroanalytical measurements in authentic human saliva leading to the detection of salivary uric acid. *Sens. Actuators, B* 2018, 262, 404-410.
136. Ngamchuea, K.; Lin, C.; Batchelor-McAuley, C.; Compton, R. G., Supported Microwires for Electroanalysis: Sensitive Amperometric Detection of Reduced Glutathione. *Anal. Chem.* 2017, 89 (6), 3780-3786.
137. Rowe, A. A.; Bonham, A. J.; White, R. J.; Zimmer, M. P.; Yadgar, R. J.; Hobza, T. M.; Honea, J. W.; Ben-Yaacov, I.; Plaxco, K. W., CheapStat: an open-source, "Do-It-Yourself" potentiostat for analytical and educational applications. *PloS one* 2011, 6 (9).
138. Chansaenpak, K.; Kamkaew, A.; Lisnund, S.; Prachai, P.; Ratwirunkit, P.; Jingpho, T.; Blay, V.; Pinyou, P., Development of a Sensitive Self-Powered Glucose Biosensor Based on an Enzymatic Biofuel Cell. *Biosensors* 2021, 11 (1).

139. Chang, S.; Karambelkar, V. V.; Sommer, R. D.; Rheingold, A. L.; Goldberg, D. P., New Monomeric Cobalt(II) and Zinc(II) Complexes of a Mixed N,S(alkylthiolate) Ligand: Model Complexes of (His)₂(Cys) Metalloprotein Active Sites. *Inorganic Chemistry* 2002, 41 (2), 239-248.
140. Kang, Y. J.; Chun, S.-J.; Lee, S.-S.; Kim, B.-Y.; Kim, J. H.; Chung, H.; Lee, S.-Y.; Kim, W., All-Solid-State Flexible Supercapacitors Fabricated with Bacterial Nanocellulose Papers, Carbon Nanotubes, and Triblock-Copolymer Ion Gels. *ACS Nano* 2012, 6 (7), 6400-6406.
141. Thiruvengadam, V.; Vitta, S., Flexible bacterial cellulose / permalloy nanocomposite xerogel sheets – Size scalable magnetic actuator-cum-electrical conductor. *AIP Advances* 2017, 7 (3), 035107.
142. Ashfaq, A.; Ali, A.; Mahmood, K.; Rehman, U. u.; Tahir, S.; Amin, N.; Ahmad, W.; Aslam, R. N.; Arshad, M.; Rasheed, K., Al doping induced high thermoelectric performance in Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles synthesized by the hydrothermal method. *Ceram. Int.* 2021, 47 (24), 35356-35360.
143. Deniz, V., The effects on the grinding parameters of chemical, morphological and mineralogical properties of three different calcites in a Hardgrove mill. *Minerals Engineering* 2022, 176, 107348.
144. Thomas, R.; Rao, A.; Chauhan, N. S.; Vishwakarma, A.; Singh, N. K.; Soni, A., Melt spinning: A rapid and cost effective approach over ball milling for the production of nanostructured p-type Si₈₀Ge₂₀ with enhanced thermoelectric properties. *J. Alloys Compd.* 2019, 781, 344-350.
145. Berastegui, P.; Tai, C.-W.; Valvo, M., Electrochemical reactions of AgFeO₂ as negative electrode in Li- and Na-ion batteries. *J. Power Sources* 2018, 401, 386-396.
146. Zhao, L.-D.; Lo, S.-H.; Zhang, Y.; Sun, H.; Tan, G.; Uher, C.; Wolverton, C.; David, V. P.; Kanatzidis, M. G., Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature* 2014, 508 (7496), 373-377.
147. Liu, M.; Zhang, J.; Xu, J.; Hu, B.; Liu, B.; Sun, K.; Yang, Y.; Wang, J.; Du, B., Effect of Te doping on thermoelectric properties in vast off-stoichiometric tin-rich SnSe crystals. *J. Alloys Compd.* 2020, 836, 155480.
148. Cahill, D. G.; Pohl, R. O., Heat flow and lattice vibrations in glasses. *Solid State Commun.* 1989, 70 (10), 927-930.
149. Agarwal, A.; Chaki, S. H.; Lakshminarayana, D., Growth and thermal studies of SnSe single crystals. *Mater. Lett.* 2007, 61 (30), 5188-5190.
150. Li, B.; Xie, Y.; Huang, J.; Qian, Y., Solvothermal Route to Tin Monoselenide Bulk Single Crystal with Different Morphologies. *Inorganic Chemistry* 2000, 39 (10), 2061-2064.

151. Peng, J.; Li, W.; Wang, Y.; Yu, X.; Liu, J.; He, Q., Pressure-induced improvement in symmetry and change in electronic properties of SnSe. *Journal of Molecular Modeling* 2017, 23 (11), 319.
152. Chattopadhyay, T.; Pannetier, J.; Von Schnering, H. G., Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1986, 47 (9), 879-885.
153. He, X.; Shen, H.; Wang, W.; Wang, Z.; Zhang, B.; Li, X., The mechanical and thermo-physical properties and electronic structures of SnS and SnSe in orthorhombic structure. *J. Alloys Compd.* 2013, 556, 86-93.
154. Li, C. W.; Hong, J.; May, A. F.; Bansal, D.; Chi, S.; Hong, T.; Ehlers, G.; Delaire, O., Orbital driven giant phonon anharmonicity in SnSe. *Nature Physics* 2015, 11 (12), 1063-1069.
155. Ghosh, A.; Gusmão, M. S.; Chaudhuri, P.; Michielon de Souza, S.; Mota, C.; Trichês, D. M.; Frota, H. O., Electrical properties of SnSe under high-pressure. *Computational Condensed Matter* 2016, 9, 77-81.
156. Tian, N.; Zhang, Y.; Huang, H.; He, Y.; Guo, Y., Influences of Gd substitution on the crystal structure and visible-light-driven photocatalytic performance of Bi₂WO₆. *The Journal of Physical Chemistry C* 2014, 118 (29), 15640-15648.
157. Maczka, M.; Macalik, L.; Hermanowicz, K.; Kępiński, L.; Tomaszewski, P., Phonon properties of nanosized bismuth layered ferroelectric material—Bi₂WO₆. *Journal of Raman Spectroscopy* 2010, 41 (9), 1059-1066.
158. Huang, J.; Tan, G.; Ren, H.; Xia, A.; Luo, Y., Multi factors on photocatalytic properties of Y doped Bi₂WO₆ crystallites prepared by microwave hydrothermal method. *Crystal Research and Technology* 2014, 49 (7), 467-473.
159. Sathiya, M.; Ramesha, K.; Rousse, G.; Foix, D.; Gonbeau, D.; Guruprakash, K.; Prakash, A.; Doublet, M.-L.; Tarascon, J.-M., Li₄NiTeO₆ as a positive electrode for Li-ion batteries. *Chemical Communications* 2013, 49 (97), 11376-11378.
160. Li, K.; Xue, D., Estimation of electronegativity values of elements in different valence states. *The Journal of Physical Chemistry A* 2006, 110 (39), 11332-11337.
161. Wu, J.; Huang, F.; Lü, X.; Chen, P.; Wan, D.; Xu, F., Improved visible-light photocatalysis of nano-Bi₂Sn₂O₇ with dispersed s-bands. *Journal of Materials Chemistry* 2011, 21 (11), 3872-3876.
162. Xiao, G.; Wang, X.; Li, D.; Fu, X., InVO₄-sensitized TiO₂ photocatalysts for efficient air purification with visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2008, 193 (2-3), 213-221.

163. Chang, W.; Xue, W.; Liu, E.; Fan, J.; Zhao, B., Highly efficient H₂ production over NiCo₂O₄ decorated g-C₃N₄ by photocatalytic water reduction. *Chemical Engineering Journal* 2019, 362, 392-401.
164. Wood, P. M., The potential diagram for oxygen at pH 7. *Biochemical Journal* 1988, 253 (1), 287.
165. Zhou, L.; Jin, C.; Yu, Y.; Chi, F.; Ran, S.; Lv, Y., Molten salt synthesis of Bi₂WO₆ powders with enhanced visible-light-induced photocatalytic activities. *Journal of Alloys and Compounds* 2016, 680, 301-308.
166. Zhu, Y.; Lv, Y.; Xiao, Y.; Sun, H.; Zhang, Q.; Hao, X., Defect modulated luminescent and photochromic behaviors in Pr/Er codoped Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb₂O₉ ceramics for display and optical storage. *Journal of Luminescence* 2019, 215, 116626.
167. Zhang, Q.; Liu, J.; Sun, H.; Wang, X.; Hao, X.; An, S., Luminescence photoswitching of Ho-doped Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb₂O₉ ferroelectrics: the luminescence readout process. *Journal of Materials Chemistry C* 2017, 5 (4), 807-816.
168. Chen, Y.; Zhu, P.; Duan, M.; Li, J.; Ren, Z.; Wang, P., Fabrication of a magnetically separable and dual Z-scheme PANI/Ag₃PO₄/NiFe₂O₄ composite with enhanced visible-light photocatalytic activity for organic pollutant elimination. *Applied Surface Science* 2019, 486, 198-211.
169. Mo, S.; Li, S.; Xiao, H.; He, H.; Xue, Y.; Zhang, M.; Ren, Q.; Chen, B.; Chen, Y.; Ye, D., Low-temperature CO oxidation over integrated penthorum chinense-like MnCo₂O₄ arrays anchored on three-dimensional Ni foam with enhanced moisture resistance. *Catalysis Science & Technology* 2018, 8 (6), 1663-1676.
170. Alex, C.; Sarma, S. C.; Peter, S. C.; John, N. S., Competing effect of Co³⁺ reducibility and oxygen-deficient defects toward high oxygen evolution activity in Co₃O₄ systems in alkaline medium. *ACS Applied Energy Materials* 2020, 3 (6), 5439-5447.
171. Xu, C.; Jin, C.; Chang, W.; Hu, X.; Deng, H.; Liu, E.; Fan, J., Interfacially bonded CuCo₂O₄/TiO₂ nanosheet heterostructures for boosting photocatalytic H₂ production. *Catalysis Science & Technology* 2019, 9 (18), 4990-5000.
172. Fu, G.; Xu, G.; Chen, S.; Lei, L.; Zhang, M., Ag₃PO₄/Bi₂WO₆ hierarchical heterostructures with enhanced visible light photocatalytic activity for the degradation of phenol. *Catalysis Communications* 2013, 40, 120-124.
173. Ding, J.; Dai, Z.; Qin, F.; Zhao, H.; Zhao, S.; Chen, R., Z-scheme BiO_{1-x}Br/Bi₂O₂CO₃ photocatalyst with rich oxygen vacancy as electron mediator for highly efficient degradation of antibiotics. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, 205, 281-291.

174. Botelho, G.; Andres, J.; Gracia, L.; Matos, L. S.; Longo, E., Photoluminescence and Photocatalytic Properties of $\text{Ag}^{\text{I}} \text{PO}_4$ Microcrystals: An Experimental and Theoretical Investigation. *ChemPlusChem* 2016, 81 (2), 202.
175. Patil, S. S.; Tamboli, M. S.; Deonikar, V. G.; Umarji, G. G.; Ambekar, J. D.; Kulkarni, M. V.; Kolekar, S. S.; Kale, B. B.; Patil, D. R., Magnetically separable $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ composites with enhanced photocatalytic activity. *Dalton Transactions* 2015, 44 (47), 20426-20434.
176. Pereira, W. d. S.; Sczancoski, J. C.; Calderon, Y. N.; Mastelaro, V. R.; Botelho, G.; Machado, T. R.; Leite, E. R.; Longo, E., Influence of Cu substitution on the structural ordering, photocatalytic activity and photoluminescence emission of $\text{Ag}_{3-2x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ powders. *Applied Surface Science* 2018, 440, 61-72.
177. Li, X.; Garlisi, C.; Guan, Q.; Anwer, S.; Al-Ali, K.; Palmisano, G.; Zheng, L., A review of material aspects in developing direct Z-scheme photocatalysts. *Materials Today* 2021.
178. Xu, Q.; Zhang, L.; Yu, J.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A. A.; Jaroniec, M., Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications. *Materials Today* 2018, 21 (10), 1042-1063.
179. Reilly, J. J.; Wiswall, R. H., Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 . *Inorganic Chemistry* 1968, 7 (11), 2254-2256.
180. Humphries, T. D.; Sheppard, D. A.; Li, G.; Rowles, M. R.; Paskevicius, M.; Matsuo, M.; Aguey-Zinsou, K.-F.; Sofianos, M. V.; Orimo, S.-i.; Buckley, C. E., Complex hydrides as thermal energy storage materials: characterisation and thermal decomposition of $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{NiH}_6$. *Journal of Materials Chemistry A* 2018, 6 (19), 9099-9108.
181. Puzkiel, J.; Gennari, F.; Larochette, P. A.; Karimi, F.; Pistidda, C.; Goslawit-Utke, R.; Jepsen, J.; Jensen, T. R.; Gundlach, C.; von Colbe, J. B.; Klassen, T.; Dornheim, M., Sorption behavior of the MgH_2 - Mg_2FeH_6 hydride storage system synthesized by mechanical milling followed by sintering. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38 (34), 14618-14630.
182. Periodic Trends — Atomic and Ionic Radii.
https://www.angelo.edu/faculty/kboudrea/periodic/trends_atomicradius.htm.
183. Im, J. S.; Park, S.-J.; Kim, T. J.; Kim, Y. H.; Lee, Y.-S., The study of controlling pore size on electrospun carbon nanofibers for hydrogen adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 2008, 318 (1), 42-49.
184. Khawam, A.; Flanagan, D. R., Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. *The Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110 (35), 17315-17328.
185. Ravel, B.; Newville, M., ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* 2005, 12 (4), 537-541.

186. Pinitsoontorn, S.; Prasoetsopha, N.; Srepusharawoot, P.; Bootchanont, A.; Kidkhunthod, P.; Kamwanna, T.; Amornkitbamrung, V.; Kurosaki, K.; Yamanaka, S., Local structure determination of substitutional elements in $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ ($M = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}$) using X-ray absorption spectroscopy. *physica status solidi (a)* 2014, 211 (8), 1732-1739.
187. Hoffmann, M. M.; Darab, J. G.; Palmer, B. J.; Fulton, J. L., A Transition in the Ni^{2+} Complex Structure from Six- to Four-Coordinate upon Formation of Ion Pair Species in Supercritical Water: An X-ray Absorption Fine Structure, Near-Infrared, and Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry A* 1999, 103 (42), 8471-8482.
188. Nakamizo, M.; Kammereck, R.; Walker, P. L., Laser raman studies on carbons. *Carbon* 1974, 12 (3), 259-267.
189. Choi, D. I.; Lee, J.-N.; Song, J.; Kang, P.-H.; Park, J.-K.; Lee, Y. M., Fabrication of polyacrylonitrile/lignin-based carbon nanofibers for high-power lithium ion battery anodes. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2013, 17 (9), 2471-2475.
190. Bognitzki, M.; Frese, T.; Steinhart, M.; Greiner, A.; Wendorff, J. H.; Schaper, A.; Hellwig, M., Preparation of fibers with nanoscaled morphologies: Electrospinning of polymer blends. *Polymer Engineering & Science* 2001, 41 (6), 982-989.
191. Cuesta, A.; Dhamelincourt, P.; Laureyns, J.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D., Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon* 1994, 32 (8), 1523-1532.
192. Jawhari, T.; Roid, A.; Casado, J., Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon* 1995, 33 (11), 1561-1565.
193. Zhou, Z.; Wang, X.; Faraji, S.; Bradford, P. D.; Li, Q.; Zhu, Y., Mechanical and electrical properties of aligned carbon nanotube/carbon matrix composites. *Carbon* 2014, 75, 307-313.
194. Kim, B.-J.; Lee, Y.-S.; Park, S.-J., A study on the hydrogen storage capacity of Ni-plated porous carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008, 33 (15), 4112-4115.
195. Yadav, A.; Faisal, M.; Subramaniam, A.; Verma, N., Nickel nanoparticle-doped and steam-modified multiscale structure of carbon micro-nanofibers for hydrogen storage: Effects of metal, surface texture and operating conditions. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017, 42, 6104-6117.
196. Chen, C.-Y.; Lin, K.-Y.; Tsai, W.-T.; Chang, J.-K.; Tseng, C.-M., Electroless deposition of Ni nanoparticles on carbon nanotubes with the aid of supercritical CO_2 fluid and a synergistic hydrogen storage property of the composite. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010, 35 (11), 5490-5497.

197. Krishnakumar, B.; Kumar, S.; Gil, J. M.; Mani, D.; Arivanandhan, M.; Sobral, A. J. F. N., Synthesis and characterization of g/Ni-SiO₂ composite for enhanced hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 2019, 44 (41), 23249-23256.
198. Lastoskie, C.; Gubbins, K. E.; Quirke, N., Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. *The Journal of Physical Chemistry* 1993, 97 (18), 4786-4796.
199. Liu, H.; Kuila, T.; Kim, N. H.; Ku, B.-C.; Lee, J. H., In situ synthesis of the reduced graphene oxide-polyethyleneimine composite and its gas barrier properties. *Journal of Materials Chemistry A* 2013, 1 (11), 3739-3746.
200. Eren, O.; Ucar, N.; Onen, A.; Kizildag, N.; Karacan, I., Synergistic effect of polyaniline, nanosilver, and carbon nanotube mixtures on the structure and properties of polyacrylonitrile composite nanofiber. *Journal of Composite Materials* 2016, 50 (15), 2073-2086.
201. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>.
202. Kim, O.-H.; Cho, Y.-H.; Chung, D. Y.; Kim, M. J.; Yoo, J. M.; Park, J. E.; Choe, H.; Sung, Y.-E., Facile and Gram-scale Synthesis of Metal-free Catalysts: Toward Realistic Applications for Fuel Cells. *Scientific Reports* 2015, 5 (1), 8376.
203. Ibupoto, A. S.; Qureshi, U. A.; Ahmed, F.; Khatri, Z.; Khatri, M.; Maqsood, M.; Brohi, R. Z.; Kim, I. S., Reusable carbon nanofibers for efficient removal of methylene blue from aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design* 2018, 136, 744-752.
204. Wang, X.; Wu, D.; Dai, C.; Xu, C.; Sui, P.; Feng, R.; Wei, Y.; Fu, X.-Z.; Luo, J.-L., Novel folic acid complex derived nitrogen and nickel co-doped carbon nanotubes with embedded Ni nanoparticles as efficient electrocatalysts for CO₂ reduction. *Journal of Materials Chemistry A* 2020, 8 (10), 5105-5114.
205. Li, B.; Nam, H.; Zhao, J.; Chang, J.; Lingappan, N.; Yao, F.; Lee, T. H.; Lee, Y. H., Nanoreactor of Nickel-Containing Carbon-Shells as Oxygen Reduction Catalyst. *Advanced Materials* 2017, 29 (7), 1605083.
206. Wang, R.; Wang, Y.; Xu, C.; Sun, J.; Gao, L., Facile one-step hydrazine-assisted solvothermal synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide: reduction effect and mechanisms. *RSC Advances* 2013, 3 (4), 1194-1200.
207. Shalom, M.; Ressnig, D.; Yang, X.; Clavel, G.; Fellingner, T. P.; Antonietti, M., Nickel nitride as an efficient electrocatalyst for water splitting. *Journal of Materials Chemistry A* 2015, 3 (15), 8171-8177.

208. Xu, K.; Chen, P.; Li, X.; Tong, Y.; Ding, H.; Wu, X.; Chu, W.; Peng, Z.; Wu, C.; Xie, Y., Metallic Nickel Nitride Nanosheets Realizing Enhanced Electrochemical Water Oxidation. *Journal of the American Chemical Society* 2015, 137 (12), 4119-4125.
209. Vinayan, B. P.; Sethupathi, K.; Ramaprabhu, S., Facile synthesis of triangular shaped palladium nanoparticles decorated nitrogen doped graphene and their catalytic study for renewable energy applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38 (5), 2240-2250.
210. Kim, G.; Jhi, S.-H.; Park, N., Effective metal dispersion in pyridinelike nitrogen doped graphenes for hydrogen storage. *Applied Physics Letters* 2008, 92 (1), 013106.
211. Nosé, S., A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics* 1984, 52 (2), 255-268.
212. Montejo-Alvaro, F.; Oliva, J.; Zarate, A.; Herrera-Trejo, M.; Hdz-García, H. M.; Mtz-Enriquez, A. I., Icosahedral transition metal clusters (M_{13} , $M = Fe, Ni, \text{ and } Cu$) adsorbed on graphene quantum dots, a DFT study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 2019, 110, 52-58.
213. Sahoo, S.; Gruner, M. E.; Khanna, S. N.; Entel, P., First-principles studies on graphene-supported transition metal clusters. *The Journal of Chemical Physics* 2014, 141 (7), 074707.
214. Henkelman, G.; Arnaldsson, A.; Jónsson, H., A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science* 2006, 36 (3), 354-360.
215. Sanville, E.; Kenny, S. D.; Smith, R.; Henkelman, G., Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *Journal of Computational Chemistry* 2007, 28 (5), 899-908.
216. Rangel, E.; Sansores, E.; Vallejo, E.; Hernández-Hernández, A.; López-Pérez, P. A., Study of the interplay between N-graphene defects and small Pd clusters for enhanced hydrogen storage via a spill-over mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2016, 18 (48), 33158-33170.
217. Cabria, I.; López, M. J.; Fraile, S.; Alonso, J. A., Adsorption and Dissociation of Molecular Hydrogen on Palladium Clusters Supported on Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116 (40), 21179-21189.
218. Chen, I. N.; Wu, S.-Y.; Chen, H.-T., Hydrogen storage in N- and B-doped graphene decorated by small platinum clusters: A computational study. *Applied Surface Science* 2018, 441, 607-612.
219. Huang, H.-W.; Hsieh, H.-J.; Lin, I. H.; Tong, Y.-J.; Chen, H.-T., Hydrogen Adsorption and Storage in Heteroatoms (B, N) Modified Carbon-Based Materials Decorated with Alkali Metals: A Computational Study. *The Journal of Physical Chemistry C* 2015, 119 (14), 7662-7669.

220. Zhong, S.; Wang, M.; Wang, L.; Li, Y.; Noh, H. M.; Jeong, J. H., Preparation of γ -D cerium-based coordination polymer microstructures and their conversion to ceria. *CrystEngComm* 2014, 16 (2), 231-236.
221. Xiao, Y.; Zheng, X.; Chen, X.; Jiang, L.; Zheng, Y., Synthesis of Mg-Doped Ordered Mesoporous Pd–Al₂O₃ with Different Basicity for CO, NO, and HC Elimination. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2017, 56 (7), 1687-1695.
222. Ferrari, A. C.; Robertson, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* 2000, 61 (20), 14095-14107.
223. Ding, R.; Wu, H.; Thunga, M.; Bowler, N.; Kessler, M. R., Processing and characterization of low-cost electrospun carbon fibers from organosolv lignin/polyacrylonitrile blends. *Carbon* 2016, 100, 126-136.
224. Bian, Y.; Bian, Z.-Y.; Zhang, J.-X.; Ding, A.-Z.; Liu, S.-L.; Wang, H., Effect of the oxygen-containing functional group of graphene oxide on the aqueous cadmium ions removal. *Applied Surface Science* 2015, 329, 269-275.
225. Liu, J.; Lv, W.; Wei, W.; Zhang, C.; Li, Z.; Li, B.; Kang, F.; Yang, Q.-H., A three-dimensional graphene skeleton as a fast electron and ion transport network for electrochemical applications. *Journal of Materials Chemistry A* 2014, 2 (9), 3031-3037.
226. Liu, B.; Lusk, M. T.; Ely, J. F., Influence of Nickel Catalyst Geometry on the Dissociation Barriers of H₂ and CH₄: Ni₁₃ versus Ni(111). *The Journal of Physical Chemistry C* 2009, 113 (31), 13715-13722.
227. Jalili, S.; Goliaei, E. M.; Schofield, J., Silver cluster supported on nitrogen-doped graphene as an electrocatalyst with high activity and stability for oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017, 42 (21), 14522-14533.
228. Huang, L.; Yan, L.; Tang, M.; Wang, G.; Qin, Z.; Ge, H., Effect of Pretreatment on the Adsorption Performance of Ni/ZnO Adsorbent for Dibenzothiophene Desulfurization. *ACS Omega* 2018, 3 (12), 18967-18975.
229. Li, Y.; Li, S.; Wang, Y.; Wang, J.; Liu, H.; Liu, X.; Wang, L.; Liu, X.; Xue, W.; Ma, N., Electrochemical synthesis of phosphorus-doped graphene quantum dots for free radical scavenging. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2017, 19 (18), 11631-11638.
230. Liu, H.; Wang, X.; Zhai, G.; Zhang, J.; Zhang, C.; Bao, N.; Cheng, C., Preparation of activated carbon from lotus stalks with the mixture of phosphoric acid and pentaerythritol impregnation and its application for Ni(II) sorption. *Chemical Engineering Journal* 2012, 209, 155-162.

231. Lin, Z. Z.; Chen, X.; Yin, C.; Tang, H.; Hu, Y. C.; Ning, X. J., Theoretical prediction of the growth and surface structure of Pt and Ni nanoparticles. *EPL (Europhysics Letters)* 2011, 96 (6), 66005.
232. Amaya-Roncancio, S.; García Blanco, A. A.; Linares, D. H.; Sapag, K., DFT study of hydrogen adsorption on Ni/graphene. *Applied Surface Science* 2018, 447, 254-260.
233. Kubas, G. J., Metal–dihydrogen and σ -bond coordination: the consummate extension of the Dewar–Chatt–Duncanson model for metal–olefin π bonding. *Journal of Organometallic Chemistry* 2001, 635 (1), 37-68.
234. López-Corral, I.; Germán, E.; Juan, A.; Volpe, M. A.; Brizuela, G. P., DFT Study of Hydrogen Adsorption on Palladium Decorated Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115 (10), 4315-4323.
235. Li, Y.; Yang, R. T., Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks by Bridged Hydrogen Spillover. *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128 (25), 8136-8137.
236. Park, S.-J.; Kim, B.-J.; Lee, Y.-S.; Cho, M.-J., Influence of copper electroplating on high pressure hydrogen-storage behaviors of activated carbon fibers. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008, 33 (6), 1706-1710.



ประวัติผู้วิจัย

รองศาสตราจารย์ ดร.ระพี อุทเคอ

ชื่อ (ภาษาไทย) ระพี อุทเคอ
(ภาษาอังกฤษ) Rapee Utke

ตำแหน่งปัจจุบัน รองศาสตราจารย์ ดร.

หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์โทรสารและ E-mail

สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถ. มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000
โทรศัพท์ 044-224-654 โทรสาร 044-224-185
Email: rapee.g@sut.ac.th

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2545 ว.ท.บ. (เคมี) เกียรตินิยมอันดับ 1 (3.91) มหาวิทยาลัยขอนแก่น
พ.ศ. 2550 Ph.D. (Polymer Science) วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

Proton exchange membranes, fuel cells, solid-state metal hydrides, hydrogen storage systems

ผลงานวิจัย

1. P. Plerdsranoy, N. Thaweelap, Y. Poo-arporn, P. Khajondetchairit, S. Suthirakun, I. Fongkaew, N. Chanlek, O. Utke, A. Pangon, **R. Utke***, Hydrogen adsorption of O/N-rich hierarchical carbon scaffold decorated with Ni nanoparticles: Experimental and computational studies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, in press.
2. N. Thaweelap, P. Plerdsranoy, Y. Poo-arporn, P. Khajondetchairit, S. Suthirakun, I. Fongkaew, P. Hirunsit, N. Chanlek, O. Utke, A. Pangon, **R. Utke***, Ni-doped activated carbon nanofibers for storing hydrogen at ambient temperature: Experiments and computations, *FUEL*, 2020, 119608, in press.
3. P. Dansirima, L. Ngamwongwan, S. Suthirakun, O. Utke, **R. Utke***, Mg-Ni-La based small hydrogen storage tank: kinetics, reversibility and reaction mechanisms, *RSC Advances*, 2020, 10, 33171.
4. C. Sitthiwet, P. Plerdsranoy, P. Dansirima, P. Eiamlamai, O. Utke, **R. Utke***, Improved hydrogen sorption kinetics of compacted $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ based small hydrogen storage tank by doping with TiF_4 and MWCNTs, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 832, 155026.

5. S. Meethom, D. Kaewsuwan, N. Chanlek, O. Utke, **R. Utke***, Enhanced hydrogen sorption of $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ by quenching dehydrogenation, ball milling, and doping with MWCNTs, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 136, 109202.
6. S. Thiangviriyaya, P. Plerdsranoy, C. Sitthiwet, P. Dansirima, P. Thongtan, P. Eiamlamai, O. Utke, **R. Utke***, $\text{MgH}_2\text{-TiF}_4\text{-MWCNTs}$ based hydrogen storage tank with central heat exchanger, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 20173.
7. S. Thiangviriyaya, C. Sitthiwet, P. Plerdsranoy, G. Capurso, C. Pistidda, O. Utke, M. Dornheim, T. Klassen, **R. Utke***, Hydrogen sorption kinetics, hydrogen permeability, and thermal properties of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 15218.
8. P. Dansirima, S. Thiangviriyaya, P. Plerdsranoy, O. Utke, **R. Utke***, Small hydrogen storage tank filled with $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ nanoconfined in activated carbon: Reaction mechanisms and performances. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 10752.
9. P. Plerdsranoy, S. Thiangviriyaya, P. Dansirima, P. Thongtan, D. Kaewsuwan, N. Chanlek, **R. Utke***, Synergistic effects of transition metal halides and activated carbon nanofibers on kinetics and reversibility of MgH_2 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 124, 81.
10. P. Thongtan, P. Dansirima, S. Thiangviriyaya, N. Thaweelap, A. Suthummapiwat, P. Plerdsranoy, **R. Utke***, Reversible hydrogen sorption and kinetics of hydrogen storage tank based on MgH_2 modified by TiF_4 and activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43, 12260.
11. N. Thaweelap, P. Thongtan, C. Sitthiwet, S. Thiangviriyaya, P. Eiamlamai, **R. Utke***, Hydrogen sorption, kinetics, reversibility, and reaction mechanisms of $\text{MgH}_2\text{-xLiBH}_4$ doped with activated carbon nanofibers for reversible hydrogen storage based laboratory powder and tank scales. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 24915.
12. C. Sitthiwet, S. Thiangviriyaya, N. Thaweelap, S. Meethom, D. Kaewsuwan, N. Chanlek, **R. Utke***, Hydrogen sorption and permeability of compacted LiBH_4 nanoconfined into activated carbon nanofibers impregnated with TiO_2 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 110, 344.
13. P. Plerdsranoy, K. Dechmongkhon, N. Chanlek, **R. Utke***, Effects of specific surface area and pore volume of activated carbon nanofibers on nanoconfinement and dehydrogenation of LiBH_4 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 6189.

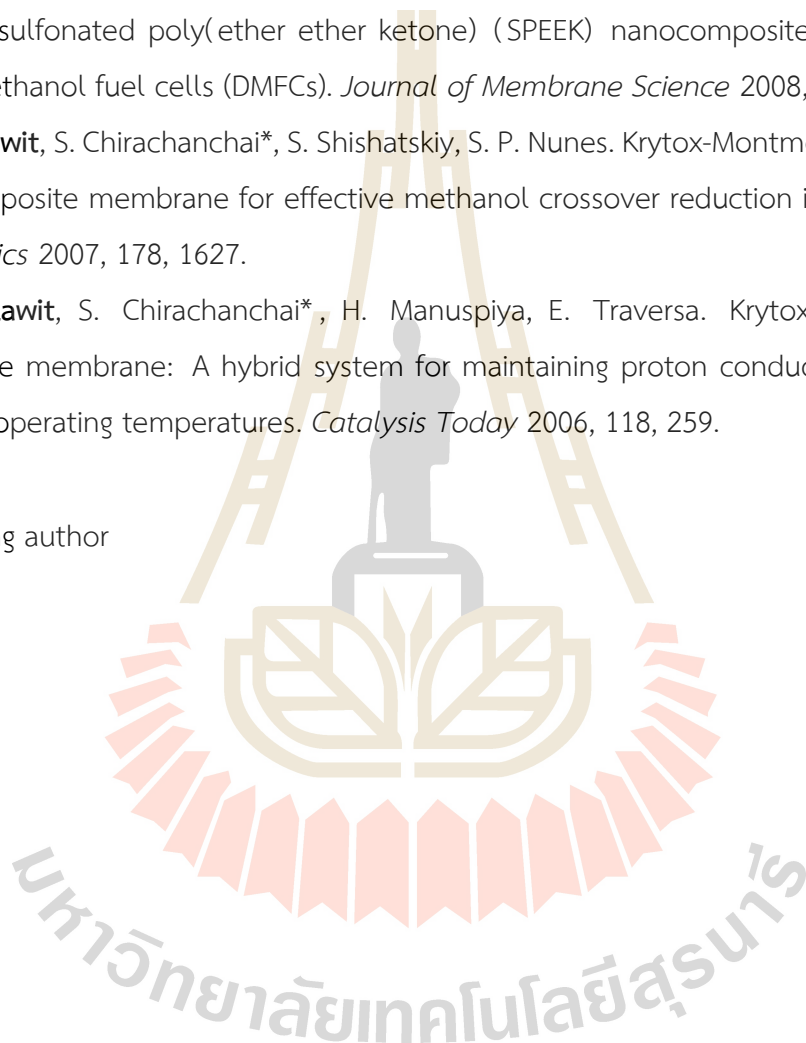
14. P. Plerdsranoy, S. Chanthee, **R. Utke***, Compaction of $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with MWCNTs- TiO_2 for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 978.
15. P. Plerdsranoy, P. Javadian, N. D. Jensen, U. G. Nielsen, T. R. Jensen, **R. Utke***, Compaction of $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ nanoconfined in activated carbon nanofibers: Dehydrogenation kinetics, reversibility, and mechanical stability during cycling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 1036.
16. N. Thaweelap, **R. Utke***, Dehydrogenation kinetics and reversibility of $\text{LiAlH}_4\text{-LiBH}_4$ doped with Ti-based additives and MWCNT. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, 98, 149.
17. S. Thiangviriyaya, **R. Utke***, Improvement of dehydrogenation kinetics of $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ by doping with activated carbon nanofibers, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41, 2797.
18. **R. Utke***, S. Thiangviriyaya, P. Javadian, T.R. Jensen, C. Milanese, T. Klassen, M. Dornheim, $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ nanoconfined into carbon aerogel scaffold impregnated with ZrCl_4 for reversible hydrogen storage, *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 169, 136.
19. P. Plerdsranoy, **R. Utke***, Ternary $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-NaAlH}_4$ hydride confined into nanoporous carbon hot for reversible hydrogen storage, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, 90, 80.
20. F. Karimi*, P. K. Pranzas, C. Pistidda, J. A. Puszkiel, C. Milanese, U. Vainio, M. Paskevicius, T. Emmler, A. Santoru, **R. Utke**, M. Tolkieln, C. B. Minella, A.L. Chaudhary, S. Boerries, C. E. Buckley, S. Enzo, A. Schreyer, T. Klassen, M. Dornheim, Structural and kinetic investigation of the hydride composite $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2\text{+MgH}_2$ system doped with NbF_5 for solid-state hydrogen storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17, 27328.
21. P. Plerdsranoy, S. Meethom, **R. Utke***, Dehydrogenation kinetics, reversibility, and reaction mechanisms of reversible hydrogen storage material based on nanoconfined $\text{MgH}_2\text{-NaAlH}_4$, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, 87, 16.
22. P. Plerdsranoy, **R. Utke***, Confined $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ in nanopores of activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 7083.
23. S. Thiangviriyaya, **R. Utke***, LiBH_4 nanoconfined in activated carbon nanofiber for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 4167.
24. S. Thiangviriyaya, P. Plerdsranoy, N. Wiset, P. Javadian, T. R. Jensen, **R. Utke***, Hydrogen sorption and reaction mechanisms of nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 633, 484.

25. P. Plerdsranoy, N. Wiset, C. Milanese, D. Laipple, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim, **R. Gosalawit-Utke***, Improvement of thermal stability and reduction of LiBH_4 /polymer host interaction of nanoconfined LiBH_4 for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 392.
26. **R. Gosalawit-Utke***, S. Thiangviriyaya, P. Javadian, D. Laipple, C. Pistidda, N. Bergemann, C. Horstmann, T. R. Jensen, T. Klassen, M. Dornheim, Effective nanoconfinement of 2LiBH_4 - MgH_2 via simply MgH_2 premilling for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014, 39, 15614.
27. J. Puszkiel*, F. C. Gennari, P. A. Larochette, H. E. Troiani, F. Karimi, C. Pistidda, **R. Gosalawit-Utke**, J. Jepsen, T. R. Jensen, C. Gundlach, M. Tolkiehn, J. Bellosta von Colbe, T. Klassen, M. Dornheim, Hydrogen storage in Mg-LiBH_4 composites catalyzed by FeF_3 . *Journal of Power Sources* 2014, 267, 799.
28. **R. Gosalawit-Utke***, C. Milanese, P. Javadian, A. Girella, D. laipple, J. Puszkiel, A. S. Cattaneo, C. Ferrara, J. Wittayakhun, J. Skibsted, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim, 2LiBH_4 - MgH_2 - 0.13TiCl_4 confined in nanoporous structure of carbon aerogel scaffold for reversible hydrogen storage. *Journal of Alloys and Compounds* 2014, 599, 78.
29. **R. Gosalawit-Utke***, S. Meethom, C. Pistidda, C. Milanese, D. Laipple, T. Saisophs, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim. Destabilization of LiBH_4 by nanoconfinement in PMMA-co-BM polymer matrix for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014, 39, 5019.
30. J. Puszkiel*, F. Gennari, P. A. Larochette, F. Karimi, C. Pistidda, **R. Gosalawit-Utke**, J. Jepsen, T. R. Jensen, C. Gundlach, J. Bellosta von Clobe, T. Klassen, M. Dornheim. Sorption behavior of the MgH_2 - Mg_2FeH_6 hydride storage system synthesized by mechanical milling followed by sintering. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38, 14618.
31. I. Saldan*, M. Schulze, C. Pistidda, **R. Gosalawit-Utke**, O. Zavarotynska, L. H. Rude, J. Skibsted, D. Hasse, Y. Cerenius, T.R. Jensen, G. Spoto, M. Baricco, K. Taube, M. Dornheim. Hydrogen Sorption in the LiH-LiF-MgB_2 System. *Journal of Physical Chemistry C* 2013, 117, 17360.
32. **R. Gosalawit-Utke***, C. Milanese, P. Javadian, J. Jepsen, D. Laipple, F. Karimi, J. Puszkeil, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim. Nanoconfined 2LiBH_4 - MgH_2 - TiCl_3 in carbon aerogel scaffold for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38, 3275.

33. **R. Gosalawit-Utke***, C. Milanese, T. K. Nielsen, F. Karimi, I. Saldan, K. Pranzas, T. R. Jensen, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim. Nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ for reversible hydrogen storage: Reaction mechanisms, kinetics and thermodynamics. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38, 1932.
34. I. Saldan*, **R. Gosalawit-Utke**, C. Pistidda, U. Bosenberg, M. Schulze, T. R. Jensen, K. Taube, M. Dornheim, T. Klassen. Influence of Stoichiometry on Hydrogen Sorption Behavior in the LiF-MgB_2 System. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116, 7010.
35. **R. Gosalawit-Utke***, T. K. Nielsen, K. Pranzas, I. Saldan, C. Pistidda, F. Karimi, D. Laipple, J. Skibsted, T. R. Jensen, T. Klassen, M. Dornheim. $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ in a Resorcinol-Furfural Carbon Aerogel Scaffold for Reversible Hydrogen Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116, 1526.
36. **R. Gosalawit-Utke***, J. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, T. R. Jensen, Y. Cerenius, U. Bösenburg, K. Suarez, R. Bormann. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2\text{-MgF}_2$ Reversible Hydrogen Storage System: Reaction Mechanism and Kinetic properties. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 3762.
37. **R. Gosalawit-Utke***, T. K. Nielsen, I. Saldan, D. Laipple, Y. Cerenius, T. R. Jensen, M. Dornheim, T. Klassen. Nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ Prepared by Direct Melt Infiltration into Nanoporous Materials. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 10903.
38. C. Bonatto Minella*, G. Barkhordarian, S. Garroni, C. Pistidda, **R. Gosalawit-Utke**, C. Rongeat, O. Gutfleisch, T. R. Jensen, Y. Cerenius, M. D. Baro, R. Bormann, T. Klassen, M. Dornheim. Effect of Transition Metal Fluorides on Reversible Formation of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 2497.
39. J. Yana, P. Nimmanpipug*, S. Chirachanchai, **R. Gosalawit**, S. Dokmaisrijan, S. Vannarat, T. Vilaithong, V. S. Lee. Molecular dynamics simulations of Krytox-Silica-Nafion composite for high temperature fuel cell electrolyte membranes. *Polymer* 2010, 51, 4631.
40. C. Pistidda*, S. Garroni, F. Dolci, E. Gil Bardají, A. Khandelwal, P. Nolis, M. Dornheim, **R. Gosalawit**, T. R. Jensen, Y. Cerenius, S. Suriñach, M. Dolores Baró, W. Lohstroh, M. Fichtner. Synthesis of amorphous $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ from MgB_2 and H_2 at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds* 2010, 508, 212.
41. **R. Gosalawit***, J. Bellosta von Colbe, M. Dornheim, T. R. Jensen, Y. Cerenius, C. M. Bonatto, M. Peschke, R. Bormann. LiF-MgB_2 System for Reversible Hydrogen Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010, 114, 10291.
42. T. K. Nielsen*, U. Bösenburg, **R. Gosalawit**, M. Dornheim, Y. Cerenius, F. Besenbacher, T. R. Jensen. A Reversible Nanoconfined Chemical Reaction. *ACS Nano* 2010, 4, 2903.

43. **R. Gosalawit**, S. Chirachanchai* , A. Figoli. Physicochemical and Electrochemical Characterizations of Organically Montmorillonite (OMMT)/Sulfonated Poly (ether ether ketone) (SPEEK) Composite Membranes. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering on Membrane Reactors* 2010, 5, 60.
44. **R. Gosalawit**, S. Chirachanchai* , A. Basile, A. Iulianelli. Thermo and electrochemical characterization of sulfonated PEEK-WC membranes and Krytox-Si-Nafion composite membrane. *Desalination* 2009, 235, 293.
45. **R. Gosalawit**, S. Chirachanchai* , S. Shishatskiy, S. P. Nunes. Sulfonated montmorillonite (SMMT)/sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) nanocomposite membrane for direct methanol fuel cells (DMFCs). *Journal of Membrane Science* 2008, 323, 337.
46. **R. Gosalawit**, S. Chirachanchai* , S. Shishatskiy, S. P. Nunes. Krytox-Montmorillonite-Nafion nanocomposite membrane for effective methanol crossover reduction in DMFCs. *Solid State Ionics* 2007, 178, 1627.
47. **R. Gosalawit**, S. Chirachanchai* , H. Manuspiya, E. Traversa. Krytox-Silica-Nafion® composite membrane: A hybrid system for maintaining proton conductivity in a wide range of operating temperatures. *Catalysis Today* 2006, 118, 259.

* Corresponding author



ศาสตราจารย์ ดร.สันติ แม้นศิริ

ชื่อ (ภาษาไทย) สันติ แม้นศิริ

(ภาษาอังกฤษ) Santi Maensiri

ตำแหน่งปัจจุบัน ศาสตราจารย์ ดร.

ที่อยู่ติดต่อได้ สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถนนมหาวิทยาลัย ตำบลสุรนารี อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000

โทรศัพท์ 0865870890

โทรศัพท์ 044-224188 แฟกซ์ 044-224185

Email santimaensiri@g.sut.ac.th; santimaensiri@gmail.com

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2538 วท.บ. (ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยขอนแก่น ประเทศไทย

พ.ศ. 2540 M.Sc. (Materials Science) University of Leeds, UK

พ.ศ. 2544 D.Phil. (Materials: Nanocomposites) University of Oxford, UK

สาขาวิชาที่มีความชำนาญพิเศษ

Physical materials, materials science, ceramics oxide, composites, and nanomaterials

ประวัติการทำงานทางวิชาการ

ปี	ตำแหน่ง	หน่วยงานต้นสังกัด
2554-ปัจจุบัน	ศาสตราจารย์	สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
2553-2554	รองศาสตราจารย์	สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
2549-2553	รองศาสตราจารย์ ระดับ 9	ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
2545-2548	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ระดับ 8	ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
2539-2545	อาจารย์ ระดับ 3	ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ตำแหน่งหน้าที่ในปัจจุบัน

2561- ปัจจุบัน ผู้อำนวยการศูนย์เครือข่ายการวิจัยด้านนาโนเทคโนโลยี นาโนเทค – มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ศูนย์เครือข่ายวัสดุนาโนและการวิเคราะห์ขั้นสูง (NANOTEC SUT-RNN)

2559- ปัจจุบัน หัวหน้าศูนย์เชี่ยวชาญด้านวัสดุหน้าที่พิเศษขั้นสูง (SUT CoE AFM) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัย

โครงการวิจัยที่สำคัญและเป็นหัวหน้าโครงการวิจัยหลัก ได้แก่ (เลือกเฉพาะ 5 อันดับล่าสุด)

1. **Advanced Functional Nanomaterials.** NANOTEC-SUT Center of Excellence. Supported by Thailand Research Fund (2013-2017). (*Principal investigator for sub-project: Synthesis of AFM*)
2. **Advanced Functional Materials.** TRF Senior Research Scholar. Supported by Thailand Research Fund (2013-2016). (*Principal investigator*)

3. **Advanced Functional Materials.** SUT Center of Excellence. Supported by Suranaree University of Technology (2017-2021). (*Project director*)
4. **Development of Thin Film Thermoelectric Cooler for Vehicle Air Conditioning.** Supported by Thai Center of Excellence on Physics (ThEP), Commission on Higher Education (2019-2021). (*Principal investigator*)
5. **Advanced Nanomaterials and Characterization.** NANOTEC- SUT RNN. Supported by NANOTEC and Suranaree University of Technology (2019-2021). (*Project director*)

รางวัลด้านวิชาการ (เลือกเฉพาะ 5 อันดับล่าสุด)

ปี	ชื่อรางวัล/กิจกรรม	หน่วยงานที่ให้รางวัล
2558	รางวัลพนักงานดีเด่นสายวิชาการ ด้านการวิจัย ประจำปี 2558	มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
2557	รางวัลระดับดีเด่น ผลงานวิจัย ประจำปี 2557 สาขาวิชาวิทยาศาสตร์กายภาพและคณิตศาสตร์ (การปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เพื่อใช้ในอุปกรณ์วาริสเตอร์และตัวเก็บประจุ)	สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.)
2556	รางวัลนักวิจัยดีเด่นแห่งชาติ ประจำปี 2556 สาขาวิทยาศาสตร์กายภาพและคณิตศาสตร์ (ฟิสิกส์)	สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.)
2556	เมธีวิจัยอาวุโส สกว. ปี 2556	สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
2556	รางวัลระดับดีเด่น ผลงานประดิษฐ์คิดค้น ประจำปี 2556 สาขาวิทยาศาสตร์กายภาพและคณิตศาสตร์ (ระบบอิเล็กทรอนิกส์สรปินนิงประสิทธิภาพสูงระดับห้องปฏิบัติการสำหรับประดิษฐ์เส้นใยนาโนและโครงสร้างนาโน)	สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.)

ผลงานตีพิมพ์ (เลือกเฉพาะ 15 อันดับล่าสุด)

1. A. Ritwiset, J. Khajonrit, S. Kongsuk, and S. Maensiri, (2021) Molecular insight on the formation structure and dynamics of melatonin in an aqueous solution and at the Water– Air interface: A molecular dynamics study. J Mol Graph Model 108: . <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2021.107983>

2. W. Senanon, P. Phai boon, N. Chanlek, Y. Poo-arporn, S. Pinitsoontorn, , **S. Maensiri**, Khajonrit, J. and Kidkhunthod, P. (2021) Effect of Mn on lithium-sulphate-borated based glass as energy storage applications. *J. Non. Cryst. Solids.* 552: 120445. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120445>
3. K. Kaewket, C. Karuwan, Sonsupap, S., **S. Maensiri**, and Ngamchuea, K. (2021) Anti-fouling effects of carbon nanofiber in electrochemical sensing of phenolic compounds. *J Electrochem Soc* 168:.
4. S. Phumying, S. Sonsupap, U. Wongpratad, P. Kidkhunthod, and **S. Maensiri**, (2021) A simple synthesis and the magnetic properties of egg white solution- assisted hydrothermally prepared magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles. *Jpn J Appl Phys* 60: . <https://doi.org/10.35848/1347-4065/abe800>
5. T. Sichumsaeng, , N. Phromviyo, **S. Maensiri**, (2021) Influence of gas-diffusion-layer current collector on electrochemical performance of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanostructures. *Int J Miner Metall Mater* 28:1038–1047. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2174-1>
6. S. Phumying, T. Sichumsaeng, S. Sonsupap, Kidkhunthod, P. , Chanlek, N. , Pinitsoontorn, S. , Khajonrit, J. and **S. Maensiri**, (2021) Synthesis, characterization, magnetic and ion release properties of $\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) prepared by a simple precipitation method in water solution. *Appl Phys A Mater Sci Process* 127: . <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04492-y>
7. A. Karaphun, S. Sawadsitang, T. Duangchuen, P. Chirawatkul, T. Putjuso, P. Kumnorkaew, **S. Maensiri**, and E. Swatsitang, (2021) Influence of calcination temperature on structural, morphological, and electrochemical properties of $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nanostructure. *Surfaces and Interfaces* 23: . <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100961>
8. Butnoi, P., Senanon, W., Chanlek, N., Poo-arporn, Y., Pinitsoontorn, S., **S. Maensiri**, Songsiriritthigul, P., Khemthong, P. and Kidkhunthod, P. (2021) Structure and effect of diamagnetism on manganese lithium phosphate glass to cathode materials application. *Prog Nat Sci Mater Int.* <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2021.03.004>
9. S. Chaisit, N. Chanlek, J. Khajonrit, T. Sichumsaeng, and **S. Maensiri**, Preparation, characterization, and electrochemical properties of KOH- activated carbon from cassava root, *Mater. Res. Express.* 7 (2020). doi:10.1088/2053-1591/abbf84.
10. K. Chokprasombat, and **S. Maensiri**, A facile chemical synthesis of silica coated feco nanocubes, *J. Magn.* 25 (2020) 245–253. doi:10.4283/JMAG.2020.25.2.245.
11. P. Jaiban, M. H. Lu, T. Eknapakul, , S. Chaiyachad, S. H. Yao, N. Pisitpipathsin, Unruan,

- M., S. Siriroj, R. H. He, S. K. Mo, A. Watcharapasorn, R. Yimnirun, Y. Tokura, Z. X. Shen, H. Y.H wang, **S. Maensiri**, and W. Meevasana, (2020) Spectral weight reduction of two-dimensional electron gases at oxide surfaces across the ferroelectric transition, *Sci. Rep.* 10 (2020). doi:10.1038/s41598-020-73657-1.
12. S. Nathabumroong, T. Eknapakul, P. Jaiban, B. Yotburut, S. Siriroj, T. Saisopa, S. K. Mo, R. Supruangnet, H. Nakajima, R. Yimnirun, **S. Maensiri**, and Meevasana, W. (2020). Interplay of negative electronic compressibility and capacitance enhancement in lightly-doped metal oxide $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ by quantum capacitance model. *Scientific Reports.* 10(1): 5153.
13. S., Nilmoung, J. Khajonrit, S. Sonsupap, and **S. Maensiri**, (2020) Activated carbon nanofibers/aluminium doped-copper manganese ferrite composite nanostructures for electrochemical capacitors, *J. Energy Storage.* 31. doi:10.1016/j.est.2020.101777.
14. K. Kaewket **S. Maensiri** and K. Ngamchuea, (2020) Adsorptive stripping voltammetry at microporous carbon: Determination and adsorption characteristics of environmental contaminants, *Colloids Interface Sci. Commun.* 38. doi:10.1016/j.colcom.2020.100310.
15. U. Wongpratad, P. Tipsawat, J. Khajonrit, E. Swatsitang, and **S. Maensiri**, (2020). Effects of Nickel and Magnesium on electrochemical performances of partial substitution in spinel ferrite, *J. Alloys Compd.* 831 (2020). doi:10.1016/j.jallcom.2020.154718.



รองศาสตราจารย์ ดร.ธีรนนท์ ศิริตานนท์

ประวัติการศึกษา

- Ph.D.(Chemistry), Oregon State University, U.S.A., 2011
- วท.บ.(เคมี), (เกียรตินิยม), มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2551

ตำแหน่งปัจจุบัน

- ผู้รักษาการแทนหัวหน้าสถานวิจัย สำนักวิชาวิทยาศาสตร์
- ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

ประวัติการทำงาน

- 23 ก.ค. 2563 ได้รับแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่งรองศาสตราจารย์ ในสาขาวิชาเคมี
- 1 ต.ค.2564 ผู้รักษาการแทนหัวหน้าสถานวิจัย สำนักวิชาวิทยาศาสตร์
- 16 มี.ค. 2558 ได้รับแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่งผู้ช่วยศาสตราจารย์ ในสาขาวิชาเคมี
- 1 ก.พ. 2555 อาจารย์ สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

ผลงานทางวิชาการ (2019-ปัจจุบัน)

1. Jiamprasertboon, A., Phonsuksawang, P., Sunkhunthod, C., Sertwatsana, S., Wet-osot, S., Kamkaew, A., Siritanon, T. (2021) facet exposed $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ nanosheet: An effective visible light responsive photocatalyst for wastewater treatment. *Materials Research Bulletin*. 114, 111501.
2. Waehayee, A., Pongsawakul, C., Ngoipala, A., Phonsuksawang, P., Jiamprasertboon, A., Wannapaiboon, S., Nakajuma, H., Butburee, T., Suthirakun, S., Siritanon, T. (2021) Promoting superoxide generation in Bi_2WO_6 by less electronegative substitution for enhanced photocatalytic performance: an example of Te doping. *Catalysis Science & Technology*, 11 6291.
3. Prasertpalichat, S., Khengkhatkan, S., **Siritanon. T.**, Jutimoosik, J., Kidkhunthod, P., Bongkarn, T., Patterson, E. A. (2021) Comparison of structural, ferroelectric, and piezoelectric properties between A-site and B-site acceptor doped $0.93\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.07BaTiO_3 lead-free piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(7), 4116-4128.
4. Phonsuksawang, P., Khajondetchairit, P., Ngamchuea, K., Butburee, T., Sattayaporn, S., Chanlek, N., Suthirakun, S., **Siritanon. T.** (2021) Enhancing performance of $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{Ni}_3\text{S}_2$ supercapacitor electrode by Mn doping. *Electrochimica Acta*, 368, pp. 137634.

5. Phonsuksawang, P., Khajondetchairit, P., Butburee, T., Sattayaporn, S., Chanlek, N., Hirunsit, P., Suthirakun, S., **Siritanon, T.** (2020) Effects of Fe doping on enhancing electrochemical properties of NiCo₂S₄ supercapacitor electrode. *Electrochimica Acta*, 340, pp. 135939.
6. Waehayee, A., Watthaisong, P., Wannapaiboon, S., Chanlek, N., Nakajima, H., Wittayakun, J., Suthirakun, S., **Siritanon, T.** (2020) Effects of different exchanging ions on the band structure and photocatalytic activity of defect pyrochlore oxide: A case study in KNbTeO₆. *Catalysis Science & Technology*, 10, pp.978-992.
7. Jiamprasertboon, A., Kafizas, A., Sachs, M., Ling, M., Alotaibi, A., Lu, Y., **Siritanon, T.**, Parkin, I. P., Carmalt, C. J. (2019) Heterojunction α -Fe₂O₃/ZnO films with enhanced photocatalytic Properties Grown by Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition, *Chemistry A European Journal*, 25, pp. 1-10.
8. Waehayee, A., Chanlek, N., Kidkhinhod, P., Nakajima, H., Suthirakun, S., **Siritanon, T.** (2019) Electronic band structure and conduction mechanism of mixed valence Te⁴⁺/Te⁶⁺ pyrochlore oxides, *Physical Review B*, 100, pp 045132.
9. Chomkhuntod, P., Jiamprasertboon, A., Waehayee, A., Butburee, T., Chanlek, N., Yong, N., **Siritanon, T.** (2019) Facile molten salt synthesis of Cs-MnO₂ hollow microflowers for supercapacitor applications, *RSC Advances*, 9, pp 19079- 19085.
10. Jiamprasertboon, A., Dixon, S. C., Sethasivam, S., Powell, M. J., Lu, Y., **Siritanon, T.**, Carmalt, C. J. (2019) Low-cost one-step fabrication of highly conductive ZnO:Cl transparent thin films with tunable photocatalytic properties via aerosol-assisted chemical vapor deposition, *ACS Applied Electronic Materials*, 1, 8, pp. 1408-1417.

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กมลวิช งามเชื้อ

Asst. Prof. Dr. Kamonwad Ngamchuea

การศึกษา/คุณวุฒิ

D.Phil. (Physical and Theoretical Chemistry) University of Oxford, UK. พ.ศ. 2561

M.Chem. (Chemistry) University of Oxford, UK. พ.ศ. 2558

ตำแหน่งปัจจุบัน

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ประจำสาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ประวัติการทำงาน

2563 – ปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ประจำสาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

2561 – 2563 อาจารย์ประจำสาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานทางวิชาการ

- Meethong T, Damsongsang P, **Ngamchuea K**, Chainok K, Sahasithiwat S, Tuntulani T, Vanalabhpatana P, Parasuk V, Thamyongkit P, Hoven V P, Unruangsri J, Nickel-Based Water-Soluble Metallopolymer for the Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction in Neutral-pH Water, *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, DOI: 10.1021/acsapm.1c00820
- Jankhunthod S, Moonla C, Watwiangkham A, Suthirakun S, Siritanon T, Wannapaiboon S, **Ngamchuea K**, Understanding electrochemical and structural properties of copper hexacyanoferrate: application in hydrogen peroxide analysis, *Electrochimica Acta*, 2021, 394, 139147
- Kaewket K, Karuwan C, Sonsupap S, Maensiri S, **Ngamchuea K**, Anti-Fouling Effects of Carbon Nanofiber in Electrochemical Sensing of Phenolic Compounds, *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, 168, 067501
- Phonsuksawang P, Khajondetchairit P, **Ngamchuea K**, Butburee T, Sattayaporn S, Chanlek N, Suthirakun S, Siritanon T, Enhancing performance of NiCo₂S₄/Ni₃S₂ supercapacitor electrode by Mn doping, *Electrochimica Acta*, 2021, 368, 137634
- Kaewket K, Maensiri S, **Ngamchuea K**, Adsorptive stripping voltammetry at microporous carbon: Determination and adsorption characteristics of environmental contaminants, *Colloid and Interface Science Communications*, 2020, 38, 100310

- **Ngamchuea K**, Tharat B, Hirunsit P, Suthirakun S, Electrochemical oxidation of resorcinol: mechanistic insights from experimental and computational studies, *RSC Advances*, 2020, 10, 28454-28463
- Rattanopas S, Chansaenpak K, Siwawannapong K, **Ngamchuea K**, Wet-osot S, Treekoon J, Pewklang T, Jinaphon T, Sagarik K, Lai RY, Cheng L, Kamkaew A, Synthesis and Characterization of Push-Pull Aza-BODIPY Dyes Towards Application in NIR-II Photothermal Therapy, *ChemPhotoChem*, 2020, 4, 5304-5311
- Cai X, Tanner EEL, Lin C, **Ngamchuea K**, Foord JS, Compton RG, The Mechanism of Electrochemical Reduction of Hydrogen Peroxide on Silver Nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 1608-1614
- **Ngamchuea K**, Chaisiwamongkhol K, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Chemical analysis in saliva and the search for salivary biomarkers – A tutorial review, *Analyst*, 2018, 81-99
- **Ngamchuea K**, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Understanding electroanalytical measurements in authentic human saliva leading to the detection of salivary uric acid, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 2018, 404-410
- **Ngamchuea K**, Batchelor-McAuley C, Compton RG, The fate of silver nanoparticles in authentic human saliva, *Nanotoxicology*, 2018, 305-311
- **Ngamchuea K**, Batchelor-McAuley C, Williams C, Godlewska B, Sharpley A, Cowen PJ, Compton RG, Salivary glutathione in bipolar disorder: a pilot study, *Journal of affective disorders*, 2018, 277-280
- Tanner EEL, Sokolov SV, **Ngamchuea K**, Palgrave RG, Compton RG, Quantifying the polymeric capping of nanoparticles with x-ray photoelectron spectroscopy, *ChemPhysChem*, 2018, 1341-1343
- Little C, Batchelor-McAuley C, **Ngamchuea K**, Lin C, Young N, Compton RG, Coupled optical and electrochemical probing of silver nanoparticle dissolution in a reaction layer, *ChemistryOpen*, 2018, 370-380
- **Ngamchuea K**, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Anodic stripping voltammetry of silver in the absence of electrolytes: Theory and experiment, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 122-130
- Batchelor-McAuley C, **Ngamchuea K**, Compton RG, Simulated low-support voltammetry: Deviations from Ohm's Law, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 88-94

- **Ngamchuea K**, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Rapid method for the quantification of reduced and oxidized glutathione in human plasma and saliva, *Analytical Chemistry*, 2017, 2901-2908
- **Ngamchuea K**, Lin C, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Supported microwires for electroanalysis: sensitive amperometric detection of reduced glutathione, *Analytical Chemistry*, 2017, 3780-3786
- **Ngamchuea K**, Batchelor-McAuley C, Sokolov SV, Compton RG, Dynamics of silver nanoparticles in aqueous solution in the presence of metal ions, *Analytical Chemistry*, 2017, 10208-10215
- **Ngamchuea K**, Clark R, Batchelor-McAuley C, Sokolov SV, Young NP, Compton RG, Single collision events of silver nanoparticles: understanding the rate-determining process of silver oxidation, *Chemistry - A European Journal*, 2017, 16085-16096
- Clark R, **Ngamchuea K**, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Electrochemical measurement of the dissolved oxygen concentration in water in the absence of deliberately added supporting electrolyte, *Electroanalysis*, 2017, 1418-1425
- Chaisiwamongkhon K, **Ngamchuea K**, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Multiwalled carbon nanotube modified electrodes for the adsorptive stripping voltammetric determination and quantification of curcumin in turmeric, *Electroanalysis*, 2017, 1049-1055
- Suherman A, **Ngamchuea K**, Tanner EEL, Sokolov SV, Holter J, Young NP, Compton RG, Electrochemical detection of ultra-trace (pico-molar) levels of Hg²⁺ using a silver nanoparticle-modified glassy carbon electrode, *Analytical Chemistry*, 2017, 7166-7173
- Krattiyavathananon A, **Ngamchuea K**, Li X, Batchelor-McAuley C, Kästelhön E, Chaisiwamongkhon K, Sawangphruk M, Compton RG, Improving single-carbon nanotube-electrode contacts using molecular electronics, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 3908-3911
- Elliott J, **Ngamchuea K**, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Martian redox chemistry: oxygen reduction in low temperature magnesium perchlorate brines, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 6171-6175

- **Ngamchuea K**, Hurst P, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Handheld electrochemical device for the determination of the strength of garlic, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 2016, 138-142
- **Ngamchuea K**, Batchelor-McAuley C, Cowen PJ, Williams C, Gonçalves LM, Compton RG, Can saliva testing replace blood measurements for health monitoring? Insights from a correlation study of salivary and whole blood glutathione in humans, *Analyst*, 2016, 4707-4712
- **Ngamchuea K**, Batchelor-McAuley C, Compton RG, The copper(II)-catalyzed oxidation of glutathione, *Chemistry - A European Journal*, 2016, 15937-15944
- Chaisiwamongkhon K, **Ngamchuea K**, Batchelor-McAuley C, Compton RG, Electrochemical detection and quantification of gingerol species in ginger (*Zingiber officinale*) using multiwalled carbon nanotube modified electrodes, *Analyst*, 2016, 6321-6328
- **Ngamchuea K**, Tschulik K, Eloul S, Compton RG, In situ detection of particle aggregation on electrode surfaces, *ChemPhysChem*, 2015, 2338-2347
- Tschulik K, **Ngamchuea K** (co-first), Ziegler C, Beier MG, Damm C, Eychmueller A, Compton RG, Core-shell nanoparticles: characterizing multifunctional materials beyond imaging - distinguishing and quantifying perfect and broken shells, *Advanced Functional Materials*, 2015, 5149-5158
- **Ngamchuea K**, Eloul S, Tschulik K, Compton RG, Advancing from rules of thumb: quantifying the effects of small density changes in mass transport to electrodes. Understanding natural convection, *Analytical Chemistry*, 2015, 7226-7234
- **Ngamchuea K**, Tschulik K, Compton RG, Magnetic control: switchable ultrahigh magnetic gradients at Fe₃O₄ nanoparticles to enhance solution-phase mass transport, *Nano Research*, 2015, 3293-3306
- **Ngamchuea K**, Eloul S, Tschulik K, Compton RG, Planar diffusion to macro disc electrodes - what electrode size is required for the Cottrell and Randles-Sevcik equations to apply quantitatively?, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 3251-3257

ดร.ปิยะนุช ปิ่นอยู่

ชื่อ (ภาษาไทย) ปิยะนุช ปิ่นอยู่
(ภาษาอังกฤษ) Piyanut Pinyou

ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์

หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้

สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถ. มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000

โทรศัพท์ 044-224-167

Email: piyanutp@sut.ac.th, piyanutp@g.sut.ac.th

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2552 วท.บ. (เคมี) เกียรตินิยมอันดับ 1 มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

พ.ศ. 2554 วท.ม. (เคมี) เกียรตินิยมอันดับ 1 มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

พ.ศ. 2559 Dr.rer.nat. (Analytical Chemistry), Ruhr-Universität Bochum,
Germany

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญ (ระบุสาขาวิชาการ)

Biosensor, Biofuel cell, Redox enzyme, Raman spectroscopy

ผลงานตีพิมพ์

1. Chansaepak, K.; Kamkaew, A.; Lisund, S.; Prachai, P.; Ratwirunkit, P.; Jingpho, T.; Blay, V.; **Pinyou, P.** Development of a Sensitive Self-Powered Glucose Biosensor Based on an Enzymatic Biofuel Cell. *Biosensors* 2021, 11.
2. Suetrong, N.; Chansaepak, K.; Impeng, S.; **Pinyou, P.**; Blay, V.; Blay-Roger, R.; Lisund, S.; Kanjanaboos, P.; Hanlumyung, Y.; Wannapaiboon, S., et al. Influences of chemical functionalities on crystal structures and electrochemical properties of dihydro-benzoxazine dimer derivatives. *Crystals* 2021, 11.
3. Wattanathana, W.; Hanlumyung, Y.; Wannapaiboon, S.; Chansaepak, K.; **Pinyou, P.**; Nanok, T.; Kanjanaboos, P. Novel dihydro- 1,3,2h- benzoxazine derived from

furfurylamine: Crystal structure, hirshfeld surface analysis, photophysical property, and computational study. *Crystals* **2021**, *11*.

4. **Pinyou, P.**; Blay, V.; Chansaenpak, K.; Lisnund, S. Paracetamol sensing with a pencil lead electrode modified with carbon nanotubes and polyvinylpyrrolidone. *Chemosensors* **2020**, *8*, 1-13.
5. Wannapaiboon, S.; Hanlumyuang, Y.; Chansaenpak, K.; **Pinyou, P.**; Veranitisagul, C.; Laobuthee, A.; Wattanathana, W. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of the product of the ring-opening reaction of a dihydrobenzoxazine: 6,6' - [(cyclohexylazanediyl)bis(methylene)]bis(2,4-dimethylphenol). *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications* **2020**, *76*, 1239-1244.
6. Lisnund, S.; Blay, V.; Chansaenpak, K.; **Pinyou, P.** Voltammetric determination of gallic acid with a glassy carbon electrode modified with reduced graphene oxide. *International Journal of Electrochemical Science* **2020**, *15*, 7214-7227.
7. Deeloed, W.; Wannapaiboon, S.; Pansiri, P.; Kumpeerakij, P.; Phomphrai, K.; Laobuthee, A.; Hanlumyuang, Y.; Suramitr, S.; **Pinyou, P.**; Wattanathana, W. Crystal structure and hirshfeld surface analysis of bis(Triethanolamine)nickel(II) dinitrate complex and a revelation of its characteristics via spectroscopic, electrochemical and DFT studies towards a promising precursor for metal oxides synthesis. *Crystals* **2020**, *10*, 1-18.
8. Blay, V.; Galian, R. E.; Muresan, L. M.; Pankratov, D.; **Pinyou, P.**; Zampardi, G. Research Frontiers in Energy-Related Materials and Applications for 2020– 2030. *Advanced Sustainable Systems* **2020**, *4*.
9. **Pinyou, P.**; Blay, V.; Muresan, L. M.; Noguer, T. Enzyme-modified electrodes for biosensors and biofuel cells. *Materials Horizons* **2019**, *6*, 1336-1358.

ดร. สมชาย สอนสุภาพ

ชื่อ(ภาษาไทย) ดร. สมชาย สอนสุภาพ
 (ภาษาอังกฤษ) Dr. Somchai Sonsupap
 ตำแหน่งปัจจุบัน นักวิจัยโครงการ
 หน่วยงานที่ติดต่อได้ สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ อาคารวิชาการ 2 ชั้น 5 111 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ถ.มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000
 เบอร์โทรศัพท์ 064-3644156
 E-mail: somchaisonsupap@gmail.com

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2552 ปริญญาตรี วท.บ. (ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยขอนแก่น ประเทศไทย
 พ.ศ. 2556 ปริญญาโท M. Sc. Physics มหาวิทยาลัยสารคาม ประเทศไทย
 พ.ศ. 2562 ปริญญาเอก Ph.D. (Physics) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ประเทศไทย

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

Synthesis and characterization of nanomaterials, magnetic materials, energy storage, thin film

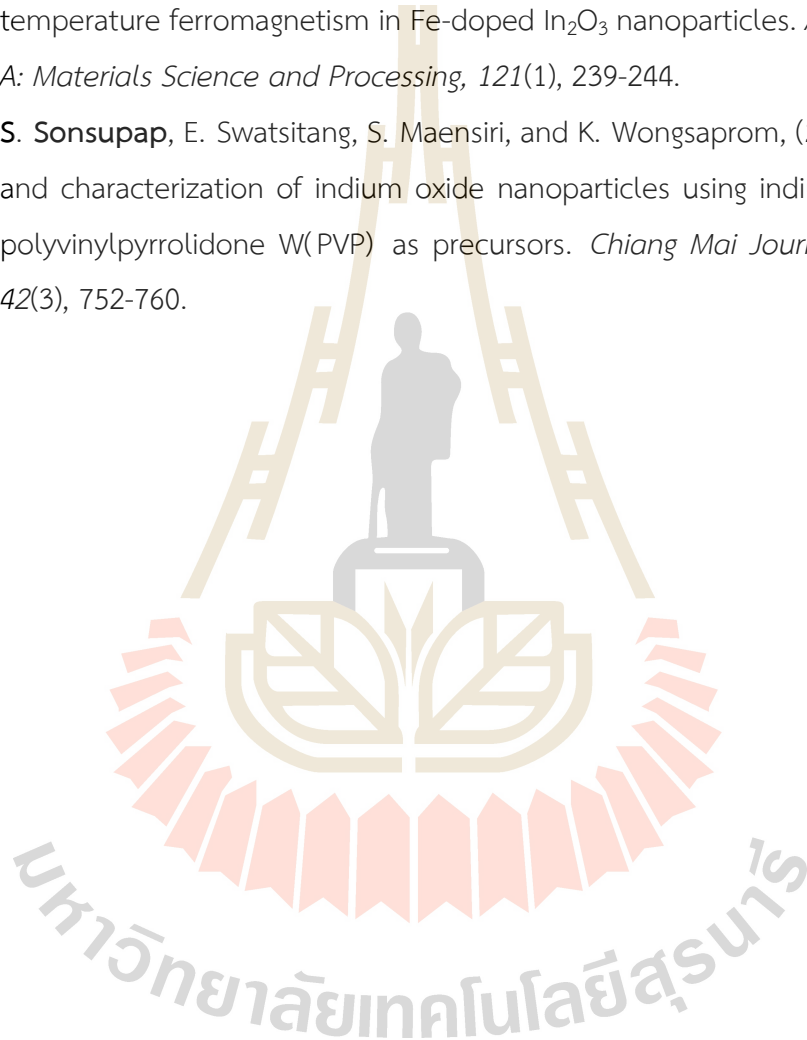
ผลงานวิจัย

1. S. Nathabumroong, C. Poochai, N. Chanlek, T. Eknapakul, **S. Sonsupap**, W. Tuichai, C. Sriprachuabwong, S. Rujirawat, P. Songsiriritthigul, A. Tuantranont, and R. Yimnirun, (2021) Enhanced surface and electrochemical properties of nitrogen-doped reduced graphene oxide by violet laser treatment for high charge storage and lower self-discharge supercapacitors, *J. Power Sources*, 513, 230517
2. S. Phumying, T. Sichumsaeng, **S. Sonsupap**, P. Kidkhunthod, N. Chanlek, S. Pinitsoontorn, J. Khajonrit, S. Maensiri, Synthesis, characterization, magnetic and ion release properties of $\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) prepared by a simple precipitation method in water solution, *Appl. Phys. A*, 127(5), 352 (2021)
3. K. Wongsaprom, A. Winyayong, S. Pinitsoontorn, P. Kidkhunthod, **S. Sonsupap**, and S. Maensiri, 2021. 'Structural and Magnetic Properties of Cr-doped SnO_2

Nanocrystalline Powders Based Dilute Magnetic Oxides', *Journal of Magnetism*, 26: 256-64.

4. S. Phumying, **S. Sonsupap**, U. Wongpratad, P. Kidkhunthod, and S. Maensiri, (2021) A simple synthesis and the magnetic properties of egg white solution-assisted hydrothermally prepared magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles. *Japanese Journal of Applied Physics*. 60(SC): SCCF04.
5. S. Phumying, T. Sichumsaeng, P. Kidkhunthod, N. Chanlek, J. Khajonrit, **S. Sonsupap**, and S. Maensiri, (2020) Influence of Polymer Solution on the Morphology and Local Structure of NH_4ZnPO_4 powders synthesized by a simple precipitation method at room temperature. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*.
6. Nilmoung, S., Khajonrit J., **S. Sonsupap**, and S. Maensiri, (2020) Activated carbon nanofibers/aluminium doped-copper manganese ferrite composite nanostructures for electrochemical capacitors. *Journal of Energy Storage*, 31, 101777.
7. J. Junthip, W. Promma, **S. Sonsupap**, and C. Boonyanusith, (2019) Adsorption of paraquat from water by insoluble cyclodextrin polymer crosslinked with 1,2,3,4- butanetetracarboxylic acid. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 28(3), 213-223.
8. S. Phokha, S. Hunpratub, N. Chanlek, **S. Sonsupap**, and S. Maensiri, (2018) Synthesis, characterization and electrochemical performance of carbon/Ni-doped CeO_2 composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 750, 788-797.
9. K. Palawong, **S. Sonsupap**, S. Maensiri, and P. Meemon, (2018) Polarization sensitive optical coherence tomography for materials characterization. *Chiang Mai Journal of Science*, 45(5), 2232-2237.
10. S. Nilmoung, **S. Sonsupap**, M. Sawangphruk, and S. Maensiri, (2018) Fabrication and electrochemical properties of activated $\text{CNF}/\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composite nanostructures. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 124(6).

11. **S. Sonsupap**, W. Ponhan, and K. Wongsaprom, (2016) Synthesis and Room-Temperature Ferromagnetism in Co-doped In_2O_3 Nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29(6), 1641-1646.
12. **S. Sonsupap**, P. Kidkhunthod, N. Chanlek, S. Pinitsoontorn, and S. Maensiri, (2016) Fabrication, structure, and magnetic properties of electrospun $\text{Ce}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$ nanofibers. *Applied Surface Science*, 380, 16-22.
13. K. Wongsaprom, **S. Sonsupap**, S. Maensiri, and P. Kidkhunthod, (2015) Room-temperature ferromagnetism in Fe-doped In_2O_3 nanoparticles. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 121(1), 239-244.
14. **S. Sonsupap**, E. Swatsitang, S. Maensiri, and K. Wongsaprom, (2015) Synthesis and characterization of indium oxide nanoparticles using indium nitrate and polyvinylpyrrolidone W(PVP) as precursors. *Chiang Mai Journal of Science*, 42(3), 752-760.



ดร. อรุมา กาทหว่า

ชื่อ(ภาษาไทย) ดร. อรุมา กาทหว่า

(ภาษาอังกฤษ) Dr. Ornuma Kalawa

ตำแหน่งปัจจุบัน นักวิจัยโครงการ

หน่วยงานที่ติดต่อได้ สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ อาคารวิชาการ 2 ชั้น 5 111 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ถ.มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000

เบอร์โทรศัพท์ 061-4491562

E-mail: Ornuma_kalawa@hotmail.co.th

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2555 B.Sc. (Physics) มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ปี

พ.ศ. 2562 Ph.D. Thesis in Physics (For B.SC. Holder) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

การสังเคราะห์วัสดุนาโน และอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน

รางวัลที่ได้รับ

1. Young Student Award, Synthesis and Electrochemical Properties of Polymer-Solution Prepared MnCo_2O_4 Nanoparticles, International Union of Materials Research Society – International Conference in Asia, Bali – Indonesia, Oct. 31 – Nov 2, 2018
2. Best Poster Presentation Award, PAN-Solution Route Synthesized Zn-doped nCo_2O_4 Nanoparticles as Electrode Material for High-Performance Supercapacitors, International Conference of Materials Thailand: The Asian Meeting on Ferroelectricity-The Asian Meeting on Electroceramics (AMF-AMEC 2021), July 7-9, 2021

ผลงานวิจัย

1. **O. Kalawa**, P. Kidkhunthod, N. Chanlek, J. Khajonrit, and S. Maensiri, (2020) Synthesis and electrochemical properties of polymer solution prepared MnCo_2O_4 nanoparticles, *Ionics*, 26(1), 457-469
2. **O. Kalawa**, R. Tipakontitikul, and A. Niyompan, (2013) Phase formation and dielectric properties of ferroelectric glass-ceramics in Na_2O - BaO - Nb_2O_5 - SiO_2 system doped with Nd^{3+} , *Journal of Electroceramics*, 30(1), 87-92

3. **O. Kalawa**, R. Tipakontitikul, and A. Niyompan, (2014) The effect of Nd³⁺ addition on crystallization behavior and related properties of the ferroelectric glass-ceramics Na₂O-BaO- Nb₂O₅-SiO₂ Based composition. *Ferroelectrics*. 459(1): 195-202.

ดร.สิริพร ธิกันทา

ชื่อ (ภาษาไทย) ดร.สิริพร ธิกันทา

(ภาษาอังกฤษ) Dr. Siriporn Tigunta

ตำแหน่งปัจจุบัน นักวิจัยโครงการ

ที่อยู่ติดต่อได้ สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถนนมหาวิทยาลัย ตำบลสุรนารี อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000

โทรศัพท์ 086-5870890

Email S.tigunta@gmail.com

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2553 ปริญญาตรี B.Sc. (Materials Science) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

พ.ศ. 2555 ปริญญาโท M.Sc. (Materials Science) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

พ.ศ. 2562 ปริญญาเอก Ph.D. (Materials Engineering) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

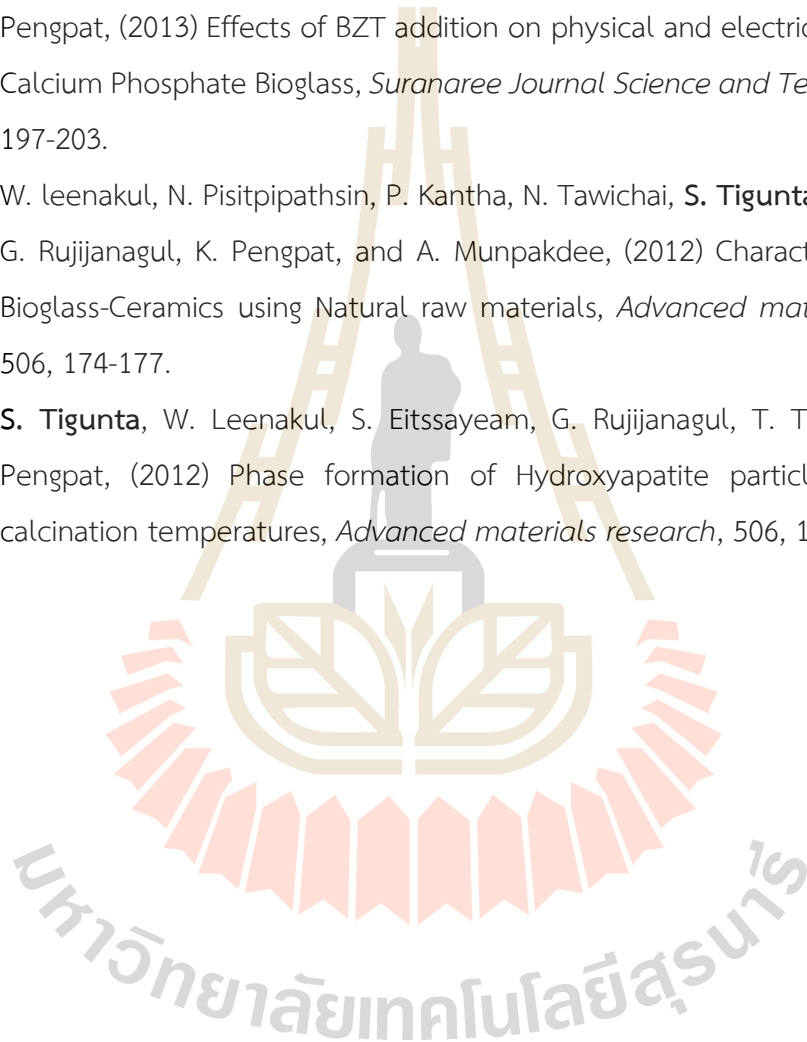
สาขาวิชาที่มีความชำนาญพิเศษ

Thin film, spintronics, thermoelectric materials, electroceramics, biomaterials, ceramics and glasses

ผลงานวิจัย

1. J.-H. Cho, S. Cho, J. H. Lee, H. Palneedi, J.-H. Lee, H.-P. Kim, N. J. Lee, **S. Tigunta**, S. Pojprapai, S. Kim, J. Ryu, Y. S. Oh, S. Hong, and W. Jo, (2021) Room-temperature multiferroicity in NiFe₂O₄ and its magnetoelectric coupling intensified through defect engineering, *Journal of the American Ceramic Society* 104(12), 6384-6392.
2. **S. Tigunta**, D. Sando, N. Chanlek, L. Supadee, and S. Pojprapai, (2020) Effect of gas atmosphere on degradation of MgO thin film magnetic tunneling junctions by deionized water, *Thin Solid Films*, 709, 138185.
3. **S. Tigunta**, P. Khlikhum, P. Kidkhunthod, N. Chanlek, L. Supadee, and S. Pojprapai, (2019) Dissolution behavior of MgO thin film-barrier magnetic tunneling junctions, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 6718-6724.

4. P. Kantha, T. Bunthod, S. Jansrabua, N. Barnthip, **S. Tigunta**, K. Pengpat, and N. Pisitpipathsin, (2017) Effect of Sintering Method on the Microstructure and Dielectric Properties of Lead-Free BCZT Ceramics, *Applied Mechanics and Materials*, 866, 263–266.
5. **S. Tigunta**, N. Pisitpipathsin, P. Kantha, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, and K. Pengpat, (2014) Electrical Properties of Calcium Phosphate/BZT Bioglass-Ceramics prepared by Incorporation Method, *Ferroelectrics*, 459, 188-194.
6. **S. Tigunta**, N. Pisitpipathsin, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, and K. Pengpat, (2013) Effects of BZT addition on physical and electrical properties of Calcium Phosphate Bioglass, *Suranaree Journal Science and Technology*, 20(3), 197-203.
7. W. leenakul, N. Pisitpipathsin, P. Kantha, N. Tawichai, **S. Tigunta**, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, K. Pengpat, and A. Munpakdee, (2012) Characteristics of 45S5 Bioglass-Ceramics using Natural raw materials, *Advanced materials research*, 506, 174-177.
8. **S. Tigunta**, W. Leenakul, S. Eitssayeam, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, and K. Pengpat, (2012) Phase formation of Hydroxyapatite particles at different calcination temperatures, *Advanced materials research*, 506, 170-173.



ชื่อ (ภาษาไทย) ประภัสสร เพ็ล็ดสรน่อย
(ภาษาอังกฤษ) Praphatsorn Plerdsranoy

ตำแหน่งปัจจุบัน นักวิจัยโครงการ

หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์โทรสารและ E-mail

สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

111 ถ. มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000

โทรศัพท์ 044-223-335 โทรสาร 044-224-185

Email: praphatsorn@sut.ac.th

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2554 ว.ท.บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน

พ.ศ. 2557 ว.ท.ม. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

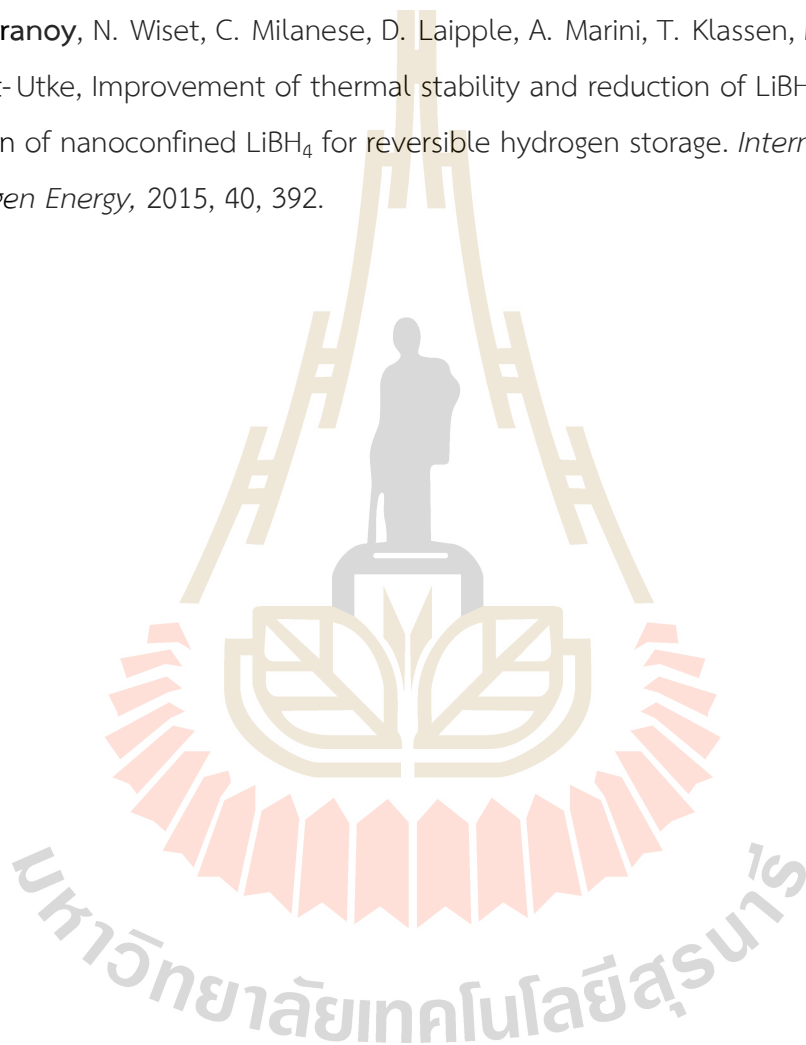
Solid state hydrogen storage materials and systems (synthesis and characterizations), Design and building test stations for kinetics and thermodynamics of hydrides.

ผลงานวิจัย

1. S. Thiangviriyaya, **P. Plerdsranoy**, A. Hagenah, T.T. Le, P. Kidkhunthod, O. Utke, M. Dornheim, T. Klassen, C. Pistidda, R. Utke, Effects of Ni- loading contents on dehydrogenation kinetics and reversibility of Mg_2FeH_6 , *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46, 32099 - 32109.
2. **P. Plerdsranoy**, N. Thaweelap, Y. Poo- arporn, P. Khajondetchairit, S. Suthirakun, I. Fongkaew, N. Chanlek, O. Utke, A. Pangon, R. Utke, Hydrogen adsorption of O/N-rich hierarchical carbon scaffold decorated with Ni nanoparticles: Experimental and computational studies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46, 5427-5440.
3. N. Thaweelap, **P. Plerdsranoy**, Y. Poo- arporn, P. Khajondetchairit, S. Suthirakun, I. Fongkaew, P. Hirunsit, N. Chanlek, O. Utke, A. Pangon, R. Utke, Ni-doped activated carbon nanofibers for storing hydrogen at ambient temperature: Experiments and computations, *FUEL*, 2021, 288, 119608.

4. C. Sitthiwet, **P. Plerdsranoy**, P. Dansirima, P. Eiamlamai, O. Utke, R. Utke, Improved hydrogen sorption kinetics of compacted $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ based small hydrogen storage tank by doping with TiF_4 and MWCNTs, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 832, 155026.
5. S. Thiangviriyaya, **P. Plerdsranoy**, C. Sitthiwet, P. Dansirima, P. Thongtan, P. Eiamlamai, O. Utke, R. Utke, $\text{MgH}_2\text{-TiF}_4\text{-MWCNTs}$ based hydrogen storage tank with central heat exchanger, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 20173.
6. S. Thiangviriyaya, C. Sitthiwet, **P. Plerdsranoy**, G. Capurso, C. Pistidda, O. Utke, M. Dornheim, T. Klassen, R. Utke, Hydrogen sorption kinetics, hydrogen permeability, and thermal properties of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 15218.
7. P. Dansirima, S. Thiangviriyaya, **P. Plerdsranoy**, O. Utke, R. Utke, Small hydrogen storage tank filled with $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ nanoconfined in activated carbon: Reaction mechanisms and performances. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 10752.
8. **P. Plerdsranoy**, S. Thiangviriyaya, P. Dansirima, P. Thongtan, D. Kaewsuwan, N. Chanlek, R. Utke, Synergistic effects of transition metal halides and activated carbon nanofibers on kinetics and reversibility of MgH_2 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 124, 81.
9. P. Thongtan, P. Dansirima, S. Thiangviriyaya, N. Thaweelap, A. Suthummapiwat, **P. Plerdsranoy**, R. Utke, Reversible hydrogen sorption and kinetics of hydrogen storage tank based on MgH_2 modified by TiF_4 and activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43, 12260.
10. **P. Plerdsranoy**, K. Dechmongkhon, N. Chanlek, R. Utke, Effects of specific surface area and pore volume of activated carbon nanofibers on nanoconfinement and dehydrogenation of LiBH_4 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 6189.
11. **P. Plerdsranoy**, S. Chanthee, R. Utke, Compaction of $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with MWCNTs- TiO_2 for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 978.
12. **P. Plerdsranoy**, P. Javadian, N. D. Jensen, U. G. Nielsen, T. R. Jensen, R. Utke, Compaction of $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ nanoconfined in activated carbon nanofibers: Dehydrogenation kinetics, reversibility, and mechanical stability during cycling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 1036.
13. **P. Plerdsranoy**, R. Utke, Ternary $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{-NaAlH}_4$ hydride confined into nanoporous carbon hot for reversible hydrogen storage, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, 90, 80.

14. **P. Plerdsranoy**, S. Meethom, R. Utke, Dehydrogenation kinetics, reversibility, and reaction mechanisms of reversible hydrogen storage material based on nanoconfined $\text{MgH}_2\text{-NaAlH}_4$, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, 87, 16.
15. **P. Plerdsranoy**, R. Utke, Confined $\text{LiBH}_4\text{-LiAlH}_4$ in nanopores of activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 7083.
16. S. Thiangviriyaya, **P. Plerdsranoy**, N. Wiset, P. Javadian, T. R. Jensen, R. Utke, Hydrogen sorption and reaction mechanisms of nanoconfined $2\text{LiBH}_4\text{-NaAlH}_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 633, 484.
17. **P. Plerdsranoy**, N. Wiset, C. Milanese, D. Laipple, A. Marini, T. Klassen, M. Dornheim, R. Gosalawit-Utke, Improvement of thermal stability and reduction of LiBH_4 /polymer host interaction of nanoconfined LiBH_4 for reversible hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 392.



ชื่อ (ภาษาไทย) จงสุทธามณี สิทธิเวช
(ภาษาอังกฤษ) Chongsutthamani Sitthiwet

ตำแหน่งปัจจุบัน นักวิจัยโครงการ (นักศึกษา)

หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์โทรสารและ E-mail

สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถ. มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000
โทรศัพท์ 044-223-335 โทรสาร 044-224-185
Email: chongsutthamani@gmail.com

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2556 ว.ท.บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน

พ.ศ. 2564 ว.ท.ม. (เคมี) กำลังศึกษาที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

Solid state hydrogen storage materials and systems (synthesis and characterizations),

ผลงานวิจัย

1. C. Sitthiwet, P. Plerdsranoy, P. Dansirima, P. Eiamlamai, O. Utke, R. Utke, Improved hydrogen sorption kinetics of compacted $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ based small hydrogen storage tank by doping with TiF_4 and MWCNTs, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 832, 155026.
2. S. Thiangviriyaa, P. Plerdsranoy, C. Sitthiwet, P. Dansirima, P. Thongtan, P. Eiamlamai, O. Utke, R. Utke, $\text{MgH}_2\text{-TiF}_4\text{-MWCNTs}$ based hydrogen storage tank with central heat exchanger, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 20173.
3. S. Thiangviriyaa, C. Sitthiwet, P. Plerdsranoy, G. Capurso, C. Pistidda, O. Utke, M. Dornheim, T. Klassen, R. Utke, Hydrogen sorption kinetics, hydrogen permeability, and thermal properties of compacted $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ doped with activated carbon nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 15218.
4. N. Thaweelap, P. Thongtan, C. Sitthiwet, S. Thiangviriyaa, P. Eiamlamai, R. Utke*, Hydrogen sorption, kinetics, reversibility, and reaction mechanisms of $\text{MgH}_2\text{-xLiBH}_4$ doped with activated carbon nanofibers for reversible hydrogen storage based laboratory powder and tank scales. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 24915.

5. **C. Sitthiwet**, S. Thiangviriyaya, N. Thaweelap, S. Meethom, D. Kaewsuwan, N. Chanlek, R. Utke*, Hydrogen sorption and permeability of compacted LiBH_4 nanoconfined into activated carbon nanofibers impregnated with TiO_2 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 110, 344.

ชื่อ (ภาษาไทย) อนุรักษ์ ทวีลาภ
(ภาษาอังกฤษ) Natthaporn Thaweelap

ตำแหน่งปัจจุบัน นักศึกษา

หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์โทรสารและ E-mail

สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถ. มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000
โทรศัพท์ 044-223-335 โทรสาร 044-224-185
Email: M5910038@g.sut.ac.th

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2558 ว.ท.บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
พ.ศ. 2562 ว.ท.ม. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
พ.ศ. 2563 - ปัจจุบัน กำลังศึกษาระดับปริญญาเอก (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ ระบุสาขาวิชาการ

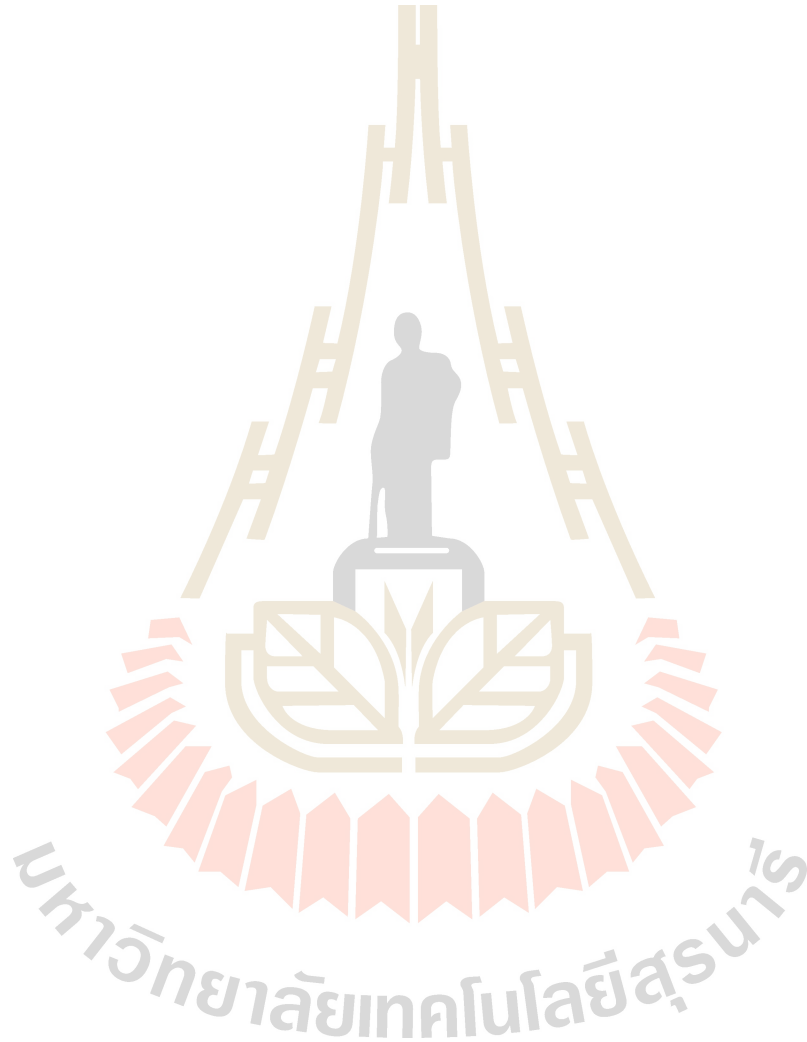
Solid state hydrogen storage materials and systems (synthesis and characterizations),

ผลงานวิจัย

1. P. Plerdsranoy, **N. Thaweelap***, Y. Poo-arporn, P. Khajondetchairit, S. Suthirakun, I. Fongkaew, N. Chanlek, O. Utke, A. Pangon, R. Utke, Hydrogen adsorption of O/N-rich hierarchical carbon scaffold decorated with Ni nanoparticles: Experimental and computational studies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46, 5427-5440.
2. **N. Thaweelap***, P. Plerdsranoy, Y. Poo-arporn, P. Khajondetchairit, S. Suthirakun, I. Fongkaew, P. Hirunsit, N. Chanlek, O. Utke, A. Pangon, R. Utke, Ni-doped activated carbon nanofibers for storing hydrogen at ambient temperature: Experiments and computations, *FUEL*, 2021, 288, 119608.
3. P. Thongtan, P. Dansirima, S. Thiangviriyaya, **N. Thaweelap***, A. Suthummapiwat, P. Plerdsranoy, R. Utke, Reversible hydrogen sorption and kinetics of hydrogen storage tank based on MgH_2 modified by TiF_4 and activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43, 12260.
4. **N. Thaweelap***, P. Thongtan, C. Sitthiwet, S. Thiangviriyaya, P. Eiamlamai, R. Utke*, Hydrogen sorption, kinetics, reversibility, and reaction mechanisms of MgH_2 - $x\text{LiBH}_4$ doped with

activated carbon nanofibers for reversible hydrogen storage based laboratory powder and tank scales. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 24915.

5. C. Sitthiwet, S. Thiangviriyaya, **N. Thaweelap***, S. Meethom, D. Kaewsuwan, N. Chanlek, R. Utke, Hydrogen sorption and permeability of compacted LiBH_4 nanoconfined into activated carbon nanofibers impregnated with TiO_2 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 110, 344.
6. **N. Thaweelap***, R. Utke, Dehydrogenation kinetics and reversibility of LiAlH_4 - LiBH_4 doped with Ti-based additives and MWCNT. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, 98, 149.



ชื่อ (ภาษาไทย) พุฒิเมธ ทองตัน
(ภาษาอังกฤษ) Puttimate Thongtan

ตำแหน่งปัจจุบัน นักวิจัยโครงการ (นักศึกษา)

หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์โทรสารและ E-mail

สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถ. มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000
โทรศัพท์ 044-223-335 โทรสาร 044-224-185
Email: kioham.pt@gmail.com

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2559 วท.บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

พ.ศ. 2564 วท.ด. (เคมี) กำลังศึกษาที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

Solid state hydrogen storage materials and systems (synthesis and characterizations),

ผลงานวิจัย

1. S. Thiangviriyaya, P. Plerdsranoy, C. Sitthiwet, P. Dansirima, **P. Thongtan**, P. Eiamlamai, O. Utke, R. Utke*, MgH₂-TiF₄-MWCNTs based hydrogen storage tank with central heat exchanger, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 20173.
2. P. Plerdsranoy, S. Thiangviriyaya, P. Dansirima, **P. Thongtan**, D. Kaewsuwan, N. Chanlek, R. Utke*, Synergistic effects of transition metal halides and activated carbon nanofibers on kinetics and reversibility of MgH₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 124, 81.
3. **P. Thongtan**, P. Dansirima, S. Thiangviriyaya, N. Thaweelap, A. Suthummapiwat, P. Plerdsranoy, R. Utke*, Reversible hydrogen sorption and kinetics of hydrogen storage tank based on MgH₂ modified by TiF₄ and activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43, 12260.
4. N. Thaweelap, **P. Thongtan**, C. Sitthiwet, S. Thiangviriyaya, P. Eiamlamai, R. Utke*, Hydrogen sorption, kinetics, reversibility, and reaction mechanisms of MgH₂-xLiBH₄ doped with activated carbon nanofibers for reversible hydrogen storage based laboratory powder and tank scales. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42, 24915.

ชื่อ (ภาษาไทย) ปาล์มริน แदनศิริมา
(ภาษาอังกฤษ) Palmarin Dansirima

ตำแหน่งปัจจุบัน นักวิจัยโครงการ (นักศึกษา)

หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์โทรสารและ E-mail

สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถ. มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000
โทรศัพท์ 044-223-335 โทรสาร 044-224-185
Email: Palmarin.dan@gmail.com

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2559 วท.บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

พ.ศ. 2564 วท.ด. (เคมี) กำลังศึกษาที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ

Solid state hydrogen storage materials and systems (synthesis and characterizations),

ผลงานวิจัย

1. C. Sitthiwet, P. Plerdsranoy, **P. Dansirima**, P. Eiamlamai, O. Utke, R. Utke, Improved hydrogen sorption kinetics of compacted $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ based small hydrogen storage tank by doping with TiF_4 and MWCNTs, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 832, 155026.
2. **P. Dansirima**, L. Ngamwongwan, S. Suthirakun, O. Utke, R. Utke*, Mg-Ni-La based small hydrogen storage tank: kinetics, reversibility and reaction mechanisms, *RSC Advances*, 2020, 10, 33171.
3. S. Thiangviriyaya, P. Plerdsranoy, C. Sitthiwet, **P. Dansirima**, P. Thongtan, P. Eiamlamai, O. Utke, R. Utke*, $\text{MgH}_2\text{-TiF}_4\text{-MWCNTs}$ based hydrogen storage tank with central heat exchanger, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 20173.
4. P. Plerdsranoy, S. Thiangviriyaya, **P. Dansirima**, P. Thongtan, D. Kaewsuwan, N. Chanlek, R. Utke*, Synergistic effects of transition metal halides and activated carbon nanofibers on kinetics and reversibility of MgH_2 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 124, 81.

5. **P. Dansirima**, S. Thiangviriyaya, P. Plerdsranoy, O. Utke, R. Utke*, Small hydrogen storage tank filled with $2\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ nanoconfined in activated carbon: Reaction mechanisms and performances. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 10752.
6. P. Thongtan, **P. Dansirima**, S. Thiangviriyaya, N. Thaweelap, A. Suthummapiwat, P. Plerdsranoy, R. Utke*, Reversible hydrogen sorption and kinetics of hydrogen storage tank based on MgH_2 modified by TiF_4 and activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43, 12260.

น.ส.วรรณวิษา บุตรชารี

ชื่อ (ภาษาไทย) วรรณวิษา บุตรชารี

(ภาษาอังกฤษ) Wanwisa Butcharee

ตำแหน่งปัจจุบัน นักศึกษาระดับปริญญาเอก

หน่วยงานที่ติดต่อได้ สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถ.มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000

โทรศัพท์ 0880377516

E-mail wanwisa.b029@gmail.com

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2561 วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วท.บ.) สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

พ.ศ. 2564 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วท.ม.) สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

ปัจจุบัน กำลังศึกษาต่อระดับปริญญาเอก สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัย

1. **W. Butcharee**, Artit Chingsungnoen*, Ukit Rittihong, Sarayut Tunmee, Comparison of the structural properties of a-C:H films prepared by pulsed and continuous RF modes, *The Journal of Applied Science*, 20(1), 2021

MR. CHOULONG VEANN

ชื่อ (ภาษาไทย) CHOULONG VEANN

(ภาษาอังกฤษ) CHOULONG VEANN

ตำแหน่งปัจจุบัน กำลังศึกษาระดับปริญญาโท วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิตสาขาฟิสิกส์ สำนักวิชา
วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ที่อยู่ติดต่อได้ สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสุรนารี 111 ถ. มหาวิทยาลัย
ต. สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000

Email: veannchoulong168@gmail.com

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2563 ว.ท.บ. (ฟิสิกส์ประยุกต์) เกียรตินิยมอันดับ 1 (3.89) มหาวิทยาลัยราชภัฏวชิรวิทยาด่าน
นครราชสีมา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี