



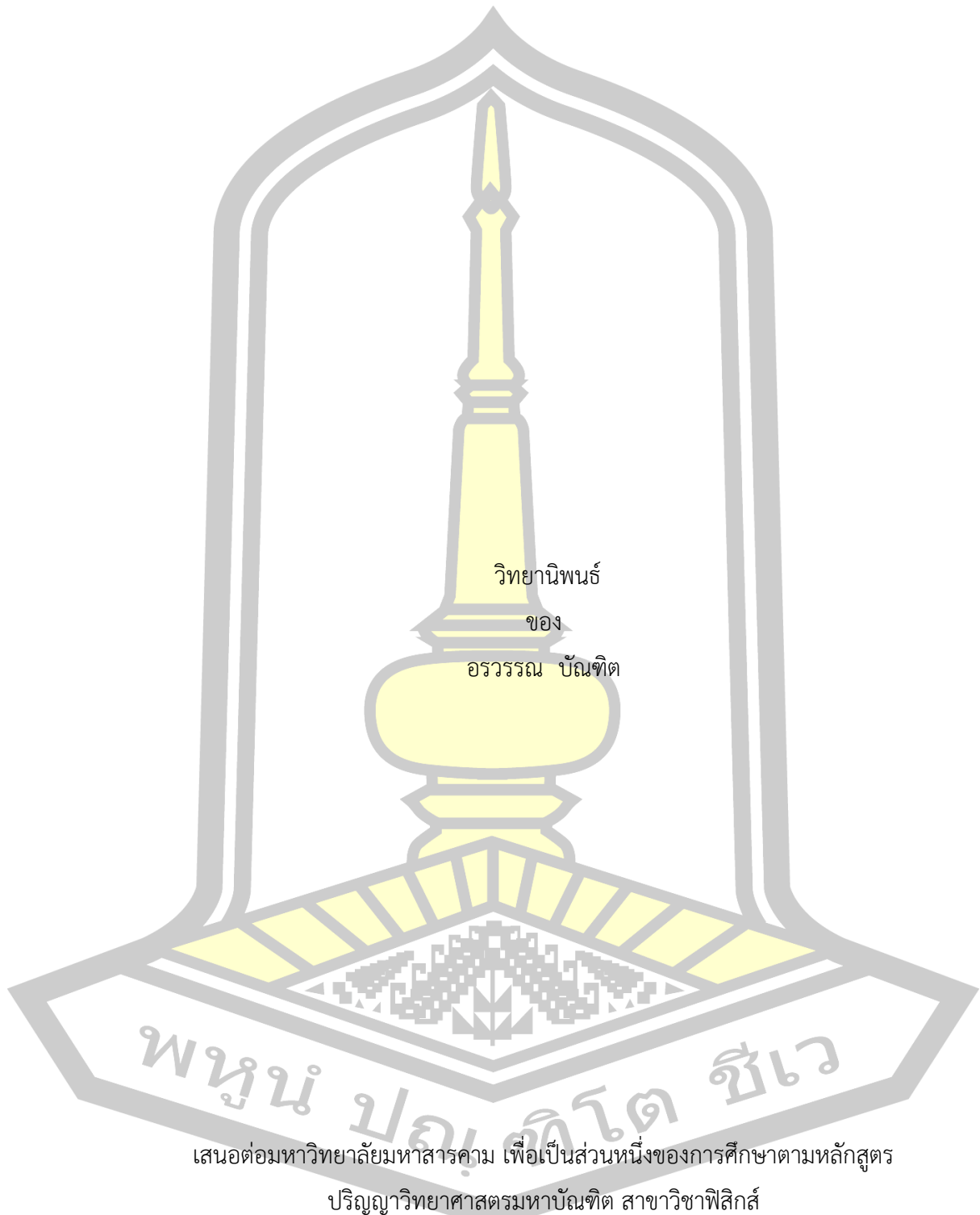
สมบัติทางเคมีไฟฟ้าและแม่เหล็กของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{ZnO}$

วิทยานิพนธ์  
ของ  
อรรวรรณ บัณฑิต

เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์  
กันยายน 2562

สงวนลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

สมบัติทางเคมีไฟฟ้าและแม่เหล็กของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub> และ ZnO



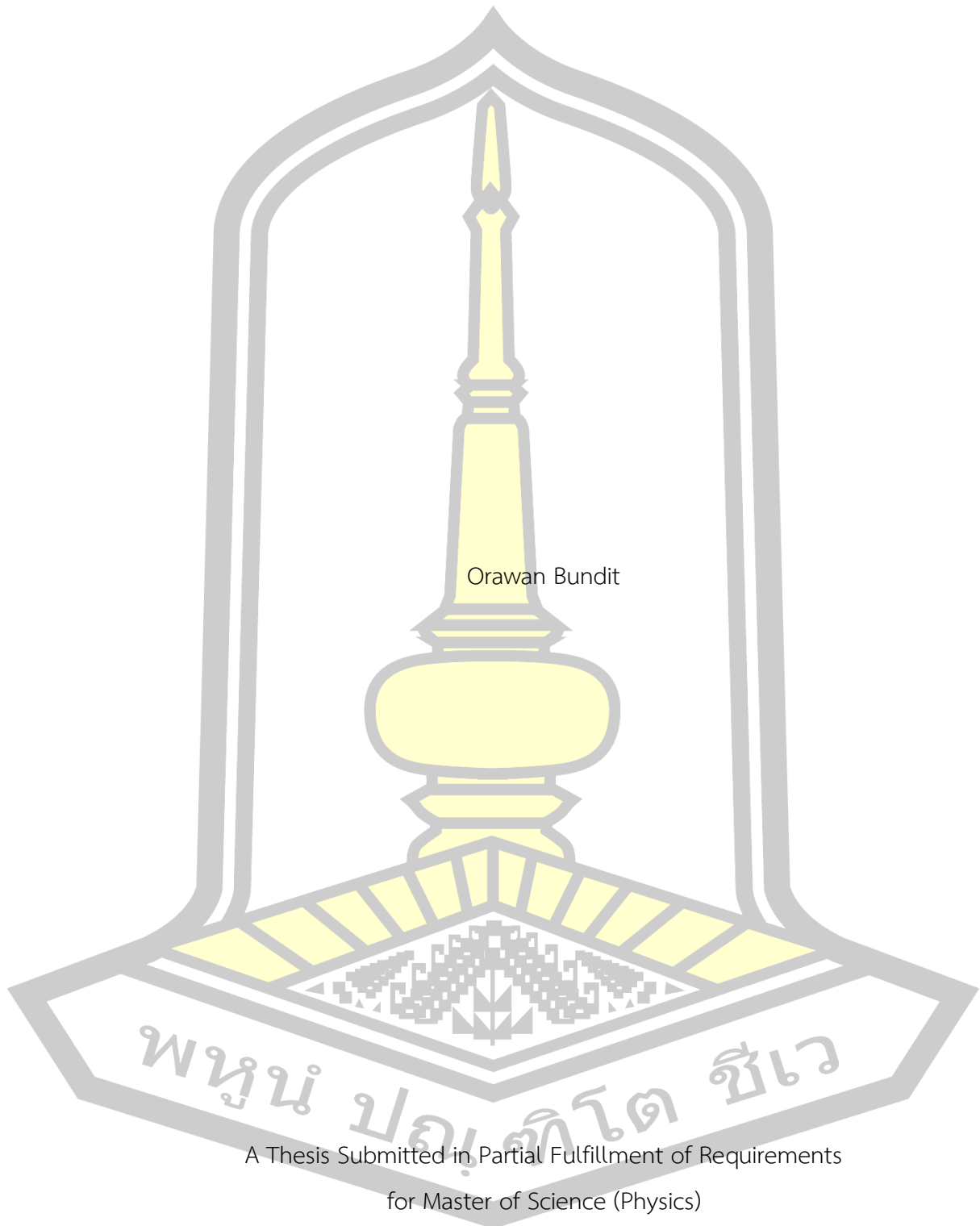
เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

กันยายน 2562

สงวนลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

Electrochemical and Magnetic Properties of SnO<sub>2</sub> and ZnO Composite Nanofibers



Orawan Bundit

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of Requirements  
for Master of Science (Physics)

September 2019

Copyright of Mahasarakham University



คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณาวิทยานิพนธ์ของนางสาวอรรรณ บัณฑิต  
แล้วเห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต  
สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(อาจารย์ ดร. วีรัตน์ เจริญบุญ )

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผศ. ดร. ขวัญฤทัย วงศาพรหม )

..... กรรมการ

(ผศ. ดร. พิษณุ พูลเจริญศิลป์ )

..... กรรมการ

(ผศ. ดร. ปวีณา เหลลากุล )

มหาวิทยาลัยขอนแก่นให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญา วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

.....  
(ศ. ดร. ไพโรจน์ ประมวล )

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

.....  
(ผศ. ดร. กริสน์ ชัยมูล )

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

พหุ มณ จิต วิชา

ชื่อเรื่อง	สมบัติทางเคมีไฟฟ้าและแม่เหล็กของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO <sub>2</sub> และ ZnO		
ผู้วิจัย	อรรวรรณ บัณฑิต		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขวัญฤทัย วงศาพรหม		
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต	สาขาวิชา	ฟิสิกส์
มหาวิทยาลัย	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม	ปีที่พิมพ์	2562

### บทคัดย่อ

ในงานนี้ได้ศึกษาโครงสร้าง ลักษณะพื้นฐาน สมบัติทางแม่เหล็กและทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ เส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> ( Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO เตรียมด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิงและแคลไซน์เส้นใยที่เตรียมได้ เส้นใยนาโนวิเคราะห์ลักษณะต่างๆ ดังนี้ เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูง (FE-SEM) เทคนิคเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบพลังงานกระจาย (EDS) เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโคปี (FT-IR) เทคนิคไวเบรตติง แคมเปิล แมกนีโทเมตรี (VSM) และการตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยการใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV) และเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จดิสชาร์จ (GCD) ผลการตรวจสอบศึกษา XRD พบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 400 °C ทุกตัวอย่างเริ่มมีการก่อตัวโครงสร้างผลึกของ SnO<sub>2</sub> ที่มีโครงสร้างแบบรูไทล์ เททระโกนอล และพบตำแหน่งพิกที่เกี่ยวข้อกับ Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ในโครงสร้างเส้นใยนาโน 15% Mn doped SnO<sub>2</sub> เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นถึง 700 °C ขณะที่เส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ทั้งสามแบบได้แก่ SnO<sub>2</sub>@ZnO, SnO<sub>2</sub> NFs@ZnO NFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แสดงรูปแบบ XRD ของ SnO<sub>2</sub> ที่มีโครงสร้างแบบรูไทล์ เททระโกนอล และ ZnO ที่มีโครงสร้างแบบเอกซะโกนอล พร้อมทั้งตรวจพบเฟสของ Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> ในโครงสร้างของ SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยการใช้สารตั้งต้นทินคโลไรด์และซิงค์ไนเตรตแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C ภาพถ่าย FE-SEM แสดงให้เห็นการก่อตัวของเส้นใยนาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 417-758 nm สำหรับเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 700 °C และเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยนาโนมีขนาดเพิ่มขึ้นด้วยการเพิ่มความเข้มข้นของ Mn ในโครงสร้างของ SnO<sub>2</sub> นอกจากนี้เส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ทั้งสามแบบมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 348-649 nm และมีลักษณะพื้นฐานวิทยาที่แตกต่างกันเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นถึง 700 °C สเปกตรัม EDS แสดงให้เห็นว่ามีองค์ประกอบของธาตุ C จำนวนมากกระจายตัวบนพื้นผิวเส้นใยนาโน สอดคล้องกับผลการศึกษา

FT-IR พบว่าที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ  $1265\text{ cm}^{-1}$  เกี่ยวข้องกับการสั่นของพันธะ C-C จากพอลิเมอร์ PAN ที่อุณหภูมิในการแคลไซน์  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  และสลายไปที่อุณหภูมิสูง การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กแสดงให้เห็นพฤติกรรมเฟอร์โรที่อุณหภูมิตั้งแต่เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือด้วย Mn ที่ความเข้มข้น 10 และ 15 mol% นอกจากนี้วัสดุออกไซด์ผสมระหว่าง  $\text{SnO}_2$  และ ZnO แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กเฟอร์โรของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  NFs@ZnO NFs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ เส้นใยนาโน Mn doped  $\text{SnO}_2$  และเส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2$ @ZnO ถูกตรวจสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M ที่มีการเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงานสองแบบ แบบแรกคือ การเตรียมขั้วแบบง่าย สำหรับเส้นใยนาโนแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ แบบที่สองคือ การเตรียมขั้วแบบทั่วไป สำหรับเส้นใยนาโนแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $500\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$  เส้นโค้ง CV แสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของ  $\text{SnO}_2$  ในทุกตัวอย่าง บ่งชี้ถึงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ การศึกษาด้วยเทคนิค GCD แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน 5% Mn doped  $\text{SnO}_2$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  มีค่าความจุจำเพาะสูงประมาณ  $40.11\text{ F/g}$  ที่ความหนาแน่นกระแส  $1\text{ A/g}$  ขณะที่ขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2$ @ZnO NPs มีค่าความจุจำเพาะสูงถึง  $47.10\text{ F/g}$  และมีเสถียรภาพต่อรอบที่ดีถึง 99.00% หลังการทดสอบอย่างต่อเนื่อง 1000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส  $1\text{ A/g}$

นอกจากนี้เราได้เลือกตัวอย่างที่มีค่าความจุจำเพาะสูงสุดเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของ  $\text{SnO}_2$  ด้วยการประติษฐานเส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated carbon ได้แก่เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$ /ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ  $\text{SnO}_2$ @ZnO NPs/ACNFs การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD พบโครงสร้างรูไทล์ เทตระโกนอลของ  $\text{SnO}_2$  และมีการตรวจพบเฟสของ Sn ในโครงสร้างเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$ /ACNFs และ 5% Mn/ACNFs ภาพถ่าย FE-SEM พบว่าเส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated carbon แสดงลักษณะเส้นใยที่มีพื้นผิวที่เรียบและมีลักษณะโครงสร้างคล้ายทรงกระบอกที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 468, 348, 649 และ 372 nm สำหรับเส้นใยนาโน ACNFs บริสุทธิ์ เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$ /ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ  $\text{SnO}_2$ @ZnO NPs/ACNFs ตามลำดับ สำหรับประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมถูกทดสอบในการละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M พบว่า ทุกเส้นโค้ง CV มีรูปร่างคล้ายสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่ไม่มีการปรากฏของพีครีดอกซ์ แสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมการเก็บประจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิด EDLC ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน ACNFs บริสุทธิ์ เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$ /ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ  $\text{SnO}_2$ @ZnO NPs/ACNFs สูงสุดถึง 91.23, 114.68, 136.52 และ  $147.68\text{ F/g}$  ที่ความหนาแน่น

กระแส 1 A/g ตามลำดับ นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดเหล่านี้ยังแสดงเสถียรภาพที่มีการเก็บประจุต่อเนื่องที่ดีเยี่ยมถึง 98.25%, 92.24% และ 99.04% สำหรับ SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs ตามลำดับ จากค่าความจุเริ่มต้นหลังผ่านการทดสอบ 1000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 5 A/g ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าการออกแบบขั้วไฟฟ้าวัสดุผสมสามารถเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าให้กับ SnO<sub>2</sub> และนอกจากนี้ประสิทธิภาพทางเคมีที่ดีเยี่ยมของ SnO<sub>2</sub>/ACNF, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs อาจเป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าที่มีศักยภาพสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดต่อไป

คำสำคัญ : ทिनออกไซด์, เส้นใยนาโน, สมบัติเคมีไฟฟ้า, ตัวเก็บประจุยิ่งยวด



**TITLE** Electrochemical and Magnetic Properties of SnO<sub>2</sub> and ZnO Composite Nanofibers

**AUTHOR** Orawan Bundit

**ADVISORS** Assistant Professor Kwanruthai wongsaprom , Ph.D.

**DEGREE** Master of Science **MAJOR** Physics

**UNIVERSITY** Mahasarakham **YEAR** 2019  
University

### ABSTRACT

In this work, studies on the structure, morphology, magnetic and electrochemical properties of pure SnO<sub>2</sub> nanofibers, Mn doped SnO<sub>2</sub> nanofibers (Mn = 5, 10 and 15 mol%), SnO<sub>2</sub>@ZnO nanofibers composite were preparation by electrospinning method and calcination of as-pun. The nanofibers were characterized by X-ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Vibrating sample magnetometer (VSM) and Electrochemical properties using by Cyclic voltammetry (CV) and Galvanostatic charge/discharge (GCD) technique. The XRD results found that at calcination temperature 400 °C for all samples began formation crystal structure of SnO<sub>2</sub> with a rutile tetragonal structure and additional peak the compound of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in 15% Mn doped SnO<sub>2</sub> nanofibers structure when calcination temperature up to 700 °C, while three type of SnO<sub>2</sub>@ZnO (SnO<sub>2</sub>@ZnO, SnO<sub>2</sub> NFs@ ZnO NFs and SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs) composite nanofibers shown the XRD pattern of SnO<sub>2</sub> rutile tetragonal and ZnO hexagonal phase with Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> phase is detected in SnO<sub>2</sub>@ZnO nanofibers structure were synthesized using by tin chloride and zinc nitrate precursor calcined at 700 °C. The FE-SEM image showed the formation of nanofibers with average diameters in the range of 417-758 nm for SnO<sub>2</sub> nanofibers calcined at 500 - 700 °C and increase diameters with the increasing Mn concentration in SnO<sub>2</sub> structure. Other than, three types of SnO<sub>2</sub>@ZnO composite nanofibers with an average diameter of about

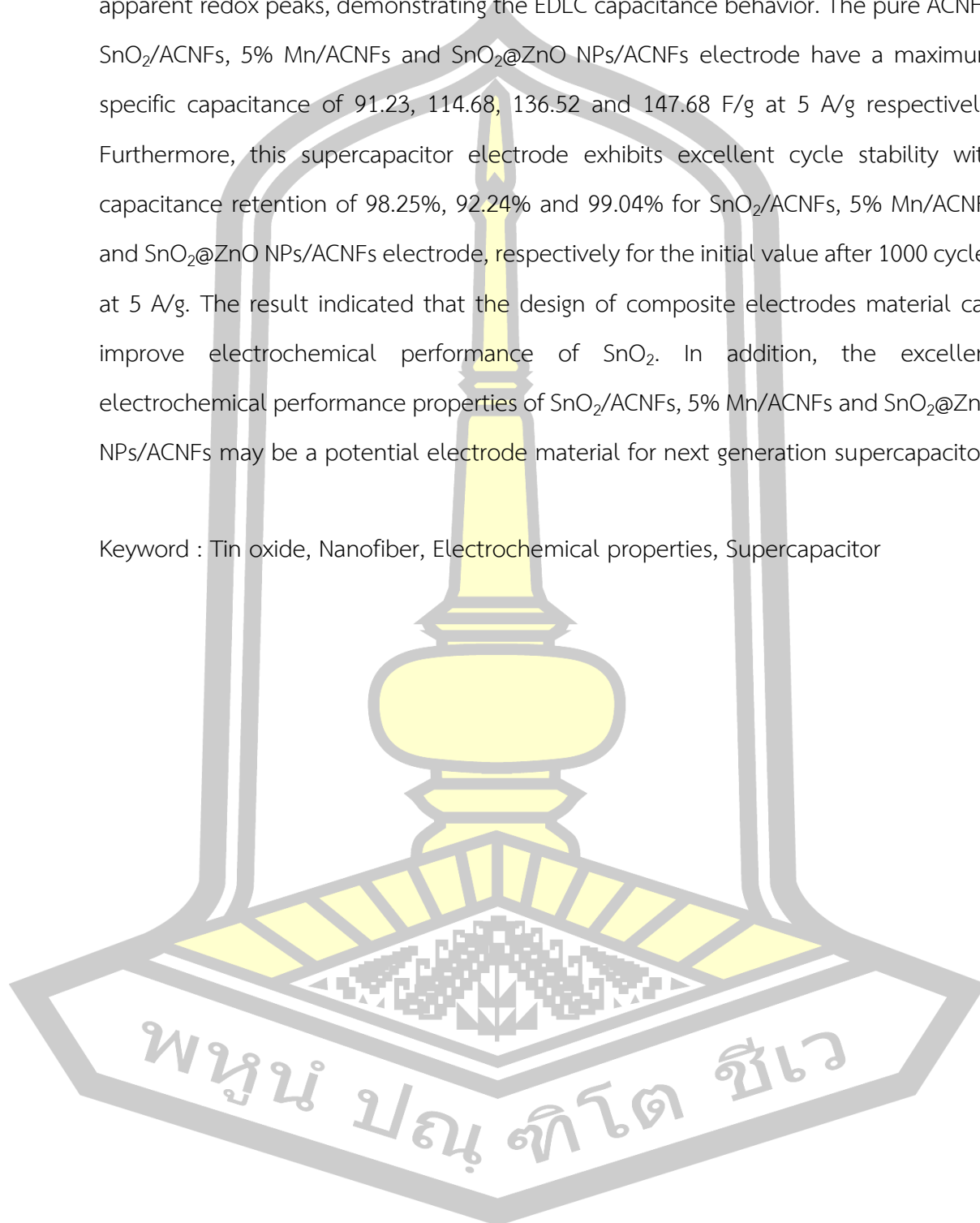


348-649 nm and different morphologies when increase calcination temperature to 700 °C. EDS spectra shows that the many amounts of the elements C distribute on the surface of nanofibers, according to the FT-IR results observed at the wave number of  $1265\text{ cm}^{-1}$  were related to the vibrations of the C-C band form PAN polymer at calcination temperature 400 °C and decomposed at high temperature. The magnetic measurement exhibited ferromagnetic behaviors at room-temperature when SnO<sub>2</sub> doped with Mn at concentration 10 and 15 mol%. Furthermore, the hybrid oxide material between ZnO and SnO<sub>2</sub> shows the ferromagnetism behavior of SnO<sub>2</sub> NFs@ZnO NFs nanofibers calcined at 700 °C. Electrochemical properties of pure SnO<sub>2</sub> nanofibers, Mn doped SnO<sub>2</sub> nanofibers, SnO<sub>2</sub>@ZnO nanofibers composite were investigated in 6 M KOH electrolytes with have preparation working electrode; (1) Simple-electrode for sample calcined at 400 °C and (2) General-electrode for sample calcined at 500-700 °C. The CV curve showed the redox reaction in all sample electrodes that indicated the pseudocapacitor behavior. The GCD studies exhibit the 5% Mn doped-SnO<sub>2</sub> nanofibers electrode calcined at 400 °C have a high specific capacitance about of 40.11 F/g at current density 1 A/g. While, the SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs composite nanofibers electrode have a specific capacitance up to 47.10 F/g and good cycling stability of 99.00% retention after 1000 cycles at 1 A/g.

In addition, we selected to the samples with a maximum specific capacitance to improve electrochemical performance of SnO<sub>2</sub> with fabrication composite nanofibers of Activated carbon: SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn doped SnO<sub>2</sub>/ACNFs (5% Mn/ACNFs) and SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs nanofibers. The crystal structure of samples examined by XRD were found to be a rutile tetragonal phase of SnO<sub>2</sub> and Sn phase in SnO<sub>2</sub>/ACNFs and 5% Mn/ACNFs structure. FE-SEM images found that composite nanofibers with the activated carbon exhibit the fibres have smooth surfaces and cylindrical structure with an average diameter of 468, 348, 649 and 372 nm for pure ACNFs, SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs and SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs, respectively. The electrochemical performance of composite electrodes material was studied in

aqueous 6 KOH electrolytes. All the CV curves exhibit a quasi-rectangular shape without apparent redox peaks, demonstrating the EDLC capacitance behavior. The pure ACNFs, SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs and SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs electrode have a maximum specific capacitance of 91.23, 114.68, 136.52 and 147.68 F/g at 5 A/g respectively. Furthermore, this supercapacitor electrode exhibits excellent cycle stability with capacitance retention of 98.25%, 92.24% and 99.04% for SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs and SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs electrode, respectively for the initial value after 1000 cycles at 5 A/g. The result indicated that the design of composite electrodes material can improve electrochemical performance of SnO<sub>2</sub>. In addition, the excellent electrochemical performance properties of SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs and SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs may be a potential electrode material for next generation supercapacitor.

Keyword : Tin oxide, Nanofiber, Electrochemical properties, Supercapacitor



## กิตติกรรมประกาศ

ในการทำวิทยานิพนธ์ครั้งนี้จะไม่ประสบความสำเร็จ ลุล่วงไปได้ด้วยดี ถ้าไม่ได้รับความเมตตา กรุณาและความช่วยเหลือจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ขวัญฤทัย วงศาพรหม อาจารย์ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ ที่ให้ความกรุณาอบความรู้ในด้านต่างๆ ที่เกี่ยวกับการทำงานวิจัย พร้อมทั้งให้คำปรึกษา แนะนำ ตักเตือน และ กระตุ้น แก่ตัวข้าพเจ้าตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา รวมทั้งเสียสละเวลาแก้ไข วิทยานิพนธ์ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ อ.ดร.วิรัตน์ เจริญบุญ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พิชญ พูลเจริญศิลป์ และผู้ช่วย ศาสตราจารย์ ดร.ปวีณา เหลากุล คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์ที่เมตตาให้ความรู้ ช่วยให้คำแนะนำ ในด้านต่างๆ ที่เกี่ยวกับการทำวิทยานิพนธ์ รวมทั้งเสียสละเวลาในการตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ เพื่อให้ วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณอาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ทุกท่านที่ให้ความรู้ คำปรึกษาชี้แนะต่างๆ

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้ เครื่อง Vibrating sample magnetometer เพื่อตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็กของตัวอย่าง

ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร.สันติ แม่นศิริ ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือด้านเครื่องมือและ อุปกรณ์ จาก Advanced Materials Physics Laboratories มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ขอขอบคุณ นายสมชาย สอนสุภาพ ผู้ที่คอยให้คำปรึกษา ชี้แนะ ในการทำวิทยานิพนธ์ และ อำนวยความสะดวกในการทำการทดลองตลอดระยะเวลาที่อยู่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ขอขอบคุณ นิสิตระดับบัณฑิตศึกษาในกลุ่มวิจัยวัสดุศาสตร์เชิงฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่เป็นกำลังใจและช่วยเหลือในการทำงานตลอดระยะเวลาที่ได้ศึกษา ณ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม อีกทั้งขอขอบคุณ ทุนอุดหนุนงานวิจัยสำหรับนิสิตระดับบัณฑิตศึกษา (ปริญญาโท) ที่มอบทุนสำหรับช่วยในการทำงานวิจัยให้สำเร็จไปได้ด้วยดี

ท้ายที่สุดนี้ ข้าพเจ้าขอขอบคุณ นายอุทัย บัณฑิต และนางบัวเงิน บัณฑิต ที่ให้การสนับสนุน ด้านทุนการศึกษา และมอบความรัก ความอบอุ่น และให้กำลังใจตลอดมา อีกทั้งยังเป็นแบบอย่างที่ดีแก่ ข้าพเจ้า

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ช
กิตติกรรมประกาศ.....	ญ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ณ
สารบัญภาพ.....	ถ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	3
1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....	4
1.4 สถานที่ทำงานวิจัย.....	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
บทที่ 2 ปริทัศน์เอกสารข้อมูล.....	6
2.1 สมบัติเบื้องต้นของ SnO <sub>2</sub> .....	6
2.2 สมบัติเบื้องต้นของ ZnO.....	7
2.3 ปฏิริยาเคมีไฟฟ้า.....	7
2.4 ตัวเก็บประจุยิ่งยวดหรือตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้า (Supercapacitor).....	9
2.4.1 ตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้าแบบอีดีแอลซี (EDLC, Electrochemical double layer capacitor).....	11
2.4.2 ซูโดคาปาซิเตอร์ (PDCs).....	12
2.4.3 ไฮบริดคาปาซิเตอร์.....	14

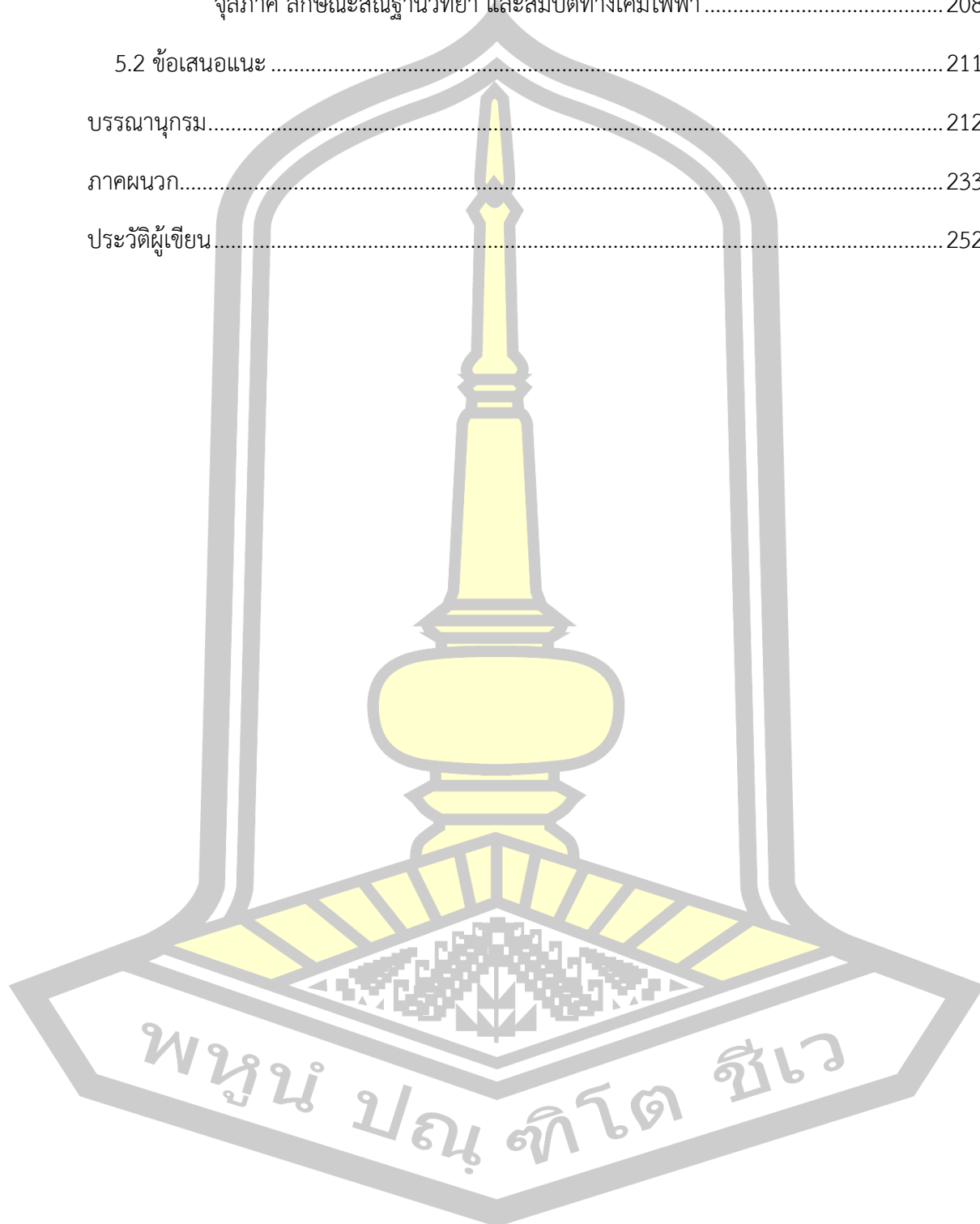
2.5 สมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุ.....	14
2.6 กลไกที่ใช้อธิบายความเป็นแม่เหล็กในสารประกอบออกไซด์.....	19
2.7 วิธีการเตรียมสารประกอบออกไซด์ด้วยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning method) .....	22
2.8 ผลงานการวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
2.8.1 การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> , Mn (5,10 และ 15%) doped-SnO <sub>2</sub> และ SnO <sub>2</sub> @ZnO .....	25
2.8.2 การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> , Mn (5,10 และ 15%) Doped-SnO <sub>2</sub> และ SnO <sub>2</sub> @ZnO และคอมโพสิตกับ Activated carbon nanofiber .....	36
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย .....	54
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) และ SnO <sub>2</sub> @ZnO.....	55
3.2 ขั้นตอนการเตรียมเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) และ เส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO <sub>2</sub> @ZnO.....	55
3.2.1 ขั้นตอนการเตรียมเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิงจากพอลิเมอร์ PVP.....	55
3.2.2 ขั้นตอนการเตรียมเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิงจากพอลิเมอร์ PAN ....	57
3.2.3 ขั้นตอนการเตรียมเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง จากสารพอลิเมอร์ PAN.....	60
3.2.3 ขั้นตอนการเตรียมเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO <sub>2</sub> @ZnO ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง ....	62
3.2.4 ขั้นตอนการสร้างเส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated Carbon.....	63
3.3 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า.....	65
3.4 หลักการของเครื่องมือและเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาสมบัติเฉพาะของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> , Mn doped SnO <sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และ SnO <sub>2</sub> @ZnO .....	67
3.4.1 เทคนิค thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA).....	67
3.4.2 การตรวจสอบลักษณะเฟส โครงสร้าง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction : XRD).....	68

3.4.3	เทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM).....	70
3.4.4	เทคนิคการตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDS) .....	70
3.4.5	เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy : FT-IR).....	72
3.4.6	เทคนิค Raman spectroscopy .....	74
3.4.7	เทคนิค UV-visible spectroscopy (UV-vis) .....	75
3.4.8	เทคนิคการตรวจสอบพื้นผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller method : BET and Barrett joyner halenda method : BJH).....	76
3.4.9	สมบัติทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical properties) .....	79
3.4.10	เทคนิคการตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็ก (Vibrating sample magnetometer : VSM) .....	84
3.4.11	เทคนิคการตรวจสอบสถานะออกซิเดชัน (X-ray absorption near edge structure : XANES) .....	85
บทที่ 4	ผลการวิจัยและอภิปราย.....	87
4.1	การตรวจสอบลักษณะโครงสร้าง ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและแม่เหล็กของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> , Mn doped SnO <sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และ SnO <sub>2</sub> @ZnO.....	87
4.1.1	ผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTA.....	87
4.1.2	ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้าง.....	89
4.1.3	ผลการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยา .....	104
4.1.4	ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมี.....	116
4.1.5	ผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมี.....	127
4.1.6	ผลการตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็ก .....	135
4.1.7	ผลการตรวจสอบสถานะออกซิเดชัน .....	142
4.1.8	ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า.....	148

4.1.9 ผลการตรวจสอบบริเวณพื้นผิวสัมผัสและขนาดรูพรุนเฉลี่ย .....	175
4.1.10 ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค Raman .....	177
4.2 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้าง ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและแม่เหล็กของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> /ACNFs, 5% Mn doped SnO <sub>2</sub> /ACNFs (5% Mn/ACNFs) และ SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs/ACNFs .....	179
4.2.1 ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> /ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs/ACNFs .....	180
4.2.2 ผลการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> /ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs/ACNFs .....	182
4.2.3 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> /ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs/ACNFs .....	185
4.2.4 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> /ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs/ACNFs .....	189
4.2.5 ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> /ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs/ACNFs .....	190
4.2.6 ผลการตรวจสอบบริเวณพื้นผิวสัมผัสและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> /ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs/ACNFs .....	197
4.2.7 ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค Raman ของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> /ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs/ACNFs .....	199
บทที่ 5 สรุปผล และข้อเสนอแนะ .....	201
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	201
5.1.1 การสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง .....	201
5.1.2 การศึกษาอิทธิพลของการเจือ Mn ต่อโครงสร้างจุลภาค ลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางแม่เหล็กและสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> .....	203
5.1.3 การศึกษาการคอมโพสิตของ SnO <sub>2</sub> และ ZnO ต่อโครงสร้าง ลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางแม่เหล็กและสมบัติทางเคมีไฟฟ้า .....	206

5.1.4 การศึกษาการคอมโพสิตเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> กับ Activated carbon ต่อโครงสร้าง

จุลภาค ลักษณะสัณฐานวิทยา และสมบัติทางเคมีไฟฟ้า.....	208
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	211
บรรณานุกรม.....	212
ภาคผนวก.....	233
ประวัติผู้เขียน.....	252





## สารบัญตาราง

## หน้า

ตารางที่ 2.1 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆทางแม่เหล็กของ $\text{SnO}_2$ บริสุทธิ์และ $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ( $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$ ).....	35
ตารางที่ 2.2 ค่าความจุจำเพาะของ $\text{SnO}_2$ และ Sb-doped $\text{SnO}_2$ อัตราการสแกนแตกต่างกัน .....	47
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเส้นใยนาโน $\text{SnO}_2$ , $\text{SnO}_2$ เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) และ $\text{SnO}_2@ZnO$ .....	55
ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกของเส้นใยนาโน $\text{SnO}_2$ ที่เตรียมจากพอลิเมอร์แตกต่างกัน .....	94
ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่แลตทิซ a และ c ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ (V) ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (c/a) ความหนาแน่นของผลึก ( $\rho$ ) ค่าพารามิเตอร์รีเวลด์ ( $R_{wp}$ , $R_p$ , GOF) ของเส้นใยนาโน $\text{SnO}_2$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.99%).....	94
ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึก D ค่าคงที่แลตทิซ a และ c ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ (V) ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (c/a) ความหนาแน่นของผลึก ( $\rho$ ) ค่าพารามิเตอร์รีเวลด์ ( $R_{wp}$ , $R_p$ , GOF) ของเส้นใยนาโน Mn-doped- $\text{SnO}_2$ เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.99%).....	98
ตารางที่ 4.4 ขนาดผลึกของเส้นใยนาโน $\text{SnO}_2@ZnO$ ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกันเตรียมจากพอลิเมอร์ PAN.....	102
ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่แลตทิซ a และ c ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ (V) ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (c/a) ความหนาแน่นของผลึก ( $\rho$ ) ค่าพารามิเตอร์รีเวลด์ ( $R_{wp}$ , $R_p$ , GOF) ของเส้นใยนาโน $\text{SnO}_2@ZnO$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C.....	102
ตารางที่ 4.6 ค่าคงที่แลตทิซ a และ c ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ (V) ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (c/a) ความหนาแน่นของผลึก ( $\rho$ ) ค่าพารามิเตอร์รีเวลด์ ( $R_{wp}$ , $R_p$ , GOF) ของเส้นใยนาโน $\text{SnO}_2@ZnO$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C.....	103
ตารางที่ 4.7 ข้อมูลโลหะ Sn ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge) ค่าขอบการดูดกลืนพลังงาน ( $E_0$ ) และสถานะออกซิเดชันของ Sn ในโครงสร้างผลึก $\text{SnO}_2$ , Mn doped $\text{SnO}_2$ และ $\text{SnO}_2@ZnO$ NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C และสารประกอบ Sn ที่ใช้อ้างอิง.....	144
ตารางที่ 4.8 ข้อมูลโลหะ Mn ที่ระดับชั้นพลังงาน K (K-edge) ค่าขอบการดูดกลืนพลังงานและสถานะออกซิเดชันของ Mn ในโครงสร้างผลึก Mn doped $\text{SnO}_2$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C และสารประกอบ Mn ที่ใช้อ้างอิง.....	146

ตารางที่ 4.9 ข้อมูลโลหะ Zn ที่ระดับชั้นพลังงาน Zn (K-edge) ค่าขอบการดูดกลืนพลังงาน ( $E_0$ ) และสถานะออกซิเดชันของ Zn ในโครงสร้างผลึก $\text{SnO}_2@ZnO$ NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C และสารประกอบ Zn ที่ใช้อ้างอิง .....	147
ตารางที่ 4.10 ค่าความจุจำเพาะ (F/g) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน $\text{SnO}_2$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ แตกต่างกันเป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 - 10 A/g .....	162
ตารางที่ 4.11 ค่าความจุจำเพาะ (F/g) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน Mn doped $\text{SnO}_2$ ที่ปริมาณการเจือแตกต่างกัน แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25-10 A/g .....	163
ตารางที่ 4.12 ค่าความจุจำเพาะ (F/g) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโนเชิงประกอบ $\text{SnO}_2@ZnO$ ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 - 10 A/g.....	166
ตารางที่ 4.13 ค่าความจุจำเพาะ (F/g) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน Mn doped $\text{SnO}_2$ ที่ปริมาณการเจือแตกต่างกัน แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25-10 A/g .....	167
ตารางที่ 4.14 ค่าความจุจำเพาะ (F/g) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโนเชิงประกอบ $\text{SnO}_2@ZnO$ ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 - 10 A/g.....	171
ตารางที่ 4.15 พื้นที่ผิวจำเพาะและเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยจากการดูดซับไนโตรเจนของเส้นใยนาโน $\text{SnO}_2$ , 5% Mn doped $\text{SnO}_2$ และ $\text{SnO}_2@ZnO$ NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	177
ตารางที่ 4.16 ค่าความจุจำเพาะ (F/g) ของขั้วไฟฟ้าคอมโพสิตกับ Activated carbon จากพอลิเมอร์ PAN ที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 - 10 A/g.....	194
ตารางที่ 4.17 พื้นที่ผิวจำเพาะและเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยจากการดูดซับไนโตรเจนของเส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated carbon.....	199
ตารางที่ 5.1 สรุปค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของเส้นใยนาโน $\text{SnO}_2$ เตรียมด้วยพอลิเมอร์ PAN .....	203
ตารางที่ 5.2 สรุปค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของเส้นใยนาโน Mn doped $\text{SnO}_2$ เตรียมด้วยพอลิเมอร์ PAN .....	205

ตารางที่ 5.3 สรุปค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO เตรียมด้วยพอลิเมอร์ PAN208

ตารางที่ 5.4 สรุปค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของเส้นใยนาโน ACNFs, SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs เตรียมด้วยพอลิเมอร์ PAN.....210



สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึก SnO <sub>2</sub> รูไทล์ เทตระโกนัล .....	7
รูปที่ 2.2 โครงสร้างแบบ Hexagonal wurtzite ของซิงค์ออกไซด์.....	7
รูปที่ 2.3 กราฟพลาโคโนเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกำลังงานและความหนาแน่นพลังงานของตัว เก็บพลังงานชนิดต่างๆ.....	9
รูปที่ 2.4 การอัดประจุและคายประจุที่เกิดขึ้นในตัวเก็บประจุยิ่งยวด .....	11
รูปที่ 2.5 โครงสร้างทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีการสะสมประจุแบบ EDLCs.....	12
รูปที่ 2.6 โครงสร้างทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ PDCs .....	13
รูปที่ 2.7 การจัดเรียงไดโพลของอะตอมในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กไดอะ ในสภาพที่มีและไม่มี สนามแม่เหล็กภายนอกมากระทำ .....	15
รูปที่ 2.8 การจัดเรียงไดโพลของอะตอมในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กพารา ในสภาพที่มีและไม่มี สนามแม่เหล็กภายนอกมากระทำ .....	16
รูปที่ 2.9 การจัดเรียงตัวของแมกเนติกโมเมนต์ภายในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กเฟอร์โร.....	16
รูปที่ 2.10 การจัดเรียงตัวของแมกเนติกโมเมนต์ภายในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร.....	17
รูปที่ 2.11 การเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของไดโพลในอะตอมของวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรซึ่งเกิด ได้แม้จะไม่มีสนามแม่เหล็กกระทำจากภายนอก .....	18
รูปที่ 2.12 วงฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ของวัสดุแม่เหล็ก.....	19
รูปที่ 2.13 การเกิดอันตรกิริยาแบบ Bound magnetic polaron (BMP) โดยแทนสปินของโลหะแทร นซิชัน o แทนตำแหน่งของโลหะแทรนซิชันและ □ แทนช่องว่างของออกซิเจน.....	20
รูปที่ 2.14 กลไกของสารออกไซด์เจือแม่เหล็กของการเกิดกลไก Superexchange .....	21
รูปที่ 2.15 กลไกของสารออกไซด์เจือแม่เหล็กของการเกิดกลไก Double exchange .....	21
รูปที่ 2.16 กลไกการเกิด F-center exchange .....	22
รูปที่ 2.17 การเตรียมเส้นใยนาโนด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง .....	23
รูปที่ 2.18 (a) รูปแบบ XRD ของ Sn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (0≤x≤7%) อบที่อุณหภูมิ 450 °C (b) ค่าพารามิเตอร์ a และ c ด้วยการเพิ่ม x ใน Sn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> .....	25

**รูปที่ 2.19** สเปกตรัม XPS ของ  $\text{Sn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$  อบที่ 450 °C..... 26

**รูปที่ 2.20** เส้นโค้ง M-H ที่อุณหภูมิห้องของ  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $1 \leq x \leq 7\%$ ) อบที่ 450 °C (b) เส้นโค้ง T-M ภายใต้สนามแม่เหล็ก 1000 Oe สำหรับ  $\text{Sn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$  อบที่ 450 °C ด้านในแสดงอุณหภูมิที่ขึ้นกับค่าสภาพรับไว้นกลับ (Inverse susceptibility) ..... 26

**รูปที่ 2.21** วงปิดฮิสเตอร์เรซิสที่อุณหภูมิห้องของตัวอย่าง (a)  $\text{SnO}_2$  และ (b) วงปิดฮิสเตอร์เรซิส รูปที่แทรกด้านบนขวาเป็นของ  $\text{Sn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$  และรูปแทรกด้านล่างซ้ายแสดงวงปิดฮิสเตอร์เรซิสเมื่อลบสนามแม่เหล็กภายนอกจากเส้นโค้งของ  $\text{Sn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ ..... 27

**รูปที่ 2.22** (a) รูปแบบ XRD ของเส้นลวดนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  สำหรับ (b) ภาพ SEM (c) ภาพ TEM (d) ภาพ HRTEM และ (e) รูปแบบ SADE ของเส้นลวดนาโน  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  [57].. 27

**รูปที่ 2.23** วงฮิสเตอร์เรซิสของเส้นลวดนาโน  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ..... 28

**รูปที่ 2.24** (a) วงฮิสเตอร์เรซิสของ  $\text{Sn}_{0.9921}\text{Mn}_{0.0079}\text{O}_2$  (b) เส้นโค้ง M-H ของ  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.013, 0.0186, \text{ และ } 0.0502$ ) ด้านในแสดงค่า  $M_s$  ต่อ  $M_n$  และ (c) การกระจายตัวของแม่เหล็กเฟอร์โร ที่ขึ้นอยู่กัสนามแม่เหล็กภายนอกของ  $\text{Sn}_{0.9498}\text{Mn}_{0.0502}\text{O}_2$  ที่อุณหภูมิห้อง..... 28

**รูปที่ 2.25** (a) รูปแบบ XRD และ (b) กลไกการก่อตัวของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$  แบบลำดับชั้นและคล้ายดอกไม้ ที่เวลาในการไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน..... 29

**รูปที่ 2.26** (a–b) ภาพ SEM ของ ZnO (c–e) ภาพ SEM ของโครงสร้างนาโน  $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$  แบบลำดับชั้นที่เวลาในการไฮโดรเทอร์มอล 6, 12 และ 24 ชั่วโมง ตามลำดับ ที่อุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอล 120 °C และ (f) ภาพ SEM ของโครงสร้างนาโน  $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$  คล้ายดอกไม้ที่เวลา 32 ชั่วโมง อุณหภูมิ 120 °C ..... 29

**รูปที่ 2.27** วงฮิสเตอร์เรซิสของโครงสร้างนาโน  $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$  แบบลำดับชั้นและคล้ายดอกไม้ (a-b) 5 K และ (c-d) 300 K..... 30

**รูปที่ 2.28** ค่าสนามแม่เหล็กเทียบกับโมเมนต์แม่เหล็กสำหรับอนุภาคนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ของ  $x =$  (a) 0.05 และ (b) 0.10 วัดที่อุณหภูมิ 5 K และรูปที่แทรกด้านในแสดงเส้นโค้งที่บริเวณสนามแม่เหล็กต่ำ..... 31

**รูปที่ 2.29** (a) สเปกตรัมรามาน และ (b) วงฮิสเตอร์เรซิสที่อุณหภูมิห้องของฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$ ..... 31

**รูปที่ 2.30** (a) รูปแบบ XRD และ (b) สเปกตรัมรามาน ของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่อุณหภูมิการอบแตกต่างกัน..... 32

รูปที่ 2.31	เส้นโค้ง M-H ของอนุภาคนาโน SnO <sub>2</sub> ศึกษาที่อุณหภูมิ (a) 300 K และ (b) 5 K.....	32
รูปที่ 2.32	ภาพ SEM ที่กำลังขยายเดียวกันของ (a) อนุภาคนาโน SnO <sub>2</sub> บริสุทธิ์ และ Mn-doped SnO <sub>2</sub> ที่ความเข้มข้น Mn (b) 0.3 mol% (c) 1 mol% และ (d) 5 mol% .....	33
รูปที่ 2.33	(a) เส้นโค้ง M-H ที่อุณหภูมิห้องของอนุภาคนาโน SnO <sub>2</sub> บริสุทธิ์ และ Mn-doped SnO <sub>2</sub> ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน (b) ภาพขยายของเส้นโค้ง M-H ของอนุภาคนาโน SnO <sub>2</sub> บริสุทธิ์ และ Mn-doped SnO <sub>2</sub> .....	33
รูปที่ 2.34	(a) รูปแบบ XRD และ (b) เส้นโค้ง M-H ของอนุภาคนาโน Sn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> ที่ x = 0.01, 0.02, 0.03 และ 0.04 .....	34
รูปที่ 2.35	(a) วงอิตเตอร์เรซิด และ (b) สเปกตรัม UV-Vis ของฟิล์มบาง SO-0, SO-1, SO-2, และ SO-3.....	34
รูปที่ 2.36	(a) รูปแบบ XRD และ (b) แสดงค่าสนามแม่เหล็กเทียบกับโมเมนต์แม่เหล็กของ SnO <sub>2</sub> บริสุทธิ์และ Sn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (x = 0, 0.01, 0.03, 0.05) .....	35
รูปที่ 2.37	(a) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) (b) ภาพกำลังขยาย 10,000 เท่า (ภาพด้านใน แสดงมุมสัมผัสน้ำ) และ (c) ภาพ TEM ของอนุภาค SnO <sub>2</sub> .....	36
รูปที่ 2.38	ภาพ SEM ของตัวอย่าง (a-b) CS1, (c-d) CS2 และ (e-f) CS3 และแสดงสเปกตรัม EDX ของตัวอย่าง (g) CS1, (h) CS2 และ (i) CS3 .....	37
รูปที่ 2.39	(A) รูปแบบ XRD ของตัวอย่าง (a) SC1, (b) SC2 และ (c) SC3 ; (B) สเปกตรัม FT-IR ของ ตัวอย่าง (a) SC1, (b) SC2, (c) SC3 และ (d) CS0.....	37
รูปที่ 2.40	Cyclic voltammograms ของตัวอย่างที่เตรียมได้ : (a) CS1, (b) CS2 และ (c) CS3..	37
รูปที่ 2.41	(a) กลไกการก่อตัวของ และ (b) ภาพ SEM ของ ZnO nanopetals .....	38
รูปที่ 2.42	(a) เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้า ZnO บน graphite และ (b) การทดสอบประสิทธิภาพต่อรอบ.....	38
รูปที่ 2.43	ภาพ SEM (a) S-SnSO <sub>4</sub> , (b) S-SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, และ (c) S-SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O และภาพด้านใน เป็นส่วนของทรงกลมกลางระดับไมโครของ SnO <sub>2</sub> จากสารตั้งต้น SnSO <sub>4</sub> , SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, และ SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O ที่มีลักษณะ broken shell ตามลำดับ (d) ภาพ TEM ของ S-SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O และ (e) Cyclic voltammograms ของ S-SnSO <sub>4</sub> , S-SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, และ S-SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O ที่อัตราการสแกน 1 mVs <sup>-1</sup> ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M.....	39

**รูปที่ 2.44** เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้า ACZ-2-600, ACZ-2-700 และ ACZ-2-800 ที่ 1 mV/s (a) และ 10 mV/s (b) ..... 39

**รูปที่ 2.45** ภาพ FESEM ของ (a) ACNF, (b) Zn(10)-ACNF และ (c) Zn(20)-ACNF ตามลำดับ ... 40

**รูปที่ 2.46** Galvanostatic charge/discharge ของ (a) ACNF, Zn(10)-ACNF, และ Zn(20)-ACNF composites ที่ความหนาแน่นกระแส 1 mAcm<sup>-2</sup>, (b) Zn(20)-ACNF composite ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน..... 40

**รูปที่ 2.47** การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า ACNF ทั้ง 3 ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH (a) CVs ที่อัตราการสแกน 25 mV s<sup>-1</sup>, (b) เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้า Zn(20)-ACNF ที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน ..... 41

**รูปที่ 2.48** การทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของ AC บริสุทธิ์, MnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์, MnO<sub>2</sub>/L9AC และ MnO<sub>2</sub>/G9AC ด้วยเทคนิค (a) CV และ (b) GCD ..... 41

**รูปที่ 2.49** (a) รูปแบบ XRD ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> (b) เส้นโค้ง CV ที่อัตราการสแกนแตกต่างกันของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> (ด้านในแสดงค่าความจุจำเพาะของแต่ละสแกน) และ (c) เส้นโค้งการอัด-คายประจุ ของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน (ด้านในแสดงค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ)..... 42

**รูปที่ 2.50** กลไกการก่อตัวของ SnO<sub>2</sub>/Ni composite foam ..... 42

**รูปที่ 2.51** ภาพ SEM ของ SnO<sub>2</sub>/Ni composite foams เตรียมที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล ต่างกันของ (a) 100 °C, (b) 120 °C และ (c) 140 °C สำหรับ (d), (e) และ (f) เป็นมุมมองที่กว้างขึ้นจากกล่องสี่เหลี่ยมด้านในของ (A), (B) และ (C) ตามลำดับ ..... 43

**รูปที่ 2.52** (A) galvanostatic charging-discharging curves ของ SnO<sub>2</sub>/Ni composite foams ที่มีรูพรุน เตรียมที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (a) 100 °C, (b) 120 °C และ (c) 140 °C ตามลำดับ ; (B) galvanostatic charging-discharging curves ของ SnO<sub>2</sub>/Ni composite foams ที่มีรูพรุน ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน (a) 1.0, (b) 2.0, (c) 4.0, (d) 8.0 และ (e) 10.0 Ag<sup>-1</sup> และ (C) การทดสอบประสิทธิภาพต่อรอบของ SnO<sub>2</sub>/Ni composite foams ที่มีรูพรุน ที่ความหนาแน่นกระแส 1.0 Ag<sup>-1</sup> ..... 43

**รูปที่ 2.53** (a) รูปแบบ XRD และ (b) ไอโซเทอมการดูดซับและคายซับไนโตรเจนของตัวอย่างที่เตรียมได้..... 44

รูปที่ 2.54 ภาพ SEM ของ (a) SnO <sub>2</sub> @C-(0.5, 600 °C); (b, c, d) Sn/SnO <sub>2</sub> @C-0.5, (700 °C, 750 °C, 800 °C).....	44
รูปที่ 2.55 เส้นโค้ง CV (a) SnO <sub>2</sub> @C-(0.5, 600 °C), Sn/SnO <sub>2</sub> @C-0.5, แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C, 750 °C และ 800 °C ที่อัตราการสแกน 10 mVs <sup>-1</sup> ; (b) Sn/SnO <sub>2</sub> @C-(0, 0.25,0.5, 1.0, 2.0) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C อัตราการสแกน 1mVs <sup>-1</sup> .....	45
รูปที่ 2.56 (a) เส้นโค้ง GCD ของ Sn/SnO <sub>2</sub> @C-(0, 0.25,0.5, 1.0, 2.0) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 Ag <sup>-1</sup> (b) การทดสอบประสิทธิภาพต่อรอบของ Sn/SnO <sub>2</sub> @C-(1.0, 800 °C) ภาพด้านในแสดงเส้นโค้งเส้นโค้ง CV ของ Sn/SnO <sub>2</sub> @C-(1.0, 800 °C) .....	45
รูปที่ 2.57 (a) เส้นโค้ง CV ที่อัตราการสแกน 10 mV/s และ (b) เส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแส 1 Ag <sup>-1</sup> ของขั้วไฟฟ้า CuO/ZnO ที่อัตราส่วนมวลแตกต่างกัน .....	46
รูปที่ 2.58 เส้นโค้ง CV ของ (a) SnO <sub>2</sub> และ (b) Sb-doped SnO <sub>2</sub> ที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน... 46	
รูปที่ 2.59 (a-d) ภาพ SEM ของ SnO <sub>2</sub> nanoflakes และ SnO <sub>2</sub> @MnO <sub>2</sub> ปลูกบน nickel foam ที่กำลังขยายแตกต่างกัน (e) ภาพ TEM และ (f) ภาพ HRTEM ของ SnO <sub>2</sub> @MnO <sub>2</sub> nanoflakes สำหรับภาพด้านใน (f) แสดงรูปแบบ SAED.....	48
รูปที่ 2.60 (a) เส้นโค้ง CV ที่อัตราการสแกน 40 mVs <sup>-1</sup> และ (b) เส้นโค้ง CGD ที่ความหนาแน่นกระแส 1 mAcm <sup>-2</sup> ของ SnO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> และ SnO <sub>2</sub> @MnO <sub>2</sub> .....	48
รูปที่ 2.61 การทดสอบประสิทธิภาพต่อรอบของ SnO <sub>2</sub> @MnO <sub>2</sub> nanoflakes ที่ความหนาแน่นกระแส 10 mAcm <sup>-2</sup> .....	49
รูปที่ 2.62 เส้นโค้ง CV ของ SnO <sub>2</sub> และ SnO <sub>2</sub> : rGO (1:3) ที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน.....	49
รูปที่ 2.63 เส้นโค้ง GCD ของ SnO <sub>2</sub> และ SnO <sub>2</sub> : rGO (1:3) ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแตกต่างกัน.....	50
รูปที่ 2.64 วงรอบการใช้งานเมื่อมีการอัดและคายประจุไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง 5000 รอบ SnO <sub>2</sub> : rGO (1:3).....	50
รูปที่ 2.65 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคนาโน SnO <sub>2</sub> ที่เงื่อนไขการเตรียม (a) pH = 2, (b) pH = 5 และ (c.) pH = 7.....	51



<b>รูปที่ 2.66</b> (a) กราฟ CV ที่อัตราสแกน $50 \text{ mVs}^{-1}$ , (b) การทดสอบการอัดและคายประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส $0.5 \text{ Ag}^{-1}$ และ (c) การทดสอบเสถียรภาพการใช้งานซ้ำไฟฟ้า $\text{SnO}_2$ ( $\text{pH} = 5$ ) เมื่อมีการอัดและคายประจุผ่านไป 2000 รอบ.....	51
<b>รูปที่ 2.67</b> ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของซ้ำไฟฟ้า CC, FCC และ $\text{FCC@SnO}_2$ ทดสอบในระบบแบบ 3 ขั้ว (a) เส้นโค้ง CV ที่อัตราสแกน $20 \text{ mVs}^{-1}$ และ (b) เส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแส $1 \text{ Ag}^{-1}$ .....	52
<b>รูปที่ 2.68</b> ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของซ้ำไฟฟ้าทรงกลมกลวง $\text{SnO}_2$ และ $\text{SnO}_2$ แบบดั้งเดิม (a) เส้นโค้ง CV ที่อัตราสแกน $20 \text{ mVs}^{-1}$ , (b) เส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแส $1 \text{ Ag}^{-1}$ , (C) ค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน และ (d) ประสิทธิภาพต่อรอบที่ความหนาแน่นกระแส $2 \text{ Ag}^{-1}$ .....	53
<b>รูปที่ 3.1</b> ขั้นตอนการสังเคราะห์เส้นใยนาโน $\text{SnO}_2$ จากพอลิเมอร์ PVP ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง.....	56
<b>รูปที่ 3.2</b> ขั้นตอนการสังเคราะห์เส้นใยนาโน $\text{SnO}_2$ จากพอลิเมอร์ (PAN, 99.99%, GoodFellow) ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง.....	58
<b>รูปที่ 3.3</b> ขั้นตอนการสังเคราะห์เส้นใยนาโน $\text{ZnO}$ จากพอลิเมอร์ (PAN, 99.99%, GoodFellow) ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง.....	59
<b>รูปที่ 3.4</b> ขั้นตอนการสังเคราะห์เส้นใยนาโน เส้นใยนาโน $\text{SnO}_2$ เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.99%) ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง.....	61
<b>รูปที่ 3.5</b> ขั้นตอนการสังเคราะห์เส้นใยนาโนเชิงประกอบ $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$ ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง.....	63
<b>รูปที่ 3.6</b> แผนภาพการให้ความร้อนสำหรับการเตรียม $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$ , Mn doped $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$ และ $\text{SnO}_2@\text{ZnO}/\text{ACNFs}$ .....	64
<b>รูปที่ 3.7</b> ลักษณะของเส้นใย (a) as-spun $\text{SnO}_2$ ก่อนการ Activation และ (b) $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$ ที่ผ่านกระบวนการ Activation.....	65
<b>รูปที่ 3.8</b> ภาพ (a) แสดงเส้นใยนาโน $\text{SnO}_2$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ $400^\circ\text{C}$ (b) ภาพ Nickel foam เปล่า และ (c) ภาพซ้ำไฟฟ้า $\text{SnO}_2$ ที่ประดิษฐ์ขึ้นจากการประกบ Nickel foam 2 แผ่น.....	66
<b>รูปที่ 3.9</b> ภาพ (a) แสดงเส้นใยนาโน $\text{SnO}_2$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ $700^\circ\text{C}$ (b) ภาพ Nickel foam เปล่า และ (c) ภาพซ้ำไฟฟ้า $\text{SnO}_2$ ที่ประดิษฐ์ขึ้นจากการเคลือบบน Nickel foam.....	67

รูปที่ 3.10 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยผลึก เมื่อมุมตกกระทบของรังสีเอกซ์เท่ากับ  $\theta$  การเลี้ยวเบนจะเกิด ที่มุมการเลี้ยวเบนเท่ากับ  $2\theta$  ถ้าความยาวคลื่นรังสีเอกซ์และระยะระหว่างระนาบเข้ากับความถี่ของแบรกก์..... 69

รูปที่ 3.11 ลักษณะของเครื่อง FE-SEM ..... 70

รูปที่ 3.12 รูปภาพ FE-SEM ของ SnO<sub>2</sub> ที่มีรูปร่างแตกต่างกัน ..... 70

รูปที่ 3.13 หลักการเกิดรังสีเอกซ์ ..... 71

รูปที่ 3.14 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค EDS ของ SnO<sub>2</sub>..... 72

รูปที่ 3.15 (a) ส่วนประกอบภายในเครื่อง FT-IR [94] และ (b) ตัวอย่างสเปกตรัม FT-IR ของ SnO<sub>2</sub> และ ZnO ..... 73

รูปที่ 3.16 หลักการของ Fourier transform infrared spectroscopy ในรูป FFT Computer.. 74

รูปที่ 3.17 ลักษณะการทำงานของเครื่อง Raman spectroscopy [98] ..... 74

รูปที่ 3.18 ลักษณะเครื่อง UV-vis..... 75

รูปที่ 3.19 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงช่วงแสงที่ตามองเห็นแลรูปที่แทรกอยู่ด้านในแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(ahv)^2$  กับ  $hv$  เพื่อแสดงการหาค่าช่องว่างพลังงาน..... 76

รูปที่ 3.20 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ ..... 77

รูปที่ 3.21 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้น ๆ..... 77

รูปที่ 3.22 ประเภทไอโซเทอมของการดูดซับที่จำแนกตาม IUPAC ..... 77

รูปที่ 3.23 เครื่อง Potentiostat ที่ต่อเข้ากับเซลล์ไฟฟ้าแบบสามขั้ว..... 80

รูปที่ 3.24 กราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 6 M ที่แสดงลักษณะของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ PDCs ..... 82

รูปที่ 3.25 กราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs ทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 6 M ที่แสดงลักษณะของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLCs ..... 82

รูปที่ 3.26 รูปแบบการอัดและคายประจุ ..... 83

รูปที่ 3.27 โครงสร้างหลักของเครื่อง Vibrating sample magnetrometer..... 84

**รูปที่ 3.28** สเปกตรัมการดูดกลืนแสงรังสีเอกซ์ในชั้น K (K-edge absorption) ของอะตอมคอปเปอร์ (Cu metal)..... 86

**รูปที่ 4.1** กราฟ TG-DTA แสดงอุณหภูมิการสลายตัวและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ As-spun88

**รูปที่ 4.2** รูปแบบ XRD ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา (a) 2 และ (b) 4 ชั่วโมง จากพอลิเมอร์ PVP..... 92

**รูปที่ 4.3** รูปแบบ XRD ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากพอลิเมอร์ PAN..... 93

**รูปที่ 4.4** รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> ที่ปริมาณการเจือ Mn แตกต่างกัน เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 400 และ (b) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 97

**รูปที่ 4.5** รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่เงื่อนไขการคอมโพสิต แตกต่างกันเตรียมจากพอลิเมอร์ PAN แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 400 และ (b) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..... 101

**รูปที่ 4.6** ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) As-spun (b) 400 (c) 600 (d) 500 และ (e) 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และด้านในแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> จากพอลิเมอร์ PVP..... 105

**รูปที่ 4.7** ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 400 (b) 500 (c) 600 และ (d) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และด้านในแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> จากพอลิเมอร์ PVP..... 106

**รูปที่ 4.8** ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) As-spun (b) 400 (c) 600 (d) 500 และ (e) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และด้านในแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> จากพอลิเมอร์ PAN ..... 108

**รูปที่ 4.9** ภาพ FE-SEM เส้นใยนาโน 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> (a) As-spun และ เส้นใยนาโน 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (b) 400 และ (c) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และภาพฮิสโตแกรมแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> จากพอลิเมอร์ PAN ..... 110

**รูปที่ 4.10** ภาพ FE-SEM เส้นใยนาโน 15% Mn doped SnO<sub>2</sub> (a) As-spun และ เส้นใยนาโน 15% Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (b) 400 และ (c) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และภาพฮิสโตแกรมแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน 15% Mn doped SnO<sub>2</sub> จากพอลิเมอร์ PAN ..... 111

**รูปที่ 4.11** ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน (a) ZnO, (b) SnO<sub>2</sub>, (c) SnO<sub>2</sub>@ZnO, (d) SnO<sub>2</sub> NFs@ZnO NFs เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.99%) และ (e) SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.98%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C (ภาพด้านในแสดงภาพฮิสโตแกรมแสดงการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยนาโน)..... 114

**รูปที่ 4.12** ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน (a) SnO<sub>2</sub>@ZnO, (b) SnO<sub>2</sub> NFs@ZnO NFs เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.99%), (c) SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.98%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C (กำลังขยาย 10,000 X), (d) ZnO NPs (กำลังขยาย 35,000 X) และ (e) ZnO NFs ที่กำลังขยาย 10,000 X..... 115

**รูปที่ 4.13** (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, O และ C และ (b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจาก พอลิเมอร์ PAN 99.99%..... 117

**รูปที่ 4.14** (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, O และ Al และ (b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN 99.99% ..... 118

**รูปที่ 4.15** (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, O และ C และ (b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN 99.99% ..... 120

**รูปที่ 4.16** (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn (b), C (c), O (d) และ Mn (e) และ (f) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน 15% Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN 99.99%..... 121

**รูปที่ 4.17** (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, O, Zn และ C และ (b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN 99.99%..... 123

รูปที่ 4.18 (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, O, Zn และ C และ ภาพ (b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> NFs @ZnO NFs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN 99.99% .....	124
รูปที่ 4.19 (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, O, Zn และ C และ ภาพ (b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN 99.98% .....	125
รูปที่ 4.20 (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Zn, O และ C และ ภาพ (b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN 99.99% .....	126
รูปที่ 4.21 สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา (a) 2 และ (b) 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PVP .....	129
รูปที่ 4.22 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN .....	130
รูปที่ 4.23 สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน Mn doped SnO <sub>2</sub> ที่ปริมาณการเจือ Mn แตกต่างกัน เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 400 และ (b) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	132
รูปที่ 4.24 สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO <sub>2</sub> @ZnO ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 400 และ (b) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง..	134
รูปที่ 4.25 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (H-M) ที่อุณหภูมิห้องของเส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-700 °C เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN .	135
รูปที่ 4.26 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (H-M) ที่อุณหภูมิห้องของเส้นใยนาโน (a) SnO <sub>2</sub> บริสุทธิ์ และ Mn doped SnO <sub>2</sub> ที่ปริมาณการเจือ Mn...	137
รูปที่ 4.27 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (H-M) ที่อุณหภูมิห้องของเส้นใยนาโน (a) SnO <sub>2</sub> บริสุทธิ์ และ Mn doped SnO <sub>2</sub> ที่ปริมาณการเจือ Mn...	138
รูปที่ 4.28 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (H-M) ที่อุณหภูมิห้องของเส้นใยนาโนของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO <sub>2</sub> @ZnO เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C.....	140

**รูปที่ 4.29** กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (H-M) ที่อุณหภูมิห้องของเส้นใยนาโนของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C (a) SnO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>@ZnO และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs และ (b) SnO<sub>2</sub> NFs@ZnO NFs..... 141

**รูปที่ 4.30** สเปกตรัม XANES ของเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN เทียบกับวัสดุมาตรฐานที่ระดับชั้นพลังงาน Sn (L-edge) ..... 143

**รูปที่ 4.31** สเปกตรัม XANES ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN เทียบกับวัสดุมาตรฐานที่ระดับชั้นพลังงาน Sn (L-edge) ..... 143

**รูปที่ 4.32** สเปกตรัม XANES ของเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN เทียบกับวัสดุมาตรฐานที่ระดับชั้นพลังงาน Mn (K-edge)..... 145

**รูปที่ 4.33** สเปกตรัม XANES ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN เทียบกับวัสดุมาตรฐานที่ระดับชั้นพลังงาน Zn (K-edge) ..... 147

**รูปที่ 4.34** เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 700 °C อัตราการสแกน 10 mV/s เทียบกับ Nickel foam และที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ..... 151

**รูปที่ 4.35** เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C อัตราการสแกน 10 mV/s เทียบกับ Nickel foam และที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ..... 153

**รูปที่ 4.36** เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่เงื่อนไขการคอมโพสิตแตกต่างกัน และเส้นใยนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C อัตราการสแกน 10 mV/s เทียบกับ Nickel foam และที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ..... 155

**รูปที่ 4.37** เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> และ Mn doped SnO<sub>2</sub> ที่ปริมาณการเจือแตกต่างกัน แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C อัตราการสแกน 10 mV/s เทียบกับ Nickel foam และที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ..... 157

- รูปที่ 4.38** เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน แคลไลซีนที่อุณหภูมิ 400 °C อัตราการสแกน 10 mV/s เทียบกับ Nickel foam และที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN..... 159
- รูปที่ 4.39** กราฟ GCD แสดงการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไลซีนที่อุณหภูมิ 500 - 700 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน 0.25 - 10 A/g เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN..... 161
- รูปที่ 4.40** กราฟ GCD แสดงการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไลซีนที่อุณหภูมิ 700 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน 0.25 - 10 A/g เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN..... 163
- รูปที่ 4.41** กราฟ GCD แสดงการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน แคลไลซีนที่อุณหภูมิ 700 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน 0.25 - 10 A/g เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN..... 165
- รูปที่ 4.42** กราฟ GCD แสดงการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ และ Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไลซีนที่อุณหภูมิ 400 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน 0.25 - 10 A/g เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ..... 168
- รูปที่ 4.43** ประสิทธิภาพทางความจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน 5% Mn Doped SnO<sub>2</sub> แคลไลซีนที่อุณหภูมิ 400 °C หลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุอย่างต่อเนื่อง 500 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และภาพด้านในแสดงความต่อเนื่องของการอัดและคายประจุ..... 169
- รูปที่ 4.44** กราฟ GCD แสดงการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน แคลไลซีนที่อุณหภูมิ 400 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน 0.25 - 10 A/g เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN..... 172
- รูปที่ 4.45** ประสิทธิภาพทางความจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไลซีนที่อุณหภูมิ 400 °C หลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุอย่างต่อเนื่อง 1,000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และภาพด้านในแสดงความต่อเนื่องของการอัดและคายประจุของ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs..... 173
- รูปที่ 4.46** กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO แคลไลซีนที่อุณหภูมิ 400 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 - 10 A/g เปรียบเทียบกับประเภทของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานตามการพล็อตของ... 174

**รูปที่ 4.47** กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานของ  
 ขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C ที่ความหนาแน่น  
 กระแส 0.25 – 10 A/g เปรียบเทียบกับประเภทของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานตามการพล็อตของ... 175

**รูปที่ 4.48** ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนและการกระจายตัวขนาดรูพรุน (ด้านใน) ของเส้นใยนาโน  
 (a) SnO<sub>2</sub>, (b) 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> และ (c) SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็น  
 เวลา 4 ชั่วโมง ..... 176

**รูปที่ 4.49** สเปกตรัมรามานของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs  
 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ..... 178

**รูปที่ 4.50** รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน ACNFs บริสุทธิ์, SnO<sub>2</sub>/ACNFs และ  
 5% Mn/ACNFs เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.98%)..... 181

**รูปที่ 4.51** รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs เตรียมจาก  
 พอลิเมอร์ PAN (99.98%)..... 182

**รูปที่ 4.52** ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน (a) ACNFs, (b) SnO<sub>2</sub>/ACNFs, (c) 5% Mn/ACNFs และ  
 (d) SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs (ภาพด้านในแสดงภาพฮิสโตแกรมแสดงการกระจายตัวของขนาดเส้น  
 ผ่านศูนย์กลางเส้นใยนาโน) เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.98%)..... 184

**รูปที่ 4.53** (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, O และ C และ ..... 186

**รูปที่ 4.54** (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, Mn, O และ C และ  
 (b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน 5%Mn/ACNFs เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN 99.98%..... 187

**รูปที่ 4.55** (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, O, Zn และ C และ ..... 188

**รูปที่ 4.56** สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน ACNFs, SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ  
 SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs..... 190

**รูปที่ 4.57** เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO  
 NPs/ACNFs เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN..... 192

**รูปที่ 4.58** กราฟ GCD แสดงการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน ACNFs, SnO<sub>2</sub>/ACNFs,  
 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และทดสอบที่  
 ความ หนาแน่นกระแสแตกต่างกัน 0.5-10 A/g เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ..... 195



**รูปที่ 4.59** ประสิทธิภาพต่อรอบของเส้นใยนาโน (a) ACNFs และ (b) SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs หลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง 1000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 5 A/g..... 196

**รูปที่ 4.60** กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานของขั้วไฟฟ้าคอมโพสิตกับ Activated carbon ที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 – 10 A/g เปรียบเทียบกับประเภทของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานตามการพล็อตของเรโกเน่..... 197

**รูปที่ 4.61** ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนและการกระจายตัวขนาดรูพรุน(ด้านใน) ของเส้นใยนาโน (a) ACNFs, (b) SnO<sub>2</sub>/ACNFs, (c) 5% Mn/ACNFs และ (d) SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs ..... 198

**รูปที่ 4.62** สเปกตรัมรามานของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs..... 200



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบันวัสดุนาโนได้รับความสนใจอย่างมาก ในการวิจัยทางด้านวิทยาศาสตร์และการประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีที่มีศักยภาพและประสิทธิภาพในการใช้งานให้เกิดประโยชน์อย่างสูง ในบรรดาวัสดุนาโนสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งโลหะออกไซด์มีความสำคัญอย่างมากในการวิจัยด้านเทคโนโลยีในปัจจุบัน อันเนื่องมาจากรูปร่างที่พิเศษ องค์ประกอบทางเคมี รวมทั้งคุณสมบัติทางกายภาพที่ดี เช่น  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  และ  $\text{NiO}$  เป็นต้น ที่ได้รับการพิสูจน์แล้วว่ามีความสัมพันธ์ทางเคมีไฟฟ้าและแสงที่ดีเยี่ยม [1]

เมื่อไม่กี่ปีที่ผ่านมา  $\text{SnO}_2$  ได้รับความสนใจอย่างมาก ในการศึกษาด้านโครงสร้างและการนำไปใช้งาน เช่น เซ็นเซอร์ตรวจวัดแก๊ส อุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ และเซลล์แสงอาทิตย์ รวมถึงการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitors) ในด้านการเก็บสะสมพลังงาน [2] ที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมากอันเนื่องมาจากคุณสมบัติที่พิเศษของ  $\text{SnO}_2$  นั่นคือ เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีค่าช่องว่างแถบพลังงานกว้างประมาณ 3.6 eV มีอัตราส่วนของพื้นผิวต่อปริมาตรสูง มีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และมีคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีไฟฟ้าที่ดี [3], [4] แต่อย่างไรก็ตาม  $\text{SnO}_2$  ก็ยังประสบปัญหาในการนำไปประยุกต์ใช้จริงสำหรับใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด เนื่องจากใช้ไม่ได้ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นกลาง และมีสภาพการนำไฟฟ้าต่ำ ทำให้การขนส่งไอออนภายในโครงสร้างของ  $\text{SnO}_2$  ไม่ดี จึงส่งผลต่อประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  และทำให้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีอายุการใช้งานที่สั้น [5] เพื่อแก้ปัญหาเหล่านี้การออกแบบวัสดุนาโนผสมจึงเป็นตัวเลือกที่ดีในการเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า อันเนื่องมาจากคุณสมบัติที่เสริมกันของทั้งสององค์ประกอบทั้งในด้านโครงสร้างและลักษณะสัณฐานวิทยา วัสดุออกไซด์คอมโพสิตที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบันคือ  $\text{ZnO}$  เนื่องจาก  $\text{ZnO}$  มีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำ สังเคราะห์ได้ง่าย ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีและเสถียรภาพทางเคมีไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม ด้วยคุณสมบัติเหล่านี้การออกแบบขั้วไฟฟ้าผสมของ  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{ZnO}$  จึงมีประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าที่สูง อันเนื่องมาจากการเพิ่มพื้นที่ผิวและสภาพการนำไฟฟ้าที่เป็นตัวกำหนดการขนส่งอิเล็กตรอนและไอออนในขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดให้มีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น [6] อีกทั้งการเปลี่ยนแปลงลักษณะของวัสดุให้ดีขึ้นด้วยการเจือโลหะแทรนซิชัน เช่น Fe, Co, Mo และ Mn เป็นต้น [7]–[10] เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและสภาพ

การนำไฟฟ้าของซัฟไฟไฟฟ้  $\text{SnO}_2$  ให้สามารถเก็บสะสมพลังงานได้สูงขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งไอออน Mn ได้รับความนิยมนอย่างมากในการเจือเข้าไปในโครงสร้างแลตทิซของ  $\text{SnO}_2$  เนื่องจากมีสภาพการนำไฟฟ้าที่ดี มีค่าความจุจำเพาะทางทฤษฎีที่สูง และมีเลขออกซิเดชันหลายค่า ซึ่งวัสดุที่มีเลขออกซิเดชันหลายค่าสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน (การรับ-ถ่ายโอนอิเล็กตรอน) ระหว่างวัสดุที่ใช้งานกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ดีส่งผลให้มีค่าความจุจำเพาะที่สูง นอกจากการคอมโพสิตและการเจือด้วยโลหะทรานซิชันที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของ  $\text{SnO}_2$  แล้ว การคอมโพสิตกับ Activated carbon ก็เป็นอีกหนึ่งทางเลือกสำหรับการเพิ่มประสิทธิภาพของซัฟไฟไฟฟ้  $\text{SnO}_2$  เนื่องจาก Activated carbon มีโครงสร้างที่มีรูพรุน และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ซัฟไฟไฟฟ้มีค่าความจุจำเพาะที่สูง โดยทั่วไปแล้ว Activated carbon เตรียมได้จากการกระตุ้น (Activation) ทางกายภาพและเคมีของสารตั้งต้นชีวมวล (Biomass) [11]

ยิ่งไปกว่านั้น  $\text{SnO}_2$  ยังได้รับความสนใจอย่างมากในการศึกษาพฤติกรรมทางแม่เหล็ก ที่ได้จากการเจือด้วยโลหะทรานซิชันเข้าไปในโครงสร้างของสารประกอบออกไซด์ ที่ทำให้พฤติกรรมของวัสดุแม่เหล็กเปลี่ยนสมบัติจากที่ไม่มีความเป็นแม่เหล็ก (Non-magnetic) หรือมีสภาพความเป็นแม่เหล็กไดอา (Diamagnetic) กลายเป็นสารแม่เหล็กที่มีสภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โร (Ferromagnetic) ที่อุณหภูมิห้อง [12] สำหรับการนำไปพัฒนาและประดิษฐ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่เรียกว่า สปินทรอนิกส์ (Spintronics) ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมคอมพิวเตอร์ โดยอาศัยการพาประจุ (Electron charge) และสปินของอิเล็กตรอน (Electron spin) [13] และยังสามารถเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าได้อีกด้วย สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์นาโนเชิงประกอบและสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก ที่มีรูปแบบที่หลากหลาย เช่น อนุภาคนาโน เส้นลวดนาโน ท่อนาโน และ เส้นใยนาโน เป็นต้น มีวิธีการสังเคราะห์ที่หลากหลาย ได้แก่ ไฮโดรเทอร์มอล โซล-เจล การตกตะกอน การระเหยเป็นไอโดยความร้อน และ อิเล็กโทรสปินนิง เป็นต้น [14]–[17]

ดังนั้น ในงานนี้จึงได้ออกแบบวัสดุซัฟไฟไฟฟ้สำหรับเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยแบ่งการศึกษาออกเป็นสามส่วนคือ ส่วนแรก สังเคราะห์เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือด้วย Mn ที่ระดับความเข้มข้นการเจือแตกต่างกัน เพื่อศึกษาผลของการเจือที่ส่งผลต่อคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและแม่เหล็ก ส่วนที่สองคือ สังเคราะห์เส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2$  และ ZnO ( $\text{SnO}_2@ZnO$ ) เพื่อศึกษาผลการคอมโพสิตที่ส่งผลต่อคุณสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด และส่วนที่สามคือ เลือกตัวอย่างที่มีประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าดีที่สุดจากสองเงื่อนไขแรกให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงผ่านกระบวนการ Activation เพื่อสร้าง Activated carbon จากพอลิเมอร์ PAN ในรูปแบบของการคอมโพสิต เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของ  $\text{SnO}_2$  ให้ดียิ่งขึ้น ให้เหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในตัวเก็บประจุยิ่งยวดในอนาคต ตัวอย่างถูกเตรียมด้วยวิธี อิเล็กโทรสปินนิง ซึ่งเป็นกระบวนการที่

อาศัยแนวทางไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง ทำให้สารละลายพอลิเมอร์กลายเป็นเส้นใยนาโน อีกทั้งวิธีอิเล็กโทรสปินนิง เป็นวิธีการที่ง่าย ต้นทุนต่ำ และสามารถควบคุมขนาดของเส้นใยนาโนได้ดี และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระดับไมโครเมตรและนาโนเมตร จึงมีพื้นผิวสัมผัสมาก เหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงานเคมีไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้เป็นอย่างดี

สำหรับตัวอย่างที่เตรียมได้ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTA เพื่อประมาณอุณหภูมิของการสลายตัวและการเกิดเฟสโครงสร้างผลึกของ  $\text{SnO}_2$  และนำไปตรวจสอบลักษณะเฉพาะของเส้นใยนาโน สมบัติทางแสง สมบัติทางเคมีไฟฟ้าและแม่เหล็ก ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้ เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD), เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีกำลังขยายสูง (Field Emission scanning electron microscope, FE-SEM), เทคนิค Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS), เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), เทคนิค Raman spectroscopy, เทคนิค Cyclic voltammetry (CV), เทคนิค Galvanostatic charge/discharge (GCD), เทคนิค (Brunauer Emmett-Teller, BET), เทคนิค Barrett joyner halenda method (BJH), เทคนิค X-ray absorption near edge structure (XANES) และ เทคนิค Vibrating sample magnetometer (VSM)

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการงาน

1. เพื่อเตรียมเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  เจือด้วย Mn ที่ระดับความเข้มข้นแตกต่างกัน (5, 10 และ 15 mol%) และเส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$  ด้วยวิธี อิเล็กโทรสปินนิง
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเจือและการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของสารเจือต่อลักษณะโครงสร้างจุลภาค และลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{SnO}_2$  เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%)
3. เพื่อศึกษาผลการคอมโพสิตที่เงื่อนไขแตกต่างกันต่อลักษณะโครงสร้างจุลภาค และลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$
4. เพื่อศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้า และสมบัติทางแม่เหล็กของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) และ เส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$ ,
5. เพื่อศึกษาผลของการคอมโพสิตกับ Activated carbon ของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$  และ เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือด้วย Mn ต่อโครงสร้างจุลภาค ลักษณะสัณฐานวิทยา และสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

### 1.3 ขอบเขตของการศึกษา

1. หาเงื่อนไขในการเตรียมเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิงที่พอลิเมอร์แตกต่างกัน
2. เตรียมเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn ที่ระดับความเข้มข้นแตกต่างกัน (5, 10 และ 15 mol%) และ SnO<sub>2</sub>@ZnO ด้วยวิธี อิเล็กโทรสปินนิง
3. ศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) และเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิค XRD
4. ศึกษาโครงสร้างจุลภาค ลักษณะสัญญาณวิทยา และองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) เส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO และ เส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated carbon ด้วยเทคนิค FE-SEM, EDS, FT-IR และ Raman
5. ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) เส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO และเส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated carbon ด้วยเทคนิค CV และ CDC
6. ศึกษาขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%), SnO<sub>2</sub>@ZnO และ เส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated carbon ด้วยเทคนิค BET และ BJH
7. ศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) และเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ด้วยเทคนิค VSM
8. ศึกษาสถานะออกซิเดชันของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) และ เส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ด้วยเทคนิค XANES

### 1.4 สถานที่ทำงานวิจัย

1. Advanced Materials Physics Laboratories (AMP) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
2. หน่วยวิจัยวัสดุศาสตร์เชิงฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
3. ศูนย์เครื่องมือกลาง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) และเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ด้วยวิธี อิเล็กโทรสปินนิง
2. เพื่อเป็นองค์ความรู้พื้นฐานในการพัฒนาวัสดุในกลุ่มออกไซด์เจือแม่เหล็ก เพื่อนำไปใช้งานต่อไป
3. เพื่อเป็นองค์ความรู้พื้นฐานในการเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุออกไซด์ เพื่อนำไปใช้งานในตัวเก็บประจุยิ่งยวด
4. สามารถเผยแพร่ผลงานในวารสารระดับนานาชาติ



## บทที่ 2

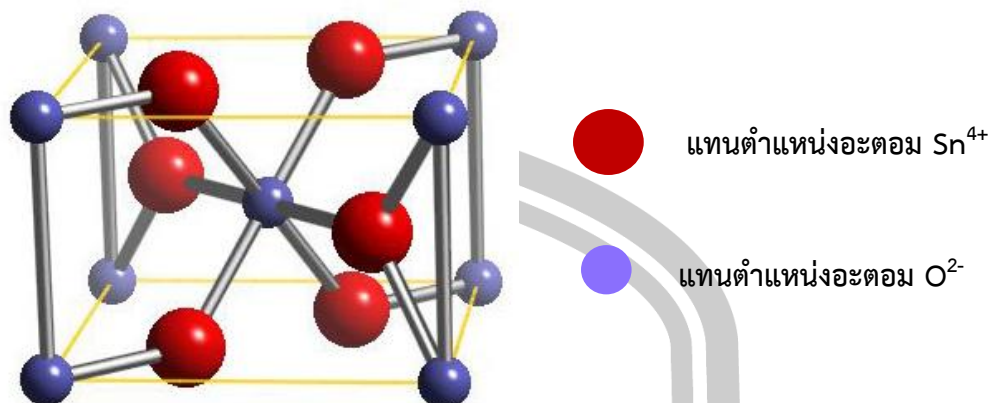
### ปริทัศน์เอกสารข้อมูล

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารตัวอย่าง SnO<sub>2</sub>, ZnO และ SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn มีเนื้อหาประกอบด้วยสมบัติทั่วไปของ SnO<sub>2</sub> และ ZnO ความรู้เกี่ยวกับสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitor) และสมบัติทางแม่เหล็ก รวมถึงผลงานวิจัยที่ผ่านมาของการเตรียม สมบัติทางเคมีไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็กของ SnO<sub>2</sub> กับ ZnO, SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn และการคอมโพสิตกับ Activated carbon ซึ่งมีรายละเอียด ดังนี้

#### 2.1 สมบัติเบื้องต้นของ SnO<sub>2</sub>

ทินออกไซด์ (SnO<sub>2</sub>) เป็นออกไซด์ของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) มีค่าช่องว่างแถบพลังงานกว้าง ( $E_g \approx 3.67$  eV) มีความโปร่งแสง สามารถนำไฟฟ้าได้ดี และมีความไวเชิงเคมี (Chemical sensibility) เป็นต้น ด้วยสมบัติที่โดดเด่นเหล่านี้จึงทำให้ SnO<sub>2</sub> เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจอย่างมากสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) เซ็นเซอร์ตรวจวัดแก๊ส (Gas sensor) และวัสดุขั้วไฟฟ้าสำหรับแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุยิ่งยวด เป็นต้น [18] นอกจากนี้ SnO<sub>2</sub> ยังเป็นวัสดุที่มีความน่าสนใจสำหรับการนำไปใช้ในอุปกรณ์สปินทรอนิกส์อีกด้วย [19] SnO<sub>2</sub> มีระบบโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ เทตระโกนัล (Tetragonal rutile) โดยมีค่าคงที่แลตทิซ ค่า  $a = b = 4.738$  Å และ  $c = 3.188$  Å และมีมุม  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  ที่มี Sn<sup>4+</sup> จัดเรียงตัวแบบ body center cubic มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 และอยู่ภายใต้สนามออกตรอะตอมของไอออน O<sup>2-</sup> บรรจุอยู่ที่ตำแหน่งผิวหน้าของหน่วยเซลล์ 4 ไอออน และอยู่ภายในหน่วยเซลล์ 2 ไอออน ดังรูปที่ 2.1 ซึ่งรัศมีไอออนของ Sn<sup>4+</sup> และ O<sup>2-</sup> เท่ากับ 0.69 Å และ 1.35 Å มีน้ำหนักโมเลกุลเป็น 150.71 gmol<sup>-1</sup> และผงตัวอย่าง SnO<sub>2</sub> มีลักษณะสีขาว

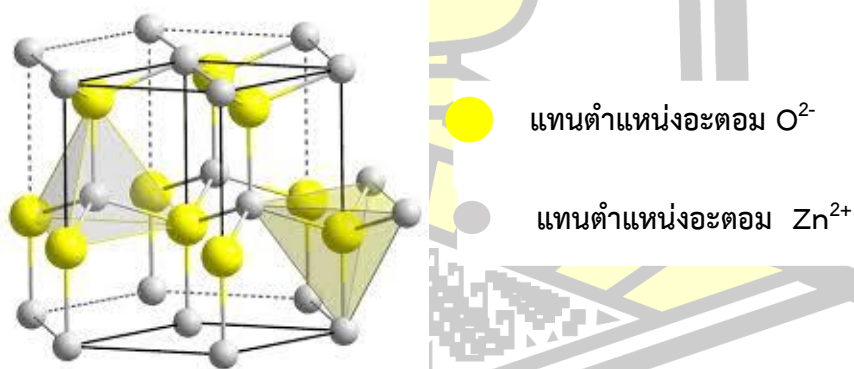
พหุ ประ โท ชีวะ



รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึก SnO<sub>2</sub> รูไทล์ เทตระโกนัล [20]

## 2.2 สมบัติเบื้องต้นของ ZnO

ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) มีลักษณะเป็นผงสีขาว สามารถดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงแสงยูวีและช่วงแสงที่ตามองเห็นได้ ZnO เป็นสารกึ่งตัวนำมีค่าช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.37 eV ซึ่งมีพลังงานกระตุ้นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลสูง (High excitation binding energy) เท่ากับ 60 meV และมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal wurtzite) โดยค่าคงที่แลตทิซ  $a$  เท่ากับ 0.325 nm และ  $c$  เท่ากับ 0.521 nm [21] มีการจัดเรียงตัวของไอออน  $O^{2-}$  และ  $Zn^{2+}$  ในโครงสร้างของ ZnO แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โครงสร้างแบบ Hexagonal wurtzite ของซิงค์ออกไซด์ [22]

## 2.3 ปฏิริยาเคมีไฟฟ้า

ปฏิริยาเคมีไฟฟ้าหรือปฏิริยารีดอกซ์ เกี่ยวข้องกับปฏิริยาที่เกิดขึ้นจากการที่อิเล็กตรอนของสารตัวหนึ่งสามารถถูกถ่ายโอนไปยังสารอีกตัวหนึ่งได้ โดยเมื่อมีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนก็จะทำให้เกิดพลังงานไฟฟ้าควบคู่ไปกับการเกิดปฏิริยาเคมีนั้น ในทางกลับกันแรงทางไฟฟ้าก็สามารถทำให้



เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสามารถแยกออกเป็นปฏิกิริยาย่อยได้ 2 ปฏิกิริยา ได้แก่ ปฏิกิริยาย่อยเรียกว่า ครึ่งปฏิกิริยา [23]

- ครึ่งปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอน เรียกว่า ปฏิกิริยารีดักชัน

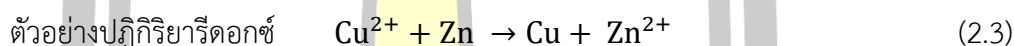


$Ox$  = ตัวออกซิไดซ์  $Re$  = ตัวรีดิวซ์

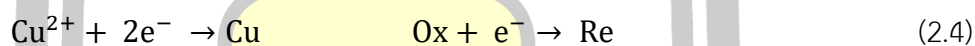
- ครึ่งปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอน เรียกว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน



เป็นปฏิกิริยาที่เกิดตรงกันข้ามกับครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน ตัว  $Re$  = ตัวรีดิวซ์ ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอน



แยกครึ่งปฏิกิริยาเป็น



เป็นครึ่งปฏิกิริยารีดักชัน มี  $Cu^{2+}$  เป็นตัวออกซิไดซ์ (รับอิเล็กตรอน)

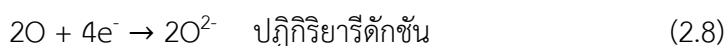
อีกครึ่งปฏิกิริยาคือ



เป็นครึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน มี  $Zn$  เป็นตัวรีดิวซ์ (ให้อิเล็กตรอน)

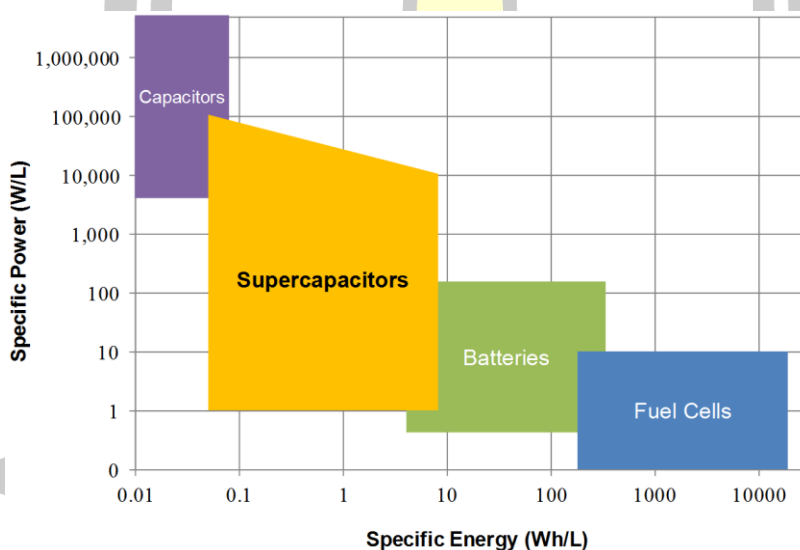
ซึ่งปฏิกิริยาทั้งสองต้องเกิดขึ้นพร้อมกัน จึงเรียกปฏิกิริยารวมว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน – รีดักชัน หรือ ปฏิกิริยารีดอกซ์ ซึ่งสารละลายในปฏิกิริยานี้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

และตัวอย่างสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ของ  $SnO_2$  เช่น



## 2.4 ตัวเก็บประจุยิ่งยวดหรือตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้า (Supercapacitor)

ตัวเก็บประจุยิ่งยวด เป็นอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงานที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีคุณสมบัติที่พิเศษตรงที่มีค่าความจุจำเพาะสูงกว่าตัวเก็บประจุชนิดอื่นๆ มาก ถึง 100-10,000 เท่า อีกทั้งยังสามารถอัดประจุให้เต็มได้ภายในเวลาอันรวดเร็วเพียง 1-10 วินาที เมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนซึ่งต้องใช้เวลาดำเนินการโดยเฉลี่ย 10-60 นาที และการคายประจุก็สามารถทำได้ ภายในเวลา 1 วินาทีเช่นกัน จุดเด่นอีกประการของตัวเก็บประจุยิ่งยวดคือ เราสามารถที่จะอัดและคายประจุได้มากกว่า 500,000 รอบ ซึ่งมากกว่าความสามารถของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนถึง 100 เท่า นอกจากนี้ ยังทนต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ แรงกระแทก และการสั่นสะเทือนได้ดีอีกด้วย ตัวเก็บประจุยิ่งยวดเป็นอุปกรณ์เคมีเชิงไฟฟ้า ที่สามารถกักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่มีความหนาแน่นของพลังงานไฟฟ้ามากกว่าตัวเก็บประจุแบบธรรมดาและจ่ายกำลังงานได้มากกว่าแบตเตอรี่ ดังรูปที่ 2.3 ตัวเก็บประจุยิ่งยวดไม่สามารถใช้ทดแทนแบตเตอรี่ได้แต่เป็นส่วนช่วยเติมเต็มช่องว่างระหว่างแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุแบบธรรมดา เพื่อตอบสนองความต้องการในการใช้พลังงานและกำลังงานที่หลากหลาย เช่น ใช้เป็นอุปกรณ์สำรองไฟสำหรับเครื่องใช้ไฟฟ้า อุปกรณ์หน่วยความจำ (Memory) กักเก็บพลังงานไฟฟ้าจากเซลล์แสงอาทิตย์และพลังงานลม [24] เป็นต้น



รูปที่ 2.3 กราฟราโกเนเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นกำลังงานและความหนาแน่นพลังงานของตัวเก็บพลังงานชนิดต่างๆ [25]

กราฟของราโกเนดังรูปที่ 2.3 เปรียบเทียบความหนาแน่นกำลังงาน (Power density) และความหนาแน่นพลังงาน (Energy density) ของอุปกรณ์ตัวเก็บพลังงานชนิดต่างๆ พบว่าตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวดมีค่าความหนาแน่นกำลังงานสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงและแบตเตอรี่ โดยเซลล์เชื้อเพลิงถือเป็นอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีที่เก็บไว้ในพันธะเคมีของเชื้อเพลิงไปเป็นพลังงานไฟฟ้า

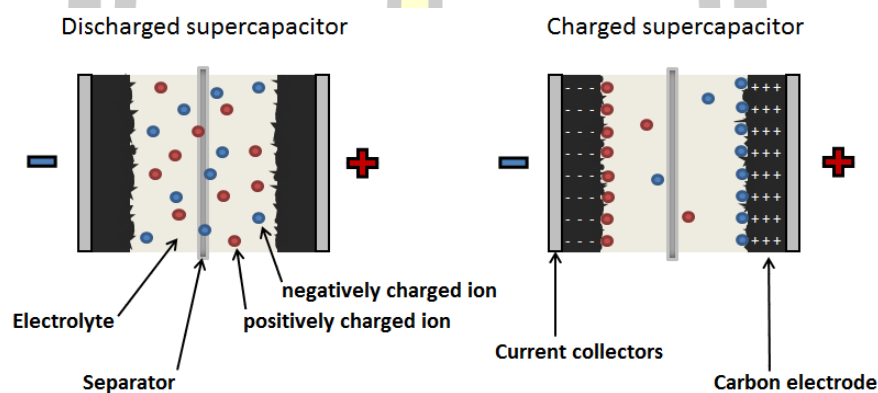
อาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีของเชื้อเพลิงบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง เมื่อพันธะเคมีของโมเลกุลเชื้อเพลิงแตกออกให้อิเล็กตรอนหรือพลังงานไฟฟ้า โดยข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงคือมีความหนาแน่นของพลังงานสูงสุด เมื่อเทียบกับอุปกรณ์ตัวเก็บพลังงานชนิดอื่น แต่อย่างไรก็ตามการทำให้พันธะเคมีของโมเลกุลเชื้อเพลิงแตกออกจะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โลหะ พลาตินัม ที่มีราคาแพงและจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างช้า ส่งผลให้ความหนาแน่นของกำลังงานต่ำ ทำให้การนำเซลล์เชื้อเพลิงมาใช้เชิงพาณิชย์ยังไม่คุ้มค่า และไม่แพร่หลายมากนัก แบตเตอรี่เป็นอุปกรณ์ที่เก็บพลังงานโดยอาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์ เช่น ลิเทียมไอออน แบตเตอรี่เมื่อบรรจุพลังงาน ปฏิกิริยารีดักชันจะเกิดขึ้นโดยลิเทียมไอออนที่อยู่ในผลึกของโลหะออกไซด์ เช่น โคบอลออกไซด์ เป็นต้น จะรับอิเล็กตรอนกลายเป็นโลหะลิเทียมในขั้วไฟฟ้าของกราไฟต์ เป็นต้น ในขณะที่การคายพลังงานจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันคือโลหะลิเทียมสูญเสียอิเล็กตรอนกลายเป็นลิเทียม ไอออนกลับไปยังขั้วไฟฟ้าที่มีโลหะออกไซด์อยู่ถึงแม้ว่าแบตเตอรี่ให้ความหนาแน่นพลังงานสูงเมื่อเปรียบเทียบกับคุณสมบัติ ข้อดีและข้อเสียของตัวเก็บประจุยิ่งยวดกับแบตเตอรี่ พบว่ากลไกการเก็บพลังงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวดอาศัยการดูดซับเชิงฟิสิกส์ของอิเล็กโทรไลต์ ขณะแบตเตอรี่อาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ส่งผลให้แบตเตอรี่มีข้อจำกัดเรื่องกำลังงานต่ำ หรือบรรจุและคายพลังงานต่ำ ในขณะที่ปัญหานี้ไม่พบในตัวเก็บประจุยิ่งยวด อีกทั้งในปัจจุบันวัสดุคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงได้ถูกนำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดส่งผลให้เก็บประจุไฟฟ้าได้สูงขึ้น [25]

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดประกอบด้วยส่วนต่างๆ

1. ขั้วไฟฟ้า (Electrodes) ที่ทำมาจากวัสดุที่สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้สูง เช่น กราฟีน แมงกานีสออกไซด์ และ พอลิอะนิลีน เป็นต้น
2. ตัวแยกขั้วไฟฟ้า (Separators) ส่วนใหญ่จะต้องดูดซับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ ไม่นำไฟฟ้า เช่น กระดาษใย และพอลิโพรพิลีน เป็นต้น
3. ตัวเก็บกระแส (Current collectors) ต้องนำไฟฟ้าได้ดี ราคาถูก เช่น กราไฟต์ เป็นต้น
4. ฉนวนป้องกันการรั่วซึมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เช่น ไมลาร์ (Mylar) เป็นต้น
5. แผ่นโลหะนำไฟฟ้า หุ้มส่วนประกอบต่างๆทั้งสาม เช่น เหล็กกล้าไม่เป็นสนิม (Stainless steel) เป็นต้น

กระบวนการอัดประจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดเกิดขึ้นโดย เมื่อให้ความต่างศักย์หรือกระแสไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้าทั้งสองข้างที่ประกอบด้วยขั้วแอโนด (Anode) และขั้วแคโทด (Cathode) เช่น เมื่อต่อตัวเก็บประจุยิ่งยวดเข้ากับแบตเตอรี่ ประจุที่เป็นบวกภายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะถูก

ดึงดูดเข้าหาขั้วลบของตัวเก็บประจุยิ่งยวดและประจุที่เป็นลบในสารละลายก็จะเข้าไปหาขั้วบวก และเมื่อมีการคายประจุไอออนทั้งหมดกระจายแบบสุ่มภายในเซลล์เหมือนเดิม [26] ความสามารถในการเก็บประจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดขึ้นอยู่กับวัสดุที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้า ซึ่งการที่ใช้วัสดุขั้วไฟฟ้าที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนสูงเช่น คาร์บอน เป็นการเพิ่มพื้นที่ในการกักเก็บประจุเนื่องจากประจุของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถที่จะแทรกตัวเข้าไปในรูพรุนได้ จึงมีจุดที่มีการดึงดูดกันระหว่างประจุบวกและลบเพิ่มขึ้นส่งผลให้มีค่าความจุที่สูง ตัวเก็บประจุยิ่งยวดจึงเสมือนกับการนำตัวเก็บประจุแบบธรรมดา (Capacitor) ขนาดเล็กๆ มารวมด้วยกันจำนวนมาก



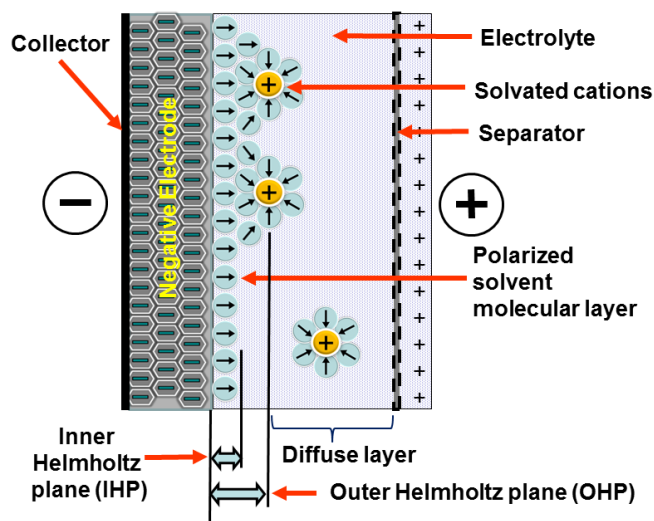
รูปที่ 2.4 การอัดประจุและคายประจุที่เกิดขึ้นในตัวเก็บประจุยิ่งยวด [26]

ตัวเก็บประจุยิ่งยวด แบ่งออกเป็น 3 ชนิด ชนิดแรกคือ ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้นหรืออีดีแอลซี (EDLC, Electrochemical double layer capacitor) โดยสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะถูกดูดซับสองชั้นบนขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุ โดยประจุชนิดหนึ่งจะสะสมอยู่ที่ขั้วไฟฟ้าที่รอยต่อระหว่างขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์และประจุชนิดตรงข้ามจะสะสมอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ชนิดที่สองคือ ซูโดคาปาซิเตอร์ (Pseudocapacitors, PDCs) จะเก็บประจุบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า เช่นเดียวกับอีดีแอลซี และมีถ่ายเทอิเล็กตรอนหรือปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) เกิดขึ้นภายในวัสดุที่ถูกใช้เป็นตัวขั้วไฟฟ้า และชนิดที่ 3 คือ ไฮบริดคาปาซิเตอร์ ที่สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้ทั้งแบบ EDLC และ PDCs

#### 2.4.1 ตัวเก็บประจุเคมีไฟฟ้าแบบอีดีแอลซี (EDLC, Electrochemical double layer capacitor)

การเก็บประจุเคมีไฟฟ้ายิ่งยวดแบบอีดีแอลซีแสดงดังรูปที่ 2.5 ที่มีการเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น โดยการจ่ายแรงดันไฟฟ้าที่ขั้วไฟฟ้าจะสร้างสองชั้นของไอออนที่มีทิศทางเหมือนกัน (Polarized ions) ชั้นหนึ่งอยู่ในพื้นผิวโครงสร้างขั้วไฟฟ้าและอีกชั้นที่มีขั้วตรงข้ามเกิดขึ้นจากไอออน

สารละลายและตัวทำละลายที่กระจายอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เคลื่อนที่ในทิศทางเดียวกับ  
 ขั้วไฟฟ้า โดยชั้นทั้ง 2 ถูกแยกด้วยชั้นเดียวในโมเลกุลของตัวทำละลาย ซึ่งชั้นในถูกเรียกว่า อินเนอร์  
 เฮล์มโฮลทซ์ (Inner Helmholtz plane, IHP) และ ชั้นนอกถูกเรียกว่า เอาเตอร์ เฮล์มโฮลทซ์  
 (Outer Helmholtz plane, OHP) โดยในชั้น อินเนอร์ เฮล์มโฮลทซ์ ประกอบด้วยไอออนที่มีประจุ  
 เดียวกันอยู่บนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าและแบ่งไอออนที่มีประจุตรงข้ามในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยประจุ  
 บวกของอิเล็กโทรไลต์ที่ถูกล้อมรอบด้วยตัวทำละลายลักษณะครึ่งทรงกลมเกาะที่ผิวขั้วไฟฟ้าของ  
 EDLCs ส่วนชั้นที่สอง หรือ เอาเตอร์ เฮล์มโฮลทซ์ ประกอบด้วยไอออนที่อยู่บนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าจนถึง  
 สารละลายที่มีประจุบวกถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลตัวทำละลายมีลักษณะเป็นทรงกลมและถัดจากนั้นก็  
 เป็นชั้นการแพร่ของสารละลาย โดยทั่วไปแล้ววัสดุหลักที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าคือวัสดุคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิว  
 ต่อปริมาตรสูง เช่น Activated carbon, Carbon nanotube, Graphene และ Mesoporous  
 carbon เป็นต้น ส่วนสารละลายอิเล็กโทรไลต์อาจเป็น Aqueous หรือ Non-aqueous ก็ได้ [27],  
 [28] ข้อดีของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLCs คือ มีเสถียรภาพสูงมาก แต่มีข้อจำกัดหลายอย่างเช่น  
 มีค่าความจุจำเพาะต่ำ และมีความหนาแน่นพลังงานต่ำ [29]

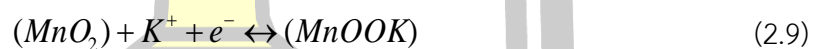


รูปที่ 2.5 โครงสร้างทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีการสะสมประจุแบบ EDLCs [30]

#### 2.4.2 ซูโดคาปาซิเตอร์ (PDCs)

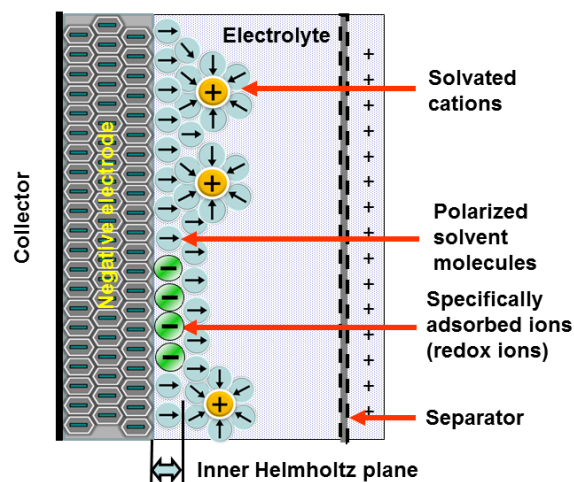
PDCs เป็นการผสมระหว่างแบตเตอรี่และตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบสองชั้น ประกอบด้วยสอง  
 ขั้วไฟฟ้าที่ถูกคั่นด้วยอิเล็กโทรไลต์ สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ PDCs สะสมหรือเก็บประจุไว้ที่  
 พื้นผิวขั้วไฟฟ้าโดยอาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ผ่านกระบวนการหรือกลไกการถ่าย  
 โอนประจุที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาทางเคมี (Faradaic charge transfer) หรือ Faradaic reaction  
 แสดงดังรูปที่ 2.6 โดยการเก็บประจุเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วบนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าจึงเป็นที่มาของชื่อ

Pseudo-capacitors ปฏิกริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกริยาแบบย้อนกลับไม่ได้ (Irreversible process) หรือที่เรียกว่า Electrosorption process ซึ่งเป็นกระบวนการดูดซับไอออนหรือโมเลกุลที่ออกมาจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไว้บนผิวหน้าของขั้วไฟฟ้า ซึ่งอัตราการดูดซับนี้มีค่าขึ้นอยู่กับความต่างศักย์ระหว่างผิวหน้าของขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ส่งผลให้ PDCs สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้สูงกว่า EDLCs [31] โดยส่วนใหญ่วัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด PDCs คือวัสดุกลุ่มออกไซด์เช่น  $\text{RuO}_2$  [32],  $\text{NiO}$  [33],  $\text{TiO}_2$  [34],  $\text{MnO}_2$  [35],  $\text{ZnO}$  [36] และ  $\text{SnO}_2$  [37] เป็นต้น และวัสดุกลุ่มพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าเช่น Polypyrrole, Polyaniline และ Polythiophene [38] ข้อดีของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ PDCs คือ มีค่าความจุจำเพาะค่อนข้างสูง และมีความหนาแน่นพลังงานสูง เป็นต้น แต่ก็ยังมีข้อจำกัดในด้านความเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้า เนื่องจากการเสื่อมสภาพของขั้วไฟฟ้าจากการเกิดปฏิกริยารีดอกซ์ในระหว่างกระบวนการอัดและคายประจุไฟฟ้า [29] สำหรับกลไกการกักเก็บประจุไฟฟ้าโดยอาศัยการเกิดปฏิกริยารีดอกซ์ระหว่างขั้วไฟฟ้าที่ประดิษฐ์จาก  $\text{MnO}_2$  กับไอออนสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ที่ขั้วไฟฟ้าขั้วลบสามารถอธิบายได้ดังสมการที่ 2.9 (เกิดปฏิกริยารีดักชัน)



จากสมการ 2.9 เห็นได้ว่า Mn มีการเปลี่ยนแปลงสถานะของเลขออกซิเดชันระหว่าง  $4^+$  และ  $3^+$  ซึ่งเกิดจากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน (การรับ-ส่งอิเล็กตรอน) ระหว่างวัสดุที่ใช้กับไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์แสดงให้เห็นถึงสมบัติที่ตีอีกประการหนึ่งของตัวเก็บประจุยิ่งยวด PDCs นั่นคือสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะของเลขออกซิเดชันได้หลายสถานะ

Pseudocapacitance with specifically adsorbed ions



รูปที่ 2.6 โครงสร้างทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ PDCs [31]

### 2.4.3 ไฮบริดคาปาซิเตอร์

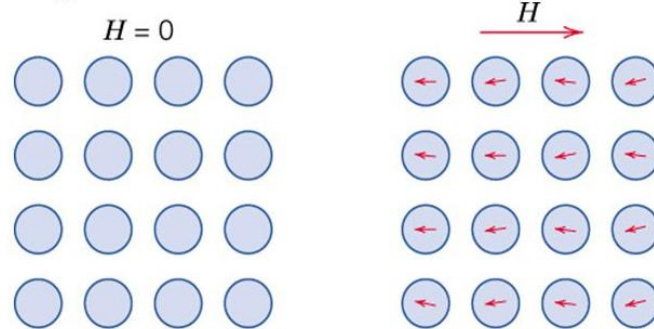
ไฮบริดคาปาซิเตอร์ สามารถเก็บสะสมประจุไฟฟ้าได้ทั้งแบบ EDLCs และ PDCs นั่นคือสามารถเก็บสะสมประจุไฟฟ้าผ่านกระบวนการไฟฟ้าสถิตและเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์พร้อมกัน ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบไฮบริดคาปาซิเตอร์มีค่าความจุจำเพาะสูง มีความหนาแน่นพลังงานสูง และความหนาแน่นกำลังสูง แต่ยังคงแสดงเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้าได้น้อยกว่าเมื่อเทียบกับแบบ EDLCs โดยทั่วไปแล้วนิยมใช้วัสดุนาโนคอมโพสิตระหว่างวัสดุคาร์บอนและวัสดุที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ เช่น  $AC//Li_4Ti_5O_{12}$ ,  $AC//Ni(OH)_2$ ,  $AC//graphite$ ,  $AC//LiMn_2O_4$ , และ  $AC//PbO_2$  เป็นต้น [39], [40]

### 2.5 สมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุ

โดยทั่วไปสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุนั้นขึ้นอยู่กับโครงสร้างของวัสดุ และลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมของธาตุที่ประกอบกันขึ้นเป็นวัสดุ สารที่มีสภาพเป็นแม่เหล็กนั้นเป็นผลมาจากการสปินภายนอก (โมเมนตัมเชิงมุม, Angular momentum) ที่เกิดจากการเคลื่อนที่รอบนิวเคลียสของอิเล็กตรอนและสปินภายในจากการหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอน โดยที่อิเล็กตรอนมีการสปินเป็นแบบ “ขึ้น” หรือ “ลง” เท่านั้น จึงทำให้อิเล็กตรอนมีสมบัติเป็นขั้วแม่เหล็กคู่ (Magnetic dipole moment) ขนาดเล็ก โดยสารที่มีสภาพเป็นแม่เหล็กเกิดจากการที่อะตอมของสารมีจำนวนอิเล็กตรอนกลุ่มที่มีสปินขึ้นไม่เท่ากับพวกที่มีสปินลง ทำให้ค่าโมเมนตัมเชิงมุมหรือโมเมนต์แม่เหล็กมีค่าไม่เป็นศูนย์ ซึ่งเกิดขึ้นได้เฉพาะในกรณีที่อะตอมมีจำนวนอิเล็กตรอนไม่เต็มชั้นพลังงานย่อยเท่านั้น และเมื่อสารและวัสดุต่างๆ มีขนาดโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนนั้นจะมีสมบัติทางแม่เหล็กแตกต่างออกไปจากวัสดุขนาดใหญ่อันเป็นผลมาจากคุณสมบัติทางควอนตัมนั่นเองในการจำแนกพฤติกรรมแม่เหล็กสามารถใช้การจัดเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กได้ [41] ซึ่งแบ่งออกได้เป็นหลายประเภทคือ

1. สภาพความเป็นแม่เหล็กไดอา (Diamagnetism) เป็นคุณสมบัติของแม่เหล็กที่อ่อนแอที่สุดหรือสภาพที่ไม่มีสภาพแม่เหล็ก เนื่องจากการหักล้างกันของคู่อิเล็กตรอน สภาพแม่เหล็กไดอานี้มีแมกนีไทเซชันเป็นศูนย์ ( $M=0$ ) ที่สนามแม่เหล็กภายนอกเป็นศูนย์ ( $H=0$ ) และมีความไวต่อสนามแม่เหล็กภายนอกติดลบ ในกรณีที่มีสนามแม่เหล็กภายนอกกระทำต่ออะตอมของวัสดุ จะทำให้อิเล็กตรอนที่หมุนรอบนิวเคลียสของอะตอมเกิดการสูญเสียเล็กน้อย ซึ่งเป็นผลทำให้เกิดขั้วแม่เหล็กเล็กๆขึ้นในอะตอม ค่าของ Magnetic moment มีค่าน้อยมากและอยู่ในทิศทางที่ตรงกันข้ามกับสนามแม่เหล็กภายนอก จึงทำให้เกิดผลของแม่เหล็กในทางลบซึ่งเรียกว่า Diamagnetism โดยค่าของ Volume susceptibility,  $\chi_m$  มีค่าน้อยมากประมาณ  $-10^{-5}$  วัสดุประเภทนี้ไม่สามารถรักษาสภาพความเป็นแม่เหล็กไว้ได้ถ้าไม่มีสนามแม่เหล็กกระทำ ดังรูป 2.7 ซึ่งแสดงการจัดเรียงตัวของได

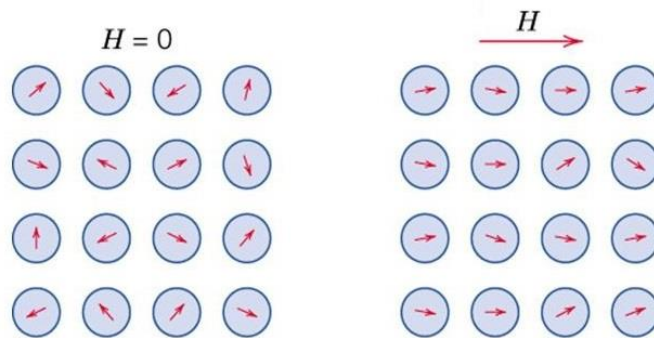
โพลของอะตอมในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กไดอะ ในขณะที่มีและไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอก ในที่นี้ ลูกศรจะแสดงถึงโมเมนต์ของไดโพลของอะตอม และลูกศรเหล่านี้แสดงผลของโมเมนต์เนื่องจาก อิเล็กตรอนเท่านั้น เมื่อไม่มีสนามภายนอกมากกระทำจะไม่ไดโพลเกิดขึ้นแต่เมื่อมีสนามแม่เหล็ก ภายนอกกระทำทำให้ไดโพลถูกเหนี่ยวนำให้เกิดขึ้นในทิศทางตรงกันข้ามกับสนามแม่เหล็กภายนอก H



รูปที่ 2.7 การจัดเรียงไดโพลของอะตอมในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กไดอะ ในสภาพที่มีและไม่มี สนามแม่เหล็กภายนอกมากกระทำ [41]

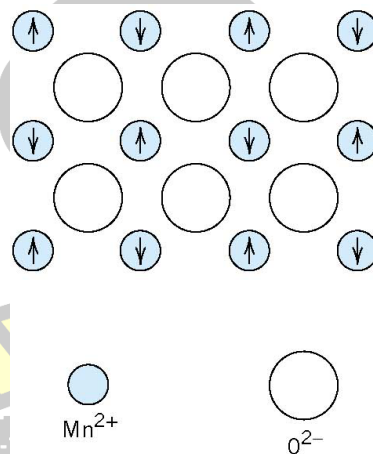
2. สภาพความเป็นแม่เหล็กพารา (Paramagnetism) เป็นสภาพความเป็นแม่เหล็กที่มีความไว ต่อสนามแม่เหล็กภายนอกเป็นบวก เมื่อวัสดุแม่เหล็กพาราไม่ได้อยู่ภายใต้สนามแม่เหล็กภายนอก โมเมนต์แม่เหล็กมีการจัดเรียงตัวอิสระและเกิดการหักล้างกันของแต่ละอะตอม วัสดุที่มีสภาวะ แม่เหล็กพารานี้มักมีค่าความไวต่อสนามแม่เหล็กอยู่ในช่วง  $10^{-6} - 10^{-2}$  ซึ่งสภาวะแม่เหล็กนี้จะเกิดได้ เนื่องจากการเรียงตัวของแมกเนติกไดโพลโมเมนต์ของอะตอมเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก ทิศทางการ เรียงตัวจะเกิดความไม่เป็นระเบียบมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็นผลทำให้สภาวะแม่เหล็กพารานี้ลดลง ดังรูปที่ 2.8 ซึ่งแสดงการจัดเรียงตัวของไดโพลของอะตอมในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กพารา ในขณะที่มี และไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอก เมื่อไม่มีสนามภายนอกมากกระทำจะทำให้เกิดไดโพลมีการเคลื่อนที่ แบบสุ่มและไม่ส่งผลกระทบต่อไดโพลที่อยู่ติดกัน และเมื่อมีสนามภายนอกมากกระทำแต่ละไดโพลมี แนวโน้มจัดเรียงตัวไปตามทิศทางสนามแม่เหล็กภายนอก [41]





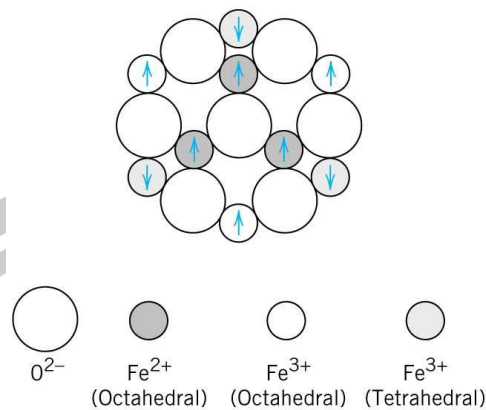
รูปที่ 2.8 การจัดเรียงไดโพลของอะตอมในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กพารา ในสภาพที่มีและไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอกมากกระทำ [41]

3. สภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์ไร (Ferrimagnetism) ประกอบด้วยอะตอมที่มีโมเมนต์แม่เหล็กจัดเรียงตัวในทิศทางตรงข้ามกันคล้ายกับสภาพความเป็นแม่เหล็กแอนติเฟอร์ไร ซึ่งโมเมนต์แม่เหล็กที่มีทิศทางตรงข้ามไม่เท่ากันเกิดขึ้นกับวัสดุบางชนิดเช่นแมงกานีสออกไซด์ Manganese Oxide ( $\text{MnO}$ ) เป็นหนึ่งในวัสดุเซรามิกที่แสดงคุณสมบัติสภาพแม่เหล็กเฟอร์ไร



รูปที่ 2.9 การจัดเรียงตัวของแมกเนติกโมเมนต์ภายในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กเฟอร์ไร [42]

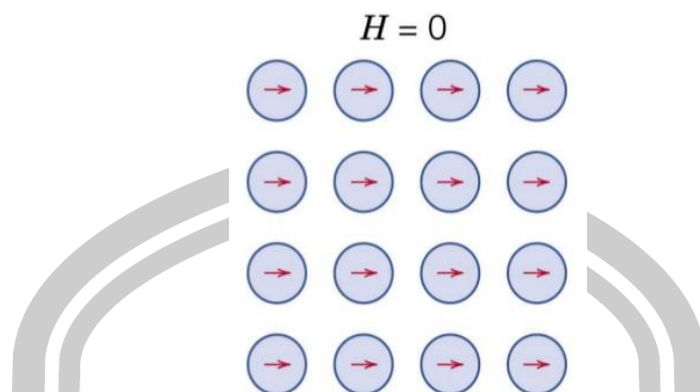
4. สภาพความเป็นแม่เหล็กแอนติเฟอร์ไร (Anti-ferromagnetism) เป็นสภาพแม่เหล็กที่มีโมเมนต์แม่เหล็กที่มีขนาดเท่ากันและจัดเรียงตัวในทิศทางตรงข้ามกัน วัสดุเซรามิกบางชนิดจะประกอบไปด้วยไอออนต่างชนิดกันซึ่งมี Magnetic moment มากน้อยแตกต่างกัน ดังนั้นเมื่อโมเมนต์แม่เหล็กเหล่านั้นมีการจัดเรียงตัวในทิศทางตรงข้ามกันจะไม่หักล้างกันหมด แต่จะยังคงมีค่าโมเมนต์แม่เหล็กสุทธิในทิศทางหนึ่ง จึงทำให้วัสดุเหล่านั้นสามารถแสดงสมบัติสภาพแม่เหล็กได้ เรียกวัสดุเหล่านี้ว่า Cubic ferrite เช่น Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 การจัดเรียงตัวของแมกเนติกโมเมนต์ภายในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร [42]

5. สภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โร (Ferromagnetism) เป็นสภาวะแม่เหล็กที่สามารถคงอยู่ได้ แม้ว่าจะไม่มีสนามแม่เหล็ก หรือทำให้หมดสภาพไปได้ตามต้องการ สภาวะแม่เหล็กนี้จึงมีความสำคัญ ต่องานด้านวิศวกรรม วัสดุที่สามารถแสดงสภาวะแม่เหล็กนี้ได้ เช่น เหล็ก (BCC  $\alpha$  Ferrite) โคบอลต์ นิกเกิล และธาตุจำพวก Rare earth เช่น Gadolinium (Gd) เป็นต้น ค่าความไวต่อสภาพแม่เหล็ก (Magnetic susceptibility) ในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรนี้สูงได้ถึง  $10^6$  ส่งผลให้  $H \ll M$  ใน โมเมนต์แม่เหล็กถาวรในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรเป็นผลมาจากโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมที่เกิด จากการหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอน ทั้งนี้มีการหักล้างกันของโมเมนต์ไม่หมด อันเนื่องจาก ธรรมชาติของอิเล็กตรอนในอะตอมนั่นเอง โมเมนต์แม่เหล็กที่เป็นผลมาจากการโคจรของอิเล็กตรอน ก็มีผลต่อโมเมนต์รวมเช่นกัน แต่ส่วนนี้จะมีย่านน้อยมากเมื่อเทียบกับผลจากการหมุนรอบตัวเอง นอกจากนี้ในวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรจะมีปฏิสัมพันธ์แบบคู่ควบ (Coupling interaction) ทำให้ โมเมนต์แม่เหล็กจากการหมุนรอบตัวเองของอะตอมที่อยู่ติดกันวางตัวในทิศที่สอดคล้องกันและกัน ถึงแม้ว่าจะไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอกอยู่เลยก็ตาม แสดงดังรูปที่ 2.11

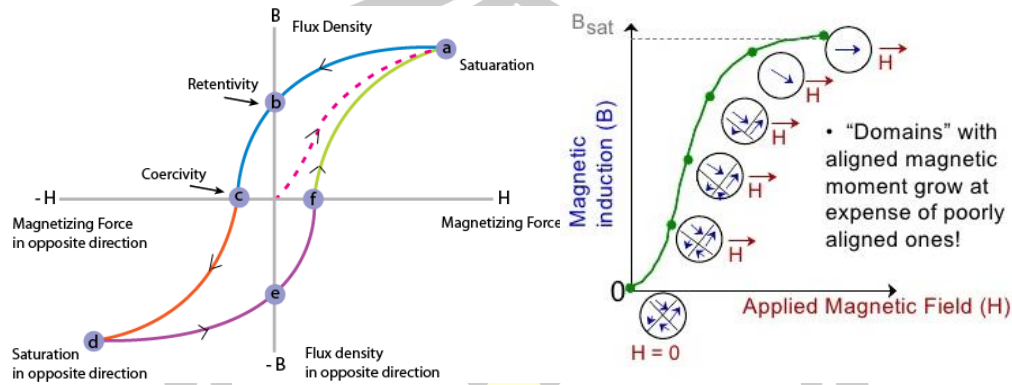
พหุ ประถมศึกษา



**รูปที่ 2.11** การเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของไดโพลในอะตอมของวัสดุที่มีสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรซึ่งเกิดได้แม้จะไม่มีสนามแม่เหล็กกระทำจากภายนอก [41]

ภายในวัสดุแม่เหล็กที่มีความเป็นสภาพแม่เหล็กเฟอร์โร (Ferromagnetic) และสภาพแม่เหล็กเฟอร์ไร (Ferrimagnetism) จะมีการจัดเรียงของ แมกนีไทเซชัน (Magnetization) อยู่ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กภายนอกของวัสดุสามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงได้ด้วย วงฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของสนามแม่เหล็ก ( $H$ ) กับความหนาแน่นของฟลักซ์แม่เหล็ก ( $B$ ) ที่พิจารณาถึงผลของการใช้สนามแม่เหล็กภายนอก ( $H$ ) ต่อการเหนี่ยวนำแม่เหล็ก ( $B$ ) ของวัสดุแม่เหล็กในระหว่างการทำให้เกิดสถานะแม่เหล็ก (Magnetization) และทำให้หมดสถานะแม่เหล็ก (Demagnetization) ดังแสดงในรูปที่ 2.12 เห็นได้ว่าในตอนเริ่มต้นที่ยังไม่มีสนามแม่เหล็กจากภายนอก ค่าความเป็นแม่เหล็กนั้นจะมีค่าเท่ากับ 0 หากเพิ่มค่าสนามแม่เหล็กภายนอกไปเรื่อย ๆ ก็เริ่มมีการกลับทิศทางของ Magnetization เกิดขึ้น และทำให้ค่าการเหนี่ยวนำแม่เหล็กเพิ่มขึ้นจากค่าศูนย์ตามเส้นโค้งจนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (Saturation induction) ที่จุด a ซึ่งเป็นจุดที่ แมกนีไทเซชัน มีการหมุนไปในทิศทางเดียวกันทั้งหมด และเมื่อลดสนามแม่เหล็กภายนอกลงจนถึงศูนย์ เส้นโค้งที่แสดงปริมาณการเหนี่ยวนำแม่เหล็กจะไม่ย้อนกลับมาตามแนวเส้นโค้งเดิม แต่เปลี่ยนแปลงไปตามแนวเส้นโค้ง ab ใหม่ ซึ่งสังเกตเห็นได้ว่าวัสดุยังคงแสดงสถานะแม่เหล็กอยู่ถึงแม้ว่าจะเอาสนามแม่เหล็กภายนอกออก ( $H = 0$ ) แล้วก็ตามก็ยังมีแม่เหล็กภายในวัสดุอยู่ และค่าการเหนี่ยวนำแม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็กจะลดลงเป็นศูนย์หรือหมดสถานะแม่เหล็กอีกครั้ง เมื่อทำการใส่แม่เหล็กในทิศทางตรงข้ามในปริมาณความเข้มเท่ากับ ( $H_c$ ) (จุด c) ถูกเรียกว่าแรงลบล้างแม่เหล็ก (Coercive force) ถ้าให้สนามแม่เหล็กกลับทิศทางให้ติดลบมากขึ้น ก็จะทำให้วัสดุมีค่าการเหนี่ยวนำแม่เหล็กเพิ่มขึ้นตามเส้นโค้ง cd ในทิศทางตรงข้ามจากเดิมและจะอิ่มตัวที่จุด d เมื่อหยุดให้สนามแม่เหล็กกลับทิศนี้ ค่าการเหนี่ยวนำแม่เหล็กก็จะเปลี่ยนแปลงตามแนวเส้นโค้ง de และเมื่อเพิ่มสนามแม่เหล็กเข้าไปอีก เส้นโค้งการเหนี่ยวนำแม่เหล็กกับสนามแม่เหล็ก ( $B-H$

curve) จะดำเนินตามแนว efa ได้วง (Loop) ที่สมบูรณ์ครบหนึ่งรอบ ซึ่งถูกเรียกว่าวงฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) พื้นที่ภายในทั้งหมดของลูปแสดงถึงพลังงานที่ต้องสูญเสียเพื่อใช้ในการทำให้โลหะแสดงสถานะแม่เหล็กหรือทำให้สถานะแม่เหล็กนั้นหมดไป [43]

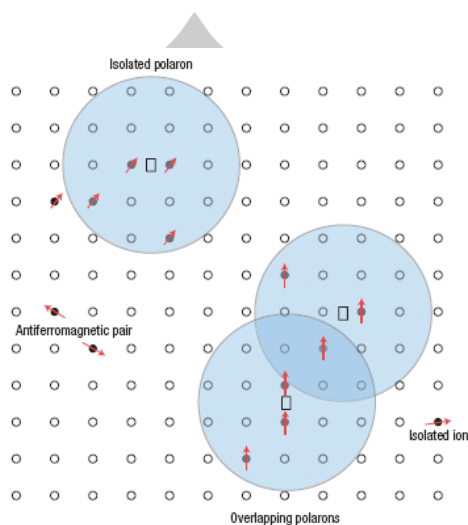


รูปที่ 2.12 วงฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ของวัสดุแม่เหล็ก [44]

## 2.6 กลไกที่ใช้อธิบายความเป็นแม่เหล็กในสารประกอบออกไซด์

การแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กของสารประกอบออกไซด์ที่ซับซ้อน เมื่อเจือด้วยโลหะทรานซิชันโดยการสมมติว่าไอออนของโลหะทรานซิชันมีการกระจายตัวแบบสุ่ม (Random) ในสารประกอบออกไซด์ และแบ่งไอออนของโลหะทรานซิชันออกเป็น 3 ส่วนย่อย ส่วนแรกนั้นเป็นส่วนที่ไอออนแยกออกมาไกลมากจากส่วนอื่น ดังนั้นสปินของไอออนจึงเป็นอิสระต่อกันโดยสิ้นเชิง จึงมีอิเล็กตรอนเดี่ยวทำให้แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กพารา (Paramagnetism) ในส่วนที่สองนั้น ไอออนจะแยกออกมาจากไอออนตัวอื่นด้วยระยะที่น้อยกว่าประกอบกับเกิดความไม่สมบูรณ์ทางโครงสร้าง เช่น การเกิดช่องว่างของออกซิเจน เนื่องจากกระบวนการทางความร้อนและบรรยากาศที่ใช้ในการเผา ส่งผลทำให้เกิดอันตรกิริยาแบบ Bound magnetic polaron (BMP) [45] ดังรูปที่ 2.13 ซึ่งเป็นอันตรกิริยามีช่องว่างของออกซิเจนเป็นตัวกลางในการเกิดการคู่ควบกันแบบเฟอร์โรแมกเนติก โดยเฉพาะสารประกอบออกไซด์เมื่ออยู่ในสถานะอุณหภูมิของกระบวนการเผาจะทำให้มีช่องว่างของออกซิเจนเกิดขึ้นที่ผิวหน้าในโครงสร้างได้ง่าย ดังนั้นช่องว่างของออกซิเจนจึงมีบทบาทที่สำคัญในการแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กเฟอร์โรของสารที่เตรียมได้ ถ้าหากช่องว่างของออกซิเจนมีปริมาณที่มากกว่า Percolation threshold จะเกิดการซ้อนเหลื่อมกันระหว่างไอออนของตัวเจือ (Dopant) ที่อยู่ใกล้กัน และถ้าสปินมีทิศทางเดียวกัน โดยผ่านช่องว่างของออกซิเจนแล้วเกิดการคู่ควบกันส่งผลให้แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กเฟอร์โรออกมา และส่วนที่สามไอออนของโลหะทรานซิชันบางไอออนที่อยู่ใกล้กันที่สุดเกิดการแลกเปลี่ยนกันของอิเล็กตรอนระหว่างคู่ของไอออน โดยผ่านทางไอออนของออกซิเจน

เรียกอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนแบบนี้ว่า Superexchange ทำให้สารแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร [13]

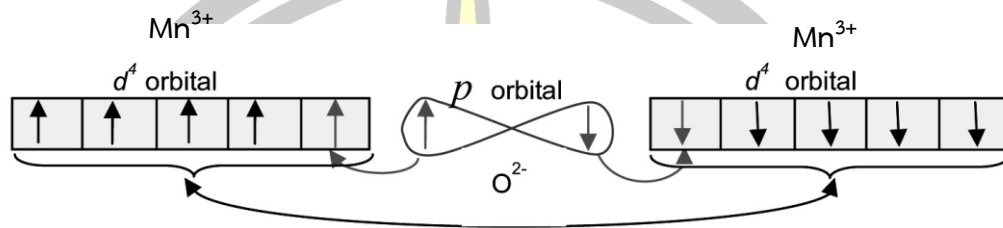


**รูปที่ 2.13** การเกิดอันตรกิริยาแบบ Bound magnetic polaron (BMP) โดยแทนสปินของโลหะแทรนซิชัน  $\circ$  แทนตำแหน่งของโลหะแทรนซิชันและ  $\square$  แทนช่องว่างของออกซิเจน [45]

### 2.6.1 อันตรกิริยาแบบ Superexchange และ Double exchange [13]

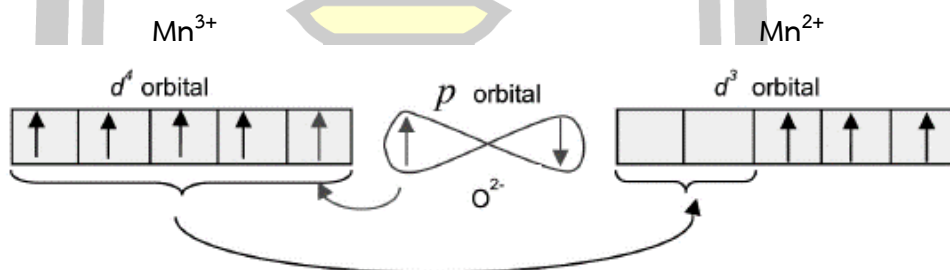
ในบางสถานะของสารประกอบออกไซด์จะแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร (Antiferromagnetism) ด้วยกลไกการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่เรียกว่า Superexchange เกิดขึ้นในกรณีที่มีไอออนของโลหะ 2 ตัวที่เป็นแม่เหล็กและอยู่ใกล้กันที่สุด โดยมีไอออนของสารที่ไม่เป็นแม่เหล็กในกรณีนี้คือออกซิเจนสร้างพันธะเชื่อมโยงไอออนของโลหะทั้งสองไว้ โดยไอออนของโลหะทั้งสองตัวนั้นต้องมีจำนวนประจุของไอออนที่เท่ากัน ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อไอออนโลหะแทรนซิชันสองไอออนที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเกิดอันตรกิริยาต่อกันโดยผ่านออกซิเจน ซึ่งโดยทั่วไปพบว่าสมบัติทางแม่เหล็กของสารประกอบเกิดขึ้นอันเนื่องมาจากมีอันตรกิริยาทางแม่เหล็ก (Magnetic interactions) เกิดขึ้นระหว่างไอออน ถ้าพิจารณากรณีที่มีการเกิดพันธะระหว่าง d ออร์บิทัลของโลหะที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวกับ p ออร์บิทัลของออกซิเจน ดังแสดงในรูปที่ 2.14 อิเล็กตรอนของไอออนโลหะจะมีสปินชี้ขึ้น ถึงแม้ p ออร์บิทัลของไอออน  $O^{2-}$  โดยปกติแล้วมีอิเล็กตรอนสองอนุภาคก็สามารถเกิดพันธะกับออร์บิทัลของโลหะได้ ซึ่งเป็นพันธะที่ทำให้เกิดการเข้าคู่กันระหว่างอิเล็กตรอนเดี่ยวของโลหะและอิเล็กตรอนจาก p ออร์บิทัลของไอออน  $O^{2-}$  ซึ่งมีสปินตรงกันข้ามทำให้อิเล็กตรอนที่เหลือใน p ออร์บิทัลมีสปินเหมือนกับสปินของอิเล็กตรอนเดี่ยวใน d ออร์บิทัลของโลหะด้านซ้าย ซึ่งจะเข้าคู่กันกับอิเล็กตรอนเดี่ยวใน d ออร์บิทัลของโลหะด้านขวา โดยเป็นไปตามกฎของฮุนด์ (Hund's rule) และหลักการกีดกันของเพาลี (Pauli exclusion principle) ดังนั้นจึงทำให้อิเล็กตรอนเดี่ยวใน d ออร์บิทัลของโลหะด้านขวามีสปินตรงกันข้ามกับอิเล็กตรอนเดี่ยวใน d ออร์บิทัลของโลหะด้านซ้าย กล่าวคือ ไอออน

โลหะทั้งสองเชื่อมกันแบบแอนติเฟอร์โร แมกเนติก ในตัวอย่างนี้ไอออนโลหะทั้งสองเหมือนกัน กลไกโดยทั่วไปที่เกี่ยวข้องกับออร์บิทัลของออกซิเจน ที่เป็นตัวกลางในการคู่ควมระหว่างอิเล็กตรอนของโลหะจะเรียกว่า เป็นการเกิด Superexchange และทำให้เกิดสมบัติทางแม่เหล็กที่เป็นแบบแอนติเฟอร์โรขึ้น



รูปที่ 2.14 กลไกของสารออกไซด์เจือแม่เหล็กของการเกิดกลไก Superexchange [46]

กรณีที่ไอออนโลหะทั้งสองไม่เหมือนกัน พิจารณา d ออร์บิทัลทางซ้ายของไอออน จะเกิดการเข้าคู่ของอิเล็กตรอนตามเงื่อนไขดังที่กล่าวข้างต้นทำให้ d ออร์บิทัลทางขวาไม่เกิดการซ้อนเหลื่อมกับ p ออร์บิทัลของไอออน  $O^{2-}$  อิเล็กตรอนเดียวในออร์บิทัลจัดเรียงตัวเป็นระเบียบ โดยมีสปินขนานกันกับอิเล็กตรอนเดี่ยวที่เหลือ ซึ่งการจัดเรียงตัวเช่นนี้จะทำให้มีความเสถียรมากขึ้น ดังรูปที่ 2.15 อิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัลทางขวาจะมีสปินเหมือนกันกับอิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัลทางซ้าย หรือกล่าวได้ว่า ไอออนโลหะทั้งสองเชื่อมกันแบบเฟอร์โร แมกเนติก ทำให้เกิด Double exchange ที่ทำให้เกิดสมบัติทางแม่เหล็กเฟอร์โร (ferromagnetism)

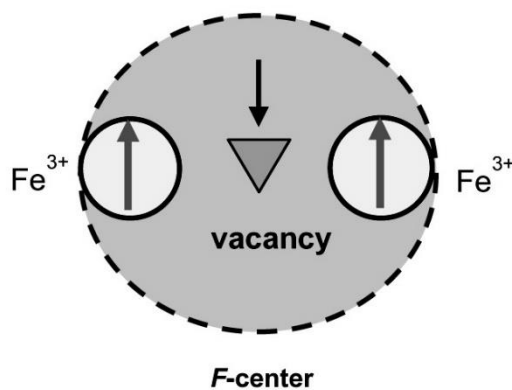


รูปที่ 2.15 กลไกของสารออกไซด์เจือแม่เหล็กของการเกิดกลไก Double exchange [46]

### 2.6.2 อันตรกิริยาแบบ Face center exchange

เมื่อสารประกอบออกไซด์อยู่ในสถานะอุณหภูมิของกระบวนการเผาจะทำให้มีช่องว่างของออกซิเจนเกิดขึ้นที่ผิวหน้าในโครงสร้างได้ง่าย ซึ่งช่องว่างของออกซิเจนมีบทบาทสำคัญในการแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กเฟอร์โรของสารที่เตรียมได้และทำให้เกิดอันตรกิริยาแบบ F-center exchange

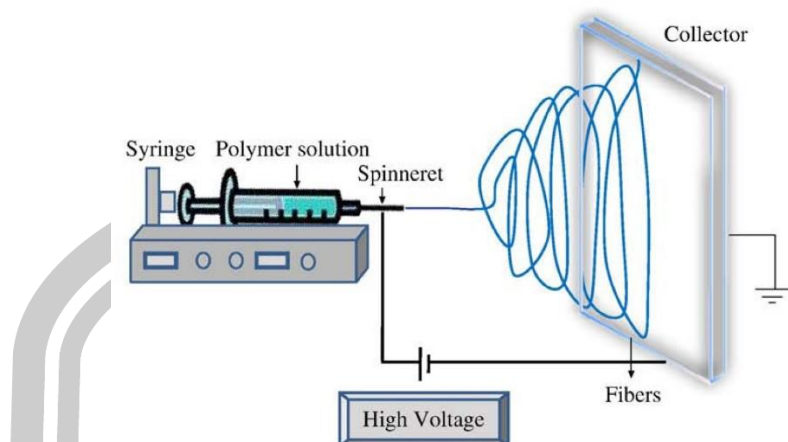
(FCE) [47] ซึ่งเกิดขึ้นในกรณีที่มีไอออนของโลหะ 2 ตัวที่เป็นแม่เหล็กเกิดอันตรกิริยาต่อกันโดยมีช่องว่างของออกซิเจนเป็นตัวกลางในการเกิดการคู่ควบกันแบบเฟอร์โร แมกเนติก และไอออนของโลหะทั้งสองตัวนั้นต้องมีจำนวนประจุของไอออนที่เท่ากันดังรูป 2.16



รูปที่ 2.16 กลไกการเกิด F-center exchange [47]

## 2.7 วิธีการเตรียมสารประกอบออกไซด์ด้วยเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning method)

เส้นใยที่ผลิตขึ้นมาใช้ในปัจจุบันส่วนใหญ่ถูกผลิตขึ้นจากกระบวนการทางกลในการขึ้นรูปจากการเตรียมพอลิเมอร์ในรูปแบบสารละลาย หรือการเตรียมพอลิเมอร์ในรูปแบบหลอมเหลว เส้นใยที่ได้มักมีขนาดอยู่ในช่วงไมโครเมตร ในกรณีที่ต้องการให้เส้นใยมีขนาดเล็กลงต้องมีการใช้อุปกรณ์และขั้นตอนที่พิเศษเข้ามาช่วย ทำให้มีการพัฒนากระบวนการเพื่อให้ได้เส้นใยที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ที่มีขั้นตอนในการเตรียมเส้นใยที่ไม่ซับซ้อน สามารถควบคุมขนาดของเส้นใยได้ดี ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง การเกิดเส้นใยด้วยกระบวนการนี้อาศัยแรงทางไฟฟ้าที่เกิดจากศักย์ไฟฟ้ากำลังสูงที่ปลายเข็มทำให้เกิดประจุไฟฟ้าที่ผิวพอลิเมอร์เหลว เมื่อความเข้มของสนามไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นจนทำให้แรงผลักมีมากกว่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ทำให้สารละลายพอลิเมอร์ยืดยาวออกอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งไปสะสมที่วัสดุรองรับเส้นใย [48] ดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 การเตรียมเส้นใยนาโนด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง [49]

การเตรียมเส้นใยนาโนด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง ดังรูปที่ 2.17 ประกอบด้วยส่วนประกอบสำคัญ 3 ส่วน คือ แหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง (High voltage DC supply) หลอดบรรจุสารละลายที่ติดเข็มโลหะ (Syringe with metal needle) และวัสดุรองรับ (Collector) การทำงานของอิเล็กโตรสปินนิงเริ่มจากการให้ศักย์ไฟฟ้าแรงสูงแก่สารละลายพอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์ที่หลอมเหลวผ่านเข็มโลหะที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็ก ทำให้แรงผลักทางไฟฟ้าในสารละลายพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น เมื่อศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจากหยดสารละลายรูปทรงกลมบนปลายเข็มจะเริ่มเปลี่ยนรูปร่างเป็นรูปโคนเมื่อแรงผลักทางไฟฟ้ามีค่าเท่ากับแรงตึงผิวของสารละลายพอลิเมอร์ และเมื่อแรงผลักทางไฟฟ้ามีค่ามากกว่าแรงตึงผิวของสารละลายพอลิเมอร์ สารละลายจะพุ่งออกจากปลายของโคนไปยังวัสดุรองรับซึ่งต่อเข้ากับศักย์ไฟฟ้าที่มีค่าต่ำ ทำให้เกิดเป็นสนามไฟฟ้าระหว่างปลายเข็มกับวัสดุรองรับ สารละลายจะพุ่งเป็นแนวตรงไปยังวัสดุรองรับ เส้นใยของแข็งเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็กจะตกซ้อนทับกันบนวัสดุรองรับในลักษณะที่ไม่ได้ทอ (Non-woven) ในส่วนของเข็มฉีดยาที่บรรจุสารละลายพอลิเมอร์ต้องมีการควบคุมให้มีอัตราการไหลที่สม่ำเสมอโดยวิธีต่างๆ เช่น แรงโน้มถ่วงของโลก (Gravitational force) ปัม (Syringe pump) แรงดันก๊าซ (Pressure gas) เป็นต้น ในส่วนของวัสดุรองรับมีหลายชนิด เช่น เพลท (Stationary plate) ทรัม (Rotating drum) เป็นต้น ในกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิงมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้อง ที่ส่งผลต่อลักษณะสัญญาณวิทยาและคุณสมบัติของนาโนไฟเบอร์ที่ได้ [50]



ผลของพารามิเตอร์ต่างๆในกระบวนการเตรียมเส้นใยด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิ่งประกอบด้วย

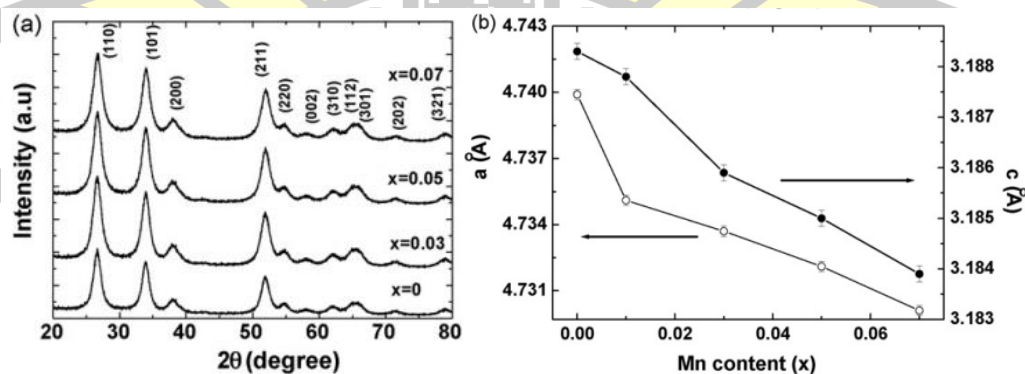
1. ความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ ในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิ่งสำหรับการเตรียมเส้นใยจะต้องใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำ ซึ่งถ้าความเข้มข้นของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นความหนืดจะเพิ่มขึ้น ทำให้เส้นใยที่ได้มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดใหญ่ เส้นใยที่มีความเข้มข้นน้อยจะมีแรงตึงผิวต่ำทำให้แรงไฟฟ้าเอาชนะแรงตึงผิวได้ง่ายขึ้นและยังมีความหนืดต่ำ ทำให้อัตราการไหลดีขึ้นและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยมีขนาดเล็ก [51]
2. ศักย์ไฟฟ้า เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้มีค่าสูงมากเกินไป จะทำให้เส้นใยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลง และมีแนวโน้มที่เกิด bead ในระบบเส้นใยมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากศักย์ไฟฟ้าส่งผลถึงการเกิด Taylor cone และ fiber jet จึงจำเป็นต้องเลือกศักย์ไฟฟ้าที่มีค่าเหมาะสม [51]
3. อัตราการไหล จากการศึกษาของ Megelski และคณะในปี 2002 ใช้ Polystyrene/ Tetrahydrofuran ในการศึกษา พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของพอลิเมอร์สูงขึ้น ทำให้เส้นใยมีเส้นผ่านศูนย์กลางและรูพรุนมีขนาดเพิ่มขึ้น และมีแนวโน้มที่จะเกิด Bead ในระบบเส้นใยมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากกระบวนการระเหยของตัวทำละลายเกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์ [52]
4. ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับวัสดุรองรับ Collector จากการศึกษาของ Megelski และคณะในปี 1998 ใช้ Polyethylene oxide/น้ำ พบว่าเมื่อระยะห่างเพิ่มขึ้นทำให้เส้นใยมีเส้นผ่านศูนย์กลางลดลง แต่ถ้าระยะทางลดลงก็มีแนวโน้มที่เกิด Bead มากขึ้น การเพิ่มระยะทางจะทำให้การระเหยของตัวทำละลายเกิดได้อย่างสมบูรณ์ [53]
5. ความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารละลาย จากการศึกษาของ Zhang และคณะในปี 2005 ใช้ Polyvinyl alcohol ละลายในน้ำและมีการเติมเกลือเพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้าในปริมาณต่างๆ พบว่าเมื่อเติมเกลือในปริมาณที่มากขึ้น ทำให้การนำไฟฟ้ามากขึ้น ส่งผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยมีค่าลดลงและมีการกระจายตัวของขนาดในช่วงที่แคบด้วย ทั้งนี้ผู้วิจัยได้อธิบายว่า เมื่อการนำไฟฟ้าในสารละลายเพิ่มมากขึ้นทำให้ความสามารถในการเก็บประจุของสารละลายเพิ่มขึ้น เมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้าจึงมีค่า Tensile strength สูงขึ้นเส้นใยที่ได้จึงมีขนาดเล็ก [54]
6. ความสามารถในการระเหยของตัวทำละลาย จากการศึกษาของ Megelski และคณะในปี 2002 ใช้ Polystyrene ละลายในส่วนผสมของตัวทำละลาย 2 ชนิดคือ tetrahydrofuran (THF) ซึ่งมีความสามารถในการระเหยที่ดี และ Dimethylformamide (DMF) ซึ่งมีความสามารถในการระเหยต่ำผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้ THF 100% ทำให้เส้นใยที่ได้มีความพรุนสูง ขณะที่ใช้ DMF 100% ได้เส้นใยที่มีความเรียบและเส้นมีความเป็น Microtexture ดังนั้นต้องเลือกใช้ระบบตัวทำละลายที่มีการระเหยที่เหมาะสมด้วย [52]

## 2.8 ผลงานการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

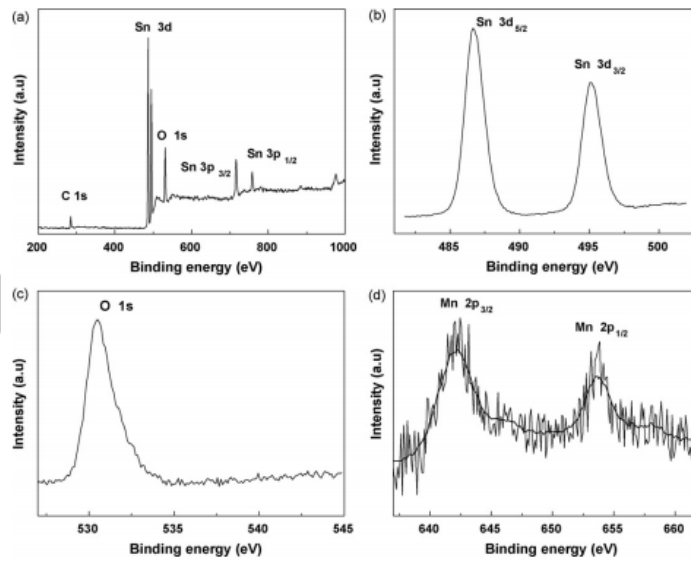
ด้วยคุณสมบัติที่โดดเด่นและการนำไปประยุกต์ใช้งานจำนวนมากของวัสดุนาโน SnO<sub>2</sub> ที่ได้กล่าวไปแล้วในเบื้องต้นนั้น จึงทำให้วัสดุนาโน SnO<sub>2</sub> ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในกลุ่มนักวิจัยที่พยายามพัฒนาเทคนิคการสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของวัสดุนาโน SnO<sub>2</sub> ให้สามารถตอบสนองความต้องการที่เพิ่มมากขึ้นในด้านการนำประยุกต์ใช้งานทั้งเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์รวมทั้งการออกแบบวัสดุขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> ที่มีประสิทธิภาพ เพื่อเป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitors) สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งาน เช่น ใช้แทนแบตเตอรี่หรือตัวเก็บประจุยิ่งยวดในเครื่องสำรองไฟ ใช้ควบคู่กับแบตเตอรี่ในอุปกรณ์ไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์และใช้กักเก็บพลังงานที่ได้จากแหล่งพลังงานทางเลือก เป็นต้น [55] โดยมีรายละเอียดดังนี้

### 2.8.1 การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, Mn (5,10 และ 15%) doped-SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO

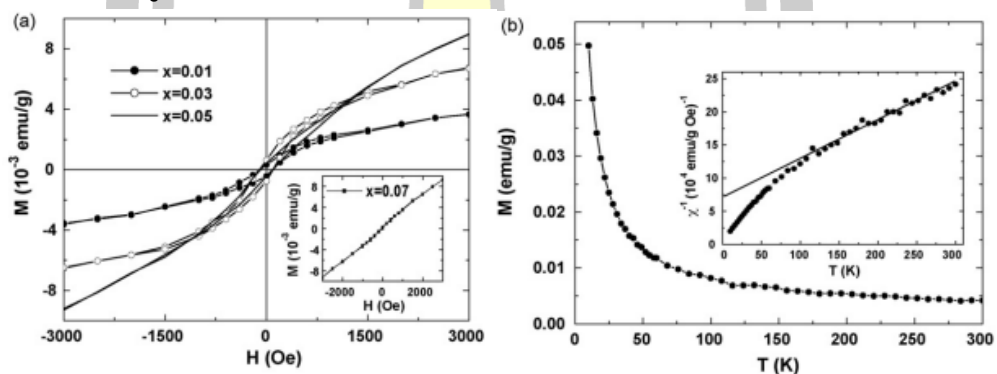
Tain และคณะ (2008) [12] สังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 7%) เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม พบว่าตัวอย่างแสดงโครงสร้างผลึกแบบรูทีล เทตระโกนัล และมีค่าพารามิเตอร์ a และ c ลดลง ด้วยการเพิ่มปริมาณการเจือ Mn แสดงให้เห็นว่าไอออน Mn เข้าไปแทนที่ในโครงสร้างแลตทิซของ SnO<sub>2</sub> ยืนยันได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค X-ray photoelectron พบว่าไอออน Mn มีสถานะผสมระหว่าง Mn<sup>3+</sup> และ Mn<sup>4+</sup> อยู่ในตัวอย่าง เมื่อศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของ Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 7%) พบว่า ตัวอย่างที่มีปริมาณของ Mn ที่ x ≤ 5% แสดงสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง ในขณะที่ปริมาณ Mn (x = 7%) แสดงสภาพแม่เหล็กพารา เห็นได้ว่าการเจือด้วยปริมาณ Mn ที่มากไม่แสดงสภาพแม่เหล็กเฟอร์โร อาจเป็นผลมาจากการก่อตัวของกลุ่ม Mn ที่มีระยะห่างของ Mn-Mn ลดลง



รูปที่ 2.18 (a) รูปแบบ XRD ของ Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 7%) อบที่อุณหภูมิ 450 °C (b) ค่าพารามิเตอร์ a และ c ด้วยการเพิ่ม x ใน Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> [12]

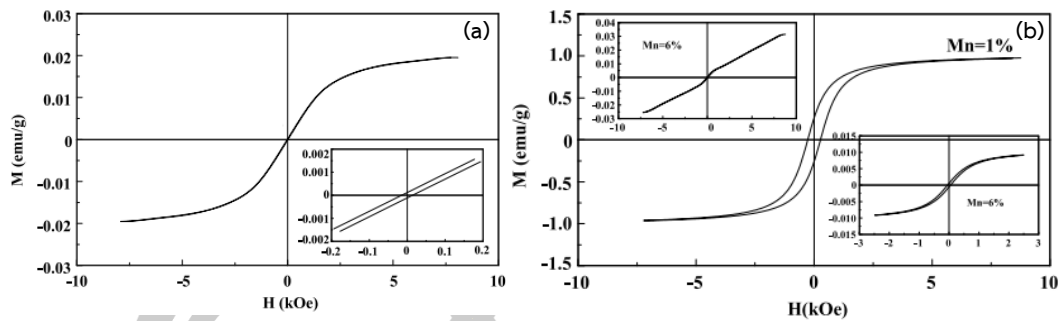


รูปที่ 2.19 สเปกตรัม XPS ของ  $\text{Sn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$  อบที่  $450^\circ\text{C}$  [12]



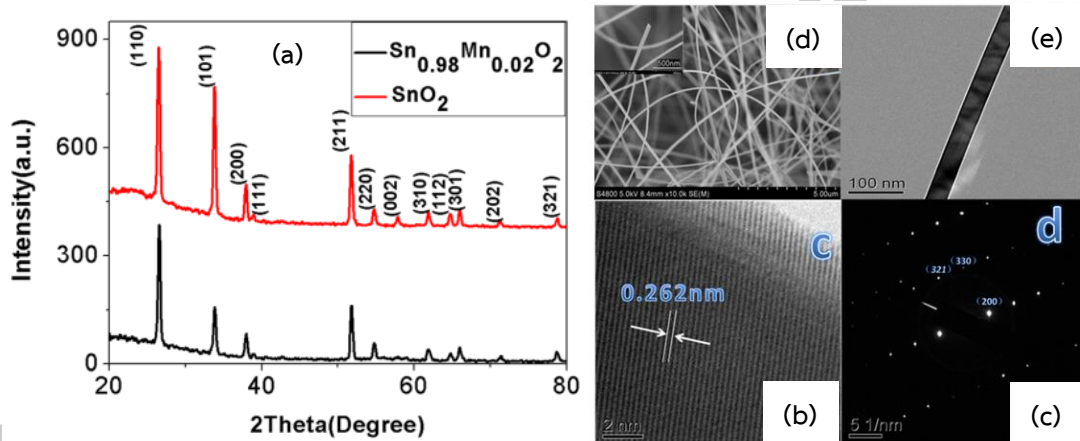
รูปที่ 2.20 เส้นโค้ง M-H ที่อุณหภูมิห้องของ  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $1 \leq x \leq 7\%$ ) อบที่  $450^\circ\text{C}$  (b) เส้นโค้ง T-M ภายใต้สนามแม่เหล็ก 1000 Oe สำหรับ  $\text{Sn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$  อบที่  $450^\circ\text{C}$  ด้านในแสดงอุณหภูมิที่ขึ้นกับค่าสภาพรับไวผกกลับ (Inverse susceptibility) [12]

Ahmed (2010) [56] รายงานสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรใน  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ และ Mn doped  $\text{SnO}_2$  ที่ปริมาณการเจือ Mn แตกต่างกัน พบว่า  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ แสดงสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรที่มีค่าโมเมนต์อิ่มตัว (Saturation moment,  $M_s$ ) ประมาณ  $0.017 \text{ emu/g}$  และค่าสภาพบังคับ (Coercivity) ประมาณ  $16 \text{ Oe}$  ซึ่งการแสดงสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรของ  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ อาจเป็นผลมาจากตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนจำนวนมากที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง สำหรับตัวอย่าง  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ที่  $x = 0.01$  และ  $0.06$  พบว่าทุกตัวอย่างแสดงสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง ตัวอย่างที่มีปริมาณ Mn 1% มีค่าแมกนีไทเซชันมากกว่า 6%

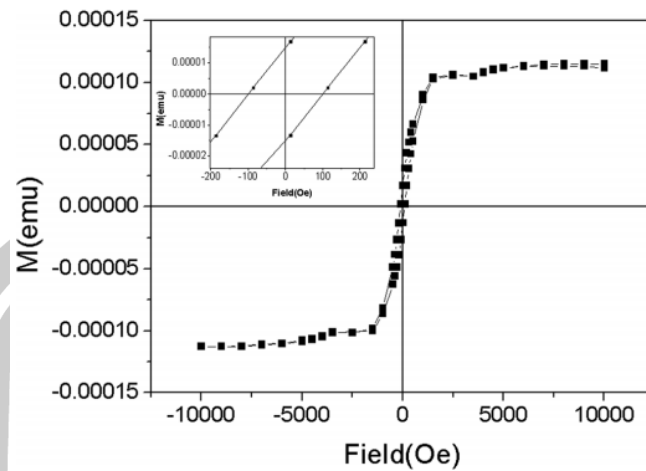


รูปที่ 2.21 วงปิดฮิสเตอร์เรซิสที่อุณหภูมิห้องของตัวอย่าง (a)  $\text{SnO}_2$  และ (b) วงปิดฮิสเตอร์เรซิส รูปที่แทรกด้านบนขวาเป็นของ  $\text{Sn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$  และรูปแทรกด้านล่างซ้ายแสดงวงปิดฮิสเตอร์เรซิสเมื่อลดสนามแม่เหล็กภายนอกจากเส้นโค้งของ  $\text{Sn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$  [56]

Chai และคณะ (2011) [57] สังเคราะห์และรายงานสมบัติทางแม่เหล็กของเส้นลวดนาโน  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  ด้วยวิธี Chemical vapor deposition ที่เตาเผาแบบท่ออุณหภูมิสูง พบว่า ตัวอย่างแสดงโครงสร้างผลึกแบบรูทีลเทตระโกนอลและเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นลวดนาโนมีค่าประมาณ 40-80 nm การตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็ก พบว่า เส้นลวดนาโน  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  แสดงสมบัติทางแม่เหล็กเฟอร์โร ที่มีค่าสภาพบังคับ (coercivity,  $H_c$ ) 101 Oe

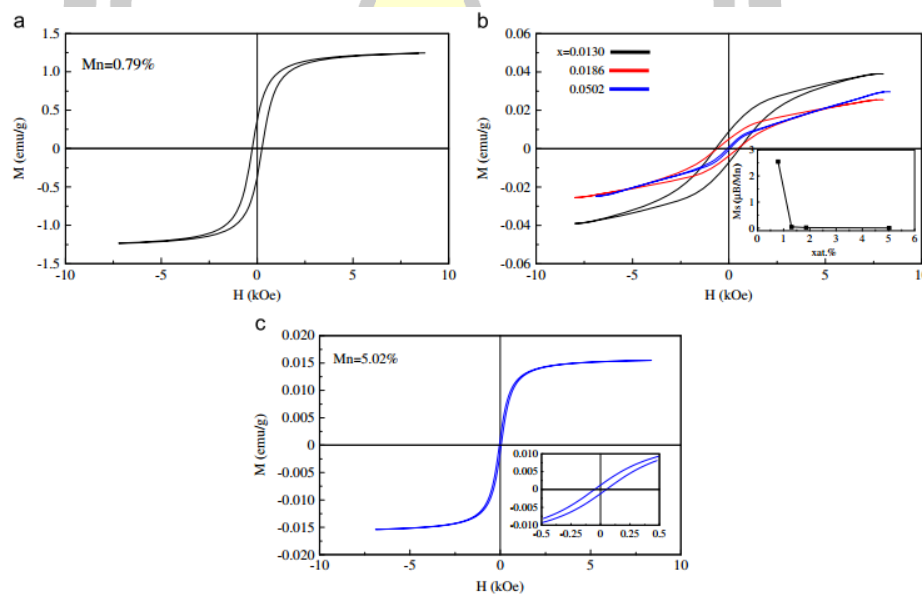


รูปที่ 2.22 (a) รูปแบบ XRD ของเส้นลวดนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  สำหรับ (b) ภาพ SEM (c) ภาพ TEM (d) ภาพ HRTEM และ (e) รูปแบบ SADE ของเส้นลวดนาโน  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  [57]



รูปที่ 2.23 วงฮิสเทอรีซิสของเส้นลวดนาโน  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  [57]

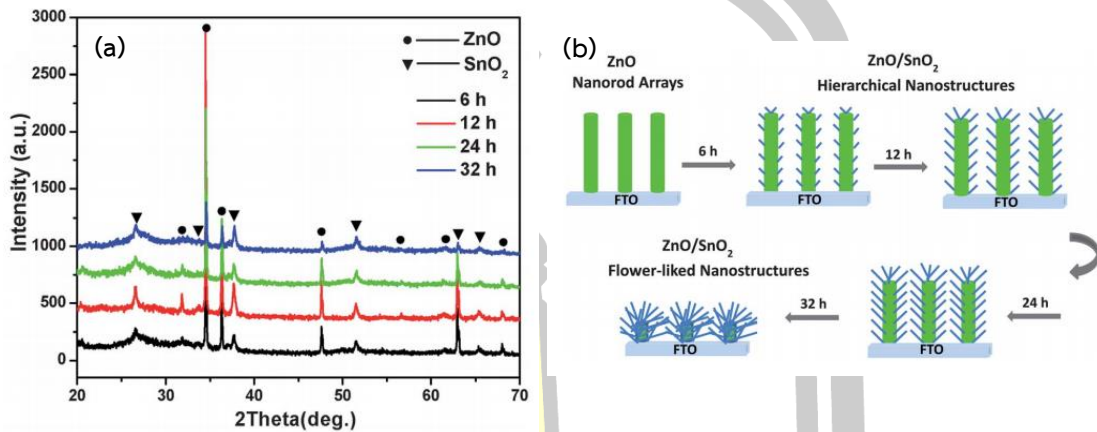
Ahmed และ Mohamed (2012) [58] ได้ศึกษาพฤติกรรมทางแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องของ ผง  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  เตรียมด้วยวิธี Solid-state reaction พบว่า  $\text{Sn}_{0.9921}\text{Mn}_{0.0079}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0.987}\text{Mn}_{0.013}\text{O}_2$  และ  $\text{Sn}_{0.9814}\text{Mn}_{0.0186}\text{O}_2$  มีค่าสภาพบังคับประมาณ 225, 545 และ 462 Oe และค่าแมกนีไทเซชัน อิมิตัวประมาณ 1.29, 0.039 และ 0.024 emu/g ตามลำดับ



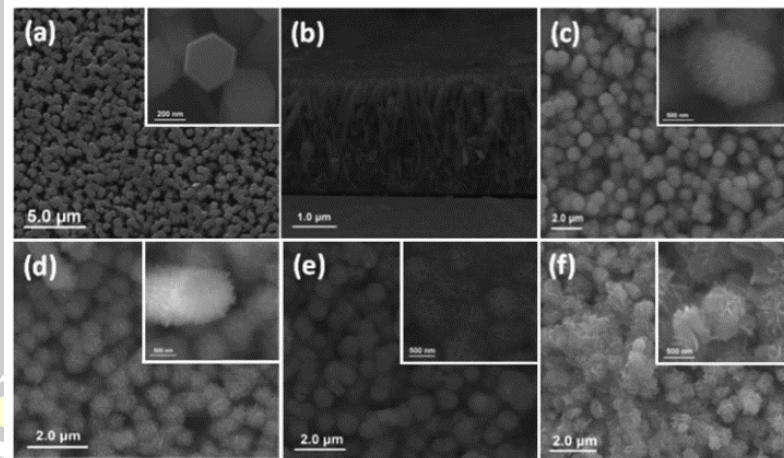
รูปที่ 2.24 (a) วงฮิสเทอรีซิสของ  $\text{Sn}_{0.9921}\text{Mn}_{0.0079}\text{O}_2$  (b) เส้นโค้ง M-H ของ  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.013, 0.0186,$  และ  $0.0502$ ) ด้านในแสดงค่า  $M_s$  ต่อ  $M_r$  และ (c) การกระจายตัวของแม่เหล็กเฟอร์โร ที่ขึ้นอยู่กับการสลายตัวของแม่เหล็กภายนอกของ  $\text{Sn}_{0.9498}\text{Mn}_{0.0502}\text{O}_2$  ที่อุณหภูมิห้อง [58]

Liu และคณะ (2012) [59] สังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน  $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$  แบบลำดับชั้น ด้วยวิธี hydrothermal ที่เวลาแตกต่างกัน พบว่าทุกตัวอย่างแสดง

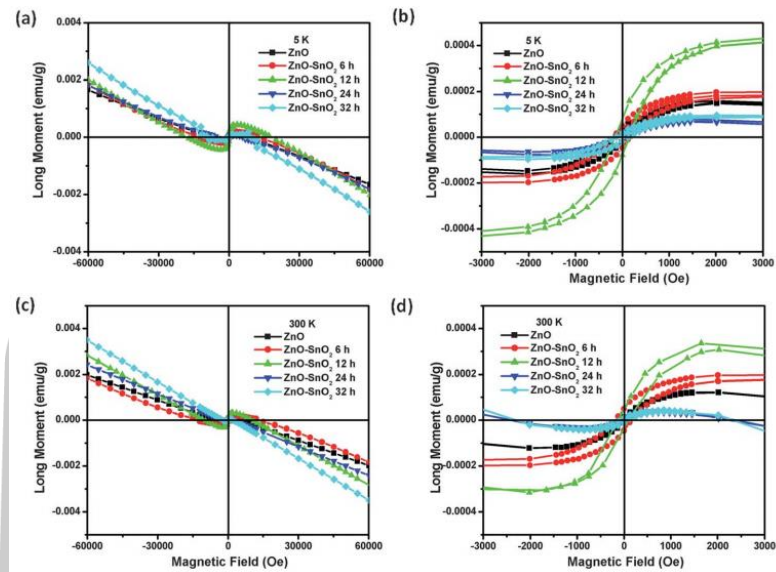
โครงสร้างผลึกของ ZnO แบบเฮกซะโกนอลเวิร์ตไซต์ (hexagonal wurtzite) และโครงสร้างผลึกของ SnO<sub>2</sub> แบบเททระโกนัล (tetragonal) เมื่อเวลาในการไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มขึ้นถึง 32 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 120 °C รูปร่างของ ZnO/SnO<sub>2</sub> แบบลำดับชั้น เปลี่ยนเป็นแบบคล้ายดอกไม้ และพบว่าโครงสร้างนาโน ZnO/SnO<sub>2</sub> ทุกเงื่อนไขแสดงสมบัติทางแม่เหล็กเฟอร์โร ที่อุณหภูมิ 5 K และ 300 K



รูปที่ 2.25 (a) รูปแบบ XRD และ (b) กลไกการก่อตัวของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub>/ZnO แบบลำดับชั้น และคล้ายดอกไม้ ที่เวลาในการไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน [59]



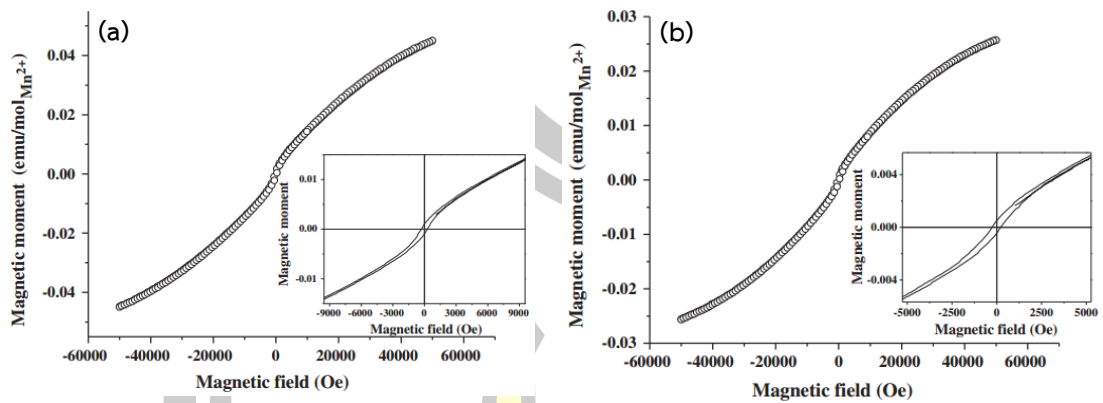
รูปที่ 2.26 (a–b) ภาพ SEM ของ ZnO (c–e) ภาพ SEM ของโครงสร้างนาโน ZnO/SnO<sub>2</sub> แบบลำดับชั้นที่เวลาในการไฮโดรเทอร์มอล 6, 12 และ 24 ชั่วโมง ตามลำดับ ที่อุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอล 120 °C และ (f) ภาพ SEM ของโครงสร้างนาโน ZnO/SnO<sub>2</sub> คล้ายดอกไม้ที่เวลา 32 ชั่วโมง อุณหภูมิ 120 °C [59]



รูปที่ 2.27 วงฮิสเทอรีซิสของโครงสร้างนาโน ZnO/SnO<sub>2</sub> แบบลำดับชั้นและคล้ายดอกไม้ (a-b) 5 K และ (c-d) 300 K [59]

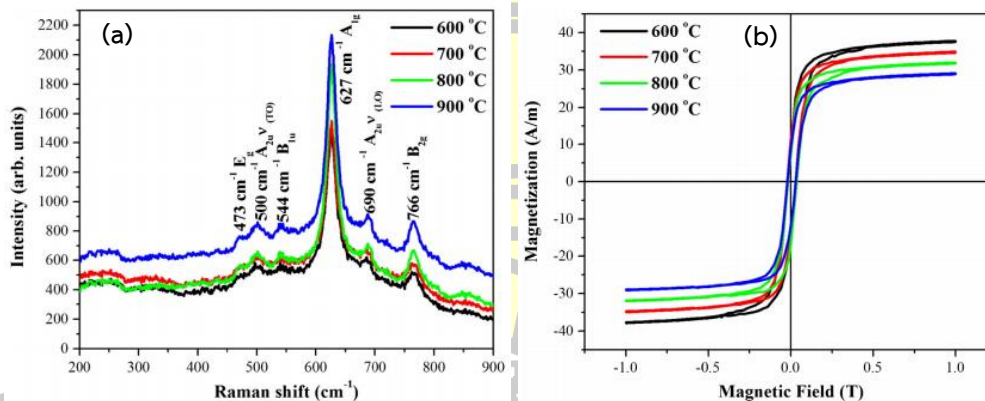
Ahmad และคณะ (2014) [60] ศึกษาสมบัติทางแสงและแม่เหล็กของอนุภาคนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0.05, 0.10 และ 0.15) เตรียมด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอลและแคลไซน์สารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 600 °C ในแก๊สไนโตรเจน พบว่าสารประกอบ Sn<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> และ Sn<sub>0.90</sub>Mn<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub> แสดงสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรที่มีค่า Coercivity และค่าแมกนีไทเซชัน เท่ากับ 300 Oe, 9.2x10<sup>-4</sup> emu/mol และ 260 Oe, 4.4x10<sup>-4</sup> emu/mol ตามลำดับ เห็นได้ว่าการปรากฏของสิ่งเจือปนบนพื้นผิวของตัวอย่างส่งผลต่อความเป็นสภาพแม่เหล็กเฟอร์โร และสำหรับสารประกอบ Sn<sub>0.85</sub>Mn<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub> แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กพารา การเปลี่ยนสภาพแม่เหล็กของสารประกอบ Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> จากสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรเป็นไดอาร์ อาจเป็นผลมาจากการลดลงของความเป็นอสัณฐาน (Amorphous layer) จากการเพิ่มความเข้มข้นของ Mn ถึง x = 0.15

พหุบัณฑิต ชีวะ



รูปที่ 2.28 ค่าสนามแม่เหล็กเทียบกับโมเมนต์แม่เหล็กสำหรับอนุภาคนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ของ  $x =$  (a) 0.05 และ (b) 0.10 วัดที่อุณหภูมิ 5 K และรูปที่แทรกด้านในแสดงเส้นโค้งที่บริเวณสนามแม่เหล็กต่ำ [60]

Mehraj และคณะ (2015) [61] ได้รายงานสมบัติทางแม่เหล็กของฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  ที่เตรียมด้วยวิธี Pulse laser deposition อบที่อุณหภูมิ 600-900 °C พบว่าทุกตัวอย่างแสดงสมบัติทางแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งอาจเป็นผลมาจากตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้นซึ่งยับยั้งการเกิดช่องว่างออกซิเจนได้จากผลรามาน

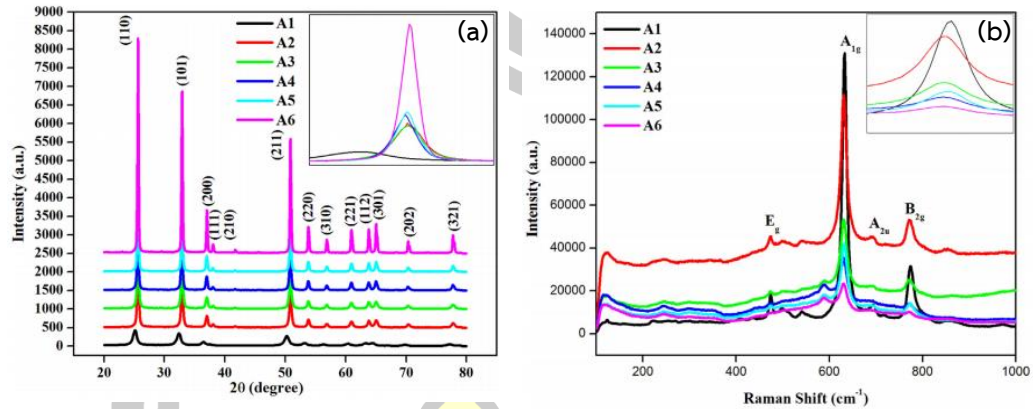


รูปที่ 2.29 (a) สเปกตรัมรามาน และ (b) วงฮิสเตอร์เรซิสที่อุณหภูมิห้องของฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  [61]

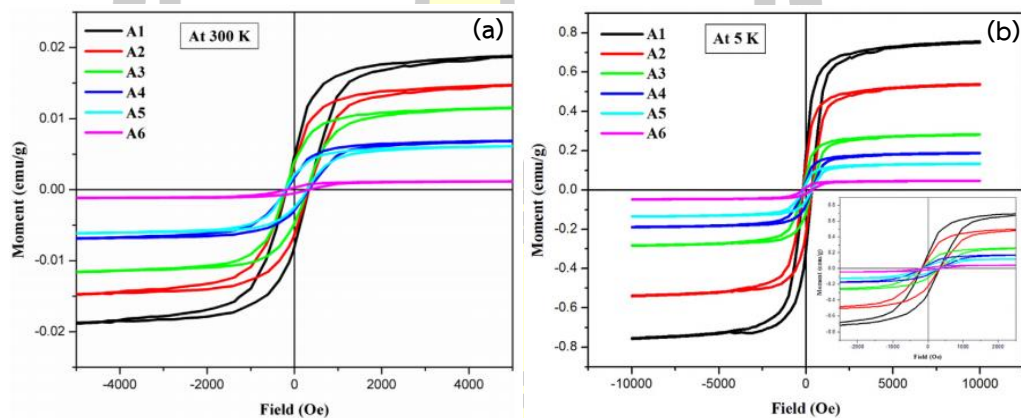
Mehraj และคณะ (2016) [62] ได้ศึกษาผลของการอบที่ขึ้นอยู่กับตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนในอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ของสารละลาย (Solution combustion) ที่อุณหภูมิการอบตั้งแต่ 500-1300 °C พบว่า  $\text{SnO}_2$  มี 6 อะตอมใน 1 หน่วยเซลล์ ในโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์เทตระโกนัล กรุปปริภูมิ (space group) P42/mnm เลขที่ 136 และพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการอบเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเข้มข้นของตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนลดลง และเมื่อตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง (300 K) และ 5 K พบว่าทุกตัวอย่างแสดงสมบัติทางแม่เหล็กเฟอร์โร และมีค่า



แมกนีไทเซชันลดลงเมื่ออุณหภูมิในการอบเพิ่มขึ้น อาจเป็นผลมาจากความเข้มข้นที่ลดลงของตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้น

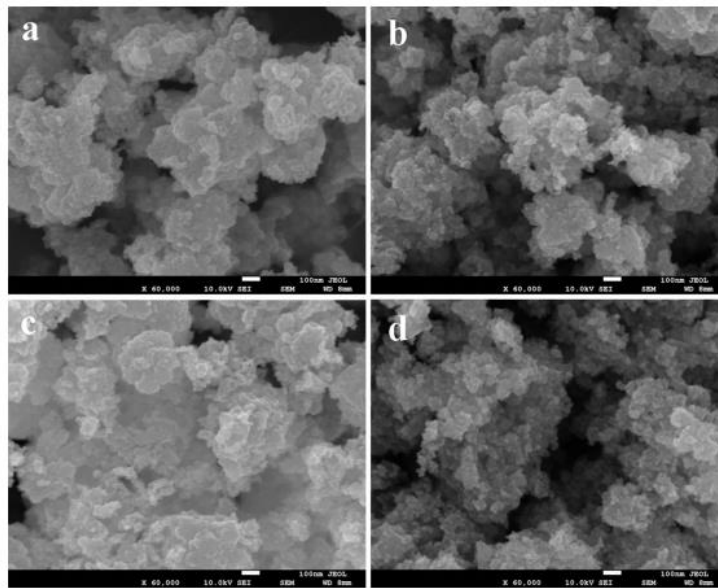


รูปที่ 2.30 (a) รูปแบบ XRD และ (b) สเปกตรัมรามาน ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิการอบแตกต่างกัน [62]

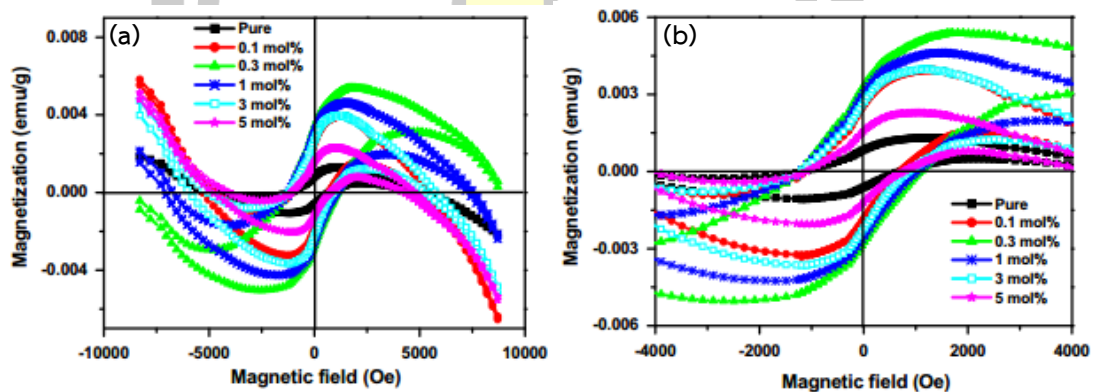


รูปที่ 2.31 เส้นโค้ง M-H ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ศึกษาที่อุณหภูมิ (a) 300 K และ (b) 5 K [62]

Salah และคณะ (2016) [63] ได้รายงานสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคนาโน Mn-doped SnO<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้นของ Mn จาก 0 ถึง 5 mol% พบว่าทุกตัวอย่างแสดงสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง สำหรับอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ มีค่าแมกนีไทเซชันสูงสุดประมาณ  $1.4 \times 10^{-3}$  emu/g ที่สนามแม่เหล็กภายนอก 1 kOe ขณะที่อนุภาคนาโน Mn-doped SnO<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้น Mn = 0.3 mol% มีค่าแมกนีไทเซชันสูงสุดประมาณ  $5.3 \times 10^{-3}$  emu/g ที่ 2 kOe และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Mn มากกว่า 0.3 mol% พบว่าค่าแมกนีไทเซชันมีค่าลดลงและแสดงสภาพแม่เหล็กไดอะเด่นซ์ที่สนามแม่เหล็กภายนอกสูง

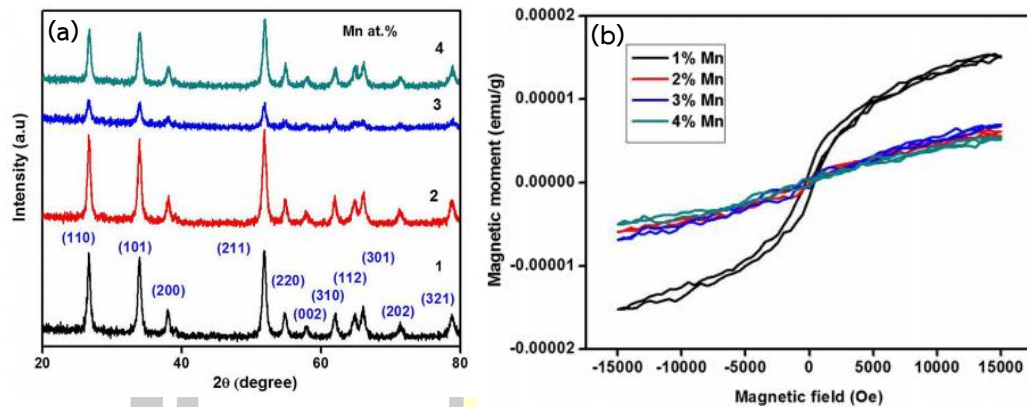


รูปที่ 2.32 ภาพ SEM ที่กำลังขยายเดียวกันของ (a) อนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ และ Mn-doped  $\text{SnO}_2$  ที่ความเข้มข้น Mn (b) 0.3 mol% (c) 1 mol% และ (d) 5 mol% [63]



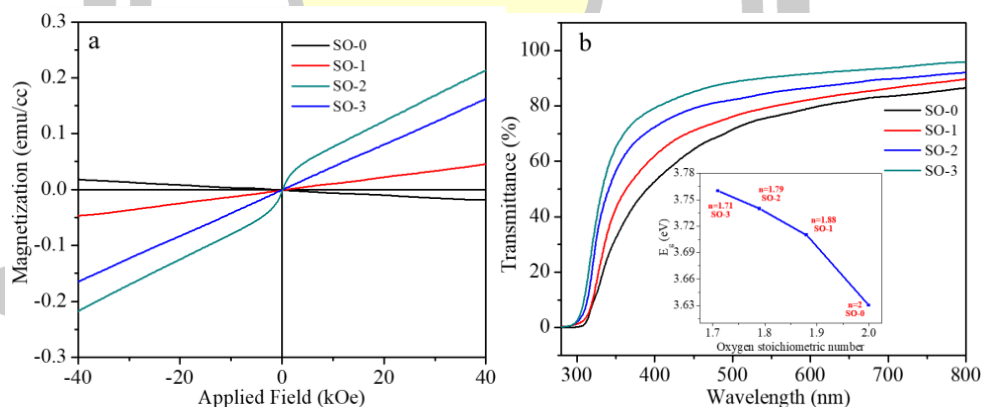
รูปที่ 2.33 (a) เส้นโค้ง M-H ที่อุณหภูมิห้องของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ และ Mn-doped  $\text{SnO}_2$  ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน (b) ภาพขยายของเส้นโค้ง M-H ของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ และ Mn-doped  $\text{SnO}_2$  [63]

Selvi และคณะ (2017) [64] ได้ศึกษาผลของการเจือ Mn ต่อโครงสร้างและสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  เตรียมด้วยวิธีโซลโวลเทอรัมอล พบว่าการเจือด้วย Mn ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างรูทึ่ ทหาระโกนัล ของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  สำหรับอนุภาคนาโน  $\text{Sn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$  มีค่าแม่เหล็กไทเซชันมากที่สุดและเมื่อความเข้มข้นของ Mn เพิ่มขึ้นค่าแม่เหล็กไทเซชันมีค่าลดลง สภาพแม่เหล็กเฟอร์โรของตัวอย่างก็น้อยลงด้วย ซึ่งการเจือ Mn สามารถเพิ่มจำนวนของตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนและปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนของไอออน Mn ผ่านตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนที่นำไปสู่สภาพแม่เหล็กเฟอร์โร



รูปที่ 2.34 (a) รูปแบบ XRD และ (b) เส้นโค้ง M-H ของอนุภาคนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ที่  $x = 0.01, 0.02, 0.03$  และ  $0.04$  [64]

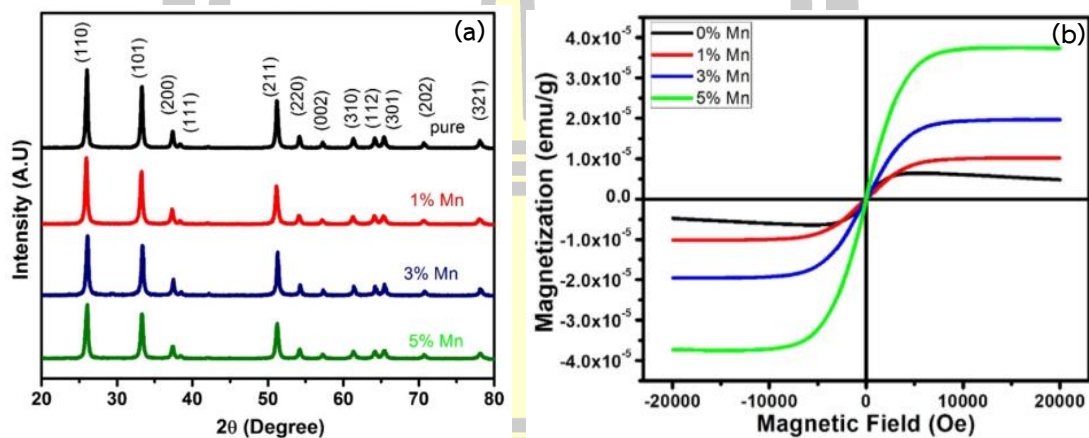
Liu และคณะ (2018) [65] ได้ศึกษาพฤติกรรมทางแม่เหล็กและแสงของฟิล์มบาง  $\text{SnO}_{2-x}$  ที่มีตำแหน่งช่องว่างออกซิเจน เตรียมด้วยวิธี Atomic layer deposition ที่  $x = 1.2, 1.1, 1.0$  และ  $0.9$  เขียนสัญลักษณ์เป็น SO-0, SO-1, SO-2 และ SO-3 ตามลำดับ พบว่าฟิล์มบาง  $\text{SnO}_{2-x}$  ที่ SO-0 แสดงสภาพแม่เหล็กไดอะแมกเนติก ในขณะที่ฟิล์มบาง SO-2 แสดงสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรที่ชัดเจนและมีค่าแมกนีไตเซชันมากที่สุด การตอบสนองต่อสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรของฟิล์มบาง  $\text{SnO}_{2-x}$  อาจเกิดจากการแลกเปลี่ยนปฏิกิริยาที่แข็งแรงของตำแหน่งช่องว่างออกซิเจน และค่าช่องว่างแถบพลังงานของฟิล์มบาง SO-0, SO-1, SO-2, และ SO-3 มีค่าประมาณ 3.63, 3.71, 3.74, และ 3.76 eV, ตามลำดับ



รูปที่ 2.35 (a) วงฮิสเตอร์เรซิส และ (b) สเปกตรัม UV-Vis ของฟิล์มบาง SO-0, SO-1, SO-2, และ SO-3 [65]

Ahmad และคณะ (2018) [66] ได้รายงานสมบัติทางแม่เหล็กของสารประกอบ  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$ ) เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม พบว่าตัวอย่าง  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$ ) แสดงโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์เททระโกนัล และขนาดผลึกมี

ค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของ Mn เพิ่มขึ้น การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กพบว่า SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์แสดงสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรที่สนามแม่เหล็กภายนอกต่ำ (<500 Oe) ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเกิดตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนในการสังเคราะห์และยังแสดงสภาพแม่เหล็กไดอา ที่สนามแม่เหล็กสูงที่อาจเป็นผลมาจากการขาดหายไปของอิเล็กตรอนที่ไม่เข้าคู่ที่ระดับชั้นพลังงาน 4d<sup>10</sup> ของสถานะ Sn<sup>4+</sup> สำหรับสารประกอบ Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0, 0.01, 0.03, 0.05) พบว่ามีสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ Mn เพิ่มขึ้น อาจเป็นผลมาจากการเกิดตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนจากความไม่สมดุลของประจุและการรวมกันของ Mn ไอออน (Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup>)



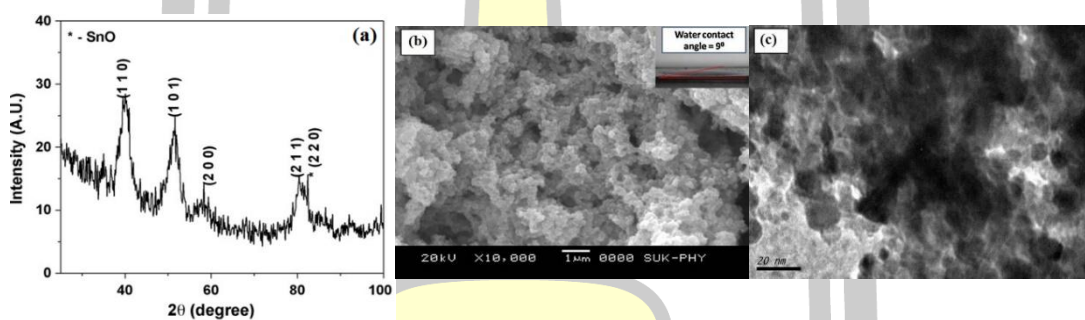
รูปที่ 2.36 (a) รูปแบบ XRD และ (b) แสดงค่าสนามแม่เหล็กเทียบกับโมเมนต์แม่เหล็กของ SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์และ Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0, 0.01, 0.03, 0.05) [66]

ตารางที่ 2.1 ค่าพารามิเตอร์ต่างๆทางแม่เหล็กของ SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์และ Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0, 0.01, 0.03, 0.05) [66]

Sample name	Saturation (maximum) magnetization, M <sub>s</sub> (Emu/g)	Remnant magnetization, M <sub>r</sub> (Emu/g)	Coercivity, H <sub>c</sub> (Oe)
Pure SnO <sub>2</sub>	6.6 × 10 <sup>-6</sup>	5.8 × 10 <sup>-7</sup>	141
1% Mn-SnO <sub>2</sub>	10 × 10 <sup>-6</sup>	2 × 10 <sup>-7</sup>	89.5
3% Mn-SnO <sub>2</sub>	20 × 10 <sup>-6</sup>	3.8 × 10 <sup>-7</sup>	89
5% Mn-SnO <sub>2</sub>	38 × 10 <sup>-6</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>	45

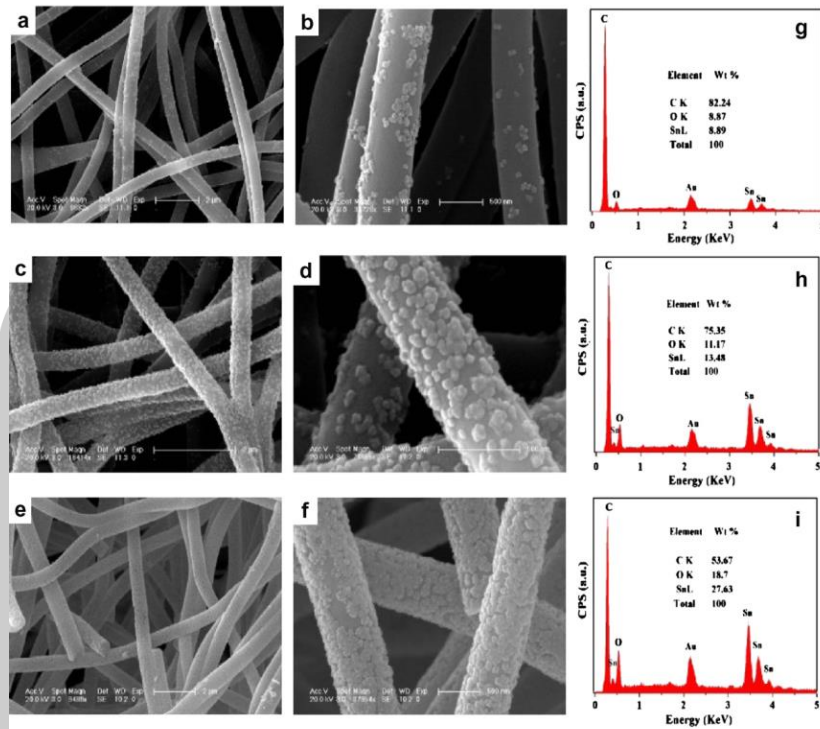
## 2.8.2 การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, Mn (5,10 และ 15%) Doped-SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO และคอมโพสิตกับ Activated carbon nanofiber

Pusawale และคณะ (2011) [37] สังเคราะห์ฟิล์มบางผลึกนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีทางเคมีอย่างง่ายและราคาไม่แพง สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในตัวเก็บประจุยิ่งยวด พบว่า ฟิล์มตกสะสมเป็นผลึกนาโนที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูทไซต์ เทตระโกนัล ของ SnO<sub>2</sub> ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 5-10 nm และการตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry (CV) ของฟิล์มบาง SnO<sub>2</sub> พบว่าเส้นโค้ง CV มีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยมผืนผ้าและมีการย้อนกลับสูง แม้ว่าอัตราการสแกนเพิ่มขึ้นถึง 100 mVs<sup>-1</sup> ยังคงแสดงพฤติกรรมการเก็บประจุเหมือนเดิม และค่าความจุจำเพาะที่คำนวณได้มีค่าประมาณ 66 Fg<sup>-1</sup> ทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ความเข้มข้น 0.5 M ที่อัตราการสแกน 10 mV/s

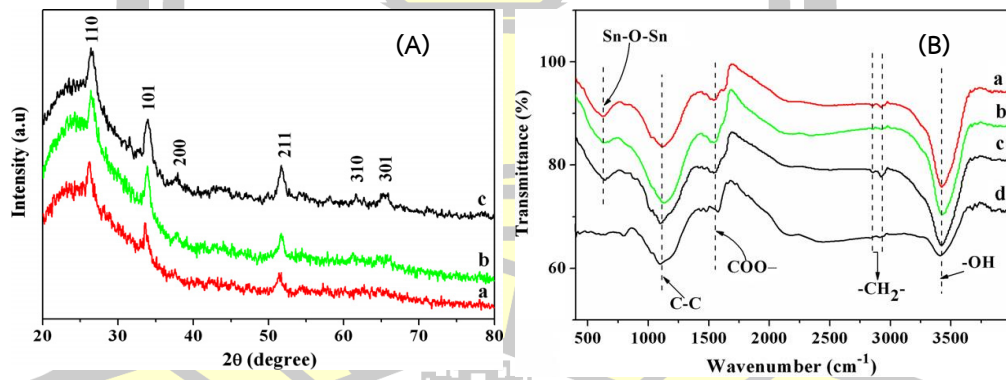


รูปที่ 2.37 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) (b) ภาพกำลังขยาย 10,000 เท่า (ภาพด้านในแสดงมุมสัมผัสพื้นน้ำ) และ (c) ภาพ TEM ของอนุภาค SnO<sub>2</sub> [37]

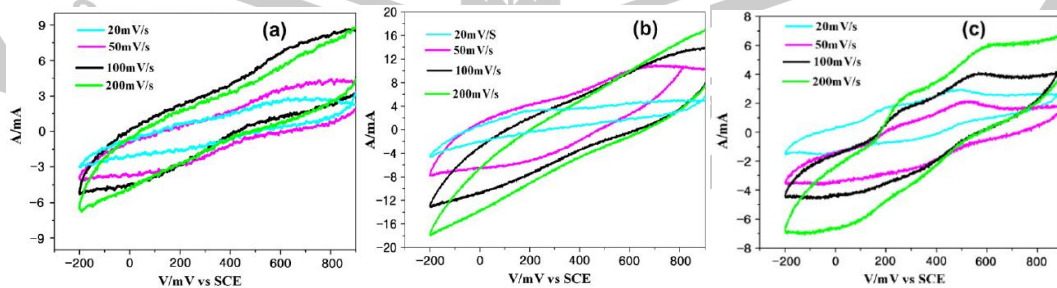
Chen และคณะ (2011) [67] สังเคราะห์โครงสร้างผสมทินออกไซด์กับเส้นใยนาโนคาร์บอน (Tin oxide, SnO<sub>2</sub> /Carbon nanofibers, CNFs) ด้วยการรวมกันของวิธีอิเล็กโทรสปินนิ่งและวิธี Solvent-thermal ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เติบโตบนเส้นใยนาโนคาร์บอนและความหนาแน่นของ SnO<sub>2</sub> บนเส้นใยนาโนคาร์บอนควบคุมโดยอัตราส่วนของ CNFs กับ SnCl<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O และเมื่อทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าผสม SnO<sub>2</sub>/CNFs ที่อัตราส่วน 1:5 (CS1) , 1:7 (CS2) และ 1:9 (CS3) มีค่าความจุจำเพาะประมาณ 150, 187 และ 90 Fg<sup>-1</sup> ตามลำดับ



รูปที่ 2.38 ภาพ SEM ของตัวอย่าง (a-b) CS1, (c-d) CS2 และ (e-f) CS3 และแสดงสเปกตรัม EDX ของตัวอย่าง (g) CS1, (h) CS2 และ (i) CS3 [67]

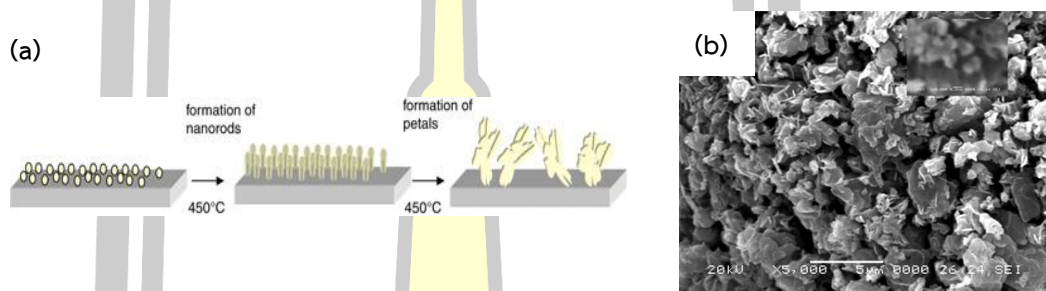


รูปที่ 2.39 (A) รูปแบบ XRD ของตัวอย่าง (a) SC1, (b) SC2 และ (c) SC3 ; (B) สเปกตรัม FT-IR ของ ตัวอย่าง (a) SC1, (b) SC2, (c) SC3 และ (d) CS0 [67]

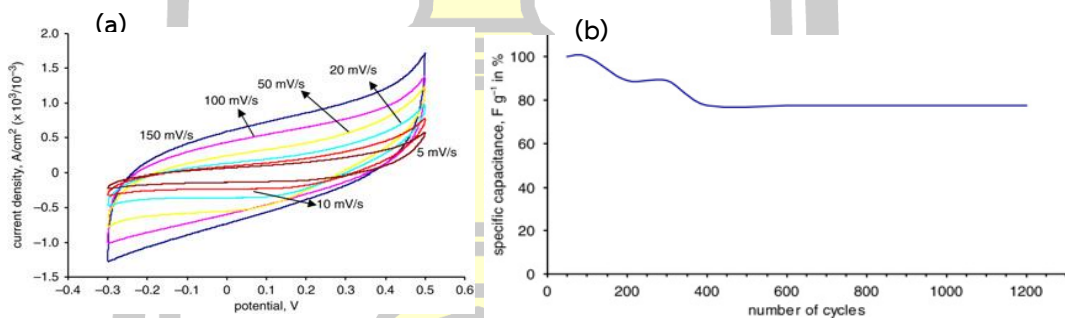


รูปที่ 2.40 Cyclic voltammograms ของตัวอย่างที่เตรียมได้ : (a) CS1, (b) CS2 และ (c) CS3 [67]

Purushothama และคณะ (2011) [68] สังเคราะห์ ZnO nanopetals ด้วยวิธี Spray pyrolysis พบว่าขนาดผลึกมีค่าประมาณ 19 nm และรูปร่างของผงนาโน ZnO มีลักษณะคล้ายกลีบดอกไม้ เมื่อตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า ZnO ด้วยเทคนิค cyclic voltammetry ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 2 M ในช่วงความต่างศักย์ -0.3 ถึง 0.5 V พบว่าค่าความจุจำเพาะที่ได้มีค่าประมาณ  $365 \text{ Fg}^{-1}$  ที่อัตราการสแกน 5 mV/s และเมื่อทดสอบประสิทธิภาพต่อรอบถึง 1,200 รอบ ค่าความจุจำเพาะลดลง 11% หลังผ่านไป 200 รอบและคงที่ไม่เกิน 300 รอบ จากนั้นลดลง 22% หลังจากผ่านไป 400 รอบและคงที่ถึง 1,200 รอบ



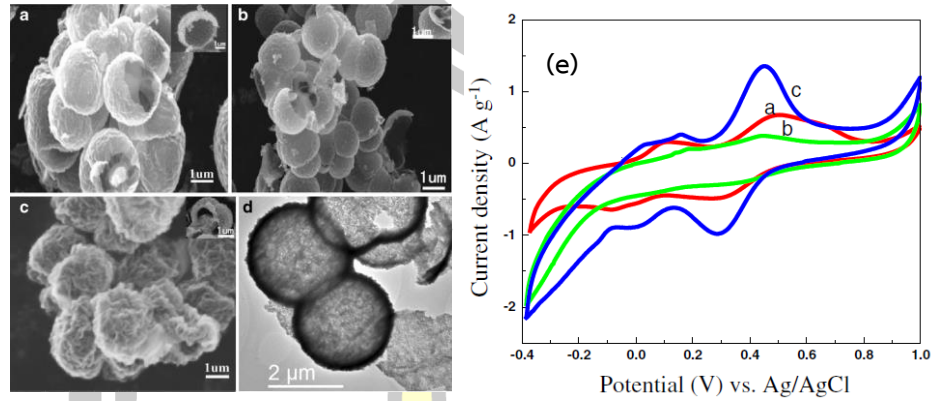
รูปที่ 2.41 (a) กลไกการก่อตัวของ และ (b) ภาพ SEM ของ ZnO nanopetals [68]



รูปที่ 2.42 (a) เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้า ZnO บน graphite และ (b) การทดสอบประสิทธิภาพต่อรอบ [68]

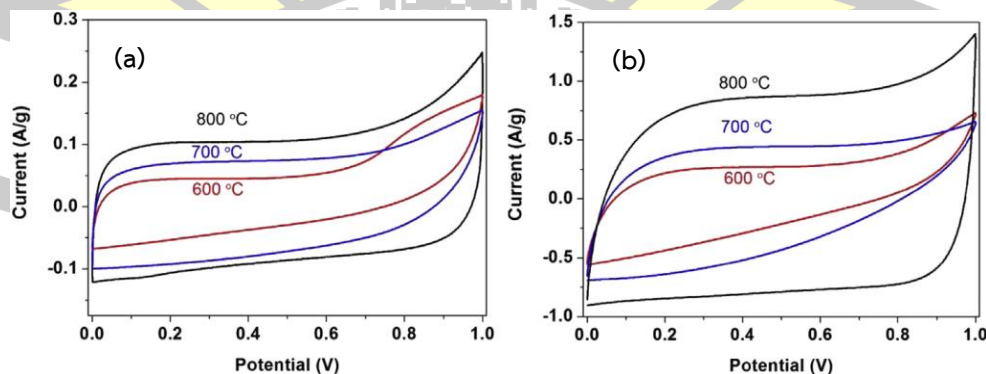
Zijiong และคณะ (2014) [69] ได้สังเคราะห์นาโนคอมโพสิต SnO<sub>2</sub> nanoplatelets/graphene ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลอย่างง่าย สำหรับเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด พบว่า ขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิต SnO<sub>2</sub> nanoplatelets/graphene มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงกว่าแกรฟีน (Graphene) บริสุทธิ์ และมีค่าความจุจำเพาะสูงถึง  $294 \text{ Fg}^{-1}$  และมีเสถียรภาพต่อรอบที่ดีเยี่ยมเมื่อเทียบกับ SnO<sub>2</sub> nanoplatelets ขณะที่ Ren และคณะ [70] ได้สังเคราะห์ทรงกลมกลวงระดับไมโคร SnO<sub>2</sub> ที่สารตั้งต้นแตกต่างกัน ได้แก่ Stannous sulfate (SnSO<sub>4</sub>), Stannous chloride dihydrate (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), และ Stannic chloride pentahydrate (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล พบว่าค่าความจุจำเพาะของ SnO<sub>2</sub> จากสารตั้งต้น SnSO<sub>4</sub> และ

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  มีค่าประมาณ 395 และ  $347 \text{ Fg}^{-1}$  ตามลำดับ และค่าความจุจำเพาะของ  $\text{SnO}_2$  ที่เตรียมจากสารตั้งต้น  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  มีค่าสูงถึง  $663 \text{ Fg}^{-1}$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M



**รูปที่ 2.43** ภาพ SEM (a)  $\text{S-SnSO}_4$ , (b)  $\text{S-SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , และ (c)  $\text{S-SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  และภาพด้านในเป็นส่วนหนึ่งของทรงกลมกลวงระดับไมโครของ  $\text{SnO}_2$  จากสารตั้งต้น  $\text{SnSO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , และ  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ที่มีลักษณะ broken shell ตามลำดับ (d) ภาพ TEM ของ  $\text{S-SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  และ (e) Cyclic voltammograms ของ  $\text{S-SnSO}_4$ ,  $\text{S-SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , และ  $\text{S-SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ที่อัตราการสแกน  $1 \text{ mVs}^{-1}$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M [70]

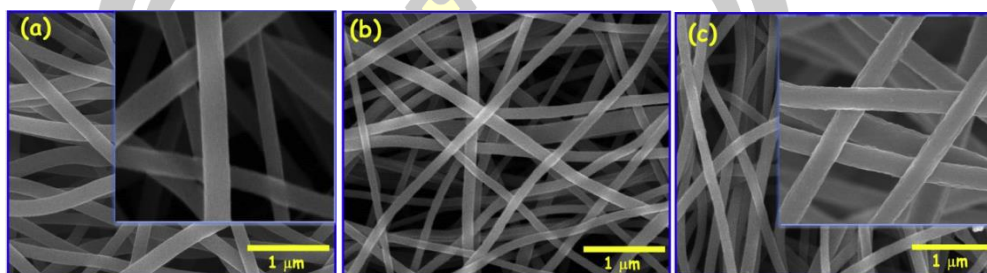
Li และคณะ (2015) [71] ศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของ Activated carbons/ZnO composites โดยขั้นตอนแรกเตรียม ZnO จากสารตั้งต้น  $\text{ZnCl}_2$  ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและตัวอย่างที่เตรียมได้เข้าสู่กระบวนการให้ความร้อนภายใต้แก๊สเฉื่อย เพื่อสังเคราะห์ Activated carbons/ZnO composites (ACZ) ที่อุณหภูมิ 600, 700 และ  $800^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ACZ-2-600, ACZ-2-700 และ ACZ-2-800) ในแก๊สไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ ) และเมื่อทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าในสารละลาย  $\text{KOH}$  6 M พบว่าค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า ACZ-2-800 มีค่าสูงถึง  $117.4 \text{ Fg}^{-1}$  ที่ความหนาแน่นกระแสประมาณ  $7 \text{ mA/cm}^2$



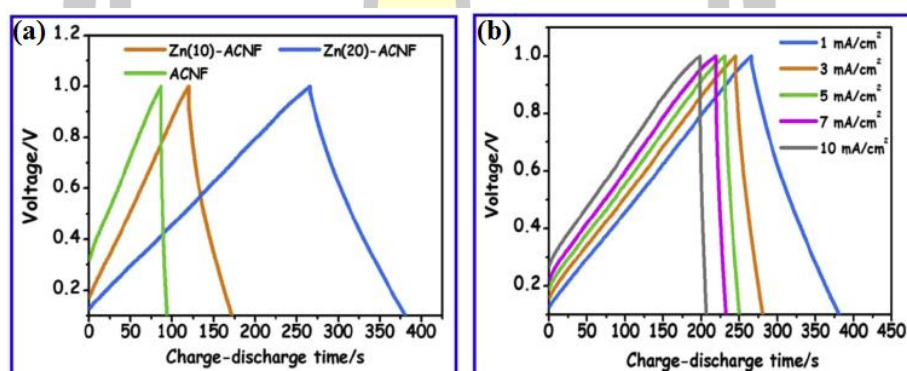
**รูปที่ 2.44** เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้า ACZ-2-600, ACZ-2-700 และ ACZ-2-800 ที่  $1 \text{ mV/s}$  (a) และ  $10 \text{ mV/s}$  (b) [71]



Kim และคณะ (2015) [72] สังเคราะห์เส้นใยนาโนคอมโพสิต Zinc oxide กับ Activated carbon (Zinc oxide/Activated carbon nanofiber composites, ZnO/ACNFs) ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง โดยใช้ zinc acetate (10 และ 20 wt%) และ polyacrylonitrile (PAN) เป็นสารตั้งต้น เมื่อตรวจสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า ACNFs, Zn(10)-ACNF และ Zn(20)-ACNF พบว่าขั้วไฟฟ้า Zn(20)-ACNF มีค่าความจุจำเพาะสูงสุดประมาณ  $178.2 \text{ Fg}^{-1}$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH

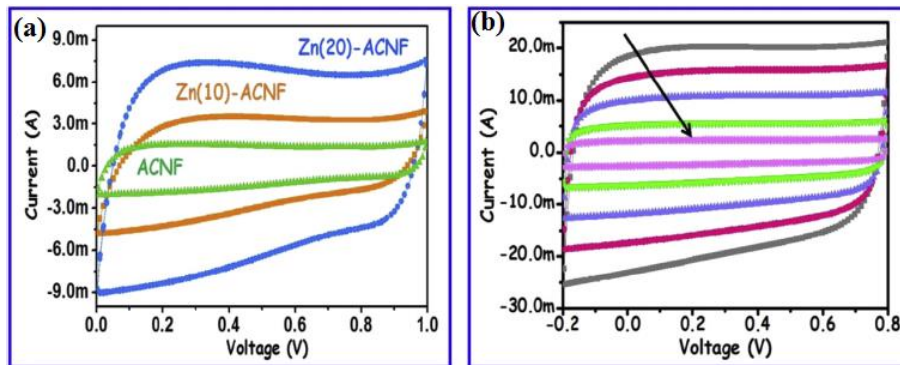


รูปที่ 2.45 ภาพ FESEM ของ (a) ACNF, (b) Zn(10)-ACNF และ (c) Zn(20)-ACNF ตามลำดับ [72]



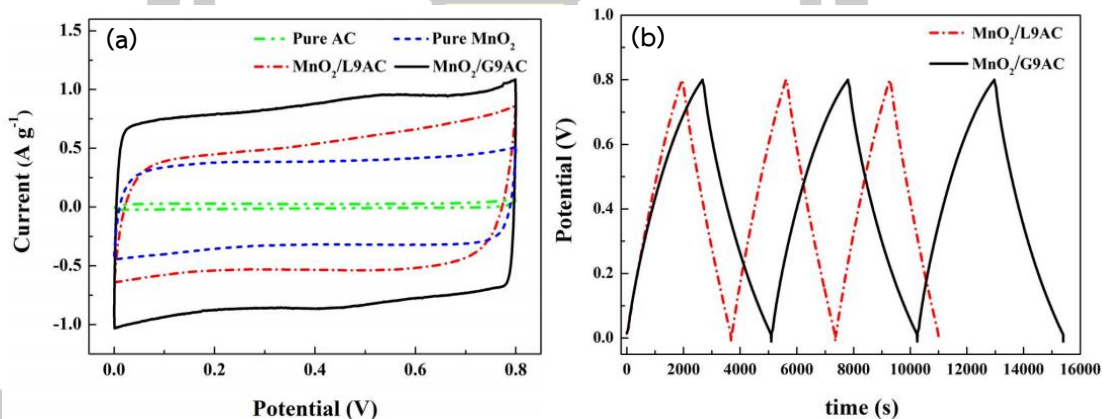
รูปที่ 2.46 Galvanostatic charge/discharge ของ (a) ACNF, Zn(10)-ACNF, และ Zn(20)-ACNF composites ที่ความหนาแน่นกระแส  $1 \text{ mA/cm}^2$ , (b) Zn(20)-ACNF composite ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน [72]

พหุบัณฑิต ชีวะ



รูปที่ 2.47 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า ACNF ทั้ง 3 ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH (a) CVs ที่อัตราการสแกน  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , (b) เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้า Zn(20)-ACNF ที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน [72]

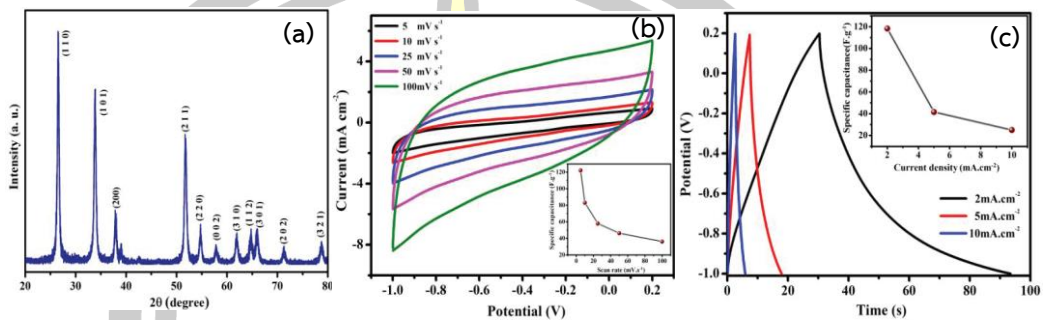
Wang และคณะ (2015) [73] ได้สังเคราะห์วัสดุคอมโพสิต  $\text{MnO}_2/\text{Activated carbon}$  เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ที่ความเข้มข้น  $0.5 \text{ mol/L}$  พบว่าค่าความจุจำเพาะของ  $\text{MnO}_2/\text{Activated carbon}$  ที่เงื่อนไขการสังเคราะห์ที่แตกต่างกันมีค่าสูงถึง  $324.3$  และ  $281.4 \text{ Fg}^{-1}$  สำหรับ  $\text{MnO}_2/\text{G9AC}$  และ  $\text{MnO}_2/\text{L9AC}$  ตามลำดับ



รูปที่ 2.48 การทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของ AC บริสุทธิ์,  $\text{MnO}_2$  บริสุทธิ์,  $\text{MnO}_2/\text{L9AC}$  และ  $\text{MnO}_2/\text{G9AC}$  ด้วยเทคนิค (a) CV และ (b) GCD [73]

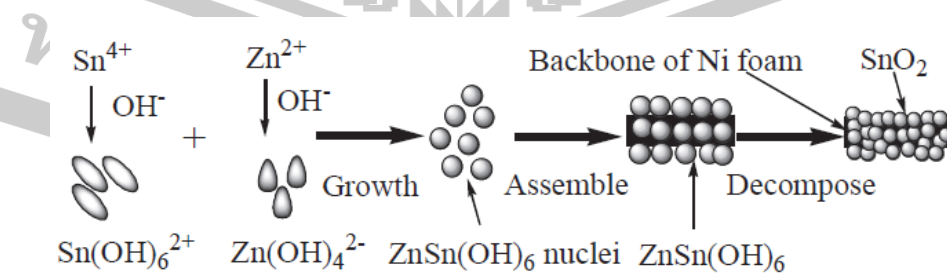
Manikandan และคณะ (2016) [74] ได้เตรียมอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในตัวเก็บประจุยิ่งยวด ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม พบว่าอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่เตรียมได้มีโครงสร้างผลึกแบบรูทล์ เทตระโกนัล ที่มีขนาดผลึกประมาณ  $17 \text{ nm}$  และเมื่อตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH  $2 \text{ M}$  ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry (CV) พบว่าค่าความจุจำเพาะที่คำนวณได้มีค่าประมาณ  $122, 83, 58, 46$  และ  $36 \text{ Fg}^{-1}$  ที่อัตราการสแกน  $5, 10,$

25, 50 และ 100  $\text{mVs}^{-1}$  ซึ่งค่าความจุลดลงด้วยการเพิ่มขึ้นของอัตราการสแกน อันเนื่องมาจากกลไกการแลกเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้น และเมื่อทดสอบการอัดและคายประจุด้วยเทคนิค Galvanostatic charge-discharge (GCD) พบว่าค่าความจุจำเพาะที่คำนวณได้มีค่าประมาณ 118, 42 และ 25  $\text{Fg}^{-1}$  ที่ความหนาแน่นกระแส 2, 5 และ 10  $\text{mA/cm}^2$  ตามลำดับ

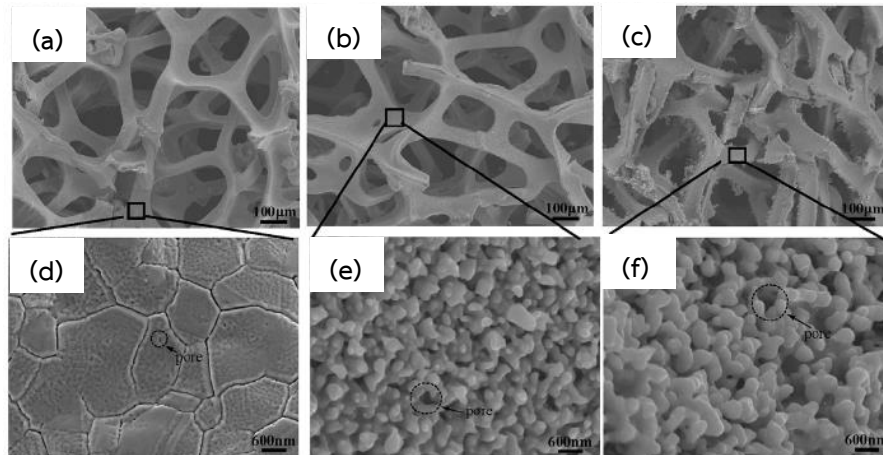


**รูปที่ 2.49** (a) รูปแบบ XRD ของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  (b) เส้นโค้ง CV ที่อัตราการสแกนแตกต่างกันของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  (ด้านในแสดงค่าความจุจำเพาะของแต่ละสแกน) และ (c) เส้นโค้งการอัด-คายประจุ ของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน (ด้านในแสดงค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ) [74]

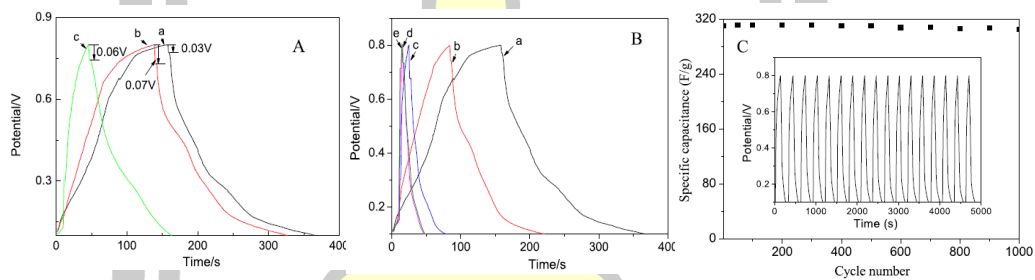
Hao และคณะ (2016) [75] ได้สังเคราะห์ฟิล์ม  $\text{SnO}_2$  ที่มีรูพรุนปลูกบนนิกเกิลโฟม ( $\text{SnO}_2/\text{Ni}$  composite foam) สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีประสิทธิภาพสูง ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลอย่างง่าย พบว่าที่เวลาในการไฮโดรเทอร์มอลเหมือนกันขนาดรูพรุนสามารถควบคุมได้ด้วยอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และค่าความจุจำเพาะขึ้นอยู่กับขนาดรูพรุนของฟิล์ม  $\text{SnO}_2$  ตัวอย่างที่มีขนาดรูพรุนที่เล็กกว่าให้ค่าความจุจำเพาะที่สูง ซึ่ง  $\text{SnO}_2/\text{Ni}$  composite foam มีขนาดรูพรุนประมาณ 60 nm และมีค่าความจุสูงถึง 541  $\text{Fg}^{-1}$  ที่ความหนาแน่นกระแส 10  $\text{Ag}^{-1}$  และมีประสิทธิภาพต่อรอบที่ดีถึง 98.1 % หลังผ่านไป 1,000 รอบ อันเนื่องมาจากโครงสร้างที่มีรูพรุนของ  $\text{SnO}_2$  ส่งผลให้ค่าความต้านทานต่ำและเพิ่มพื้นที่ผิวการทำปฏิกิริยา



**รูปที่ 2.50** กลไกการก่อตัวของ  $\text{SnO}_2/\text{Ni}$  composite foam [75]

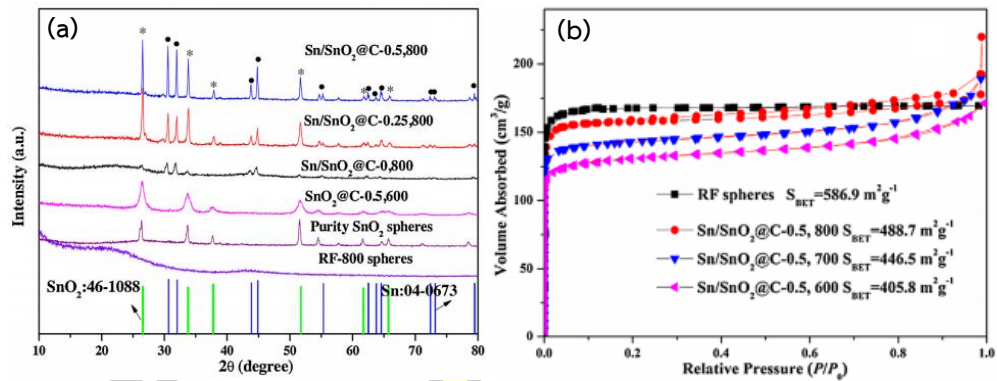


รูปที่ 2.51 ภาพ SEM ของ SnO<sub>2</sub>/Ni composite foams เตรียมที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล ต่างกันของ (a) 100 °C, (b) 120 °C และ (c) 140 °C สำหรับ (d), (e) และ (f) เป็นมุมมองที่กว้างขึ้นจากกล่องสี่เหลี่ยมด้านในของ (A), (B) และ (C) ตามลำดับ [75]

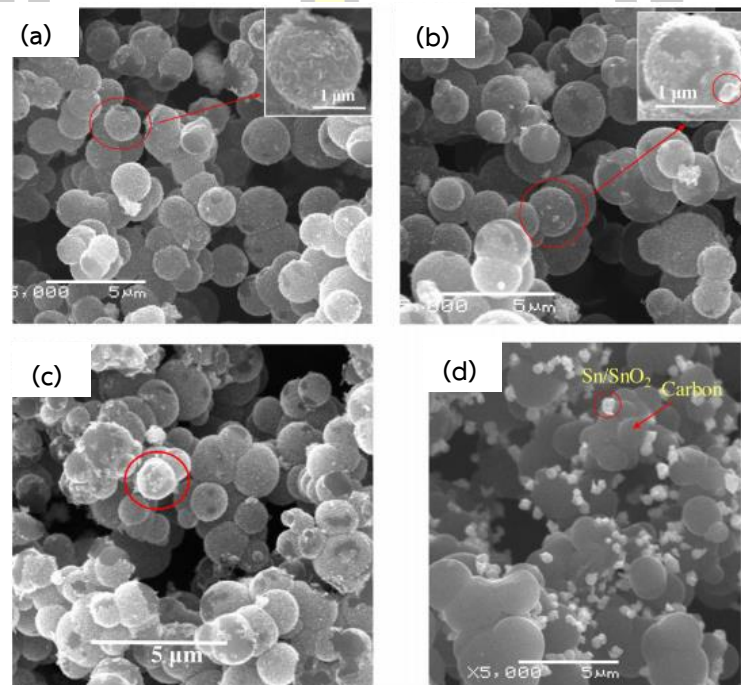


รูปที่ 2.52 (A) galvanostatic charging-discharging curves ของ SnO<sub>2</sub>/Ni composite foams ที่มีรูพรุน เตรียมที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (a) 100 °C, (b) 120 °C และ (c) 140 °C ตามลำดับ ; (B) galvanostatic charging-discharging curves ของ SnO<sub>2</sub>/Ni composite foams ที่มีรูพรุน ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน (a) 1.0, (b) 2.0, (c) 4.0, (d) 8.0 และ (e) 10.0 Ag<sup>-1</sup> และ (C) การทดสอบประสิทธิภาพต่อรอบของ SnO<sub>2</sub>/Ni composite foams ที่มีรูพรุน ที่ความหนาแน่นกระแส 1.0 Ag<sup>-1</sup> [75]

Yang และคณะ (2016) [76] ได้รายงานประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของ Sn@SnO<sub>2</sub> บนทรงกลมคาร์บอน ตัวอย่างแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600, 700, 750 และ 800 °C ในแก๊สไนโตรเจน สำหรับประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าที่ทดสอบแบบสามขั้ว โดยมี Platinum filament และ Ag/AgCl (Saturated KCl) เป็นขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrodes) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrodes) ตามลำดับ ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 6 mol พบว่าค่าความจุจำเพาะมีค่าสูงถึง 906.8 Fg<sup>-1</sup> ที่อัตราการสแกน 1 mVs<sup>-1</sup> ของสารประกอบคอมโพสิต Sn/SnO<sub>2</sub>@C-(1.0, 800) ซึ่งการเก็บประจุของ Sn/SnO<sub>2</sub>@C ส่วนใหญ่เกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างสถานะออกซิเดชัน 2 สถานะ :  $\text{Sn} \leftrightarrow \text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}(\text{IV})$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์

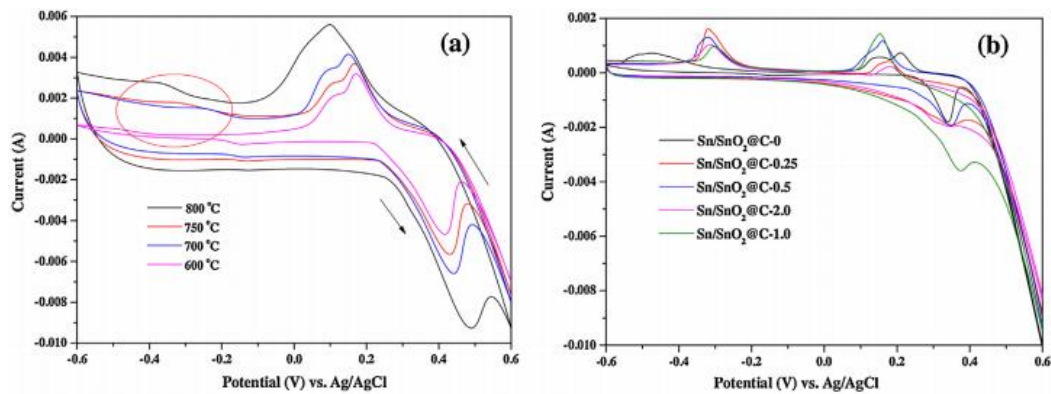


รูปที่ 2.53 (a) รูปแบบ XRD และ (b) ไอโซเทอมการดูดซับและคายซับไนโตรเจนของตัวอย่างที่เตรียมได้ [76]

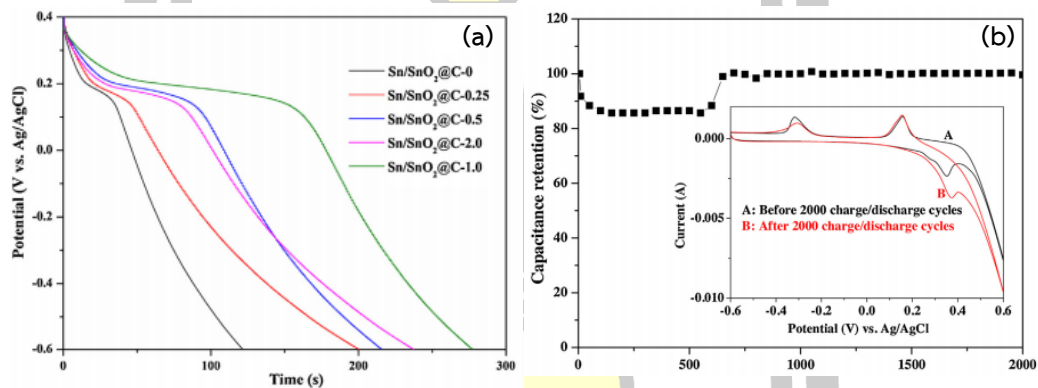


รูปที่ 2.54 ภาพ SEM ของ (a) SnO<sub>2</sub>@C-(0.5, 600 °C); (b, c, d) Sn/SnO<sub>2</sub>@C-0.5, (700 °C, 750 °C, 800 °C) [76]

พหุ ประถมศึกษา



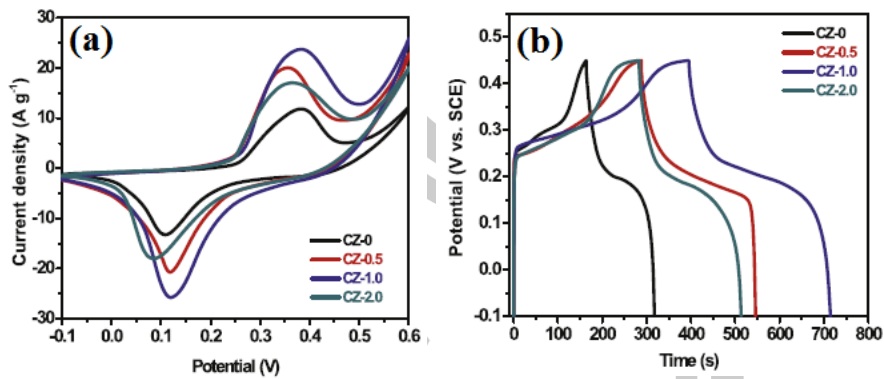
รูปที่ 2.55 เส้นโค้ง CV (a)  $\text{SnO}_2@\text{C}$ -0.5, 600 °C,  $\text{Sn}/\text{SnO}_2@\text{C}$ -0.5, แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C, 750 °C และ 800 °C ที่อัตราการสแกน 10  $\text{mVs}^{-1}$ ; (b)  $\text{Sn}/\text{SnO}_2@\text{C}$ -0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C อัตราการสแกน 1  $\text{mVs}^{-1}$  [76]



รูปที่ 2.56 (a) เส้นโค้ง GCD ของ  $\text{Sn}/\text{SnO}_2@\text{C}$ -0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 0.5  $\text{Ag}^{-1}$  (b) การทดสอบประสิทธิภาพต่อรอบของ  $\text{Sn}/\text{SnO}_2@\text{C}$ -1.0, 800 °C) ภาพด้านในแสดงเส้นโค้งเส้นโค้ง CV ของ  $\text{Sn}/\text{SnO}_2@\text{C}$ -1.0, 800 °C) [76]

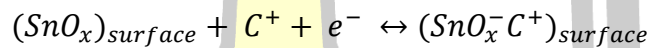
Wu และคณะ (2017) [77] ได้สังเคราะห์นาโนคอมโพสิต  $\text{CuO}/\text{ZnO}$  (CZ) ที่อัตราส่วนมวลแตกต่างกัน ด้วยวิธี Solid-state พบว่าค่าความจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า CZ-0, CZ-0.5, CZ-1.0 และ CZ-2.0 มีค่าประมาณ 279.6, 467.6, 579.5 และ 417.8  $\text{Fg}^{-1}$  ที่ความหนาแน่นกระแส 1  $\text{Ag}^{-1}$  ตามลำดับ



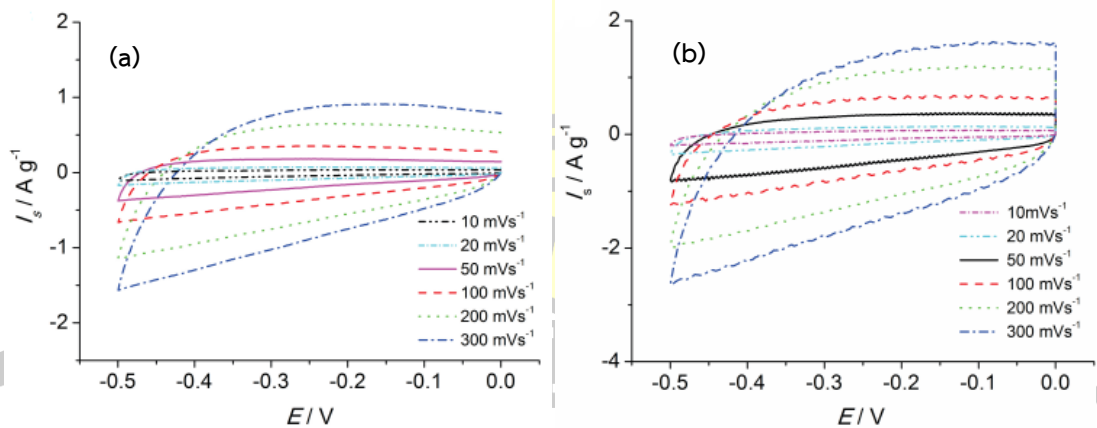
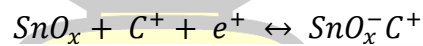


รูปที่ 2.57 (a) เส้นโค้ง CV ที่อัตราการสแกน 10 mV/s และ (b) เส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแส 1 Ag<sup>-1</sup> ของขั้วไฟฟ้า CuO/ZnO ที่อัตราส่วนมวลแตกต่างกัน [77]

Kraljić Roković และคณะ (2017) [78] ได้รายงานสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของ SnO<sub>2</sub> และ Sb-doped SnO<sub>2</sub> เตรียมด้วยวิธีโซลเจล พบว่าค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> และ Sb-doped SnO<sub>2</sub> มีค่าประมาณ 3.67 และ 6.89 Fg<sup>-1</sup> การเก็บประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> และ Sb-doped SnO<sub>2</sub> เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาย้อนกลับของ SnO<sub>2</sub> ตามสมการ



ที่เกี่ยวข้องกับการเก็บประจุสองชั้นบนพื้นผิว

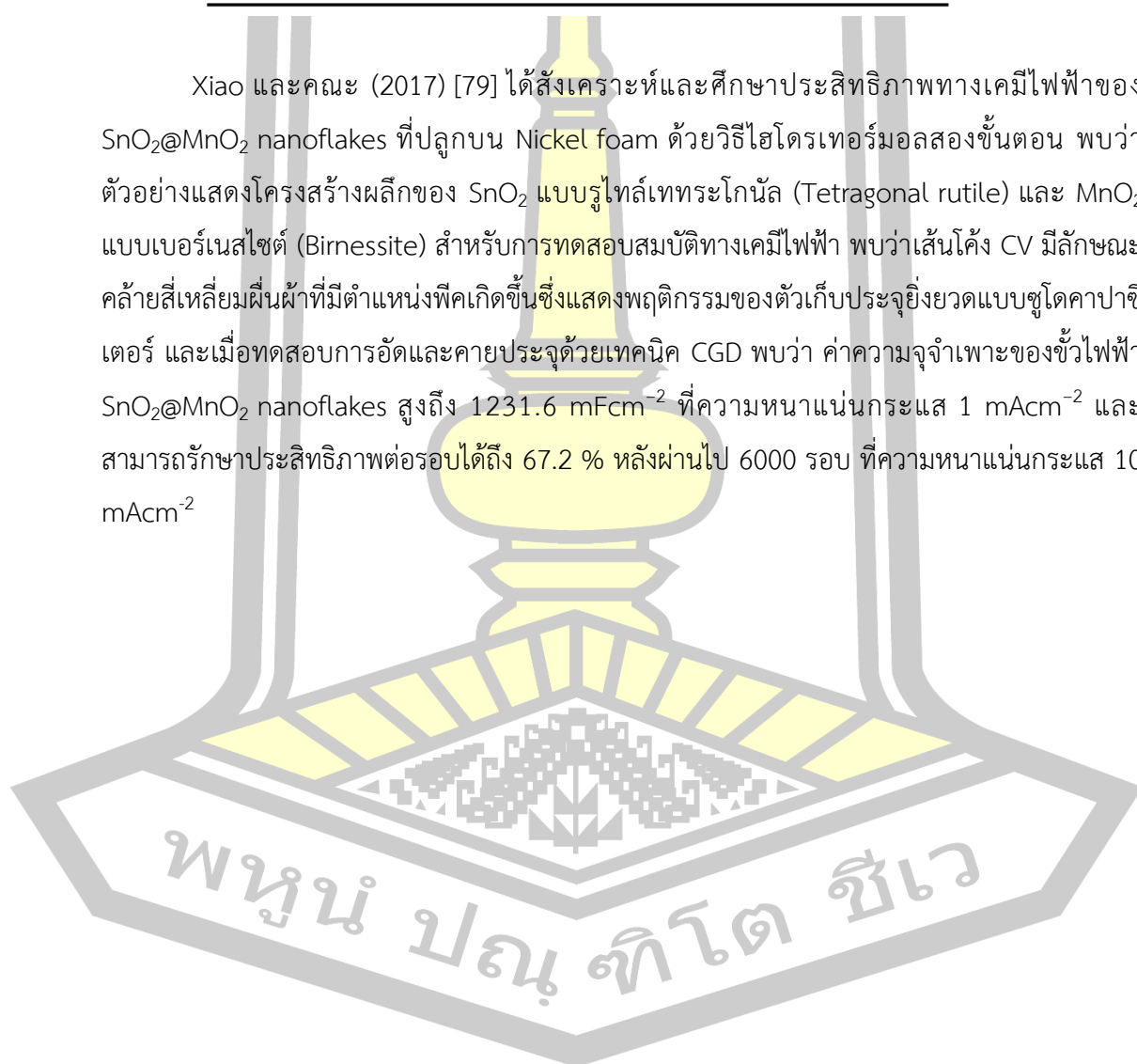


รูปที่ 2.58 เส้นโค้ง CV ของ (a) SnO<sub>2</sub> และ (b) Sb-doped SnO<sub>2</sub> ที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน [78]

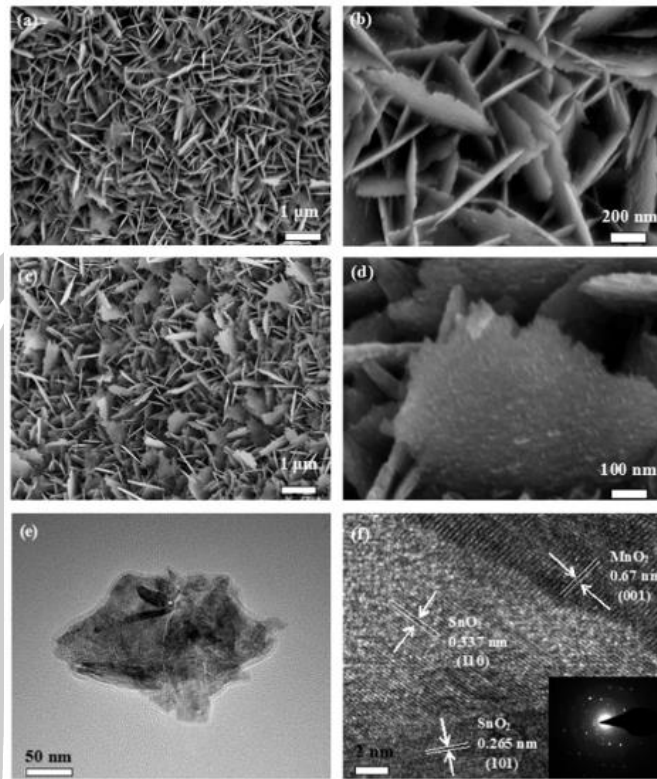
ตารางที่ 2.2 ค่าความจุจำเพาะของ SnO<sub>2</sub> และ Sb-doped SnO<sub>2</sub> อัตราการสแกนแตกต่างกัน [78]

$v / \text{mV s}^{-1}$	$C_s(\text{SnO}_2) / \text{F g}^{-1}$	$C_s(\text{Sb-SnO}_2) / \text{F g}^{-1}$
10	3.67	6.85
20	3.67	6.89
50	3.34	5.87
100	3.11	5.90
200	2.68	4.77
300	2.36	4.06

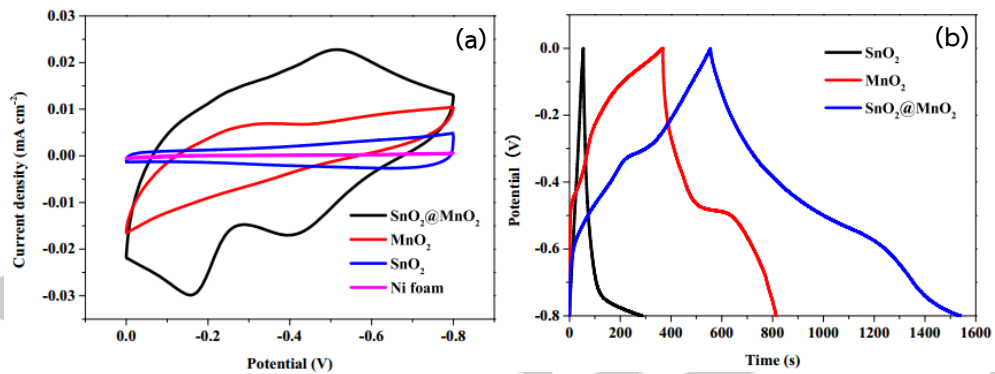
Xiao และคณะ (2017) [79] ได้สังเคราะห์และศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของ SnO<sub>2</sub>@MnO<sub>2</sub> nanoflakes ที่ปลูกบน Nickel foam ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลสองขั้นตอน พบว่า ตัวอย่างแสดงโครงสร้างผลึกของ SnO<sub>2</sub> แบบรูไทล์เททระโกนัล (Tetragonal rutile) และ MnO<sub>2</sub> แบบเบอร์เนสไซด์ (Birnessite) สำหรับการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า พบว่าเส้นโค้ง CV มีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีตำแหน่งพิกัดขึ้นซึ่งแสดงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโดคาปาซิเตอร์ และเมื่อทดสอบการอัดและคายประจุด้วยเทคนิค CGD พบว่า ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub>@MnO<sub>2</sub> nanoflakes สูงถึง 1231.6 mFcm<sup>-2</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 1 mAcm<sup>-2</sup> และสามารถรักษาประสิทธิภาพต่อรอบได้ถึง 67.2 % หลังผ่านไป 6000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 10 mAcm<sup>-2</sup>



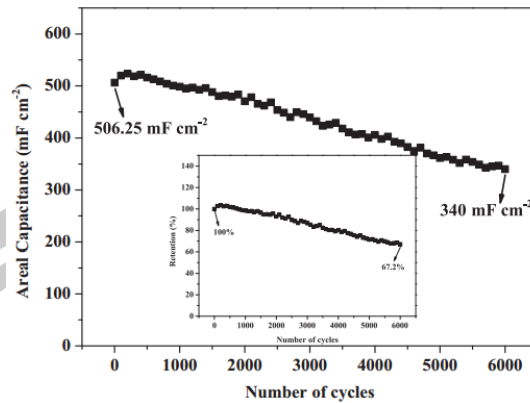




รูปที่ 2.59 (a-d) ภาพ SEM ของ  $\text{SnO}_2$  nanoflakes และ  $\text{SnO}_2@\text{MnO}_2$  ปลูกบน nickel foam ที่กำลังขยายแตกต่างกัน (e) ภาพ TEM และ (f) ภาพ HRTEM ของ  $\text{SnO}_2@\text{MnO}_2$  nanoflakes สำหรับภาพด้านใน (f) แสดงรูปแบบ SAED [79]

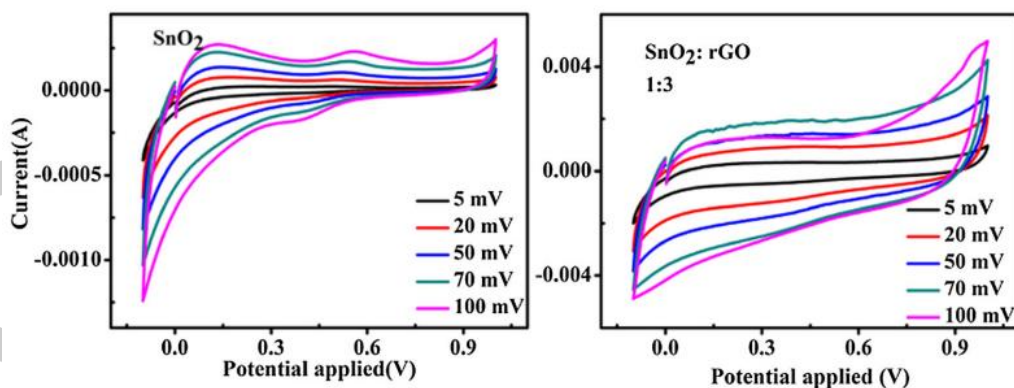


รูปที่ 2.60 (a) เส้นโค้ง CV ที่อัตราการสแกน  $40 \text{ mVs}^{-1}$  และ (b) เส้นโค้ง CGD ที่ความหนาแน่นกระแส  $1 \text{ mAcm}^{-2}$  ของ  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  และ  $\text{SnO}_2@\text{MnO}_2$  [79]

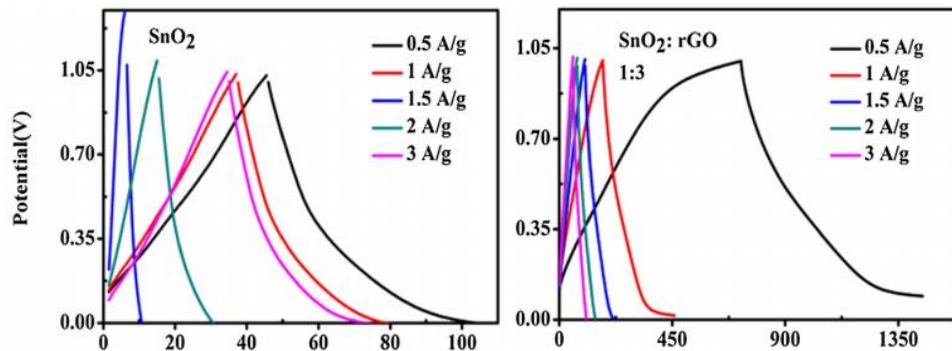


รูปที่ 2.61 การทดสอบประสิทธิภาพต่อรอบของ SnO<sub>2</sub>@MnO<sub>2</sub> nanoflakes ที่ความหนาแน่นกระแส 10 mAcm<sup>-2</sup> [79]

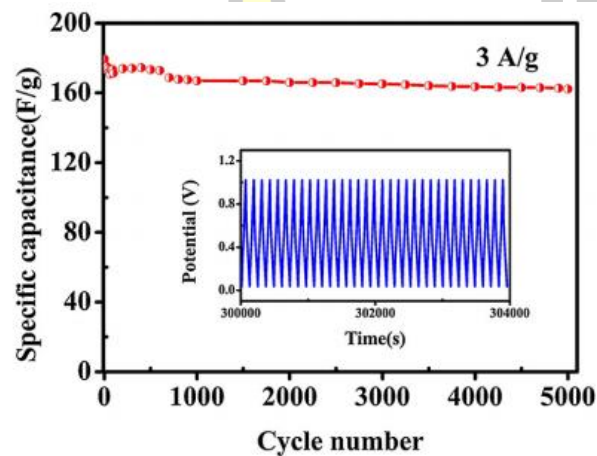
Sephra และคณะ (2018) [80] ได้สังเคราะห์ทรงกลมกลวง SnO<sub>2</sub> ที่ควบคุมขนาดและรูปร่างด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และนำ SnO<sub>2</sub> ผสมไว้บนผิวของ ไรดิวแกร์ไฟท์ออกไซด์ (rGO) พบว่า ทรงกลม SnO<sub>2</sub> ที่เตรียมได้มีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 18 nm เมื่อทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าในระบบสามขั้ว โดยมี H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ความเข้มข้น 1 โมล เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ พบว่า เส้นโค้ง CV มีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่แสดงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLCs และจากการทดสอบการอัดและคายประจุด้วยเทคนิค GCD พบว่าค่าความจุประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>-rGO (1:3) มีค่าประมาณ 40.82 Fg<sup>-1</sup> และ 377.52 Fg<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 Ag<sup>-1</sup> ตามลำดับ นอกจากนี้ขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub>-rGO สามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าได้ถึง 89% ที่ความหนาแน่นกระแส 3 Ag<sup>-1</sup> ภายหลังจากทดสอบการอัด-คายประจุไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง 5000 รอบ



รูปที่ 2.62 เส้นโค้ง CV ของ SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>: rGO (1:3) ที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน [80]

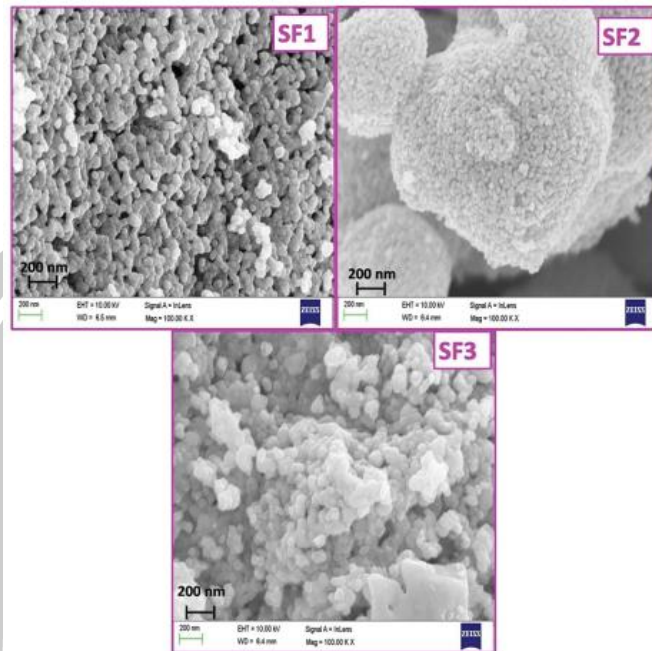


รูปที่ 2.63 เส้นโค้ง GCD ของ SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>: rGO (1:3) ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าแตกต่างกัน [80]

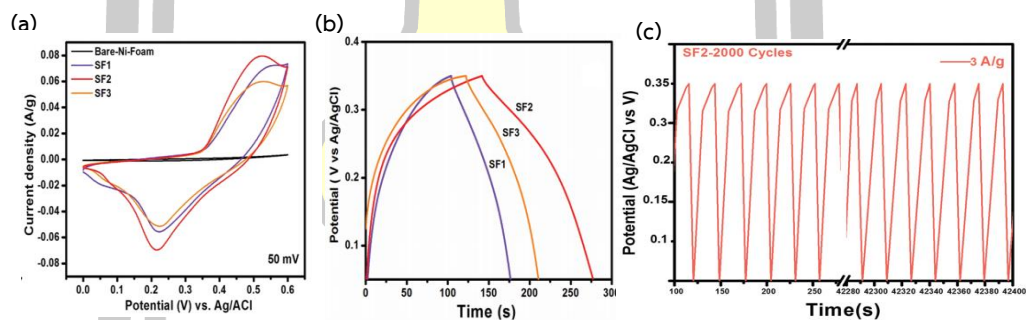


รูปที่ 2.64 วงรอบการใช้งานเมื่อมีการอัดและคายประจุไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง 5000 รอบ SnO<sub>2</sub>: rGO (1:3) [80]

Saravanakum และคณะ (2019) [81] ได้ศึกษาผลของค่า pH ต่อการก่อตัวอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> สำหรับการประยุกต์ใช้ในตัวเก็บประจุยิ่งยวด ตัวอย่างถูกเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่าค่า pH ที่แตกต่างกันไม่ได้ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างและลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> เมื่อทดสอบด้วยไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 2 M พบว่าเส้นโค้ง CV แสดงตำแหน่งพีคิริดอกซ์ที่บริเวณขั้วแคโทด (cathodic) และ แอโนด (anodic) ซึ่งเป็นลักษณะของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโดคาปาซิเตอร์ และเมื่อทดสอบการอัดและคายประจุด้วยเทคนิค GCD พบว่า ที่เงื่อนไขการเตรียม SnO<sub>2</sub> ที่มีค่า pH = 5 มีค่าความจุประจุไฟฟ้ามากที่สุดประมาณ 274.8 Fg<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 Ag<sup>-1</sup> อีกทั้งยังมีเสถียรภาพการใช้งานที่ยอดเยี่ยมเมื่อมีการอัดและคายประจุอย่างต่อเนื่อง 2000 รอบ ยังคงมีความจุประจุไฟฟ้าถึง 96% ที่ความหนาแน่นกระแส 3 Ag<sup>-1</sup>



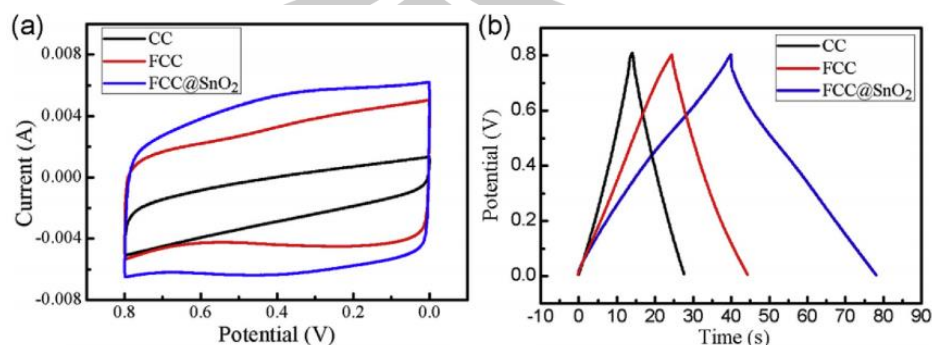
รูปที่ 2.65 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่เงื่อนไขการเตรียม (a) pH = 2, (b) pH = 5 และ (c.) pH = 7 [81]



รูปที่ 2.66 (a) กราฟ CV ที่อัตราสแกน  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , (b) การทดสอบการอัดและคายประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส  $0.5 \text{ Ag}^{-1}$  และ (c) การทดสอบเสถียรภาพการใช้งานซ้ำไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  (pH = 5) เมื่อมีการอัดและคายประจุผ่านไป 2000 รอบ [81]

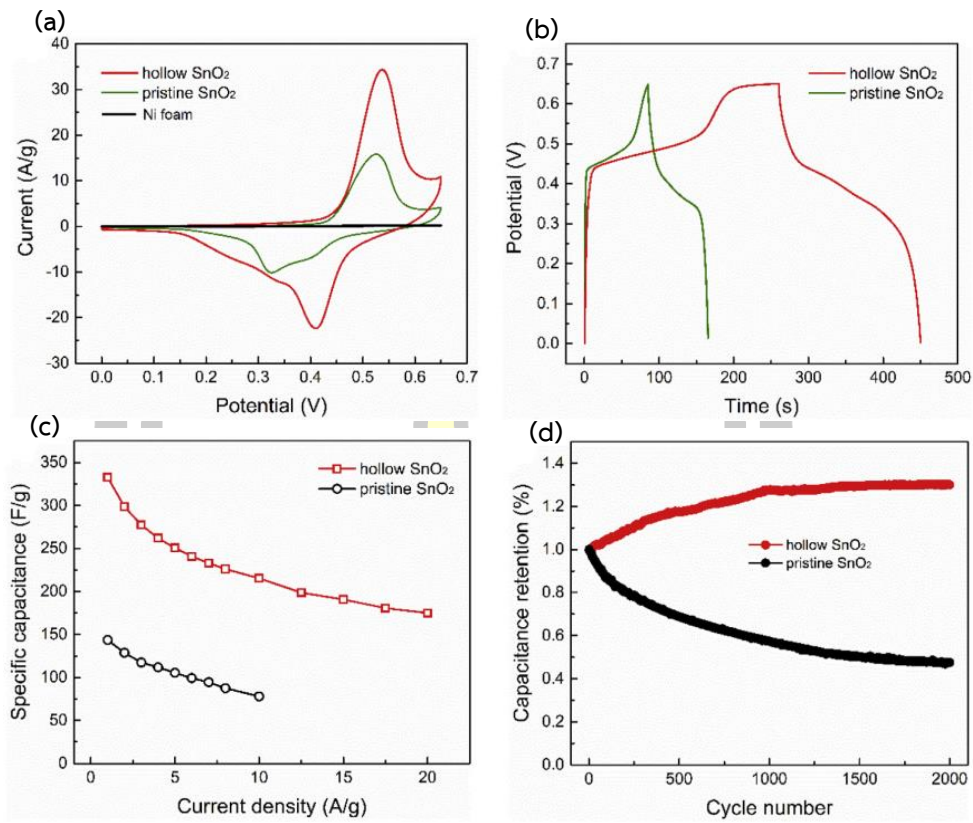
Hong และคณะ (2019) [82] ได้ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของ  $\text{SnO}_2$  nanoclusters และ  $\text{SnO}_2$  คอมโพสิตกับ Cotton cloth (CC) และ Cotton cloth ที่ผ่านการกระบวนการ Carbonization (Functionalized carbonized cotton cloth, FCC) โดยทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ความเข้มข้น 1 M พบว่าเส้นโค้ง CV ของซ้ำไฟฟ้า CC และ FCC แสดงลักษณะของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLCs และหลังจากการเจริญเติบโตของ  $\text{SnO}_2$  nanoclusters ที่แสดงลักษณะของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโดคาปาซิเตอร์บน FCC เห็นได้ว่าซ้ำไฟฟ้า  $\text{FCC@SnO}_2$  มีพื้นที่เส้นโค้ง CV มากกว่าซ้ำไฟฟ้า CC และ FCC ซึ่งความกว้างของเส้นโค้ง CV สอดคล้องกับค่าความจุ

จำเพาะ นั่นคือข้อไฟฟ้า FCC@SnO<sub>2</sub> มีค่าความจุประจุไฟฟ้าสูงกว่า CC และ FCC ค่าความจุจำเพาะของข้อไฟฟ้า CC, FCC และ FCC@SnO<sub>2</sub> มีค่าประมาณ 61.4, 100.3 และ 197.7 Fg<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 1 Ag<sup>-1</sup> ตามลำดับ

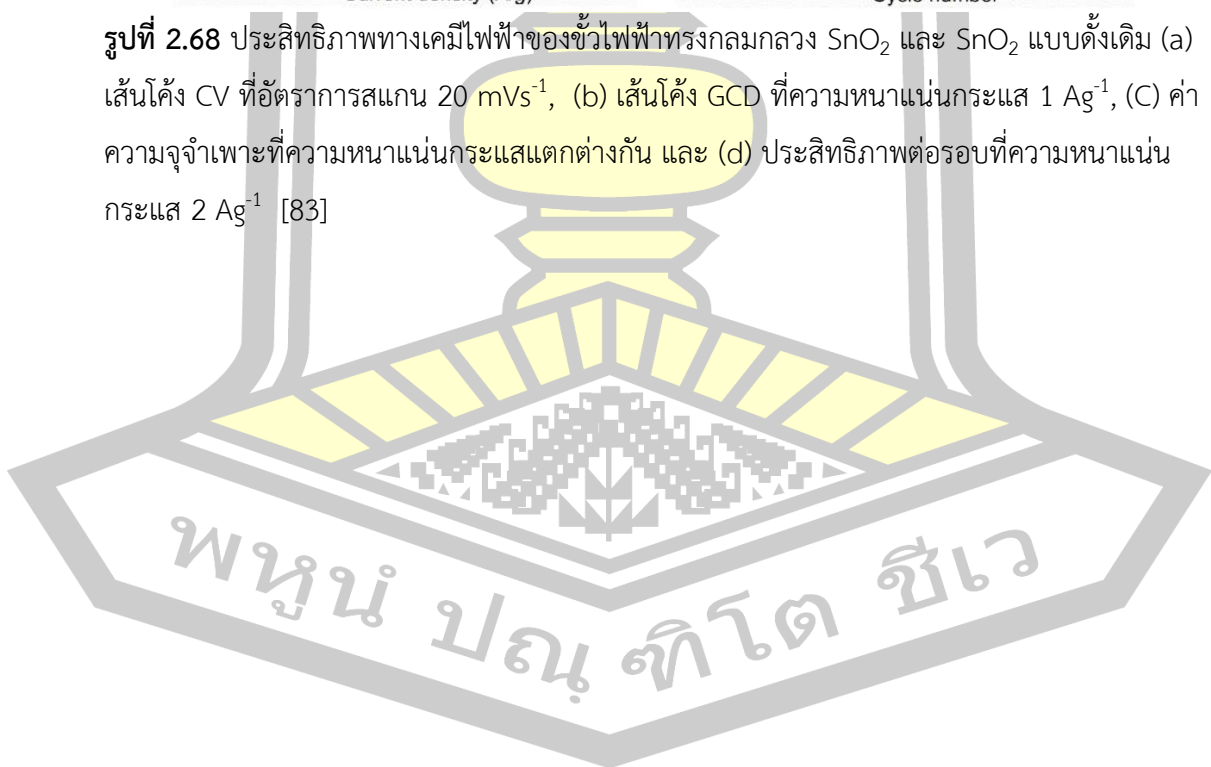


**รูปที่ 2.67** ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของข้อไฟฟ้า CC, FCC และ FCC@SnO<sub>2</sub> ทดสอบในระบบแบบ 3 ข้อ (a) เส้นโค้ง CV ที่อัตราการสแกน 20 mVs<sup>-1</sup> และ (b) เส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแส 1 Ag<sup>-1</sup> [82]

Kang และคณะ (2019) [83] ได้ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของทรงกลมกลวง SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้คาร์บอนเป็นแม่แบบ พบว่าทรงกลมกลวงที่เตรียมได้มีขนาดไมโครเมตร และทำการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 1 M การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV พบว่าเส้นโค้ง CV แสดงคู่พีคที่ความต่างศักย์ 0.33 V และ 0.6 V ส่วนใหญ่มาจากปฏิกิริยาฟาราเดอิก ซึ่งบ่งชี้ถึงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโดคาปาซิเตอร์ สำหรับการทดสอบการอัดและคายประจุด้วยเทคนิค GCD พบว่าข้อไฟฟ้าทรงกลมกลวง SnO<sub>2</sub> มีค่าความจุจำเพาะสูงถึง 332.7 Fg<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 1 Ag<sup>-1</sup> ขณะที่ SnO<sub>2</sub> ดั้งเดิม (Pristine) มีค่าความจุจำเพาะ 143.5 Fg<sup>-1</sup> เมื่อทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าจากการอัดและคายประจุหลายรอบพบว่าข้อไฟฟ้าทรงกลมกลวง SnO<sub>2</sub> มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นเรื่อยๆถึง 130% หลังการทดสอบผ่านไป 1,100 รอบ และประสิทธิภาพลดลงหลังผ่านไป 2000 รอบ ซึ่งประสิทธิภาพที่เพิ่มขึ้นเรื่อยๆของ SnO<sub>2</sub> นี้ถูกพบในแบตเตอรี่รีลิเทียมบางรุ่น สำหรับข้อไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> แบบดั้งเดิม พบว่ามีประสิทธิภาพลดลงเรื่อยๆถึง 47.5% หลังผ่านไป 2000 รอบ



รูปที่ 2.68 ประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทรงกลมกลวง SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub> แบบดั้งเดิม (a) เส้นโค้ง CV ที่อัตราการสแกน 20 mVs<sup>-1</sup>, (b) เส้นโค้ง GCD ที่ความหนาแน่นกระแส 1 Ag<sup>-1</sup>, (c) ค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน และ (d) ประสิทธิภาพต่อรอบที่ความหนาแน่นกระแส 2 Ag<sup>-1</sup> [83]



### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินการวิจัย

บทนี้กล่าวถึงรายละเอียดขั้นตอนการเตรียมเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือด้วย Mn ที่ความเข้มข้น 5, 10 และ 15 mol% เส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$  และเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  คอมโพสิตกับ Activated carbon ตัวอย่างเตรียมด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง ซึ่งในงานวิจัยนี้ มุ่งเน้นศึกษาสมบัติด้านโครงสร้าง สมบัติทางเคมีไฟฟ้า และสมบัติทางแม่เหล็ก ตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD, FE-SEM, EDS, FT-IR, Raman, CV, GCD, BET, BJH, XANES และ VSM

สำหรับขั้นตอนการสังเคราะห์เส้นใยนาโนแบ่งออกเป็น 4 ส่วนได้แก่

ส่วนที่ 1 สังเคราะห์เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่สารตั้งต้น Tin (II) Chloride dehydrate แคลไซน์ที่

อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ด้วยพอลิเมอร์ PVP และ PAN เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวอย่างในลำดับถัดไป

ส่วนที่ 2 สังเคราะห์เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ

400 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ส่วนที่ 3 สังเคราะห์เส้นใยนาโนเชิงประกอบ 3 ประเภท ได้แก่ Homogeneous  $\text{SnO}_2@ZnO$ ,

$\text{SnO}_2$  NFs@ZnO NFs และ  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ส่วนที่ 4 สังเคราะห์เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  คอมโพสิตกับ Activated carbon ( $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$ )

พหุ ประ โท ชีวะ

### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) และ SnO<sub>2</sub>@ZnO

สารเคมีทั้งหมดที่ใช้ในงานวิจัยได้แสดงให้เห็นในตารางที่ 3.1 ซึ่งบอกรายละเอียด บริษัทผู้ผลิตและเปอร์เซ็นต์ (%) ความบริสุทธิ์ของสารเคมีแต่ละชนิด

**ตารางที่ 3.1** สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) และ SnO<sub>2</sub>@ZnO

ประเภทของสารเคมี	ความบริสุทธิ์	บริษัท
Sn (II) Chloride dehydrate (SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O)	99.98%	Carlo Erba
Manganese (II) acetate tetrahydrate (Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O)	99.99%	Sigma-Aldrich
Zinc nitrate hexahydrate (N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Zn.6H <sub>2</sub> O)	≥99.00%	Sigma-Aldrich
Polyvinylpyrrolidone (PVP)	99.98%	Sigma-Aldrich
Polyacrylonitrile (PAN)	99.99%	GoodFellow
Polyacrylonitrile (PAN)	99.98%	Sigma-Aldrich
N,N-Dimethylformamide (DMF)	99.9%	Carlo Erba

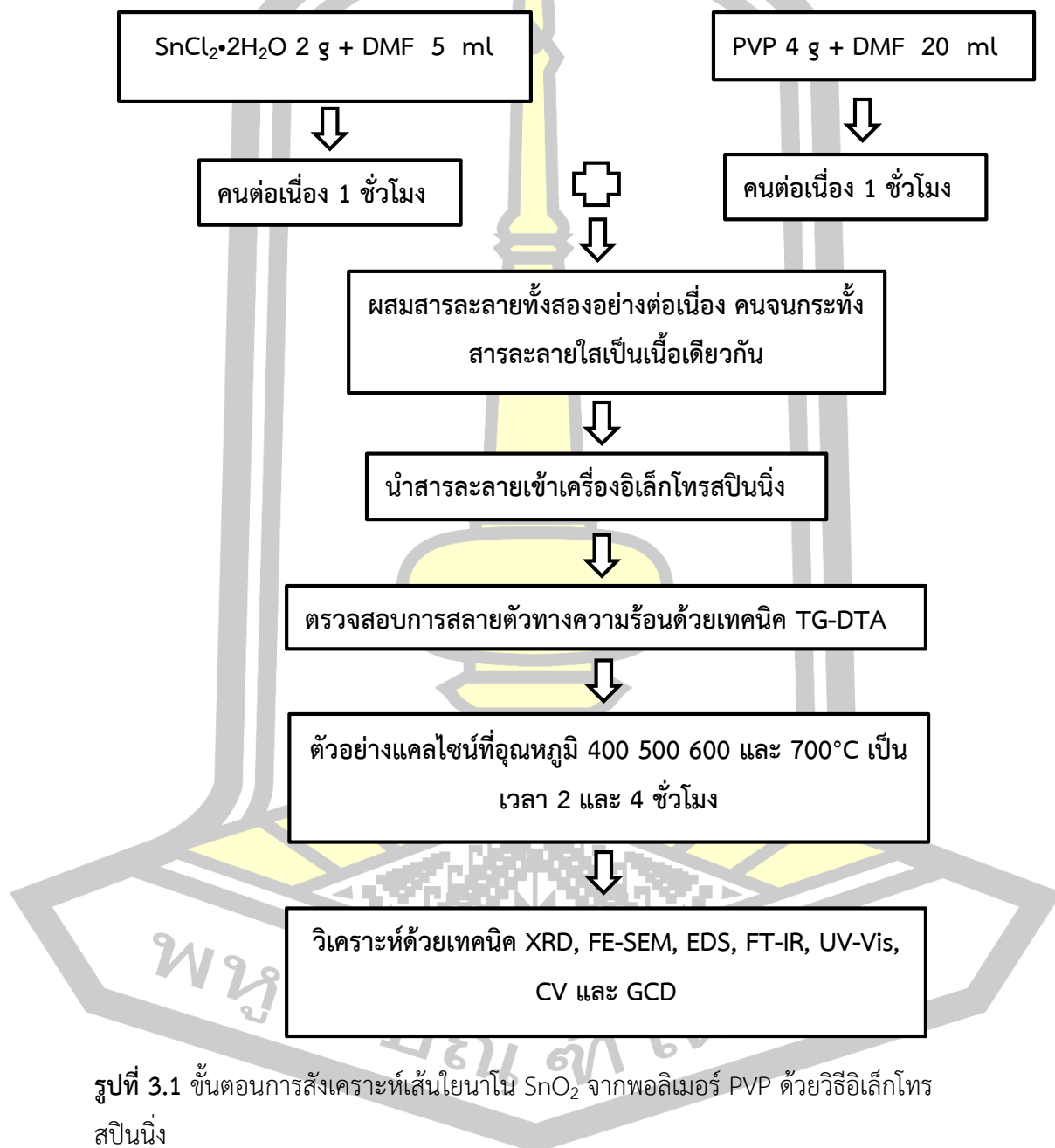
### 3.2 ขั้นตอนการเตรียมเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) และ เส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO

#### 3.2.1 ขั้นตอนการเตรียมเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิงจากพอลิเมอร์ PVP

ในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง สารตั้งต้นที่ใช้ได้แก่ Sn (II) Chloride dehydrate, Polyvinylpyrrolidone (PVP) และ N,N-Dimethylformamide (DMF) เริ่มแรกเตรียมสารละลายพอลิเมอร์ PVP ปริมาณ 4 g ละลายใน DMF 20 ml คนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง 1 ชั่วโมง จากนั้นเตรียมสารละลายโลหะโดยใช้ Sn (II) Chloride dehydrate ปริมาณ 2 g ละลายใน DMF 5 ml คนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นผสมสารละลายทั้งสองโดยค่อยๆหยดสารละลายโลหะลงในสารละลายพอลิเมอร์อย่างช้าๆ คนอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งสารละลายเป็นเนื้อเดียวกันที่มีสีเหลืองใส จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้บรรจุในกระบอกฉีดยาติดปลายเข็มขนาด 10 ml แล้วนำเข้าเครื่องอิเล็กโทรสปินนิง โดยใช้แผ่นอะลูมิเนียมหุ้มวัสดุรองรับ (Collector) แบบดรัมสำหรับเก็บสะสมเส้นใยระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับวัสดุรองรับ 15 cm และใช้แรงดันไฟฟ้า 10 kV



ที่มีอัตราการไหลของสารละลาย 0.30 ml/h จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ตรวจสอบการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTA เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการแคลไซน์ As-spun จากนั้นนำเส้นใยที่ปั่นได้แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมงในบรรยากาศ และศึกษาลักษณะเฉพาะของเส้นใยนาโนที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิค XRD, FE-SEM, EDS, FT-IR, UV-Vis, CV และ GCD



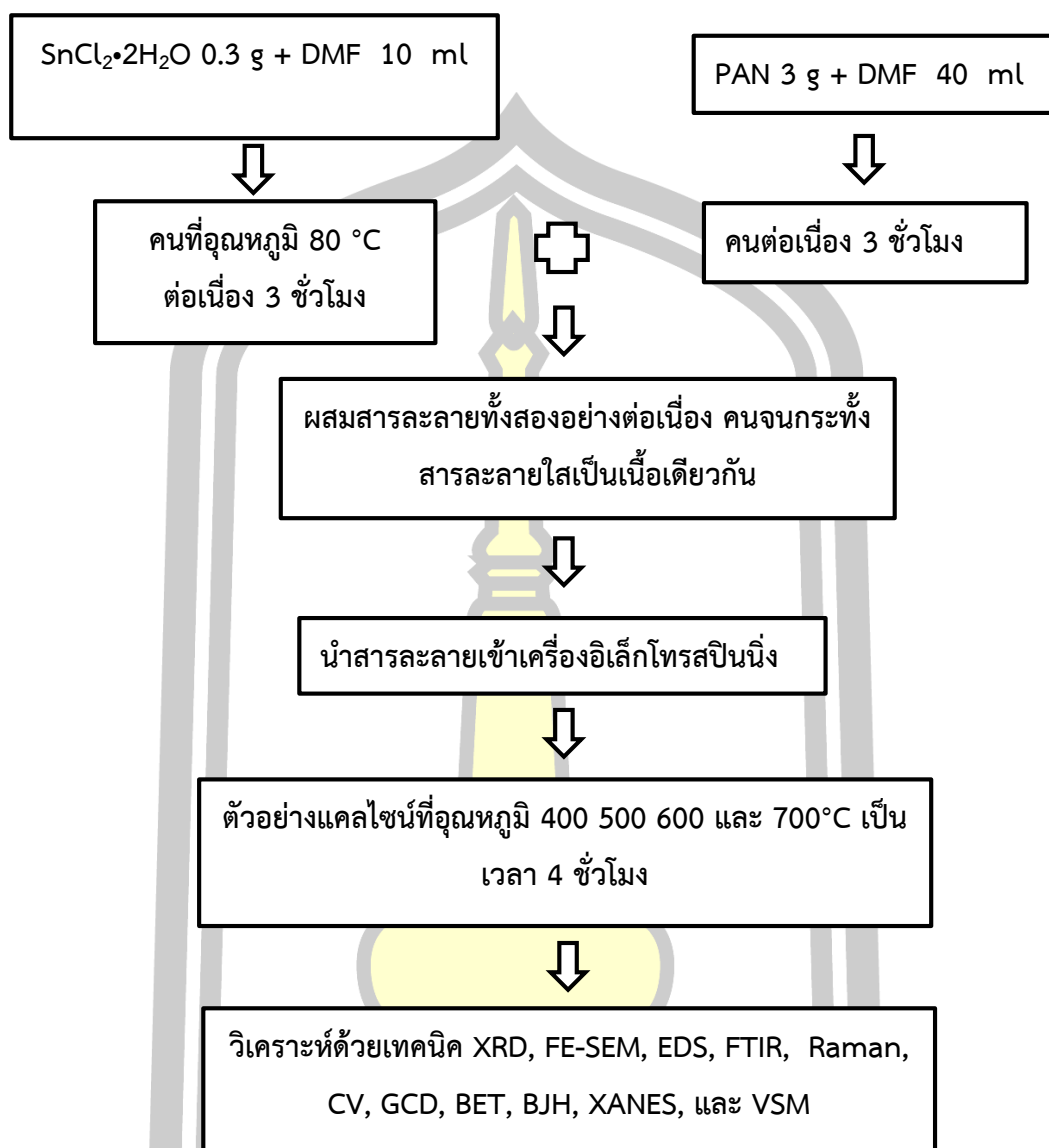
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> จากพอลิเมอร์ PVP ด้วยวิธีอิเล็กทรอนิกส์ปั่นนิ่ง

### 3.2.2 ขั้นตอนการเตรียมเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิงจากพอลิเมอร์ PAN

การสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง สารตั้งต้นที่ใช้ได้แก่ Sn (II) Chloride dehydrate, Polyacrylonitrile (PAN, 99.99%, GoodFellow) และ N,N-Dimethylformamide (DMF) เริ่มแรกเตรียมสารละลายพอลิเมอร์ PAN ปริมาณ 3 g ละลายใน DMF 40 ml คนอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งสารละลายใส จากนั้นเตรียมสารละลายโลหะโดยใช้ Sn (II) Chloride dehydrate 0.3 g ละลายใน DMF 10 ml คนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นผสมสารละลายทั้งสองโดยค่อยๆหยดสารละลายโลหะลงในสารละลายพอลิเมอร์อย่างช้าๆ คนอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งสารละลายเป็นเนื้อเดียวกันที่มีสีเหลืองใส จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้บรรจุในกระบอกฉีดยาติดปลายเข็มขนาด 10 ml แล้วนำเข้าเครื่องอิเล็กโทรสปินนิง โดยใช้แผ่นอะลูมิเนียมหุ้มวัสดุรองรับ แบบครึ่งสำหรับเก็บสะสมเส้นใย ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับวัสดุรองรับ 18 cm และใช้แรงดันไฟฟ้า 13 kV ที่มีอัตราการไหลของสารละลาย 0.60 ml/h จากนั้นนำเส้นใยที่ปั่นได้เคลือบที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศ และศึกษาลักษณะเฉพาะของเส้นใยนาโนที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิค XRD, FE-SEM, EDS, FT-IR, Raman, CV, GCD, BET, BJH, XANES, และ VSM

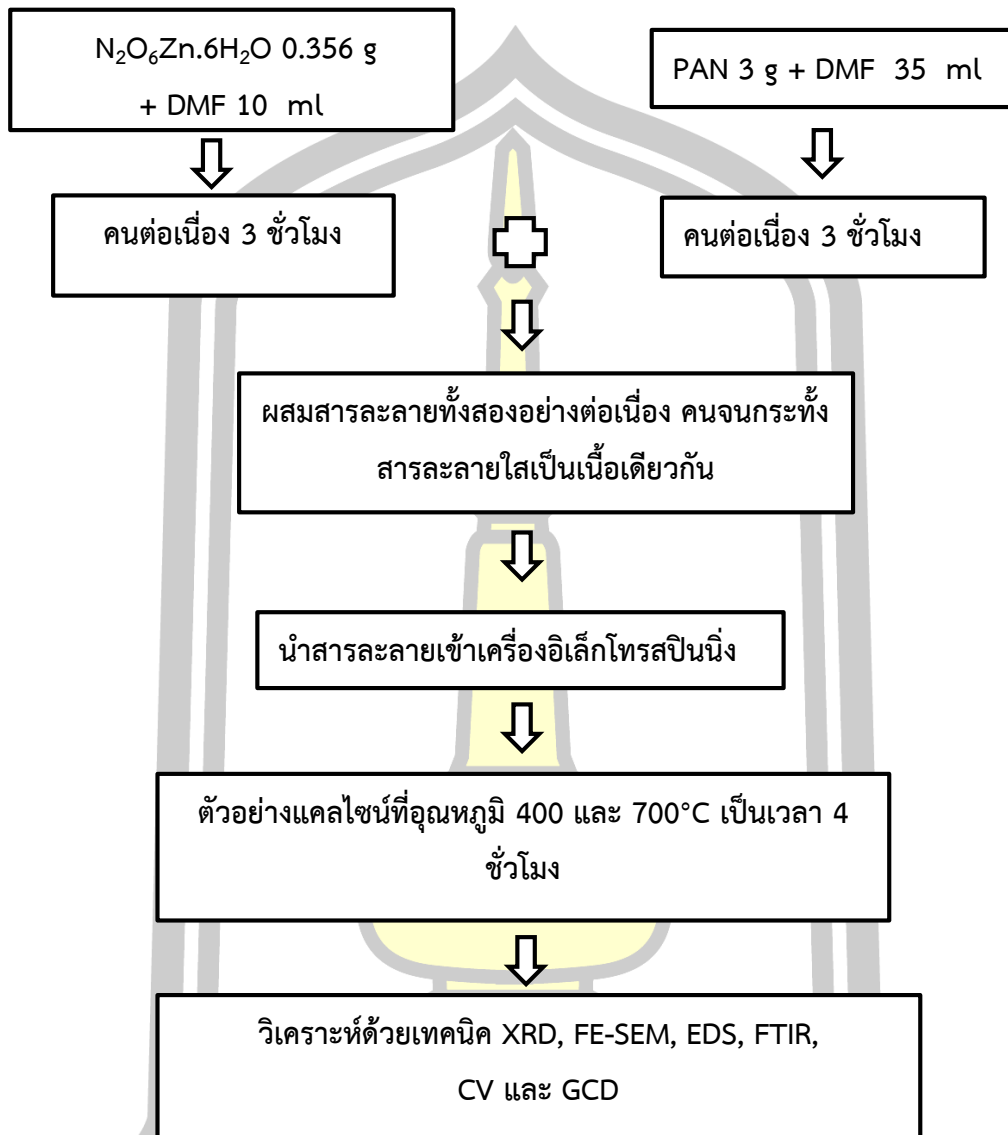
สำหรับเส้นใยนาโน ZnO ก็เตรียมในลักษณะเดียวกันกับ SnO<sub>2</sub> แต่ใช้สารตั้งต้น Zinc nitrate hexahydrate (N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Zn.6H<sub>2</sub>O) 0.356 g ละลายใน DMF 10 ml กับ PAN 3 g ละลายใน DMF 35 ml ที่มีอัตราการไหลของสารละลายในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง 1 ml/h และแรงดันไฟฟ้า 13 kV โดยเส้นใยที่ปั่นได้เคลือบที่อุณหภูมิ 400 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศ และศึกษาลักษณะเฉพาะของเส้นใยนาโนที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิค XRD, FE-SEM, EDS, FT-IR, CV และ GCD

พหุ ประถมศึกษา



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> จากพอลิเมอร์ (PAN, 99.99%, GoodFellow) ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิ่ง

พหุ ประถมศึกษา ชีวะ



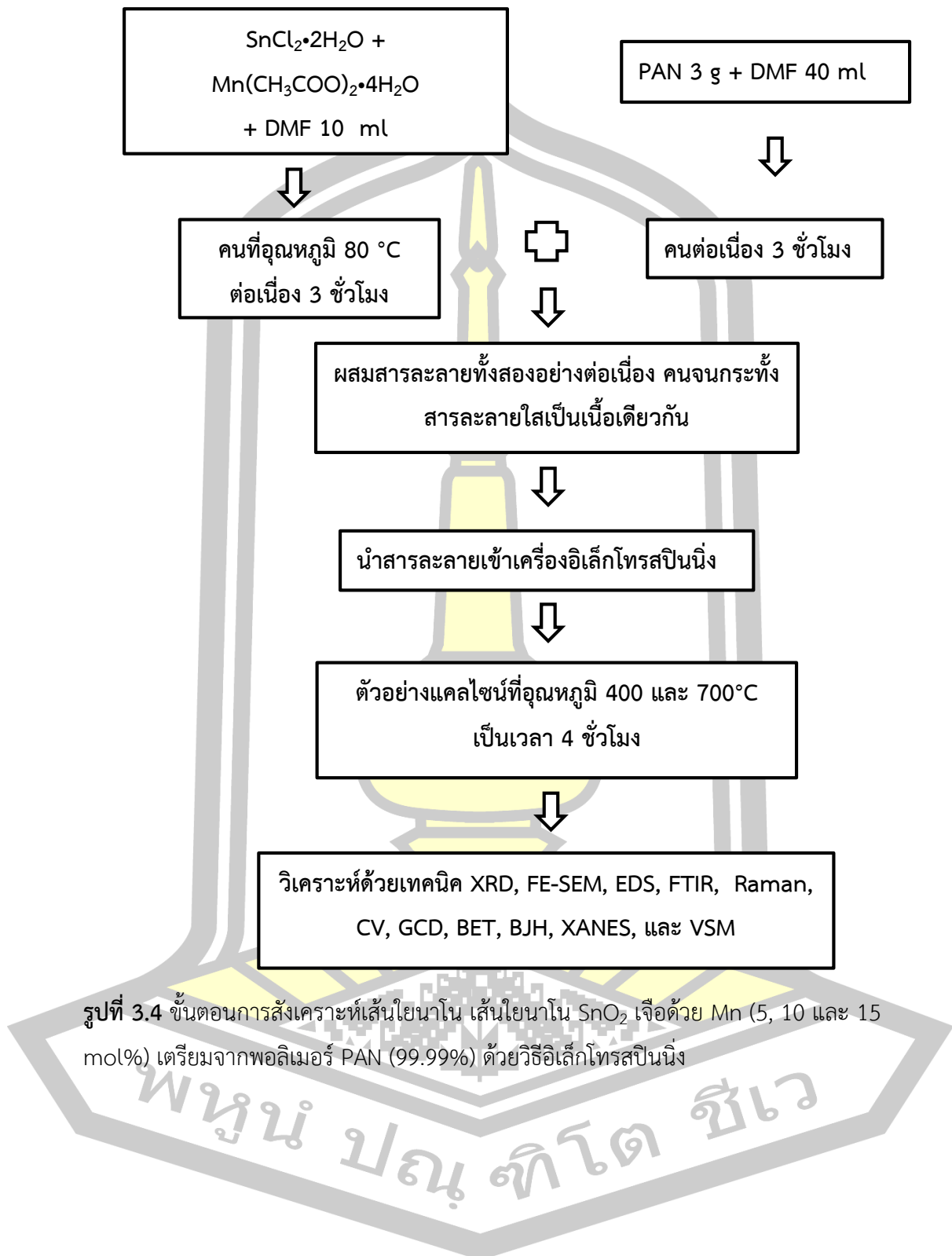
รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์เส้นใยนาโน ZnO จากพอลิเมอร์ (PAN, 99.99%, GoodFellow) ด้วยวิธีอิเล็กทรอนิกส์ปั่นนิ่ง

พหุบัณฑิต ชีวะ

### 3.2.3 ขั้นตอนการเตรียมเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง จากสารพอลิเมอร์ PAN

สารตั้งต้นที่ใช้ได้แก่ Sn (II) Chloride dehydrate, Manganese (II) acetate tetrahydrate, และ N,N-Dimethylformamide (DMF) สำหรับพอลิเมอร์ได้เลือกใช้ PAN ความบริสุทธิ์ 99.99% ยี่ห้อ GoodFellow เนื่องจากได้ทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและสัณฐานวิทยาเบื้องต้น พบว่าพอลิเมอร์ PAN มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดใหญ่กว่า PVP และสามารถเผาให้เกิด Activated carbon ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะและรูพรุนสูง ที่เป็นปัจจัยสำคัญต่อค่าความจุประจุไฟฟ้า ในการพัฒนาขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> ให้มีประสิทธิภาพสูง สำหรับการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) ใช้สัญลักษณ์เป็น Mn doped SnO<sub>2</sub> เตรียมด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง เริ่มแรกเตรียมสารละลายพอลิเมอร์ PAN ปริมาณ 3 g ละลายใน DMF 40 ml คนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง 1 ชั่วโมง จากนั้นเตรียมสารละลายโลหะโดยใช้ Sn (II) Chloride dehydrate และ Manganese (II) acetate tetrahydrate (III) chloride ในอัตราส่วนที่เหมาะสมละลายใน DMF 10 ml คนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นผสมสารละลายทั้งสองโดยค่อยๆหยดสารละลายโลหะลงในสารละลายพอลิเมอร์อย่างช้าๆ คนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งสารละลายเป็นเนื้อเดียวกันที่มีสีเหลืองใส จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้บรรจุในกระบอกฉีดยาติดปลายเข็มขนาด 10 ml แล้วนำเข้าเครื่องอิเล็กโตรสปินนิง โดยใช้แผ่นอะลูมิเนียมหุ้มวัสดุรองรับแบบดรัม ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับวัสดุรองรับ 18 cm และใช้แรงดันไฟฟ้า 13 kV ที่มีอัตราการไหลของสารละลาย 0.80 - 1 ml/h จากนั้นนำเส้นใยที่ปั่นได้เคลือบที่อุณหภูมิ 400 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงในบรรยากาศ และศึกษาลักษณะเฉพาะของเส้นใยนาโนที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิค XRD, FE-SEM, EDS, FT-IR, Raman, BET, BJH, CV, GCD, XANES และ VSM

พหุ ประถมศึกษา



### 3.2.3 ขั้นตอนการเตรียมเส้นใยนาโนเชิงประกอบ $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$ ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิ่ง

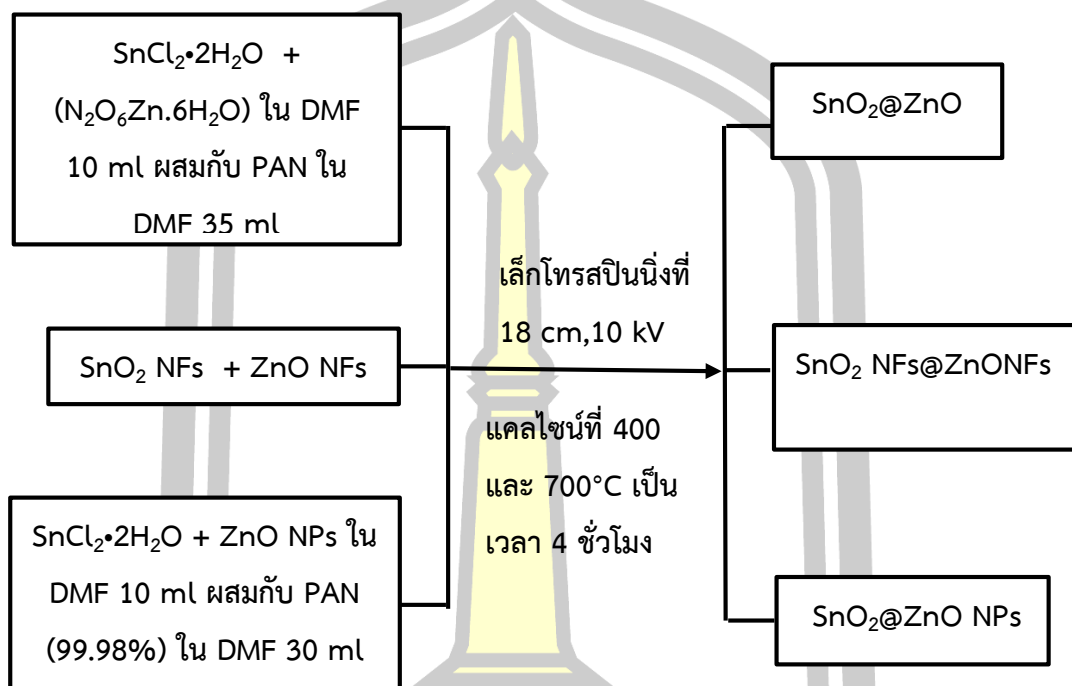
การสังเคราะห์เส้นใยนาโนเชิงประกอบ ทั้ง 3 ประเภท  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ และ  $\text{ZnO}$  บริสุทธิ์ ถูกใช้ควบคุมการทดลองทั้ง 3 ประเภทของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$  ได้แก่ Homogeneous  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  NFs@ $\text{ZnO}$  NFs และ  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$  NPs

การสังเคราะห์เส้นใยนาโน Homogeneous  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$  (ใช้สัญลักษณ์เป็น  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$ ) สังเคราะห์โดยเตรียมสารละลายพอลิเมอร์ PAN ความบริสุทธิ์ 99.99% ยี่ห้อ GoodFellow ปริมาณ 3 g ละลายใน DMF 35 ml คนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง 1 ชั่วโมง จากนั้นเตรียมสารละลายโลหะ โดยใช้ Sn (II) Chloride dehydrate (0.1617 g) และ Zinc nitrate hexahydrate (0.178 g) ละลายใน DMF 10 ml คนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผสมสารละลายทั้งสองโดยค่อยๆหยดสารละลายโลหะลงในสารละลายพอลิเมอร์อย่างช้าๆ คนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งสารละลายเป็นเนื้อเดียวกันที่มีสีเหลืองใส จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้บรรจุในกระบอกฉีดยาติดปลายเข็มขนาด 10 ml แล้วนำเข้าเครื่องอิเล็กโทรสปินนิ่ง โดยใช้แผ่นอะลูมิเนียมหุ้มวัสดุรองรับแบบดรัมสำหรับเก็บสะสมเส้นใย ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับวัสดุรองรับ 18 cm และใช้แรงดันไฟฟ้า 13 kV ที่มีอัตราการไหลของสารละลาย 1 ml/h

สำหรับเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  NFs@ $\text{ZnO}$  NFs จะเตรียมในลักษณะที่คล้ายกับการเตรียมเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{ZnO}$  บริสุทธิ์ แต่ใช้สองเข็มในการสปินโดยเข็มหนึ่งเป็นสารละลายพอลิเมอร์  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ และอีกเข็มสารละลายพอลิเมอร์  $\text{ZnO}$  บริสุทธิ์

เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$  NPs เตรียมในลักษณะเดียวกันกับเส้นใยนาโน Homogeneous  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$  แต่ใช้สารละลายโลหะ Sn (II) Chloride dehydrate (0.1617 g) ผสมกับอนุภาคนาโน  $\text{ZnO}$  (0.06 g) ละลายใน DMF 10 ml และใช้สารละลายพอลิเมอร์ PAN ความบริสุทธิ์ 99.98% ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ปริมาณ 3 g ละลายใน DMF 10 ml เนื่องจาก PAN ความบริสุทธิ์ 99.99% ยี่ห้อ GoodFellow ที่ใช้ในการทดลองหมดและจากการนำตัวอย่างไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโนพบว่าตัวอย่างที่ได้มีลักษณะเป็นเม็ดเล็กๆจำนวนมากผสมอยู่ในเส้นใยทำให้ได้เส้นใยที่มีขนาดไม่สม่ำเสมอซึ่งอาจเป็นผลมาจากการละลายไม่เป็นเนื้อเดียวกันของ PAN กับสารตั้งต้น ทางผู้วิจัยจึงได้ใช้ PAN ความบริสุทธิ์ 99.98% ยี่ห้อ Sigma-Aldrich แทนสำหรับการเตรียม  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$  NPs แผนภาพการสังเคราะห์ทั่วไปของเส้นใยนาโนเชิงประกอบทั้งสามเงื่อนไขแสดงดังรูปที่ 3.5 จากนั้นนำเส้นใยนาโนเชิงประกอบที่ปั่นได้ทั้งหมด แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 700 °C เป็นเวลา 4

ช่วงโม่งในบรรยากาศ และศึกษาลักษณะเฉพาะของเส้นใยนาโนที่ เตรียมได้ โดยใช้เทคนิค XRD, FE-SEM, EDS, FT-IR, Raman, CV , GCD, BET, BJH, XANES และ VSM



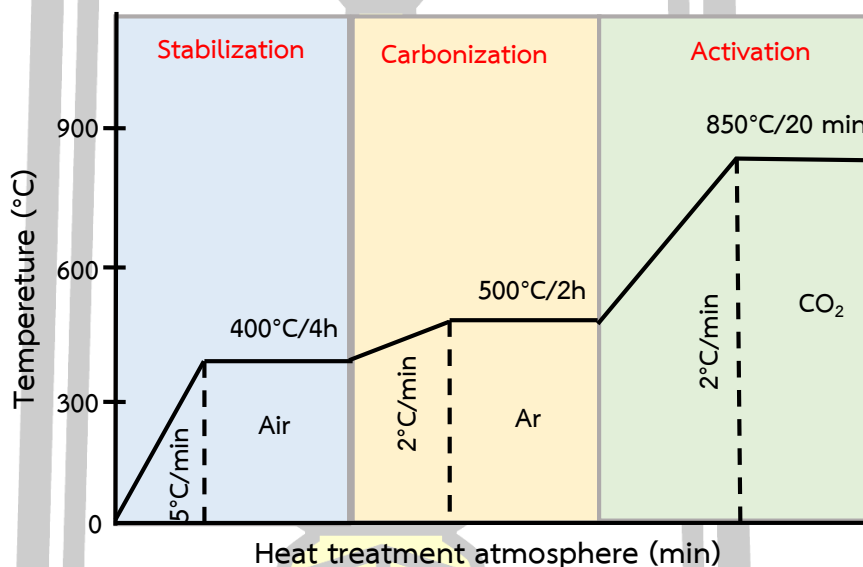
รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการสังเคราะห์เส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ด้วยวิธีอิเล็กโตร สปินนิ่ง

### 3.2.4 ขั้นตอนการสร้างเส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated Carbon

สำหรับการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn (5, 10 และ 15 mol%) และเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO คอมโพสิตกับ Activated Carbon จากพอลิเมอร์ PAN (ใช้สัญลักษณ์เป็น SnO<sub>2</sub>/ACNFs, Mn doped/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO/ACNFs) เตรียมโดย การให้ความร้อนกับ As-spun ที่ปั่นได้ของ SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO ในแก๊สเฉื่อย ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ ช่วงแรกคือขั้นตอน Stabilization ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C (2 °C/ นาที) ในอากาศเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งเป็นขั้นตอนสำคัญที่ทำให้เส้นใยมีเสถียรภาพสามารถทนต่อ อุณหภูมิที่สูงกว่าโดยไม่เปลี่ยนรูปร่างและเกิดการก่อตัวของเฟสโครงสร้างผลึก ช่วงที่สองคือ กระบวนการคาร์บอนไนซ์ (Carbonization) โดยให้ความร้อนต่อที่ 2 °C/นาที จนถึงอุณหภูมิ 500 °C ในแก๊สอาร์กอน ปริมาตร 250 ml เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อสร้าง Carbon nanofiber จากสารตั้งต้น PAN โดยจะเกิดการเผาไหม้เพื่อสลายอะตอมต่างๆ ที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจนและ ไฮโดรเจน โดยอะตอมเหล่านี้จะถูกกำจัดออกในรูปของก๊าซเหลือเพียงอะตอมของคาร์บอนที่มีการ

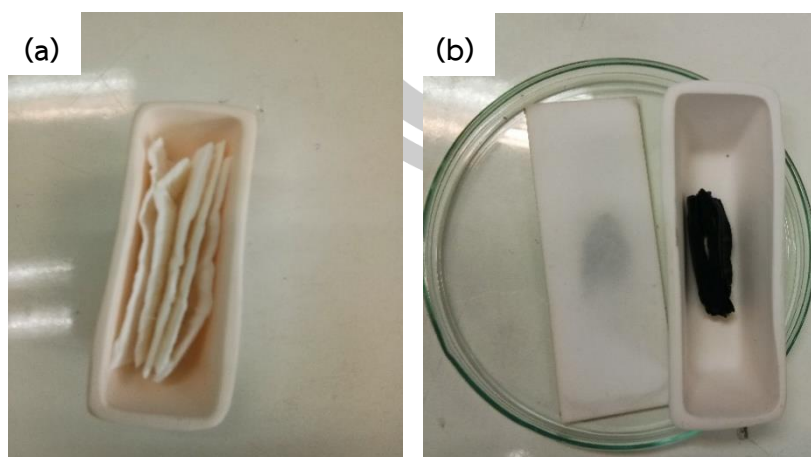


จัดเรียงตัวเป็นชั้นๆ แต่ละชั้นประกอบด้วยวงหกเหลี่ยมเชื่อมโยงกันอย่างไม่เป็นระเบียบเกิดเป็นช่องว่างหรือโพรงซึ่งเป็นที่อยู่ของสารอื่นๆ ที่เกิดขึ้นหรือเหลือจากการเผาผลาญ โดยช่องว่างหรือโพรงเหล่านี้จะกลายเป็นรูพรุนที่มีความสามารถในการดูดซับหลังจากผ่านกระบวนการกระตุ้นเพื่อกำจัดสารในโพรงที่จะขัดขวางการดูดซับ และขั้นตอนสุดท้ายคือ การกระตุ้น (Activation) เป็นการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของโครงสร้างคาร์บอนด้วยการเพิ่มพื้นที่ผิวให้มากขึ้นโดยการทำให้เกิดรูพรุนมากขึ้น รวมถึงกำจัดสารปนเปื้อนที่ยังคงค้างอยู่ในรูพรุน โดยให้ความร้อนต่อที่  $5^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$  จนถึงอุณหภูมิ  $850^{\circ}\text{C}$  และแช่เป็นเวลา 20 นาที เพื่อสร้าง Activated carbon nanofiber ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณรูพรุนสูง ด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ปริมาณ 60 ml ในรูปแบบการคอมพิวเตอร์กับสารตัวอย่าง สำหรับขั้นตอนในการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 แผนภาพการให้ความร้อนสำหรับการเตรียม  $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$ , Mn doped  $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$  และ  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}/\text{ACNFs}$

พหุบัน ปณ ทิโต ชีเว



รูปที่ 3.7 ลักษณะของเส้นใย (a) as-spun  $\text{SnO}_2$  ก่อนการ Activation และ (b)  $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$  ที่ผ่านกระบวนการ Activation

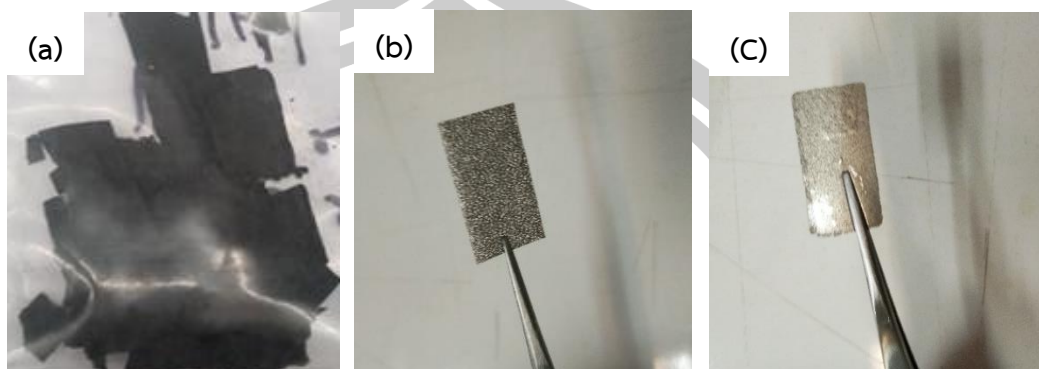
### 3.3 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$ , Mn doped  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$ , 5% Mn doped  $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$  และ  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$  NPs/ACNFs ศึกษาโดยการทดสอบด้วยเทคนิค CV ซึ่งใช้ในการศึกษาพฤติกรรมและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวขั้วไฟฟ้า และเทคนิค GCD ที่ทดสอบความสามารถในการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้า ซึ่งทำการวัดในระบบขั้วไฟฟ้าแบบสามขั้ว คือ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Referent electrode) วัสดุที่ใช้คือ  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ขั้วไฟฟ้าควบคุม (Counter electrode) ซึ่งเป็นขดลวดแพลตตินัม (Platinum wire) และขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) ซึ่งงานวิจัยนี้ได้แบ่งการประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าทำงานออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกคือ การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าจากตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นแผ่น และส่วนที่สองคือ การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าจากตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นผง โดยมีวิธีการดังนี้

#### 3.3.1 การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้า $\text{SnO}_2$ จากตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นแผ่น

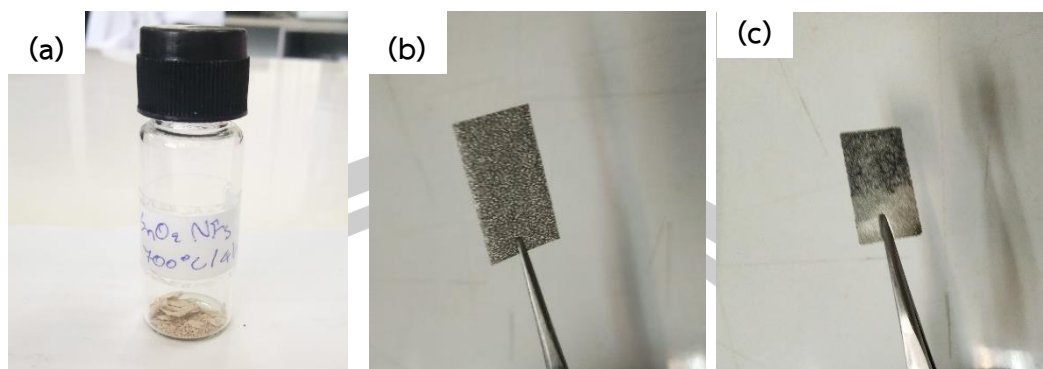
จากการเตรียมเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง พบว่าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$ , Mn doped  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  มีลักษณะเป็นแผ่นสีดำ อันเนื่องมาจากมีองค์ประกอบของคาร์บอนเหลืออยู่ในตัวอย่างจากการสลายตัวออกไม่หมดของพอลิเมอร์ รวมทั้งตัวอย่างที่คอมโพสิตกับ Activated carbon ที่มีลักษณะเป็นแผ่น งานวิจัยนี้จึงได้ประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าเพื่อทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าแบบง่าย คือนำตัวอย่างที่ได้ประกบกับแผ่นโฟมนิเกิล (Nickel foam) ที่ใช้เป็นแม่แบบในการประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้า โดยตัดตัวอย่างให้มีพื้นที่  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  และ Nickel foam 2 แผ่น ขนาด  $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$  โดยนำตัวอย่างไปวางบน Nickel foam แผ่นแรก แล้วนำแผ่นที่ 2

ไปประกบเข้าด้วยกัน จากนั้นนำไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก 5 Mpa นาน 1 นาที จากนั้นแช่ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ก่อนนำไปทดสอบด้วยเทคนิค CV และ GCD



รูปที่ 3.8 ภาพ (a) แสดงเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C (b) ภาพ Nickel foam เปล่า และ (c) ภาพขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> ที่ประดิษฐ์ขึ้นจากการประกบ Nickel foam 2 แผ่น

3.3.2 การประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>@ZnO จากตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นผง สำหรับตัวอย่างแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงตั้งแต่ 500 °C ที่มีลักษณะเป็นผง จึงประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้า โดยการผสม SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่สังเคราะห์ได้กับ Carbon black ที่เป็นตัวนำไฟฟ้า และ Polyvinylidene (PDVF) ที่เป็นตัวผสม ในอัตราส่วน 80 wt% : 10 wt% : 10 wt% บดผสมให้เข้ากัน จากนั้นหยดสารละลาย N-methyl-2pyrrolidone (NMP) ปริมาณ 150  $\mu$ l เป็นตัวทำละลายเพื่อให้สารละลายผสมเคลือบอยู่บนแผ่น Nickel foam แล้วนำไปเขย่าข้ามคืนอีกครั้งเพื่อให้สารผสมกระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกันในลักษณะชั้นเหนียว จากนั้นนำไปป้ายลงบนแผ่น Nickel foam ขนาด 1x1.5 cm<sup>2</sup> ให้ได้พื้นที่ของสาร 1x1 cm<sup>2</sup> แล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนแห้งสนิท และนำไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก 5 Mpa นาน 1 นาที จากนั้นแช่ขั้วไฟฟ้าที่เตรียมได้ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ก่อนนำไปทดสอบด้วยเทคนิค CV และ GCD



รูปที่ 3.9 ภาพ (a) แสดงเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C (b) ภาพ Nickel foam เปล่า และ (c) ภาพขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> ที่ประดิษฐ์ขึ้นจากการเคลือบบน Nickel foam

### 3.4 หลักการของเครื่องมือและเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาสมบัติเฉพาะของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และ SnO<sub>2</sub>@ZnO

#### 3.4.1 เทคนิค thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA)

เทคนิค TG-DTA เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารตัวอย่าง เพื่อประมาณอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ เทคนิคนี้ประกอบด้วยการวิเคราะห์สองระบบ ระบบแรกคือ TGA (Thermogravimetric analysis) เป็นเทคนิคที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ กล่าวคือ เป็น ส่วนที่ใช้ในการศึกษาและตรวจสอบปริมาณการเปลี่ยนแปลงมวลของสารที่เป็นฟังก์ชันของ อุณหภูมิสำหรับระบบที่สองคือ DTA (Differential thermal analysis) เป็นเทคนิคที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารซึ่งอยู่ในรูปของการดูดความร้อน (Endothermic) หรือคายความร้อน (Exothermic) ของสารตัวอย่างในการทดลองจะวัดอุณหภูมิบริเวณรอบๆของสารอ้างอิงและสาร ตัวอย่าง ดังนั้นความแตกต่างของสองอุณหภูมิ ย่อมมาจากการที่สารตัวอย่างดูดหรือคายความร้อน ส่วนมากการคายความร้อนเป็นผลมาจากการเผาไหม้ของสารอินทรีย์ในสารตัวอย่างและการดูดความร้อนเป็นผลมาจากการระเหยของน้ำ ซึ่งข้อมูลเหล่านี้ได้จากการเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างอ้างอิง ที่มีสมบัติเป็นสารที่ไม่ มีการเปลี่ยนรูปและไม่มีการดูดกลืนหรือคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิที่ทำการ วัด เช่น SnO<sub>2</sub> ในการทดลองนี้สารอ้างอิงจะถูกให้ความร้อนไปพร้อมกับสารตัวอย่าง ดังนั้นจึง สามารถสรุปได้ว่าการ เปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่างเท่านั้น และผลที่ได้จากการศึกษา โดยเทคนิคนี้สามารถที่จะประมาณอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์สารตัวอย่าง ให้เกิดเป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างและองค์ประกอบตามที่ต้องการ [84] โดยในงานวิจัยนี้ให้

อุณหภูมิของระบบเพิ่มด้วยอัตราที่ 5 °C/นาที ภายใต้บรรยากาศปกติในช่วงอุณหภูมิ 25-900 °C เครื่องที่ใช้วิเคราะห์ Hitachi รุ่น STA 7200 คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

### 3.4.2 การตรวจสอบลักษณะเฟส โครงสร้าง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

(X-ray diffraction : XRD)

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่มีการใช้กันแพร่หลายในการวิเคราะห์วัสดุต่างๆ โดยสามารถใช้ในการวิเคราะห์ทดสอบชนิดปริมาณคุณภาพของสารประกอบแบบผลึกต่างๆ ในชิ้นงานได้โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบรกก์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ ตามความสัมพันธ์ดังสมการแบรกก์ [85]

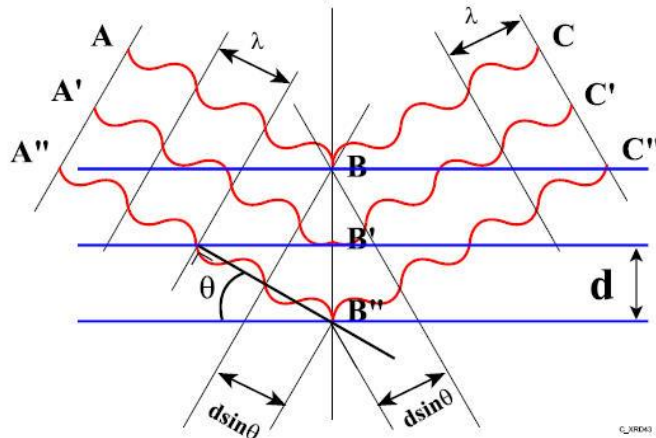
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

โดยที่  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

$\theta$  คือ มุมสะท้อนจากระนาบของอะตอมซึ่งเท่ากับมุมตกกระทบ

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้

กฎของแบรกก์อาศัยหลักการทางฟิสิกส์ที่เรียกว่า การแทรกสอดของคลื่นรังสีเอกซ์ แต่นิยมเรียกว่า การเลี้ยวเบน โดยใช้รังสีเอกซ์ X-ray diffraction (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกของสารที่อยู่ในรูปของผงละเอียดโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เมื่อรังสีเอกซ์ซึ่งเกิดจากการปล่อยกระแสไฟฟ้าเข้าขั้วแคโทดทำให้อิเล็กตรอนจับกันหนาแน่นเกิดความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดกับแอโนดทำให้อิเล็กตรอนวิ่งเข้าไปชนเป้าที่ขั้วแอโนดแล้วมีการปลดปล่อยรังสีออกไปตกกระทบกับชิ้นงานตัวอย่างแล้วเกิดการเลี้ยวเบนที่มุมต่างๆ ซึ่งเป็นค่าเฉพาะตัวของแต่ละสารประกอบนั้น ข้อมูลที่ได้จะแสดงผลออกมาเป็นชุดของเส้นสเปกตรัม (Diffraction) ที่มุมต่างๆ ( $2\theta$ ) และความเข้มของพีคการเลี้ยวเบน จากนั้นนำข้อมูลที่ได้ไปเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานที่มีอยู่ในฐานข้อมูล JCPDS (Joint committee on powder diffraction standard) โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง XRD ที่ศูนย์เครื่องมือกลาง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ยี่ห้อ BRUKER รุ่น D8 ADVANCE และ ใช้เป้าทองแดง ( $\text{CuK}\alpha$ ) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นเท่ากับ 0.15406 nm โดยทำการวัดมุม 20 – 90 °C



**รูปที่ 3.10** การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยผลึก เมื่อมุมตกกระทบของรังสีเอกซ์เท่ากับ  $\theta$  การเลี้ยวเบนจะเกิด ที่มุมการเลี้ยวเบนเท่ากับ  $2\theta$  ถ้าความยาวคลื่นรังสีเอกซ์และระยะระหว่างระนาบเข้าก็กับกฎของแบรกก์ [86]

นอกจากนี้เทคนิค XRD ยังสามารถนำมาคำนวณหาขนาดของผลึก (Crystallite size) โดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (scherrer equation) ด้วยวิธี X-ray line broadening โดยอาศัยข้อมูลที่ได้การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ทั้งมุมการเลี้ยวเบน ( $2\theta$ ) และความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของยอดกราฟที่เลี้ยวเบนหรือ Full width at half maximum (FWHM) ดังสมการ 3.2

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

โดยที่  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

$\theta$  คือ เลี้ยวเบน

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของ x-ray (ในกรณีนี้ของ  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 0.15418$  nm)

$\beta$  คือ full width at half maximum (FWHM)

$k$  คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นกับขนาดและรูปร่างของผลึก ในทางทฤษฎีอาจพิสูจน์ได้ว่า

$$0.89 \leq k \leq 0.94$$

จากการหาระยะห่างระหว่างระนาบหรือค่า  $d_{hkl}$  ได้จากสมการของแบรกก์ คือ

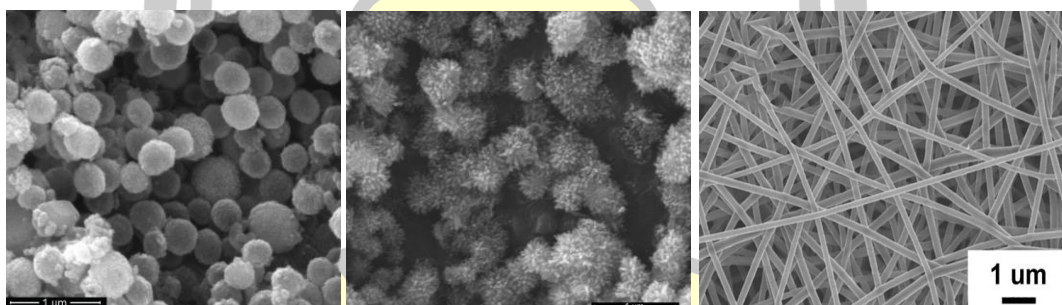
$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \quad (3.3)$$

### 3.4.3 เทคนิค Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กในระดับจุลภาค ที่มีกำลังขยายสูงถึงระดับ 1,000,000 เท่า สามารถศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กระดับไมโครหรือนาโนเมตรได้ FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer ; EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษา ชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุที่ศึกษา [87]



รูปที่ 3.11 ลักษณะของเครื่อง FE-SEM [88]

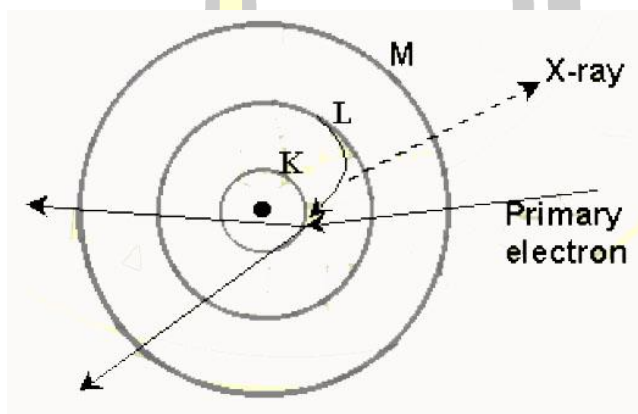


รูปที่ 3.12 รูปภาพ FE-SEM ของ SnO<sub>2</sub> ที่มีรูปร่างแตกต่างกัน [89], [90]

### 3.4.4 เทคนิคการตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDS)

การตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิค EDS มีหลักการจากการกระเจิงของอิเล็กตรอนในชิ้นงานแล้วปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่มีลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ ซึ่งในอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสที่มีประจุบวกและอิเล็กตรอนที่มีประจุลบอยู่รอบๆ ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างประจุภายในอะตอม แต่ประจุทั้งสองต้องสมดุลกันในแต่ละธาตุ การเรียงตัวของอิเล็กตรอน

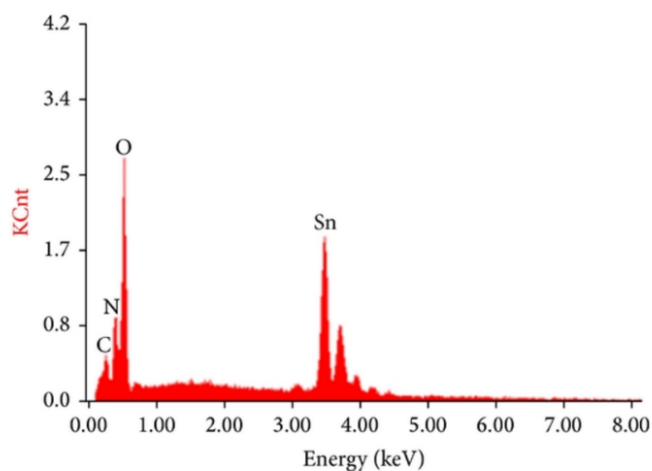
รอบนิวเคลียสของอะตอมนั้น เป็นที่เข้าใจกันมานานแล้วว่าจะจะเป็นลักษณะของวงอิเล็กตรอน (Electron shells) โดยอิเล็กตรอนชั้นในสุดจะมีพลังงานต่ำสุดแต่มีพลังงานพันธะแข็งแกร่งที่สุด และอิเล็กตรอนชั้นนอกนั้นมีพลังงานศักย์สูงแต่พลังงานพันธะต่ำ ระดับชั้นพลังงานชั้นต่างๆ ของอิเล็กตรอนเรียงจากวงในออกไปนอกได้ดังนี้ K, L, M, N, O, P และ Q ตามลำดับ เนื่องจากความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนรอบๆนิวเคลียสทำให้อิเล็กตรอนดั้งต้น (Primary electron) ที่มีพลังงานศักย์มากกว่าจึงมักจะไปแทนที่ในระดับพลังงานชั้น K มากกว่าชั้น L [91]



รูปที่ 3.13 หลักการเกิดรังสีเอกซ์ [91]

การชนของอิเล็กตรอนดั้งต้นจะเข้าไปชนอิเล็กตรอนภายในวงให้หลุดออกไปจากอะตอมจึงเกิดสถานะที่ถูกกระตุ้นคือไม่เสถียร จึงมีความพยายามทำให้เกิดการเสถียรโดยการที่อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงนอกเข้าไปแทนที่ช่องว่างที่อิเล็กตรอนวงในหลุดออกไปแล้ว ทำให้เกิดการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ (X-ray photon) ซึ่งมีพลังงานเท่ากับความแตกต่างของอิเล็กตรอนจากระดับชั้นพลังงานที่เข้ามาแทนที่กัน ดังรูปที่ 3.13 และตัวรับสัญญาณจะรับรังสีเอกซ์ที่ถูกปลดปล่อยออกมาับจำนวนและพลังงานที่ปล่อยออกมาแล้วนำเสนอในรูปของกราฟระหว่างระดับพลังงานและจำนวนที่ปลดปล่อยออกมาซึ่ง อิเล็กตรอนในแต่ละชั้นของธาตุต่างๆ มีพลังงานแตกต่างกันที่เป็นลักษณะเฉพาะตัว ดังนั้นเราสามารถวิเคราะห์ชิ้นงานได้ว่ามีองค์ประกอบของธาตุใดบ้างและมีปริมาณเป็นสัดส่วนเท่าใด



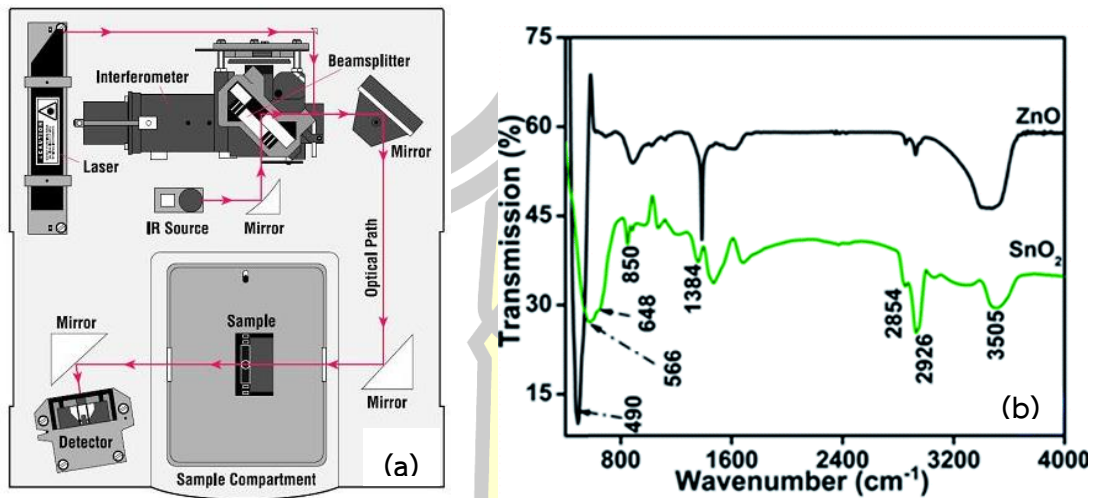


รูปที่ 3.14 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค EDS ของ SnO<sub>2</sub> [92]

#### 3.4.5 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy : FT-IR)

เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์วัสดุที่เป็นสารอินทรีย์และอนินทรีย์ที่ โดยศึกษาการดูดกลืนแสงของสารในย่านความถี่ของแสง ซึ่งในการวิเคราะห์โครงสร้างสารจะอาศัยการดูดกลืนที่แตกต่างกันของแต่ละโมเลกุล โดยที่โมเลกุลแต่ละชนิดมีการดูดกลืนช่วงคลื่นอินฟราเรดที่แตกต่างกันโดยช่วง Wave numbers 4000 – 1500 เป็นช่วงที่บ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุล และในช่วง Wave numbers 1500 – 400 เป็นช่วงบริเวณพิมพ์ลายนิ้วมือ (Fingerprint region) ที่มีลักษณะของสเปกตรัมที่เฉพาะเจาะจงของสารแต่ละตัวแต่เนื่องจากมีพีคเกิดค่อนข้างเยอะ ดังนั้นการวิเคราะห์สเปกตรัมช่วงนี้ค่อนข้างยาก เทคนิคนี้จะนำไปประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมที่เกี่ยวกับด้านวัสดุศาสตร์ เช่น พอลิเมอร์ ช่วยในการจำแนกชนิดของพอลิเมอร์ ดังนั้นจึงนิยมใช้เทคนิคนี้ในการตรวจวิเคราะห์หาโครงสร้างและองค์ประกอบของโมเลกุลรวมกับเทคนิคอื่นๆ [93]

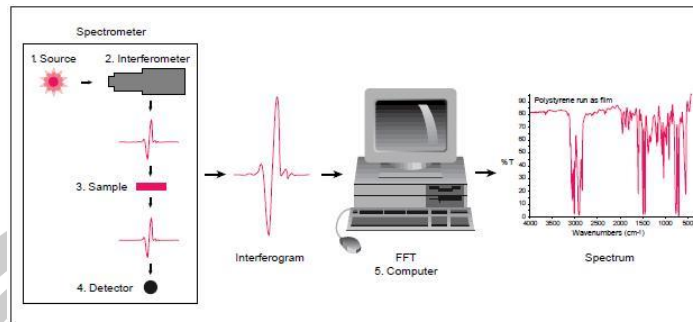
พหุ ประถมศึกษา



รูปที่ 3.15 (a) ส่วนประกอบภายในเครื่อง FT-IR [94] และ (b) ตัวอย่างสเปกตรัม FT-IR ของ SnO<sub>2</sub> และ ZnO [95]

เครื่อง FT-IR Spectroscopy มีส่วนประกอบที่สำคัญ คือ เมื่อรังสีอินฟราเรดที่มีหลายความถี่จากแหล่งคลื่นรังสีอินฟราเรดผ่านเข้าไปยังอินเทอร์โพโมมิเตอร์ลำแสงจะถูกแบ่งเป็น 2 ส่วน ส่วนที่เป็น Beam splitter ลำแสงครึ่งหนึ่งจะผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่และกระจกที่เคลื่อนที่ได้ด้วยความเร็วคงที่ เมื่อลำแสงสะท้อนกลับไปที่ Beam splitter จะเกิดการแทรกสอดแบบเสริมกันหรือการแทรกสอดแบบหักล้างของแต่ละความยาวคลื่น เมื่อแสงผ่านสารตัวอย่างไปยังตัววัดสัญญาณที่อ่านได้ทุกความถี่พร้อมกันกับช่วงสแกนของกระจก โดยที่อัตราการสแกนสัญญาณและความเร็วของกระจกที่เคลื่อนที่ได้ถูกควบคุมให้มีความถูกต้องและคงที่ สัญญาณความเข้มของการแทรกสอดที่วัดได้ถูกประมวลผลโดยการแปลงแบบฟูเรียร์ (Fourier transformation) ซึ่งได้เป็นสเปกตรัมของการส่งผ่านรังสีอินฟราเรด (Transmission spectrum) ในสารตัวอย่าง แสดงดังรูปที่ 3.16

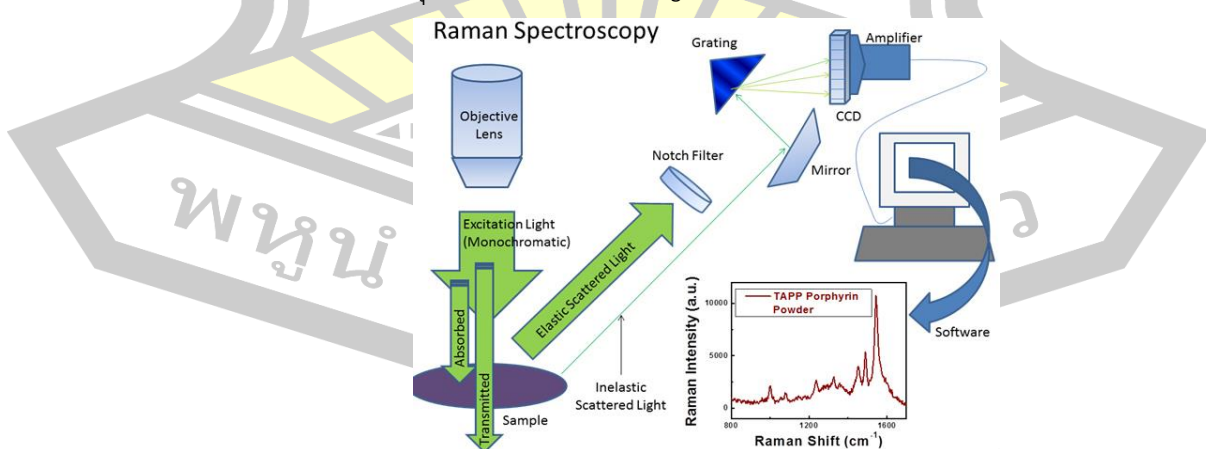
พหุบัณฑิต ชีวะ



รูปที่ 3.16 หลักการของ Fourier transform infrared spectroscopy ในรูป FFT Computer [96]

#### 3.4.6 เทคนิค Raman spectroscopy

Raman spectroscopy เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์เพื่อตรวจสอบและศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลของสารได้ทั้งสถานะของแข็ง ของเหลว และ แก๊ส โดยศึกษาทรานซิชันของการสั่นหรือการหมุนของหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลของสารนั้นๆ โดยวัดการกระเจิงของคลื่นแสงที่มีความถี่เดียว (Monochromatic radiation) ชนกับโมเลกุลที่เป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic collision) เกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลรับพลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลงเท่ากับระดับพลังงานของการสั่นหรือการหมุนเกิดการกระเจิงแสง โดยคายพลังงานที่มีความถี่ต่างกันเรียกว่า การกระเจิงแสงแบบรามาน (Raman scattering) ซึ่งสสารจากการวัดสเปกตรัมที่เลื่อนไปของ Raman shift และตำแหน่งของสเปกตรัมสัมพันธ์กับลักษณะพันธะของชิ้นงานที่นำมาวัด โดยสารแต่ละชนิดมีสเปกตรัมเฉพาะของแต่ละสารที่แตกต่างกัน เทคนิคของ Raman spectroscopy มีหลักการที่สำคัญคือการใช้การกระเจิงไม่ยืดหยุ่น (Raman scattering) และการสั่นของโครงสร้าง [97]



รูปที่ 3.17 ลักษณะการทำงานของเครื่อง Raman spectroscopy [98]

### 3.4.7 เทคนิค UV-visible spectroscopy (UV-vis)

UV-VIS เป็นเครื่องมือที่ใช้ในวิเคราะห์สารโดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีของสารที่อยู่ในช่วง Ultra violet (UV) และ Visible (VIS) ความยาวคลื่นประมาณ 190-1000 nm ส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อนหรือสารอนินทรีย์ทั้งมีสีและไม่มีสี สารแต่ละชนิดจะดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกันและปริมาณการดูดกลืนรังสีก็ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารนั้น การดูดกลืนแสงของสารเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้น จึงสามารถวิเคราะห์ได้ในเชิงคุณภาพและปริมาณ ซึ่งเป็นเทคนิคที่ให้สภาพไวที่ดีและใช้กันอย่างแพร่หลาย [98]



รูปที่ 3.18 ลักษณะเครื่อง UV-vis [99]

นอกจากนี้เทคนิคนี้สามารถนำมาหาค่าช่องว่างพลังงาน (Energy band gap :  $E_g$ ) โดยใช้ความสัมพันธ์ของ Tauc ดังสมการ (3.4)

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (3.4)$$

โดยที่  $\alpha$  คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

$h\nu$  คือ พลังงานโฟตอน

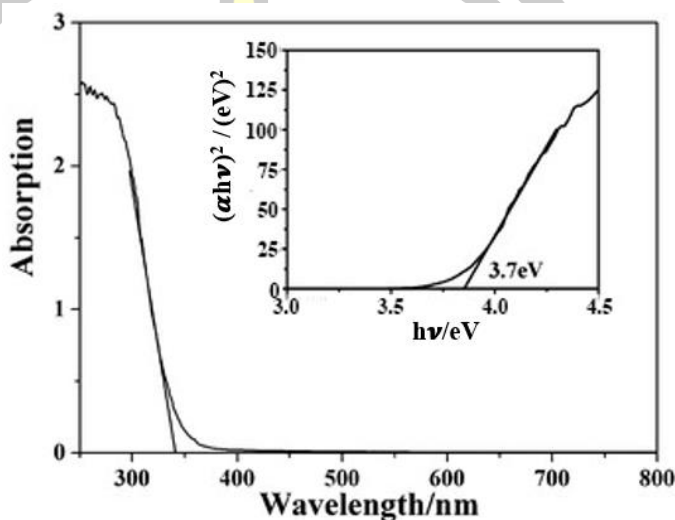
$E_g$  คือ ค่าช่องว่างแถบพลังงาน

$n$  มีค่าเท่ากับ  $(2, \frac{1}{2})$  สำหรับ Direct และ Indirect band gap

Semiconductor

$A$  คือ ค่าคงที่ซึ่งให้มีค่าเท่ากับ 1 ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นสถานะในแถบการนำ (Conduction band)

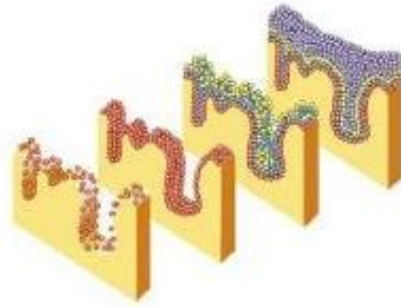
ค่าช่องว่างพลังงานนั้นทำได้โดยการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  กับ  $hv$  แล้วลากเส้นตรงของค่าความชันที่มีค่ามากที่สุด โดยให้  $(\alpha hv)^2$  (แกน y) มีค่าเป็น 0 ทำให้ได้จุดตัดของค่าความชันที่มากที่สุดบนแกน x หรือ  $hv$  ซึ่งเป็นค่าช่องว่างพลังงาน  $E_g$  ดังแสดงในรูป 3.19 ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง UV-vis spectrometer ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น UV-3101PC คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น



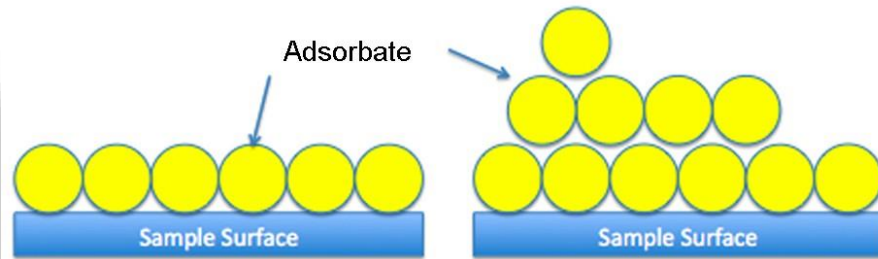
รูปที่ 3.19 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงคลื่นแสงอัลตราไวโอเล็ตถึงช่วงแสงที่ตามองเห็นแลรูปที่แทรกอยู่ด้านในแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  กับ  $hv$  เพื่อแสดงการหาค่าช่องว่างพลังงาน [100]

#### 3.4.8 เทคนิคการตรวจสอบพื้นผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน (Brunauer-Emmett-Teller method : BET and Barrett joyner halenda method : BJH)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุนและการศึกษารูปร่างของรูพรุน โดยอาศัยหลักการดูดซับระหว่างของแข็งกับตัวเร่งปฏิกิริยาและก๊าซไนโตรเจนหรือก๊าซชนิดอื่นที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน เป็นตัวดูดซับ แสดงดังรูป 3.20 พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ดังรูป 3.21 ซึ่งค่าพารามิเตอร์ต่างๆสามารถคำนวณได้จากสมการ บรูนาว์ส เอ็มแมทท์และเทลเลอร์ [101]

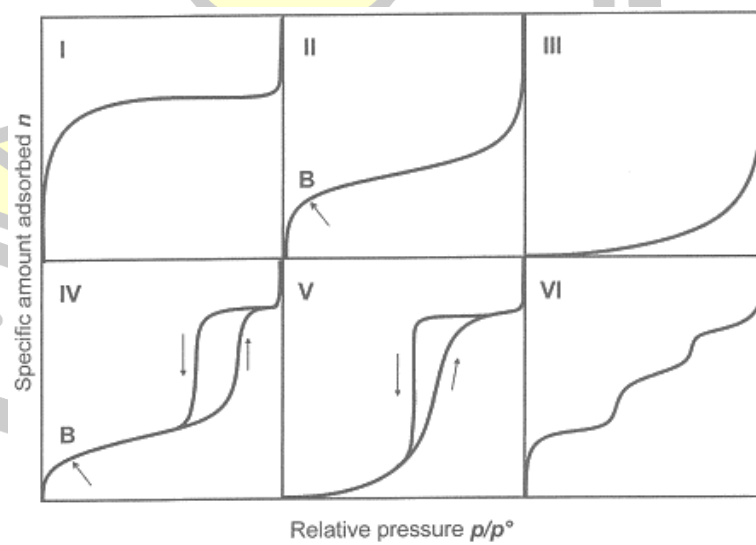


รูปที่ 3.20 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ [102]



รูปที่ 3.21 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้น ๆ [103]

โดยปกติวัสดุที่มีรูพรุนที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยเทคนิคบีอีที มีลักษณะไอโซเทอมการดูดซับที่จำแนกตาม IUPAC [104] แสดงรูปที่ 3.22



รูปที่ 3.22 ประเภทไอโซเทอมของการดูดซับที่จำแนกตาม IUPAC [104]

### แบบที่ 1 (Type I isotherm)

เรียกว่าไอโซเทิร์มแบบแลงมัวร์ มีลักษณะสำคัญคือเกิดการดูดซับที่รวดเร็วในช่วงความดันสัมพัทธ์ต่ำ เมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้นปริมาณการดูดซับก็เริ่มคงที่ แสดงว่าเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว พบได้ในสารดูดซับที่ไม่มีความพรุนหรือหากเป็นสารดูดซับที่มีความพรุนก็จะมีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก

### แบบที่ 2 (Type II isotherm)

มีลักษณะกราฟแบบ Sigmoidal shape มีลักษณะเป็นรูปตัวเอส (S-shaped isotherm) ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง ในช่วงแรกนั้นเกิดการดูดซับอย่างรวดเร็ว ในช่วงที่สองที่ต่อจากช่วงแรกนั้นมีการดูดซับเพิ่มเพียงเล็กน้อยก่อนที่จะเกิดการดูดซับอย่างรวดเร็วในช่วงที่สาม ซึ่งไอโซเทิร์มนี้เป็นการดูดซับแบบหลายชั้น โดยเกิดการดูดซับที่ชั้นแรกก่อนทำให้เกิดการดูดซับได้เร็วในช่วงแรก และเมื่อทำการเพิ่มความดันเรื่อยๆก็จะทำให้เกิดการดูดซับมากกว่าหนึ่งชั้น ซึ่งเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer adsorption) ปริมาณการดูดซับที่จุด B สามารถนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะได้ พบได้ในสารดูดซับที่ไม่มีความพรุนหรือหากมีความพรุน ก็จะเป็นรูพรุนขนาดกลาง และขนาดใหญ่ และมีการกระจายขนาดของรูพรุนซึ่งสามารถรองรับการดูดซับแบบหลายชั้น

### แบบที่ 3 (Type III isotherm)

มีลักษณะแบบ J shape โค้งคล้ายกระจกเงา เนื่องจากแรงดึงดูดไม่แข็งแรง ซึ่งก็คือแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับและสารดูดซับมีค่าน้อยกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับเอง โดยที่ความดันต่างๆจะทำให้เกิดการดูดซับได้น้อย แต่เมื่อเพิ่มความดันเนื่องจากแรงระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับเองมากกว่าช่วยให้ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้น และเมื่อเกิดการดูดซับหลายชั้นก็ทำให้แรงดึงดูดระหว่างสารถูกดูดซับด้วยกันเอง ทำให้ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นเช่นกัน ไอโซเทิร์มแบบนี้สามารถพบได้ในสารดูดซับที่ไม่มีรูพรุน หรือมีรูพรุนขนาดใหญ่

### แบบที่ 4 (Type IV isotherm)

มีลักษณะคล้ายกับแบบที่ 2 ในช่วงแรก แต่เมื่อความดันถึงจุดหนึ่งเกิดการดูดซับอย่างรวดเร็วทำให้กราฟชันขึ้น และเมื่อความดันสัมพัทธ์เข้าใกล้ 1 กราฟก็มีความชันลดลงจนกระทั่งคงที่ แต่เมื่อลดความดันนั้น พบว่าเส้นไอโซเทิร์มของการคายซับ (Desorption) อยู่เหนือเส้นไอโซเทิร์มของการดูดซับ ทำให้เกิดวงฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ซึ่งเกิดการการควบแน่นในหลอดรูเล็ก (Capillary condensation) ซึ่งภายในรูพรุนสารถูกดูดซับจะอยู่ในรูปของของเหลว ซึ่งที่ผิวหน้าส่วนที่เว้ามีแรงดึงผิวทำให้การคายซับนั้นต้องลดความดันมากกว่าปกติและเมื่อความดันสัมพัทธ์ต่ำลงเส้นกราฟของการ

คายซับก็กลับมาอยู่ในเส้นเดียวกันกับเส้นของการดูดซับ ไอโซเทิร์มแบบนี้พบในสารดูดซับ ที่มีรูพรุนขนาดกลาง

แบบที่ 5 (Type V isotherm)

มีลักษณะคล้ายแบบที่ 3 แต่มีวงฮิสเทอริซิสเกิดขึ้นด้วย ในช่วงที่ความดันสัมพัทธ์สูงเส้นไอโซเทิร์มอาจมีลักษณะคงที่หรือเพิ่มขึ้นก็ได้ และเกิดขึ้นเมื่อแรงดึงดูดระหว่างสารถูกดูดซับเองมีค่ามากกว่าแรงดึงดูดระหว่างสารถูกดูดซับกับสารดูดซับ ส่วนใหญ่พบในสารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลางหรือรูพรุนขนาดเล็ก

แบบที่ 6 (Type VI isotherm)

มีลักษณะเป็นแบบขั้นบันได (Stepped isotherm) เป็นการดูดซับแบบขั้นต่อขั้นของสารถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับที่มีความสม่ำเสมอของแรงระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับและสารดูดซับ ซึ่งในแต่ละขั้นนั้นจะแสดงลักษณะของการดูดซับในแต่ละขั้น

สำหรับการตรวจสอบด้วยเทคนิคนี้งานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่อง วิเคราะห์พื้นผิวและรูพรุนของวัสดุ (BET) ยี่ห้อ Bel-Japan รุ่น Bel Sorp mini II จากศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

#### 3.4.9 สมบัติทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical properties)

เป็นการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางเคมีไฟฟ้า เพื่อทดสอบสมบัติ เสถียรภาพและศึกษาการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการเตรียมสารประกอบอินทรีย์ การวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าเป็นการวัดปริมาณทางไฟฟ้าได้แก่ กระแสไฟฟ้า ความต่างศักย์หรือประจุไฟฟ้าด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry (CV) และ Galvanostatic charge/discharge (GCD) ด้วยเครื่อง Potentiostat ซึ่งเป็นเครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งเป็นตัวควบคุมการจ่ายความต่างศักย์และวัดกระแสไฟฟ้าที่มีความละเอียดสูง โดยต่อเข้ากับคอมพิวเตอร์และมีซอฟต์แวร์ (Nova 11) ทำหน้าที่ควบคุมการทำงานและแสดงผลการวิเคราะห์ โดยเครื่อง Potentiostat ถูกต่อไปยังเซลล์เคมีไฟฟ้าแบบสามขั้ว (Three-electrode electrochemical cell) [105], [106] แสดงดังรูปที่ 3.23





รูปที่ 3.23 เครื่อง Potentiostat ที่ต่อเข้ากับเซลล์ไฟฟ้าแบบสามขั้ว [107]

ขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว ประกอบด้วย

- (1) ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่เกิดปฏิกิริยาของสารที่ต้องการวิเคราะห์ โดยทั่วไปทำด้วยวัสดุที่มีความเสถียรสูง
- (2) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) เป็นขั้วไฟฟ้ามาตรฐานที่มีความต่างศักย์คงที่ และมีหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้เป็นค่าเปรียบเทียบ ทำให้รู้ความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าทำงาน
- (3) ขั้วไฟฟ้าช่วย (Auxiliary หรือ Counter electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ทำให้ระบบครบวงจร วัสดุที่นิยมใช้มากที่สุดคือ ลวดแพลทินัม

โดยขั้วไฟฟ้าทั้งสามถูกจุ่มลงในสารละลายภายในเซลล์ ซึ่งเซลล์ทำด้วยแก้วและบรรจุสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งสามารถแตกตัวเป็นไอออนได้ง่ายและเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี

#### 1. การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค Cyclic Voltammetry

Cyclic Voltammetry (CV) เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีและพิจารณาช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าของสารตัวอย่างที่ใช้ประดิษฐ์เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยหลักการเบื้องต้นของเทคนิคนี้คือ การให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่เข้าไปในระบบ แล้วทำการวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าควบคุม ซึ่งสามารถแสดงผลในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้า (แกน x) กับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แกน y) ซึ่งตัวเก็บประจุยิ่งยวดแต่ละประเภทมีลักษณะของกราฟ CV ที่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 3.24-3.25

จากพื้นที่เส้นโค้ง CV สามารถประมาณค่าความจุจำเพาะของวัสดุขั้วไฟฟ้า ( $C_{CV}$ ) โดยใช้สมการดังต่อไปนี้

$$\frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} \quad (3.5)$$

$$C = \frac{i}{v} \quad (3.6)$$

เมื่อ  $dQ/dt$  เป็นกระแสไฟฟ้าและ  $dV/dt$  เป็นอัตราการสแกน

$$C (F/g) = \frac{\int Idv}{mv\Delta U} \quad (3.7)$$

เมื่อ  $\int Idv$  คือ พื้นที่รอบเส้นโค้งของ CV

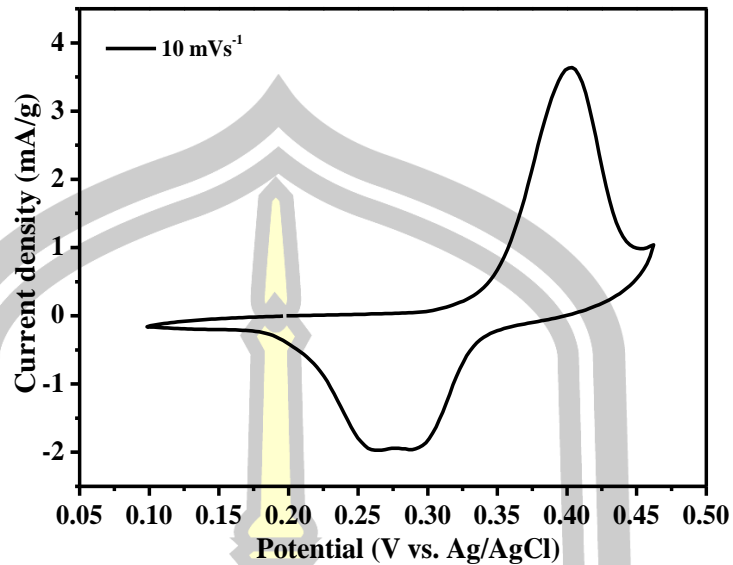
$m$  คือ มวลของวัสดุตัวอย่างภายในอิเล็กโทรด

$v$  คือ อัตราการสแกน

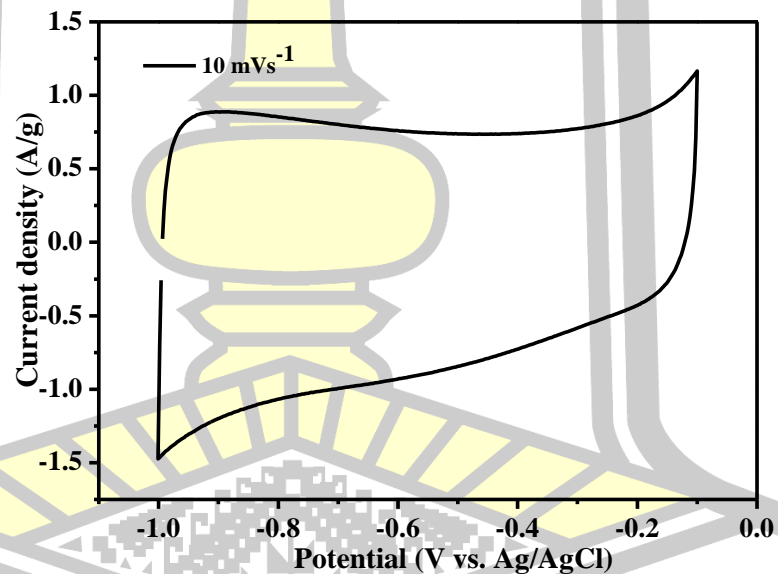
$\Delta U$  คือ ช่วงความต่างศักย์ที่สแกน

จากสมการข้างต้นค่าความจุจำเพาะของวัสดุลดลงเมื่ออัตราการสแกนเพิ่มขึ้น อันเนื่องมาจากใช้เวลาการสแกนสั้นลงที่อัตราการสแกนสูงๆ [69]

พหุ ประถมศึกษา ชีวะ



รูปที่ 3.24 กราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 6 M ที่แสดงลักษณะของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ PDCs



รูปที่ 3.25 กราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs ทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 6 M ที่แสดงลักษณะของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLCs

## 2. การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค Galvanostatic charge/discharge

Galvanostatic charge/discharge (GCD) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าเพื่อตรวจสอบจลนศาสตร์และกลไกของปฏิกิริยาขั้วไฟฟ้า หลักการพื้นฐานคือการกำหนดค่ากระแสคงที่ (Constant current : I) กับขั้วไฟฟ้าแล้ววัดการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ (Potential : V) ที่

เปลี่ยนไปจากการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ขั้วไฟฟ้าเมื่อเวลามีการเปลี่ยนแปลง โดยปกติแล้วเทคนิคนี้มักใช้ในการทดสอบอัตราการอัดและคายประจุ (Charge/Discharge) ดังรูปที่ 3.26 ค่าความสามารถประจุได้จากกระแสไฟฟ้า  $I$  และความชัน  $dv/dt$  ส่วนที่เป็นเชิงเส้นของเส้นโค้งการคายประจุ ดังสมการ

$$C = \frac{I}{\Delta V/\Delta t} \quad (3.8)$$

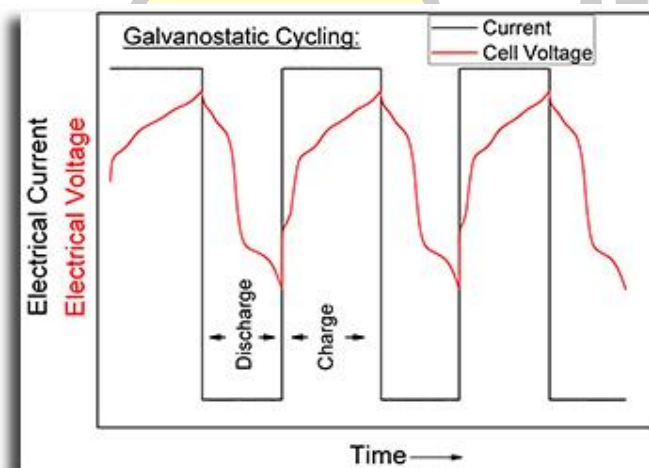
ค่าความจุจำเพาะที่มีมวล ( $m$ ) ได้จาก

$$C_s = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (3.9)$$

สำหรับสัมประสิทธิ์คูลอมบิก (Coulombic efficiency:  $\eta\%$ ) ถูกสังเกตโดยใช้สมการ

$$\eta\% = \frac{t_d}{t_c} \times 100 \quad (3.10)$$

เมื่อ  $t_d$  และ  $t_c$  เป็นจำนวนทั้งหมดของเวลาของการคายประจุและอัดประจุ ตามลำดับ

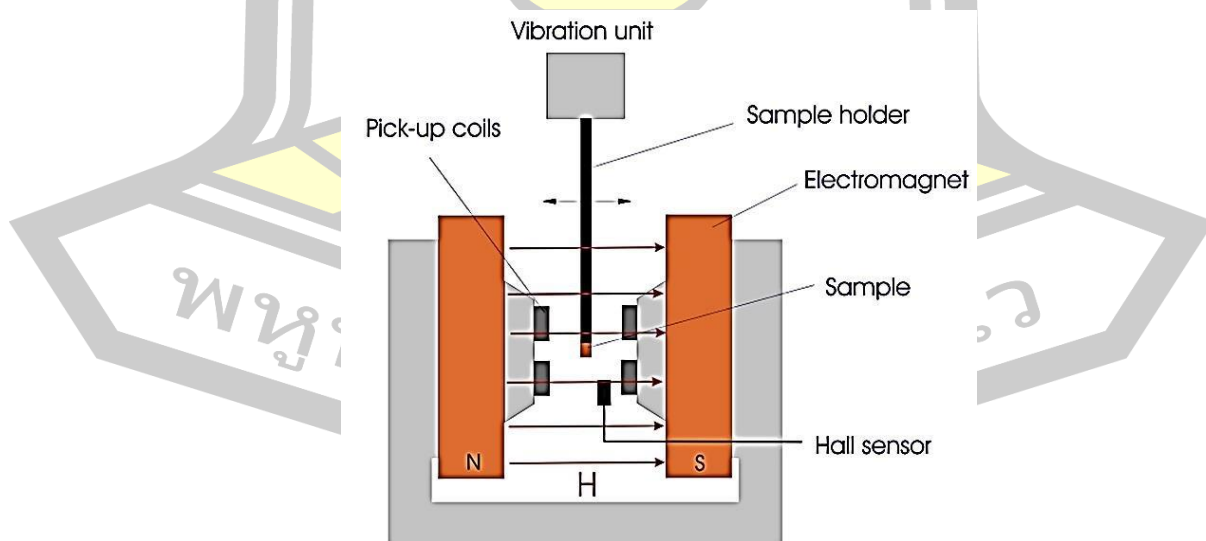


รูปที่ 3.26 รูปแบบการอัดและคายประจุ [108]

สำหรับการศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$ , Mn doped  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2@ZnO$  และ เส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated carbon ด้วยเทคนิค CV และ GCD โดยใช้เครื่อง Metrohm autolab รุ่น PGSTAT 302N จาก Advanced Materials Physics Laboratories (AMP) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

### 3.4.10 เทคนิคการตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็ก (Vibrating sample magnetometer : VSM)

เทคนิค VSM เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของสารตัวอย่าง ในการตรวจสอบความเป็นเหล็กของสาร เมื่อมีการให้สนามที่ไม่คงที่ ซึ่งผลที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคนี้แสดงในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมเมนต์แม่เหล็กต่อปริมาตรหรือค่าแมกนีโตเซชันกับสนามที่ใส่เข้าไป (Applied field) ซึ่งข้อมูลที่ต้องการนำไปใช้ในการวิเคราะห์คือค่าแมกนีโตเซชัน ดังนั้นจึงต้องมีการชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างทุกครั้งและนำมาหารกับค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่วัดได้ จึงจะได้ค่าแมกนีโตเซชันที่ขึ้นกับสนามแม่เหล็กภายนอกที่ใส่เข้าไป โดยสารตัวอย่างที่บรรจุใน Samples holder ถูกวางในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กที่มีการส่งผ่านอยู่ตลอดเวลา ดังรูปที่ 3.27 โดยสนามแม่เหล็กนี้ถูกสร้างขึ้นและควบคุมโดยแท่งแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnet) ที่อยู่ด้านข้าง เมื่อสารตัวอย่างอยู่ในสนามแม่เหล็กจะถูกทำให้เกิดสภาพแม่เหล็ก หรือเรียกว่าถูกแมกนีไทซ์ สารตัวอย่างที่ถูกแมกนีไทซ์นี้จะสร้างฟลักซ์แม่เหล็กตัดผ่าน Pick-up coil (ตามกฎของฟาราเดย์) และความต่างศักย์ที่ได้นี้ ถูกนำมาใช้ในการค้นหาและวัดค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic moment) ซึ่งเครื่อง VSM แสดงค่าโมเมนต์แม่เหล็กในหน่วย e.m.u ( $1 \text{ e.m.u} = 0.001 \text{ A.m}^2$ ) ที่ค่าสนามแม่เหล็กความเข้มต่างๆ จากการตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอกที่ให้ในลักษณะของค่าสัญญาณที่ต่างกัน จึงใช้ตรวจสอบว่าสารตัวอย่างนั้นเป็นสารแม่เหล็กประเภทใดเช่น แม่เหล็กไดอะ แม่เหล็กพารา แม่เหล็กเฟอร์โร หรือซูเปอร์พารา เป็นต้น [41] งานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กโดยใช้เครื่อง Versalab™3 Tesla รุ่น VSM 7403 ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น



รูปที่ 3.27 โครงสร้างหลักของเครื่อง Vibrating sample magnetometer [109]

### 3.4.11 เทคนิคการตรวจสอบสถานะออกซิเดชัน (X-ray absorption near edge structure : XANES)

เทคนิค XANES เป็นสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานระดับลึกไปยังสถานะพลังงานที่ยังว่างอยู่ในอะตอม ซึ่งสถานะพลังงานสุดท้ายของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นอาจประกอบไปด้วยสถานะพลังงานเดี่ยว เช่น สถานะพลังงานในชั้นวาเลนซ์ สถานะพลังงาน Rydberg และสถานะพลังงานที่ต่อเนื่อง โครงสร้าง XANES มีความสัมพันธ์กับโครงสร้างพลังงานของอะตอมและความหนาแน่นของสถานะพลังงานที่ว่างในระบบที่พิจารณา เช่น อะตอมในโลหะ อะตอมในโมเลกุล เป็นต้น รูปร่างของโครงสร้าง XANES จึงมีความเหมาะสมเจาะจงกับสภาพแวดล้อมทางเคมีของอะตอม สามารถใช้วิเคราะห์ชนิดธาตุทางเคมีของอะตอม (Fingerprinting) และแยกแยะองค์ประกอบเคมีในสารตัวอย่าง (Principle component analysis) ได้ [84]

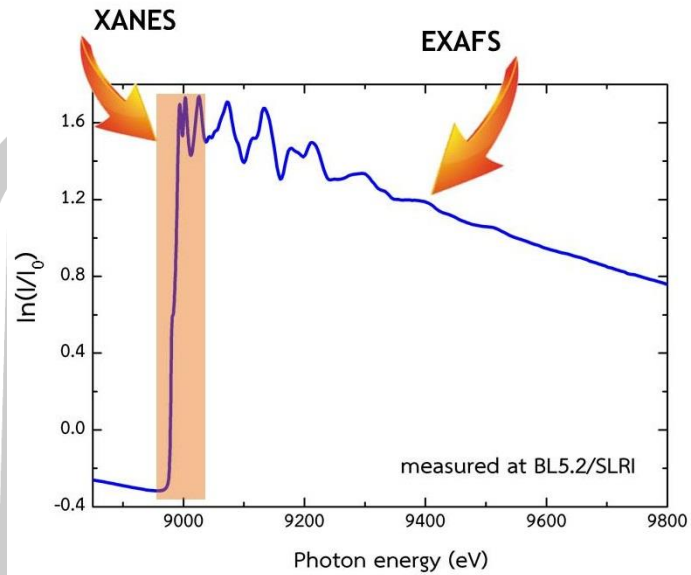
โครงสร้าง XANES ยังมีส่วนประกอบของการกระเจิงของพลังงานโฟโตอิเล็กตรอนต่ำ เนื่องจากพลังงานโฟโตอิเล็กตรอนนี้สามารถประพฤติตัวเป็นคลื่นทำให้เกิดการกระเจิงกับอะตอมที่อยู่รอบข้างได้ การกระเจิงที่เกิดขึ้นในบริเวณของโครงสร้าง XANES เป็นการกระเจิงแบบซ้อน (Multiple scattering) และมีความรุนแรงเพราะเป็นโฟโตอิเล็กตรอนที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างอะตอมหรือความยาวพันธะ การกระเจิงแบบซ้อนยังขึ้นอยู่กับมุมระหว่างอะตอมตัวกระเจิงด้วยกัน ทำให้โครงสร้าง XANES มีประโยชน์ในการศึกษาสมมาตรของโมเลกุล

สามารถคำนวณความยาวคลื่นของโฟโตอิเล็กตรอน  $\lambda_e$  ได้จากเลขคลื่น  $k$  โดยใช้ความสัมพันธ์  $k = 2\pi/\lambda_e$  โฟโตอิเล็กตรอนจะมีเลขคลื่นเปลี่ยนไปตามพลังงานโฟตอนของรังสีเอกซ์ซึ่งเป็นไปตามกฎการอนุรักษ์พลังงาน

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad (3.28)$$

ตัวแปร  $E_0$  คือ Threshold energy หรือ Ionization energy ซึ่งเป็นพลังงานเริ่มต้นที่ทำให้อิเล็กตรอนย้ายจากสถานะพลังงานระดับลึกไปยังสถานะที่ว่างแบบต่อเนื่องสำหรับในอะตอมอิสระหรืออะตอมที่มีสถานะออกซิเดชันเท่ากับศูนย์ ตัวแปร  $E_0$  มีค่าเท่ากับค่ายึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม จึงเห็นขอบของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (Absorption edge) ในสเปกตรัม XANES ที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวนี้อะตอมของธาตุชนิดเดียวกันที่อยู่ในสภาพแวดล้อมที่ต่างกัน อาจมีพลังงานยึดเหนี่ยวที่แตกต่างกัน ประมาณ 1-15 eV สเปกตรัม XANES จึงมีประโยชน์โดยตรงสำหรับการศึกษา

สถานะออกซิเดชันของอะตอมภายในตัวอย่าง สำหรับการตรวจสอบด้วยเทคนิคนี้ได้ใช้งาน ณ สถาบัน  
แสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่สถานีลำเรียงแสง 5.2



รูปที่ 3.28 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงรังสีเอกซ์ในชั้น K (K-edge absorption) ของอะตอมคอปเปอร์ (Cu metal) [110]



## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปราย

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง ศึกษาอิทธิพลของการเจือไอออน Mn (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) ในโครงสร้างของ SnO<sub>2</sub> และศึกษาการคอมโพสิตที่ของ SnO<sub>2</sub> และ ZnO ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางแม่เหล็กและสมบัติทางเคมีไฟฟ้า จากนั้นเลือกตัวอย่างที่ให้สมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ดีที่สุดจากแต่ละเงื่อนไขคอมโพสิตกับ Activated carbon เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าให้กับ SnO<sub>2</sub> โดยในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาโครงสร้างและลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%), SnO<sub>2</sub>@ZnO และเส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated carbon ด้วยเทคนิค TG-DTA, XRD, FE-SEM, EDS, FT-IR และ Raman ศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเทคนิค VSM และตรวจสอบสถานะออกซิเดชัน (Oxidation state) ด้วยเทคนิค XANES และศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV และ GCD และตรวจสอบปริมาณรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค BET และ BJH โดยในส่วนของผลการทดลองและอภิปรายผลจากเทคนิคต่างๆงานวิจัยนี้ได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ (1) การตรวจสอบลักษณะโครงสร้าง ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและแม่เหล็กของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%), SnO<sub>2</sub>@ZnO และส่วนที่ (2) คือ การตรวจสอบลักษณะโครงสร้าง และศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated carbon ซึ่งมีรายละเอียดของผลการวิจัยและอภิปรายผล ดังต่อไปนี้

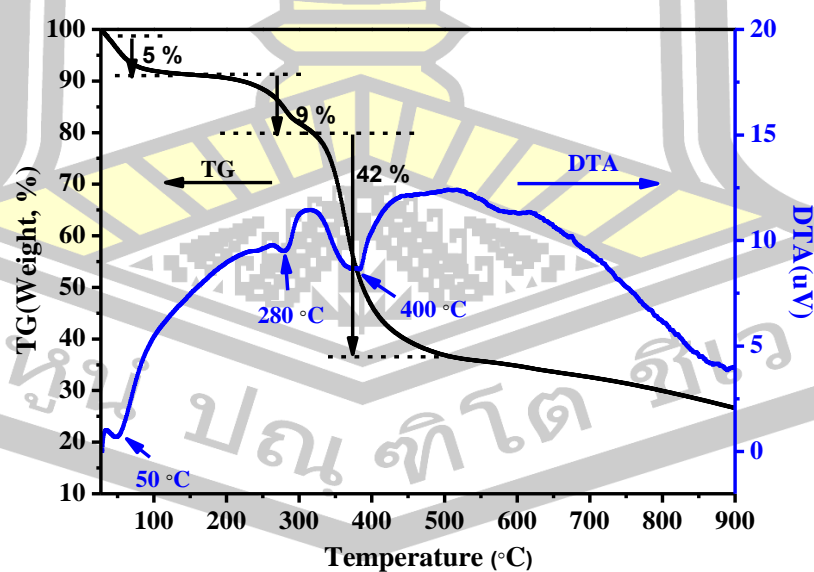
#### 4.1 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้าง ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและแม่เหล็กของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และ SnO<sub>2</sub>@ZnO

##### 4.1.1 ผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTA

การศึกษการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างและการสลายตัวทางความร้อน เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดเฟสโครงสร้างของ SnO<sub>2</sub> จากสารตั้งต้น PVP/ Sn (II) Chloride dehydrate ด้วยเทคนิค TG-DTA โดยได้ดำเนินการที่อุณหภูมิในช่วง 25-900 °C ที่อัตราการให้ความร้อน 5 °C ต่อนาทีในอากาศ แสดงดังรูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นถึงการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 56% ในช่วงอุณหภูมิ 25-500 °C แบ่งออกเป็น 3 ช่วงหลักคือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิ 25-150 °C ในเส้นโค้ง TG แสดงการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 5% เมื่อเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้น สอดคล้องกับการสลายตัวทางความร้อนที่ 25 °C ดังเส้นโค้ง DTA ซึ่งอาจเป็นการสลายตัวของสารอินทรีย์และการดูดซับน้ำที่อยู่บนพื้นผิวเส้นใย



[111] การสูญเสียน้ำหนักช่วงที่ 2 ประมาณ 9% อุณหภูมิในช่วง 150-330 °C ในเส้นโค้ง TG เกิดจากการสลายพันธะของสารประกอบ PVP พร้อมกับการคายความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 50 °C ในเส้นโค้ง DTA ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Xia และคณะในปี 2012 ที่สังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> กลวงโดยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง 1 ขั้นตอน พบว่าเกิดการสลายพันธะของ PVP ที่อุณหภูมิประมาณ 280-330 °C [112] และการสูญเสียน้ำหนักช่วงสุดท้าย 42% ในช่วงอุณหภูมิ 330-500 °C ในเส้นโค้ง TG สอดคล้องกับการสลายตัวของคลอไรด์ (Chlorides) ในสารตั้งต้น SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ยืนยันด้วยพีคการคายความร้อนที่เด่นชัดที่ 400 °C ในเส้นโค้ง DTA และเริ่มเกิดเป็นผลึก SnO<sub>2</sub> [113] รวมถึงกระบวนการออกซิเดชันของคาร์บอนบนเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> [114] นอกจากนี้ยังพบว่าที่อุณหภูมิตั้งแต่ประมาณ 500 °C ยังพบการสูญเสียน้ำหนักที่ลดลงอย่างต่อเนื่องเพียงเล็กน้อยจนถึงอุณหภูมิประมาณ 900 °C ในเส้นโค้ง TG ซึ่งสอดคล้องกับการคายความร้อนที่ต่ำประมาณ 585 °C ในเส้นโค้ง DTA อาจเป็นผลมาจากการสลายตัวของ PVP และสารอินทรีย์ที่เหลืออยู่เล็กน้อย [115] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกแคลไซน As-spun ที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ซึ่งเป็นช่วงที่เกิดการเกิดผลึก SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ และยังพบองค์ประกอบที่เป็นคาร์บอนเหลืออยู่เพียงเล็กน้อย สามารถยืนยันด้วยการวิเคราะห์ EDS ซึ่งการมีคาร์บอนในตัวอาจส่งผลให้ค่าความจุจำเพาะสูงขึ้น และสามารถเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของ SnO<sub>2</sub> ให้เพิ่มสูงขึ้นอีกด้วย [116]



รูปที่ 4.1 กราฟ TG-DTA แสดงอุณหภูมิการสลายตัวและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ As-spun

#### 4.1.2 ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้าง

การตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และ SnO<sub>2</sub>@ZnO สำหรับเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ได้เตรียมจากพอลิเมอร์ PVP และ PAN ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C ในส่วนของเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ได้เลือกอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวอย่างที่อุณหภูมิ 400 และ 700 °C ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

##### 4.1.2.1 ผลของพอลิเมอร์ PVP และ PAN ต่อการเกิดเฟส SnO<sub>2</sub>

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.2 (a) จากรูปแบบ XRD พบว่าที่อุณหภูมิในการแคลไซน์ 400 °C เริ่มมีการก่อตัวของ SnO<sub>2</sub> ที่ยังไม่สมบูรณ์ ซึ่งสอดคล้องกับผล TG-DTA ที่พบว่าเริ่มเกิดการก่อตัวของโครงสร้างผลึก SnO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นต้นไป และเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้นถึง 700 °C พบว่าพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งหมดแสดงตำแหน่งพีคสอดคล้องกับระนาบ (110) (101) (200) (111) (211) (220) (002) (310) (112) (301) (202) (321) และ (222) ที่มีโครงสร้างผลึกของ SnO<sub>2</sub> แบบรูไทล์ เทตระโกนัล ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 และไม่มีการตรวจพบเฟสของสารประกอบอื่นเจือปน แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างมีความบริสุทธิ์สูง และเห็นได้ชัดเจนว่าเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นจนถึง 700 °C ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้น ขณะที่ความกว้างของพีคแคบลง เนื่องจากการเกิดผลึกที่ดีและขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น และรูปที่ 4.2 (b) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไม่เปลี่ยนแปลงและมีความคมชัดของพีค แสดงถึงการเกิดผลึก SnO<sub>2</sub> ที่ดี และจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถคำนวณหาขนาดผลึกของตัวอย่างได้ โดยใช้สมการของเดอบายเชเรอร์ (Debye-Scherrer) ดังนี้

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

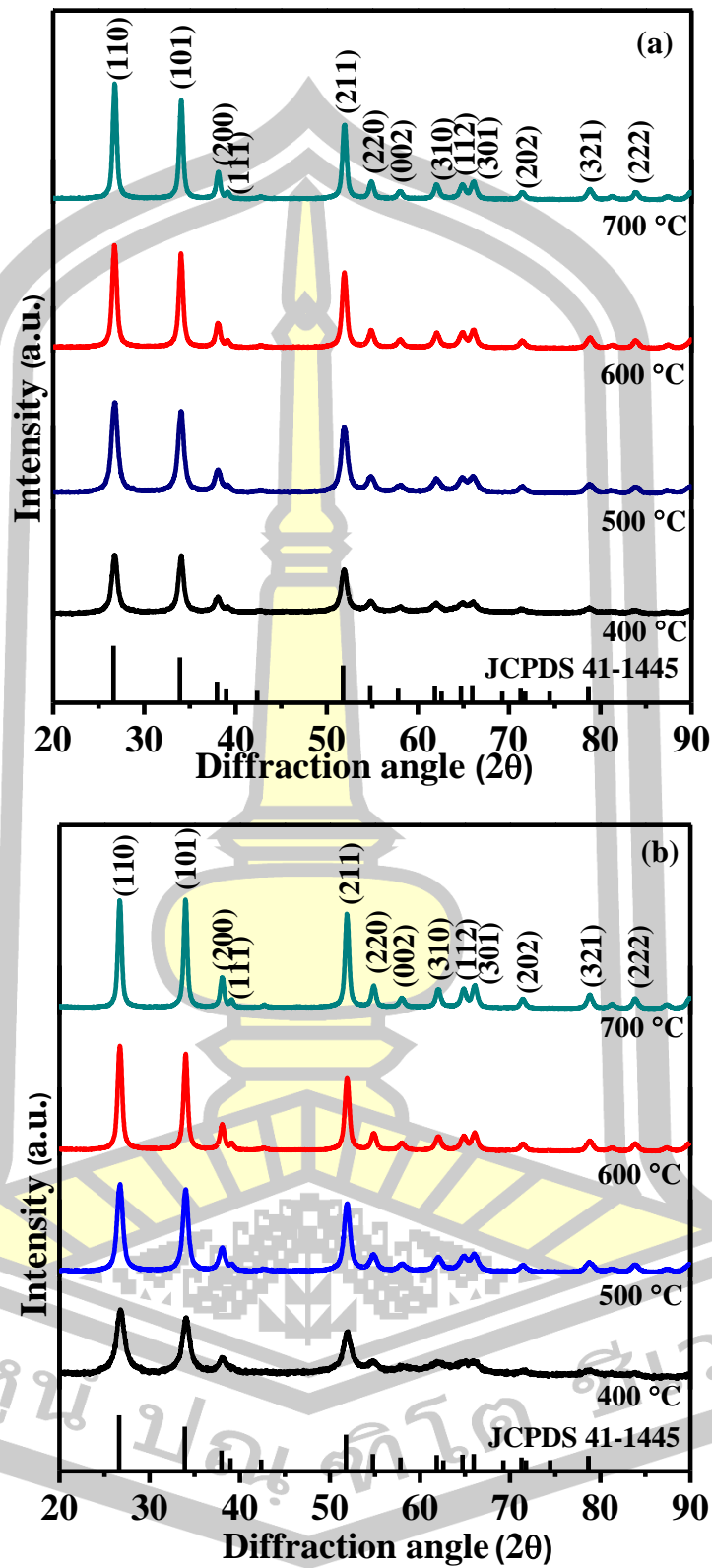
เมื่อ  $k$  มีค่าตั้งแต่ 0.68 ถึง 2.08 สำหรับระบบผลึกมีค่าเท่ากับ 0.9,  $D$  เป็นขนาดผลึก,  $\lambda$  เป็นความยาวคลื่นของการแผ่รังสีเอกซ์ (0.154180 nm),  $\beta$  เป็นค่าความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของพีค (full-width at half-maximum; FWHM) และ  $\theta$  เป็นมุมการเลี้ยวเบนของแบรกก์ ซึ่งจากการคำนวณขนาดผลึก โดยเลือกพิจารณาที่ระนาบ (110) (101) และ (211) ดังแสดงในตารางที่ 4.1 เห็นได้ชัดเจนว่าผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้นตั้งแต่ 6.0 ถึง 18.3 nm เนื่องจาก

การแคลไซน์ทำให้เกิดการแพร่ของอะตอมที่เกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสของสารตัวอย่าง ทำให้เกิดพันธะเคมีซึ่งกันและกัน รวมทั้งอะตอมของ Sn และ O อยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสมในแลตทิซผลึก SnO<sub>2</sub> จึงส่งผลให้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> มีความเข้มของพีคเพิ่มขึ้นและความกว้างของพีคแคบลงตามอุณหภูมิแคลไซน์ที่สูงขึ้น [112], [117] อีกทั้งเวลาในการแคลไซน์ที่เพิ่มขึ้นจาก 2 เป็น 4 ชั่วโมง ส่งผลต่อความกว้างและความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ทำให้ขนาดผลึกของ SnO<sub>2</sub> ที่แคลไซน์อุณหภูมิเดียวกันมีขนาดเพิ่มขึ้น และมีความคมชัดของตำแหน่งพีคที่เด่นชัดขึ้น ดังนั้นที่เวลาเผาแช่ 4 ชั่วโมงจึงเป็นเวลาที่เหมาะสมในการแคลไซน์สารตัวอย่างสำหรับการเตรียมเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เนื่องจากแสดงความเป็นผลึกที่ดีในตัวอย่าง ด้วยเหตุนี้งานวิจัยนี้จึงได้เลือกที่เวลาเผาแช่ 4 ชั่วโมง ในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> จากพอลิเมอร์ PAN เพื่อหาพอลิเมอร์ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn เส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO และเส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated Carbon ต่อไป เมื่อศึกษาการเกิดโครงสร้างของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> จากพอลิเมอร์ PAN ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าที่อุณหภูมิในการแคลไซน์ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ตัวอย่างเริ่มมีการก่อตัวของโครงสร้างผลึก SnO<sub>2</sub> ที่มีอยู่ของคาร์บอนอสัณฐานในตัวอย่าง จากการสลายตัวออกไม่หมดของพอลิเมอร์ PAN และคลอไรด์ ในสารตั้งต้น SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ TG-DTA และเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้นตั้งแต่ 500 - 700 °C เห็นได้ชัดเจนว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงตำแหน่งพีคที่เด่นชัดของผลึก SnO<sub>2</sub> สอดคล้องกับระนาบ (110) (101) (200) (111) (211) (220) (002) (310) (112) (301) (202) (321) และ (222) ที่มีโครงสร้างผลึกของ SnO<sub>2</sub> แบบรูไทล์ เทตระโกนัล ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 และไม่มีการตรวจพบตำแหน่งพีคของสารประกอบอื่นเจือปนในตัวอย่าง บ่งบอกถึงความบริสุทธิ์ของตัวอย่างที่เตรียมได้ อีกทั้งความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น สอดคล้องกับขนาดผลึกที่เมื่อพิจารณาโดยอาศัยสมการเดอบาย-เชเรอร์ ตามสมการ 4.1 โดยพิจารณาที่ระนาบ (110) (101) และ (211) พบว่าขนาดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 10.7 - 48.5 nm ที่อุณหภูมิในการแคลไซน์ 400-700 °C ซึ่งคล้ายกับงานวิจัยของ Shanmi และคณะ [118] ที่สังเคราะห์ผลึกนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีโซลิดสเตต (solid state) ที่อุณหภูมิและเวลาในการแคลไซน์แตกต่างกัน พบว่า เมื่ออุณหภูมิและเวลาในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นและความกว้างของพีคลดลง เป็นผลมาจากการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบของอะตอมในพื้นผิวผลึก (crystal surface) และการเชื่อมต่อของเกรน รวมถึงข้อบกพร่องในแลตทิซผลึกโดยเฉพาะอย่างยิ่งปริมาณของช่องว่างออกซิเจนจำนวนมาก และความเครียด (strains) ที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง

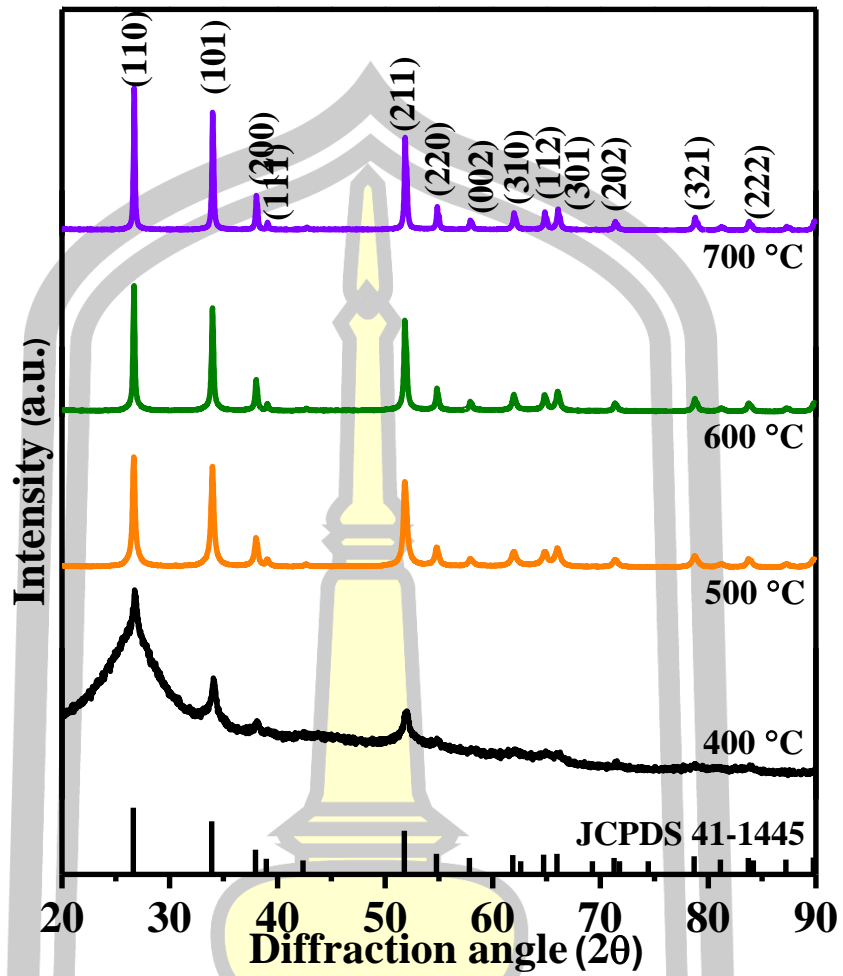
จากการศึกษาผลของพอลิเมอร์ที่ส่งผลต่อการเกิดเฟสของ  $\text{SnO}_2$  พบว่าการสังเคราะห์เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  จากพอลิเมอร์ PAN มีองค์ประกอบของคาร์บอนเหลืออยู่ที่อุณหภูมิ  $400\text{ }^\circ\text{C}$  ซึ่งคาร์บอนก็เป็นอีกหนึ่งปัจจัยสำคัญที่ช่วยเพิ่มความจุจำเพาะให้กับ  $\text{SnO}_2$  อีกทั้งตัวอย่างที่ได้มีลักษณะเป็นแผ่นสีดำซึ่งทำให้ง่ายต่อการเตรียมขั้วไฟฟ้าสำหรับทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า นอกจากนี้ที่อุณหภูมิในการแคลไซน์  $700\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นอุณหภูมิที่เกิดผลึก  $\text{SnO}_2$  ที่มีความบริสุทธิ์สูง ดังนั้นในงานนี้จึงได้เลือกอุณหภูมิ  $400$  และ  $700\text{ }^\circ\text{C}$  ที่เวลาเผาแช่  $4$  ชั่วโมง ในการเตรียมเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือด้วย Mn และ เส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$

เมื่อวิเคราะห์ Rietveld refinement จากข้อมูลของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา  $4$  ชั่วโมง ด้วยการใช้ซอฟต์แวร์ Topas V 5.0 ดังแสดงในภาคผนวก ข. เพื่อประมาณค่าพารามิเตอร์ทางโครงสร้างของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  ได้แก่ ค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และ  $c$  ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ (V) ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง ( $c/a$ ) ความหนาแน่นของผลึก ( $\rho$ ) และค่าพารามิเตอร์รีเวลดต์ ( $R_{wp}$ ,  $R_p$ , GOF) แสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่า ค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และ  $c$  ของตัวอย่างที่เตรียม มีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และ  $c$  มาตรฐานของ  $\text{SnO}_2$  JCPDS เลขที่ 41-1445 ที่มีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 0.4738\text{ nm}$  และ  $c = 0.3188\text{ nm}$





รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา (a) 2 และ (b) 4 ชั่วโมง จากพอลิเมอร์ PVP



รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  แคลสไซ์นที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากพอลิเมอร์ PAN

พหุ ประถมศึกษา ชีวะ

ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ที่เตรียมจากพอลิเมอร์แตกต่างกัน

เส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub>		ขนาดผลึก (nm)
อุณหภูมิในการแคลไซน์ (°C)	เวลาในการแคลไซน์ (h)	
อิทธิพลของพอลิเมอร์ PVP ในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub>		
400	2	12.9
500	2	12.1
600	2	15.3
700	2	17.4
400	4	6.0
500	4	11.9
600	4	15.6
700	4	18.3
อิทธิพลของพอลิเมอร์ PAN ในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub>		
400	4	10.7
500	4	22.3
600	4	36.4
700	4	48.5

ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่แลตทิซ a และ c ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ (V) ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (c/a) ความหนาแน่นของผลึก ( $\rho$ ) ค่าพารามิเตอร์รีเวิลล์ (R<sub>wp</sub>, R<sub>p</sub>, GOF) ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.99%)

ตัวอย่าง	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)	V (nm <sup>3</sup> )	c/a	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	GOF
400 °C	a=b=0.4545(2) c=0.4017(9)	0.0830(1)	1.1312(3)	43.118	3.57	2.75	1.19
500 °C	a=b=0.4739(9) c=0.3194(8)	0.0717(7)	0.6740(9)	49.865	4.90	3.69	1.29
600 °C	a=b=0.4729(5) c=0.3190(5)	0.0713(7)	0.6746(7)	50.149	5.28	4.12	1.28
700 °C	a=b=0.4732(1) c=0.3184(7)	0.0713(1)	0.6729(9)	50.185	5.56	4.46	1.44

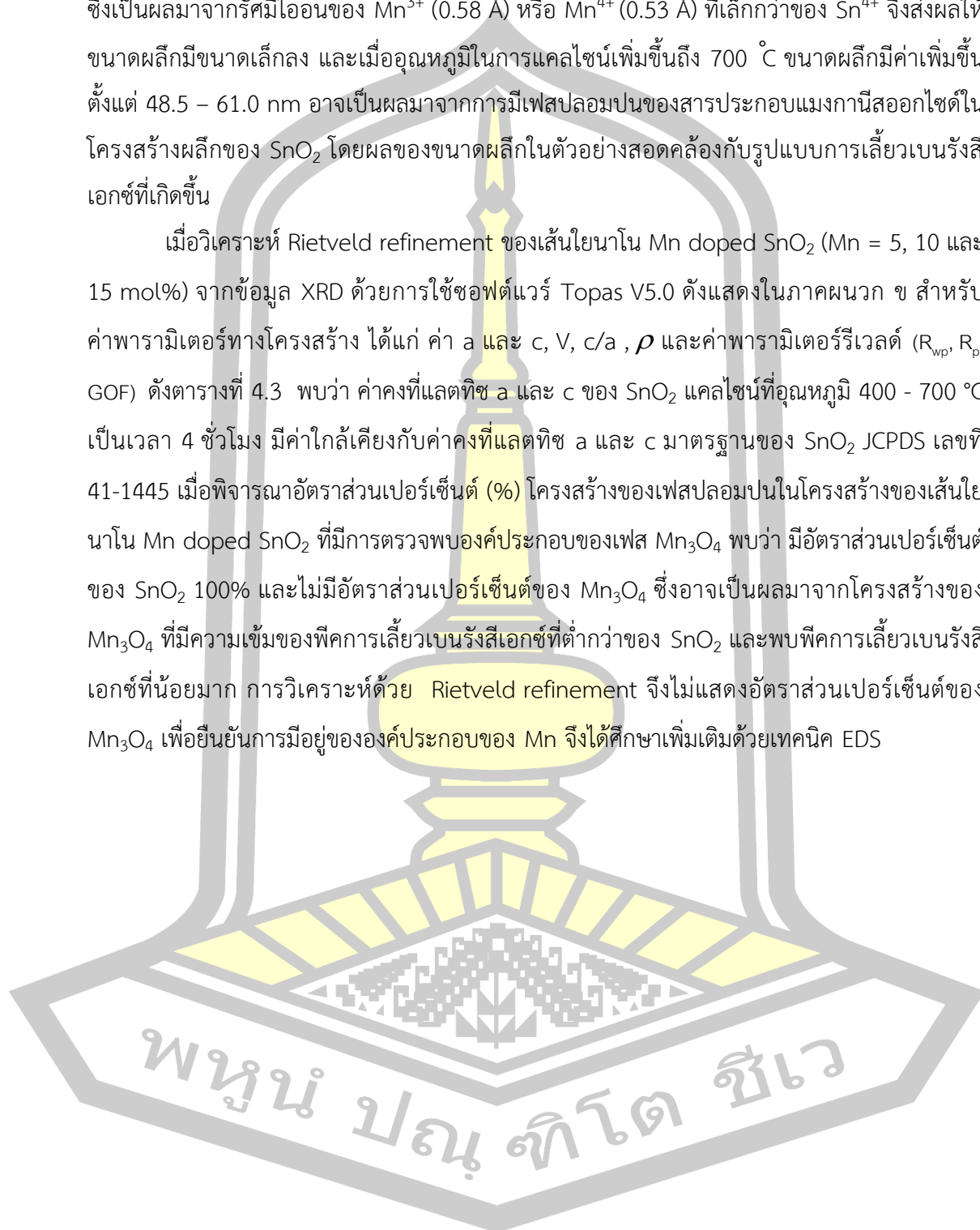
#### 4.1.2.2 ผลการศึกษาอิทธิพลการเจือ Mn ต่อการเกิดโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub>

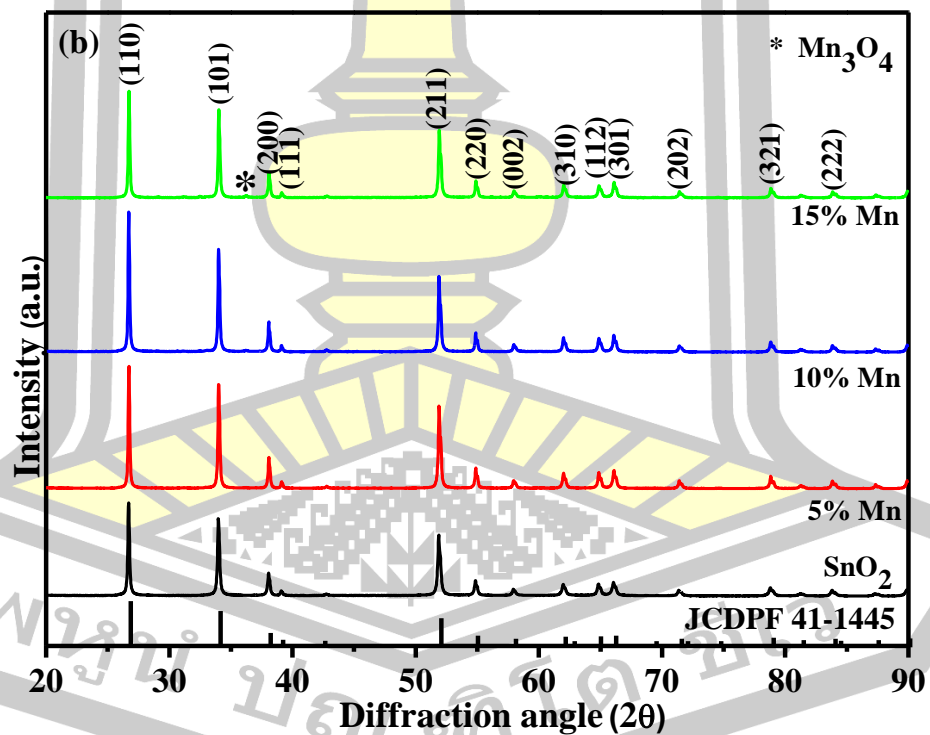
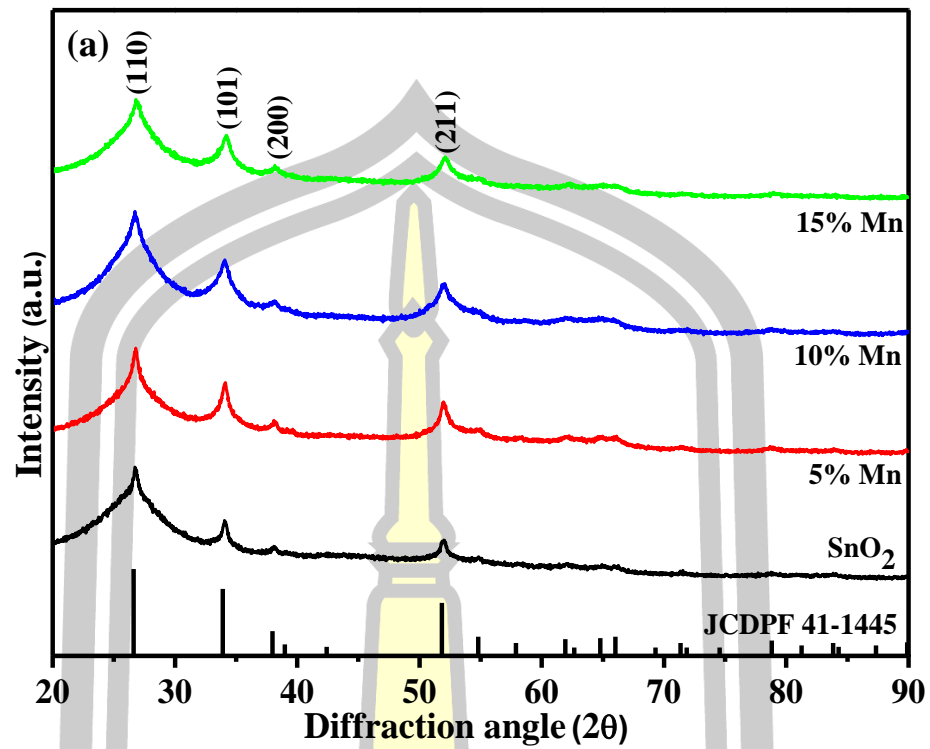
การศึกษาผลการเจือ Mn ต่อการเกิดและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> จากเทคนิค XRD รูปที่ 4.4 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์และเจือด้วย Mn ที่ความเข้มข้น 5, 10 และ 15 mol% แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากพอลิเมอร์ PAN พบว่าตัวอย่างแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (110) (101) (200) และ (211) ที่สอดคล้องกับระนาบของ SnO<sub>2</sub> ที่มีโครงสร้างแบบรูโพลี เททระโกนัล และพบการเลี้ยวเบนไม่มีความคมชัด อันเนื่องมาจากการเกิดผลึกที่ไม่สมบูรณ์ของ SnO<sub>2</sub> และการมีอยู่ของคาร์บอนในตัวอย่าง ยิ่งไปกว่านั้นไม่มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบกลุ่ม Mn อาจเป็นผลมาจากไอออน Mn<sup>2+</sup> ที่มีรัศมีไอออน เท่ากับ 0.82 Å หรือ Mn<sup>3+</sup> ที่มีรัศมีไอออน เท่ากับ 0.58 Å เข้าไปแทนที่ไอออนของ Sn<sup>4+</sup> ที่มีรัศมีไอออน เท่ากับ 0.69 Å โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเททระโกนัล รวมทั้งอุณหภูมิในการแคลไซน์ไม่สูงพอต่อการเกิดเฟสของ Mn [119] รูปที่ 4.4 (b) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> และเจือด้วย Mn ที่ความเข้มข้น 5, 10 และ 15 mol% แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากพอลิเมอร์ PAN พบว่าตัวอย่างแสดงการเกิดผลึกของ SnO<sub>2</sub> ที่สมบูรณ์ สอดคล้องกับระนาบ (110) (101) (200) (111) (211) (220) (002) (310) (112) (301) (202) (321) และ (222) ที่มีโครงสร้างผลึกของ SnO<sub>2</sub> แบบรูโพลี เททระโกนัล ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 และมีการตรวจพบเฟสของ Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ที่ความเข้มข้นของการเจือ Mn 15% ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเจือไอออนของ Mn ในปริมาณที่สูง ส่งผลให้ไอออนของ Mn<sup>2+</sup> หรือ Mn<sup>3+</sup> สามารถเข้าไปจับตัวและก่อตัวเป็นเฟสของสารปลอมปนได้ง่าย และเห็นได้ชัดเจนว่าปริมาณการเจือ Mn ที่สูงขึ้นในเงื่อนไขอุณหภูมิในการแคลไซน์ 400 และ 700 °C ส่งผลให้ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนลดลง อาจเป็นผลมาจากการสูญเสียความเป็นผลึกเนื่องจากการบิดเบี้ยวของแลตทิซ เมื่อไอออนของ Mn เข้าไปแทนที่ในแลตทิซผลึกของ SnO<sub>2</sub> จึงทำให้เกิดความเครียดในระบบที่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของแลตทิซผลึกและลดความสมมาตรของผลึก เห็นได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีพีคกว้างขึ้นและความเข้มของพีคที่ลดลง ส่งผลให้ขนาดผลึกมีขนาดเล็กลงด้วย [120] สำหรับขนาดผลึกพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยอาศัยสมการเดอบาย-เชเรอร์ ตามสมการ 4.1 โดยพิจารณาที่ระนาบ (110) (101) และ (211) พบว่าขนาดผลึกของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C มีค่าประมาณ 9.0 -10.7 nm แสดงดังตารางที่ 4.3 เห็นได้ชัดเจนว่าขนาดผลึกของ SnO<sub>2</sub> มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณในการเจือ Mn เพิ่มขึ้น อาจเป็นผลมาจากการมีอยู่ของไอออน Mn ในแลตทิซผลึก SnO<sub>2</sub> ไปยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรนผลึก SnO<sub>2</sub> สอดคล้องกับงานวิจัยของ Babu และคณะ [121] พบว่า การเพิ่มปริมาณการเจือ Mn ใน



$\text{SnO}_2$  ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และการลดลงของขนาดผลึก ซึ่งเป็นผลมาจากรัศมีไอออนของ  $\text{Mn}^{3+}$  (0.58 Å) หรือ  $\text{Mn}^{4+}$  (0.53 Å) ที่เล็กกว่าของ  $\text{Sn}^{4+}$  จึงส่งผลให้ขนาดผลึกมีขนาดเล็กลง และเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นถึง 700 °C ขนาดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้น ตั้งแต่ 48.5 – 61.0 nm อาจเป็นผลมาจากการมีเฟสปลอมปนของสารประกอบแมงกานีสออกไซด์ในโครงสร้างผลึกของ  $\text{SnO}_2$  โดยผลของขนาดผลึกในตัวอย่างสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น

เมื่อวิเคราะห์ Rietveld refinement ของเส้นใยนาโน Mn doped  $\text{SnO}_2$  (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) จากข้อมูล XRD ด้วยการใช้ซอฟต์แวร์ Topas V5.0 ดังแสดงในภาคผนวก ข สำหรับค่าพารามิเตอร์ทางโครงสร้าง ได้แก่ ค่า a และ c, V, c/a,  $\rho$  และค่าพารามิเตอร์รีเฟลคต์ ( $R_{wp}$ ,  $R_p$ , GOF) ดังตารางที่ 4.3 พบว่า ค่าคงที่แลตทิซ a และ c ของ  $\text{SnO}_2$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 - 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่แลตทิซ a และ c มาตรฐานของ  $\text{SnO}_2$  JCPDS เลขที่ 41-1445 เมื่อพิจารณาอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ (%) โครงสร้างของเฟสปลอมปนในโครงสร้างของเส้นใยนาโน Mn doped  $\text{SnO}_2$  ที่มีการตรวจพบองค์ประกอบของเฟส  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  พบว่า มีอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{SnO}_2$  100% และไม่มีอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ซึ่งอาจเป็นผลมาจากโครงสร้างของ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ที่มีความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ต่ำกว่าของ  $\text{SnO}_2$  และพบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่น้อยมาก การวิเคราะห์ด้วย Rietveld refinement จึงไม่แสดงอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  เพื่อยืนยันการมีอยู่ขององค์ประกอบของ Mn จึงได้ศึกษาเพิ่มเติมด้วยเทคนิค EDS





รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> ที่ปริมาณการเจือ Mn ต่างกัน เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 400 และ (b) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึก D ค่าคงที่แลตทิซ a และ c ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ (V) ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (c/a) ความหนาแน่นของผลึก ( $\rho$ ) ค่าพารามิเตอร์รีเวลด์ ( $R_{wp}$ ,  $R_p$ , GOF) ของเส้นใยนาโน Mn-doped-SnO<sub>2</sub> เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.99%)

ตัวอย่าง	D (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)	V (nm <sup>3</sup> )	c/a	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$R_{wp}$	$R_p$	GOF
อิทธิพลของอุณหภูมิแคลไซน์ 400 °C ในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน Mn doped SnO <sub>2</sub>								
5%Mn doped SnO <sub>2</sub>	10.3	a=b=0.4797(1) c=0.3274(1)	0.0753(4)	0.6825(1)	47.501	3.46	2.71	1.15
10%Mn doped SnO <sub>2</sub>	8.4	a=b=0.4801(2) c=0.3293(7)	0.0759(2)	0.6860	47.138	3.28	2.56	1.17
15%Mn doped SnO <sub>2</sub>	9.0	a=b=0.4756(4) c=0.3427(8)	0.0775(5)	0.7206(7)	46.151	3.53	2.78	1.19
อิทธิพลของอุณหภูมิแคลไซน์ 700 °C ในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน Mn doped SnO <sub>2</sub>								
5%Mn doped SnO <sub>2</sub>	59.3	a=b=0.4744(6) c=0.3190(5)	0.0718(2)	0.6724(5)	49.831	4.67	3.78	1.44
10%Mn doped SnO <sub>2</sub>	61.9	a=b=0.4729(2) c=0.3184(2)	0.0712(2)	0.6733	50.253	5.22	4.14	1.54
15%Mn doped SnO <sub>2</sub>	61.0	a=b=0.4745(8) c=0.3190	0.0718(4)	0.6721(7)	49.813	4.60	3.65	1.36

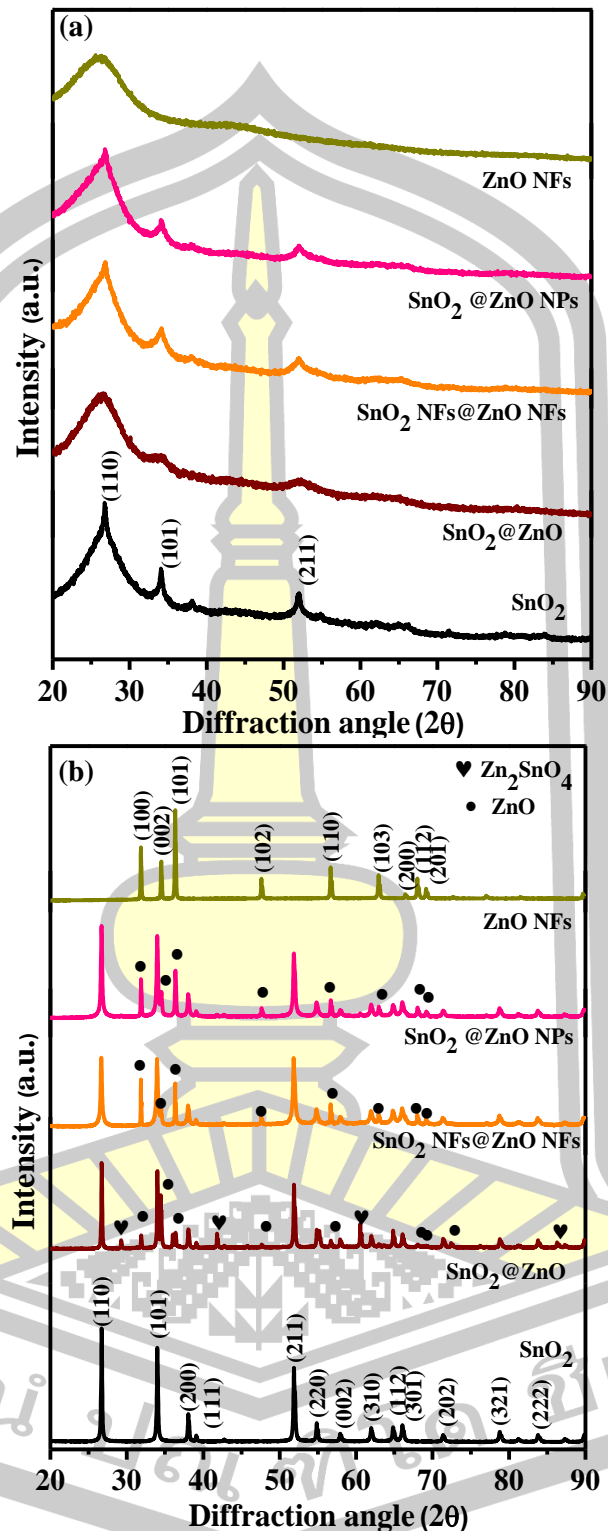
#### 4.1.2.3 ผลการศึกษาการคอมโพสิตของ $\text{SnO}_2@ZnO$ ที่มีวิธีการแตกต่างกันต่อการเกิดเฟสโครงสร้าง และการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างนาโน $\text{SnO}_2$

ผลการศึกษาแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$  ที่เงื่อนไขแตกต่างกัน โดยรูปที่ 4.5 (a) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $ZnO$  บริสุทธิ์ รวมทั้งเส้นใยนาโนเชิงประกอบทั้งสามแบบได้แก่  $\text{SnO}_2@ZnO$ ,  $\text{SnO}_2$  NFs@ $ZnO$  NFs และ  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่า เส้นใยนาโนเชิงประกอบทั้งสามแบบแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $\text{SnO}_2$  ที่ยังไม่สมบูรณ์ เนื่องจากการมีอยู่ของคาร์บอนในตัวอย่าง และไม่มี การตรวจพบเฟสการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่เกี่ยวข้องกับ  $ZnO$  ในตัวอย่าง สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน  $ZnO$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  ที่ไม่มีการตรวจพบเฟสของสารประกอบ  $ZnO$  อาจเป็นผลมาจากการสลายตัวออกไม่หมดของพอลิเมอร์ PAN รวมทั้งคลอไรด์และไนเตรดในสารตั้งต้นที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้มีปริมาณคาร์บอนในตัวอย่างมาก รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จึงแสดงลักษณะอะสัณฐานวิทยาและเห็นได้ว่าเริ่มมีการก่อตัวของโครงสร้างของผลึก แต่ยังไม่เพียงพอต่อการสร้างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $ZnO$  สอดคล้องกับงานวิจัยของ Asokan และคณะ [1] พบว่า พอลิเมอร์และตัวทำละลาย รวมถึงการสลายตัวของ  $Zn$  acetate และ tin chloride สลายตัวออกหมดที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  นำไปสู่เกิดการก่อตัวของโครงสร้างผลึก  $ZnO$ - $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ นอกจากนี้เมื่อเส้นใยนาโนเชิงประกอบทั้งสามแบบแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.5 (b) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $ZnO$  บริสุทธิ์ และเส้นใยนาโนเชิงประกอบทั้งสามแบบได้แก่  $\text{SnO}_2@ZnO$ ,  $\text{SnO}_2$  NFs@ $ZnO$  NFs และ  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $700^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เห็นได้ชัดเจนว่าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$ ,  $\text{SnO}_2$  NFs@ $ZnO$  NFs และ  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ เททระโกนัล สอดคล้องกับระนาบ (110) (101) (200) (111) (211) (220) (002) (310) (112) (301) (202) (321) และ (222) ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 และ  $ZnO$  บริสุทธิ์ สอดคล้องกับระนาบ (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) และ (201) ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 36-1451 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล และมีการตรวจพบเฟสของสารประกอบ  $Zn_2\text{SnO}_4$  ในโครงสร้างผลึกของ  $\text{SnO}_2@ZnO$  สำหรับเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs ที่เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ความบริสุทธิ์ 99.98% พบว่ามีโครงสร้างผลึกคล้ายกับเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$  ซึ่งเตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ความบริสุทธิ์ 99.99% แสดงให้เห็นว่าการเตรียมเส้นใยนาโนจากพอลิเมอร์ PAN ที่มีความบริสุทธิ์แตกต่างกันไม่ส่งผลต่อโครงสร้างผลึกของ  $\text{SnO}_2$  และ  $ZnO$  เมื่อพิจารณาขนาดผลึกจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยอาศัยสมการเดอบาย-เชเรอร์ ตามสมการ 4.1 สำหรับ  $\text{SnO}_2$  พิจารณาที่ระนาบ (110) และ (211) และ  $ZnO$  พิจารณาที่ระนาบ (100) และ (101) แสดงดังตารางที่ 4.4 เห็น

ได้ชัดเจนว่าเส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$  ทั้งสามเงื่อนไขมีขนาดผลึกของ ZnO ใหญ่กว่า  $\text{SnO}_2$  อาจเป็นผลมาจาก ZnO ยับยั้งการเจริญเติบโตของ  $\text{SnO}_2$  ส่งผลให้  $\text{SnO}_2$  มีขนาดผลึกที่เล็กสำหรับเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$  และ ZnO ไม่สามารถพิจารณาขนาดผลึกจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้เนื่องจากไม่มีพีคของสารประกอบออกไซด์ที่ชัดเจน

เมื่อวิเคราะห์ Rietveld refinement ของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$ ,  $\text{SnO}_2$  NFs@ZnO NFs,  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs จากข้อมูล XRD ด้วยการใช้ซอฟต์แวร์ Topas V5.0 ดังแสดงในภาคผนวก ข. หาค่าพารามิเตอร์ทางโครงสร้าง ได้แก่ ค่า  $a$  และ  $c$ ,  $V$ ,  $c/a$ ,  $\rho$  และค่าพารามิเตอร์รีเฟลคต์ ( $R_{wp}$ ,  $R_p$ , GOF) ดังตารางที่ 4.5 พบว่า ค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และ  $c$  ของ  $\text{SnO}_2$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และ  $c$  มาตรฐานของ  $\text{SnO}_2$  JCPDS เลขที่ 41-1445 และที่อุณหภูมิในการแคลไซน์  $700^\circ\text{C}$  ดังตารางที่ 4.6 เส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$  มีค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และ  $c$  ของ  $\text{SnO}_2$  และ ZnO ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 36-1451 ของ ZnO ที่มีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 0.3249$  nm และ  $c = 0.5206$  nm เมื่อพิจารณาอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{SnO}_2$  และ ZnO ในโครงสร้างเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$  ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกันพบว่าในโครงสร้างเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$ ,  $\text{SnO}_2$  NFs@ZnO NFs, และ  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs มีอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{SnO}_2$  เท่ากับ 30.52%, 62.63% และ 43.59% ตามลำดับ และ ZnO เท่ากับ 60.26%, 37.37% และ 56.41% ตามลำดับ นอกจากนี้  $\text{SnO}_2@ZnO$  ที่มีการตรวจพบเฟสโครงสร้างของ  $\text{Zn}_2\text{SnO}_2$  ในตัวอย่างมีอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ของ  $\text{Zn}_2\text{SnO}_2$  เท่ากับ 9.22%

พหุ ประถมศึกษา



รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่เงื่อนไขการคอมโพสิตแตกต่างกันเตรียมจากพอลิเมอร์ PAN แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 400 และ (b) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.4 ขนาดผลึกของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกันเตรียมจากพอลิเมอร์ PAN

ตัวอย่าง	ขนาดผลึก (nm)	
	SnO <sub>2</sub>	ZnO
<b>อิทธิพลของอุณหภูมิการแคลไซน์ 400 °C ในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO</b>		
SnO <sub>2</sub> NFs	10.7	-
SnO <sub>2</sub> @ZnO	-	-
SnO <sub>2</sub> NFs@ZnO NFs	7.8	-
SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs	8.4	-
ZnO NFs	-	-
<b>อิทธิพลของอุณหภูมิการแคลไซน์ 700 °C ในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO</b>		
SnO <sub>2</sub> NFs	48.5	-
SnO <sub>2</sub> @ZnO NFs	61.5	70.7
SnO <sub>2</sub> NFs@ZnO NFs	29.65	121.1
SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs	34.8	65.8
ZnO NFs	-	80.8

ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่แลตทิซ a และ c ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ (V) ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (c/a) ความหนาแน่นของผลึก ( $\rho$ ) ค่าพารามิเตอร์วีเวลล์ (R<sub>wp</sub>, R<sub>p</sub>, GOF) ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C

ตัวอย่าง	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)	V (nm <sup>3</sup> )	c/a	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	GOF
SnO <sub>2</sub> @ZnO	a=b=0.4683 c=0.4038	0.0885(5)	0.8622(7)	40.415	2.97	2.29	1.07
SnO <sub>2</sub> NFs@ZnO NFs	a=b=0.5047(7) c=0.3758(2)	0.0957(6)	0.7449(7)	37.376	3.41	2.58	1.23
SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs	a=b=0.4696(4) c=0.3189(7)	0.0703(5)	0.6791(8)	50.874	3.23	2.47	1.13
ZnO NFs	-	-	-	-	-	-	-

**ตารางที่ 4.6** ค่าคงที่แลตทิซ a และ c ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ (V) ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (c/a) ความหนาแน่นของผลึก ( $\rho$ ) ค่าพารามิเตอร์รีเฟล็กต์ ( $R_{wp}$ ,  $R_p$ , GOF) ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C

ตัวอย่าง	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)	V (nm <sup>3</sup> )	c/a	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$R_{wp}$	$R_p$	GOF	
SnO <sub>2</sub> @ZnO	SnO <sub>2</sub>	a=b=0.4726(5) c=0.3187(4)	0.0712(1)	0.6743(6)	50.262	4.75	3.59	1.62
	ZnO	a=b=0.3245(7) c=0.5199(3)	0.0474(3)	1.6019	34.199	4.75	3.59	1.62
	Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	a=b=c=0.8650	0.6472(1)	1.0	130.801	4.75	3.59	1.62
SnO <sub>2</sub> NFs@ZnO	SnO <sub>2</sub>	a=b=0.4738(2) c=0.3184	0.0714(8)	0.6719(9)	50.070	5.13	3.71	1.46
	ZnO	a=b=0.3304(2) c=0.4930(5)	0.0466(2)	1.4921(9)	34.797	5.13	3.71	1.46
SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs	SnO <sub>2</sub>	a=b=0.4730(7) c=0.3191(1)	0.0714(2)	0.6745(5)	50.114	3.68	2.85	1.32
	ZnO	a=b=0.3247(4) c=0.5224(2)	0.0478(8)	1.6087(3)	50.114	3.68	2.85	1.32
ZnO NPs	a=b=0.2937(6) c=0.5438(1)	0.0406(4)	1.8512	39.914	3.24	2.27	1.76	
ZnO NPs	a=b=0.3212(7) c=0.5185(1)	0.0463(5)	1.6139(4)	34.999	1.93	1.46	1.51	

พหุ ประถมศึกษา



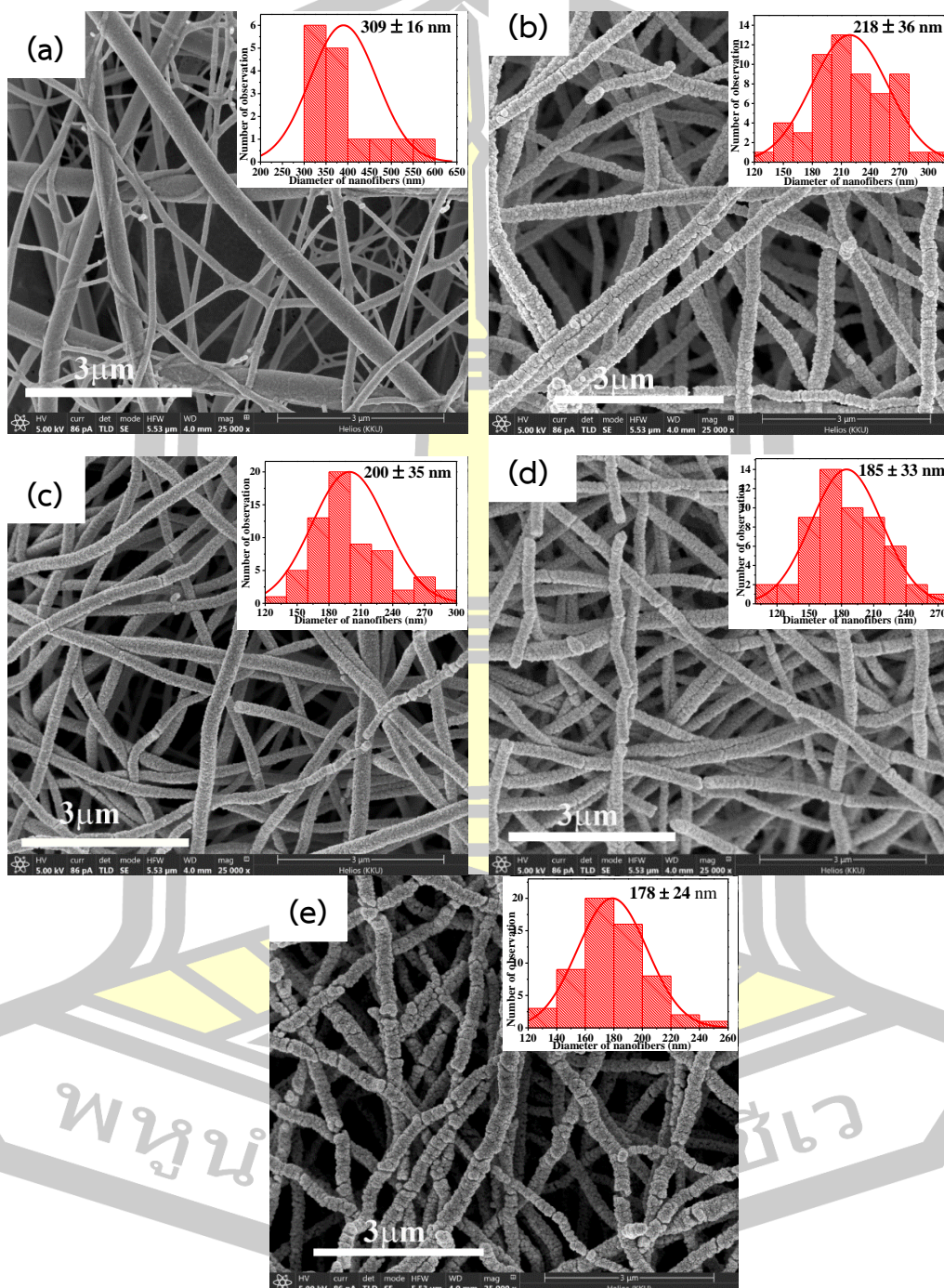
#### 4.1.3 ผลการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยา

การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาและรูปร่างของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ดำเนินการด้วยเทคนิค FE-SEM มีรายละเอียดดังนี้

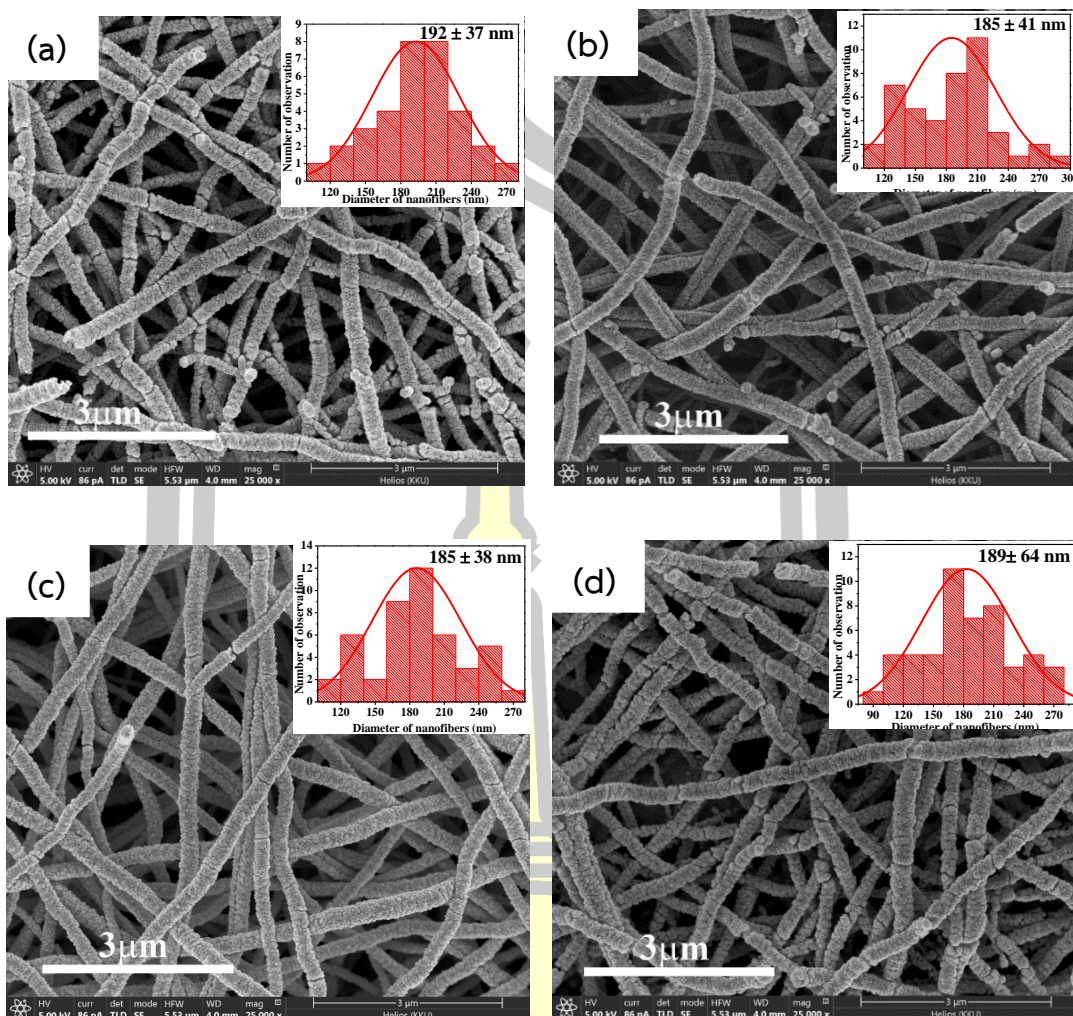
##### 4.1.3.1 การแสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เตรียมจากพอลิเมอร์ PVP

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของ As-spun และเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค FE-SEM ที่กำลังขยาย 25000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.6 ภาพ (a) ภาพ FE-SEM ของ As-spun ที่เตรียมได้ แสดงให้เห็นถึงเส้นใยพอลิเมอร์ที่เกิดจากสารตั้งต้น PVP ที่มีลักษณะของพื้นผิวที่เรียบ และมีการผสมกันของเส้นใยนาโนขนาดใหญ่และขนาดเล็กที่เกิดจากพอลิเมอร์ PVP เมื่อพิจารณาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ As-spun วัดด้วยการใช้ซอฟต์แวร์ Image J จากภาพถ่าย FE-SEM พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของ As-spun มีค่าประมาณ 309 ± 16 nm ดังกราฟฮิสโตแกรม (Histogram) ที่แสดงการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางแบบ Gaussian fitting (ด้านใน) และเมื่อแคลไซน์เส้นใยนาโนที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.6 (b) (c) (d) และ (e) ตามลำดับ เห็นได้ชัดเจนว่าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> มีรูปร่างคล้ายทรงกระบอกที่มีขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอและผสมเข้าด้วยกันเป็นตาข่าย รวมทั้งไม่พบเส้นใยพอลิเมอร์ที่เกิดจากพอลิเมอร์ PVP และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> มีค่าประมาณ 218 ± 39, 200 ± 35, 185 ± 33 และ 178 ± 24 nm แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ เห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นรูปร่างของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ไม่เปลี่ยนแปลงแต่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลง อันเนื่องมาจากการสลายตัวของสารประกอบ PVP ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น และคลอไรด์จากสารตั้งต้นทิน (II) คลอไรด์ ไดไฮเดรต [122] เมื่อเวลาในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นถึง 4 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.7 พบว่ามีการแตกหักของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ที่เด่นชัดขึ้นและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมีขนาดเล็กลงประมาณ 192 ± 37, 185 ± 41, 185 ± 38 และ 189.64 nm ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังรูปที่แทรกด้านในภาพ FE-SEM ดังรูปที่ 4.7 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Jae และคณะ [90] ที่ศึกษากลไกการเจริญเติบโตของเกรนนาโนในเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> พบว่า องค์ประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่ถูกกำจัดออกไปและเกิดผลึกเป็น SnO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิมากกว่า 440 °C และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> มีขนาดเล็กลงเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 6

ชั่วโมง ซึ่งเป็นผลมาจากการสลายตัวของพอลิเมอร์และตัวทำละลายที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการแคลไซน์ ทำให้เส้นใยนาโนหดตัวลง



รูปที่ 4.6 ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) As-spun (b) 400 (c) 600 (d) 500 และ (e) 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และด้านในแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> จากพอลิเมอร์ PVP

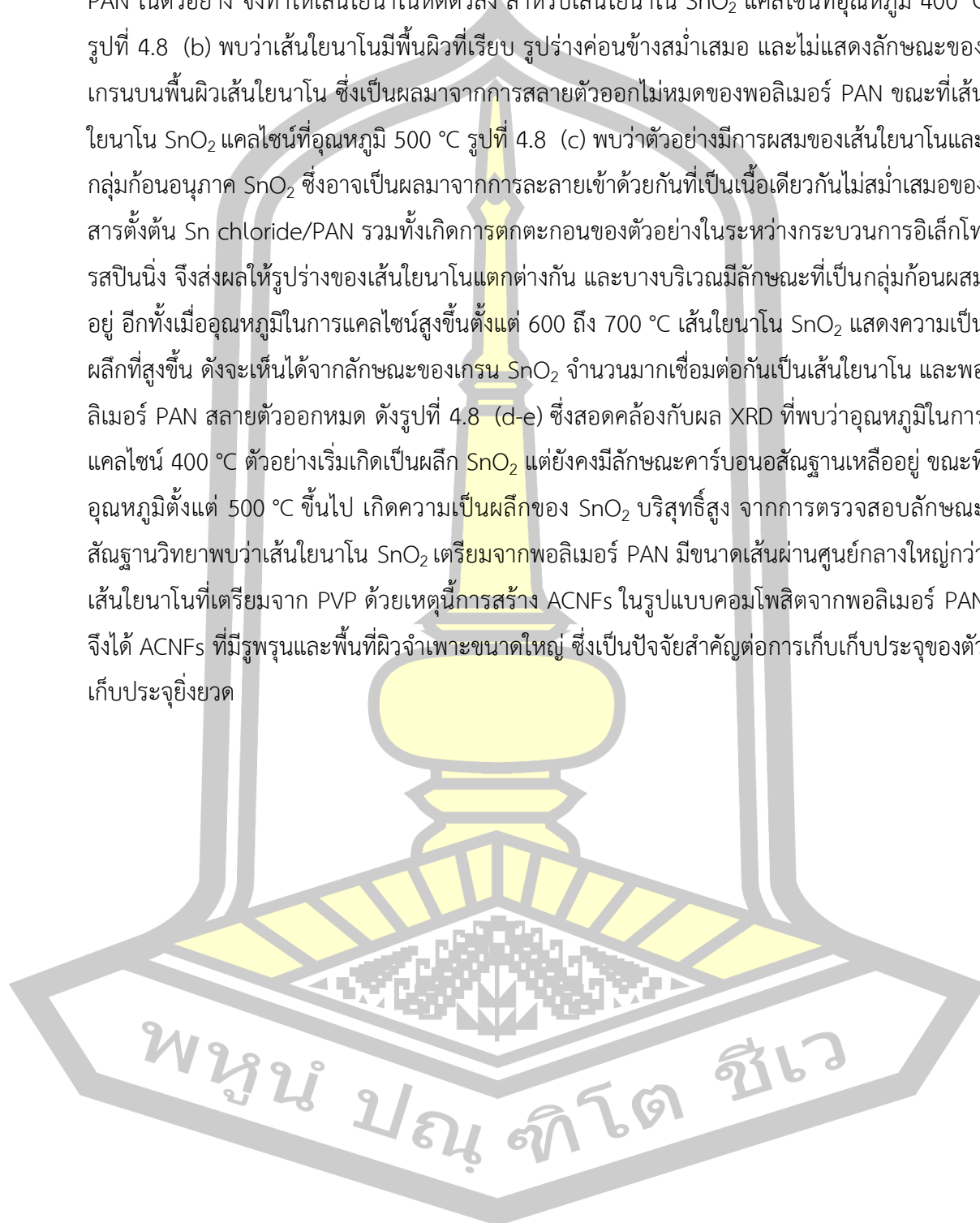


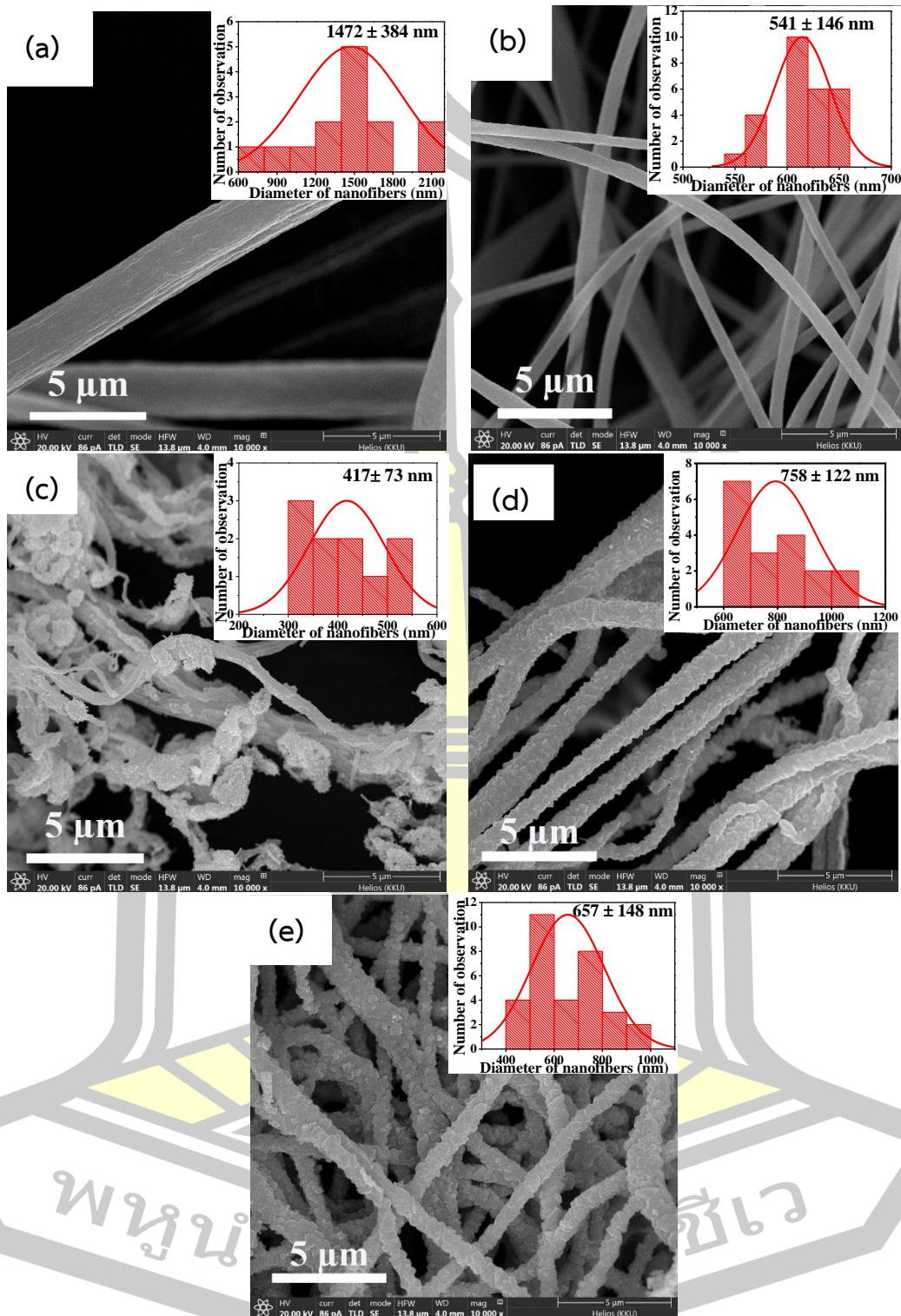
รูปที่ 4.7 ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 400 (b) 500 (c) 600 และ (d) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และด้านในแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> จากพอลิเมอร์ PVP

#### 4.1.3.2 การแสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของ As-spun และ เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่า As-spun (รูปที่ 4.8 (a)) เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN มีลักษณะพื้นผิวที่เรียบ รูปร่างไม่ค่อยสม่ำเสมอ และเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย มีค่าประมาณ 1472 ± 384 nm ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า As-spun ที่เตรียมจากพอลิเมอร์ PVP ดังแสดงในรูปที่ 4.6 (a) และเมื่อให้ความร้อนแก่ As-spun ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> มีขนาดเล็กดังรูปแสดงในรูปที่ 4.8 (b-e) ลงประมาณ 541 ± 146, 417 ± 73, 758 ± 122 และ 657 ± 148 nm ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>

แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C ตามลำดับ อันเนื่องมาจากการสลายตัวของพอลิเมอร์ PAN ในตัวอย่าง จึงทำให้เส้นใยนาโนหดตัวลง สำหรับเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C รูปที่ 4.8 (b) พบว่าเส้นใยนาโนมีพื้นผิวที่เรียบ รูปร่างค่อนข้างสม่ำเสมอ และไม่แสดงลักษณะของเกรนบนพื้นผิวเส้นใยนาโน ซึ่งเป็นผลมาจากการสลายตัวออกไม่หมดของพอลิเมอร์ PAN ขณะที่เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C รูปที่ 4.8 (c) พบว่าตัวอย่างมีการผสมของเส้นใยนาโนและกลุ่มก้อนอนุภาค SnO<sub>2</sub> ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการละลายเข้าด้วยกันที่เป็นเนื้อเดียวกันไม่สม่ำเสมอของสารตั้งต้น Sn chloride/PAN รวมทั้งเกิดการตกตะกอนของตัวอย่างในระหว่างกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง จึงส่งผลให้รูปร่างของเส้นใยนาโนแตกต่างกัน และบางบริเวณมีลักษณะที่เป็นกลุ่มก้อนผสมอยู่ อีกทั้งเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้นตั้งแต่ 600 ถึง 700 °C เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แสดงความเป็นผลึกที่สูงขึ้น ดังจะเห็นได้จากลักษณะของเกรน SnO<sub>2</sub> จำนวนมากเชื่อมต่อกันเป็นเส้นใยนาโน และพอลิเมอร์ PAN สลายตัวออกหมด ดังรูปที่ 4.8 (d-e) ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD ที่พบว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ 400 °C ตัวอย่างเริ่มเกิดเป็นผลึก SnO<sub>2</sub> แต่ยังคงมีลักษณะคาร์บอนอสัณฐานเหลืออยู่ ขณะที่อุณหภูมิตั้งแต่ 500 °C ขึ้นไป เกิดความเป็นผลึกของ SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์สูง จากการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาพบว่าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่าเส้นใยนาโนที่เตรียมจาก PVP ด้วยเหตุนี้การสร้าง ACNFs ในรูปแบบคอมโพสิตจากพอลิเมอร์ PAN จึงได้ ACNFs ที่มีรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะขนาดใหญ่ ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญต่อการเก็บเก็บประจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวด



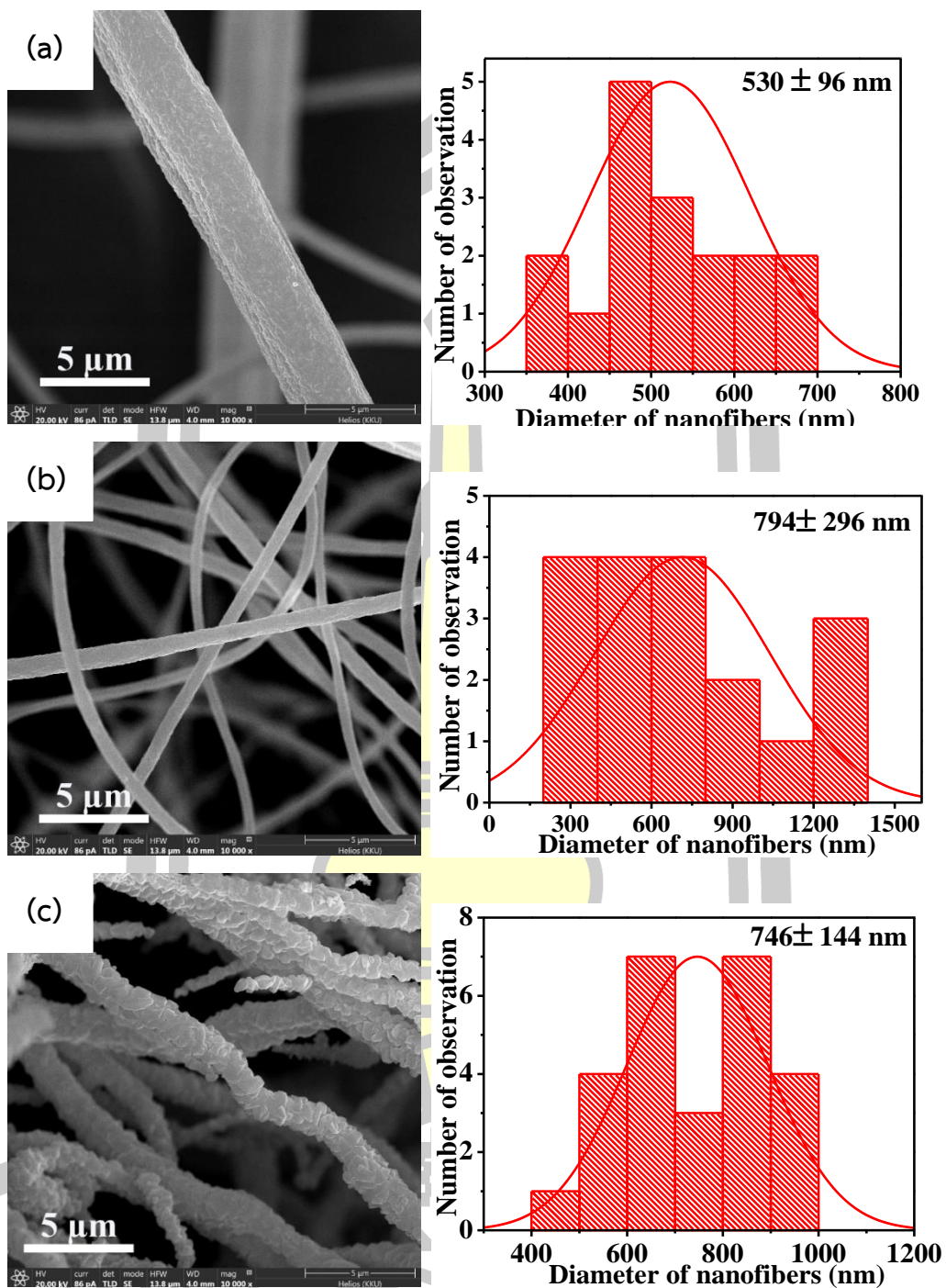


รูปที่ 4.8 ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เคลือบชั้นที่อุณหภูมิต่างกัน (a) As-spun (b) 400 (c) 600 (d) 500 และ (e) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และด้านในแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> จากพอลิเมอร์ PAN

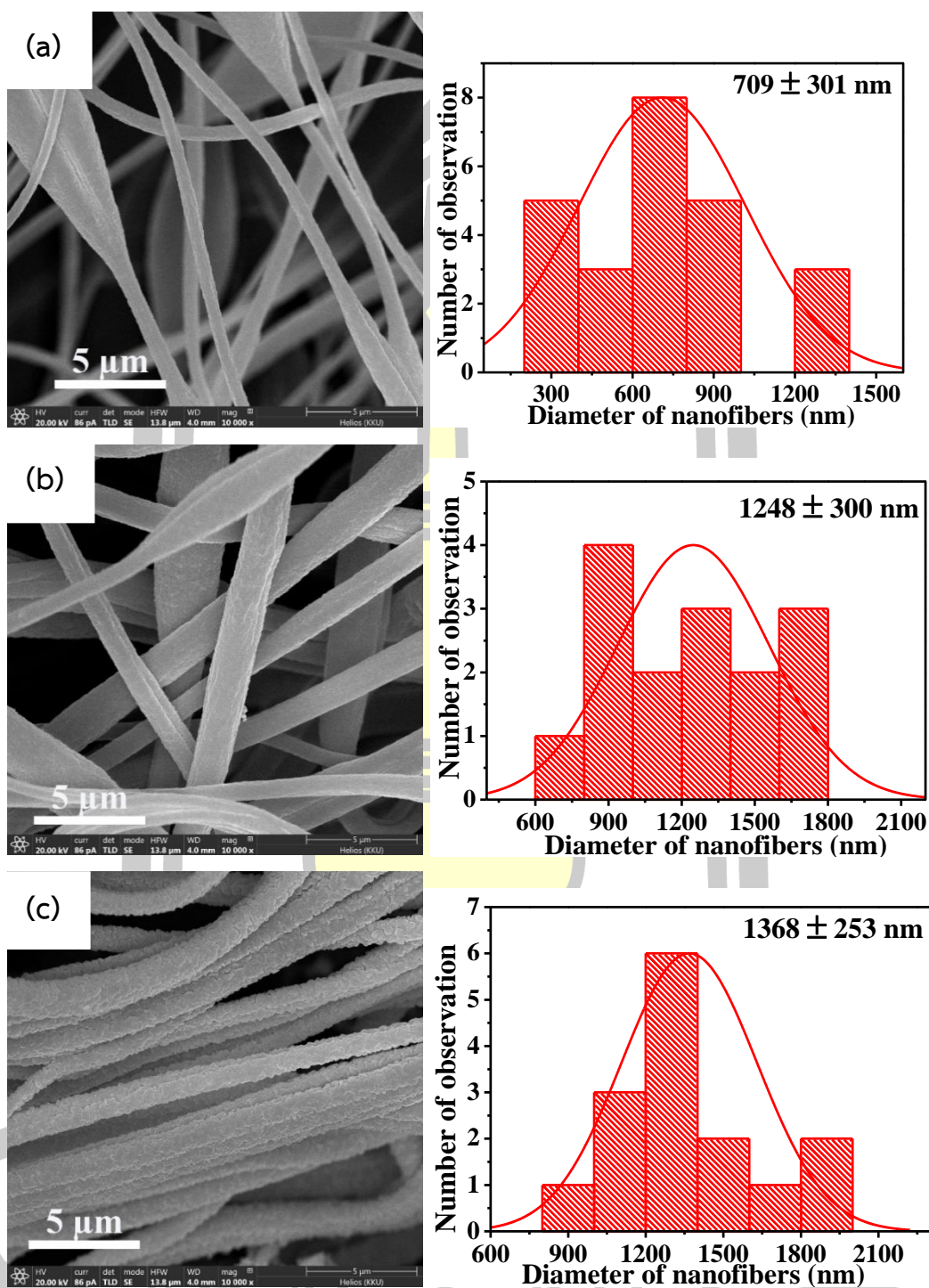
#### 4.1.3.3 การแสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN

การศึกษาอิทธิพลของการเจือ Mn ในปริมาณที่ต่างกัน ต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยเทคนิค FE-SEM แสดงดังรูปที่ 4.9 – 4.10 พบว่า เส้นใยนาโน 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C แสดงลักษณะเส้นใยนาโนที่มีผิวเรียบและขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอ ดังรูปที่ 4.9 (b) และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 700 °C เส้นใยนาโนมีลักษณะเปราะบางและแสดงลักษณะเกรนที่เด่นชัดจำนวนมากเชื่อมต่อกันเป็นเส้นใย ซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นผลึกที่สูงของตัวอย่างรูปที่ 4.9 (c) นอกจากนี้เมื่อพิจารณาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของ As-spun (รูปที่ 4.9 a.) และเส้นใยนาโน 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 700 °C มีค่าประมาณ  $530 \pm 96$ ,  $794 \pm 296$  และ  $746 \pm 144$  nm ตามลำดับ เห็นได้ชัดเจนว่าเส้นใยนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็กลงอันเนื่องมาจากการสลายตัวของพอลิเมอร์ PAN และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโน 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> มีขนาดใกล้เคียงกับเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ อาจเป็นผลมาจากการมี Mn ในปริมาณที่น้อยจึงไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างผลึกและลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> และเมื่อปริมาณการเจือ Mn เพิ่มขึ้นถึง 15 mol% ดังรูปที่ 4.10 พบว่า เส้นใยนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นประมาณ  $709 \pm 301$ ,  $1248 \pm 300$  และ  $1368 \pm 253$  สำหรับ as-spun และ เส้นใยนาโน 15% Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 700 °C ตามลำดับ ซึ่งการเพิ่มขึ้นของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยนาโน 15% Mn doped SnO<sub>2</sub> อาจเป็นผลมาจากการตรวจพบสารประกอบแมกกาไนต์ออกไซด์ Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มีขนาดผลึกใหญ่กว่า SnO<sub>2</sub> จึงส่งผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้น สามารถยืนยันได้จากขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้น ด้วยการวิเคราะห์เทคนิค XRD





รูปที่ 4.9 ภาพ FE-SEM เส้นใยนาโน 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> (a) As-spun และ เส้นใยนาโน 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (b) 400 และ (c) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และภาพฮิสโตแกรมแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> จากพอลิเมอร์ PAN



รูปที่ 4.10 ภาพ FE-SEM เส้นใยนาโน 15% Mn doped  $\text{SnO}_2$  (a) As-spun และ เส้นใยนาโน 15% Mn doped  $\text{SnO}_2$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (b) 400 และ (c) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และภาพฮิสโตแกรมแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน 15% Mn doped  $\text{SnO}_2$  จากพอลิเมอร์ PAN



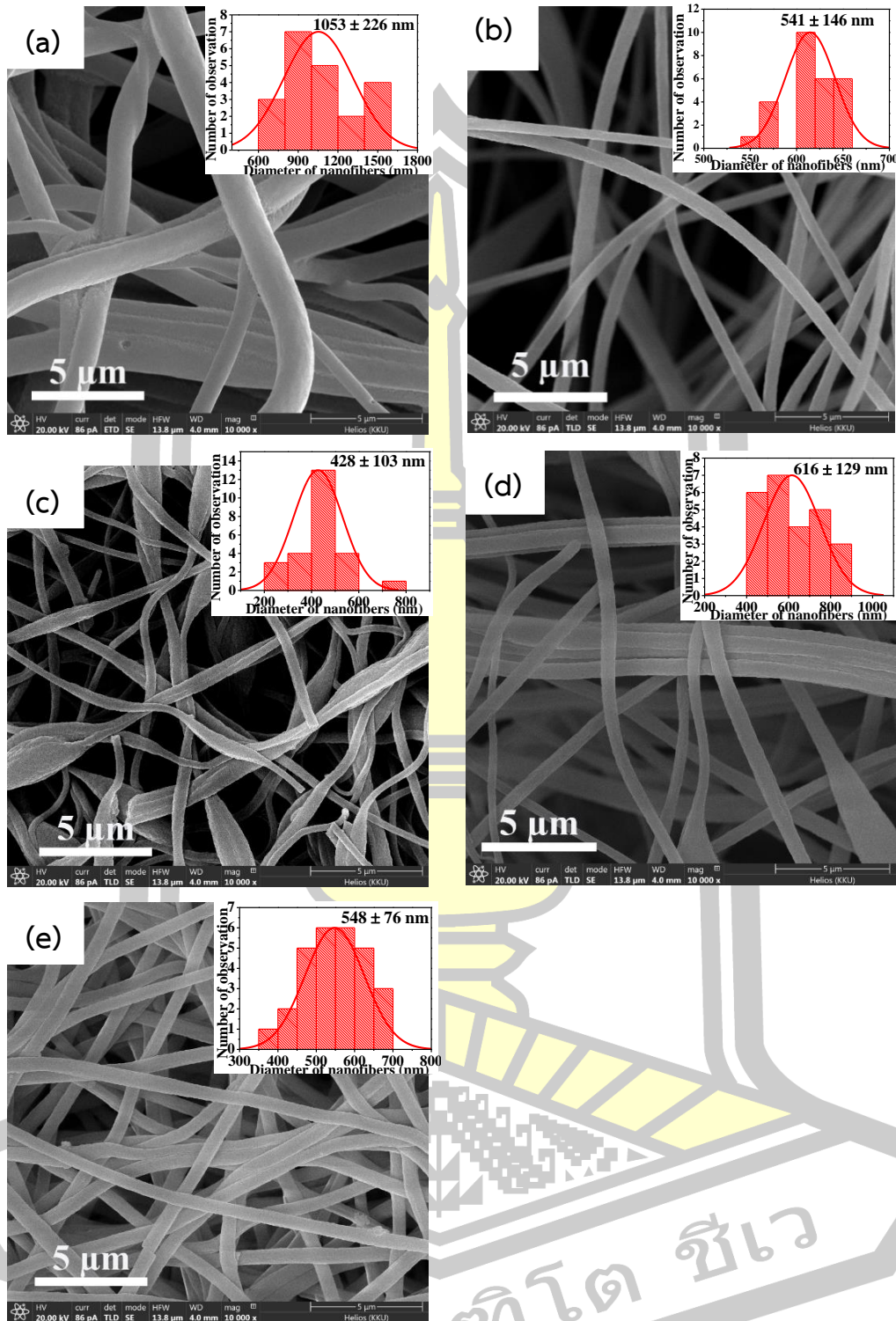
#### 4.1.3.4 ผลการศึกษาการคอมโพสิตของ $\text{SnO}_2@ZnO$ ที่มีวิธีการแตกต่างกันต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโน $\text{SnO}_2$ เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$  ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  ดังรูปที่ 4.11 แสดงให้เห็นถึงเส้นใยนาโนจำนวนมากเชื่อมต่อกันเป็นตาข่าย ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะต่อปริมาตรสูง ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญต่อการมีค่าความจุจำเพาะของวัสดุสูง ภาพ FE-SEM ดังรูปที่ 4.11 (a) ของเส้นใยนาโน  $ZnO$  ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ  $1,053 \pm 226\text{ nm}$  ซึ่งมีความหนากว่าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ  $541 \pm 146\text{ nm}$  เมื่อ  $ZnO$  ถูกรวมเข้าไปในโครงสร้างของ  $\text{SnO}_2$  ผ่านวิธีการคอมโพสิต 3 แบบ แบบแรก เรียกว่า Homogenous  $\text{SnO}_2@ZnO$  ( $\text{SnO}_2@ZnO$ ) จากการผสมสารตั้งต้นทีนคลอไรด์กับซิงค์ไนเตรดอัตราส่วน 1:1 โมล ในพอลิเมอร์ PAN ความบริสุทธิ์ 99.99% ดังรูปที่ 4.11 (c) เห็นได้ว่าตัวอย่างมีรูปร่างไม่ค่อยสม่ำเสมอ และมี beads เกิดขึ้นจำนวนมากในเส้นใย ซึ่งอาจเป็นผลมาจากข้อบกพร่องเนื่องจากกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์โทรมสปีนนิ่ง เช่น สารละลายมีความเข้มข้นต่ำมากจนเกินไป และอัตราการไหลของสารละลายสูง ทำให้การไหลของเส้นใยจากปลายเข็มสู่วัสดุรองรับไม่สม่ำเสมอ จึงมีแนวโน้มในการเกิด bead ในเส้นใยจำนวนมาก อีกทั้ง พอลิเมอร์ PAN กับตัวทำละลาย DMF ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อพิจารณาเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$  มีค่าประมาณ  $428 \pm 103\text{ nm}$  ขณะที่การคอมโพสิตเส้นใยนาโนแบบ  $\text{SnO}_2\text{NFs}@ZnO\text{NFs}$  มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ  $616 \pm 129\text{ nm}$  ที่มีพื้นที่ผิวที่เรียบและเส้นใยมีรูปร่างสม่ำเสมอ แสดงดังรูปที่ 4.11 (d) และเมื่อนำอนุภาคนาโน  $ZnO$  ที่เตรียมได้จากวิธีไฮโดรเทอร์มอลคอมโพสิตกับ  $\text{SnO}_2$  ในอัตราส่วน 1:1 โมล ในรูปแบบ  $\text{SnO}_2@ZnO\text{ NPs}$  สำหรับตัวอย่างคอมโพสิตในเงื่อนไขสุดท้ายนี้ ได้เตรียมในสารละลายพอลิเมอร์ PAN ความบริสุทธิ์ 99.98% ดังรูปที่ 4.11 (e) เห็นได้ชัดเจนว่าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO\text{ NPs}$  มีพื้นที่ผิวที่เรียบที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ  $548 \pm 76\text{ nm}$  และไม่มีการเกิด bead ในเส้นใย ซึ่งแสดงถึงการละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้ดีของสารตั้งต้นและพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย DMF

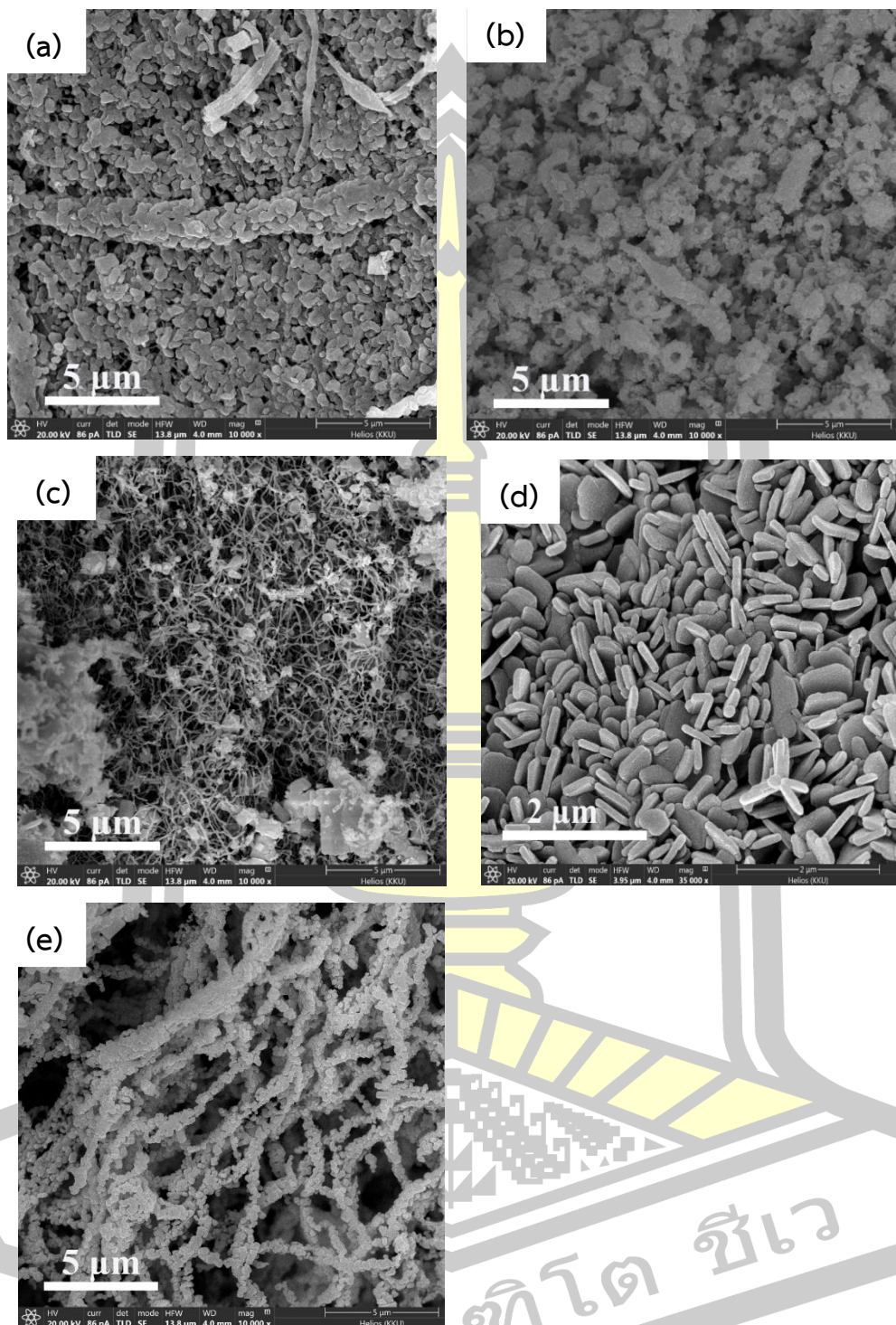
เมื่อเส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$  ทั้ง 3 แบบ ถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  ดังรูปที่ 4.12 พบว่าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$  ทั้ง 3 แบบ แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาและรูปร่างที่แตกต่างกัน และแสดงการเกิดผลิตภัณฑ์ของทั้ง  $\text{SnO}_2$  และ  $ZnO$  ที่มีการสลายตัวออกหมดของพอลิเมอร์ PAN และสารอินทรีย์ต่างๆ สอดคล้องกับการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค XRD รูปที่ 4.12 (a) แสดงภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$  พบว่ามีเกรนขนาดเล็กจำนวนมากปกคลุมบนเส้นใยนาโน ขณะที่เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2\text{NFs}@ZnO\text{NFs}$  (รูปที่ 4.12 (b)) มีลักษณะคล้ายทรงกลมกลวงที่เกิดจากการรวมกันของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $ZnO$  บริสุทธิ์ และสำหรับเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO\text{ NPs}$  ดังรูปที่ 4.12 (c) พบว่ามีการผสมกันของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  และกลุ่มอนุภาคนาโน  $ZnO$  จำนวนมาก

ซึ่งลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโน ZnO ก่อนนำไปคอมโพสิตกับ SnO<sub>2</sub> แสดงดังรูปที่ 4.12 (d) ที่มีลักษณะแบนมีความหนาของแผ่นอยู่ในช่วง 60 - 100 nm และภาพ (e) แสดงภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C ที่มีการแตกหักของเส้นใยที่เด่นชัดกลายเป็นเกรนนาโนขนาดเล็กจำนวนมากเชื่อมต่อกันเป็นเส้นใย จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO เห็นได้ว่าการใช้วิธีการคอมโพสิตที่แตกต่างกัน ส่งผลโดยตรงต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง นำไปสู่การมีค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าที่แตกต่างกัน





รูปที่ 4.11 ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน (a) ZnO, (b) SnO<sub>2</sub>, (c) SnO<sub>2</sub>@ZnO, (d) SnO<sub>2</sub> NFs@ZnO NFs เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.99%) และ (e) SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.98%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C (ภาพด้านในแสดงภาพฮิสโตแกรมแสดงการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยนาโน)



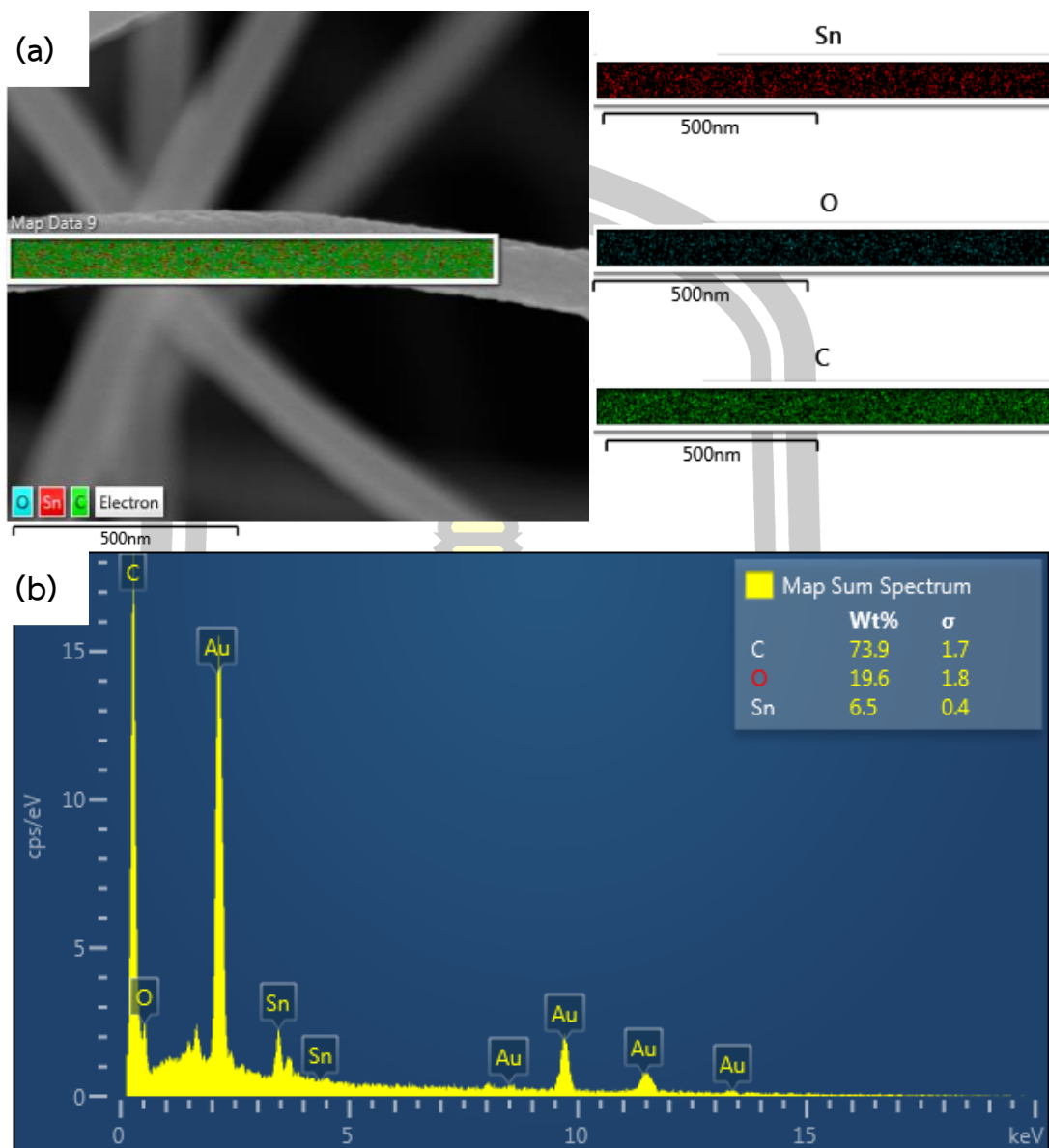
รูปที่ 4.12 ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน (a) SnO<sub>2</sub>@ZnO, (b) SnO<sub>2</sub> NFs@ZnO NFs เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.99%), (c) SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.98%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C (กำลังขยาย 10,000 X), (d) ZnO NPs (กำลังขยาย 35,000 X) และ (e) ZnO NFs ที่กำลังขยาย 10,000 X

#### 4.1.4 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมี

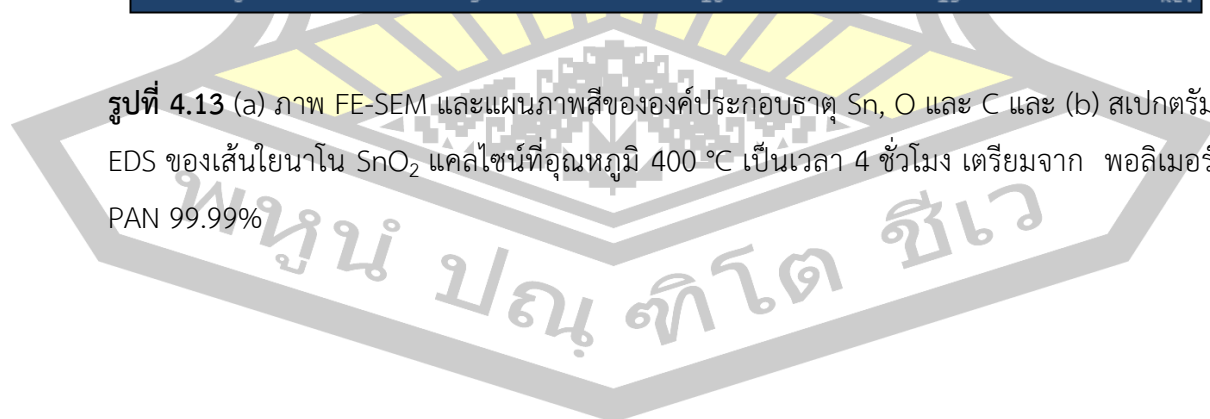
การตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีด้วยการใช้เทคนิค EDS สำหรับเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และ SnO<sub>2</sub>@ZnO แคลไซน์อุณหภูมิ 400 และ 700 °C ได้ทำการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของตัวอย่างแบบแผนภาพสีองค์ประกอบ สามารถอธิบายได้ดังนี้

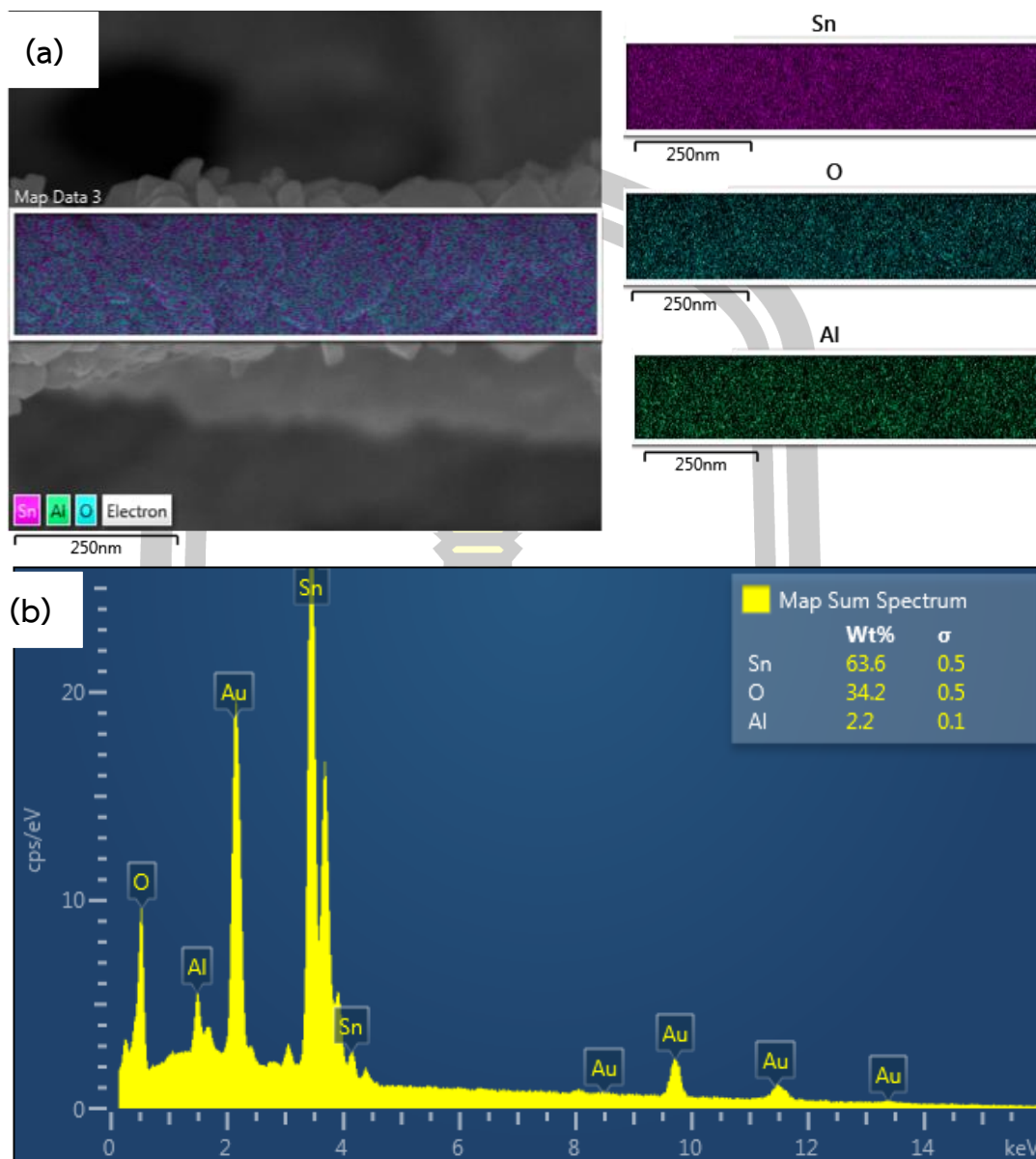
##### 4.1.4.1 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ความบริสุทธิ์ 99.99%

การตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.13 (a) แสดงแผนภาพสีที่มีองค์ประกอบของธาตุ Sn, O และ C กระจายตัวสม่ำเสมอในเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> สามารถยืนยันการมีอยู่ขององค์ประกอบธาตุ Sn, O และ C ได้จากสเปกตรัม EDS ดังรูปที่ 4.13 (b) ซึ่งการมีอยู่ขององค์ประกอบธาตุ Sn และ O แสดงให้เห็นถึงการเกิดผลึกของ SnO<sub>2</sub> ในตัวอย่างที่มี องค์ประกอบธาตุ Sn และ O ในปริมาณที่น้อย เนื่องจากมีองค์ประกอบของธาตุ C ในปริมาณที่มากในตัวอย่าง เป็นผลมาจากการสลายตัวออกไม่หมดของพอลิเมอร์ PAN ที่ใช้เตรียมตัวอย่างจึงส่งผลให้ตัวอย่างมีความเป็นผลึกที่ไม่สมบูรณ์ สอดคล้องกับผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ที่พบว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ตัวอย่าง 400 °C เริ่มมีการก่อตัวของโครงสร้างผลึก SnO<sub>2</sub> ที่มีพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไม่คมชัด สำหรับตำแหน่งพีค Au ที่พบในสเปกตรัม EDS มาจากทองที่ใช้เคลือบตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ และเมื่อตัวอย่างถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงถึง 700 °C ดังรูปที่ 4.14 พบว่ามีองค์ประกอบของธาตุ Sn และ O มีจำนวนมากกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> และมีองค์ประกอบของธาตุ Al กระจายตัวบนพื้นผิวตัวอย่าง ดังรูปที่ 4.14 (a) ซึ่งการมีอยู่ขององค์ประกอบ Al มาจากอะลูมิเนียมฟอยที่ใช้เป็นวัสดุเก็บสะสมเส้นใยในระหว่างกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง แต่มีการกระจายตัวน้อยมากบนพื้นผิวเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เมื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของ SnO<sub>2</sub> ด้วยเทคนิค XRD จึงไม่พบพีคของสิ่งเจือปนในตัวอย่าง และจากสเปกตรัม EDS ดังรูปที่ 4.14 (d) แสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ขององค์ประกอบธาตุ Sn และ O ในปริมาณที่มาก ซึ่งบ่งบอกถึงการเกิดผลึกที่ดีของ SnO<sub>2</sub> อีกทั้งไม่มีการตรวจพบองค์ประกอบของธาตุ C ในตัวอย่าง



รูปที่ 4.13 (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, O และ C และ (b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจาก พอลิเมอร์ PAN 99.99%

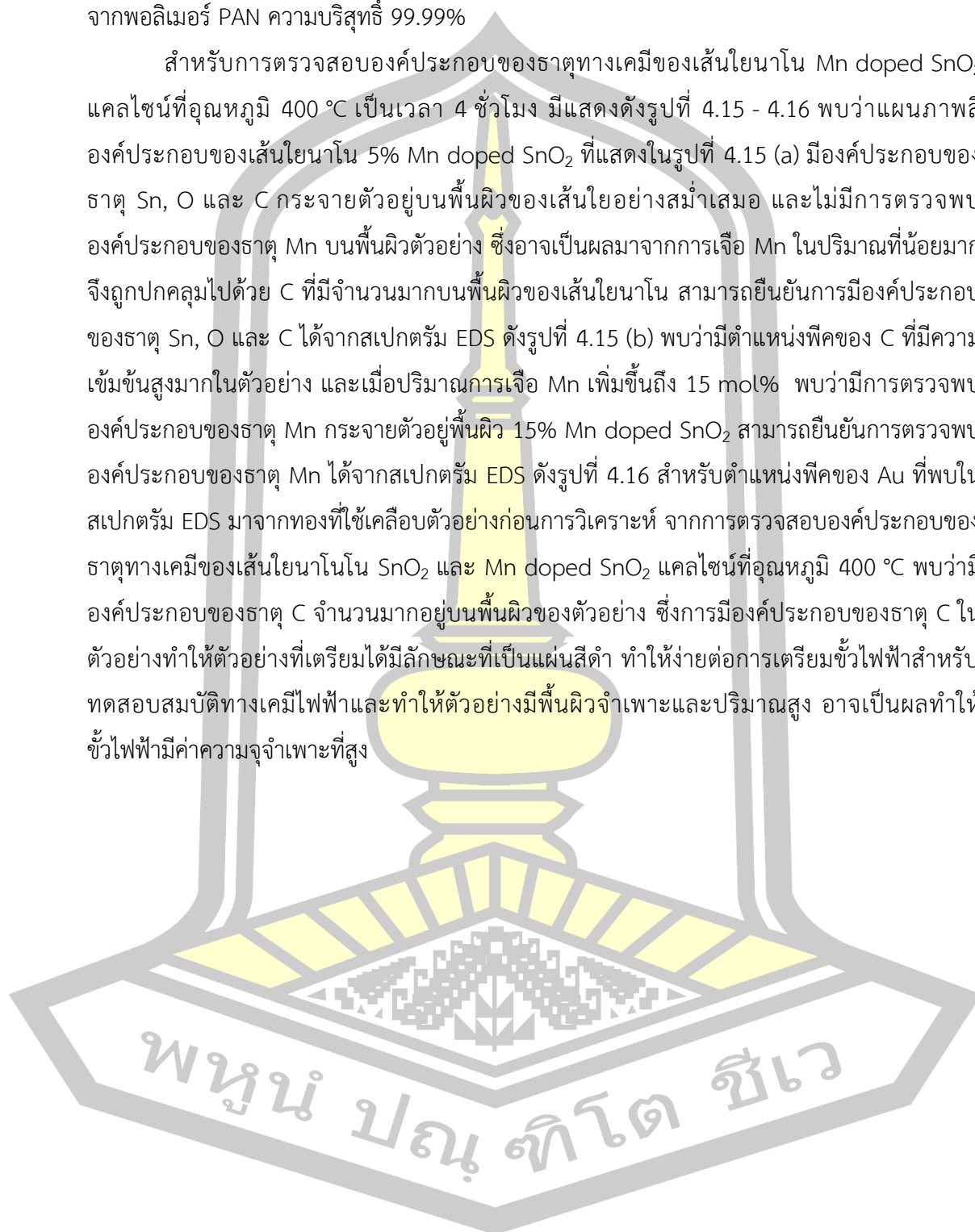




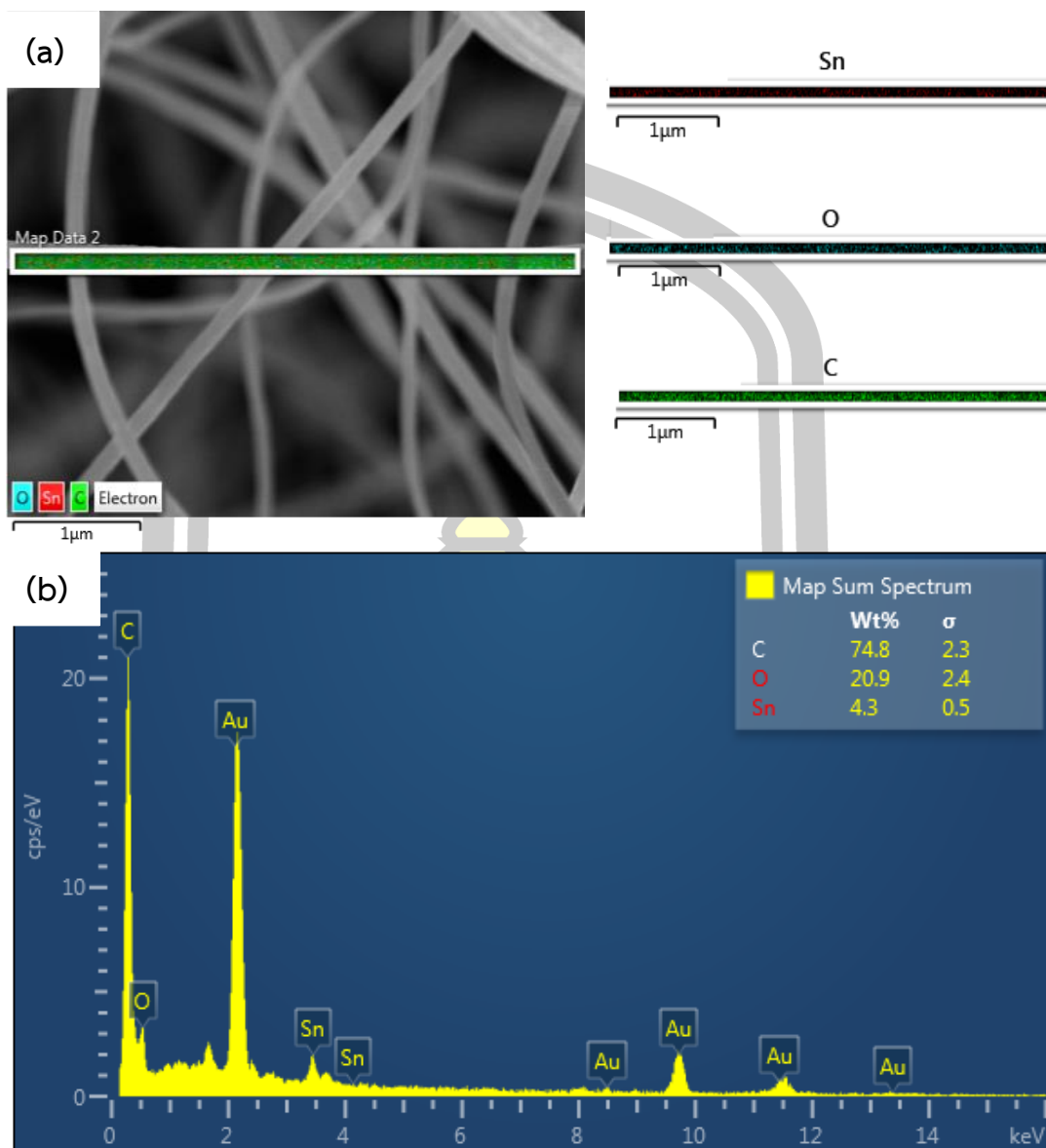
รูปที่ 4.14 (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, O และ Al และ (b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจาก พอลิเมอร์ PAN 99.99%

4.1.4.2 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ความบริสุทธิ์ 99.99%

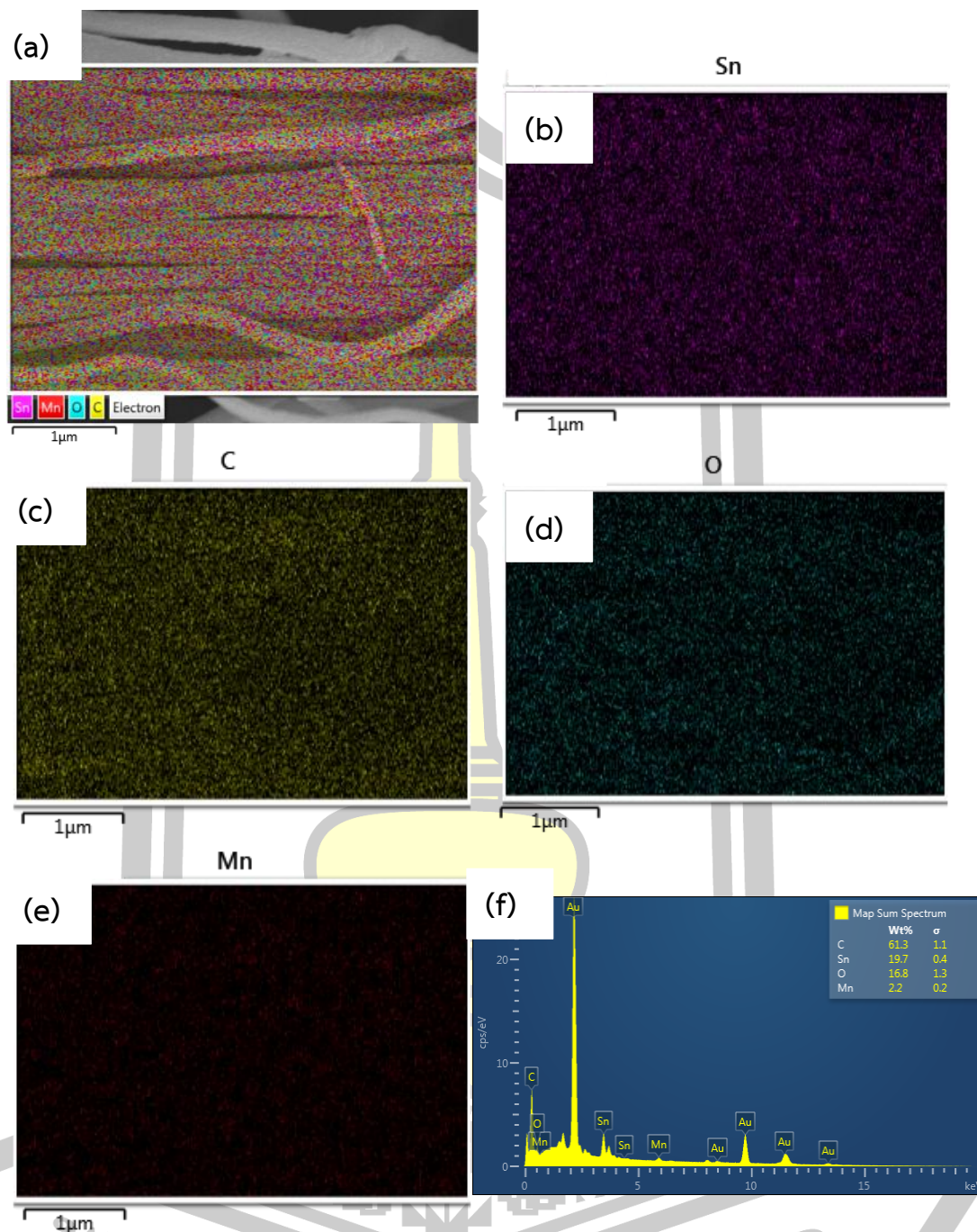
สำหรับการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีแสดงดังรูปที่ 4.15 - 4.16 พบว่าแผนภาพสเปกตรัมองค์ประกอบของเส้นใยนาโน 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> ที่แสดงในรูปที่ 4.15 (a) มีองค์ประกอบของธาตุ Sn, O และ C กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของเส้นใยอย่างสม่ำเสมอ และไม่มีการตรวจพบองค์ประกอบของธาตุ Mn บนพื้นผิวดตัวอย่าง ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเจือ Mn ในปริมาณที่น้อยมาก จึงถูกปกคลุมไปด้วย C ที่มีจำนวนมากบนพื้นผิวของเส้นใยนาโน สามารถยืนยันการมีองค์ประกอบของธาตุ Sn, O และ C ได้จากสเปกตรัม EDS ดังรูปที่ 4.15 (b) พบว่ามีตำแหน่งพีคของ C ที่มีความเข้มสูงมากในตัวอย่าง และเมื่อปริมาณการเจือ Mn เพิ่มขึ้นถึง 15 mol% พบว่ามีการตรวจพบองค์ประกอบของธาตุ Mn กระจายตัวอยู่บนพื้นผิว 15% Mn doped SnO<sub>2</sub> สามารถยืนยันการตรวจพบองค์ประกอบของธาตุ Mn ได้จากสเปกตรัม EDS ดังรูปที่ 4.16 สำหรับตำแหน่งพีคของ Au ที่พบในสเปกตรัม EDS มาจากทองที่ใช้เคลือบตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ จากการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> และ Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C พบว่ามีองค์ประกอบของธาตุ C จำนวนมากอยู่บนพื้นผิวของตัวอย่าง ซึ่งการมีองค์ประกอบของธาตุ C ในตัวอย่างทำให้ตัวอย่างที่เตรียมได้มีลักษณะที่เป็นแผ่นสีดำ ทำให้ง่ายต่อการเตรียมขั้วไฟฟ้าสำหรับทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและทำให้ตัวอย่างมีพื้นผิวจำเพาะและปริมาณสูง อาจเป็นผลทำให้ขั้วไฟฟ้ามี่ค่าความจุจำเพาะที่สูง







รูปที่ 4.15 (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, O และ C และ (b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN 99.99%

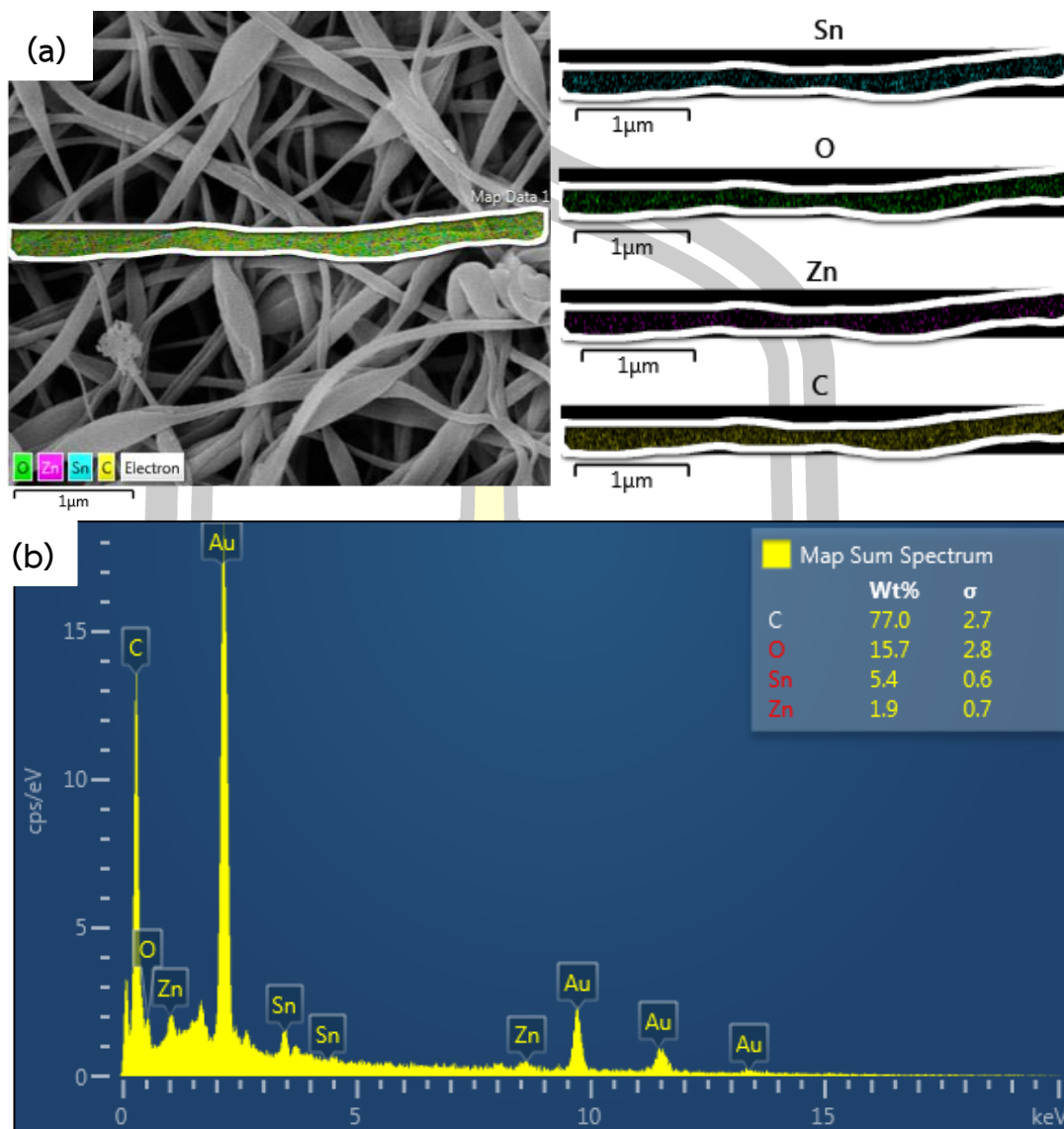


รูปที่ 4.16 (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn (b), C (c), O (d) และ Mn (e) และ (f) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน 15% Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN 99.99%

#### 4.1.4.3 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ $\text{SnO}_2@ZnO$ ที่เงื่อนไขการคอมโพสิตแตกต่างกัน

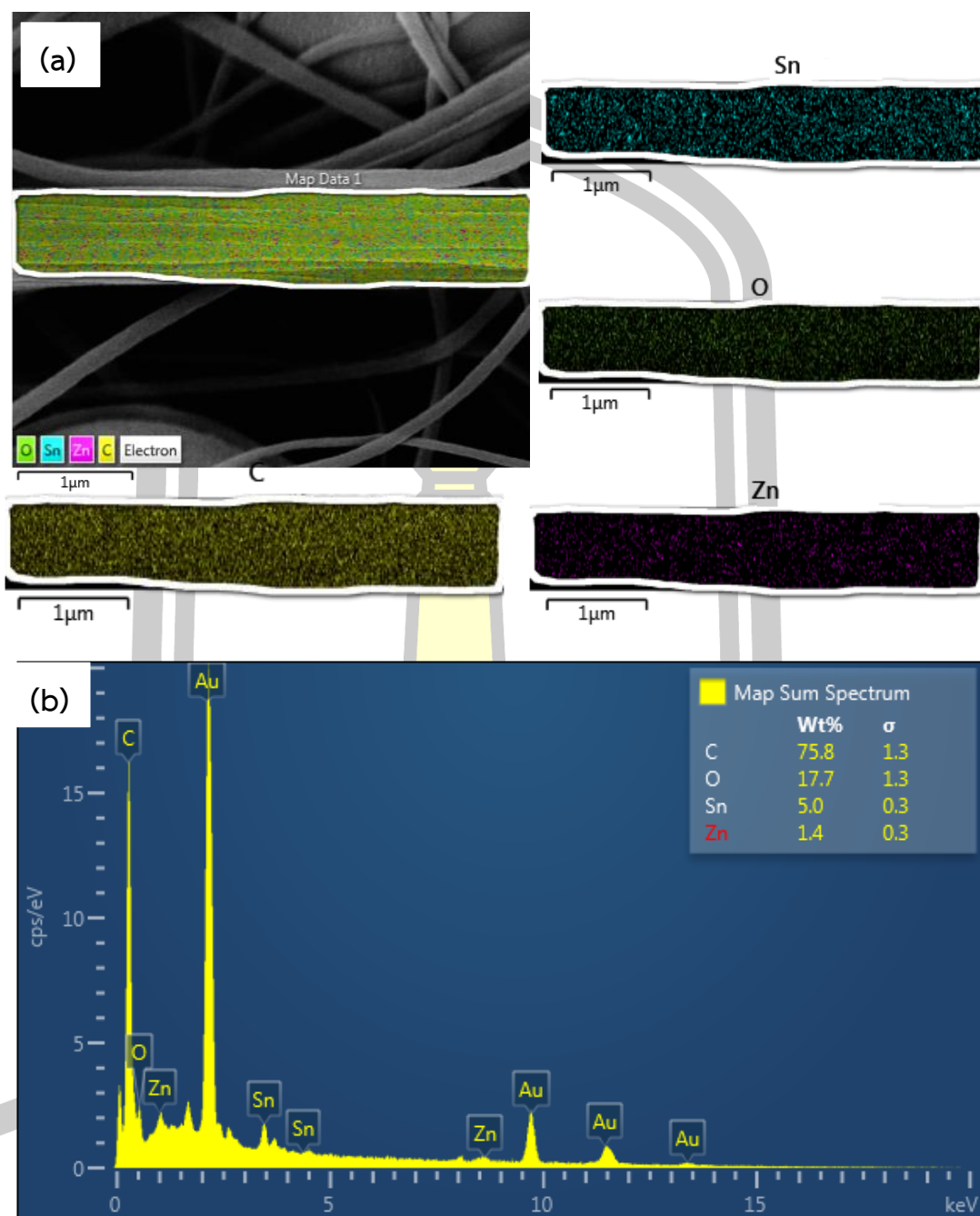
การตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมี ด้วยเทคนิค EDS ได้ตรวจสอบแบบแผนภาพสเปกตรัมขององค์ประกอบ โดยเลือกบริเวณที่เส้นใยเรียงตัวกันอย่างหนาแน่น เพื่อไม่ให้ได้องค์ประกอบของธาตุ C จากคาร์บอนเทปที่ใช้ติดตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ แสดงดังรูปที่ 4.17 – 4.19 สำหรับเส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$ ,  $\text{SnO}_2$  NFs@  $ZnO$  NFs และ  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  พบว่าทุกตัวอย่างมีองค์ประกอบของธาตุ Sn, O, Zn และ C กระจายอยู่บนพื้นผิวเส้นใย สำหรับรูปที่ 4.20 แสดงแผนภาพสเปกตรัมของเส้นใยนาโน  $ZnO$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  พบว่ามีองค์ประกอบของธาตุ Zn และ O กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของเส้นใยนาโน  $ZnO$  เพียงเล็กน้อย ขณะที่มีการตรวจพบองค์ประกอบของธาตุ C อยู่บนพื้นผิวของเส้นใยนาโนเป็นจำนวนมากดังแสดงในสเปกตรัม EDS ซึ่งเป็นผลมาจากการสลายตัวออกไม่หมดของพอลิเมอร์ PAN ที่อุณหภูมิต่ำ และการเกิดผลึกที่ไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึก  $ZnO$  จึงเป็นเหตุผลให้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ไม่แสดงพีคของโครงสร้างใดในตัวอย่าง มีเพียงพีคอสัณฐานของคาร์บอน



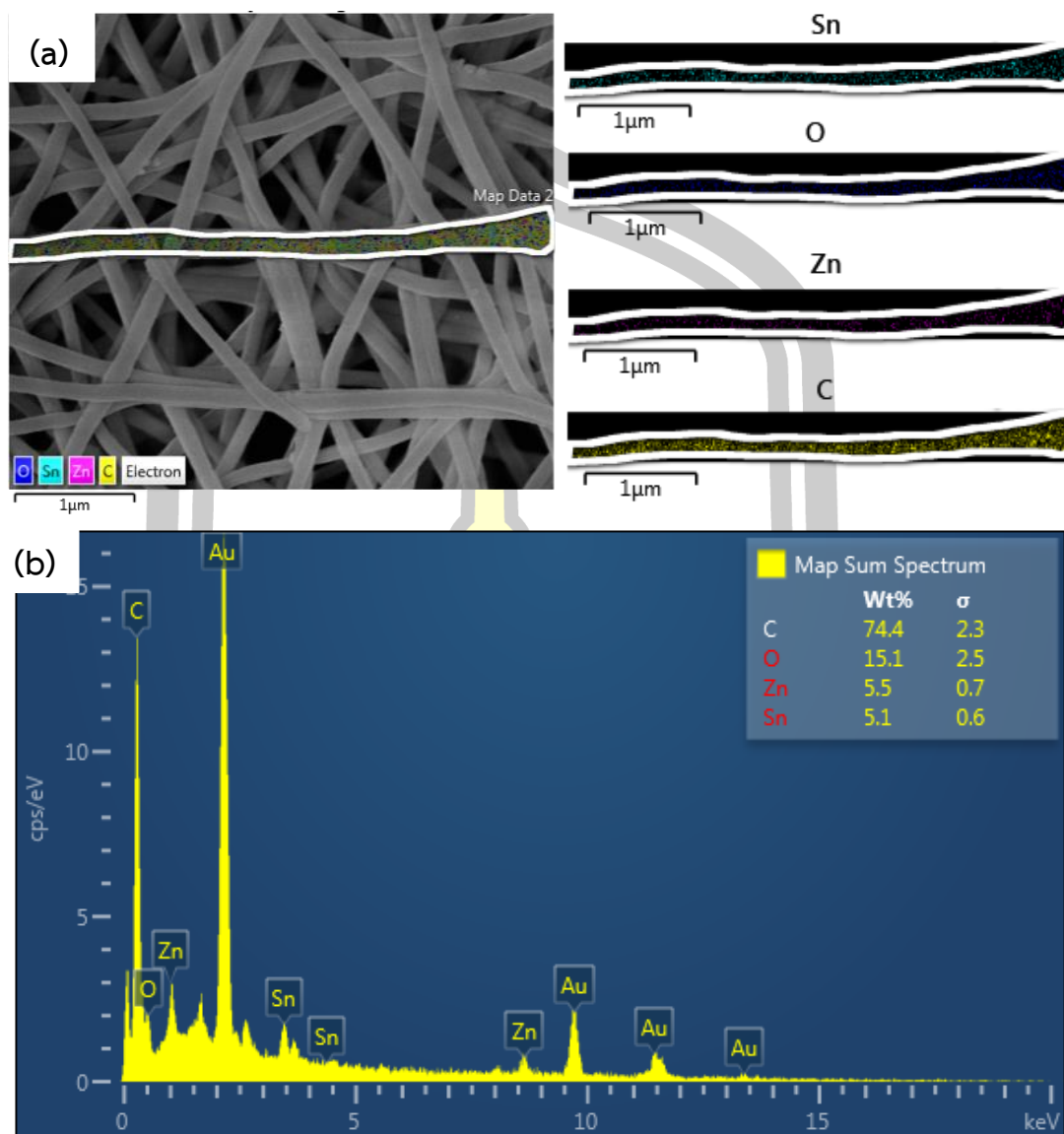


รูปที่ 4.17 (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, O, Zn และ C และ ภาพ (b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN 99.99%

พหุบัณฑิต ชีวะ

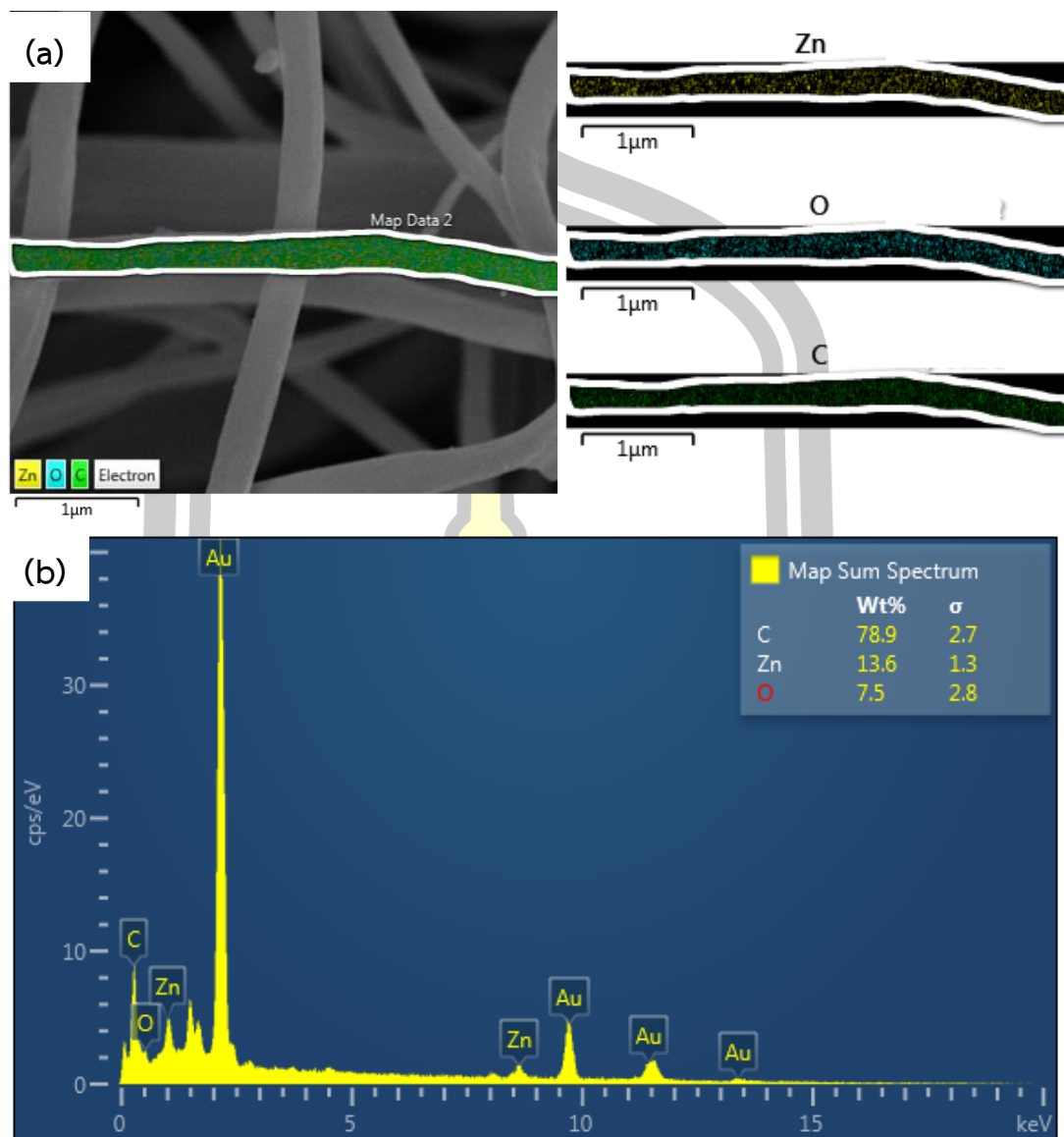


รูปที่ 4.18 (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, O, Zn และ C และ ภาพ (b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> NFs @ZnO NFs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN 99.99%



รูปที่ 4.19 (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, O, Zn และ C และ ภาพ (b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN 99.98%

พหุบัณฑิต ชีวะ



รูปที่ 4.20 (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Zn, O และ C และ ภาพ (b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN 99.99%

พหุ ประถมศึกษา

#### 4.1.5 ผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมี

การศึกษาพันธะและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR โดยได้ดำเนินการส่องผ่านแสงในช่วงเลขคลื่น (Wave number)  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  ที่ทำให้เกิดการสั่นของพันธะเคมีภายในโมเลกุล โดยการสั่นของโมเลกุลจะสร้างพันธะที่แตกต่างกันหรือที่เรียกว่าหมู่ฟังก์ชัน (Function group) ซึ่งในวัสดุแต่ละตัวจะมีหมู่ฟังก์ชันที่เฉพาะตัว ที่มีการดูดกลืนพลังงานที่เลขคลื่นต่างๆ โดยตำแหน่งของเลขคลื่นที่เกิดการสั่นเป็นตำแหน่งของการดูดกลืนแสงในช่วงแสงอินฟราเรด ซึ่งสเปกตรัมการสั่นนั้นสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับโมเลกุลของวัสดุที่แน่นอน ดังนั้นเทคนิค FT-IR จึงเป็นเทคนิคที่เหมาะสมสำหรับการใช้ตรวจสอบพันธะและหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุล ในการศึกษาพันธะและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$ , เส้นใยนาโน Mn doped  $\text{SnO}_2$  (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และเส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$  แคลไซน์อุณหภูมิ 400 และ  $700\text{ }^\circ\text{C}$  มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

##### 4.1.5.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีเมื่อเตรียมเส้นใยนาโน $\text{SnO}_2$ ด้วยวิธี

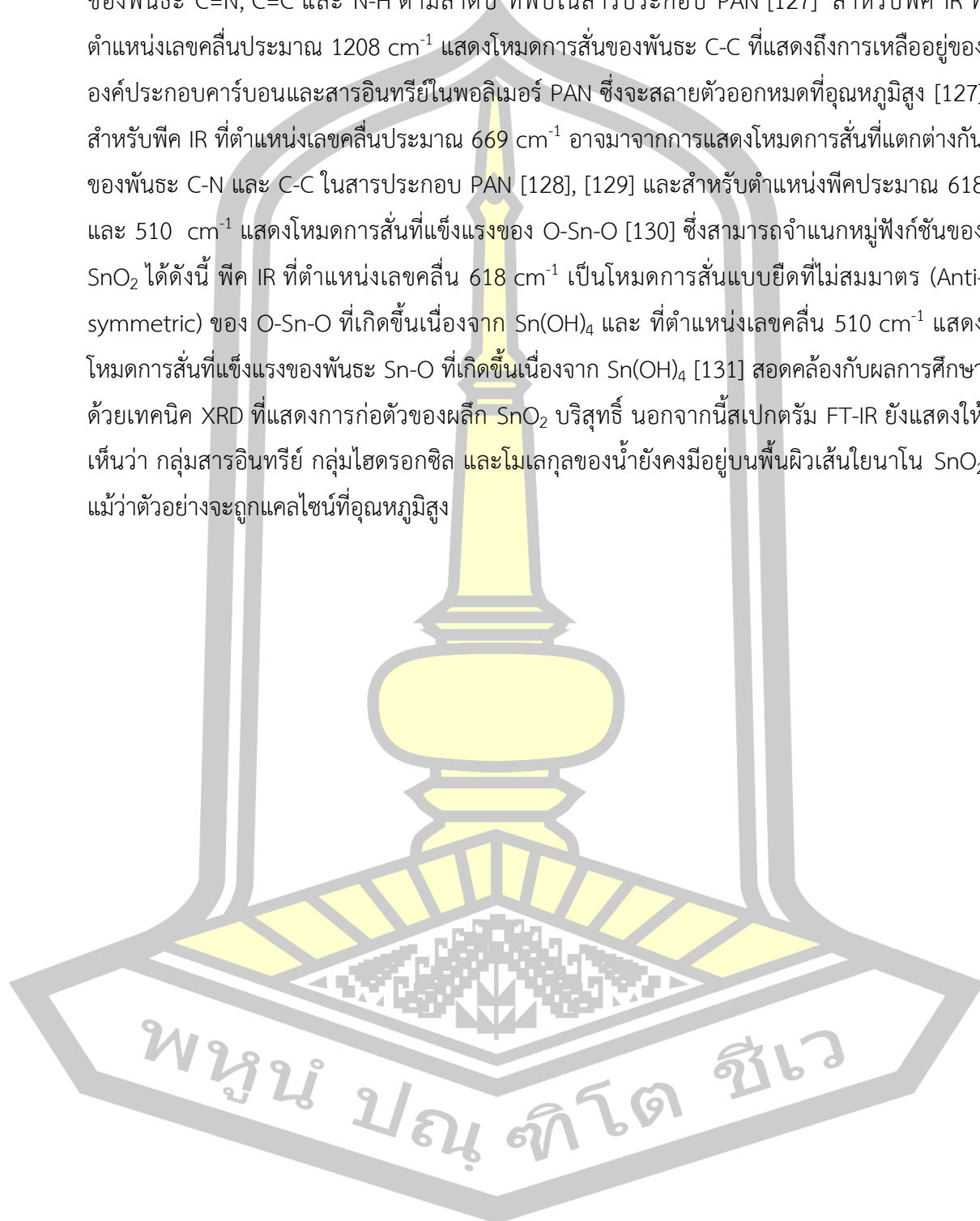
อิเล็กโตรสปินนิ่งที่มีพอลิเมอร์ในการเตรียมและอุณหภูมิในการแคลไซน์สารตัวอย่างแตกต่างกัน

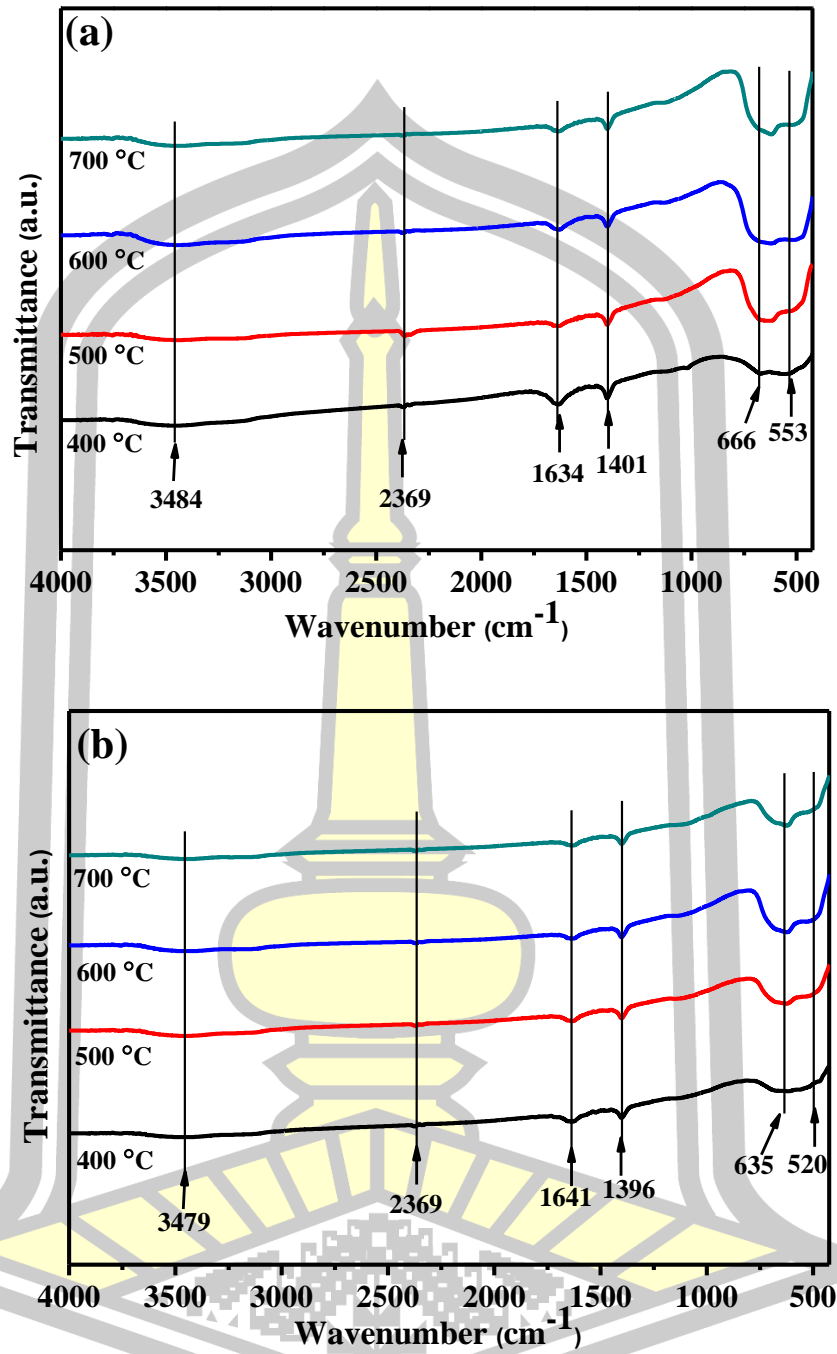
สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  ในช่วงความยาวคลื่น  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  แสดงดังรูปที่ 4.21 (a) และ (b) พบว่าสเปกตรัม FT-IR แสดงลักษณะที่คล้ายกันของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ  $700\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PVP โดยแถบการดูดกลืนในช่วงเลขคลื่น  $3477-3484$  และ  $1634-1641\text{ cm}^{-1}$  แสดงโหมดการสั่นแบบยืดของกลุ่ม O-H เนื่องจากดูดซับน้ำที่พื้นผิวของเส้นใยนาโน [123], [124] สำหรับแถบการดูดกลืนที่ประมาณ  $2369$  และ  $1396-1401\text{ cm}^{-1}$  แสดงโหมดการสั่นของกลุ่ม C-H และ กลุ่ม C=O ตามลำดับในสารประกอบ PVP [125] และโหมดการสั่นที่  $635-666$  และ  $520-553\text{ cm}^{-1}$  แสดงลักษณะที่เฉพาะเจาะจงของพันธะระหว่าง Sn กับ O ที่เป็นหมู่ฟังก์ชันของ  $\text{SnO}_2$

สำหรับเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ  $700\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ดังรูปที่ 4.22 ที่แสดงลักษณะของสเปกตรัม FT-IR ของพอลิเมอร์ PAN เห็นได้ว่าสเปกตรัม FT-IR แสดงลักษณะการสั่นของพันธะภายในโมเลกุลแตกต่างจากพอลิเมอร์ PVP โดยพบว่าที่พิกัด IR ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ  $3195\text{ cm}^{-1}$  แสดงการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H ของกลุ่มไฮดรอกซิล และที่ตำแหน่งประมาณ  $1647\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับการสั่นแบบบิดของพันธะ O-H ซึ่งการตรวจพบพิกัด IR ทั้งสองตำแหน่งเลขคลื่นนี้เกิดขึ้นเนื่องจากการดูดซับน้ำบนพื้นผิวของโครงสร้างเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  [123], [124] ขณะที่ตำแหน่งพิกัด IR ประมาณ  $2376$  และ  $1407\text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นแบบยืดของพันธะ C-H และ C=C ตามลำดับซึ่งแสดงให้เห็นถึงการดูดซับและอันตรกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ (Asmospheric carbon dioxide) กับน้ำ [126] สำหรับพิกัด IR ที่

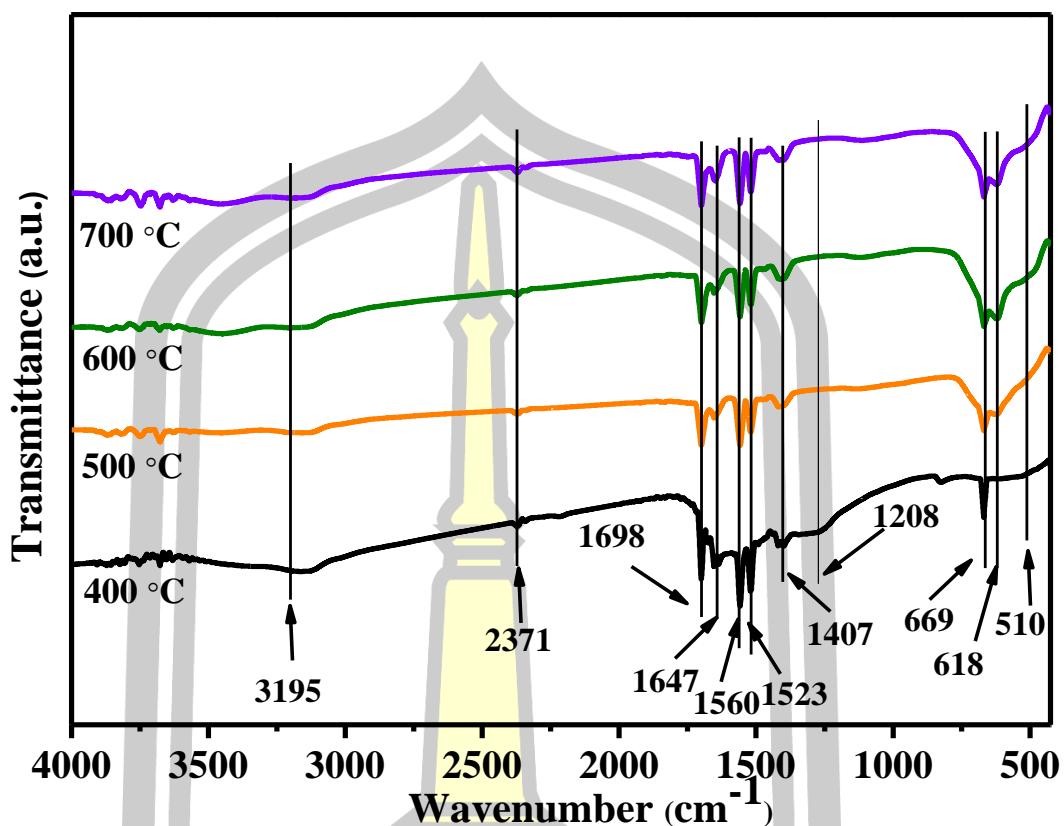


ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1698, 1560 และ 1523  $\text{cm}^{-1}$  แสดงโหมดการสั่นที่สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ C=N, C=C และ N-H ตามลำดับ ที่พบในสารประกอบ PAN [127] สำหรับพีก IR ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1208  $\text{cm}^{-1}$  แสดงโหมดการสั่นของพันธะ C-C ที่แสดงถึงการเหลืออยู่ขององค์ประกอบคาร์บอนและสารอินทรีย์ในพอลิเมอร์ PAN ซึ่งจะสลายตัวออกหมดที่อุณหภูมิสูง [127] สำหรับพีก IR ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 669  $\text{cm}^{-1}$  อาจมาจากการแสดงโหมดการสั่นที่แตกต่างกันของพันธะ C-N และ C-C ในสารประกอบ PAN [128], [129] และสำหรับตำแหน่งพีกประมาณ 618 และ 510  $\text{cm}^{-1}$  แสดงโหมดการสั่นที่แข็งแรงของ O-Sn-O [130] ซึ่งสามารถจำแนกหมู่ฟังก์ชันของ  $\text{SnO}_2$  ได้ดังนี้ พีก IR ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 618  $\text{cm}^{-1}$  เป็นโหมดการสั่นแบบยืดที่ไม่สมมาตร (Anti-symmetric) ของ O-Sn-O ที่เกิดขึ้นเนื่องจาก  $\text{Sn(OH)}_4$  และ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 510  $\text{cm}^{-1}$  แสดงโหมดการสั่นที่แข็งแรงของพันธะ Sn-O ที่เกิดขึ้นเนื่องจาก  $\text{Sn(OH)}_4$  [131] สอดคล้องกับผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRD ที่แสดงการก่อตัวของผลึก  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ นอกจากนี้สเปกตรัม FT-IR ยังแสดงให้เห็นว่า กลุ่มสารอินทรีย์ กลุ่มไฮดรอกซิล และโมเลกุลของน้ำยังคงมีอยู่บนพื้นผิวเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  แม้ว่าตัวอย่างจะถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง





รูปที่ 4.21 สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา (a) 2 และ (b) 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PVP



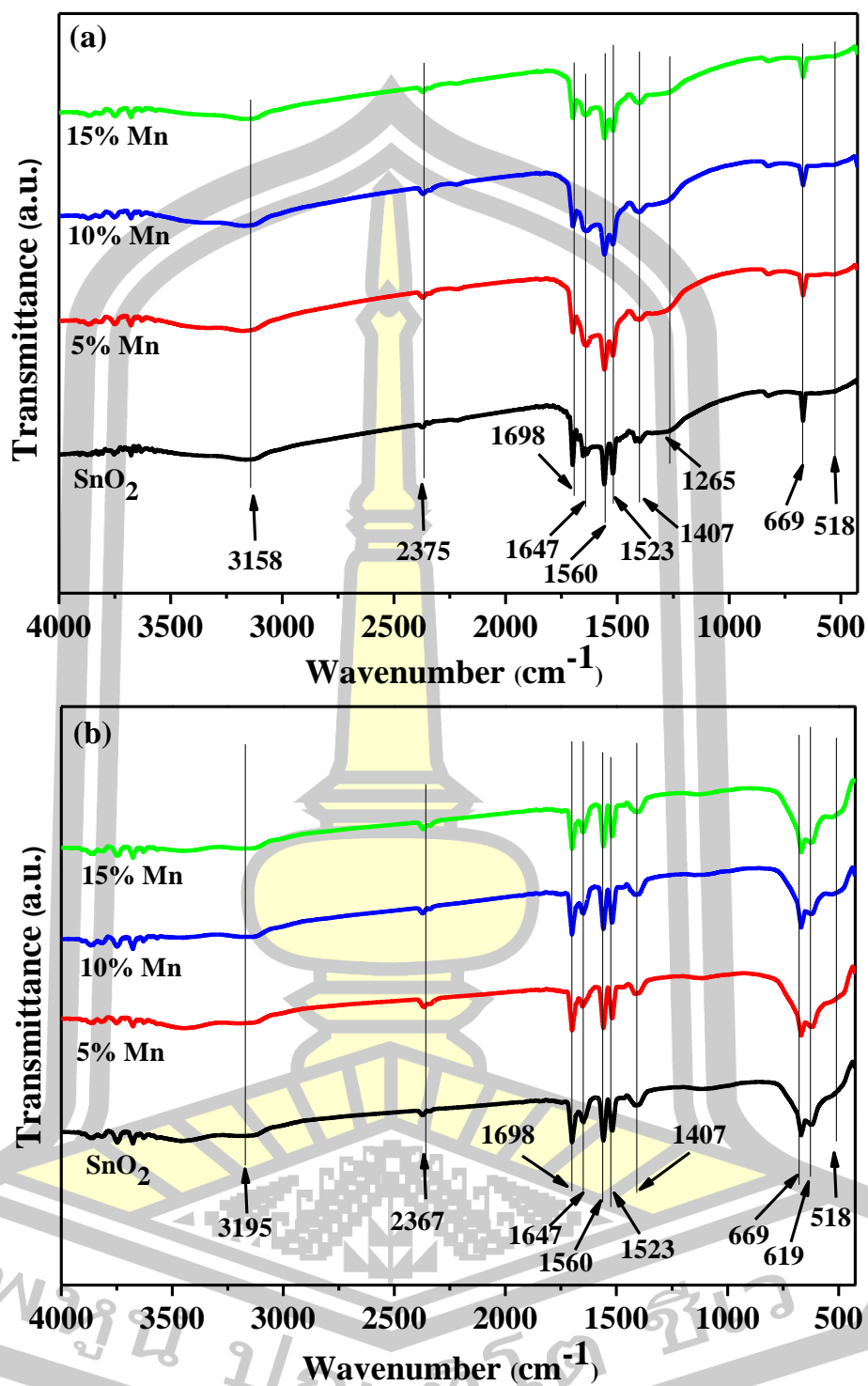
รูปที่ 4.22 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN

#### 4.1.5.2 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีของเส้นนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%)

สำหรับการศึกษาหมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีของเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ด้วยเทคนิค FT-IR แสดงดังรูปที่ 4.23 พบว่าตัวอย่างแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 700 °C แสดงลักษณะของสเปกตรัมที่คล้ายกันกับ SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ สามารถยืนยันได้ว่าการเจือไอออนของ Mn เข้าไปในแลตทิซของ SnO<sub>2</sub> ไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของ SnO<sub>2</sub> แต่พบการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยในความเข้มและการเลื่อนตำแหน่งของพีคการสั่นในช่วงความยาวคลื่น 619-518 cm<sup>-1</sup> แสดงให้เห็นว่าไอออนของ Mn เข้าไปรวมตัวในแลตทิซของ SnO<sub>2</sub> [120] จากสเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าที่ตำแหน่งพีค IR ประมาณ 3158 – 3195 cm<sup>-1</sup> แสดงโหมดการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H และการสั่นแบบบิดของพันธะ O-H ที่ตำแหน่งพีค

IR ประมาณ  $1647\text{ cm}^{-1}$  สำหรับพีค IR ที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $2375 - 2367\text{ cm}^{-1}$  แสดงโหมดการสั่นของพันธะ  $\text{C}=\text{C}$  ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการดูดซับและอันตรกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ ขณะที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ  $1698, 1560$  และ  $1523\text{ cm}^{-1}$  แสดงโหมดการสั่นของพันธะ  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  และ  $\text{N}-\text{H}$  ตามลำดับ ที่พบในสารประกอบ PAN สำหรับพีค IR ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ  $669\text{ cm}^{-1}$  อาจมาจากการแสดงโหมดการสั่นที่แตกต่างกันของพันธะ  $\text{C}-\text{N}$  และ  $\text{C}-\text{C}$  ในสารประกอบ PAN [128], [129] สำหรับตำแหน่งพีค IR ประมาณ  $518\text{ cm}^{-1}$  แสดงโหมดการสั่นของพันธะ  $\text{Sn}-\text{O}$  ที่เกิดขึ้นเนื่องจาก  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  นอกจากนี้ยังพบพีค IR ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ  $1265\text{ cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิในการแคลไซน์  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  แสดงดังรูป 4.23 (a) แสดงโหมดการสั่นของพันธะ  $\text{C}-\text{C}$  จากการสลายตัวออกไม่หมดของสารอินทรีย์ในตัวอย่าง และตำแหน่งพีคหายไป เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  เนื่องมาจากการสลายตัวออกหมดของสารอินทรีย์ แสดงดังรูป 4.23 (b) อีกทั้งยังพบตำแหน่งพีค IR ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ  $619$  และ  $518\text{ cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิในการแคลไซน์  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  แสดงโหมดการสั่นที่แข็งแรงของพันธะระหว่าง  $\text{Sn}$  กับ  $\text{O}$  ซึ่งสามารถยืนยันถึงการเกิดเฟสโครงสร้างของ  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์

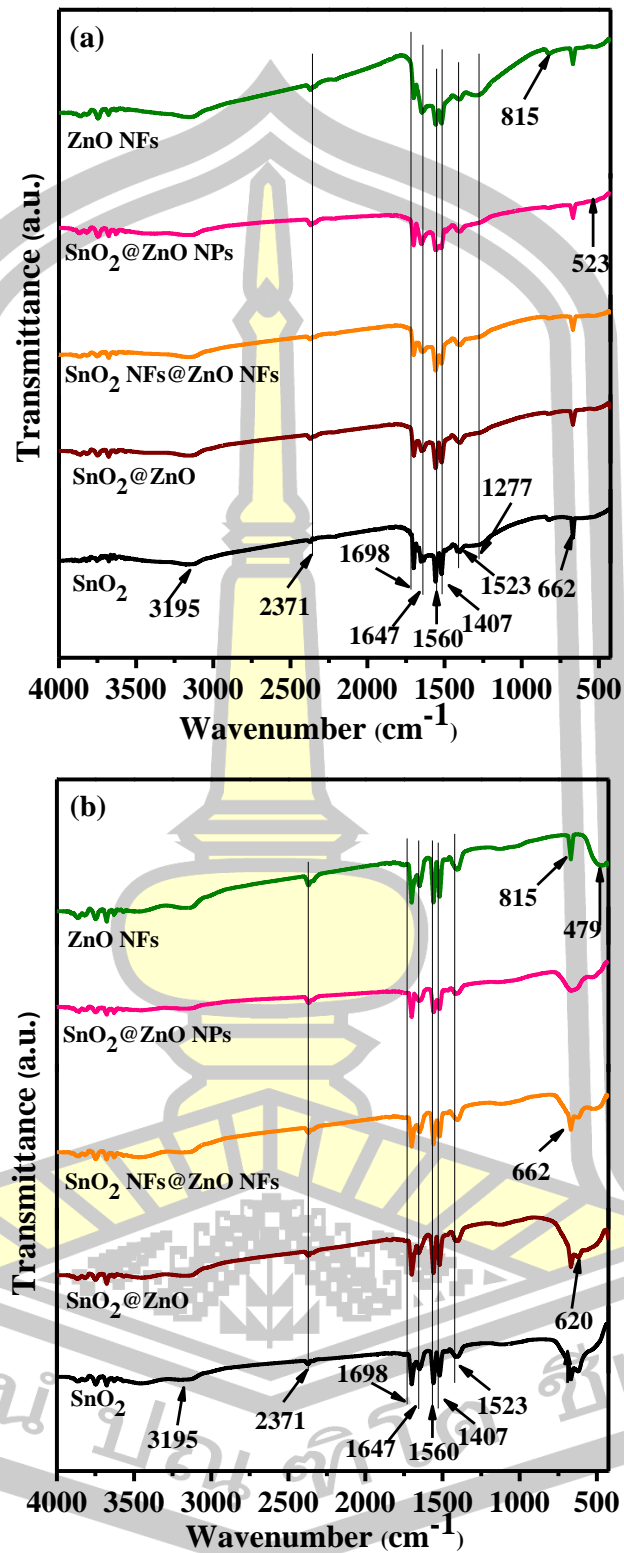




รูปที่ 4.23 สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน Mn doped  $\text{SnO}_2$  ที่ปริมาณการเจือ Mn ต่างกัน เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 400 และ (b) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

#### 4.1.5.3 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีของเส้นนาโนเชิงประกอบ $\text{SnO}_2@ZnO$ ที่วิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน

การศึกษาหมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีของเส้นนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$  ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน ได้แก่ เส้นนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$ ,  $\text{SnO}_2$  NFs@ZnO NFs และ  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ด้วยเทคนิค FT-IR แสดงดังรูปที่ 4.24 พบว่าที่ตำแหน่งพีด IR ประมาณ 3195  $\text{cm}^{-1}$  และ 1647  $\text{cm}^{-1}$  แสดงโหมดการสั่นแบบยืดและบิดของพันธะ O-H สำหรับพีด IR ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 2371  $\text{cm}^{-1}$  แสดงโหมดการสั่นของพันธะ C=C ที่แสดงให้เห็นถึงการดูดซับและอันตรกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ ขณะที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1698, 1560 และ 1523  $\text{cm}^{-1}$  แสดงโหมดการสั่นของพันธะ C=N, C=C และ N-H ตามลำดับ ที่พบในสารประกอบ PAN สำหรับพีด IR ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1265  $\text{cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิในการแคลไซน์ 400 °C ดังรูปที่ 4.24 (a) แสดงโหมดการสั่นของพันธะ C-C จากการสลายตัวออกไม่หมดของสารอินทรีย์ในตัวอย่างและสลายตัวออกหมดที่อุณหภูมิสูง สำหรับพีด IR ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 662  $\text{cm}^{-1}$  อาจมาจากการแสดงโหมดการสั่นที่แตกต่างกันของพันธะ C-N และ C-C ในสารประกอบ PAN [128], [129] และสำหรับพีด IR ตำแหน่งประมาณ 620  $\text{cm}^{-1}$  แสดงโหมดการสั่นที่ไม่สมมาตรของ O-Sn-O นอกจากนี้ตำแหน่งพีด IR ประมาณ 815  $\text{cm}^{-1}$  แสดงโหมดการสั่นของพันธะ Zn-OH [132] และเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นถึง 700 °C ดังรูปที่ 4.30 (b) พบว่าตำแหน่งพีด IR ที่ประมาณ 620  $\text{cm}^{-1}$  ที่แสดงโหมดการสั่นของพันธะ Sn กับ O ซึ่งแสดงถึงการเกิดโครงสร้างของ  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ นอกจากนี้ยังมีการตรวจพบตำแหน่งพีด IR ประมาณ 479  $\text{cm}^{-1}$  ที่แสดงโหมดการสั่นของพันธะ Zn-O เนื่องจากการเกิดผลึกของ ZnO [133] ซึ่งสามารถยืนยันผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ที่ได้มีการตรวจพบโครงสร้างผลึก  $\text{SnO}_2$  และ ZnO ในโครงสร้างเส้นนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$  ทั้งสามแบบ ซึ่งบ่งบอกถึงการเกิดผลึกที่สมบูรณ์ของ  $\text{SnO}_2$  และ ZnO ในตัวอย่าง



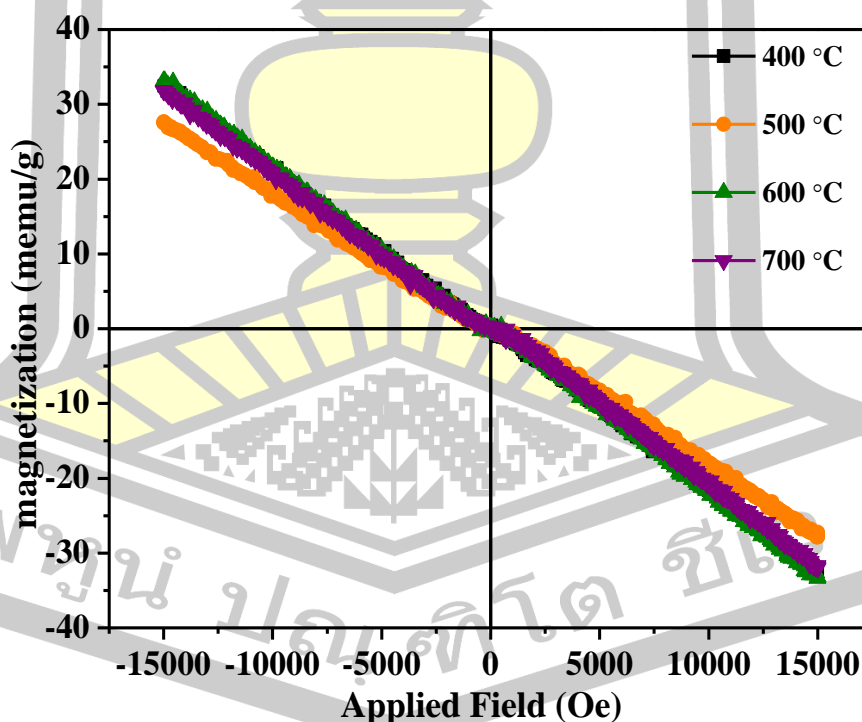
รูปที่ 4.24 สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 400 และ (b) 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

#### 4.1.6 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็ก

การตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็กสำหรับเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$ , Mn-Doped- $\text{SnO}_2$  (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และ เส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-700 °C เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง ได้ดำเนินการตรวจสอบด้วยเทคนิค VSM ซึ่งได้ศึกษาพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก  $(H) \pm 15 \text{ kOe}$  สามารถอธิบายได้ดังนี้

##### 4.1.6.1 ผลการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของเส้นใยนาโน $\text{SnO}_2$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

ในการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ต่อการแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กของ  $\text{SnO}_2$  ด้วยเทคนิค VSM ดังรูปที่ 4.25 แสดงการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (M-H) ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 - 700 °C แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กไดอา (Diamagnetic) [134] เนื่องจากไอออน Sn ที่มีสถานะออกซิเดชัน +4 มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนในชั้นออร์บิทัล  $d^{10}$  เข้าคู่กันหมด ซึ่งเมื่อมีการให้สนามแม่เหล็กภายนอก แก่ตัวอย่างจะทำให้เกิดการเหนี่ยวนำให้อิเล็กตรอนจัดเรียงตัวในทิศทางตรงกันข้ามกับทิศสนามแม่เหล็กภายนอก ทำให้โมเมนต์แม่เหล็กมีค่าน้อยมากจึงแสดงผลแม่เหล็กไดอาออกมา



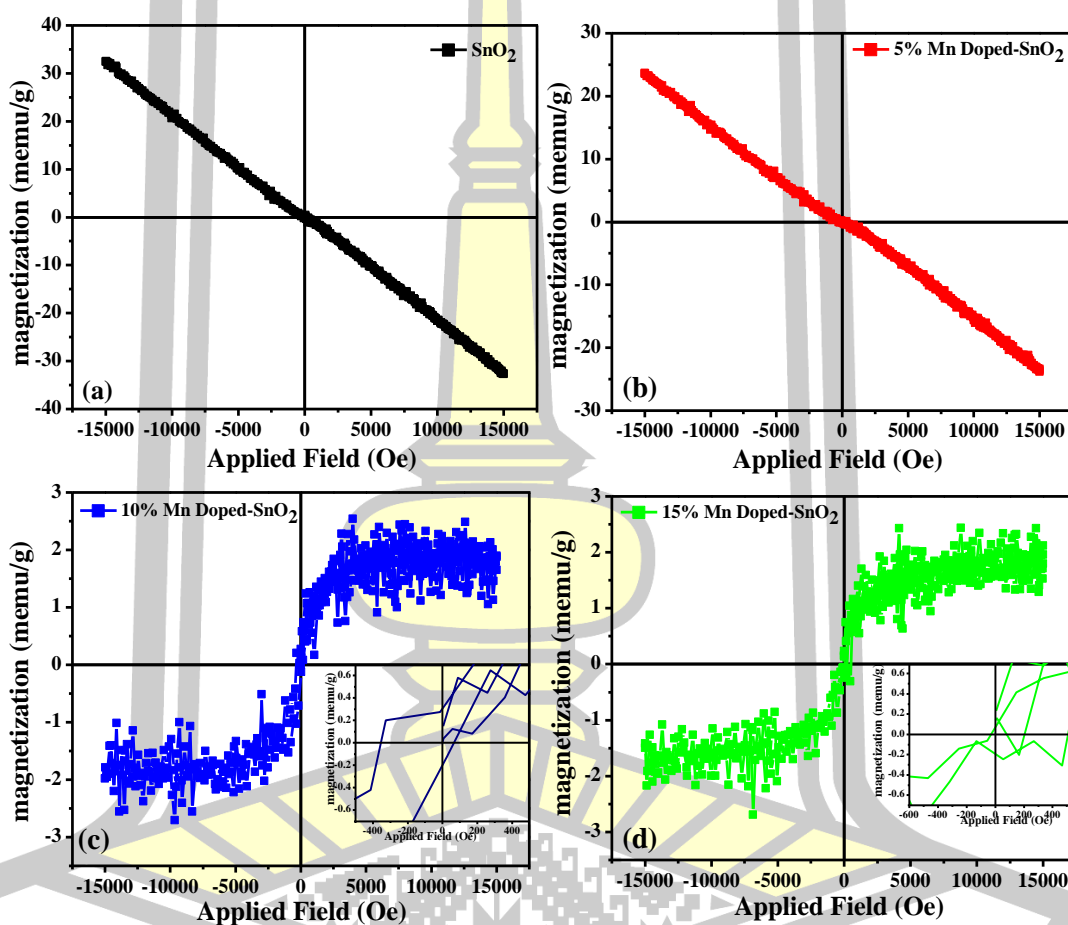
รูปที่ 4.25 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (H-M) ที่อุณหภูมิห้องของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-700 °C เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN



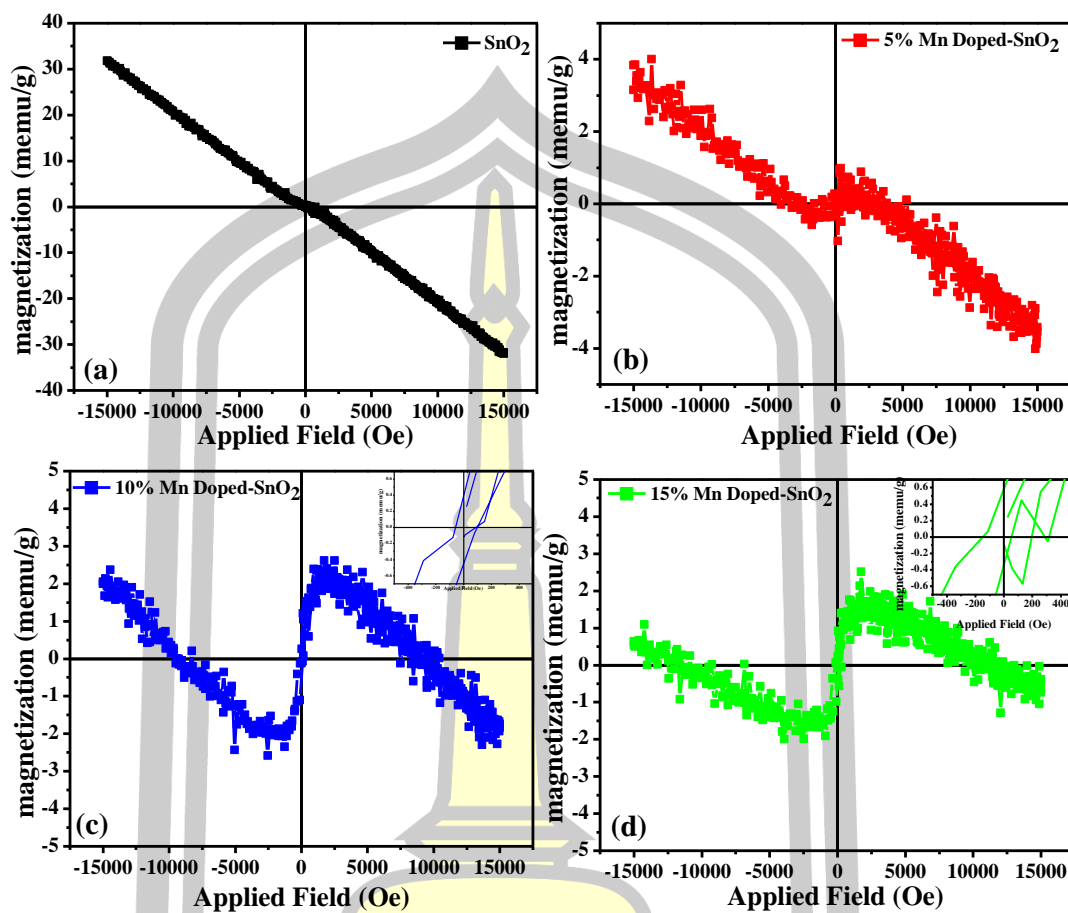
#### 4.1.6.2 ผลการศึกษาอิทธิพลของการเจือ Mn ที่ปริมาณการเจือแตกต่างกันต่อสมบัติทางแม่เหล็กของ SnO<sub>2</sub>

ในการศึกษาที่ผ่านมาได้ศึกษาอิทธิพลของการเจือ Mn ในโครงสร้างของ SnO<sub>2</sub> ต่อโครงสร้างและลักษณะสัณฐานวิทยา เห็นได้ว่าการเจือ Mn ที่ปริมาณการเจือ 5, 10 และ 15 mol% ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ SnO<sub>2</sub> เนื่องจากไอออนของ Mn เข้าไปรวมในโครงสร้างของ SnO<sub>2</sub> และขนาดผลึกมีขนาดเล็กลง แต่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะสัณฐานของเส้นใย โดยพบว่าเส้นใยนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่ขึ้น เมื่อปริมาณการเจือ Mn เพิ่มขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพนี้อาจส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแม่เหล็กของ SnO<sub>2</sub> ในการศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงทางแม่เหล็กของเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ได้แสดงดังรูป 4.26-4.27 สำหรับรูปที่ 4.26 แสดงเส้นโค้งแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (M-H) ของเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C พบว่าที่ปริมาณการเจือ Mn 5% แสดงสภาพแม่เหล็กไดอะที่อุณหภูมิห้อง ขณะที่ปริมาณการเจือ Mn เพิ่มขึ้นเป็น 10 และ 15 mol% แสดงให้เห็นถึงวงปิดฮิสเทอรีซิสที่บ่งชี้ถึงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง ที่มีค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (Saturation magnetization, M<sub>s</sub>) ประมาณ  $1.809 \times 10^{-3}$  และ  $1.839 \times 10^{-3}$  emu/g และมีสภาพแรงบังคับ (Coercivity, H<sub>c</sub>) ประมาณ 210.08 และ 267.75 Oe ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) เพิ่มขึ้นถึง 700 °C ดังรูปที่ 4.27 พบว่าเส้นใยนาโน 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> มีการเปลี่ยนแปลงสภาพแม่เหล็กจากแม่เหล็กไดอะเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรแบบอ่อนที่มีไดอะผสมอยู่ในตัวอย่าง ซึ่งอาจเป็นผลมาจากข้อบกพร่องของช่องว่างออกซิเจนที่มีจำนวนมากขึ้นเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง [135] อีกทั้งยังพบว่าเส้นใยนาโนเจือด้วย Mn ที่ปริมาณ 10 และ 15 mol% แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C แสดงสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn ที่ปริมาณ 10 และ 15 mol% มีค่าประมาณ  $1.561 \times 10^{-3}$  และ  $1.236 \times 10^{-3}$  emu/g และมีค่าสภาพบังคับประมาณ 312.71 และ 163.28 Oe ตามลำดับ สำหรับการเกิดสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรในเส้นใยนาโน Mn-doped SnO<sub>2</sub> มีสาเหตุมาจากข้อบกพร่องของตำแหน่งออกซิเจน (V<sub>O</sub>) ที่ไม่สมดุลและการรวมกันของไอออน Mn<sup>2+</sup> และ Mn<sup>3+</sup> ซึ่งเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้เกิดแม่เหล็กเฟอร์โรใน SnO<sub>2</sub> ซึ่งการเกิด V<sub>O</sub> ทำให้เมื่ออิเล็กตรอนถูกกักขังในตำแหน่งช่องว่างของ Localized spin ของ Mn อาจส่งผลทำให้เกิดอันตรกิริยาแบบ Bound magnetic polaron (BMP) [136] ซึ่งเป็นอันตรกิริยาที่มีช่องว่างออกซิเจนเป็นตัวกลางในการคู่ควบกันของสปินแบบแม่เหล็กเฟอร์โร ในสารประกอบออกไซด์ ซึ่งการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของ Mn และช่องว่างออกซิเจนส่งผลต่อวิวัฒนาการของการเกิด BMPs โดยช่องว่างออกซิเจนจะเกิดการควบคู่กันผ่านอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนแบบ Face center

exchange interaction (F-center) ซึ่งสปินของไอออน  $Mn^{2+/3+}$  จะเกิดอันตรกิริยากับพาหะประจุ ทำให้เกิดพันธะกับช่องว่างออกซิเจนคือ  $Mn^{2+/3+}-V_O-Mn^{2+/3+}$  โดยอิเล็กตรอนที่ถูกกักขังในช่องว่างออกซิเจนจะจับจองสถานะในออร์บิทัลแล้วเกิดการซ้อนเหลื่อม (Overlap) กับชั้นออร์บิทัล d ในไอออนของ Mn ที่อยู่ใกล้กัน โดยที่ทิศทางของการหมุนสปินของไอออน Mn และอิเล็กตรอนที่อยู่ติดกันควรหมุนไปในทิศทางเดียวกันตามหลักกีดกันของเพาลี (Pauli exclusion principle) และกฎของฮุนด์ (Hund's rule) ซึ่งเป็นผลมาจากพฤติกรรมของแม่เหล็กเฟอร์โรในวัสดุ [56], [66]



รูปที่ 4.26 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (H-M) ที่อุณหภูมิห้องของเส้นใยนาโน (a)  $SnO_2$  บริสุทธิ์ และ Mn doped  $SnO_2$  ที่ปริมาณการเจือ Mn (b) 5, (c) 10 และ (d) 15 mol% เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$

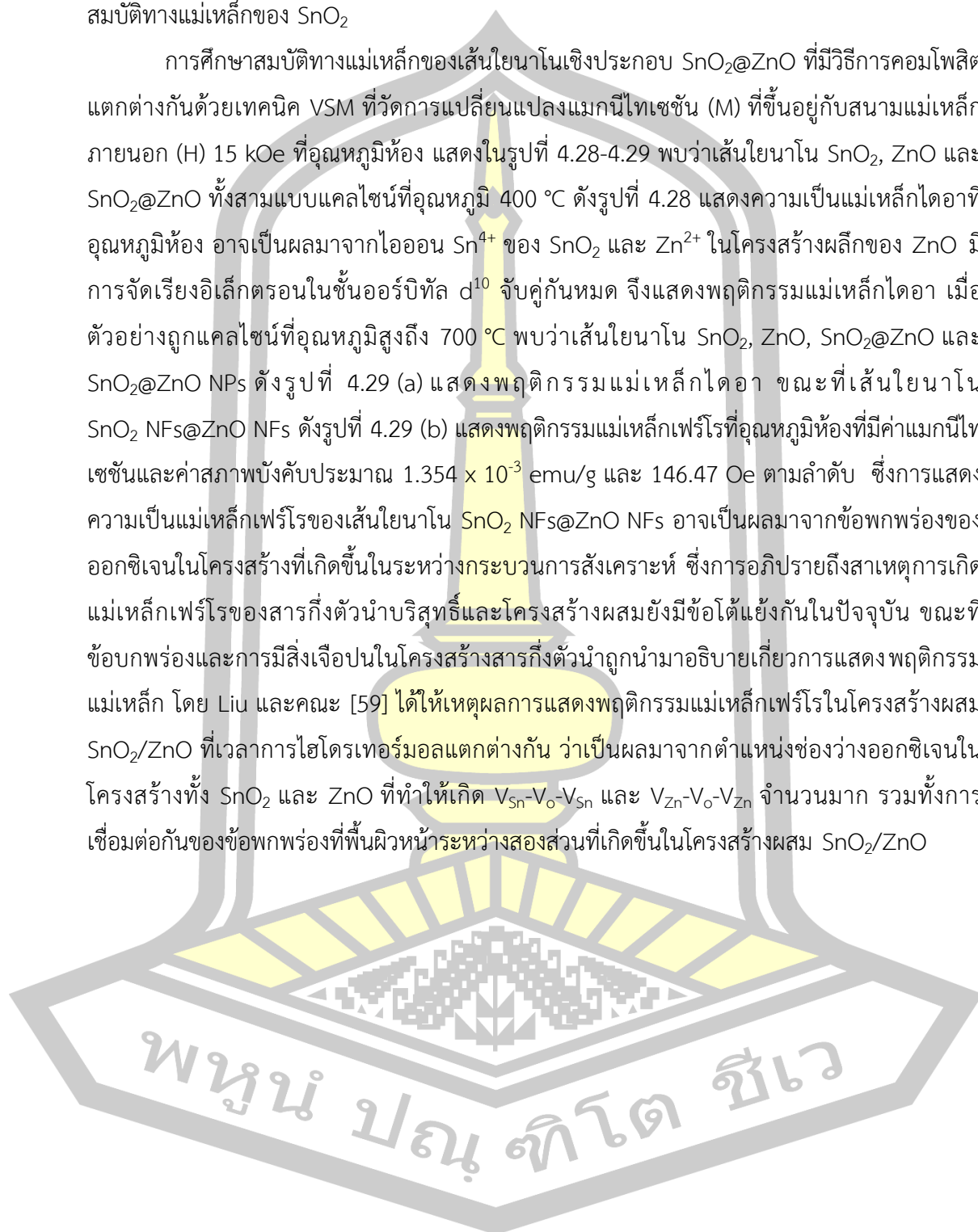


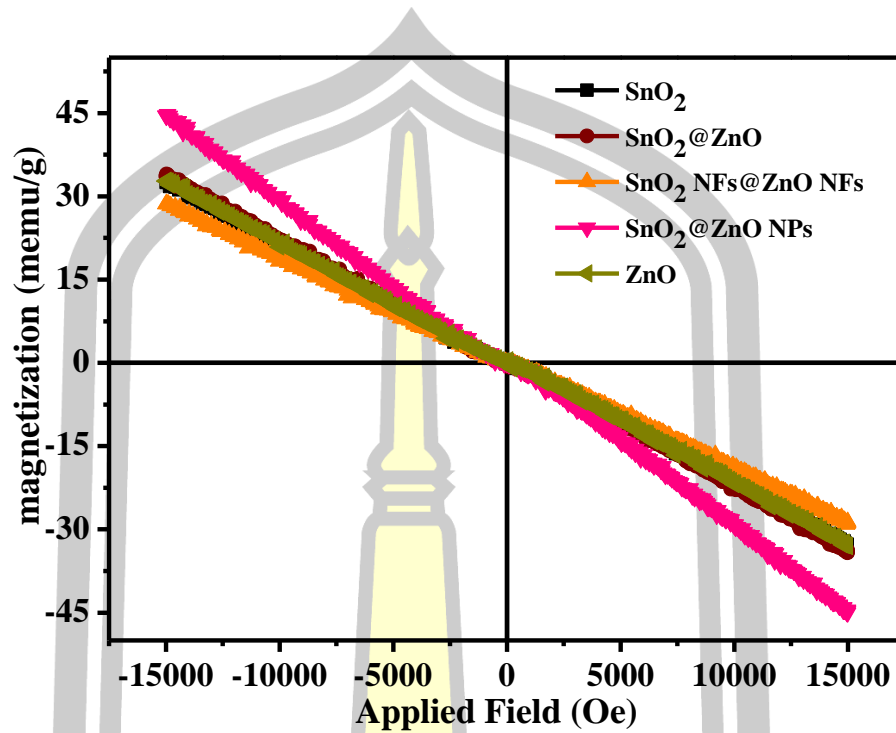
รูปที่ 4.27 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (H-M) ที่อุณหภูมิห้องของเส้นใยนาโน (a) SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ และ Mn doped SnO<sub>2</sub> ที่ปริมาณการเจือ Mn (b) 5, (c) 10 และ (d) 15 mol% เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C



#### 4.1.6.3 ผลการศึกษาวิธีการคอมโพสิตที่ต่างกันของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$ ต่อสมบัติทางแม่เหล็กของ $\text{SnO}_2$

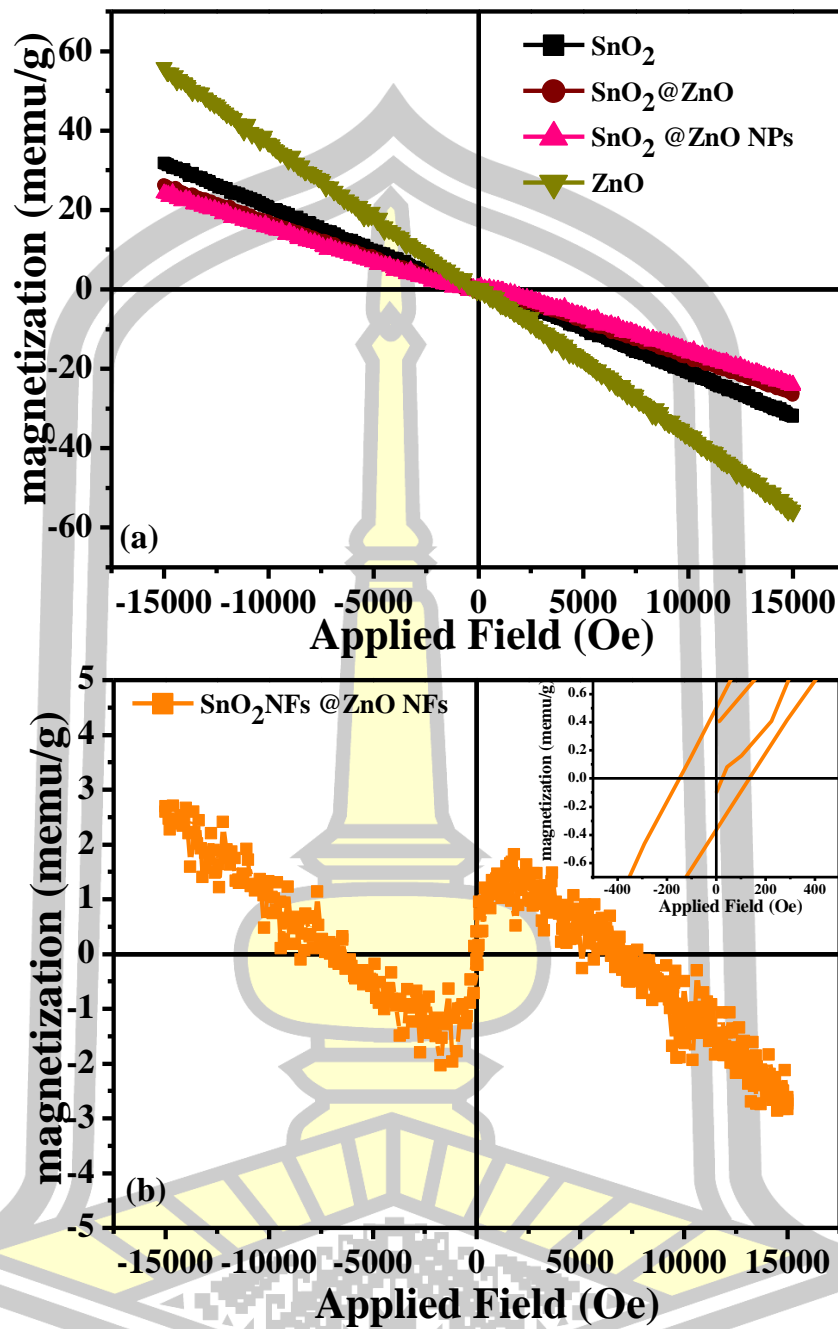
การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$  ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกันด้วยเทคนิค VSM ที่วัดการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชัน (M) ที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (H) 15 kOe ที่อุณหภูมิห้อง แสดงในรูปที่ 4.28-4.29 พบว่าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$ , ZnO และ  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$  ทั้งสามแบบแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C ดังรูปที่ 4.28 แสดงความเป็นแม่เหล็กไดอาที่อุณหภูมิห้อง อาจเป็นผลมาจากไอออน  $\text{Sn}^{4+}$  ของ  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Zn}^{2+}$  ในโครงสร้างผลึกของ ZnO มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนในชั้นออร์บิทัล  $d^{10}$  จับคู่กันหมด จึงแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กไดอา เมื่อตัวอย่างถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงถึง 700 °C พบว่าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$ , ZnO,  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$  และ  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$  NPs ดังรูปที่ 4.29 (a) แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กไดอา ขณะที่เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  NFs@ZnO NFs ดังรูปที่ 4.29 (b) แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้องที่มีค่าแมกนีไทเซชันและค่าสภาพบังคับประมาณ  $1.354 \times 10^{-3}$  emu/g และ 146.47 Oe ตามลำดับ ซึ่งการแสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  NFs@ZnO NFs อาจเป็นผลมาจากข้อบกพร่องของออกซิเจนในโครงสร้างที่เกิดขึ้นในระหว่างการสังเคราะห์ ซึ่งการอธิบายถึงสาเหตุการเกิดแม่เหล็กเฟอร์โรของสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์และโครงสร้างผสมยังมีข้อโต้แย้งกันในปัจจุบัน ขณะที่ข้อบกพร่องและการมีสิ่งเจือปนในโครงสร้างสารกึ่งตัวนำถูกนำมาอธิบายเกี่ยวกับการแสดงพฤติกรรมแม่เหล็ก โดย Liu และคณะ [59] ได้ให้เหตุผลผลการแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กเฟอร์โรในโครงสร้างผสม  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$  ที่เวลาการไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน ว่าเป็นผลมาจากตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนในโครงสร้างทั้ง  $\text{SnO}_2$  และ ZnO ที่ทำให้เกิด  $V_{\text{Sn}}-V_{\text{O}}-V_{\text{Sn}}$  และ  $V_{\text{Zn}}-V_{\text{O}}-V_{\text{Zn}}$  จำนวนมาก รวมทั้งการเชื่อมต่อกันของข้อบกพร่องที่พื้นผิวหน้าระหว่างสองส่วนที่เกิดขึ้นในโครงสร้างผสม  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$





รูปที่ 4.28 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (H-M) ที่อุณหภูมิห้องของเส้นใยนาโนของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C

พหุ ประถมศึกษา



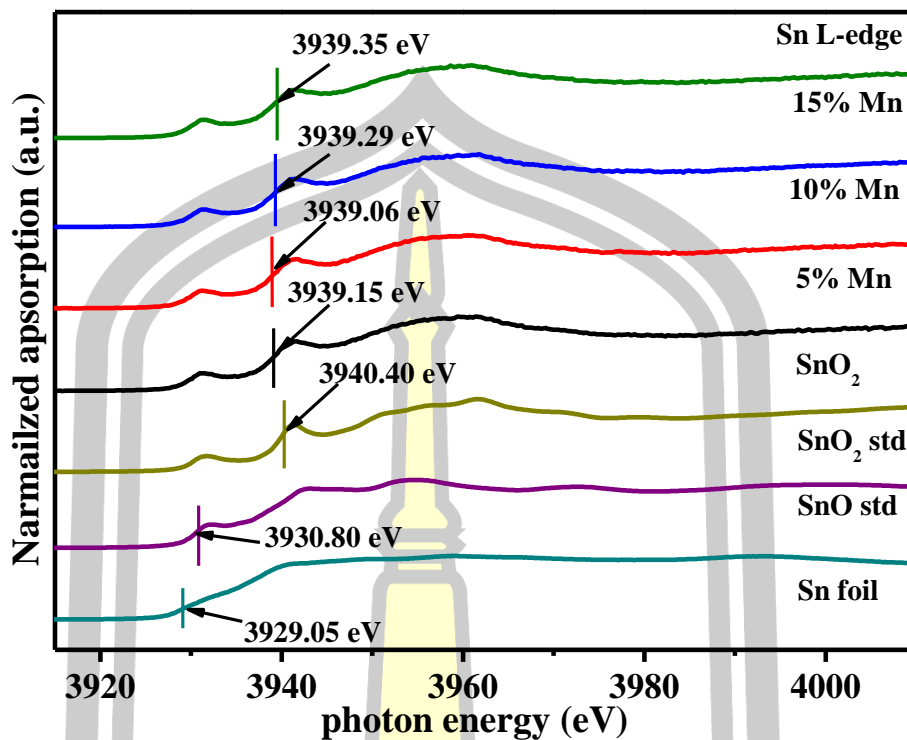
รูปที่ 4.29 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (H-M) ที่อุณหภูมิห้องของเส้นใยนาโนของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN แคลสไนซ์ที่อุณหภูมิ 700 °C (a) SnO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>@ZnO และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs และ (b) SnO<sub>2</sub> NFs@ZnO NFs

#### 4.1.7 ผลการตรวจสอบสถานะออกซิเดชัน

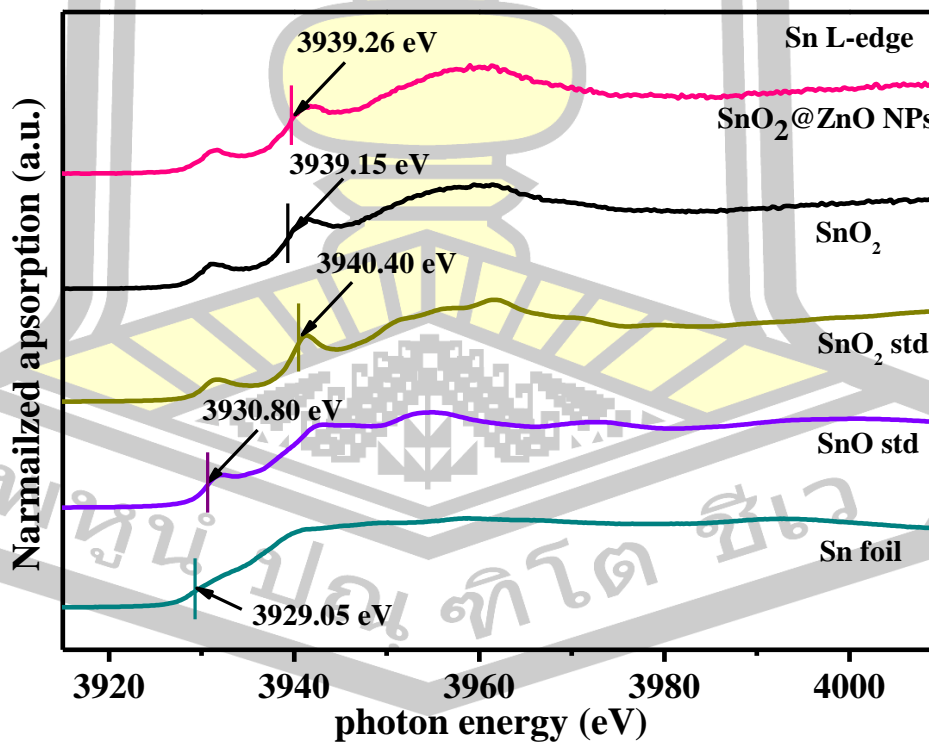
การศึกษาสถานะออกซิเดชันของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$ , Mn doped  $\text{SnO}_2$  (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และ  $\text{SnO}_2@ZnO$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เพื่อยืนยันสถานะออกซิเดชันของสารประกอบในตัวอย่างต่อพฤติกรรมทางแม่เหล็กที่เกิดขึ้นและเพื่อยืนยันสถานะออกซิเดชันที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยารีดอกซ์จากการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวอย่าง โดยศึกษาการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ซึ่งแสดงเป็นสัญญาณสเปกตรัม XANES มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

##### 4.1.7.1 การศึกษาสถานะออกซิเดชันของ Sn (L-edge)

สำหรับการศึกษาสเปกตรัม XANES ของ Sn วัดที่ธาตุ Sn ที่ระดับพลังงาน L (L-edge) ของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  และ Mn doped  $\text{SnO}_2$  (Mn= 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เปรียบเทียบกับวัสดุมาตรฐานได้แก่ Sn foil, SnO ( $\text{Sn}^{2+}$ ) และ  $\text{SnO}_2$  ( $\text{Sn}^{4+}$ ) ดังรูปที่ 4.30 พบว่าทุกตัวอย่างแสดงสเปกตรัม XANES ของ Sn ใกล้เคียงกับสเปกตรัมของ  $\text{SnO}_2$  มาตรฐาน อีกทั้งจากสเปกตรัม XANES ยังสามารถพิจารณาค่าขอบการดูดกลืนพลังงาน ( $E_0$ ) ของวัสดุแต่ละชนิดได้ โดยวัสดุแต่ละชนิดมีขอบการดูดกลืนพลังงาน ( $E_0$ ) ที่เฉพาะเจาะจง ซึ่งสามารถนำค่าเหล่านี้มาพิจารณาสถานะออกซิเดชันของวัสดุได้ โดยวัสดุมาตรฐาน Sn foil, SnO ( $\text{Sn}^{2+}$ ) และ  $\text{SnO}_2$  ( $\text{Sn}^{4+}$ ) มีค่า  $E_0$  ที่พลังงานประมาณ 3929.05, 3930.80 และ 3940.40 eV ตามลำดับ เมื่อพิจารณาค่า  $E_0$  ของ Sn ในเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  และ Mn doped  $\text{SnO}_2$  (Mn= 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 3939.05 - 3939.29 eV แสดงดังตารางที่ 4.7 เห็นได้ชัดเจนว่าค่า  $E_0$  ของ Sn ใน  $\text{SnO}_2$  และ Mn doped  $\text{SnO}_2$  (Mn= 5, 10 และ 15 mol%) มีค่าใกล้เคียงกับค่า  $E_0$  ของวัสดุมาตรฐาน  $\text{SnO}_2$  ที่มีสถานะออกซิเดชันเป็น  $\text{Sn}^{4+}$  เช่นเดียวกับเส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs ดังรูปที่ 4.31 มีค่า  $E_0$  ประมาณ 3939.26 eV และมีสเปกตรัม XANES คล้ายกับ  $\text{SnO}_2$  มาตรฐาน ดังนั้นแสดงให้เห็นว่าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$ , Mn doped  $\text{SnO}_2$  (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และ  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C ที่เตรียมได้มี ไอออนของ Sn ที่มีสถานะออกซิเดชันเป็น  $\text{Sn}^{4+}$  ทุกตัวอย่าง



รูปที่ 4.30 สเปกตรัม XANES ของเส้นใยนาโน Mn doped  $\text{SnO}_2$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN เทียบกับวัสดุมาตรฐานที่ระดับชั้นพลังงาน Sn (L-edge)



รูปที่ 4.31 สเปกตรัม XANES ของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN เทียบกับวัสดุมาตรฐานที่ระดับชั้นพลังงาน Sn (L-edge)



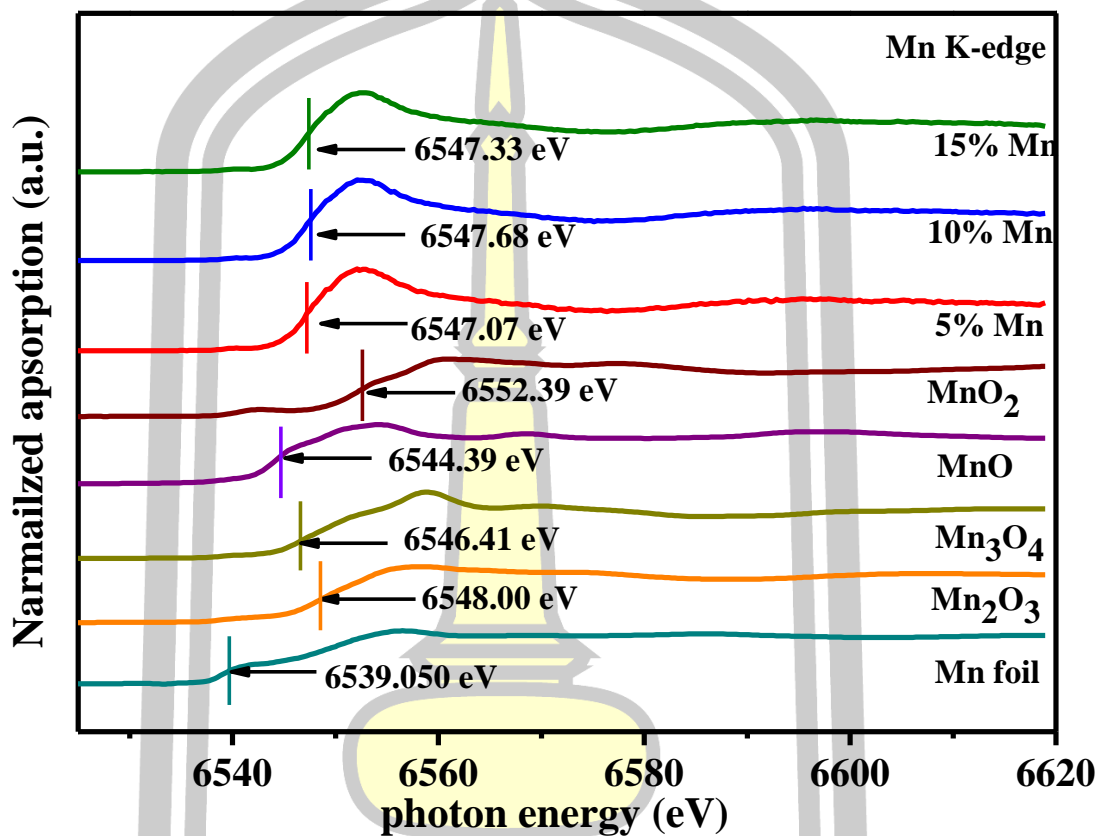
ตารางที่ 4.7 ข้อมูลโลหะ Sn ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge) ค่าขอบการดูดกลืนพลังงาน ( $E_0$ ) และสถานะออกซิเดชันของ Sn ในโครงสร้างผลึก SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไลซ์ที่อุณหภูมิ 400 °C และสารประกอบ Sn ที่ใช้อ้างอิง

ตัวอย่าง	โลหะ	ขอบการดูดกลืนพลังงาน (eV)	สถานะออกซิเดชัน
Sn foil	Sn (L-edge)	3929.05	0
SnO Std.	Sn (L-edge)	3930.80	+2
SnO <sub>2</sub> Std	Sn (L-edge)	3940.40	+4
SnO <sub>2</sub>	Sn (L-edge)	3939.15	+4
5% Mn doped SnO <sub>2</sub>	Sn (L-edge)	3939.06	+4
10% Mn doped SnO <sub>2</sub>	Sn (L-edge)	3939.29	+4
15% Mn doped SnO <sub>2</sub>	Sn (L-edge)	3939.25	+4
SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs	Sn (L-edge)	3939.26	+4

#### 4.1.7.2 การศึกษาสถานะออกซิเดชันของ Mn (K-edge)

การตรวจสอบสถานะออกซิเดชันของ Mn ในเส้นโยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn= 5, 10 และ 15 mol%) แคลไลซ์ที่อุณหภูมิ 400 °C วัดที่ระดับชั้นพลังงาน Mn (K-edge) เปรียบเทียบกับวัสดุมาตรฐานได้แก่ Mn foil, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mn<sup>3+</sup>), Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Mn<sup>2+/3+</sup>), MnO (Mn<sup>2+</sup>) และ MnO<sub>2</sub> (Mn<sup>4+</sup>) ที่มีค่าขอบการดูดกลืนพลังงาน ( $E_0$ ) ประมาณ 6539.05, 6548.00, 6546.41, 6544.39 และ 6552.39 eV ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.32 พบว่าค่า  $E_0$  ของเส้นโยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn= 5, 10 และ 15 mol%) แคลไลซ์ที่อุณหภูมิ 400 °C มีค่าประมาณ 6547.070, 6547.68 และ 6547.33 eV ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่า  $E_0$  ของวัสดุมาตรฐาน Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ที่มีสถานะออกซิเดชันผสมระหว่าง +2 และ +3 ดังนั้นแสดงให้เห็นว่าไอออนของ Mn ที่เข้าไปแทนที่ Sn<sup>4+</sup> ในแลตทิซของ SnO<sub>2</sub> มีสถานะออกซิเดชันผสมระหว่าง +2 และ +3 ซึ่งสามารถยืนยันผลการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD จากการตรวจพบเฟสปลอมปนของ Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ซึ่งมีสถานะออกซิเดชัน Mn<sup>2+</sup> และ Mn<sup>3+</sup>เข้าไปแทนที่ไอออนของ Sn โดยไม่เปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบบรูไทล์ เทตระโกนัล และส่งผลต่อลักษณะสัญญาณวิทยาของ SnO<sub>2</sub> จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM อีกทั้ง SnO<sub>2</sub> ที่มีการเจือด้วย Mn แสดง

พฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเป็นผลมาจากการเข้าไปแทนที่ของไอออน  $Mn^{2+}$  และ  $Mn^{3+}$  ในแลตทิซ  $SnO_2$  จึงแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กเฟอร์โรออกมา



รูปที่ 4.32 สเปกตรัม XANES ของเส้นโยนาโน Mn doped  $SnO_2$  (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN เทียบกับวัสดุมาตรฐานที่ระดับชั้นพลังงาน Mn (K-edge)

พหุ ประถม ชาติ ชีวะ

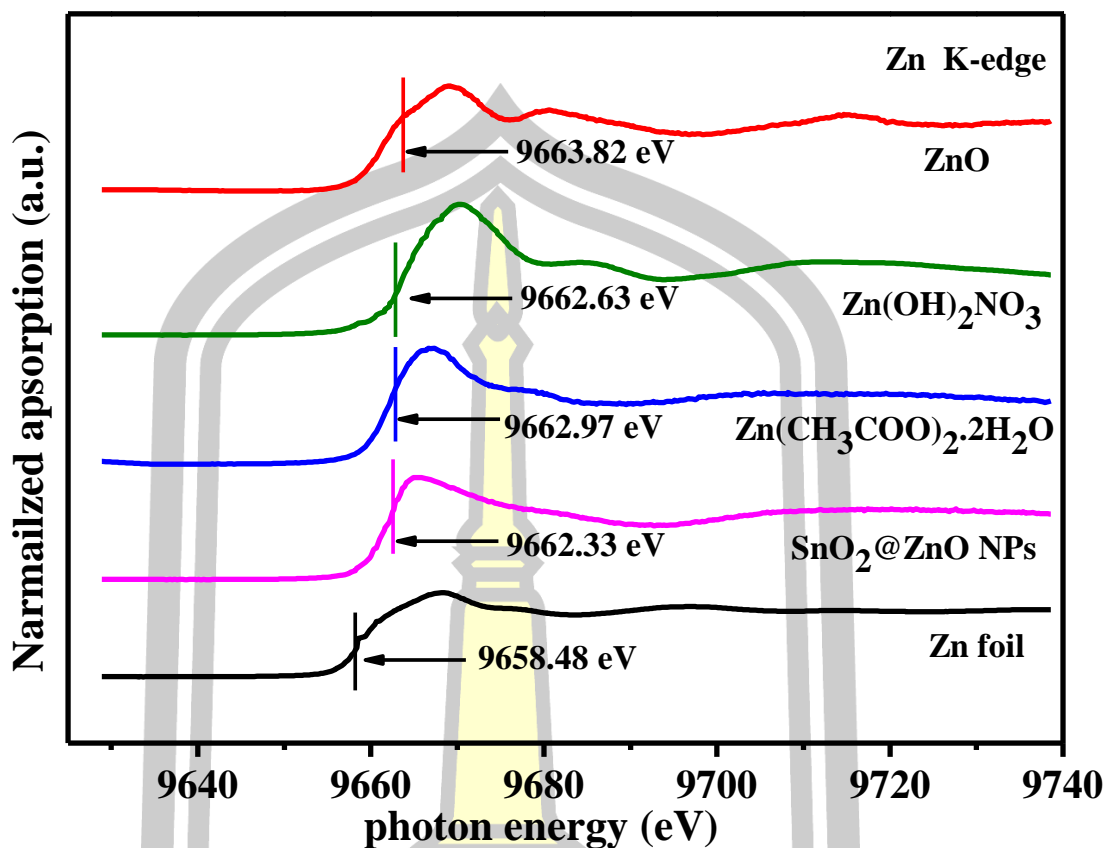
ตารางที่ 4.8 ข้อมูลโลหะ Mn ที่ระดับชั้นพลังงาน K (K-edge) ค่าขอบการดูดกลืนพลังงานและสถานะออกซิเดชันของ Mn ในโครงสร้างผลึก Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C และสารประกอบ Mn ที่ใช้อ้างอิง

ตัวอย่าง	โลหะ	ขอบการดูดกลืนพลังงาน (eV)	สถานะออกซิเดชัน
Mn foil	Mn (K-edge)	6539.05	+0
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn (K-edge)	6548.00	+3
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mn (K-edge)	6546.41	+2, +3
MnO	Mn (K-edge)	6544.39	+2
MnO <sub>2</sub>	Mn (K-edge)	6552.39	+4
5% Mn doped SnO <sub>2</sub>	Mn (K-edge)	6547.07	+2, +3
10% Mn doped SnO <sub>2</sub>	Mn (K-edge)	6547.68	+2, +3
15% Mn doped SnO <sub>2</sub>	Mn (K-edge)	6547.33	+2, +3

#### 4.1.7.3 การศึกษาสถานะออกซิเดชันของ Zn (K-edge)

สำหรับการศึกษาสถานะออกซิเดชันของ Zn ในเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C วัดที่ระดับชั้นพลังงาน Mn (K-edge) เทียบกับวัสดุมาตรฐาน ZnO, Zn(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O และ Zn(OH)<sub>2</sub>·NO<sub>3</sub> มีสถานะออกซิเดชันของ Zn เป็น +2 ทุกตัวอย่าง ดังรูปที่ 4.33 พบว่ามีค่าขอบการดูดกลืนพลังงาน ( $E_0$ ) ประมาณ 9662.330 eV โดยค่าขอบการดูดกลืนพลังงาน ( $E_0$ ) ของวัสดุมาตรฐานแสดงดังตารางที่ 4.9 เห็นได้ชัดเจนว่า เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C มีค่า  $E_0$  ใกล้เคียงกับวัสดุมาตรฐาน Zn(OH)<sub>2</sub>·NO<sub>3</sub> แสดงให้เห็นว่าไอออนของ Zn ที่เตรียมได้มีสถานะออกซิเดชัน +2 ที่อยู่ในรูปของสารประกอบ Zn(OH)<sub>2</sub>·NO<sub>3</sub>

พหุ ประถมศึกษา



รูปที่ 4.33 สเปกตรัม XANES ของเส้นโยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN เทียบกับวัสดุมาตรฐานที่ระดับชั้นพลังงาน Zn (K-edge)

ตารางที่ 4.9 ข้อมูลโลหะ Zn ที่ระดับชั้นพลังงาน Zn (K-edge) ค่าขอบการดูดกลืนพลังงาน ( $E_0$ ) และสถานะออกซิเดชันของ Zn ในโครงสร้างผลึก SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C และสารประกอบ Zn ที่ใช้อ้างอิง

ตัวอย่าง	โลหะ	ขอบการดูดกลืนพลังงาน (eV)	สถานะออกซิเดชัน
Zn foil	Zn (K-edge)	9658.48	+0
Zn(CH <sub>3</sub> COOH) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Zn (K-edge)	9662.97	+2
Zn(OH) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	Zn (K-edge)	9662.69	+2
ZnO Std	Zn (K-edge)	9663.82	+2
SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs	Zn (K-edge)	9662.33	+2

#### 4.1.8 ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าได้ทดสอบในระบบขั้วไฟฟ้า 3 ขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) มีส่วนประกอบคือ Ag/AgCl ขั้วไฟฟ้าควบคุม (Counter electrode) คือ ขดลวดแพลตทินัม (Platinum wire) และขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ประกอบขึ้นด้วยวัสดุที่ใช้งาน (Active materials) ทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M โดยขั้วไฟฟ้าทำงานในงานวิจัยนี้ได้แบ่งการเตรียมขั้วไฟฟ้าสำหรับการทดสอบเป็น 2 แบบ แบบแรกคือการเตรียมขั้วสำหรับเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%), เส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C และเส้นใยนาโนคอมสิตกับ Activated carbon เนื่องจากตัวอย่างมีลักษณะเป็นแผ่นอันเนื่องมาจากการมีองค์ประกอบของคาร์บอนในตัวอย่าง จึงเตรียมขั้วไฟฟ้าทดสอบแบบง่าย โดยตัดตัวอย่างให้ได้พื้นที่ 1x1 cm<sup>2</sup> ประกอบกับ Nickel foam 2 แผ่น แล้วอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก 5 MPa จากนั้นนำไปแช่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ก่อนนำไปทดสอบ และการเตรียมขั้วไฟฟ้าทดสอบแบบที่สอง คือ การเตรียมขั้วสำหรับตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นผง ได้แก่ เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-700 °C รวมทั้งเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C เตรียมโดยนำผงตัวอย่างที่เตรียมได้ผสมกับ Carbon black และ Polyvinylidene difluoride (PVDF) ในอัตราส่วน 80 wt% : 10 wt% : 10 wt% ละลายในสารละลาย N-methyl-2pyrrolidone (NMP) ปริมาตร 150 µl แล้วนำไปเขย่าเพื่อให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกันและมีความหนืด จากนั้นนำตัวอย่างที่เตรียมได้เคลือบลงบน Nickel foam ให้ได้พื้นที่ 1x1 cm<sup>2</sup> หลังจากนั้นนำ Nickel foam ที่มีสารตัวอย่างอบแห้งที่อุณหภูมิ 70 °C จนแห้งสนิท แล้วอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก 5 MPa แล้วนำไปแช่สารละลายอิเล็กโทรไลต์ก่อนนำไปทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า โดยในงานนี้ได้ศึกษาพฤติกรรมและปฏิกิริยาที่เกิดบริเวณพื้นผิวขั้วไฟฟ้า ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry (CV) และทดสอบการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้า ด้วยเทคนิค Galvanostatic charge/discharge (GCD) ซึ่งมีรายละเอียดทดสอบดังต่อไปนี้

พหุบัณฑิต ชีวะ

#### 4.1.8.1 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV

ในการศึกษาพฤติกรรมและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$ , Mn doped  $\text{SnO}_2$  (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และ  $\text{SnO}_2@ZnO$  ได้แบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรก คือ ตัวอย่างแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 700 °C ที่มีการเตรียมขั้วไฟฟ้าทดสอบแบบทั่วไป และส่วนที่ 2 คือ ตัวอย่างแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C ที่มีการเตรียมขั้วไฟฟ้าทดสอบแบบง่ายด้วยเทคนิค CV

##### 4.1.8.1.1 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV สำหรับตัวอย่างที่เตรียมขั้วไฟฟ้าทดสอบแบบทั่วไป

ในส่วนนี้ได้ศึกษาพฤติกรรมและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$ , Mn doped  $\text{SnO}_2$  (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และ  $\text{SnO}_2@ZnO$  ที่อุณหภูมิในการแคลไซน์ 500 - 700 °C ที่มีการเตรียมขั้วไฟฟ้าทดสอบแบบทั่วไป ด้วยเทคนิค CV ในช่วงความต่างศักย์ 0.1 ถึง 0.51 โวลต์ (V) ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

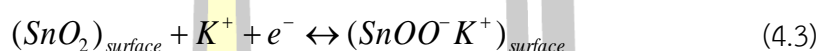
##### 1. การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ As-spun ต่อพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน $\text{SnO}_2$

การตรวจสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 700 °C เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ด้วยเทคนิค CV ดำเนินการในช่วงความต่างศักย์ 0.1 - 0.51 V ที่อัตราการสแกนความต่างศักย์ 10 mV/s แสดงดังรูปที่ 4.34 เห็นได้ชัดเจนว่าเส้นโค้ง CV มีรูปทรงคล้ายสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้น บ่งบอกถึงประเภทของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโดคาปาซิเตอร์ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่แสดงการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าในการเก็บสะสมประจุ โดยพบตำแหน่งพีคการรีดักชัน (Reduction) และการออกซิเดชัน (Oxidation) เกิดขึ้นในช่วงประมาณ 0.26 - 0.36 V และ 0.38 - 0.47 V โดยพีครีดอกซ์ที่เกิดขึ้นในตัวอย่างชี้ให้เห็นถึงประสิทธิภาพความจุแบบฟาราเดอิก (Faradaic capacitance performance) ที่แสดงความสามารถในการเก็บสะสมประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่ดี และพบว่าลักษณะเส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  มีลักษณะคล้ายกับ Nickel foam เปล่าที่ใช้เป็นแม่แบบในการเตรียมขั้วไฟฟ้าสำหรับทดสอบแต่มีการเลื่อนตำแหน่งพีครีดอกซ์จากแผ่น Nickel foam ที่เด่นชัด บ่งบอกว่าข้อมูลที่วัดได้เป็นข้อมูลแสดงปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  ซึ่งโดยทั่วไปแล้วปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  เกี่ยวข้องกับ 2 กลไก กลไกแรกคือเกี่ยวข้องกับการ

Intercalation / Deintercalation ของไอออนมากกว่าการเกิดออกซิเดชันและการรีดักชันของไอออน Sn [137]

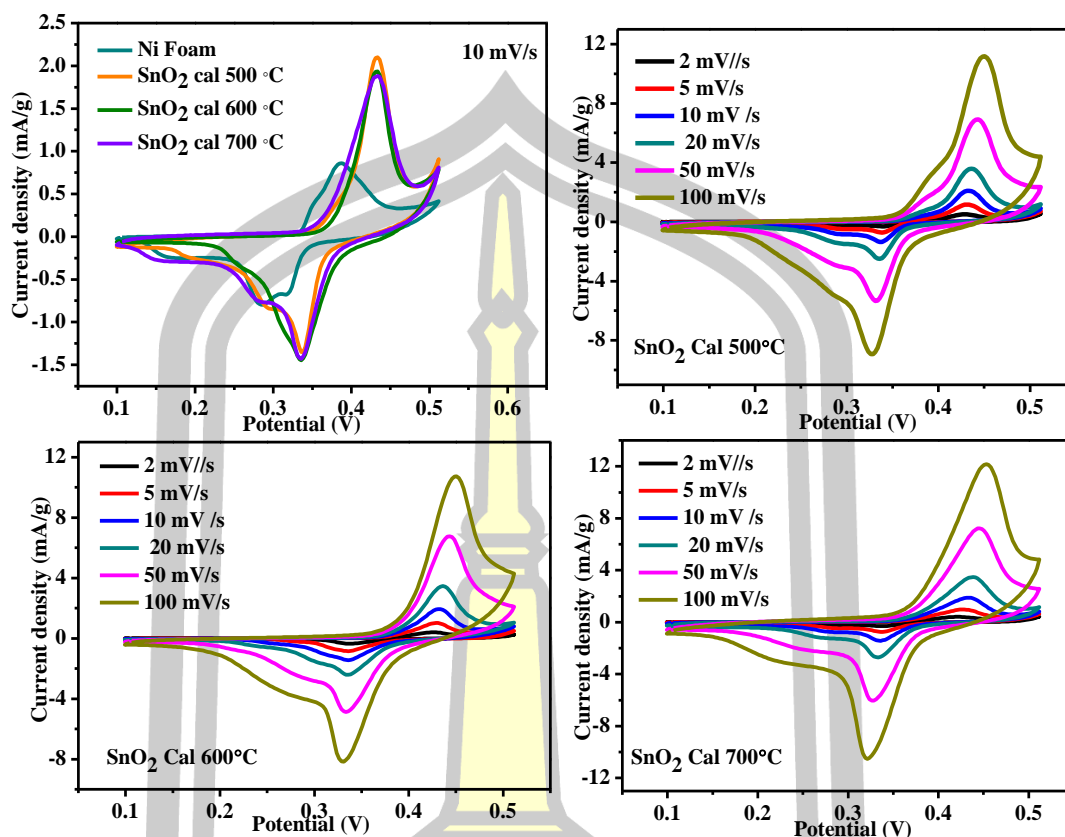


กลไกที่สองคือ การดูดและการคาย (Adsorption/Desorption) ของไอออนที่ผิวหน้าระหว่างขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์ของไอออนบวกบนพื้นผิวของ  $\text{SnO}_2$



จากกระบวนการรีดอกซ์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 700 °C จะอยู่ภายใต้การแทรกตัว (Insertion) และ การปลดปล่อย (Deinsertion) ของ  $\text{K}^+$  จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (KOH) เข้าไปแทรกตัวในรูพรุนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  นอกจากนี้พื้นที่เส้นโค้ง CV ยังมีความสัมพันธ์ต่อค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า ซึ่งพบว่าขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  มีพื้นที่ CV ใหญ่กว่า Nickel foam เปลา และมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สารเพิ่มขึ้น บ่งบอกถึงการเก็บสะสมประจุไฟฟ้าที่ดีของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  [63], [138] นอกจากนี้พื้นที่ของเส้นโค้ง CV ที่มากสอดคล้องกับค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า นั่นคือ ตัวอย่างที่มีพื้นที่เส้นโค้ง CV มากจะให้ค่าความจุจำเพาะที่สูง ซึ่งพบว่าพื้นที่เส้นโค้ง CV มากตามอุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง ทำให้ขนาดผลึก  $\text{SnO}_2$  มีขนาดใหญ่ขึ้นอาจส่งผลให้ตัวอย่างมีพื้นที่ผิวมาก ทำให้มีบริเวณการแพร่กระจายประจุไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มากขึ้นทำให้มีค่าความจุจำเพาะสูง ด้วยเหตุนี้ในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกอุณหภูมิในการแคลไซน์เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่ 700 °C เจือด้วย Mn ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน และ คอมโพสิตกับ ZnO ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าให้กับขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  และได้ศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  เมื่อมีสิ่งเจือปนในโครงสร้าง

สำหรับการตอบสนองต่อพื้นที่ CV ที่ช่วงอัตราการสแกนต่างๆจาก 2 mV/s ถึง 100 mV/s ของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในรูปที่ 4.34 เห็นได้ว่าทุกเส้นโค้งที่อัตราการสแกนแตกต่างกันแสดงรูปร่างที่คล้ายกัน อีกทั้งเส้นโค้ง CV ยังคงแสดงคู่อครีตดอกซ์ที่ชัดเจน แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  เป็นผลดีต่ออัตราการอัดประจุและคายประจุเนื่องจากการแพร่ของไอออนได้ง่าย ความต้านทานต่ำ และอัตราการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าเกิดขึ้นรวดเร็ว [75]



รูปที่ 4.34 เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 700 °C อัตราการสแกน 10 mV/s เทียบกับ Nickel foam และที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN

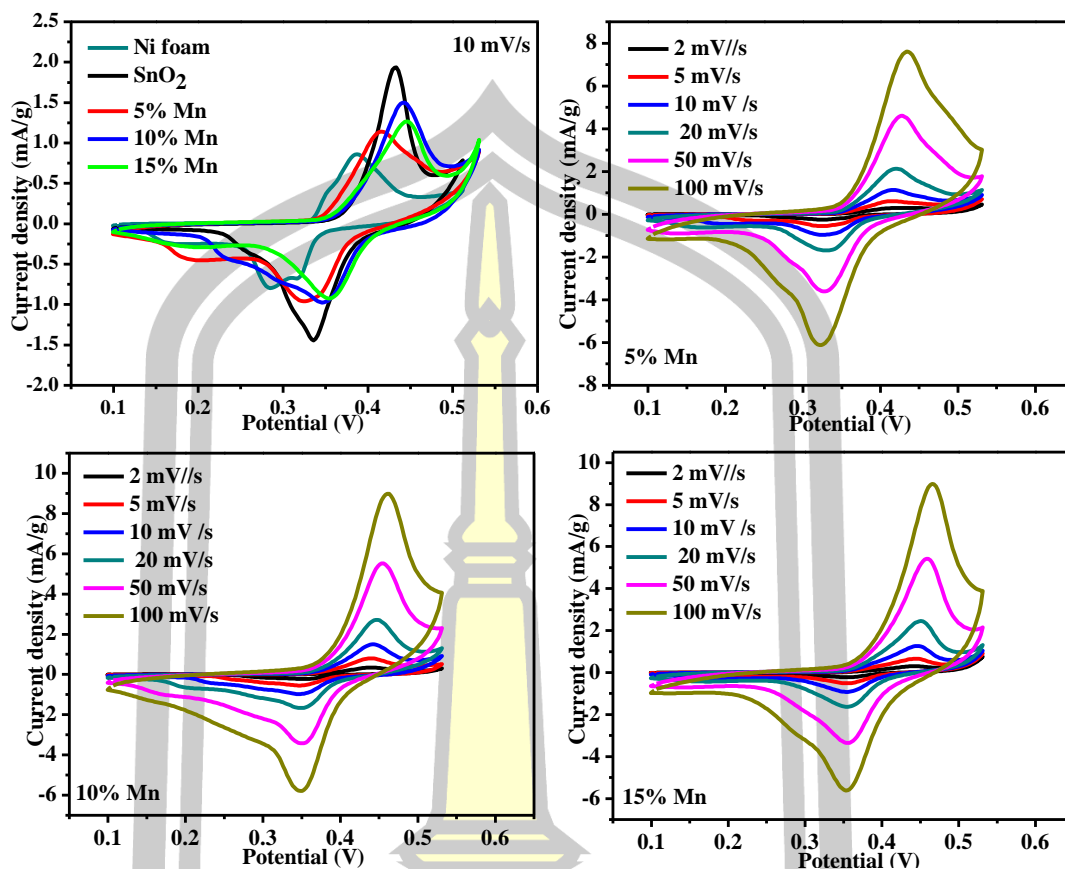
## 2. การศึกษาอิทธิพลของปริมาณการเจือ Mn ต่อพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>

การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ด้วยเทคนิค CV ดำเนินการทดสอบในช่วงความต่างศักย์ 0.1 – 0.51 V เพื่อศึกษาพฤติกรรมและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เมื่อโครงสร้างเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ถูกเจือด้วย Mn ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.35 พบว่าเส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) ที่อัตราการสแกน 10 mV/s มีลักษณะคล้ายกับเส้นโค้ง CV ของ SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ ที่แสดงลักษณะของซูโดคาปาซิเตอร์ และไม่มีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบ Mn ได้แก่ MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> และ Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นต้น เกิดขึ้นบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> นอกจากนี้ยังพบว่าพื้นที่เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> น้อยกว่าขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ โดยทั่วไปแล้วพื้นที่ CV เป็นผลโดยตรงต่อค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า นั่นคือ การเจือ Mn เข้าไป



ในแลตทิซของ  $\text{SnO}_2$  ทำให้พื้นที่ CV เล็กลง ส่งผลให้ค่าความจุที่ได้มีค่าน้อยลงด้วย เมื่อทำการทดสอบที่อัตราการสแกนแตกต่างกันของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน Mn doped  $\text{SnO}_2$  พบว่าลักษณะของกราฟ CV ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่ออัตราการสแกนเพิ่มขึ้น ซึ่งบ่งบอกถึงการประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าที่ดีและมีประสิทธิภาพ การแสดงพฤติกรรมของสารประกอบ Mn จากกราฟ CV ถูกรายงานโดย Xu และคณะ พบว่า เส้นโค้ง CV ของเส้นใยนาโน  $\text{MnO}_2$  แบบกลวง ในช่วงความต่างศักย์ 0 – 0.8 V มีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยมผืนผ้าและไม่มีพีครีดอกซ์เกิดขึ้นแสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมค่าความจุทางอุดมคติของ  $\text{MnO}_2$  และอัตราการสแกนเพิ่มขึ้นไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของเส้นโค้ง CV [139] นอกจากนี้ Zhu และคณะ ได้รายงานพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโดคาปาซิเตอร์ของ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  โดยพบตำแหน่งพีครีดอกซ์ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของ  $\text{Mn}^{2+}$  และ  $\text{Mn}^{3+}$  บนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ในช่วงความต่างศักย์ -0.8 ถึง 0.2 V





รูปที่ 4.35 เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C อัตราการสแกน 10 mV/s เทียบกับ Nickel foam และที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN

### 3. การศึกษาอิทธิพลของการคอมโพสิต SnO<sub>2</sub> กับ ZnO ต่อพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>

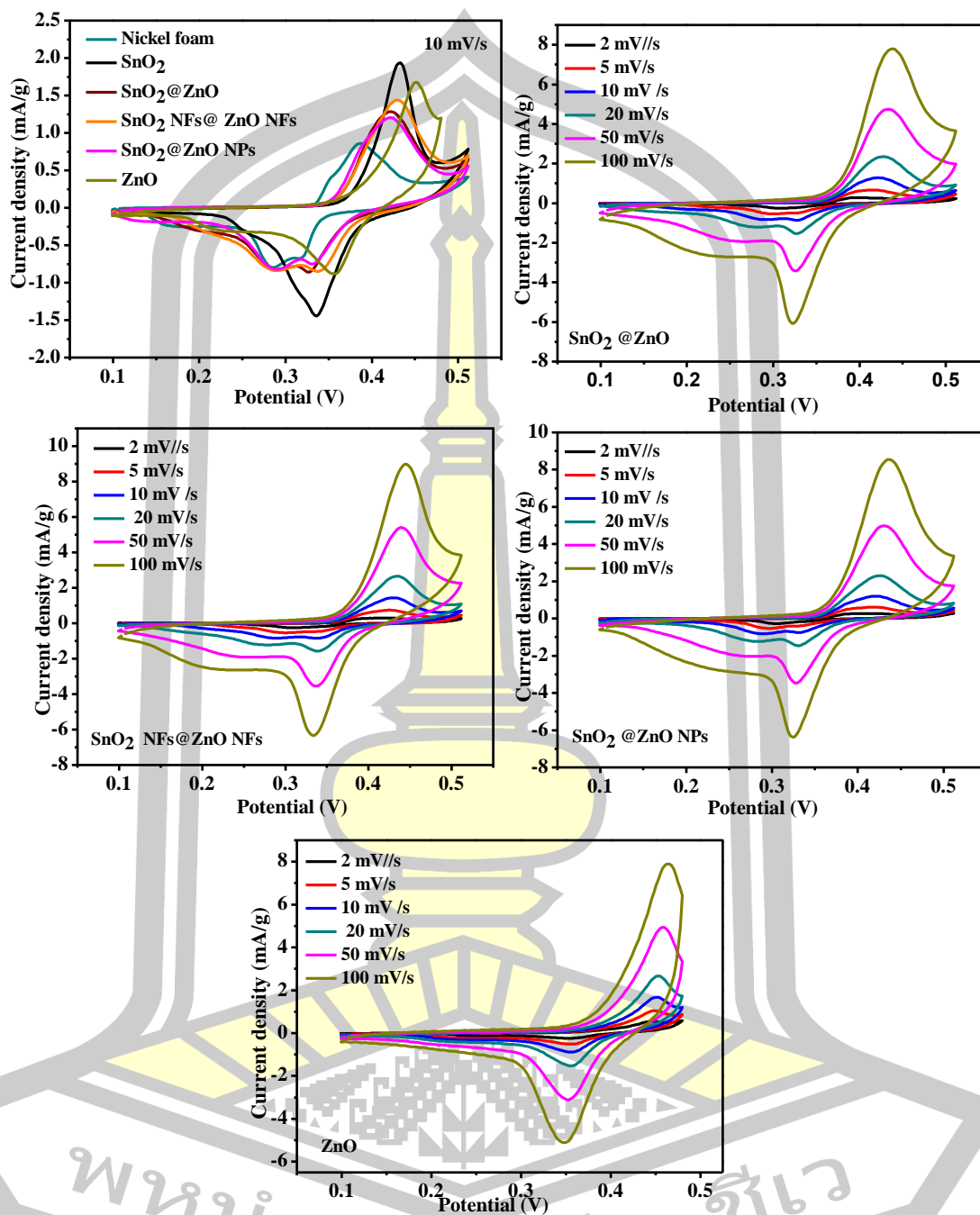
สำหรับการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO ทั้งสามแบบ ได้แก่ SnO<sub>2</sub>@ZnO, SnO<sub>2</sub> NFs@ZnO NFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ด้วยเทคนิค CV ในช่วงความต่างศักย์ 0.1 – 0.51 V แสดงดังรูปที่ 4.36 เส้นโค้ง CV ของ SnO<sub>2</sub> และ ZnO บริสุทธิ์ แสดงลักษณะของตัวเก็บประจุยิ่งยวดซูโดคาปาซิเตอร์เหมือนกัน แต่มีตำแหน่งการเกิดพีคที่ต่างกัน สำหรับ SnO<sub>2</sub> พบที่ตำแหน่งประมาณ 0.26 - 0.38 V และ 0.38 - 0.47 V ขณะที่ ZnO พบที่ตำแหน่งประมาณ 0.32 - 0.40 V และ 0.42 - 0.47 V ซึ่งให้เห็นถึงประสิทธิภาพความจุแบบฟาราเดอิก ที่แสดงความสามารถในการเก็บสะสมประจุของขั้วไฟฟ้า ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH การเก็บประจุของขั้วไฟฟ้า ZnO สามารถ

อธิบายได้ด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ถูกควบคุมโดยการ Intercalation และ Deintercalation ของ  $K^+$  จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับ ZnO ดังนี้ [140]



เมื่อพิจารณาเส้นโค้ง CV ของข้อไฟฟ้าผสมเส้นใยนาโน  $SnO_2@ZnO$ ,  $SnO_2$  NFs@ZnO NFs และ  $SnO_2@ZnO$  NPs (รูปที่ 4.36) พบว่าทุกตัวอย่างแสดงลักษณะของกราฟ CV คล้ายกันกับ  $SnO_2$  บริสุทธิ์ ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการมีพื้นที่ผิวของเส้นใยคล้ายกับ  $SnO_2$  บริสุทธิ์ จึงแสดงปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับพื้นที่ผิวข้อไฟฟ้าสอดคล้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์ของ  $SnO_2$  ดังสมการเคมี 4.3 นอกจากนี้ยังพบว่าพื้นที่เส้นโค้ง CV ของข้อไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $SnO_2@ZnO$  ทั้งสามแบบ มีพื้นที่กราฟ CV น้อยกว่า  $SnO_2$  บริสุทธิ์ บ่งบอกถึงการลดลงของค่าความจุจำเพาะของตัวอย่างเมื่อคอมโพสิตกับ ZnO การลดลงของค่าความจุจำเพาะในข้อไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $SnO_2@ZnO$  อาจเป็นผลมาจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดผลึกที่สมบูรณ์ทั้ง  $SnO_2$  และ ZnO ส่งผลให้พื้นที่ผิวตัวอย่างมีปริมาณรูพรุนน้อยทำให้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ถูกดูดซับบนพื้นผิวได้น้อย ค่าความจุจำเพาะที่ได้ก็มีค่าน้อยตาม สอดคล้องกับผล XRD ที่ยืนยันการเกิดโครงสร้างของ  $SnO_2$  และ ZnO บริสุทธิ์ในโครงสร้างเส้นใยนาโน  $SnO_2@ZnO$  ทั้งสามแบบ ในบรรดาข้อไฟฟ้าผสม  $SnO_2@ZnO$  ทั้งสามแบบ พบว่าข้อไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $SnO_2@ZnO$  NPs มีพื้นที่กราฟ CV ใหญ่ที่สุด แสดงให้เห็นถึงการมีค่าความจุจำเพาะที่สูงที่สุด และเมื่อทดสอบประสิทธิภาพของข้อไฟฟ้าที่อัตราการสแกนตั้งแต่ 2 – 100 mV/s พบว่าทุกข้อไฟฟ้าแสดงลักษณะของกราฟ CV เหมือนเดิม และยังคงมีปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นบนพื้นผิวตัวอย่างที่อัตราการสแกนสูง บ่งชี้ถึงการประจุข้อไฟฟ้าได้ดีและการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ของข้อไฟฟ้า ในการหาค่าความจุจำเพาะของข้อไฟฟ้างานวิจัยนี้ได้พิจารณาจากเทคนิค GCD ที่ทดสอบการอัดและคายประจุของข้อไฟฟ้า

พจนัน ปณ ทิโต ชีเว



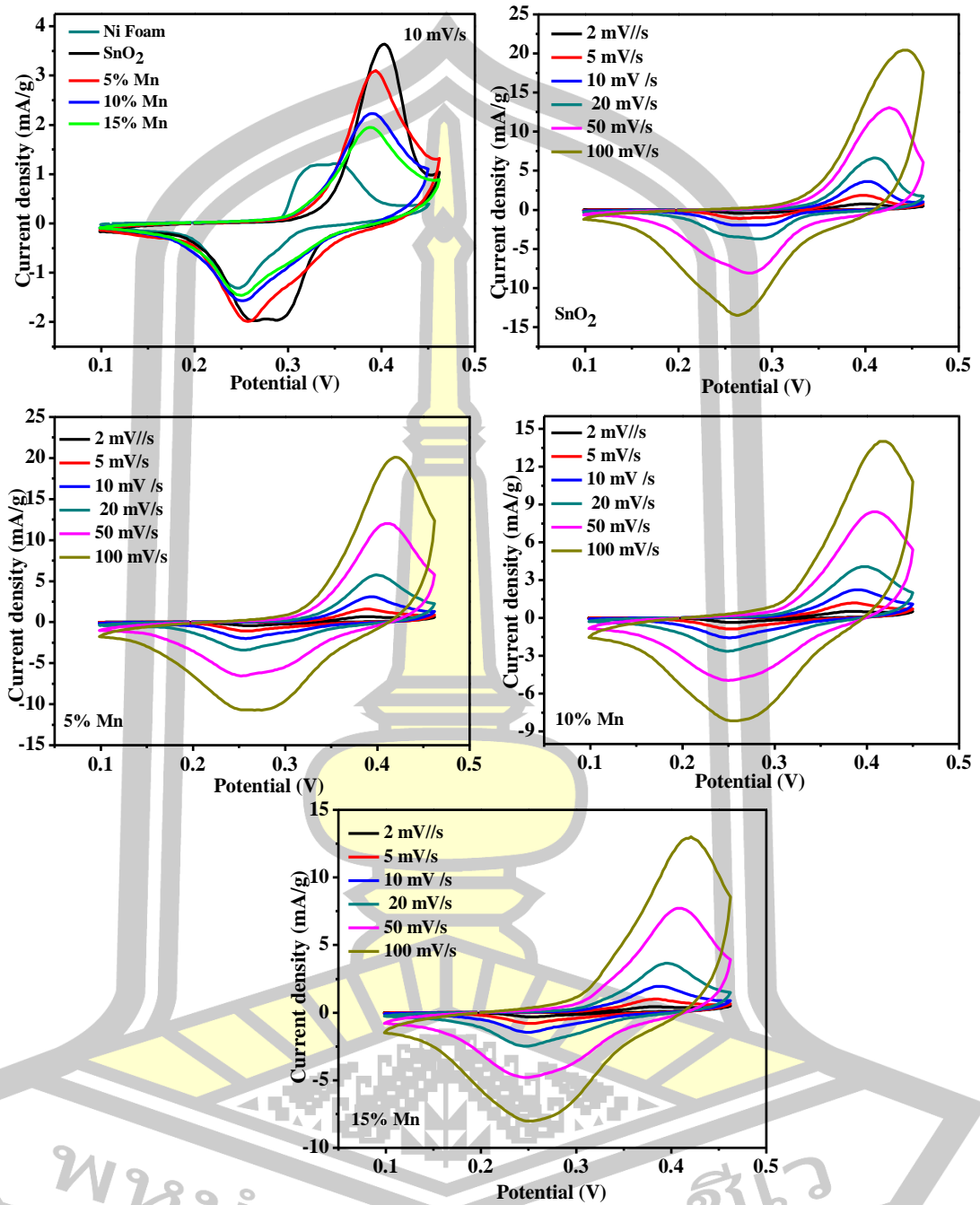
รูปที่ 4.36 เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่เงื่อนไขการคอมโพสิตแตกต่างกัน และเส้นใยนาโน ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C อัตราการสแกน 10 mV/s เทียบกับ Nickel foam และที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN

#### 4.1.8.1.2 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV สำหรับตัวอย่างที่เตรียมขั้วไฟฟ้าทดสอบแบบง่าย

ในส่วนนี้ได้ศึกษาพฤติกรรมและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และ SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่อุณหภูมิในการแคลไซน์ 400 °C ที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนในตัวอย่าง ยืนยันได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD และ EDS ที่มีการเตรียมขั้วไฟฟ้าทดสอบแบบง่าย ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 6 M ด้วยเทคนิค CV ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

##### 1. การศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์และ Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C

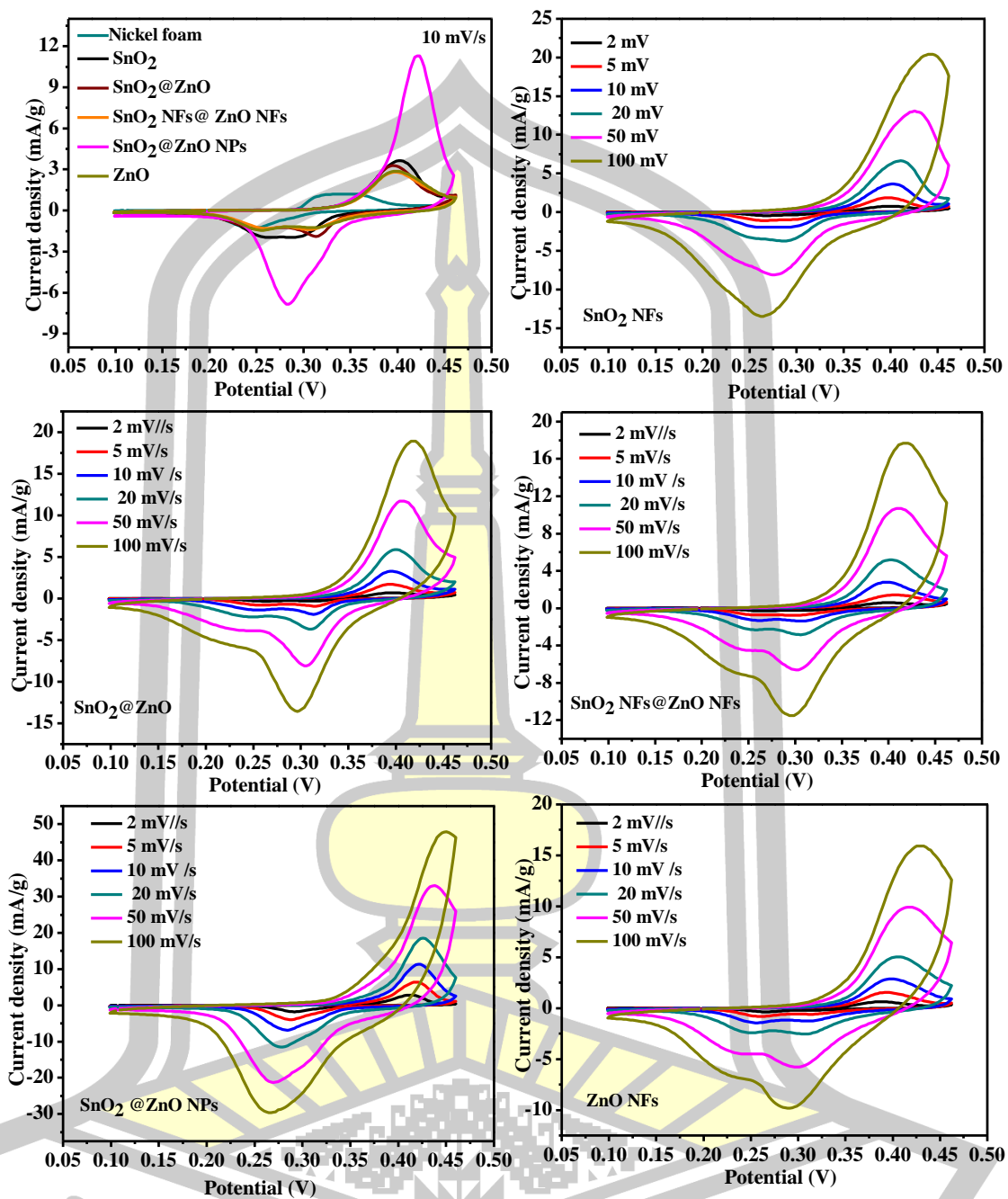
สำหรับการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าในเบื้องต้นจากการศึกษาพฤติกรรมและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์และ Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C ด้วยเทคนิค CV ในช่วงความต่างศักย์ 0.1 – 0.46 V แสดงดังรูปที่ 4.37 เมื่อเปรียบเทียบกับขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ และ Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) กับ Nickel foam เปล่าที่ใช้เป็นแม่แบบในการเตรียมขั้วไฟฟ้าสำหรับทดสอบ พบว่าขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> แสดงลักษณะกราฟ CV คล้ายกับ SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ ที่แสดงสมบัติทั่วไปของซูโดคาปาซิเตอร์ โดยอาศัยปฏิกิริยาฟาราเดอิกหรือปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าในการเก็บสะสมประจุไฟฟ้า โดยพบพีครีดอกซ์ที่ตำแหน่งประมาณ 0.23 – 0.31 V และ 0.36 – 0.45 V ที่สอดคล้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์ของ SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ (สมการเคมี 4.3) และการเจือ Mn ในโครงสร้างแลตทิซ SnO<sub>2</sub> ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะกราฟ CV ของ SnO<sub>2</sub> แต่มีพื้นที่ของกราฟ CV น้อยกว่า พื้นที่กราฟ CV ของ SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ และที่ปริมาณการเจือ Mn = 5 mol% มีพื้นที่กราฟ CV ใหญ่กว่าการเจือ Mn ที่ 10 และ 15 mol% ค่าความจุจำเพาะที่ได้จึงมีค่าสูง เนื่องจากพื้นที่กราฟ CV เป็นสัดส่วนโดยตรงต่อค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า ดังนั้นในงานนี้จึงได้เลือกเงื่อนไขการเจือ Mn ที่ปริมาณ 5 mol% คอมโพสิตกับ Activated carbon ผ่านกระบวนการ Activation ที่อุณหภูมิสูง เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าให้ดียิ่งขึ้น ให้เหมาะสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวดในอนาคต



รูปที่ 4.37 เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> และ Mn doped SnO<sub>2</sub> ที่ปริมาณการเจือแตกต่างกัน แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C อัตราการสแกน 10 mV/s เทียบกับ Nickel foam และที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN

## 2. การศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO แคลโซลที่อุณหภูมิ 400 °C

เส้นใยนาโนเชิงประกอบทั้งสามแบบได้แก่ SnO<sub>2</sub>@ZnO, SnO<sub>2</sub> NFs@ZnO NFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลโซลที่อุณหภูมิ 400 °C เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ดังรูปที่ 4.38 แสดงเส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> และ ZnO บริสุทธิ์ และเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ทั้งสามแบบเทียบกับ Nickel foam เปลา่ ที่อัตราการสแกน 10 mV/s พบว่าทุกตัวอย่างมีรูปร่างของกราฟ CV เหมือนกันที่แสดงถึงลักษณะทั่วไปของซูโดคาปาซิเตอร์และมีตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่แตกต่างจาก Nickel foam เปลา่ บ่งบอกว่าปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นนั้นเป็นปฏิกิริยาของสารตัวอย่างที่สอดคล้องกับปฏิกิริยารีดอกซ์ของ SnO<sub>2</sub> และ ZnO ดังสมการเคมีที่ 4.3 และ 4.4 ซึ่งแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (K<sup>+</sup>) กับตัวอย่างบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้า สำหรับการเก็บสะสมประจุ นอกจากนี้ยังพบว่าการคอมโพสิต SnO<sub>2</sub> และ ZnO จากการนำอนุภาคนาโน ZnO ที่เตรียมได้มาคอมโพสิตกับสารตั้งต้น ทินคอลลอยด์ ในรูปแบบการคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs มีพื้นที่กราฟ CV ใหญ่กว่า เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> และ ZnO บริสุทธิ์ และเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO และ SnO<sub>2</sub> NFs@ZnO NFs แสดงให้เห็นว่าค่าความจุที่ได้มีค่ามากที่สุด ซึ่งอาจเป็นผลมาจากเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดใหญ่ทำให้ตัวอย่างมีพื้นที่ในการแพร่ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้จำนวนมาก อีกทั้งยังมีปริมาณคาร์บอนเหลืออยู่ในตัวอย่างเนื่องจากการสลายตัวออกไม่หมดของพอลิเมอร์ PAN ดังจะเห็นได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, FE-SEM และ EDS ทำให้ตัวอย่างมีปริมาณรูพรุนจำนวนมากบนพื้นผิว ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการมีค่าความจุจำเพาะที่สูงของขั้วไฟฟ้า จากการมีพื้นที่กราฟ CV ใหญ่ที่บ่งบอกถึงการมีค่าความจุจำเพาะที่สูงของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs ในงานนี้จึงได้เลือกตัวอย่างนี้เพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าให้ดียิ่งขึ้นด้วยการคอมโพสิตกับ Activated carbon นอกจากนี้ได้ทำการทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>@ZnO, SnO<sub>2</sub> NFs@ZnO NFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50 และ 100 mV/s พบว่าตัวอย่างยังคงแสดงพีการรีดอกซ์แบบย้อนกลับได้ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าแม้อัตราการสแกนสูง แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าที่ประดิษฐ์ขึ้นแบบง่ายมีประสิทธิภาพเท่ากับการประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าแบบทั่วไปและมีค่าความจุจำเพาะที่สูง



รูปที่ 4.38 เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน แคลไลซีนที่อุณหภูมิ 400 °C อัตราการสแกน 10 mV/s เทียบกับ Nickel foam และที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN



#### 4.1.8.2 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค GCD

การทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าจากการอัดและคายประจุ ด้วยเทคนิค GCD ของ ขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และ SnO<sub>2</sub>@ZnO ได้ แบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรก คือ ตัวอย่างแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 700 °C ที่มีการเตรียม ขั้วไฟฟ้าทดสอบแบบทั่วไป และส่วนที่ 2 คือ ตัวอย่างแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C ที่มีการเตรียม ขั้วไฟฟ้าทดสอบแบบง่าย ทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M

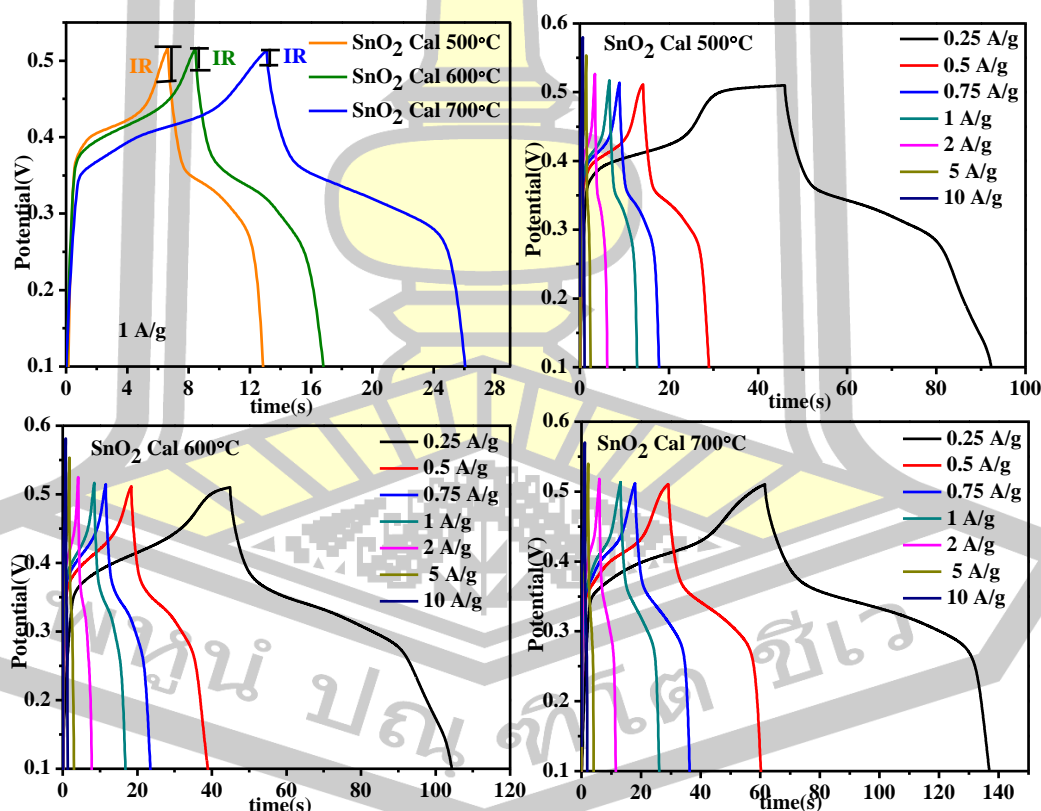
##### 4.1.8.2.1 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค GCD สำหรับตัวอย่างที่เตรียมขั้วไฟฟ้าทดสอบ แบบทั่วไป

ในส่วนนี้ได้ศึกษาความสามารถในการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และ SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่อุณหภูมิในการแคลไซน์ 500 -700 °C ที่มีการเตรียมขั้วไฟฟ้าทดสอบแบบทั่วไป ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ As-spun ต่อประสิทธิภาพการอัดและคายประจุของ ขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>

Galvanostatic charge-discharge ที่แสดงรูปแบบการอัด (Charge) และคายประจุ (Discharge) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ดังแสดงในรูปที่ 4.39 พบว่าเส้นโค้งการอัด (ด้านซ้าย) และการคายประจุ (ด้านขวา) ของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> ไม่เป็นเส้นตรงที่สมมาตรซึ่งสามารถ ยืนยันพฤติกรรมการอัดและคายประจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดซูโดคาปาซิเตอร์ ที่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นบน พื้นผิวขั้วไฟฟ้า และเห็นได้ว่าที่ความหนาแน่นกระแสเดียวกันที่ 1 A/g ขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C แสดงลักษณะการอัดและคายประจุที่ดีที่สุด แสดงถึงความสามารถความจุที่ ดีในขั้วไฟฟ้า และเมื่อพิจารณาการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> ที่ความหนาแน่นกระแส แตกต่างกัน 0.25 ถึง 10 A/g พบว่า ความสามารถในการอัดและคายประจุลดลงเมื่อความหนาแน่น กระแสเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลมาจากที่กระแสไฟฟ้าสูงทำให้อัตราการอัดและคายประจุเกิดขึ้นอย่าง รวดเร็ว การแพร่ของไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์บนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าจึงแพร่ได้เพียงเล็กน้อย และแพร่อยู่บนพื้นผิวนอกของขั้วไฟฟ้าเท่านั้น เนื่องจากมีเวลาในการแพร่สั้นทำให้ค่าความจุ จำเพาะมีค่าลดลง [141] จากแนวเส้นโค้งการคายประจุสามารถนำมาคำนวณหาค่าความจุจำเพาะ ของขั้วไฟฟ้า ได้จากสมการ 3.9 ซึ่งพิจารณาจากความชันเฉลี่ยของเส้นโค้งการคายประจุ สำหรับค่า ความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C ดังตาราง

ที่ 4.10 แสดงค่าความจุจำเพาะที่คำนวณได้ที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ เห็นได้ว่าค่าความจุจำเพาะมีค่าลดลงเมื่อความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้น และที่ความหนาแน่นกระแสเดียวกันค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C มีค่าสูงสุด สอดคล้องกับการทดสอบด้วยเทคนิค CV ที่พบว่า ขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C มีพื้นที่กราฟ CV ใหญ่ที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่ามีการลดลงอย่างฉับพลันในความหนาแน่นกระแสที่จุดเริ่มต้นของการคายประจุหรือที่เรียกว่า IR drop ซึ่งเกิดจากเกิดจากความต่างศักย์ที่ลดลงของอิเล็กโทรไลต์และต้านทานภายในระบบที่เกี่ยวข้องกับความต้านทานที่หน้าผิวสัมผัสระหว่างตัวรับกระแสกับวัสดุขั้วไฟฟ้า เมื่อพิจารณาค่าความต้านทานจากการเกิด IR drop พบว่าขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g มีค่าประมาณ 0.044, 0.03 และ 0.019 Ω เห็นได้ว่าขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C มีค่าความต้านทานน้อยสุด จึงเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ทำให้ขั้วไฟฟ้ามียุทธศาสตร์ค่าความจุจำเพาะสูงสุดด้วยเหตุนี้จึงได้เลือกอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่ 700 °C สำหรับสังเคราะห์เส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> และเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของ SnO<sub>2</sub> ให้ดียิ่งขึ้น



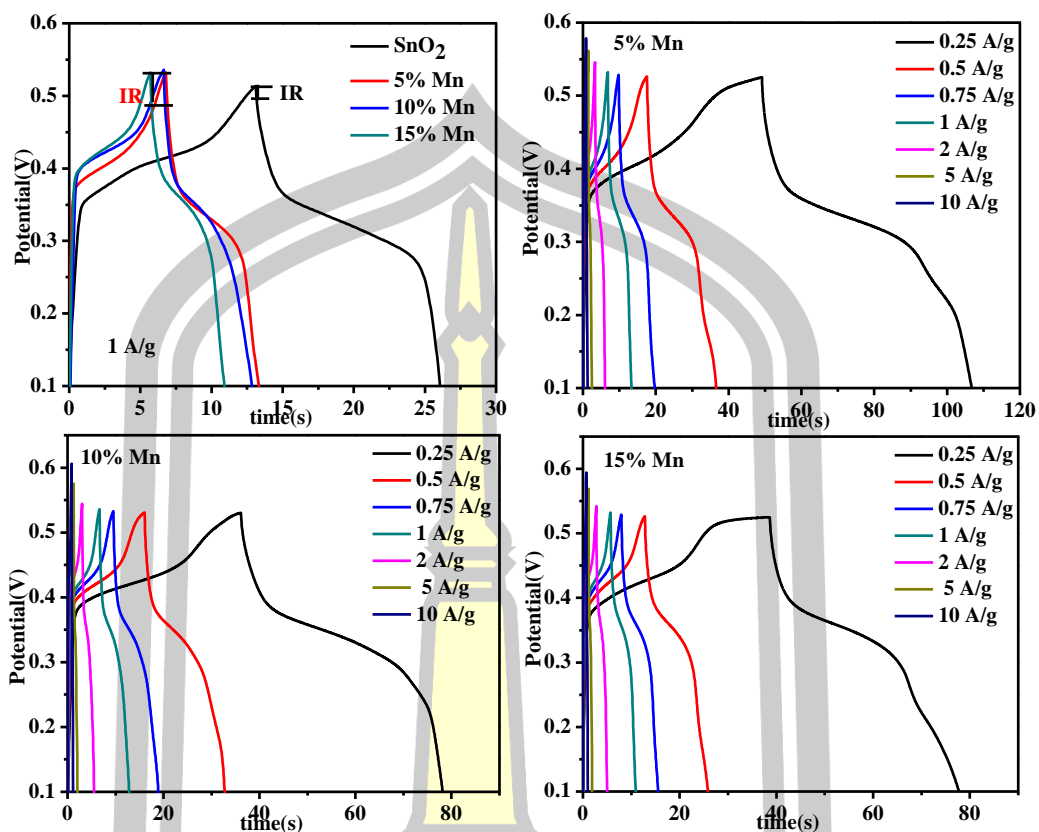
รูปที่ 4.39 กราฟ GCD แสดงการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 700 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน 0.25 - 10 A/g เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN

ตารางที่ 4.10 ค่าความจุจำเพาะ (F/g) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันเป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 - 10 A/g

ตัวอย่าง	ความหนาแน่นกระแส (A/g)						
	0.25	0.5	0.75	1	2	5	10
SnO <sub>2</sub> Cal 500 °C	28.30	17.93	15.52	13.77	10.65	6.19	4.43
SnO <sub>2</sub> Cal 600 °C	30.68	23.91	19.15	16.97	12.26	7.40	5.98
SnO <sub>2</sub> Cal 700 °C	36.39	25.35	21.73	19.80	16.07	12.18	7.52

2. การทดสอบประสิทธิภาพการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C

การทดสอบการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> เมื่อเจือด้วย Mn ที่ปริมาณ 5, 10 และ 15 mol% แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C ด้วยเทคนิค GCD ดังรูปที่ 4.40 พบว่าเส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้า Mn doped SnO<sub>2</sub> มีลักษณะคล้ายกับเส้นโค้ง GCD ของ SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ ที่แสดงพฤติกรรมการอัดและคายประจุของซูโดคาปาซิเตอร์ที่มีปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าสำหรับการเก็บสะสมประจุไฟฟ้า และมีการเกิด IR drop เกิดขึ้นจากการคายประจุของขั้วไฟฟ้า ที่มีค่าความต้านทานจากการเกิด IR drop ของขั้วไฟฟ้า Mn doped SnO<sub>2</sub> ที่ปริมาณการเจือ Mn = 5, 10 และ 15 mol% แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g มีค่าประมาณ 0.022, 0.032 และ 0.053 Ω ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแสเดียวกัน 1 A/g ของขั้วไฟฟ้า Mn doped SnO<sub>2</sub> ที่ปริมาณการเจือ Mn = 5, 10 และ 15 mol% มีค่าประมาณ 15.82, 14.73 และ 12.10 F/g เห็นได้ว่ามีค่าน้อยกว่า SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ (19.80 F/g) อาจเนื่องมาจากไอออนของ Mn ไม่ได้เข้าไปช่วยหรือปรับปรุงสภาพการนำไฟฟ้าของ SnO<sub>2</sub> จึงทำให้ค่าความจุจำเพาะที่ได้มีค่าน้อย และเมื่อทำการทดสอบการอัดและคายประจุที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.5, 0.75, 1, 2, 5, และ 10 A/g พบว่าตัวอย่างยังแสดงลักษณะการอัดและคายประจุเหมือนเดิม บ่งบอกถึงเสถียรภาพที่ดีของขั้วไฟฟ้า Mn doped SnO<sub>2</sub> และค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.11 เห็นได้ว่าค่าความจุจำเพาะมีค่าลดลงเมื่อตัวอย่างถูกเจือด้วย Mn แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C ซึ่งอาจเป็นผลมาจากความต้านทานที่เกิดขึ้นจาก IR drop มีค่าสูง ซึ่งเป็นความต้านทานที่เกิดขึ้นที่หน้าผิวสัมผัสระหว่างตัวรับกระแสกับวัสดุขั้วไฟฟ้า ทำให้การถ่ายโอนประจุบนพื้นผิววัสดุขั้วไฟฟ้าไม่ดี ทำให้ค่าความจุจำเพาะที่ได้มีค่าน้อย



รูปที่ 4.40 กราฟ GCD แสดงการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน 0.25 - 10 A/g เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN

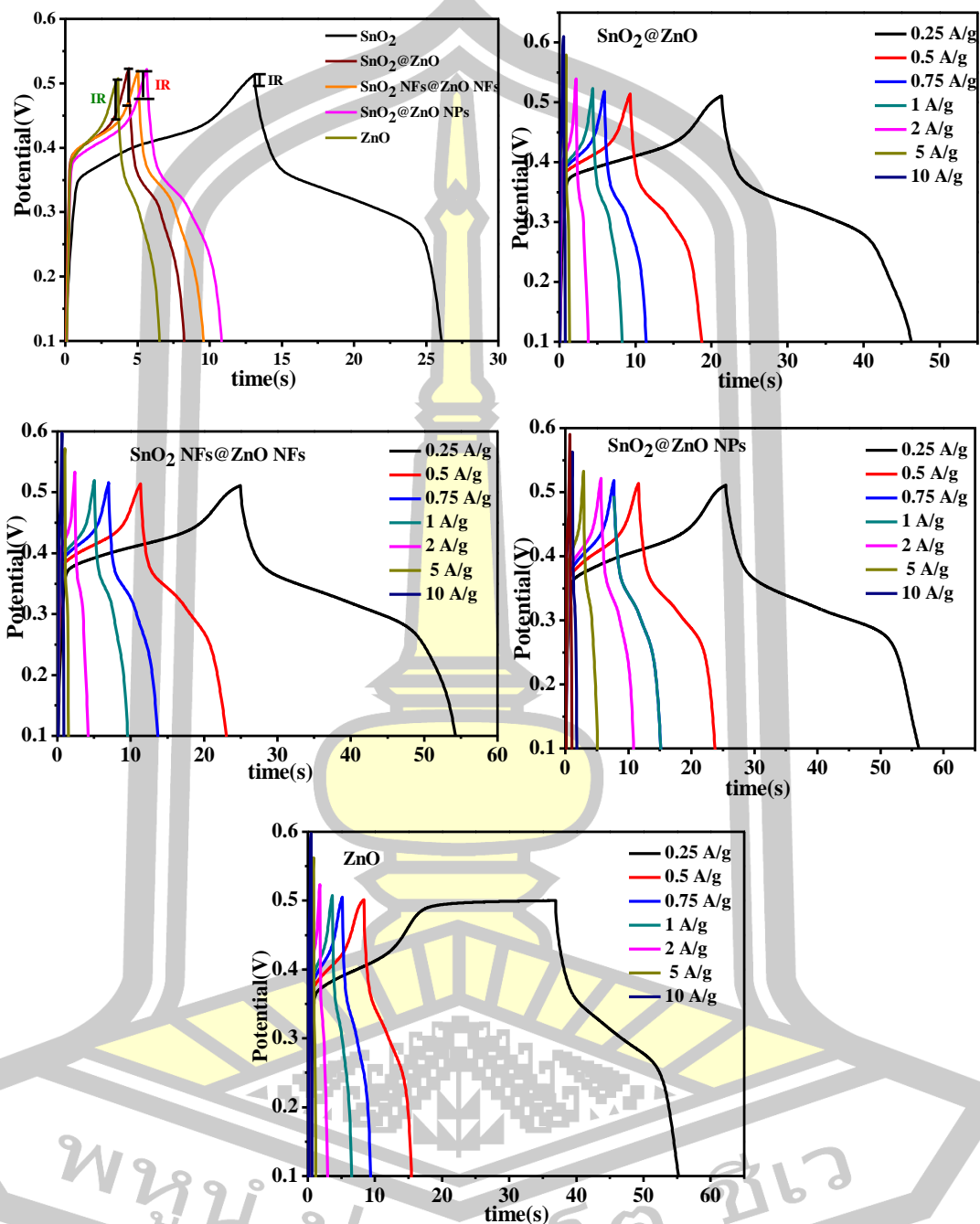
ตารางที่ 4.11 ค่าความจุจำเพาะ (F/g) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> ที่ปริมาณการเจือแตกต่างกัน แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25-10 A/g

ตัวอย่าง	ความหนาแน่นกระแส (A/g)						
	0.25	0.5	0.75	1	2	5	10
SnO <sub>2</sub>	36.39	25.35	21.73	19.80	16.07	12.18	7.52
5% Mn	34.24	22.64	18.09	15.82	12.58	11.09	8.57
10% Mn	24.41	19.30	16.38	14.73	11.17	7.14	6.01
15% Mn	23.38	15.64	13.58	12.10	9.66	6.72	5.39

### 3. การทดสอบประสิทธิภาพการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโนเชิงประกอบ

$\text{SnO}_2@ZnO$  ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$

การทดสอบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$ ,  $\text{SnO}_2\text{ NFs}@ZnO\text{ NFs}$  และ  $\text{SnO}_2@ZnO\text{ NPs}$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  จากการอัดและคายประจุ แสดงดังรูปที่ 4.41 เส้นโค้ง GCD ทุกตัวอย่างแสดงลักษณะการอัดและคายประจุของซูโดคาปาซิเตอร์ และเกิด IR drop ขึ้นที่ความหนาแน่นกระแสเริ่มต้นจากการคายประจุ ค่าความต้านทานที่เกิดขึ้นของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2@ZnO$ ,  $\text{SnO}_2\text{ NFs}@ZnO\text{ NFs}$  และ  $\text{SnO}_2@ZnO\text{ NPs}$  ที่ความหนาแน่นกระแส  $1\text{ A/g}$  มีค่าประมาณ  $0.054$ ,  $0.043$  และ  $0.0184\ \Omega$  ตามลำดับ และ  $ZnO$  บริสุทธิ์มีค่าประมาณ  $0.06\ \Omega$  เมื่อพิจารณาค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าจากเส้นโค้งการคายประจุพบว่าขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $ZnO$  บริสุทธิ์ ( $5.10\text{ F/g}$ ) มีค่าความจุจำเพาะน้อยกว่า  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ ( $19.80\text{ F/g}$ ) ดังแสดงในตารางที่ 4.12 อาจเป็นผลมาจากไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ( $\text{K}^+$ ) ดูซับบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า  $ZnO$  ได้น้อย และการมีค่าความต้านทานจากการเกิด IR drop สูงทำให้การนำไฟฟ้าของตัวอย่างต่ำ ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าจึงมีค่าน้อย ขณะที่ขั้วไฟฟ้าผสม  $\text{SnO}_2@ZnO$  ทั้งสามแบบที่มีลักษณะสัณฐานแตกต่างกัน พบว่ามีค่าความจุจำเพาะประมาณ  $8.82$ ,  $10.81$  และ  $11.85\text{ F/g}$  สำหรับขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$ ,  $\text{SnO}_2\text{ NFs}@ZnO\text{ NFs}$  และ  $\text{SnO}_2@ZnO\text{ NPs}$  ตามลำดับ ที่ความหนาแน่นกระแส  $1\text{ A/g}$  สอดคล้องกับผลการทดสอบพฤติกรรมจากเทคนิค CV ในการทดสอบความสามารถของการอัดและคายประจุ เห็นได้ว่าการประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าผสม  $\text{SnO}_2@ZnO$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  ไม่สามารถเพิ่มค่าความจุจำเพาะของ  $\text{SnO}_2$  ให้สูงขึ้น แต่ทำให้ประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้า  $ZnO$  เมื่อผสมกับ  $\text{SnO}_2$  ดีขึ้น เป็นที่น่าสนใจอย่างมากที่คาดว่า  $\text{SnO}_2$  อาจเป็นประโยชน์อย่างมาก สำหรับการปรับปรุงประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของ  $ZnO$  ให้เหมาะสมสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าตัวเก็บประจุยิ่งยวดในอนาคต จากการศึกษาเงื่อนไขการคอมโพสิตของ  $ZnO$  และ  $\text{SnO}_2$  และตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อลักษณะทางกายภาพและสมบัติทางเคมีไฟฟ้า รวมทั้งการคอมโพสิตของ  $\text{SnO}_2$  กับวัสดุโลหะออกไซด์อื่นๆ เช่น  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  และ  $\text{NiO}$  เป็นต้น ซึ่งในปีที่ผ่านมา Dan และคณะ ได้ออกแบบวัสดุขั้วไฟฟ้าผสม  $\text{PbO}_2@SnO_2$  สำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดพบว่า ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า  $\text{PbO}_2$  บริสุทธิ์มีค่าประมาณ  $54\text{ F/g}$  ขณะที่  $\text{PbO}_2@SnO_2$  ที่มีอัตราส่วนแตกต่างกันมีค่าตั้งแต่  $83 - 208\text{ F/g}$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ความเข้มข้น  $1\text{ M}$  [142]



รูปที่ 4.41 กราฟ GCD แสดงการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน แคลสั่นที่อุณหภูมิ 700 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน 0.25 - 10 A/g เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN

ตารางที่ 4.12 ค่าความจุจำเพาะ (F/g) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 - 10 A/g

ตัวอย่าง	ความหนาแน่นกระแส (A/g)						
	0.25	0.5	0.75	1	2	5	10
SnO <sub>2</sub> NFs	36.39	25.35	21.73	19.80	16.07	12.18	7.52
SnO <sub>2</sub> @ZnO	15.29	11.47	9.77	8.82	6.43	2.97	2.02
SnO <sub>2</sub> NFs@ ZnO NFs	17.83	14.19	12.09	10.81	7.67	4.62	2.61
SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs	18.78	14.45	12.85	11.85	9.32	6.39	3.56
ZnO NFs	9.91	6.90	5.93	5.10	3.95	2.79	2.09

4.1.8.2.2 การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค GCD สำหรับตัวอย่างที่เตรียมขั้วไฟฟ้าทดสอบแบบง่าย

ในส่วนนี้ได้ศึกษาความสามารถในการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) และ SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่อุณหภูมิในการแคลไซน์ 400 °C ที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนในตัวอย่าง ยืนยันได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD และ EDS ได้มีการเตรียมขั้วไฟฟ้าทดสอบแบบง่าย ทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M ด้วยเทคนิค GCD ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. การศึกษาประสิทธิภาพทางความจุของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ และ Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C

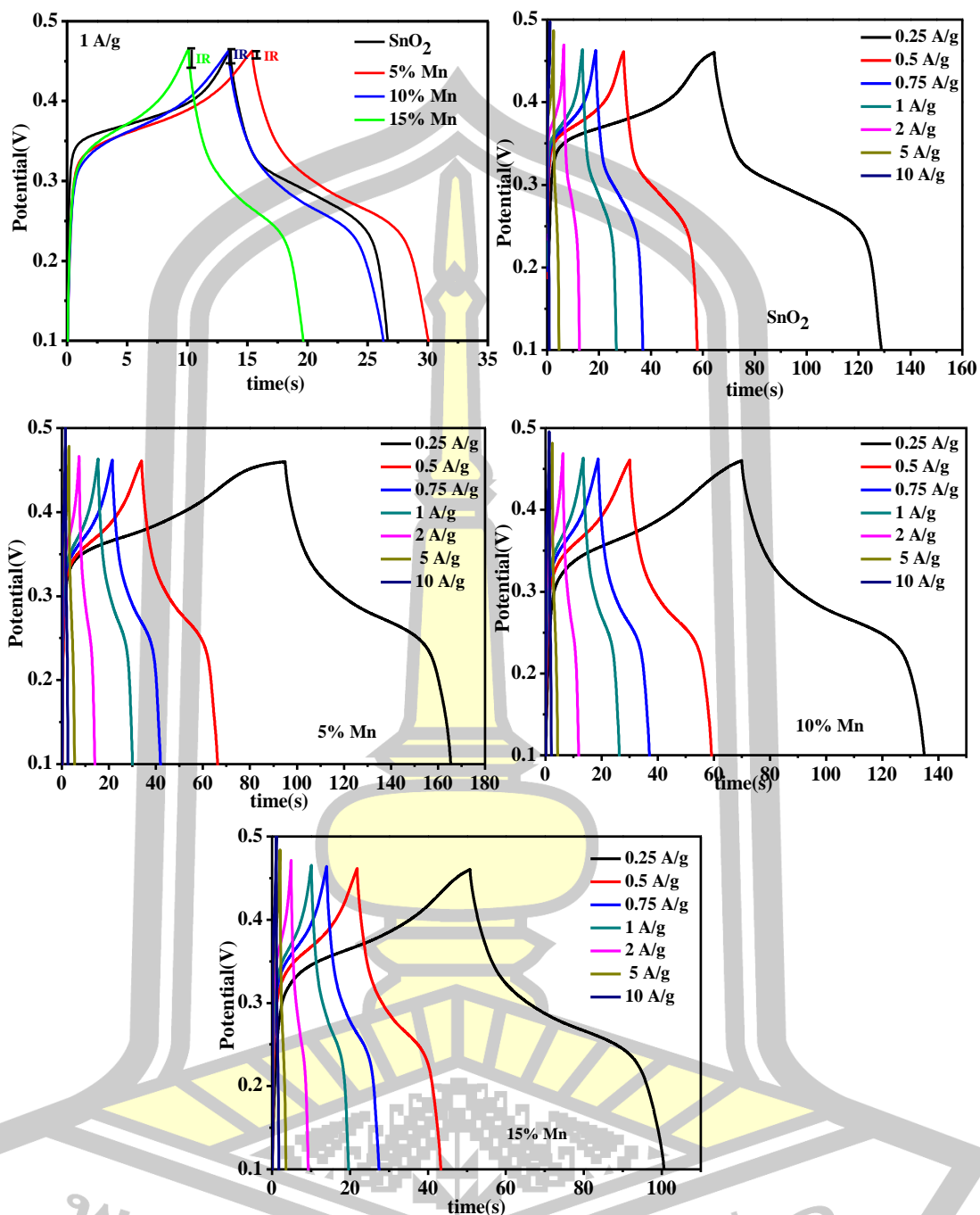
การทดสอบความสามารถในการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ และ Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C ด้วยเทคนิค GCD แสดงดังรูปที่ 4.42 พบว่าทุกตัวอย่างแสดงพฤติกรรมการอัดและคายประจุที่ไม่สมมาตรอันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวของขั้วไฟฟ้า สอดคล้องกับการตรวจสอบพฤติกรรมการเก็บประจุด้วยเทคนิค CV ที่แสดงลักษณะทั่วไปของซูโดคาปาซิเตอร์ ที่มีปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นระหว่างไอออนสารละลายอิเล็ก

โพลีเมอร์กับขั้วไฟฟ้าในการเก็บสะสมประจุ นอกจากนี้ยังพบว่าเกิดการเกิด IR drop ของขั้วไฟฟ้า แคทโธดที่อุณหภูมิ 400 °C มีค่าความต้านทานที่น้อยกว่าตัวอย่างแคทโธดที่อุณหภูมิ 700 °C โดยพบว่าที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ มีค่าความต้านทานจากการเกิด IR drop ประมาณ 0.019 Ω และ Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) มีค่าประมาณ 0.0083, 0.017 และ 0.02 Ω ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาค่าความจุจำเพาะจากความชันเฉลี่ยของเส้นโค้งการคายประจุ พบว่า ทุกตัวอย่างมีค่าความจุจำเพาะที่สูง ซึ่งคาดว่าอาจเป็นผลมาจากการมีองค์ประกอบของคาร์บอนบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้า ทำให้พื้นผิวดตัวอย่างมีรูพรุน อีกทั้งมีวิธีการเตรียมขั้วไฟฟ้าทดสอบที่ดีโดยไม่มีการหลุดของตัวอย่างในระหว่างการทดสอบ เมื่อพิจารณาค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแสเดียวกัน 1 A/g พบว่ามีค่าประมาณ 25.72 - 40.11 F/g ดังตารางที่ 4.13 เห็นได้ว่าการเจือ Mn ที่ปริมาณ 5% mol มีค่าความจุจำเพาะสูงกว่า SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ ขณะที่เมื่อปริมาณการเจือ Mn เพิ่มขึ้นถึง 15 mol% ค่าความจุจำเพาะมีค่าลดลง อาจเป็นผลมาจากการมีค่าความต้านทานจากการเกิด IR drop สูงเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น ทำให้การถ่ายโอนประจุระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้าไม่ดี ค่าความจุจำเพาะจึงมีค่าน้อย จากการให้ค่าความจุจำเพาะสูงสุดของการเจือ Mn = 5 mol% ในโครงสร้างแลตทิซ SnO<sub>2</sub> ดังนั้นจึงได้เลือกเงื่อนไขการเจือ Mn = 5 mol% นี้ไปปรับปรุงให้มีประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าให้ดียิ่งขึ้นด้วยการคอมโพสิตกับ Activated carbon เมื่อทดสอบประสิทธิภาพต่อรอบของขั้วไฟฟ้า 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> แคทโธดที่อุณหภูมิ 400 °C จากการทดสอบการอัดและคายประจุหลายรอบ พบว่าค่าความจุจำเพาะมีค่าเพิ่มขึ้นจากค่าความจุเริ่มต้นประมาณ 104 % เมื่อผ่านไป 500 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ดังรูปที่ 4.43

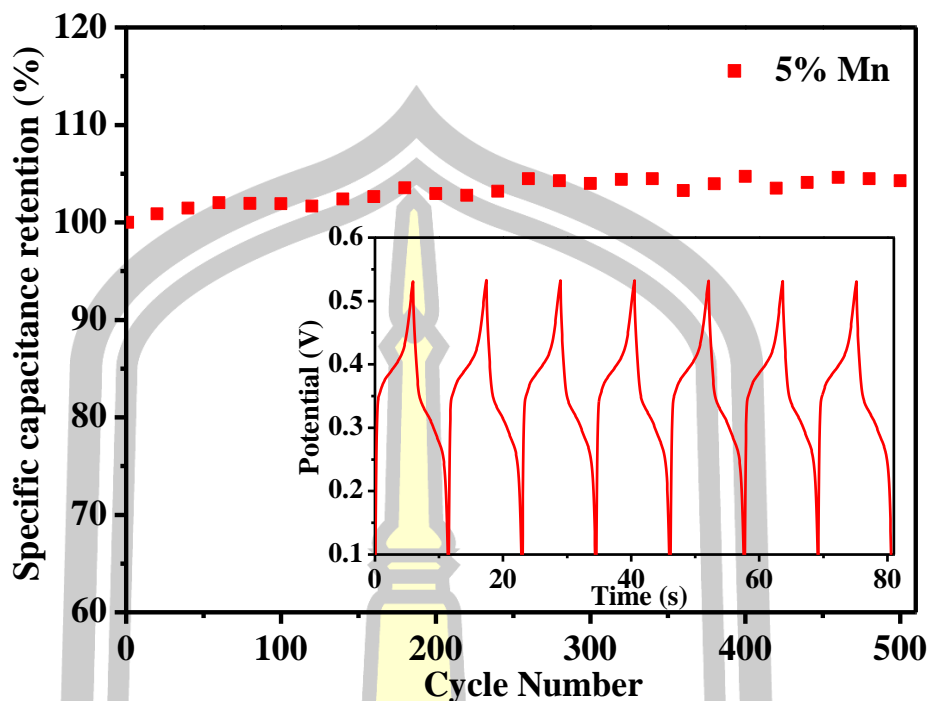
**ตารางที่ 4.13** ค่าความจุจำเพาะ (F/g) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> ที่ปริมาณการเจือแตกต่างกัน แคทโธดที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25-10 A/g

ตัวอย่าง	ความหนาแน่นกระแส (A/g)						
	0.25	0.5	0.75	1	2	5	10
SnO <sub>2</sub>	44.78	38.79	36.55	34.47	29.27	22.60	8.47
5% Mn	48.46	44.23	42.02	40.11	35.57	26.58	19.72
10% Mn	44.95	40.00	37.41	34.89	29.71	22.19	14.28
15% Mn	34.36	29.49	27.30	25.72	22.05	15.11	10.32





รูปที่ 4.42 กราฟ GCD แสดงการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ และ Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน 0.25 - 10 A/g เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN



รูปที่ 4.43 ประสิทธิภาพทางความจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน 5% Mn Doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C หลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุอย่างต่อเนื่อง 500 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และภาพด้านในแสดงความต่อเนื่องของการอัดและคายประจุ

## 2. การศึกษาประสิทธิภาพทางความจุของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C

ความสามารถในการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนในตัวอย่างอื่นเนื่องมาจากการสลายตัวของไหมของพอลิเมอร์ PAN ที่ใช้เตรียมตัวอย่าง ทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 6 M ด้วยเทคนิค GCD แสดงดังรูปที่ 4.44 พบว่าขั้วไฟฟ้าเกิด IR drop จากความหนาแน่นกระแสการคายประจุเพียงเล็กน้อย ซึ่งค่าความต้านทานจากการเกิด IR drop เป็นปัจจัยสำคัญต่อสภาพการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า ตัวอย่างที่มีค่าความต้านทานน้อย จะสามารถนำไฟฟ้าได้ดี ทำให้การถ่ายโอนประจุระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นรวดเร็ว โดยค่าความต้านทานจากการเกิด IR drop ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ของขั้วไฟฟ้า ZnO บริสุทธิ์ มีค่าประมาณ 0.016 Ω และ ขั้วไฟฟ้าผสม SnO<sub>2</sub>@ZnO, SnO<sub>2</sub> NFs@ZnO NFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs มีค่าประมาณ 0.018, 0.017 และ 0.01 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน ZnO บริสุทธิ์ พบว่ามีค่าประมาณ 30.00 F/g ซึ่งมีค่าน้อยกว่า SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ ที่มีค่าประมาณ 34.47 F/g ขณะที่การออกแบบขั้วไฟฟ้าผสม SnO<sub>2</sub>@ZnO, SnO<sub>2</sub> NFs@ZnO NFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs มีค่าประมาณ 30.65, 30.96 และ

47.10 F/g ตามลำดับ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g สำหรับค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  และ ZnO บริสุทธิ์ รวมทั้งขั้วไฟฟ้าเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$  ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.5, 0.75, 1, 2, 5 และ 10 A/g แสดงดังตารางที่ 4.14 เห็นได้ว่าค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าผสม  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs มีค่าความจุจำเพาะสูงสุด จึงได้เลือกเงื่อนไขการออกแบบขั้วไฟฟ้าผสมนี้ เพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าให้ดีขึ้นด้วยการคอมโพสิตกับ Activated carbon ที่สร้างขึ้นเองจาก พอลิเมอร์ PAN ผ่านกระบวนการ Activation

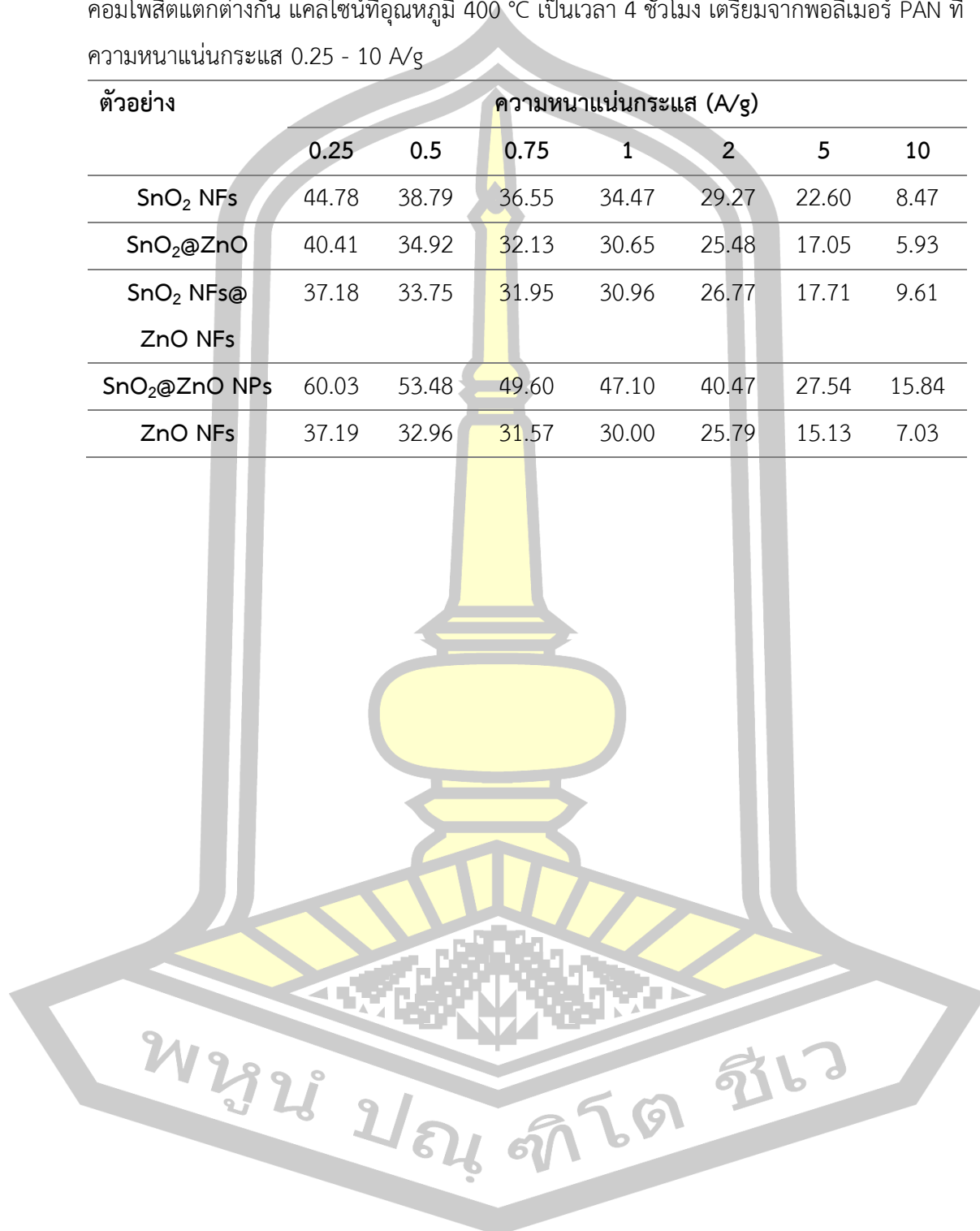
เมื่อทดสอบประสิทธิภาพต่อรอบของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs แคลไซน์ที่ อุณหภูมิ 400 °C จากการอัดและคายประจุต่อเนื่อง 1,000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ดัง รูปที่ 4.45 พบว่า ขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  สามารถรักษาประสิทธิภาพต่อรอบได้ประมาณ 84.73% จากค่า ความจุเริ่มต้น ขณะที่การออกแบบขั้วไฟฟ้าผสม  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs พบว่าสามารถรักษาประสิทธิภาพ ต่อรอบได้ถึง 99% เห็นได้ว่าการเสริมกันของ 2 โครงสร้าง  $\text{SnO}_2$  และ ZnO ในขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs สามารถปรับปรุงสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  ให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น ทำให้เป็นที่ น่าสนใจอย่างมากว่าการออกแบบขั้วไฟฟ้าผสม ZnO ในโครงสร้าง  $\text{SnO}_2$  ที่เงื่อนไขการคอมโพสิตของ  $\text{SnO}_2@ZnO$  และ  $\text{SnO}_2$  NFs@ZnO NFs อาจไม่ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าความจุทางเคมีไฟฟ้าแต่ อาจสามารถเพิ่มประสิทธิภาพทางโครงสร้างของขั้วไฟฟ้าให้ดียิ่งขึ้น ให้ทนต่อการนำไปใช้งานเป็น ขั้วไฟฟ้าในตัวเก็บประจุยิ่งยวด

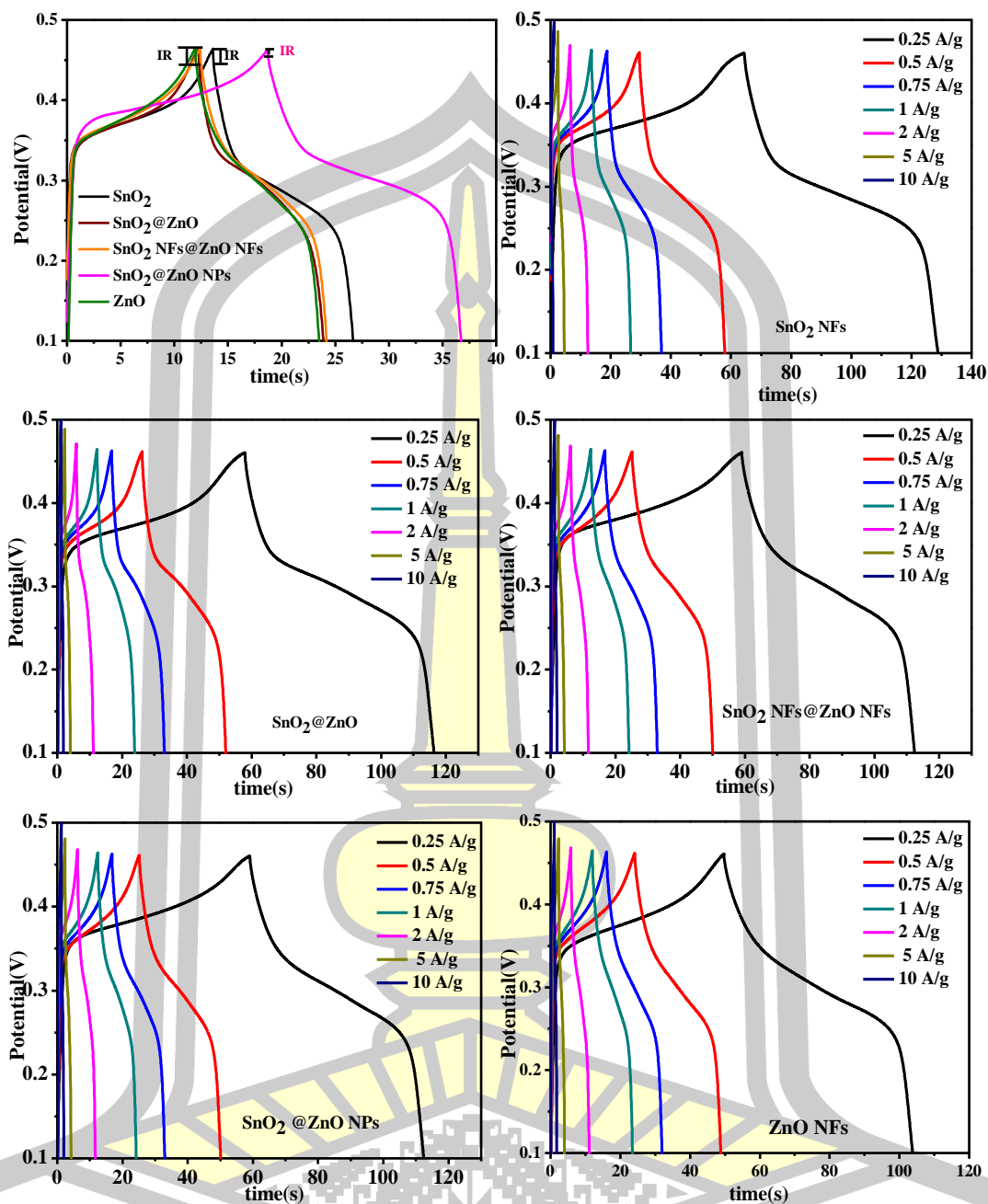
จากการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เห็นได้ว่าการมี คาร์บอนในตัวอย่างเป็นประโยชน์อย่างมากต่อการเตรียมขั้วไฟฟ้าทดสอบอย่างง่าย และไม่มี การหลุด ของสารตัวอย่างในระหว่างการทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH และตัวอย่างที่เตรียมได้มี ขนาดผลึกและเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดใหญ่ ยืนยันผลได้จากเทคนิค XRD และ FE-SEM ทำให้มีพื้นที่ ในการแพร่ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์บนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าได้มาก จึงส่งผลให้มีค่าความจุจำเพาะที่ได้มี ค่าสูงกว่าขั้วไฟฟ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C

พหุ ประถมศึกษา

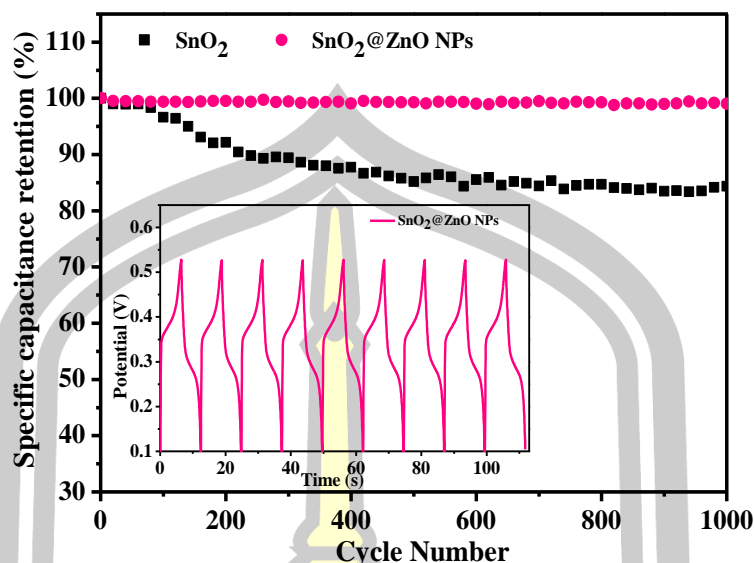
ตารางที่ 4.14 ค่าความจุจำเพาะ (F/g) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 - 10 A/g

ตัวอย่าง	ความหนาแน่นกระแส (A/g)						
	0.25	0.5	0.75	1	2	5	10
SnO <sub>2</sub> NFs	44.78	38.79	36.55	34.47	29.27	22.60	8.47
SnO <sub>2</sub> @ZnO	40.41	34.92	32.13	30.65	25.48	17.05	5.93
SnO <sub>2</sub> NFs@ ZnO NFs	37.18	33.75	31.95	30.96	26.77	17.71	9.61
SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs	60.03	53.48	49.60	47.10	40.47	27.54	15.84
ZnO NFs	37.19	32.96	31.57	30.00	25.79	15.13	7.03





รูปที่ 4.44 กราฟ GCD แสดงการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน 0.25 - 10 A/g เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN



รูปที่ 4.45 ประสิทธิภาพทางความจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 400 °C หลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุอย่างต่อเนื่อง 1,000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และภาพด้านในแสดงความต่อเนื่องของการอัดและคายประจุของ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs

เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นพลังงาน (Energy density) และ ความหนาแน่นกำลังงาน (Power density) จากการนำค่าความจุจำเพาะที่คำนวณได้จากการคายประจุของขั้วไฟฟ้าที่อัตราการสแกนต่างๆ เพื่อจำแนกประเภทของวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้าตามการพล็อตของเรโกเน่ (Regone's plots) ที่แสดงการเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานกับความหนาแน่นกำลังงานของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานต่างๆ ได้แก่ ตัวเก็บประจุ (Capacitors), ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitor), แบตเตอรี่ (Battery) และเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells) โดยความหนาแน่นพลังงานสามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

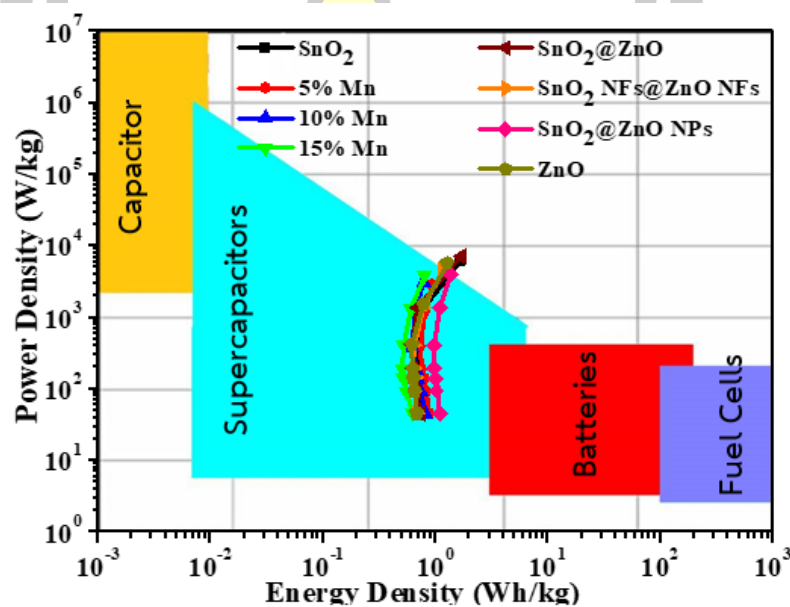
$$E = \frac{1}{2} C_s \Delta V^2 \times \frac{1000}{3600} \quad (4.5)$$

เมื่อ  $E$  คือความหนาแน่นพลังงาน (Wh/kg),  $C_s$  คือ ค่าความจุจำเพาะการคายประจุ (F/g) และ  $\Delta V$  แรงดันไฟฟ้าระหว่างช่วงการคายประจุ (V) และความหนาแน่นกำลังงานสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$P = \frac{E}{\Delta t} \times 3600 \quad (4.6)$$

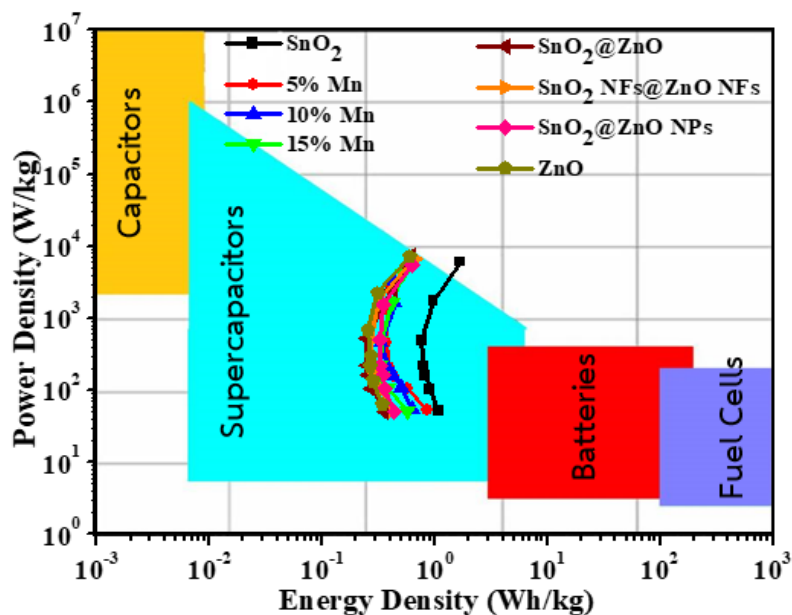
โดยที่  $P$  คือ ความหนาแน่นกำลังงาน (W/kg),  $\Delta t$  คือเวลาในการคายประจุ (s) [143]

เมื่อพิจารณาความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25– 10 A/g ดังรูปที่ 4.46 พบว่าตัวอย่างทั้งหมดแสดงความหนาแน่นพลังงานและกำลังงานอยู่ในพื้นที่ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดตามเรโกเนฟลोट เช่นเดียวกับขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C ดังรูปที่ 4.47 ซึ่งชี้ให้เห็นถึงวัสดุที่เตรียมได้มีความเหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งานในตัวเก็บประจุยิ่งยวด



รูปที่ 4.46 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 – 10 A/g เปรียบเทียบกับประเภทของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานตามการพล็อตของเรโกเน

พหุบัณฑิต ชีวะ



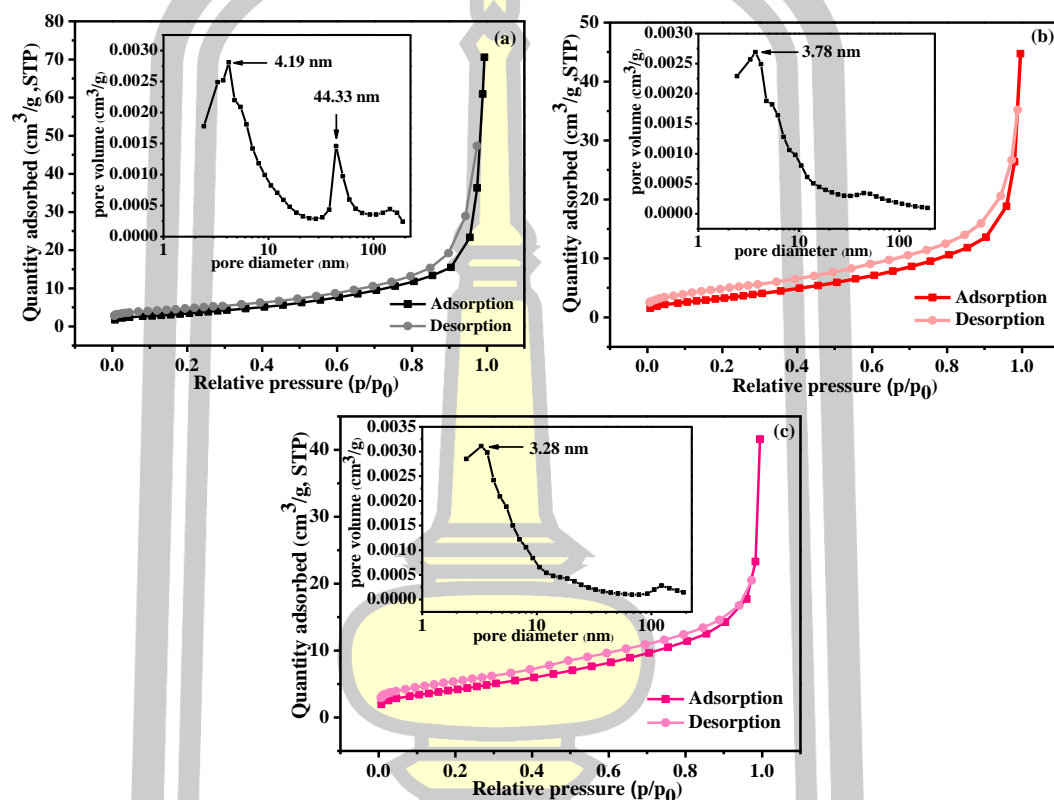
รูปที่ 4.47 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานของ วัสดุ SnO<sub>2</sub>, Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C ที่ความหนาแน่น กระแส 0.25 – 10 A/g เปรียบเทียบกับประเภทของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานตามการพล็อตของ เรโกเน่

#### 4.1.9 ผลการตรวจสอบบริเวณพื้นผิวสัมผัสและขนาดรูพรุนเฉลี่ย

การวิเคราะห์โครงสร้างรูพรุนของตัวอย่างได้ทำการตรวจวัดไอโซเทอมการดูดซับ (Absorption) - คายซับ (Desorption) ไนโตรเจนด้วย BET พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs มีค่าประมาณ 13.83, 13.31 และ 16.14 m<sup>2</sup>/g ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.48. เห็นได้ชัดเจนว่าทุกตัวอย่างแสดงลักษณะ Hysteresis loop ทั่วไปของไอโซเทอมชนิดที่ IV ที่ตำแหน่งความดันสัมพัทธ์ (p/p<sub>0</sub>) ในช่วง 0.2-1 โดยมีไอโซเทอมของการคายซับอยู่เหนือเส้นไอโซเทอมการดูดซับ ยิ่งไปกว่านั้นลักษณะของไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนสามารถบ่งบอกลักษณะของรูพรุนที่บริเวณพื้นผิวดังตัวอย่างได้ ด้วยการใช้วิธี Barrett-Joyner-Halenda (BJH) แสดงดังรูปด้านในรูปที่ 4.48 (a) พบว่าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> มีขนาดรูพรุนประมาณ 4.19 และ 44.33 nm ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบ Mesopore และ Macropore สำหรับเส้นใยนาโน 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> และเส้นใยนาโนคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs ดังรูปที่ 4.48 (b) และ (c) แสดงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนและโครงสร้างรูพรุนที่คล้ายกัน ที่มีขนาด รูพรุนประมาณ 3.71 และ 3.28 nm ตามลำดับ ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบ Mesopore [144] และมีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 13.31 และ 16.14 m<sup>2</sup>/g ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้วการที่วัสดุมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง



สามารถช่วยอำนวยความสะดวกในการถ่ายโอนประจุระหว่างอิเล็กโทรไลต์และพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าในตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้ดี จึงส่งผลให้ขั้วไฟฟ้ามีค่าความจุจำเพาะสูง จากการตรวจสอบเห็นได้ว่าเส้นใยนาโนคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาศักยภาพทางเคมีไฟฟ้าพบว่าเส้นใยนาโนคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs มีค่าความจุจำเพาะสูงสุดถึง 47.10 F/g



รูปที่ 4.48 ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนและการกระจายตัวขนาดรูพรุน (ด้านใน) ของเส้นใยนาโน (a) SnO<sub>2</sub>, (b) 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> และ (c) SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

พูน ปณ ทิโต ชเว

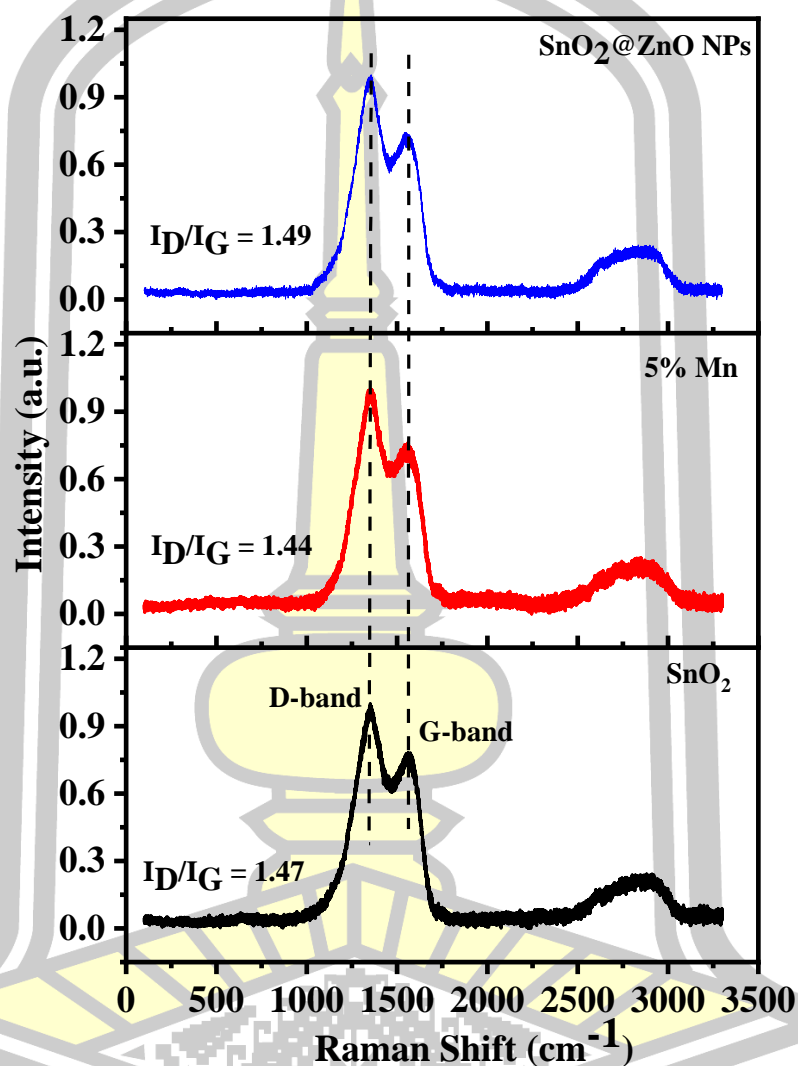
ตารางที่ 4.15 พื้นที่ผิวจำเพาะและเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยจากการดูดซับไนโตรเจนของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตัวอย่าง	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D (nm)	V (cm <sup>3</sup> /g)	ประเภทของ ไอโซเทอม	ค่าความจุจำเพาะ (F/g) ที่ 1 A/g
SnO <sub>2</sub> Cal 400 °C	13.82	4.19	0.0973	IV	34.47
5% Mn doped SnO <sub>2</sub> Cal 400 °C	13.31	3.71	0.0583	IV	40.11
SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs Cal 400 °C	16.14	3.28	0.0532	IV	47.10

#### 4.1.10 ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค Raman

เพื่อพิจารณาลักษณะของคาร์บอนในตัวอย่าง ดำเนินการโดยศึกษาและวิเคราะห์ความสมบูรณ์รวมทั้งความบกพร่องในโครงสร้างของเส้นใยนาโน ด้วยเทคนิค Raman ดังรูปที่ 4.49 แสดงสเปกตรัม Raman ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C แสดงยอดคลื่นของตำแหน่งพีก D-band ที่เลขคลื่นประมาณ 1347-1358 cm<sup>-1</sup> และ G-band ที่เลขคลื่นประมาณ 1554-1561 cm<sup>-1</sup> ตามลำดับ โดยพบว่าความเข้มของพีก Graphite carbon (G-band) แสดงถึงการสันของระนาบอะตอมคาร์บอนในโครงสร้างที่เป็นระเบียบและเกี่ยวข้องกับโหมดการสั่นของโครงสร้างแกรไฟต์ (Graphite) [145] ต่ำกว่าพีก Disorder carbon (D-band) แสดงถึงการสันของระนาบอะตอมคาร์บอนในโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบและความบกพร่องของโครงสร้าง ซึ่งจากความเข้มของพีก D-band และ G-band ของสเปกตรัม Raman สามารถนำมาหาอัตราส่วนระหว่างความเข้มของพีก D-band และ G-band (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>) โดยพบว่าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs มีอัตราส่วนความเข้มชั้นของ I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> เท่ากับ 1.47, 1.44 และ 1.49 ตามลำดับ เห็นได้ว่าค่า I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ของเส้นใยนาโน 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs สูงกว่า SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ แสดงถึงการมีปริมาณแกรไฟต์ในตัวอย่างสูง ทำให้ตัวอย่างมีสภาพการนำไฟฟ้าที่สูง ส่งผลให้การถ่ายโอนประจุระหว่างไอออนสารละลายอิเล็กโทรไลต์และขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นได้เร็ว ค่าความจุจำเพาะของตัวอย่างจึงมีค่าสูง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Lespade และคณะ ที่พบว่าตำแหน่งพีก D-band และ G-band เกี่ยวข้องกับโครงสร้างของวัสดุคาร์บอน [146] นอกจากนี้ไม่มีการตรวจพบตำแหน่งพีกจากสเปกตรัม Raman ที่ระบุถึงตำแหน่งพีก

ของโลหะออกไซด์ในตัวอย่าง เนื่องจากมีปริมาณคาร์บอนในตัวอย่างที่สูงจึงแสดงลักษณะสเปกตรัมของคาร์บอนอย่างเดียว สอดคล้องกับการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค EDS



รูปที่ 4.49 สเปกตรัมรามานของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN

#### 4.2 การตรวจสอบลักษณะโครงสร้าง ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและแม่เหล็กของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn doped SnO<sub>2</sub>/ACNFs (5% Mn/ACNFs) และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs

ในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> คอมโพสิตกับ Activated carbon งานวิจัยนี้ได้เลือกตัวอย่างที่เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN เผาให้เกิด Activated carbon ในรูปแบบของการคอมโพสิต โดยให้ความร้อนแก่ As-spun ทำให้เกิดการ Activation ในบรรยากาศ CO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 850 °C เนื่องจากเส้นใยนาโนที่เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ใหญ่กว่า PVP ทำให้เมื่อได้รับอุณหภูมิที่สูงตัวอย่างก็ยังคงเหลือเป็นแผ่นคาร์บอนที่มีลักษณะสีดำและหนา ขณะที่ PVP มีลักษณะที่กรอบและเปราะบาง อีกทั้งการมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดใหญ่สามารถสร้าง ACNFs ที่มีจำนวนรูพรุนและมีพื้นผิวจำเพาะสูง ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้า สอดคล้องกับผล XRD ที่พบว่าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ที่เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C แสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของคาร์บอนอสัณฐานปริมาณมากในตัวอย่าง สำหรับเส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ ACNFs ได้เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ความบริสุทธิ์ 99.98% จากบริษัท Sigma-Aldrich เนื่องจาก PAN ความบริสุทธิ์ 99.99% จากบริษัท Good Fellow ที่ใช้เตรียมเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> และ Mn doped SnO<sub>2</sub> หมด และเมื่อตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> และ Mn doped SnO<sub>2</sub> จากภาพ FESEM เห็นได้ว่าเส้นใยนาโนมีขนาดที่แตกต่างกัน รวมทั้งบางเงื่อนไขมีการผสมกันของทั้งอนุภาคและเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการละลายไม่เป็นเนื้อเดียวกันของสารตั้งต้นกับพอลิเมอร์ PAN ความบริสุทธิ์ 99.99% งานวิจัยนี้จึงได้เลือกใช้พอลิเมอร์ PAN ความบริสุทธิ์ 99.98% จากบริษัท Sigma-Aldrich เผาให้เกิด ACNFs เพื่อให้ได้เส้นใยนาโนที่มีขนาดสม่ำเสมอและไม่มีการผสมของกลุ่มอนุภาค นอกจากนี้จากการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV และ GCD พบว่าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn ที่ปริมาณ 5 mol% และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs สามารถให้ค่าความจุจำเพาะสูงสุด ดังนั้นในงานนี้จึงได้เลือกเงื่อนไขการเตรียมเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn ที่ปริมาณ 5 mol% และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs นำมาคอมโพสิต Activated carbon เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของตัวอย่างให้ดีขึ้น

พูน ปรณ ทิโต ชีเว

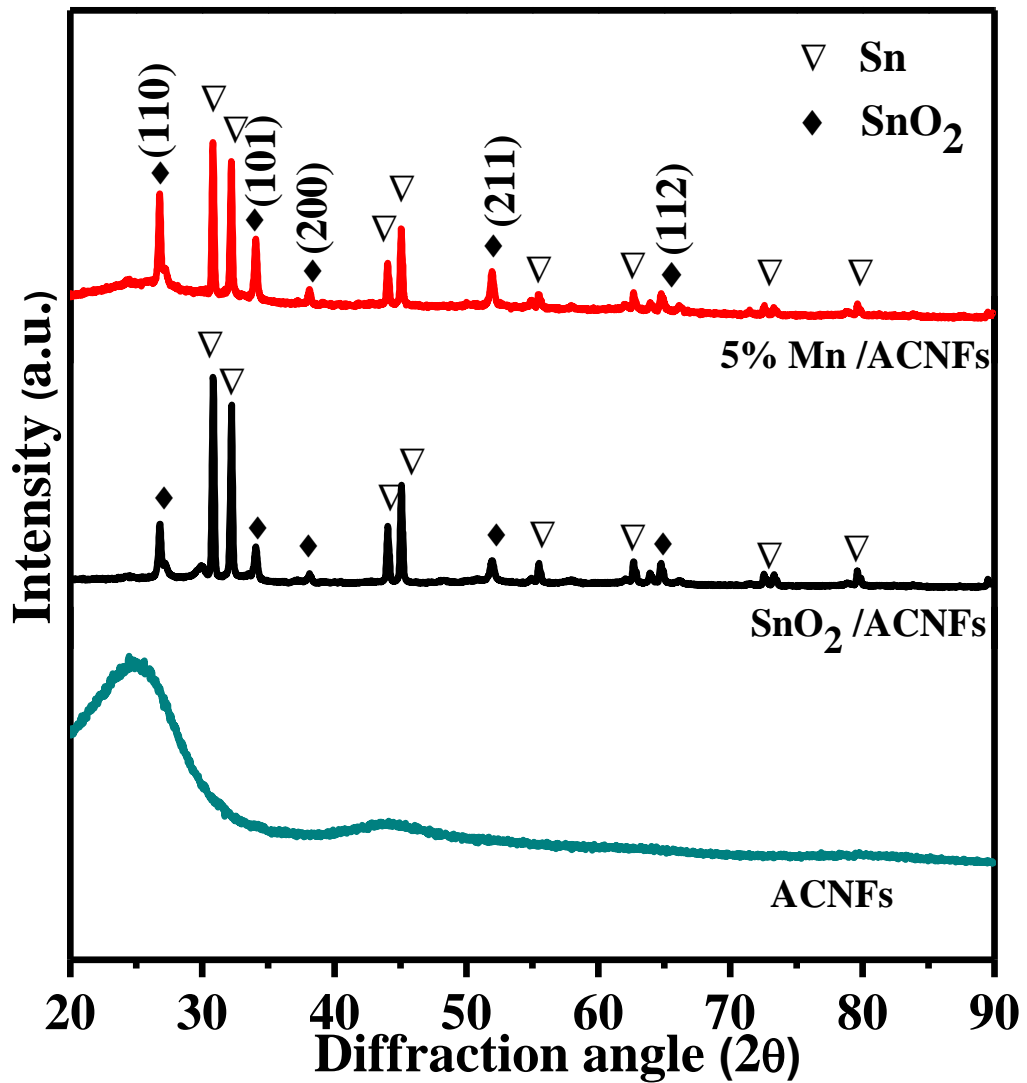
#### 4.2.1 ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs

จากการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated carbon ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.50 พบว่าสเปกตรัม XRD ของตัวอย่าง ACNFs บริสุทธิ์แสดงพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กว้าง 2 ตำแหน่ง ที่ตำแหน่งมุม  $2\theta$  ประมาณ 20-30° และ 40-50° ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของคาร์บอนอสัณฐานที่เรียงซ้อนกันไม่เป็นระเบียบด้วยวงแหวนคาร์บอน สำหรับตัวอย่าง SnO<sub>2</sub>/ACNFs และ 5% Mn/ACNFs แสดงให้เห็นถึงความเกิดผลึกของ SnO<sub>2</sub> ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูทีล เทตระโกนัล สอดคล้องกับระนาบ (110) (101) (200) (211) และ (112) ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 และมีการตรวจพบเฟสของสารประกอบ Sn ในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และมีการตรวจพบเฟสของโลหะ Sn ในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นว่าสารตั้งต้น Sn (II) Chloride dehydrate และ PAN ถูกสลายตัวในรูปแบบ Sn, SnO<sub>2</sub>, C, H<sub>2</sub>O และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลขนาดเล็กอื่น เช่น (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> และอื่นๆ) ภายใต้แก๊สอาร์กอน [116] สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yang และคณะ [76] ที่มีการตรวจพบเฟสของโลหะ Sn ในโครงสร้างวัสดุคอมโพสิต Sn/SnO<sub>2</sub>@C ที่อุณหภูมิในการให้ความร้อนตั้งแต่ 700 °C ในแก๊สไนโตรเจน ที่แสดงให้เห็นถึงการลดรูปของ SnO<sub>2</sub> เป็นโลหะ Sn ด้วยคาร์บอนที่อุณหภูมิสูงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



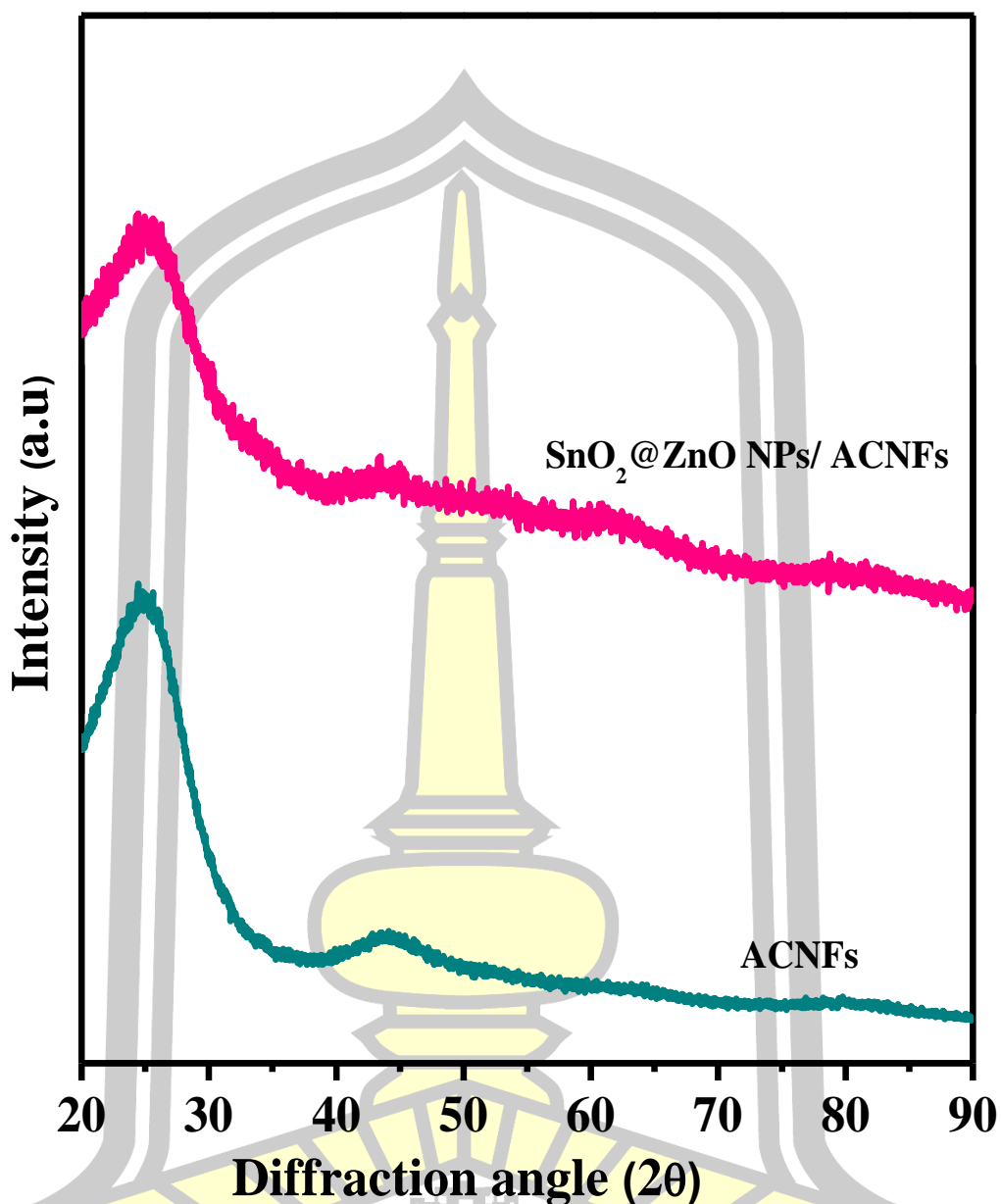
ขณะที่รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs ดังรูปที่ 4.51 แสดงลักษณะอสัณฐานวิทยาและเห็นได้ว่าเริ่มมีการก่อตัวของโครงสร้าง SnO<sub>2</sub> แต่ยังไม่เพียงพอต่อการสร้างรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง อีกทั้งมีปริมาณของคาร์บอนมากกว่าสารประกอบ SnO<sub>2</sub> และ ZnO จึงแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ ACNFs ออกมา เพื่อยืนยันการมีอยู่ขององค์ประกอบ Sn และ Zn ได้ตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDS

พหุ ประถมศึกษา



รูปที่ 4.50 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน ACNFs บริสุทธิ์, SnO<sub>2</sub>/ACNFs และ 5% Mn/ACNFs เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.98%)





รูปที่ 4.51 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.98%)

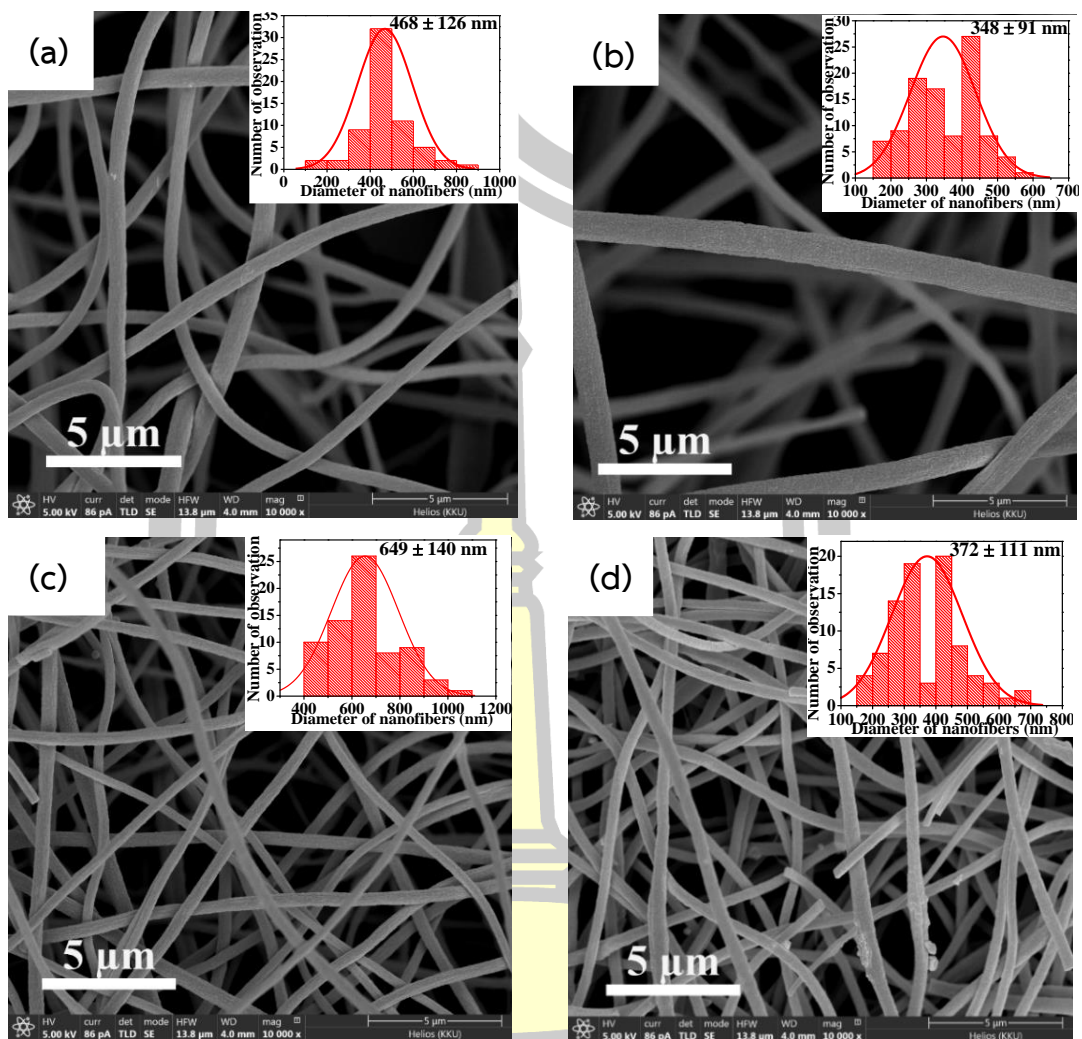
4.2.2 ผลการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs ด้วยเทคนิค FE-SEM ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.52 พบว่าทุกตัวอย่างแสดงเส้นใยที่ยาวและมีลักษณะคล้ายทรงกระบอกเชื่อมต่อกันจำนวนมาก รูปที่ 4.52 (a) แสดงภาพ FE-SEM ที่กำลังขยาย 10,000X ของ ACNFs บริสุทธิ์ แสดงให้เห็นถึงเส้นใยนาโนมีพื้นผิวที่เรียบมีเส้น

ผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ  $468 \pm 126$  nm สำหรับรูปที่ 4.52 (b) ภาพ FE-SEM ที่กำลังขยาย 10,000X ของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$  พบว่าเส้นใยมีลักษณะที่บางลงมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ  $348 \pm 91$  nm และพื้นผิวของเส้นใยมีลักษณะเป็นหลุมที่เด่นชัด อันเนื่องมาจากการมีอยู่ของสารประกอบ  $\text{SnO}_2$  สามารถยืนยันผลได้จากเทคนิค XRD ที่มีการตรวจพบโครงสร้างผลึกของ  $\text{SnO}_2$  และ Sn ในตัวอย่าง และเมื่อเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  ถูกเจือด้วย Mn ที่ปริมาณ 5% แสดงรูปที่ 4.52 (c) พบว่าเส้นใยนาโน 5% Mn/ACNFs มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ  $649 \pm 140$  nm เห็นได้ว่าเส้นใยนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่ขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการมีไอออนของ  $\text{Mn}^{2+}$  หรือ  $\text{Mn}^{3+}$  เข้าไปแทนที่ในโครงสร้างผลึกของ  $\text{SnO}_2$  ซึ่งไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของ  $\text{SnO}_2$  แต่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะสัณฐานวิทยาของ  $\text{SnO}_2$  และรูปที่ 4.52 (d) พบว่าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ \text{ZnO NPs}/\text{ACNFs}$  มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ  $372 \pm 111$  nm และที่พื้นผิวเส้นใยมีรูพรุนเกิดขึ้นจำนวนมาก ซึ่งการมีรูพรุนจำนวนมากในตัวอย่างเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีค่าความจุจำเพาะที่สูง เนื่องจากสามารถเก็บสะสมประจุไฟฟ้าได้ทั้งในรูพรุนและพื้นผิวดตัวอย่าง







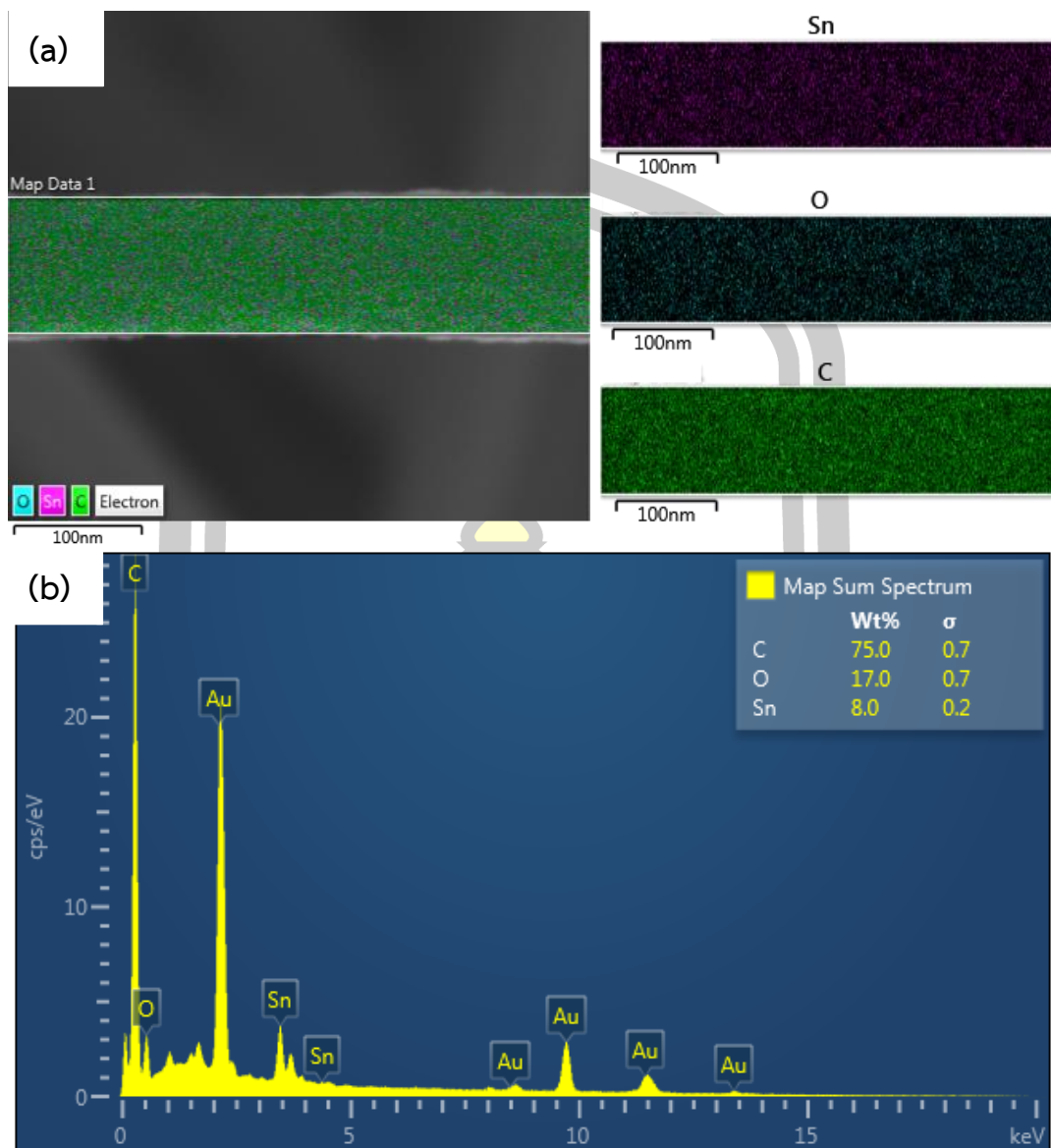
รูปที่ 4.52 ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน (a) ACNFs, (b)  $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$ , (c) 5% Mn/ACNFs และ (d)  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs/ACNFs (ภาพด้านในแสดงภาพฮิสโตแกรมแสดงการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยนาโน) เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN (99.98%)

พหุบัณฑิต ชีวะ

#### 4.2.3 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs

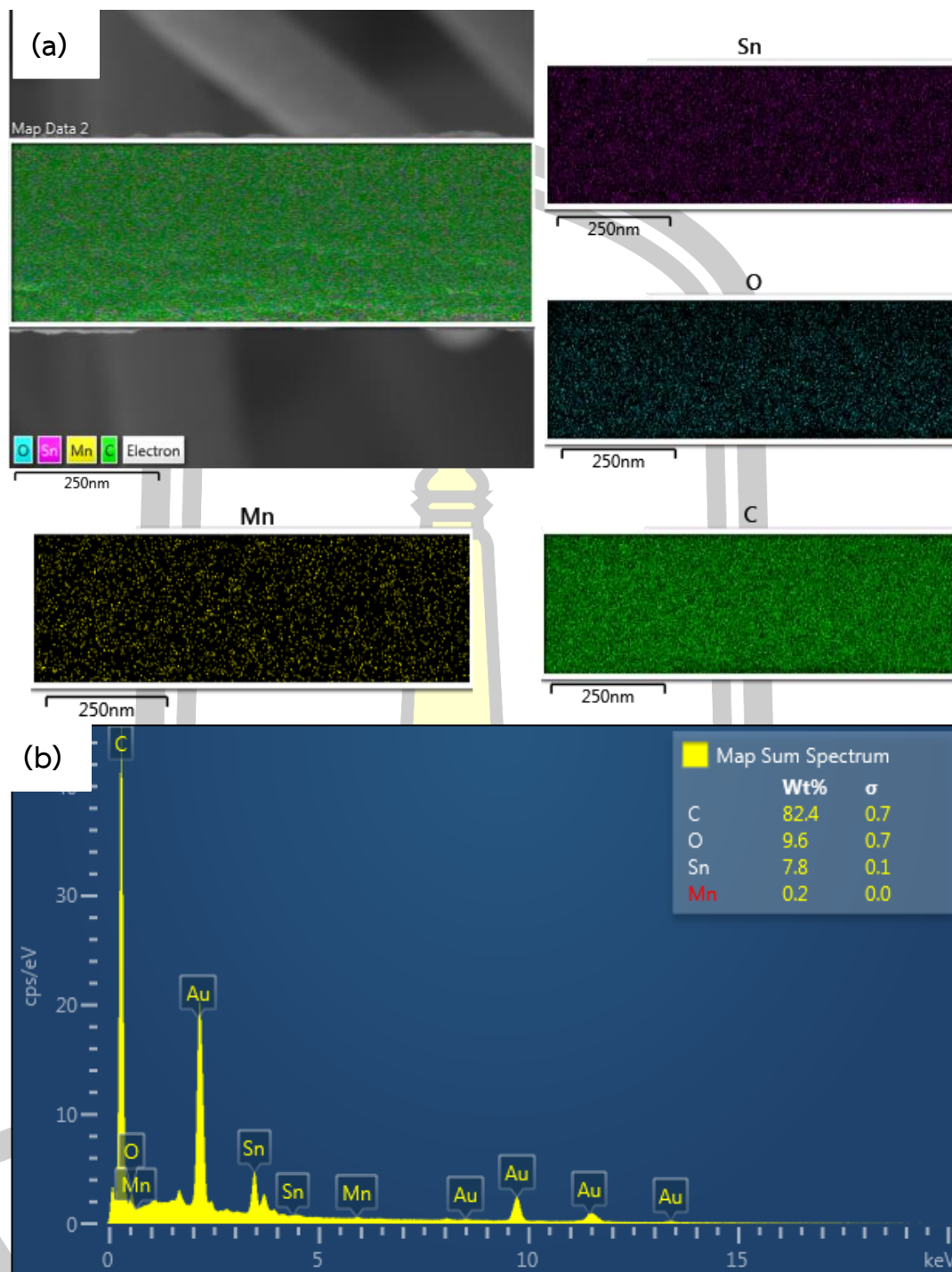
การตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการ Activation เพื่อสร้าง Activated carbon ที่มีรูพรุน ถูกสร้างขึ้นจากพอลิเมอร์ PAN ในรูปแบบการคอมโพสิตกับสารตัวอย่าง SnO<sub>2</sub>, 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs ดังรูปที่ 4.53 - 4.55 สำหรับแผนภาพสีกองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs แสดงในรูปที่ 4.53 พบว่ามีองค์ประกอบของธาตุ Sn, O และ C กระจายตัวบนพื้นผิวของเส้นใย อีกทั้งสเปกตรัม EDS แสดงให้เห็นถึงการมีอยู่ของ C จำนวนมากในตัวอย่าง บ่งบอกว่าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> สามารถสร้าง Activated carbon ในรูปแบบการคอมโพสิตได้ และเมื่อ SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn ปริมาณ 5 mol% ดังรูปที่ 4.54 ตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุ Mn เพียงเล็กน้อยกระจายตัวบนพื้นผิวเส้นใยนาโน ขณะที่ตัวอย่างมีองค์ประกอบของธาตุ C จำนวนมากบนพื้นผิวเส้นใย จึงเป็นเหตุผลการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ไม่พบพีคของสารประกอบในกลุ่ม Mn เมื่อนำ SnO<sub>2</sub>/ACNFs และ 5% Mn/ACNFs ไปทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าก็อาจให้ค่าความจุจำเพาะที่สูง อันเนื่องมาจากการมีพื้นที่ผิวจำเพาะขนาดใหญ่และมีรูพรุนจำนวนมากบนพื้นผิวของเส้นใยและเมื่อเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs คอมโพสิตกับ Activated carbon ดังรูปที่ 4.55 พบว่าแผนภาพสีกองค์ประกอบของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs แสดงองค์ประกอบของธาตุ Sn, Zn, O และ C ที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวเส้นใยนาโน ซึ่งพบองค์ประกอบของธาตุ C ที่พื้นผิวจำนวนมากยืนยันผลได้จากสเปกตรัม EDS ซึ่งการมี C จำนวนมากบนพื้นผิวเส้นใยเป็นผลดีอย่างมากต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวอย่าง แต่ทำให้การตรวจสอบโครงสร้างของตัวอย่างแสดงตำแหน่งพีคของคาร์บอนอสัณฐานเพียงอย่างเดียว เนื่องจากองค์ประกอบของธาตุ C จำนวนมาก ปกคลุมองค์ประกอบของธาตุ Sn, Zn และ O ที่มีปริมาณที่น้อยบนพื้นผิวของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs

พหุ ประสิทธิภาพ

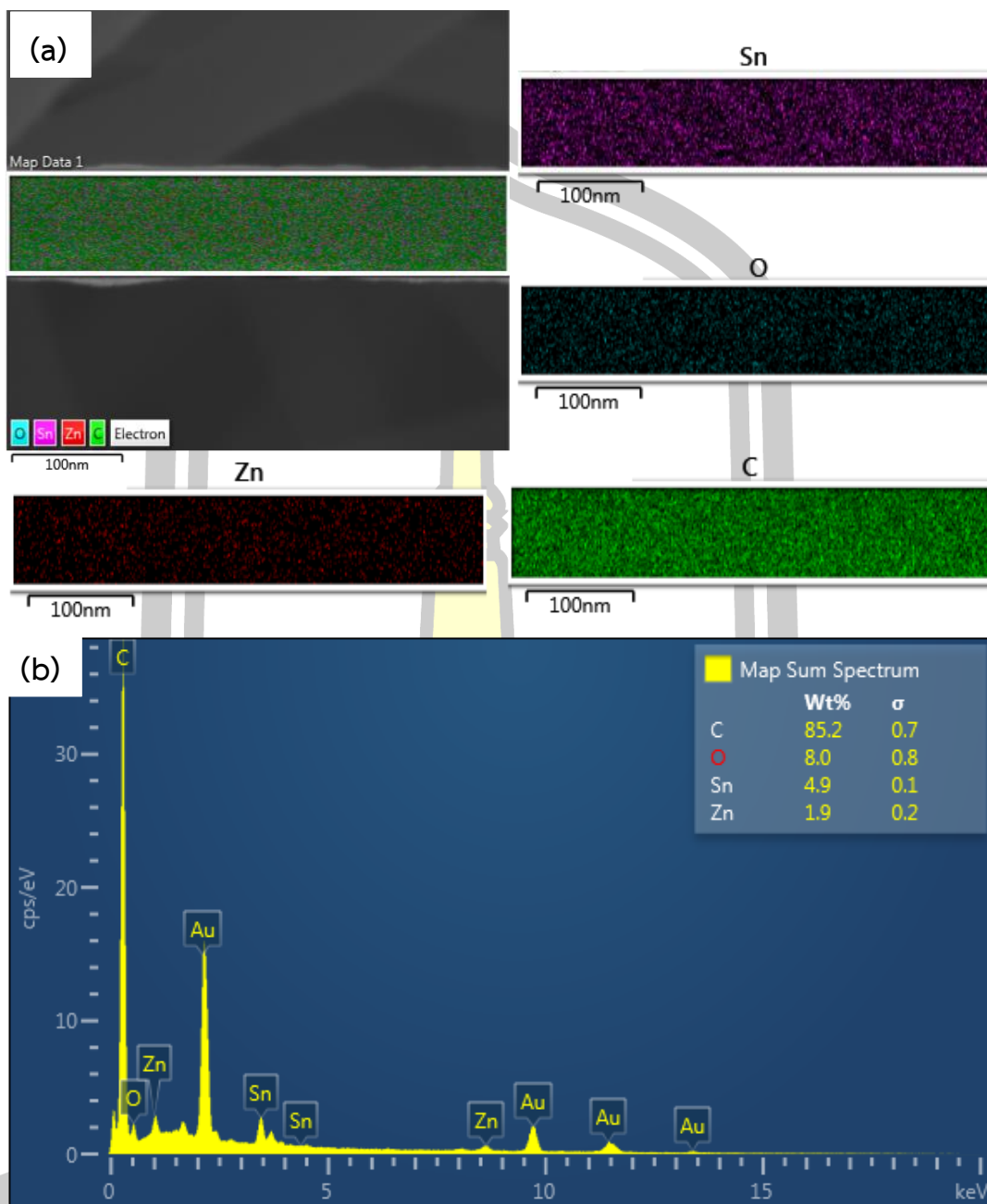


รูปที่ 4.53 (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, O และ C และ  
(b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN 99.98%

พหุ ประถมศึกษา



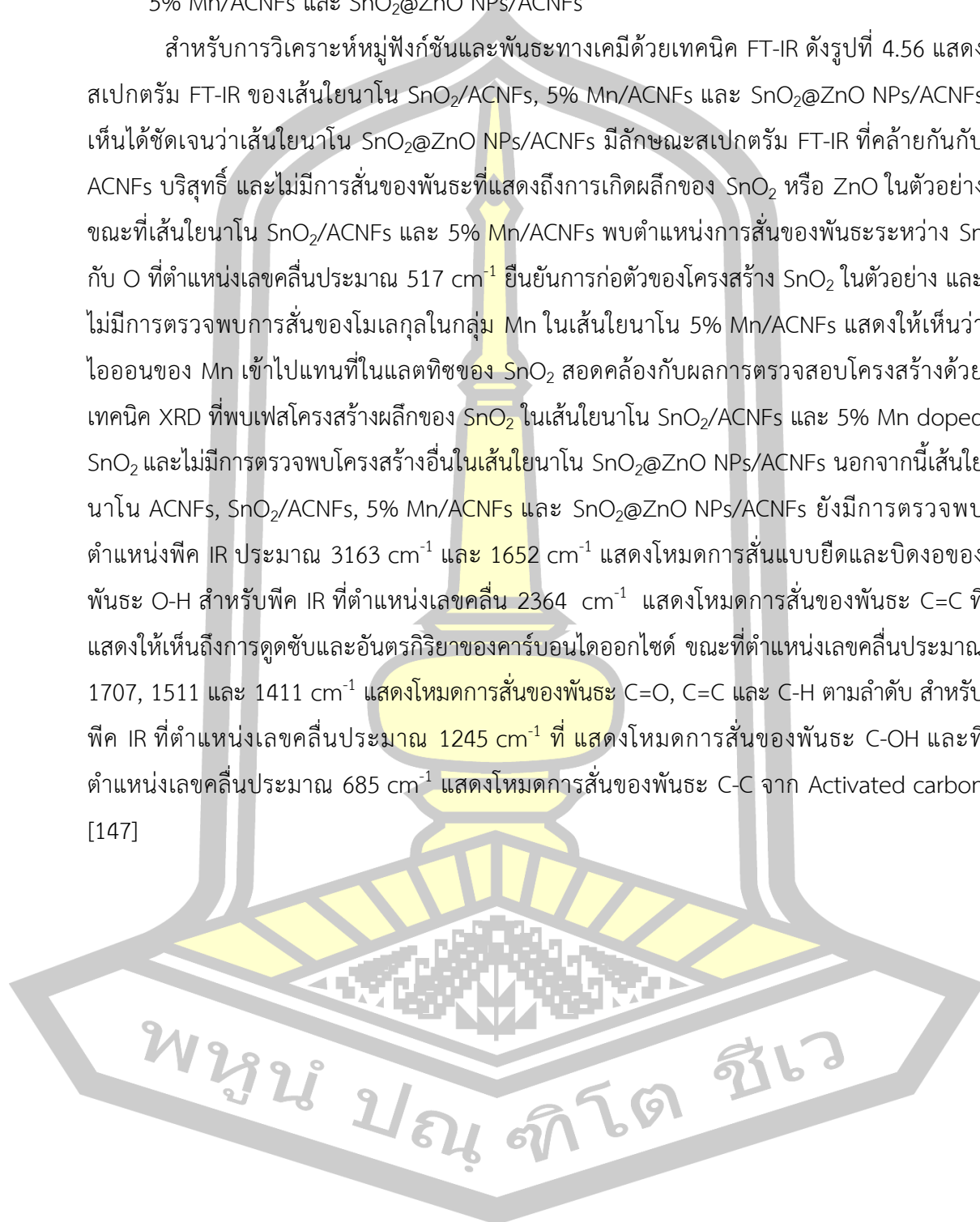
รูปที่ 4.54 (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, Mn, O และ C และ (b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน 5%Mn/ACNFs เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN 99.98%

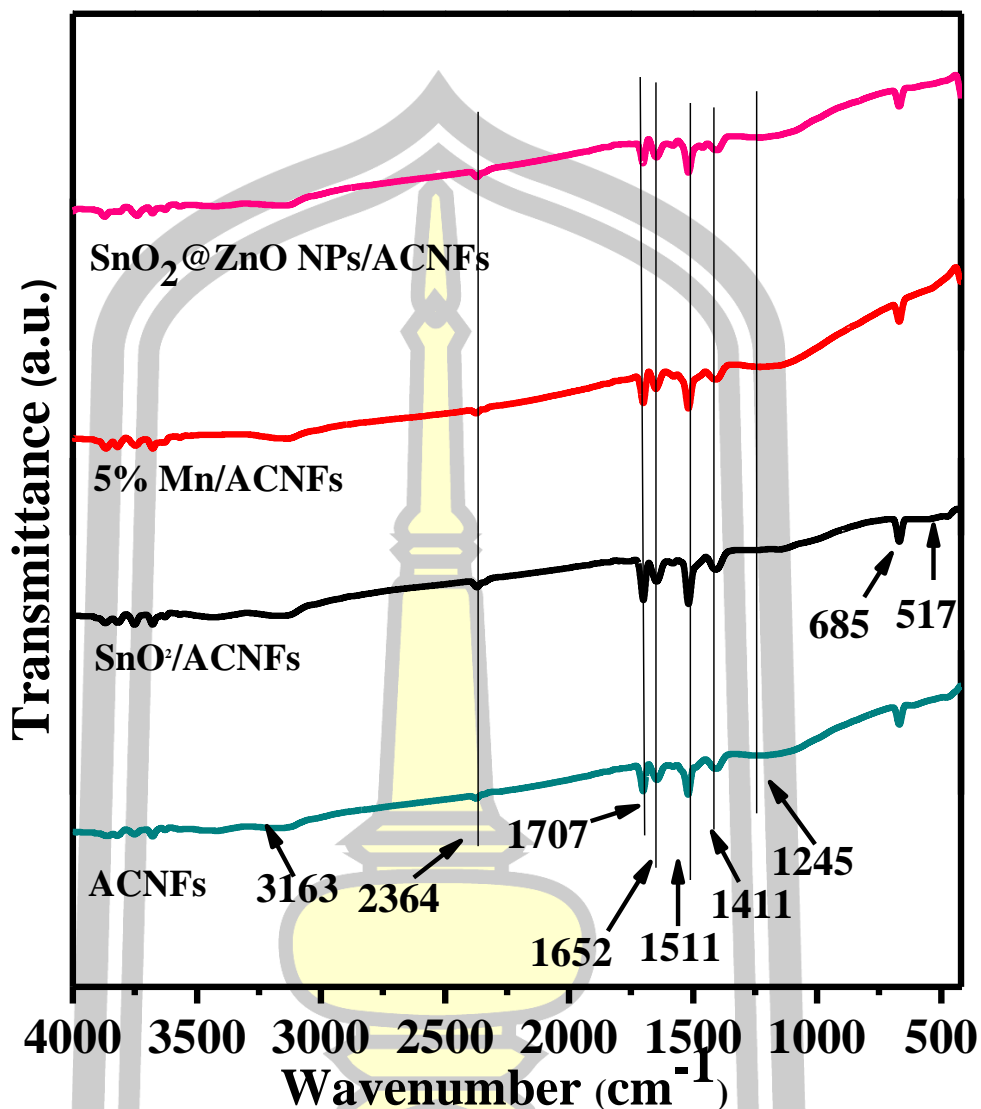


รูปที่ 4.55 (a) ภาพ FE-SEM และแผนภาพสีขององค์ประกอบธาตุ Sn, O, Zn และ C และ (b) สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN 99.98%

#### 4.2.4 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs

สำหรับการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR ดังรูปที่ 4.56 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs เห็นได้ชัดเจนว่าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs มีลักษณะสเปกตรัม FT-IR ที่คล้ายกันกับ ACNFs บริสุทธิ์ และไม่มีการสั่นของพันธะที่แสดงถึงการเกิดผลึกของ SnO<sub>2</sub> หรือ ZnO ในตัวอย่าง ขณะที่เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs และ 5% Mn/ACNFs พบตำแหน่งการสั่นของพันธะระหว่าง Sn กับ O ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 517 cm<sup>-1</sup> ยืนยันการก่อตัวของโครงสร้าง SnO<sub>2</sub> ในตัวอย่าง และไม่มีการตรวจพบการสั่นของโมเลกุลในกลุ่ม Mn ในเส้นใยนาโน 5% Mn/ACNFs แสดงให้เห็นว่าไอออนของ Mn เข้าไปแทนที่ในแลตทิซของ SnO<sub>2</sub> สอดคล้องกับผลการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ที่พบเฟสโครงสร้างผลึกของ SnO<sub>2</sub> ในเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs และ 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> และไม่มีการตรวจพบโครงสร้างอื่นในเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs นอกจากนี้เส้นใยนาโน ACNFs, SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs ยังมีการตรวจพบตำแหน่งพีก IR ประมาณ 3163 cm<sup>-1</sup> และ 1652 cm<sup>-1</sup> แสดงโหมดการสั่นแบบยืดและบิดงอของพันธะ O-H สำหรับพีก IR ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 2364 cm<sup>-1</sup> แสดงโหมดการสั่นของพันธะ C=C ที่แสดงให้เห็นถึงการดูดซับและอันตรกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ ขณะที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1707, 1511 และ 1411 cm<sup>-1</sup> แสดงโหมดการสั่นของพันธะ C=O, C=C และ C-H ตามลำดับ สำหรับพีก IR ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1245 cm<sup>-1</sup> ที่ แสดงโหมดการสั่นของพันธะ C-OH และที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 685 cm<sup>-1</sup> แสดงโหมดการสั่นของพันธะ C-C จาก Activated carbon [147]





รูปที่ 4.56 สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน ACNFs, SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs

#### 4.2.5 ผลการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs

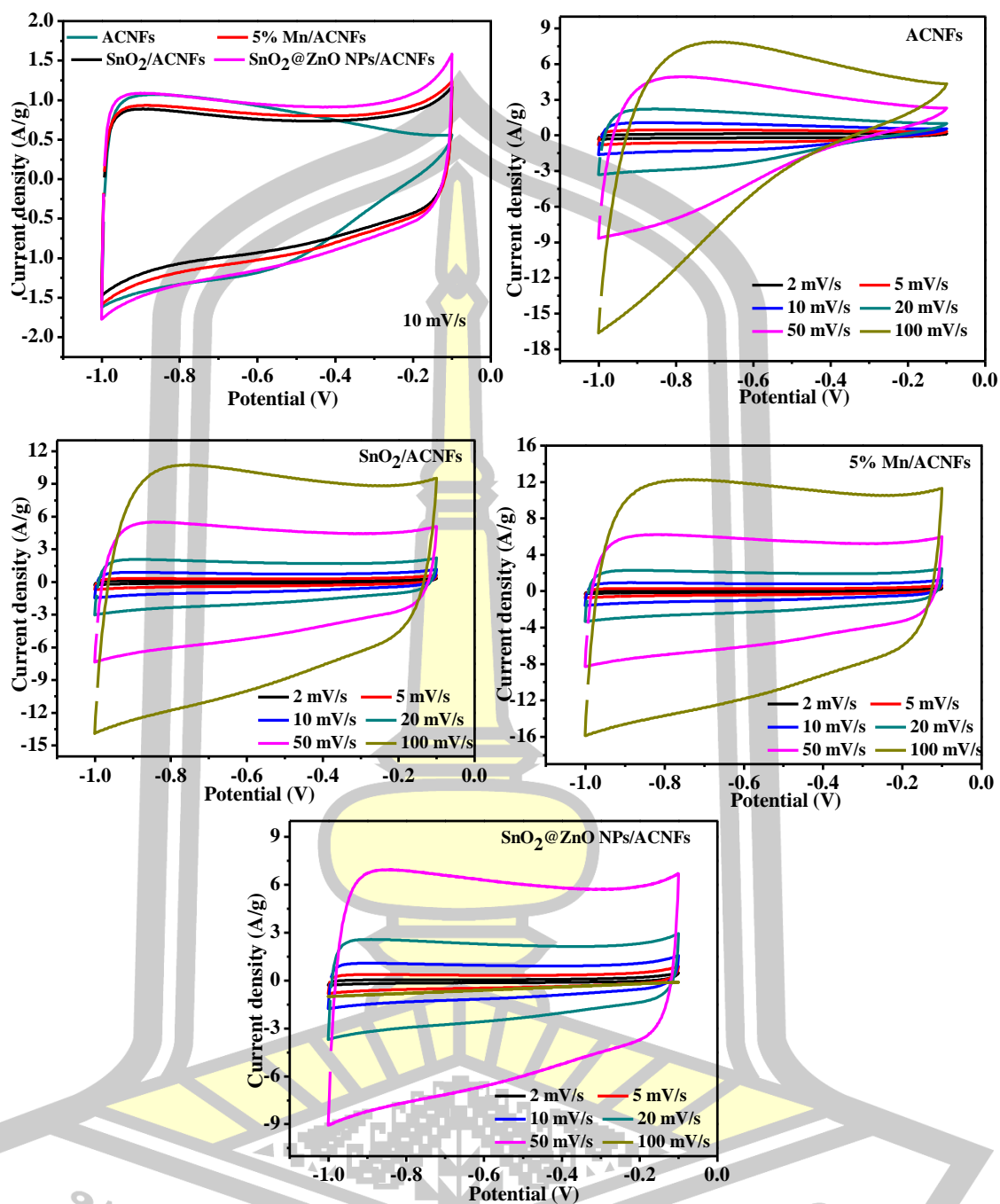
การทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs ถูกเตรียมขั้วไฟฟ้าแบบง่าย ดำเนินการตรวจสอบพฤติกรรมและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้วไฟฟ้า ด้วยเทคนิค CV ซึ่งได้ทำการวัดในช่วงความต่างศักย์ของ Activated carbon ในช่วง -1 ถึง 0 V เนื่องจากขั้วไฟฟ้าแสดงพฤติกรรมการเก็บสะสมของ Activated carbon ดีที่สุดในช่วงของ SnO<sub>2</sub> เกิดในช่วงความต่างศักย์ 0-0.5 V พบว่ามีพื้นที่เส้นโค้ง CV ที่น้อยกว่าตัวอย่างที่เตรียมได้จากสารประกอบ SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ที่แคลไซน์อุณหภูมิ 400 – 700 °C และได้ทำการทดสอบ

ความสามารถในการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้า ด้วยเทคนิค GCD ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.2.5.1 การศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated carbon สำหรับการเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของตัวอย่างด้วยการคอมโพสิตกับ Activated carbon ด้วยการให้ความร้อนแก่ As-spun ที่เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ได้ทำการทดสอบพฤติกรรม การเก็บประจุของขั้วไฟฟ้า ด้วยเทคนิค CV ในช่วงความต่างศักย์ -1 ถึง 0 V แสดงดังรูปที่ 4.57 พบว่า เส้นโค้ง CV ของเส้นใยนาโน ACNFs บริสุทธิ์,  $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$ , 5% Mn/ACNFs และ  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$  NPs/ACNFs ที่อัตราการสแกน 10 mV/s มีรูปร่างเข้าใกล้สี่เหลี่ยมผืนผ้าและไม่แสดงพีคการ เกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้น แสดงถึงลักษณะทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLC ที่เก็บสะสมประจุบน พื้นผิวขั้วไฟฟ้าและไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่พื้นผิวเหมือนซูโดคาปาซิเตอร์ นอกจากนี้เป็นที่ทราบกันดีว่า การมีพื้นที่สี่เหลี่ยมขนาดใหญ่และเป็นสี่เหลี่ยมที่มีความคมชัดมากของกราฟ CV ส่งผลให้ขั้วไฟฟ้ามี ค่าความจุจำเพาะและการนำไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าสูง [72] จากผลการศึกษาเห็นได้ว่าการเจือ Mn ใน โครงสร้าง  $\text{SnO}_2$  และการคอมโพสิตของ  $\text{SnO}_2$  กับ ZnO NPs สามารถเพิ่มพื้นที่กราฟ CV ได้เป็น อย่างดี ดังเห็นได้จากพื้นที่กราฟ CV ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเทียบกับ  $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$  บริสุทธิ์ และเมื่อ ทำการทดสอบประสิทธิภาพของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน ACNFs บริสุทธิ์,  $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$ , 5% Mn/ACNFs และ  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$  NPs/ACNFs ที่อัตราการสแกนตั้งแต่ 2, 5, 10, 20, 50 และ 100 mV/s พบว่าเส้นโค้ง CV ของทุกตัวอย่างยังคงรักษาลักษณะสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่อัตราการสแกนสูงโดยไม่มี ตำแหน่งพีคเรดอกซ์ แสดงให้เห็นถึงเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้าที่สมบูรณ์ในทุกเงื่อนไข







รูปที่ 4.57 เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN

#### 4.2.5.2 การศึกษาประสิทธิภาพทางความจุของเส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated carbon

ความสามารถในการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs เมื่อผ่านกระบวนการ Activation เพื่อสร้าง Activated carbon ที่มีรูพรุนในรูปแบบการคอมโพสิตกับสารตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 4.58 ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g พบว่าขั้วไฟฟ้า ACNFs บริสุทธิ์ เกิดการลดลงอย่างฉับพลันในความหนาแน่นกระแสที่จุดเริ่มต้นของการคายประจุหรือที่เรียกว่า IR drop ซึ่ง IR drop เกิดจากความต่างศักย์ที่ลดลงของอิเล็กโทรไลต์และความต้านทานภายในระบบที่เกี่ยวข้องกับความต้านทานที่หน้าผิวสัมผัสระหว่างตัวรับกระแสกับวัสดุขั้วไฟฟ้า เมื่อขั้วไฟฟ้าเกิด IR drop ทำให้สูญเสียพลังงานบางส่วนไป ทำให้ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้ามีน้อย [148] ค่าความต้านทานที่เกิดขึ้นมีค่าประมาณ 0.289 Ω ขณะที่ขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs แสดงลักษณะการอัดและคายประจุที่มีความสมมาตรคล้ายรูปสามเหลี่ยมซึ่งแสดงลักษณะทั่วไปของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLC เมื่อทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกันตั้งแต่ 0.5 – 10 A/g พบว่า เมื่อความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นขั้วไฟฟ้า ACNFs เกิด IR drop สูงขึ้นตาม ขณะที่ขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs ยังคงแสดงลักษณะที่สมมาตรของการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้า บ่งบอกถึงประสิทธิภาพที่ดีของขั้วไฟฟ้า เมื่อพิจารณาค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าจากความชัน (Slope) ของเส้นโค้งการคายประจุ ตามสมการที่ 3.9 พบว่าค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ของขั้วไฟฟ้า ACNFs, SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs มีค่าประมาณ 91.23, 114.68, 136.52 และ 147.68 F/g ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.16 เห็นได้ชัดเจนว่าการเจือ Mn ที่ปริมาณ 5 mol% มีค่าความจุจำเพาะสูงกว่า SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ อาจเป็นผลมาจากการแทนที่ของไอออน Mn ในโครงสร้าง SnO<sub>2</sub> เมื่อผ่านการ Activation สามารถช่วยเพิ่มสภาพการนำไฟฟ้าให้กับ SnO<sub>2</sub> ทำให้สามารถนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น นอกจากนี้การเสริมกันของโครงสร้าง ZnO และ SnO<sub>2</sub> ในขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs สามารถช่วยเพิ่มค่าความจุจำเพาะในตัวอย่างให้มีค่าสูงขึ้น

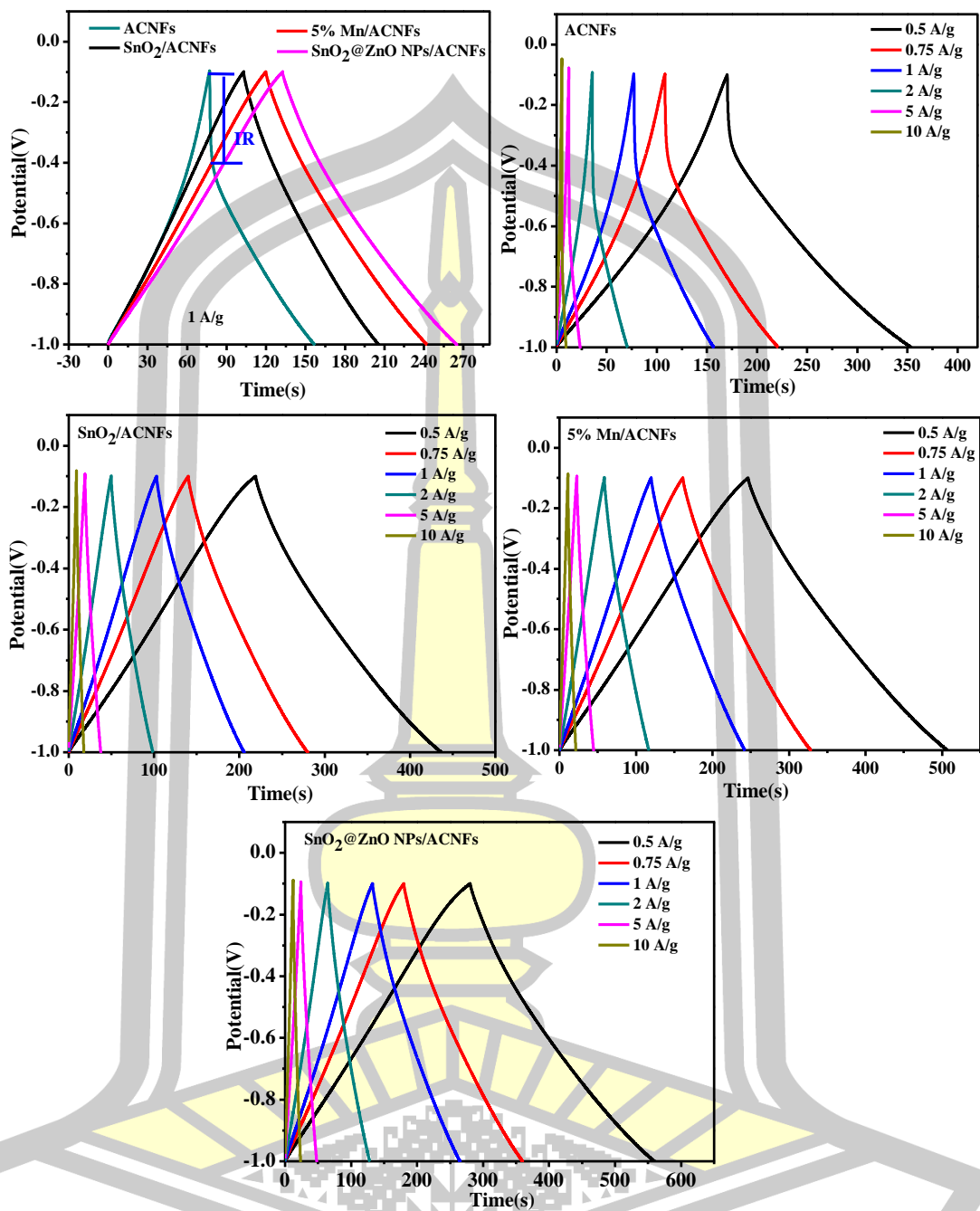
เมื่อทดสอบประสิทธิภาพการอัดและคายประจุอย่างต่อเนื่องถึง 1000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 5 A/g ดังรูปที่ 4.59 พบว่าขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน ACNFs บริสุทธิ์ ดังรูป 4.59 (a) มีประสิทธิภาพทางความจุจำเพาะเพิ่มขึ้นจากค่าความจุเริ่มต้นประมาณ 10% หลังผ่านไป 900 รอบ จากนั้นค่าความจุจำเพาะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วถึง 1000 รอบ และในระหว่างการทดสอบพบว่าสารตัวอย่างหลุดออกจากขั้วไฟฟ้า ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเกิด IR drop ในตัวอย่างและโครงสร้างของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน ACNFs ไม่ทนต่อการได้รับกระแสไฟฟ้าในการอัดและคายประจุเป็นเวลานาน สำหรับขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs หลัง

ผ่านกระบวนการอัดและคายประจุไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง 1000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 5 A/g ดังรูปที่ 4.59 (b) พบว่ามีประสิทธิภาพต่อรอบที่ดีกว่า ACNFs บริสุทธิ์ ซึ่งขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs สามารถรักษาประสิทธิภาพต่อรอบจากค่าความจุเริ่มต้นได้ถึง 98.2%, 92.24% และ 99.04% ตามลำดับ และยังสามารถทดสอบการอัดและคายประจุต่อไปได้อีก จากการทดสอบความสามารถในการอัดและคายประจุ เห็นได้ชัดเจนว่าขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs สามารถรักษาประสิทธิภาพต่อรอบได้ดีที่สุด อาจเป็นผลมาจากการเสริมกันของโครงสร้างที่แข็งแรงทั้ง SnO<sub>2</sub> และ ZnO จึงสามารถทนต่อการให้กระแสไฟฟ้าเป็นเวลานานได้ดี

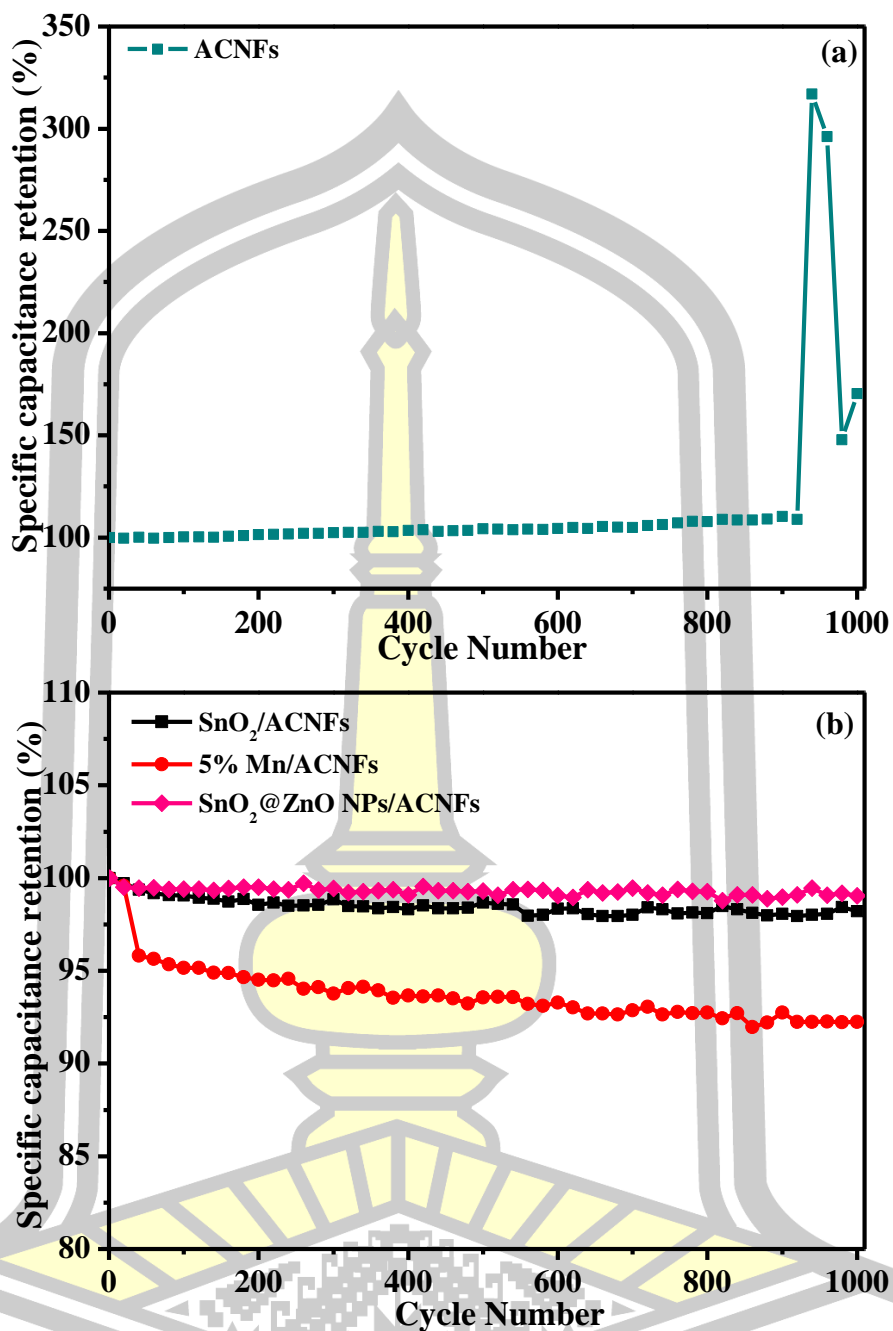
เมื่อพิจารณาความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน ACNFs บริสุทธิ์, SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs ที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 – 10 A/g ดังรูปที่ 4.60 พบว่าทุกตัวอย่างให้ค่าความหนาแน่นพลังงานสูงกว่าตัวเก็บประจุยิ่งยวด เข้าใกล้ช่วงของแบตเตอรี่และมีค่าความหนาแน่นกำลังงานสูงกว่าแบตเตอรี่ที่ความหนาแน่นกระแสสูง เป็นสิ่งที่น่าสนใจอย่างมากที่ขั้วไฟฟ้าประดิษฐ์ขึ้นมีความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานสูง ซึ่งชี้ให้เห็นว่าวัสดุที่เตรียมได้อาจเหมาะสำหรับอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงานที่ดีในอนาคต

**ตารางที่ 4.16** ค่าความจุจำเพาะ (F/g) ของขั้วไฟฟ้าคอมโพสิตกับ Activated carbon จากพอลิเมอร์ PAN ที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 - 10 A/g

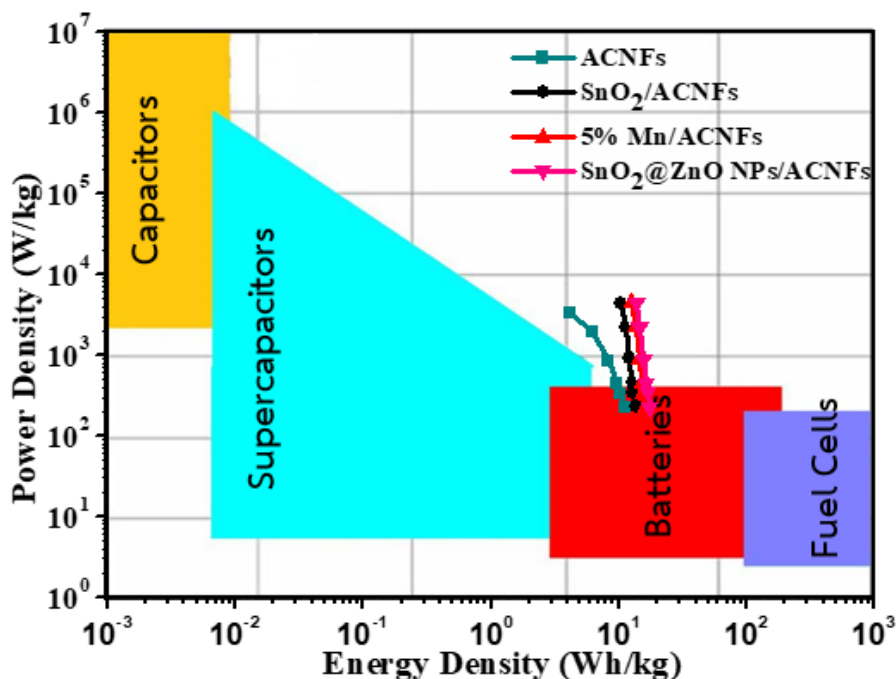
ตัวอย่าง	ความหนาแน่นกระแส (A/g)					
	0.5	0.75	1	2	5	10
ACNFs	103.59	96.44	91.23	83.37	73.48	65.17
SnO <sub>2</sub> /ACNFs	121.39	117.14	114.68	110.12	105.12	101.13
5% Mn/ACNFs	144.91	139.58	136.52	130.19	124.27	119.60
SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs/ACNFs	155.36	150.43	147.68	142.23	135.67	132.11



รูปที่ 4.58 กราฟ GCD แสดงการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน ACNFs, SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และทดสอบที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน 0.5-10 A/g เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN



รูปที่ 4.59 ประสิทธิภาพต่อรอบของเส้นใยนาโน (a) ACNFs และ (b) SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs หลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง 1000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 5 A/g

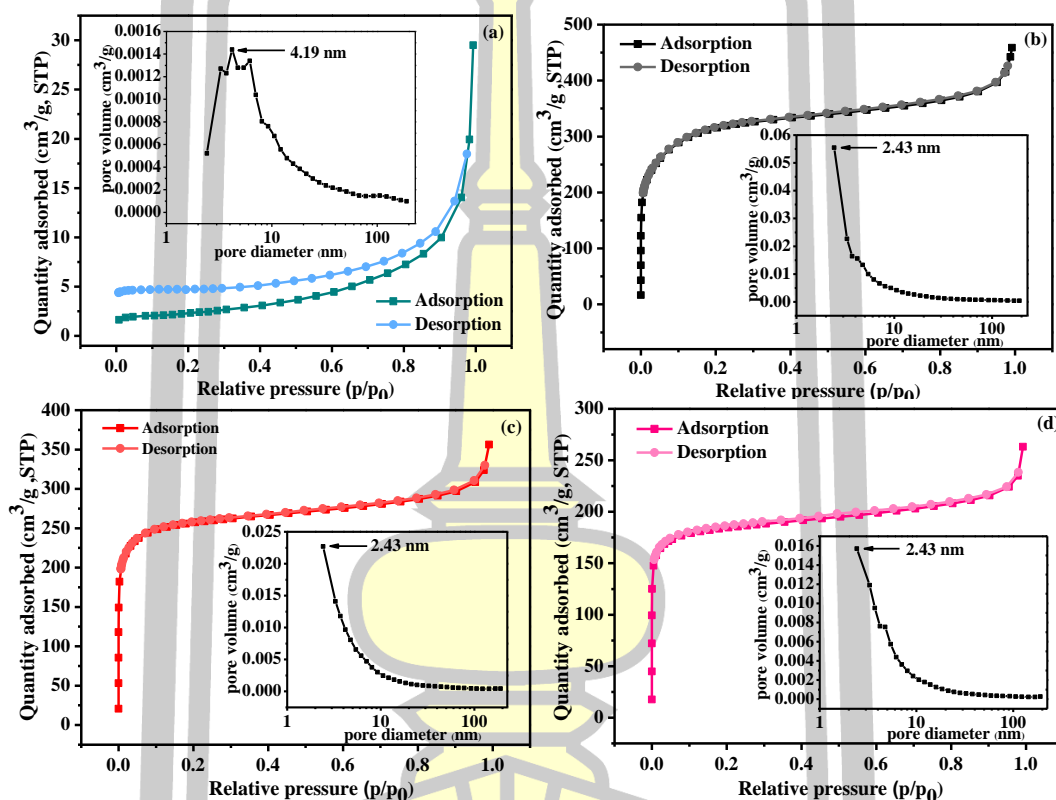


รูปที่ 4.60 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานของ ขั้วไฟฟ้าคอมโพสิตกับ Activated carbon ที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 – 10 A/g เปรียบเทียบกับ ประเภทของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานตามการพล็อตของเรโกเน่

#### 4.2.6 ผลการตรวจสอบบริเวณพื้นผิวสัมผัสและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs

การตรวจสอบบริเวณพื้นผิวสัมผัสและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของเส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated carbon แสดงดังรูปที่ 4.61 พบว่าเส้นใยนาโน ACNFs บริสุทธิ์ แสดงลักษณะ hysteresis loop ทั่วไปของไอโซเทอมชนิดที่ IV ที่ตำแหน่งความดันสัมพัทธ์ ( $p/p_0$ ) ในช่วง 0-1 และมีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 8.84 (m<sup>2</sup>/g) ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบ Mesopore ที่มีขนาดรูพรุนเฉลี่ย ประมาณ 4.19 nm ดังรูปที่ 4.61 (a) ขณะที่เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs ดังรูปที่ 4.61 (b-d) แสดงลักษณะ Hysteresis loop ทั่วไปของไอโซเทอม ชนิดที่ II โดยมีไอโซเทอมของการคายก๊าซไนโตรเจนอยู่ติดกับเส้นไอโซเทอมการดูดซับ และมีโครงสร้างรูพรุนแบบ Mesopore [149] ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 1,172.00, 981.82 และ 724.17 (m<sup>2</sup>/g) ตามลำดับ เห็นได้ว่าเส้นใยนาโน 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs แต่มีค่าความจุจำเพาะสูงกว่า SnO<sub>2</sub>/ACNFs อาจ

เป็นผลมาจากโลหะออกไซด์ในตัวอย่างปกคลุมหรือเข้าไปอยู่ในรูพรุนที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของ ACNFs ทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อย [11] อีกทั้งเส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ ACNFs ทั้งสามเงื่อนไขมีค่าสูงกว่าเส้นใยนาโน ACNFs บริสุทธิ์ และให้ค่าความจุจำเพาะที่สูงอีกด้วย ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงส่งผลให้ตัวอย่างมีค่าความจุจำเพาะที่สูง เนื่องจากมีพื้นที่ในการแพร่ของไอออนอิเล็กโทรไลต์มาก



รูปที่ 4.61 ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนและการกระจายตัวขนาดรูพรุน(ด้านใน) ของเส้นใยนาโน (a) ACNFs, (b)  $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$ , (c) 5% Mn/ACNFs และ (d)  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$  NPs/ACNFs

พหุ ปรณ ทิโต ชีเว

ตารางที่ 4.17 พื้นที่ผิวจำเพาะและเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยจากการดูดซับไนโตรเจนของเส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated carbon

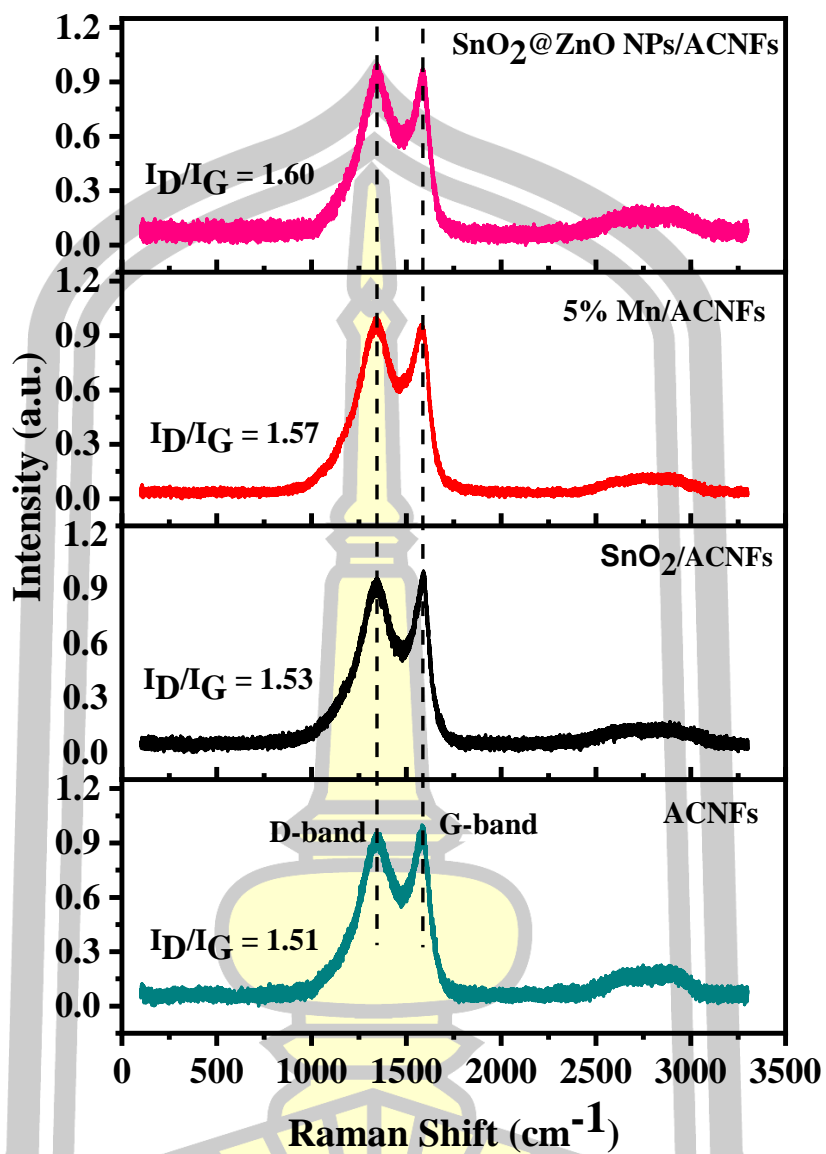
ตัวอย่าง	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	D(nm)	V ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	ประเภทของไอโซเทอม	ค่าความจุจำเพาะ (F/g) ที่ 1 A/g
ACNFs	8.04	4.19	0.0412	IV	91.23
$\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$	1,172	2.43	0.6970	II	114.68
5% Mn/ACNFs	982	2.43	0.5487	II	136.52
$\text{SnO}_2@\text{ZnO}$ NPs/ACNFs	724	2.43	0.4018	II	147.68

#### 4.2.7 ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค Raman ของเส้นใยนาโน $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$ , 5% Mn/ACNFs และ $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$ NPs/ACNFs

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมรามานของเส้นใยนาโน ACNFs บริสุทธิ์,  $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$ , 5% Mn/ACNFs และ  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$  NPs/ACNFs ดังรูปที่ 4.62 พบตำแหน่งของพีค D-band ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ  $1344\text{-}1346\text{ cm}^{-1}$  และ G-band ประมาณ  $1574\text{-}1585\text{ cm}^{-1}$  และอัตราส่วนระหว่างความเข้มของพีค D-band และ G-band ( $I_D/I_G$ ) ของเส้นใยนาโน ACNFs บริสุทธิ์,  $\text{SnO}_2/\text{ACNFs}$ , 5% Mn/ACNFs และ  $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$  NPs/ACNFs มีค่าเท่ากับ 1.51, 1.55, 1.57 และ 1.60 ตามลำดับ เห็นได้ชัดเจนว่าค่าอัตราส่วน  $I_D/I_G$  มีค่าสูงขึ้น บ่งบอกถึงการเพิ่มขึ้นของแกรไฟต์ในตัวอย่างสูง ส่งผลให้ตัวอย่างมีสภาพการนำไฟฟ้าสูง ไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถแพร่กระจายอยู่บนพื้นผิวได้เร็ว ทำให้ตัวอย่างมีค่าความจุทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าสูง

พหุ ประถมศึกษา





รูปที่ 4.62 สเปกตรัมรามานของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs

พหุ ประถมศึกษา

## บทที่ 5

### สรุปผล และข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>, เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn ที่ปริมาณ 5, 10 และ 15 mol% และเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกัน ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง เพื่อศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค ลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางเคมีไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ XRD, FE-SEM, EDS, FT-IR, Raman, BET, BJH, VSM, XANES, CV และ GCD จากนั้นเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าให้ดียิ่งขึ้นด้วยการคอมโพสิตกับ Activated carbon ที่สร้างขึ้นจากพอลิเมอร์ PAN จากผลการศึกษสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

##### 5.1.1 การสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง

การสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ถูกเตรียมด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิงโดยใช้ พอลิเมอร์ PVP เมื่อตรวจสอบการสลายตัวของความร้อน ด้วยเทคนิค TG-DTA เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดเฟสโครงสร้างของ SnO<sub>2</sub> พบว่าการคายพลังงานความร้อนที่อาจเกิดจากการก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกของ SnO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400 °C และยังพบการสลายตัวอย่างต่อเนื่องเพียงเล็กน้อยจนถึงอุณหภูมิ 900 °C ดังนั้นจึงได้เลือกแคลไซน์ As-spun ที่เตรียมได้จากพอลิเมอร์ PVP ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเกิดเฟสของ SnO<sub>2</sub> จากนั้นได้ตรวจสอบโครงสร้างผลึกของตัวอย่างที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD พบว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ 400 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง เริ่มก่อตัวของ โครงสร้างผลึก SnO<sub>2</sub> ที่ไม่สมบูรณ์ เนื่องมาจากที่สารอินทรีย์เหลืออยู่ในตัวอย่าง และเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 500 - 700 °C จะเห็นได้ว่ารูปแบบ XRD แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สอดคล้องกับโครงสร้างผลึกของ SnO<sub>2</sub> ที่สมบูรณ์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ รูไทล์ เทตระโกนัล และไม่มีการตรวจพบเฟสของสารประกอบอื่นเจือปน

สำหรับการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> จากพอลิเมอร์ PAN เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน โดย As-spun ที่เตรียมได้ถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD พบว่า ตัวอย่างเริ่มก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึก SnO<sub>2</sub> เช่นเดียวกับการเตรียมด้วยพอลิเมอร์ PVP และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 700 °C รูปแบบ XRD แสดงการก่อตัวของโครงสร้างผลึก SnO<sub>2</sub> ที่สมบูรณ์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ รูไทล์ เทตระโกนัล สอดคล้องกับผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค FT-IR ที่แสดงโหมดการสั่นของพันธะที่เกี่ยวข้องกับ Sn และ O ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 618 และ 510 cm<sup>-1</sup> และเมื่อพิจารณาลักษณะสัณฐาน

วิทยาของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่เตรียมด้วยพอลิเมอร์ PVP และ PAN ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าเส้นใยนาโนที่เตรียมได้จากพอลิเมอร์ PVP มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 175 - 200 nm และเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยนาโนที่เตรียมด้วย PAN มีค่าประมาณ 417 - 758 nm ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าพอลิเมอร์ PVP ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกเงื่อนไขการเตรียมเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  จากพอลิเมอร์ PAN เพื่อสังเคราะห์ตัวอย่างในลำดับถัดไป เนื่องจากการมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดใหญ่ของเส้นใยจากพอลิเมอร์ PAN ทำให้มีพื้นที่ในการเก็บสะสมประจุทางเคมีไฟฟ้าได้มาก

การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ถูกทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M เนื่องจากเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C มีลักษณะเป็นแผ่นสีดำจึงเตรียมขั้วไฟฟ้าทดสอบแบบอย่างง่าย และ เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 700 °C มีลักษณะเป็นผงจึงเตรียมขั้วแบบทั่วไป จากการตรวจสอบพฤติกรรมและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค CV พบว่า ทุกตัวอย่างที่เตรียมขั้วไฟฟ้าทดสอบทั้ง 2 แบบ แสดงพฤติกรรมในการเก็บประจุของตัวเก็บประจุไฟฟ้าที่ยวดยอดชนิดซูโดคาปซิเตอร์ที่มีปฏิกิริยาฟาราเดอิกหรือปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าในการเก็บสะสมประจุ และเมื่อพิจารณาค่าความจุจำเพาะด้วยเทคนิค GCD พบว่าค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C มีค่าประมาณ 34.47 F/g และขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 700 °C มีค่าประมาณ 13.77, 16.97 และ 19.80 F/g ตามลำดับ ดังสรุปไว้ในตารางที่ 5.1 เห็นได้ว่าที่อุณหภูมิการแคลไซน์ 400 °C มีค่าความจุจำเพาะที่สูงที่สุด เนื่องมาจากการเหลืออยู่ของคาร์บอนในตัวอย่าง ซึ่งทำให้ตัวอย่างมีรูพรุนบนพื้นผิวจำนวนมาก ทำให้ไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถแพร่กระจายได้มาก อีกทั้งตัวอย่างมีลักษณะเป็นแผ่นทำให้ง่ายต่อการเตรียมขั้วไฟฟ้าสำหรับทดสอบ นอกจากนี้ที่อุณหภูมิในการแคลไซน์ 700 °C ที่เตรียมขั้วแบบทั่วไปให้ค่าความจุจำเพาะสูงกว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ 500 และ 600 °C และมีความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกอุณหภูมิในการแคลไซน์ 400 °C และ 700 °C เพื่อสังเคราะห์เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือด้วย Mn และ เส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2@ZnO$  ต่อไป

พูน ปณ ทิโต ชีเว

ตารางที่ 5.1 สรุปค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เตรียมด้วยพอลิเมอร์ PAN

เส้นใยนาโน SnO <sub>2</sub>		ขนาดผลึก (nm)	เส้นผ่านศูนย์กลาง (nm)	ค่าความจุจำเพาะ (F/g) ที่ 1 A/g
อุณหภูมิในการ แคลไซน์ (°C)	เวลาในการ แคลไซน์ (h)			
400	4	10.7	541 ± 146	34.47
500	4	22.3	417 ± 73	13.77
600	4	36.4	758 ± 122	16.97
700	4	48.5	657 ± 148	19.80

### 5.1.2 การศึกษาอิทธิพลของการเจือ Mn ต่อโครงสร้างจุลภาค ลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางแม่เหล็กและสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>

เมื่อเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 700 °C เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN ถูกเจือด้วยโลหะ Mn เข้าไปในโครงสร้างของ SnO<sub>2</sub> จากการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD พบว่าเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เริ่มเกิดการก่อตัวของโครงสร้างผลึก SnO<sub>2</sub> และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 700 °C รูปแบบ XRD แสดงตำแหน่งพีคของ SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ เทพระโกนอล และมีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบ Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ในโครงสร้างเส้นใยนาโน 15% Mn doped SnO<sub>2</sub>

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่า เส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5 และ 15 mol%) แคลไซน์อุณหภูมิ 400 °C แสดงลักษณะเส้นใยที่มีผิวเรียบและค่อนข้างสม่ำเสมอและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 530 ± 96 และ 1248 ± 300 nm ตามลำดับ เห็นได้ว่า ปริมาณการเจือ Mn เพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดเส้นใหญ่ขึ้น และเมื่ออุณหภูมิการแคลไซน์เส้นใยนาโนเพิ่มขึ้น 700 °C พบว่าเส้นใยนาโนมีความแปรปรวนและแสดงลักษณะของเกรนที่เด่นชัดและมีการเชื่อมต่อกันเป็นเส้นใย เนื่องจากการสลายตัวของพอลิเมอร์และเกิดผลึกที่สมบูรณ์ของตัวอย่าง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมีค่าประมาณ 746 ± 144 และ 1368 ± 253 nm ตามลำดับ การเพิ่มขึ้นของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโนเป็นผลมาจากการตรวจพบเฟสของสารประกอบ Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ในโครงสร้างเส้นใยนาโน 15% Mn doped SnO<sub>2</sub>

เมื่อตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค EDS ของเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5 และ 15 mol%) แคลไซน์อุณหภูมิ 400 °C พบว่า มีองค์ประกอบของธาตุ Sn, O และ C กระจายตัวบนพื้นผิวเส้นใยนาโน ซึ่งพบปริมาณธาตุ C จำนวนมากถึง 74.8 wt% และ 61.3 wt% ตามลำดับ และพบองค์ประกอบของธาตุ Mn (2.2 wt%) ในเส้นใยนาโน

15% Mn doped SnO<sub>2</sub> เห็นได้ว่ามีปริมาณ C จำนวนมากบนพื้นผิวเส้นใยนาโน ทำให้ตัวอย่างที่ได้มีลักษณะเป็นแผ่นสีดำที่เกิดจากการสลายตัวของโพลีเมอร์ที่อุณหภูมิต่ำ สอดคล้องกับการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR ที่มีการตรวจพบโหมดการสั่นของพันธะ C-C จากพอลิเมอร์ PAN และสลายตัวไปที่อุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้น นอกจากนี้ยังได้ตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิค Raman ในเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ และ 5% Mn doped-SnO<sub>2</sub> แคลไซน์อุณหภูมิ 400 °C พบว่ามีอัตราส่วนความเข้มข้นของ I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> เท่ากับ 1.47 และ 1.44 สำหรับ SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ และ 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> แคลไซน์อุณหภูมิ 400 °C ตามลำดับ ซึ่งการมีอยู่ของตำแหน่งพีก D-band และ G-band บ่งบอกถึงการมีอยู่ของคาร์บอนในตัวอย่าง

การตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเทคนิค VSM พบว่าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ถูกเจือด้วย Mn = 5 mol% แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C แสดงสภาพแม่เหล็กไดอะที่อุณหภูมิห้องและเมื่อปริมาณการเจือ Mn เพิ่มขึ้น 10 และ 15 mol% ตัวอย่างแสดงสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้องกับมีค่าแมกเนโตเซชันประมาณ  $1.809 \times 10^{-3}$  และ  $1.839 \times 10^{-3}$  emu/g ที่สนามแม่เหล็กภายนอก 5 kOe และมีสภาพบังคับ 210.08 และ 267.75 Oe ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) เพิ่มขึ้นถึง 700 °C พบว่าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn ที่ 5 mol% เปลี่ยนแปลงสภาพแม่เหล็กจากไดอะเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรแบบอ่อน และเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn ที่ปริมาณ 10 และ 15 mol% แสดงสภาพแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้องที่มีค่าแมกเนโตเซชันประมาณ  $1.561 \times 10^{-3}$  และ  $1.236 \times 10^{-3}$  emu/g และมีค่าสภาพบังคับ 312.71 และ 163.28 Oe ตามลำดับ ซึ่งการแสดงผลแม่เหล็กเฟอร์โรในตัวอย่างเป็นผลมาจากอันตรกิริยาแลกเปลี่ยนแบบ F-center ซึ่งทำให้เกิดพันธะแบบ  $Mn^{2+/3+}/V_O/Mn^{2+/3+}$  สอดคล้องกับการตรวจสอบสถานะออกซิเดชันด้วยเทคนิค XANES ที่พบว่าไอออนของ Mn ในโครงสร้างเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) มีสถานะออกซิเดชันผสมระหว่าง +2 และ +3

การเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยการเจือโลหะ เมื่อทดสอบด้วยเทคนิค CV พบว่าขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5 และ 15 mol%) แคลไซน์อุณหภูมิ 400 °C ที่มีการเตรียมขั้วทดสอบแบบง่าย แสดงพฤติกรรมการเก็บสะสมประจุของตัวเก็บประจุชนิดซูโดคาปซิเตอร์ ที่มีปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าที่ตำแหน่งความต่างศักย์ในช่วง 0.23-0.31 V (รีดักชัน) และ 0.36-0.45 V (ออกซิเดชัน) ที่อัตราการสแกน 10 mV/s และสามารถรักษาเสถียรภาพที่ดีเมื่ออัตราการสแกนเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าจากการคายประจุด้วยเทคนิค GCD ซึ่งพบว่าที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์อุณหภูมิ 400 °C มีค่าประมาณ 40.11, 34.89 และ 25.0 F/g ตามลำดับ เห็นได้ว่าที่ปริมาณการเจือ Mn = 5 mol% มีค่าความจุจำเพาะสูงกว่า SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ และมีเสถียรต่อรอบจากการทดสอบการอัดและคายประจุต่อเนื่อง

เพิ่มขึ้นถึง 4% จากค่าความจุเริ่มต้นหลังผ่านไป 500 รอบ นอกจากนี้ยังได้พิจารณาค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C ด้วยการเตรียมขั้วไฟฟ้าทดสอบแบบทั่วไป พบว่าค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g มีค่าประมาณ 15.82, 14.73 และ 12.10 F/g ตามลำดับ เมื่อพิจารณาประเภทของวัสดุด้วยการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลัง พบว่าทุกตัวอย่างมีค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ (0.25 - 10 A/g) อยู่ในพื้นที่ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดตามการพล็อตของเรโกเน่ แสดงให้เห็นว่า SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์และ Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์อุณหภูมิ 400 °C และ 700 °C มีสมบัติเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด สำหรับค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ส่งผลต่อ SnO<sub>2</sub> เมื่อเจือด้วย Mn ที่ความเข้มข้นแตกต่างกันแสดงดังตารางที่ 5.2

ตารางที่ 5.2 สรุปค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> เตรียมด้วยพอลิเมอร์ PAN

ตัวอย่าง	ขนาดผลึก (nm)	เส้นผ่านศูนย์กลาง (nm)	ค่าทางแม่เหล็ก (M <sub>s</sub> , emu/g) (H <sub>c</sub> , Oe)	ค่าความจุจำเพาะ (F/g) ที่ 1 A/g
<b>อิทธิพลของอุณหภูมิแคลไซน์ 400 °C ในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub></b>				
SnO <sub>2</sub>	10.7	541 ± 146	-	34.47
5%Mn doped SnO <sub>2</sub>	10.3	794 ± 296	-	40.11
10%Mn doped SnO <sub>2</sub>	8.4	-	M <sub>s</sub> = 1.809 × 10 <sup>-3</sup> H <sub>c</sub> = 210.38	34.89
15%Mn doped SnO <sub>2</sub>	9.0	1248 ± 300	M <sub>s</sub> = 1.839 × 10 <sup>-3</sup> H <sub>c</sub> = 267	25.72
<b>อิทธิพลของอุณหภูมิแคลไซน์ 700 °C ในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub></b>				
SnO <sub>2</sub>	48.5	657 ± 148	-	19.80
5%Mn doped SnO <sub>2</sub>	59.3	746 ± 144	-	15.82
10%Mn doped SnO <sub>2</sub>	61.9	-	M <sub>s</sub> = 1.561 × 10 <sup>-3</sup> H <sub>c</sub> = 312.71	14.73
15%Mn doped SnO <sub>2</sub>	61.0	1368 ± 253	M <sub>s</sub> = 1.236 × 10 <sup>-3</sup> H <sub>c</sub> = 163.28	12.10

### 5.1.3 การศึกษาการคอมโพสิตของ SnO<sub>2</sub> และ ZnO ต่อโครงสร้าง ลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางแม่เหล็กและสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

เมื่อ ZnO ถูกผสมเข้าไปในโครงสร้างของ SnO<sub>2</sub> ผ่านการคอมโพสิต 3 แบบ ได้แก่ SnO<sub>2</sub>@ZnO, SnO<sub>2</sub> NFs@ZnO NFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C และ 700 °C จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค XRD พบว่าเส้นใยนาโนแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เริ่มมีการแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ SnO<sub>2</sub> และไม่มีการตรวจพบตำแหน่งพิกที่ เกี่ยวข้องกับ ZnO เนื่องมาจากการเหลืออยู่ของคาร์บอนในตัวอย่างที่สลายตัวออกไม่หมดในช่วง อุณหภูมิต่ำ เมื่อเส้นใยนาโนถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น 700 °C พบว่าทุกตัวอย่างแสดงรูปแบบการ เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีความคมชัดของ SnO<sub>2</sub> ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ เทตระโกนอล และ ZnO ที่ มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล อีกทั้งมีการตรวจพบเฟสของ Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> ในโครงสร้างของเส้นใยนา โน SnO<sub>2</sub>@ZnO นอกจากนี้ยังพบว่าเส้นใยนาโน ZnO บริสุทธิ์ แคลไซน์อุณหภูมิ 400 °C แสดง ลักษณะ สัณฐานของคาร์บอนที่ไม่มีรูปแบบ XRD เกี่ยวข้องกับ ZnO และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้น 700 °C พบว่าลักษณะสัณฐานคาร์บอนหายไปและแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ ZnO บริสุทธิ์

การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO, SnO<sub>2</sub> NFs@ZnO NFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C ด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าเส้นใยนาโนจำนวนมากเชื่อมต่อกันเป็นตาข่ายที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 428 ± 103, 616 ± 129 และ 548 ± 76 nm ตามลำดับ และเส้นใยนาโน ZnO บริสุทธิ์มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1053 ± 226 nm เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น 700 °C พบว่าเส้นใยนาโนเชิงประกอบทั้ง 3 แบบ แสดง ลักษณะสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน อีกทั้งอนุภาคนาโน ZnO ก่อนนำไปคอมโพสิตกับ SnO<sub>2</sub> มี ลักษณะเป็นแผ่นที่มีความหนาอยู่ในช่วง 60-100 nm

การตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค EDS พบว่ามีการกระจายตัวของ องค์ประกอบของธาตุ Sn, Zn, O และ C บนพื้นผิวเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO, SnO<sub>2</sub> NFs@ZnO NFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C และมีธาตุ C บนพื้นผิวเส้นใยมากถึง 77.0 wt%, 75.8 wt% และ 74.4 wt% ตามลำดับ นอกจากนี้มีการตรวจพบองค์ประกอบของธาตุ Zn, O และ C บนพื้นผิวเส้นใยนาโน ZnO บริสุทธิ์ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C ที่ธาตุ C มากถึง 78.9 wt% เห็นได้ ว่ามีองค์ประกอบของธาตุ Zn ในเส้นใยนาโน ZnO แต่เมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ไม่แสดง รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ ZnO อาจมาจากการมีคาร์บอนจำนวนมากปกคลุมโครงสร้างผลึก ของ ZnO สอดคล้องกับการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR ด้วยการตรวจ พบตำแหน่งการสั่นของพันธะ C-C จากพอลิเมอร์ PAN ในตัวอย่างที่อุณหภูมิต่ำและหายไปที่อุณหภูมิ สูง อีกทั้งการตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิค Raman ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs

แคลไซน์อุณหภูมิตั้งที่ 400 °C แสดงตำแหน่งพีก D-band และ G-band ที่เด่นชัด ที่มีอัตราส่วนความเข้มของ  $I_D/I_G$  เท่ากับ 1.49 แสดงให้เห็นถึงการมีคาร์บอนที่มีโครงสร้างไม่เป็นระเบียบจำนวนมากในตัวอย่าง

การตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็กของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$ ,  $\text{SnO}_2$  NFs@ZnO NFs และ  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs ด้วยเทคนิค VSM พบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 400 °C ทุกตัวอย่างแสดงสภาพแม่เหล็กไดอะที่อุณหภูมิห้อง และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น 700 °C พบว่าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  NFs@ZnO NFs เปลี่ยนสภาพแม่เหล็กจากไดอะเป็นเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งอาจเป็นผลมาจากตำแหน่งช่องว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้นในโครงสร้าง  $\text{SnO}_2$  และ  $ZnO$  ที่ทำให้เกิดอัตรากิริยาแลกเปลี่ยนแม่เหล็กเฟอร์โรแบบ  $V_{Sn}/V_O/V_{Sn}$  และ  $V_{Zn}/V_O/V_{Zn}$  ในตัวอย่าง

เมื่อทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$ ,  $\text{SnO}_2$  NFs@ZnO NFs และ  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C ที่มีการเตรียมขั้วแบบง่าย ด้วยเทคนิค CV พบว่า ทุกตัวอย่างแสดงพฤติกรรมทางความจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดซูโดคาปาซิเตอร์ที่มีปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นบนพื้นผิว ที่มีค่าความจุจำเพาะทดสอบด้วยเทคนิค GCD ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g มีค่าประมาณ 30.65, 30.95 และ 47.10 F/g ตามลำดับ นอกจากนี้พบว่าขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$ ,  $\text{SnO}_2$  NFs@ZnO NFs และ  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C ที่มีการเตรียมขั้วแบบทั่วไปมีค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ประมาณ 8.82, 10.81 และ 11.85 F/g ตามลำดับ เห็นได้ว่าขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs แคลไซน์อุณหภูมิตั้งที่ 400 °C ให้ค่าความจุจำเพาะสูงสุดและสูงกว่า  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ และ  $ZnO$  บริสุทธิ์ อาจเป็นผลมาจากการมีคาร์บอนในตัวอย่างทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่า  $\text{SnO}_2$  ทำให้ไอออนอิเล็กโทรไลต์สามารถแพร่กระจายได้มากที่บริเวณพื้นผิวเส้นใยนาโนจึงส่งผลให้มีค่าความจุจำเพาะสูง ซึ่งพื้นที่ผิวจำเพาะของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs จากการพิจารณาด้วยเทคนิค BET มีค่าประมาณ 16.14  $\text{m}^2/\text{g}$  ขณะที่  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์มีค่าประมาณ 13.82  $\text{m}^2/\text{g}$  เมื่อทดสอบประสิทธิภาพต่อรอบของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs แคลไซน์อุณหภูมิตั้งที่ 400 °C สามารถรักษาเสถียรภาพต่อรอบได้ถึง 99.04% จากการอัดและคายประจุอย่างต่อเนื่อง 1,000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ขณะที่เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ รักษาเสถียรภาพต่อรอบได้ 84.73% เห็นได้ว่าการเสริมกันของโครงสร้างที่แข็งแรงทั้ง  $\text{SnO}_2$  และ  $ZnO$  เป็นผลดีอย่างมากต่อการรักษาเสถียรภาพทางความจุของ  $\text{SnO}_2$  ให้ดีขึ้นเมื่อขั้วไฟฟ้าได้รับกระแสไฟฟ้าเป็นเวลานาน นอกจากนี้ยังพบว่าขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO$ ,  $\text{SnO}_2$  NFs@ZnO NFs และ  $\text{SnO}_2@ZnO$  NPs แคลไซน์อุณหภูมิตั้งที่ 400 °C และ 700 °C มีความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังอยู่ในพื้นที่ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดตามการพล็อตของเรโกเน่ แสดงให้เห็นว่าวัสดุที่เตรียมได้มีสมบัติการเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด สำหรับค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ส่งผลต่อ  $\text{SnO}_2$  เมื่อคอมโพสิตกับ  $ZnO$  ที่มีวิธีการคอมโพสิตแตกต่างกันแสดงดังตารางที่ 5.3



ตารางที่ 5.3 สรุปค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO เตรียมด้วยพอลิเมอร์ PAN

ตัวอย่าง	ขนาดผลึก (nm)		เส้นผ่านศูนย์กลาง (nm)	ค่าทางแม่เหล็ก (M <sub>s</sub> , emu/g) (H <sub>c</sub> , Oe)	ค่าความจุจำเพาะ (F/g) ที่ 1 A/g
	SnO <sub>2</sub>	ZnO			
<b>อิทธิพลของอุณหภูมิการแคลไซน์ 400 °C ในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO</b>					
SnO <sub>2</sub> NFs	10.7	-	541 ± 146	-	34.37
SnO <sub>2</sub> @ZnO	-	-	428 ± 103	-	30.65
SnO <sub>2</sub> NFs@ZnO NFs	7.8	-	616 ± 129	-	30.96
SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs	8.4	-	548 ± 76	-	47.10
ZnO NFs	-	-	1053± 226	-	30.00
<b>อิทธิพลของอุณหภูมิการแคลไซน์ 700 °C ในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO</b>					
SnO <sub>2</sub> NFs	48.5	-	657 ± 148	-	19.80
SnO <sub>2</sub> @ZnO NFs	61.5	70.7	-	-	8.82
SnO <sub>2</sub> NFs@ZnO NFs	29.65	121.1	-	M <sub>s</sub> =1.354x10 <sup>-3</sup> H <sub>c</sub> = 146.47	10.81
SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs	34.8	65.8	-	-	11.85
ZnO NFs	-	80.8	60-100	-	5.10

#### 5.1.4 การศึกษาการคอมโพสิตเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> กับ Activated carbon ต่อโครงสร้างจุลภาค ลักษณะสัณฐานวิทยา และสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

จากการให้ค่าความจุจำเพาะสูงของเส้นใยนาโน 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs ที่สูงกว่า SnO<sub>2</sub> บริสุทธิ์ จึงได้เลือกเงื่อนไขดังกล่าวคอมโพสิตกับ Activated carbon ที่สร้างจากพอลิเมอร์ PAN ใน As-spun ผ่านกระบวนการ Activation ในรูปแบบการคอมโพสิตกับสารตัวอย่าง เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าให้ดีขึ้น จากการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างของตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD พบว่าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs และ 5% Mn/ACNFs แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ SnO<sub>2</sub> ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ เทตระโกนัล และมีการตรวจพบเฟสของ

สารประกอบ Sn ในตัวอย่าง จากการสลายตัวของสารตั้งต้นทินคลอไรด์ในรูปแบบของ Sn ในแก๊สอาร์กอน สำหรับเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs แสดงลักษณะออสัญฐานของคาร์บอนและไม่มี การตรวจพบเฟสโครงสร้างผลึก

จากการพิจารณาลักษณะสัญญาณวิทยาด้วยเทคนิค FE-SEM พบว่าเส้นใยมีลักษณะคล้ายทรงกระบอกที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ  $468 \pm 126$ ,  $348 \pm 91$ ,  $649 \pm 140$  และ  $372 \pm 111$  nm สำหรับเส้นใยนาโน ACNFs บริสุทธิ์, SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs ตามลำดับ และบริเวณพื้นผิวมีรูพรุนเกิดขึ้นจำนวนมาก ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการให้ค่าความจุทางเคมีไฟฟ้าที่สูง เมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณรูพรุนของตัวอย่าง ด้วยเทคนิค BET และ BJH พบว่าเส้นใยนาโน ACNFs บริสุทธิ์มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ  $8.04 \text{ m}^2/\text{g}$  ขณะที่เส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 1,172.00, 981.82 และ  $724.17 \text{ m}^2/\text{g}$  ตามลำดับ ที่มีโครงสร้างรูพรุนแบบ mesopore สำหรับการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะเป็นผลมาจากการอุดตันหรือคอบคลุมของโลหะออกไซด์ในรูพรุนของ ACNFs ที่สร้างขึ้น

การตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค EDS พบว่ามีองค์ประกอบของธาตุ Sn, C และ O กระจายตัวบนพื้นผิวเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs และ 5% Mn/ACNFs ที่มีธาตุ C บนพื้นผิวมากถึง 75.0 wt% และ 82.4 wt% ตามลำดับ และมีการตรวจพบองค์ประกอบของธาตุ Mn (0.2 wt%) กระจายตัวบนพื้นผิวเส้นใยนาโน 5% Mn/ACNFs สำหรับเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs พบองค์ประกอบของธาตุ Sn, Zn, C และ O บนพื้นผิวเส้นใยที่มีธาตุ C มากถึง 85.2 wt% แสดงให้เห็นว่าในทุกตัวอย่างมีปริมาณคาร์บอนจำนวนมากบนพื้นผิวเส้นใยและพื้นผิวดังกล่าวมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง แสดงให้เห็นถึงความสำเร็จในการสร้างเส้นใยนาโนคอมโพสิตกับ Activated carbon สอดคล้องกับการตรวจพบโหมดการสั่นของพันธะ C-C จาก Activated carbon ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ  $658 \text{ cm}^{-1}$  จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค FT-IR และมีการตรวจพบตำแหน่งการสั่นของพันธะระหว่าง Sn กับ O ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ  $517 \text{ cm}^{-1}$  ที่ยืนยันการก่อตัวของผลึก SnO<sub>2</sub> ในเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>/ACNFs และ 5% Mn/ACNFs และไม่มี การตรวจพบการสั่นของพันธะอื่นๆ ในเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs สอดคล้องกับการตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิค Raman ที่มีการตรวจพบตำแหน่งพีก D-band ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ  $1344\text{-}1346 \text{ cm}^{-1}$  และ G-band ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ  $1574\text{-}1585 \text{ cm}^{-1}$  ที่มีอัตราส่วนความเข้มข้นของ I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> เท่ากับ 1.51, 1.55, 1.57 และ 1.67 สำหรับเส้นใยนาโน ACNFs บริสุทธิ์, SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs ตามลำดับ

สำหรับการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า ACNFs บริสุทธิ์, SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs ที่มีการเตรียมขั้วแบบง่าย ทดสอบในสารละลายอิ

เล็กโพรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M ด้วยเทคนิค CV พบว่าทุกตัวอย่างแสดงลักษณะเส้นโค้ง CV คล้ายสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่ไม่มีปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้า แสดงถึงคุณสมบัติของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ EDLC อีกทั้งแสดงลักษณะการอัดและคายประจุที่สมมาตรจากการตรวจสอบด้วยเทคนิค GCD ที่มีค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ประมาณ 91.23, 114.68, 136.52 และ 147.68 F/g สำหรับขั้วไฟฟ้า ACNFs บริสุทธิ์, SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs ตามลำดับ เห็นได้ว่าการเจือ Mn และการคอมโพสิต ZnO ในโครงสร้าง SnO<sub>2</sub> สามารถเพิ่มความสามารถทางความจุประจุไฟฟ้าให้กับ SnO<sub>2</sub> ได้เป็นอย่างดี เมื่อทดสอบเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้าจากการอัดและคายประจุต่อเนื่อง 1,000 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 5 A/g พบว่าขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs สามารถรักษาเสถียรภาพต่อรอบได้ถึง 98.2%, 92.24% และ 99.04% อีกทั้งมีความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังงานที่สูง เห็นได้ว่าการคอมโพสิตกับ Activated carbon ของ SnO<sub>2</sub>, 5% Mn doped SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs สามารถเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าให้กับตัวอย่างได้เป็นอย่างดีและมีเสถียรภาพการใช้งานที่ดีเยี่ยม สำหรับค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ส่งผลต่อ SnO<sub>2</sub> ที่เงื่อนไขแตกต่างกัน เมื่อคอมโพสิตกับ Activated carbon

**ตารางที่ 5.4** สรุปค่าพารามิเตอร์ต่างๆของเส้นใยนาโน ACNFs, SnO<sub>2</sub>/ACNFs, 5% Mn/ACNFs และ SnO<sub>2</sub>@ZnO NPs/ACNFs เตรียมด้วยพอลิเมอร์ PAN

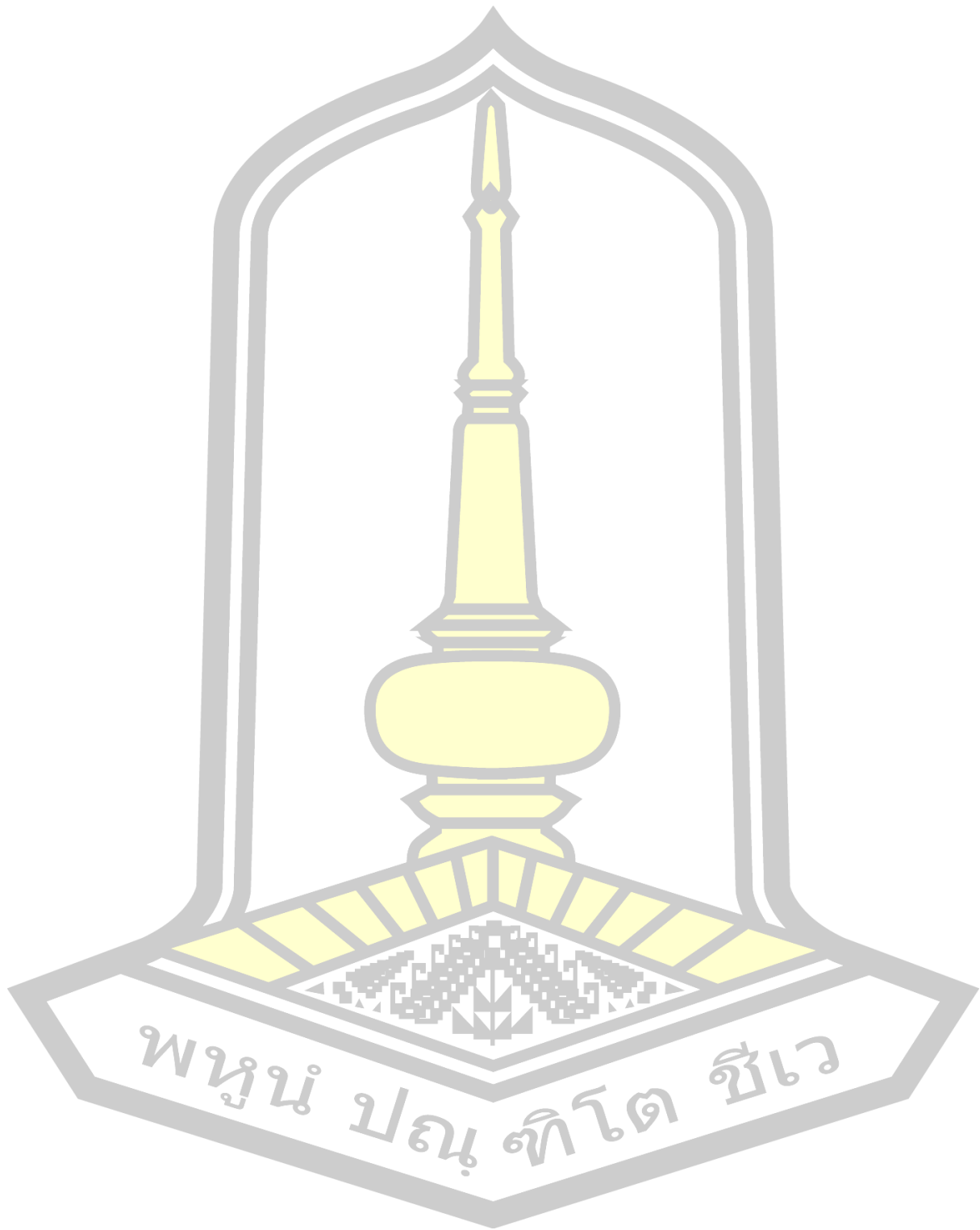
ตัวอย่าง	เส้นผ่านศูนย์กลาง (nm)	ค่าความจุ จำเพาะ (F/g) ที่ 1 A/g	พื้นผิว (m <sup>2</sup> /g)	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
ACNFs	468 ± 126	91.23	8.04	1.51
SnO <sub>2</sub> /ACNFs	348 ± 91	114.68	1,172	1.53
5% Mn/ACNFs	649 ± 140	136.52	982	1.57
SnO <sub>2</sub> @ZnO NPs/ACNFs	372 ± 111	147.68	724	1.60

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าด้วยการเปลี่ยนชนิดและความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่มีผลต่อประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า
2. ตรวจสอบค่าความต้านทานของตัวอย่างด้วยเทคนิค EIS เพื่อพิจารณาการนำไฟฟ้าของตัวอย่างที่ส่งผลต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้า
3. หาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดเฟสของ  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{ZnO}$  จากการสังเคราะห์เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2@ZnO/ACNFs$



บรรณานุกรม



## บรรณานุกรม

- [1] K. Asokan, J. Y. Park, S.-W. Choi, and S. S. Kim, "Nanocomposite ZnO-SnO<sub>2</sub> Nanofibers Synthesized by Electrospinning Method," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, no. 4, pp. 747–752, 2010.
- [2] V. Bonu, B. Gupta, S. Chandra, A. Das, S. Dhara, and A. K. Tyagi, "Electrochemical supercapacitor performance of SnO<sub>2</sub> quantum dots," *Electrochim. Acta*, vol. 203, pp. 230–237, 2016.
- [3] J. Yan, Q. Wang, T. Wei, and Z. Fan, "Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 4, 2014.
- [4] Z. Wen, F. Zheng, and K. Liu, "Synthesis of porous SnO<sub>2</sub> nanospheres and their application for lithium-ion battery," *Mater. Lett.*, vol. 68, pp. 469–471, 2012.
- [5] V. Velmurugan, U. Srinivasarao, R. Ramachandran, M. Saranya, and A. N. Grace, "Synthesis of tin oxide/graphene (SnO<sub>2</sub>/G) nanocomposite and its electrochemical properties for supercapacitor applications," *Mater. Res. Bull.*, vol. 84, pp. 145–151, 2016.
- [6] L. M. X. Zhou, "MnO<sub>2</sub>/ZnO porous film: Electrochemical synthesis and enhanced supercapacitor performances," *Thin Solid Films*, vol. 597, pp. 44–49, 2015.
- [7] P. J. Sefhra, P. Baraneedharan, C. Siva, M. Sivakumar, and K. Nehru, "Microwave assisted synthesis of Sn<sub>(1-x)</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles: effect of impurity phase formation on structural, optical and electrochemical properties," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 11, pp. 11401–11409, 2016.

- [8] L. Wang, K. Tang, M. Zhang, and J. Xu, "Facile Synthesis of Mn-Doped ZnO Porous Nanosheets as Anode Materials for Lithium Ion Batteries with a Better Cycle Durability," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–5, 2015.
- [9] F. Mueller, D. Bresser, V. S. K. Chakravadhanula, and S. Passerini, "Fe-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles as new high capacity anode material for secondary lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 299, pp. 398–402, 2015.
- [10] X. Wang, Z. Li, Z. Zhang, Q. Li, E. Guo, and C. Wang, "Mo-doped SnO<sub>2</sub> mesoporous hollow structured spheres as anode materials for high-performance lithium ion batteries," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 3604–3613, 2015.
- [11] A. A. Al, A. Saleh, S. A. Ganiyu, and M. N. Siddiqui, "Preparation of activated carbon , zinc oxide and nickel oxide composites for potential application in the desulfurization of model diesel fuels," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 128, no. May, pp. 246–256, 2017.
- [12] Z. M. Tian *et al.*, "Structure and magnetic properties in Mn doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method," *J. Alloys Compd.*, vol. 466, no. 1–2, pp. 26–30, 2008.
- [13] ขวัญฤทัย วงศาพรม, "สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก," 2012, pp. 361–370.
- [14] M. Z. Anwar *et al.*, "SnO<sub>2</sub> hollow nanotubes: A novel and efficient support matrix for enzyme immobilization," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–11, 2017.
- [15] H. Wang *et al.*, "Hydrothermal synthesis of hierarchical SnO<sub>2</sub> microspheres for gas sensing and lithium-ion batteries applications: Fluoride-mediated formation of solid and hollow structures," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 5, pp. 2140–2148, 2012.

- [16] S. H. Yan *et al.*, “Preparation of SnO<sub>2</sub>-ZnO hetero-nanofibers and their application in acetone sensing performance,” *Mater. Lett.*, vol. 159, no. 36, pp. 447–450, 2015.
- [17] N. E. W. R. L. Fraigi, D.G. Lamas, “Novel method to prepare nanocrystalline SnO<sub>2</sub> powders by a gel-combustion process,” *Nanostructured Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 311–318, 1999.
- [18] D. C. C. Xiangyu, H. Y. Wang, L.W. Hu, J. Sun, J. T. S. Zhu, G. Wang, and S. Zhang, “One-step synthesis of novel hierarchical flower-like SnO<sub>2</sub> nanostructures with enhanced photocatalytic activity,” *J. Alloys Compd.*, vol. 729, pp. 710–715, 2017.
- [19] Y. Fu, N. Sun, L. Feng, S. Wen, Y. An, and J. Liu, “Local structure and magnetic properties of Fe-doped SnO<sub>2</sub> films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 698, pp. 863–867, 2017.
- [20] นายชिरพันธุ์ พันธุ์กระวี, “การเตรียมและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุภาคทินไดออกไซด์ (SnO<sub>2</sub>) ระดับนาโนเมตรและการประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊ส,” มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2009.
- [21] J. Lee, A. J. Easteal, U. Pal, and D. Bhattacharyya, “Evolution of ZnO nanostructures in sol-gel synthesis,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, no. 4, pp. 792–796, 2009.
- [22] แสงเทียน แนนสนิท, “การหาลักษณะเฉพาะของฟิล์มเซนเซอร์ซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยแพลเลเดียม,” มหาวิทยาลัยศิลปากร, 2015.
- [23] ธาณินทร์ แดงกวารัมย์, “ไฟฟ้าเคมี (Electrochemistry).” สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้.



- [24] มนตรี สว่างพฤกษ์, “นาโนเทคโนโลยีนวัตกรรมของตัวเก็บพลังงาน: ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวด,” มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2019.
- [25] M. Winter and R. J. Brodd, “What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4245–4269, 2004.
- [26] K. Vuorilehto and M. Nuutinen, “Supercapacitors -basics and applications,” 2014.
- [27] F. B. E. Frackowiak, “Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in capacitors,” *J. Carbon*, vol. 39, pp. 937–950, 2001.
- [28] Anuradha Venkataraman, *Pseudocapacitors for Energy Storage*. Portland State University, 2015.
- [29] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 797–828, 2012.
- [30] “Double-layer capacitance,” *Wikipedia*, 2017. [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Double-layer\\_capacitance](https://en.wikipedia.org/wiki/Double-layer_capacitance). [Accessed: 23-Jan-2018].
- [31] ทิพวรรณ คล้ายบุญมี, วราวุฒิ เถาลัดดาปิติพร ถนอมงาม, “การสังเคราะห์ฟิล์มบางดีบุกออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนด้วยเทคนิค Ultrasonic Spray Pyrolysis เพื่อประยุกต์เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด,” สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2015.
- [32] V. Subramanian, S. C. Hall, P. H. Smith, and B. Rambabu, “Mesoporous anhydrous RuO<sub>2</sub> as a supercapacitor electrode material,” vol. 175, pp. 511–515, 2004.

- [33] X. Zhang *et al.*, “Synthesis of Porous NiO Nanocrystals with Controllable Surface Area and Their Application as Supercapacitor Electrodes,” *Nano Res*, vol. 3, no. 9, pp. 643–652, 2010.
- [34] A. Hodaei, A. Shiralizadeh, D. Hamid, and R. Naderi, “A high-performance supercapacitor based on N-doped - TiO<sub>2</sub> nanoparticles,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, pp. 14596–14604, 2018.
- [35] J. Chu, D. Lu, J. Ma, M. Wang, X. Wang, and S. Xiong, “Controlled growth of MnO<sub>2</sub> via a facile one-step hydrothermal method and their application in supercapacitors,” *Mater. Lett.*, vol. 193, pp. 263–265, 2017.
- [36] L. Fang, B. Zhang, W. Li, J. Zhang, K. Huang, and Q. Zhang, “Fabrication of highly dispersed ZnO nanoparticles embedded in graphene nanosheets for high performance supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 148, pp. 164–169, 2014.
- [37] S. N. Pusawale, P. R. Deshmukh, and C. D. Lokhande, “Chemical synthesis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films for supercapacitor application,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 22, pp. 9498–9502, 2011.
- [38] Y. Zhang *et al.*, “Progress of electrochemical capacitor electrode materials : A review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 4889–4899, 2009.
- [39] L. Fangyan *et al.*, “Synthesis of self-assembly 3D porous Ni(OH)<sub>2</sub> with high capacitance for hybrid supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 269, pp. 102–110, 2018.
- [40] Y. Wang, Y. Song, and Y. Xai, “Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications,” *Chem Soc Rev Rev. Artic. View*, vol. 45, pp. 5925–5950, 2016.

- [41] สุนัน หนองเหล็ก, “โครงสร้าง สมบัติทางแสง และ แม่เหล็กของอนุภาคนาโนคอปเปอร์ ออกไซด์เจือร่วมระหว่าง Fe และ Pr,” มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลรัตนโกสินทร์, 2016.
- [42] luyenkimnet, “Magnetic Properties I,” *Business, Technology*, 2017. .
- [43] ธราเทพ เปลี่ยนบารุง, “การศึกษาปรากฏการณ์ฮิสทีรีซิสของจำนวนสามเหลี่ยมในแบบจำลองเน็ตเวิร์ก,” จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2016.
- [44] “Classes of magnetic materials.” [Online]. Available: <http://nptel.ac.in/courses/115103039/module1/lec1/1.html>. [Accessed: 02-Feb-2018].
- [45] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, “Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides,” *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 173–179, 2005.
- [46] N. D. Nicola, A. Spaldin, “Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications,” *Phys. Today*, vol. 56, no. 12, pp. 62–64, 2003.
- [47] N. H. Hong, J.-H. Song, A. T. Raghavender, T. Asaeda, and M. Kurisu, “Ferromagnetism in C-doped SnO<sub>2</sub> thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 5, p. 52505, 2011.
- [48] ธนโชติ ธรรมชาติ, “การเตรียมและประเมินผลเส้นใยอิเล็กทรอนิกส์ที่บรรจุสารต้านจุลชีพ,” มหาวิทยาลัยศิลปากร, บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปศาสตร์, 2010.
- [49] N. Bhardwaj and S. C. Kundu, “Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 28, no. 3, pp. 325–347, 2010.
- [50] ณัฐฉัญ เจริญศรีวิไลวัฒน์, “การประยุกต์ใช้อิเล็กทรอนิกส์พอลิเมอร์นาโนไฟเบอร์,” มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์, 2008.

- [51] J. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, and N. . Beck Tan, “The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles,” *Polymer (Guildf)*, vol. 42, no. 1, pp. 261–272, 2001.
- [52] S. Megelski, J. S. Stephens, A. D. Bruce Chase, and John F. Rabolt, “Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers,” *Macromolecules*, pp. 8456–8466, 2002.
- [53] R. Jaeger, M. M. Bergshoeff, C. Martin, and S. G. J. Vancso, “Electrospinning of Ultra-Thin Polymer Fibers,” *Macromol. Symp*, vol. 150, pp. 141–150, 1998.
- [54] C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, and J. Sheng, “Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats,” *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 3, pp. 423–432, 2005.
- [55] วรวิธ กอปรสิริพัฒน์, “ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitors): อุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่กำลังมาแรง,” *อินไซด์ไฟฟ้า*, vol. 21, no. 2, pp. 75–78, 2014.
- [56] S. A. Ahmed, “Room-temperature ferromagnetism in pure and Mn doped SnO<sub>2</sub> powders,” *Solid State Commun.*, vol. 150, no. 43–44, pp. 2190–2193, 2010.
- [57] J. Chi *et al.*, “Synthesis and electrical and magnetic properties of Mn-doped SnO<sub>2</sub> nanowires Synthesis and electrical and magnetic properties of Mn-doped SnO<sub>2</sub> nanowires,” vol. 083907, no. 2011, pp. 3–8, 2012.
- [58] S. A. Ahmed and S. H. Mohamed, “Room temperature ferromagnetism behavior of Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> powders,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 5, pp. 812–817, 2012.

- [59] Z.-Q. Liu *et al.*, “ZnO/SnO<sub>2</sub> hierarchical and flower-like nanostructures: facile synthesis, formation mechanism, and optical and magnetic properties,” *CrystEngComm*, no. 14, pp. 2289–2295, 2012.
- [60] T. Ahmad, S. Khatoon, and K. Coolahan, “Optical and magnetic properties of Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> dilute magnetic semiconductor nanoparticles.pdf,” *J. Alloys Compd.*, 2014.
- [61] S. Mehraj and M. S. Ansari, “Annealed SnO<sub>2</sub> thin films : Structural, electrical and their magnetic properties,” no. May 2015, 2019.
- [62] S. Mehraj, M. S. Ansari, A. A. Al-Ghamdi, and Alimuiddin, “Annealing dependent oxygen vacancies in SnO<sub>2</sub> nanoparticles: Structural, electrical and their ferromagnetic behavior,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 171, pp. 109–118, 2016.
- [63] N. Salah, S. Habib, and A. Azam, “Magnetic properties of microwave-synthesized Mn-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 122, no. 11, pp. 1–9, 2016.
- [64] E. T. Selvi and S. M. Sundar, “Effect of Mn doping on structural, optical and magnetic properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by solvothermal processing,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*
- [65] S. Liu, X. Qiao, Y. Wang, H. Xie, N. Zhang, and D. Liu, “Magnetic and optical behaviors of SnO<sub>2-x</sub> thin films with oxygen vacancies prepared by atomic layer deposition,” *Author’s Accept. Manuscr. Magn.*, vol. 18, pp. 33138–9, 2018.
- [66] N. Ahmad, S. Khan, and M. M. N. Ansari, “Optical, dielectric and magnetic properties of Mn doped SnO<sub>2</sub> diluted magnetic semiconductors,” *Ceram. Int.*, vol. 44, pp. 15972–15980, 2018.

- [67] J. Mu *et al.*, “Tin oxide (SnO<sub>2</sub>) nanoparticles/electrospun carbon nanofibers (CNFs) heterostructures : Controlled fabrication and high capacitive behavior,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 356, no. 2, pp. 706–712, 2011.
- [68] K. K. Purushothaman, V. Suba Priya, S. Nagamuthu, S. Vijayakumar, and G. Muralidharan, “Synthesising of ZnO nanopetals for supercapacitor applications,” *Micro Nano Lett.*, vol. 6, no. 8, p. 668, 2011.
- [69] Z. Li, T. Chang, G. Yun, J. Guo, and B. Yang, “2D tin dioxide nanoplatelets decorated graphene with enhanced performance supercapacitor,” *J. Alloys Compd.*, vol. 586, pp. 353–359, 2014.
- [70] S. Ren, M. Wang, M. Xu, Y. Yang, C. Jia, and C. Hao, “Fabrication of high-performance supercapacitors based on hollow SnO<sub>2</sub> microspheres,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 18, no. 4, pp. 909–916, 2014.
- [71] C. Hyo and B. Kim, “Zinc oxide/activated carbon nanofiber composites for high-performance supercapacitor electrodes,” *J. Power Sources*, vol. 274, pp. 512–520, 2015.
- [72] Y. Li and X. Liu, “Activated carbon/ZnO composites prepared using hydrochars as intermediate and their electrochemical performance in supercapacitor,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 148, no. 1–2, pp. 380–386, 2014.
- [73] J. Wang, Y. Chen, and B. Chen, “A Synthesis Method of MnO<sub>2</sub>/Activated Carbon Composite for Electrochemical Supercapacitors,” vol. 162, no. 8, pp. 1654–1661, 2015.
- [74] K. Manikandan, S. Dhanuskodi, N. Maheswari, and G. Muralidharan, “SnO<sub>2</sub> Nanoparticles for Supercapacitor Application,” vol. 050048, pp. 2–5, 2016.

- [75] S. Hao, Y. Sun, Y. Liu, Y. Zhang, and G. Hu, "Facile synthesis of porous SnO<sub>2</sub> film grown on Ni foam applied for high-performance supercapacitors," *J. Alloys Compd.*, vol. 689, pp. 587–592, 2016.
- [76] Y. Yang *et al.*, "Sn@SnO<sub>2</sub> attached on carbon spheres as additive-free electrode for high-performance pseudocapacitor," *Electrochim. Acta*, vol. 209, pp. 350–359, 2016.
- [77] F. Wu, X. Wang, S. Hu, C. Hao, H. Gao, and S. Zhou, "Solid-state preparation of CuO/ZnO nanocomposites for functional supercapacitor electrodes and photocatalysts with enhanced photocatalytic properties," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 51, pp. 30098–30108, 2017.
- [78] M. Kraljić Roković, G. Ljubek, M. Žic, and J. Popović, "Electrochemical Characterisation of Sol-Gel Derived SnO<sub>2</sub> for Supercapacitor Application," *Croat. Chem. Acta*, vol. 90, no. 2, pp. 289–295, 2017.
- [79] H. Xiao, S. Yao, F. Qu, X. Zhang, and X. Wu, "Electrochemical energy storage performance of heterostructured SnO<sub>2</sub>@MnO<sub>2</sub> nanoflakes," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 2, pp. 1688–1694, 2017.
- [80] P. J. Sefhra, P. Baraneedharan, M. Sivakumar, T. D. Thangadurai, and K. Nehru, "Size controlled synthesis of SnO<sub>2</sub> and its electrostatic self-assembly over reduced graphene oxide for photocatalyst and supercapacitor application," vol. 106, no. March, pp. 103–112, 2018.
- [81] B. Saravanakumar, G. Ravi, V. Ganesh, S. Ravichandran, A. Sakunthala, and R. Yuvakkumar, "Low Surface Energy and pH Effect on SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Formation for Supercapacitor Applications," vol. 19, no. 6, pp. 3429–3436, 2019.

- [82] X. Hong, S. Li, R. Wang, and J. Fu, "Hierarchical SnO<sub>2</sub> nanoclusters wrapped functionalized carbonized cotton cloth for symmetrical supercapacitor," vol. 775, pp. 15–21, 2019.
- [83] Y. Kang, Z. Li, K. Xu, X. He, S. Wei, and Y. Cao, "Hollow SnO<sub>2</sub> nanospheres with single-shelled structure and the application for supercapacitors," *J. Alloys Compd.*, vol. 779, pp. 728–734, 2019.
- [84] สมชาย สอนสุภาพ, "การสังเคราะห์ และศึกษา คุณสมบัติของโครงสร้างนาโน In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ In<sub>2-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> เจือด้วยแม่เหล็ก," มหาวิทยาลัยมหาสารคาม, 2013.
- [85] อรวรรณ ฤทธิเดช, ผลิตวิทยา. มหาวิทยาลัยมหาสารคาม, 2013.
- [86] ธนุสิทธิ์ บุรินทร์ประโคน, "ผลิตวิทยาเบื้องต้น," *physics.kku.ac.th*. [Online]. Available: <https://www.yumpu.com/es/document/view/24377332/chapter-3-xrd-theory-/3>. [Accessed: 17-Feb-2018].
- [87] "Field emission scanning electron microscope," ศูนย์วิจัยทางฟิสิกส์ของฟิล์มบาง ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์, vol. 3, no. 5–6, pp. 44–44, 2008.
- [88] "Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) with cathodoluminescence spectrometer JSM-7800F Electron microscope," *Physics, Chemistry, Biological Sciences, Material Sciences and Geolog.* [Online]. Available: <http://eqdb.nrf.ac.za>.
- [89] Y. Wang, L. Tan, and L. Wang, "Hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub> nanostructures with different morphologies and their optical properties," *J. Nanomater.*, vol. 2011, no. February 2016, 2011.



- [90] J. Y. Park, K. Asokan, S. W. Choi, and S. S. Kim, "Growth kinetics of nanograins in SnO<sub>2</sub> fibers and size dependent sensing properties," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 152, no. 2, pp. 254–260, 2011.
- [91] วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ : ทฤษฎีและหลักการทำงานเบื้องต้น. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ, 2000.
- [92] K. M. AL-Sheetan, M. R. Shaik, A. S. AL-Hobaib, and N. M. Alandis, "Characterization and Evaluation of the Improved Performance of Modified Reverse Osmosis Membranes by Incorporation of Various Organic Modifiers and SnO<sub>2</sub> Nanoparticles," *J. Nanomater.*, vol. 2015, no. June, pp. 1–11, 2015.
- [93] สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้ มหาวิทยาลัยมหิดล, "Nanotechnology," วิทยาศาสตร์นาโนระดับชาติ. [Online]. Available: <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>. [Accessed: 25-Feb-2018].
- [94] สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน, "FT-IR spectroscopy," ซินโครตรอนไทยแลนด์ เซ็นทรัล แล็บ. [Online]. Available: <http://www.slri.or.th/th/index.php>. [Accessed: 17-Feb-2018].
- [95] I. Rawal, "Facial synthesis of hexagonal metal oxide nanoparticles for low temperature ammonia gas sensing applications," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 6, pp. 4135–4142, 2015.
- [96] "Spectrometria de absorbtie moleculara in uv-vis," 2018. [Online]. Available: <http://www.creeaza.com/referate/biologie/SPECTROMETRIA-DE-ABSORBTIE-MOL667.php>. [Accessed: 02-Feb-2018].
- [97] "เครื่องมือวิทยาศาสตร์," *Shimadzu Products*. [Online]. Available: <http://www.barascientific.com/products/shimadzu/thai.php>. [Accessed: 23-Apr-2062].

- [98] แม้น อมรสิทธิ์, อมร เพชรสม, ยุวดี เชี่ยววัฒนา, อทิตยา ศิริภิญญานนท์, ศรีวิไล โอม อภิญญาณูมาพร สุขม่วง, หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. 2009.
- [99] Shimadzu, “เครื่องมือวิเคราะห์ในงานเคมีทั่วไป,” *BARA SCIENTIFIC*, 2018. [Online]. Available: [http://www.barascientific.com/article/FoodSafety/foodsafety\\_5.php](http://www.barascientific.com/article/FoodSafety/foodsafety_5.php). [Accessed: 01-Mar-2018].
- [100] J. M. Chem *et al.*, “Synthesis , characterizations and improved gas-sensing performance of SnO<sub>2</sub>,” no. 32 ml, pp. 19086–19092, 2011.
- [101] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล, “การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ,” วารสาร กรมวิทยาศาสตร์บริการ, no. 189, pp. 22–24, 2017.
- [102] “BET surface area analysis by Tristar 3000,” 2004. [Online]. Available: <http://www.ferret.com.au/c/particle-surface-sciences/bet-surface-area-analysis-by-tristar-3000-n683561>. [Accessed: 14-Jul-2004].
- [103] L. Crowell, “Water Treatment using Palladium- Gold Nanoparticles on Granular activated carbom : The catalytic of surface area using BET,” 2016.
- [104] ถุขงค์ ศรีหรั่ง, การศึกษาการดูดซับมีเทนและไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ที่มีนิกเกิลบนพื้นผิวโดยแบบจำลองมอนติคาร์โล. 2015.
- [105] Z. Wu, L. Li, J. M. Yan, and X. B. Zhang, “Materials Design and System Construction for Conventional and New-Concept Supercapacitors,” *Adv. Sci.*, vol. 4, no. 6, 2017.
- [106] ธารศาสตร์ สุขศรีเมือง, “การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี,” ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, vol. 60, no. 9, pp. 76–79, 1983.
- [107] “Potentiostats/Galvanostats,” *Dynalab Corporation*. [Online]. Available: <http://dynalab.com.ph/potentiostat-galvanostat>. [Accessed: 16-Feb-2018].

- [108] “Functional Coatings: Research Areas,” *IAM - Applied Materials Physics*. [Online]. Available: <http://www.iam.kit.edu/awp/english/261.php>. [Accessed: 15-Feb-2018].
- [109] M. Rafique, “Study of the Magnetoelectric Properties of Multiferroic Thin Films and Composites for Device Applications,” Islamabad-Pakistan, 2014.
- [110] สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน), “หลักการของเทคนิค XAS,” *BL2.2: Time-resolved XAS*, 2019. [Online]. Available: ht. [Accessed: 02-Jun-2019].
- [111] C. Busuioc, A. Evangelidis, M. Enculescu, and I. Enculescu, “Optical and Photocatalytic properties of electrospun ZnO fibers,” vol. 10, no. 3, pp. 957–965, 2015.
- [112] X. Xia, X. J. Dong, Q. F. Wei, Y. B. Cai, and K. Y. Lu, “Formation mechanism of porous hollow SnO<sub>2</sub> nanofibers prepared by one-step electrospinning,” *eXPRESS Polym. Lett.*, vol. 6, no. 2, pp. 169–176, 2012.
- [113] S. Faculty, M. Engineering, E. Faculty, and C. T. Sno, “The Effect of Temperature on Grain Size of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Sol Gel Method,” *Acta Phys. Pol.*, vol. 125, no. 2, pp. 345–347, 2014.
- [114] Y. Ren, B. Yang, H. Wei, and J. Ding, “Electrospun SiO<sub>2</sub>/C composite fibers as durable anode materials for lithium ion batteries,” *Solid State Ionics*, vol. c, pp. 27–31, 2016.
- [115] B. Koo, S. Oh, and H. Ahn, “Camphene effect for morphological change of electrospun SnO<sub>2</sub> nanofibres: From dense to fibre-in-hollow and to hollow nanostructures,” *Mater. Lett.*, vol. 178, pp. 288–291, 2016.

- [116] C. Feng, M. Dan, and S. Wang, "Synthesis and electrochemical properties of Sn-SnO<sub>2</sub>/C nanocomposite," vol. 12, pp. 7747–7751, 2012.
- [117] Y. Zhang, X. He, J. Li, Z. Miao, and F. Huang, "Fabrication and ethanol-sensing properties of micro gas sensor based on electrospun SnO<sub>2</sub> nanofibers," vol. 132, pp. 67–73, 2008.
- [118] S. Gao, L. Pang, H. Che, and X. Zhou, "synthesis of SnO<sub>2</sub> nanocrystals by solid state reaction followed by calcination," *China Particuology*, vol. 2, no. 4, pp. 177–181, 2004.
- [119] K. Gopinadhan *et al.*, "High temperature ferromagnetism in Mn-doped SnO<sub>2</sub> nanocrystalline thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 113513, no. 2007, 2007.
- [120] K. Anandan and V. Rajendran, "Influence of dopant concentrations (Mn = 1, 2 and 3 mol%) on the structural, magnetic and optical properties and photocatalytic activities of SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized via the simple precipitation process," *Superlattices Microstruct.*, vol. 85, pp. 185–197, 2015.
- [121] B. Babu, A. N. Kadam, G. T. Rao, S. Lee, C. Byon, and J. Shim, "Enhancement of visible-light-driven photoresponse of Mn-doped SnO<sub>2</sub> quantum dots obtained by rapid and energy efficient synthesis," *J. Lumin.*, vol. 195, no. June 2017, pp. 283–289, 2018.
- [122] C. Song and X. Dong, "Synthesis and formation mechanism of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> composite nanobelts by electrospinning," *Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 5, no. 12, pp. 1296–1300, 2011.
- [123] A. Ahmed, T. Ali, M. Naseem Siddique, A. Ahmad, and P. Tripathi, "Enhanced room temperature ferromagnetism in Ni doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles: A comprehensive study," *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 8, p. 083906, 2017.

- [124] M. A. Gondal, Q. A. Drmash, and T. A. Saleh, "Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> nanoparticles using high power pulsed laser," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, pp. 7067–7070, 2010.
- [125] H. Va, "A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly(vinyl pyrrolidone)," *J Therm Anal Calorim*, no. 421, pp. 737–742, 2011.
- [126] H. J. Sharma, D. V Jamkar, and S. B. Kondawar, "Electrospun nanofibers of conducting polyaniline/Al-SnO<sub>2</sub> composites for hydrogen sensing applications," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 10, no. Cnt 2014, pp. 186–194, 2015.
- [127] H. Kakida and K. Tashiro, "Mechanism and Kinetics of Stabilization Reactions of Polyacrylonitrile and Related Copolymers III. Comparison among the Various Types of Copolymers as Viewed from Isothermal DSC Thermograms and FT-IR Spectral Changes," *Polym. J.*, vol. 29, no. 7, pp. 557–562, 1997.
- [128] P. T. Patil, R. S. Anwane, and S. B. Kondawar, "Development of Electrospun Polyaniline/ZnO Composite Nanofibers for LPG sensing," *Procedia Materials Science.*, vol. 10, pp. 195–204, 2015.
- [129] R. E. Farsani, S. Raissi, A. Shokuhfar, and A. Sedghi, "FT-IR Study of Stabilized PAN Fibers for Fabrication of Carbon Fibers," *Int. J. Mech. Mechatronics Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 161–164, 2009.
- [130] R. Rani and S. Sharma, "Preparation and Characterization of SnO<sub>2</sub> Nanofibers via Electrospinning," no. February, pp. 53–59, 2016.
- [131] E. Drzymala, G. Gruzet, J. Depciuch, A. Budziak, A. Kowala, and P.-W. Magdalen, "Structural , chemical and optical properties of SnO<sub>2</sub> NPs obtained by three different synthesis routes," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 107, no. November 2016, pp. 100–107, 2017.

- [132] A. Kołodziejczak-radzińska, E. Markiewicz, and T. Jesionowski, “Structural Characterisation of ZnO Particles Obtained by the Emulsion Precipitation Method,” *Nanomaterials*, pp. 1–9, 2012.
- [133] A. Ghaderi, S. Abbasi, and F. Farahbod, “Synthesis of SnO<sub>2</sub> and ZnO Nanoparticles and SnO<sub>2</sub>-ZnO Hybrid for the Photocatalytic Oxidation of Methyl Orange,” *Iran. J. Chem. Eng.*, vol. 12, no. 3, pp. 96–105, 2015.
- [134] K. Subramanyam, N. Sreelekha, G. Murali, D. A. Reddy, and R. P. Vijayalakshmi, “Structural, optical and magnetic properties of Cr doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles stabilized with polyethylene glycol,” *Phys. B*, vol. 454, pp. 86–92, 2014.
- [135] N. H. Hong, N. Poirot, J. Sakai, and M. Sno, “Ferromagnetism observed in pristine SnO<sub>2</sub> thin films,” *Phys. Rev. B* 77, pp. 1–4, 2008.
- [136] C. Yu, T. Lin, S. Sun, and H. Chou, “Origin of ferromagnetism in nitrogen embedded ZnO : N thin films,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, no. 40, pp. 6497–6500, 2007.
- [137] D. Percy J. Sephrra, P. Baraneedharanb, D. , M. Sivakumara, T. D. Thangaduraic, and K. Nehru, “Size controlled synthesis of SnO<sub>2</sub> and its electrostatic self-assembly over reduced graphene oxide for photocatalyst and supercapacitor application,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 106, pp. 103–112.
- [138] Q. Ke, C. Guan, M. Zheng, Y. Hu, K. Ho, and J. Wang, “3D hierarchical SnO<sub>2</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> core-shell nanowire arrays on carbon cloth for energy storage application,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 18, pp. 9538–9542, 2015.
- [139] K. Xu, S. Li, J. Yang, and J. Hu, “Hierarchical hollow MnO<sub>2</sub> nanofibers with enhanced supercapacitor performance,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 513, pp. 448–454, 2018.

- [140] X. Xiao, B. Han, G. Chen, L. Wang, and Y. Wang, "Preparation and electrochemical performances of carbon sphere@ZnO core-shell nanocomposites for supercapacitor applications," *Sci. Rep.*, no. August 2016, pp. 1–13, 2017.
- [141] B. Wang *et al.*, "Preparation of graphene nanosheets/SnO<sub>2</sub> composites by pre-reduction followed by in-situ reduction and their electrochemical performances," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 141, no. 1, pp. 1–8, 2013.
- [142] Y. Dan, H. Lin, L. Chen, L. Zhang, and J. Su, "A composite electrodeposited PbO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> positive electrode material for hybrid supercapacitors," *RSC Adv.*, no. 5, pp. 98983–98989, 2015.
- [143] H. Li *et al.*, "Activated carbon fibers with manganese dioxide coating for flexible fiber supercapacitors with high capacitive performance," *J. Energy Chem.*, vol. 31, pp. 95–100, 2019.
- [144] K. Xu *et al.*, "High selectivity of sulfur-doped SnO<sub>2</sub> in NO<sub>2</sub> detection at lower operating temperatures," *Nanoscale*, pp. 20761–20771, 2018.
- [145] X. M. Yanbao Fu, Ruobiao Ma, Ye Shu, Zhuo Cao, "Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub>/carbon nanotube composite for lithium ionbattery applications," *Mater. Lett.*, no. 63, pp. 1946–1948, 2009.
- [146] P. Lespade, R. Al-Jishi, and M.S. Dresselhaus, "Model for Raman scattering from incompletely graphitized carbons," *Carbon N. Y.*, no. 5, pp. 427–431, 2000.
- [147] R. H. Hesas, A. Arami-niya, W. Mohd, A. Wan, and J. N. Sahu, "Preparation and Characterization of Activated Carbon from Apple Waste by Microwave-Assisted Phosphoric Acid Activation : Application in Methylene Blue Adsorption," *Bioresources*, vol. 8, no. 2, pp. 2950–2966, 2013.

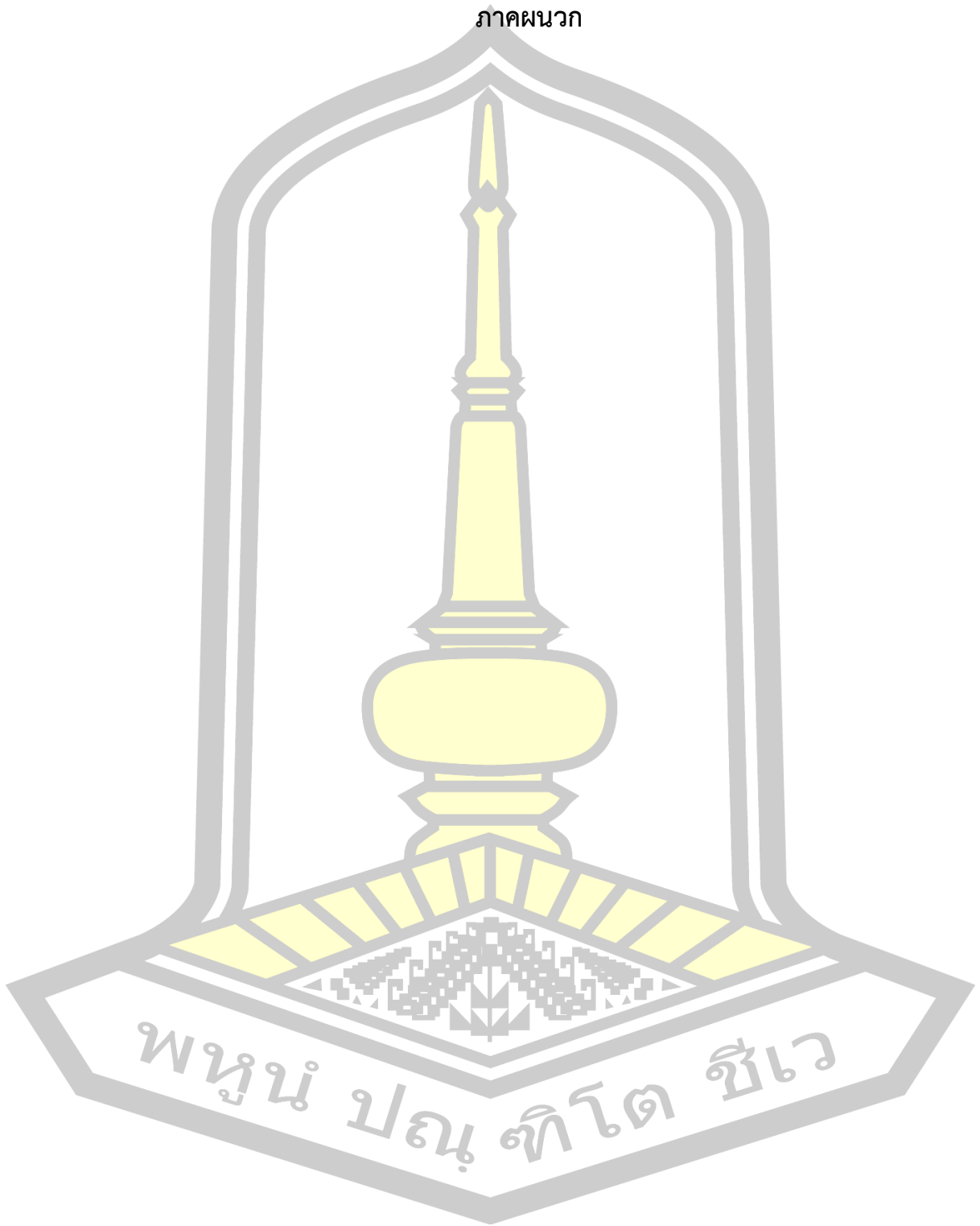
- [148] G. S. Gund, D. P. Dubal, B. H. Patil, S. S. Shinde, and C. D. Lokhande, "Electrochimica Acta Enhanced activity of chemically synthesized hybrid graphene oxide/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for high performance supercapacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 92, pp. 205–215, 2013.
- [149] L. Ran, D. Zhao, X. Gao, and L. Yin, "Highly crystalline Ti-doped SnO<sub>2</sub> hollow structured photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for degradation of organic," *CrystEngComm*, vol. 17, pp. 4225–4237, 2015.
- [150] V. Rajendran and K. Anandan, "Size , morphology and optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by facile surfactant-assisted solvothermal processing," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 15, no. 4, pp. 393–400, 2012.
- [151] A. A. Yadav, "SnO<sub>2</sub> thin film electrodes deposited by spray pyrolysis for electrochemical supercapacitor applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 2, pp. 1866–1872, 2016.
- [152] A. Gaber and M. N. Abdel-salam, "Thermally induced structural changes and optical properties of tin dioxide nanoparticles synthesized by a conventional precipitation method," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 16, pp. 1784–1790, 2013.
- [153] H. Zhu, D. Yang, G. Yu, H. Zhang, and K. Yao, "A simple hydrothermal route for synthesizing SnO<sub>2</sub> quantum dots," *Inst. Phys. Publ.*, vol. 17, pp. 2386–2389, 2006.
- [154] M. Priya, S. Geetha, and A. Ramamurthi, "Effect of pH and annealing temperature on the properties of tin oxide nanoparticles prepared by sol-gel method," *J Mater Sci Mater Electron.*, 2017.

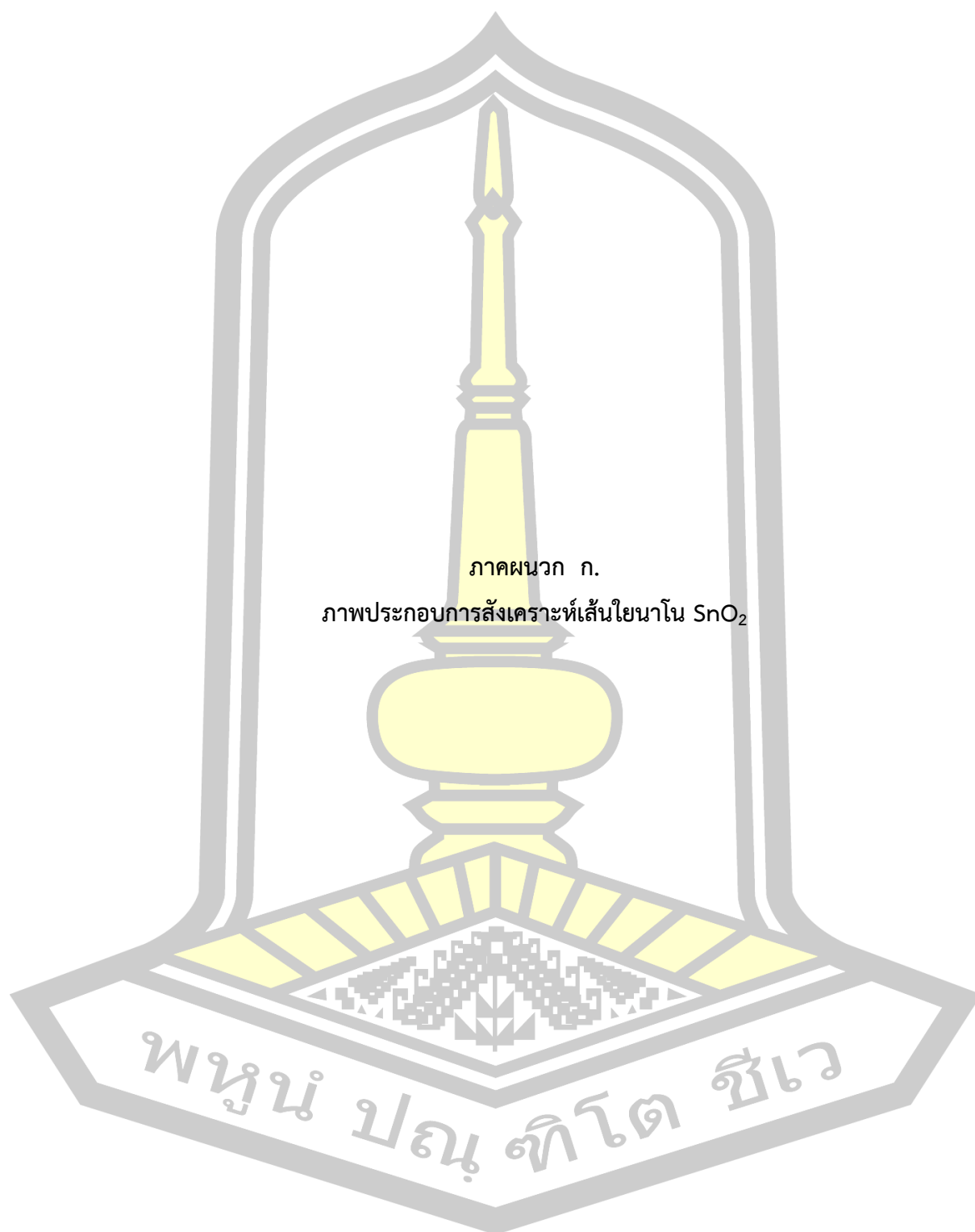


- [155] A. Faheem, M. Mehmood, M. Aslam, and M. Ashraf, "Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films annealed in air," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, pp. 2252–2258, 2010.
- [156] M. M. B.-M. R.Sarhaddi, N.Shahtahmasebi, M.Rezaee Rokn-Abadi, "The effect of the post-annealing temperature on the nano-structure and energy band gap of SnO<sub>2</sub> semiconducting oxide nano-particles synthesized by polymerizing-complexing sol-gel method," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 43, no. 1, pp. 452–457, 2010.



ภาคผนวก







เตรียมสารละลายพอลิเมอร์  
กับ สารตั้งต้น  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



นำสารละลายบรรจุในเข็มฉีดยาขนาด 10 ml และเข้าสู่กระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง



เก็บเส้นใยที่ปั่นได้ จากกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง

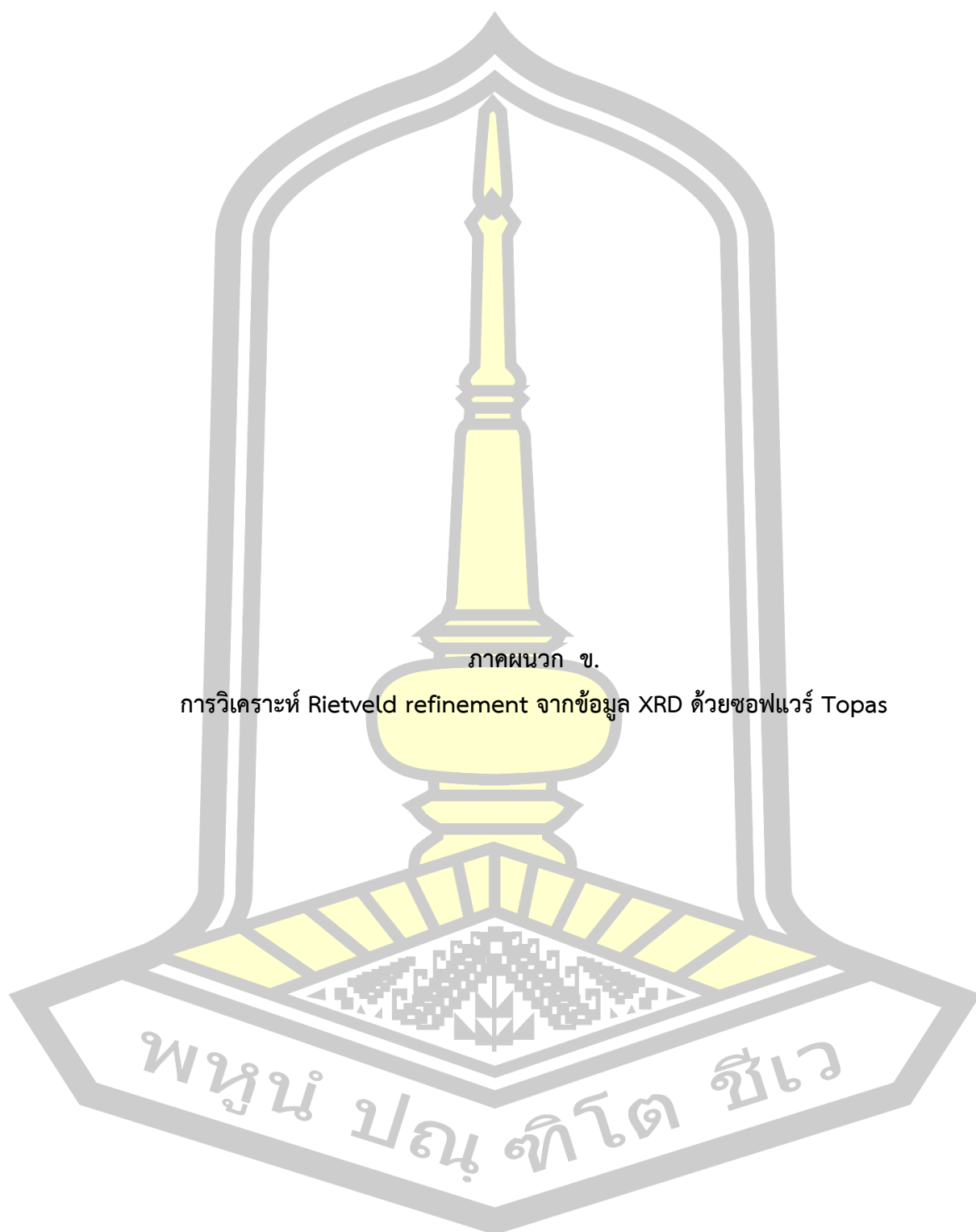


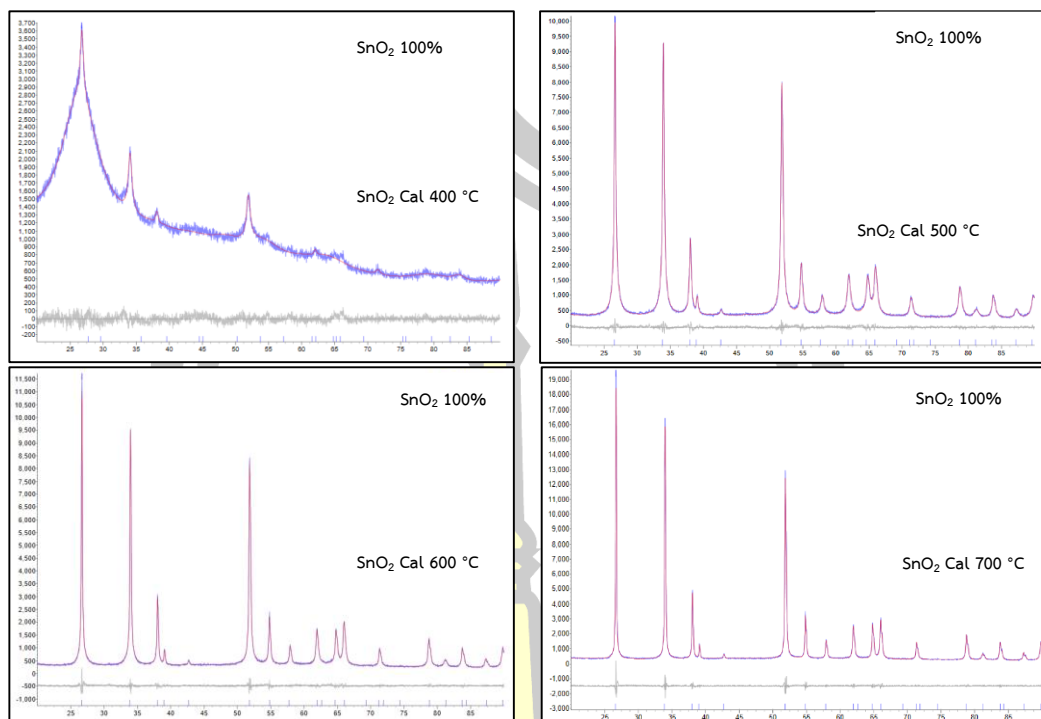
ได้ผงตัวอย่าง  $\text{SnO}_2$



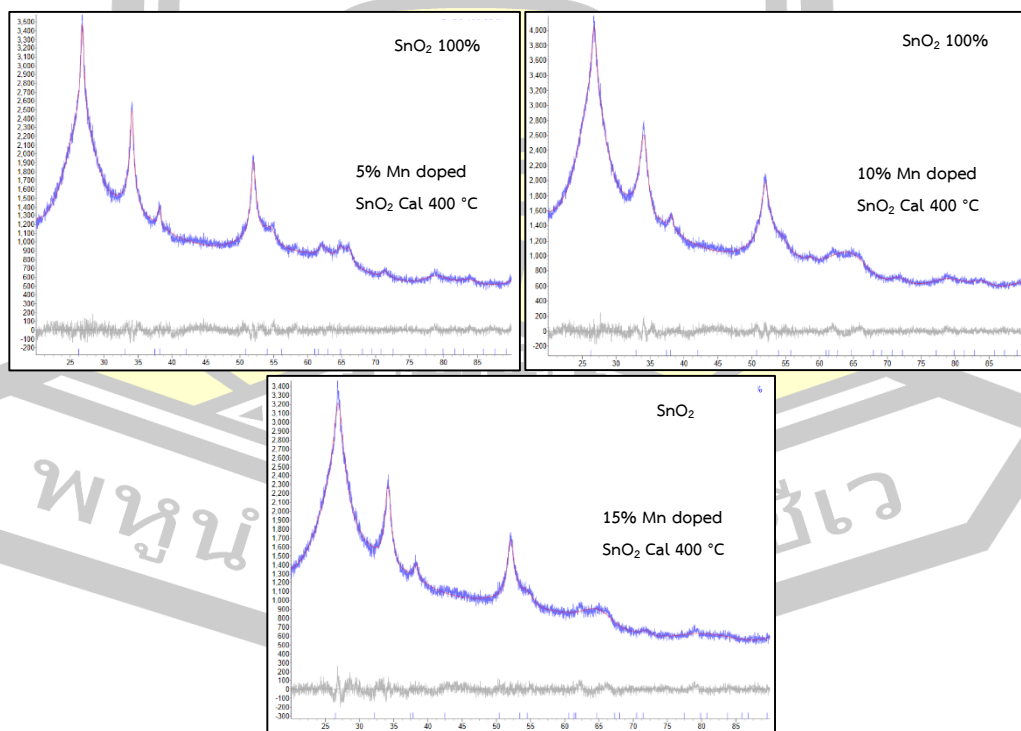
นำเส้นใยที่ปั่นได้เคลือบ  
โชนที่อุณหภูมิต่างๆ

ภาคผนวก ก 1 ขั้นตอนการสังเคราะห์เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$

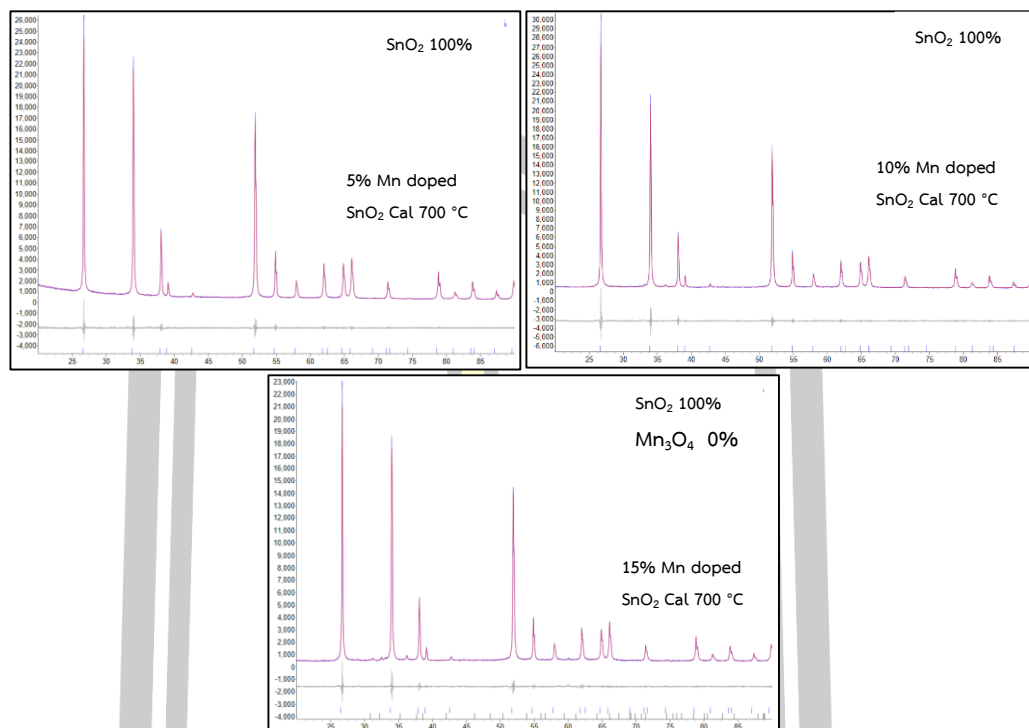




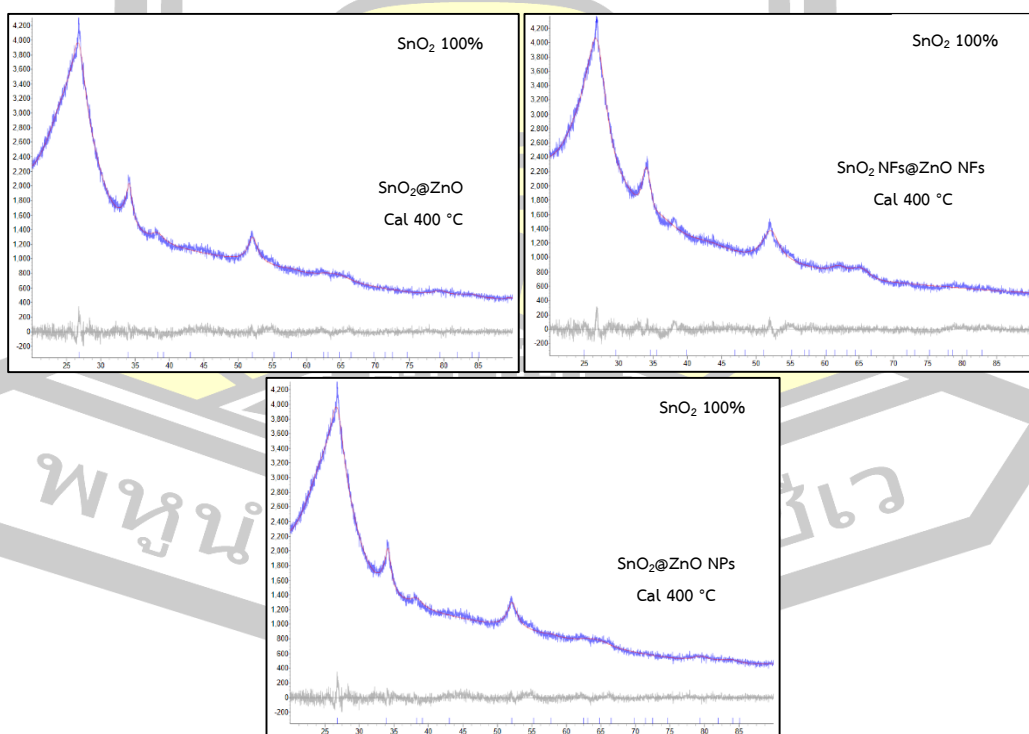
ภาคผนวก ข 1 ผลการวิเคราะห์ Rietveld refinement ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมด้วยพอลิเมอร์ PAN



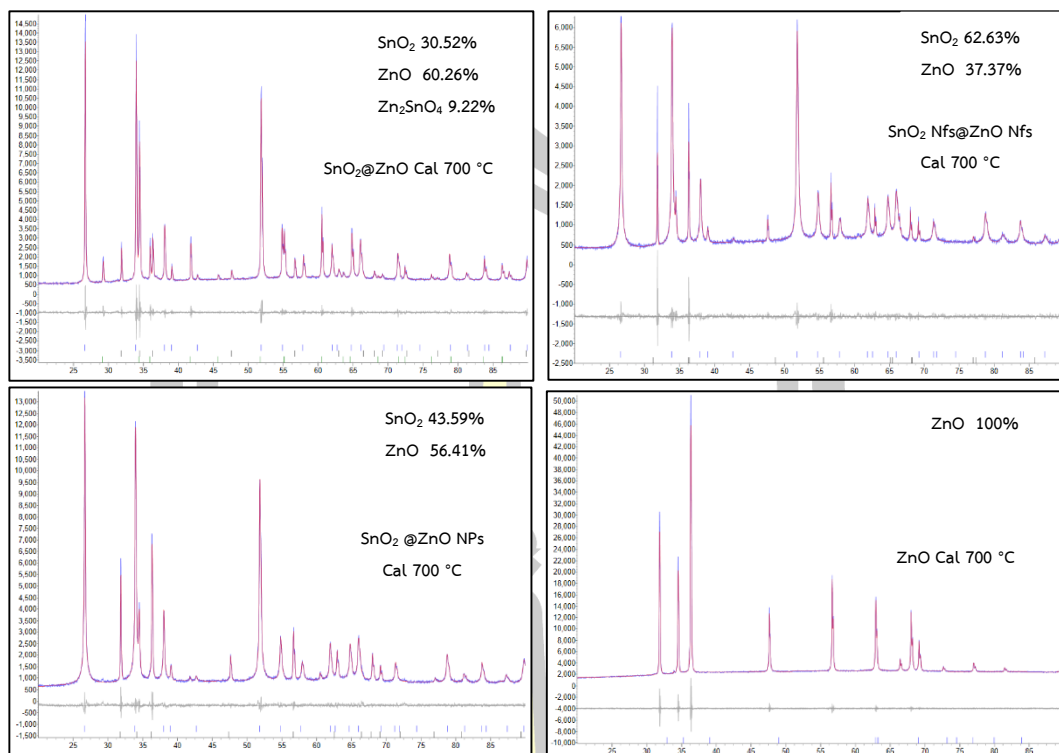
ภาคผนวก ข 2 ผลการวิเคราะห์ Rietveld refinement ของเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมด้วยพอลิเมอร์ PAN



ภาคผนวก ข 3 ผลการวิเคราะห์ Rietveld refinement ของเส้นใยนาโน Mn doped SnO<sub>2</sub> (Mn = 5, 10 และ 15 mol%) แคลสไนท์อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมด้วยพอลิเมอร์ PAN



ภาคผนวก ข 4 ผลการวิเคราะห์ Rietveld refinement ของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ SnO<sub>2</sub>@ZnO แคลสไนท์อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมด้วยพอลิเมอร์ PAN



ภาคผนวก ข 5 ผลการวิเคราะห์ Rietveld refinement ของเส้นใยนาโนเชิงประกอบ  $\text{SnO}_2$ @ZnO และเส้นใยนาโน ZnO บริสุทธิ์ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เตรียมด้วยพอลิเมอร์ PAN







การศึกษาสมบัติทางแสงของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยเทคนิค UV-vis เพื่อหาค่าการดูดกลืนแสงในย่านแสงยูวีไปจนถึงแสงขาว ที่ความยาวคลื่น 200-800 nm แสดงรูปภาพผนวก ข 1 (a) สเปกตรัม UV-vis ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงแถบการดูดกลืนแสงยูวีที่ตำแหน่งประมาณ 300 nm เนื่องมาจากการกระตุ้นด้วยแสง (photo-excitation) ของอิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (valence band) ไปยังแถบการนำ (conduction band) และพบว่าขนาดอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดการปรากฏของการเลื่อนไปทางแสงสีแดง (red shift) ของแถบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเล็กน้อย [150] และเห็นได้ชัดเจนว่าพีคการดูดกลืนแสง UV ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C แตกต่างจากอุณหภูมิอื่น เนื่องมาจากผลของคาร์บอนที่เหลืออยู่ในตัวอย่างทำให้ตัวอย่างที่ได้มีลักษณะเป็นแผ่นสีดำ จึงทำให้การดูดกลืนแสงได้ต่ำขณะที่เส้นใยนาโนแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่อุณหภูมิสูงขึ้นแสดงการดูดกลืนแสงได้ดี เนื่องมาจากการเกิดผลึกที่สมบูรณ์ของ SnO<sub>2</sub> และเมื่อเวลาในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นถึง 4 ชั่วโมง พีคการดูดกลืนแสง UV เพิ่มขึ้นเล็กน้อย แสดงรูปภาพผนวก ข 1 (b) จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงสามารถประมาณค่าช่องว่างแถบพลังงานของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ที่เตรียมได้โดยพิจารณาจากความสัมพันธ์

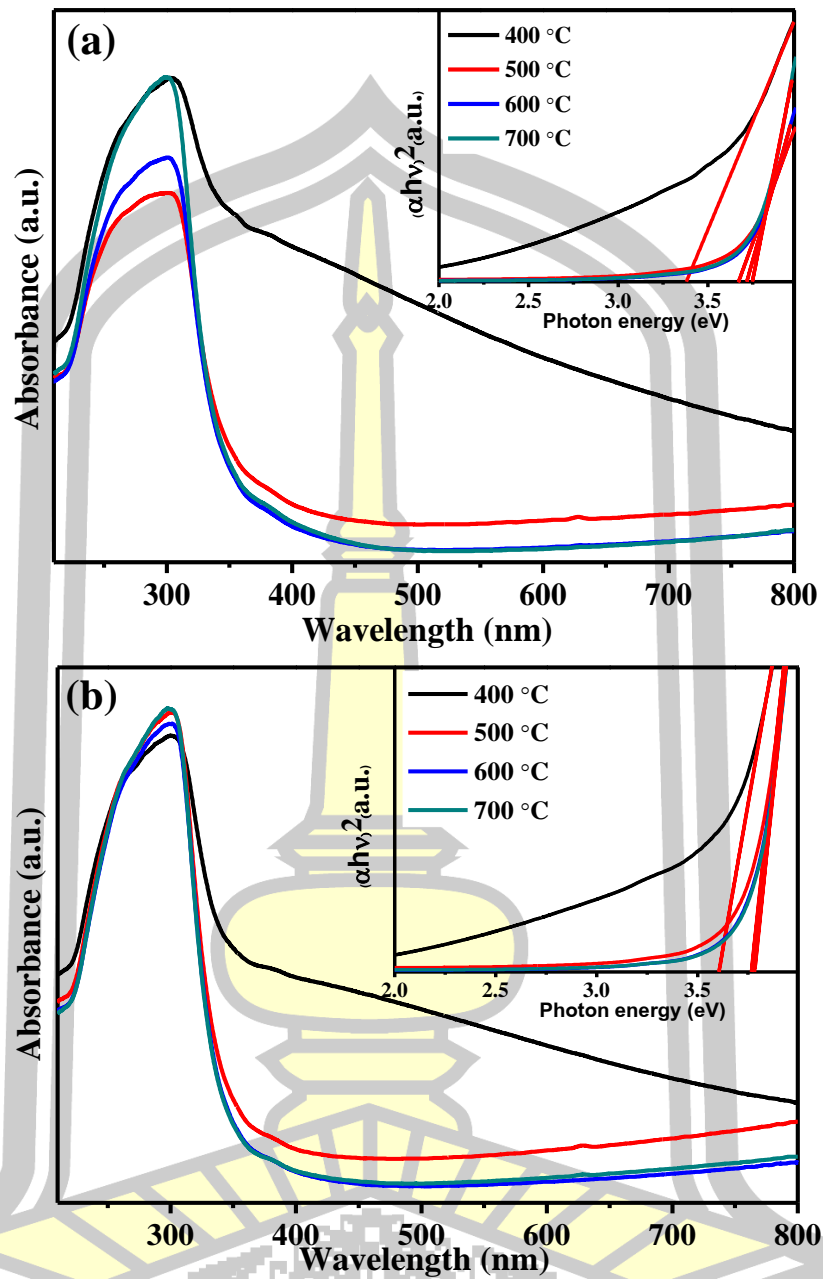
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{ค (1)}$$

เมื่อ  $\alpha$  คือค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน  $A$  เป็นค่าคงที่ ส่วน  $h\nu$  คือพลังงานโฟตอน  $E_g$  คือค่าช่องว่างแถบพลังงาน และ  $n$  มีค่าแตกต่างกันขึ้นอยู่กับลักษณะการเปลี่ยนแปลงมีค่าเท่ากับ 1/2 2 3/2 หรือ 2 สอดคล้องกับค่าช่องว่างพลังงานแบบ direct, allowed, in- direct, forbidden direct หรือ forbidden in-direct transitions ตามลำดับ [151], [152] สำหรับค่าช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct) ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> พิจารณาในช่วงแถบการดูดกลืนแสง โดยพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน ( $h\nu$ ) เทียบกับค่า  $(\alpha h\nu)^2$  แล้วทำการลากเส้นตรงมาสัมผัสกับเส้นกราฟที่มีค่าความชันมากที่สุดมาตัดกับแกนพลังงานโฟตอน ทำให้ได้ค่าช่องว่างพลังงานของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าตั้งแต่ 3.38 - 3.75 eV ตามลำดับ ดังรูปภาพผนวก ข (a) (ด้านใน) และเห็นได้ชัดเจนว่าเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นค่าช่องว่างแถบพลังงานของ SnO<sub>2</sub> ก็เพิ่ม อาจเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างผลึกของ SnO<sub>2</sub> จากความเป็นอสัณฐานไปเป็นผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งพบว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่สูง (400-700 °C) แสดงความเป็นผลึกของ SnO<sub>2</sub> สูง ยืนยันผลจาก

เทคนิค XRD [153], [154] และเมื่อเวลาในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 4 ชั่วโมง พบว่าค่าช่องว่างพลังงานของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C มีตั้งแต่ 3.60 -3.78 eV ตามลำดับ ดังรูปภาคผนวก ข (ด้านใน) เห็นได้ว่าค่าช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นเล็กน้อย อาจเกิดจากข้อบกพร่องภายในโครงสร้าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งปริมาณที่ว่างออกซิเจนจำนวนมาก [118] ในงานนี้ค่าช่องแถบพลังงานใกล้เคียงกับงานวิจัยก่อนหน้านี้โดย Lin และคณะ รายงานค่าช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ที่มีลักษณะสัณฐานวิทยาแตกต่างกันด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล มีค่าตั้งแต่ 3.67 ถึง 3.87 eV [89] ขณะที่ Abdul และ คณะ พบว่าค่า ช่องว่างแถบพลังงานมีค่าตั้งแต่ 3.61 ถึง 4.12 eV ของฟิล์มบาง SnO<sub>2</sub> เตรียมด้วยวิธีที่ใช้ไอเล็กตรอนในการระเหยฟิล์มบาง (electron beam evaporation) [155] การเพิ่มขึ้นของค่าช่องว่างแถบพลังงานเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้น ส่งผลให้เกิดความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ นำไปสู่การเพิ่มความเข้มข้นของพาหะที่สามารถอธิบายได้ด้วย Burstein–Moss effect [156]

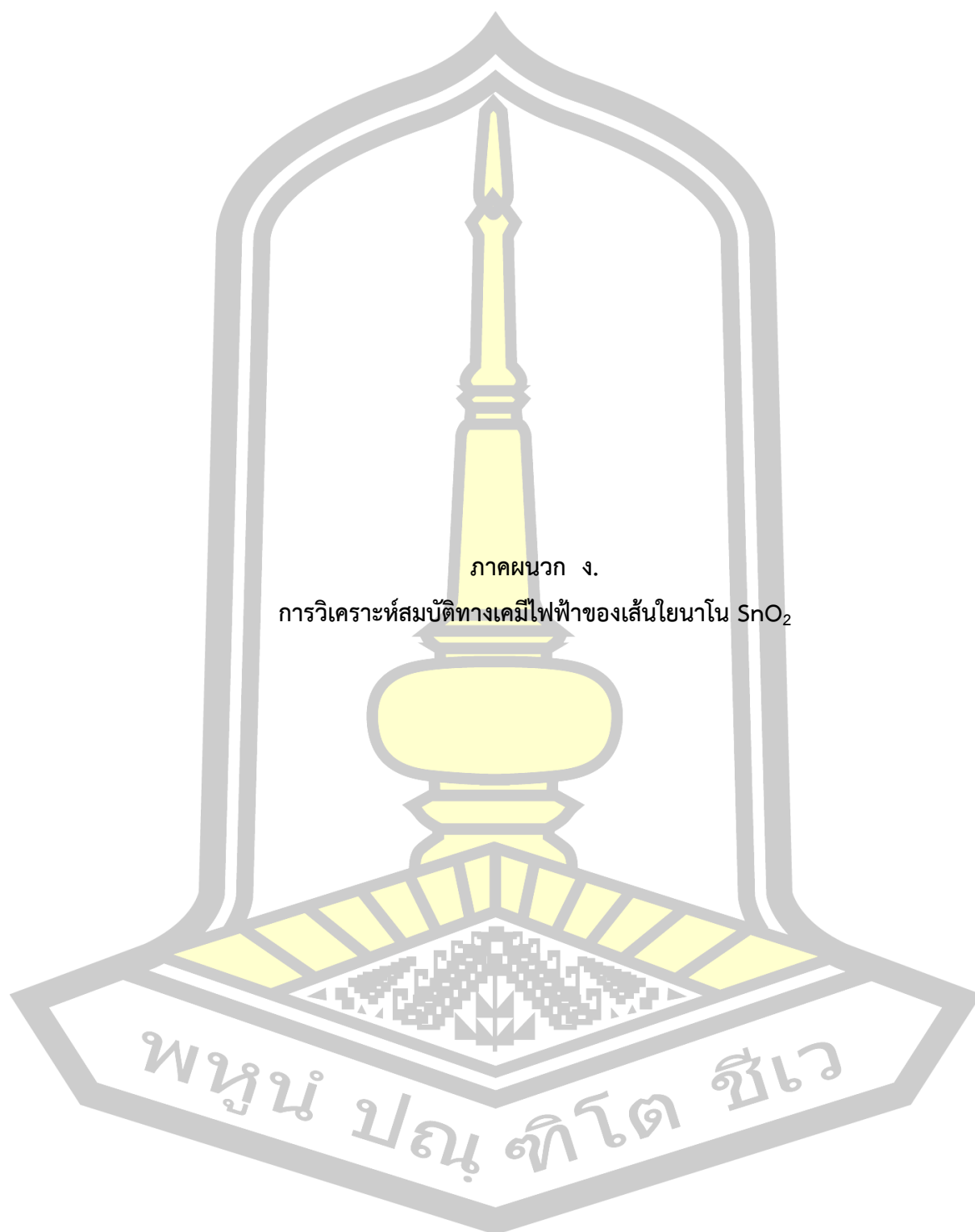
**ตารางที่ ค 1** ค่าช่องว่างพลังงานของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> เตรียมด้วยพอลิเมอร์ PVP

ตัวอย่าง	ค่าช่องว่างแถบพลังงาน (eV)
<b>อิทธิพลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ เป็นเวลา 2 h</b>	
400 °C	3.38
500 °C	3.67
600 °C	3.72
700 °C	3.75
<b>อิทธิพลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ เป็นเวลา 4 h</b>	
400 °C	3.61
500 °C	3.77
600 °C	3.77
700 °C	3.78



ภาคผนวก ค 1 สเปกตรัม UV-Vis ของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา (a) 2 และ (b) 4 ชั่วโมง

ศูนย์ ปณ. ทีโตน ชีวะ



จากการทดสอบความสามารถในการอัดและคายประจุของขั้วไฟฟ้าด้วยเทคนิค GDC พบว่ามี การลดลงอย่างฉับพลันในความหนาแน่นกระแสที่จุดเริ่มต้นของการคายประจุหรือที่เรียกว่า IR drop ซึ่ง IR drop เกิดจากความต่างศักย์ที่ลดลงของอิเล็กโทรไลต์และความต้านทานภายในระบบที่ เกี่ยวข้องกับความต้านทานที่หน้าผิวสัมผัสระหว่างตัวรับกระแสกับวัสดุขั้วไฟฟ้า เมื่อขั้วไฟฟ้าเกิด IR drop ทำให้สูญเสียพลังงานบางส่วนไป ทำให้ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้ามีน้อย ซึ่งค่าความ ต้านทานของ IR drop เป็นผลโดยตรงต่อค่าความจุจำเพาะของตัวอย่าง ค่าความต้านทาน IR drop สูง อาจทำให้การถ่ายโอนประจุระหว่างสารละลายอิเล็กโทรไลต์กับขั้วไฟฟ้าเกิดขึ้นช้า ส่งผลให้ ตัวอย่างมีค่าความจุจำเพาะที่ต่ำ ในการพิจารณาค่าความต้านทานของ IR drop สอดคล้องกับสมการ ดังต่อไปนี้

$$\nabla V = V_2 - V_1 = IR \quad \text{ง (1)}$$

เมื่อ  $\nabla V$  คือช่วงที่เกิด IR drop (V)

$I$  คือความหนาแน่นกระแส (A/g)

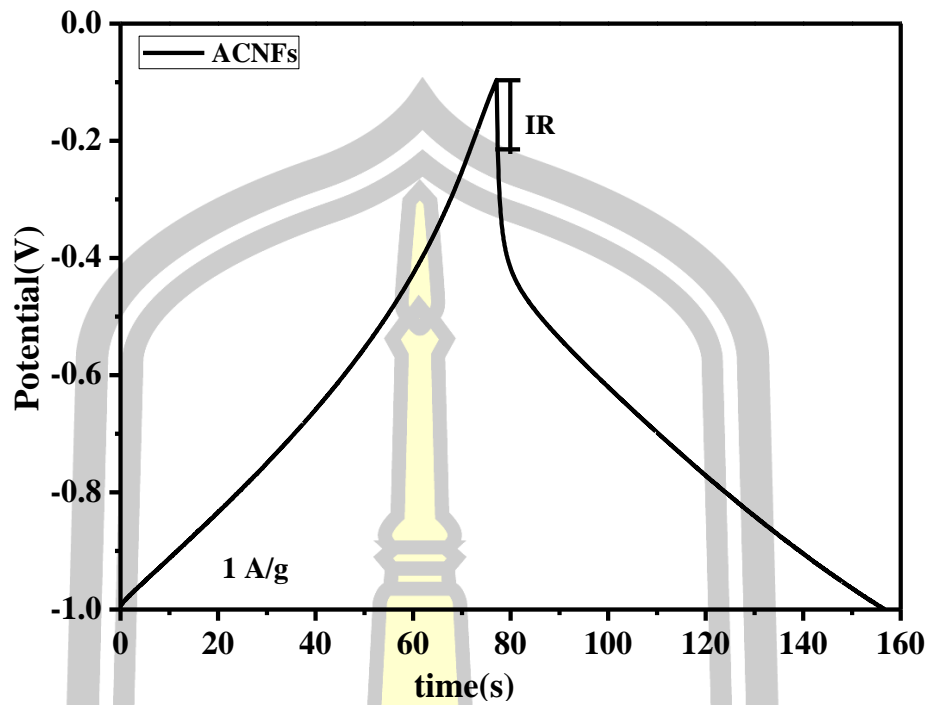
$R$  คือความต้านทานของ IR drop  $\Omega$

ตัวอย่างการหาค่าความต้านทานของ IR drop ที่เกิดขึ้นที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ของ เส้นใยนาโน Activated carbon บริสุทธิ์ ที่เกิด IR drop ในช่วงความต่างศักย์ -0.214 V ถึง -0.099 V ดังภาพผนวก ง 1 และแทนค่าในสมการจะได้ว่า

$$R = \frac{V}{I} = \frac{0.115}{1} = 0.115\Omega$$

ดังนั้นจะได้ว่าค่าความต้านทานที่ขั้วไฟฟ้าเกิด IR drop มีค่าเท่ากับ 0.115  $\Omega$

พูน ปณ ทิโต ชีเว



ภาคผนวก ง 1 เส้นโค้งการอัด (ด้านซ้าย) และคายประจุ (ด้านขวา) ของเส้นใยนาโน Activated carbon บริสุทธิ์

ในการพิจารณาค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าได้พิจารณาจากเส้นโค้งของการคายประจุด้วยเทคนิค GDC โดยพิจารณาจากสมการ

$$C_s = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad \text{ง (2)}$$

สำหรับการให้กระแสคงที่ที่ไหลเข้าระบบ (i) คือกระแสไฟฟ้าที่ป้อนเข้าระบบโดยแหล่งกำเนิดไฟฟ้าในขณะที่ทำการอัดและคายประจุ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากการเทียบบัญญัติไตรยางค์จากความหนาแน่นกระแส (i) และมวลของวัสดุ (m) เช่น ความหนาแน่นกระแส 1 A/g และมวลของวัสดุ 3.4 mg จะได้ว่า

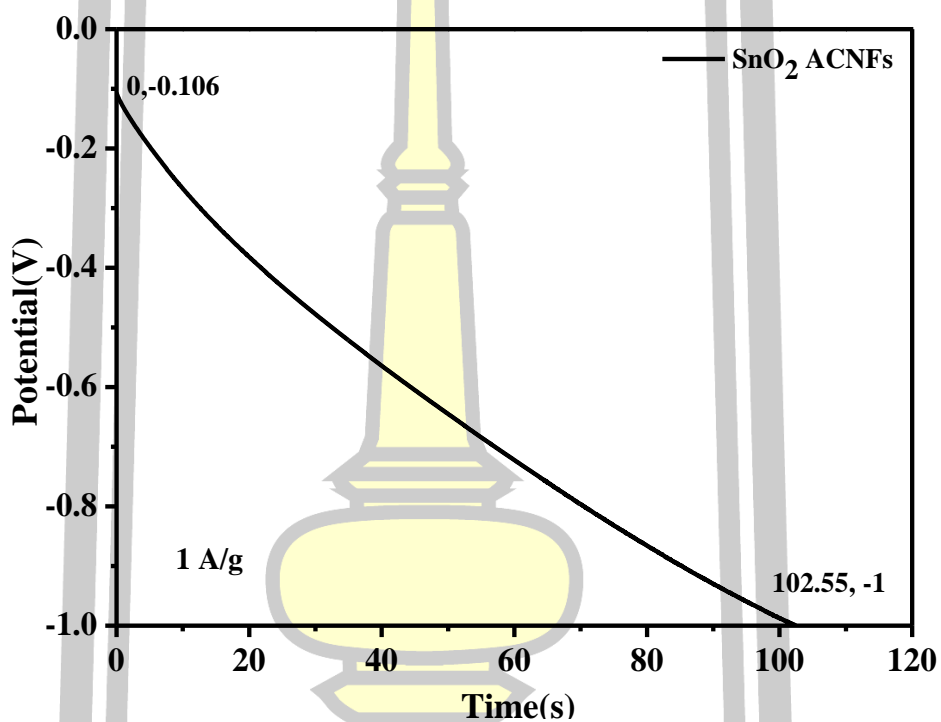
$$1 \text{ g} = 1 \text{ A}$$

$$3.4 \text{ mg} = 0.0034 \text{ A}$$

สำหรับค่าความจุจำเพาะจากการคายประจุไฟฟ้าดังภาคผนวก ง 2 จากสมการ ง (2) จะได้ว่า

$$C_s = \frac{0.0034(102.55 - 0)}{0.0034(-1 - (-0.106))}$$

ดังนั้น ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub>/ACNFs ที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ 114.70 F/g



ภาคผนวก ง 2 เส้นโค้งคายประจุของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> ACNFs

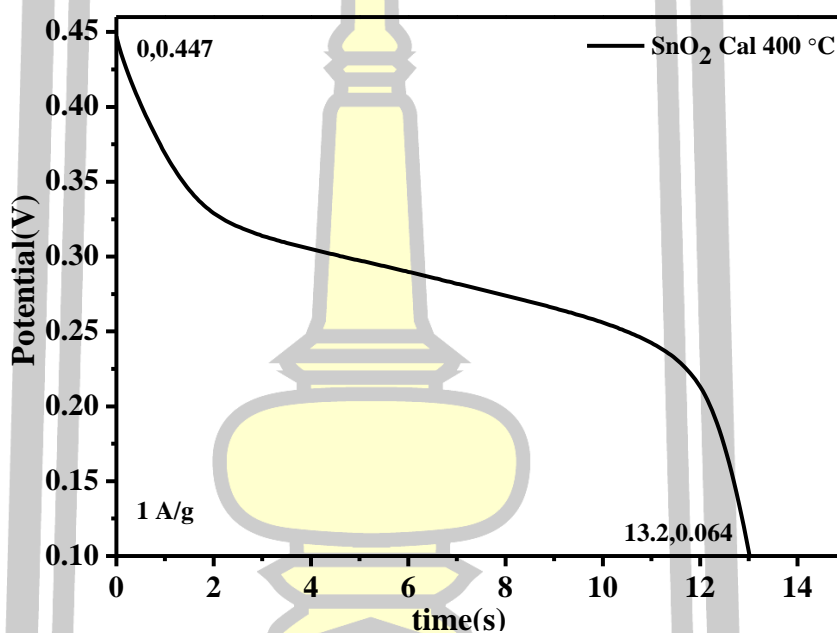
พหุ ประถมศึกษา



สำหรับขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C (2mg) เมื่อพิจารณาค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g จะได้ว่า

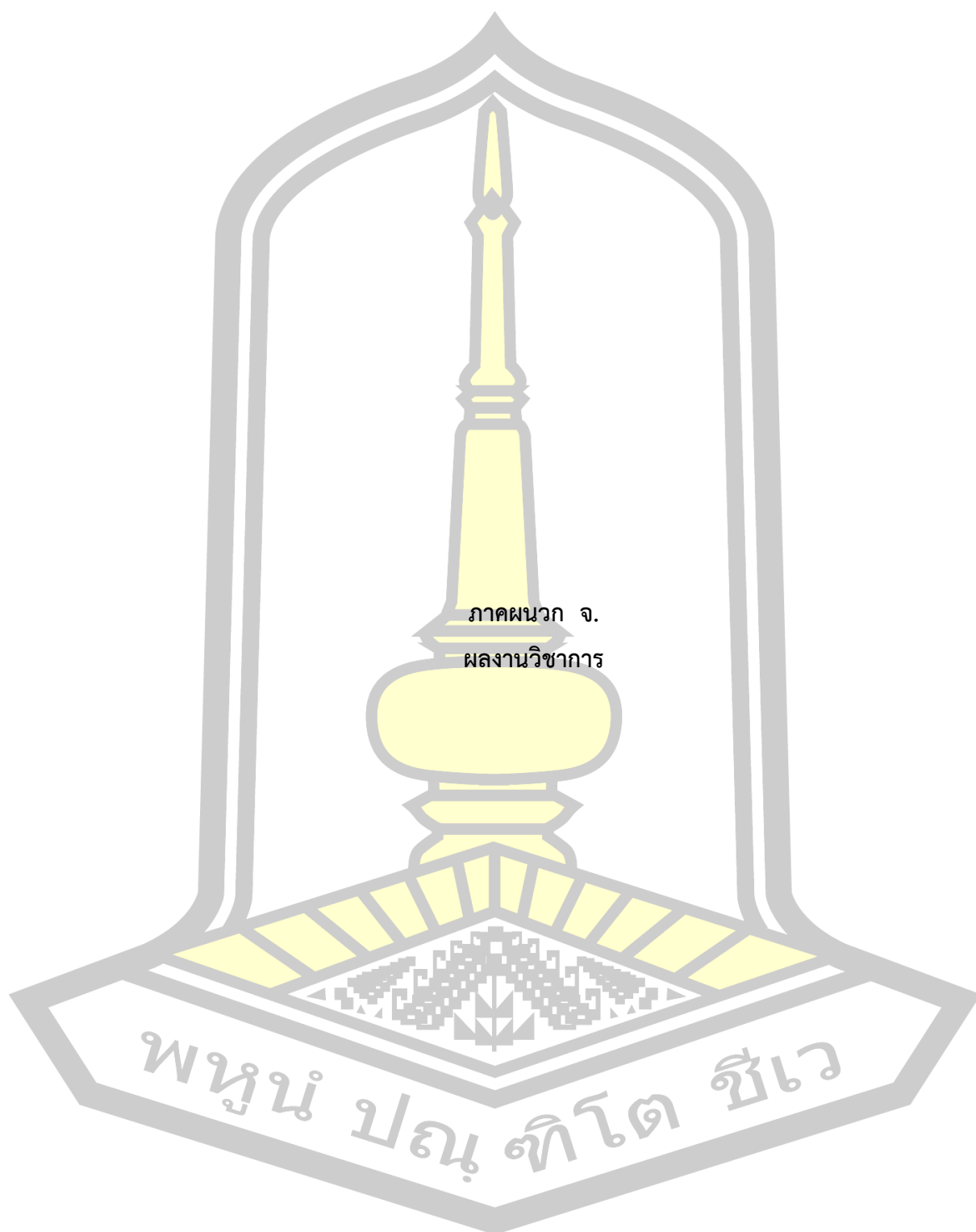
$$C_s = \frac{0.002(13.2-0)}{0.002(0.064-0.447)}$$

ดังนั้น ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C ที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ 34.46 F/g



ภาคผนวก ง 3 เส้นโค้งคายประจุของเส้นใยนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เตรียมจากพอลิเมอร์ PAN

พหุ ประ โท ชีวะ



ภาคผนวก จ.

ผลงานวิชาการ

พหุบัณฑิต ชีวะ

## การประดิษฐ์เส้นใยนาโนทिनออกไซด์ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง Fabrication of Tin Oxide Nanofibers by Electrospinning Method

อรวรรณ บัณฑิต และ ขวัญฤทัย วงศาพรม

Orawan Bundit and Kwanruthai Wongsaprom

หน่วยวิจัยวัสดุศาสตร์เชิงฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

Physical Materials Science Unit Research, Department of Physics,

Faculty of Science, Mahasarakham University

Received : 9 September 2018

Revised : 23 January 2019

Accepted : 17 February 2019

### บทคัดย่อ

งานนี้ได้ศึกษากระบวนการสังเคราะห์เส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิงและแคลไซน์เส้นใยที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมงในอากาศ โครงสร้างผลึกและลักษณะสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสมรรถนะสูง (FE-SEM) และ เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR) สมบัติทางแสงของตัวอย่างตรวจสอบด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-vis) ผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRD ยืนยันการก่อตัวของ  $\text{SnO}_2$  ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ เติตระโกนอล ภาพถ่าย FE-SEM ของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  แสดงให้เห็นถึงการผสมกันเข้าด้วยกันของเส้นใยนาโนมีลักษณะเป็นตาข่ายมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 178 ถึง 200 nm ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค UV-vis แสดงการดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีที่ตำแหน่งความยาวคลื่นประมาณ 300 nm และค่าช่องว่างพลังงานของเส้นใยนาโน  $\text{SnO}_2$  อยู่ในช่วง 3.67-3.78 eV

คำสำคัญ: ทินออกไซด์, วิธีอิเล็กโทรสปินนิง, เส้นใยนาโน, โครงสร้างเติตระโกนอล

ภาคผนวก จ 1 บทความวิจัยในวารสารวิทยาศาสตร์บูรพา สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี



## Shape Control in Zinc Oxide nanostructures by Precipitation Method

O. Bundit<sup>1</sup> and K. Wongsaprom<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Maharakham University,  
44150, Maharakham

\*E-mail: [wkwanruthai@gmail.com](mailto:wkwanruthai@gmail.com)

**Abstract.** Zinc oxide nanostructures are of eminent importance for the field of chemical sensors, field effect transistors, transparent conductors and ultraviolet light emitting devices. Work in this project is focused on the synthesis and characterization of nanoparticles and nanorods of zinc oxide (ZnO) by precipitation method. The morphology of the samples can be controlled by adjusting the amount of NaOH and citric acid in the NaOH or citric acid/water system. X-ray diffraction (XRD) analysis reveals the single phase of ZnO hexagonal wurtzite structure. The Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used to classify functional groups and types of chemical bonds of the samples. The morphology of the samples was investigated by Field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM). UV-vis spectroscopy was also performed to study the optical properties of ZnO nanostructures. The estimated band gap of ZnO samples was in the range of 3.68-3.71 eV.

ภาคผนวก จ 2 บทความวิจัยตีพิมพ์ใน Siam Physics Congress 2018



## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นางสาวอรรวรรณ บัณฑิต
วันเกิด	วันที่ 2 กรกฎาคม พ.ศ. 2536
สถานที่เกิด	อำเภอโนนสะอาด จังหวัดอุดรธานี
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 17 หมู่ที่ 13 บ้านบุงแก้ว ตำบลบุงแก้ว อำเภอโนนสะอาด จังหวัดอุดรธานี 41240
ประวัติการศึกษา	พ.ศ. 2551 มัธยมศึกษาตอนต้น โรงเรียนชุมชนบ้านบุงแก้ว อำเภอโนนสะอาด จังหวัดอุดรธานี พ.ศ. 2554 มัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนโนนสะอาดพิทยาสรรค์ อำเภอโนนสะอาด จังหวัดอุดรธานี พ.ศ. 2559 ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วท.บ) สาขาวิชา ฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม พ.ศ. 2562 ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วท.ม) สาขาวิชา ฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ทุนวิจัย	ทุนอุดหนุนงานวิจัยสำหรับบัณฑิตศึกษา (ปริญญาโท)
ผลงานวิจัย	อรรวรรณ บัณฑิต, ขวัญฤทัย วงศาพรอม "การประดิษฐ์เส้นใยนาโนทินออกไซด์ด้วยวิธีอิเล็กโทรสปินนิง," วารสารวิทยาศาสตร์บูรพ, vol 24. no.1, pp. 299-310. 2562. O. Bundit, K. Wongsaprom, "Shape Control in Zinc Oxide nanostructures by Precipitation Method," Journal of Physics: Conf. Series 1144, 012044, 2018. .

พูนัน ปณฺ ทิโต ชีเว