

การประกอบแบตเตอรี่โซเดียมไอออนที่มีประสิทธิภาพสูงโดยใช้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่สังเคราะห์จากพอลิอะนิลีนเป็นวัสดุที่ใช้ทำเป็นขั้วแอโนด

ปณิทัต หาลิน^{1*}

วันที่รับ 31 มีนาคม 2564 วันที่แก้ไข 3 สิงหาคม 2564 วันตอบรับ 4 สิงหาคม 2564

บทคัดย่อ

วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนถูกสังเคราะห์โดยวิธีพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิอะนิลีนในรูพรุนระดับนาโนของวัสดุซิลิกา เพื่อใช้เป็นขั้วแอโนดราคาถูกในแบตเตอรี่โซเดียมไอออน วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนนั้นจะมีค่าการนำไฟฟ้าสูง มีปริมาณข้อบกพร่องจำนวนมากและมีความสามารถในการดูดซับโซเดียมไอออนได้ดีขึ้น จึงส่งผลให้วัสดุคาร์บอนดังกล่าวมีค่าการเก็บประจุสูงถึง 573 mA h g^{-1} ที่ 0.1 A g^{-1} และยังคงค่าการเก็บประจุสูงถึง 530 mA h g^{-1} หลังจากทำการทดสอบ 100 รอบ จากผลการทดลองที่ได้จะพบว่าวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนมีศักยภาพสูงในการนำมาใช้เป็นวัสดุที่ใช้เป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่โซเดียมไอออน โดยแบตเตอรี่โซเดียมไอออนที่ใช้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนเป็นขั้วแอโนดยังสามารถใช้เป็นต้นแบบของอุตสาหกรรมรถไฟฟ้าของประเทศอีกด้วย

คำสำคัญ : วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจน, แบตเตอรี่โซเดียมไอออน, พอลิอะนิลีน, ขั้วแอโนด

¹ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กรุงเทพฯ 10900 ประเทศไทย

* ผู้แต่ง, อีเมลล์: fscipths@ku.ac.th

Fabrication of High-Performance Sodium-Ion Batteries Based on Polyaniline-derived N-doped Mesoporous Carbon as Anode Material

Panitat Hasin ^{1*}

Received 31 March 2021, Revised 3 August 2021, Accepted 4 August 2021

Abstract

N-doped mesoporous carbon with high N content was prepared from in situ polymerized mesoporous silica-supported polyaniline (PANI) and was explored as a low-cost anode for sodium ion batteries. The N-doped samples possessed an enhanced electronic conductivity, rich defects, and improved Na⁺ adsorption capability, realizing the superior capacity of 573 mA h g⁻¹ at 0.1 A g⁻¹ and retaining 530 mA h g⁻¹ even after 100 cycles. As a consequence, N-doped mesoporous carbon shows great prospect for the application of sodium-ion battery anode material. Sodium-ion batteries based on polyaniline-derived N-doped mesoporous carbon can also be the prototype of an electric vehicle industry in the country.

Keywords : N-doped mesoporous carbon, Sodium-ion batteries, Polyaniline, Anode

¹ Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Ministry of Higher Education, Science, Research and Innovation, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

* Corresponding author, E-mail: fscipths@ku.ac.th

1. บทนำ (Introduction)

ในปัจจุบันงานการทหารได้อาศัยเทคโนโลยีต่าง ๆ มาประยุกต์ใช้ในงานด้านการทหารเพื่อเป็นเครื่องมือทุ่นแรงและลดภาระบรรทุกของทหารในการเดินเท้าลาดตระเวนในพื้นที่เสี่ยงภัยต่าง ๆ จากเดิมที่ต้องมีการแบกสัมภาระ ทั้งอาหาร อาวุธปืน เครื่องกระสุนเครื่องมือสื่อสาร และแบตเตอรี่ด้วยการลดขนาดและน้ำหนักของแบตเตอรี่ ทำให้ทหารมีขีดความสามารถในการเคลื่อนที่ได้คล่องตัวยิ่งขึ้นลดอาการล้าจากการแบกน้ำหนักและลดห้วงเวลาในการชาร์ตพลังงานไฟฟ้าเข้าแบตเตอรี่ของอุปกรณ์ต่าง ๆ นอกจากนี้ การพัฒนาแบตเตอรี่ให้มีอายุการใช้งานนานขึ้นเพื่อตอบสนองภารกิจด้านความมั่นคงทางทหารจากการปฏิบัติงานในพื้นที่ห่างไกลจากโครงข่าย สายไฟฟ้า แบตเตอรี่ชนิดที่เป็นแบตเตอรี่ที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้สามารถนำไปใช้งานได้หลากหลาย เช่น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่พกพาได้โครงข่ายไฟฟ้าอัจฉริยะ และรถพลังงานไฟฟ้า ก็มีความต้องการมากยิ่งขึ้น [1]

การพัฒนาเทคโนโลยีที่รวดเร็วในปัจจุบัน อุปกรณ์กักเก็บพลังงานเชิงเคมีไฟฟ้า ยกตัวอย่างเช่น แบตเตอรี่ลิเทียมไอออน (Lithium-ion batteries; LIBs) แบตเตอรี่โซเดียมไอออน (Sodium-ion batteries; SIBs) และแบตเตอรี่สังกะสี (Zinc batteries) มีความต้องการเพื่อใช้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ เป็นอย่างมาก ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องพัฒนาวัสดุที่มีประสิทธิภาพในการกักเก็บและแปรรูปพลังงานเพื่อแก้ไขปัญหาการขาดแคลนพลังงานของโลกและปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม [2] โดยตั้งแต่ปี ค.ศ. 1991 แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนได้ถูกวางจำหน่ายเชิงการค้าและถูกนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ เนื่องจากแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนมีความสามารถในการกักเก็บพลังงานได้มากและมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน [3] แต่อย่างไรก็ตามในทศวรรษที่ผ่านมาพบว่าปริมาณโลหะลิเทียมที่นำมาใช้ในการผลิตแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนขนาดใหญ่ เพื่อนำมาใช้ในระบบกักเก็บพลังงานแบบติดตั้งอยู่กับที่จะมีค่ามากกว่าปริมาณของโลหะลิเทียมที่มีอยู่บนเปลือกโลก (0.0065%) [4] ในขณะที่เดียวกันโลหะ

ลิเทียมไม่ได้มีอยู่ทุก ๆ บริเวณบนเปลือกโลกจึงส่งผลให้การนำแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนไปใช้ในระบบกักเก็บพลังงานแบบติดตั้งอยู่กับที่มีข้อจำกัด [5] เมื่อเร็ว ๆ นี้ แบตเตอรี่โซเดียมไอออนถือเป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดหนึ่งที่มีศักยภาพในการนำมาใช้แทนแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนเนื่องจากโลหะโซเดียมสามารถหาได้ง่ายและมีปริมาณมากบนเปลือกโลกรวมทั้งยังเป็นโลหะที่มีราคาถูกอีกด้วย [6]

แต่อย่างไรก็ตาม กราไฟท์ที่ถูกนำมาใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนเชิงพาณิชย์จะมีความการเกิด Lithiation/delithiation ที่ต่ำ [8] จึงทำให้กราฟไฟท์เป็นวัสดุที่ไม่เหมาะสมต่อการนำมาใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่โซเดียมไอออนเพราะโซเดียมไอออนมีขนาดใหญ่กว่าลิเทียมไอออน (Na^+ 0.204 nm, Li^+ 0.152 nm) [9] จึงทำให้การแทรกเข้าของโซเดียมไอออนในโครงสร้างของกราฟไฟท์เกิดขึ้นได้ยากดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทำการพัฒนาวัสดุที่มีความสามารถในการกักเก็บพลังงานมาก มีราคาถูก และมีอัตราการเกิด Sodiation/desodiation ที่เร็ว เพื่อนำมาทำเป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่โซเดียมไอออน ในบรรดาวัสดุคาร์บอน เช่น คาร์บอนอสัณฐาน กราไฟท์ และกราฟีน วัสดุคาร์บอน ที่มีรูพรุนในระดับนาโน (Mesoporous carbon) ถือเป็นวัสดุคาร์บอนชนิดหนึ่งที่มีศักยภาพสูงในการนำมาใช้ทำเป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่โซเดียมไอออน เนื่องจากวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนมีปริมาณรูพรุนมาก มีพื้นที่ผิวสูง มีความเสถียรเชิงโครงสร้างที่ดี มีความสามารถในการอัดและคายประจุที่สูงและมีราคาถูก [10]

แต่อย่างไรก็ตาม การที่โครงสร้างของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนมีความเป็นกราฟไฟท์ต่ำ จึงส่งผลให้วัสดุคาร์บอนดังกล่าวมีความการนำไฟฟ้า มีความประสิทธิภาพคูลอมบ์ (Coulombic efficiency) สามารถอัดและคายประจุที่ไม่ดี [11] ดังนั้น เพื่อเป็นการแก้ปัญหาดังกล่าวนักวิจัยส่วนใหญ่จึงทำการควบคุมสัณฐานวิทยา [12] ควบคุมขนาดอนุภาค [13] เจือเฮเทอโรอะตอม (Heteroatom) [14]

และเพิ่มความพรุน [15] เพื่อเพิ่มบริเวณเร่ง (Active site) บริเวณบกพร่อง (Defect) และช่องว่าง (Void) เพื่อเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุและความสามารถในการอัดและคายประจุ [16] ซึ่งการเจือธาตุไนโตรเจนถือเป็นวิธีที่มีศักยภาพวิธีหนึ่งในการเพิ่มบริเวณเร่งและค่าการนำไฟฟ้าเนื่องจากธาตุไนโตรเจนเป็นธาตุที่สามารถให้อิเล็กตรอนแก่โครงสร้างของคาร์บอนได้ [17]

โดยเทคนิคที่นักวิจัยส่วนใหญ่ใช้ในการเจือธาตุไนโตรเจนคือ Pyrolysis [18], Hydrothermal [19] และ Ammonia treatment [20] แต่อย่างไรก็ตามวิธีดังกล่าวจะทำให้ได้วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่มีโครงสร้างไม่เป็นระเบียบในงานวิจัยชิ้นนี้จะใช้พอลิอะนิลีน (Polyaniline) เป็นแหล่งของไนโตรเจนสำหรับการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนเนื่องจากพอลิอะนิลีนมีอัตราส่วนของธาตุ N/C สูง (0.167) และมีมวลโมเลกุลมากซึ่งเป็นการลดความเสี่ยงในการสูญเสียธาตุไนโตรเจนในขั้นตอนการเผา ยิ่งไปกว่านั้น การที่งานวิจัยชิ้นนี้ได้ทำการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนในรูพรุนระดับนาโนของวัสดุซิลิกานอกจากจะทำให้ได้วัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ขึ้นมีพื้นที่ผิวสูงแล้วยังทำให้วัสดุคาร์บอนที่ได้มีปริมาณไนโตรเจนสูงอีกด้วยเนื่องจากรูพรุนที่เล็กมากในระดับนาโนของวัสดุซิลิกาจะไปขัดขวางการสลายตัวของพอลิอะนิลีน [21]

ดังนั้นงานวิจัยชิ้นนี้มีจุดประสงค์ในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงเคมีไฟฟ้าที่มีประสิทธิภาพสูงของวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนโดยใช้พอลิอะนิลีนเป็นแหล่งของคาร์บอนและไนโตรเจนเพื่อใช้ทำเป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่โซเดียมไอออน จากข้อดีข้างต้นจึงส่งผลให้ วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนมีความมีความสามารถในการอัด/คายประจุที่สูงขึ้น จึงทำให้วัสดุนาโนคอมโพสิตดังกล่าวมีศักยภาพสูงในการนำมาใช้ทำเป็นขั้วแอโนดสำหรับการพัฒนาแบตเตอรี่โซเดียมไอออนให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น งานวิจัยชิ้นนี้จึงเป็นการพัฒนา

วัสดุที่ใช้ทำเป็นขั้วแอโนดในแบตเตอรี่โซเดียมไอออนในระดับห้องปฏิบัติการที่มีความเป็นไปได้ในเชิงพาณิชย์อีกด้วย

2. วิธีการวิจัย/ทดลอง (Method)

2.1 สังเคราะห์วัสดุซิลิกาที่มีรูพรุนในระดับนาโน (SBA-15 Mesoporous silica) ที่ถูกปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่เอมีนเป็นองค์ประกอบ (Organodiamine group)

ละลาย Pluronic® 123 จำนวน 4 กรัม ในสารละลายกรด HCl เข้มข้น ปริมาตร 20 มิลลิลิตร และน้ำกลั่น ปริมาตร 130 มิลลิลิตร จากนั้นให้ความร้อนแก่สารละลายที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งเติม Tetraethyl orthosilicate (TEOS) จำนวน 8.5 กรัม ลงไป และคนสารละลายเป็นเวลา 20 ชั่วโมง แล้วนำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรองวัสดุซิลิกาที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ได้และล้างด้วยน้ำกลั่นปริมาณมากเสร็จแล้วนำสารที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้จำนวน 4 กรัม คนในสารละลายของ Hexamethyldisilazane/toluene (5 มิลลิลิตร/60 มิลลิลิตร) เป็นเวลา 18 ชั่วโมง เพื่อทำการเคลือบพื้นผิวด้านนอกของวัสดุซิลิกาที่มีรูพรุนในระดับนาโนด้วยหมู่ Trimethylsilyl (-SiMe₃) จากนั้นนำไปเหวี่ยงเพื่อแยกเอาตะกอนออกมาและนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการกำจัดเอา Pluronic® 123 ออกโดยการนำสารที่เตรียมได้จำนวน 5 กรัม คนในตัวทำละลายของ Diethyl ether และ Ethanol (อัตราส่วน 1:1) ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการนี้จะทำให้พื้นผิวด้านนอกของวัสดุซิลิกาที่มีรูพรุนในระดับนาโนถูกเคลือบด้วยหมู่ -Me ได้สารที่มีชื่อว่า Me-SBA-15 จากนั้นทำการเคลือบผิวชั้นในของวัสดุซิลิกาที่มีรูพรุนในระดับนาโนด้วยสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่เอมีนเป็นองค์ประกอบ (Organodiamine groups) โดยการคน Me-SBA-15 จำนวน 0.1 กรัม ในสารละลายของ *N*-(2-aminoethyl) -3-aminopropyl

Trimethoxysilane ปริมาตร 1.0 มิลลิลิตร และ Anhydrous Toluene ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 18 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นล้างสารที่ได้ด้วย Ethanol ปริมาณมาก อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการนี้ จะทำให้พื้นผิวด้านนอกของวัสดุซิลิกาที่มีรูพรุนในระดับนาโนถูกเคลือบด้วยหมู่ -Me และพื้นผิวด้านในถูกเคลือบด้วยหมู่ -NR₂ (Alkyldiamine groups) โดยสารที่สังเคราะห์ได้จากขั้นตอนนี้มีชื่อเรียกว่า SBA-15/Diamine

2.2 สังเคราะห์ Polyaniline (PANI) ในรูพรุนของ SBA-15 (PANI/SBA-15)

นำ SBA-15/Diamine จำนวน 100 มิลลิกรัม ใส่ลงในสารละลายกรด HCl เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ที่ประกอบด้วย Sodium Persulfate จำนวน 600 มิลลิกรัม หลังจากนั้นคนสารผสมดังกล่าวเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้องเสร็จแล้วล้าง Persulfate ส่วนเกินออกด้วยน้ำกลั่นปริมาณมากแล้วนำไปเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนออกมาเมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการนี้จะได้สารที่มีชื่อเรียกว่า SBA-15/Diammonium-persulfate จากนั้น คนสารที่ได้ในสารละลายของ Aniline ปริมาตร 150 ไมโครลิตร และกรด HCl เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ในอ่างน้ำแข็งที่ อุณหภูมิ 0-4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อทำการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนในรูพรุนของวัสดุซิลิกา (SBA-15) โดยสามารถสังเกตได้จากการเปลี่ยนสี ของสารตัวอย่างจากสีขาวเป็นสีเขียวเสร็จแล้วล้างสารที่ได้ด้วย Acetone และ Ethanol (อัตราส่วน 1:1) ปริมาณมาก แล้วคนสารที่ได้ด้วยสารละลาย Ammonia เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 10 มิลลิลิตร เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และล้างด้วยน้ำกลั่นปริมาณมาก พร้อมทั้งทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง หลังจากเสร็จสิ้นขั้นตอนนี้จะได้สารที่มีชื่อว่า PANI/SBA-15

2.3 เฝ้า PANI/SBA-15

เฝ้า PANI/SBA-15 ภายใต้บรรยากาศของ Argon ที่มีอัตราการไหล 30 มิลลิลิตร/นาที่ ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และ 300 องศาเซลเซียส (อัตราการเพิ่ม

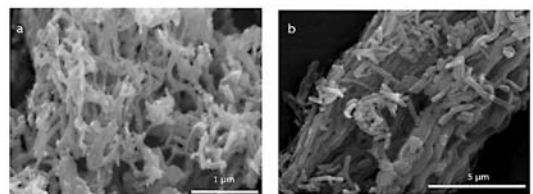
อุณหภูมิ 1 องศาเซลเซียส/นาที่) นาน 2 ชั่วโมง ในแต่ละอุณหภูมิจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 800 องศาเซลเซียส (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส/นาที่) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.4 กำจัดวัสดุซิลิกาที่มีรูพรุนในระดับนาโนออกจากวัสดุคาร์บอน

นำวัสดุคาร์บอนที่เผาแล้วจำนวน 0.002 กรัม คนในสารละลาย NaOH เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 200 มิลลิลิตร เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง แล้วตั้งทิ้งไว้เพื่อให้วัสดุคาร์บอนตกตะกอนลงมาที่ก้นขวด จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปเหวี่ยงด้วยน้ำกลั่นเพื่อปรับค่า pH ให้เป็นกลางเสร็จแล้วล้างสารที่ได้ด้วย Ethanol แล้วนำไปอบเพื่อทำให้แห้ง

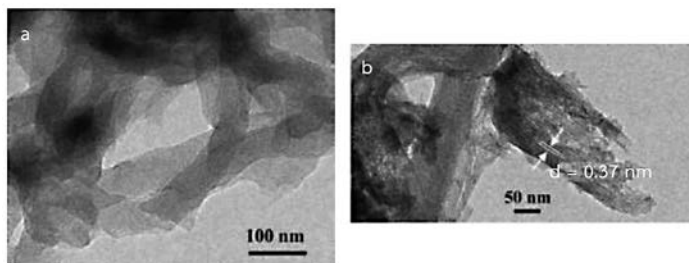
3. ผลการวิจัยและอภิปรายผล (Results and discussion)

สัณฐานวิทยาของวัสดุซิลิกาที่มีรูพรุนในระดับนาโน (SBA-15 Mesoporous silica) จึงถูกนำมาตรวจสอบโดยใช้เทคนิค Field-Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบ (รูปที่ 1(a) - รูปที่ 1(b)) จากภาพถ่าย SEM ของ N-MC วัสดุคาร์บอน N-MC มีลักษณะเป็นเส้นยาวและเชื่อมต่อกันเป็นร่างแหอย่างไม่เป็นระเบียบโดยมีความยาวเฉลี่ยประมาณ 0.35 μm ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับ SBA-15 ที่นำมาใช้เป็นสารต้นแบบ ดังแสดงในรูปที่ 1 (b) ซึ่งลักษณะเป็นเส้นยาวเช่นเดียวกัน



รูปที่ 1 ภาพถ่าย SEM ของ (a) N-MC และ (b) SBA-15

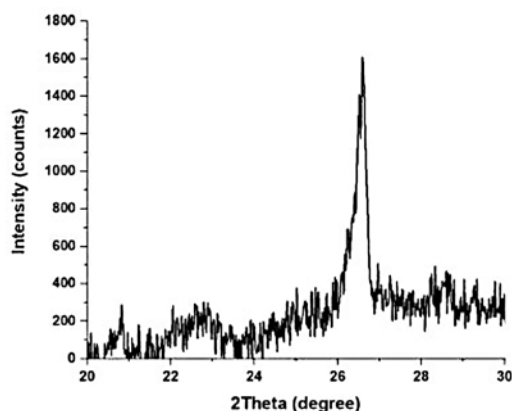
ภาพถ่าย TEM ของ N-MC ถูกแสดงดังรูปที่ 2 (a) สัณฐานวิทยาของวัสดุคาร์บอนที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรงเชื่อมต่อกันนอกจากนี้ภาพถ่าย High-resolution TEM



รูปที่ 2 ภาพถ่าย TEM ของ (a) กำลังขยายต่ำ และ (b) กำลังขยายสูง ของ N-MC

(HRTEM) (รูปที่ 2 (b)) ยังแสดงระนาบแลตทิซ (Lattice fringe) ที่มีระยะห่างเท่ากับ 0.37 nm ซึ่งระยะห่างระหว่างระนาบดังกล่าวสอดคล้องกับระนาบ (002) ของวัสดุคาร์บอน [1]

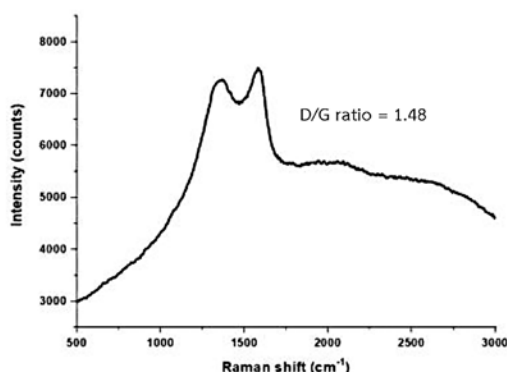
ความเป็นผลึกของวัสดุคาร์บอนสามารถวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค X-ray diffraction (XRD) จากรูปที่ 3 กราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุคาร์บอนทุกชนิดจะปรากฏพีคที่ตำแหน่ง $2\theta \approx 26.5^\circ$ ซึ่งคือ พีคของคาร์บอนระนาบ (002) ยิ่งไปกว่านั้นเมื่อเปรียบเทียบพีคของคาร์บอนระนาบ (002) ของกราฟไฟท์ จะเห็นได้ว่าพีคคาร์บอนของกราฟไฟท์ปรากฏที่ตำแหน่ง $2\theta \approx 26^\circ$ และมีระยะห่างระหว่างระนาบ ($d_{(002)}$) เท่ากับ 0.336 nm ซึ่งสามารถใช้เป็นค่าอ้างอิงเพื่อเปรียบเทียบความเป็นผลึกของวัสดุคาร์บอนชนิดต่าง ๆ ได้ จากผลการทดลองที่ได้พบวาระยะห่างระหว่างระนาบ ($d_{(002)}$) ของวัสดุ N-MC จะมีค่าเท่ากับ 0.332 nm ซึ่งมีค่าแตกต่างจากกราฟไฟท์ซึ่งสามารถบ่งบอกได้ว่าวัสดุคาร์บอนดังกล่าว



รูปที่ 3 กราฟ XRD ของ N-MC

มีโครงสร้างอสัณฐานหรือมีข้อบกพร่องในโครงสร้างคาร์บอนมากดังนั้นจึงเป็นประโยชน์มากต่อการนำวัสดุคาร์บอนดังกล่าวมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีในขั้วแคโทดหรือแอโนดของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

เทคนิค Raman Spectroscopy ใช้ในการวิเคราะห์ชนิดของคาร์บอนและข้อบกพร่องของโครงสร้างคาร์บอน จากกราฟรามานของวัสดุ N-MC (รูปที่ 4) ปรากฏพีคอยู่ 2 พีค นั่นก็คือ D-band และ G-band ที่มีเลขคลื่นเท่ากับ 1355 cm^{-1} และ 1580 cm^{-1} ตามลำดับ โดยที่ D-band บ่งบอกถึงข้อบกพร่องหรือ sp^3 - คาร์บอนอะตอมในโครงสร้างของคาร์บอน ในขณะที่ G-band บ่งบอกถึงโครงสร้างกราฟไฟท์ หรือ sp^2 - คาร์บอนอะตอมใน



รูปที่ 4 กราฟ Raman ของ N-MC

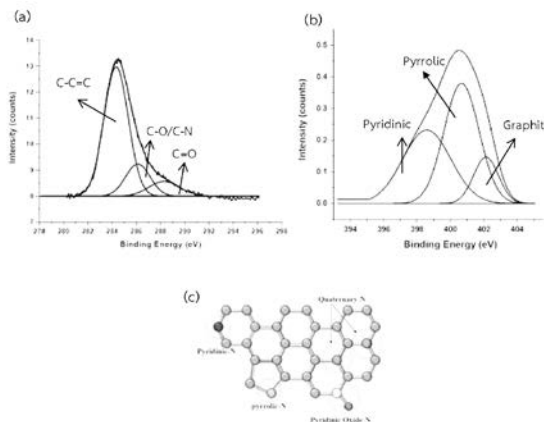
โครงสร้างของคาร์บอนซึ่งความเป็นผลึกของวัสดุคาร์บอนนั้นสามารถวิเคราะห์ได้จากอัตราส่วนของพื้นที่ใต้กราฟระหว่าง D-band กับ G-band (I_D/I_G) หมายความว่า ถ้า I_D/I_G มีค่าน้อย วัสดุคาร์บอนนั้นจะมีโครงสร้างคล้ายกราฟไฟท์มาก จากรูปที่ 4 จะเห็นได้ว่าอัตราส่วนระหว่าง I_D/I_G

โครงสร้างของคาร์บอนซึ่งความเป็นผลึกของวัสดุคาร์บอนนั้นสามารถวิเคราะห์ได้จากอัตราส่วนของพื้นที่ใต้กราฟระหว่าง D-band กับ G-band (I_D/I_G) หมายความว่า ถ้า I_D/I_G มีค่าน้อย วัสดุคาร์บอนนั้นจะมีโครงสร้างคล้ายกราฟไฟท์มาก จากรูปที่ 4 จะเห็นได้ว่าอัตราส่วนระหว่าง I_D/I_G ของ N-MC มีค่าเท่ากับ 1.48 จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าวัสดุคาร์บอนจะมีโครงสร้างอสัณฐานหรือมีข้อบกพร่องในโครงสร้างคาร์บอนมากซึ่งผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman Spectroscopy จะมีความสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction

เทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) ถูกใช้เพื่อวิเคราะห์ชนิดของคาร์บอนและไนโตรเจนบนพื้นผิวของวัสดุคาร์บอน พีค C 1s ของวัสดุคาร์บอนประกอบด้วยหลายพีคย่อยนั่นคือ C-C=C (284.3 eV), C-O/C-N (286.0 eV) และ C=O (286.9 eV) ดังแสดงในรูปที่ 5(a) โดยที่อัตราส่วนระหว่าง C-C=C/C-O,C=O ในวัสดุคาร์บอนสามารถวิเคราะห์ได้จากพื้นที่ใต้พีคย่อยของ C 1s ซึ่งผลการวิเคราะห์พบว่าวัสดุ N-MC มีอัตราส่วนระหว่างปริมาณของ C-C=C/C-O,C=O เท่ากับ 1.40 ซึ่งจะเห็นได้ว่าวัสดุ N-MC มีปริมาณ C-C=C มากกว่า C-O และ C=O จึงส่งผลให้วัสดุ N-MC มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้นซึ่งจะช่วยให้อิเล็กทรอนิกส์สามารถเคลื่อนที่ผ่านโครงสร้างของคาร์บอนได้ดีขึ้น สำหรับพีค N 1s ประกอบด้วยพีคสามพีคย่อยที่มีพลังงานยึดเหนี่ยว

เท่ากับ 398.3, 400.1 และ 401.2 eV ดังแสดงในรูปที่ 5 (b) ซึ่งบ่งบอกถึงชนิดของไนโตรเจน ที่แตกต่างกันคือ Pyridinic N, Pyrrolic N และ Graphitic N ตามลำดับ (รูปที่ 5 (c)) จากผลการทดลอง ดังกล่าวจะเห็นว่าไนโตรเจนได้ถูกเจือลงในโครงสร้างของคาร์บอนจริง นอกจากนี้ปริมาณของ Pyridinic N กับ Graphitic N ที่วิเคราะห์ได้จากพื้นที่ใต้พีคย่อย N 1s ของวัสดุ N-MC นั้นมีค่าเท่ากับ 53 % (น้ำหนักอะตอม) ตามลำดับ พบว่า Pyridinic N และ Graphitic N มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีสูง [14] ดังนั้นการที่วัสดุ N-MC มีปริมาณ Pyridinic N และ Graphitic N ที่มากนั้น จะทำให้วัสดุคาร์บอนดังกล่าวมีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาที่ดีด้วย

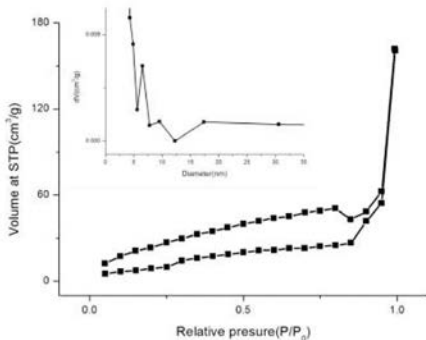
พื้นที่ผิวปริมาตรและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของ MC, Co-MC และ Ni-MC ที่ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Nitrogen Porosimetry จากรูปที่ 6 พื้นที่ผิวของ N-MC มีค่าเท่ากับ 100.76 m^2/g นอกจากนี้ไอโซเทอม การดูดซับการคายออกของไนโตรเจนบนวัสดุคาร์บอน N-MC ที่แสดงดังรูปที่ 6 จัดอยู่ในประเภทไอโซเทอมแบบ IV โดยจะมี Hysteresis Loop ในช่วงความดัน (P/P₀) ระหว่าง 0.40-0.70 ซึ่ง Hysteresis Loop เกิดจากการควบแน่นของแก๊สไนโตรเจนในรูพรุนที่มีขนาดในระดับนาโนของวัสดุคาร์บอน N-MC จึงเป็นการบ่งบอกว่าวัสดุคาร์บอนที่สังเคราะห์ขึ้นนี้มีรูพรุนอยู่ในช่วง 2-50 nm (Mesopore)



รูปที่ 5 กราฟ XPS ของ (a) C 1s, (b) N 1s ในสารตัวอย่าง N-MC และ (c) ไนโตรเจนแต่ละชนิดในโครงสร้างของคาร์บอน

รูปที่ 6 (Inset) แสดงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนบนวัสดุคาร์บอน N-MC วัสดุ Co-MC และ Ni-MC มีขนาดรูพรุนประมาณ 3.8 nm เพียงขนาดเดียวเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุคาร์บอนดังกล่าวมีการกระจายตัวของรูพรุนที่แคบ นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาปริมาตรรูพรุนบนวัสดุคาร์บอน N-MC พบปริมาตรรูพรุนของวัสดุ N-MC ($0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$) มีค่ามากซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุคาร์บอน N-MC มีความแข็งแรงเชิงกลมาก โดยจะส่งผลให้รูพรุนเกิดการหดตัวได้น้อยลงระหว่างกระบวนการเผา

ไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry: CV) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาหลักการเก็บโซเดียมไอออน



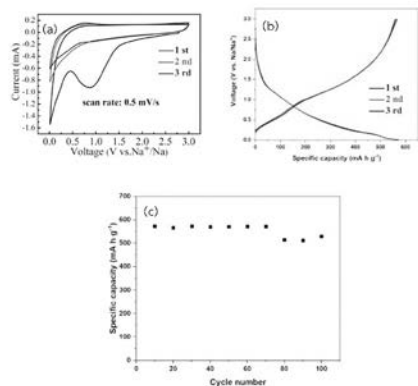
รูปที่ 6 โยโซเทอมการดูดซับ-การคายออก และการกระจายของขนาดรูพรุนของ N-MC (Inset)

โดยทำการทดลองในช่วงความต่างศักย์ระหว่าง 0.01 และ 3 V โดยกราฟ CV 3 รอบแรกของ N-MC ถูกแสดงในรูปที่ 7 (a) พิกขนาดใหญ่ที่ 0.9 V ในการกวาดความต่างศักย์ไปทางคาโทดในรอบแรก โดยพิกดังกล่าว เกิดจากการสลายตัวของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้และการเกิดฟิล์มอินเทอร์เฟซที่เป็นของแข็ง (Solid - electrolyte interphase: SEI) นอกจากนี้ ปรากฏพิกที่ความต่างศักย์ต่ำ ($\approx 0 \text{ V}$) ซึ่งเกิดจากกระบวนการแทรกเข้าของ Na^+ เข้าไปยังรูพรุนที่มีขนาดเล็ก (Micropore) ของคาร์บอนและกระบวนการแทรกเข้าดังกล่าวยังคงเกิดขึ้นในรอบต่อไปแสดงให้เห็นว่ากระบวนการแทรกเข้าของ Na^+ เป็นกระบวนการผันกลับได้ ยิ่งไปกว่านั้นกราฟ CV ในรอบต่าง ๆ ยังมีรูปร่างคงเดิมไม่เปลี่ยนแปลงแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของ N-MC สามารถย้อนกลับได้เป็นอย่างดี จากกราฟ

CV ยังพบพิกแอโนดิก (Anodic peak) ที่กว้างในช่วง 0.1-1.0 V ในทุก ๆ รอบ ซึ่งพิกดังกล่าวจะเกิดจากกระบวนการที่โซเดียมไอออนเคลื่อนออกจากโครงสร้างของ N-MC โดยจะเกิดขึ้นในช่วงความต่างศักย์ที่กว้าง

รูปที่ 7 (b) แสดงกราฟกัลวานอสแตติกชาร์จ/ดิสชาร์จ (Galvanostatic charge/discharge) 3 รอบแรกของ N-MC ที่ 0.1 A g^{-1} โดยความสามารถในการปล่อยประจุของขั้วไฟฟ้าที่ทำมาจาก N-MC จะมีค่า 573 mA h g^{-1} และมีค่าประสิทธิภาพคูลอมบ์ (Coulombic efficiency) เริ่มต้น 97.6% แสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของ N-MC สามารถย้อนกลับได้เป็นอย่างดี ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากเทคนิค CV นอกจากนี้ การที่ N-MC มีพื้นที่ผิวสูง จึงเป็นสาเหตุทำให้ N-MC มีค่าประสิทธิภาพคูลอมบ์ (Coulombic efficiency) เริ่มต้นสูง

เพื่อที่จะประเมินความเสถียรของ N-MC รูปที่ 7 (c) แสดงผลการทดลองที่ได้จากการทดสอบความเสถียรที่ 0.1 A g^{-1} จากผลการทดลองที่ได้จะพบว่า ค่าการเก็บประจุจะลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และยังคงค่าการเก็บประจุที่ 530 mA h g^{-1} หลังจากทำการทดสอบเป็นจำนวน 100 รอบ การที่ค่าการเก็บประจุลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เกิดมาจากการสลายตัวของสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะเหนี่ยวนำทำให้เกิดเป็นฟิล์มพอลิเมอร์คล้ายเจลบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า ยิ่งไปกว่านั้นขั้วไฟฟ้าจะถูกกระตุ้นจากปฏิกิริยาเชิงเคมีไฟฟ้าที่เกิดขึ้น นอกจากนี้การเจือฮาตุ N



รูปที่ 7 (a) กราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าที่ทำมาจาก N-MC, (b) กราฟกัลวานอสแตติกชาร์จ/ดิสชาร์จของ N-MC ที่ 0.1 A g^{-1} และ (c) การทดสอบความเสถียรของ N-MC

จะเหนียวนำทำให้เกิดข้อบกพร่อง (Defect) และบริเวณเร่งปฏิกิริยา (Active site) ที่สามารถสัมผัสกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้เป็นอย่างดี จากเหตุผลที่กล่าวไปข้างต้น จึงส่งผลให้ค่าการเก็บประจุลดลงเพียงเล็กน้อยหลังจากทำการทดสอบเป็นจำนวน 100 รอบ

4. บทสรุป (Conclusions)

วัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับนาโนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนที่สังเคราะห์โดยวิธีพอลิเมอร์โรเซชันของพอลิอะนิลีนในรูพรุนระดับนาโนของวัสดุซิลิกาสามารถนำมาใช้เป็นแอโนดที่มีราคาถูกในแบตเตอรี่โซเดียมไอออนได้อย่างมีประสิทธิภาพจากผลการวิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุคาร์บอนที่เจือธาตุไนโตรเจนลงไปในนั้นมีความเป็นกราฟไฟท์สูงจึงทำให้วัสดุคาร์บอนมีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น นอกจากนี้ วัสดุคาร์บอนที่ถูกเจือด้วยธาตุไนโตรเจนจะมีปริมาณ Pyridinic N และ Graphitic N สูง โดยไนโตรเจนชนิดดังกล่าวจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเชิงทางไฟฟ้าเคมีได้ดีและผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุคาร์บอนยืนยันว่าวัสดุคาร์บอนที่เจือธาตุไนโตรเจนลงไปในพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนสูงซึ่งจะส่งผลดีต่อการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีอีกด้วยจึงมีความเป็นไปได้ที่วัสดุคาร์บอนดังกล่าวจะมีความสามารถในการดูดซับการแพร่และการแทรกเข้า/การเคลื่อนที่ออกของ Na^+ ในโครงสร้างของคาร์บอนได้ดีดั่งนั้นจากผลการทดลองที่ได้จะพบว่าวัสดุคาร์บอน N-MC ที่สังเคราะห์ได้มีศักยภาพสูงในการประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์กักเก็บพลังงานได้หลายประเภท อาจกล่าวได้ว่าเทคโนโลยีการพัฒนาแบตเตอรี่โซเดียมไอออนจะเป็นเป็นอนาคตของแบตเตอรี่คุณภาพสูงที่จะตอบโจทย์ความต้องการใช้ในวันข้างหน้าได้ดี โดยเฉพาะเมื่อเทคโนโลยีที่ได้รับการพัฒนานั้นมีเสถียรภาพต่อการใช้งานมากพอและเท่าทันกับการขับเคลื่อนของกระแสเทคโนโลยีอื่น ๆ โดยเฉพาะรถไฟฟ้าหรือแม้กระทั่งอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีการพัฒนาในหลากหลายรูปแบบและมีการเปลี่ยนแปลงเทคโนโลยีอย่างรวดเร็ว

5. กิติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

แผนงานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีจากการได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากทุนอุดหนุนโครงการวิจัยประจำปีงบประมาณ 2564 ของสถาบันเทคโนโลยีป้องกันประเทศ กระทรวงกลาโหมและขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ในการให้ความอนุเคราะห์ทั้งอุปกรณ์สถานที่และเวลาในการทำงานเพื่อให้คณะผู้วิจัยสามารถดำเนินงานได้อย่างคล่องตัว

6. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] Ding, J., Wang, H., Li, Z., Kohandehghan, A., Cui, K., Xu, Z., Zahiri, B., Tan, X., Lotfabad, E. M., Olsen, B. C., & Mitlin, D. 2013. Carbon Nanosheet Frameworks Derived from Peat Moss as High Performance Sodium Ion Battery Anodes. *ACS Nano*. 7 (12). pp. 11004-11015.
- [2] Wu, S., Zhu, Y., Huo, Y., Luo, Y., Zhang, L., Wan, Y., Nan, B., Cao, L., Wang, Z., Li, M., Yang, M., Cheng, H., & Lu, Z. 2017. Bimetallic organic frameworks derived CuNi/carbon nanocomposites as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Science China Materials*. 60 (7). pp. 654-663.
- [3] Wang, B., Li, X., Zhang, X., Luo, B., Jin, M., Liang, M., Dayeh, S. A., Picraux, S. T., & Zhi, L. 2013. Adaptable Silicon-Carbon Nanocables Sandwiched between Reduced Graphene Oxide Sheets as Lithium Ion Battery Anodes. *ACS Nano* 7 (2). pp. 1437-1445.
- [4] Liu, Y., Zhang, A., Shen, C., Liu, Q., Cao, X., Ma, Y., Chen, L., Lau, C., Chen, T.-C., Wei, F., & Zhou, C. 2017. Red Phosphorus Nanodots on Reduced Graphene Oxide as a Flexible and Ultra-Fast Anode for Sodium-Ion Batteries. *ACS Nano*. 11 (6). pp. 5530-5537.
- [5] Yue, J., Han, F., Fan, X., Zhu, X., Ma, Z., Yang, J., & Wang, C. 2017. High-Performance All-Inorganic Solid-State Sodium-Sulfur Battery. *ACS Nano*. 11 (5). pp. 4885-4891.
- [6] David, L., Bhandavat, R., & Singh, G. 2014. $\text{MoS}_2/\text{Graphene}$ Composite Paper for Sodium-Ion

Battery Electrodes. *ACS Nano*. 8 (2). pp. 1759-1770.

[7] Zhang, X., Qiu, X., Kong, D., Zhou, L., Li, Z., Li, X., & Zhi, L. 2017. Silicene Flowers: A Dual Stabilized Silicon Building Block for High-Performance Lithium Battery Anodes. *ACS Nano*. 11 (7). pp. 7476-7484.

[8] Saurel, D., Orayech, B., Xiao, B., Carriazo, D., Li, X., & Rojo, T. 2018. From Charge Storage Mechanism to Performance: A Roadmap toward High Specific Energy Sodium-Ion Batteries through Carbon Anode Optimization. *Advanced Energy Materials*. 8 (17). pp. 1703268.

[9] Zhou, X., Zhu, X., Liu, X., Xu, Y., Liu, Y., Dai, Z., & Bao, J. 2014. Ultralong Cycle Life Sodium-Ion Battery Anodes Using a Graphene-Templated Carbon Hybrid. *The Journal of Physical Chemistry C*. 118 (39). pp. 22426-22431.

[10] Li, H., Wang, Z., Chen, L., & Huang, X. 2009. Research on Advanced Materials for Li-ion Batteries. *Advanced Materials*. 21 (45). pp. 4593-4607.

[11] Zhang, J., Yin, Y.-X., & Guo, Y.-G. 2015. High-Capacity Te Anode Confined in Microporous Carbon for Long-Life Na-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 7 (50). pp. 27838-27844.

[12] Jayaraman, S., Singh, G., Madhavi, S., & Aravindan, V. 2018. Elongated graphitic hollow nanofibers from vegetable oil as prospective insertion host for constructing advanced high energy Li-ion capacitor and battery. *Carbon*. 134. pp. 9-14.

[13] Hou, H., Banks, C. E., Jing, M., Zhang, Y., & Ji, X. 2015. Carbon Quantum Dots and Their Derivative 3D Porous Carbon Frameworks for Sodium-Ion Batteries with Ultralong Cycle Life. *Advanced Materials*. 27 (47). pp. 7861-7866.

[14] Niu, S., Lv, W., Zhang, C., Li, F., Tang, L., He, Y., Li, B., Yang, Q.-H., & Kang, F. 2015. A carbon sandwich electrode with graphene filling coated by N-doped porous carbon layers for lithium-sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 3 (40). pp. 20218-20224.

[15] Xiong, W., Wang, Z., Zhang, J., Shang, C.,

Yang, M., He, L., & Lu, Z. 2017. Hierarchical ball-in-ball structured nitrogen-doped carbon microspheres as high performance anode for sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials*. 7. pp. 229-235.

[16] Xu, Y., Zhang, C., Zhou, M., Fu, Q., Zhao, C., Wu, M., & Lei, Y. 2018. Highly nitrogen doped carbon nanofibers with superior rate capability and cyclability for potassium ion batteries. *Nature Communications*. 9 (1). pp. 1720.

[17] Liu, L., Yin, Y.-X., Li, J.-Y., Wang, S.-H., Guo, Y.-G., & Wan, L.-J. 2018. Uniform Lithium Nucleation/Growth Induced by Lightweight Nitrogen-Doped Graphitic Carbon Foams for High-Performance Lithium Metal Anodes. *Advanced Materials*. 30 (10). pp. 1706216.

[18] Qu, K., Zheng, Y., Zhang, X., Davey, K., Dai, S., & Qiao, S. Z. 2017. Promotion of Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction on Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets with Secondary Heteroatoms. *ACS Nano*. 11 (7). pp. 7293-7300.

[19] Yang, Q., Zhou, J., Zhang, G., Guo, C., Li, M., Zhu, Y., & Qian, Y. 2017. Sb nanoparticles uniformly dispersed in 1-D N-doped porous carbon as anodes for Li-ion and Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 5 (24). pp. 12144-12148.

[20] Zhong, X., Tang, J., Wang, J., Shao, M., Chai, J., Wang, S., Yang, M., Yang, Y., Wang, N., Wang, S., Xu, B., & Pan, H. 2018. 3D heterostructured pure and N-Doped Ni₃S₂/VS₂ nanosheets for high efficient overall water splitting. *Electrochimica Acta*. 269. pp. 55-61.

[21] Silva, R., Voiry, D., Chowalla, M., & Asefa, T. 2013. Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction: Polyaniline-Derived N- and O-Doped Mesoporous Carbons. *Journal of the American Chemical Society*. 135 (21). pp. 7823-7826.