



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

ชื่อโครงการภาษาไทย

การสังเคราะห์และหาคุณลักษณะของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และฟิล์มบางผสมของ รีดิวซ์กราฟีนกับอนุภาคนาโน และการนำไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรดสำหรับทำตัวเก็บประจุยิ่งยวด

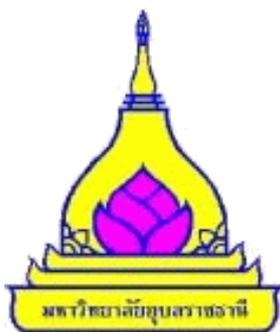
ชื่อโครงการภาษาอังกฤษ

Synthesis and characterization of reduced-graphene oxide (r-GO) and hybrid thin films of r-GO with nanoparticles (Zn or Si) and application as electrode material for supercapacitors

โดย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุธธินาถ หนูทองแก้ว

30 กันยายน ปี 2560



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

ชื่อโครงการภาษาไทย

การสังเคราะห์และหาคุณลักษณะของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และฟิล์มบางผสมของ รีดิวซ์กราฟีนกับอนุภาคนาโน และการนำไปประยุกต์ใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรดสำหรับทำตัวเก็บประจุยิ่งยวด

ชื่อโครงการภาษาอังกฤษ

Synthesis and characterization of reduced-graphene oxide (r-GO) and hybrid thin films of r-GO with nanoparticles (Zn or Si) and application as electrode material for supercapacitors

ผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุทธินาถ หนูทองแก้ว

สังกัดคณะวิทยาศาสตร์

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงบประมาณแผ่นดิน

ประจำปีงบประมาณ2560

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อ พัฒนาระบบปฏิบัติการทดลองและสร้างองค์ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับสมบัติของกราฟีนออกไซด์ (graphene oxide, GO) ผันงท่อนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้น (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) รวมถึงการประยุกต์ใช้สารประกอบ r-GO/MWCNTs แบบชั้นๆ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้และพัฒนาให้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีประสิทธิภาพดีต่อไปในอนาคตได้ งานวิจัยในครั้งนี้ ผู้วิจัยขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ที่ได้สนับสนุนทุนงบประมาณการวิจัยครั้งนี้ รวมถึงสถาบันวิจัย Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Daejeon, Republic of South Korea, ที่สนับสนุนสถานที่ห้องปฏิบัติการและการใช้เครื่องมือวัดระดับสูงที่ทำให้การดำเนินการวิจัยในครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ท้ายนี้ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ให้การอุปการะอบรมเลี้ยงดู ตลอดจนส่งเสริมการศึกษา และให้กำลังใจเป็นอย่างดี อีกทั้งขอขอบคุณเพื่อน ๆ ที่ให้การสนับสนุนและช่วยเหลือด้วยดีเสมอมา และขอขอบพระคุณเจ้าของเอกสารและงานวิจัยทุกท่าน ที่ผู้ศึกษาค้นคว้าได้นำมาอ้างอิงในการทำวิจัย จนกระทั่งงานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุทธินาถ หนูทองแก้ว

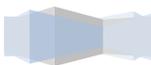
บทสรุปผู้บริหาร

งานวิจัยฉบับนี้ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์สารละลาย graphene oxide จากผงกราไฟท์ (graphite flakes, 5g) ด้วยการสกัดทางเคมีด้วย NaNO_3 (3.75g) H_2SO_4 (375 ml) และ 22.5 g, KMnO_4 เป็นตัวทำละลาย ผ่านกระบวนการปั่นเหวี่ยงและสั่นในเครื่อง ultrasonic และทำการละลายด้วยน้ำ DI เพื่อให้ได้สารละลายที่มีค่าความเป็น pH ที่เป็นกลางเพื่อให้ได้สารละลาย graphene oxide ที่สามารถนำมาใช้งานต่อไปได้ สำหรับ MWCNTs ทำการเตรียมได้จากผงคาร์บอน CM-150 0.2g สกัดในสารละลายเคมี HCl 3% และ H_2SO_4 ในอัตราส่วน 1:3 ผ่านกระบวนการปั่นเหวี่ยงที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 12 h. จากนั้นทำการกรองผ่านด้วยกระดาษกรองชนิดพิเศษ เพื่อทำการแยกสารละลายที่เป็นกรดออกจากสารละลายสกัด MWCNTs จากนั้นเจือจางด้วยน้ำ DI และทำการกรองซ้ำๆ กันหลายรอบเพื่อให้ได้สารละลายสกัดของ MWCNTs ที่มีค่า pH ที่เป็นกลาง

จากนั้นนำสารละลาย graphene oxide, (GO) และ MWCNTs มาสร้างเป็นชั้นๆ GO/MWCNTs/GO (3 และ 4 ชั้น) ผ่านการกรองด้วยระบบสุญญากาศจนกระทั่งสารละลายทั้ง 3 (4) ชั้น เกือบแห้งและหลุดออกจากแผ่นฐานรองอย่างอัตโนมัติ นำไปอบที่ตู้อบที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 5 h. จากนั้นผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 500°C ในบรรยากาศของ N_2 gas เป็นเวลา 1 h. จากนั้นนำตัวอย่าง r-GO/MWCNTs/r-GO หรือ r-GO/MWNCTs/r-GO/MWNCTs ไปตรวจสอบสมบัติด้วยเทคนิค FE-SEM เพื่อดูลักษณะทางกายภาพบริเวณพื้นผิว ตรวจสอบลักษณะโครงสร้างทางผลึกและองค์ประกอบทางเคมีรวมถึงสิ่งปนเปื้อน ทำการตรวจด้วยเทคนิค XRD และ XPS เทคนิคตามลำดับ เพื่อหาสารตัวอย่างที่ดีเงื่อนไขที่เหมาะสม จากนั้นนำไปผ่านกระบวนการทำเป็นส่วนประกอบของตัวเก็บประจุและนำไปตรวจวัดสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิค CV curve และ GA ผลจากการทดลองด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่าตัวเก็บประจุที่สร้างจาก r-GO/MWCNTs/r-GO (3 ชั้น) หรือ r-GO/MWNCTs/r-GO/MWNCTs (4 ชั้น) มีสมบัติในการอัดและคายประจุที่ดีและมีค่าความจุเฉพาะ 150 Fg^{-1} ที่หนาแน่นกระแส 10 mAg^{-1} ซึ่งมีค่ามากกว่าตัวเก็บประจุที่สร้างจาก r-GO แบบเดี่ยว ซึ่งบ่งบอกได้ว่าจะสามารถนำไปพัฒนาและปรับปรุงเพื่อใช้ทำเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ดีต่อไปในอนาคตได้

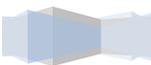
บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาวิเคราะห์ฟิล์มบางสารประกอบแผ่นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และผนังท่อนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้นโดยการสร้างเป็นชั้นๆ ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่างตัวอย่างนี้ถูกเตรียมด้วยการกรองด้วยระบบสุญญากาศและทำการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 500 องศาเซลเซียส ลักษณะทางกายภาพบริเวณพื้นผิวของ r-GO/MWCNTs ถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (FE-SEM) รายละเอียดโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD และ XPS ตามลำดับ สมบัติทางไฟฟ้าเคมีหรือสมบัติของความสามารถของตัวเก็บประจุของสารประกอบนาโน r-GO/MWCNTs ได้ทำการวัดโดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV) ผลจากการวัดปรากฏลักษณะเส้นกราฟเป็นรูปร่างใกล้เคียงรูปสี่เหลี่ยม ความหนาแน่นกระแสจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นเมื่อปรับโวลต์เตจมากขึ้น ความหนาแน่นกระแสเพิ่มมากที่สุดที่ค่าสแกนโวลต์เตจ 500 mVs^{-1} ที่ความหนาแน่นกระแส 10 mAg^{-1} ค่าความจุเฉพาะของสารประกอบนาโน r-GO/MWCNTs มีค่าประมาณ 150 Fg^{-1} ซึ่งคำนวณได้จากการวัดของพลังงานอัตราเร็วในชาร์จและดิสชาร์จด้วยเครื่องวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้า (galvanostatic, GA) ซึ่งผลของสารประกอบนาโน r-GO/MWCNTs สามารถนำมาปรับปรุงพัฒนาสำหรับตัวนำยิ่งยวดต่อไปได้



Abstract.

This research synthesized a reduced graphene oxide (r-GO) multi-walled carbon nanotube (MWCNTs) nanocomposite film via layer by layer (LBL) assembly. This structure was prepared by vacuum filtration and heat-treated at a low temperature of 500 °C. The morphology of the sample was determined by field emission electron spectroscopy (FE-SEM). The structural detail and the chemical analysis were characterized by using X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), respectively. Electrochemical properties of r-GO/MWCNTs nano-composite were characterized by the cyclic voltammetry (CV) curve. The resulting CV curve of r-GO/MWCNTs nano-composite appeared nearly rectangular in shape. The current density (A/g) was gradually increased by increasing the scan rate of the voltage, as high as a scan rate of 500 mVs⁻¹. At a current density of 10 mA g⁻¹, the specific capacitance of the nanocomposite, estimated by galvanostatic (GA) charge/discharge measurement, is 150 Fg⁻¹. These nanocomposites can be developed for supercapacitor electrodes.



สารบัญเรื่อง

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	I
บทสรุปผู้บริหาร	II
บทคัดย่อไทย	III
บทคัดย่ออังกฤษ	IV
สารบัญเรื่อง	V
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 กราฟีน	4
2.1.1 คุณสมบัติของแผ่นกราฟีน (Properties of Graphene)	4
2.2 ท่อนาโนคาร์บอน	6
2.2.1 คุณสมบัติพิเศษของท่อนาโนคาร์บอน	7
2.2.2 การใช้ประโยชน์ของท่อนาโนคาร์บอน	7
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	9
3. ขั้นตอนการทดลอง	9
3.1 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายกราฟีนออกไซด์ (graphene oxide, GO)	9
3.2 ขั้นตอนการเตรียม MWCNTs	9
3.3 ขั้นตอนการทำชั้น GO(r-GO)/MWCNTs (3 ชั้น)	9
บทที่ 4 ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง	11
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	16
ข้อเสนอแนะ	17
เอกสารอ้างอิง	18
ภาคผนวก	21
กิจกรรมที่เกี่ยวข้องกับการนำผลจากโครงการไปใช้ประโยชน์	35
ตารางเปรียบเทียบวัสดุประสงค์	37
ประวัตินักวิจัย	39

สารบัญภาพ

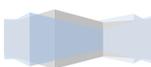
ภาพที่	หน้า
2.1 (a) ลักษณะโครงสร้างของกราฟีน, (b) ที่มีลักษณะใส บาง สามารถบิดโค้งงอได้	3
2.2 แผ่นกราฟีน 2 มิติ (2D) ที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนที่มีลักษณะต่าง ๆ	4
2.3 ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น (MWCNTs)	7
4.1 แสดงภาพถ่ายบริเวณพื้นผิวของ r-GO/MWCNTs ที่ได้จากการถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (a) บริเวณพื้นผิวด้านบน (b) แสดงภาพตัดขวาง	11
4.2 แสดง XRD สเปกตรัมของ GO/MWCNTs/GO และ r-GO/MWCNTs/r-GO ก่อนและหลังการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 200 °C, 400 °C and 500 °C ตามลำดับ	11
4.3 แสดง XPS สเปกตรัมของ C1s ของ (a) GO/MWCNTs ก่อนการอบด้วยความร้อน (b) หลังการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 500 °C	12
4.4 (a) แสดง CV กราฟของสารประกอบ r-GO/MWCNTs ที่ช่วงสแกนที่แตกต่างกัน (b-d) แสดงการวัดของพลังงานอัตราเร็วในชาร์จและดิสชาร์จด้วยเครื่องวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้า (galvanostatic) ที่ความหนาแน่นกระแส 10 mA/g 20 mA/g และ 50 mA/g ตามลำดับ	14

บทที่ 1 บทนำ

กราฟีนเป็นวัสดุมหัศจรรย์ที่มีคุณสมบัติมากมาย ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานต่างๆ ซึ่งถือได้ว่ากราฟีนเป็นวัสดุที่จะมาแทนที่ Indium Tin Oxide (ITO) ซึ่งถูกนำมาใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ และ แท่งคาร์บอนนาโน (CNTs) เพราะมีกระบวนการสังเคราะห์ที่ไม่ซับซ้อนและราคาถูกลงกว่า กราฟีนเป็นตัวส่งผ่านแสงได้ดีถึง 98% ในย่านความถี่ของการมองเห็น [1] มีความแข็งแรงและยืดหยุ่นสูงสามารถบิดโค้งงอได้จึงถูกนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น หน้าจอสัมผัสแบบสัมผัส (touch screen) ให้บิดโค้งงอได้หรือถูกนำมาใช้ในการเปลี่ยนหน้าจอสี่เหลี่ยมให้เป็นลักษณะกระจกใสบาง [2] นอกจากนี้ลักษณะโครงสร้างของกราฟีนมีอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้เร็วเกือบเท่าความเร็วแสงซึ่งเหมาะสำหรับนำมาประยุกต์ใช้สำหรับอิเล็กทรอนิกส์ที่มีความถี่สูง (electronic high frequency) [3] อีกอย่างที่ได้ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในตอนนี้คือ การนำกราฟีนมาเพิ่มประสิทธิภาพการใช้งานของแบตเตอรี่ ซึ่งปัจจุบันแบตเตอรี่ในมือถือ โน้ตบุ๊ค แท็บเล็ต ต่างๆ เป็นแบบลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ (Lithium Ion Battery, LIB) ซึ่งพบว่า LIB ที่ใช้ปัจจุบันมีความหนาแน่นพลังงานของเซลล์ลิเทียมไอออนสูง (สูงกว่าเซลล์ชนิดนิเกิลแคดเมียม 2 เท่า) แต่ข้อเสียก็คือมีกำลังไฟฟ้าต่ำ เราจะพบเห็นปัญหาได้บ่อยคือ ใช้เวลานานในการชาร์จ อายุการใช้งานสั้น (แบตเตอรี่เสื่อม) หรือแบตเตอรี่ร้อน เนื่องจาก LIB มีกำลังไฟฟ้าต่ำและไม่สามารถที่จะรับหรือเก็บพลังงานไว้ได้มาก ปัญหาเหล่านี้จะหมดไปในอนาคตเนื่องจากมีวัสดุมหัศจรรย์อย่างกราฟีนถูกค้นพบขึ้น จากการค้นพบของนักวิจัย [4,5] พบว่าแผ่นกราฟีนที่มีคุณสมบัติเด่นสามารถบิดโค้งงอมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร ถ้านำมาทำให้เกิดตำหนิหรือมีอนุภาคแทรกระหว่างกลางหรือทำให้เป็นรูพรุนหรือผสมผสานเป็นสารประกอบ นำมาทำเป็นขั้ว anode ในแบตเตอรี่จะสามารถอัดประจุและเก็บพลังงานได้สูง มีอายุการใช้งานได้นานขึ้น รวมทั้งใช้เวลาในการชาร์จแบตเตอรี่ได้รวดเร็วขึ้น ซึ่งมีประสิทธิภาพดีกว่าแบบเดิม 10 เท่า จากขั้วเดิมที่ทำจาก graphite anodes นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาโดยการนำ กราฟีนประกอบกับวัสดุอื่นๆ เช่น โบรอน (B) ทำเป็นแผ่นวงจรแบบบาง [6-8] เพิ่มประสิทธิภาพในการเก็บประจุได้มากขึ้น เป็นการพัฒนาประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ในสมาร์ตโฟน หรือ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ต่อไปในอนาคต [9-11] นอกจากกราฟีนจะถูกนำมาประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีมือถือสมาร์ตโฟนแล้วยังถูกนำมาใช้ในตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitor) ระบบสะสมพลังงาน (energy storage) เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cell), แก๊สเซนเซอร์ และอื่นๆ อีกมากมาย [12-15] อย่างไรก็ตามจากที่กล่าวมาข้างต้นข้อเสียของกราฟีนออกไซด์หรือกราฟีนเดี่ยวๆ จะมีประสิทธิภาพน้อยหากนำมาประยุกต์ใช้ทำเป็นส่วนประกอบของตัวเก็บประจุยิ่งยวดเนื่องจากความอ่อนตัวและบิดม้วนโค้งงอได้ง่ายของแผ่นกราฟีน/กราฟีนออกไซด์ ด้วยเหตุผลนี้ เมื่อเร็วๆ นี้ นักวิจัยหลายท่านทำการทดลองและวิจัยสารประกอบระดับโครงสร้างนาโนเมตรระหว่างแผ่นกราฟีนออกไซด์และท่อคาร์บอนนาโนเมตรของคาร์บอน (GO/CNTs) กันอย่างแพร่หลาย สำหรับการนำเอาสารประกอบระดับนาโนเมตรนี้มาประยุกต์ใช้ในการทำเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด เนื่องจากคุณสมบัติที่ดีของท่อคาร์บอน

คาร์บอนจะช่วยทำให้เพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสและเพิ่มประสิทธิภาพทางด้าน electrical conductivity ของตัวเก็บประจุยิ่งยวด [16-23].

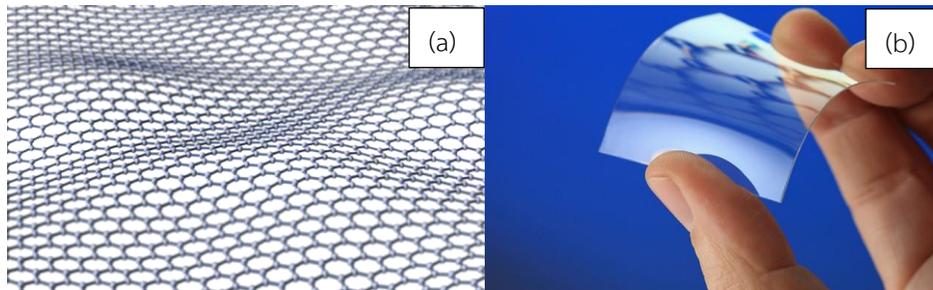
ท่อนาโนคาร์บอนเป็นโครงสร้างนาโนที่เหล่านักวิทยาศาสตร์ได้ทำการศึกษาและพบว่าเป็นโครงสร้างที่มีคุณสมบัติพิเศษหลายด้านซึ่งสามารถที่จะนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างมากมายในอนาคต คุณสมบัติเชิงกลที่พิเศษของท่อนาโนคาร์บอนนี้ คือเป็นโครงสร้างนาโนที่มีความแข็งแรง น้ำหนักเบา มีความยืดหยุ่นสูง มีสมบัติการทางไฟฟ้าและเคมีที่ดีไฟฟ้าอีกทั้งยังมีพื้นที่ผิวสัมผัสที่มากด้วย ดังนั้นท่อนาโนคาร์บอนจึงถูกนำมาประยุกต์ใช้ในตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitors) อย่างแพร่หลายด้วยเหตุผลที่ว่าด้วยคุณสมบัติที่ดีและมีพื้นที่ผิวมากและราคาต้นทุนในการผลิตที่ต่ำ จึงมีนักวิจัยได้ทำการศึกษาคุณสมบัติตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่สร้างจากวัสดุของสารประกอบระหว่าง GO/CNTs กันอย่างต่อเนื่อง เพราะเชื่อว่าด้วยคุณสมบัติที่ดีของท่อนาโนหรือเส้นคาร์บอนจะเป็นตัวช่วยยึดหรือผูกระหว่างแผ่นกราฟีนออกไซด์ไว้ด้วยกันจะส่งผลให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้นอีกทั้งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าและมีค่าความจุจำเพาะที่มากขึ้นด้วย [16-23]. เมื่อเร็วๆ นี้ ได้มีนักวิจัยพยายามศึกษาค้นคว้าถึงวิธีการเตรียมสารประกอบนาโนระหว่าง GO/CNTs เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการทำอุปกรณ์ตัวเก็บประจุยิ่งยวด ด้วยเทคนิคที่แตกต่างกันมากมายหลายวิธี เช่น gamma radiations, reduction of a graphite oxide, vacuum filtration, chemical vapor deposition (CVD), spin-coating, and plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) [24-33]. ด้วยเหตุแรงจูงใจข้างต้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะดำเนินการทดลองเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารประกอบระดับนาโนเมตรของแผ่นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์กับท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น (r-GO/MWCNTs) ด้วยวิธีการเตรียมอย่างง่ายที่สามารถทำได้ในห้องแลปปฏิบัติการ ณ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี นั่นคือวิธีที่เรียกว่า graphene/multi-walled carbon nanotube (MWCNTs) composite via layer by layer (LBL) assembly with vacuum filtration technique.



บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 กราฟีน

กราฟีน (Graphene) คำนี้นี้มาจากไหนมาจากกราไฟต์นั่นเอง กราไฟต์ก็คือส่วนประกอบที่อยู่ในไส้ดินสอที่เราใช้เมื่อตอนเด็กๆ ซึ่งบ่อยครั้งเมื่อเราเขียนหนังสือด้วยมือกดแรงๆ จะทำให้ไส้ดินสอหัก นั่นก็คือว่าไส้ดินสอประกอบไปด้วยชั้นของวงอะตอมคาร์บอนเรียงต่อกันเป็นชั้นๆ จับกันด้วยพันธะทางเคมีที่อ่อน ทำให้ดินสอหักได้ แต่ กราฟีนเกิดจากคาร์บอนที่มีลักษณะหกเหลี่ยม (hexagonal) เรียงต่อกันคล้ายกับรังผึ้ง เป็นแผ่นบางชั้นเดียว มีลักษณะใสสามารถมองเห็นทะลุผ่านได้ ซึ่งถือได้ว่าบางที่สุดในโลกเพราะหนาเพียงแค่หนึ่งอะตอมคาร์บอนในระนาบ 2 มิติ (2-dimension) แผ่นกราฟีนบางสุดเพียง 1 อะตอม เบบ แต่กลับมีความแข็งแรงที่สุด ยืดหยุ่นหรือบิดโค้งงอได้ มีลักษณะใสสามารถมองเห็นได้เป็นการส่งผ่านแสงที่ดี แล้วยังมีคุณสมบัติเป็นตัวนำทางไฟฟ้าได้เทียบเท่ากับทองแดงและมีสภาพนำความร้อนได้ดีกว่าวัสดุอื่นๆ อีกด้วย



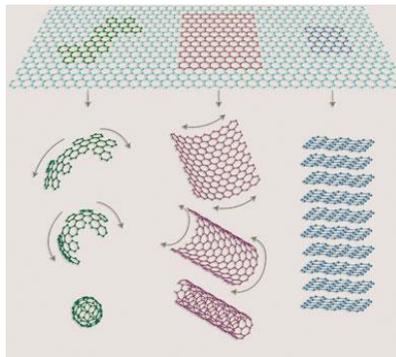
รูปที่ 2.1 (a) ลักษณะโครงสร้างของกราฟีน, (b) ที่มีลักษณะใส บาง สามารถบิดโค้งงอได้ [34]

กราฟีน มีความแข็งแรงเช่นเดียวกับเพชร เพราะเกิดจากธาตุคาร์บอนบริสุทธิ์ แต่เพชรมีการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนเป็นแบบทรงแปดหน้า (octahedron) ซึ่งเป็นรูปแบบที่มีความแข็งแรงมาก การจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนที่ต่างกันนี้ส่งผลให้ กราฟีน กราไฟต์ และเพชร มีคุณสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างกันมากมาย ทั้งความแข็ง ความใส และคุณสมบัติอื่นๆ เช่น

1. เพชร เป็นการจัดเรียงตัวรูปแบบหนึ่งของคาร์บอน จัดเรียงตัวเป็นทรงแปดหน้า เป็นแร่ธาตุที่แข็งที่สุด โครงสร้างยึดเหนี่ยว: 4 อิเล็กตรอนใน sp^3 -orbital แบบ 3 มิติ

2. แกรไฟต์ (อังกฤษ: Graphite) เป็นการจัดเรียงตัวรูปแบบหนึ่งของธาตุคาร์บอนลักษณะรูปทรงหกเหลี่ยม (hexagonal) เรียงซ้อนกันเป็นชั้นๆ มักใช้ทำไส้ดินสอดำ เบ้าหลอมโลหะ น้ำมันหล่อลื่นบางชนิด ไส้ถ่านไฟฉาย (หนึ่งในสารที่อ่อนที่สุด) โครงสร้างยึดเหนี่ยว: 3 อิเล็กตรอนใน sp^2 -orbital 2 มิติ และ 1 อิเล็กตรอนใน p-orbital

3. ฟูลเลอไรต์ (หรือ ฟูลเลอร์ริน) หรือที่รู้จักกันในนามว่า บัคกี้บอล (buckyball) เป็นโครงสร้างนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครงสร้างเพียง 1 นาโนเมตร ซึ่งโครงสร้างโมเลกุลที่ประกอบขึ้นมาจากอะตอมของธาตุคาร์บอนจำนวน 60 อะตอม (C60) เชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างลักษณะรูปทรงกลมคล้ายกับลูกฟุตบอล ซึ่งประกอบด้วยวงหกเหลี่ยมของคาร์บอน (hexagons) จำนวน 20 วง และวงห้าเหลี่ยม (pentagons) จำนวน 12 วง จากที่กล่าวมาเป็นที่ทราบกันดีว่า โครงสร้างนาโนคาร์บอน sp^2 -hybridized มีการศึกษากันมาก่อนหลายสิบปี ในรูปแบบต่างๆ ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่า แท่งคาร์บอนนาโน ขนาด 1 มิติ (1D) เกิดจากแผ่น กราฟีนที่ม้วนให้เป็นแท่งยาว ซึ่งการศึกษาแท่งคาร์บอนนาโนมีมาหลายทศวรรษ นอกจากนี้กระบวนการสร้างหรือเตรียมแท่งคาร์บอนนาโน ยังมีความซับซ้อนและต้นทุนค่าใช้จ่ายสูงกว่าแผ่นกราฟีนหรือแผ่นคาร์บอนเพียงชั้นเดียวอีกด้วย กราไฟต์ ขนาด 3 มิติ (3D) เกิดจากแผ่นกราฟีนที่วางซ้อนกันเป็นชั้นๆ ซึ่งการจัดเรียงตัวของโครงสร้างนาโนคาร์บอนแบบต่างๆ มาจากพื้นฐานของ แผ่นกราฟีนขนาด 2 มิติ (2D) นั้นแสดงว่าลักษณะโครงสร้างคล้ายกับกราฟีน เรารู้จักมาตั้งแต่ ค.ศ. 1960's แต่เป็นเรื่องที่น่าเหลือเชื่อที่แผ่นคาร์บอนชั้นเดียว (single sheet) ยากมากที่จะแยกออกจากกันได้ จนกระทั่งเดือนตุลาคมปี พ.ศ. 2004 เป็นการค้นพบครั้งแรกของวัสดุนี้โดย Konstantin Novoselov และ Andre Geim ซึ่งทั้งสองเป็นอาจารย์และลูกศิษย์ชาวรัสเซีย ได้ทำการศึกษาโดยแบ่งแยกชั้นของกราฟิตโดยใช้เทปกาวธรรมดาลอกให้เหลือบางที่สุดเพียงชั้นเดียว หรือมีความหนาเท่ากับอะตอมเพียงอะตอมเดียว สามารถพิสูจน์ได้ว่า วัสดุนี้มีความเสถียรและมีคุณสมบัติพิเศษอย่างเหลือเชื่อเลยทีเดียว จึงเรียกว่วัสดุนี้ว่า "กราฟีน (graphene)" ซึ่งการค้นพบครั้งนี้ทำให้ทั้งสองได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ปี 2010



รูปที่ 2.2 แผ่นกราฟีน 2 มิติ (2D) ที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนที่มีลักษณะต่างๆ [34]

2.1.1 คุณสมบัติของแผ่นกราฟีน (Properties of Graphene)

กราฟีนมีลักษณะโครงสร้างอะตอมคาร์บอนแบบหกเหลี่ยม hexagonal ที่จัดเรียงต่อกัน (คล้ายรังผึ้ง). ระยะห่างระหว่างอะตอม 0.142 nm กราฟีนมีสภาพเป็นกึ่งโลหะ หรือเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีแถบช่องว่างพลังงานเป็น (zero energy band gap) แต่ลักษณะกราฟีนแบบ 1 มิติ ลักษณะคล้ายแท่งคาร์บอนนาโนแถบช่องว่าง



พลังงานจะกว้างขึ้น จะขึ้นอยู่กับความกว้างและการจัดเรียงตัวของผลึกของกราฟีนแบบ 1 มิติ นั้นแสดงว่ากราฟีนมีแถบช่องว่างพลังงานที่สามารถปรับค่าได้

2.1.1.1 ความหนาแน่นของกราฟีน (Density of graphene)

หน่วยเซลล์แบบหกเหลี่ยมของกราฟีน (unit hexagonal cell) ประกอบด้วยอะตอมสองตัวของคาร์บอนบนพื้นที่ 0.052 nm^2 ความหนาแน่นของกราฟีนคำนวณได้เป็น 0.77 mg/m^2 เปรียบเทียบกับเปลญวนพื้นที่ขนาด 1 m^2 สามารถทำจาก กราฟีนน้ำหนักเพียง 0.77 มิลลิกรัมเท่านั้น นอกจากนี้แผ่น กราฟีนยังมีความหนาแน่นสูง แม้แต่อะตอมของฮีเลียมที่มีขนาดเล็กที่สุด ก็ไม่สามารถทะลุผ่านได้

2.1.1.2 ความโปร่งแสงของกราฟีน (Optical transparency of graphene)

กราฟีนเป็นตัวส่งผ่านแสงได้เกือบทั้งหมดประมาณ 98% ในย่านความถี่ของการมองเห็น มีความโปร่งใสที่สามารถดูดซับแสงประมาณ 2.3% ของความเข้มแสงทั้งหมด ไม่ขึ้นกับความยาวคลื่นของแสงในโดเมน (optical domain) โดยแทนด้วยค่า π และ α ซึ่ง α คือค่าคงตัวของโครงสร้างละเอียด (fine structure constant) นั้นเป็นเหตุผลให้กราฟีนมีลักษณะใสไม่แสดงสีใดๆ

2.1.1.3 ความแข็งแรงของกราฟีน (Strength of graphene)

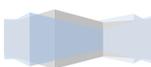
กราฟีนมีระดับความแข็งแรงสูงถึง 42 N/m ซึ่งเหล็กกล้ามีความแข็งแรงอยู่ในช่วง $250\text{-}1200 \text{ MPa}$ หรือเท่ากับ $0.25\text{-}1.2 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ ถ้าวางเปรียบเทียบกับแผ่นฟิล์มเหล็กกล้าที่มีความหนาเท่ากับแผ่นกราฟีน (ประมาณค่าได้เท่ากับ $3.35 \text{ \AA} = 3.35 \times 10^{-10} \text{ m}$ คือความหนาของชั้นกราฟีน) ขนาด 2 มิติที่สามารถดึงให้ขาดได้ มีความแข็งแรงอยู่ในช่วง $0.084\text{-}0.40 \text{ N/m}$ ดังแสดงให้เห็นว่ากราฟีนมีความแข็งแรงมากกว่าเหล็กกล้าถึง 100 เท่า

2.1.1.4 การนำไฟฟ้าของกราฟีน (Electrical conductivity of graphene)

เป็นแผ่นขนาด 2 มิติมีการนำไฟฟ้าเป็นไปตามสมการ $\sigma = en\mu$ ซึ่งมีค่าสภาพเคลื่อนที่ได้ของอิเล็กตรอนและโฮลเป็นไปตามทฤษฎีซึ่งมีขีดจำกัดอยู่ที่ $\mu = 200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ โดยโฟนอนเสียงที่มีความหนาแน่นของพาหะ (carrier density) $n = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ความต้านทานของแผ่นขนาด 2 มิติหรือความต้านทานต่อตารางหน่วยเท่ากับ 31 โอห์ม ซึ่งแผ่นกราฟีนเป็นชั้นๆ มีการนำไฟฟ้าอยู่ที่ $0.96 \times 10^6 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ นี่ก็แสดงถึงการนำไฟฟ้าของ กราฟีนมากกว่าทองแดงซึ่งมีค่า $0.60 \times 10^6 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

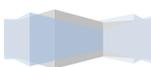
2.1.1.5 การนำความร้อน (Thermal conductivity)

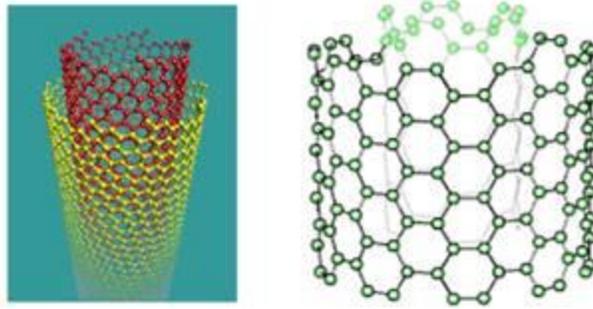
สภาพการนำความร้อนของแผ่นกราฟีนถูกกำหนดโดยโฟนอน สามารถวัดได้ประมาณ $5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ขณะที่ทองแดงที่อุณหภูมิห้องสามารถวัดได้อยู่ที่ $401 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ นั่นคือกราฟีนมีการนำความร้อนดีกว่าทองแดง 10 เท่า



2.2 ท่อนาโนคาร์บอน

ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotubes) นักวิทยาศาสตร์ได้ให้ความสนใจศึกษาเกี่ยวกับการศึกษาคุณสมบัติของ fullerenes โมเลกุลที่มีโครงสร้างประกอบไปด้วยอะตอมของคาร์บอน ซึ่งมีการจัดเรียงตัวของอะตอมอย่างเป็นระเบียบและมีโครงสร้างอยู่ระหว่างโครงสร้างของเพชรและแกรไฟต์ในตระกูลของคาร์บอนและเมื่อไม่นานมานี้มีการค้นพบโครงสร้างใหม่ของ fullerenes ที่มีลักษณะเป็นลูกบอลที่มีโครงสร้างเหมือนกรงปิดที่เป็นรูปทรงกลมซึ่งประกอบไปด้วย 60 อะตอมของคาร์บอนที่มีลักษณะสมมาตร(C60) ซึ่งเป็นการค้นพบการจัดเรียงตัวของคาร์บอนอะตอมแบบใหม่ที่ไม่เคยพบมาก่อน นอกจากนั้นนักวิจัยได้ทำการดัดแปลงโมเลกุลที่ค้นพบนั้นให้ขยายยาวออกไปเป็นโครงสร้างที่เป็นท่อเรียวยาวเล็กได้สำเร็จและเรียกโครงสร้างนั้นว่า ท่อนาโนคาร์บอน(carbon nanotubes ; C1,000,000) ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotube) มีรูปร่างเป็นโครงตาข่ายของคาร์บอน ม้วนเชื่อมติดกันเป็นรูปทรงกระบอก และมีเส้นผ่าศูนย์กลางเพียงไม่กี่นาโนเมตร ท่อนาโนคาร์บอน มีคุณสมบัติที่แข็งแรงและเหนียวกว่า เหล็กกล้า สามารถนำไฟฟ้า หรือ กลายเป็นฉนวน (ไม่นำไฟฟ้า)ได้ ขึ้นอยู่กับทิศทางของแนวการจัดเรียงตัว ของอะตอมคาร์บอนบนผนังท่อนาโนคาร์บอน สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้อย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นสายไฟจิ๋ว ในเครื่องใช้ไฟฟ้า (nanoelectronics) ใช้ทอเป็นเส้นใยที่มีความละเอียดสูงและทนทานกว่า ไทเทเนียม หรือผลิตเป็น แบตเตอรี่ที่มีอายุการใช้งานนานนับสิบปี นอกจากนี้ยังมีความแข็งแรงและมีน้ำหนักเบา เป็นต้นโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน มีโครงสร้างเป็นแบบโมเลกุลเดี่ยวที่มีลักษณะเป็นแถวยาวของคาร์บอนเรียงตัวกันเป็นแนวยาวนับล้านๆเท่าของขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อคาร์บอน โครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotubes) จะโค้งตัวม้วนเป็นแกนจากด้านหนึ่งไปบรรจบอีกด้านหนึ่ง ซึ่งนักเคมีมีแนวความคิดว่าท่อนาโนคาร์บอนนี้มีลักษณะเป็น monoelemental polymer (โพลิเมอร์ที่ประกอบไปด้วยธาตุเพียงชนิดเดียว ซึ่งแตกต่างจากโพลิเมอร์ที่พบโดยทั่วไปที่จะพบอะตอมของธาตุอื่นด้วย) จากการทดลองและการคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์แสดงให้เห็นว่า ท่อกลวงนี้มีความสามารถในการยืดหยุ่นเป็นพิเศษ มีความแข็งแรงและมีคุณสมบัติที่ไม่ธรรมดาอีกหลายประการ ตัวอย่างเช่น สามารถหดกลับจากรูปหนึ่งไปสู่อีกรูปหนึ่งอย่างฉับพลันและสามารถสร้างเป็นเชือกที่มีความแข็งแรงมากเป็นพิเศษ นอกจากนั้นท่อนาโนคาร์บอนยังมีคุณสมบัตินำไฟฟ้าจึงทำให้มีการทดลองสร้างเป็น สายโลหะนาโน (Nanowires) และตัวนำไฟฟ้าในขนาดนาโนสเกล (Nanoscale transistors) และในปัจจุบันท่อนาโนคาร์บอนสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานจริงและประสบความสำเร็จเป็นอย่างมาก





รูปที่ 2.3 ท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้น (MWCNTs) [35]

ท่อนาโนคาร์บอนที่พบโดย NEC Fullerenes หรือבקீบอล คาร์บอนที่โครงสร้างเป็นรูปลูกบอลสีนค่านาโน เทคโนโลยีที่ผลิตได้ในเชิงพาณิชย์ในปัจจุบัน มีอยู่หลายรายการด้วยกัน เช่น สก๊อต แวกซ์ ของ Nanogate คุณภาพสูง ที่ช่วยให้สก๊อตและเลื่อนนำแข็งลื่นไหลได้ดีและมีความแข็งแรง แจ็กเก็ตสก๊อตพิเศษที่ผลิตด้วยเส้นใยนาโน Franz Ziener GmbH & Co. มีคุณสมบัติกันลม กันน้ำ และกันคราบสิ่งสกปรกต่างๆ เสื้อผ้าไร้รอยยับและป้องกันรอยเปื้อนคราบสิ่งสกปรก กล้องดิจิตอลจอภาพ OLED (Organic light-emitting diodes) ของโกดักซึ่งแสดงภาพได้สว่างและคมชัดกว่าจอภาพ LCD (Liquid Crystals) แวนกันแดดของบริษัท Nanofilm ที่ใช้โพลีเมอร์ชนิดบางพิเศษเคลือบ ลดการสะท้อนแสง ป้องกันรอยขีดข่วน และคราบสกปรกต่างๆ แร็กเก็ตที่ใช้ท่อนาโนคาร์บอน ผสมกับกราฟต์ ของบริษัท Baborat ที่มีคุณสมบัติแข็งแรงกว่าเหล็ก 100 เท่า แต่มีน้ำหนักเพียง 1 ใน 6 ทำให้การตีลูกมีพลังมากขึ้น ลดการเกร็งของกล้ามเนื้อ และลูกเทนนิสไฮเทคของบริษัท InMat ที่ใช้เทคนิคการผลิตแบบ Air D-Fense สามารถใช้งานได้ถึง 4 สัปดาห์

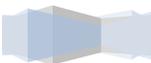
2.2.1 คุณสมบัติพิเศษของท่อนาโนคาร์บอน

มีทั้งแบบผนังเดี่ยวและผนังหลายชั้น (single wall/ multi-walls CNT) มีพื้นที่ผิวสูงมากมีความแข็งแรงเชิงกลสูงมาก (มอดูลัสสูงมาก) ความยืดหยุ่นสูง และสามารถโค้งงอได้ เข้ากับร่างกายได้ดี นำไฟฟ้าได้ดีมากในกรณีที่มีสมบัติเป็นโลหะ นำความร้อนได้ดีมาก และมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงสามารถบรรจุอะตอม หรือโมเลกุลชนิดอื่นไว้ภายในท่อได้มีคุณสมบัติเป็นวัสดุปลดปล่อยแสง (field-emitter) Armchair Zigzag

2.2.2 การใช้ประโยชน์ของท่อนาโนคาร์บอน

ด้านพอลิเมอร์ และเซรามิก พอลิเมอร์นำไฟฟ้า ป้องกันคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเพิ่มความแข็งแรงของพอลิเมอร์ เพิ่มความทนทานการแตกตัวของเซรามิก แนวทางการวิจัยและการใช้ประโยชน์ของท่อนาโนของคาร์บอนด้านพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ของคาปาซิเตอร์ อิเล็กโทรดของแบตเตอรี่ ตัวกักเก็บไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มประสิทธิภาพเซลล์สุริยะด้านนาโนอิเล็กทรอนิกส์และเครื่องกล ด้านนาโนอิเล็กทรอนิกส์และเครื่องกล จอภาพที่ใช้

ท่อนาโนคาร์บอนเป็นตัวเปล่งแสง อุปกรณ์สำหรับเอกซ์เรย์ ชิ้นส่วนวงจรรวมและหน่วยความจำ นาโนเซ็นเซอร์ ตัวเก็บแบตเตอรี่ขนาดเล็ก หัวเข็มอ่านของกล้องส่องอะตอม เช่น STMด้านสาธารณสุขและอื่น ๆ ระบบนำส่งยาแบบใหม่ โครงร่างสำหรับการทำวิศวกรรมเนื้อเยื่อและอวัยวะเทียม



บทที่ 3 วิธีการทดลอง

3. ขั้นตอนการทดลอง

สารประกอบ r-GO/MWCNTs ถูกเตรียมขึ้นเป็นชั้นๆ โดยวิธีการกรองด้วยระบบทางสุญญากาศ เพื่อนำมาทำเป็นตัวเป็นตัวเก็บประจุแบบยิ่งยวด มีวิธีการเตรียมดังนี้

3.1 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายกราฟีนออกไซด์ (graphene oxide, GO)

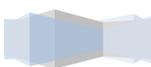
1. นำผงกราฟไฟต์ (5g) NaNO_3 (3.75g) และ H_2SO_4 (375ml) มาผสมเข้าด้วยกันและทำการคนสารละลายอย่างต่อเนื่องในอ่างน้ำแข็ง
2. นำ 22.5g of KMnO_4 ผสมกับสารละลายในข้อที่ 1 ทำการคนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชม. ที่อุณหภูมิ 25°C
3. นำ 700 ml of H_2SO_4 5 wt% และ 15 ml of H_2O_2 30 wt% ผสมเข้าไปในสารละลายข้อที่ 2 อย่างช้าๆ และทำการคนอย่างต่อเนื่อง
4. นำสารละลายที่ได้มาล้างออกด้วย H_2SO_4 3 wt% และ H_2O_2 0.5 wt% ใน ultrasonic เป็นเวลา 5 นาที และนำไปปั่นเหวี่ยง (centrifuged) ที่ 8,000 rpm เป็นเวลา 15 นาที ทำแบบนี้ซ้ำๆ กัน 7 ครั้ง
5. นำสารละลายที่ได้ล้างด้วย HCl 3 wt% ใน ultrasonic เป็นเวลา 2 นาที และนำเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยง 3 ครั้ง
6. นำสารละลายที่ได้ล้างออกด้วยน้ำ deionized (DI) water โดยการปั่นเหวี่ยงและเทน้ำ DI ออกและเติมน้ำ DI อีกครั้งทำซ้ำๆ แบบเดิมหลายครั้งจนกระทั่งได้สารละลายที่มีค่า pH เป็นกลาง (6~7)

3.2 ขั้นตอนการเตรียม MWCNTs

1. นำผง CM-150 0.2g ผสมกับกรด hydrochloric และ sulfuric ในสัดส่วน 1:3 และนำสารละลายที่ได้ไปปั่นเหวี่ยงที่ 500 rpm เป็นเวลา 12 ชม. ควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 100°C .
2. จากนั้นทำการกรองสารละลายผ่านกระดาษกรองชนิดพิเศษ (omnipore membrane filters type 1.0 μm) จนกระทั่งได้สารตะกอน MWCNTs จากนั้นทำการเจือจางอีกครั้งด้วยน้ำ DI ใน ultrasonic เป็นเวลา 10 นาที
3. สารละลายทำงานกรองและเจือจางด้วยน้ำ DI หลายๆ ครั้งจนกระทั่งได้สารที่มีค่า pH ที่เป็นกลาง

3.3 ขั้นตอนการทำชั้น GO/MWCNTs (3 ชั้น)

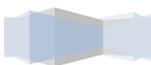
1. ชั้นที่ 1, นำสารละลาย 5 mg ของ GO (4.2mg/ml) ผสมกับน้ำ DI ในอัตราส่วน 1:1 ทำการเขย่าจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นทำการกรองด้วยระบบสุญญากาศผ่านกระดาษกรองชนิดพิเศษ



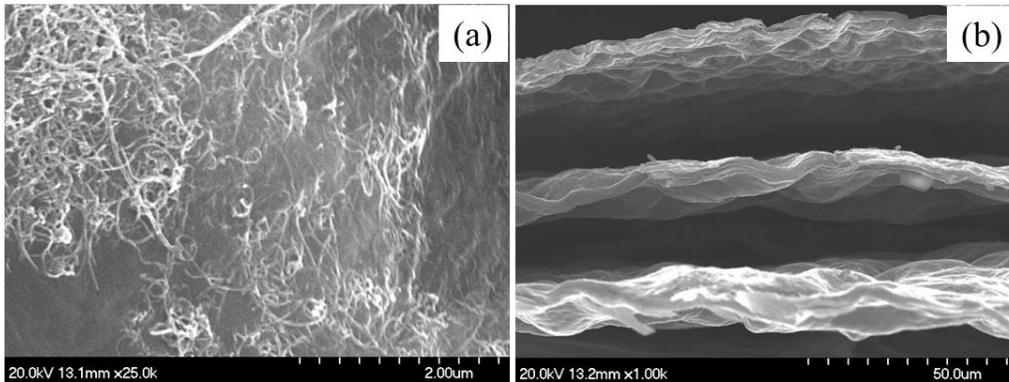
(anodic aluminum oxide, AAO anodisc 47, 0,2 μm , 47 mm 50 circles, made in Germany)

จนกระทั่งได้แผ่น GO (เกือบแห้ง)

2. ขั้นที่ 2, นำสารละลาย MWCNTs (2.5mg) ค่อยๆ เทลงบนชั้นของ GO (ข้อ 1) และทำการกรองด้วยระบบสุญญากาศจนกระทั่งบริเวณผิวหน้าของ MWCNTs เกือบแห้ง
3. ขั้นที่ 3, นำ 5 mg ของ GO ทำแบบเดียวกันกับข้อที่ 1 จนกระทั่งได้สารตัวอย่างเป็น GO/MWCNTs/GO เกือบแห้งและสามารถหลุดออกจากแผ่นกระดาษกรองอัตโนมัติ
4. นำ GO/MWCNTs/GO อบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 5 ชม. จากนั้นทำไปอบที่อุณหภูมิ 500 °C ภายใต้บรรยากาศ N_2 (20ml/min) เป็นเวลา 1 ชม.
5. นำสารตัวอย่าง r-GO/MWCNTs/r-GO ที่ผ่านการอบจากข้อ 4 ไปวัดด้วยเทคนิค FE-SEM, XRD, XPS, CV-curve เพื่อทำการวิเคราะห์ผล

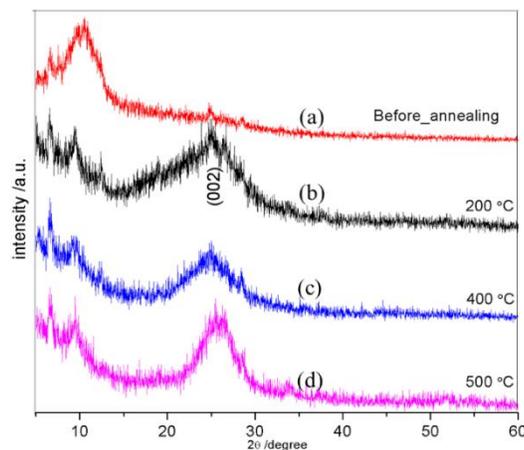


บทที่ 4 ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง



รูปที่ 4.1 แสดงภาพถ่ายบริเวณพื้นผิวของ r-GO/MWCNTs ที่ได้จากการถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (a) บริเวณพื้นผิวด้านบน (b) แสดงภาพตัดขวาง

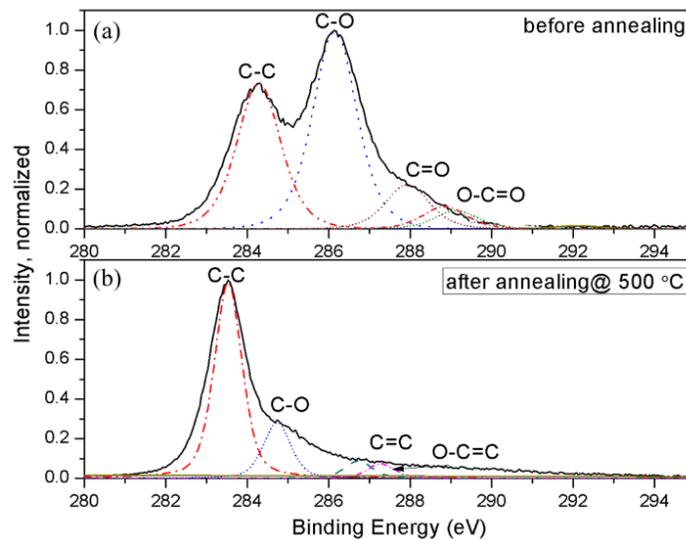
รูปที่ 4.1 แสดงลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่างประกอบ r-GO/MWCNTs/r-GO แบบชั้นๆ หลังจากที่ผ่านมาการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศา ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน จะสังเกตเห็นว่าเส้นใยของ MWCNTs กระจายตัวและฝังอยู่บนผิวของแผ่นกราฟีนออกไซด์ สำหรับการจัดเรียงตัวเป็นชั้นๆ ของฟิล์มบางประกอบของ r-GO/MWCNTs/r-GO สามารถสังเกตได้ภาพตัดขวางดังแสดงในรูปที่ 1 (b) ซึ่งจากผลที่ได้สามารถพิสูจน์ได้ว่าเส้นใย MWCNTs และแผ่นกราฟีนออกไซด์สามารถผสมผสานกันเป็นชั้นๆ และมีการเชื่อมต่อกันระหว่างชั้นได้เป็นอย่างดี จากคุณสมบัติของทั้ง r-GO และ MWCNTs เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีและมีพื้นที่ผิวมาก (high electrical conductivity and large surface area) ดังนั้นแล้วสารตัวอย่างประกอบเป็นชั้นๆ นี้ เหมาะสำหรับนำมาทำเป็นตัวเป็นอุปกรณ์เก็บพลังงาน (energy storage devices) ได้เป็นอย่างดี



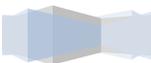
รูปที่ 4.2 แสดง XRD สเปกตรัมของ GO/MWCNTs/GO และ r-GO/MWCNTs/r-GO ก่อนและหลังการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 200 °C, 400 °C and 500 °C ตามลำดับ



จากนั้นสารตัวอย่างฟิล์มบางประกอบของ r-GO/MWCNTs/r-GO ถูกนำไปวัดผลด้วยเทคนิค XRD เพื่อทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างดังแสดงในรูปที่ 4.2 ซึ่งจะสังเกตเห็นว่ารูปแบบโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างก่อนทำการอบด้วยความร้อนจะแสดงในรูปที่ 4.2(a) ผลจากการวัดแสดงพีคที่ตำแหน่ง $2\theta=10.62^\circ$ มีลักษณะคมชัดและสูงเด่น ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าพีคนี้เป็นพีคของสารตัวอย่างกราฟีนออกไซด์ (GO) สำหรับสเปกตรัมของ XRD ของสารตัวอย่างหลังจากถูกอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ ตั้งแต่ 200 ถึง 500 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.2 (b-d) ตามลำดับ ซึ่งหลังจากสารตัวอย่างถูกอบด้วยความร้อนจะสังเกตเห็นได้ว่าปริมาณออกซิเจนถูกกำจัดออกไป โดยสังเกตได้จากสเปกตรัมที่ตำแหน่ง $2\theta=10.62^\circ$ หายไป ขณะเดียวกันก็จะปรากฏสเปกตรัมที่ตำแหน่งของ $2\theta=26.10^\circ$ ขึ้นมาแทน นอกจากนี้จะสังเกตเห็นได้ว่าสเปกตรัมที่ตำแหน่งนี้จะขยับเลื่อนไปทางขวาเล็กน้อยหรือทาง 2θ สูงขึ้น เมื่อทำการอบที่อุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ จากเหตุผลนี้สามารถสรุปได้ว่าออกซิเจนถูกกำจัดออกไปมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการอบมากขึ้น แต่ขีดจำกัดสามารถอบได้สูงสุดที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเท่านั้นเพราะถ้าหาอบมากกว่านี้สารตัวอย่างจะกรอบและเกิดการแตกไม่สามารถนำมาทำการทดลองในลำดับต่อไปได้อีก และจากการอบที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสแล้วนั้นนอกจากปริมาณออกซิเจนจะลดลงมากที่สุดแล้ว อะตอมของคาร์บอนก็เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ได้อย่างเป็นระบบมากขึ้น จากผลที่ได้เหล่านี้สามารถบ่งบอกได้ว่าลักษณะโครงสร้างของ MWCNTs กับ แผ่น r-GO มีการผสมผสานกันเกิดขึ้นภายในชั้นและเกิดการผสมผสานกันระหว่างชั้น



รูปที่ 4.3 แสดง XPS สเปกตรัมของ C1s ของ (a) GO/MWCNTs ก่อนการอบด้วยความร้อน (b) หลังการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 500 °C



จากนั้นสารตัวอย่างก็ถูกนำไปวัดด้วยเทคนิค XPS เพื่อทำการตรวจสอบและยืนยันผลของออกซิเจนถูกกำจัดออกไปด้วยกระบวนการอบด้วยความร้อน ลักษณะองค์ประกอบทางเคมีของแต่ละธาตุบริเวณพื้นผิวของสารตัวอย่างประกอบ GO/MWCNTs/GO (ก่อนอบด้วยความร้อน) และ r-GO/MWCNTs/r-GO (หลังการอบที่ 500 °C) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ซึ่งจะสังเกตเห็นได้ว่าสเปกตรัมของ C1s ถูกแบ่งออกได้เป็นกลุ่มฟังก์ชันของก่อนการอบดังแสดงในรูปที่ 4.3(a) และถูกแบ่งเป็นพีคย่อยที่พลังงานพันธะแตกต่างกัน 4 พีค สำหรับพีคที่พลังงานยึดเหนี่ยว 284.5 อิเล็กตรอนโวลต์ จะสอดคล้องกับพันธะของคาร์บอน sp³ (C-C) และที่พลังงานยึดเหนี่ยว 286.5eV จะสอดคล้องกับพันธะ C-O พลังงานยึดเหนี่ยว 287.7eV สอดคล้องกับพันธะของ C=O และพลังงานยึดเหนี่ยว 289.7eV สอดคล้องกับพันธะของ O-C=O ตามลำดับ รูปที่ 4.3 (b) แสดงสเปกตรัมของสารตัวอย่างที่ผ่านการอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งจากกราฟจะสังเกตเห็นว่าสเปกตรัมของ C1s ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 284.5 eV สเปกตรัมจะเข้มและพีคสูงขึ้นเมื่อเทียบกับสารตัวอย่างก่อนการอบด้วยความร้อน ในทางตรงกันข้ามสเปกตรัมของ C-O, C=O และ O-C=O ความเข้มพีคจะลดลง นอกจากนี้สเปกตรัมต่างๆ เหล่านี้ตำแหน่งจะถูกขยับไปทางพลังงานยึดเหนี่ยวที่ต่ำกว่าเล็กน้อย เมื่ออุณหภูมิการอบสูงขึ้น จากผลที่ได้สามารถบ่งบอกได้ว่าที่อุณหภูมิการอบสูงขึ้น ปริมาณออกซิเจนและฟังก์ชันของออกซิเจนในสารตัวอย่างจะถูกกำจัดออกไปด้วยความร้อน ด้วยเหตุผลนี้ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของอะตอมคาร์บอนซึ่งนำไปสู่การเป็นแผ่นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ซึ่งประกอบด้วยอะตอมคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักสำคัญ

รูปที่ 4.4 (a) แสดงผลจากการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของตัวเก็บประจุที่ทำจากสารตัวอย่างประกอบ r-GO/MWCNTs/r-GO ด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (cyclic voltammetry, CV) ซึ่งตัวเก็บประจุมีโครงสร้างง่ายๆ ประกอบด้วยขั้วนำไฟฟ้า (electrode) สองขั้วคั่น แต่ละขั้วทำด้วย r-GO/ MWCNTs/r-GO มีลักษณะเป็นวงกลม มีมวลประมาณ 1.6 mg และมีพื้นที่ผิวประมาณ 1 cm² ระหว่างสองขั้วนี้จะถูกแยกจากกันโดยกระดาษทำจากเส้นใยพูน และใช้สารละลายโพแทสเซียม (6 M KOH) เป็นตัวอิเล็กโทรไลต์ การวัดวัฏจักรสมบัตไฟฟ้าเคมีของ r-GO/MWCNTs/r-GO นี้ทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง ปรับศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0.0 – 0.8 V และช่วงสแกนจาก 5 ถึง 500 mV/s⁻¹ ซึ่งผลจากการวัดด้วยเทคนิค CV จะสังเกตเห็นว่าลักษณะของกราฟจะเป็นรูปร่างคล้ายๆ สี่เหลี่ยม ซึ่งแสดงถึงว่าตัวเก็บประจุนี้เป็นชนิดตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (electrochemical double layer capacitor) ความหนาแน่นกระแส (A/g) จะค่อยๆ เพิ่มขึ้น เมื่อช่วงสแกนศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้น และจะเพิ่มขึ้นมากที่สุดที่ช่วงสแกน 500 mVs⁻¹ นั้นหมายถึงว่าประสิทธิภาพของการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างกระบวนการอัดและคายประจุ [31-34] จากนั้นตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีนี้ถูกวัดด้วยของพลังงานอัตราเร็วในการชาร์จและดิสชาร์จด้วย galvanostatic, GA ซึ่งทำการวัดที่ความหนาแน่นกระแส 10 20 และ 50 mA/g ที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (b-d) จากกราฟแสดงการอัดประจุ-คายประจุ กราฟทั้งหมดจะมีลักษณะลาดชันเกือบจะเป็นเส้นตรง ซึ่งสอดคล้องกับพฤติกรรมย้อนกลับได้ของตัวเก็บประจุ (reversible behavior) นอกจากนี้จะสังเกตเห็นว่าค่าความจุ

เฉพาะ (specific capacitance) ของตัวเก็บประจุจะมีค่าค่อยๆ ลดลง เมื่อความหนาแน่นกระแสของการคายประจุเพิ่มขึ้น สำหรับค่าความจุเฉพาะ (specific capacitance (C_s)) ถูกคำนวณโดยพิจารณาจากค่าความชันของกราฟแต่
ละการอัดและคายประจุ ตามสมการ

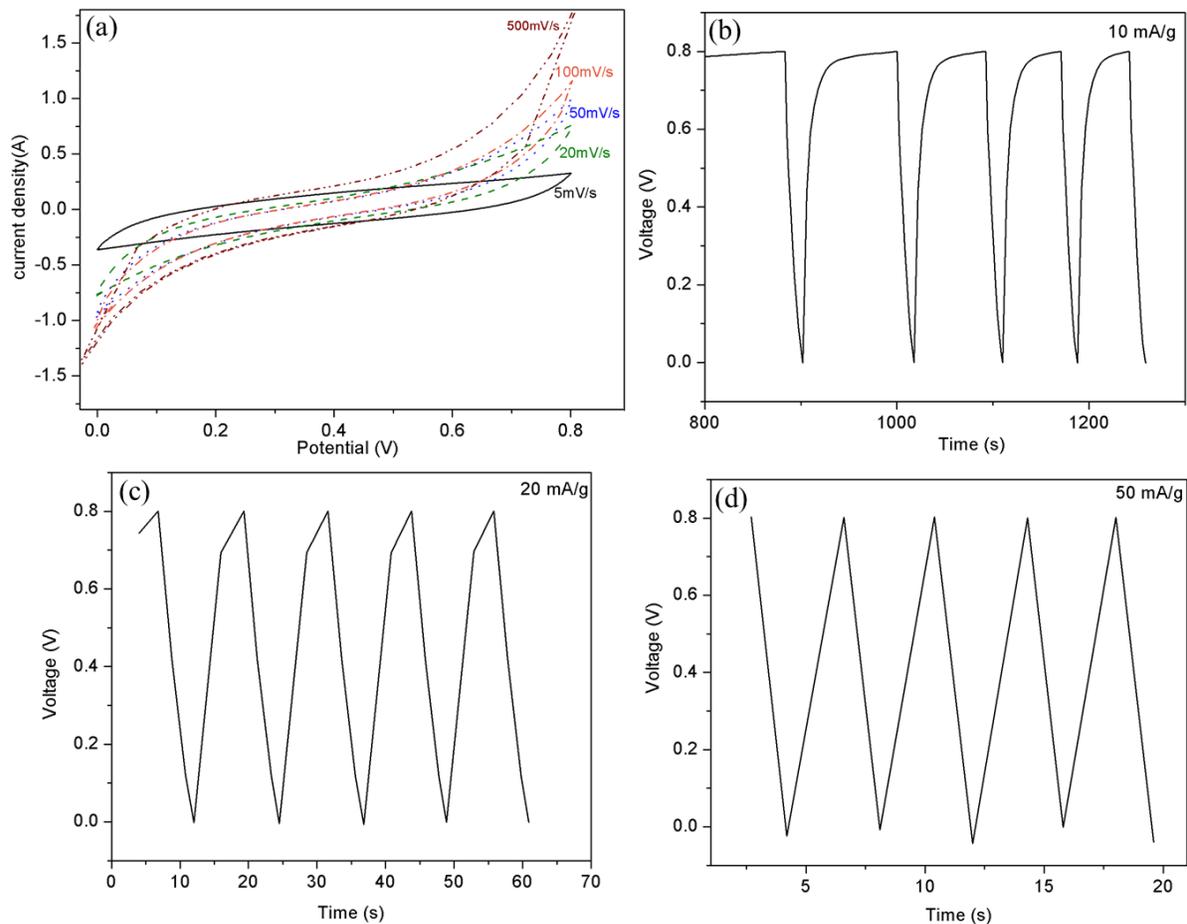
$$C_s = I / [m(\Delta V / \Delta t)]$$

เมื่อ $m(g)$ คือมวลของขั้วไฟฟ้าที่ทำจากสารประกอบของ r-GO/MWCNTs

$I(A)$ คือกระแสไฟฟ้าคงที่ของการคายประจุ

$\Delta V(V)$ คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าในแต่ละกระบวนการคายประจุ

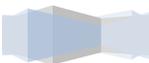
$\Delta t(s)$ คือเวลาที่ใช้ในแต่ละกระบวนการอัด/คายประจุ



รูปที่ 4.4 (a) แสดง CV กราฟของสารประกอบ r-GO/MWCNTs ที่ช่วงสแกนที่แตกต่างกัน (b-d) แสดงการวัดของ
พลังงานอัตราเร็วในชาร์จและดิสชาร์จด้วยเครื่องวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้า (galvanostatic) ที่ความหนาแน่นกระแส
10mA/g 20mA/g และ 50mA/g ตามลำดับ



อ้างอิงจากสมการข้างต้นและค่าพารามิเตอร์ต่างๆ เหล่านี้ นำมาคำนวณหาค่าความจุเฉพาะเฉลี่ยของตัวเก็บประจุเฉพาะของ r-GO/MWCNTs/r-GO ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกันได้ดังนี้ ค่าความจุเฉพาะ 150 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 10mA/g ค่าความจุเฉพาะ 81 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 20mA/g ค่าความจุเฉพาะ 63 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 50mA/g ซึ่งค่าต่างๆ ที่ได้จากการคำนวณเหล่านี้พิจารณาได้จากกราฟดังแสดงในรูปที่ 4.4 (b-d) ตามลำดับ จากผลการคำนวณหาค่าความจุเฉพาะของตัวเก็บประจุ r-GO/MWCNTs/r-GO แสดงให้เห็นว่า ค่าความจุเฉพาะจะมีค่าลดลงจาก 150 F/g ถึง 63 F/g เมื่อความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้น ดังนั้นค่าความจุเฉพาะมากที่สุดที่ได้จากการคำนวณคือ 150 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 10 mA ในตัวอิเล็กโทรดไลน์ 6 M KOH นอกจากนี้ค่าที่ได้พบหาค่าความจุเฉพาะมีค่ามากกว่าตัวเก็บประจุที่ทำจากส่วนประกอบแผ่น rGO เพียงอย่างเดียว ซึ่งอ้างอิงที่เคยมีการรายงานไว้ก่อนหน้านี้ [5, 30-32].



บทที่ 5. สรุปผลการทดลอง

สารประกอบนาโนของ r-GO/MWCNTs/r-GO ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการสร้างเป็นชั้นๆ โดยวิธีการกรองด้วยระบบสุญญากาศและอบด้วยความร้อน ลักษณะบริเวณพื้นผิวและภาพตัดขวางของสารตัวอย่างถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีสมรรถนะสูงชนิดฟิลด์อิมิสชันด้วยเทคนิคการส่องกราด (FESEM) ลักษณะโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างถูกตรวจสอบอีกครั้งด้วยเทคนิค XRD และ XPS ตามลำดับ และสารตัวอย่าง r-GO/MWCNTs/r-GO ถูกวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยวิธีการวัดไซคลิกโวลแทมเมตรี ผลจากการวัดปรากฏว่าเส้นโค้งของกราฟมีลักษณะเป็นรูปร่างคล้ายสี่เหลี่ยม ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าค่อยๆ เพิ่มขึ้นเมื่อทำการเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น และเพิ่มมากที่สุดที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 500 mVs^{-1} ค่าความจุเฉพาะของตัวเก็บประจุ r-GO/MWCNTs/r-GO มีค่าประมาณ 150 Fg^{-1} ที่ความหนาแน่นกระแส 10 mAg^{-1} จากผลการทดลองที่ได้ในครั้งนี้เป็นตัวบ่งบอกได้ว่าสามารถนำไปพัฒนาและปรับปรุงเพื่อใช้ทำเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่ดีต่อไปในอนาคตได้



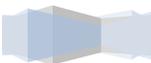
ข้อเสนอแนะ

ข้อเสนอแนะของผู้ประเมินเพื่อการพัฒนางานวิจัยต่อไป

- ควรพัฒนาให้ ZnO สามารถกระจายตัวอย่างต่อเนื่อง หรือหา metal oxide ที่มีคุณสมบัติคล้าย ZnO มาศึกษาทดแทน

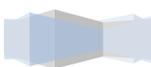
งานพัฒนาต่อไปของหัวหน้าโครงการ

- ได้พัฒนาสารกึ่งตัวนำชนิด n-type TiO₂ ที่มีสมบัติลักษณะคล้ายกับสารกึ่งตัวนำ ZnO เพื่อมาทดแทน และพัฒนาต่อไปเพื่อนำไปประยุกต์ทำเป็นตัวตรวจวัดแสงยูวีต่อไป



เอกสารอ้างอิง

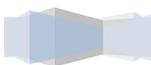
- [1] <http://www.grapheneworld.org/>
- [2] <http://blog.bcm.com.au/2013/technology-2/ever-heard-of-graphene/>
- [3] <http://www.electric-vehiclenews.com/2012/08/graphene-paper-battery-charges-10x.html>
- [4] <http://electroiq.com/blog/2011/11/northwestern-researchers-advance-li-ion-battery-with-graphene-silicon-sandwich/>
- [5] Zheng Y., Zhiwei P., Gilberto C., Jian Lin, American Chemical Society Nano, 8, 5061-5068, (2014).
- [6] Levendorf, M. P. Kim, C. J. Brown, L., Huang, P. Y., Graphene and Boron Nitride Lateral Heterostructure for Atomically Thin Circuitry Nature 488, 627-632 (2012).
- [7] Jeong K. Lee, Kurt B. Smith, Hayner, and Harold H. Kung, Silicon nanoparticles graphene paper composites for Li ion battery anodes, Chem, Commun., 2010, 46, 2025-2027.
- [8] Lamuel David, Romil Bhandavat, and Gurpreet Singh, MoS₂/ Graphene Composite Paper for Sodium-Ion Battery Electrodes, Vol.8 No.2. pp 1759-1770.
- [9] Guoqing Xin, Hongtao Sun, Tao Hu, Hafez Raeisi Fard, Large-Area Freestanding graphene paper for superior thermal management, Advanced Materials, 2014
- [10] <http://www.gizmag.com/graphene-paper-battery-anodes/23881/>
- [11] Ming He, Jaehan Jung, Feng Qiu and Zhiqum Lin, Graphene based transparent flexible electrodes for polymer solar cells J. Materials Chem., 22, 24254 (2012).
- [12] Kamran H., Graphene and ZnO Nanostructures for Nano Optoelectronic & Biosensing applications, Linkoping Studies in Science and Technology Dissertations, No, 1458.
- [13] Jin H., Duck H. Lee, Ju Y. Kim, Tae H. Han, et al., J. Materials Chem., 21 3432-3437 (2011).
- [14] <http://blog.bcm.com.au/2013/technology-2/ever-heard-of-graphene/>
- [15] Huai Ping Cong, Xiao Chen Ren, Ping Wang, Energy & Environ. Sci., 6 1185-1191, (2013).
- [16] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, Lu-C. Qin, Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density, Phys. Chem, Chem. Phys., 13, (2011), 17615-17624.
- [17] A. Yu, I. Roes, A. Davies and Z. Chen, Ultrathin, transparent, and flexible graphene films for supercapacitor application, Appl. Phys. Lett. 96 (2010), 253105.



- [18] X. Lu, H. Dou, S. Yang, L. Hao, L. Zhang, L. Shen, F. Zhang, X. Zhang., Fabrication and electrochemical capacitance of hierarchical graphene/polyaniline/carbon nanotube ternary composite film, *Electrochimical Acta*, 56 (2011), 9224-9232.
- [19] Dingshan yu and Liming Dai, Self-Assembled Graphene/Carbon Nanotube Hybrid Films for supercapacitors, *J. of Physical Chemistry Letters*, 1 (2010), 467-470.
- [20] L. David, R. Bhandavat, G. Singh, MoS₂/Graphene composite paper for Sodium-Ion Battery Electrodes, 8, (2014), 1759-1770.
- [21] W. Yang, Y. Dai, S. Cai, W. Wen, K. Wang, Graphene/Au composite paper as flexible current collector to improve electrochemical performances of CF_x cathode, 255, (2014), 37-42.
- [22] J. K. Lee, K. B. Smith, C. M. Hayner, H. H. Kung, Silicon Nanoparticles- Graphene paper composites for Li Ion Battery Anodes, *The Royal Society of Chemistry*, (2010), S1-S15.
- [23] T. K. Hong, D. W. Lee, H. J. Choi, H. S. Shin, Transparent, Flexible Conducting hybrid multilayer thin films of multiwalled carbon nanotubes with graphene nanosheets, 4, (2010), 3861-3868.
- [24] F. T. Lopez, A. M. Gomez, S. M. Diaz, M. L. Betancourt, Large Area films of alternating graphene carbon nanotube layers processed in water, 7, (2013), 10788-10798.
- [25] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kin, J. Nah, D. Yang, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science*, 324, (2009), 1312.
- [26] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, Large-scale pattern growth of grapheme films for stretchable transparent electrodes, 457, (2009), 706-710.
- [27] G. Xin, H. Sun, T. Hu, X. Sun, Large-Area Freestanding Graphene Paper for Superior Thermal Management, *Advanced Materials*, (2014)
- [28] D. H. Lee, J. E. Kim, T. H. Han, J. W. Hwang, Versatile Carbon Hybrid Films Composed of Vertical Carbon Nanotubes Grown on Mechanically Compliant Graphene Films, 22, (2010), 1247-1252.
- [29] D. Frederico, R. Rurali, P. Ordejon, Electronic Transport between Graphene Layers Covalently Connected by Carbon Nanotubes, *ACS. Nano*, 4, (2010), 7596-7602.
- [30] A. R. Ranjbartoreh, B. Wang, X. Shen, G. Wang, Advanced mechanical properties of graphene paper, *J. of Applied Physics* 109, (2011), 014306.



- [31] Z. Fan, J. Yan, L. Zhi, Q. Zhang, T. Wei, A Three-Dimensional Carbon Nanotube/Graphene Sandwich and Its Application as Electrode in Supercapacitors, *Adv Mater*, 22, (2010), 3723-3728.
- [32] H. P. Cong, X. C. Ren, P. Wang, S. H. Yu, Flexible graphene polyaniline composite paper for high performance supercapacitor, *Energy Environ. Sci.* 6, (2013), 1185-1191.
- [33] Y. Su. Kim, K. Kumar, F. T. Fisher, and E. H. Yang, Out of plane growth of CNTs on graphene for supercapacitor applications, *Nanotechnology* 23 (2012), 015301-015307.
- [34] <http://www.telegraph.co.uk/technology/samsung/-researchers-claim-graphene-breakthrough.html>
- [35] <http://www.mne.eng.psu.ac.th/knowledge/student/Nano%20Tech49/Nanocarbon%20tube.html>



ภาคผนวก

r-GO/MWCNTs Nanocomposite Film as Electrode Material for Supercapacitor

Suttinart Noothongkaew^a, Orathai Thumthan^b, Pattanasuk Chamninok^c, and Ki-Seok An^d

^{a,b}Department of Physics, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University 34190, Thailand

^cFaculty of Science Ubon Ratchathani Rajabhat University 34000, Thailand

^dKorea Research Institute Chemical of Technology, Daejeon, 30-5343, South Korea

*suttinart_n@yahoo.com

Keywords: graphene oxide, reduced graphene oxide, thermal annealing, supercapacitor.

Abstract. We synthesized a reduced graphene oxide (r-GO) multi-walled carbon nanotube (MWCNTs) nanocomposite film via layer by layer (LBL) assembly. This structure was prepared by vacuum filtration and heat-treated at a low temperature of 500°C. The morphology of the sample was determined by field emission electron spectroscopy (FE-SEM). The structural detail and the chemical analysis were characterized by using X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), respectively. The cyclic voltammetry (CV) curve of r-GO/MWCNTs nanocomposite appeared nearly rectangular in shape. The current density (A/g) was gradually increased by increasing the scan rate of the voltage, as high as a scan rate of 500 mVs⁻¹. At a current density of 10 mA g⁻¹, the specific capacitance of the nanocomposite, estimated by galvanostatic (GA) charge/discharge measurement, is 150 Fg⁻¹. These nanocomposites can be developed for supercapacitor electrodes.

1. Introduction

Graphene is a single atom thick two dimensional nanostructure of sp²-hybridized carbon materials. It has the unique properties of high electrical and thermal conductivity (5,000 Wm⁻¹K⁻¹), mobility of charge carriers (200,000 cm²V⁻¹s⁻¹), fracture strength (125 GPa), and specific surface area (2,630 m²g⁻¹) [1-4]. In addition, graphene exhibits potential advantages of high surface area. Therefore, it has been used in various areas of research especially in nanostructures such as electronics, fuel cells, batteries, super capacitors, sensors, and biosensors. There have been several recent studies on the potential of graphene as a supercapacitor electrode material. In virtue of, its high specific capacitances of 135 Fg⁻¹ and 205 Fg⁻¹ [5-7]. However, the disadvantages of the synthesis of graphene are the difficulty in isolating a single layer and its tendency to curl up due to the flexibility of the sheet [8]. Furthermore, supercapacitors composed of only graphene still have effect on a loss of active surface area due to aggregation of the material. Recently, nanocomposites of graphene and carbon nanotubes (CNTs) have been widely used in supercapacitor because they enhance electrical conductivity and provide high readily accessible surface area [9-16].

CNTs consist of cylindrical graphene sheets with diameters in nanoscale. They have high mechanical strength, chemical stability, good electrical conductivity, rich optical properties, and high surface area. CNTs or carbon-based materials have been widely used in electrochemical double-layered capacitors/supercapacitors as a result of their large surface area and low cost. There have been several studies on the potential of graphene and CNTs hybrid films as a supercapacitor electrode material because CNTs have excellent binding properties. To serve as a binder, to hold the graphene nano-sheets together, the resulting composite films may possess enhanced high surface area, high electrical conductivity, and large specific capacitance [9-16]. Recently, many efforts have been made to obtain graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors by various methods of synthesis such as gamma radiations, reduction of a graphite oxide, vacuum filtration, chemical vapor deposition (CVD), spin-coating, and plasma enhanced chemical vapor deposition

(PECVD) [17-26]. In this work, we reported a simple fabrication process of graphene/multi-walled carbon nanotube (MWCNTs) composite via layer by layer (LBL) assembly with vacuum filtration technique. This method may not be suitable for creating a large scale area; however, it has a potential for development in battery and supercapacitor industry [26-30].

2. Experimental Details

r-GO/MWCNTs composite using LBL assembly was prepared by vacuum filtration for fabricating supercapacitor electrodes. Graphite flakes (5g) and NaNO_3 (3.75g) were diluted in the concentrated H_2SO_4 (375ml) solution while stirring in ice bath. Then, 22.5g of KMnO_4 was added into the mixture. The mixture was continuously stirred for 2 hours in an ice water bath at temperature of 20 °C, 25 °C and 30 °C, respectively. Next, 700 ml of H_2SO_4 5 wt% and 15 ml of H_2O_2 30 wt% were added while the mixture was continuously stirred. To maintain, the temperature of reaction for two hours at 20 °C, 25 °C, and 30 °C, respectively. After that, 15 ml of H_2O_2 30 wt% was slowly added while stirring with the same ice bath process. The product was washed with H_2SO_4 3 wt% and H_2O_2 0.5 wt% in an ultrasonic cleaning bath for 5 minutes and centrifuged at 8,000 rpm for 7 times. Then, the remaining product was washed with HCl 3 wt% in an ultrasonic cleaning bath for 2 minutes and centrifuge for 3 times. Finally, the product was centrifuged and rinsed with deionized (DI) water. This process was repeated until the pH of the solution about 6-7.

MWCNTs were prepared by adding CM-150 0.2g in a mixture of hydrochloric acid and sulfuric acid with ratio 1:3. The solution was centrifuged at 500 rpm for 12 hours while the temperature was maintained constant at 100 °C. Then, it was filtered through millipore (omnipore membrane filters type 1.0 μm) until the collected solid of MWCNTs solution was obtained. MWCNTs deposited on the membrane was rinsed by DI water. Consequently, the mixture of MWCNTs and DI water was placed in the ultrasonic cleaner about 10 minutes. The solution was filtered and rinsed with DI water until the pH of the solution became neutral.

By LBL assembly, a three-layered GO/MWCNTs composite was fabricated as following processes. First layer; 5 mg of GO solution (4.2mg/ml) was diluted with DI water by 1:1 ratio, then shaken for 2 minutes or until a uniform mixture was obtained. GO paper was prepared by filtration of the dilute dispersion through a anodic aluminum oxide (AAO, anodisc 47, 0.2 μm , 47 mm 50 circles, made in Germany) membrane and a filter paper (50 mm in diameter) until the surface of the GO appeared virtually dry. Second layer; the MWCNTs (2.5mg) solution was put in vacuum filtration until the surface of MWCNTs was almost dry. Third layer; the same process was performed to form GO (5mg) until a three-layered GO/MWCNTs composite was dried. After drying, the GO/MWCNTs film would peel off from the filter membrane automatically, and it was allowed to dry in the oven at temperature of 50 °C for 5 hours. Next, GO/MWCNTs film was heated at 500 °C under nitrogen (20ml/min total rate) atmosphere for 1 hour in a tube furnace in order to reduce the oxygen from GO/MWCNTs film. Finally, the GO/MWCNTs film was removed from the furnace and allowed to cool down to room temperature. This work was performed at Korea Research Institute of Chemical Technology, (KRICT), Daejeon, South Korea.

3. Results and Discussion

Fig. 1, shows the surface morphology of r-GO/MWCNTs composite with LBL assembly after the thermal reduction films at 500 °C under N_2 flow, and the overlap of MWCNTs on the surface of GO could be observed. A three-layered sandwich structure of nanocomposite films was verified by a cross-sectional FE-SEM image as shown in Fig.1(b). The results confirm that MWCNTs were intercalated in the layer of graphene oxide, and the composite films composed of r-GO and MWCNTs. Both r-GO and MWCNTs have intrinsically high electrical conductivity and large surface area. Therefore, it could be an ideal candidate for energy storage devices.

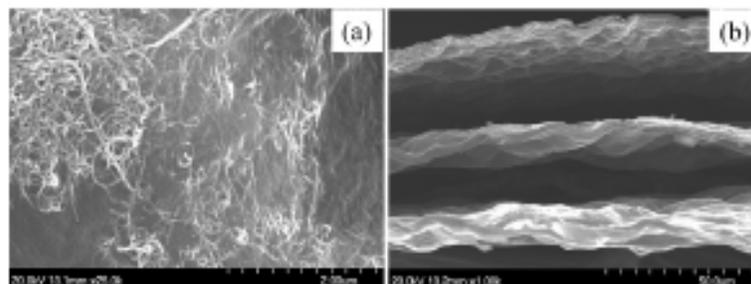


Fig. 1. FE-SEM images of r-GO/MWCNTs nanocomposite with LBL (a) top views, (b) cross-sectional view of images.

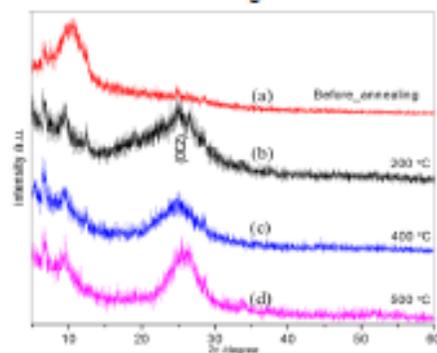


Fig. 2. XRD pattern of GO/MWCNTs composite before and after thermal annealing at temperature of 200 °C, 400 °C and 500 °C, respectively.

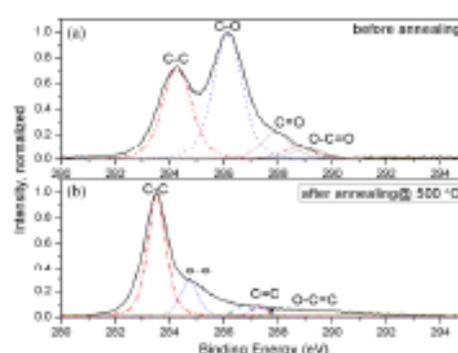


Fig. 3. High resolution XPS analysis $C1s$ of (a) GO/MWCNTs composite paper before and, (b) after annealing at temperature of 500 °C.

The XRD technique was used to characterize r-GO/MWCNTs composite in order to identify the chemical compositions of the samples as shown in Fig. 2. XRD pattern of pre-thermal annealing of the sample as in Fig. 2(a) shows a sharp peak at $2\theta = 10.62^\circ$ which corresponding to the peak of GO, and Fig. 2(b-d) present diffraction peaks of composite paper after thermal annealing at around 200 °C, 400 °C, and 500 °C, respectively. By reducing the oxygen, peak at $2\theta = 10.62^\circ$ disappeared, while diffraction peak at $2\theta = 26.10^\circ$ can be detected. The peaks were shifted to a right toward a higher 2θ degree by increasing the temperature. As a result of losing oxygen, carbon atoms in the basal plane may rearrange during annealing because of the available thermal energy. These results correlate with the structure of MWCNTs intercalated in the r-GO sheet. XPS was employed to confirm the reduction of oxygen. The species and chemical state of the each element in the surface of GO/MWCNTs (pre-annealing) and r-GO/MWCNTs (post-annealing at 500 °C) can be determined by XPS technique as shown in the Fig. 3. The $C1s$ spectra provide detailed surface functional groups of sample before thermal annealing as shown in Fig. 3(a) and can be divided in to four different peaks. The peaks are located at a binding energy of about 284.5 eV corresponding to amounts of sp^3 carbon (C-C); and binding energy of C-O, C=O, and O-C=O at 286.5eV, 287.7eV, and 289.7eV, respectively. After thermal annealing at the temperature of 500 °C, the peak intensity of $C1s$ at 284.5 eV increases and shifts backward to a lower binding energy with increasing the temperature. Conversely, the peak intensity of C-O, C=O, and O-C=O decreases with increasing the annealing temperature. This indicates that at high temperature the oxygen containing functional groups of the sample was removed. The results leading to the formation of new sp^2 hybridized carbon peak. This result suggests that GO was reduced and transformed to r-GO.

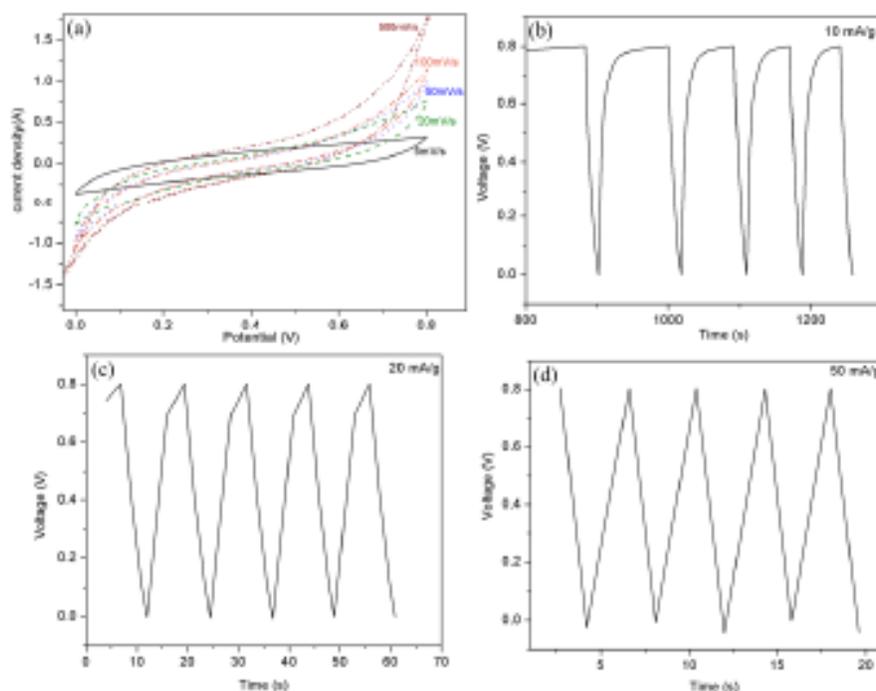


Fig. 4. (a) CV curve of r-GO/MWCNTs composite films scanned at different rates in 6 M KOH, (b)-(d) show galvanostatic charge-discharge curves of devices at current densities of 10mA/g, 20mA/g and 50mA/g, respectively.

The analysis of the electrochemical properties of r-GO/MWCNTs composite was performed at the Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT) in Daejeon, South Korea. The electrochemistry of the cells was carried out in 6 M KOH aqueous solution at room temperature. The cyclic voltammetry (CV) shown in Fig. 4(a), was performed to analyze the capacitance behavior of r-GO/MWCNTs nanocomposite with a potential range of 0.0-0.8 V. Different scan rates ranging from 5 to 500 mVs^{-1} were used. All the CV curves of r-GO/CNTs composite appeared nearly rectangular in shape, indicating that the double layer capacitor was present. The current density (A/g) was gradually increased with increasing scan rate of the voltage, exceeding high scan rates of 500 mVs^{-1} . It means that there is efficient electron transport during fast charging and discharging processes [31-34]. The electrochemical capacitance of these electrode materials was studied by galvanostatic (GA) charge-discharge in 6 M KOH aqueous electrolyte. The symmetric capacitors fabricated from each electrode contained 1.6 mg (r-GO/MWCNTs), and the surface area of circle was approximately 1 cm^2 . The cathode and anode electrode were pressed together and separated by a porous nonwoven cloth separator. The GA measurement was carried out at the current density of 10, 20, and 50 mA/g at room temperature as shown in Fig. 4 (b-d). The charging-discharging curves were almost linear, (all curves show an almost triangular shape) corresponding to the reversible behavior of the ideal capacitor. Furthermore, the resulting implications of Fig. 4(b-d) are that capacitive behavior and the specific capacitance of electrode were gradually decreased with increasing of the discharged current density. The specific capacitance (C_s) was calculated from the slope of each discharge curve according to the equation $C_s = I/[m(\Delta V/\Delta t)]$ [26]; where $m(\text{g})$ is the mass of r-GO/MWCNTs composite paper on each electrode, $I(\text{A})$ is the constant discharge current, $\Delta V(\text{V})$ is the voltage difference in discharge and $\Delta t(\text{s})$ is the discharge time. According to the above equation, the average

specific capacitance of the r-GO/MWCNTs composite paper at different current densities was 150 F/g (10mA/g), 81 F/g (20mA/g), and 63 F/g (50mA/g), as shown Fig.4(b-d), respectively. This indicates that the specific capacitance of the electrode decreases from 150 to 63 F/g with an increase of the current density. The specific capacitance of 150 F/g was obtained at the current densities of 10 mA in 6 M KOH. Additionally, it was higher than that of the capacitance of the individual rGO as a supercapacitor electrode material that has been reported [5, 30-32].

4. Conclusions

R-GO/MWCNTs nanocomposite was synthesized via LBL assembly with vacuum filtration. The morphology of the sample was determined by FE-SEM. The crystal structure and the chemical analysis were characterized by using XRD and XPS, respectively. CV curve of r-GO/MWCNTs nanocomposite appeared nearly rectangular, and current density (A/g) was gradually increased with increasing scan rate of the voltage, exceeding high scan rates of 500 mVs⁻¹. The specific capacitance of the r-GO/MWCNTs estimated by GA charge/discharge measurement is 150 Fg⁻¹ at a current density of 10 mAg⁻¹. These nanocomposites can be developed for supercapacitor electrodes.

5. Acknowledgements

The authors would like to thank Thin Film Materials Research Group, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Republic of Korea, National Research Council of Thailand, (NRCT) and Ubon Ratchathani University for financial support.

References

- [1] A. K. Geim and K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature materials*, 6, (2007), 183-191.
- [2] S. Park and R. S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *nature nanotechnology*, 4, (2009), 217-224.
- [3] F. Liu, S. Song, D. Xue, H. Zhang, Folded structured graphene paper for high performance electrode materials, 24, (2012), 1089-1094.
- [4] S. Noothongkaew, S. Pukird, Ki-Seok An, Synthesis of zinc oxide nanowire-nanowall-like hybrid structures on graphene, *Integrated Ferroelectrics*, (2015), 165:146-152.
- [5] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, Graphene-Based Ultracapacitors, *Nano. Lett.* 8 (2008), 3498-3502.
- [6] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. G. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *Nature*, 442, (2006), 282-286.
- [7] A. K. Geim and P. Kim, Graphene Sheets with Modified Surface by Sodium Lauryl Sulfate Surfactant for Biomedical Applications *Sci. Am.*, 298, (2008), 90-97.
- [8] L. Shahriary, H. Ghourchian, A. A. Athawale., Graphene-Multiwalled Carbon Nanotube Hybrids Synthesized by Gamma Radiations: Application as a Glucose Sensor, *J. of Nanotechnology*, (2014), 1-10.
- [9] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, Lu-C. Qin, Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, (2011), 17615-17624.
- [10] A. Yu, I. Roes, A. Davies and Z. Chen, Ultrathin, transparent, and flexible graphene films for supercapacitor application, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010), 253105.
- [11] X. Lu, H. Dou, S. Yang, L. Hao, L. Zhang, L. Shen, F. Zhang, X. Zhang., Fabrication and electrochemical capacitance of hierarchical graphene/polyaniline/carbon nanotube ternary composite film, *Electrochimical Acta*, 56 (2011), 9224-9232.
- [12] Dingshan yu and Liming Dai, Self-Assembled Graphene/Carbon Nanotube Hybrid Films for supercapacitors, *J. of Physical Chemistry Letters*, 1 (2010), 467-470.

-
- [13] L. David, R. Bhandavat, G. Singh, MoS₂/Graphene composite paper for Sodium-Ion Battery Electrodes, 8, (2014), 1759-1770.
- [14] W. Yang, Y. Dai, S. Cai, W. Wen, K. Wang, Graphene/Au composite paper as flexible current collector to improve electrochemical performances of CF₂ cathode, 255, (2014), 37-42.
- [15] J. K. Lee, K. B. Smith, C. M. Hayner, H. H. Kung, Silicon Nanoparticles- Graphene paper composites for Li Ion Battery Anodes, The Royal Society of Chemistry, (2010), S1-S15.
- [16] T. K. Hong, D. W. Lee, H. J. Choi, H. S. Shin, Transparent, Flexible Conducting hybrid multilayer thin films of multiwalled carbon nanotubes with graphene nanosheets, 4, (2010), 3861-3868.
- [17] F. T. Lopez, A. M. Gomez, S. M. Diaz, M. L. Betancourt, Large Area films of alternating graphene carbon nanotube layers processed in water, 7, (2013), 10788-10798.
- [18] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kin, J. Nah, D. Yang, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, Science, 324, (2009), 1312.
- [19] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, 457, (2009), 706-710.
- [20] G. Xin, H. Sun, T. Hu, X. Sun, Large-Area Freestanding Graphene Paper for Superior Thermal Management, Advanced Materials, (2014)
- [21] D. H. Lee, J. E. Kim, T. H. Han, J. W. Hwang, Versatile Carbon Hybrid Films Composed of Vertical Carbon Nanotubes Grown on Mechanically Compliant Graphene Films, 22, (2010), 1247-1252.
- [22] D. Frederico, R. Ruruli, P. Ordejon, Electronic Transport between Graphene Layers Covalently Connected by Carbon Nanotubes, ACS. Nano, 4, (2010), 7596-7602.
- [23] A. R. Ranjbari, B. Wang, X. Shen, G. Wang, Advanced mechanical properties of graphene paper, J. of Applied Physics 109, (2011), 014306.
- [24] Z. Fan, J. Yan, L. Zhi, Q. Zhang, T. Wei, A Three-Dimensional Carbon Nanotube/Graphene Sandwich and Its Application as Electrode in Supercapacitors, Adv Mater, 22, (2010), 3723-3728.
- [25] H. P. Cong, X. C. Ren, P. Wang, S. H. Yu, Flexible graphene polyaniline composite paper for high performance supercapacitor, Energy Environ. Sci. 6, (2013), 1185-1191.
- [26] Y. Su. Kim, K. Kumar, F. T. Fisher, and E. H. Yang, Out of plane growth of CNTs on graphene for supercapacitor applications, Nanotechnology 23 (2012), 015301-015307.
- [27] Z. Y. Yang, Y. F. Zhao, Q. Q. Xiao, Y. Xia, Zhang, L. Jing, Y. M. Yan, K. N. Sun, Controllable Growth of CNTs on Graphene as high-performance electrode material for supercapacitors, Appl. Mater. Interfaces, 6 (2014), 8497-8504.
- [28] D. D. H. Lee, E. J. Kim, H. T. Han, Versatile Carbon Hybrid Films Composed of Vertical Carbon Nanotubes Grown on Mechanically Compliant Graphene Films, Adv. Mater. 22, (2010), 1247-1252.
- [29] D. Yu, L. Dai, Self-Assembled Graphene/Carbon Nanotube Hybrid films for supercapacitors, 1, (2010), 467-470.
- [30] D. Sun, X. Yan, J. Lang, Q. Xue, High performance supercapacitor electrode based on graphene paper via flame-induced reduction of graphene oxide paper, J. of Power Source, 222, (2013), 52-58.
- [31] Z. Yan, Z. Peng, G. Casillas, J. Lin, Rebar Graphene, J. ACS. Nano 8, (2014), 5061-5068.
- [32] J. Yan, T. Wei, Z. Fan, W. Qian, Preparation of graphene nanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors, J. of Power Sources 195, (2010), 3041-3045.
- [33] Y. Su. Kim, K. Kumar, F. T. Fisher, E. H. Yang, Out of plane growth of CNTs on graphene for supercapacitor applications, 23 (2012), 015301.
- [34] D. Sun, X. Yan, J. Lang, Q. Xue, High performance supercapacitor electrode based on graphene paper via flame-induced reduction of graphene oxide paper, J. of Power Source, 222, (2013), 52-58.
-

MWCNTs/r-Go Hybrid Films Fabricated by Layer by Layer Assembly for Supercapacitor Electrodes

Suttinart Noothongkaew^{1,*}, Orathai Thumthan¹, Pattanasuk Chamninok², Ki-Seok An³

¹Department of Physics, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, 34190, Thailand

²Faculty of Science Ubon Ratchathani Rajabhat University 34000, Thailand

³Thin Film Materials Research Group, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Republic of Korea

*Corresponding Author: (Email: suttinart_n@yahoo.com)

CPI: <http://procedia.org/cpi/ICONTEES-4-2110843>

Abstract:

This paper describes the fabrication and characterization of a hybrid nanostructure comprised of multiwall carbon nanotube (MWCNTs) on reduced graphene oxide (r-GO) via layer by layer (LBL) assembly. This structure was prepared by vacuum filtration and heat-treated at low temperatures of 500°C. The morphology of sample was determined by field emission electron spectroscopy (FE-SEM). The structural detail and the chemical analysis were characterized by using X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), respectively. The cyclic voltammetry (CV) curve of MWCNTs/r-GO hybrid film appeared nearly rectangular in shape. The current density was gradually increased by increasing the scan rate of the voltage, exceeding a high scan rate of 500 mVs⁻¹. The maximum specific capacitance obtained was around of 538 F/g in 6 M KOH. These hybrid films can be improved for supercapacitor electrodes.

Keywords: Multiwall carbon nanotube, reduced graphene oxide, supercapacitor electrodes

Introduction

Graphene is a single atom thick two dimensional nanostructure of sp²-hybridized carbon materials. It has the unique properties of high electrical and thermal conductivity (5,000 Wm⁻¹K⁻¹), mobility of charge carriers (200,000 cm²V⁻¹s⁻¹), fracture strength (125 GPa), and specific surface area (2,630 m²g⁻¹) [1-6]. In addition, graphene exhibits potential advantages of high surface area. Therefore, it has been used in various areas of research especially in nanostructures such as electronics, fuel cells, batteries, super capacitors, sensors, and biosensors. There have been several recent studies on the potential of graphene as a supercapacitor electrode material. In virtue of, its high specific capacitances of 135 Fg⁻¹ and 205 Fg⁻¹ [6-9]. However, the disadvantages of the synthesis of graphene are the difficulty in isolating a single layer and its tendency to curl up due to the flexibility of the sheet [10-11]. Furthermore, supercapacitors composed of only graphene still have effect on a loss of active surface area due to aggregation of the material. Recently, nanocomposites of graphene and carbon nanotubes (CNTs) have been widely used in supercapacitor because they enhance

electrical conductivity and provide high readily accessible surface area [12-18]. CNTs consist of cylindrical graphene sheets with diameters in nanoscale. They have high mechanical strength, chemical stability, good electrical conductivity, rich optical properties, and high surface area. CNTs or carbon-based materials have been widely used in electrochemical double-layered capacitors/supercapacitors as a result of their large surface area and low cost. There have been several studies on the potential of graphene and CNTs hybrid films as a supercapacitor electrode material because CNTs have excellent binding properties. To serve as a binder, to hold the graphene nano-sheets together, the resulting composite films may possess enhanced high surface area, high electrical conductivity, and large specific capacitance [13-19]. Recently, many efforts have been made to obtain graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors by various methods of synthesis such as gamma radiations, reduction of a graphite oxide, vacuum filtration, chemical vapor deposition (CVD), spin-coating, and plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) [20-29]. In this work, we reported a simple fabrication process of graphene/multi-walled carbon nanotube (MWCNTs) composite via layer by layer (LBL) assembly with vacuum filtration technique. This method may not be suitable for creating a large scale area; however, it has a potential for development in battery and supercapacitor industry [20-34].

Experimental details

MWCNTs/r-GO hybrid films using LBL assembly were prepared by vacuum filtration for making electrodes. Herein, graphene oxide (GO) was prepared from a GO solution. The GO solution was prepared by the chemical oxidation of graphite flakes according to the modified Hummers method. MWCNTs were prepared by adding CM-150 0.2g in a mixture of hydrochloric acid and sulfuric acid with ratio 1:3. The solution was centrifuged at 500 rpm for 12 hours while the temperature was maintained constant at 100 °C. Then, it was filtered through millipore (omnipore membrane filters type 1.0 µm) until the collected solid of MWCNTs solution was obtained. MWCNTs deposited on the membrane was rinsed by DI water. Consequently, the mixture of MWCNTs and DI water was placed in the ultrasonic cleaner about 10 min. The solution was filtered and rinsed with DI water until the pH of the solution became neutral. By LBL assembly, a four-layered GO/MWCNTs composite was fabricated as following processes. First layer, 5 mg of GO solution (4.2mg/ml) was diluted with DI water by 1:1 ratio then shaken for 2 min or until a uniform mixture was obtained. GO paper was prepared by filtration of the diluted dispersion through a anodic aluminum oxide, (AAO, anodisc 47, 0,2 µm, 47 mm 50 circles, made in Germany) membrane and a filter paper (50 mm in diameter) until the surface of the GO appeared virtually dry. Second layer, the MWCNTs (2.5 mg) solution was put in vacuum filtration until the surface of MWCNTs was almost dry. Third and fourth layer, the same process were performed to form GO (5 mg) and MWCNTs (2.5 mg), respectively, until a four-layered MWCNTs/GO composite was dried. After drying, the MWCNTs/GO films would peel off from the filter

membrane automatically with careful use of forceps, and it was allowed to dry in the oven at temperature of 50 °C for 5 h. Next, MWCNTs/GO (4-layers) sample was heated at 500 °C under nitrogen (20 ml/min total rate) atmosphere for 1 h in a tube furnace in order to reduce the oxygen from sample. Finally, the MWCNTs/GO film was removed from the furnace and allowed to cool down to room temperature. This work was performed at Korea Research Institute of Chemical Technology, (KRICT), Daejeon, South Korea

Results and Discussion

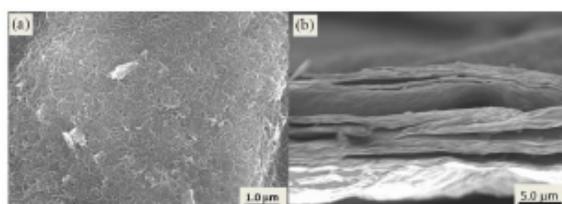


Fig. 1: (a) shows the top view FE-SEM images of MWCNTs/r-GO films after thermal annealing at 500 °C, (b) cross-section

Figure 1 shows the field emission electron spectroscopy (FE-SEM) images of MWCNTs/r-GO films after thermal annealing at temperature of 500 °C in the nitrogen ambiance for the removal of oxygen-containing functional groups and molecules of water from the sample, after reduced oxygen from sample, thus MWCNTs/r-GO can be observed in Fig. 1. A top view of sample exhibits a dense fibrous of carbon nanotubes covering on the top surface and rough spongy surface as shown in Fig. 1(a). Fig. 1(b) shows the cross-sectional FE-SEM images of the MWCNTs/r-GO in which the packed layers structure can be observed in the sample. It implies that MWCNTs were bonded to r-GO, not just physically adsorbed on surface of r-GO. This sample can improve the electrical connectivity of sample due to the effective intercalation and distribution of MWCNTs between the r-GO layers.

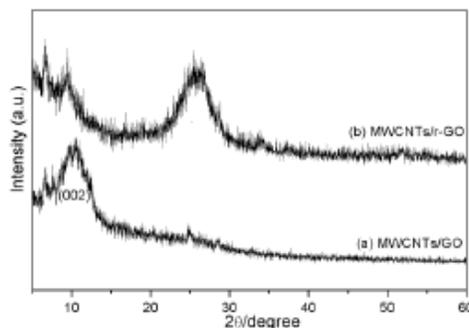


Fig. 2: XRD pattern of hybrid films (a) before and (b) after thermal annealing at temperature of 500 °C, respectively

We used x-ray diffraction (XRD) to characterize hybrid films before and after thermal annealing at temperature of 500 °C to identify the chemical compositions of the samples. The XRD patterns of MWCNTs/GO (before annealing) and MWCNTs/r-GO films (after annealing) are shown in Fig. 2. Fig. 2(a) shows a sharp peak at $2\theta=10.62^\circ$, which is corresponding to the (002) plane of GO and CNT [22]. Fig. 2(b) presents a diffraction peak of sample after thermal annealing at 500 °C and oxygen is removed in this process. After reduced oxygen, the GO peak at $2\theta=10.62^\circ$ disappeared, while a diffraction peak at $2\theta=26.10^\circ$ can be detected, due to the loss of oxygen. These results are corresponding to structural changes in the GO and CNT that were chemically bonded. This reduction in results can be confirmed by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy. The species and chemical state of the each element on the surface of MWCNTs/r-GO hybrid films can be determined by XPS technique as shown in the Fig. 3. The *C1s* spectra of sample before annealing as shown in Fig. 3(a) can be divided in to four different peaks. The peaks are located at a binding energy of about 283.7 eV correspond to amounts of sp^3 carbon (C-C) and the binding energy of C-O at 285.6 eV, C=O at about 287.7eV and O-C=O (carboxyl) at 289.3eV, respectively. After thermal annealing at the temperature of 500 °C, the peak intensity of *C1s* at 283.7 eV increases and the peak position shifts toward a higher binding energy, while the peak intensities for C-O, C=O and O-C=O peaks decrease, indicating that after thermal annealing the oxygen containing functional groups of the GO was removed and CNT were chemically bonded with r-GO. Room temperature Raman spectra of MWCNTs/GO before and after thermal annealing at 500 °C were measured by using Raman microscope (Renishaw inVia Raman microscope) with 785 nm diode laser excitation on 1800-line grating. Raman spectra of sample before (black line) and after (red line) thermal annealing is observed in Fig. 4(a), respectively. Raman peak of D is located at 1350 cm^{-1} and G peak at 1580 cm^{-1} [22]. The intensity ratio of the D band to the G band of pre-annealing is about ~0.97, whereas the ratio I_D/I_G of sample after annealing at 500 °C is ~1.2. The intensity ratio of the D to G bands increased after annealing, indicating that an increased number of small sp^2 hybridized carbon atoms of graphene can be formed [26]. The 2D bands of pre-annealing and post-annealing samples are shown in the Fig. 4(b). The 2D band of sample after thermal annealing of 500 °C is clearly shaper than that of pre-annealing, indicating that MWCNTs/r-GO has much fewer graphene layers than MWCNTs/GO [27-31,35-37].

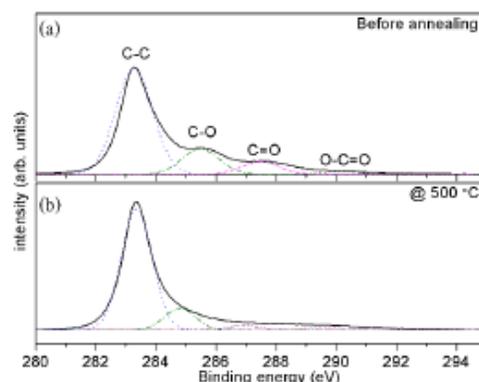


Fig. 3: High resolution XPS analysis C1s of (a) samples before annealing and (b) after annealing at temperature of 500 °C.

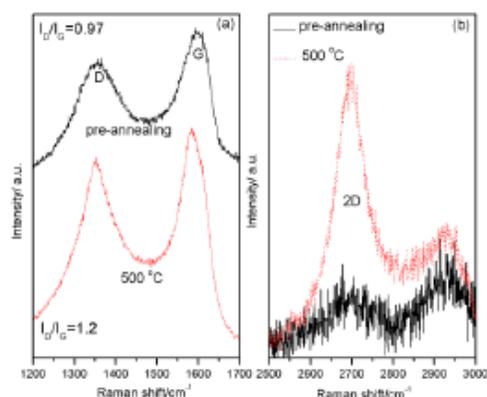


Fig. 4: Raman spectra of MWCNTs/GO (a) before and after annealing at the temperature of 500 °C (b) and high-resolution 2D peak of samples.

The electrochemical behavior of the fabricated MWCNTs/r-GO LBL was characterized by cyclic voltammetry (CV). CV measurement of sample was obtained in 6 M KOH aqueous solution at room temperature. It was performed within the potential range of 0.0 to 0.8 V at scanning rate of 5 mV/s to 500 mV/s. The measured voltammetry curves show a quite rectangular shape for scanning rate lower than 70 mV/s indicating a good charge propagation and ion response within the electrodes. The shape of the CV curve of a supercapacitor should be rectangular providing that there is a low contact resistance, attractive for capacitor applications. A small changed in the rectangular shapes with the increase of potential scanning rate from 100 to 500mV/s, which is mainly due to the resistance of the electrode. The specific capacitance of the electrode can be calculated according to the following equation.

$$C_s = \frac{1}{\omega(V_c - V_a)} \int_{V_a}^{V_c} I(V) dV$$

Where C_s is the specific capacitance (Fg^{-1}), m is the mass of electroactive materials in the electrodes (g), v is the potential scan rate (mVs^{-1}), V_c and V_a are the integration limits of voltammetric curve (V), and $I(V)$ denotes the response current (A/g^{-1}). The measured average capacitance of MWCNTs/r-GO samples were 538 F/g, 511 F/g, 474 F/g, 375 F/g, 267 F/g, 138 F/g at scan rates of $5mVs^{-1}$, $10mVs^{-1}$, $20mVs^{-1}$, $100mVs^{-1}$, $200mVs^{-1}$, $500mVs^{-1}$, respectively. The maximum specific capacitance of about 538 F/g as MWCNTs/r-GO electrodes was higher than the films made from graphene or r-GO only. There have been several studies on the potential of graphene/CNTs and rGO/CNTs as a supercapacitor electrode material. High specific capacitances of 135 F/g, 205 F/g, 212 F/g, 290.4 F/g 385 F/g have been reported [8-9, 30-38]. This result agrees with the previously report that the GO-CNTs is expected to show promising performance for the fabrication of supercapacitor because of its possible good electron conductivity, low diffusion resistance of protons/cations, and highly electroactive areas

Conclusion

This paper describes the fabrication and characterization of hybrid films comprised of MWCNTs grown on r-GO for supercapacitor applications. MWCNTs/r-GO hybrid film was obtained by a simple process by vacuum filtration with LBL. The hybrid films were characterized by FE-SEM, XRD, XPS and Raman spectroscopy characterization. The specific capacitance was calculated by integrating the area under the CV curves. The maximum specific is 538 F/g at a scanning rate of $5 mVs^{-1}$ in 6 M KOH, which is higher than the supercapacitors composed of graphene or r-GO only. This sample is promising for the improvement of supercapacitor electrode materials.

Acknowledgements

The authors would like to thank Thin Film Materials Research Group, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Republic of Korea, National Research Council of Thailand, (NRCT) and Ubon Ratchathani University for financial support.

References

- [1] A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Nature materials*. 6, 183, (2007).
- [2] S. Park, and R. S. Ruoff, *Nature nanotechnology*. 4, 217, (2000).
- [3] F. Liu, S. Song, D. Xue, and H. Zhang, *Advanced mater*. 24, 1089, (2010).
- [4] S. Noothongkaew, S. Pukird, and Ki-Seok An, *Integrated Ferroelectrics*. 165, 146, (2015).
- [5] S. Giri, D. Ghosh, A. Malas, and C. K. Das, *Journal of Electronic Mater*. 42, 2595, (2013).

- [6] H. Pan, J. Li, and Y. P. Feng, *Nanoscale Res Lett.* 5, 654, (2010).
- [7] M. D. Stoller, S. J. Park, Y. W. Zhu, J. H. An, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.* 8, 3498, (2008).
- [8] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature.* 442, 282, (2006).
- [9] A. K. Geim and P. Kim, *Sci. Am.* 298, 90, (2008).
- [10] L. Shahriary, H. Ghourchian, and A. A. Athawale, *Journal of nanotechnology.* 2014, 1, (2014).
- [11] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, and L. C. Qin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 17615, (2011).
- [12] A. Yu, I. Roes, A. Davies, and Z. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 96, 253105, (2010).
- [13] X. Lu, H. Dou, S. Yang, L. Hao, L. Zhang, L. Shen, F. Zhang, and X. Zhang., *Electrochemical Acta.* 56, 9224 ,(2011).
- [14] D. Yu, and L. Dai, *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 467 (2010).
- [15] L. David, R. Bhandavat, and G. Singh, *ACS Nano.* 8, 1759, (2014).
- [16] W. Yang, Y. Dai, S. Cai, W. Wen, and K. Wang, *Journal of Power Sources.* 255, 37, (2014).
- [17] J. K. Lee, K. B. Smith, C. M. Hayner, and H. H. Kung, *Chem. Commun.* 46, 2025, (2010).
- [18] T. K. Hong, D. W. Lee, H. J. Choi, and H. S. Shin, *ACS Nano.* 4, 386, (2010).
- [19] J. V. Silva Moreira, E. J. Corat, P. W. May, L. D. Cardoso, P. A. Lelis, and H. Zanin, *Journal of Electronics Mater.* 45, 5781, (2016).
- [20] H. Pan, C. K. Poh, Y. P. Feng, and J. Lin, *Chem. Mater.* 19, 6120, (2007).
- [21] F. T. Lopez, A. M. Gomez, S. M. Diaz, M. L. Betancourt, N. P. Lopez, A. L. Elias, H. Muramatsu, R. C. Silva, T. Hayashi, K. Kaneko, M. Endo, and M. Terrones, *ACS Nano.* 7, 10788, (2013).
- [22] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kin, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamkanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Science.* 324, 1312 (2009).
- [23] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, and B. H. Hong, *Nature Letters* 457, 706, (2009).
- [24] G. Xin, H. Sun, T. Hu, and X. Sun, *Advanced Mater.* 26, 4521, (2014).
- [25] D. H. Lee, J. E. Kim, T. H. Han, J. W. Hwang, S. Jeon, S. Y. Choi, S. H. Hong, W. J. Lee, R. S. Ruoff, and S. O. Kim, *Advanced Mater.* 22, 1247, (2010).
- [26] F. D. Novaes, R. Rurali, and P. Ordejon, *ACS. Nano.* 4, 7596, (2010).
- [27] A. R. Ranjbartoreh, B. Wang, X. Shen, and G. Wang, *J. Appl. Phys.* 109, 014306, (2011).

- [28] Z. Yan, Z. Peng, G. Casillas, J. Lin, C. Xiang, H. Zhou, Y. Yang, G. Ruan, A. R.O. Raji, E. L.G. Samuel, R. H. Hauge, M. J. Yacaman, and J. M. Tour, *ACS. Nano.* 8, 5061, (2014).
- [29] H. P. Cong, X. C. Ren, P. Wang, and S. H. Yu, *Energy Environ. Sci.* 6, 1185, (2013).
- [30] Y. S. Kim, K. Kumar, F. T. Fisher, and E. H. Yang, *Nanotechnology.* 23, 015301, (2012).
- [31] Z. Yu. Yang, Y. F. Zhao, Q. Q. Xiao, Y. Xia, Zhang, L. Jing, Y. M. Yan, and K. N. Sun, *Appl. Mater. Interfaces.* 6, 8497, (2014).
- [32] D. D. H. Lee, E. J. Kim, and H. T. Han, *Adv. Mater.* 22, 1247, (2010).
- [33] D. Sun, X. Yan, J. Lang, and Q. Xue, *Journal of Power Source.* 222, 52, (2013).
- [34] Z. Yan, Z. Peng, G. Casillas, and J. Lin, *J. ACS. Nano.* 8, 5061, (2014).
- [35] J. Yan, T. Wei, Z. Fan, W. Qian, M. Zhang, X. Shen, and F. Wei, *J. of Power Sources.* 195, 3041, (2010).
- [36] Z. Fan, J. Yan, L. Zhi, Q. Zhang, T. Wei, J. Feng, M. Zhang, W. Qian, and F. Wei, *Advanced Mater.* 22, 3723, (2010).
- [37] J. Ma, L. Zhou, C. Li, J. Yang, T. Meng, and H. Zhou, *Journal of Power Sources.* 247, 999, (2014).

กิจกรรมที่นำไปใช้ประโยชน์

กิจกรรมที่ 1. นำผลงานส่วนหนึ่งในการวิจัยครั้งนี้ชื่อเรื่อง “r-GO/MWCNTs Nanocomposite Film as Electrode Material for Supercapacitor” ไปเผยแพร่ในงานประชุมงานเชิงวิชาการ “International Conference on Materials Science and Technology 2016 (MSAT 2016)” ซึ่งจัดขึ้นที่ Swissotel Le Concorde, Bangkok, Thailand ระหว่างวันที่ ๑๔ – ๑๕ ธันวาคม ๒๕๕๙

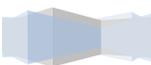


กิจกรรมที่ 2. นำผลงานส่วนหนึ่งในการวิจัยครั้งนี้นำเสนอผลงานวิจัยเรื่อง MWCNTs/r-GO hybrid films fabricated by Layer by Layer assembly for super capacitor electrodes ในการประชุมวิชาการนานาชาติ the 4th ICONTES-Kuala Lumpur- 05-06 August 2017

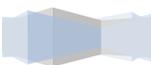


ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์ กิจกรรมที่วางแผนไว้ กับกิจกรรมที่ดำเนินการมาแล้ว ผลที่ได้รับ

วัตถุประสงค์ของโครงการ	ผลการดำเนินการ	ผลที่ได้รับ
- เพื่อศึกษาวิธีการสร้างแผ่นกราฟีนออกไซด์จากสารละลายกราฟีนออกไซด์ โดยวิธีไฮระเหยด้วยความร้อน	สามารถสร้างแผ่นกราฟีนออกไซด์และสารละลายกราฟีนออกไซด์โดยวิธีไฮระเหยด้วยความร้อนและนำกราฟีนออกไซด์ทำเป็นสารประกอบร่วมกับผนังท่อนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้น มาใช้ทำเป็นตัวนำยิ่งยวด โดยกระบวนการสร้างเป็นชั้นๆ ด้วยการกรองด้วยระบบสุญญากาศ	- สารละลายกราฟีนออกไซด์ - สารประกอบกราฟีนออกไซด์และผนังท่อนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้น - ตัวเก็บประจุที่ทำจากรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์และผนังท่อนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้น
- เพื่อศึกษาแผ่นกราฟีนออกไซด์ Graphene oxide paper และเงื่อนไขการทำให้เป็น reduce Graphene Oxide, r-GO โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ	สังเคราะห์แผ่นกราฟีนออกไซด์, reduce Graphene Oxide (r-GO) และนำไปอบที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเหมาะสมที่สุด	แผ่นกราฟีนออกไซด์ reduce Graphene Oxide (r-GO), ที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ทำเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดต่อได้
- ตรวจสอบลักษณะบ่งชี้โดยเทคนิคต่างๆ เช่น X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope SEM, X-ray spectroscopy (XPS) หรือ Raman spectroscopy	นำกราฟีนออกไซด์, reduce Graphene Oxide (r-GO) ไปศึกษาคุณสมบัติด้วยเทคนิค, FE-SEM, XRD, XPS,	ทราบลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่างจากผลของ FE-SEM ทราบลักษณะโครงสร้างผลึกจากผลของการวัด XRD ทราบองค์ประกอบทางเคมีจากผลการวัดด้วยเทคนิค XPS
- เพื่อสังเคราะห์ฟิล์มบางผสมของ ZnO หรืออนุภาค Si บนฐานรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์	สร้างฟิล์มบางผสมระหว่างผนังท่อนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้นกับกราฟีนออกไซด์โดยสร้างเป็นชั้นๆ (r-GO/MWCNTs/r-GO) และนำไปอบด้วยความร้อนที่ 500°C เพื่อให้ได้ตัวอย่างที่เหมาะสมที่สุด	สารประกอบผนังท่อนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้นกับรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (r-GO/MWCNTs/r-GO) ***หมายเหตุ ส่วนผสมของอนุภาค ZnO กับกราฟีนออกไซด์ ไม่สามารถนำมาประยุกต์ต่อได้เนื่องจากการกระจายตัวของ ZnO ไม่กระจายตัวอย่างต่อเนื่อง



<p>- เพื่อศึกษาคุณสมบัติเฉพาะของฟิล์มบางผสมบนฐานรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ด้วยเทคนิค SEM, XRD, XPS, Raman</p>	<p>ศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้าเคมีของสารตัวอย่าง r-GO/MWCNTs/r-GO ด้วยเทคนิค FE-SEM, XRD, XPS และ CV-curve</p>	<p>ทราบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างผลึก และองค์ประกอบทางเคมี ที่ดีของสารตัวอย่าง r-GO/MWCNTs/r-GO ทราบสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค CV-curve</p>
<p>- เพื่อเผยแพร่องค์ความรู้และประสบการณ์สำหรับการเตรียมและสังเคราะห์แผ่น รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์/การทำฟิล์มบางผสมบนฐานรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ให้กับผู้ที่สนใจเช่นนักศึกษา</p>	<p>เผยแพร่งานและองค์ความรู้ให้กับนักศึกษาปริญญาโท 2 คนและเผยแพร่ในงานประชุมเชิงวิชาการระดับชาติและนานาชาติ ดังนี้</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. International Conference on Materials Science and Technology 2016 (MSAT 2016) 2. การประชุมวิชาการนานาชาติ the 4th ICONTES-Kuala Lumpur-05-06 August 2017 	<ol style="list-style-type: none"> 1. งานวิจัยตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติที่มีชื่อปรากฏอยู่ในฐาน SJR วารสาร Key Engineering Materials Vol, 751 หน้า 425-430 ชื่อเรื่อง “r-GO/MWCNTs Nanocomposite Film as Electrode Material for Supercapacitor” 2. เสนอผลงานวิจัยเรื่อง MWCNTs/r-GO hybrid films fabricated by Layer by Layer assembly for super capacitor electrodes ในการประชุมวิชาการนานาชาติ the 4th ICONTES-Kuala Lumpur-05-06 August 2017 <ul style="list-style-type: none"> • อยู่ในกระบวนการพิจารณาบทความ



ประวัตินักวิจัย



ASST. PROF. DR. SUTTINART NOOTHONGKAEW

TEL: (+66) 88 564-4319

[EMAIL: LAMDUAN_57@HOTMAIL.COM](mailto:LAMDUAN_57@HOTMAIL.COM),

SUTTINART_N@YAHOO.COM.

Identification Number: x-8416-00087-xxx

Personal data

Nationality: Thai

Date of birth: 30 November 1977

Address: Faculty of Science Ubon Ratchathani University

85 Sathollmark Rd. Warinchamrab Ubon Ratchathani Thailand 34190.

Education

- 2006- 2011** Doctor of Philosophy in Physics Dissertation in *In-situ* Photoemission study of ZnO formed by thermal oxidation
Suranaree University of Technology Nakhon Ratchasima Thailand.
- 2002-2005** Master of Science (Major in Applied Physics) King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Bangkok Thailand.
- 1996-2000** Bachelor of Science (Major in Physics) Ramkhumhang University, Thailand.

Experience

May 2009 – Nov 2009

Researcher at High Energy Accelerator Research

Organization (KEK), 1-1 Oho, Tsukuba-Shi, Ibaraki-ken, 305-0801, Japan.

- I worked in Magnetic Circular Dichroism (MCD) of Ni sample With UV-PEEM.
- To gain knowledge and experience in the area of PEEM technique.

March 2013-May 2013

Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Deajeon, South Korea.

- I worked in ZnO nanostructures on Graphene

March 2014 – April 2014

- Visiting research in ferromagnetic materials at Synchrotron Light Research Institute, SLRI, Nakhon-Ratchasima, Thailand.

June 2014 – July 2014

- Visiting research in Graphene Oxide (GO) and reduced Graphene Oxide (rGO), at Korea Research Institute of Chemical Technology, KRICT, South Korea.

July 2015-July 2016

Postdoctoral Fellowship in Metal oxide, Semiconductor and nanostructures, at Korea Research Institute of Chemical Technology, KRICT, South Korea.

Skills

Photoemission spectroscopy (PES) technique.

Photoemission microscopy (PEEM).

Materials science.

Semiconductor

ZnO and TiO₂ nanostructures on Graphene material

Ferromagnetic materials

Conferences

1. **S. Noothongkaew**, R. Supruangnet, W. Meevasana, H. Nakajima and P. Songsiriritthigul, " Onset of ZnO formation at room temperature", Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4), Kunibiki Messe, Matsue, Japan from October 28th (Tuesday) to 31st (Friday), 2008.
2. **S. Noothongkaew**, H. Nakajima, W. Meevasana, and P. Songsiriritthigul, "Onset of the Formation of Zinc Oxide at Room Temperature", Siam Physics Congress 2008, Nakorn Ratchasima, Thailand.
3. **S. Noothongkaew**, H. Nakajima, W. Meevasana and P. Songsiriritthigul, Photoemission for Thickness Measurements of Ultra thin ZnO films, Siam Physics Congress 2009, Phetchburi, Thailand.
4. S. Shin, K. Ono, T. Taniuchi, Y. Kotani, K. Isogai, **S. Noothongkaew**, and P. Songsiriritthigul, "Magnetic Circular Dichroism (MCD) of Ni sample with UV-PEEM ", Siam Physics Congress 2010, Kanchanaburi, Thailand.
5. **S. Noothongkaew**, H. Nakajima, A. Tong-on, and P. Songsiriritthigul, "Oxidation of Zn in UHV environment at elevated temperature", 18th International Vacuum Congress (IVC-18), Augusts 23-27, 2010, Beijing International Convention Center, Beijing, China.
6. **S. Noothongkaew**, H. Nakajima, A. Tong-on, and P. Songsiriritthigul, " The Oxidation Kinetic of Zinc at Low" Siam Physics Congress 2012, May 9-12, 2012 Krungsri River Hotel, Phra Nakhon Si Ayutthaya, Thailand.
7. K. Jantasom, **S. Noothongkaew**, S. Sumran, P. Chamninok and S. Pukird, "Formation of SnO₂ Nanowires via Thermal Evaporation and Carbon Assisted Method" Siam Physics Congress 2012, May 9-12, 2012 Krungsri River Hotel, Phra Nakhon Si Ayutthaya, Thailand.
8. P. Somrud, **S. Noothongkaew** and S. Pukird, "Preparation of SiO₂-CuO Nanostructures from Rice Husk Ash by Thermal Evaporation" Siam Physics Congress 2012, May 9-12, 2012 Krungsri River Hotel, Phra Nakhon Si Ayutthaya, Thailand.
9. **S. Noothongkaew**, H. Nakajima, A. Tong-on and Prayoon Songsiriritthigul, "In-situ Investigation of Oxidation of Zn by Using Synchrotron Photoemission Spectroscopy" 6th Asia-Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research, Imperial Queen's Park Hotel Bangkok, Thailand, August 8-10, 2012.
10. **S. Noothongkaew**, S. Pukird, W. Sukkabot., ZnO paddles-like nanostructure synthesized by chemical vapor deposition Siam Physics Congress 2014, (**SPC2014**) March 26-29, Nakhon Ratchasima, Thailand.
11. B. Kasemporn, **S. Noothongkaew** and S. Pukird, "Zinc oxide nanostructures synthesized by thermal oxidation of zinc powder on Si Cu and Stainless steel" Siam Physics Congress SPC2013 Thai Physics Society on the Road to ASEAN Community 21-23 March 2013.
12. S. Thoopnamkum, **S. Noothongkaew**, S. Pukird, "Zinc oxide nanostructures synthesized by thermal oxidation of zinc foil" Siam Physics Congress SPC2013 Thai Physics Society on the Road to ASEAN Community 21-23 March 2013.
13. **Suttinart Noothongkaew**, Supakorn Pukird, Worasak, Sukkabot and Ki-Seok An, Zinc Oxide Nano walls Synthesized by Chemical Vapor Deposition, "International Conference on Traditional and Advanced Ceramics 2013 (ICTA2013) 11-13 Sep 2013.

14. **Suttinart Noothongkaew**, Supakorn Pukird, Worasak, Sukkabot and Ki-Seok An, “The Synthesis of ZnO nanorods arrays structures on Si substrate”, the 4th Thailand International Nanotechnology Conference (NanoThailand 2014) at Thailand Science Park Convention Center, Pathumthani, Thailand, 26-28 Nov 2014.
15. **Suttinart Noothongkaew**, Supakorn Pukird, Ki-Seok An, “The Synthesis of ZnO nanowire-nanowall like hybrid structures on Graphene”, The 3rd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics, (SACT2014), December 22-24 at Champasak Grand Hotel, Pakse, Lao PDR.
16. **Suttinart Noothongkaew**, Supakorn Pukird, and Ki-Seok An, “Large-area of the reduced graphene oxide paper fabricated by a simple thermal annealing technique” 9th Ubon Ratchathani University Research Conference, July 2-3, 2558 at Ubon Ratchathani Place.
17. **Suttinart Noothongkaew**, Orathai Thumthan, Pattanasuk Chamninok, and Ki-Seok, “ r-GO/MWCNTs Nanocomposite Film as Electrode Material for Supercapacitor”, 9th International Conference on Materials Science and Technology, December 14-15, 2016, Bangkok, Thailand.
18. **Suttinart Noothongkaew**, Orathai Thumthan, Pattanasuk Chamninok, Ki-Seok An, “MWCNTs/r-GO hybrid films fabricated by Layer by Layer assembly for supercapacitor electrodes”, the 4th ICONTES-Kuala Lumpur- 05-06 August 2017.
19. **S. Noothongkaew**, O. Thumthan, and Ki-Seok An, “High-performance ultraviolet photodetectors based on ZnO nanostructures”, 2018 International Conference on Intelligent Information Technology (ICIIT 2018), Hanoi, Vietnam, February 26-28, 2018.

1. **Suttinart Noothongkaew**, Ratchadaporn Supruangnet, Worawat Meevasana, Hideki Nakajima, Sukit Limpijumng, Prayoon Songsiriritthigul., *In-situ* monitoring of ZnO formation by photoemission spectroscopy. To be published in J. Applied Surface Science. Vol 256. (2009) pp. 980-983.
2. K. Jantasom, **S. Noothongkaew**, S. Sumran, P. Chamminok, S. Pukird., Formation of SnO₂ nanowires via thermal evaporation and carbon-assisted method, Thai Journal of Physics, Series 8, (2012).
3. **Suttinart Noothongkaew**, Hideki Nakajima, Anusorn Tong-on, Worawat Meevasana, Prayoon Songsiriritthigul., Oxidation of ZnO in UHV environment at low temperature. To be published in J. Applied Surface Science. 258 (2012) 1955–1957.
4. **Suttinart Noothongkaew**, Supakorn Pukird, Worasak Sukkabot, Bualoy Kasemporn, Prayoon Songsiriritthigul, Ki Seok An., Zinc Oxide Nanostructures Synthesized by Thermal Oxidation of Zinc Powder on Si Substrate”. To be published Applied Mechanics and Materials Vol. 328 (2013) pp 710- 714.
5. Khanidtha Jantasom, Suttinart Noothongkaew and Supakorn Pukird, Synthesis and Gas Sensing Properties of SnO₂ CuO Nanocomposites” Advanced Materials Research Vol. 645 (2013) pp 129-132.
6. Khanidtha Jantasom, Potjane Somrud, Supakorn Pukird, Ki-Seok An, **Suttinart Noothongkaew** and Udom Tipparach., Investigation of Nanostructures Materials from Rice Husk Ash by Thermal Process, Advanced Materials Research Vol. 717 (2013) pp 58-61.
7. **Suttinart Noothongkaew**, Supakorn Pukird, Worasak Sukkabot, Ki Seok An., Zinc Oxide Nanowalls Synthesized by Chemical Vapor Deposition, Engineering Materials Vol. 608, (2014) pp. 127-131.,
8. Supakorn Pukird, Dheerachai Polsongkram, **Suttinart Noothongkaew**, Khanidtha Jantasom and Ki-Seok An., Synthesis and characterization of CuO/SnO₂ nanocomposites, Applied Mechanics and Materials Vol. 575 (2014) pp. 175-179.
9. Supakorn Pukird, Wooseok Song, **Suttinart Noothongkaew**, Seong Ku Kim, Bok Ki Min, Seong Jun Kim, Ki Woong Kim, Sung Myung, Ki-Seok An., Synthesis and electrical characterization of vertically-aligned ZnO-CuO hybrid nanowire p-n junctions., Applied Surface Science Vol. 351 (2015) pp. 546–549.
10. **Suttinart Noothongkaew**, Supakorn Pukird, and Ki-Seok An., Synthesis of Zinc Oxide Nanowire-Nanowall-Like Hybrid Structures on Graphene., Integrated Ferroelectrics, 165:146–152, 2015.
11. **Suttinart Noothongkaew**, Supakorn Pukird, and Ki-Seok An, “Large-area of the reduced graphene oxide paper fabricated by a simple thermal annealing technique” Proceeding 9th Ubon Ratchathani University Research Conference, July 2-3, (2015).
12. **Suttinart Noothongkaew**, Supakorn Pukird, Worasak Sukkabot, and Ki-Seok An, Synthesis of ZnO nanorod arrays structure on Si substrate., Advanced Materials Research Vol. 1131 (2016) pp 53-59.
13. สุทธิณาท หนูทองแก้ว* และ วรศักดิ์ สุขขบท “Zinc Oxide Nanostructures synthesized by the Oxidation Reaction Method” วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ปีที่ 18 ฉบับที่ 3 กันยายน – ธันวาคม 2559.
14. Bok Ki Min, Seong K. Kim, Seong Ho Kim, Min-A Kang, **Suttinart Noothongkaew**, Edmund M. Mills, Wooseok Song, Sung Myung, Jongsun Lim, Sangtae Kim, and Ki-Seok An, AC-Impedance Spectroscopic Analysis on the

Charge Transport in CVD-Grown Graphene Devices with Chemically Modified Substrates, *Applied materials & interfaces*, Received March 28, 2016, August, **2016**, 27421-27425.

15. Young Bum Lee, Jin Kyu Han, **Suttinart Noothongkaew**, Seong Ku Kim, Wooseok Song, Sung Myung, Sun Sook Lee, Jongsun Lim, Sang Don Bu, and Ki-Seok An, Toward Arbitrary-Direction Energy Harvesting through Flexible Piezoelectric Nanogenerators Using Perovskite PbTiO₃ Nanotube Arrays, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1604500-6.
16. **Suttinart Noothongkaew**, Orathai Thumthan, Pattanasuk Chamminok, and Ki-Seok An, r-GO/MWCNTs Nanocomposite Film as Electrode Material for Supercapacitor, *Key Engineering Materials*, **2017**, vol. 425-430.
17. **Suttinart Noothongkaew**, Jin Kyu Han, Young Bum Lee, Orathai Thumthan, Ki-Seok An, Au NPs decorated TiO₂ nanotubes array candidate for UV photodetectors., *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol 27, Issue 6, December 2017, Pages 641-646.
18. **Suttinart Noothongkaew**, Orathai Thumthan, Ki-Seok An, Minimal layer graphene/TiO₂ nanotube membranes used for enhancement of UV photodetectors, *Materials Letters* 218 (2018) 274–279.