

สฤกษ์ญา นิลม่วง : การประดิษฐ์ โครงสร้าง และสมบัติทางไฟฟ้าเคมี ของเส้นใยนาโนคอมโพสิตของแม่เหล็กเฟอร์ไรต์/คาร์บอน (FABRICATION, STRUCTURE, AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ELECTROSPUN MAGNETIC FERRITE/CARBON COMPOSITE NANOFIBERS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.สันติ แม้นศิริ, 245 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการประดิษฐ์เส้นใยนาโนคาร์บอนคอมโพสิตกับอนุภาคเฟอร์ไรต์ จำนวน 3 กลุ่มคือ คาร์บอน/คอปเปอร์เฟอร์ไรต์ คาร์บอน/โคบอลต์เฟอร์ไรต์ และคาร์บอน/นิกเกิลเฟอร์ไรต์ ด้วยเทคนิคการปั่นด้วยไฟฟ้าร่วมกับการคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 535 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศผสมของอากาศปรกติและก๊าซอาร์กอน การเตรียมวัสดุคอมโพสิตในแต่ละกลุ่มประกอบไปด้วย 4 ตัวอย่าง ที่มีอัตราส่วนระหว่างแหล่งพอลิเมอร์กับแหล่งโลหะแตกต่างกันคือ 100/0 80/20 60/40 และ 40/60 แทนด้วย CNF C/MFe₂O₄ 0.2 C/MFe₂O₄ 0.4 และ C/MFe₂O₄ 0.6 ตามลำดับ (เมื่อ M คือ Cu Co และ Ni) แล้วทำการศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิค TGA XRD SEM TEM Raman spectroscopy BET XAS VSM CV GCD และ EIS ผลการศึกษาพบว่า วัสดุตัวอย่างทั้งหมดที่เตรียมได้มีโครงสร้างผสมของคาร์บอนอสัณฐาน และโครงสร้างลูกบาศก์ชนิดอินเวอร์ส สปิเนล โดยตัวอย่างที่มีแหล่งโลหะ 20 และ 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (C/MFe₂O₄ 0.2 และ C/MFe₂O₄ 0.4) มีโครงสร้างเป็นอินเวอร์ส สปิเนลแบบสมบุรณ์ (ไอออน M²⁺ ทั้งหมดอยู่ที่ตำแหน่งออกตะฮีดรอล) ในขณะที่ตัวอย่างที่มีแหล่งโลหะ 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (C/MFe₂O₄ 0.6) มีโครงสร้างแบบอินเวอร์สสปิเนลแบบไม่สมบุรณ์ โดยพบไอออน M²⁺ อยู่ที่ตำแหน่งเตตระฮีดรอลและออกตะฮีดรอล ในปริมาณ 45.3 และ 54.7 เปอร์เซ็นต์ สำหรับ C/CuFe₂O₄ 0.6 58.9 และ 41.1 เปอร์เซ็นต์ สำหรับ C/CoFe₂O₄ 0.6 50.5 และ 49.5 เปอร์เซ็นต์ สำหรับ C/NiFe₂O₄ 0.6 อนุภาคนาโนเฟอร์ไรต์ที่เตรียมได้มีขนาดของผลึกโดยเฉลี่ยระหว่าง 20-55 นาโนเมตร เลขออกซิเดชันของเหล็ก (Fe) และโลหะ (Cu Co และ Ni) ในโครงสร้างอินเวอร์สสปิเนลเฟอร์ไรต์ของทุกกลุ่มตัวอย่าง เป็น 3+ และ 2+ ตามลำดับ ยกเว้นตัวอย่างคาร์บอน/โคบอลต์เฟอร์ไรต์ที่มีแหล่งโลหะ 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (C/CoFe₂O₄ 0.6) ที่เลขออกซิเดชันของโคบอลต์ เป็นการผสมระหว่าง 2+ และ 3+ การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาค พบว่าเส้นใยทั้ง 3 กลุ่มมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลดลงประมาณ 20-35 เปอร์เซ็นต์ หลังการคาร์บอนในเซชัน เนื่องจากการสลายตัวของสารพอลิเมอร์และสารโลหะตั้งต้น นอกจากนี้ยังพบว่าตัวอย่างของทุกกลุ่มศึกษาที่ประกอบด้วยแหล่งโลหะ 60 เปอร์เซ็นต์ (C/MFe₂O₄ 0.6) เส้นใยเกิดการหลอมรวมกัน การศึกษาพื้นที่ผิวของเส้นใยนาโนคอมโพสิตทุกเงื่อนไขพบว่า มีค่าอยู่ระหว่าง 60-210 ตารางเมตรต่อกรัม โดยมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อเทียบกับเส้น

ไยนาโนคาร์บอนบริสุทธิ์ (30 ตารางเมตรต่อกรัม) ผลการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องพบว่า เส้นไยนาโนคาร์บอนบริสุทธิ์แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบไดอะ ในขณะทีเส้นไยนาโนคอมโพสิตทุกเงื่อนไขแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์รี่ ซึ่งสัมพันธ์กับการกระจายตัวของไอออนบวกที่ตำแหน่งเตตระฮีดรอลและออกตะฮีดรอล ทุกกลุ่มวัสดุคอมโพสิตมีค่าแมกเนไตเซชันอิมเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณโลหะคอมโพสิต โดยตัวอย่างคาร์บอน/คอปเปอร์เฟร์ไรต์คอมโพสิต คาร์บอน/โคบอลต์เฟร์ไรต์คอมโพสิต และคาร์บอน/นิกเกิลเฟร์ไรต์คอมโพสิต แสดงค่าแมกเนไตเซชันอิมตัวในช่วง 0.3-12 0.2-43 และ 0.2-25 emu/g ตามลำดับ ซึ่งค่าเหล่านี้มีค่าต่ำกว่าค่าปกติของวัสดุเฟร์ไรต์ แต่ละชนิด อันเป็นผลจากการมีอยู่ของเนื้อคาร์บอน ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีพบว่ากลไกการกักเก็บประจุของวัสดุขั้วคาร์บอนบริสุทธิ์เป็นแบบการสะสมแบบสองชั้นที่ผิวต่อระหว่างวัสดุขั้วและอิเล็กโทรไลต์ (EDLC) ในขณะที่วัสดุขั้วคาร์บอน/เฟร์ไรต์คอมโพสิต และวัสดุขั้วเฟร์ไรต์บริสุทธิ์ กักเก็บประจุผ่านกลไกการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ร่วมกับกลไกการเก็บประจุแบบ EDLC ค่าความหนาแน่นการกักเก็บพลังงาน มีค่าเพิ่มขึ้นในทุกกลุ่มวัสดุขั้วคาร์บอน/เฟร์ไรต์คอมโพสิต โดยที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 1 แอมแปร์ต่อกรัม ค่าความหนาแน่นการกักเก็บพลังงานมีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 2 9 และ 64 เปอร์เซ็นต์ หลังการคอมโพสิตเส้นไยคาร์บอนด้วยคอปเปอร์เฟร์ไรต์ โคบอลต์เฟร์ไรต์ และ นิกเกิลเฟร์ไรต์ ตามลำดับ การเพิ่มขึ้นดังกล่าวนี้สืบเนื่องจากค่าการเก็บประจุผ่านกลไกการเก็บประจุทั้งสองแบบรวมกันคือ EDLC และแบบซูโดคาร์ปาซิแตนซ์ นอกจากนี้ค่าความหนาแน่นการกักเก็บประจุของวัสดุขั้วคาร์บอน/เฟร์ไรต์คอมโพสิตยังมีค่าเพิ่มขึ้นโดยประมาณ 42 62 และ 79 เปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบกับวัสดุขั้วคอปเปอร์เฟร์ไรต์ โคบอลต์เฟร์ไรต์ และ นิกเกิลเฟร์ไรต์บริสุทธิ์ ตามลำดับ ซึ่งน่าจะเป็นผลเนื่องจากการลดลงของค่าความต้านทานการส่งผ่านประจุ อันเนื่องจากอนุภาคนาโนของเฟร์ไรต์ที่เสริมเข้าไป โดยพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นพร้อมกับลักษณะช่องว่างระหว่างเส้นไยนาโนคาร์บอนกับอนุภาคนาโนเฟร์ไรต์อาจเป็นตัวแปรสนับสนุนการแทรกตัวของไอออนของอิเล็กโทรไลต์รวมถึงอัตราเร็วของการเคลื่อนที่ในช่องรูพรุน

สาขาวิชาฟิสิกส์

ปีการศึกษา 2557

ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม _____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม _____

SUKANYA NILMOUNG : FABRICATION, STRUCTURE, AND
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ELECTROSPUN MAGNETIC
FERRITE/CARBON COMPOSITE NANOFIBERS. THESIS ADVISOR :
PROF. SANTI MAENSIRI, Ph.D. 245 PP.

SPINEL FERRITE/CARBON NANOFIBERS/CARBON/MFE₂O₄ COMPOSITE
NANOFIBERS/ELECTROSPINNING/ELECTROCHEMICAL CAPACITOR

In this work, three series of carbon/MFe₂O₄ (M = Cu, Co and Ni) composite nanofibers were synthesized by electrospinning technique followed by carbonization at 535 °C under mixed air and argon atmosphere. In each composite system, four sets of samples with different weight ratio of polymer and magnetic source of 100/0, 80/20, 60/40 and 40/60 abbreviated as CNF, C/MFe₂O₄_0.2, C/MFe₂O₄_0.4, and C/MFe₂O₄_0.6, respectively, were fabricated. The prepared samples were characterized by TGA, XRD, SEM, TEM, Raman spectroscopy, BET, XAS, VSM CV, GCD and EIS techniques. The structure of all C/MFe₂O₄ samples showed composite phase between cubic MFe₂O₄ and amorphous carbon. All C/MFe₂O₄_0.2 and C/MFe₂O₄_0.4 samples have inverse spinel structure (M²⁺ ions occupied octahedral site), while C/MFe₂O₄_0.6 samples exhibit partially inverse spinel structure with a portion of M²⁺ ions in A and B site of about 45.3 and 54.7% for C/CuFe₂O₄_0.6, 58.9 and 41.1% for C/CoFe₂O₄_0.6, 50.5 and 49.5% for C/NiFe₂O₄_0.6. The average crystallite size of the MFe₂O₄ nanoparticles is in the range of ~20-55 nm. The oxidation state of Fe and M ions in MFe₂O₄ structure is, respectively +3 and +2, except that the oxidation state of Co in C/CoFe₂O₄_0.6 is

mixed between +2 and +3. The as spun C/MFe₂O₄ nanofibers exhibit the shrinkage of about 20-35% after carbonization due to the combustion of PAN and magnetic source. The uniformity fiber was observed for all C/MFe₂O₄_0.6 samples. The specific surface areas of the composite nanofibers are about 60-210 m²/g. The values are higher than that of 30 m²/g of pure CNF. CNFs exhibit diamagnetic, while all C/MFe₂O₄ composite samples show ferrimagnetic behavior related to the distribution of cations over tetrahedral and octahedral sites. The M_s values of ~0.3-12, ~0.2-43, and ~0.2-25 emu/g for C/CuFe₂O₄, C/CoFe₂O₄, and C/NiFe₂O₄, respectively, are lower than those of the bulk MFe₂O₄, possibly due to the existence of CNF matrix. The charge storage mechanism of CNF electrode is electric double layer capacitance (EDLC), while C/MFe₂O₄ and MFe₂O₄ electrodes also store energy via electron transfer. The energy density at 1 A/g for C/MFe₂O₄ is improved by ~2, 9, and 64% after adding the CuFe₂O₄, CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄, respectively, into CNF matrix. The enhancement may results from the combination of EDLC and pseudocapacitance. Moreover, the improvement of ~42, 62, and 79% as compared to pure MFe₂O₄ electrode is achieved. This is possibly due to the reduction of the charge transfer resistance resulting from the MFe₂O₄ nanoparticles. Large surface area with free space between MFe₂O₄ and CNF may well support the insertion of electrolyte ions and speed up transportation rate inside the pores.

School of Physics

Student's Signature _____

Academic Year 2014

Advisor's Signature _____

Co-advisor's Signature _____

Co-advisor's Signature _____