



การเตรียมวัสดุคอมโพสิตโคบอลต์ออกไซด์และคาร์บอนกัมมันต์สำหรับประยุกต์ใช้ เป็นขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์ตัวเก็บประจุยิ่งยวด

Preparation of the Cobalt Oxide and Activated Carbon Composite for Supercapacitor Application

ณรงค์ชัย นุ่นไธสง¹ และ วิรัตน์ เจริญบุญ^{1,2*}

Narongchai Nunthaisong¹ and Wirat Jareenboon^{1,2*}

¹สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002

²สถาบันวิจัยและนวัตกรรมวัสดุนาโนเพื่อพลังงาน มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002

¹Department of physics, faculty of science, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand

²Institute of Nanomaterials Research and Innovation for Energy (IN-RIE), Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand

*Corresponding Author, E-mail: wiratja@kku.ac.th

Received: 14 March 2022 | Revised: 11 August 2022 | Accepted: 25 August 2022

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมสารโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) และโคบอลต์ออกไซด์คอมโพสิตคาร์บอนกัมมันต์ ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$) ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมี จากนั้นทำการศึกษาคูณโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนลำรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าอนุภาค Co_3O_4 มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบทรงลูกบาศก์ ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าอนุภาค Co_3O_4 มีลักษณะเป็นอนุภาคนาโนโดยขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 50-100 nm และมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ทำการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของรูพรุนเฉลี่ยด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) พบว่าอนุภาค Co_3O_4 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ $89.6 \text{ m}^2/\text{g}$ และมีขนาดของรูพรุนเฉลี่ยประมาณ 51.9 nm ส่วนวัสดุคอมโพสิต ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$) มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ $750.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ในขณะที่คาร์บอนกัมมันต์เพียงอย่างเดียวมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากถึง $1066.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ในการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของสารตัวอย่างจะถูกเคลือบลงบนแผ่นนิเกิลโพลีเมอร์ด้วยวิธีด็อกเตอร์เบลต พบว่าสาร Co_3O_4 , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ และ AC มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเท่ากับ 184 80 และ 23 F/g เมื่อวัดที่ความหนาแน่นกระแสเท่ากับ 1 A/g ตามลำดับ เมื่อวัดที่ความหนาแน่นกระแสอยู่ระหว่าง 1-3 A/g ตัวอย่าง Co_3O_4 จะให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมากที่สุดอาจเป็นเพราะว่าสาร Co_3O_4 สามารถทำปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดีกว่าสารคอมโพสิต $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ และ AC ตามลำดับ แต่กลับพบว่าที่ความหนาแน่นกระแสสูง (5 A/g) วัสดุคอมโพสิต $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ ค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นพลังงานไฟฟ้ามากกว่าตัวอย่างอื่นโดยมีค่าเป็น 55 F/g 3747 W/kg และ 17.3 Wh/kg ตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีความเสถียรสูงถึง 100% เมื่อผ่านการอัด-คายประจุไฟฟ้า 1000 รอบ ด้วยสมบัติที่มีค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่สูงและความหนาแน่นพลังงานไฟฟ้าที่มาก ทำให้วัสดุคอมโพสิต $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ เหมาะสำหรั้นำมาประยุกต์ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด

ABSTRACT

In this paper, cobalt oxide (Co_3O_4) and cobalt oxide/the activated carbon ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$) composite was synthesized by a chemical precipitation process. The crystal structure was studied using X-ray diffraction (XRD) technique. The findings show that cobalt oxide have a cubic structure. The morphology was studied using scanning electron microscopy (SEM). The SEM results showed that the Co_3O_4 had a nano-size which is a particle size in the range of 50-100 nm, and well distributed. The average pore size and specific surface area were analyzed by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The specific surface area and an average particle size of the Co_3O_4 particles are approximately $89.6 \text{ m}^2/\text{g}$ and 51.8 nm , respectively. Whereas $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ composite and AC samples have a specific surface area of $750.5 \text{ m}^2/\text{g}$ and $1066.0 \text{ m}^2/\text{g}$. In an electrochemical study, the Co_3O_4 , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$, and AC were coated on nickel foam by the doctor blade technique. Co_3O_4 , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ and AC give specific capacitance of 184, 80, and 23 F/g when measured at a current density of 1 A/g, respectively. When performing a charge and discharge test with a small current density (1-3 A/g). Co_3O_4 gave the highest specific capacitance, possibility because Co_3O_4 was more redox-active than the AC and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ composites, respectively. It was found that when tested at high current density (5 A/g), $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ composite material has specific capacitance, the power density and energy density values were greater than the other sample, with values of 55 F/g, 3747 W/kg, and 17.3 Wh/kg, respectively. Moreover, they were also stable up to 100 percent of the retention efficiency after the 1000 charge-discharge cycle test. The $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ composite has high power density and high energy density characteristic. The makes $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ composite material suitable for use as a supercapacitor electrode.

คำสำคัญ: โคบอลต์ออกไซด์ คาร์บอนกัมมันต์ ตัวเก็บประจุยิ่งยวด

Keywords: Cobalt oxide, Activated carbon, Supercapacitor

บทนำ

การใช้พลังงานเชื้อเพลิงจากซากพอสซิลจำนวน มากของมนุษย์ส่งผลให้เกิดมลพิษทางอากาศซึ่งเกิดจากการ ปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้นสู่ชั้นบรรยากาศ เป็นผลให้ เกิดสภาวะโลกร้อน (Elshahawy et al., 2019) ดังนั้นมนุษย์ จึงหันมาให้ความสำคัญกับพลังงานทางเลือกเช่น พลังงานน้ำ พลังงานลม และพลังงานจากแสงอาทิตย์ แต่พลังงาน ทางเลือกยังมีข้อจำกัดเนื่องจากไม่สามารถผลิตพลังงานได้ อย่างสม่ำเสมอ (Wang et al., 2014) ทำให้อุปกรณ์กักเก็บ พลังงานมีความจำเป็นอย่างยิ่ง โดยอุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่ สามารถกักเก็บพลังงานได้มากที่สุดคือ แบตเตอรี่ชนิดลิเทียม ไอออน (Lithium ion battery; LIBs) ที่มีค่าความหนาแน่น พลังงานประมาณ 300 Wh/kg แต่มีความหนาแน่นกำลังที่ ต่ำประมาณ 2 kW/kg (Li, 2019) ดังนั้นอุปกรณ์กักเก็บ พลังงานอีกชนิดที่กำลังได้รับความสนใจคือ ตัวเก็บประจุ

ยิ่งยวด (Supercapacitor) ซึ่งมีค่าความหนาแน่นกำลังสูง ประมาณ 10 kW/kg และมีจุดเด่นมีค่าความหนาแน่นของ กำลังไฟฟ้าสูงจึงสามารถอัดและคายประจุไฟฟ้าได้อย่าง รวดเร็ว (Bhattacharjya et al., 2019)

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถแบ่งได้เป็นสองชนิด ชนิดแรกคือ อิเล็กโทรดคู่ชั้น (Electrical double-layer capacitors : EDLC) เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีหลักการ ทำงานคือ เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าภายนอกเข้าไปในขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ไอออนบวกที่อยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะเคลื่อนที่เข้า หาขั้วลบ ในขณะที่ไอออนลบจะวิ่งเข้าหาขั้วบวกทำให้เกิด การเก็บประจุบริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า โดยวัสดุที่ใช้เป็น ขั้วไฟฟ้าจะต้องมีพื้นที่ผิวสูง มีรูพรุนเยอะ และนำไฟฟ้าได้ดี เช่น คาร์บอนกัมมันต์ ท่อนาโนคาร์บอน และแกรไฟต์ เป็นต้น (Chen et al., 2014; Gamby et al., 2001; Zhang et al., 2018; Miller et al., 2018) ตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิด

ที่สองคือ ซูโดคาปาซิเตอร์ (Pseudo capacitors : PDCs) ตัวเก็บประจุชนิดนี้สามารถเก็บประจุได้สูงกว่าแบบอิตีแอลซี เนื่องจากซูโดคาปาซิเตอร์ มีการเก็บประจุไฟฟ้าที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้าเหมือนกับอิตีแอลซีแล้ว ยังมีการเก็บประจุผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์อีกด้วย (Jiang et al., 2016; Zhou et al., 2015) วัสดุนิยมนำมาใช้เป็นขั้วไฟฟ้า เช่น รูทีเนียมออกไซด์ (RuO_2) มีความหนาแน่นพลังงานเท่ากับ 24 Wh/kg แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) มีความหนาแน่นพลังงานเท่ากับ 20.65 Wh/kg และ โคบอลต์ออกไซด์ Co_3O_4 มีความหนาแน่นพลังงานเท่ากับ 63 Wh/kg (Wang et al., 2008; Zhao et al., 2019; Iqbal et al., 2020)

ปัจจุบันตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ เป็นวัสดุจากโลหะออกไซด์และไฮดรอกไซด์ ซึ่งในทางทฤษฎี มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่มาก ซึ่งโคบอลต์ออกไซด์กำลังได้รับความสนใจอย่างยิ่งเนื่องจากมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะในทางทฤษฎีที่สูงประมาณ 3560 F/g (Li et al., 2015) และ มีค่าการนำไฟฟ้าที่ประมาณ $10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ (Patil et al., 2012) และมีความเสถียรสูงโดยอัดและคายประจุได้มากกว่า 10^4 รอบ (Sharma et al., 2021) ในปี ค.ศ. 2018 นักวิจัย Tenorio และคณะได้รายงานการสังเคราะห์โคบอลต์ออกไซด์ด้วยวิธีโซลเจล จากการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้า โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ความเข้มข้น 1.0 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ พบว่าโคบอลต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ 120 F/g ซึ่งวิธีการสังเคราะห์แบบโซลเจลสารที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงและยังสามารถควบคุมความสม่ำเสมอของพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าได้แต่ยังมีข้อเสียในเรื่องกระบวนการสังเคราะห์ที่ซับซ้อน ในปี ค.ศ. 2013 Xie และคณะได้รายงานการสังเคราะห์โคบอลต์ออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าพบว่าโคบอลต์ออกไซด์ให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงถึง 263 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และเมื่อทดสอบความเสถียรของโคบอลต์ออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีนี้ พบว่าสามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าได้สูงถึง 89.4% หลังจากวัดไปแล้ว 1000 รอบ) ซึ่งการสังเคราะห์โคบอลต์ออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลจะได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูงและได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กทำให้มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูง แต่ยังมีข้อจำกัดคือราคาของเครื่องไฮโดรเทอร์มอลมีราคาแพงและ

สามารถสังเคราะห์สารได้ในปริมาณน้อย ในปี ค.ศ. 2018 Yan พร้อมคณะวิจัยได้รายงานการสังเคราะห์โคบอลต์ออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนทางเคมี และเผาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสในแก๊สอาร์กอน อนุภาคที่ได้มีลักษณะคล้ายรังผึ้งที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงถึง 726 F/g เมื่อวัดที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g โดยค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะลดลงเหลือ 83.5% หลังจากการอัด-คายประจุไฟฟ้า 500 รอบ ซึ่งวิธีการตกตะกอนทางเคมีมีข้อดีคือสามารถสังเคราะห์สารได้ในปริมาณมากเป็นวิธีการที่ไม่ซับซ้อน ดังนั้นการที่จะเตรียมขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดต้องใช้สารในปริมาณมาก วิธีการสังเคราะห์ขั้วไฟฟ้าด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีจึงมีความเหมาะสม

นอกจากวัสดุโคบอลต์ออกไซด์แล้ว วัสดุคาร์บอนกัมมันต์ก็ได้รับความสนใจอย่างมากสำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในตัวเก็บประจุยิ่งยวดด้วยเหตุผลที่มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูง เป็นวัสดุที่หาได้ง่ายสามารถสังเคราะห์ได้จากพืชหรือวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรและวัสดุคาร์บอนกัมมันต์ยังมีความเสถียรสูงอีกด้วย (Shen et al., 2012) ในปี ค.ศ. 2020 Omokafe และคณะวิจัยได้รายงานการสังเคราะห์คาร์บอนกัมมันต์จากกะหล่ำมพร้าวด้วยวิธีการกระตุ้นทางเคมี 2 ขั้นตอนโดยใช้ H_2SO_4 และ KOH เป็นสารกระตุ้นทางเคมีในการเพิ่มรูพรุนและเพิ่มพื้นที่ผิวตามลำดับ จากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้ H_2SO_4 ความเข้มข้น 1.0 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์พบว่าคาร์บอนกัมมันต์มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเท่ากับ 600.9 F/g และค่าความหนาแน่นพลังงาน 46.9 Wh/kg เมื่อวัดที่ scan rate เท่ากับ 20 mV/s และในปี ค.ศ. 2016 Barzegar และคณะได้รายงานการสังเคราะห์คาร์บอนกัมมันต์จากกะหล่ำมพร้าวด้วยวิธีการกระตุ้นทางเคมีโดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ KOH ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าคาร์บอนกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 1416 m^2/g และทำการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้อิเล็กโทรไลต์แบบเจล (PVA-KOH-Carbon black) พบว่าตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะเท่ากับ 186 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 A/g พร้อมทดสอบวัดประสิทธิภาพการอัดและคายประจุไฟฟ้าจำนวน 10^4 รอบ ที่

ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 5 A/g พบว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของคาร์บอนกัมมันต์มีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แสดงถึงความเสถียรของโครงสร้างคาร์บอนกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งคาร์บอนกัมมันต์มีข้อดีคือมีความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าได้อย่างรวดเร็วในบริเวณพื้นผิว มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ราคาถูกและมีความเสถียรสูง

จากความน่าสนใจของโคบอลต์ออกไซด์ที่มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบหกเหลี่ยมและมีค่าความจุไฟฟ้าตามทฤษฎีที่สูงและด้วยสมบัติที่โดดเด่นของคาร์บอนกัมมันต์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้สังเคราะห์โคบอลต์ออกไซด์ และโคบอลต์ออกไซด์คอมโพสิตกับคาร์บอนกัมมันต์ โดยเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนทางเคมี เพราะเป็นวิธีการสังเคราะห์สารที่ให้ปริมาณมาก เป็นวิธีการที่ไม่ซับซ้อน โดยในส่วนของคาร์บอนกัมมันต์ใช้คาร์บอนสำเร็จรูปเชิงพาณิชย์ ที่ทำจากกะลามะพร้าวเนื่องจากให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูง มีความเสถียรสูง และราคาถูก การเตรียมขั้วไฟฟ้าโคบอลต์ออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์คอมโพสิตคาร์บอนกัมมันต์ถูกเคลือบลงบนนิเกิลโพลีเมอร์ด้วยวิธีด็อกเตอร์เบลต จากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าจากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีและการอัด-คายประจุไฟฟ้าในระบบแบบ 3 ขั้วโดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

วิธีการดำเนินการวิจัย

1. สารเคมีที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทำวิจัยประกอบด้วยโคบอลต์คลอไรด์ ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99% AR. Grade QREc) คาร์บอนกัมมันต์ (AC, Mazuma) คาร์บอนแบล็ค (CB, Jiangxi Black Cat Carbon) โพลีไวนิลิดีนไดฟลูออไรด์ (PVDF, SIGMA-Aldrich) แอมโมเนีย (NH_4OH , 28%, QREc) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH , 99% AR. Grade QREc) นิเกิลโพลีเมอร์ขนาด $2 \times 1 \text{ m}^2$ และ น้ำปราศจากไอออน (Deionized water, DI-water)

2. การสังเคราะห์โคบอลต์ออกไซด์

เตรียมสารโคบอลต์คลอไรด์ความเข้มข้น 0.5 M ในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 50 ml ทำการกวนสารบนเครื่อง hotplate ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสและผสมผง

คาร์บอนกัมมันต์ปริมาณ 12 g จากนั้นหยดแอมโมเนียเพื่อปรับค่า pH ของสารตัวอย่างโดยให้ค่า pH เท่ากับ 10 แล้วกวนสารต่อไปอีกเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้องและนำมากรองและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนหลายๆ ครั้ง นำตะกอนที่ได้มาอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3. การเตรียมและการทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า

เตรียมสารโคบอลต์ออกไซด์ผสมคาร์บอนแบล็คและโพลีไวนิลิดีนไดฟลูออไรด์ (PVDF) ในอัตราส่วน 80:10:10 โดยน้ำหนัก และทำการกวนสารให้ผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำมาเคลือบลงบนนิเกิลโพลีเมอร์ด้วยวิธีด็อกเตอร์เบลตโดยขั้วของตัวอย่างที่เตรียมมีพื้นที่ขนาด $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ แล้วนำไปอบให้แห้งเป็นเวลา 24 ชั่วโมงและทำการเคลือบฟิล์มเป็นจำนวน 2 รอบ ทำการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry, CV) ในระบบแบบ 3 ขั้วซึ่งประกอบไปด้วยขั้วไฟฟ้าใช้งาน (Working electrode, WE) ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode, CE) เป็นลวดโลหะแพลตินัม (Pt) และขั้วไฟฟ้ามาตรฐานที่มีศักย์ไฟฟ้าคงที่ (Reference electrode, RE) เป็นชนิด Ag/AgCl ใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 3 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (SC) สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ (1) (Yu et al., 2019)

$$SC_{(F/g)} = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (1)$$

เมื่อ ΔV คือค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า I คือค่ากระแสไฟฟ้า Δt คือเวลาที่ใช้ในการคายประจุไฟฟ้าและ m คือมวลของสารที่ถูกเคลือบอยู่บนขั้วไฟฟ้าใช้งานและค่าความหนาแน่นพลังงาน (E) ที่บ่งบอกถึงความสามารถในการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นกำลัง

ในการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าและค่าความหนาแน่นกำลังงาน (P) ที่บ่งบอกถึงความเร็วในการอัด-คายประจุไฟฟ้าเป็นตามสมการที่ (2) และ (3) ตามลำดับ

$$E_{(Wh/kg)} = \frac{SC \cdot V^2 \cdot 1000}{7200} \quad (2)$$

$$P_{(W/kg)} = \frac{E}{t} \cdot 3600 \quad (3)$$

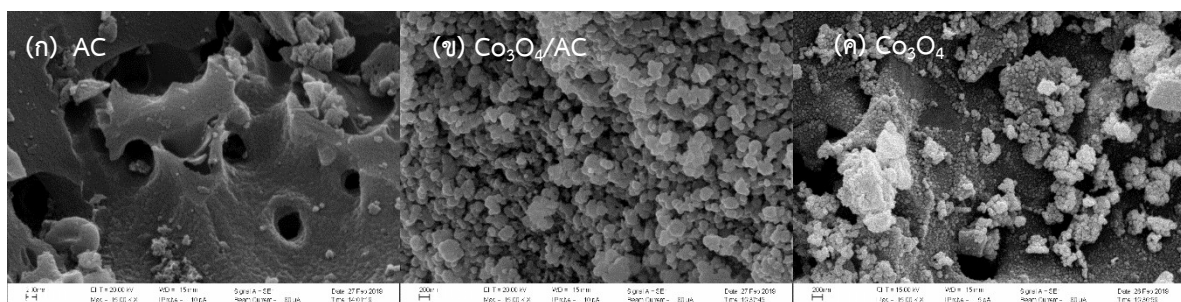
เมื่อ V คือค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและ t คือเวลาในการคายประจุไฟฟ้า

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

1. ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

การศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของโคบอลต์ออกไซด์ โคบอลต์ออกไซด์คอมโพสิตคาร์บอนกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการตกตะกอนทางเคมี และ

คาร์บอนกัมมันต์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากรูปที่ 1(ก) พบว่าคาร์บอนกัมมันต์มีพื้นผิวขรุขระ มีรูพรุนขนาดเล็กและมีขนาดรูพรุนที่แตกต่างกัน ส่วนรูปที่ 1(ข) โคบอลต์ออกไซด์คอมโพสิตคาร์บอนกัมมันต์พบว่าอนุภาคของโคบอลต์ออกไซด์เกาะบริเวณผิวและบางส่วนแทรกเข้าไปในรูพรุนของคาร์บอนกัมมันต์ รูปที่ 1(ค) อนุภาคโคบอลต์ออกไซด์มีลักษณะอนุภาคเป็นผลึกขนาดเล็กระดับนาโนเมตร มีขนาดเล็กประมาณ 50-100 nm และมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ

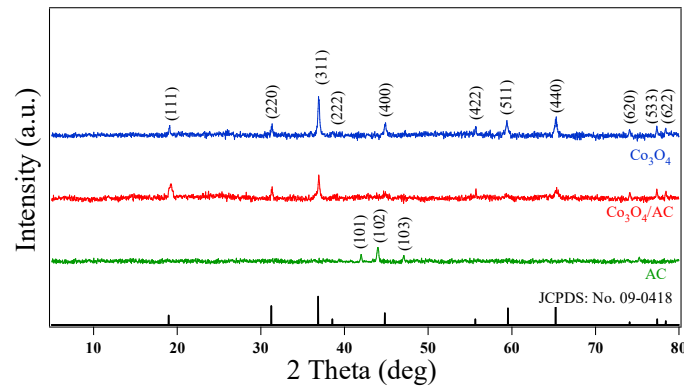


รูปที่ 1 ภาพถ่ายพื้นผิวด้วย SEM ของอนุภาคตัวอย่าง (ก) AC (ข) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ และ (ค) Co_3O_4

2. การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนลำรังสีเอกซ์ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึกของอนุภาคของสารตัวอย่างโดยใช้ตรวจสอบมุมของการเลี้ยวเบนลำรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่ง 2θ ผลการวัดการเลี้ยวเบนลำรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 2 พบพีคที่สอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบทรงลูกบาศก์ของสาร Co_3O_4 เมื่อเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐานจากฐานข้อมูล JCPDS No. 09-0418 โดยพบระนาบของการเลี้ยวเบน (111) (200) (311) (222) (400) (422) (511) (620) (533) และ (622) แสดงถึงอนุภาคของ Co_3O_4 ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมีมีความบริสุทธิ์สูงโดยยืนยันได้จากการไม่

พบเฟสแปลกปลอม (second phase) เกิดขึ้นเลย ส่วนตัวอย่างคอมโพสิต $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ พบเพียงพีคของ Co_3O_4 ที่ระนาบ (111) (220) (311) (400) และ (440) เมื่อเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS No. 09-0418 ไม่ปรากฏพีคของ AC ให้เห็น ที่เป็นเช่นนี้เพราะ AC มีความเป็นผลึกต่ำเมื่อเทียบกับ Co_3O_4 ส่วนตัวอย่างที่มีเฉพาะคาร์บอนกัมมันต์เพียงอย่างเดียวพบว่ายังมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ hexagonal นอกจากนั้นยังพบระนาบการเลี้ยวเบน (101) (102), และ (103) ซึ่งเป็นพีคของสารกลุ่ม silicate ที่อยู่ในคาร์บอนกัมมันต์ ซึ่งสอดคล้องกับระนาบการเลี้ยวเบนลำรังสีเอกซ์ของคาร์บอนกัมมันต์เมื่อเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS No. 26-1082



รูปที่ 2 รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค AC Co₃O₄/AC และ Co₃O₄

3. การศึกษาขนาดของรูพรุนและพื้นที่ผิวของอนุภาค

ในการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและลักษณะของรูพรุนของสารตัวอย่าง AC Co₃O₄/AC และ Co₃O₄ โดยสารตัวอย่างจะถูกทำความสะอาดผิวหน้าที่อุณหภูมิของการคายก๊าซ (degassing temperature) ที่ 350 องศาเซลเซียส และศึกษาลักษณะรูพรุนโดยใช้การวัด N₂ adsorption / desorption isotherm ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ

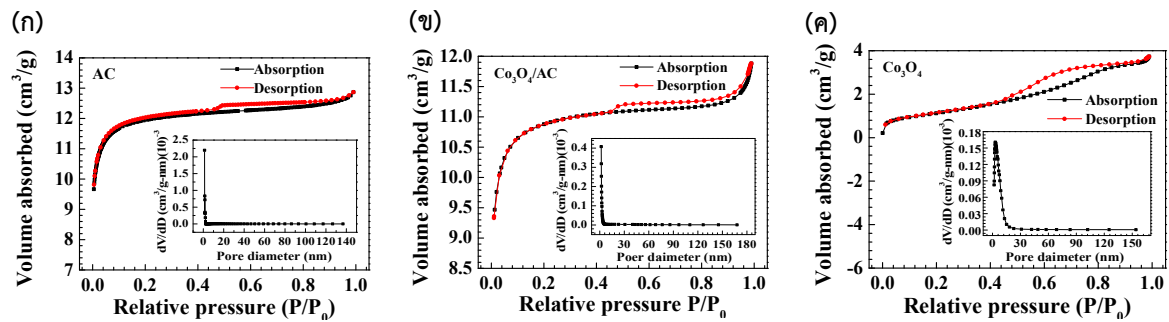
และขนาดของรูพรุนหาค่าได้จากวิธี (BET) โดยค่าที่ได้แสดงในตารางที่ 1 และจากรูปที่ 3 ซึ่งแสดงพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวอย่าง AC Co₃O₄/AC และ Co₃O₄ พบว่าสารตัวอย่างทุกตัวมีรูพรุนเป็นแบบชนิดที่ 4 ซึ่งมีลักษณะของฮิสเทอรีซิสลูป แสดงถึงโครงสร้างของรูพรุนเป็นแบบ mesoporous และ macropores (Kumar et al., 2016)

ตารางที่ 1 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวอย่าง AC Co₃O₄/AC และ Co₃O₄

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะวัดด้วยวิธี BET (m ² /g)	ขนาดของรูพรุนเฉลี่ย (nm)
AC	1066.0	16.7
Co ₃ O ₄ /AC	750.5	21.4
Co ₃ O ₄	89.7	51.9

จากรูปที่ 3(ก) และ 3(ข) พบว่าสารตัวอย่าง AC และสารคอมโพสิต Co₃O₄/AC ที่ความดัน P/P₀ น้อยๆ สารตัวอย่างมีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนปริมาณมากซึ่งบ่งบอกว่าสารตัวอย่างยังมีโครงสร้างที่เป็น micropores (ขนาดรูพรุน <2 nm) นอกจากนี้ตัวอย่าง AC จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุดโดยมีค่า 1066.0 m²/g แต่มีขนาดของรูพรุนเฉลี่ยน้อยที่สุดโดยมีค่าเพียง 16.7 nm ส่วนสารคอมโพสิต Co₃O₄/AC มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยอยู่ระหว่าง AC และ Co₃O₄ ในขณะเดียวกัน Co₃O₄ มีขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยที่สุดโดยมีค่าเพียง 89.7 m²/g แต่มีขนาดของรูพรุนเฉลี่ยใหญ่ที่สุดซึ่งมีค่าเท่ากับ 51.9 nm จาก

รูปที่ 3(ค) สารตัวอย่าง Co₃O₄ แสดงเส้นการดูดซับ-คายซับในลักษณะของฮิสเทอรีซิสลูปที่ใหญ่ที่สุด ขณะที่ความดัน P/P₀ น้อยๆ ตัวอย่างไม่แสดงการดูดซับแก๊สไนโตรเจนซึ่งแสดงถึงโครงสร้างส่วนมากเป็นแบบ mesopores และ macropores ซึ่งมีขนาดของรูพรุนที่ใหญ่กว่าตัวอย่างอื่น การมีขนาดของรูพรุนเฉลี่ยที่โตกว่าอาจส่งผลดีต่อค่าความจุไฟฟ้าเพราะเป็นการเพิ่มโอกาสในการทำให้ไอออนของ K⁺ และ OH⁻ สามารถเคลื่อนที่เข้าออกภายในขั้วไฟฟ้าได้ง่ายขึ้น ในขณะที่อัดและคายประจุไฟฟ้า (Lui et al., 2017; Kumar et al., 2016)

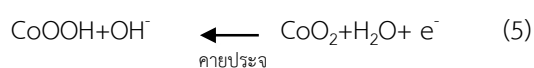
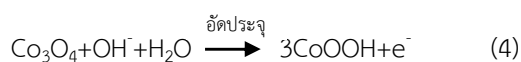


รูปที่ 3 แสดงผลการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ยด้วยเทคนิค BET ของตัวอย่าง (ก) AC (ข) Co₃O₄/AC และ (ค) Co₃O₄ ตามลำดับ

4. การศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า

4.1 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรีเป็นการให้การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าแบบคงที่ มีประโยชน์คือใช้บอกกลไกแสดงลักษณะของการเก็บประจุ จากรูปที่ 4(ก) กราฟ CV แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันของสารตัวอย่างโคบอลต์ออกไซด์คอมโพสิตคาร์บอนกัมมันต์ (Co₃O₄/AC) และโคบอลต์ออกไซด์ (Co₃O₄) เทียบกับตัวอย่างคาร์บอนกัมมันต์ (AC) พบว่าตัวอย่าง (Co₃O₄) สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้มากกว่าตัวอย่างอื่นๆ เนื่องจากมีค่าของกระแสไฟฟ้าที่มากกว่าตัวอย่างอื่นๆ ที่ตำแหน่งความต่างศักย์ไฟฟ้า V อยู่ระหว่าง 0.3 ถึง 0.6 V สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน และที่ตำแหน่ง V อยู่ระหว่าง 0.2 ถึง -0.1 V สำหรับปฏิกิริยารีดักชัน ตามลำดับ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันเกิดจากการแลกเปลี่ยนไอออนของโคบอลต์ออกไซด์กับไอออนของ OH⁻ จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Zhang et al., 2014; Xia et al., 2011) โดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันที่เกิดขึ้นแสดงได้ดังสมการที่ (4) ที่ตำแหน่ง 0.3 - 0.6 V และสมการที่ (5) ที่ตำแหน่ง -0.1 - 0.2 V ตามลำดับ (Duan et al., 2012)



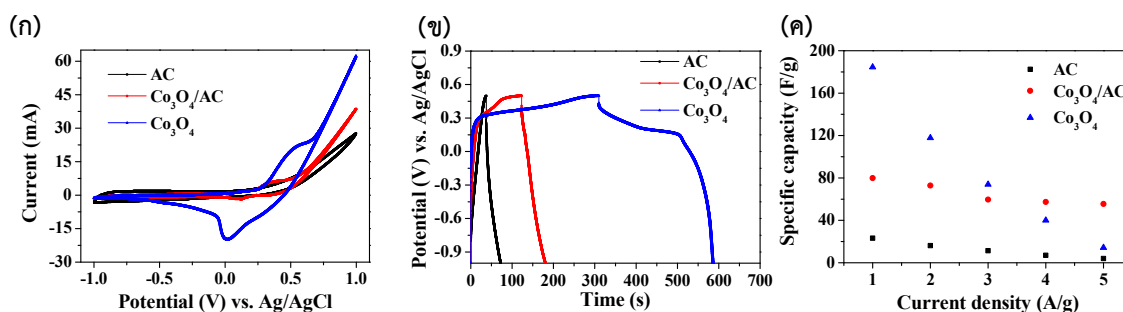
และเห็นได้อย่างชัดเจนว่าตัวอย่าง AC จะไม่ปรากฏพีคที่เกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ให้เห็นเพราะว่า AC มีกลไกการเก็บประจุเป็นแบบเก็บประจุที่พื้นผิวเท่านั้น (ไม่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์)

4.2 สมบัติการอัด-คายประจุไฟฟ้าของสารตัวอย่าง

เทคนิคการอัด-คายประจุไฟฟ้าเป็นการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคงที่ มีประโยชน์ในการวัดค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของวัสดุจากรูปที่ 4(ข) เมื่อวัดที่ความหนาแน่นกระแสคงที่ 1 A/g สามารถคำนวณค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะได้ตามสมการที่ (1) พบว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของตัวอย่าง AC Co₃O₄/AC และ Co₃O₄ มีค่าเท่ากับ 23 80 และ 184 F/g ตามลำดับ โดย Co₃O₄ มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมากที่สุดเนื่องจากมีกลไกการกักเก็บประจุไฟฟ้าเป็นแบบ Pseudo capacitance โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ และสอดคล้องกับการเกิดฮิสเทอรีซิสลูปที่ใหญ่สุดจากผลการวัดด้วย BET ในขณะเดียวกันตัวอย่าง AC มีกลไกการกักเก็บประจุไฟฟ้าจากกระบวนการไฟฟ้าสถิตโดยเก็บประจุที่ผิว จากรูปที่ 4(ค) เมื่ออัดและคายประจุที่อัตราการให้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแตกต่างกันเป็น 1 2 3 4 และ 5 A/g พบว่าตัวอย่าง AC Co₃O₄/AC และ Co₃O₄ มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะลดลงเมื่อความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นเนื่องจากไอออนสามารถเคลื่อนที่เข้าออกภายในวัสดุได้ช้าลง พบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าช่วงต่ำๆ 1-3 A/g ตัวอย่าง Co₃O₄ มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงกว่าตัวอย่างอื่นๆ เพราะมีการเก็บประจุไฟฟ้าผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ อย่างไรก็ตามพบว่าที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงๆ 4 และ 5 A/g ตัวอย่างคอมโพสิตของ Co₃O₄/AC มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมากกว่าตัวอย่าง Co₃O₄ อาจเป็นเพราะคาร์บอน

กัมมันต์มีกลไกการกักเก็บประจุไฟฟ้าที่สามารถกักเก็บและปล่อยประจุไฟฟ้าได้อย่างรวดเร็วอาจมีส่วนช่วยให้สามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าได้มากขึ้นที่อัตราการอัดและคาย

ประจุสูงๆ ซึ่งแตกต่างจากกลไกของการเก็บประจุไฟฟ้าผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดปฏิกิริยาได้ช้ากว่า



รูปที่ 4 แสดงกราฟ CV ของตัวอย่าง (ก) AC Co₃O₄/AC และ Co₃O₄ เมื่อวัดที่ scan rate เท่ากับ 5 mV/s (ข) แสดงกราฟ GCD ของตัวอย่าง AC Co₃O₄/AC และ Co₃O₄ ที่ความหนาแน่นกระแสแสดงที่ 1 A/g (ค) แสดงค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของตัวอย่าง AC Co₃O₄/AC และ Co₃O₄ ที่ความหนาแน่นกระแสแสดงที่ 1 2 3 4 และ 5 A/g

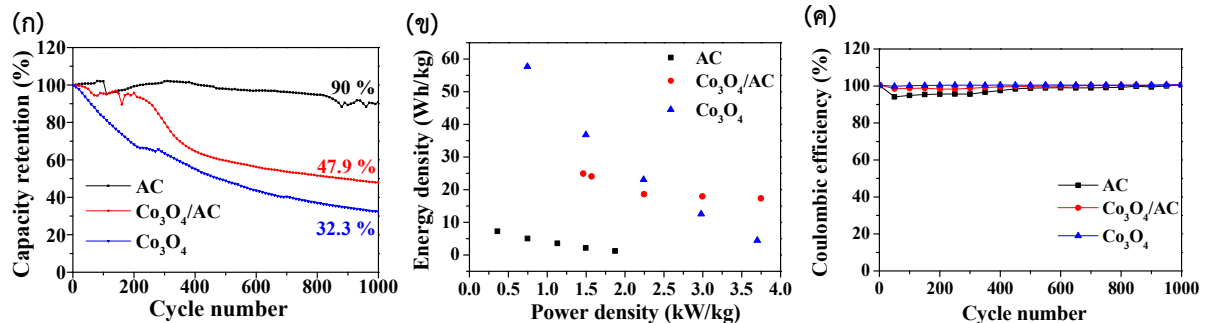
เทคนิคการอัด-คายประจุไฟฟ้านอกจากสามารถคำนวณค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะแล้ว ยังสามารถคำนวณค่าความหนาแน่นพลังงานไฟฟ้า (E) และความหนาแน่นกำลังงาน (P) ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 5(ก) พบว่าสารตัวอย่าง Co₃O₄ มีค่าความหนาแน่นพลังงานมากที่สุดเท่ากับ 57.7 Wh/kg ซึ่งสอดคล้องกับค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ เมื่อเทียบกับงานวิจัยในกลุ่มของ Yang และคณะในปี ค.ศ. 2018 ที่ได้เตรียมโคบอลต์ออกไซด์คอมโพสิตกราฟีน จากการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้ KOH ความเข้มข้น 2.0 M พบว่ามีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงถึง 987.1 F/g แต่ให้ค่าความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานไฟฟ้าเพียง 43.1 Wh/kg และ 4000 W/kg ตามลำดับ (Yang et al., 2018) เนื่องจาก potential window ที่ใช้งานของกราฟีนมีค่าต่ำกว่าคาร์บอนกัมมันต์และความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำให้มีจำนวนไอออนของ K⁺ และ OH⁻ น้อยกว่านั่นเอง ในขณะที่ Co₃O₄/AC มีค่าความหนาแน่นกำลังงานไฟฟ้ามากที่สุดเท่ากับ 3747 W/kg และที่ตำแหน่งกำลังไฟฟ้าสูงสุดนี้ยังให้ความหนาแน่นพลังงานไฟฟ้ามากกว่าตัวอย่าง Co₃O₄ การที่ตัวอย่างคอมโพสิต Co₃O₄/AC สามารถให้ค่าความหนาแน่นกำลังงานไฟฟ้ามากที่สุดอาจเป็นเพราะสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้จากสองกลไกคือกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างโคบอลต์ออกไซด์กับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ และกลไกการเก็บประจุไฟฟ้าที่ผิวที่มาจากคุณสมบัติของ AC จากรูปที่ 5(ข) แสดง

ประสิทธิภาพของการเก็บประจุไฟฟ้าที่ลดลงตามรอบการอัด-คายประจุโดยทำการทดสอบจำนวน 1000 รอบและวัดที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 2 A/g พบว่าตัวอย่าง AC มีความเสถียรสูงมากโดยมีประสิทธิภาพของการเก็บประจุมากถึง 90% รองลงมาเป็นตัวอย่างคอมโพสิต Co₃O₄/AC และน้อยที่สุดคือตัวอย่าง Co₃O₄ โดยมีประสิทธิภาพของการเก็บประจุอยู่ที่ 47.9% และ 32.3% เมื่อทดสอบเป็นจำนวน 1000 รอบ ตามลำดับ การที่ตัวอย่าง AC มีความเสถียรสูงกว่าตัวอย่างอื่นๆ อาจเป็นเพราะมีกลไกการเก็บประจุที่ผิวเท่านั้นไม่เกิดปฏิกิริยาเคมี (ไม่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์) ทำให้ในระหว่างการอัดและคายประจุไปหลายๆ รอบจะไม่ก่อให้เกิดสารประกอบเคมีอื่นๆ ที่ไม่พึงประสงค์ (chemical compound by product) ซึ่งอาจไปมีผลต่อการกักเก็บประจุ จากรูปที่ 5(ค) แสดงประสิทธิภาพของการอัด-คายประจุไฟฟ้า (Coulombic efficiency) โดยทดสอบจำนวน 1000 รอบที่ความหนาแน่นกระแสแสดงที่ 2 A/g ของตัวอย่าง AC Co₃O₄/AC และ Co₃O₄ พบว่าทุกตัวอย่างมีประสิทธิภาพการอัดและคายประจุไฟฟ้าต่อหนึ่งรอบสูงถึง 100%

ถึงแม้ว่าตัวอย่างคอมโพสิต Co₃O₄/AC จะมีความเสถียรน้อยกว่าตัวอย่าง AC แต่พบว่าในช่วง 250 รอบแรกของการอัดและคายประจุก็มีค่า capacity retention สูงกว่า 90% และยังมีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ ความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานที่สูงกว่าตัวอื่นเมื่อทดสอบที่กระแสสูงๆ (5A/g) รวมไปถึงมีประสิทธิภาพของการอัด

และคายประจุไฟฟ้า (coulombic efficiency) สูงถึง 100% เมื่อผ่านการใช้งานไปแล้ว 1000 รอบ ดังนั้นด้วยสมบัติต่างๆ เหล่านี้ทำให้ตัวอย่างคอมโพสิต $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ น่าสนใจและเหมาะสมสำหรับใช้เป็นวัสดุในขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด

โดยเฉพาะเมื่อใช้งานในสถานะของการอัดประจุคายประจุ ด้วยกระแสสูงๆ



รูปที่ 5 (ก) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานของ AC $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ และ Co_3O_4 (ข) แสดงประสิทธิภาพการเก็บประจุไฟฟ้าที่ลดลงตามรอบการใช้งานจำนวน 1000 รอบ ของ AC $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ และ Co_3O_4 ที่ความหนาแน่นกระแสที่ 2 A/g และ (ค) แสดงประสิทธิภาพการอัด-คายประจุไฟฟ้าในการใช้งาน 1000 รอบของ AC $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ และ Co_3O_4 ที่ความหนาแน่นกระแสที่ 2 A/g

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมสารตัวอย่าง Co_3O_4 และ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ คอมโพสิต ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนทางเคมี โดยพบว่า Co_3O_4 มีโครงสร้างผลึกแบบหกเหลี่ยมและมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอมีพื้นที่ผิวจำเพาะและมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยเป็น $89.6 \text{ m}^2/\text{g}$ และ 51.9 nm ตามลำดับ ส่วนตัวอย่างคอมโพสิต $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ จะมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุนเฉลี่ย $750.5 \text{ m}^2/\text{g}$ และ 21.4 nm ผลการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าพบว่าสารตัวอย่าง Co_3O_4 มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะมากที่สุดเท่ากับ 184 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g แต่เมื่อเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเป็น 5 A/g สารตัวอย่างคอมโพสิต $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ ให้ค่าความจุไฟฟ้าและความหนาแน่นกำลังงานมากกว่าตัวอย่างอื่นๆ โดยมีค่าเป็น 55 F/g และ 3747 W/kg ตามลำดับ เมื่อวัดการอัดและคายประจุ จำนวน 1000 รอบพบว่าตัวอย่าง AC จะมีความเสถียรของค่าความจุไฟฟ้าสูงกว่าตัวอย่างอื่นเพราะไม่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ในกลไกของการกักเก็บประจุ ส่วนตัวอย่างคอมโพสิต $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ พบว่าค่าความจุไฟฟ้ามีแนวโน้มลดลงตามรอบของการอัดและคายประจุโดยลดลงเหลือประมาณ 47.9% เมื่อเทียบกับค่าความจุไฟฟ้าเริ่มต้น ส่วนตัวอย่าง Co_3O_4 จะมีความเสถียรต่ำที่สุด

เอกสารอ้างอิง

- Barzegar, F., Khaleed, A.A., Ugbo, F.U., Oyeniran, K.O., Momodu, D.Y., Bello, A., Dangbegnon, J.U. and Manyala, N. (2016). Cycling and floating performance of symmetric supercapacitor deviced form coconut shell biomass. AIP Advance 6: 115306.
- Bhattacharjya, D., Carriazo, D., Ajuria, J. and Villaverde, A. (2019). Study of electrode processing and cell assembly for the optimized of performance of Supercapacitor in pouch cell. Journal configuration of Power Sources 439: 227106.
- Chen, H., Hu, L., Chen, M., Yan, Y. and Wu, L. (2014). Nickel cobalt layer hydroxide nanosheets for high-performance supercapacitor electrode. Advanced Functional Materials 24(7): 934-942.
- Duan, B.R. and Cao, Q. (2012). Hierarchically porous Co_3O_4 film prepared by hydrothermal

- synthesis method base on colloidal crystal template for supercapacitor application. *Electrochimica Acta* 64: 154-161.
- Elshahawy, A.M., Guan, C., Zang, W., Ding, S., Kou, Z., Pennycook, J., Yang, N. and Wang, J. (2019). Phospho-oxynitride layer protected cobalt phosphonitride nanowire array for high rate and stable supercapacitors. *ACS Applied Energy Materials* 2(1): 616-626.
- Gamby, P.L., Taberna, P., Simon, P., Fauvarque, J.F. and Chesneau, M. (2001). Study and characterization of various activated carbon used for carbon/carbon supercapacitor. *Journal of Power Sources* 101: 109-116.
- Iqbal, M.Z., Haider, S.S., Zakar, S., Alzaid, M., Afzal, A.M. and Aftad, S. (2020). Cobalt oxide/carbon composite for asymmetric solid-state supercapacitors. *Materials Research Bulletin* 131: 110974.
- Jiang, L., Sui, Y., Qi, J., Chang, Y., He, Y., Meng, Q., Wei, F., Sun, Z. and Jin, Y. (2016). Structure dependence of Fe-Co hydroxides on Fe/Co ratio and their application for supercapacitors. *Particle Particle Systems Characterization* 34(2): 1600239.
- Kumar, N., Yu, Y.U., Lu, Y. and Tseng, T. (2016). Fabrication of carbon nanotube/cobalt oxide nanocomposites via electrophoretic deposition for supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Science* 51(5): 2320-2329.
- Li, H. (2019). Practical evaluation of Li-ion Battery. *Joule* 3(4): 911-914.
- Li, T., Shengjun, L., Bowen, Z., Bei, W., Dayong, N., Zeng, C., Ying, Y., Ning, L. and Weifeng, Z. (2015). Supercapacitor electrode with a homogeneously Co_3O_4 -coated multiwalled carbon nanotube for a high capacitance. *Nanoscale Research Letters* 10(1): 208.
- Lui, F., Su, H., Jin, L., Zhang, H., Chu, X., and Yang, W. (2017). Facile synthesis of ultrafine cobalt oxide nanoparticles for high performance supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science* 505: 796-804.
- Miller, E., Hua, Y. and Tezel, H. (2018). Materials for energy storage: review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors. *Journal of Energy Storage* 20: 30-40.
- Numan, A., Duraisamy, N., Omar, F.S., Mahipal, Y.K. and Ramesh, K.S. (2018). Enhanced electrochemical performance of cobalt oxide nanocubes intercalated reduced graphene oxide for supercapacitor application. *RSC Advances* 6(41): 34894-34902.
- Omokafe, S.M., Adeniyi, A.A., Igbafe, E.O., Oke, S.R., and Olubambi, P.A. (2020). Fabrication of activated carbon from coconut shells and its electrochemical properties for supercapacitors. *International Journal of Electrochemical Science* 15: 10854-10865.
- Patil, V., Joshi P. and Sen, S. (2012). Synthesis and characterization of Co_3O_4 thin film. *Solid Nanoscience Letters* 2: 1-7.
- Sharma, M., Adalati, R., Kumar, A., Chawla, V. and Chandra, R. (2021). Elevated performance of binder-free Co_3O_4 electrode for the supercapacitor applications. *Nano Express* 2: 010002.
- Shen, H., Lui, E., Xiang, X., Huang, Z., Tian, Y., Wu, Y.Z. and Xie, H. (2012). A novel activated

- carbon for supercapacitors. *Materials Research Bulletin* 47: 662-666.
- Tarimo, D.J., Oyedotun, K.O., Mirghni, A.A., Mutuma, B., Sylla, N.F. Morovhi, P., and Manyala, N. (2020). Enhanced electrochemical performance of supercapattery derived from sulphur-reduced graphene oxide/cobalt oxide composite and activated carbon from peanut shells. *International Journal of Hydrogen Energy* 45(58): 33059-33075.
- Tenorio, M.K., Ferreira, C.S., Rebelo, Q.H., Souza, B.D., Pineda, E.A. and Pocrifka, L.A. (2018). Pseudocapacitance properties of Co_3O_4 nanoparticles synthesized using a modified sol-gel method. *Materials Research* 21(2): 1-7.
- Wang, L., Xiaocheng, Li., Tieming, G., Xingbin, Y. and Kang, B. (2014). Three-dimensional $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoflakes/graphene/nickel foam electrode with high rate capability for supercapacitor applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 39(15): 7876-7884.
- Wang, X.F., Ruan, D., Wang, P. and Lu, Y. (2008). Pseudo-capacitance of ruthenium oxide/carbon black composite for electrochemical capacitors. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material* 15(6): 816-821.
- Xia, X.H., Tu, J.P., Mai, Y.J., Wang, Gu, C.D. and Zhao, X.B. (2011). Self-supercapacitor hydrothermal synthesized hollow Co_3O_4 nanowire arrays with high supercapacitor capacitance. *Journal. Materials. Chemistry* 21(25): 9319-9325.
- Xie, L., Li, K., Sun, G., Hu, Z., Chunxiang, L., Wang, J. and Zhang, C. (2013). Preparation and electrode performance of the layered cobalt oxide (Co_3O_4) as supercapacitor electrode material. *Journal of Solid State Electrochemistry* 17(1): 55-61.
- Yan, X., Wang, Y. and Ma, Z. (2018). Synthesis Characterization and electrochemical performance of cobalt oxide for supercapacitor. *International Journal of Electrochemical Science* 13(1): 1074-1083.
- Yang, S., Lui, Y., Hao, Y., Yang, X., Goddard, W.A., Zhanf, X.L. and Coa, B. (2018). Oxygen-vacancy abundant ultrafine Co_3O_4 /graphene composite for high-rate supercapacitor electrodes. *Advanced. Sciwnce.* 5(4): 1-10.
- Yu, F., Wei, Y., Yang, Y., Guo, L. and Peng, Z. (2019). Material design at nano and atomic scale for electrolyte Co_2 reduction. *Nano Materials Science* 1(1): 60-69.
- Zhang, L., Tu, L., Ling, Y., Chen, Q., Sheng, Z.W, Li, C. and Wang, Z. (2018). Coconut-base activated carbon fiber for efficiency adsorption of various organic dyes. *RSC Advances* 8(74): 42280-42291.
- Zhang, Y.Q., Li, L., Shi, S.J., Xiong, Q.Q., Zhao, X.Y., Wang, X.L., Gu, C.D., and Tu, J.P. (2014). Synthesis of porous Co_3O_4 nanoflake array and its temperature behavior as pseudocapacitor electrode. *Journal of Power Sources* 256(15): 200-205.
- Zhao, Y.D., Dai, M., Wu, X. and Liu, F. (2019). Asymmetric pseudo-capacitors based on dendrite-like MnO_2 nanostructure. *CrystEngComm.* 21: 3349-3355.

- Zhou, K.W, Yang, L., Lu, J., Cheng., Mai, W., Tang, Z.,
Li, L. and Cheng, S. (2015). Ultrahigh
performance pseudocapacitor electrode
based on transition metal phosphide
nanosheets array via phosphorization: A
general and effective approach. *Advanced
Functional Materials* 25(48): 7530-7538.

