

การเตรียมและการตรวจหาลักษณะเฉพาะของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ จากชีวมวลเหลือทิ้ง

Preparation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Derived from Waste Biomass

ปิยรัตน์ มุลศรี^{1*} และ อาทิตย์ หู้เต็ม¹
Piyarut Moonsri^{1*} and Artit Hutem¹

Received: 1 April 2024

Revised: 22 December 2024

Accepted: 30 January 2025

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จากชีวมวลที่เหลือทิ้งจากการเกษตร ได้แก่ เศษกะลาแมคคาเดเมียและเศษกล้วยง โดยการเปลี่ยนรูปชีวมวลให้เป็นวัสดุแกรไฟต์ผ่านกระบวนการคาร์บอนเซชัน จากนั้นทำการสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์จากผงแกรไฟต์ที่เตรียมได้ด้วยวิธีโม่ดีฟายด์อิมเมอร์ และสังเคราะห์รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จากแกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยสารละลายกรดแอล-แอสคอบิกในสภาวะต่าง (โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์) ตามลำดับ จากผลการศึกษาพบว่าแกรไฟต์ที่เตรียมจากเศษกะลาแมคคาเดเมียที่สภาวะการเผา อุณหภูมิ 800 °C นาน 3 ชั่วโมง และแกรไฟต์ที่เตรียมจากเศษกล้วยงที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 °C นาน 1 ชั่วโมง มีปริมาณร้อยละของธาตุคาร์บอนเท่ากับร้อยละ 80.93 และร้อยละ 82.30 ตามลำดับ สันฐานวิทยาตรวจสอบด้วย กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่ามีรูพรุนระดับไมครอนกระจายอยู่ภายในโครงสร้างของแกรไฟต์ที่เตรียมได้ รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยารีดักชันแกรฟีนออกไซด์ด้วยสารละลายกรดแอล-แอสคอบิกที่พีเอช 9.5±0.5 พบว่ารีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่มีปริมาณคาร์บอนอยู่เกินกว่าร้อยละ 93 เมื่อนำไปศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าพบว่ารีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้มีค่าความต้านทานต่ำและมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดี ดังนั้นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

¹ สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ศึกษา คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเพชรบูรณ์ เพชรบูรณ์ ประเทศไทย 67000

¹ Program of Science Education, Faculty of Science and Technology, Phetchabun Rajabhat University, Phetchabun, Thailand 67000

* ผู้รับผิดชอบประสานงาน (Corresponding author) e-mail: piyarut.m@pcru.ac.th

ที่เตรียมจากกะลาแมคคาเดเมียและเศษกัญชงจึงมีศักยภาพที่จะนำไปศึกษาต่อยอดสำหรับการประยุกต์ใช้ในตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้ในอนาคต

คำสำคัญ: ชีวมวลเหลือทิ้ง เศษกะลาแมคคาเดเมีย เศษกัญชง รีดิฟแกรฟีนออกไซด์

ABSTRACT

This research studied the synthesis of reduced graphene oxide from biomass left over from agriculture, including macadamia shell scraps and hemp scraps. By transforming the biomass into graphite material through the carbonization process, graphene oxide was then synthesized from the prepared graphite powder. Graphene oxide was synthesized by using the modify Hummer method and the synthesized reduced graphene oxide was carried out by reduction reaction of the graphene oxide with L-ascorbic acid in alkaline conditions (using sodium hydroxide solution), respectively. The results of this study found that the graphite prepared from macadamia nut shell fragments at a temperature of 800 °C for 3 hours, and graphite prepared from hemp scraps that were carbonized at a temperature of 600 °C for 1 hour, has the percentage of carbon element was 80.93% and 82.30%, respectively. The morphology was examined using a scanning electron microscope found that micron-level pores were distributed within the structure of the prepared graphite. Reduced graphene oxide is prepared by reducing graphene oxide with L-ascorbic acid solution at the pH 9.5±0.5 has carbon content more than 93 percent. From electrical properties investigation, it was found that the prepared reduced graphene oxide has low resistance and good electrical conductivity. Therefore, reduced graphene oxide prepared from macadamia nut shells and hemp scraps has the potential to be further studies for future applications in supercapacitor development.

Keywords: Waste Biomass; Macadamia Shell Scrap; Hemp Scarp; Reduced Graphene Oxide

บทนำ

แกรฟีน (graphene) คือวัสดุในสองมิติที่มีโครงสร้างเป็นอะตอมคาร์บอนเรียงตัวต่อกันเป็นโครงสร้างรูปหกเหลี่ยม (hexagonal) มีไฮบริดไดเซชัน (hybridization) แบบ sp^2 เชื่อมกันด้วยพันธะโควาเลนต์ที่มีความแข็งแรง ลักษณะโครงสร้างคล้ายรังผึ้ง โดยแกรฟีนมีอยู่ในธรรมชาติมานานแล้วแต่ถูกสังเคราะห์ได้ครั้งแรกในปี พ.ศ. 2547 โดยนักฟิสิกส์ชาวรัสเซียสองท่าน คือ ศาสตราจารย์ ดร. อังเดร ไกม์ และ ศาสตราจารย์ ดร. คอนสแตนติน โนโวเชลอฟ จากมหาวิทยาลัยแมนเชสเตอร์ ด้วยความหนาของแกรฟีนเพียงแค่คาร์บอนอะตอมเดียว จึงทำให้วัสดุชนิดนี้มีสมบัติเฉพาะตัวที่แตกต่างออกไปจากคาร์บอนอัญรูปอื่นๆ นอกจากนี้แกรฟีนมีข้อได้เปรียบมากกว่าท่อคาร์บอนระดับนาโน คือแกรฟีนจะไม่มีโลหะเจือปนและสามารถเตรียมได้จากแกรไฟต์ ดังนั้นกระบวนการเตรียมแกรฟีนจึงมีต้นทุนถูกกว่าค่อนข้างมาก [1, 2] และคุณสมบัติดังกล่าวทำให้แกรฟีนมีความแข็งแรงกว่าเพชรและแข็งแรงกว่าเหล็กกล้าถึง 200 เท่า นอกจากนี้ยังมีน้ำหนักเบา ความยืดหยุ่นสูง มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าและความร้อนดีมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนหรือสภาพคล่องมี

มากถึง $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ [2, 3] ส่งผลให้แกรฟีนมีสมบัติทางไฟฟ้าที่พิเศษ เมื่อนำวัสดุสองมิติอย่างแกรฟีนมาเรียงต่อกันเป็นชั้นๆ จะได้วัสดุสามมิติคือแกรไฟต์ แต่ถ้านำมาฉีกเป็นทรงกระบอกจะได้วัสดุหนึ่งมิติคือท่อคาร์บอนระดับนาโน (carbon nanotube) และถ้าถูกต่อให้เป็นทรงกลมจะได้ฟูลเลอรีนหรือเรียกชื่ออีกอย่างหนึ่งว่า buckyball ซึ่งแต่ละประเภทจะให้คุณสมบัติที่แตกต่างกันไป การที่แกรฟีนมีสมบัติที่โดดเด่นด้านความแข็งแรง การนำไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม และความยืดหยุ่นสูง สามารถถูกบิดงอได้ จึงได้มีการนำวัสดุแกรฟีนมาใช้งานด้านต่างๆ เช่น การนำแกรฟีนคอมโพสิตไปประดิษฐ์ไม้แบตมินตันและไม้เทนนิส ทำให้ได้อุปกรณ์กีฬาที่มีความแข็งแรงทนทานแต่น้ำหนักเบากว่าเดิม ใช้เป็นเสื้อเกราะกันกระสุนแทนเคฟลาร์ (Kevlar) ทำหน้าจอสัมผัสที่โค้งงอ วัสดุนำส่งยาระดับนาโนในทางการแพทย์ นำมาเป็นขั้วไฟฟ้าในแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitor) เป็นต้น [3-5]

การสังเคราะห์แกรฟีนทำได้ทั้งวิธีทางกายภาพและวิธีการทางเคมี โดยวิธีทางกายภาพต้องใช้เครื่องมือขั้นสูงราคาแพง แต่ข้อดีคือให้ปริมาณของแกรฟีนจำนวนมาก จึงมุ่งเน้นใช้ในระดับอุตสาหกรรมมากกว่า ส่วนวิธีการทางเคมีเป็นวิธีการที่ใช้สารเคมีที่หาได้ง่ายทั่วไปในห้องปฏิบัติการและมีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำกว่า [5-9] โดยการผลิตแกรฟีนด้วยวิธีการทางเคมีนี้จะเริ่มจากการออกซิไดส์แกรไฟต์เพื่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันที่ไปกั้นระหว่างชั้นของแกรไฟต์ให้ห่างออกจากกัน (exfoliation) เรียกผลผลิตที่ได้ว่าแกรไฟต์ออกไซด์ (graphite oxide) หรือแกรฟีนออกไซด์ (graphene oxide) จากนั้นจึงนำไปทำปฏิกิริยารีดักชันเพื่อลดจำนวนหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนลงและเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าให้มากขึ้นด้วย และเรียกผลผลิตที่ได้ว่ารีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (reduced graphene oxide) ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างที่ใกล้เคียงกันกับแกรฟีน โดยการสังเคราะห์รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์สามารถทำได้ผ่านการเกิดปฏิกิริยารีดักชันได้หลายแบบ เช่น ปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้สารเคมี ปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้ความร้อนในสภาวะแก๊สไนโตรเจน ปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้แสง และปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้วิธีทางไฟฟ้าเคมี โดยการเตรียมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้สารเคมีได้รับความนิยมอย่างมากเนื่องจากเป็นวิธีการที่สามารถทำได้ในห้องปฏิบัติการทั่วไป สารเคมีหาได้ง่าย และต้นทุนในการเตรียมไม่สูงมากนัก โดยมีสารเคมีที่นิยมใช้เป็นสารรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่หาได้ง่ายในห้องปฏิบัติการเคมีทั่วไปมีอยู่หลายชนิด ได้แก่ ไฮดราซีนโมโนไฮเดรต และกรดแอสคอร์บิก เป็นต้น โดยกระบวนการรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มักทำในสภาวะที่เป็นด่าง แม้รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ได้จะมีสมบัติหรือคุณภาพที่ดีกว่าแกรฟีนก็ตาม แต่ก็ยังมีประโยชน์ต่อการประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ ได้เป็นอย่างดี เช่น การนำไปใช้ในวัสดุคอมโพสิต ใช้ในด้านไฟฟ้าเคมีตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น [6, 9-11]

ชีวมวล (biomass) เป็นสารที่ได้จากสิ่งมีชีวิตหรือองค์ประกอบของสิ่งมีชีวิตหรือสารอินทรีย์ต่างๆ เช่น ต้นไม้ พืชที่มีส่วนประกอบเป็นแป้งและน้ำตาล วัชพืชขนบกกและน้ำ ของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม เกษตรและอุตสาหกรรมอาหาร มูลสัตว์ รวมถึงขยะอินทรีย์ทั่วไป [12-16] ในปัจจุบันนอกจากการนำชีวมวลเหลือทิ้งไปใช้ประโยชน์ในด้านการผลิตพลังงานทดแทนแล้ว อีกแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจคือการนำมาใช้ในการผลิตเป็น “smart material” โดยการแปรรูปวัสดุชีวมวลเหล่านั้นให้อยู่ในรูปของวัสดุที่มีศักยภาพในการนำไปประยุกต์ใช้ในงานที่สามารถเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐกิจได้มากขึ้น เช่น ทางด้านวัสดุคอมโพสิต ด้านนาโนเทคโนโลยี ด้านการแพทย์ ด้านตัวเร่งปฏิกิริยา ด้านอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ด้านการพัฒนาตัวเก็บประจุแบตเตอรี่ เป็นต้น จากองค์ประกอบทางเคมีที่มีอยู่ในวัสดุชีวมวลเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่น เศษกะลาแมคคาเดเมียซึ่งเป็นวัสดุชีวมวลที่มีความแข็งแรงและมีปริมาณสารลิกนิน (lignin) เป็นองค์ประกอบอยู่ในเศษกะลาปริมาณมาก และชีวมวลจากเศษกล้วย (Helm) ซึ่งลำต้นมีองค์ประกอบเป็นเซลลูโลส (cellulose) อยู่ในปริมาณมากเช่นกัน โดยองค์ประกอบต่างๆ เหล่านี้สามารถเปลี่ยนรูปให้เป็นแกรไฟต์ได้โดยกระบวนการคาร์บอนเซชัน

และนำไปใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีนในรูปแบบของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่อไปได้ และเป็นการเพิ่มมูลค่าของชีวมวลเหลือทิ้งเหล่านี้อีกด้วย [14-21]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงต้องการศึกษาการเตรียมและการตรวจสอบคุณสมบัติอย่างง่ายของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จากเศษชีวมวลเหลือทิ้งทางการเกษตร คือ เศษกะลาแมคคาเดเมียและเศษกล้วย เพื่อได้ข้อมูลคุณสมบัติที่เป็นประโยชน์ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ สามารถนำไปต่อยอดในด้านการทำเป็นวัสดุคอมโพสิต ตัวเก็บประจุ หรือการนำไปใช้ประโยชน์ในด้านอื่นๆที่สร้างมูลค่าเพิ่มให้กับชีวมวลเหลือทิ้งเหล่านี้ได้ต่อไป

วิธีดำเนินการวิจัย

ทำการศึกษารีดิวซ์แกรฟีนในรูปแบบรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จากวัสดุชีวมวลตัวอย่าง 2 ชนิด ได้แก่ วัสดุชีวมวลจากเศษกะลาแมคคาเดเมีย และวัสดุชีวมวลจากเศษกล้วย ซึ่งผ่านการทำความสะอาดและเตรียมให้อยู่ในรูปของผงแล้ว โดยการสังเคราะห์รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ มีกระบวนการเตรียม 3 ขั้นตอนหลัก ได้แก่ การเตรียมแกรไฟต์จากชีวมวลทั้ง 2 ชนิด การสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์ และการสังเคราะห์รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ จากนั้นทำการศึกษสมบัติของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ โดยแต่ละขั้นตอนเป็นดังนี้

1. การเตรียมแกรไฟต์จากชีวมวล

นำเศษกะลาแมคคาเดเมียและเศษลำต้นกล้วยที่ผ่านการทำความสะอาดแล้ว มาบดลดขนาดด้วยเครื่องบดผงละเอียดเพื่อให้มีขนาดประมาณ 100 mesh จากนั้นล้างทำความสะอาดและอบผงชีวมวลจนแห้ง การเตรียมแกรไฟต์จากชีวมวลทั้ง 2 ชนิด ทำโดยใช้กระบวนการคาร์บอนเซชัน (carbonization) ผงชีวมวลในเตาเผาภาวะแก๊สไนโตรเจน โดยศึกษาอุณหภูมิและระยะเวลาที่เหมาะสมสำหรับการเผาชีวมวลแต่ละชนิด เพื่อให้กลายเป็นแกรไฟต์ ซึ่งพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมแกรไฟต์จากผงเศษกะลาแมคคาเดเมียคือการเผาที่อุณหภูมิ 800 °C และใช้เวลาในการเผานาน 3 ชั่วโมง และการเตรียมแกรไฟต์จากผงเศษกล้วยคือการเผาที่อุณหภูมิ 600 °C และใช้เวลาในการเผานาน 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปลดขนาดโดยใช้บอลมิลล์ แล้วนำผงแกรไฟต์ที่เตรียมได้มาล้างด้วยน้ำกลั่นและสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกที่ปนเปื้อน และนำผงแกรไฟต์ที่ได้ไปอบให้แห้งด้วยเครื่องอบลมร้อน จากนั้นนำไปร่อนผ่านตะแกรงขนาด 200 mesh แล้วนำผงแกรไฟต์ที่ได้เก็บไว้ในตู้ดูดความชื้นเพื่อใช้ในขั้นตอนต่อไป

2. การสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์

ทำการสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์จากผงแกรไฟต์ที่เตรียมได้จากชีวมวลทั้งสองชนิด คือ แกรฟีนออกไซด์จากเศษกะลาแมคคาเดเมียและจากเศษกล้วยด้วยวิธีโมดิฟายด์ฮัมเมอร์ (Modified Hummer) [9, 22] โดยการเตรียมแกรฟีนออกไซด์จากชีวมวลทั้ง 2 ชนิดนี้ทำโดยนำกรดซัลฟิวริกเข้มข้นปริมาตร 46 mL มาแช่ด้วยน้ำเย็นเพื่อลดอุณหภูมิให้มีอุณหภูมิประมาณ 0 °C จากนั้นเติมผงแกรไฟต์หนัก 1 กรัมและเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตจำนวน 3 กรัม เติมน้ำ D.I. ปริมาตร 46 mL แล้วให้ความร้อนแก่สารแขวนลอยจนมีอุณหภูมิ 98 °C จากนั้นเติมน้ำ D.I. ปริมาตร 140 mL และกวนผสมด้วยความเร็ว 50 รอบต่อนาที เติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 30 โดยปริมาตรและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 8 M ปริมาตร 82 mL นำสารแขวนลอยที่ได้กรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 40 ด้วยเครื่อง vacuum dryer หลังจากนั้นจึงล้างด้วยน้ำ D.I. จนค่าความเป็นกรดต่างของน้ำล้างมีค่าเท่ากับ 6 จากนั้นนำแกรฟีนออกไซด์ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C นำแกรฟีนออกไซด์ที่ผ่านการอบเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้นเพื่อพร้อมนำไปใช้งานต่อไป

3. การสังเคราะห์รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์

การสังเคราะห์รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ทำโดยรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้ด้วยกรดแอสคอร์บิก (L-ascorbic acid) ในสถานะที่เป็นต่าง (ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์) โดยนำแกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโม่ดีฟายด์ฮัมเมอร์มาร้อนผ่านตะแกรงขนาด 200 mesh จากนั้นนำผงแกรฟีนออกไซด์ที่ได้มาใส่ลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำ D.I. ปริมาตร 100 mL แล้วนำไปทำให้แตกตัวด้วยคลื่นอุลตราโซนิกความถี่สูง (sonication) นาน 30 นาที จากนั้นเติมกรดแอสคอร์บิก 300 มิลลิกรัมแล้วปรับสภาพความเป็นต่างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.2 M จนสารละลายมีค่าพีเอชอยู่ในช่วง 9-10 จากนั้นทำปฏิกิริยาและควบคุมอุณหภูมิโดยให้อยู่ที่อุณหภูมิ 95 ± 5 °C นาน 2 ชั่วโมง

4. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุ

การตรวจสอบลักษณะพื้นฐานของวัสดุตัวอย่างทำโดยใช้เครื่องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, รุ่น Phenom XL G2 Desktop SEM, Thermo Fisher Scientific, Netherland) เพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวของถ่านกัมมันต์และใช้เทคนิค SEM-EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุต่างๆที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง การวิเคราะห์สมบัติของวัสดุตัวอย่างด้วยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ทำโดยใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Reris Benchtop X-ray Diffractometer, Malvern PANalytical, Netherland) ใช้หลอดรังสีเอกซ์แอนโนดแบบคอปเปอร์ ($\lambda = 1.5406$) การวิเคราะห์ห่มู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในวัสดุตัวอย่างทำโดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (model Spectrum two, PerkinElmer, USA)

5. การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า

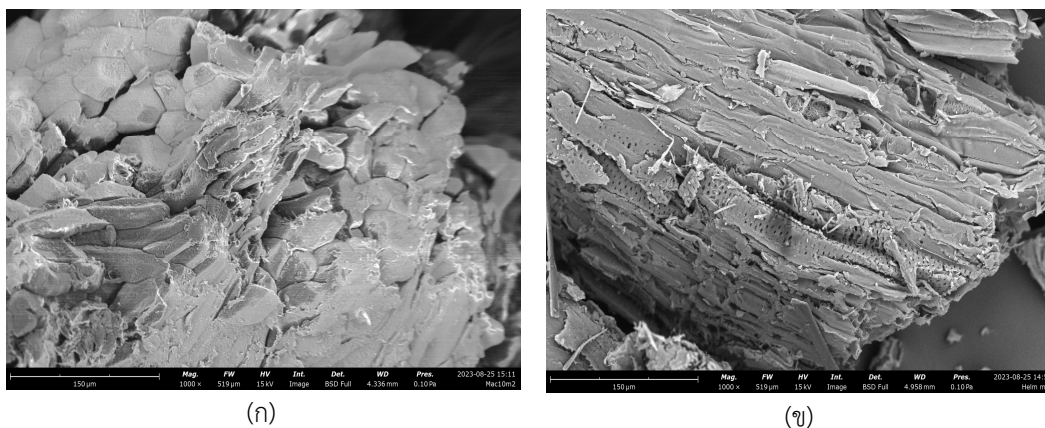
ทำการศึกษาสมบัติทางด้านไฟฟ้าเคมีของสารตัวอย่างโดยใช้ระบบเซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 อิเล็กโทรด โดยเครื่อง Autolab PGSTAT204 (Metrohm, Switzerland) ภายใต้อุณหภูมิห้อง โดยอิเล็กโทรดทำงาน (working electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าแกรสซิลิคาร์บอน (glassy carbon) ทำความสะอาดผิวหน้าด้วยผงอะลูมินาขนาด 0.5 μ m และล้างด้วยน้ำกลั่นให้สะอาดเตรียมโดยการผสมระหว่าง 20 mg รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และตัวทำละลาย DHF 0.5 mL จากนั้นนำไปผสมให้เข้ากันด้วยเทคนิคโซนิกเซชัน (sonication) นาน 1 ชั่วโมง นำสารละลายผสมที่ได้ปริมาณ 5 μ L หยดลงบน glassy carbon electrode จากนั้นนำไปทำให้แห้งด้วย UV-lamp (ทำซ้ำสองครั้ง) อิเล็กโทรดช่วย (auxiliary electrode) ใช้เป็นขดลวดแพลทินัม (Pt wire) และอิเล็กโทรดอ้างอิง (reference electrode) ใช้เป็น Ag/AgCl (1 M KCl) ทำการศึกษาในสารละลาย 5 mM Ferricyanide (Fe(CN)_6) ใน 0.1 M Potassium chloride (KCl) การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จากข้อมูลทั้งสองชนิดทำโดยการศึกษา electrochemical impedance โดยใช้ความถี่ในช่วง 0.01 Hz – 100 kHz และศึกษา cyclic voltammogram (CV) curve ที่ช่วงความต่างศักย์ระหว่าง -0.50 ถึง 1.20 V โดยใช้ scan rate เท่ากับ 0.1 V s⁻¹ ทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง

ผลการวิจัย

1. การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยSEM

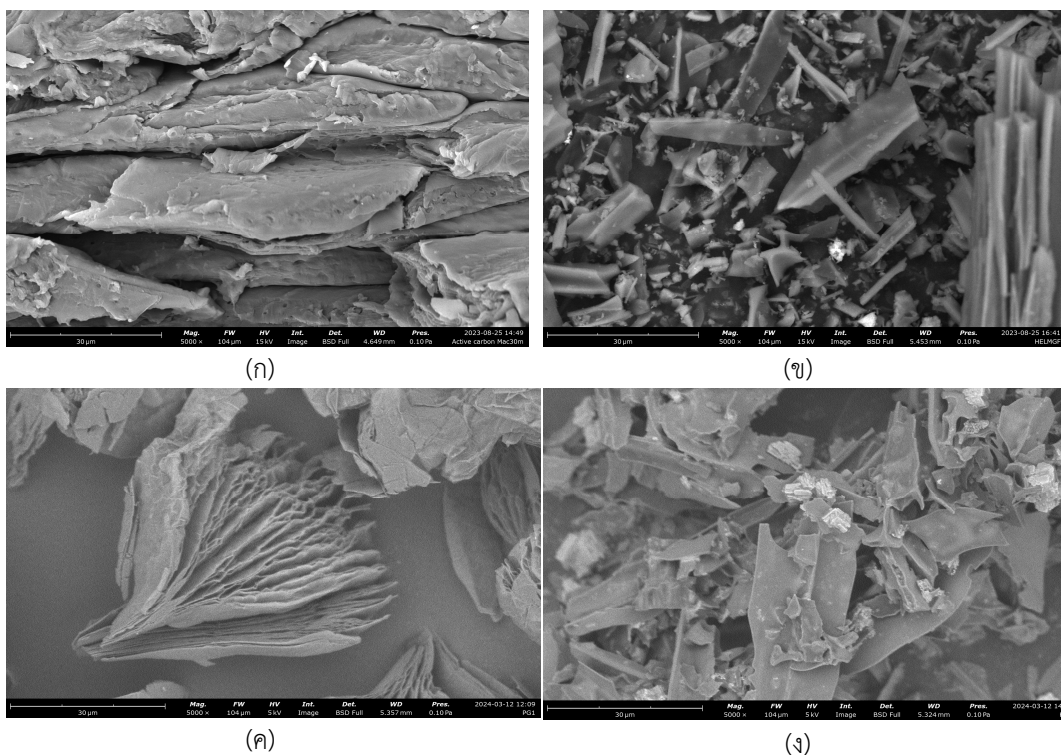
ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงเศษกะลาแมคคาเดเมียและผงเศษกัญชง ตรวจสอบด้วยกล้อง SEM ด้วยกำลังขยาย $\times 1000$ แสดงได้ดังภาพที่ 1 และลักษณะสัณฐานวิทยาของแกรไฟต์จากเศษกะลาแมคคาเดเมีย

และเศษกัญชง (ก-ข) รีตวิซ์แกรฟีนออกไซด์จากเศษกะลามะคาเดเมียและเศษกัญชง (ค-ง) ซึ่งตรวจสอบด้วยกล้อง SEM ด้วยกำลังขยาย x5000 แสดงได้ดังภาพที่ 2 ตามลำดับ



ภาพที่ 1 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ (ก) ผงเศษกะลามะคาเดเมีย และ (ข) ผงเศษกัญชง

การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM พบว่าลักษณะของผงแกรไฟต์ที่ได้จากการเผาผงของเศษกะลามะคาเดเมียและผงของเศษกัญชง มีลักษณะรูปร่างที่แตกต่างไปจากลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุตั้งต้นอย่างชัดเจน โดยผงแกรไฟต์จะมีลักษณะเป็นแผ่นที่มีรูพรุนขนาดเล็กกระจายอยู่ทั่วโครงสร้างจำนวนมาก และรีตวิซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมจากในขั้นตอนต่อมาจะแสดงลักษณะของแผ่นบาง ๆ ที่มีความหนาในระดับนาโนเมตรและไมโครเมตรอยู่จำนวนมาก แสดงว่าเทคนิควิธีการเตรียมที่ใช้ในการสังเคราะห์รีตวิซ์แกรฟีนออกไซด์นี้สามารถทำให้ได้วัสดุที่มีชั้นของความหนาในระดับนาโนเมตรและไมโครเมตรได้



ภาพที่ 2 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ (ก-ข) แกรไฟต์จากเศษกะลาแมคคาเดเมียและเศษกัญชง และ (ค-ง) รีตวิซ์แกรไฟต์จากเศษกะลามะคาเดเมียและเศษกัญชง ตามลำดับ

2. ผลการตรวจสอบองค์ประกอบด้วย SEM-EDS

จากการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีหลักๆที่อยู่ในวัสดุชีวมวลจากเศษกะลาแมคคาเดเมียและเศษกัญชง ตลอดจนแกรไฟต์และรีตวิซ์แกรไฟต์ที่เตรียมได้จากวัสดุชีวมวลทั้ง 2 ชนิด โดยใช้เทคนิค SEM-EDS ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 1

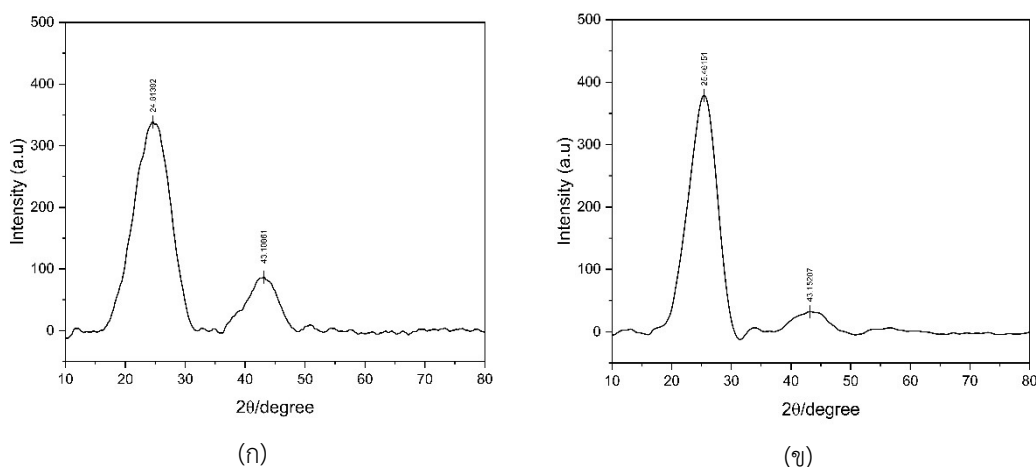
ตารางที่ 1 แสดงร้อยละขององค์ประกอบธาตุคาร์บอนและออกซิเจนที่ตรวจพบในวัสดุแต่ละชนิด

ชนิดของวัสดุ	ร้อยละขององค์ประกอบของธาตุที่ตรวจพบ	
	C	O
ผงเศษกะลาแมคคาเดเมีย	58.05	38.89
ผงเศษกัญชง	59.85	38.63
ผงแกรไฟต์จากเศษกะลาแมคคาเดเมีย	80.93	9.46
ผงแกรไฟต์จากเศษกัญชง	82.30	13.92
ผงรีตวิซ์แกรไฟต์จากเศษกะลาแมคคาเดเมีย	97.30	1.49
ผงรีตวิซ์แกรไฟต์จากเศษกัญชง	93.61	4.32

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS พบว่าสารตัวอย่างมีองค์ประกอบหลักคือ อะตอมธาตุคาร์บอน (C) และธาตุออกซิเจน (O) ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักที่สามารถใช้บอกถึงการกลายสภาพจากสารชีวมวลไปเป็นแกรไฟต์ได้เมื่อทำการเผาวัสดุชีวมวลที่สภาวะที่เหมาะสม โดยการเตรียมสารแกรไฟต์จากเศษกะลาแมคคาเดเมียก่อนเผา มีร้อยละของคาร์บอนและออกซิเจนเท่ากับ 58.05 และ 38.89 ตามลำดับ ซึ่งหลังเผาผงเศษกะลาแมคคาเดเมียที่สภาวะเหมาะสม พบว่าผลผลิตที่ได้มีร้อยละของอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนเท่ากับ 80.93 และ 9.46 ตามลำดับ สำหรับการเตรียมแกรไฟต์จากเศษกะลาแมคคาเดเมียพบว่าชีวมวลก่อนเผา มีปริมาณร้อยละของอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนเท่ากับ 59.85 และ 38.63 ตามลำดับ และหลังการเผาที่สภาวะที่เหมาะสมพบว่าผลผลิตที่ได้มีร้อยละของอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนเท่ากับ 82.30 และ 13.92 ตามลำดับ แสดงให้ทราบว่าที่สภาวะของการเผาชีวมวลนี้ มีการกลายสภาพจากวัสดุชีวมวลตามธรรมชาติไปเป็นสารประกอบแกรไฟต์ นอกจากนี้แล้วเมื่อทำการสังเคราะห์แกรไฟต์นอกไซด์และรีดิวซ์แกรไฟต์นอกไซด์จากผงแกรไฟต์ที่เตรียมได้จากเศษกะลาแมคคาเดเมียและเศษกะลาแมคคาเดเมีย เมื่อศึกษาองค์ประกอบพบว่ารีดิวซ์แกรไฟต์นอกไซด์ที่เตรียมได้จากเศษกะลาแมคคาเดเมียมีร้อยละของคาร์บอนและออกซิเจนเท่ากับ 97.30 และ 1.49 ตามลำดับ และรีดิวซ์แกรไฟต์นอกไซด์ที่เตรียมได้จากเศษกะลาแมคคาเดเมียมีร้อยละของคาร์บอนและออกซิเจนเท่ากับ 93.61 และ 4.32 ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่ารีดิวซ์แกรไฟต์นอกไซด์ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์มากขึ้นและมีองค์ประกอบของคาร์บอนที่สูงขึ้น ที่สามารถนำไปใช้งานในด้านไฟฟ้าเคมีได้

3. ผลการตรวจสอบองค์ประกอบด้วยSEM-EDS

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของรีดิวซ์แกรไฟต์นอกไซด์ ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 3



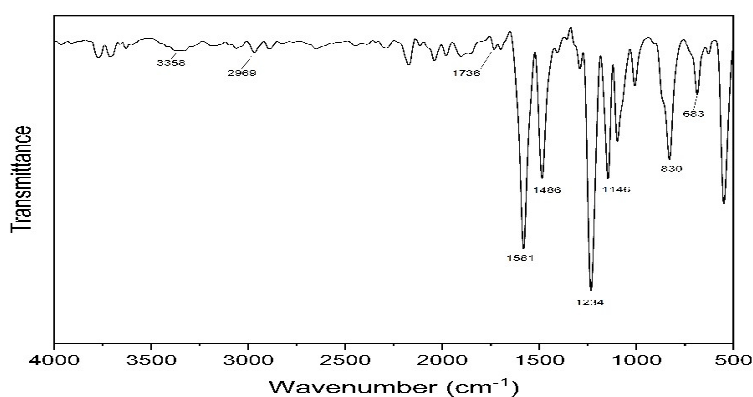
ภาพที่ 3 สเปกตรัมการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของ (ก) รีดิวซ์แกรไฟต์นอกไซด์จากเศษกะลาแมคคาเดเมีย และ (ข) รีดิวซ์แกรไฟต์นอกไซด์จากเศษกะลาแมคคาเดเมีย

4. โครงสร้างผลึกของแกรไฟต์มีความเป็นโครงสร้างผลึกมากกว่าแกรไฟต์ โดยพิจารณาจากความกว้างของพีคที่มุม 2θ ประมาณ $26-28^\circ$ และที่ 43° สอดคล้องกับระนาบ (002) และ (100) ตามลำดับ ที่แสดงลักษณะเฉพาะของแกรไฟต์ที่เป็นโครงสร้างระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจน [16-18] สำหรับ

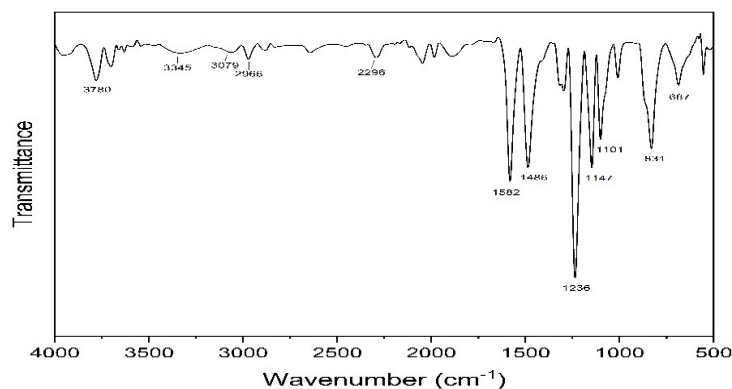
รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีแนวโน้มการเลื่อนของพีคไปทางมุม 2θ ที่ลดลง และพบว่ารีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์มีการพบพีคที่ 2θ ที่ 24.8 ซึ่งหากพีคปรากฏในช่วงมุม 2θ เท่ากับ 21-25 องศา แสดงถึงโครงสร้างผลึกเฉพาะของแกรฟีน ซึ่งเกิดจากโครงสร้างผลึกของคาร์บอนกับไฮโดรเจนของแกรฟีน และหากพีคปรากฏในช่วงมุม 2θ เท่ากับ 10-15 องศา จะแสดงถึงโครงสร้างผลึกเฉพาะของแกรฟีนออกไซด์ที่เกิดจากคาร์บอนกับออกซิเจน ส่วนช่วงมุม 2θ เท่ากับ 26-28 องศา จะแสดงลักษณะเฉพาะของแกรไฟต์ที่เป็นโครงสร้างระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจน [10-11, 23]

5. การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วย FTIR

จากผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันเฉพาะของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จากชีวมวลทั้ง 2 ชนิด โดยใช้เทคนิค FTIR สเปกตรัมของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมจากผงเศษกะลาแมคคาเดเมียและเศษผงกัญชง แสดงได้ดังภาพที่ 4



(ก)



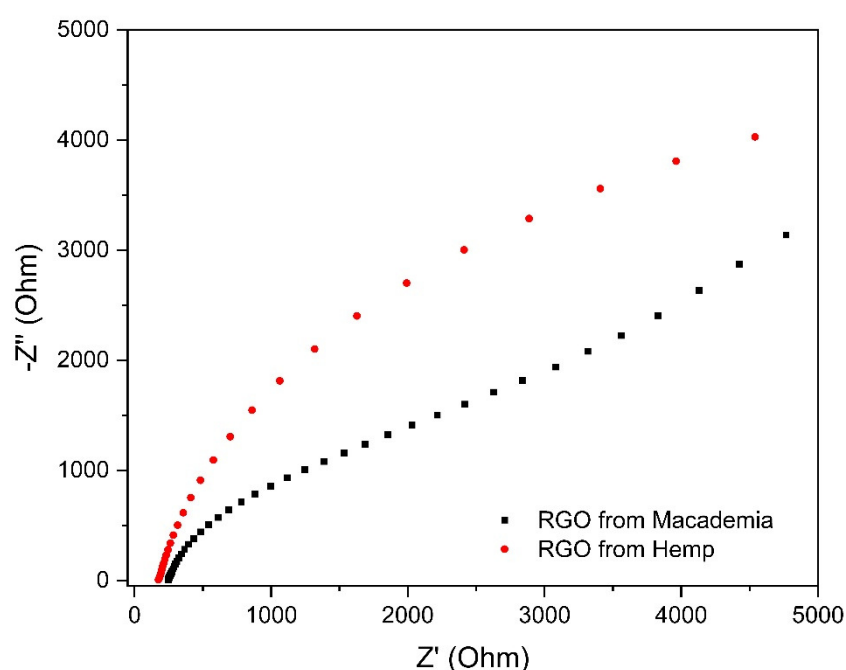
(ข)

ภาพที่ 4 สเปกตรัมการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR ของ (ก) รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จากเศษกะลาแมคคาเดเมีย และ (ข) รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จากเศษกัญชง

สเปกตรัมของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ แสดงพีคของการสั่นที่ความถี่ 2963 cm^{-1} (C-H stretching) ที่ความถี่ 1581 cm^{-1} (C=C stretching) และที่ความถี่ 1486 cm^{-1} (C-C stretching) ในวงแหวนอะโรมาติกตามลำดับ นอกจากนี้ยังแสดงการสั่นที่ความถี่ประมาณ 830 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$ bending) ในวงแหวนอะโรมาติก ส่วนการสั่นที่ความถี่ $3345\text{--}3358\text{ cm}^{-1}$ แสดงลักษณะที่สำคัญของหมู่ไฮดรอกซิล (OH Stretching) และที่ความถี่ประมาณ 1236 cm^{-1} แสดงการสั่นของหมู่ฟังก์ชันพันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจนของหมู่อีพอกซี (C-O epoxy) ที่ความถี่ 1146 cm^{-1} แสดงการสั่นของหมู่แอลคอกซี (C-O alkoxy) จากผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่างที่วิเคราะห์ทำให้ทราบได้ว่าเมื่อใช้แอล-แอสคอบิกเป็นสารรีดิวซ์ในสภาวะที่เป็นต่างของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ระยะเวลา 3 ชั่วโมง ก็มีความเพียงพอในการสังเคราะห์รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ [5, 11, 18]

6. การทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า

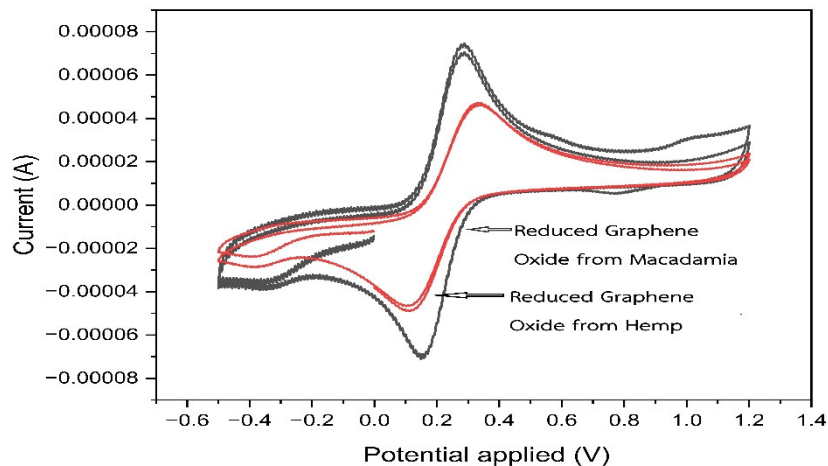
จากการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จากวัสดุชีวมวลทั้งสองชนิด ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 5



ภาพที่ 5 Electrochemical impedance spectra ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ที่เตรียมจาก (ก) จากเศษกะลาแมคคาเดเมีย และ (ข) เศษกล้วยง

จากการศึกษาอิมพีแดนซ์ ซึ่งเป็นค่าที่วัดการต้านทานของวงจรต่อกระแสไฟฟ้าที่ผ่านไป โดยศึกษาในช่วงความถี่ 0.01 Hz ถึง 0.1 MHz ภายใต้สภาวะ open circuit potential ของระบบเซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 อิเล็กโทรด ภายใต้สภาวะอุณหภูมิห้องพบว่ารีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมจากชีวมวลทั้ง 2 ชนิด มีค่าความต้านทานต่ำที่บริเวณความถี่สูง และมีค่าความต้านทานที่สูงขึ้นเมื่อใช้ความถี่ที่ลดลง แสดงว่ารีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้มีค่าความต้านทานต่ำและมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดี [21, 22]

จากการศึกษา cyclic voltammogram (CV) curve ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จากชีวมวลทั้งสองชนิด โดยใช้ในการเตรียม working electrode ในระบบเซลล์ไฟฟ้าแบบ 3 อิเล็กโทรด ภายใต้สภาวะอุณหภูมิห้อง โดยศึกษาในช่วงความต่างศักย์ -0.44 ถึง 1.20 V ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 6



ภาพที่ 6 Cyclic voltammetry ของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ที่เตรียมจาก (ก) จากเศษกะลาแมคคาเดเมีย (ข) และเศษกัญชง

จากภาพที่ 6 แสดงให้เห็นว่ารีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมจากชีวมวลทั้ง 2 ชนิด แสดงลักษณะกราฟแบบ typical quasi-rectangular shape โดยมีการเบี่ยงเบนเล็กน้อย (minor distortion) แสดงว่ารีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ใช้ในการเตรียมอิเล็กโทรดทำงานมีสมบัติของ EDLC (Electric Double Layer Capacitor) ที่ดีและมีประสิทธิภาพในการถ่ายโอนประจุได้ดี ซึ่งจากสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีนี้แสดงให้เห็นว่ารีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้สามารถนำไปใช้ในการประยุกต์ใช้สำหรับการทำ supercapacitor ต่อไปได้

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์แกรฟีนในรูปแบบของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จากชีวมวลเหลือทิ้งทางการเกษตร ได้แก่ เศษกะลาแมคคาเดเมียและเศษกัญชง เพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหลือทิ้งและสอดคล้องกับแนวคิดเศรษฐกิจหมุนเวียน ขั้นตอนแรกคือการแปรรูปชีวมวลให้เป็นวัสดุแกรไฟต์ผ่านกระบวนการคาร์บอนเซชันภายใต้สภาวะที่เหมาะสม จากนั้นทำการสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์จากผงแกรไฟต์ที่ได้โดยใช้วิธี Modified Hummer's Method และสุดท้ายทำการรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เป็นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์โดยใช้สารละลายกรดแอล-แอสคอร์บิกในสภาวะต่างที่ควบคุมค่า pH ให้อยู่ที่ 9.5 ± 0.5 จากผลการศึกษาสมบัติของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้มีปริมาณคาร์บอนสูงกว่า 93% จากผลการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา ลักษณะโครงสร้างธาตุองค์ประกอบหลักและหมู่ฟังก์ชัน บอกได้ว่าวิธีที่ใช้ในการเตรียมสามารถทำให้ได้รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์จากเศษชีวมวลเหลือทิ้งของทั้งเศษกะลาแมคคาเดเมียและเศษกัญชงได้ จากผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าพบว่ารีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่เตรียมได้จากชีวมวลทั้งสองชนิดมีความต้านทานไฟฟ้าต่ำ และมีความสามารถในการนำไฟฟ้าดี สะท้อนให้เห็นถึงศักยภาพในการนำวัสดุที่ได้ไปประยุกต์ใช้ในงานด้านพลังงาน โดยเฉพาะอย่าง

ยิ่งการประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitor) อย่างไรก็ตามงานวิจัยในอนาคตควรศึกษาผลกระทบของขนาดแผ่นแกรฟีนต่อการเก็บประจุ พร้อมทั้งเพิ่มการทดลองเกี่ยวกับสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ เช่น การวัดค่าสมรรถนะการเก็บพลังงานผ่านเทคนิค Cyclic Voltammetry (CV) และการวิเคราะห์การกักเก็บประจุผ่านเทคนิค Galvanostatic Charge-Discharge (GCD) เพื่อยืนยันสมบัติการเก็บพลังงานไฟฟ้าของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ เป็นต้น

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์วิจัยเกษตรพื้นที่สูง อำเภอเขาค้อ จังหวัดเพชรบูรณ์ ที่ให้ความอนุเคราะห์วัสดุดิบตัวอย่าง และศูนย์วิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเพชรบูรณ์ และคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม ที่เอื้อเฟื้ออุปกรณ์ เครื่องมือ และสถานที่ในการดำเนินงานวิจัย

References

- [1] Balandin, A., et al. (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, 8, 902-907.
- [2] Lee, C., et al. (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321, 385-388.
- [3] Zhou, X., et al. (2014). A review of Graphene Based Nanostructural Materials for Both Catalyst Supports and Metal-Free Catalysis in PEM Fuel Cell Oxygen Reduction Reactions. *Advanced Energy Materials*, 4(8), 1301523.
- [4] Shams, S. S., et al. (2015). Graphene Synthesis: A Review. *Materials Science-Poland*, 33(3), 566-578.
- [5] Razaq, A., et al. (2022). Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications. *Materials*, 15(3), 1012.
- [6] Nair, S. S., et al. (2021). Efficiency of Different Methods of Oxidation of Graphite: A Key Route of Graphene Preparation. *Graphene and 2D Materials Technologies*, 6, 1-11.
- [7] Supriyanto, G., et al. (2018). Graphene Oxide from Indonesian Biomass: Synthesis and Characterization. *BioResources*, 13(3), 4832-4840.
- [8] Gao, W. (2015). *Graphene oxide: Reduction recipes, spectroscopy, and applications*. Berlin: Springer
- [9] Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the american chemical society*, 80(6), 1339-1339.
- [10] Singh, R. K., et al. (2016). Graphene Oxide: Strategies for Synthesis, Reduction and Frontier Applications. *Rsc Advances*, 6, 64993-65011.
- [11] Chua, C. K., & Pumera, M. (2014). Chemical Reduction Of Graphene Oxide: A Synthetic Chemistry Viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 291-312.

- [12] Wang, Y., et al. (2016). Electrochemical Capacitors: Mechanism, Materials, Systems, Characterization and Applications. *Chemical Society Reviews*, 45(21), 5925-5950.
- [13] Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Materials for Electrochemical Capacitors. *Nature materials*, 7(11), 845-854.
- [14] Amaya, A., et al. (2007). Activated Carbon from Biomass Materials. *Bioresource Technology*, 98, 1635-1641.
- [15] Moonsri, P., et al. (2017). Production of Activated Carbon from Moldy Damaged Tamarind-Pod. *Applied Mechanic and Material*, 855, 137-142.
- [16] Kraszkiewicz, A., et al. (2019). Assessment of the Possibility of Using Hemp Biomass (*Cannabis Sativa* L.) for Energy Purposes: A Case Study. *Applied Sciences*, 9(20), 4437.
- [17] Moonsri, P., (2021). Properties of Macadamia Shell Charcoal Prepared by a Small Artificial Furnace. *Journal of Vocational Institute of Agriculture*, 5(1), 28-39. (in Thai)
- [18] Lu, X., et al. (2018). Biomass Carbon Materials Derived from Macadamia Nut Shells for High-Performance Supercapacitors. *Bulletin of Materials Science*, 41, 138.
- [19] Li, X., et al. (2019). Effects of Raw Materials on the Structures of Three Dimensional Graphene/Amorphous Carbon Composites Derived from Biomass Resources. *Research on Chemical Intermediates*, 45, 1131-1145.
- [20] Li, J., et al. (2019). Efficient Conversion of Lignin Waste to High Value Bio-Graphene Oxide Nanomaterials. *Polymer*, 11(4), 623.
- [21] He, Y., et al. (2013). An Overview of Carbon Materials for Flexible Electrochemical Capacitors. *Nanoscale*, 5(19), 8799-8820.
- [22] Zaaba, N. I., et al. (2017). Synthesis of Graphene Oxide Using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia engineering*, 184, 469-477.
- [23] Marcano, D. C., et al. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS nano*, 4(8), 4806-4814.
- [24] Dubin, S., et al. (2010). A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *ACS nano*, 4(7), 3845-3852.