



สมบัติทางเคมีไฟฟ้า ทางแสง และแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M=V, Cr, Mn และ Mo)  
เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

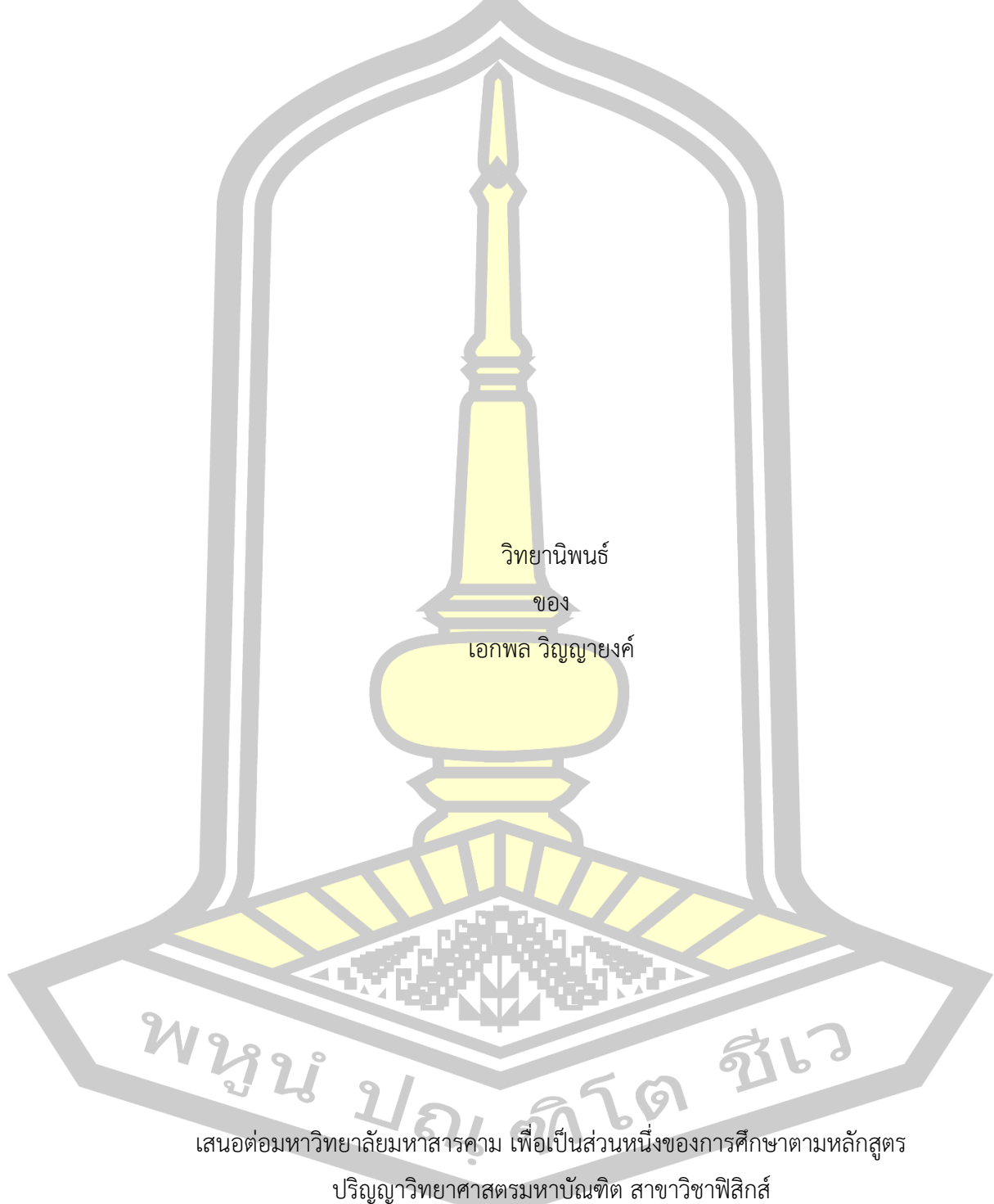
วิทยานิพนธ์  
ของ  
เอกพล วิญญายงค์

เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์  
มิถุนายน 2562

สงวนลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

สมบัติทางเคมีไฟฟ้า ทางแสง และแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M=V, Cr, Mn และ Mo)

เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล



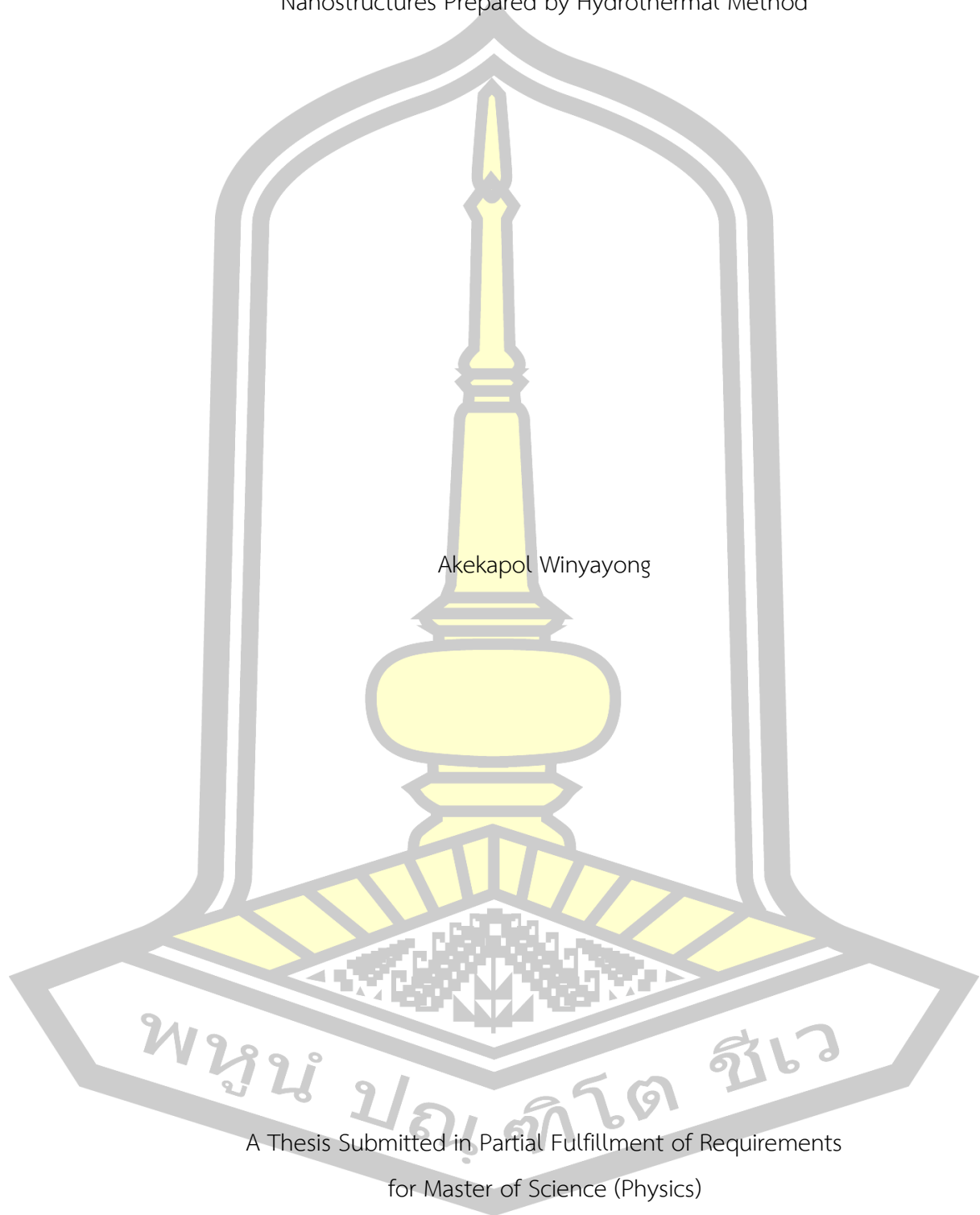
เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคาม เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

มิถุนายน 2562

สงวนลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

Electrochemical Optical and Magnetic Properties of  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = V, Cr, Mn and Mo)  
Nanostructures Prepared by Hydrothermal Method



Akeapol Winyayong

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

June 2019

Copyright of Mahasarakham University



คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณาวิทยานิพนธ์ของนายเอกพล วิทยุฉายงค์  
แล้วเห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต  
สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รศ. ดร. เอกพรรณ สวัสดิ์ชิตัง )

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผศ. ดร. ขวัญฤทัย วงศาพรหม )

..... กรรมการ

(ผศ. ดร. ปวีณา เหลาภูล )

..... กรรมการ

(ผศ. ดร. พิษณุ พูลเจริญศิลป์ )

มหาวิทยาลัยขอนแก่นให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญา วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยมหาสารคาม

.....  
(ศ. ดร. ไพโรจน์ ประมวล )

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

.....  
(ผศ. ดร. กริสน์ ชัยมูล )

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

พญานาค ปญฺหิตโต ติวา

<b>ชื่อเรื่อง</b>	สมบัติทางเคมีไฟฟ้า ทางแสง และแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=V, Cr, Mn และ Mo) เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล		
<b>ผู้วิจัย</b>	เอกพล วิญญายงค์		
<b>อาจารย์ที่ปรึกษา</b>	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขวัญฤทัย วงศาพรม		
<b>ปริญญา</b>	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต	สาขาวิชา	ฟิสิกส์
<b>มหาวิทยาลัย</b>	มหาวิทยาลัยมหาสารคาม	ปีที่พิมพ์	2562

### บทคัดย่อ

การศึกษานี้รายงานสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ทางแสง และทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = V, Cr, Mn และ Mo) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลอย่างง่าย โดยตัวอย่างทั้งหมดถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้ เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) Rietveld refinement ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เทคนิคการดูดซับและคายก๊าซไนโตรเจน เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-vis) เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XANES) เทคนิคไวเบรตติงแชนเนลเปิดแมกนีโทเมตรี และการตรวจสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าด้วยการใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV) และเทคนิคกลวงอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (GCD) จากผลการศึกษา XRD แสดงให้เห็นเฟสเดี่ยวของโครงสร้างเทตระโกนอลในตัวอย่าง และสอดคล้องกับการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนบริเวณที่เลือกไว้ (SAED) ที่สามารถยืนยันการก่อตัวของเฟสเทตระโกนอล ในขณะที่โครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือด้วย V และ Mn มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของวาเรเดียมออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ ตามลำดับ เมื่อทำการวิเคราะห์ Rietveld refinement แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงในค่าคงที่แลตทิซ เนื่องจากการเข้าแทนที่ของไอออนสารเจือในแลตทิซของ  $\text{SnO}_2$  การศึกษาภาพถ่าย TEM และ HR-TEM แสดงให้เห็นถึงการก่อตัวของรูปทรงกลมและมีขนาดเล็กประมาณ 5-13 nm จากการวิเคราะห์สเปกตรัม FTIR แสดงให้เห็นถึงแถบการสั่นของพันธะในช่วงเลขคลื่น  $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  บ่งบอกถึงการสั่นของพันธะ Sn-OH, O-Sn-O และ Sn-O ของผลึก  $\text{SnO}_2$  การศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสง พบว่าตัวอย่างมีการดูดกลืนแสงได้ดีในย่านแสงอัลตราไวโอเล็ต อย่างไรก็ตาม เมื่อ  $\text{SnO}_2$  เจือด้วยไอออนโลหะแทรนซิชันตรวจพบพีคการดูดกลืนแสงในย่านแสงที่ตามองเห็น ซึ่งเป็นการดูดกลืนแสงของโลหะแทรนซิชันในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = Cr, Mn และ Mo) เมื่อประมาณขนาดของช่องว่างพลังงาน ( $E_g$ ) ของตัวอย่างมีขนาดอยู่ในช่วง 3.50-3.78 eV ผลการศึกษา XANES ชี้ให้เห็นได้ว่าไอออน  $\text{Cr}^{4+}$  และ  $\text{Mn}^{2+,3+/4+}$  มีการเข้าแทนที่ไอออน  $\text{Sn}^{4+}$  ในแลตทิซ  $\text{SnO}_2$  การศึกษาสมบัติแม่เหล็กแสดงให้เห็นว่า  $\text{SnO}_2$  เจือ Cr (x = 0.01 และ 0.03) แสดง

พฤติกรรมแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้องที่มีค่าแมกนีไทเซชันอิมิต์วสูงสุดประมาณ  $7.069 \times 10^{-3}$  emu/g ที่ 15 kOe สำหรับการเจือด้วย Cr ที่  $x = 0.03$  แต่เมื่อความเข้มข้นการเจือ Cr เพิ่มขึ้น ( $x = 0.05 - 0.20$ ) ได้แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กพาราที่อุณหภูมิห้อง เช่นเดียวกับโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn ซึ่งการแสดงผลพฤติกรรมแม่เหล็กเฟอร์โรในตัวอย่างคาดว่าเกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนทางแม่เหล็กผ่านกลไก F-center ที่มีที่ว่างออกซิเจนเป็นปัจจัยในการควบคุม ตลอดจนสารปลอมปนแม่เหล็กสามารถอธิบายผ่านแบบจำลอง Bound Magnetic Polaron (BMP) ในขณะที่โครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mo แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กไดอะ การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวอย่างถูกศึกษาภายใต้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M จากการวัดเส้นโค้ง CV แสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของ SnO<sub>2</sub> ที่เกิดขึ้น บ่งชี้ถึงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุควอดริงชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ สำหรับ SnO<sub>2</sub> เจือ Mn พบว่าเส้นโค้ง CV มีรูปร่างคล้ายรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าเมื่อความเข้มข้นการเจือเพิ่มสูงขึ้น เนื่องมาจากการมีเฟสปลอมปนของ Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> และ Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และส่งผลให้ค่าความจุจำเพาะ (C<sub>s</sub>) ของตัวอย่างเพิ่มขึ้น ประมาณ 12.48 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 A/g สำหรับ  $x = 0.20$  สามารถยืนยันได้ด้วยการวัด GCD ยิ่งไปกว่านั้น ยังพบว่าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เจือ Cr ส่งผลให้ค่าความจุจำเพาะเพิ่มสูงขึ้นด้วย แต่สำหรับโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เจือ Mo กลับมีค่าลดน้อยลง ซึ่งการเพิ่มขึ้นในค่าความจุจำเพาะของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Mn เป็นผลเนื่องมาจากการมีเฟสปลอมปนของสารประกอบแมงกานีสออกไซด์ในโครงสร้างและการมีบริเวณพื้นผิวจำเพาะที่มากและรูพรุนขนาดใหญ่ที่พื้นผิวของตัวอย่างจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจน ซึ่งการมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากและรูพรุนขนาดใหญ่จะช่วยส่งผลให้ประสิทธิภาพเคมีไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีการตกสะสมและฝังตัวที่พื้นผิวและในรูพรุนได้จำนวนมากขึ้น เมื่อทดสอบเสถียรภาพการใช้งานด้วยการวัดการอัดและคายประจุอย่างต่อเนื่อง 100 รอบ พบว่าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x=0.01-0.20$ ) สามารถมีค่าความจุระหว่าง 62.55%-72.17% ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 A/g

คำสำคัญ : ทिनออกไซด์, โครงสร้างนาโน, สภาพแม่เหล็กเฟอร์โร, สมบัติเคมีไฟฟ้า, ตัวเก็บประจุควอดริง

<b>TITLE</b>	Electrochemical Optical and Magnetic Properties of $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = V, Cr, Mn and Mo) Nanostructures Prepared by Hydrothermal Method		
<b>AUTHOR</b>	Akeapol Winyayong		
<b>ADVISORS</b>	Assistant Professor Kwanruthai wongsaprom , Ph.D.		
<b>DEGREE</b>	Master of Science	<b>MAJOR</b>	Physics
<b>UNIVERSITY</b>	Maharakham University	<b>YEAR</b>	2019

### ABSTRACT

This studied reports on the electrochemical optical and magnetic properties of  $\text{SnO}_2$  and  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = V, Cr, Mn and Mo) nanostructures. The samples have been successfully synthesized by a simple hydrothermal method and characterized using X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement, Transmission electron microscopy (TEM),  $\text{N}_2$  absorption-desorption method, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-vis spectroscopy (UV-vis), X-ray absorption near edge structure (XANES), Vibrating sample magnetometer (VSM) and electrochemical performance using cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge (GCD) technique. The XRD results revealed the single phase of tetragonal structure in the samples. The corresponding selected area electron diffraction (SAED) analysis further confirmed the formation of tetragonal structure, while the secondary phase of vanadium and manganese oxide are detected in the samples of  $\text{SnO}_2$  doped with V or Mn. The Rietveld refinement analysis showed the change in lattice parameter due to incorporation of dopant ion into host  $\text{SnO}_2$  lattice. The TEM and HR-TEM image revealed the formation of spherically shaped and small size of average diameter around 5 – 13 nm. FTIR spectrum displays various bands at the wave number of 400 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  due to fundamental overtones and combination of Sn-OH, O-Sn-O and Sn-O entities. Absorption spectrum of samples indicated that absorption peaks in the range of UV light. However, an additional absorption peaks in the range of visible light for the  $\text{SnO}_2$  doped with transition ion, which absorption peaks in visible light

duo to the absorption of transition metals in  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$  and  $\text{Mo}$ ) nanostructures. The estimated band gap ( $E_g$ ) of the samples was in the range of 3.50-3.78 eV. XANES results indicated that  $\text{Cr}^{4+}$  and  $\text{Mn}^{2+,3+/4+}$  ions substitution in  $\text{Sn}^{4+}$  ion into the host  $\text{SnO}_2$  lattice. The magnetic measurements revealed that the Cr-doped  $\text{SnO}_2$  ( $x = 0.01$  and  $0.03$ ) exhibited ferromagnetic behavior at room-temperature. The estimated value of the highest magnetization value are found to be  $7.069 \times 10^{-3}$  emu/g at 15 kOe. When the concentrations of Cr doping increases ( $x = 0.05-0.20$ ), the samples exhibited paramagnetism at room-temperature as well as  $\text{SnO}_2$  doped with Mn ion. This occurrence of ferromagnetism is attributed to the magnetic exchange interaction through F-center of oxygen vacancy as well as dopant magnetic impurities and explained through the Bound Magnetic Polaron (BMP) model. While, Mo-doped  $\text{SnO}_2$  exhibited diamagnetism. Electrochemical properties of samples were determined in 6M KOH. The CV curve shown that redox reactions of  $\text{SnO}_2$  are indicated the pseudocapacitor behavior. The  $\text{SnO}_2$  doped with heavy Mn ion show that rectangular in shape which indicate electrochemical capacitive behavior of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  phases. The secondary phase of manganese oxide provides specific capacitance ( $C_s$ ) increases around 12.48 F/g at current density of 0.25 A/g for  $x = 0.20$  are investigated with GCD measurement. The Cr doped  $\text{SnO}_2$  nanostructures are increased in specific capacitance value, but the Mo doped  $\text{SnO}_2$  nanostructures has decreased. The specific capacitance increases of Mn doped  $\text{SnO}_2$  nanostructures due to impurity phase, high specific surface area and the large porous on surface was investigated by  $\text{N}_2$  adsorption-desorption technique. The retention of  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01-0.20$ ) nanostructures have 62.55%-72.17% after 100 charge-discharge cycles at current density 0.25 A/g.

Keyword : Tin oxide, Nanostructures, Ferromagnetism, Electrochemical property, Supercapacitor



## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้จะไม่ประสบความสำเร็จ ลุล่วงไปได้ด้วยดี ถ้าไม่ได้รับความเมตตากรุณาและความช่วยเหลือจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ขวัญฤทัย วงศาพรม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้ความกรุณามอบความรู้ในต่าง ๆ ที่เกี่ยวกับการทำงานวิจัย พร้อมทั้งให้คำปรึกษา แนะนำ ตักเตือน กระตุ้น แก่ตัวข้าพเจ้าตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา รวมทั้งเสียสละเวลาแก้ไขวิทยานิพนธ์เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เอกพรรณ สวัสดิ์ชิตัง ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พิชญ์ พูลเจริญศิลป์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปวีณา เหลลากุล คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์ที่เมตตาให้ความรู้ ช่วยให้คำชี้แนะในด้านต่างๆ ที่เกี่ยวกับการทำวิทยานิพนธ์ รวมทั้งเสียสละเวลาในการตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณบิดา มารดา และครอบครัว ที่ให้การสนับสนุนด้านทุนการศึกษาและให้กำลังใจที่ดีเสมอมา รวมทั้งมอบความรัก ความอบอุ่น และให้กำลังใจตลอดมา อีกทั้งยังเป็นแบบอย่างที่ดี

ขอขอบคุณอุดหนุนงานวิจัยสำหรับนิสิตระดับบัณฑิตศึกษา (ปริญญาโท) ที่มอบทุนสำหรับช่วยในการทำวิจัยให้สำเร็จไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร.สันติ แม้นศิริ ที่ให้ความอนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องหม้อนิ่งความดันไอ (Hydrothermal Autoclave) เพื่อเตรียมตัวอย่าง และเครื่อง Metrohm Autolab PGSTAT 302N เพื่อวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้า อีกทั้งอุปกรณ์ในการทำทดลอง จนประสบผลสำเร็จ

ขอขอบคุณคณาจารย์และบุคลากรประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ทุกท่านที่ได้ถ่ายทอดความรู้ ประสบการณ์ ให้ความช่วยเหลือตลอดระยะเวลาในการศึกษา

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้ความอนุเคราะห์ให้ใช้เครื่อง Vibrating sample magnetometer เพื่อตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็กของตัวอย่าง

ขอขอบคุณ นายสมชาย สอนสุภาพ ผู้ที่คอยให้คำปรึกษา ชี้แนะ ในการทำวิทยานิพนธ์ และอำนวยความสะดวกในการทำทดลองตลอดระยะเวลาที่อยู่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ขอขอบคุณ นิสิตในกลุ่มวิจัยวัสดุศาสตร์เชิงฟิสิกส์ และเพื่อนๆ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่มีส่วนเกี่ยวข้องในการให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจตลอดระยะเวลาในการศึกษา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ฉ
กิตติกรรมประกาศ.....	ช
สารบัญ.....	ณ
สารบัญตาราง.....	ฐ
สารบัญรูปภาพประกอบ.....	ฒ
รายการสัญลักษณ์และคำย่อสำคัญ.....	ฬ
รายการค่าคงตัวและตัวย่อของปริมาณต่างๆ.....	ภ
รายการตัวย่อหน่วยปริมาณต่างๆ.....	ภ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	5
1.3 ขอบเขตการศึกษา.....	5
1.4 สถานที่ทำโครงการ.....	6
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	6
บทที่ 2 ปรีทัศน์เอกสารข้อมูล.....	7
2.1 สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก (Dilute Magnetic Oxides).....	7
2.2 สมบัติเบื้องต้นของทินออกไซด์ (SnO <sub>2</sub> ).....	8
2.3 ความรู้ทั่วไปทางเคมีไฟฟ้า.....	9
2.4 ตัวเก็บประจุวดยิ่ง (Supercapacitors).....	11
2.4.1 ตัวเก็บประจุชนิดอิเล็กทริกดับเบิลเลเยอร์คาปาซิเตอร์ (EDLCs).....	12

2.4.2	ตัวเก็บประจุชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ (PDCs).....	12
2.4.3	ตัวเก็บประจุวดยิ่งชนิดไฮบริด.....	14
2.5	องค์ประกอบของตัวเก็บประจุวดยิ่ง.....	14
2.6	สมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุ.....	16
2.7	กลไกที่ใช้อธิบายความเป็นแม่เหล็กในสารประกอบออกไซด์.....	19
2.7.1	อันตรกิริยาแบบ Superexchange และ Double exchange [37].....	20
2.7.2	อันตรกิริยาแบบ Face center exchange.....	22
2.8	กระบวนการสังเคราะห์วัสดุด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal process).....	23
2.9	ผลงานวิจัยที่ผ่านมาของการเตรียมโครงสร้างนาโนและสมบัติเฉพาะของ SnO <sub>2</sub> .....	24
2.9.1	งานวิจัยที่ผ่านมาที่ทำการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของ SnO <sub>2</sub> และ Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> .....	25
2.9.2	งานวิจัยที่ทำการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของ SnO <sub>2</sub> และ Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> .....	34
บทที่ 3	วิธีดำเนินการวิจัย.....	47
3.1	สารเคมีที่ใช้สังเคราะห์โครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> และ Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (M = V, Cr, Mn และ Mo).....	47
3.2	ขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> และ Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> .....	48
3.2.1	ขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> .....	48
3.2.2	ขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างนาโน Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (M = V, Cr, Mn และ Mo).....	49
3.3	เทคนิคที่ใช้ในวิเคราะห์ ตรวจสอบ ลักษณะโครงสร้างและสัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง สมบัติแม่เหล็ก และสมบัติเคมีไฟฟ้า.....	52
3.3.1	เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD).....	52
3.3.2	เทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และ ตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมี (EDX).....	53
3.3.3	เทคนิคการตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน (N <sub>2</sub> adsorption-desorption).....	54
3.3.4	เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR).....	55
3.3.5	เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-vis).....	56

3.3.6	เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XANES).....	57
3.3.7	เทคนิคไวเบอร์ตติงแฮมเปิลแมนน์โตเมตรี (VSM).....	58
3.3.8	เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้า .....	59
บทที่ 4	ผลการวิจัยและอภิปราย.....	62
4.1	ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้าง.....	62
4.1.1	ผลของอุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มอลต่อการเกิดเฟสโครงสร้างของโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> .....	62
4.1.2	ผลการศึกษาอิทธิพลการเจือไอออน V, Cr, Mn และ Mo ต่อการเกิดเฟสโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> .....	68
4.2	ผลการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยา.....	77
4.2.1	ผลของอุณหภูมิและเวลาที่แตกต่างในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> .....	77
4.2.2	ผลการตรวจสอบอิทธิพลของการเจือโลหะทรานซิชัน (Cr, Mn และ Mo) ต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> .....	81
4.3	ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมี .....	85
4.3.1	ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีเมื่ออุณหภูมิในการรักษาความร้อนและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล.....	85
4.3.2	ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีเมื่อโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> ถูกเจือด้วยโลหะทรานซิชัน (Cr, Mn และ Mo).....	87
4.4	ผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมี .....	90
4.4.1	ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีเมื่ออุณหภูมิการให้ความร้อนและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล .....	90
4.4.2	ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีเมื่อโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> ถูกเจือด้วย Cr, Mn และ Mo ที่ความเข้มข้นแตกต่าง .....	93
4.5	ผลการศึกษาสมบัติทางแสง.....	97

4.5.1. ผลการศึกษาการรักษาความร้อนและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อสมบัติทางแสงของโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> .....	97
4.5.2 ผลการตรวจสอบอิทธิพลของการเจือโลหะทรานซิชัน (Cr, Mn และ Mo) ต่อสมบัติทางแสงของโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> .....	101
4.6. การตรวจสอบสถานะของเลขออกซิเดชัน .....	109
4.6.1 การศึกษาอิทธิพลของการให้ความร้อนและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อสถานะออกซิเดชัน .....	109
4.6.2 การตรวจสอบสถานะออกซิเดชันของ Cr (K-edge) และ Mn (K-edge) .....	112
4.7 สมบัติทางแม่เหล็ก .....	116
4.7.1 ผลการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> สังเคราะห์เมื่ออุณหภูมิในการรักษาความร้อนและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล .....	117
4.7.2 ผลการศึกษาอิทธิพลการเจือ Cr, Mn และ Mo ต่อสมบัติทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> .....	118
4.8 สมบัติทางเคมีไฟฟ้า .....	123
4.8.1 การวัดประสิทธิภาพ CV .....	124
4.8.2 การทดสอบประสิทธิภาพการอัด และการคายประจุ.....	134
4.9 การตรวจสอบบริเวณพื้นผิวสัมผัสและขนาดรูพรุนเฉลี่ย .....	146
บทที่ 5 สรุปผล และข้อเสนอแนะ .....	152
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	152
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	157
บรรณานุกรม.....	159
ภาคผนวก.....	173
ประวัติผู้เขียน.....	193

## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> และ Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (M = V, Cr, Mn และ Mo).....	47
ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> และ Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (M = V, Cr, Mn และ Mo).....	48
ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึก ( $D_{XRD}$ ), ค่าคงที่แลตทิซ $a$ และ $c$ , ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ ( $V$ ), ความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง ( $c/a$ ), ความหนาแน่นของผลึก ( $\rho$ ), พารามิเตอร์รีตเวลด์ ( $R_{wp}, R_p, GOF$ ) ของโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	68
ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึก ( $D_{XRD}$ ), ค่าคงที่แลตทิซ $a$ และ $c$ , ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ ( $V$ ), ความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง ( $c/a$ ), ความหนาแน่นของผลึก ( $\rho$ ), พารามิเตอร์รีตเวลด์ ( $R_{wp}, R_p, GOF$ ) ของโครงสร้างนาโน Sn <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> O <sub>2</sub> สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	75
ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึก ( $D_{XRD}$ ), ค่าคงที่แลตทิซ $a$ และ $c$ , ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ ( $V$ ), ความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง ( $c/a$ ), ความหนาแน่นของผลึก ( $\rho$ ), พารามิเตอร์รีตเวลด์ ( $R_{wp}, R_p, GOF$ ) ของโครงสร้างนาโน Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (M = Mn และ Mo) สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	76
ตารางที่ 4.4 สรุปเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่างกัน อุณหภูมิ เวลา ขนาดผลึก รูปทรง และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> .....	81
ตารางที่ 4.5 สรุปขนาดผลึก และขนาดอนุภาคนาโนของโครงสร้างนาโน Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (M = Cr, Mn และ Mo) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h.....	85
ตารางที่ 4.6 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก ร้อยละโดยอะตอม และอัตราส่วนของธาตุ O และ Sn ของโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h.....	87
ตารางที่ 4.7 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก ร้อยละโดยอะตอม และอัตราส่วนของธาตุ Sn, O และสารเจือ (Cr, Mn และ Mo) ของโครงสร้างนาโน Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (M = Cr, Mn และ Mo) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h.....	89
ตารางที่ 4.8 ตำแหน่งพีค FTIR จากสเปกตรัมที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> และโครงสร้างนาโน Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (M = Cr, Mn และ Mo) .....	97

ตารางที่ 4.9 แสดง ขนาดผลึก ขอบการดูดกลืนแสง และขนาดช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่าง .....	101
ตารางที่ 4.10 สรุปขนาดผลึก ขอบการดูดกลืนแสงและขนาดช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน Sn <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> O <sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h.....	107
ตารางที่ 4.11 สรุปขนาดผลึก ขอบการดูดกลืนแสงและขนาดช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (M = Mn และ Mo) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h .....	108
ตารางที่ 4.12 ข้อมูลการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของโลหะ Sn ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge) ค่าพลังงานการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ขอบ (E <sub>0</sub> ) และสถานะออกซิเดชันของอะตอมในผลึกของโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> และสารประกอบ Sn ที่ใช้อ้างอิงสถานะออกซิเดชัน Sn foil, SnO (Sn <sup>2+</sup> ) และ SnO <sub>2</sub> (Sn <sup>4+</sup> ) .....	112
ตารางที่ 4.13 ข้อมูลโลหะ Cr และ Mn ที่ระดับชั้นพลังงาน K (K-edge) ค่าพลังงานการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ขอบ (E <sub>0</sub> ) และสถานะออกซิเดชันของอะตอมในผลึกของโครงสร้างนาโน Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (M = Cr และ Mn) และสารประกอบ Cr และ Mn ที่ใช้อ้างอิงสถานะออกซิเดชัน.....	116
ตารางที่ 4.14 แสดงค่าความจุจำเพาะ (C <sub>s</sub> ) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> ที่เตรียมด้วยอุณหภูมิและเวลาของกระบวนการวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง ในอัตราความหนาแน่นกระแสต่างๆ .....	138
ตารางที่ 4.15 ค่าความจุจำเพาะ (C <sub>s</sub> ) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (M = Cr, Mn และ Mo) ที่เตรียมในอุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h ในอัตราความหนาแน่นกระแสต่างๆ .....	144
ตารางที่ 4.16 พื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของโครงสร้างนาโน SnO <sub>2</sub> และ Sn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (x = 0.05 – 0.20) .....	147

## สารบัญรูปภาพประกอบ

หน้า

รูปที่ 1.1 กราฟเรโกเน่แสดงการเปรียบเทียบระหว่างความหนาแน่นพลังงานกับความหนาแน่นกำลัง	2
รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึก SnO <sub>2</sub> เทตระโกนัล หนึ่งหน่วยเซลล์และหลายหน่วยเซลล์ สร้างขึ้นจากซอฟต์แวร์ Vesta	9
รูปที่ 2.2 การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างโลหะสังกะสีกับสารละลายของทองแดง	10
รูปที่ 2.3 ประเภทและวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยวดยิ่ง	12
รูปที่ 2.4 กลไกการกักเก็บประจุไฟฟ้าของ (a) ตัวเก็บประจุยวดยิ่งชนิด EDLCs และ (b) ตัวเก็บประจุยวดยิ่งชนิด PDCs	13
รูปที่ 2.5 ส่วนประกอบของอุปกรณ์ตัวเก็บประจุยวดยิ่ง	15
รูปที่ 2.6 ลักษณะการกระจายตัวของ (a) ประจุขณะที่กำลังอัดประจุ (b) เมื่ออัดประจุเต็ม และ (c) เมื่อมีการคายประจุ	15
รูปที่ 2.7 การจัดเรียงตัวของแมกเนติกโมเมนต์ภายในวัสดุ (a) แม่เหล็กไดอะ (b) แม่เหล็กพารา (c) แม่เหล็กเฟอร์โร และ (d) แม่เหล็กแอนติเฟอร์โร	17
รูปที่ 2.8 วงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ของวัสดุแม่เหล็ก	18
รูปที่ 2.9 การเกิดอันตรกิริยาแบบ bound magnetic polaron (BMP) โดยแทนสปินของโลหะแทรนซิชัน O แทนตำแหน่งของโลหะแทรนซิชันและ □ แทนช่องว่างของออกซิเจน	20
รูปที่ 2.10 กลไกของสารออกไซด์เจือแม่เหล็กของการเกิดกลไก superexchange	21
รูปที่ 2.11 กลไกของสารออกไซด์เจือแม่เหล็กของการเกิดกลไก double exchange	21
รูปที่ 2.12 กลไกการเกิด F-centre exchange	22
รูปที่ 2.13 (a) เครื่องไฮโดรเทอร์มอล และ (b) กระจกบอกเทพลอน	24
รูปที่ 2.14 วงปิดฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กเฟอร์โรของตัวอย่าง SnO <sub>2</sub> เจือ V ที่เตรียมด้วยการอบอ่อน 600 °C นาน 1 h และรูปแทรกแสดงส่วนของแม่เหล็กเฟอร์โรที่สนามแม่เหล็กต่ำ	25



**รูปที่ 2.15** รูปภาพ TEM ของตัวอย่าง  $\text{Sn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$  เผาซินเตอร์ที่ (a) 450 °C, (b) 800 °C และ (c) วงปิดฮิสเทอรีซิสขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอกที่อุณหภูมิ 300 K..... 26

**รูปที่ 2.16** ภาพถ่าย SEM (a)  $\text{SnO}_2$  (b)  $\text{Sn}_{0.982}\text{Cr}_{0.018}\text{O}_{2-\delta}$  (c) แสดงวงปิดฮิสเทอรีซิสของเส้นลวดนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2-\delta}$  ที่  $x = 0-0.072$  ที่อุณหภูมิห้อง (d) แสดงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของเส้นลวดนาโน  $\text{Sn}_{0.982}\text{Cr}_{0.018}\text{O}_{2-\delta}$  ..... 27

**รูปที่ 2.17** วงปิดฮิสเทอรีซิสที่อุณหภูมิห้องของตัวอย่าง (a)  $\text{SnO}_2$  (b) วงปิดฮิสเทอรีซิสที่การเจือ Mn 1% รูปแทรกด้านบนขวาเป็นของ  $\text{Sn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$  และรูปแทรกด้านล่างซ้ายแสดงวงปิดฮิสเทอรีซิสเมื่อลบสนามแม่เหล็กภายนอกจากเส้นโค้งของ  $\text{Sn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$  ที่อุณหภูมิห้อง ..... 27

**รูปที่ 2.18** (a) ภาพ SEM ของเส้นลวดนาโน  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$  (b) ภาพ TEM ของ  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$  (c) ภาพ HRTEM ของเส้นลวดนาโน  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$  (d) รูปแบบ SAED ของเส้นลวดนาโน  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$  และ (e) วงปิดฮิสเทอรีซิสของเส้นลวดนาโน  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ ..... 28

**รูปที่ 2.19** กราฟสนามแม่เหล็กเทียบกับโมเมนต์แม่เหล็กสำหรับอนุภาคนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ของ  $x =$  (a) 0.05 และ (b) 0.10 วัดที่อุณหภูมิ 5 K และรูปแทรกแสดงเส้นโค้งที่บริเวณสนามแม่เหล็กต่ำ ..... 29

**รูปที่ 2.20** กราฟ M-H ที่อุณหภูมิห้องของ (a) อนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  และ (b) อนุภาคนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05$  และ  $0.07$ ) ..... 29

**รูปที่ 2.21** กราฟ M-H ของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  แคลไซน์ที่ 400 °C และ 600 °C..... 30

**รูปที่ 2.22** (a) เส้นโค้ง M-H ที่อุณหภูมิห้องของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{SnO}_2$  เจือ Mn ที่ความเข้มข้นแตกต่าง (b) แมกนีไทเซชันที่บริเวณสนามแม่เหล็กภายนอกต่ำๆ..... 31

**รูปที่ 2.23** (a) รูปแบบ XRD ของการสังเคราะห์อนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่มีการอบอ่อนแตกต่าง และรูปภาพแทรกแสดงการเลื่อนไขของพีคระนาบ (110) ที่มีการอบอ่อน (b) วงปิดฮิสเทอรีซิสของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  nanoparticles ที่ 5 K ภาพแทรกแสดงวงปิดฮิสเทอรีซิสที่สนามแม่เหล็กภายนอกต่ำๆ ..... 31

**รูปที่ 2.24** ภาพ TEM, HRTEM วงปิดฮิสเทอรีซิสและสเปกตรัม EDX ของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  ..... 32

**รูปที่ 2.25** (a) สเปกตรัม PL และ (b) วงปิดฮิสเทอรีซิสของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือ Ni ที่ 2%, 4% และ 6%..... 33

- รูปที่ 2.26** กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง M-H ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub> เจือ Cr ที่ (a) 300 K และ (b) 10 K สำหรับรูปแทรก (a) แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าแมกนีไทเซชันเมื่อปริมาณการเจือ Cr เพิ่มขึ้น ..... 33
- รูปที่ 2.27** (a) สเปกตรัม PL และ (b) แสดงวงปิดฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub> เจือ Mn..... 34
- รูปที่ 2.28** เส้นโค้ง CV ของ (a) ขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> (b) ขั้วไฟฟ้าผสม Polyaniline/SnO<sub>2</sub> ที่อัตราสแกนแตกต่างกัน (c) เส้นโค้งการอัด-คายประจุของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> และ (d) ขั้วไฟฟ้าผสม Polyaniline /SnO<sub>2</sub> ที่ความหนาแน่นกระแส 5mA ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M..... 35
- รูปที่ 2.29** (a) เส้นโค้ง cyclic voltammetry ของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> ที่อัตราสแกนแตกต่างกัน ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M และ (b) กราฟการเปลี่ยนแปลงของค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> ที่มีการสแกนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M ..... 35
- รูปที่ 2.30** (a) เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้า SWCNTs@SnO<sub>2</sub> เทียบกับ SWCNTs (b) กราฟ CV ที่อัตราสแกนแตกต่างกันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M และ (c) กราฟแสดงค่าความจุเมื่อใช้งาน 800 รอบของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub>..... 36
- รูปที่ 2.31** (a) รูปแบบ XRD ของโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>: (x= 0.0-0.08) และ (b) เส้นโค้ง Cyclic voltammetry ของ SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub> เจือ Co และ (c) การพล็อตค่าความจุจำเพาะที่เป็นฟังก์ชันของอัตราการสแกน ..... 37
- รูปที่ 2.32** (a) เส้นโค้ง CV ของดอกไม้นาโน Ni/SnO<sub>2</sub> ที่อัตราสแกนที่แตกต่าง และ (b) ดอกไม้นาโน (aSnO<sub>2</sub>) และ Ni/SnO<sub>2</sub> (b40s) (c80s) (d120s) และ (eNi/Ti) ที่ความหนาแน่นกระแส 1 mAcm<sup>-2</sup> (c) เส้นโค้งการคายประจุของขั้วไฟฟ้า (d) ดอกไม้นาโน Ni/SnO<sub>2</sub> (80s) ที่ความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน..... 38
- รูปที่ 2.33** ภาพถ่าย SEM ของ (a) แผ่นแกรไฟต์ (Gr), (b) SnO<sub>2</sub> ลักษณะเกล็ดเลือดนาโน, (c) วัสดุคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>/แผ่นแกรไฟต์, (d) สเปกตรัม EDS (e) เส้นโค้ง CV ของคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>/แผ่นแกรไฟต์ที่อัตราสแกนที่แตกต่าง (f) การพล็อตเปรียบเทียบของค่าความจุจำเพาะของ SnO<sub>2</sub> ลักษณะเกล็ดเลือดนาโน และคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>/แผ่นแกรไฟต์ (g) เส้นโค้งกัลป์วานอสแตตชาร์จ-ดิสชาร์จของ SnO<sub>2</sub> ลักษณะเกล็ดเลือดนาโน และคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>/แผ่นแกรไฟต์ วัดที่ความหนาแน่นกระแส 2.0 A g<sup>-1</sup> และ (h) ค่าความจุจำเพาะเทียบกับวงรอบการใช้งานของ SnO<sub>2</sub> ลักษณะเกล็ดเลือดนาโน และคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>/แผ่นแกรไฟต์ ความหนาแน่นกระแส 5 A g<sup>-1</sup>..... 39

**รูปที่ 2.34** แผนภาพกลไกการเกิดของโครงสร้างทรงกลมจุลภาครูพรุน SnO<sub>2</sub>@C และภาพถ่าย FESEM ของตัวอย่างที่เตรียมตั้งต้น (a) SnO<sub>2</sub>@C-0, (b) SnO<sub>2</sub>@C-2, (c) SnO<sub>2</sub>@C-4, และ (d) SnO<sub>2</sub>@C-6 (e) เส้นโค้ง cyclic voltammetry ต่อประสิทธิภาพความจุของตัวอย่าง SnO<sub>2</sub>@C ที่เตรียมภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่าง (e) เส้นโค้ง CV ที่อัตราสแกน 2, 5, 10, 20 และ 50 mVs<sup>-1</sup> (f) ค่าความจุจำเพาะที่ประมาณจากเส้นโค้ง CV ของตัวอย่าง SnO<sub>2</sub>@C600-10 และ (g) แสดงการวัด GCD ต่อประสิทธิภาพความจุ (h) แสดงค่าความจุจำเพาะที่ประมาณจากการวัด GCD ของตัวอย่าง SnO<sub>2</sub>@C600-6..... 40

**รูปที่ 2.35** เส้นโค้ง CV ของทรงกลมกลวงของ (a) SnO<sub>2</sub> (b) SnO<sub>2</sub>@C ที่อัตราสแกนที่แตกต่าง และการทดสอบอัด-คายประจุของทรงกลมกลวง (c) SnO<sub>2</sub> และ (d) SnO<sub>2</sub>@C..... 41

**รูปที่ 2.36** ภาพถ่าย HRTEM (a และ b) อนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> (c and d) อนุภาคนาโนคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>/แกรไฟต์-a และแสดงกราฟ CV ของ (e) อนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> และวัสดุผสม (f) SnO<sub>2</sub>/แกรไฟต์-a (g) SnO<sub>2</sub>/แกรไฟต์-b และ (h) SnO<sub>2</sub>/แกรไฟต์-c ..... 42

**รูปที่ 2.37** (a) เส้นโค้ง CV และ (b) เส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> บนแผ่นแกรไฟต์ ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่าง ภาพแทรกแสดงค่าความจุจำเพาะประมาณจากเส้นโค้ง GCD..... 42

**รูปที่ 2.38** เส้นโค้ง CV ของ (a) แกรไฟต์, เส้นใย SnO<sub>2</sub>, วัสดุคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>@GNSs (b) ของตัวอย่างผสม SnO<sub>2</sub>@GNSs ที่อัตราสแกนแตกต่างและเส้นโค้งการอัด-คายประจุของ (c) GNSs และวัสดุผสม SnO<sub>2</sub>@GNSs และ (d) ตัวอย่างผสม SnO<sub>2</sub>@GNSs ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่าง ..... 43

**รูปที่ 2.39** ภาพถ่าย SEM ของ (a) SnO<sub>2</sub> (b) SnO<sub>2</sub> เจือ Sb (ภาพแทรก (a) และ (b) แสดงการวิเคราะห์ Rietveld refinements จากข้อมูล XRD (c) แสดงเส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> และ (d) SnO<sub>2</sub> เจือ Sb ที่ตกสะสมบน glassy carbon ที่อัตราสแกนแตกต่าง..... 44

**รูปที่ 2.40** (a-b) ภาพถ่าย FESEM ของ SnO<sub>2</sub>-rGO, (c) กราฟ CV ที่อัตราสแกนแตกต่าง (d) กราฟ GCD ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub>-rGO และ (e) วงรอบการใช้งานเมื่อมีการอัดและคายประจุไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง 5000 รอบ ..... 45

**รูปที่ 2.41** (a) ภาพถ่าย SEM, (b) ภาพถ่าย TEM, (c) กราฟเส้นโค้ง CV ที่อัตราสแกน 5 – 200 mV/s และ (d) กราฟการอัดและคายประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 1 – 20 A/g ของขั้วไฟฟ้าทรงกลมนาโน SnO<sub>2</sub> กลวง..... 46

รูปที่ 2.42 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ที่เงื่อนไขการเตรียม (a) pH = 2, (b) pH = 5, (c) pH = 7, (d) กราฟ CV ที่อัตราสแกน 50 mV/s, (e) การทดสอบการอัดและคายประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 A/g และ (f) การทดสอบเสถียรภาพการใช้งานซ้ำไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> (pH = 5) เมื่อมีการอัดและคายประจุผ่านไป 2000 รอบ..... 47

รูปที่ 3.1 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ..... 50

รูปที่ 3.2 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( M = V, Cr, Mn และ Mo ) ที่ x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15 และ 0.20 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล..... 51

รูปที่ 3.3 พิกการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แสดงตำแหน่งของ FWHM..... 52

รูปที่ 3.4 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ ..... 54

รูปที่ 3.5 ประเภทไอโซเทอมของการดูดซับของ IUPAC..... 55

รูปที่ 3.6 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K (K-edge absorption) ของอะตอมคอปเปอร์ (Cu) ..... 58

รูปที่ 3.7 โครงสร้างหลักของเครื่องไวเบรตติงแคมเบิลแมกนีโตเมตรี..... 59

รูปที่ 3.8 เซลล์ไฟฟ้าแบบสามขั้ว..... 60

รูปที่ 3.9 กราฟ CV ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 6 M..... 61

รูปที่ 3.10 กราฟ GCD การอัด – คายประจุไฟฟ้าของวัสดุในอุดมคติ เส้นกราฟสีแดงแสดงลักษณะการคายประจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิด EDLCs และเส้นกราฟสีดำเป็นลักษณะการคายประจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิด PDCs..... 62

รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h ..... 65

รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h..... 66

รูปที่ 4.3 โครงสร้างผลึกเทอร์อะโกนัลของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> (space group P4<sub>2</sub>/mnm) สร้างขึ้นจากซอฟต์แวร์ Vesta ที่ได้มาจากข้อมูลการวิเคราะห์ Rietveld refinement..... 67

รูปที่ 4.4 ขนาดผลึกของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h..... 67

**รูปที่ 4.5** รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01 - 0.05$ )  
 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h เมื่อ \* เป็นเฟส  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\Delta$  เป็นเฟส  $\text{VCl}_2$ ,  $\nabla$  เป็นเฟส  
 ของ SnO และ  $\blacklozenge$  เป็นเฟสของ  $\text{SnV}_3$ ..... 71

**รูปที่ 4.6** รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01 - 0.20$ )  
 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h..... 72

**รูปที่ 4.7** รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01 - 0.20$ )  
 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h เมื่อ \* เป็นเฟส  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ  $\nabla$  เป็นเฟส  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ... 73

**รูปที่ 4.8** รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01 - 0.20$ )  
 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h..... 74

**รูปที่ 4.9** แสดงขนาดผลึกของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ที่ความเข้มข้น  
 การเจือ  $x = 0.01 - 0.20$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h.... 75

**รูปที่ 4.10** ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของ  
 โครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h ..... 79

**รูปที่ 4.11** ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของ  
 โครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h..... 80

**รูปที่ 4.12** ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของ  
 โครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01-0.05$ ) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h..... 83

**รูปที่ 4.13** ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของ  
 โครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01-0.03$ )..... 84

**รูปที่ 4.14** ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของ  
 โครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01-0.05$ )..... 84

**รูปที่ 4.15** สเปกตรัม EDX ของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C  
 เป็นเวลา 24 h ..... 86

**รูปที่ 4.16** สเปกตรัม EDX ของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา  
 8 h - 20 h..... 86

รูปที่ 4.17 สเปกตรัม EDX ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ( $x = 0.01-0.05$ ) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h.....	88
รูปที่ 4.18 สเปกตรัม EDX ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ( $x = 0.01$ และ $0.03$ ) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h.....	88
รูปที่ 4.19 สเปกตรัม EDX ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ ( $x = 0.01-0.05$ ) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h.....	89
รูปที่ 4.20 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน $\text{SnO}_2$ สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h.....	91
รูปที่ 4.21 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน $\text{SnO}_2$ สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h.....	92
รูปที่ 4.22 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h.....	94
รูปที่ 4.23 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h.....	95
รูปที่ 4.24 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h.....	96
รูปที่ 4.25 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน $\text{SnO}_2$ สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h.....	99
รูปที่ 4.26 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน $\text{SnO}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h.....	99
รูปที่ 4.27 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และพลังงานโฟตอน ( $h\nu$ ) ของโครงสร้างนาโน $\text{SnO}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h.....	100
รูปที่ 4.28 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และพลังงานโฟตอน ( $h\nu$ ) ของโครงสร้างนาโน $\text{SnO}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h.....	100

รูปที่ 4.29 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h .....	103
รูปที่ 4.30 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h .....	104
รูปที่ 4.31 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h .....	104
รูปที่ 4.32 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ และพลังงานโฟตอน ( $hv$ ) ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h .....	105
รูปที่ 4.33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ และพลังงานโฟตอน ( $hv$ ) ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h .....	105
รูปที่ 4.34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ และพลังงานโฟตอน ( $hv$ ) ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h .....	106
รูปที่ 4.35 การพล็อตค่าช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ( $x = 0.00 - 0.20$ ).....	106
รูปที่ 4.36 แบบจำลอง (a) โครงสร้างของช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำ $\text{SnO}_2$ และ (b) เมื่อสารกึ่งตัวนำ $\text{SnO}_2$ ถูกเจือด้วยโลหะแทรนซิชัน [100].....	107
รูปที่ 4.37 สเปกตรัม XANES ของโลหะ Sn ในโครงสร้างนาโน $\text{SnO}_2$ สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C – 220 °C เป็นเวลา 24 h และสเปกตรัม XANES ของวัสดุมาตรฐาน Sn foil, SnO และ $\text{SnO}_2$ ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge).....	110
รูปที่ 4.38 สเปกตรัม XANES ของโลหะ Sn ในโครงสร้างนาโน $\text{SnO}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h – 20 h และสเปกตรัม XANES ของวัสดุมาตรฐาน Sn foil, SnO และ $\text{SnO}_2$ ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge) .....	111
รูปที่ 4.39 สเปกตรัม XANES ของโลหะ Cr ในโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h และสารมาตรฐาน Cr foil, $\text{CrPO}_4$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{CrO}_3$ และ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ที่ระดับชั้นพลังงาน K (K-edge).....	114

รูปที่ 4.40 สเปกตรัม XANES ของโลหะ Mn ในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h และสารมาตรฐาน Mn foil, MnO,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ  $\text{MnO}_2$  ที่ระดับชั้นพลังงาน K (K-edge) ..... 115

รูปที่ 4.41 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $M - H$ ) ที่อุณหภูมิห้องของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h ..... 117

รูปที่ 4.42 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $M - H$ ) ที่อุณหภูมิห้องของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h ..... 118

รูปที่ 4.43 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $M - H$ ) ที่อุณหภูมิห้องของ (a) โครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  (b) ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01$  และ  $0.03$ ) รูปแทรกด้านล่างขวาแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $M-H$  ที่บริเวณสนามแม่เหล็กต่ำๆ .... 121

รูปที่ 4.44 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $M - H$ ) ที่อุณหภูมิห้องของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x=0.03-0.20$ ) ที่สนามแม่เหล็กภายนอก  $\pm 15$  Oe รูปแทรกด้านบนซ้ายแสดงความสัมพันธ์ของ ( $M - H$ ) ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$  ..... 122

รูปที่ 4.45 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $M - H$ ) ที่อุณหภูมิห้องของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01-0.20$ ) ..... 122

รูปที่ 4.46 อันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนแบบ F-center ของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือด้วย Cr ..... 123

รูปที่ 4.47 อันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนแบบ double exchange ของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือ Cr ..... 123

รูปที่ 4.48 อันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนแบบ super exchange ของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือ Mn ..... 123

รูปที่ 4.49 กราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h ..... 126

รูปที่ 4.50 กราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h ..... 127



- รูปที่ 4.51** กราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ที่ (a) สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C – 220 °C เป็นเวลา 24 h และ (b) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h ที่อัตราการสแกน 10 mV/s..... 127
- รูปที่ 4.52** ค่าความจุจำเพาะจากพื้นที่ในกราฟ CV ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> (a) สังเคราะห์อุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h และ (b) สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h เมื่อเทียบกับอัตราการสแกนต่างๆ..... 128
- รูปที่ 4.53** แสดงวงปิด CV ของตัวอย่าง SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h และ (b) สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h เทียบกับวงปิดของแผ่นโพลีเมติกเกลเปลา ที่อัตราสแกน 10 mV/s..... 128
- รูปที่ 4.54** กราฟ CV ของโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s ..... 130
- รูปที่ 4.55** กราฟ CV ของโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s ..... 131
- รูปที่ 4.56** กราฟ CV ของโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>2</sub> สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s ..... 132
- รูปที่ 4.57** ค่าความจุจำเพาะจำเพาะ ( $C_s$ ) จากพื้นที่ในกราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน (a) Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, (b) Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> และ (c) Sn<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ที่อัตราสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s ..... 133
- รูปที่ 4.58** แสดงลักษณะการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 160 °C – 220 °C เป็นเวลา 24 h ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน (a) การคายประจุของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 A/g และ (b) ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g..... 136

- รูปที่ 4.59** ลักษณะการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน (a) การคายประจุของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่เวลาแตกต่างกัน ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 A/g และ (b) ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g..... 137
- รูปที่ 4.60** แสดงลักษณะการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> เมื่อ x = 0.01 - 0.20 ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g ..... 140
- รูปที่ 4.61** แสดงลักษณะการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> เมื่อ x = 0.01 - 0.20 ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g ..... 141
- รูปที่ 4.62** แสดงลักษณะการคายประจุ (discharge) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>2</sub> เมื่อ x = 0.01 - 0.20 ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g ..... 142
- รูปที่ 4.63** ลักษณะการคายประจุของขั้วไฟฟ้า (a) Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, (c) Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> และ (e) Sn<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน และค่าความจุจำเพาะ (C<sub>s</sub>) ของโครงสร้างนาโน (b) Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, (d) Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> และ (f) Sn<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ที่อัตราความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g ..... 143
- รูปที่ 4.64** ความจุจำเพาะของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่เวลา 24 h, 12 h, และ Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.01 - 0.20) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C หลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง 100 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 A/g..... 145
- รูปที่ 4.65** ไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ที่ (a) x = 0.00, (b) x = 0.05, (c) x = 0.10, (d) x = 0.15 และ (e) x = 0.20 สำหรับรูปแทรกแสดงการกระจายขนาดรูพรุนเฉลี่ยของโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>..... 148
- รูปที่ 4.66** กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงาน (E) กับความหนาแน่นกำลัง (P) (a) ขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และ (b) ขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Cr, Mn และ Mo) ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g เพื่อเปรียบเทียบประเภทของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานตามการพล็อตของเรโกเน่ ..... 149

### รายการสัญลักษณ์และคำย่อสำคัญ

$a, b$ และ $c$	ค่าคงที่แลตทิซ (Lattice parameter)
$B$	ความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BMP	Bound magnetic polaron
$C_s$	ความจุจำเพาะ (specific capacitance)
CV	Cyclic voltammetry
DMOs	สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก (Dilute magnetic oxides)
$D_{TEM}$	ขนาดอนุภาคที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM
$D_{XRD}$	ขนาดของผลึกที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD
$d_{hkl}$	ระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซ
$E$	ความหนาแน่นพลังงาน (Energy density)
EDLCs	ตัวเก็บประจุยวดยิ่งชนิดอิเล็กทริกดับเบิลเลเยอร์คาปาซิเตอร์ (Electric double layer capacitors)
EDX	Energy X-ray dispersive spectroscopy
$E_0$	ขอบการดูดกลืนพลังงานรังสีเอกซ์
$E_g$	ช่องว่างพลังงานแสง (Energy band gap)
FCE	F-center exchange
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
FWHM	ความกว้างที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงของยอดกราฟการเลี้ยวเบน
<b>GOF</b>	goodness of fit
GCD	Galvanostatic charge/discharge
$H$	สนามแม่เหล็กภายนอก
$H_c$	ค่าสนามแม่เหล็กกลับล้าง
HRTEM	ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยายสูง (High-resolution transmission electron microscopy)
$I$	ความหนาแน่นกระแสในการคายประจุ (Current density)
IUPAC	International union of pure and applied chemistry

JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standard
$L$	ความยาวของกล้อง TEM
$M$	แมกนีไทเซชัน (Magnetization)
$M_s$	แมกนีไทเซชันอิ่มตัว (Saturation magnetization)
$M_r$	ค่าแมกนีไทเซชันตกค้าง (Remanent)
$m$	มวลของวัสดุตัวอย่างภายในขั้วไฟฟ้า
NMP	N-methyl-2pyrrolidone
$n$	จำนวนเต็มหรือเศษส่วน
$P$	ความหนาแน่นกำลัง
PL	Photoluminescence
PDCs	ตัวเก็บประจุยวดยิ่งชนิดซูโด (Pseudocapacitors)
PVDF	Polvinlidene difluoride
$R$	ระยะจากจุดศูนย์กลาง (000) ถึงจุดที่เลี้ยวเบน (hkl)
$R_{wp}$	Residuals of the weighted pattern
$R_p$	Residuals of the pattern
SAED	การเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนบริเวณที่เลือกไว้ (Selected area electron diffraction)
$T$	ไอออนบวกของโลหะที่ไม่มีสมบัติเป็นแม่เหล็ก
$T_c$	อุณหภูมิคูรี
$t_d$	เวลาในการคายประจุ
$t_c$	เวลาที่ใช้การอัดประจุ
TEM	ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน 1 (Transmission electron microscopy)
$\Delta t$	เวลาในการคายประจุ
UV-vis	UV-vis spectroscopy
$V$	ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์
$\Delta V$	เป็นช่วงความต่างศักย์ที่สแกนในการวัดเส้นโค้ง CV
$V_0$	พื้นที่ว่างออกซิเจน
VSM	Vibrating sample magnetometer
XANES	X-ray absorption near edge structure

XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction)
$\alpha$	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง
$\mu$	ความสามารถในการซึมผ่านแม่เหล็ก (permeability)
$\kappa$	ความไวต่อสนามแม่เหล็กภายนอก (susceptibility)
$\varepsilon$	ค่าคงที่ได้อิเล็กทริก
$\theta$	มุมเลี้ยวเบน
$\nu$	ความถี่ของแสง
$v$	อัตราการสแกนในการวัดเส้นโค้ง CV
$\int Idv$	พื้นที่รอบเส้นโค้งเฉลี่ยของ CV
$\rho$	ความหนาแน่นของผลึก
$\eta\%$	Coulombic efficiency



รายการค่าคงตัวและตัวย่อของปริมาณต่างๆ

ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์	$\lambda_{XRD}$	0.15418 nm
ค่าคงที่ XRD	$k$	$0.89 \leq k \leq 1.00$
ความยาวคลื่นแสง	$\lambda_{UV-vis}$	200–800 nm
ค่าคงที่ของพลังค์	$h$	$6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
ดัชนีสำหรับโครงสร้างแถบพลังงาน	$n$	$\frac{1}{2}, 2$
1 อิเล็กตรอน โวลต์	$eV$	$1.60219 \times 10^{-19} \text{ J}$
Bohr radius	$a_0$	5.2918 Å

รายการตัวย่อหน่วยปริมาณต่างๆ

สัญลักษณ์หน่วย	ชื่อหน่วย	สัญลักษณ์หน่วย	ชื่อหน่วย
A	แอมแปร์	Å	อังสตรอม
mA	มิลลิแอมแปร์	s	วินาที
min	นาที	h	ชั่วโมง
mol	โมล	M	โมลาร์
m	เมตร	cm	เซนติเมตร
µm	ไมโครเมตร	nm	นาโนเมตร
g	กรัม	kg	กิโลกรัม
l	ลิตร	ml	มิลลิลิตร
°C	องศาเซลเซียส	K	เคลวิน
°	องศา	V	โวลต์
eV	อิเล็กตรอนโวลต์	emu/g	หน่วยแม่เหล็ก ในระบบ cgs
Oe	เออร์สเตด	F	ฟารัด
W	วัตต์	Wh	วัตต์ h

# บทที่ 1

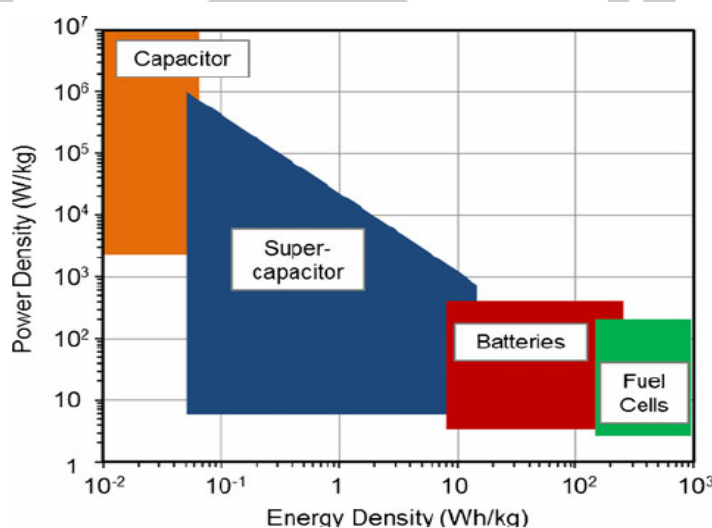
## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

พลังงานไฟฟ้า (electrical energy) เป็นสิ่งจำเป็นอย่างมากในการดำรงชีวิตของประชากรทั่วโลกและได้มีความต้องการใช้ที่เพิ่มสูงขึ้น จากอดีตจนถึงปัจจุบันกระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้าได้อาศัยแหล่งพลังงานจากธรรมชาติ อาทิเช่น ก๊าซธรรมชาติ น้ำมันดิบ และถ่านหิน เป็นต้น ซึ่งแหล่งพลังงานธรรมชาติดังกล่าวได้ลดปริมาณลงเรื่อยๆ และจะหมดลงไปอีกไม่กี่สิบปีข้างหน้า ยิ่งไปกว่านั้น การนำเชื้อเพลิงจากธรรมชาติเหล่านี้มาผลิตกระแสไฟฟ้าโดยกระบวนการเผาไหม้ก่อให้เกิดสภาวะเรือนกระจกขึ้น ส่งผลทำให้เกิดปัญหาภาวะโลกร้อน ซึ่งเป็นปัญหาใหญ่และสำคัญที่ทั่วโลกกำลังเผชิญ จากที่ได้กล่าวมาข้างต้นจึงทำให้นักวิจัย นักวิทยาศาสตร์ และวิศวกร ได้มองเห็นปัญหาในการผลิตกระแสไฟฟ้าจากแหล่งพลังงานธรรมชาติ จึงได้ให้ความสนใจคิดค้น และพัฒนากระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้าที่มาจากแหล่งพลังงานหมุนเวียนแทน เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ แม้กระทั่งความร้อนใต้พิภพ [1] ที่เป็นแหล่งพลังงานที่สะอาด ยั่งยืน เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และมีใช้ทั่วโลก แต่อย่างไรก็ตาม การที่จะนำพลังงานหมุนเวียนมาใช้งานจำเป็นต้องมีอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าไว้ใช้ในเวลาที่พลังงานไฟฟ้าลดเหลือน้อยหรือหมดไป

อุปกรณ์กักเก็บพลังงาน เช่น ตัวเก็บประจุยิ่งยวดยิ่ง (supercapacitors) ตัวเก็บประจุ (capacitors) แบตเตอรี่ (battery) และเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) อุปกรณ์กักเก็บพลังงานเหล่านี้เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่มีประสิทธิภาพสูง แต่เนื่องด้วยตัวกักเก็บพลังงานดังกล่าวยังมีประสิทธิภาพการใช้งานต่ำ ไม่คงทน ราคาแพง ไม่เพียงพอต่อความต้องการใช้งาน การกักเก็บพลังงานต่อหน่วยน้ำหนักได้ต่ำ อายุการใช้งานสั้น [2] และเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งยังไม่เป็นที่ต้องการของผู้บริโภคเท่าที่ควร จึงทำให้ตัวกักเก็บพลังงานเหล่านี้ได้รับความสนใจจากนักวิทยาศาสตร์ นักวิจัย วิศวกร พัฒนาตัวกักเก็บพลังงานให้มีการกักเก็บพลังงานสูง ประสิทธิภาพการใช้งานที่ดี อายุการใช้งานยาวนาน ราคาถูก และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยได้มุ่งเน้นไปที่ตัวกักเก็บพลังงานตัวเก็บประจุยิ่งยวด เนื่องจากมีค่าความจุ (capacitance) ที่สูงกว่าตัวเก็บพลังงานชนิดอื่นๆ ดังรูปที่ 1.1 เป็นการพล็อตกราฟเรโกเน่ (regone plot) เปรียบเทียบระหว่างความหนาแน่นพลังงาน ( $E$ ) กับความหนาแน่นกำลัง ( $P$ ) ซึ่งตัวเก็บประจุยิ่งยวดยังสามารถให้ความหนาแน่นพลังงานและกำลังได้มากกว่า

ชนิดอื่นๆ นอกจากนี้ตัวเก็บประจุวดยังมีอายุการใช้งานที่ยาวนานมากกว่าแบตเตอรี่ เนื่องด้วยการบรรจพลังงานแต่ละครั้ง ไม่ขึ้นอยู่กับจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (electrochemical reaction) แต่มีการใช้กลไกการเก็บพลังงานโดยอาศัยการดูดซับทางฟิสิกส์ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ [2] นอกจากนี้ตัวเก็บประจุวดยังสามารถอัดประจุให้เต็มและคายประจุได้ภายในเวลาที่รวดเร็ว [3] โดยส่วนที่สำคัญของอุปกรณ์ตัวเก็บพลังงานทางเคมีไฟฟ้านี้ คือวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์เก็บพลังงานจะขึ้นอยู่กับชนิดและสมบัติทางกายภาพและเคมีที่สามารถให้ความหนาแน่นพลังงานมากและความหนาแน่นกำลังที่สูง เพื่อประโยชน์ในการนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงานสำรองในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ยุคใหม่และอื่นๆ อีกมากมาย ดังนั้นในงานนี้มุ่งเน้นทำการศึกษาวสดุที่นำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้าให้สามารถบรรจพลังงานไฟฟ้าได้มาก ซึ่งมีหลากหลายวัสดุที่แตกต่างถูกนำมาศึกษาเป็นขั้วไฟฟ้า เช่น  $\text{RuO}_2$  [4],  $\text{IrO}_2$  [5],  $\text{MnO}_2$  [6], [7],  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [8], [9],  $\text{NiO}$  [10],  $\text{SnO}_2$  [6], [11], [12],  $\text{V}_2\text{O}_5$  [13] หรือ  $\text{MoO}_x$  [14] จากวัสดุโลหะออกไซด์  $\text{RuO}_2$  เป็นอีกหนึ่งวัสดุที่นิยมนำมาเป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าเนื่องจากข้อดีของ  $\text{RuO}_2$  ที่มีค่าความจุจำเพาะสูง  $\sim 1000 \text{ F/g}$  [15] แต่เนื่องด้วย  $\text{RuO}_2$  มีราคาแพงและค่อนข้างหายากกว่าโลหะออกไซด์อื่น อีกทั้งยังเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ด้วยเหตุนี้จึงมีความพยายามที่จะหาโลหะออกไซด์อื่นมาทดแทน ที่มีราคาถูก เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 1.1 กราฟเรโกเน่แสดงการเปรียบเทียบระหว่างความหนาแน่นพลังงานกับความหนาแน่นกำลัง [16]



ทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) เป็นวัสดุโลหะออกไซด์หนึ่งชนิดที่นิยมนำมาศึกษาเพื่อทดแทน  $\text{RuO}_2$  เนื่องจากมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ที่มีช่องว่างพลังงานกว้างและมีการนำไปใช้งานเป็นจำนวนมาก เช่น แก๊สเซนเซอร์ (gas sensor) ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง (transparent conductive electrodes) โซลาร์เซลล์ (solar cell) และอุปกรณ์ด้านสปินทรอนิกส์ (spintronics divide) [17] ซึ่ง  $\text{SnO}_2$  ดูเหมือนจะเป็นวัสดุที่มีแนวโน้มในการนำไปทำขั้วไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน เช่น แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนและตัวเก็บประจุยิ่งยวดเนื่องจากประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าที่ดีกว่า [18] ราคาถูก ไม่เป็นพิษ แม้ว่า  $\text{SnO}_2$  จะมีการตอบสนองที่ดีต่อความจุจำเพาะของตัวเก็บประจุยิ่งยวด แต่ยังมียข้อจำกัดในการนำไปใช้งานจริง เพราะการถ่ายโอนประจุไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ดีภายใน  $\text{SnO}_2$  และการนำไฟฟ้าที่ไม่ดี [19] เป็นทราบดีว่าสมบัติทางกายภาพและทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุจะขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่างของวัสดุ ดังนั้น ในการพัฒนาและแก้ปัญหาของวัสดุในกลุ่ม  $\text{SnO}_2$  ข้างต้นสามารถทำได้ด้วย การปรับปรุงและควบคุมลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยวิธีการสังเคราะห์  $\text{SnO}_2$  ที่แตกต่างให้มีลักษณะที่เหมาะสมในการนำไปใช้งาน เช่น เส้นลวดนาโน (nanowire) ท่อนาโน (nanotubes) เส้นใยนาโน (nanofiber) ทรงกลมนาโน (nanosphere) แท่งนาโน (nanorod) และดอกไม้นาโน (nanoflowers) เป็นต้น โดยลักษณะสัณฐานวิทยามีความสำคัญอย่างยิ่งต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ดี ซึ่งส่งเสริมประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าสำหรับการใช้งานในตัวเก็บประจุยิ่งยวดให้มีค่าความจุที่สูงขึ้น เนื่องจากสามารถให้ประจุไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มาแทรกตัวเข้าไปในพื้นที่ผิวหรือรูพรุนได้ จึงมีจุดที่มีการดึงดูดกันระหว่างประจุบวกและลบเพิ่มขึ้น [3] นอกจากนี้ การเจือโลหะแทรนซิชัน (Mn, Fe และ Ni) เข้าไปในวัสดุขั้วไฟฟ้าอาจไปปรับปรุงการถ่ายเทประจุ ส่งผลให้มีอัตราการแพร่ประจุไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้นระหว่างกระบวนการอัดและคายประจุมีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น ช่วยให้สมบัติการกักเก็บประจุไฟฟ้าและการนำไฟฟ้าของวัสดุขั้วไฟฟ้ามีประสิทธิภาพการใช้งานพร้อมกับการนำไฟฟ้าสูงขึ้น นับเป็นทางเลือกที่ดีในการปรับปรุงประสิทธิภาพวัสดุขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์ตัวเก็บประจุยิ่งยวดยิ่งไปกว่านั้น การเจือด้วยโลหะแทรนซิชัน (3d) เข้าไปในวัสดุ  $\text{SnO}_2$  ยังส่งผลให้แสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง (room-temperature ferromagnetism) หรือสูงกว่าอุณหภูมิห้อง ซึ่งการแสดงสมบัติทางแม่เหล็กเฟอร์โรของวัสดุทำให้มีศักยภาพในการนำไปใช้พัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ยุคใหม่ ด้านสปินทรอนิกส์ (spintronics) ที่ต้องอาศัยทั้งการพาประจุ

(electron charge) และสปินของอิเล็กตรอน (electron spin) ในเวลาเดียวกัน [20] ซึ่งสมบัติที่กล่าวมาสามารถนำไปใช้ประโยชน์อย่างมากในอุตสาหกรรมด้านอุปกรณ์กักเก็บพลังงานและด้านคอมพิวเตอร์ ตามลำดับ

ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นเตรียมโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) เมื่อปริมาณการเจือ  $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  และศึกษาสมบัติเคมีไฟฟ้า สมบัติทางแสง รวมถึงสมบัติทางแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องให้มีโครงสร้างผลึกที่มีความบริสุทธิ์ด้วยการใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นกระบวนการเตรียมในระบบปิดที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงอีกทั้งใช้อุณหภูมิในการเตรียมที่ต่ำ โดยผลิตภัณฑ์จะไม่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ (calcined) หรือกระบวนการซินเตอร์ (sinter) ทำให้ขนาดของตัวอย่างที่เตรียมมีขนาดสม่ำเสมอในระดับนาโนเมตร ยิ่งไปกว่านั้นยังเป็นการเพิ่มฟังก์ชันการนำไปใช้งานของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ที่ปริมาณการเจือ  $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  สำหรับใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์ตัวเก็บประจุวดยิ่งที่สามารถให้ความหนาแน่นพลังงานสูงและความหนาแน่นกำลังมาก เพื่อพัฒนาประสิทธิภาพสมบัติทางเคมีไฟฟ้าในตัวเก็บประจุวดยิ่งและระยะเวลาการใช้งานที่ยาวนานขึ้น รวมไปถึงอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ด้านสปินทรอนิกส์ โดยงานวิจัยนี้จะได้นำเสนอรายละเอียดของสมบัติโครงสร้าง ลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง สมบัติทางแม่เหล็ก รวมถึงสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคในการตรวจสอบต่างๆ ดังนี้ X-ray diffraction (XRD), Transmission electron microscopy (TEM), X-ray dispersive spectroscopy (EDX),  $\text{N}_2$  adsorption-desorption, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-vis spectroscopy (UV-vis), X-ray absorption near edge structure (XANES), Vibrating sample magnetometer (VSM), Cyclic voltammetry (CV) และ Galvanostatic charge/discharge (GCD)

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อศึกษาเงื่อนไขในการเตรียมโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
2. เพื่อศึกษาโครงสร้าง ขีดความสามารถในการเข้าแทนที่ไอออน Sn ด้วยไอออนโลหะทรานซิชัน และศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (V, Cr, Mn และ Mo)
3. เพื่อศึกษาสมบัติทางแสงของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = Cr, Mn และ Mo) ที่ความเข้มข้นการเจือที่แตกต่าง
4. เพื่อศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = Cr, Mn และ Mo) ที่ความเข้มข้นการเจือที่แตกต่าง
5. เพื่อศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = Cr, Mn และ Mo) ที่ความเข้มข้นการเจือที่แตกต่าง

## 1.3 ขอบเขตการศึกษา

1. เตรียมโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = V, Cr, Mn และ Mo) เมื่อปริมาณการเจือ  $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
2. ศึกษาโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD
3. ศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาค ลักษณะสัณฐาน และองค์ประกอบของธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค TEM และ EDX
4. ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับและคายก๊าซไนโตรเจน
5. ศึกษาพันธะและหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR
6. ศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-vis
7. ศึกษาสถานะออกซิเดชันด้วยเทคนิค XANES
8. ศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเทคนิค VSM
9. ศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV และ GCD

#### 1.4 สถานที่ทำโครงการ

1. หน่วยวิจัยวัสดุศาสตร์เชิงฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
2. Advanced Materials Physics Laboratories (AMP) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี สำหรับใช้ในการเตรียมตัวอย่าง  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) และตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า
3. ศูนย์เครื่องมือกลาง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม สำหรับใช้ตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD และศึกษาพันธะทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR
4. สถาบันแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) สถานีลำแสง 5.2 ใช้สำหรับการตรวจสอบสถานะออกซิเดชัน XANES
5. ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น สำหรับใช้ตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็กด้วยเทคนิค VSM

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถสังเคราะห์โครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) เมื่อปริมาณการเจือ  $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
2. เพื่อเป็นองค์ความรู้ในการนำไปใช้พัฒนาตัวไฟฟ้าเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของตัวเก็บประจุวดยิ่ง
3. สามารถเผยแพร่ผลงานในวารสารระดับชาติและระดับนานาชาติ

พูน ปณ ทิโต ชีเว

## บทที่ 2

### ปริทัศน์เอกสารข้อมูล

บทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และ Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = V, Cr, Mn และ Mo) ซึ่งมีเนื้อหาประกอบด้วยสมบัติทั่วไปของ SnO<sub>2</sub> ความรู้เกี่ยวกับสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ความรู้เกี่ยวกับอุปกรณ์กักเก็บพลังงานตัวนำยิ่งยวด และความรู้เกี่ยวกับสมบัติทางแม่เหล็ก นอกจากนี้ยังได้มีการรายงานผลงานวิจัยที่ผ่านมาของการเตรียมวัสดุ สมบัติทางแม่เหล็ก และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub> เจือด้วยโลหะแทรนซิชัน ซึ่งมีรายละเอียด ดังนี้

#### 2.1 สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก (Dilute Magnetic Oxides)

โดยทั่วไปสารประกอบออกไซด์เป็นสารประกอบที่เกิดจากธาตุออกซิเจนรวมตัวกับธาตุอื่น ๆ อาจเป็นธาตุโลหะหรือโลหะก็ได้เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ขึ้น สารประกอบออกไซด์จะเรียกตามจำนวนอะตอมของออกซิเจนที่เข้าทำปฏิกิริยา ที่จะเรียกตามตัวเลขในภาษากรีก ถ้าสารประกอบออกไซด์มีออกซิเจนเพียงหนึ่งตัว จะเรียกลสารประกอบนั้นว่า ออกไซด์หรือโมนอกไซด์ (oxide or monoxide) แต่ถ้ามีจำนวนอะตอมออกซิเจนสองตัวจะถูกเรียกว่า ไดออกไซด์ (dioxide) ทั่วไปแล้วสารประกอบออกไซด์เหล่านี้มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีความโปร่งแสงและมีช่องว่างพลังงานกว้าง แต่เมื่อใดก็ตามถ้าเกิดความบกพร่องขึ้นในโครงสร้าง (defect) สารประกอบออกไซด์เหล่านี้จะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าเช่นเดียวกับสารกึ่งตัวนำ ยิ่งไปกว่านั้นยังสามารถแสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้องได้ เมื่อถูกเจือด้วยไอออนบวกของโลหะแทรนซิชัน 3d ในปริมาณเปอร์เซ็นต์ (%) ต่ำ ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดของโมเมนต์แม่เหล็ก เรียกลสารประกอบออกไซด์เหล่านี้ว่า “สารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก” [20] โดยสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กมีสูตรทั่วไป ดังสมการที่ (2.1)



เมื่อ  $T$  คือ ไอออนบวกของโลหะที่ไม่มีสมบัติแม่เหล็ก  $M$  คือ ไอออนบวกของโลหะแทรนซิชัน 3d,  $x$  คือ ปริมาณการเจือด้วยไอออนบวกของโลหะแทรนซิชัน 3d และ  $n$  คือ จำนวนเต็มหรือเศษส่วน

วัสดุในกลุ่มของสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็ก เช่น ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O, SrTiO<sub>3</sub> และ KTaO<sub>3</sub> เป็นต้น ที่ได้เจือด้วยไอออนบวกของโลหะแทรนซิชัน 3d และ 4f โดยเป็นแหล่งกำเนิดของโมเมนต์แม่เหล็ก (V, Cr, Mn, Cu, และ Ni) ได้ถูกการศึกษาสภาพความเป็น

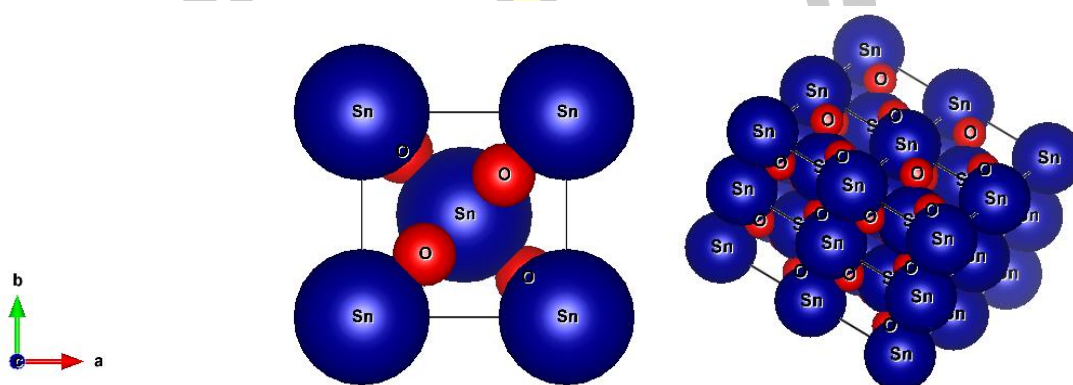
แม่เหล็กเฟอร์โรและอุนทอมิคูรีที่ประมาณอุนทอมิคูรีหรือสูงกว่าอุนทอมิคูรี ซึ่งการแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กของสารประกอบออกไซด์ มีสมบัติเหล่านี้ในวัสดุเดียวกันอาศัยทั้งประจุและสปินของอิเล็กตรอน ซึ่งประจุและสปินของอิเล็กตรอนในของแข็ง ได้เป็นฐานสำคัญสำหรับข้อมูลทางเทคโนโลยี ที่ได้นำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์แมกนีโต-อิเล็กทรอนิกส์ (magneto-electronic device) ที่ใช้สปินของอิเล็กตรอนวัสดุแม่เหล็ก ดังนั้นประจุและสปินของอิเล็กตรอนสามารถใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการทำงานของอุปกรณ์ ซึ่งสนามของสปินทรอนิกส์ที่ใช้กับสปินและประจุอิเล็กตรอน ทั้งคุณสมบัติสารกึ่งตัวนำและคุณสมบัติแม่เหล็ก สามารถทำได้ด้วยการเจือโลหะแทรนซิชันด้วยความเข้มข้นน้อยๆ

นอกจากนี้วัสดุสารประกอบออกไซด์ อาทิเช่น สารประกอบโลหะออกไซด์ ยังเหมาะสมนำไปใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าในตัวเก็บประจุยวดยิ่ง เนื่องด้วยวัสดุโลหะออกไซด์มีความจุจำเพาะและการนำไฟฟ้าที่สูง และความเหมาะสมสำหรับการประดิษฐ์ขั้วไฟฟ้าเพื่อมุ่งเน้นให้ตัวเก็บประจุยวดยิ่งมีความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังที่สูง ซึ่งการเพิ่มขึ้นของความจุจำเพาะสามารถทำได้ด้วยการปรับปรุงขนาดและสัณฐานของวัสดุขั้วไฟฟ้าให้มีพื้นที่ต่อปริมาตร และรูพรุนที่สูง เพื่อเพิ่มการแพร่ของอิเล็กโทรไลต์เข้าในวัสดุขั้วไฟฟ้า และยังปรับปรุงการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ให้สูงขึ้น นอกจากนี้การแนะนำการเพิ่มความจุจำเพาะของตัวเก็บประจุด้วยวิธีการเจือโลหะเข้าไปในโลหะออกไซด์ จะไปปรับปรุงการถ่ายเทประจุ ส่งผลให้มีอัตราการแพร่ของไอออนของอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้นระหว่างกระบวนการอัดและคายประจุมีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น ช่วยให้สมบัติการกักเก็บประจุและการนำไฟฟ้าของวัสดุขั้วไฟฟ้า ให้มีประสิทธิภาพการใช้งานพร้อมกับการนำไฟฟ้าสูงขึ้น

## 2.2 สมบัติเบื้องต้นของทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ )

ทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) เป็นออกไซด์ของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น โดยมีแถบช่องว่างพลังงานกว้าง ( $E_g \approx 3.97$  eV) [21] สมบัติที่น่าสนใจของ  $\text{SnO}_2$  ได้แก่ มีความโปร่งแสง สามารถนำไฟฟ้าได้เมื่อเกิดข้อบกพร่องขึ้นภายในโครงสร้าง และมีความไวเชิงเคมี (chemical sensibility) เป็นต้น ด้วยสมบัติเหล่านี้จึงทำให้  $\text{SnO}_2$  เป็นวัสดุที่มีความน่าสนใจสำหรับการนำไปใช้ในอุปกรณ์สปินทรอนิกส์ (spintronic) [22] และขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุยวดยิ่ง  $\text{SnO}_2$  มีระบบโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ เทตระโกนัล (tetragonal) ที่มี  $\text{Sn}^{4+}$  จัดเรียงตัวแบบ body center cubic มีเลขโคออร์ดิเนชัน

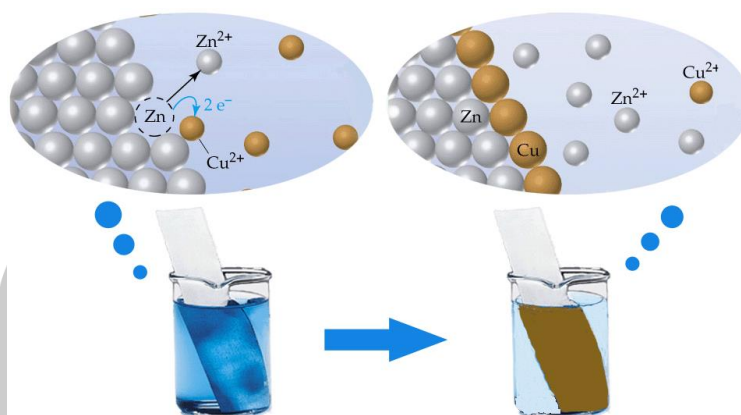
เท่ากับ 6 และอยู่ภายใต้สนามออกทระฮีดรอลของไอออน  $O^{2-}$  บรรจุอยู่ที่ตำแหน่งผิวหน้าของหน่วยเซลล์ 4 ไอออน และอยู่ภายในหน่วยเซลล์สองไอออน ดังรูปที่ 2.1 ซึ่ง  $SnO_2$  มีค่าคงที่แลตทิซ  $a=b=4.737 \text{ \AA}$  และ  $c=3.187 \text{ \AA}$  ซึ่งรัศมีไอออนของ  $Sn^{4+}$  เท่ากับ  $0.74 \text{ \AA}$  และ  $O^{2-}$  เท่ากับ  $1.35 \text{ \AA}$  มีน้ำหนักโมเลกุลเป็น  $150.71 \text{ gmol}^{-1}$  และผงตัวอย่าง  $SnO_2$  มีลักษณะสีขาว



รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึก  $SnO_2$  เทตระโกนัล หนึ่งหน่วยเซลล์และหลายหน่วยเซลล์ สร้างขึ้นจากซอฟต์แวร์ Vesta

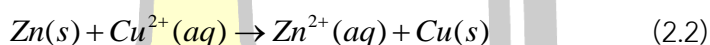
### 2.3 ความรู้ทั่วไปทางเคมีไฟฟ้า [23]

ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า เป็นความสัมพันธ์ระหว่างปฏิกิริยาเคมีและพลังงานไฟฟ้า โดยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าจะเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากสารหนึ่งไปยังสารหนึ่ง และเมื่อมีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนก็สามารถทำให้เกิดพลังงานไฟฟ้าได้ ในทางกลับกันพลังงานไฟฟ้าก็สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้เช่นกัน ปฏิกิริยาที่มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนนี้เรียกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) หรือปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (oxidation-reduction reaction) โดยจะเกิดสองปฏิกิริยาย่อยควบคู่กันไปเสมอ นั่นคือ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) และปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) ซึ่งปฏิกิริยารีดอกซ์ส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ อาทิเช่น การนำโลหะสังกะสี ( $Zn$ ) จุ่มลงไปนสารละลายของทองแดง ( $Cu^{2+}$ ) ดังรูปที่ 2.2

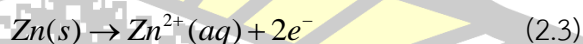


รูปที่ 2.2 การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างโลหะสังกะสีกับสารละลายของทองแดง [23]

ปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้น เป็นไปตามสมการ

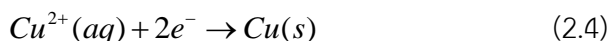


อิเล็กตรอนจะถูกถ่ายโอนจาก  $\text{Zn}$  ไปยัง  $\text{Cu}^{2+}$  ในสารละลายได้โดยตรง สิ่งที่สังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนก็คือ แผ่นสังกะสีจะกร่อน มีตะกอนของทองแดงเกิดขึ้นบนแผ่นสังกะสี และเมื่อตั้งทิ้งไว้ สารละลายสีฟ้าของ  $\text{Cu}^{2+}$  จะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นไม่มีสี โดยเกิดปฏิกิริยาย่อย หรือที่เรียกว่าครึ่งปฏิกิริยา (half-reaction) คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอน โดย  $\text{Zn}$  ให้อิเล็กตรอนแล้วกลายเป็น  $\text{Zn}^{2+}$



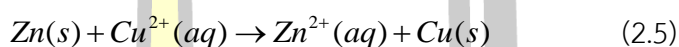
หากพิจารณาเลขออกซิเดชันของ  $\text{Zn}$  เมื่อให้อิเล็กตรอนแล้วมีเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้นจาก 0 เป็น +2 ปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงเป็นปฏิกิริยาที่มีการเพิ่มขึ้นของเลขออกซิเดชัน และอาจกล่าวได้ว่า สารที่สูญเสียอิเล็กตรอนและเลขออกซิเดชันเพิ่มขึ้น ( $\text{Zn}$ ) นี้ถูกออกซิไดซ์ ปฏิกิริยารีดักชัน เป็นปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอน โดย  $\text{Cu}^{2+}$  รับอิเล็กตรอนแล้วกลายเป็นอะตอมของ  $\text{Cu}$





$\text{Cu}^{2+}$  เมื่อรับอิเล็กตรอนแล้วมีเลขออกซิเดชันลดลงจาก +2 เป็น 0 ปฏิกิริยารีดักชันจึงเป็นปฏิกิริยาที่มีการลดลงของเลขออกซิเดชัน และอาจกล่าวได้ว่า สารที่รับอิเล็กตรอนและมีเลขออกซิเดชันลดลง ( $\text{Cu}^{2+}$ ) นี้ถูกรีดิวซ์

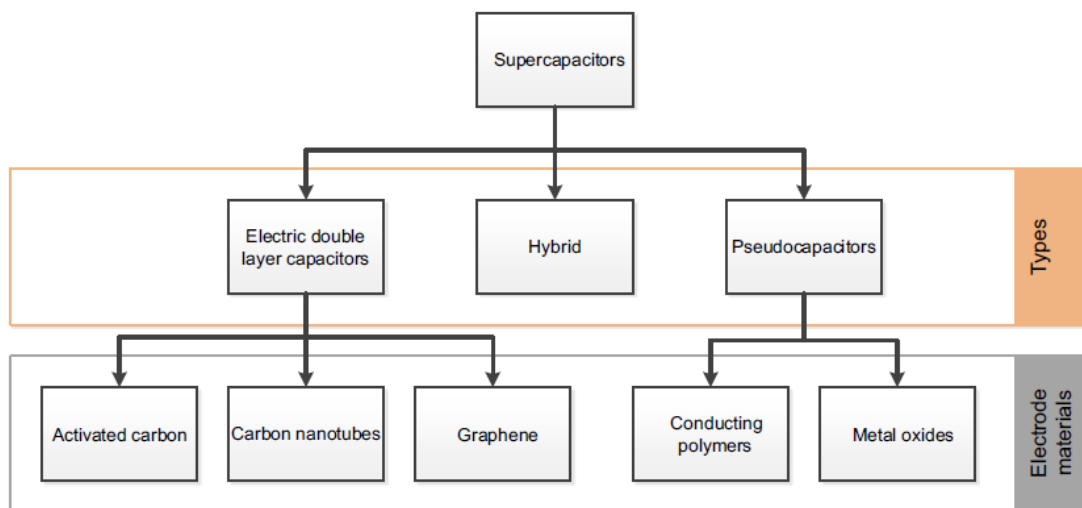
เมื่อรวมปฏิกิริยา (2.2) และ (2.3) จะได้ปฏิกิริยาดังสมการ



ปฏิกิริยา (2.5) นี้เรียกว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน หรือเรียกสั้น ๆ ว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ โดย  $\text{Zn}$  รีดิวซ์  $\text{Cu}^{2+}$  ให้เป็น  $\text{Cu}$  และ  $\text{Cu}^{2+}$  ออกซิไดซ์  $\text{Zn}$  ให้กลายเป็น  $\text{Zn}^{2+}$  หรืออาจกล่าวได้ว่า  $\text{Cu}^{2+}$  ถูกรีดิวซ์โดย  $\text{Zn}$  และ  $\text{Zn}^{2+}$  ถูกออกซิไดซ์โดย  $\text{Cu}^{2+}$  ซึ่ง  $\text{Zn}$  จึงเป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent) และ  $\text{Cu}^{2+}$  เป็นตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent)

#### 2.4 ตัวเก็บประจุยวดยิ่ง (Supercapacitors)

ตัวเก็บประจุยวดยิ่ง เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมาก โดยอุปกรณ์ชนิดนี้มีคุณสมบัติพิเศษตรงที่มีค่าความจุจำเพาะมากกว่าตัวเก็บพลังงานไฟฟ้าชนิดอื่นๆ ถึง 100-10,000 เท่า อีกทั้งยังสามารถอัดประจุให้เต็มได้ภายในเวลาที่รวดเร็วเพียง 1-10 s เมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน (Li ion battery) ซึ่งต้องใช้เวลาโดยเฉลี่ย 10-60 min [24] และการคายประจุก็สามารถทำได้ภายในเวลา 1 s เช่นกัน และจุดเด่นอีกประการของตัวเก็บประจุยวดยิ่ง คือ สามารถอัดและคายประจุได้ถึง 500,000 รอบ มากกว่าความสามารถของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนถึง 100 เท่า และมากกว่าแบตเตอรี่ชนิดตะกั่ว-กรด (lead-acid battery) 1,000-10,000 เท่า นอกจากนี้ ตัวเก็บประจุยวดยิ่งมีราคาต่อหน่วย kW ที่ต่ำ เมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน [25] และยังสามารถทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ แรงกระแทก และการสั่นสะเทือนได้ดีอีกด้วย [26] โดยตัวเก็บประจุยวดยิ่งสามารถแบ่งออกได้เป็นสามประเภทตามกลไกการกักเก็บพลังงาน ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ได้แก่ (I) ตัวเก็บประจุชนิดอิเล็กทริกดับเบิลเลเยอร์ (electric double layer capacitors, EDLCs) (II) ตัวเก็บประจุชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ (psudocapacitors, PDCs) และ (III) ตัวเก็บประจุชนิดไฮบริดคาปาซิเตอร์ (hybridcapacitors)



รูปที่ 2.3 ประเภทและวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุวดยิ่ง [27]

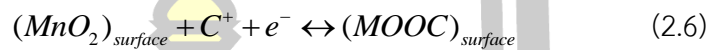
#### 2.4.1 ตัวเก็บประจุชนิดอิเล็กทริกดับเบิลเลเยอร์คาปาซิเตอร์ (EDLCs)

EDLCs สามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าโดยอาศัยหลักการทางไฟฟ้าสถิต (electrostatics) ระหว่างพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าและไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ภายหลังจากการแตกตัวจะถูกดูดซับไว้บนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า ดังรูปที่ 2.4(a) โดยส่วนใหญ่วัสดุที่นิยมนำมาใช้ทำ EDLCs ได้แก่ วัสดุคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูงเป็นขั้วไฟฟ้า เช่น activated carbon, carbide derived carbons (CDC), carbon nanotubes (CNT), mesoporous carbons [27], graphene [28], mesoporous carbons [27] เป็นต้น ซึ่งข้อดีของตัวเก็บประจุวดยิ่งชนิด EDLCs คือ มีเสถียรภาพสูงมาก แต่ยังมีข้อจำกัดในค่าความจุจำเพาะที่ต่ำและความหนาแน่นพลังงานต่ำ [27], [29]

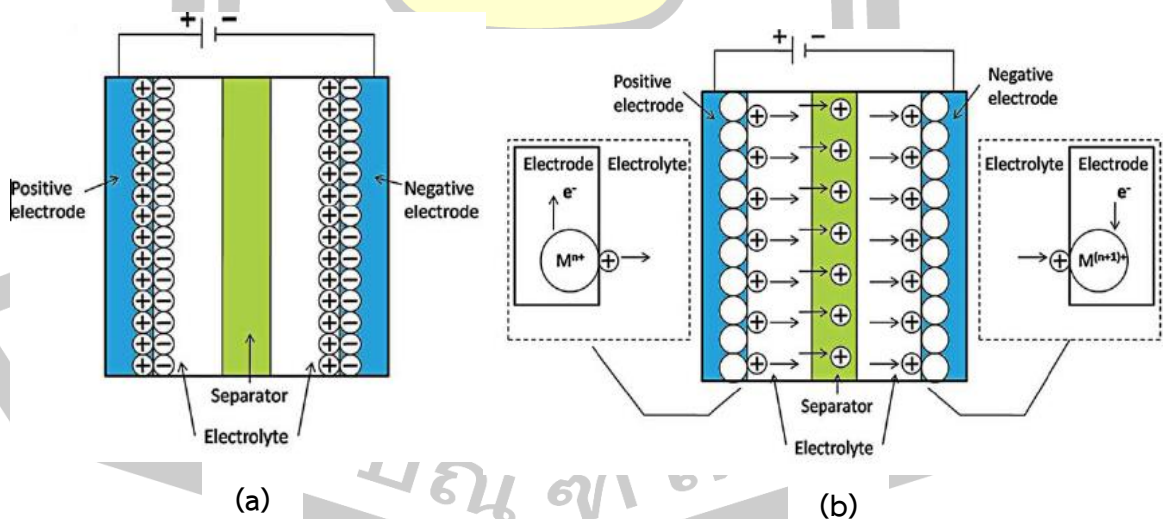
#### 2.4.2 ตัวเก็บประจุชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ (PDCs)

PDCs สามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมี หรือเรียกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) ระหว่างวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้ากับไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังรูปที่ 2.4(b) กล่าวคือวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าเกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน (เกิดการรับ-ถ่ายโอนอิเล็กตรอน) โดยส่วนใหญ่นิยมนำวัสดุที่มีเลขออกซิเดชันได้หลายสถานะเป็นขั้วไฟฟ้า ได้แก่ กลุ่มวัสดุออกไซด์  $\text{RuO}_2$  [4],  $\text{IrO}_2$  [5],  $\text{MnO}_2$  [6],[7],  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [8],[9],  $\text{NiO}$  [10],  $\text{SnO}_2$  [6], [11], [12],

$V_2O_5$  [13] หรือ  $MoO_x$  [14] กลุ่มพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้า (conductive polymer) ที่มีการนำไฟฟ้าสูง เช่น polypyrrole, polyaniline และ polythiophene ตัวเก็บประจุวดยิ่งชนิด PDCs มีข้อดีหลายประการ เช่น มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงและมีความหนาแน่นพลังงานสูง เป็นต้น แต่มีข้อจำกัดในด้านความเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้า เพราะเกิดการเสื่อมสภาพของขั้วไฟฟ้าเนื่องจากเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ในระหว่างกระบวนการอัดและคายประจุไฟฟ้า [27], [29] โดยกลไกการกักเก็บประจุไฟฟ้าที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างขั้วไฟฟ้าจากวัสดุ  $MnO_2$  กับไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ( $C^+ = H^+, Li^+, Na^+$  และ  $K^+$ ) [30] สามารถอธิบายได้ดังนี้



จากสมการ 2.5 จะเห็นว่า Mn มีการเปลี่ยนแปลงสถานะของเลขออกซิเดชันระหว่าง +4 และ +3 ซึ่งเกิดจากการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน (เกิดการรับ-ถ่ายโอนของอิเล็กตรอน) ระหว่างวัสดุที่ใช้ทำงานกับไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงสมบัติที่ดีอีกหนึ่งของวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุวดยิ่งชนิด PDCs คือสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะของเลขออกซิเดชันได้หลายสถานะ



รูปที่ 2.4 กลไกการกักเก็บประจุไฟฟ้าของ (a) ตัวเก็บประจุวดยิ่งชนิด EDLCs และ (b) ตัวเก็บประจุวดยิ่งชนิด PDCs [31]

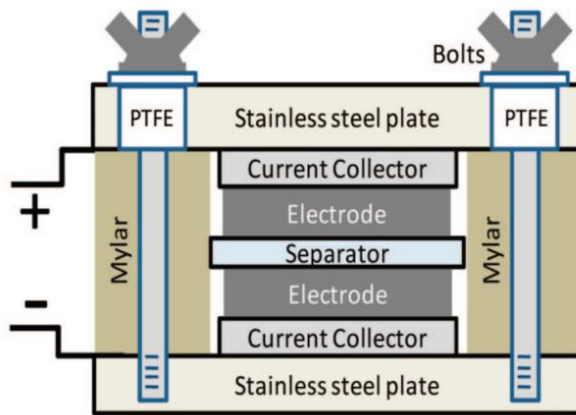
### 2.4.3 ตัวเก็บประจุยวดยิ่งชนิดไฮบริด

ตัวเก็บประจุชนิดนี้สามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าได้ทั้งชนิด EDLCs และ PDCs ที่สามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าผ่านกระบวนการไฟฟ้าสถิตและเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ตัวเก็บประจุยวดยิ่งชนิดนี้มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูง มีความหนาแน่นพลังงานและกำลังสูง รวมถึงเสถียรภาพของขั้วไฟฟ้าสูงกว่าชนิด PDCs แต่ยังคงแสดงความเสถียรของขั้วไฟฟ้าน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับชนิด EDLCs ด้วยข้อดีต่างๆ เหล่านี้จึงทำให้ตัวเก็บประจุยวดยิ่งชนิดไฮบริดได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก โดยทั่วไปนิยมใช้วัสดุนาโนคอมโพสิต (nano-composite) ระหว่างวัสดุคาร์บอนและวัสดุที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ เช่น วัสดุกลุ่มโลหะออกไซด์กับคาร์บอน ยกตัวอย่างเช่น  $\text{SnO}_2/\text{graphene}$  [32],  $\text{SnO}_2/\text{carbon}$  [11] เป็นต้น

### 2.5 องค์ประกอบของตัวเก็บประจุยวดยิ่ง

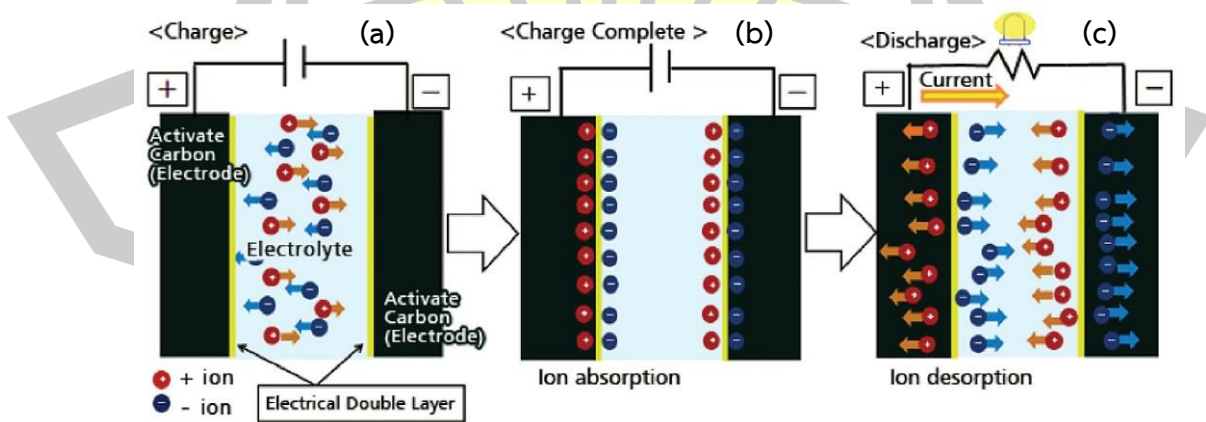
ตัวเก็บประจุยวดยิ่งมีส่วนประกอบหลักๆ ที่สำคัญ ดังรูปที่ 2.5 ได้แก่

1. ขั้วไฟฟ้าบวกและลบ (electrode) ที่ทำมาจากวัสดุที่สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้สูง ซึ่งมักทำด้วยคาร์บอน (carbon) ที่มีพื้นที่ผิวสูง มีรูพรุนจำนวนมาก เช่น activated carbon
2. แผ่นกั้นระหว่างขั้ว (separator) ส่วนใหญ่จะต้องดูดซับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้ ไม่สามารถนำไฟฟ้า ซึ่งสามารถให้อิออนของวัสดุสามารถผ่านได้ เช่น กระดาษใย และพอลิโพรพิลีน
3. ตัวรับกระแส (current collectors) ต้องนำไฟฟ้าได้ดี ราคาถูก เช่น กราไฟต์ เป็นต้น
4. ฉนวนป้องกันการรั่วซึมของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เช่น ไมลาร์ (mylar) เป็นต้น
5. สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) ซึ่งมักจะเป็น acetonitrile หรือ polycarbonate
6. แผ่นโลหะนำไฟฟ้า หุ้มส่วนประกอบต่างๆ เช่น เหล็กกล้าที่ไม่เป็นสนิม (stainless steel)



รูปที่ 2.5 ส่วนประกอบของอุปกรณ์ตัวเก็บประจุวดยิ่ง [28]

เมื่อให้ความต่างศักย์หรือกระแสไฟฟ้ากับขั้วไฟฟ้า ทำให้ประจุบวกที่อยู่ภายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ถูกดึงดูดเข้าหาขั้วลบของตัวเก็บประจุวดยิ่งและประจุที่เป็นลบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ก็ถูกดึงดูดไปที่ขั้วบวก ซึ่งการใช้วัสดุที่มีพื้นที่ผิวและปริมาณรูพรุนสูงเป็นขั้วไฟฟ้า จะทำให้เพิ่มพื้นที่ในการกักเก็บประจุ เนื่องจากประจุของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถที่จะเข้าไปแทรกตัวเข้าไปในรูพรุนได้ จึงมีจุดที่มีการดึงดูดกันระหว่างประจุบวกและลบเพิ่มขึ้น ตัวเก็บประจุวดยิ่งจึงเป็นเสมือนกับการนำตัวเก็บประจุแบบธรรมดา (capacitor) ขนาดเล็กมารวมเข้าด้วยกันจำนวนมาก ดังรูปที่ 2.6 ซึ่งแสดงการกระจายตัวของประจุภายในตัวเก็บประจุวดยิ่งขณะอัดประจุ เมื่ออัดประจุจนเต็ม และขณะที่มีการคายประจุ



รูปที่ 2.6 ลักษณะการกระจายตัวของ (a) ประจุขณะที่กำลังอัดประจุ (b) เมื่ออัดประจุเต็ม และ (c) เมื่อมีการคายประจุ [33]

## 2.6 สมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุ

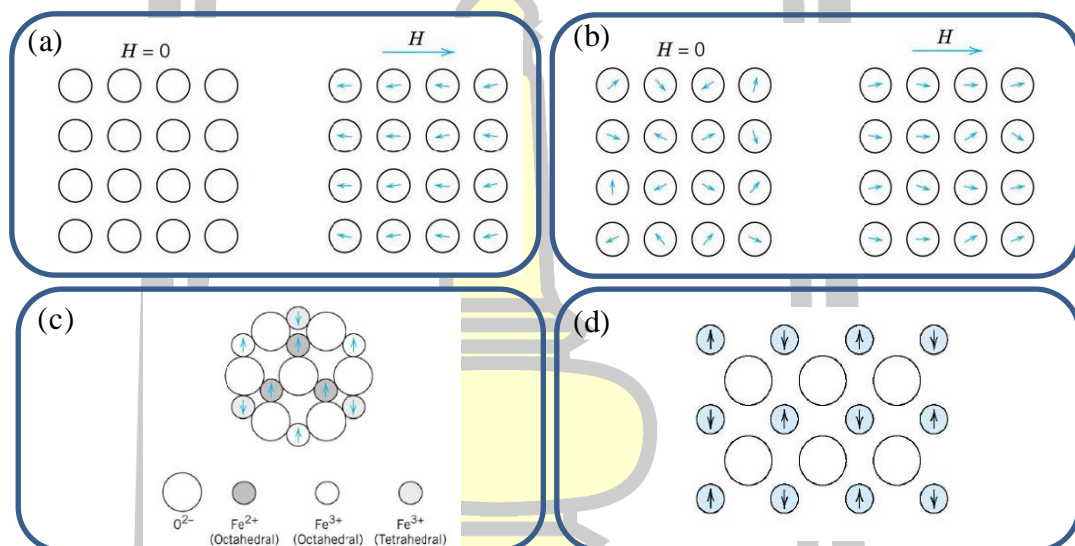
สภาพแม่เหล็กเป็นสมบัติของสสารที่เป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส และการหมุนรอบตัวเอง (สปิน) ของอิเล็กตรอนแต่ละตัวของอนุภาค การหมุนรอบตัวเองของอิเล็กตรอนแต่ละตัวทำให้เกิดสนามแม่เหล็กขึ้นมารอบๆ โดยในวัสดุจะประกอบด้วยอะตอมหลายๆ อะตอมทำให้สนามแม่เหล็กของอิเล็กตรอนหนึ่งตัวถูกลบล้างโดยสนามแม่เหล็กที่มีทิศทางตรงกันข้ามที่มาจากอิเล็กตรอนตัวอื่นๆ โมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมจะเกี่ยวข้องกับสปินของอิเล็กตรอน ซึ่งในการตรวจสอบทางแม่เหล็กมีการให้สนามแม่เหล็กภายนอก ( $H$ ) กับวัสดุ และทำการวัดค่าแมกนีไทเซชัน ( $M$ ) ที่มีการเหนี่ยวนำจากสนามแม่เหล็กภายนอก การเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็ก ( $B$ ) ในวัสดุสามารถอธิบายได้ด้วย สมการที่ (2.7)

$$B = H + 4\pi M \quad (2.7)$$

เมื่อความไวต่อสนามแม่เหล็กภายนอก (susceptibility) ( $\chi = M / H$ ) และความสามารถในการซึมผ่าน (permeability) ( $\mu = B / H$ ) เป็นสองปริมาณที่เกี่ยวข้องกับแมกนีไทเซชันและการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็ก ขณะที่ความไวต่อสนามแม่เหล็กเป็นตัวบ่งชี้ที่เพิ่มขึ้นในเวลาที่เกิดจากโมเมนต์แม่เหล็กด้วยสนามแม่เหล็กภายนอกและความสามารถในการซึมผ่านเกี่ยวข้องกับการเพิ่มในฟลักซ์แม่เหล็กที่เกิดจากการปรากฏตัวของวัสดุแม่เหล็ก

ในการจำแนกพฤติกรรมแม่เหล็กสามารถใช้การจัดเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กได้ ซึ่งสภาพความเป็นแม่เหล็กไดอา (diamagnetism) เป็นสภาพที่ไม่มีสภาพแม่เหล็ก เนื่องจากการหักล้างกันของคู่อิเล็กตรอน สภาพแม่เหล็กไดอานี้มีแมกนีไทเซชันเป็นศูนย์ ( $M = 0$ ) ที่สนามแม่เหล็กภายนอกเป็นศูนย์ และมีความไวต่อสนามแม่เหล็กภายนอกติดลบ ( $\kappa < 0$ ) เมื่อวัสดุแม่เหล็กไดอานี้อยู่ภายใต้สนามแม่เหล็ก โมเมนต์แม่เหล็กมีการเรียงตัวไปในทิศทางตรงกันข้ามกับทิศทางของสนามแม่เหล็กภายนอกที่ให้เข้าไป ดังรูปที่ 2.7(a) วัสดุประเภทนี้ไม่สามารถรักษาสภาพความเป็นแม่เหล็กไว้ได้ถ้าไม่มีสนามแม่เหล็กมากระทำ สภาพความเป็นแม่เหล็กพารา (paramagnetism) เป็นสภาพความเป็นแม่เหล็กที่มีความไวต่อสนามแม่เหล็กภายนอกเป็นบวก เมื่อวัสดุแม่เหล็กพาราไม่ได้อยู่ภายใต้สนามแม่เหล็กภายนอก โมเมนต์แม่เหล็กจะมีการจัดเรียงตัวอิสระและเกิดการหักล้างกันของแต่ละอะตอม ดังรูปที่ 2.7(b) ส่งผลทำให้แมกนีไทเซชันมีค่าเป็นศูนย์ เมื่อวัสดุแม่เหล็กพาราอยู่ภายใต้

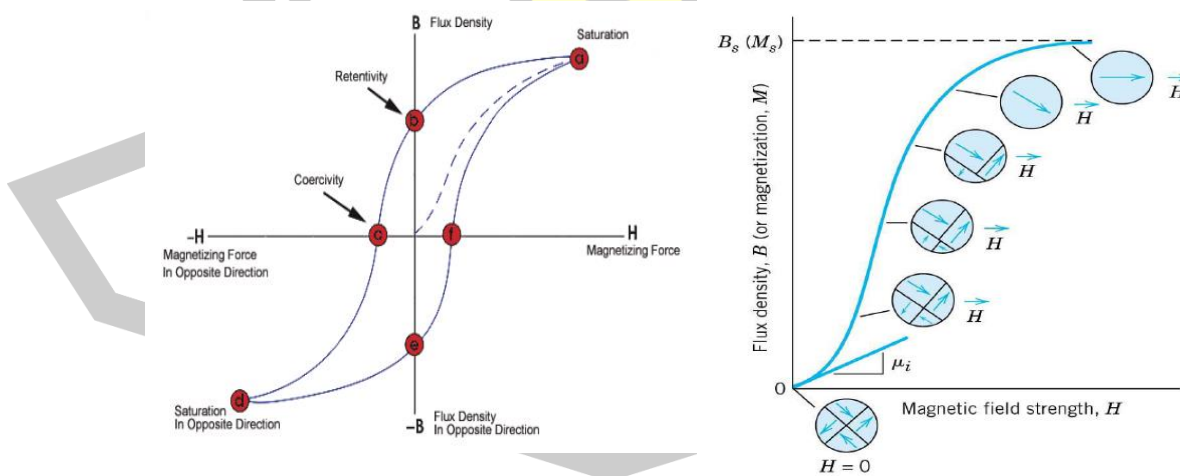
สนามแม่เหล็กภายนอก โมเมนต์แม่เหล็กของแต่ละอะตอมมีแนวโน้มจัดเรียงตัวไปตามทิศทางสนามแม่เหล็กภายนอก สภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์ไร (ferrimagnetism) ประกอบด้วยอะตอมที่มีโมเมนต์แม่เหล็กจัดเรียงตัวในทิศทางตรงข้ามกันคล้ายกับสภาพความเป็นแม่เหล็กแอนติเฟอร์ไร ซึ่งโมเมนต์แม่เหล็กที่มีทิศทางตรงข้ามไม่เท่ากัน ดังรูปที่ 2.7(c) ส่งผลทำให้แมกนีไทเซชันรวมไม่เป็นศูนย์ สภาพความเป็นแม่เหล็กแอนติเฟอร์ไร (anti-ferromagnetism) เป็นสภาพแม่เหล็กที่มีโมเมนต์แม่เหล็กที่มีขนาดเท่ากันและจัดเรียงตัวในทิศทางตรงข้ามกัน ดังรูปที่ 2.7(d) ทำให้แมกนีไทเซชันรวมเป็นศูนย์ ( $M = 0$ ) [34]



รูปที่ 2.7 การจัดเรียงตัวของแมกเนติกโมเมนต์ภายในวัสดุ (a) แม่เหล็กไดอะ (b) แม่เหล็กพารา (c) แม่เหล็กเฟอร์ไร และ (d) แม่เหล็กแอนติเฟอร์ไร [34]

สภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์ไร (ferromagnetism) เป็นสภาพแม่เหล็กถาวรที่มีโมเมนต์แม่เหล็กของโดเมนมีการจัดเรียงไปตามทิศทางสนามแม่เหล็กภายนอก ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของแมกนีไทเซชันกับสนามแม่เหล็กภายนอกของวัสดุสามารถใช้งานปิดฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) อธิบายการเปลี่ยนแปลง ซึ่งจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก ( $B$ ) กับความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H$ ) เมื่อพิจารณาถึงผลของการใช้สนามแม่เหล็กภายนอกต่อการเหนี่ยวนำแม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็กในระหว่างการทำให้เกิดสภาวะแม่เหล็ก (magnetization) และ

ทำให้หมดสภาวะแม่เหล็ก (demagnetization) ซึ่งผลปรากฏว่าสามารถเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเหนี่ยวนำแม่เหล็กกับสนามแม่เหล็กภายนอก ดังรูปที่ 2.8(a) จากรูปจะเห็นได้ว่าเมื่อใส่สนามแม่เหล็กเข้าไปในวัสดุแม่เหล็กเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าการเหนี่ยวนำแม่เหล็กเพิ่มขึ้นจากค่าศูนย์ตามเส้นปะโค้ง จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation induction) ที่จุด a เมื่อลดสนามแม่เหล็กภายนอกลงจนถึงศูนย์ เส้นโค้งที่แสดงปริมาณการเหนี่ยวนำแม่เหล็กจะไม่กลับมาตามแนวเส้นโค้งเดิม แต่เปลี่ยนแปลงตามแนวเส้นโค้ง ab ใหม่ ซึ่งจะสังเกตเห็นได้ว่าวัสดุจะยังคงแสดงสภาวะแม่เหล็กอยู่แม้จะเอาสนามแม่เหล็กภายนอกออก ( $H = 0$ ) แล้วก็ตาม โดยแสดงการเหนี่ยวนำแม่เหล็กเท่ากับ  $M_r$  (จุด b) ซึ่งเรียกว่า Remanent induction ค่าการเหนี่ยวนำแม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็กจะลดลงเป็นศูนย์หรือหมดสภาวะแม่เหล็กอีกครั้ง เมื่อทำการใส่แม่เหล็กในทิศทางตรงข้ามในปริมาณความเข้มเท่ากับ  $H_c$  (จุด c) ถูกเรียกว่าค่าสนามแม่เหล็กกลับล้าง (coercive force) ถ้าให้สนามแม่เหล็กกลับทิศทางให้ติดลบมากขึ้น ก็จะทำให้วัสดุมีค่าการเหนี่ยวนำแม่เหล็กเพิ่มขึ้นตามเส้นโค้ง cd ในทิศทางตรงข้ามจากเดิมและจะอิ่มตัวที่จุด d เมื่อหยุดให้สนามแม่เหล็กกลับทิศทางนี้ ค่าการเหนี่ยวนำแม่เหล็กก็จะเปลี่ยนแปลงตามแนวเส้นโค้ง de และเมื่อเพิ่มสนามแม่เหล็กเข้าไปอีก เส้นโค้งการเหนี่ยวนำแม่เหล็กกับสนามแม่เหล็ก ( $B-H$  curve) จะดำเนินตามแนว efa ได้วง (loop) ที่สมบูรณ์ครบหนึ่งรอบ ซึ่งถูกเรียกว่าวงปิดฮิสเทอรีซิส พื้นที่ภายในทั้งหมดของลูประจะแสดงถึงพลังงานที่ต้องสูญเสียเพื่อใช้ในการทำให้โลหะแสดงสภาวะแม่เหล็กหรือทำให้สภาวะแม่เหล็กนั้นหมดไป [35]



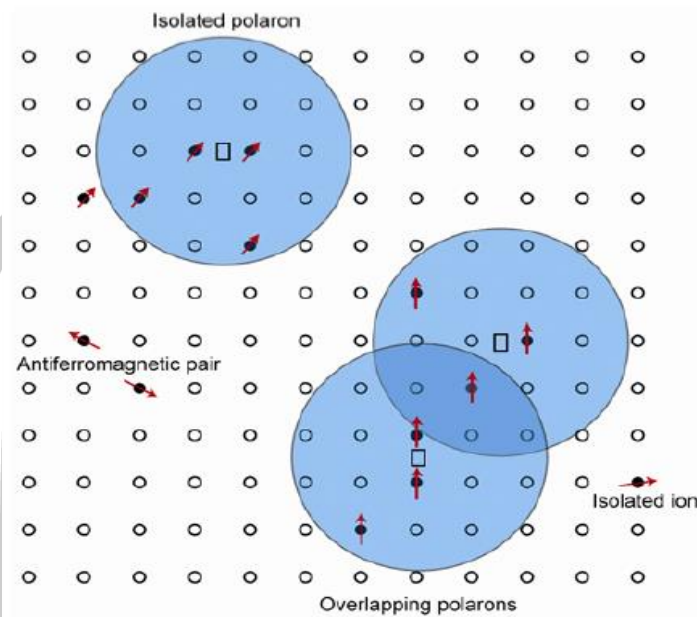
รูปที่ 2.8 วงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ของวัสดุแม่เหล็ก[34],[35]



## 2.7 กลไกที่ใช้อธิบายความเป็นแม่เหล็กในสารประกอบออกไซด์

การแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กของสารประกอบออกไซด์ที่ซับซ้อน เมื่อเจือด้วยโลหะแทรนซิชันโดยการสมมติว่าไอออนของโลหะแทรนซิชันมีการกระจายตัวแบบสุ่ม (random) ในสารประกอบออกไซด์ และแบ่งไอออนของโลหะแทรนซิชันออกเป็น 3 ส่วนย่อย ส่วนแรกเป็นส่วนที่ไอออนแยกออกมาไกลมากจากส่วนอื่น ดังนั้นสปินของไอออนจึงเป็นอิสระต่อกันโดยสิ้นเชิง จึงมีอิเล็กตรอนเดี่ยวทำให้แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กแบบพารา ส่วนที่สองไอออนจะแยกออกมาจากไอออนตัวอื่นด้วยระยะที่น้อยกว่าประกอบกับเกิดความไม่สมบูรณ์ทางโครงสร้าง เช่นการเกิดช่องว่างของออกซิเจน เนื่องจากกระบวนการทางความร้อนและบรรยากาศที่ใช้ในการเผา ส่งผลทำให้เกิดอันตรกิริยาแบบ Bound magnetic polaron (BMP) [36] ซึ่งเป็นอันตรกิริยาที่มีช่องว่างของออกซิเจนเป็นตัวกลางในการเกิดการคู่ควบกันแบบแม่เหล็กเฟอร์โรโดยเฉพาะสารประกอบออกไซด์เมื่ออยู่ในสถานะอุณหภูมิของกระบวนการเผาจะทำให้มีช่องว่างของออกซิเจนเกิดขึ้นที่ผิวหน้าในโครงสร้างได้ง่าย ดังนั้นช่องว่างของออกซิเจนจึงมีบทบาทที่สำคัญในการแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรของสารที่เตรียมได้ ถ้าช่องว่างของออกซิเจนมีปริมาณที่มากกว่า percolation threshold จะเกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างไอออนของตัวเจือ (dopant) ที่อยู่ใกล้กันและถ้าสปินมีทิศทางเดียวกันโดยผ่านช่องว่างของออกซิเจน แล้วเกิดการคู่ควบกันแบบเฟอร์โรแมกเนติกส่งผลให้แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โรออกมา และส่วนที่สามไอออนของโลหะแทรนซิชันบางไอออนที่อยู่ใกล้กันที่สุดเกิดการแลกเปลี่ยนกันของอิเล็กตรอนระหว่างคู่ของไอออน โดยผ่านทางไอออนของออกซิเจน เรียกอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนแบบนี้ว่า superexchange ทำให้สารแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบแอนติเฟอร์โร ดังรูปที่ 2.9

พหุ ประถม วิชา

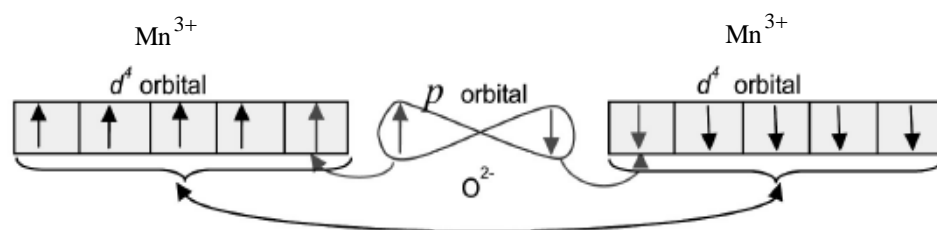


รูปที่ 2.9 การเกิดอันตรกิริยาแบบ bound magnetic polaron (BMP) โดยแทนสปินของโลหะทรานซิชัน  $\circ$  แทนตำแหน่งของโลหะทรานซิชันและ  $\square$  แทนช่องว่างของออกซิเจน [36]

### 2.7.1. อันตรกิริยาแบบ Superexchange และ Double exchange [37]

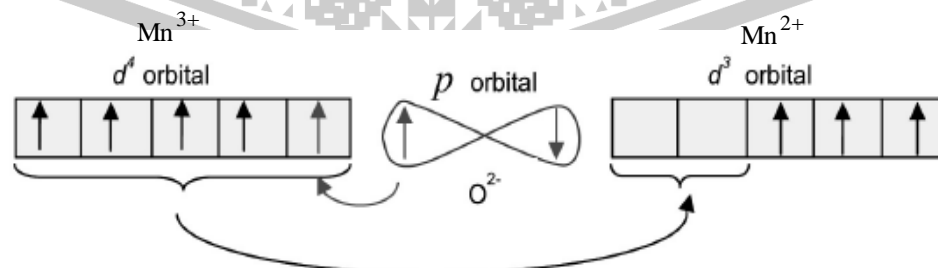
ในบางสถานะของสารประกอบออกไซด์จะแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กได้นั้น เกิดขึ้นด้วยกลไกการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่เรียกว่า superexchange เกิดขึ้นในกรณีที่มีไอออนของโลหะ 2 ตัวที่เป็นแม่เหล็กและอยู่ใกล้กันที่สุดโดยมีไอออนของสารที่ไม่เป็นแม่เหล็กในกรณีนี้คือออกซิเจนสร้างพันธะเชื่อมโยงไอออนของโลหะทั้งสองไว้ โดยไอออนของโลหะทั้งสองตัวนั้นต้องมีจำนวนประจุของไอออนที่เท่ากันซึ่งเกิดขึ้นเมื่อไอออนโลหะทรานซิชันสองไอออนที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเกิดอันตรกิริยาต่อกันโดยผ่านออกซิเจน ซึ่งสมบัติทางแม่เหล็กของสารประกอบเกิดเนื่องจากมีอันตรกิริยาทางแม่เหล็ก (magnetic interactions) เกิดขึ้นระหว่างไอออนพิจารณากรณีที่มีการเกิดพันธะระหว่าง d ออร์บิทัลของโลหะที่มีอิเล็กตรอนเดียวกับ p ออร์บิทัลของออกซิเจน ดังรูปที่ 2.10 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) ดังนั้นจึงทำให้ อิเล็กตรอนเดี่ยวใน d ออร์บิทัลของโลหะด้านขวามีสปินตรงกันข้ามกับอิเล็กตรอนเดี่ยวใน d ออร์บิทัลของโลหะด้านซ้าย กล่าวคือ ไอออนโลหะทั้งสองเชื่อมกันแบบแอนติเฟอร์โรแมกเนติก ในตัวอย่างนี้ไอออนโลหะทั้งสองเหมือนกัน กลไกโดยทั่วไปที่เกี่ยวข้องกับออร์บิทัลของออกซิเจน ที่เป็นตัวกลางในการคู่ควบระหว่างอิเล็กตรอนของโลหะจะเรียกว่า เป็นการเกิด superexchange และทำให้เกิดสมบัติทางแม่เหล็กที่เป็นแบบแอนติเฟอร์โรจีน



รูปที่ 2.10 กลไกของสารออกไซด์เจือแม่เหล็กของการเกิดกลไก superexchange [37]

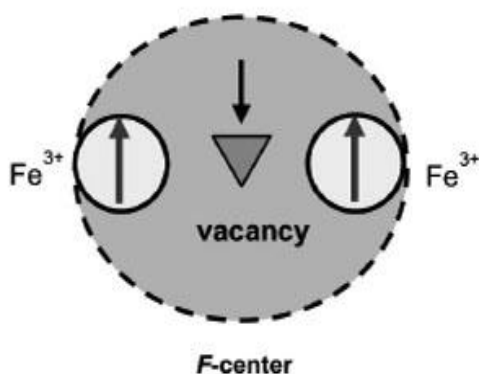
กรณี ไอออนโลหะทั้งสองมีสถานะออกซิเดชันไม่เหมือนกัน พิจารณา d ออร์บิทัลทางซ้ายของไอออน  $Mn^{3+}$  จะเกิดการเข้าสู่ของอิเล็กตรอนตามเงื่อนไขดังกล่าวข้างต้นทำให้ d ออร์บิทัลทางขวาไม่เกิดการซ้อนเหลื่อมกับ p ออร์บิทัลของไอออน  $O^{2-}$  อิเล็กตรอนเดี่ยวในออร์บิทัลจะจัดเรียงตัวเป็นระเบียบโดยมีสปินขนานกันกับอิเล็กตรอนเดี่ยวที่เหลือ ซึ่งการจัดเรียงตัวเช่นนี้จะทำให้มีความเสถียรมากขึ้น ดังนั้นรูปที่ 2.11 อิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัลทางขวาจะมีสปินเหมือนกันกับอิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัลทางซ้าย หรือกล่าวได้ว่า ไอออนโลหะทั้งสองเชื่อมกันแบบเฟอร์โรแมกเนติก ทำให้เกิด double exchange ที่ทำให้เกิดสมบัติทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โรจีน



รูปที่ 2.11 กลไกของสารออกไซด์เจือแม่เหล็กของการเกิดกลไก double exchange [37]

### 2.7.2 อันตรกิริยาแบบ Face center exchange

ในการแสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โร (ferromagnetism) ของสาร DMOs นั้น โดย Coey และคณะ ได้รายงานว่า การแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กเฟอร์โรของสาร DMOs เกิดมาจากช่องว่างออกซิเจนที่บริเวณพื้นผิวของโครงสร้างหรือข้อบกพร่อง ที่เกิดมาจากการเผา และจะทำให้เกิดอันตรกิริยาแบบ FCE [36] ซึ่งเกิดขึ้นในกรณีที่มีไอออนของโลหะ 2 ตัวที่เป็นแม่เหล็กเกิดอันตรกิริยาต่อกัน โดยมีช่องว่างออกซิเจนเป็นตัวกลางในการเกิดการคู่ควบกันแบบแม่เหล็กเฟอร์โร ในกรณีนี้ขอยกตัวอย่างสารประกอบฟิล์มบาง  $\text{SnO}_2$  เจือด้วย Fe ซึ่งการเจือไอออนบวกของ Fe เข้าไป เป็นสาเหตุทำให้เกิดไอออนของ  $\text{Fe}^{3+}$  และไอออน  $\text{Fe}^{3+}$  ทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนเพื่อที่จะปรับประจุให้มีสถานะเป็นกลาง ดังนั้นช่องว่างออกซิเจนใน  $\text{SnO}_2$  จะทำหน้าที่เก็บอิเล็กตรอนจาก FCE จะเกิดพันธะของ  $\text{Fe}^{3+} - \nabla - \text{Fe}^{3+}$  เมื่อ  $\nabla$  แทนช่องว่างของออกซิเจน โดยอิเล็กตรอนที่ถูกกักเก็บในช่องว่างออกซิเจนจะเข้าไปครอบครองสถานะในออร์บิทัล จะทำให้เกิดการซ้อนเหลื่อมกัน (overlap) กับออร์บิทัล d ในไอออนของ  $\text{Fe}^{3+}$  ที่อยู่ใกล้กัน โดยรัศมีออร์บิทัลของออกซิเจนที่กักเก็บในช่องว่างจะมีค่าประมาณ  $a_0 \epsilon$  เมื่อ  $a_0$  คือ รัศมีของบอร์ (Bohr radius) และ  $\epsilon$  เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ  $\text{SnO}_2$  ( $\approx 13$ ) ซึ่งกว้างพอที่จะเป็นตัวกลางสำหรับการคู่ควบระหว่างไอออน  $\text{Fe}^{3+}$  เนื่องจาก  $\text{Fe}^{3+}$  มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $3d^5$  ทำให้มีอิเล็กตรอนเดี่ยวไม่มีคู่จึงง่ายต่อการเข้าคู่ และแลกเปลี่ยนกับสปินของอิเล็กตรอนที่ถูกเก็บในช่องว่างของออกซิเจน ดังนั้นสปินของอิเล็กตรอนที่สามารถเข้าไปอยู่ในสถานะนั้นได้จะต้องมีทิศของสปินชี้ไปในทางตรงข้ามกับสปินของอิเล็กตรอนในไอออน Fe โดยเป็นไปตามกฎของฮุนด์ และหลักการกีดกันของเพาลี จึงเกิดการคู่ควบกันแบบเฟอร์โรแมกเนติก ดังรูปที่ 2.12

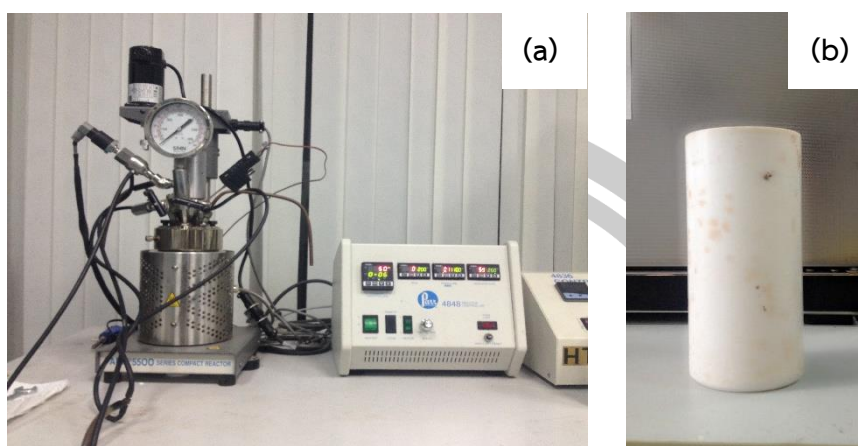


รูปที่ 2.12 กลไกการเกิด F-centre exchange[36]

## 2.8 กระบวนการสังเคราะห์วัสดุด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal process)

กระบวนการเตรียมวัสดุด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ใช้ น้ำเป็นตัวทำละลาย ในภาชนะปิด โดยใช้อุณหภูมิต่ำในช่วง 150 – 250 °C และความดันสูงกว่า 1 atm ภายใต้ อุณหภูมิและความดันที่สูงนี้จะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานจลน์ของระบบส่งผลให้ เกิดการถ่ายเทมวลสารอย่างรวดเร็วและพลังงานอิสระกิบส์มีค่าลดลง เพื่อให้เฟสของสารละลายมีความสมดุลระหว่างแก๊สกับของเหลวและเกิดการตกตะกอน ซึ่งในสภาวะอุณหภูมิและความดันสูงนี้จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ ตะกอนที่ได้มีขนาดเล็กสม่ำเสมอในระดับนาโนเมตร มีความเป็นเนื้อเดียวกัน มีโครงสร้างเฟสของผลึกที่ต้องการโดยไม่ต้องนำไปดและเผา อีกทั้งตัวอย่าง มีความบริสุทธิ์สูง [38] การสังเคราะห์โดยวิธีนี้ทำในหม้อนึ่งความดันไอ (hydrothermal autoclave) ภาชนะทรงกระบอกสองชั้น ชั้นในที่บรรจุสารละลายทำด้วยวัสดุเทฟลอนที่ไม่ทำปฏิกิริยากับ สารละลายและทนต่อการกัดกร่อน ส่วนชั้นนอกทำด้วยโลหะปลอดสนิม (stainless steel) ที่สามารถ ทนต่อแรงดันได้เวลานาน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาภายในหม้อนึ่งความดัน เกิดจากความ ต่างของอุณหภูมิในหม้อนึ่งความดัน โดยสารละลายอิมิตัวที่อยู่บริเวณด้านล่างของทรงกระบอกเทฟ ลอนจะมีอุณหภูมิสูงกว่าบริเวณด้านบน สารละลายอิมิตัวด้านล่างจะเคลื่อนที่ไปยังด้านบนที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า และสารละลายด้านบนที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าและความหนาแน่นมากกว่าจะเคลื่อนที่มาแทนที่ บริเวณด้านล่าง เกิดการถ่ายเทสารละลายของทั้งสองบริเวณไปมาจนสารละลายอิมิตัวเกิดเป็น สารละลายอิมิตัวยิ่งยวด [39] เมื่ออุณหภูมิลดลงสารละลายจะตกตะกอนทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ การสังเคราะห์โลหะออกไซด์ชนิดต่างๆ โดยทั่วไปแล้วจะใช้อุณหภูมิแตกต่างกันจึงจะได้เฟสโครงสร้าง บริสุทธิ์ นอกจากนี้ยังจำเป็นต้องรักษาสภาพความเป็น กรด-เบส ของสารละลายเพื่อทำให้สภาพการ ละลายในน้ำเกิดได้เร็วขึ้นและช่วยในการก่อผลึกให้เกิดขึ้นได้ง่าย [40]

การสังเคราะห์วัสดุด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลมีข้อดีที่สำคัญ คือสารตั้งต้นที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นเกลือ ของโลหะที่มีความสามารถละลายในน้ำได้ดีจึงช่วยลดความเป็นพิษจากการใช้สารเคมีและรักษา สภาพแวดล้อม ยิ่งไปกว่านั้น ตัวอย่างที่ได้มีรูปร่างของอนุภาคมีความแตกต่างกันได้ขึ้นกับสภาวะ ความเป็น กรด-เบส เช่น ทรงดอกไม้ แท่ง แผ่น คล้ายหอยเม่น เป็นต้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วย อุณหภูมิที่ใช้ อย่างไรก็ตามข้อเสียของวิธีนี้คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการ สังเคราะห์มีปริมาณน้อย



รูปที่ 2.13 (a) เครื่องไฮโดรเทอร์มอล และ (b) กระบอกเพฟลอน

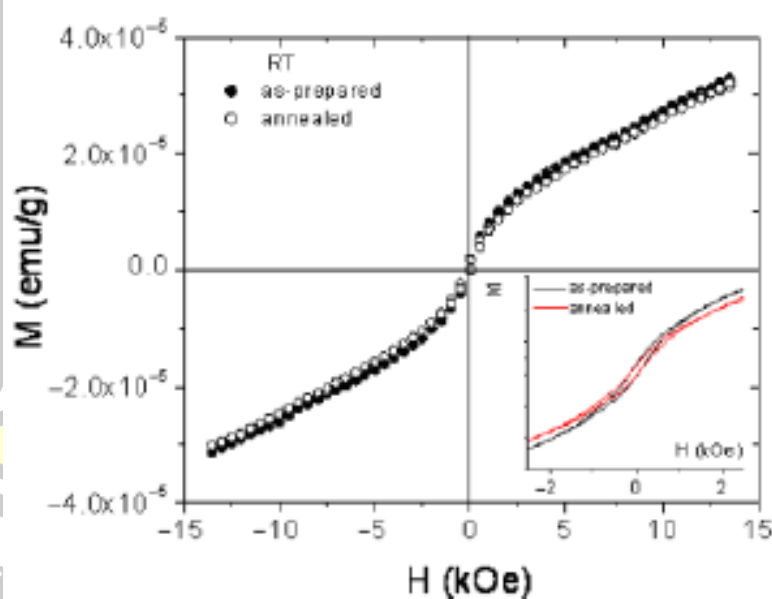
## 2.9 ผลงานวิจัยที่ผ่านมาของการเตรียมโครงสร้างนาโนและสมบัติเฉพาะของ SnO<sub>2</sub>

เมื่อไม่นานมานี้ มีนักวิจัยทั่วโลกต่างพากันแข่งขันวิจัยเพื่อพัฒนาวัสดุ เพื่อนำไปใช้งานในอุปกรณ์ชนิดต่างๆ โดยหนึ่งในนั้นคือตัวเก็บประจุวดยิ่งและอุปกรณ์ด้านสปินทรอนิกส์ ซึ่งได้นำความรู้ทางด้านวัสดุนาโน (nanomaterials) มาช่วยปรับปรุงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของอุปกรณ์ เนื่องจากเมื่อวัสดุมีขนาดที่เล็กลงในระดับนาโนเมตร ส่งผลให้สัดส่วนของจำนวนอะตอมที่อยู่บริเวณผิวหน้า (surface) และผิวสัมผัส (interface) ของวัสดุเพิ่มมากขึ้น มีอัตราส่วนพื้นที่ต่อปริมาตรสูง (surface-to-volume) ซึ่งมีมากกว่าวัสดุที่เป็นกลุ่ม (bulk material) หรือวัสดุที่มีขนาดระดับไมโครเมตร นอกจากนี้วัสดุนาโนเมตรยังมีรูพรุนขนาดเล็กที่บริเวณพื้นผิว ซึ่งการมีสมบัติเหล่านี้ของวัสดุนาโนจะมีผลกระทบโดยตรงต่อสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของวัสดุ ทำให้สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางแม่เหล็ก และสมบัติเชิงแสง หรือแม้แต่สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุดีขึ้น จึงทำให้ได้รับความสนใจจากนักวิจัยหลายกลุ่ม สนใจเตรียมวัสดุที่มีขนาดระดับนาโนเมตร สำหรับการนำไปใช้งานกับอุปกรณ์ชนิดต่างๆ ให้มีความเหมาะสมและเพิ่มประสิทธิภาพให้สูงขึ้น ในงานวิจัยนี้ได้ให้ความสนใจศึกษาวัสดุโลหะออกไซด์ที่มีขนาดนาโนเมตร สำหรับนำไปใช้งานเป็นวัสดุทำขั้วไฟฟ้าในตัวเก็บประจุวดยิ่ง ให้มีประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าให้ดีขึ้น สามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าได้สูงและมีระยะเวลาการใช้งานที่ยาวนาน นอกจากการนำไปใช้ในในตัวเก็บประจุวดยิ่งแล้ว วัสดุดังกล่าวยังต้อง

แสดงสมบัติทางแม่เหล็กได้ดี เพื่อนำมาใช้ในอุปกรณ์ด้านสปินทรอนิกส์ วัสดุที่นิยมศึกษาทั้งสมบัติเคมีไฟฟ้าและแม่เหล็ก ได้แก่  $\text{SnO}_2$  ที่มีการรายงานก่อนหน้านี้ โดยมีรายละเอียดดังนี้

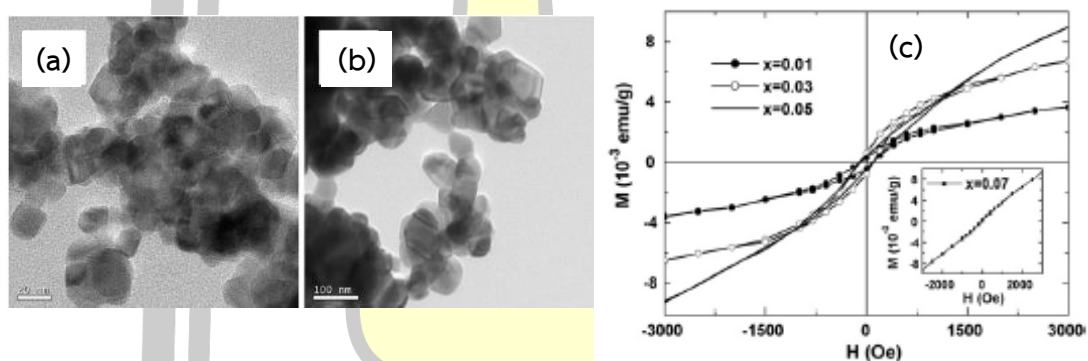
### 2.9.1 งานวิจัยที่ผ่านที่ทำการศึกษสมบัติทางแม่เหล็กของ $\text{SnO}_2$ และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$

K Melghit และ K Bouziane (2007) [41] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือ V ที่ความเข้มข้นการเจือ 19% พบว่ามีโครงสร้างผลึกแบบเพชรโกนัล ด้วยวิธีการสังเคราะห์อุณหภูมิต่ำ (low-temperature method) โดยอนุภาคนาโนที่ได้มีขนาด  $\sim 2$  nm และได้มีการนำอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือ V ไปอบอ่อน (anneal) ที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 h ซึ่งได้ทำให้ตัวอย่างมีความเป็นผลึกที่สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น ที่มีขนาดอนุภาคนาโน  $\sim 9$  nm เมื่อนำตัวอย่างมาตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็กพบว่า อนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือ V แสดงสมบัติทางแม่เหล็กผสมของสภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่สนามแม่เหล็กภายนอกต่ำๆ ดังรูปที่ 2.14 ที่มี  $H_c \sim 100$  Oe กับองค์ประกอบของแม่เหล็กพาราที่สนามแม่เหล็กภายนอกสูงๆ



รูปที่ 2.14 วงปิดฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กเฟอร์โรของตัวอย่าง  $\text{SnO}_2$  เจือ V ที่เตรียมด้วยการอบอ่อน  $600^\circ\text{C}$  นาน 1 h และรูปแทรกแสดงส่วนของแม่เหล็กเฟอร์โรที่สนามแม่เหล็กต่ำ [41]

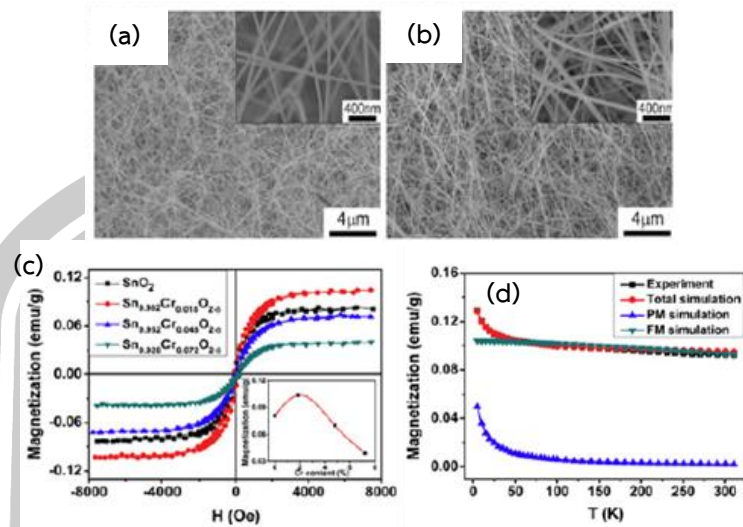
ZM Tian และคณะ (2008) [42] ได้ทำการศึกษาโครงสร้างและสมบัติแม่เหล็กในอนุภาคนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 7$ ) ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมทางเคมี พบว่าตัวอย่างมีรูปร่างทรงกลมขนาดระดับนาโนเมตร ประมาณ 6.5 nm ดังรูปที่ 2.15(a) และ (b) และมีโครงสร้างผลึกแบบเทอร์อะโกนัลของผลึก  $\text{SnO}_2$  ที่ไม่มีการตรวจพบเฟสปลอมปนที่เกี่ยวข้องกับโลหะออกไซด์หรือโลหะของ Mn จากการศึกษาสมบัติแม่เหล็กของตัวอย่าง พบว่าอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือ Mn ที่ระดับการเจือ  $\leq 5\%$  ได้แสดงให้เห็นพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กผสมระหว่างสภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่สนามแม่เหล็กภายนอกต่ำกับสภาพความเป็นแม่เหล็กพาราที่สนามแม่เหล็กภายนอกสูงๆ และเมื่อความเข้มข้นการเจือ Mn เพิ่มขึ้น  $\geq 7\%$  ได้แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กพารา ดังรูปที่ 2.15(c) นอกจากนี้ การศึกษาพบว่าโลหะ Mn ที่แทนที่ Sn มีเลขออกซิเดชันผสมเป็น +3 และ +4 โดยใช้เทคนิค XPS ในการวิเคราะห์



รูปที่ 2.15 รูปภาพ TEM ของตัวอย่าง  $\text{Sn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$  เฝ้าซินเตอร์ที่ (a) 450 °C, (b) 800 °C และ (c) วงปิดฮิสเทอรีซิสขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอกที่อุณหภูมิ 300 K [42]

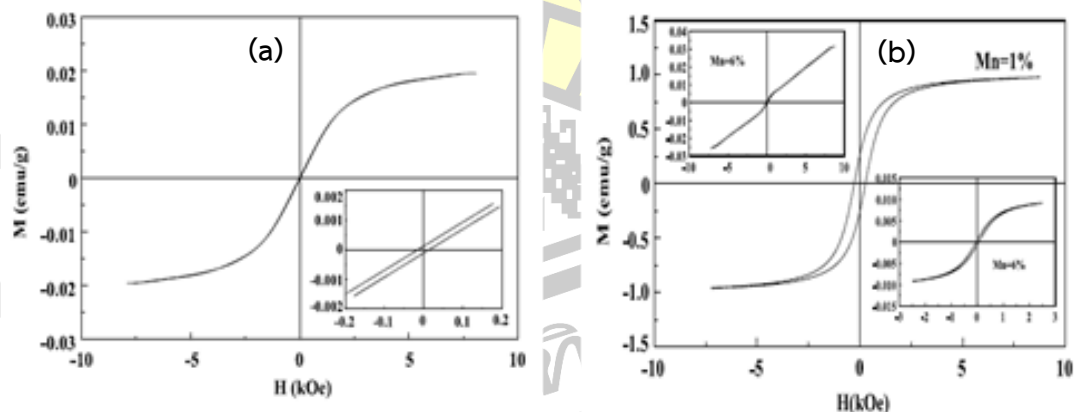
L Zhang และคณะ (2010) [43] ศึกษาสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรในเส้นลวดนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{SnO}_2$  เจือ Cr ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธี chemical vapor deposition เฝ้าที่ 900 °C ดังรูปที่ 2.16(a) และ (b) พบว่าตัวอย่างทั้งหมดแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง ดังรูปที่ 2.16(c) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทอร์อะโกนัล ซึ่งที่ระดับการเจือ Cr ที่ 1.8% แสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่มากที่สุด ที่มี  $M_s \sim 0.104$  emu/g โดยโลหะ Cr แทนที่ Sn มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 และเมื่อความเข้มข้นการเจือ Cr เพิ่มมากขึ้นส่งผลทำให้สภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรลดลง





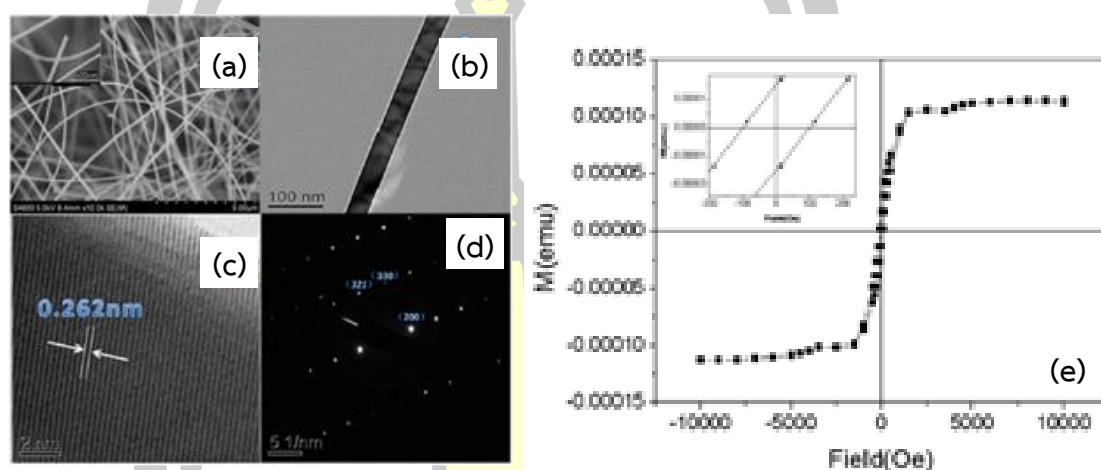
รูปที่ 2.16 ภาพถ่าย SEM (a) SnO<sub>2</sub> (b) Sn<sub>0.982</sub>Cr<sub>0.018</sub>O<sub>2-δ</sub> (c) แสดงวงปิดฮิสเทอรีซิสของเส้นลวดนาโน Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> ที่ x = 0-0.072 ที่อุณหภูมิห้อง (d) แสดงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กัอุณหภูมิของเส้นลวดนาโน Sn<sub>0.982</sub>Cr<sub>0.018</sub>O<sub>2-δ</sub> [43]

SA Ahmed (2010) [44] เตรียมอนุภาคนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0, 0.01,0.06) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid-state reaction) ที่มีขนาดอนุภาคนาโนในช่วง 74-95 nm พบว่าตัวอย่างได้แสดงสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง ดังรูปที่ 2.17(a) และ (b) โดยพบว่าสารประกอบ Sn<sub>0.94</sub>Mn<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> มีอุณหภูมิคูรี (Curie temperatures ;  $T_c$ ) > 300 K



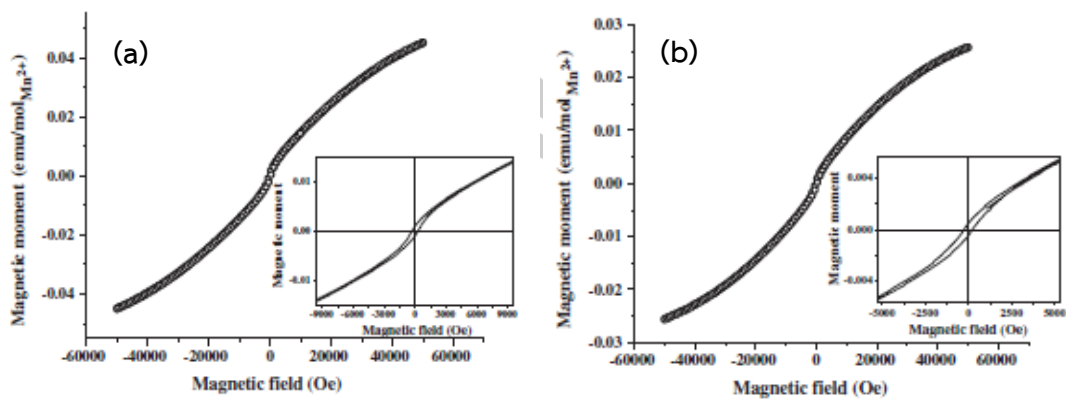
รูปที่ 2.17 วงปิดฮิสเทอรีซิสที่อุณหภูมิห้องของตัวอย่าง (a) SnO<sub>2</sub> (b) วงปิดฮิสเทอรีซิสที่การเจือ Mn 1% รูปแทรกด้านบนขวาเป็นของ Sn<sub>0.94</sub>Mn<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> และรูปแทรกด้านล่างซ้ายแสดงวงปิดฮิสเทอรีซิสเมื่อลดสนามแม่เหล็กภายนอกจากเส้นโค้งของ Sn<sub>0.94</sub>Mn<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิห้อง[44]

J Chi และคณะ (2011) [45] รายงานสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรในเส้นลวดนาโน  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$  เตรียมด้วยวิธี chemical vapor deposition ดังรูปที่ 2.18(a) พบว่าซึ่งตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกแบบ เทตระโกนัล ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นลวดนาโนในช่วง 40-80 nm และมีความยาว ประมาณ 20 ไมโครเมตร และยังได้มีการศึกษาไอออนของแมงกานีสที่เข้าไปแทนที่ด้วยการใช้สเปกตรัม XPS พบว่ามีโลหะ  $\text{Mn}^{3+}$  เข้าแทนที่  $\text{Sn}^{4+}$



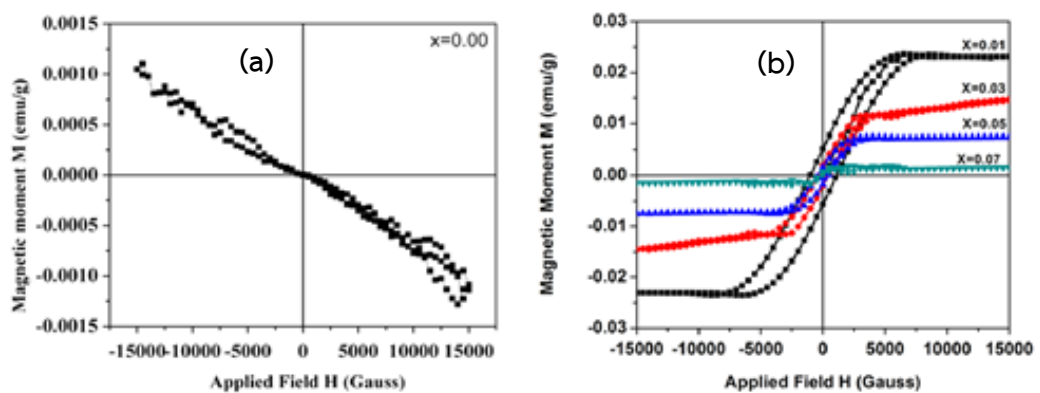
รูปที่ 2.18 (a) ภาพ SEM ของเส้นลวดนาโน  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$  (b) ภาพ TEM ของ  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$  (c) ภาพ HRTEM ของเส้นลวดนาโน  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$  (d) รูปแบบ SAED ของเส้นลวดนาโน  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$  และ (e) วงปิดฮิสเทอรีซิสของเส้นลวดนาโน  $\text{Sn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$  [45]

T Ahmed และคณะ (2014) [46] สังเคราะห์อนุภาคนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x=0.05, 0.10$  และ  $0.15$ ) ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ  $70^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h ที่ได้นำตัวอย่างไปแคลไซน์ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  เวลา 6 h พบว่าสารประกอบ  $\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  และ  $\text{Sn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$  แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง ดังรูปที่ 2.19(a) และ (b) แต่  $\text{Sn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$  แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กพารา



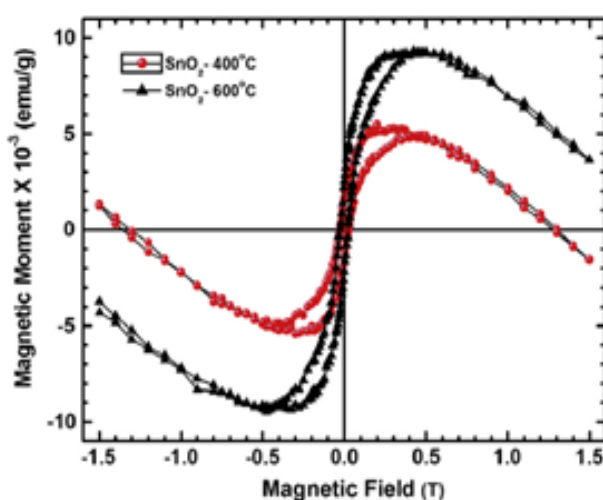
รูปที่ 2.19 กราฟสนามแม่เหล็กเทียบกับโมเมนต์แม่เหล็กสำหรับอนุภาคนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ของ  $x =$  (a) 0.05 และ (b) 0.10 วัดที่อุณหภูมิ 5 K และรูปแทรกแสดงเส้นโค้งที่บริเวณสนามแม่เหล็กต่ำ [46]

K Subramanyam และคณะ (2014) [47] สังเคราะห์อนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือ Cr (0, 1, 3, 5 และ 7 %) ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมทางเคมีอย่างง่ายที่ได้มีการเติมโพลีเอธิลีน ไกลคอล (PEG) เพื่อเพิ่มเสถียรภาพ ซึ่งได้นำไปเผาที่  $450^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 h พบว่าตัวอย่างที่ได้มีการก่อตัวของเฟสโครงสร้างผลึกเทอร์อะกอนัล ที่มีขนาดอนุภาค  $\sim 4.78\text{-}6.34$  nm จากการศึกษาสมบัติแม่เหล็ก พบว่าอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  แสดงสมบัติแม่เหล็กไดอะ ดังรูปที่ 2.20(a) และอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือด้วยโลหะ Cr จะแสดงสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง ดังรูปที่ 2.10(b) โดยพบว่าสารประกอบ  $\text{Sn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_2$  มี  $M_s \sim 23.13 \times 10^{-3}$  emu/g และ  $H_c \sim 910$  Oe



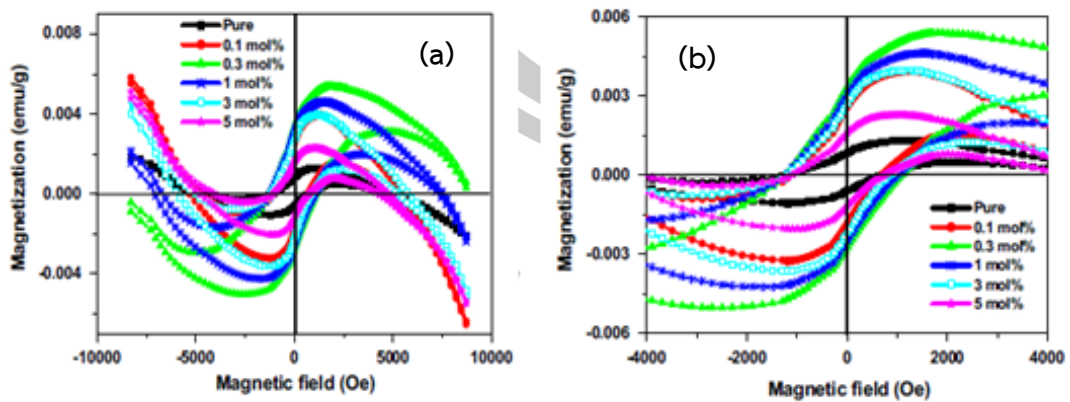
รูปที่ 2.20 กราฟ M-H ที่อุณหภูมิห้องของ (a) อนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  และ (b) อนุภาคนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05$  และ  $0.07$ ) [47]

V Agrahari และคณะ (2015) [48] รายงานสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้องในอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมทางเคมี ที่อุณหภูมิแคลไซน์แตกต่างกันที่ 400 °C และ 600°C ดังรูปที่ 2.21 มีโครงสร้างผลึกเทอร์อะโกนัล เมื่ออุณหภูมิการแคลไซน์เพิ่มขึ้น ทำให้ความเป็นผลึกของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> สมบูรณ์ขึ้นและยังทำให้ขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้น ซึ่งจะอยู่ในช่วง 7-22 nm



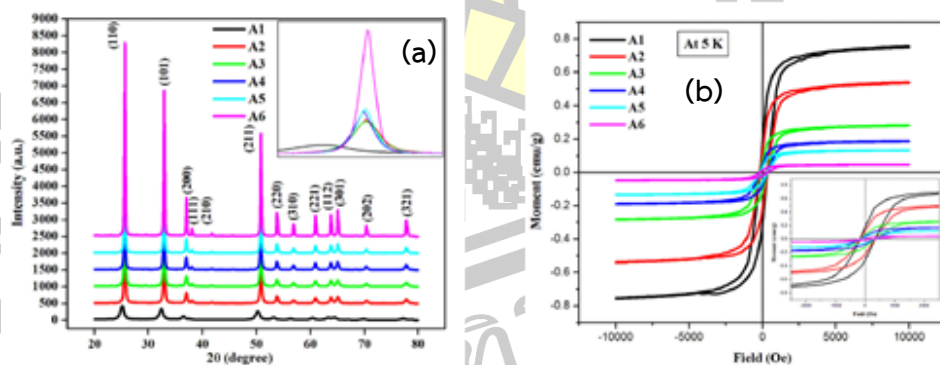
รูปที่ 2.21 กราฟ M-H ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> แคลไซน์ที่ 400 °C และ 600 °C [48]

N Salah และคณะ (2016)[49] ศึกษาสมบัติแม่เหล็กของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> เจือ Mn (0-5 mol%) สังเคราะห์ด้วยการใช้รังสีไมโครเวฟ ซึ่งมีการอบอ่อน (anneal) ที่ 600 °C เป็นเวลา 1 h ตัวอย่างที่ได้มีขนาดอยู่ในช่วง 8-13 nm จากการศึกษาสมบัติแม่เหล็ก พบว่าอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub> เจือ Mn ได้แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง ดังรูปที่ 2.22(a) ซึ่ง SnO<sub>2</sub> เจือ Mn 0.3 mol% แสดงแม่เหล็กเฟอร์โรที่มากที่สุด ที่มี  $M_s \sim 5.3 \times 10^{-3}$  emu/g ที่สนามแม่เหล็กภายนอก 1 kOe เมื่อระดับการเจือ Mn เพิ่มขึ้น สภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรลดลง และมีสภาพบังคับมาก ดังรูปที่ 2.22(b)



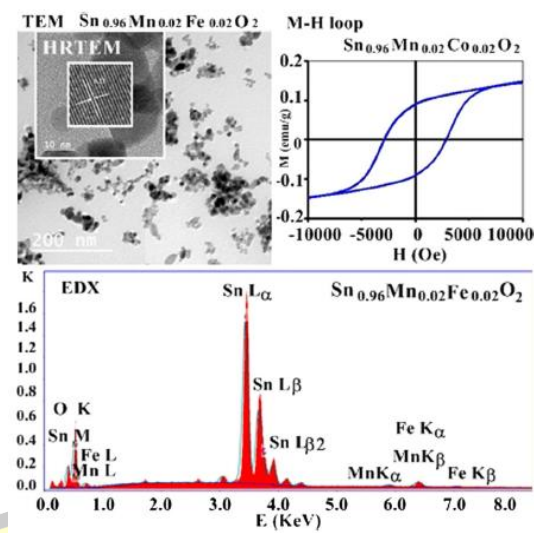
รูปที่ 2.22 (a) เส้นโค้ง M-H ที่อุณหภูมิห้องของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub> เจือ Mn ที่ความเข้มข้นแตกต่าง (b) แมกนีไทเซชันที่บริเวณสนามแม่เหล็กภายนอกต่ำ ๆ [49]

S Mehraj และคณะ (2016) [50] ศึกษาผลการอบอ่อนขึ้นอยู่กับการที่วางออกซิเจนในอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้ของสารละลาย ที่อุณหภูมิ 500-1300 °C จากการศึกษา ลักษณะโครงสร้างด้วย XRD ดังรูปที่ 2.23(a) พบว่าตัวอย่างที่ได้เตรียมมีโครงสร้างผลึกแบบ เทตระโกนัล เมื่ออุณหภูมิของการอบอ่อนเพิ่มสูงขึ้นทำให้ความกว้างที่ครึ่ง (FWHM) ของพีก XRD มีค่าที่แคบลง ซึ่งแสดงให้เห็นการเพิ่มขึ้นของขนาดผลึกและความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ขึ้น เมื่อพิจารณา สมบัติแม่เหล็กพบว่า อนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ที่มีการอบอ่อน มีสมบัติความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่ อุณหภูมิห้อง ดังรูปที่ 2.23(b) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นส่งผลทำให้ความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรลดลง



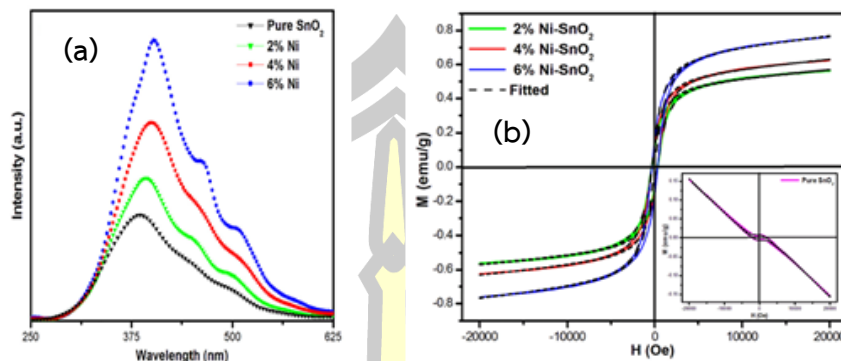
รูปที่ 2.23 (a) รูปแบบ XRD ของการสังเคราะห์อนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ที่มีการอบอ่อนแตกต่าง และ รูปภาพแทรกแสดงการเลื่อนไขของพีคระนาบ (110) ที่มีการอบอ่อน (b) วงปิดฮิสเทอรีซิสของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> nanoparticles ที่ 5 K ภาพแทรกแสดงวงปิดฮิสเทอรีซิสที่สนามแม่เหล็กภายนอกต่ำ ๆ [50]

SM Yakout และ AM El-sayed (2017) [51] ศึกษาอิทธิพลของการเจือ Mn และการเจือร่วม Fe หรือ Co ต่อโครงสร้าง สมบัติทางแสงและทางแม่เหล็กของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ด้วยวิธีซอลเจล การศึกษาโครงสร้างของตัวอย่าง พบว่าอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub> เจือ Mn และเจือร่วม Fe หรือ Co มีโครงสร้างผลึกแบบ tetragonal ที่ไม่มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นๆ กับขนาดอนุภาคนาโนอยู่ในช่วง 8-15 nm จากการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็ก พบว่าอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub> เจือ Mn แสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง ดังรูปที่ 2.24 เมื่ออนุภาคนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>TM<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ถูกเจือร่วมด้วย Fe หรือ Co ส่งผลทำให้สภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรในตัวอย่างเพิ่มสูงขึ้น ซึ่ง Sn<sub>0.96</sub>Mn<sub>0.02</sub>TM<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub> (TM = Fe หรือ Co) มี  $M_s$  มากที่สุด ที่ประมาณ 0.212 และ 0.168 emu/g ที่  $H = 10$  kOe ตามลำดับ



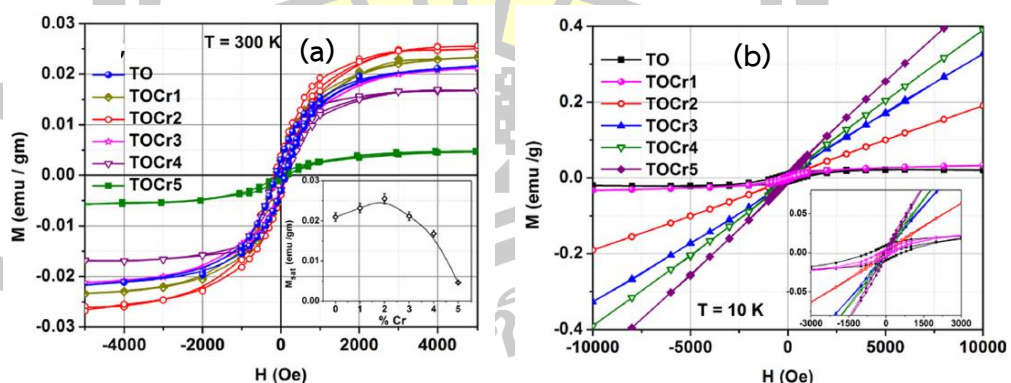
รูปที่ 2.24 ภาพ TEM, HRTEM วงปิดฮิสเทอรีซิสและสเปกตรัม EDX ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> [51]

A Ahmed และคณะ (2017) [52] ศึกษาการเพิ่มของความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้องในอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> เจือ Ni พบว่าเมื่ออนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ถูกเจือด้วย Ni ได้แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โร ดังรูปที่ 2.25(b) และเมื่อความเข้มข้นการเจือเพิ่มขึ้นส่งผลทำให้พฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรสูงขึ้น ซึ่งการแสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรในตัวอย่างที่ถูกเจือ เนื่องมาจากการเข้าร่วมตัวของไอออน Ni ใน SnO<sub>2</sub> สามารถยืนยันได้จากสเปกตรัม PL ดังรูปที่ 2.25(a) ที่ความเข้มของพีค PL เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นการเจือเพิ่มขึ้น



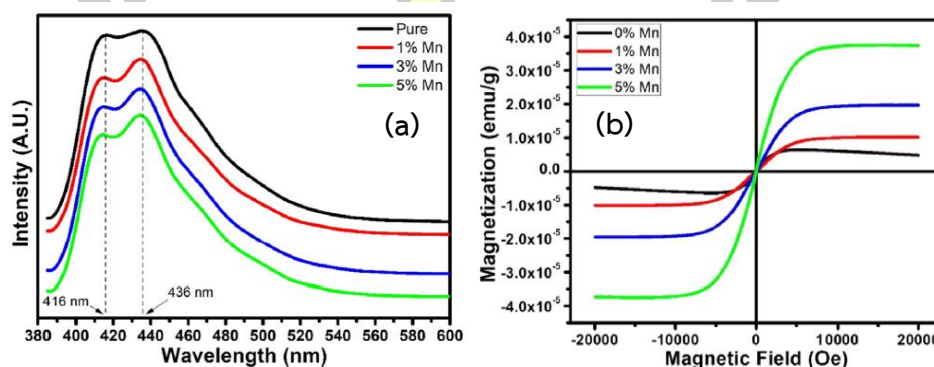
รูปที่ 2.25 (a) สเปกตรัม PL และ (b) วงปิดฮิสเทอรีซิสของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> เจือ Ni ที่ 2%, 4% และ 6% [52]

K URS และคณะ (2018) [53] ตรวจสอบพฤติกรรมทางแม่เหล็กของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> เจือ Cr ที่ 1% - 5% จากการวิเคราะห์ทางโครงสร้างพบว่าไอออน Cr<sup>3+</sup> เข้าแทนที่ไอออน Sn<sup>4+</sup> ในตำแหน่งออกทระฮีดรอลของโครงสร้างเทระโกนัล โดยการเจือ Cr<sup>3+</sup> เข้าในแลตทิซ SnO<sub>2</sub> ทำให้เกิดการสร้าง V<sub>0</sub> ซึ่ง V<sub>0</sub> เป็นสาเหตุที่สำคัญในการแสดงพฤติกรรมแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้องของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> เจือ Cr<sup>3+</sup> โดยพฤติกรรมแม่เหล็กเฟอร์โรจะเกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนแบบ F-Center ผ่าน V<sub>0</sub> และอธิบายผ่านกลไกตามแบบจำลอง BMP ซึ่งอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> เจือ Cr 2% มีความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรมากที่สุด ที่มีค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว แต่เมื่อปริมาณการเจือ Cr<sup>3+</sup> เพิ่มขึ้นส่งผลให้สภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรลดลงเข้าสู่พฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร ดังรูปที่ 2.26(a) และ (b)



รูปที่ 2.26 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง M-H ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub> เจือ Cr ที่ (a) 300 K และ (b) 10 K สำหรับรูปแทรก (a) แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าแมกนีไทเซชันเมื่อปริมาณการเจือ Cr เพิ่มขึ้น [53]

N Ahmad และคณะ (2018) [54] รายงานสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้องในอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub> เจือ Mn สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม ดังรูปที่ 2.27(b) พบว่าตัวอย่างที่เตรียมมีโครงสร้างผลึกเทอร์อะโกนัลของ SnO<sub>2</sub> ที่มีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 21.8 – 32.2 nm และมีขนาดช่องว่างพลังงานอยู่ในช่วง 3.80 – 3.91 eV เมื่อพิจารณาสมบัติทางแม่เหล็กพบว่า เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัวมีค่ามากขึ้น อาจเนื่องมาจากการเจือ Mn เข้าในแลตทิซของ SnO<sub>2</sub> มีการก่อตัวของที่ว่างออกซิเจนมากยิ่งขึ้น สามารถยืนยันได้ด้วยการตรวจสอบสเปกตรัม PL ดังรูปที่ 2.27(a) ซึ่งที่ว่างออกซิเจนเป็นปัจจัยที่สำคัญในการแสดงสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้องในอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub> เจือ Mn

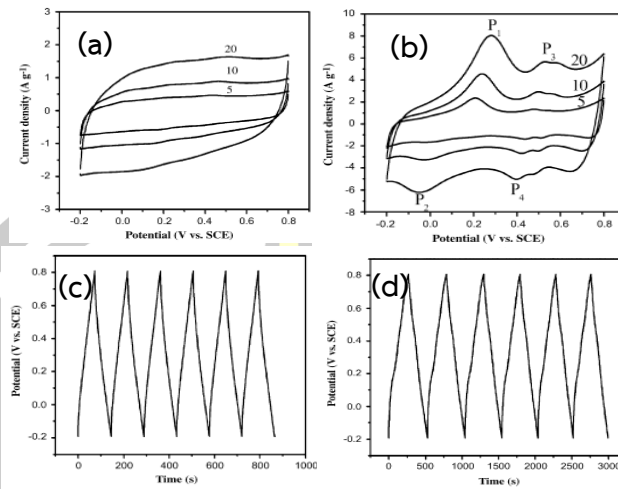


รูปที่ 2.27 (a) สเปกตรัม PL และ (b) แสดงวงปิดฮิสเทอรีซิสแม่เหล็กของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub> เจือ Mn [54]

### 2.9.2 งานวิจัยที่ทำการศึกษสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของ SnO<sub>2</sub> และ Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>

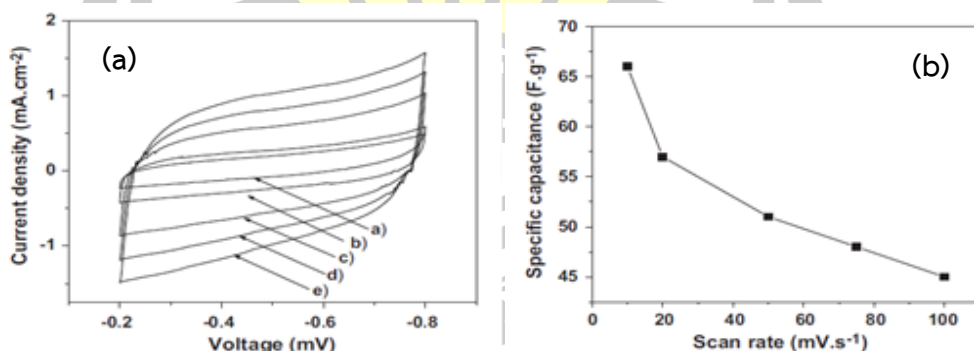
ZA Hu และคณะ (2009) [55] เตรียมโครงสร้างนาโนคอมโพสิต Polyaniline/SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีซอลเจล สำหรับนำไปใช้งานกับตัวเก็บประจุวดยิ่ง จากการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้านาโนคอมโพสิต Polyaniline/SnO<sub>2</sub> ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M พบว่าเส้นโค้ง CV ชี้ให้เห็นพฤติกรรมตัวเก็บประจุวดยิ่งชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ ดังรูปที่ 2.28(a) และ (b) ซึ่งมีค่าความจุจำเพาะสูง ประมาณ 305 Fg<sup>-1</sup> สูงกว่าขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> ที่มีประมาณ 96.6 Fg<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 5 mAcm<sup>-2</sup> เมื่อทำการทดสอบเสถียรภาพการใช้งาน พบว่ามีค่าความจุจำเพาะลดลง 4.5% หลังมีการใช้งาน 500 รอบ ดังรูปที่ 2.28(c) และ (d)





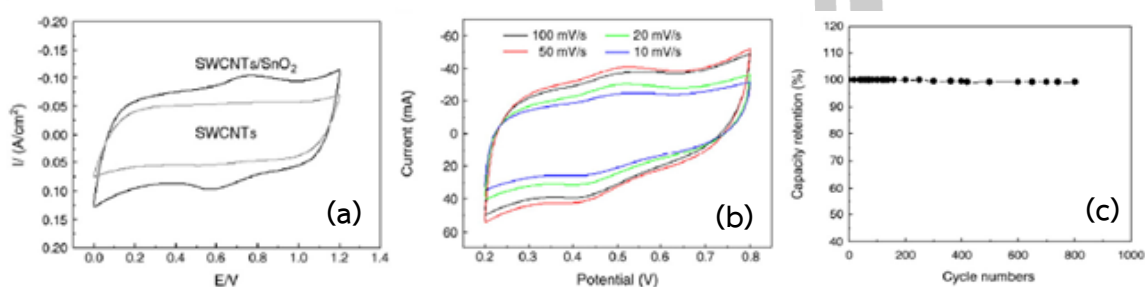
รูปที่ 2.28 เส้นโค้ง CV ของ (a) ชั้นไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> (b) ชั้นไฟฟ้าผสม Polyaniline/SnO<sub>2</sub> ที่อัตราสแกนแตกต่างกัน (c) เส้นโค้งการอัด-คายประจุของชั้นไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> และ (d) ชั้นไฟฟ้าผสม Polyaniline /SnO<sub>2</sub> ที่ความหนาแน่นกระแส 5mA ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M [55]

SN Pusawale และคณะ (2011) [56] สังเคราะห์ฟิล์มบางผลึกนาโน SnO<sub>2</sub> เพื่อนำไปใช้งานกับตัวเก็บประจุยิ่งยวด ด้วยการตกสะสมเคมีอย่างง่าย จากการศึกษาเฟสโครงสร้างของฟิล์มบาง SnO<sub>2</sub> พบว่ามีโครงสร้างผลึกเททระโกนัลของ SnO<sub>2</sub> และยังมีการตรวจพบเฟสปลอมปนของ SnO<sub>2</sub> ในโครงสร้าง การศึกษาตัวเก็บประจุยิ่งยวดด้วยการใช้เส้นโค้ง CV ดังรูปที่ 2.29(a) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M ในช่วงความต่างศักย์ -0.2 V ถึง -0.8 V พบว่าค่าความจุจำเพาะของชั้นไฟฟ้าฟิล์มบาง SnO<sub>2</sub> มีประมาณ 66 Fg<sup>-1</sup> ที่อัตราสแกน 10 mVs<sup>-1</sup> ดังรูปที่ 2.29(b)



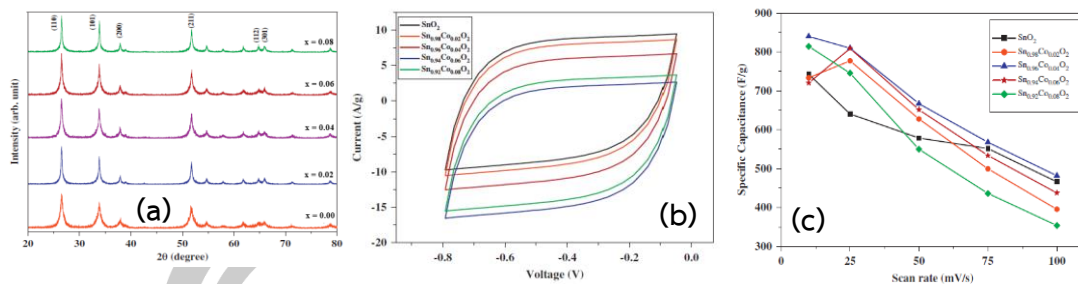
รูปที่ 2.29 (a) เส้นโค้ง cyclic voltammetry ของชั้นไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> ที่อัตราสแกนแตกต่างกัน ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M และ (b) กราฟการเปลี่ยนแปลงของค่าความจุจำเพาะของชั้นไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> ที่มีการสแกนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M [56]

ZJ Li และคณะ (2012) [12] สังเคราะห์เส้นลวดนาโน SnO<sub>2</sub> เคลือบด้วยท่อคาร์บอนที่บริเวณพื้นผิวด้วยเทคนิค electrodeposition เพื่อศึกษาสมบัติเคมีไฟฟ้าจากการทดสอบด้วยการวัด CV ช่วงความต่างศักย์ 0.2-0.8 V ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M ดังรูปที่ 2.30(a) และ (b) พบว่าเส้นโค้ง CV มีรูปร่างเป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้า ซึ่งมีค่าความจุจำเพาะ 320 Fg<sup>-1</sup> ที่อัตราสแกน 6 mVs<sup>-1</sup> และมีค่าความหนาแน่นพลังงาน 64 Wh/kg และค่าความหนาแน่นกำลัง 160 kW/kg นอกจากนี้ยังทดสอบวงจรการใช้งาน พบว่าขั้วไฟฟ้าเส้นลวดนาโน SnO<sub>2</sub> เคลือบด้วยท่อคาร์บอน มีค่าความจุจำเพาะลดลง 2% หลังการใช้งาน 800 รอบ ดังรูปที่ 2.30(c)



รูปที่ 2.30 (a) เส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้า SWCNTs@SnO<sub>2</sub> เทียบกับ SWCNTs (b) กราฟ CV ที่อัตราสแกนแตกต่างกันในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M และ (c) กราฟแสดงค่าความจุเมื่อใช้งาน 800 รอบของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> [12]

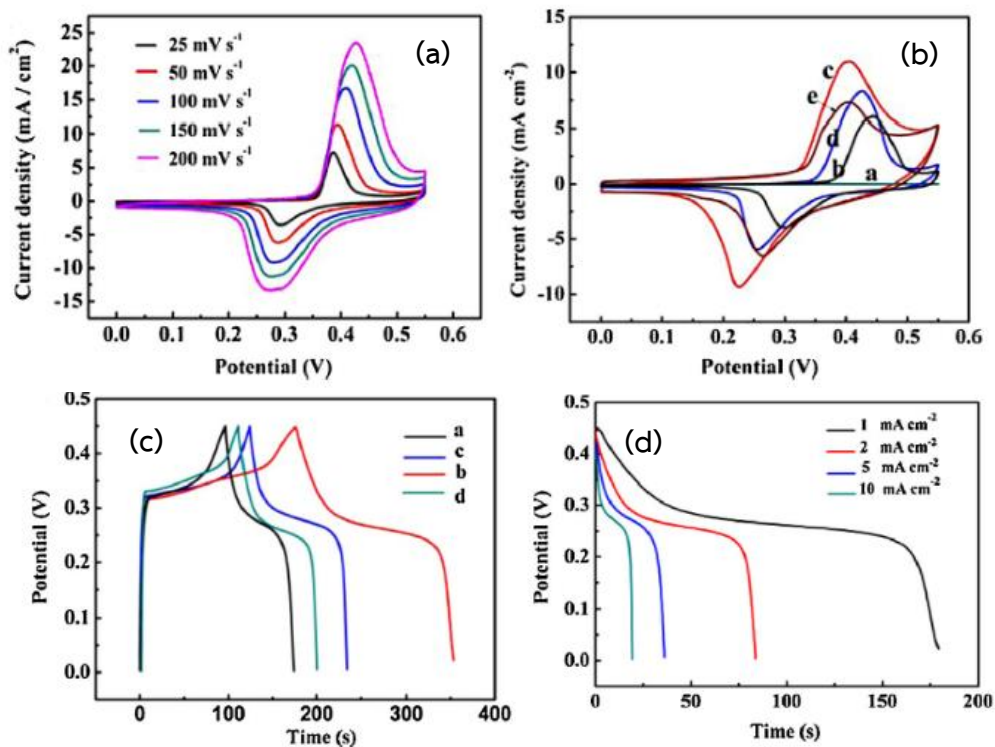
K Karthikeyan และคณะ (2012) [57] ศึกษาตัวเก็บประจุยิ่งยวดเชิงเคมีไฟฟ้าของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ที่มี Co<sup>2+</sup> เข้าแทนที่โครงสร้างลำดับชั้น สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล อุณหภูมิต่ำ พบว่าตัวอย่างสังเคราะห์ที่มีการก่อตัวของโครงสร้างผลึกแบบเทอร์อะกอนัล ดังรูปที่ 2.31(a) ที่มีลักษณะสี่เหลี่ยมหลายรูปทรงเมื่อเจือด้วย Co<sup>2+</sup> สำหรับการศึกษาตัวเก็บประจุยิ่งยวดเชิงเคมีไฟฟ้าด้วยการทดสอบ CV ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ที่ช่วงความต่างศักย์ -0.8 V ถึง -0.1 V ดังรูปที่ 2.31(b) ที่สามารถนำไปหาค่าความจุจำเพาะได้ พบว่าอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> มีค่า 742.6 และ SnO<sub>2</sub> เจือ Co<sup>2+</sup> มีค่าประมาณ 733.3, 840.1, 720 และ 814 Fg<sup>-1</sup> สำหรับ x = 0.02, 0.04, 0.06 และ 0.08 ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.31(c)



รูปที่ 2.31 (a) รูปแบบ XRD ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ : ( $x = 0.0-0.08$ ) และ (b) เส้นโค้ง Cyclic voltammety ของ  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{SnO}_2$  เจือ Co และ (c) การพล็อตค่าความจุจำเพาะที่เป็นฟังก์ชันของอัตราการสแกน [57]

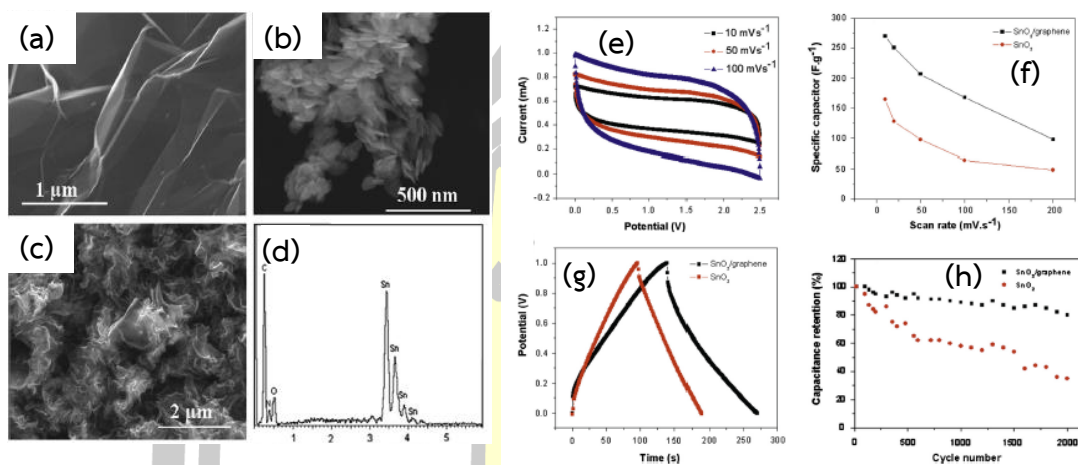
X Meng และคณะ (2013) [58] ศึกษาสมบัติเคมีไฟฟ้าของดอกไม้ไฟนาโน  $\text{Ni}/\text{SnO}_2$  ในตัวเก็บประจุวดยิ่ง ถูกเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  ในเวลาที่แตกต่างกัน (2-16 h) พบว่าเวลาไฮโดรเทอร์มอล 16 h ทำให้มีการก่อตัวของดอกไม้ไฟนาโนที่สมบูรณ์ เมื่อได้ดอกไม้ไฟนาโน  $\text{SnO}_2$  ได้นำอนุภาคนาโน Ni มาผสมด้วยวิธี electrochemical deposition การศึกษาสมบัติเคมีไฟฟ้า ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์  $\text{NaOH}$  1 M จากการศึกษาด้วยเส้นโค้ง CV ได้ตรวจพบพีครีดอกซ์ในกราฟ CV ซึ่งให้เห็นถึงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุวดยิ่งชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ ดังรูปที่ 2.32(a) และ (b) เมื่อทดสอบความสามารถในการคายประจุด้วย GCD ดังรูปที่ 2.32 (c) และ (d) พบว่า ดอกไม้ไฟนาโน  $\text{Ni}/\text{SnO}_2$  มีค่ามากที่สุดประมาณ  $410 \text{ mFcm}^{-2}$ ,  $397 \text{ mFcm}^{-2}$ ,  $385 \text{ mFcm}^{-2}$  และ  $373 \text{ mFcm}^{-2}$  ที่ความหนาแน่นกระแส  $1 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $2 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $5 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $10 \text{ mAcm}^{-2}$  ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพิจารณาวงรอบการใช้งานของขั้วไฟฟ้านาโน  $\text{Ni}/\text{SnO}_2$  จำนวน 2500 รอบ พบว่ามีการลดลงของความสามารถในการคายประจุ 6.4% ซึ่งแสดงให้เห็นถึงเสถียรภาพและการนำไปใช้งานของขั้วไฟฟ้า  $\text{Ni}/\text{SnO}_2$  ที่ยอดเยี่ยม

พหุบัณฑิต ชีวะ



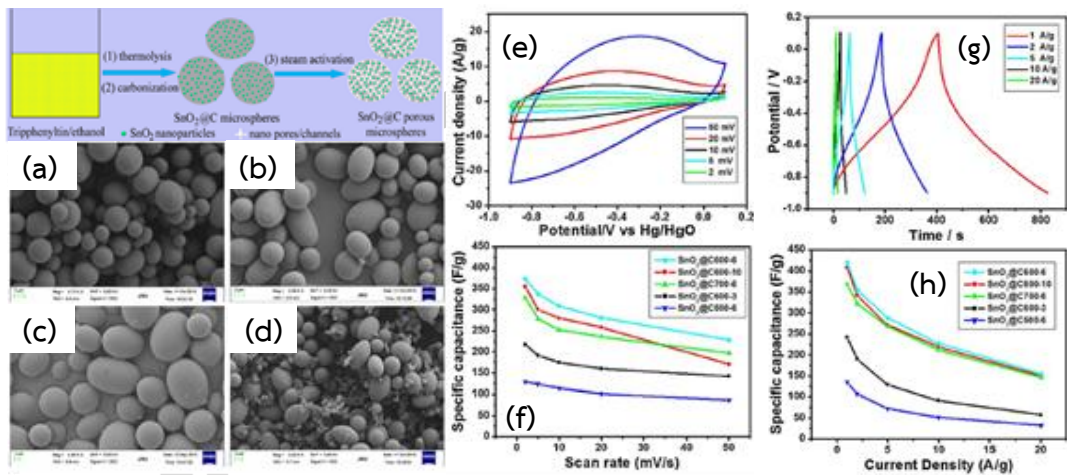
รูปที่ 2.32 (a) เส้นโค้ง CV ของดอกไม้ nano Ni/SnO<sub>2</sub> ที่อัตราสแกนที่แตกต่างกัน และ (b) ดอกไม้ nano (aSnO<sub>2</sub>) และ Ni/SnO<sub>2</sub> (b40s) (c80s) (d120s) และ (eNi/Ti) ที่ความหนาแน่นกระแส 1 mAcm<sup>-2</sup> (c) เส้นโค้งการคายประจุของขั้วไฟฟ้า (d) ดอกไม้ nano Ni/SnO<sub>2</sub> (80s) ที่ความหนาแน่นกระแสที่แตกต่างกัน [58]

Z Li และคณะ (2014) [32] ศึกษาแผ่นนาโน SnO<sub>2</sub> สองมิติบนแผ่นแกรไฟต์กับการเพิ่มประสิทธิภาพตัวเก็บประจุวดยิ่ง สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่มีแม่แบบอิสระ ซึ่งพบว่า มีแผ่นนาโน SnO<sub>2</sub> เกาะอยู่บนแผ่นของแกรไฟต์ ดังรูปที่ 2.33(c) เมื่อทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของแผ่นนาโน SnO<sub>2</sub> เปรียบเทียบกับ SnO<sub>2</sub>/แกรไฟต์ พบว่าแผ่นนาโน SnO<sub>2</sub>/แกรไฟต์ มีค่าความจุจำเพาะประมาณ 275 Fg<sup>-1</sup> มากกว่าของแผ่นนาโน SnO<sub>2</sub> ที่มีประมาณ 155 Fg<sup>-1</sup> และแม้มีการชาร์จประจุไฟฟ้าถึง 2000 รอบ วัสดุผสม SnO<sub>2</sub>/แกรไฟต์ มีความจุไฟฟ้าที่ลดลงเหลือ 90 % ลดน้อยกว่าของแผ่นนาโน SnO<sub>2</sub> ที่ลดประมาณ 36% ซึ่งแสดงให้เห็นถึงเสถียรภาพการใช้งานที่ดีกว่า ที่สามารถนำไปใช้ปรับปรุงขั้วไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่มีประสิทธิภาพสูง



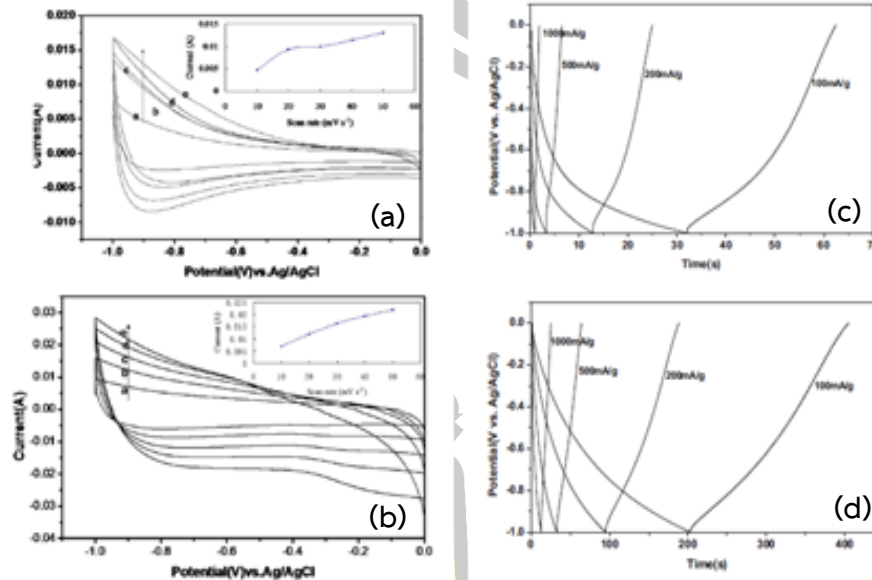
**รูปที่ 2.33** ภาพถ่าย SEM ของ (a) แผ่นแกรไฟต์ (Gr), (b) SnO<sub>2</sub> ลักษณะเกล็ดเลือดนาโน, (c) วัสดุคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>/แผ่นแกรไฟต์, (d) สเปกตรัม EDS (e) เส้นโค้ง CV ของคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>/แผ่นแกรไฟต์ที่อัตราสแกนที่แตกต่างกัน (f) การพล็อตเปรียบเทียบของค่าความจุจำเพาะของ SnO<sub>2</sub> ลักษณะเกล็ดเลือดนาโน และคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>/แผ่นแกรไฟต์ (g) เส้นโค้งกัลป์วานอสแตตชาร์จ-ดิสชาร์จของ SnO<sub>2</sub> ลักษณะเกล็ดเลือดนาโน และคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>/แผ่นแกรไฟต์ วัดที่ความหนาแน่นกระแส 2.0 A g<sup>-1</sup> และ (h) ค่าความจุจำเพาะเทียบกับวงรอบการใช้งานของ SnO<sub>2</sub> ลักษณะเกล็ดเลือดนาโน และคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>/แผ่นแกรไฟต์ ความหนาแน่นกระแส 5 A g<sup>-1</sup> [32]

C He และคณะ (2014) [11] สังเคราะห์ทรงกลมจุลภาค SnO<sub>2</sub>@C ที่มีรูพรุน โครงสร้าง Mosaic ดังรูปที่ 2.34(a) – (d) สำหรับวัสดุขั้วไฟฟ้าตัวนำยิ่งยวดให้มีประสิทธิภาพสูง ด้วยวิธี ethanol-thermal carbonization และ steam activation method เพาที่ 600 °C เป็นเวลา 12 h พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์มีรูปร่างทรงกลมสม่ำเสมอกับโครงสร้างผลึกเทระโกนัล ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางทรงกลม อยู่ในช่วง 1-5 μm และมีปริมาตรมีรูพรุนที่บริเวณพื้นผิวมาก ~1543 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> โดยตัวอย่างดังกล่าวมีค่าสามารถในการคายประจุ (discharge capacities) ที่สูงถึง 420 Fg<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 1Ag<sup>-1</sup> ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 1 M ดังรูปที่ 2.34(g) และ (f) นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลัง พบว่ามีค่าประมาณ 34.2 Wh·kg<sup>-1</sup> และ 125 W·kg<sup>-1</sup>



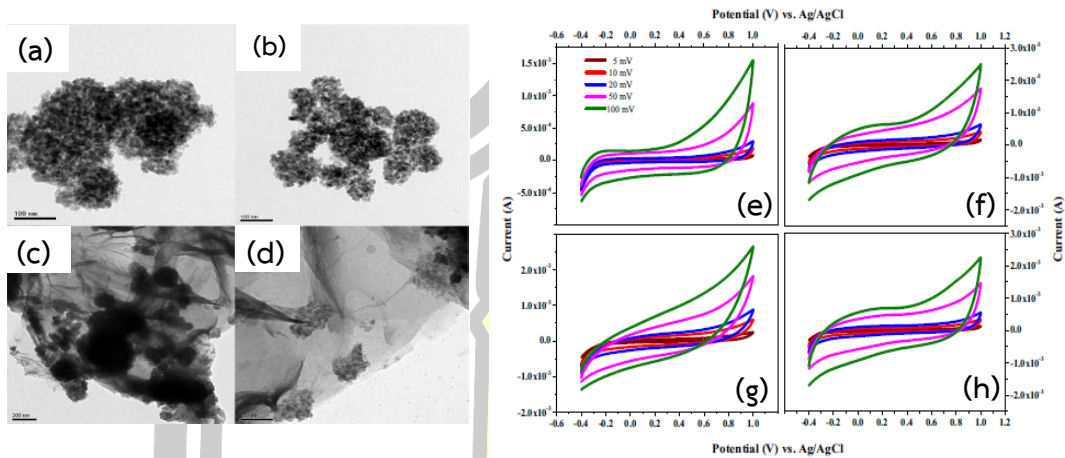
**รูปที่ 2.34** แผนภาพกลไกการเกิดของโครงสร้างทรงกลมจุลภาครูพรุน  $\text{SnO}_2\text{@C}$  และภาพถ่าย FESEM ของตัวอย่างที่เตรียมตั้งต้น (a)  $\text{SnO}_2\text{@C-0}$ , (b)  $\text{SnO}_2\text{@C-2}$ , (c)  $\text{SnO}_2\text{@C-4}$ , และ (d)  $\text{SnO}_2\text{@C-6}$  (e) เส้นโค้ง cyclic voltammetry ต่อประสิทธิภาพความจุของตัวอย่าง  $\text{SnO}_2\text{@C}$  ที่เตรียมภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่าง (e) เส้นโค้ง CV ที่อัตราสแกน 2, 5, 10, 20 และ  $50 \text{ mVs}^{-1}$  (f) ค่าความจุจำเพาะที่ประมาณจากเส้นโค้ง CV ของตัวอย่าง  $\text{SnO}_2\text{@C600-10}$  และ (g) แสดงการวัด GCD ต่อประสิทธิภาพความจุ (h) แสดงค่าความจุจำเพาะที่ประมาณจากการวัด GCD ของตัวอย่าง  $\text{SnO}_2\text{@C600-6}$  [11]

S Ren และคณะ (2014) [59] สังเคราะห์ทรงกลมจุลภาค  $\text{SnO}_2$  กลวงและทรงกลมจุลภาคคอมโพสิต  $\text{SnO}_2$  กลวงเคลือบด้วยคาร์บอน เตรียมด้วยวิธี microemulsion polymerization พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์มีรูปร่างทรงกลมและการกระจายตัวดี ซึ่งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของทรงกลมกลวงมีค่า  $\sim 550 \text{ nm}$  และมีผนังของคาร์บอนที่เคลือบบนผิวทรงกลมหนา  $\sim 20 \text{ nm}$  จากการทดสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้า พบว่าค่าความสามารถในการคายประจุของทรงกลมกลวง  $\text{SnO}_2$  มีค่า  $\sim 3.75 \text{ Fg}^{-1}$  และทรงกลมกลวง  $\text{SnO}_2\text{@C}$  มีค่า  $\sim 25.88 \text{ Fg}^{-1}$  ที่ความหนาแน่นกระแส  $0.1 \text{ Ag}^{-1}$  ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 1-M ดังรูปที่ 2.35(c) และ (d) และทรงกลมกลวง  $\text{SnO}_2\text{@C}$  ที่มีรูพรุนขนาด  $\sim 13 \text{ nm}$



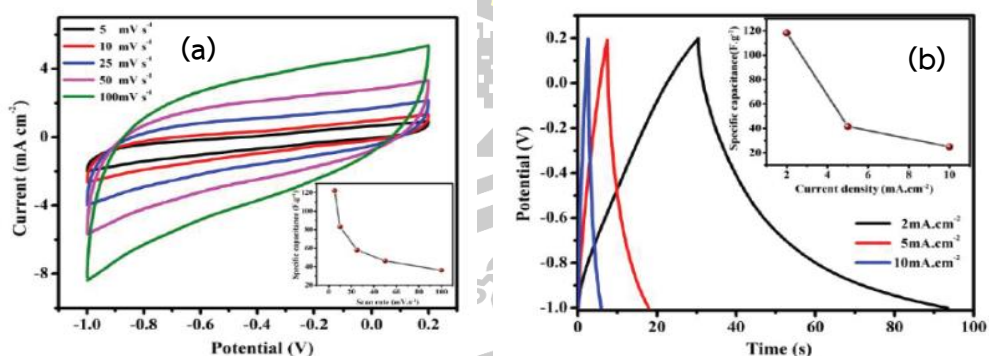
รูปที่ 2.35 เส้นโค้ง CV ของทรงกลมกลวงของ (a)  $\text{SnO}_2$  (b)  $\text{SnO}_2@\text{C}$  ที่อัตราสแกนที่แตกต่างกัน และการทดสอบอัด-คายประจุของทรงกลมกลวง (c)  $\text{SnO}_2$  และ (d)  $\text{SnO}_2@\text{C}$  [59]

V Velmurugan และคณะ (2016) [19] สังเคราะห์วัสดุผสม  $\text{SnO}_2/\text{แกรไฟต์}$  ด้วยวิธี simple wet chemical route และศึกษาสมบัติเคมีไฟฟ้าเพื่อนำไปใช้งานกับตัวเก็บประจุยิ่งยวด พบว่าวัสดุนาโนคอมโพสิตมีอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  ขนาดอนุภาค 20 นาโนเมตร ดังรูปที่ 2.36(a) – (d) มีการตกสะสมบนพื้นผิวของแผ่นนาโนแกรไฟต์ จากการตรวจสอบประสิทธิภาพเคมีไฟฟ้าของ ขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2/\text{แกรไฟต์}$  ด้วย CV และ GCD ในอิเล็กโทรไลต์ KOH 6 M จากการวัด CV พบว่าเส้นโค้ง CV ช่วงความต่างศักย์  $-0.4$  ถึง  $1.0$  V มีรูปทรงสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีความสมมาตร ดังรูปที่ 2.36(e) – (h) ซึ่งชี้ให้เห็นความจุที่ดี ซึ่ง  $\text{SnO}_2/\text{แกรไฟต์}$  มีค่าความจุจำเพาะ  $818.6 \text{ Fg}^{-1}$  และ  $\text{SnO}_2$  มีค่าความจุจำเพาะ  $470 \text{ Fg}^{-1}$  ที่อัตราสแกน  $5 \text{ mVs}^{-1}$  เมื่อทดสอบความสามารถในการคายประจุ (discharge capacities) ด้วย GCD แสดงให้เห็นว่าวัสดุผสม  $\text{SnO}_2/\text{แกรไฟต์}$  มีค่าความสามารถในการคายประจุสูงถึง  $797 \text{ Fg}^{-1}$  นอกจากนี้ ยังพิจารณาวงรอบการใช้งานขั้วไฟฟ้าผสม 1000 รอบ ซึ่งวัสดุนาโนผสม  $\text{SnO}_2/\text{แกรไฟต์}$  มีการรักษาความจุไว้ได้ถึง 95.1% และ  $\text{SnO}_2$  รักษาความจุ 92.1% ซึ่งวัสดุมีเสถียรภาพขอการใช้งานที่ดี



รูปที่ 2.36 ภาพถ่าย HRTEM (a และ b) อนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> (c and d) อนุภาคนาโนคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>/แกรไฟต์-a และแสดงกราฟ CV ของ (e) อนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> และวัสดุผสม (f) SnO<sub>2</sub>/แกรไฟต์-a (g) SnO<sub>2</sub>/แกรไฟต์-b และ (h) SnO<sub>2</sub>/แกรไฟต์-c [19]

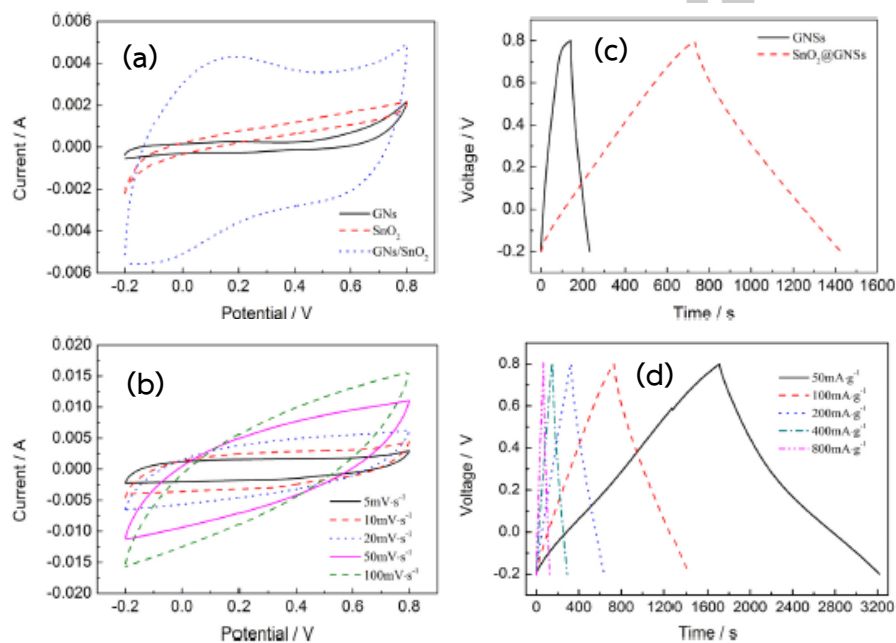
K Manikandan และคณะ (2016) [60] เตรียมอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> เพื่อนำไปใช้งานกับตัวเก็บประจุวดยิ่ง ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมทางเคมี แคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 4 h จากการทดสอบทางเคมีไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 2 M ด้วยเส้นโค้ง CV ที่มีรูปร่างสี่เหลี่ยมผืนผ้า ดังรูปที่ 2.37(a) แสดงให้เห็นถึงการนำไปใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าในตัวเก็บประจุวดยิ่งชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ ซึ่งมีค่าความจุจำเพาะ 122 Fg<sup>-1</sup> ที่อัตราสแกน 2 mVs<sup>-1</sup> และมีค่าความจุจำเพาะที่คำนวณจากการทดสอบความสามารถคายประจุ ประมาณ 118 Fg<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 2 mAcm<sup>-2</sup> ดังรูปที่ 2.37(b)



รูปที่ 2.37 (a) เส้นโค้ง CV และ (b) เส้นโค้ง GCD ของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> บนแผ่นแกรไฟต์ ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน ภาพแทรกแสดงค่าความจุจำเพาะประมาณจากเส้นโค้ง GCD [60]



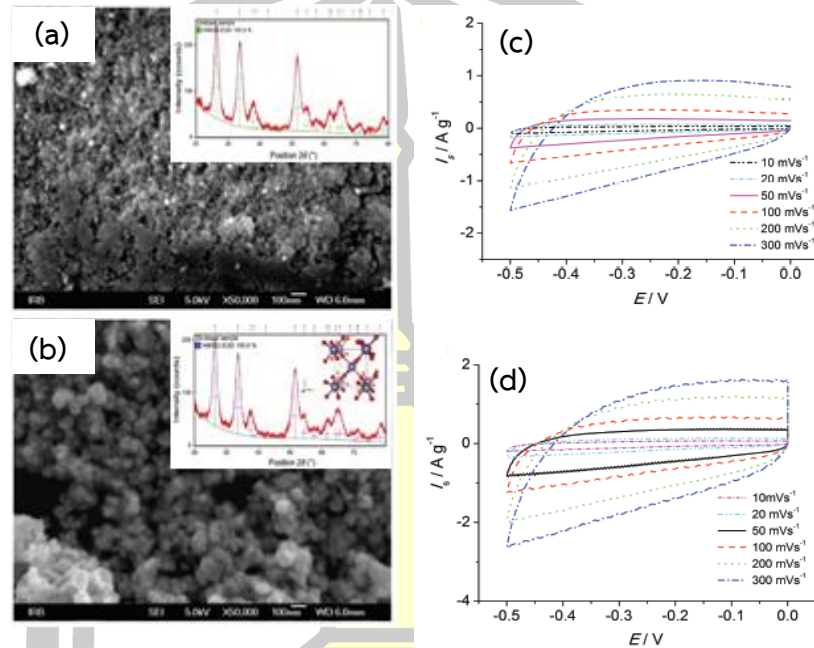
J Li และคณะ (2016) [61] สังเคราะห์และศึกษาสมบัติเคมีไฟฟ้าของวัสดุผสมดอกไม้นาโน SnO<sub>2</sub>/แผ่นนาโนแกรไฟต์ ที่มีโครงสร้างผลึกเทอร์โมนัล ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยไม่มีการใช้สารลดแรงตึงผิวหรือมีแม่แบบ ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 24 h พบว่าข้อไฟฟ้าให้ความสามารถในการคายประจุที่สูงถึง 126 Fg<sup>-1</sup> ที่ความหนาแน่นกระแส 0.2 Ag<sup>-1</sup> ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M และมีค่าความจุไฟฟ้าลดลง 1.8% หลังมีการอัด-คายประจุ 2000 รอบ ซึ่งข้อไฟฟ้าวัสดุผสม SnO<sub>2</sub>/แกรไฟต์ แสดงประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าที่สูงเหมาะสมสำหรับนำไปใช้งานสำหรับตัวเก็บประจุยวดยิ่ง



รูปที่ 2.38 เส้นโค้ง CV ของ (a) แกรไฟต์, เส้นใย SnO<sub>2</sub>, วัสดุคอมโพสิต SnO<sub>2</sub>@GNSs (b) ของตัวอย่างผสม SnO<sub>2</sub>@GNSs ที่อัตราสแกนแตกต่างกันและเส้นโค้งการอัด-คายประจุของ (c) GNSs และวัสดุผสม SnO<sub>2</sub>@GNSs และ (d) ตัวอย่างผสม SnO<sub>2</sub>@GNSs ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน [61]

M Kraljić Roković และคณะ [62] ศึกษาสมบัติเคมีไฟฟ้าของ SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub> เจือ Sb สังเคราะห์ด้วยวิธีซอลเจลสำหรับการนำไปใช้งานกับตัวเก็บประจุยวดยิ่ง จากการทดสอบ CV ดังรูปที่ 2.39(c) – (d) แสดงให้เห็นถึงสมบัติของตัวเก็บประจุยวดยิ่งที่ดี ซึ่งมีค่าความจุจำเพาะประมาณ 3.67 Fg<sup>-1</sup> และ 6.85 Fg<sup>-1</sup> ที่อัตราความต่างศักย์ 10 mVs<sup>-1</sup> สำหรับ SnO<sub>2</sub> และ SnO<sub>2</sub> เจือ Sb

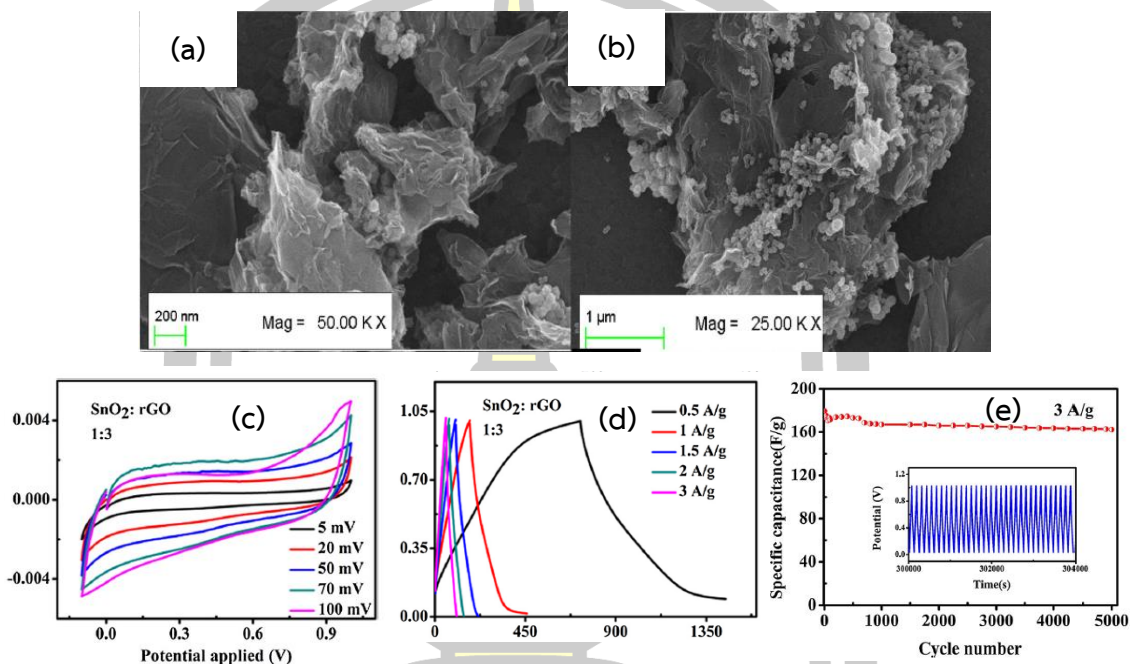
ตามลำดับในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KCl 0.5 M เห็นได้อย่างชัดเจนเมื่อ  $\text{SnO}_2$  เจือด้วย Sb จะช่วยให้ประสิทธิภาพการกักเก็บประจุที่เพิ่มมากขึ้น



**รูปที่ 2.39** ภาพถ่าย SEM ของ (a)  $\text{SnO}_2$  (b)  $\text{SnO}_2$  เจือ Sb (ภาพแทรก (a) และ (b) แสดงการวิเคราะห์ Rietveld refinements จากข้อมูล XRD (c) แสดงเส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  และ (d)  $\text{SnO}_2$  เจือ Sb ที่ตกสะสมบน glassy carbon ที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน [62]

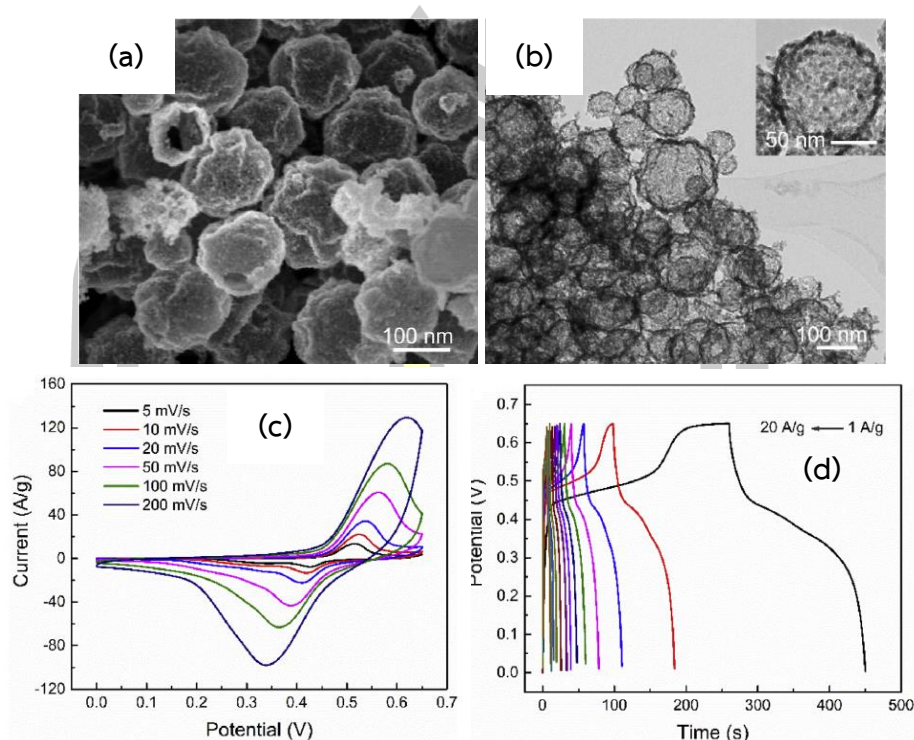
PJ Sephra และคณะ (2018) [63] ได้สังเคราะห์ทรงกลม  $\text{SnO}_2$  ที่ควบคุมขนาดและรูปร่างด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ  $180^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 h และนำ  $\text{SnO}_2$  ผสมไว้บนผิวของรีดิวแกรฟีนออกไซด์ (rGO) ดังรูปที่ 2.40 (a) และ (b) พบว่าทรงกลม  $\text{SnO}_2$  ที่เตรียมมีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 18 nm เมื่อพิจารณาผลการวัด CV ในระบบสามขั้ว โดยมี  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ความเข้มข้น 1 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ พบว่ากราฟ CV คล้ายกับรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า ดังรูปที่ 2.40(c) บ่งชี้ให้เห็นถึงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิด EDLCs และจากผลการวัดค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{SnO}_2$ -rGO (1:3) จากการวัด GCD ดังรูปที่ 2.40(d) สามารถคำนวณหาค่าความจุจำเพาะได้มีค่าประมาณ 40.82 F/g และ 377.52 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 A/g ตามลำดับ

นอกจากนี้ ชั่วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub>-rGO สามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าได้ถึง 89% ที่ความหนาแน่นกระแส 3 A/g ดังรูปที่ 2.40(e) ภายหลังทดสอบการอัด-คายประจุไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง 5000 รอบ



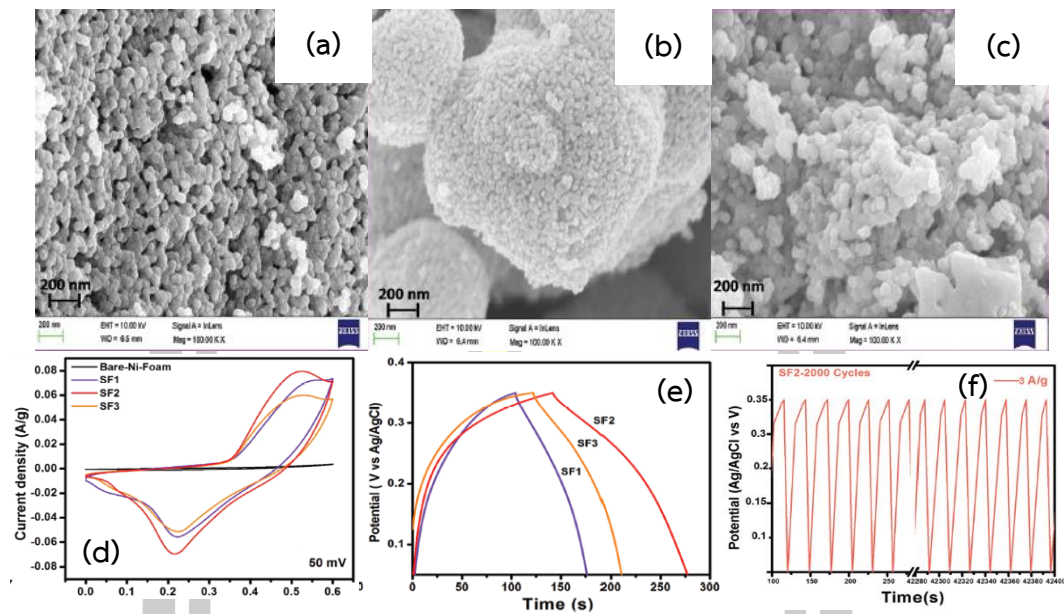
รูปที่ 2.40 (a-b) ภาพถ่าย FESEM ของ SnO<sub>2</sub>-rGO, (c) กราฟ CV ที่อัตราการสแกนแตกต่างกัน (d) กราฟ GCD ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างของชั่วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub>-rGO และ (e) วงรอบการใช้งานเมื่อมีการอัดและคายประจุไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง 5000 รอบ [63]

Y Kang และคณะ (2019) [64] ได้สังเคราะห์ทรานซิมอนาโน SnO<sub>2</sub> กลวง ดังรูปที่ 2.41(a) และ (b) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลอย่างง่าย ที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 8 h ซึ่งมีการใช้ทรานซิมคาร์บอนเป็นแม่แบบ พบว่าตัวอย่างที่เตรียมมีทรานซิมขนาดระดับนาโนเมตร เมื่อวัดประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของชั่วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 1 M ด้วยเทคนิค CV พบว่ากราฟ CV แสดงคู่พีคที่ความต่างศักย์ 0.33 V และ 0.6 V ดังรูปที่ 2.41(c) บ่งชี้ให้เห็นถึงสมบัติของตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ และจากการทดสอบการคายประจุไฟฟ้าด้วยเทคนิค GCD ดังรูปที่ 2.41(d) เพื่อหาค่าความจุจำเพาะ ซึ่งชั่วไฟฟ้าทรานซิมอนาโน SnO<sub>2</sub> กลวง แสดงค่าความจุจำเพาะสูงถึง 332.7 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g อีกทั้งยังแสดงความเสถียรภาพทางการใช้งานผ่านไป 2000 รอบ ค่าความจุจำเพาะยังมีค่าที่สูงถึง 174.9 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 20 A/g

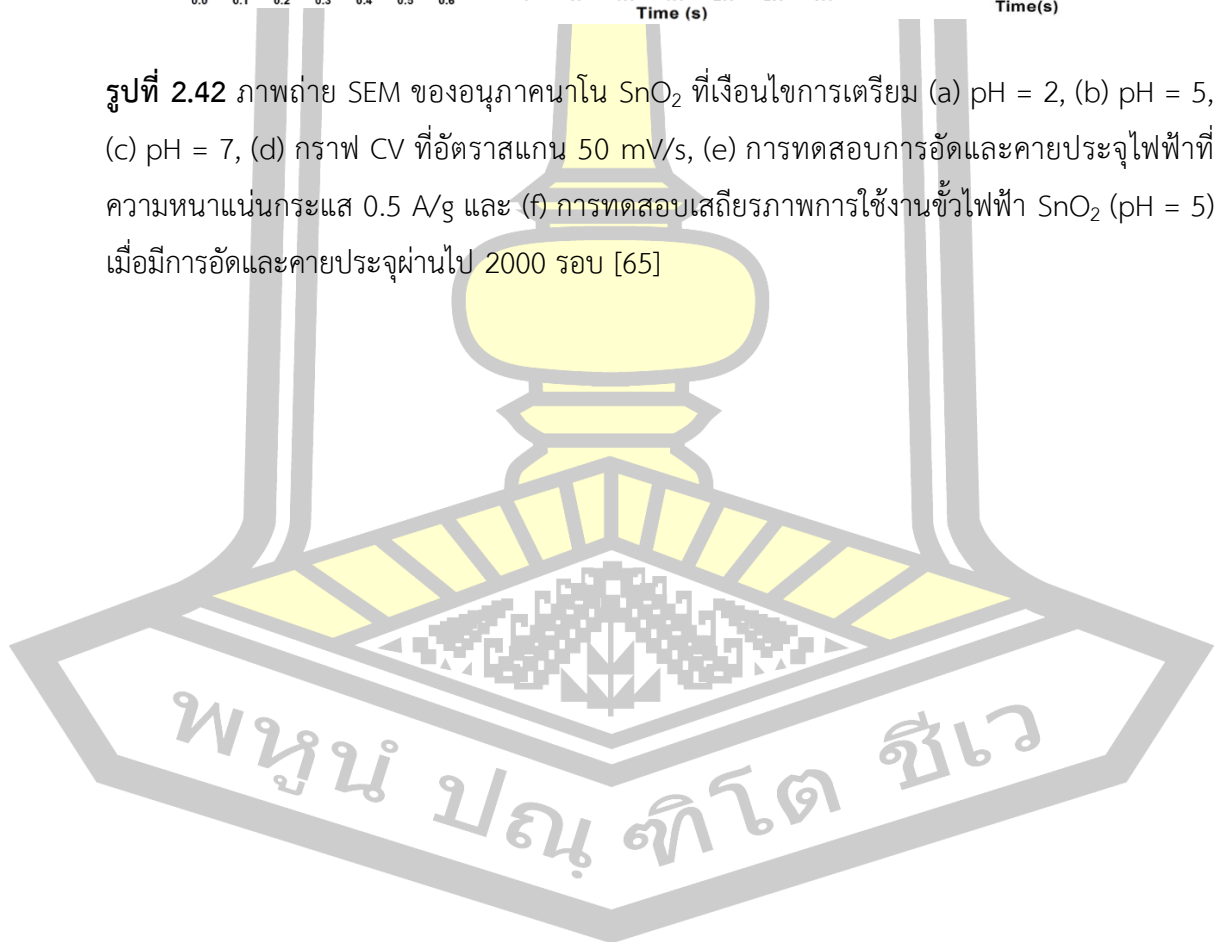


**รูปที่ 2.41** (a) ภาพถ่าย SEM, (b) ภาพถ่าย TEM, (c) กราฟเส้นโค้ง CV ที่อัตราการสแกน 5 – 200 mV/s และ (d) กราฟการอัดและคายประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 1 – 20 A/g ของขั้วไฟฟ้าทรงกลมนาโน SnO<sub>2</sub> กลวง [64]

B Saravanakumar และคณะ (2019) [65] ศึกษาผลของค่า pH (2-7) ต่ออนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> เพื่อนำไปใช้งานในตัวเก็บประจุวดยิ่ง ด้วยวิธีการสังเคราะห์ไฮโดรเทอร์มอล อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 10 h พบว่าค่า pH ที่แตกต่างกันไม่ได้ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างและลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ดังรูปที่ 2.42(a) – (c) เมื่อนำอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 2 M ด้วยเทคนิค CV พบว่าได้แสดงสมบัติของตัวเก็บประจุวดยิ่งชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ ดังรูปที่ 2.42(d) และผลการวัดค่าความจุจำเพาะด้วยเทคนิค GCD ได้แสดงให้เห็นว่าที่เงื่อนไขการเตรียม pH = 5 มีค่าความจุจำเพาะมาสุด ประมาณ 274.8 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 A/g ดังรูปที่ 2.42(e) อีกทั้งยังมีเสถียรภาพการใช้งานที่ยอดเยี่ยมเมื่อมีการอัดและคายประจุอย่างต่อเนื่อง 2000 รอบ ดังรูปที่ 2.42(f) ยังคงมีความจุจำเพาะถึง 96% ที่ความหนาแน่นกระแส 3 A/g



รูปที่ 2.42 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่เงื่อนไขการเตรียม (a) pH = 2, (b) pH = 5, (c) pH = 7, (d) กราฟ CV ที่อัตราสแกน 50 mV/s, (e) การทดสอบการอัดและคายประจุไฟฟ้าที่ความหนาแน่นกระแส 0.5 A/g และ (f) การทดสอบเสถียรภาพการใช้งานซ้ำไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  (pH = 5) เมื่อมีการอัดและคายประจุผ่านไป 2000 รอบ [65]



### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีในการดำเนินงานวิจัย ประกอบไปด้วยสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง รวมไปถึงขั้นตอนการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เพื่อศึกษาเงื่อนไขในการสังเคราะห์ ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาเงื่อนไขในการเตรียมด้วยอุณหภูมิแตกต่างในช่วง 160 °C, 180 °C, 200 °C และ 220 °C เป็นเวลา 24 h จากนั้นนำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์โครงสร้าง เมื่อพบว่าสารที่เตรียมได้มีเฟสที่บริสุทธิ์ จึงเลือกเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C ไปทำการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ที่เวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง ได้แก่ 8 h, 12 h, 16 h และ 20 h เมื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างและลักษณะสัณฐานของตัวอย่าง จากนั้นเลือกเงื่อนไขที่ใช้พลังงานที่น้อยในการก่อตัวของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และมีความบริสุทธิ์ ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h เพื่อเป็นเงื่อนไขในการสังเคราะห์โครงสร้าง นาโน Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = V, Cr, Mn และ Mo) ที่ความเข้มข้นของการเจือ x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15 และ 0.20 จากนั้นนำตัวอย่างทั้งหมดไปตรวจสอบสมบัติพื้นฐานเพื่ออธิบายผลของลักษณะโครงสร้าง สันฐานวิทยา สมบัติทางแสง ด้วยเทคนิค XRD, FTIR, TEM, EDX, N<sub>2</sub> adsorption-desorption และนำไปตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็กและสถานะออกซิเดชันด้วยเทคนิค VSM และ XANES สดท้ายศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยการวัดเส้นโค้ง CV และ GCD ตามลำดับ

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้สังเคราะห์โครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และ Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = V, Cr, Mn และ Mo)

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้แสดงให้เห็นในตารางที่ 3.1 และ 3.2 ซึ่งบอกรายละเอียดเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์(%) และบริษัทผู้ผลิตของสารเคมีแต่ละชนิด

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และ Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = V, Cr, Mn และ Mo)

สารเคมี	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
Sn (II) Chloride dehydrate (SnCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O)	99.98%	Carlo Erba
Vanadium (III) Chloride (VCl <sub>3</sub> )	99.99%	Sigma-Aldrich
Chromium (III) nitrate nonahydrate (CrN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> •9H <sub>2</sub> O)	99.99%	Sigma-Aldrich

ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และ Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = V, Cr, Mn และ Mo)

สารเคมี	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
Manganese (II) acetate tetrahydrate (Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O)	99.99%	Sigma-Aldrich
Molybdenum (III) chloride (MoCl <sub>3</sub> )	99.95%	Sigma-Aldrich
NaOH	-	Scharlau
เอทานอล (Ethanol)	70%	ACL Labscan
น้ำปราศจากไอออน (Deionized water:DI)	-	-

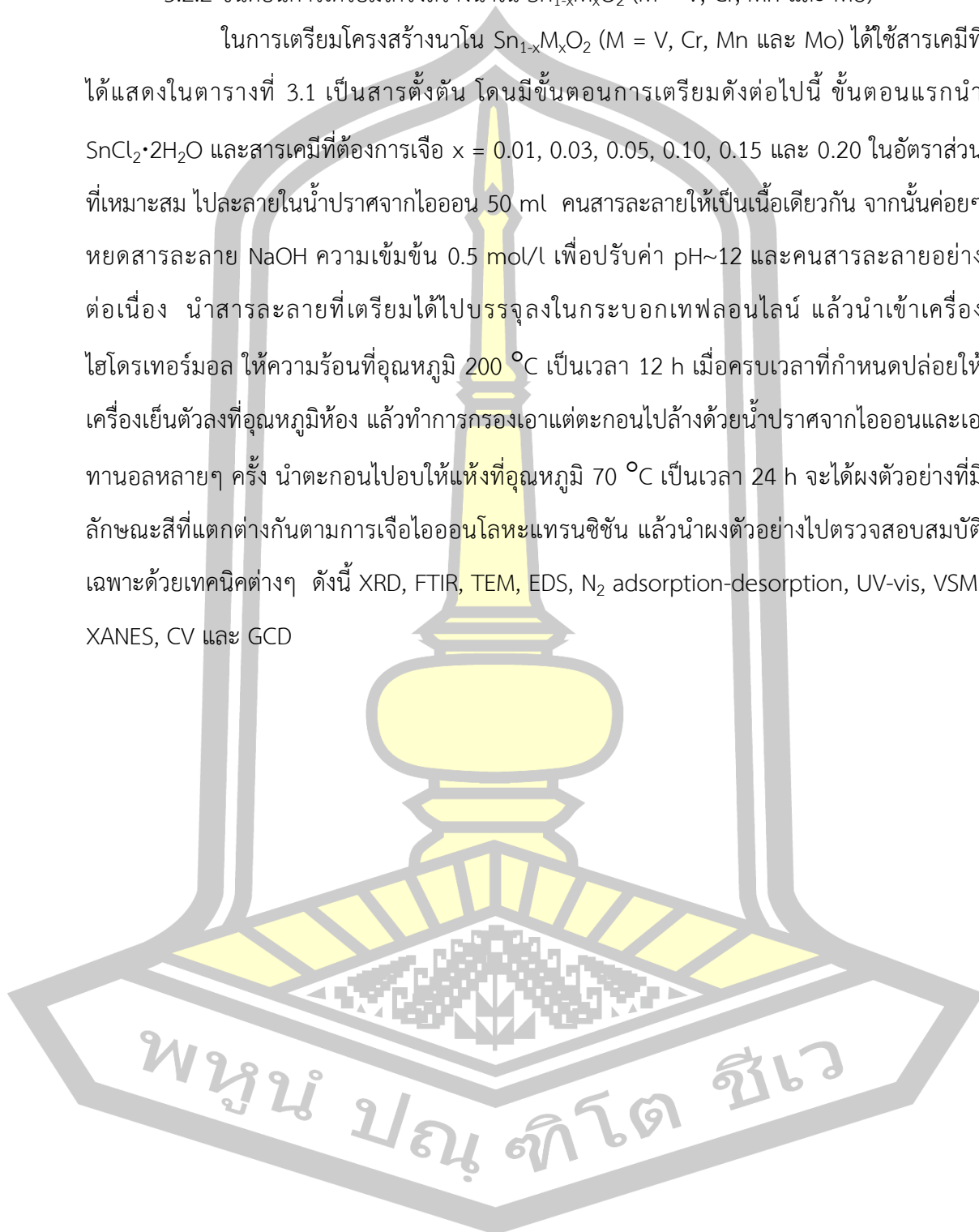
### 3.2 ขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และ Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>

#### 3.2.1 ขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub>

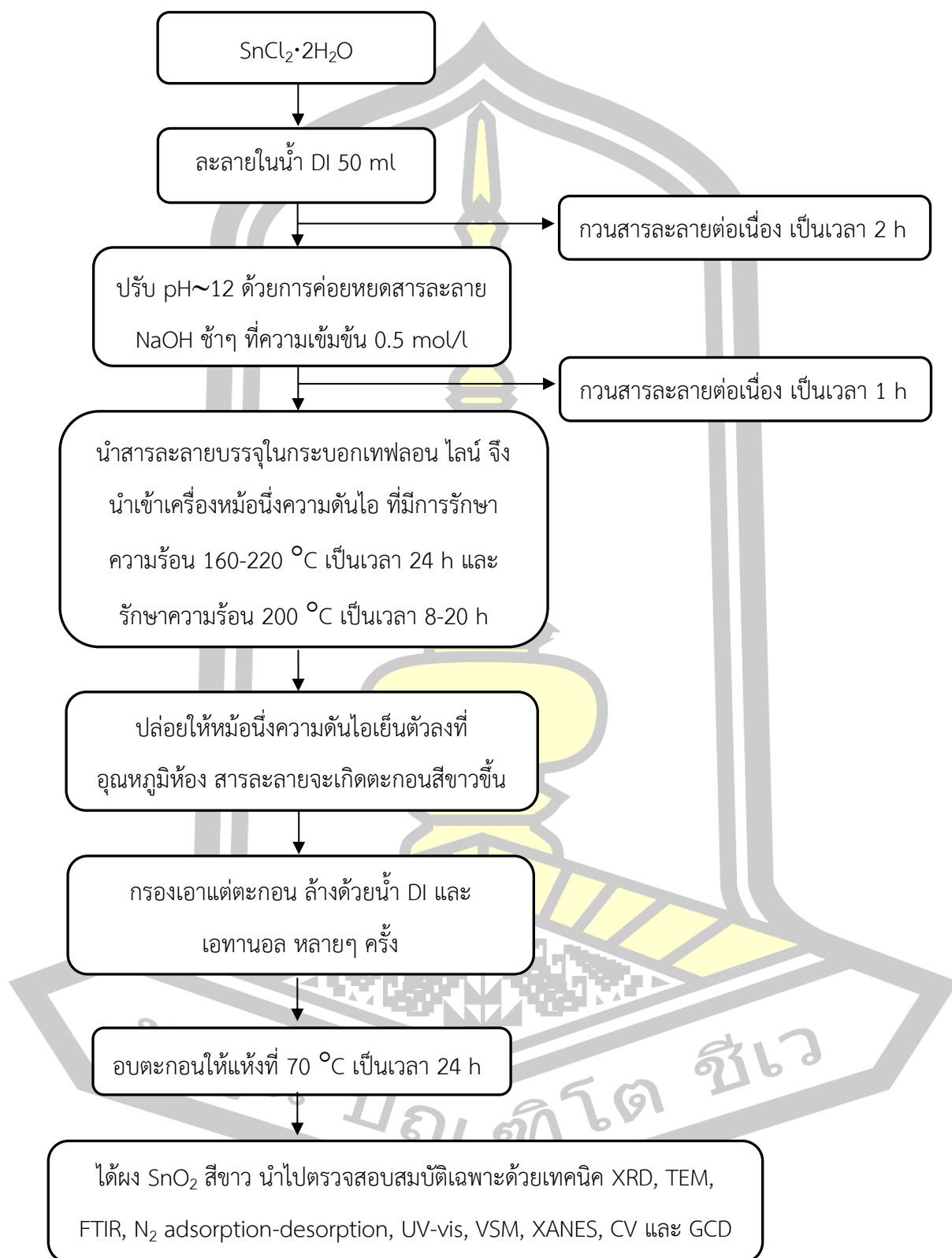
งานวิจัยนี้ได้ใช้ SnCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นสารตั้งต้น โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้ ขั้นตอนแรกนำ SnCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O 1.128 g ละลายในน้ำปราศจากไอออน 50 ml คนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นค่อยๆ หยดสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.5 mol/l เพื่อปรับค่า pH~12 และคนสารละลายอย่างต่อเนื่อง นำสารละลายที่เตรียมได้ไปบรรจุลงในกระบอกเทฟลอนไลน์ (teflon lined) แล้วนำเข้าเครื่องไฮโดรเทอร์มอล ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 160 °C, 180 °C, 200 °C และ 220 °C เป็นเวลา 24 h และเงื่อนไขในการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h, 12 h, 16 h และ 20 h เมื่อครบเวลาที่กำหนดปล่อยให้เครื่องเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วทำการกรองเอาแต่ตะกอนไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลหลายๆ ครั้ง นำตะกอนไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 24 h จะได้ผงตัวอย่างสีขาว แล้วนำผงตัวอย่างไปตรวจสอบสมบัติเฉพาะด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้ XRD, FTIR, TEM, EDS, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, UV-vis, VSM, XANES, CV และ GCD

### 3.2.2 ขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = V, Cr, Mn และ Mo)

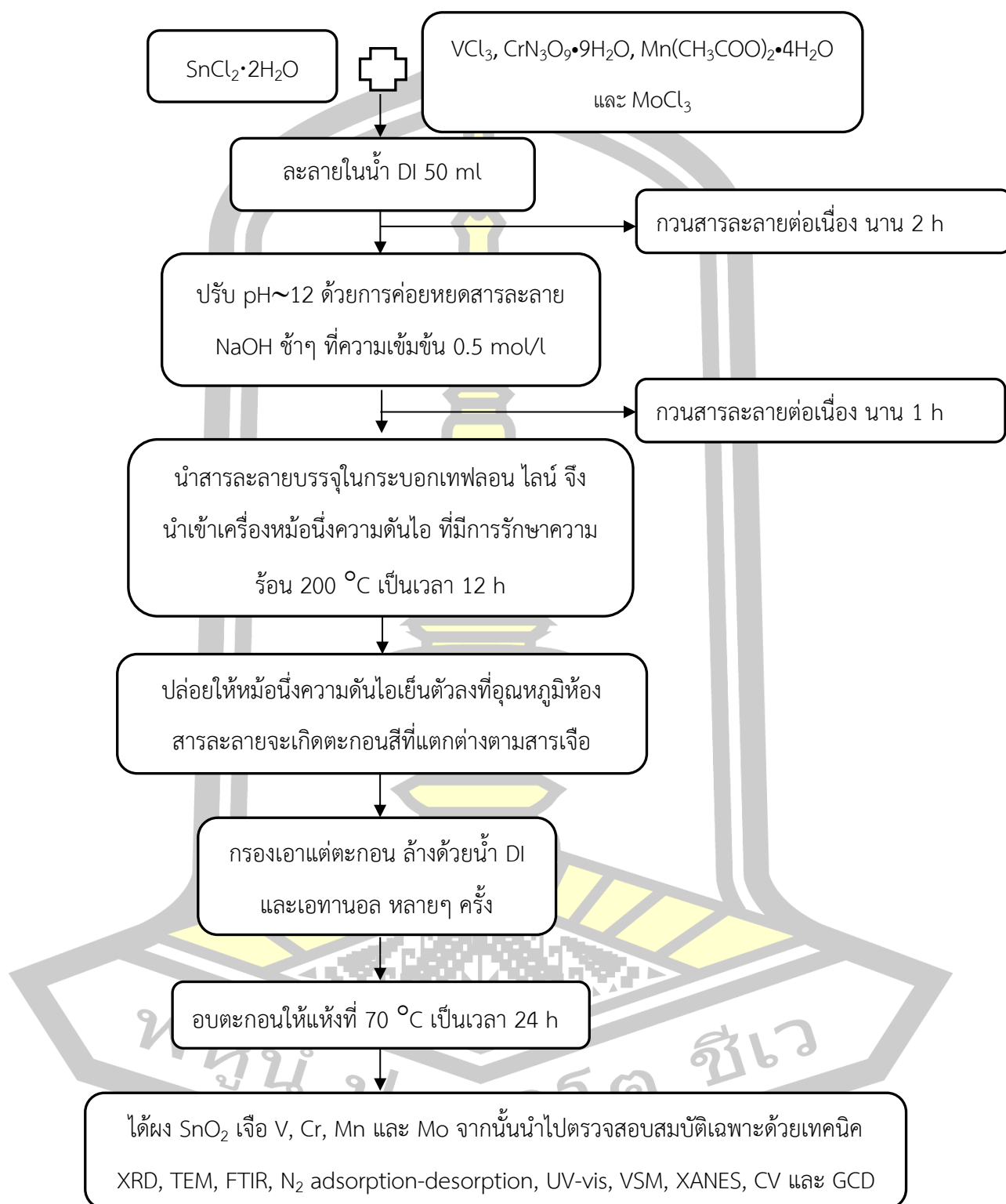
ในการเตรียมโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = V, Cr, Mn และ Mo) ได้ใช้สารเคมีที่ได้แสดงในตารางที่ 3.1 เป็นสารตั้งต้น โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังต่อไปนี้ ขั้นตอนแรกนำ  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  และสารเคมีที่ต้องการเจือ  $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  ในอัตราส่วนที่เหมาะสม ไปละลายในน้ำปราศจากไอออน 50 ml คนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นค่อยๆ หยดสารละลาย NaOH ความเข้มข้น  $0.5 \text{ mol/l}$  เพื่อปรับค่า pH~12 และคนสารละลายอย่างต่อเนื่อง นำสารละลายที่เตรียมได้ไปบรรจุลงในกระบอกเทฟลอนไลน์ แล้วนำเข้าเครื่องไฮโดรเทอร์มอล ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h เมื่อครบเวลาที่กำหนดปล่อยให้เครื่องเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วทำการกรองเอาแต่ตะกอนไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลหลายๆ ครั้ง นำตะกอนไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 h จะได้ผงตัวอย่างที่มีลักษณะสีที่แตกต่างกันตามการเจือไอออนโลหะทรานซิชัน แล้วนำผงตัวอย่างไปตรวจสอบสมบัติเฉพาะด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้ XRD, FTIR, TEM, EDS,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption, UV-vis, VSM, XANES, CV และ GCD







รูปที่ 3.1 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล



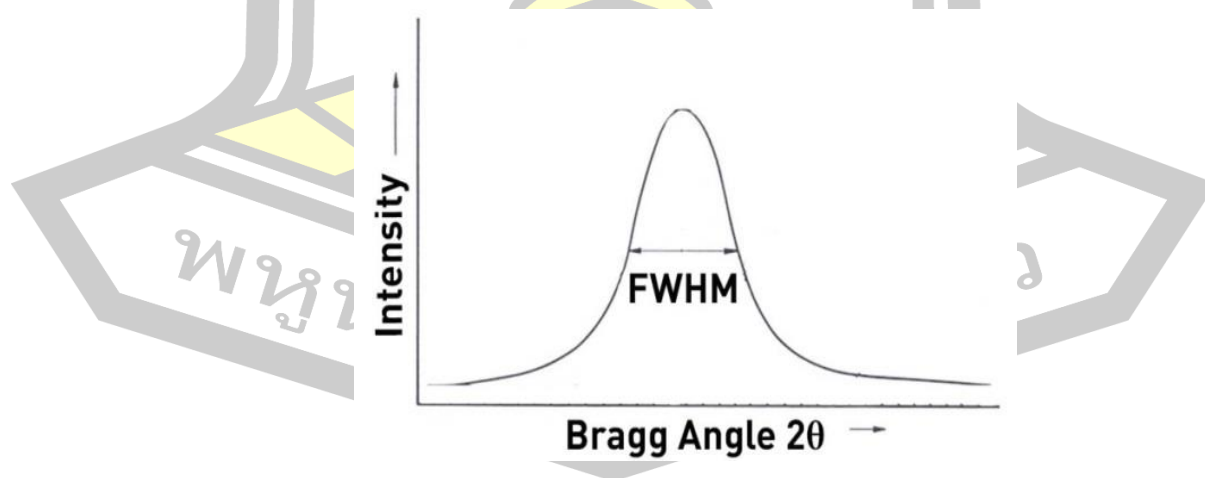
**รูปที่ 3.2** แผนภาพขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ที่  $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

### 3.3 เทคนิคที่ใช้ในวิเคราะห์ ตรวจสอบ ลักษณะโครงสร้างและสัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง สมบัติแม่เหล็ก และสมบัติเคมีไฟฟ้า

#### 3.3.1. เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

เทคนิค XRD เป็นเทคนิคพื้นฐานที่นำมาใช้กันอย่างแพร่หลายใน การใช้วิเคราะห์ ตรวจสอบโครงสร้างผลึกของวัสดุ โดยการศึกษาการเกิดโครงสร้างเฟสของสารประกอบนั้นด้วยการใช้ หลักการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยทำการยิงลำรังสีเอกซ์เข้าไปในวัสดุ เมื่อลำรังสีเอกซ์ตกกระทบผลึก เกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์ โดยรังสีเอกซ์ที่กระเจิงนั้นยังคงมีค่าความยาวคลื่นที่ไม่เปลี่ยนแปลงไป จากเดิม เกิดการแทรกสอดแบบ เสริมสร้าง และหักล้างกันของคลื่น การกระเจิงหรือการเลี้ยวเบนของ รังสีเอกซ์ จะทำให้ได้มุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับระนาบผลึกของตัวอย่าง เทคนิคนี้ ไม่ทำให้เกิด ความเสียหายแก่ชิ้นงาน [66] อีกทั้งยังสามารถหาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่สำคัญของวัสดุ สำหรับในงานวิจัยนี้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ด้วยการใช้อุปกรณ์ X-ray diffractometer รุ่น D8 Advance X-ray ของบริษัท Buker โดยมีแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์เป็นเป้าทองแดง ( $Cu, K_{\alpha}$ ) ซึ่งมีการแผ่รังสีรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น ( $\lambda = 0.15418nm$ ) และทำการวัดสัญญาณที่มุม  $2\theta$  ในช่วง  $20^{\circ} - 90^{\circ}$

นอกจากการใช้เทคนิค XRD ในการตรวจตรวจสอบโครงสร้างผลึกแล้ว ยังสามารถนำไปใช้ คำนวณขนาดผลึก (crystallite size) โดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (scherrer's equation) ด้วยวิธี x-ray line broadening ซึ่งอาศัยข้อมูลของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ทั้งมุมการเลี้ยวเบน ( $\theta$ ) และค่า FWHM ซึ่งแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 พีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แสดงตำแหน่งของ FWHM [67]

จากสมการของเชอเรอร์ (3.1) สามารถหาขนาดของผลึกจากความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ได้คือ

$$D_{XRD} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

เมื่อ  $D_{XRD}$  คือ ขนาดผลึก มีหน่วย nm,  $\lambda$  คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์สำหรับเป้าทองแดง ( $Cu, K\alpha$ ) จะให้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่น 1.5418 nm,  $\beta$  คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของยอดกราฟ (full width maximum; FWHM) และ คือ  $\theta$  มุมการเลี้ยวเบนของแบรกก์

### 3.3.2 เทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมี (EDX)

เทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เป็นเทคนิคที่นิยมนำมาใช้ในการศึกษารายละเอียดของรูปร่างลักษณะสัณฐานวิทยาและองค์ประกอบภายในของตัวอย่าง นอกจากนี้ยังสามารถนำไปหาค่าประมาณขนาดตัวอย่างในบริเวณพื้นที่สนใจ เช่นเดียวกับเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แต่ให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนประเภทอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจจแจงรายละเอียดได้สูง ซึ่งมีกำลังขยายได้สูงสุดประมาณ 0.1 นาโนเมตร (ระดับอะตอมเดี่ยว) [68] ทำให้สามารถมองเห็นสิ่งที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรได้ อีกทั้งยังสามารถถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านให้มีความละเอียดสูงได้ (HR-TEM) ที่จะสังเกตเห็นลวดลายระนาบแลตทิซภายใน นำไปสู่การประมาณหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบภายในตัวอย่างได้ ในขณะเดียวกันนั้น จากเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนยังสามารถวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของตัวอย่างได้เช่นเดียวกับเทคนิค XRD โดยใช้ระยะห่างระหว่างระนาบของตัวอย่างและยังสามารถระบุระนาบของผลึกได้ด้วยการใช้ภาพถ่ายรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากบริเวณที่เลือกไว้ (SAED) ซึ่งการคำนวณหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ  $d_{hkl}$  จากรูปแบบ SAED ที่มีลักษณะเป็นวงแหวน เป็นจุดเรียงต่อกันเป็นวงกลม (ring pattern) ทำได้ด้วยการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของแต่ละวงที่ปรากฏแล้วทำการคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบจากสมการที่ (3.2) [69]

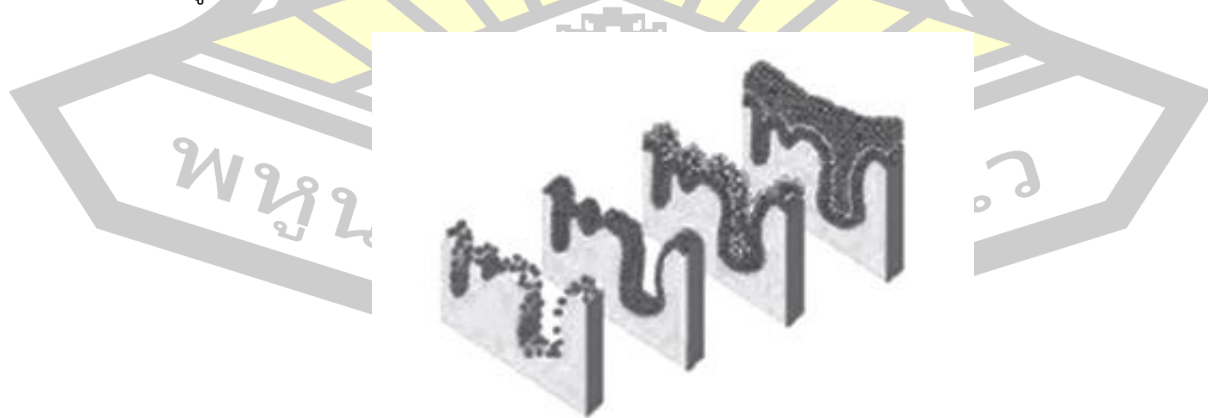
$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{R} \quad (3.2)$$

เมื่อ  $d_{hkl}$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ ( $hkl$ ),  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของอิเล็กตรอน (0.0025 nm),  $L$  คือ ความยาวของกล้อง (camera length, 0.680m) และ  $R$  คือ รัศมีของวงกลมที่ปรากฏลดลายการเลี้ยวเบนจากระนาบ ( $hkl$ )

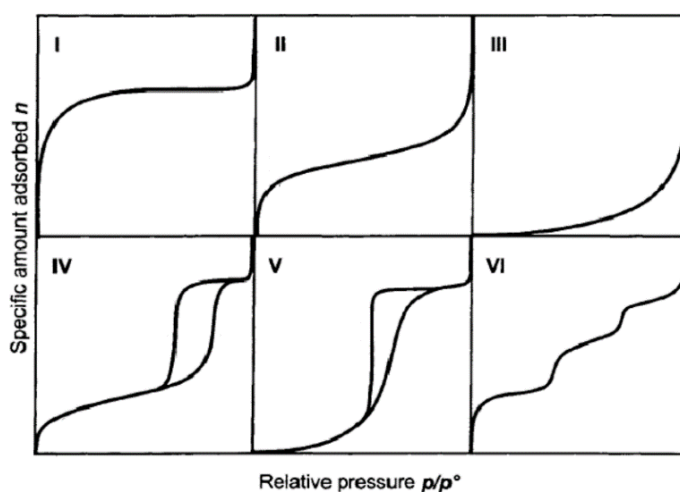
โดยค่า  $d_{hkl}$  ที่คำนวณได้นี้ สามารถใช้ในการตรวจสอบโครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ได้ด้วยการเปรียบเทียบค่า  $d_{hkl}$  จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ยังสามารถต่อเข้ากับเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ชนิดและปริมาณของธาตุทางเคมีในตัวอย่างได้ เรียกเทคนิคดังกล่าวว่า Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) ให้สามารถวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของธาตุในชิ้นงานได้ สำหรับการศึกษาด้วยเทคนิคดังกล่าวนี้ใช้เครื่อง TEM รุ่น Tecnai G<sup>2</sup> 20 twin ของบริษัท FEI

### 3.3.3 เทคนิคการตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน ( $\text{N}_2$ adsorption-desorption)

เทคนิค  $\text{N}_2$  adsorption-desorption เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาบริเวณพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุนและการศึกษารูปร่างของรูพรุน ที่อาศัยหลักการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนพื้นผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ ดังรูปที่ 3.4 ซึ่งค่าพารามิเตอร์สามารถคำนวณได้จากสมการ บรูว์นอร์ เอ็มแมทท์ และเทลเลอร์ (BET) [70] โดยปกติวัสดุที่มีรูพรุนที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนมีลักษณะเป็นไอโซเทอมการดูดซับของ IUPAC ได้ 6 แบบ [71] ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.4 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ [72]



รูปที่ 3.5 ประเภทไอโซเทอมของการดูดซับของ IUPAC [71]

โดยแบบที่ (I) เป็นชนิดไอโซเทอมของการดูดซับของวัสดุดูดซับที่มีขนาดรูพรุนเล็กกว่า 2 nm (microporous adsorbent) การดูดซับส่วนใหญ่เป็นการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็ก มีพื้นที่ผิวค่อนข้างน้อย แบบที่ (II) หรือไอโซเทอมการดูดซับรูปตัว S เป็นรูปแบบปกติของวัสดุที่ไม่มีรูพรุน (non-porous) หรือวัสดุที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (microporous) มากกว่า 50 nm แบบที่ (III) เป็นลักษณะไอโซเทอมของการดูดซับที่มีแรงดึงดูดที่อ่อนระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ แต่แรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับด้วยกันมีค่อนข้างมาก แบบ (IV) เป็นไอโซเทอมของการดูดซับของวัสดุในเมโซพอร์รัส (mesopores ; 2-50 nm) ซึ่งมีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับแบบที่ (V) เป็นไอโซเทอมที่เกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาของตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับอ่อนๆ ที่  $(P/P_0)$  ในขณะที่มีจำนวนรูพรุนในระบบถูกจำกัดที่ความดันสัมพัทธ์ปานกลางและสูง และแบบที่ (VI) เป็นไอโซเทอมของการดูดซับแบบเป็นชั้นๆ (multilayer) ชั้นบนผิวของวัสดุที่ไม่มีรูพรุนกับพื้นผิวที่เป็นเนื้อเดียวกัน [71] สำหรับการตรวจสอบด้วยเทคนิคนี้ใช้เครื่อง Gas adsorption รุ่น TriStar II 3020 ของบริษัท Micromeritics

### 3.3.4 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) [73]

เทคนิค FTIR เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์วัสดุที่เป็นสารอินทรีย์และอนินทรีย์ ศึกษาการดูดกลืนแสงของสสารในย่านความถี่ของแสงอินฟราเรด ซึ่งโดยการวิเคราะห์โครงสร้าง ตัวอย่างจะอาศัยการดูดกลืนแสงที่แตกต่างกันของแต่ละโมเลกุล โดยที่โมเลกุลแต่ละชนิดจะมีการ

ดูดกลืนช่วงคลื่นอินฟราเรดที่แตกต่างกันโดยช่วงเลขคลื่น (wave numbers  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) จะเป็นบริเวณที่บ่งบอกถึงกลุ่มฟังก์ชันของโมเลกุลและในช่วงเลขคลื่น  $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$  เป็น ช่วงบริเวณลายพิมพ์นิ้วมือของสาร (fingerprint region) ซึ่งจะมีลักษณะของสเปกตรัมที่เฉพาะเจาะจง สำหรับการศึกษาดังกล่าวใช้เครื่อง FTIR-IR and NEAR-IR spectroscopy รุ่น Perkin Elmer FT-IR spectrometer 51150

### 3.3.5 เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-vis)

เทคนิค UV-vis เป็นเทคนิคการตรวจสอบวัดปริมาณแสงและค่าความเข้ม (intensity) ของแสงในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ตและช่วงแสงที่ตามองเห็น ( $\lambda = 200 - 800 \text{ nm}$ ) ที่มีการส่งผ่าน (transmission) หรือถูกดูดกลืน (absorption) ไว้ เมื่อวัสดุถูกฉายด้วยแสงในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ตหรือแสงที่ตามองเห็นเมื่อมีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ส่งผ่านหรือสะท้อนออกมาเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่นค่าต่างๆ ตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert's law) สำหรับการศึกษาดังกล่าวใช้เครื่อง UV-vis รุ่น UV-3101PC ของบริษัท SHIMADZU ซึ่งจะวัดการดูดกลืนแสงยูวีถึงแสงที่ตามองเห็นของตัวอย่าง

นอกจากนี้ สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างยังสามารถนำไปหาขนาดของแถบช่องว่างพลังงานของตัวอย่างได้ ซึ่งใช้การพล็อตกราฟความสัมพันธ์ของทาว (Tuac's relation) ดังสมการที่ (3.3) ซึ่งจะเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  เทียบกับ  $(hv)$  โดย  $E_g$  จะถูกกำหนดโดยจุดที่เส้นตรงของกราฟตัดกับแกนแนวนอน (แกน  $hv$ ) วิธีการนี้เป็นการกำหนดขนาดแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่นิยมมากที่สุด

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (3.3)$$

เมื่อ  $\alpha$  คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง  $hv$  คือ พลังงานโฟตอน  $E_g$  คือ ช่องว่างพลังงาน และ  $A$  คือ ค่าคงตัวให้เท่ากับ 1 ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นสถานะในแถบการนำดังสมการ (3.4)

$$B = \frac{e^2 m_0^{1/2}}{4\pi h^2 \epsilon c} \left( \frac{1}{n_r} \right) \frac{[2m_r^*]^{3/2}}{m_0} f_{cv} \quad (3.4)$$

เมื่อ  $e$  คือ ประจุของอิเล็กตรอน  $m_0$  คือ มวลของอิเล็กตรอน  $h$  คือ ค่าคงตัวของพลังค์  $c$  คือ อัตราเร็วแสง และ  $\epsilon$  ค่าคงตัวไดอิเล็กทริก สำหรับ  $n_r$  คือ ดัชนีสะท้อน (reflective index)  $m_r^*$  คือ มวลยังผล (effective mass) และ  $f_{cv}$  คือ ความแรงตัวแกว่งกวัด (oscillator strength) สำหรับการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของแถบวาเลนซ์กับแถบการนำ

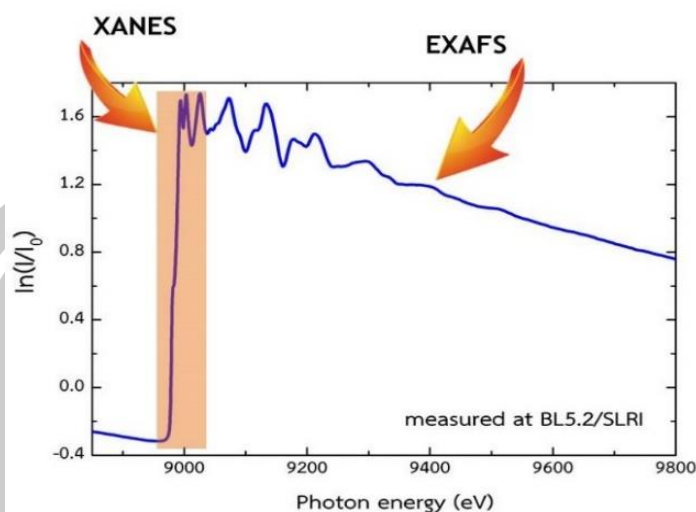
### 3.3.6 เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XANES) [74]

เทคนิค XANES เป็นเทคนิคการตรวจสอบคุณสมบัติของสาร โดยการฉายรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสมบนสารที่ต้องการศึกษา เมื่ออะตอมของสารตัวอย่างถูกกระตุ้น คลื่นพลังงานของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าจะเกิดการแกว่ง และเกิดปฏิกิริยากับสนามพันธะของอิเล็กตรอนภายในอะตอม ส่งผลให้อิเล็กตรอน เหล่านั้นได้รับพลังงานกระตุ้น และเคลื่อนย้ายตำแหน่ง โดยย้ายระดับพลังงานพร้อม ๆ กับการปลดปล่อยพลังงานในรูปแบบของแสง ซึ่งวัดอัตราส่วนการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่พลังงานต่างๆ ข้อมูลดังกล่าวสามารถใช้บ่งบอกถึงโครงสร้างของสารตัวอย่างในระดับอะตอมได้ ในการวัดแบบทะลุผ่าน จะวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ลดลงหลังจากที่เดินทางผ่านตัวอย่าง ความเข้มของรังสีเอกซ์ก่อนการดูดกลืน ( $I$ ) และความเข้มของรังสีเอกซ์หลังการดูดกลืน ( $I_0$ ) มีความสัมพันธ์ตามสมการ

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.5)$$

เมื่อ  $\mu$  คือ สัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ และ  $x$  คือ ความหนาของตัวอย่างที่ตรวจสอบ สมการนี้ใช้เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีที่แต่ละพลังงานโฟตอน โดยในการทดลอง เราจะปรับค่าพลังงานโฟตอนของรังสีเอกซ์ด้วยเครื่องคัดเลือกพลังงานแสง (x-ray monochromator) เมื่อนำค่า  $\mu(E)$  มาแสดงเป็นกราฟกับค่า  $h\nu$  เราจะได้สเปกตรัม XANES ของตัวอย่าง ดังรูปที่ 3.6 สำหรับการตรวจสอบด้วยเทคนิคนี้ได้ใช้งาน ณ สถาบันแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่สถานีลำเรียงแสง 5.2



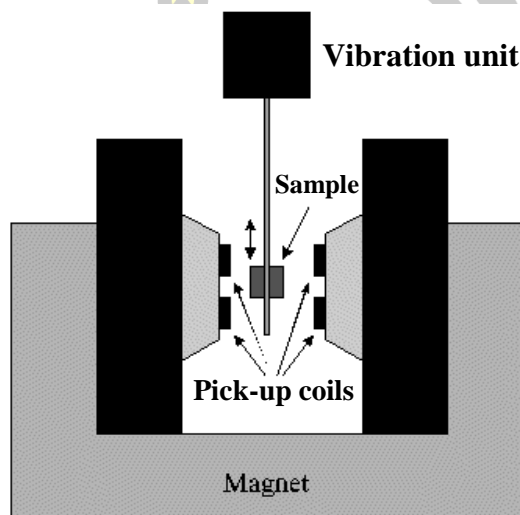


รูปที่ 3.6 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในชั้น K (K-edge absorption) ของอะตอมคอปเปอร์ (Cu) [74]

### 3.3.7 เทคนิคไวเบรตติงแซมเปิลแมกนีโตเมตรี (VSM) [75]

เทคนิค VSM เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุ ในการตรวจสอบความเป็นแม่เหล็กของวัสดุ โดยในการตรวจสอบจะมีบรรจุผงตัวอย่างลงในแท่งทรงกระบอกแม่เหล็กยาวขนาดเล็กทำด้วยพอลิเมอร์ที่ไม่แสดงสมบัติแม่เหล็ก (samples holder) วางในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กส่งผ่านอยู่ตลอดเวลา โดยสนามแม่เหล็กนี้ถูกสร้างขึ้นและควบคุมโดย ศักย์ไฟฟ้า (electromagnet) ที่อยู่ด้านข้าง เมื่อสารตัวอย่างอยู่ในสนามแม่เหล็กจะถูกทำให้เป็นแม่เหล็ก หรือเรียกว่า ถูกแมกนีไทซ์ โดยตัวอย่างที่ถูกแมกนีไทซ์นี้จะสร้างฟลักซ์แม่เหล็กตัดผ่าน ขดลวดรับสัญญาณ (pick-up coil) และตัวอย่างจะถูกบังคับให้มีการสั่นขึ้นลงด้วยความถี่สูง ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงฟลักซ์แม่เหล็กกับเวลา ซึ่งการเปลี่ยนแปลงฟลักซ์แม่เหล็กกับเวลานี้จะเหนี่ยวนำทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นในขดลวดรับสัญญาณตามกฎของฟาราเดย์ ค่าความต่างศักย์ที่วัดได้จะถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ค่าโมเมนต์แม่เหล็ก ดังนั้นเทคนิค VSM จึงเป็นเทคนิคที่ได้รับการยอมรับในการหาค่าแมกนีไทเซชันของวัสดุโดยอาศัยการสั่นของสนามแม่เหล็กในสองมิติ นอกจากนี้เทคนิคนี้ยังสามารถวัดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นซ้ำๆ ในแมกนีไทเซชันได้อีกด้วย เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกคงที่ ผลที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิค VSM จะแสดงผลในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (magnetic moment) กับสนามแม่เหล็กที่ใส่เข้าไป (applied field) ข้อมูลที่ต้องนำไปใช้ในการวิเคราะห์คือค่าแมกนีไทเซชัน และต้องทราบน้ำหนักของตัวอย่างทุกครั้ง เพื่อนำไปหารค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่วัดได้ จึงจะได้ค่าแมกนีไทเซชันที่ขึ้นกับสนามแม่เหล็กภายนอก ยิ่งไปกว่านั้นเครื่อง

VSM ยังสามารถกำจัดสัญญาณการเหนี่ยวนำที่ขึ้นอยู่กับความถี่ของการสั่นและแอมพลิฟูด ดังนั้นสัญญาณที่ได้จะขึ้นอยู่กับโมเมนต์แม่เหล็กของตัวอย่างเท่านั้น สำหรับการศึกษาระดับแม่เหล็กใช้เครื่อง Versalab™3 Tesla รุ่น VSM 7403 ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น



รูปที่ 3.7 โครงสร้างหลักของเครื่องไวเบรตติงแซมเปิลแมกนีโตเมตรี [76]

### 3.3.8 เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้า

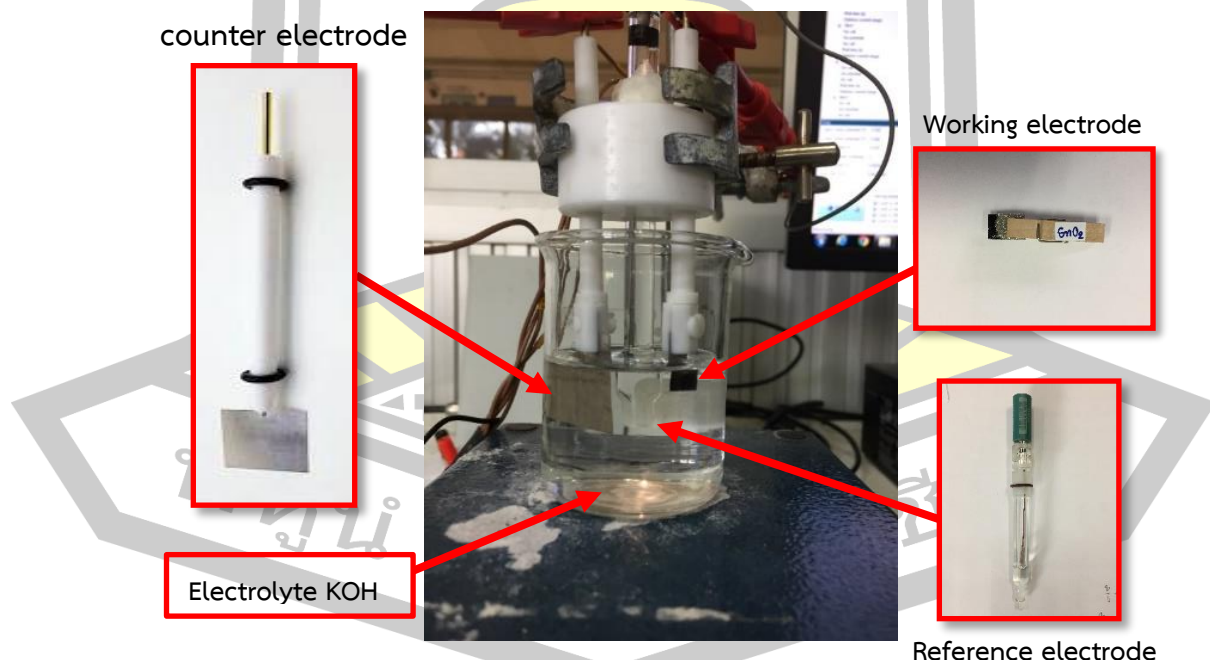
สำหรับการศึกษาระดับเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ถูกศึกษาด้วย Metrohm Autolab PGSTA 302N ในระบบการวัดแบบสามขั้ว ดังรูปที่ 3.8 คือ (I) ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) เป็นอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) (II) ขั้วไฟฟ้าเคาน์เตอร์ (counter electrode) เป็นแพลทินัม (Pt) และ (III) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) เป็น  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  โดยได้ทดสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M ในขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงาน ถูกเตรียมด้วยการผสมด้วยผงอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  คาร์บอนแบล็ค (carbon black) และ Polyvinidene difluoride (PVDF) ที่ใช้เป็นตัวผสม ที่เตรียมในอัตราส่วนน้ำหนัก 8:1:1 และยังมีสารละลาย N-methyl-2pyrrolidone (NMP) เป็นตัวทำละลายเพื่อให้สารละลายผสมเคลือบอยู่บนแผ่นโฟมนิเกิล (Ni foam) ให้มีพื้นที่  $1 \text{ cm}^2$  หลังจากนั้นนำแผ่นโฟมนิเกิลที่มีวัสดุที่ใช้งานไปอบให้แห้ง ที่อุณหภูมิ  $70^\circ\text{C}$  จนแห้งสนิท แล้วจึงนำไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก 10 MPa นาน 1 นาที จากนั้นขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  ถูกนำไปทดสอบด้วย CV และ GCD ตามลำดับ ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

### 1. เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV)

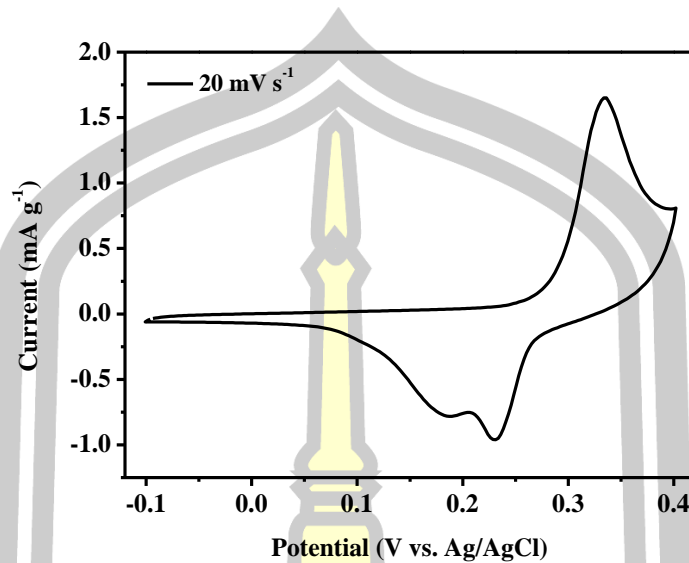
เทคนิค CV เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาอันตรกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า ในช่วงความต่างศักย์ของวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้า โดยการป้อนความต่างศักย์เข้าไปในระบบ แล้วทำการวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าเคาน์เตอร์ ซึ่งทำให้ได้ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ดังรูปที่ 3.9 ยิ่งไปกว่านั้น พื้นที่ภายในกราฟเส้นโค้ง CV สามารถนำไปประมาณค่าความจุจำเพาะเคมีไฟฟ้า ( $C_{CV}$ ) ได้ด้วยการใช้สมการ (3.6) ดังต่อไปนี้ [77]

$$C_{CV} = \frac{\int Idv}{mv\Delta V} \quad (3.6)$$

เมื่อ  $\int Idv$  คือ พื้นที่รอบเส้นโค้งเฉลี่ยของกราฟ CV,  $m$  คือ มวลของตัวอย่างภายในขั้วไฟฟ้า มีหน่วย g,  $v$  คือ อัตราการสแกน และ  $\Delta V$  คือ ช่วงความต่างศักย์ที่สแกน มีหน่วย V



รูปที่ 3.8 เซลล์ไฟฟ้าแบบสามขั้ว



รูปที่ 3.9 กราฟ CV ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 6 M

## 2. กัลวานอสแตติกชาร์จ - ดิสชาร์จ (GCD) [78]

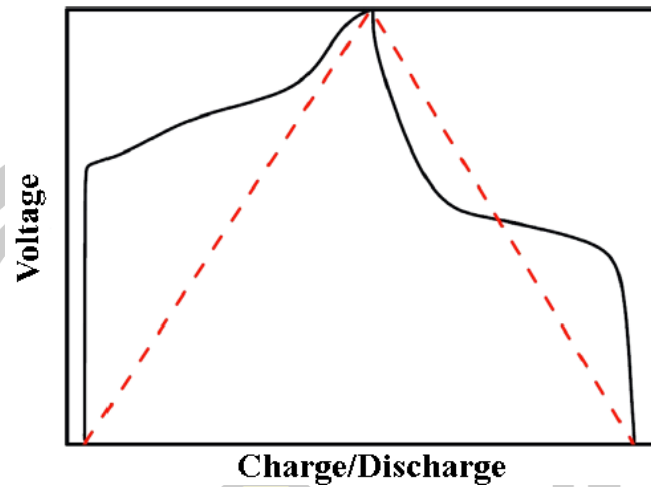
ในการตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค GCD เป็นการตรวจการอัดและคายประจุ (charge / discharge) คือการให้กระแสคงที่ (constant current :  $I$ ) กับขั้วไฟฟ้า แล้ววัดการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ (potential :  $V$ ) ที่เปลี่ยนไปจากการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ขั้วไฟฟ้าเมื่อเวลาที่มีการเปลี่ยนแปลง ดังรูปที่ 3.10 ที่แสดงรูปแบบโดยทั่วไปของความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับเวลาที่ให้กระแสแก่เซลล์เคมีไฟฟ้า และยังสามารถคำนวณหาความจุไฟฟ้า โดยความจุจำเพาะ (capacitance :  $C$ ) ของเซลล์ไฟฟ้า และความดัน ( $\Delta V / \Delta t$ ) สามารถคำนวณได้จากเวลาที่ให้กระแส  $I$  แก่เซลล์เคมีไฟฟ้า ดังสมการ (3.7)

$$C = \frac{I}{\Delta V / \Delta t} \quad (3.7)$$

ความสัมพันธ์ความจุจำเพาะ ( $C_{GCD}$ ) กับมวล ( $m$ ) จะได้ดังนี้ [77]

$$C_{GCD} = \frac{I \Delta t}{\Delta V} \quad (3.8)$$

เมื่อ  $I$  คือ ความหนาแน่นกระแสในการคายประจุ มีหน่วย A/g และ  $\Delta t$  คือ เวลาในการคายประจุ มีหน่วย s



**รูปที่ 3.10** กราฟ GCD การอัด – คายประจุไฟฟ้าของวัสดุในอุดมคติ เส้นกราฟสีแดงแสดงลักษณะการคายประจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิด EDLCs และเส้นกราฟสีดำเป็นลักษณะการคายประจุของตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิด PDCs [79]

สำหรับสัมประสิทธิ์คูลอมบิก (coulombic efficiency:  $\eta\%$ ) [78] สามารถหาได้โดยใช้สมการ (3.9)

$$\eta\% = \frac{t_d}{t_c} \times 100 \quad (3.9)$$

เมื่อ  $t_d$  คือ เวลาที่ใช้ในการคายประจุ และ  $t_c$  คือ เวลาที่ใช้ในการอัดประจุ

สำหรับการศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ด้วยเทคนิค CV และ GCD ได้ใช้เครื่อง Metrohm Autolab รุ่น PGSTAT 302N

พหุบัณฑิต ชีวะ

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปราย

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ และศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ที่  $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยอุณหภูมิ  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $160^\circ\text{C} - 220^\circ\text{C}$  เป็นเวลา  $24\text{ h}$  และเลือกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา  $8\text{ h} - 20\text{ h}$  สำหรับโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) เลือกเงื่อนไขในการสังเคราะห์ด้วยการใช้อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา  $12\text{ h}$  โดยงานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาสมบัติพื้นฐานของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ได้แก่ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างและลักษณะสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโนที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค TEM ตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค EDX ตรวจสอบปริมาตรพูนและพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค  $\text{N}_2$  adsorption-desorption ศึกษาพันธะและหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR ศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-vis ในส่วนการศึกษาสมบัติเฉพาะทางแม่เหล็กด้วยเทคนิค VSM ตรวจสอบสถานะออกซิเดชัน (oxidation state) ด้วยเทคนิค XANES และศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV และ GCD ซึ่งมีรายละเอียดของผลการวิจัยและอภิปรายผล ดังต่อไปนี้

#### 4.1 ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้าง

ในการศึกษาลักษณะเฟสโครงสร้างของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ที่  $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล สำหรับโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $160^\circ\text{C} - 220^\circ\text{C}$  เป็นเวลา  $24\text{ h}$  และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา  $8\text{ h} - 20\text{ h}$  ในส่วนการสังเคราะห์อุณหภูมิ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ได้เลือกทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา  $12\text{ h}$  ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

##### 4.1.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มอลต่อการเกิดเฟสโครงสร้างของโครงสร้างนาโน $\text{SnO}_2$

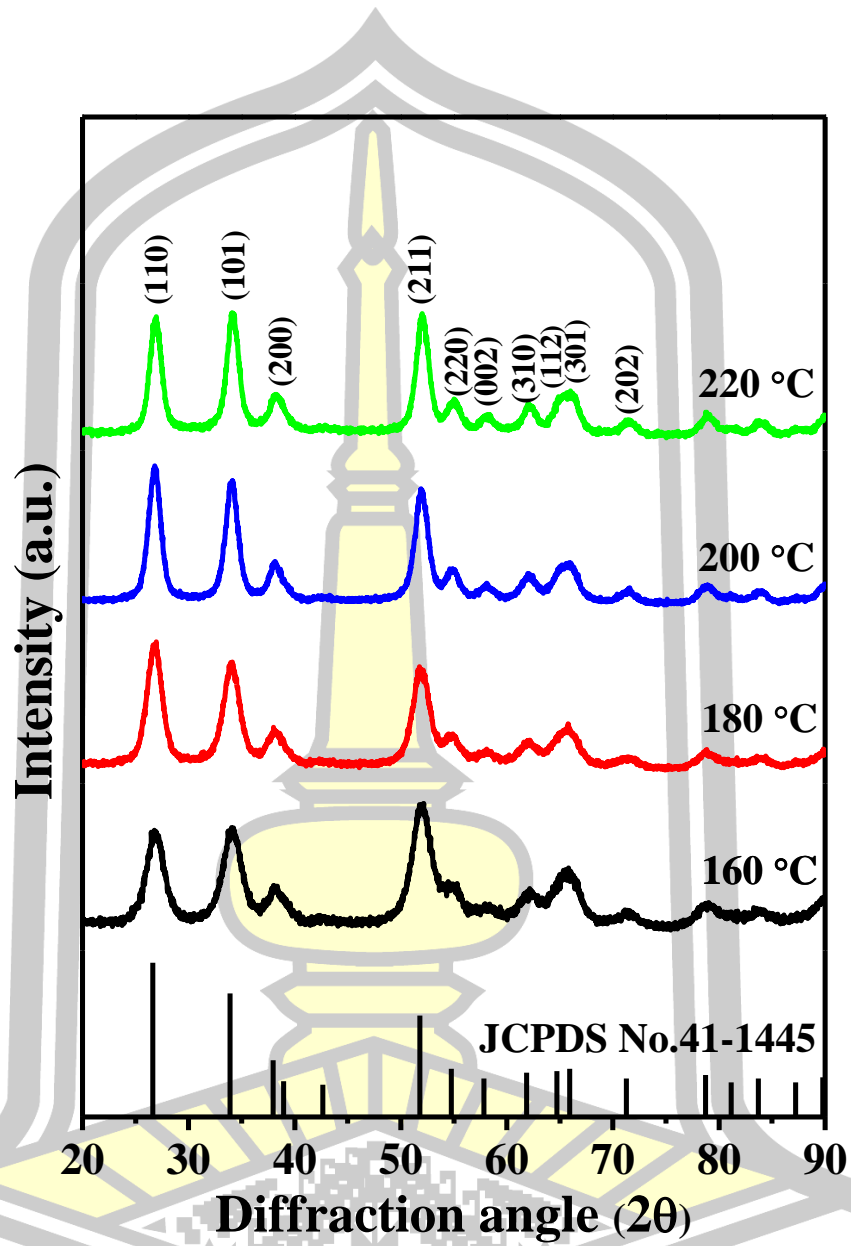
การศึกษาอิทธิพลของการรักษาอุณหภูมิความร้อนในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างของผลึก  $\text{SnO}_2$  ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $160^\circ\text{C} - 220^\circ\text{C}$  เป็นเวลา  $24\text{ h}$

ด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.1 ได้แสดงให้เห็นตำแหน่งพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) ที่สอดคล้องกับระนาบผลึกของ  $\text{SnO}_2$  โครงสร้างผลึกแบบเททระโกนัล (tetragonal) ดังรูปที่ 4.3 เมื่อมีการเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 ของ space group  $P4_2/mnm$  ซึ่งในรูปแบบ XRD ไม่มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นๆ ผลดังกล่าวนี้ชี้ให้เห็นว่าตัวอย่างที่ถูกเตรียมขึ้นมีความบริสุทธิ์สูง ยิ่งไปกว่านั้นจากรูปแบบ XRD ยังสามารถสังเกตพบอีกว่าเมื่ออุณหภูมิของการรักษาอุณหภูมิความร้อนในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลทำให้พีคการเลี้ยวเบนมีความกว้างแคบลงและความเข้มเพิ่มขึ้น เมื่อมีการให้อุณหภูมิความร้อนเพิ่มขึ้นถึง  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ผลนี้แสดงให้เห็นถึงความเป็นผลึกที่ดีขึ้นของตัวอย่าง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อมีการให้อุณหภูมิความร้อนที่  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  ความเข้มของพีคลดลงและความกว้างเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจจะส่งผลทำให้มีความเป็นผลึกที่ลดลง ดังนั้นที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  จึงเป็นอุณหภูมิของการรักษาความร้อนที่เหมาะสมในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล สำหรับเตรียมโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ในงานนี้จึงได้เลือกอุณหภูมิ  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  มาทำการเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง ได้แก่ 8 h, 12 h, 16 h และ 20 h ตามลำดับ เมื่อทำการศึกษาเฟสโครงสร้างของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ที่เวลาแตกต่าง ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่ารูปแบบ XRD ของตัวอย่างได้แสดงพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์คล้ายกับของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 h และไม่พบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นในตัวอย่างที่ถูกเตรียมขึ้น ซึ่งในรูปแบบ XRD ของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ที่เวลาแตกต่าง รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีความเข้มของพีคที่สูงขึ้นเมื่อเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมากขึ้น แต่ที่เวลาในการเตรียม 16 h ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจน นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาขนาดผลึกของตัวอย่างทั้งหมดด้วยการใช้วิธี X-ray line broadening ที่อาศัยสมการของเดอบาย-เชเรอร์ ตามสมการ 3.1 และใช้ระนาบ (110) ในการคำนวณ พบว่าขนาดผลึกของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 h มีค่าประมาณ 7.1, 7.3, 7.6 และ 8.2 nm ตามลำดับ และโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ที่เวลา 8 h, 12 h, 16 h และ 20 h มีขนาดผลึก

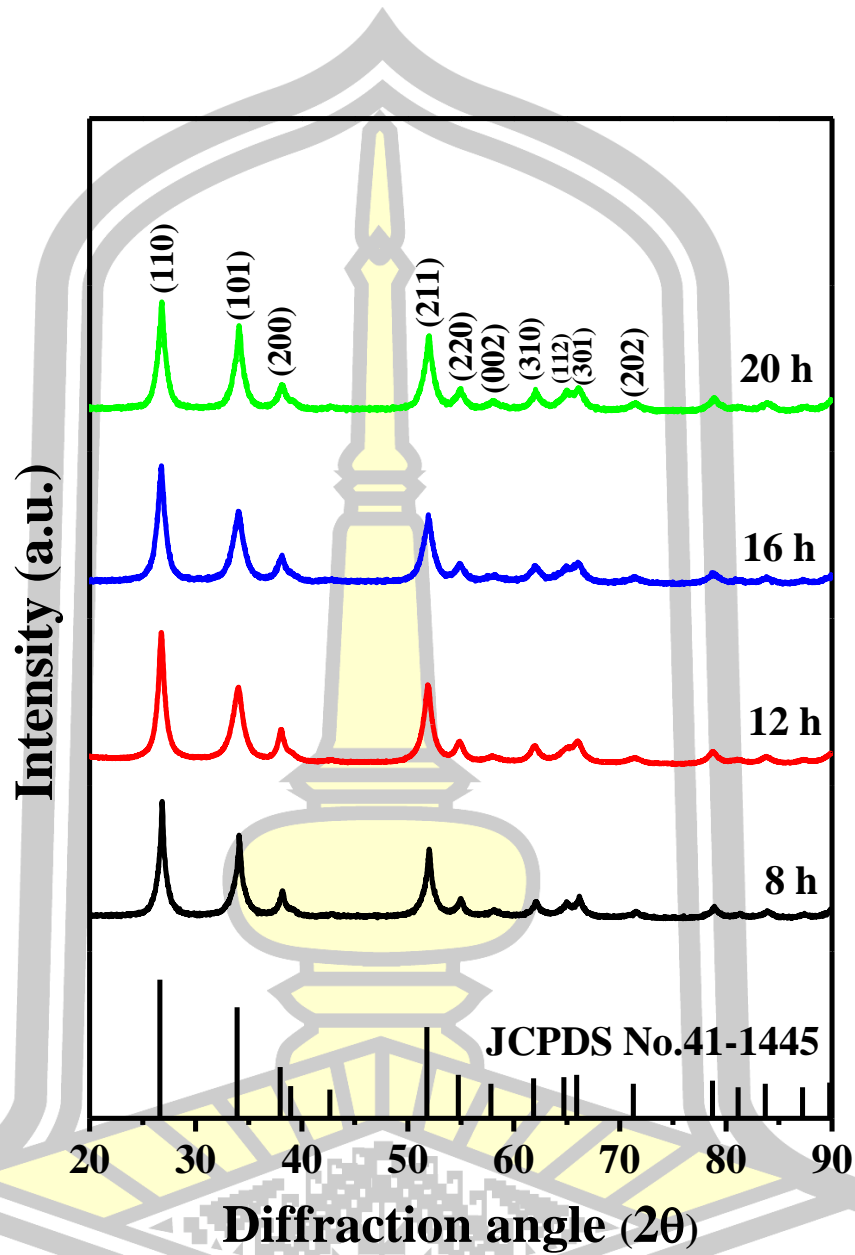
ประมาณ 10.8, 11.5, 10.2 และ 14.1 nm ตามลำดับ ดังแสดงให้เห็นในตารางที่ 4.1 เห็นได้อย่างชัดเจนว่าขนาดผลึกของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการให้ความร้อนและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มมากขึ้น แต่ที่เวลาในการเตรียม 16 h ขนาดผลึกมีค่าลดลง คล้ายกับงานวิจัยของ CH Li และ CH Yeh [80] โดยให้เหตุผลว่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลไม่ได้ส่งผลต่อการเติบโตของผลึก ส่งผลทำให้ขนาดผลึกไม่ได้แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งผลของขนาดผลึกในทุกตัวอย่างมีความสอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่เกิดขึ้น โดยการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ที่ส่งผลให้ขนาดผลึกของตัวอย่างเพิ่มขึ้นเล็กน้อย สามารถอธิบายได้ด้วยกลไกออสวาร์ดเฟอริง (ostwald ripening mechanism) [81] ที่กล่าวว่า การเพิ่มของอุณหภูมิที่สูงขึ้นหรือเวลาในการให้ความร้อนที่ใช้ในหม้อนึ่งความดัน (autoclave) ไม่เพียงแต่ควบคุมแรงดันและพลังงานในการเติบโตของผลึก แต่ยังสามารถให้เกิดการแพร่ที่ง่ายของอนุภาคนาโนขนาดเล็กไปสู่อนุภาคนาโนขนาดใหญ่ จึงส่งผลให้เกิดลักษณะดังกล่าวขึ้นจากการรายงานก่อนหน้านี้โดย X Cao และคณะ [82] ที่ได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ (160 °C - 240 °C) และเวลา (4-24 h) ต่อการควบคุมขนาดของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub>

เมื่อวิเคราะห์ Rietveld refinement ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> จากข้อมูล XRD ด้วยการใช้ออฟต์แวร์ Topas V5.0 ดังแสดงในภาคผนวก ข.1 และ ข.2 เพื่อประมาณหาค่าพารามิเตอร์ทางโครงสร้างของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ได้แก่ ค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และ  $c$ , ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ ( $V$ ), ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง ( $c/a$ ), ความหนาแน่นของผลึก ( $\rho$ ), ค่าพารามิเตอร์รีดเวลด์ ( $R_{wp}, R_p, GOF$ ) ดังตารางที่ 4.1 พบว่าค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และ  $c$  ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์อุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h และสังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C ที่เวลาแตกต่างกัน 8 h, 12 h, 16 h และ 20 h มีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และ  $c$  ของ SnO<sub>2</sub> ของข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 คือ  $a = 0.4738$  nm และ  $c = 0.3188$  nm

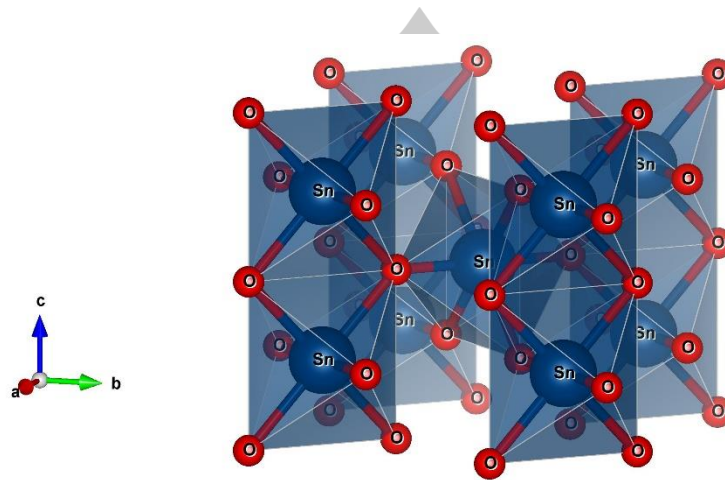




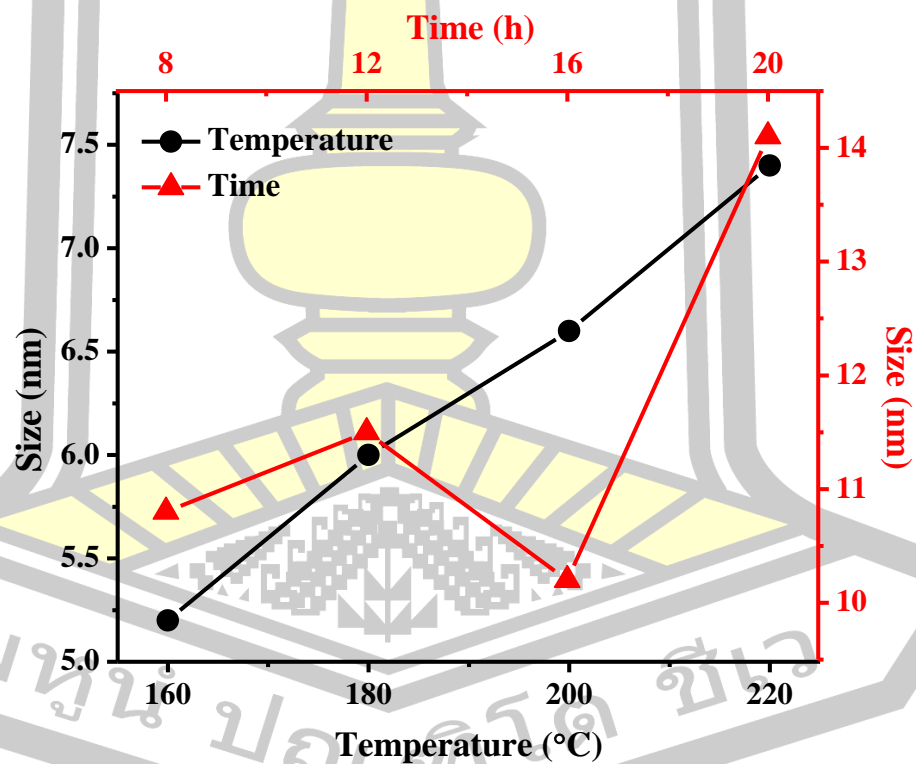
รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h



รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h



รูปที่ 4.3 โครงสร้างผลึกเทอร์โกนัลของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> (space group P4<sub>2</sub>/mnm) สร้างขึ้นจากซอฟต์แวร์ Vesta ที่ได้มาจากข้อมูลการวิเคราะห์ Rietveld refinement



รูปที่ 4.4 ขนาดผลึกของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C – 220 °C เป็นเวลา 24 h และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h

ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึก ( $D_{XRD}$ ), ค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และ  $c$ , ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ ( $V$ ), ความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง ( $c/a$ ), ความหนาแน่นของผลึก ( $\rho$ ), พารามิเตอร์รีตเวลด ( $R_{wp}, R_p, GOF$ ) ของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

ตัวอย่าง	$D_{XRD}$ (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)	$V$ ( $\text{nm}^3$ )	$c/a$	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$R_{wp}$	$R_p$	$GOF$
อิทธิพลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแตกต่าง เป็นเวลา 24 h								
160 °C	5.2	a=b=0.4728(3) c=0.3188(5)	0.0712(8)	0.6743(4)	50.206	6.05	4.67	1.01
180 °C	6.0	a=b=0.4750(7) c=0.3203(8)	0.0723(1)	0.6743(8)	49.496	5.45	4.17	1.04
200 °C	6.6	a=b=0.4745(7) c=0.3184(3)	0.0713(9)	0.6724(8)	50.127	5.31	4.07	1.03
220 °C	7.4	a=b=0.4745(7) c=0.3186(7)	0.0717(7)	0.6714(9)	49.866	5.98	4.57	1.03
อิทธิพลของเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแตกต่าง ที่อุณหภูมิ 200 °C								
8 h	10.8	a=b=0.4749(6) c=0.3201(0)	0.0722(1)	0.6739(2)	49.562	6.95	5.39	1.09
12 h	11.5	a=b=0.4712(3) c=0.3192(4)	0.0708(9)	0.6774(6)	50.486	3.87	3.00	1.16
16 h	10.2	a=b=0.4721(5) c=0.3183(0)	0.0796(1)	0.6741(5)	50.436	6.28	4.81	1.08
20 h	14.1	a=b=0.4739(3) c=0.3206(3)	0.0720(1)	0.6765(3)	49.696	3.64	2.71	1.09

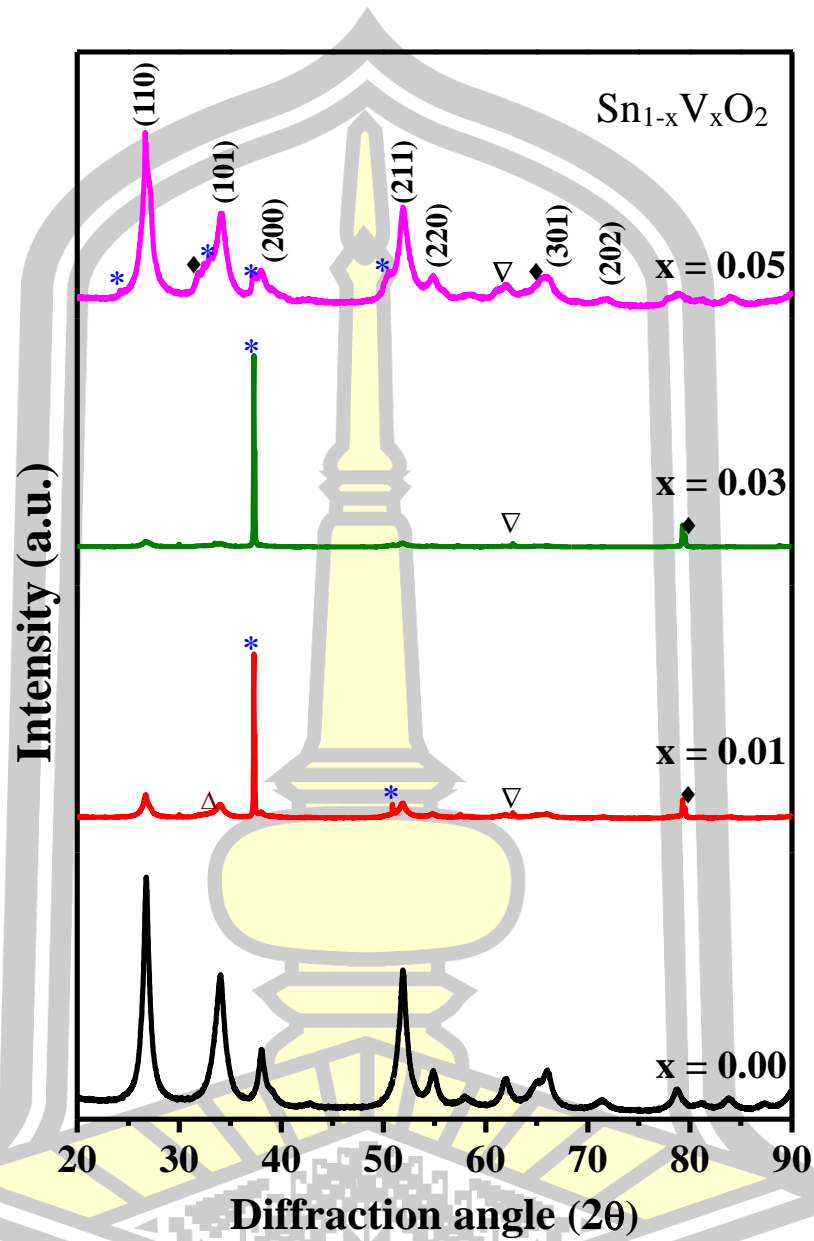
#### 4.1.2 ผลการศึกษาอิทธิพลการเจือไอออน V, Cr, Mn และ Mo ต่อการเกิดเฟสโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างนาโน $\text{SnO}_2$

การศึกษาอิทธิพลของการเจือไอออน V, Cr, Mn และ Mo ต่อการเกิดและเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่ได้เลือกอุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h ในการเตรียม ได้แสดงให้เห็นในรูปที่ 4.5 – 4.8 จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$  ดังรูปที่ 4.5 พบว่ามีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบในกลุ่มของวานาเดียม เช่น  $\text{V}_2\text{O}_3$  โครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรัล (rhombohedral : R-3C), VCl โครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนัล (hexagonal : P-3m1),  $\text{SnV}_3$  โครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรัล (rhombohedral : Pm21n), อีกทั้ง

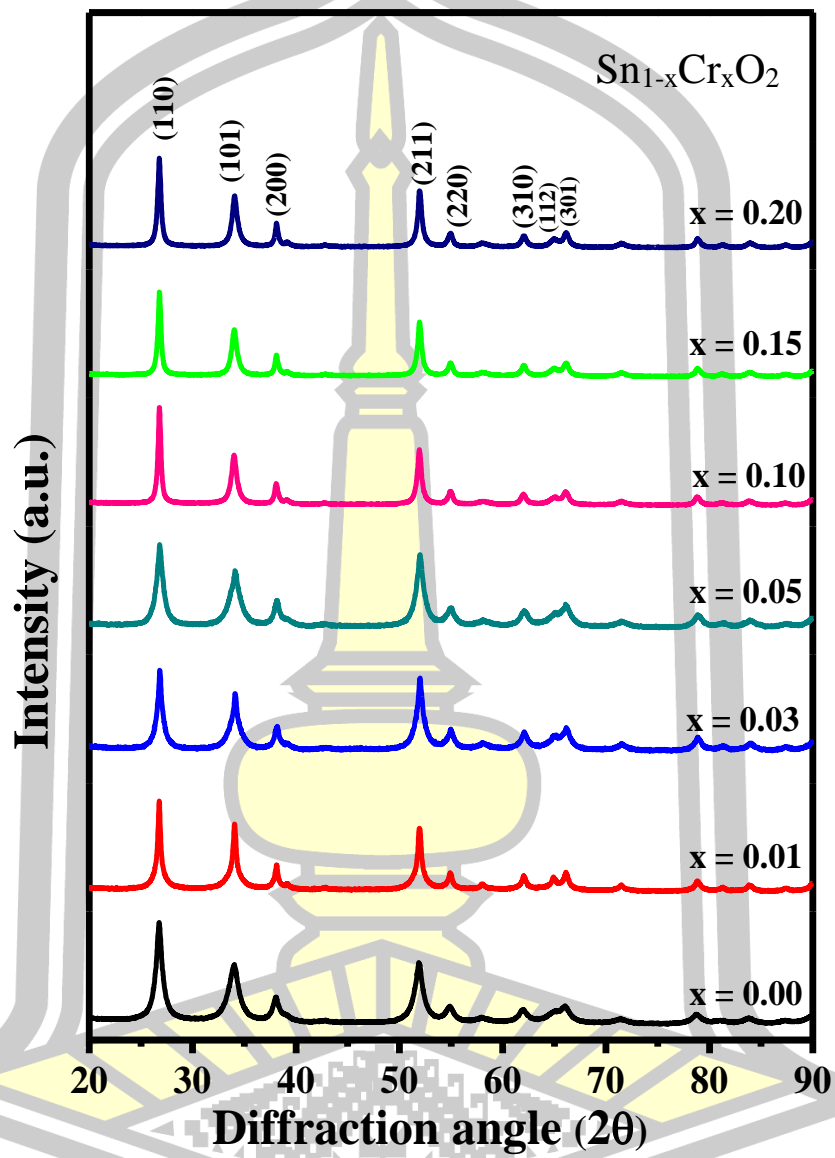
ยังพบเฟสของ SnO โครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนัล (hexagonal :  $P_{63}/mmc$ ) ในตัวอย่าง ซึ่งการเกิดเฟสปลอมปนในตัวอย่างที่เตรียม อาจเนื่องมาจากการเจือด้วยไอออนของ  $V^{3+}$  (0.064 nm) ไม่สามารถเข้าไปแทนที่ไอออนของ  $Sn^{4+}$  (0.069 nm) ได้อย่างสมบูรณ์ จึงทำให้ไอออนของ  $V^{3+}$  (0.064 nm) เกิดการก่อตัว/จับตัวกับธาตุส่วนประกอบที่ใช้เป็นสารตั้งต้น เกิดเป็นเฟสผสมขึ้นในโครงสร้างของผลึก  $SnO_2$  ซึ่งการตรวจพบเฟสปลอมปนที่หลายเฟสของสารประกอบที่เกี่ยวข้องกับวานาเดียมในโครงสร้างนั้น ไม่ได้ส่งผลในการเพิ่มสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของโครงสร้างนาโน  $Sn_{1-x}V_xO_2$  ดังนั้นในการโครงสร้างนาโน  $Sn_{1-x}V_xO_2$  จึงไม่เหมาะสมในการนำไปศึกษาสมบัติอื่นๆ ต่อ เมื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างของโครงสร้างนาโน  $Sn_{1-x}M_xO_2$  ( $M = Cr, Mn$  และ  $Mo$ ) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 4.6 – 4.8 ได้แสดงตำแหน่งพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับระนาบ (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301) และ (202) ของผลึก  $SnO_2$  ที่มีโครงสร้างผลึกเทระโกนัล เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 โดยไม่มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นๆ ในโครงสร้างแลตทิซของ  $SnO_2$  อย่างไรก็ตาม โครงสร้างนาโน  $SnO_2$  ถูกเจือด้วย Mn ความเข้มข้นการเจือที่  $x = 0.10-0.20$  มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบในกลุ่มแมกกาไนต์ ไดแก่  $Mn_2O_3$  และ  $Mn_3O_4$  ที่แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนในรูปที่ 4.7 ซึ่งทั้งสองเฟสมีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก (cubic) การก่อตัวของเฟสปลอมปนแมกกาไนต์นี้อาจเนื่องมาจากการเจือไอออนของ Mn ในความเข้มข้นมาก ส่งผลให้ไอออน Mn สามารถเข้าไปจับตัวและก่อตัวเป็นเฟสของสารปลอมปนได้ง่าย อีกทั้งยังสามารถเห็นได้ดีกว่าที่ระนาบ (211) ของพีคการเลี้ยวเบนเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ สันนิษฐานว่าเกิดขึ้นจากการเสริมกันของระนาบผลึก  $Mn_2O_3$  ผลนี้แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการเข้าไปแทนที่ (solubility limit) ของไอออน Mn ได้อย่างสมบูรณ์ในความเข้มข้นต่ำกว่า 10% นอกจากนี้ สำหรับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของการเจือด้วยไอออน Cr และไอออน Mo ที่ไม่มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นๆ และส่งผลให้ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนลดลง เกิดขึ้นจากการเจือไอออนของสารเจือที่มีรัศมีไอออนที่เล็กกว่าได้เข้าไปแทนที่ตำแหน่งไอออน  $Sn^{4+}$  (0.069 nm) ในแลตทิซ  $SnO_2$  [51], [52] อย่างไรก็ตาม รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน  $Sn_{1-x}Cr_xO_2$  ( $x = 0.10-0.20$ ) รูปที่ 4.5 แสดงให้เห็นการเพิ่มขึ้นของความเข้มของพีคอย่างชัดเจนและทำให้ค่า FWHM ลดลง [83] อาจเนื่องมาจากการที่ไอออนที่ของ  $Cr^{3+}$  (0.062 nm) หรือ  $Cr^{4+}$  (0.055 nm) เข้าไปแทนที่ไอออนของ  $Sn^{4+}$  หรือได้เข้าไปอยู่ที่ว่างระหว่างไอออน  $Sn^{4+}$  กับไอออน  $O^{2-}$  ซึ่งตำแหน่งดังกล่าว เรียกว่า interstitial site มากยิ่งขึ้น ผลที่เกิดขึ้นดังกล่าวชี้ให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงในขนาดผลึกของตัวอย่างที่คำนวณจากสมการของเดอบาย-เชเรอร์ ตามสมการที่ 3.1 ตามวิธี X-ray line broadening พบว่าขนาดผลึกของโครงสร้างนาโน  $Sn_{1-x}Cr_xO_2$  มีขนาดอยู่ประมาณ

9.9 – 22.3 nm โครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  มีขนาดประมาณ 7.8 – 10.6 nm และโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  มีขนาดผลึกประมาณ 9.5 – 11.1 nm ดังแสดงให้เห็นในตารางที่ 4.2 – 4.3 จากการพิจารณาขนาดผลึกของตัวอย่าง จะเห็นได้ว่า เมื่อโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ถูกเจือด้วยไอออนของ Cr และการเจือด้วยไอออน Mn ที่ความเข้มข้น  $x = 0.01 - 0.05$  สำหรับการเจือด้วยไอออนของ Mo ที่ความเข้มข้น  $x = 0.01 - 0.20$  ส่งผลทำให้ขนาดผลึกของตัวอย่างมีแนวโน้มเล็กลง ดังรูปที่ 4.9 เนื่องจากไอออนของสารเจือมีรัศมีน้อยกว่า ( $\text{Cr}^{3+}(0.062 \text{ nm})$  หรือ  $\text{Cr}^{4+}(0.055 \text{ nm})$ ) สำหรับ  $\text{Mn}^{2+}(0.070 \text{ nm})$ ,  $\text{Mn}^{3+}(0.065 \text{ nm})$  หรือ  $\text{Mn}^{4+}(0.054 \text{ nm})$  และ  $\text{Mo}^{3+}(0.067 \text{ nm})$  เข้าไปแทนที่ไอออนของ  $\text{Sn}^{4+}(0.069 \text{ nm})$  ซึ่งมีรัศมีมากกว่าในแลตทิซ  $\text{SnO}_2$  อย่างไรก็ตาม เมื่อความเข้มข้นการเจือไอออน  $\text{Cr}^{3+}(0.062 \text{ nm})$  หรือ  $\text{Cr}^{4+}(0.055 \text{ nm})$  และไอออน  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  ที่  $x = 0.10 - 0.20$  ขนาดผลึกของตัวอย่างกลับมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้นของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.10 - 0.20$ ) เป็นผลเนื่องมาจากการมีอยู่ของเฟสปลอมปน  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ในโครงสร้างของ  $\text{SnO}_2$  โดยผลของขนาดผลึกในตัวอย่างแสดงให้เห็นถึงความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น ยังสังเกตเห็นได้อีกในรูปแบบ XRD ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.10 - 0.20$ ) ความเข้มของพีค XRD ของเฟสปลอมปนมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น แสดงให้เห็นถึงการมีเฟสของ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  มากขึ้น ดังรูปที่ 4.7 และสามารถยืนยันได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี Rietveld refinement มีแสดงให้เห็นในภาคผนวก ข4 พบว่าองค์ประกอบของเฟส  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ในอนุภาคนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.1, 0.15$  และ  $0.20$ ) เป็น 20.54, 21.56 และ 31.56 % ตามลำดับ และองค์ประกอบของเฟส  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ในตัวอย่าง  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.1, 0.15$  และ  $0.20$ ) เป็น 7.24 และ 14.34 % ตามลำดับ การตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบแมงกานีสออกไซด์ ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) ในโครงสร้าง  $\text{SnO}_2$  นั้น จะส่งผลให้สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของตัวอย่างดีขึ้น นำสู่การมีค่าความจุจำเพาะมาก เนื่องจากวัสดุในกลุ่มแมงกานีสออกไซด์มีค่าความจุจำเพาะสูง ดังนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจในการนำไปศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้า

เมื่อวิเคราะห์ Rietveld refinement ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ที่ไม่ตรวจพบเฟสปลอมปน มีแสดงให้เห็นในภาคผนวก ข3 - ข5 ซึ่งสามารถประมาณค่าพารามิเตอร์ทางโครงสร้างของตัวอย่างได้ถูกต้องแม่นยำ ได้แก่ ค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และ  $c$ , ค่า  $V$ , ค่า  $c/a$ , ค่า  $\rho$ , ค่า  $R_{wp}$ ,  $R_p$  และ  $GOF$  มีแสดงให้เห็นในตารางที่ 4.2 และ 4.3 พบว่าค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และ  $c$  ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย เกิดจากไอออนของสารเจือเข้าไปแทนที่ไอออนของ  $\text{Sn}^{4+}$  ในโครงสร้าง  $\text{SnO}_2$  ซึ่งยังคงมีค่าที่ใกล้เคียงกับค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และ  $c$  ของผลึก  $\text{SnO}_2$  ของข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445

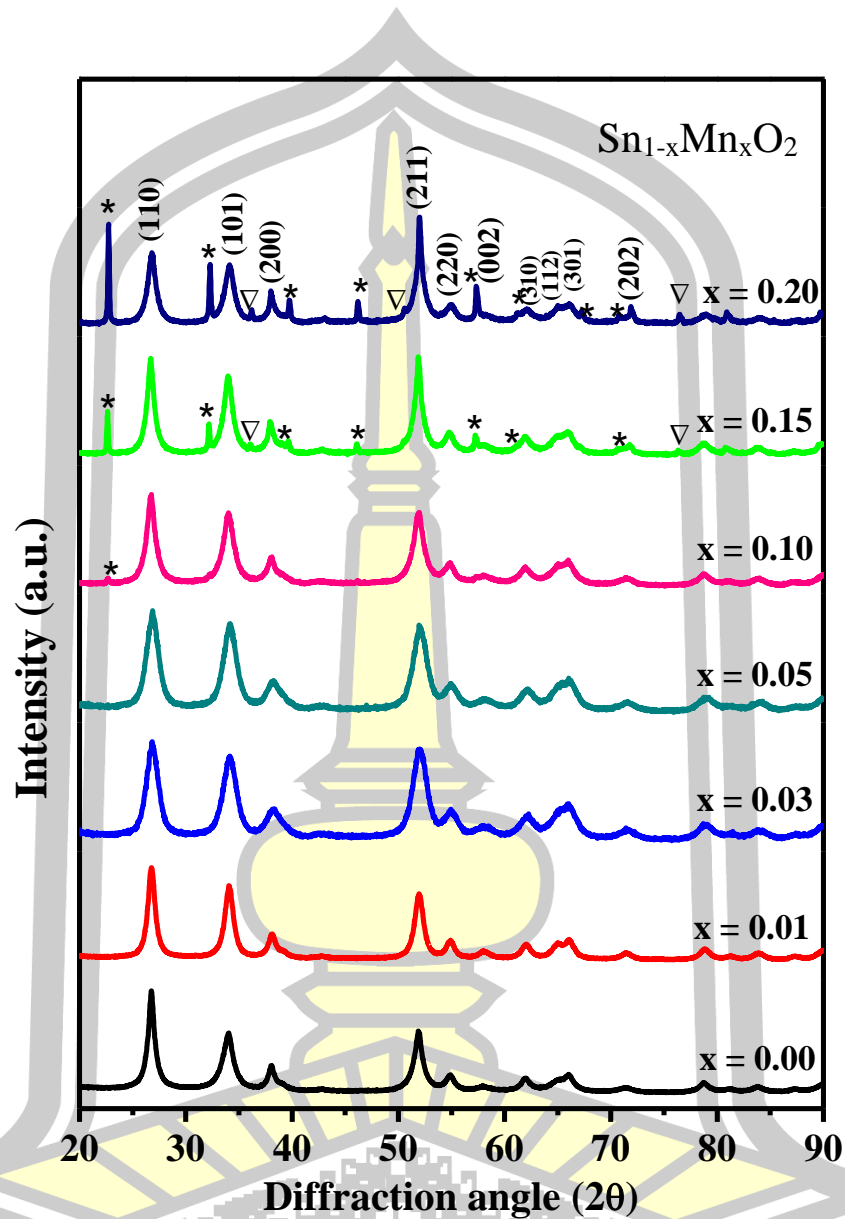


รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01 - 0.05$ ) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h เมื่อ \* เป็นเฟส  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\Delta$  เป็นเฟส  $\text{VCl}_2$ ,  $\nabla$  เป็นเฟสของ  $\text{SnO}$  และ  $\blacklozenge$  เป็นเฟสของ  $\text{SnV}_3$

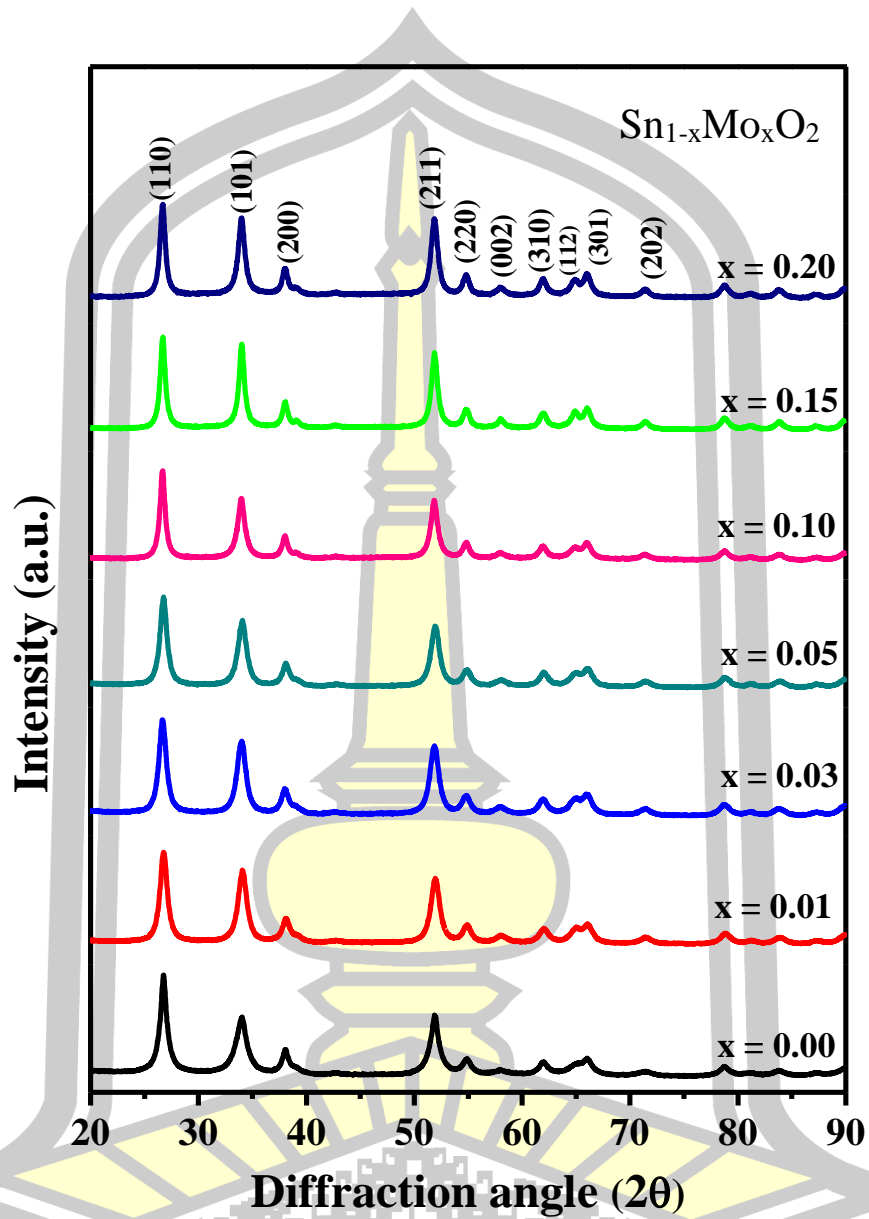


รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01 - 0.20$ )  
สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h

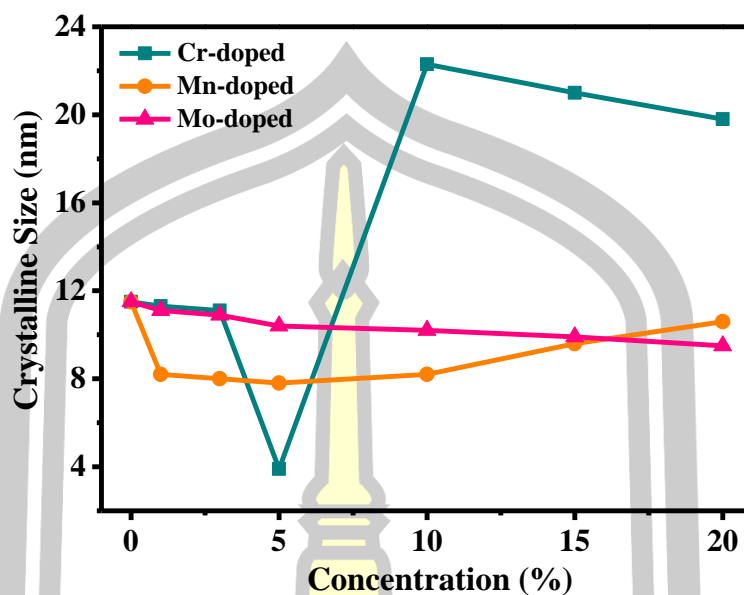




รูปที่ 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01 - 0.20$ ) สังกะระห์ที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h เมื่อ \* เป็นเฟส  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ ∇ เป็นเฟส  $\text{Mn}_3\text{O}_4$



รูปที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01 - 0.20$ )  
สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h



รูปที่ 4.9 แสดงขนาดผลึกของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ที่ความเข้มข้นการเจือ  $x = 0.01 - 0.20$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึก ( $D_{XRD}$ ), ค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และ  $c$ , ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ ( $V$ ), ความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง ( $c/a$ ), ความหนาแน่นของผลึก ( $\rho$ ), พารามิเตอร์รีตเวลดต์ ( $R_{wp}, R_p, GOF$ ) ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

ตัวอย่าง	$D$ (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)	$V$ ( $\text{nm}^3$ )	$c/a$	$\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$R_{wp}$	$R_p$	$GOF$
$\text{Sn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_2$	11.3	$a=b=0.4746(8)$ $c=0.3195(4)$	0.0720(0)	0.6731(6)	49.707	4.66	3.62	1.17
$\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$	11.1	$a=b=0.4738(4)$ $c=0.3194(5)$	0.0717(2)	0.6741(7)	49.899	4.91	3.87	1.13
$\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$	9.9	$a=b=0.4730(6)$ $c=0.3182(0)$	0.0712(1)	0.6726(4)	50.259	4.43	3.40	1.12
$\text{Sn}_{0.90}\text{Cr}_{0.10}\text{O}_2$	22.3	$a=b=0.4638(3)$ $c=0.3268(6)$	0.0703(2)	0.7046(7)	50.895	4.76	3.56	1.46
$\text{Sn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{O}_2$	21.0	$a=b=0.4737(3)$ $c=0.3167(2)$	0.0710(8)	0.6681(0)	50.351	3.74	2.90	1.15
$\text{Sn}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}\text{O}_2$	19.8	$a=b=0.4729(7)$ $c=0.3165(0)$	0.0708(0)	0.6691(1)	50.549	3.69	2.89	1.19

ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึก ( $D_{XRD}$ ), ค่าคงที่แลตทิซ  $a$  และ  $c$ , ปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ ( $V$ ), ความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง ( $c/a$ ), ความหนาแน่นของผลึก ( $\rho$ ), พารามิเตอร์รีตเวลด์ ( $R_{wp}, R_p, GOF$ ) ของโครงสร้างนาโน  $Sn_{1-x}M_xO_2$  ( $M = Mn$  และ  $Mo$ ) สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

ตัวอย่าง	$D$ (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (nm)	$V$ (nm <sup>3</sup> )	$c/a$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$R_{wp}$	$R_p$	$GOF$
$Sn_{0.99}Mn_{0.01}O_2$	8.2	$a=b=0.4734(5)$ $c=0.3187(2)$	0.0714(4)	0.6731(8)	50.095	4.19	3.26	1.06
$Sn_{0.97}Mn_{0.03}O_2$	8.0	$a=b=0.4738(4)$ $c=0.3185(3)$	0.0715(2)	0.6722(3)	50.041	4.10	3.15	1.01
$Sn_{0.95}Mn_{0.05}O_2$	7.8	$a=b=0.4736(0)$ $c=0.3183(8)$	0.0714(1)	0.6722(5)	50.116	3.97	3.08	1.03
$Sn_{0.90}Mn_{0.10}O_2$	8.2	$a=b=0.4720(6)$ $c=0.3174(6)$	0.0707(4)	0.6724(9)	50.591	3.86	2.96	1.04
$Sn_{0.85}Mn_{0.15}O_2$	9.6	$a=b=0.4743(4)$ $c=0.0717(9)$	0.0717(9)	0.6737(7)	49.854	3.87	2.99	1.10
$Sn_{0.80}Mn_{0.20}O_2$	10.6	$a=b=0.4739(3)$ $c=0.3190(2)$	0.0716(5)	0.6731(3)	49.946	3.63	2.82	1.08
$Sn_{0.99}Mo_{0.01}O_2$	11.1	$a=b=0.4731(5)$ $c=0.3183(2)$	0.0712(6)	0.6727(6)	50.221	3.72	2.75	1.02
$Sn_{0.97}Mo_{0.03}O_2$	10.9	$a=b=0.4710(5)$ $c=0.3176(9)$	0.0704(9)	0.6744(2)	50.770	3.70	2.74	1.05
$Sn_{0.95}Mo_{0.05}O_2$	10.4	$a=b=0.4715(2)$ $c=0.3174(8)$	0.0705(8)	0.6733(1)	50.705	3.89	2.90	1.05
$Sn_{0.90}Mo_{0.10}O_2$	10.2	$a=b=0.4723(9)$ $c=0.3183(2)$	0.0711(1)	0.6745(6)	50.329	3.87	2.94	1.11
$Sn_{0.85}Mo_{0.15}O_2$	9.9	$a=b=0.4724(7)$ $c=0.3194(6)$	0.0713(6)	0.6761(4)	50.185	3.79	2.86	1.07
$Sn_{0.80}Mo_{0.20}O_2$	9.5	$a=b=0.4685(8)$ $c=0.3207(1)$	0.0704(1)	0.6844(2)	50.825	3.90	2.96	1.12

## 4.2 ผลการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยา

การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ใช้เวลาอยู่ในช่วง 160 °C – 220 °C เป็นเวลา 24 h และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h – 20 h และศึกษาอิทธิพลของการเจือโลหะแทรนซิชัน (M = Cr, Mn และ Mo) ต่อการเปลี่ยนของลักษณะสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ถูกศึกษาด้วยการใช้ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยายสูง (HR-TEM) และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนบริเวณที่เลือกไว้ (SAED patterns) ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

### 4.2.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาที่แตกต่างกันในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub>

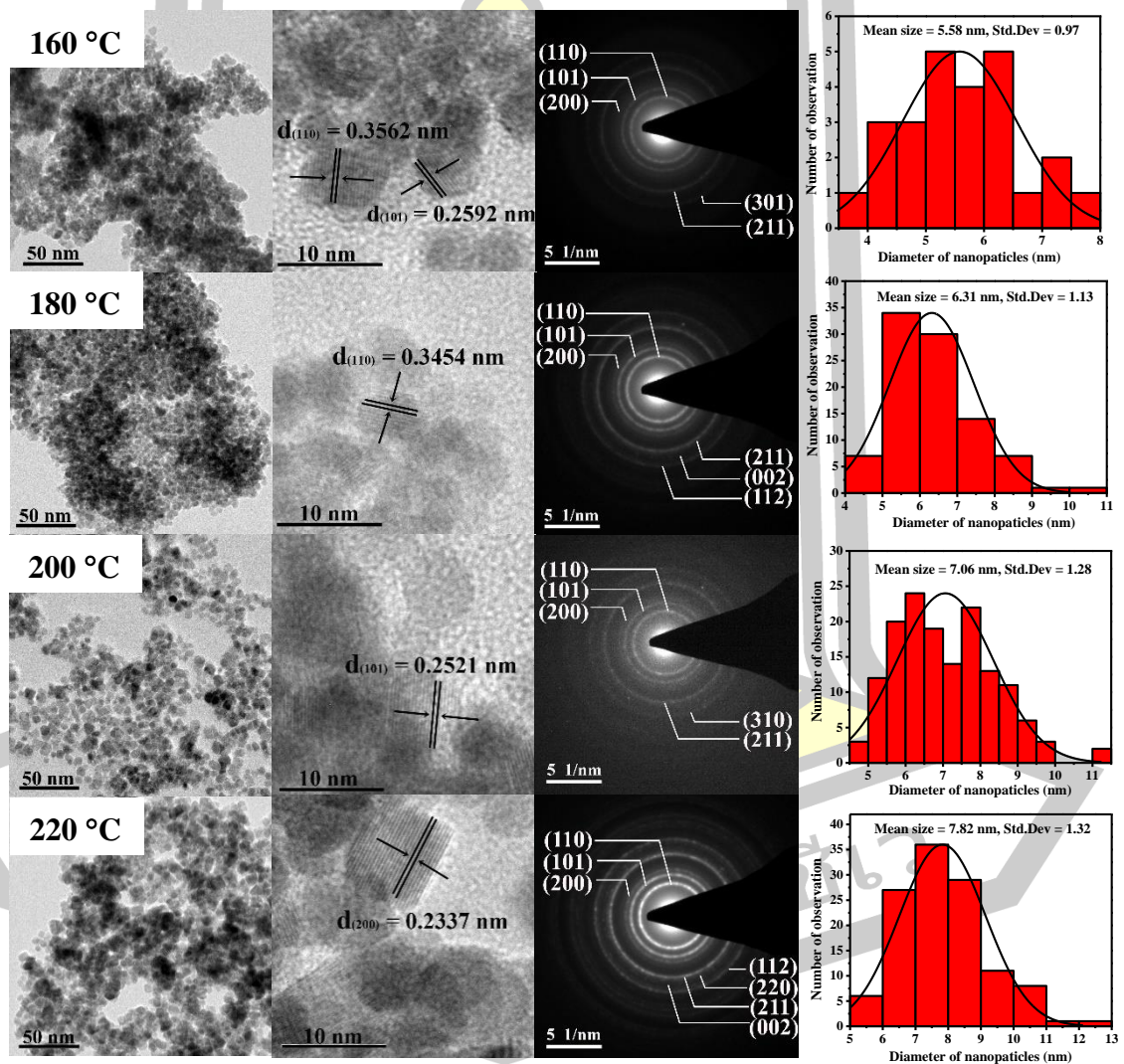
การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการให้ความร้อนและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อการเกิดลักษณะสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> มีแสดงให้เห็นจากภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ดังรูปที่ 4.10-4.11 ซึ่งให้เห็นว่าตัวอย่างที่เตรียมมีรูปร่างทรงกลมขนาดเล็กสม่ำเสมอในระดับนาโนเมตร และมีการกระจายตัวของอนุภาคนาโนที่ดี ซึ่งผลของอุณหภูมิความร้อนและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลไม่ได้ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง อย่างไรก็ตาม เงื่อนไขการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h ตรวจพบตัวอย่างรูปร่างสี่เหลี่ยมขนาดใหญ่ แสดงให้เห็นในภาพ TEM ดังรูปที่ 4.11 ซึ่งอาจเนื่องมาจากการให้เวลาที่น้อยเกินไปไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาหรือการละลายของสารเคมีในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล จึงส่งผลให้เกิดรูปร่างขนาดใหญ่ เมื่อพิจารณาขนาดอนุภาคนาโนเฉลี่ยของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> จากภาพถ่าย TEM ด้วยการวัดจากซอฟต์แวร์ Image J พบว่าขนาดอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> เฉลี่ยอยู่ในช่วงประมาณ 5.38±0.97 ถึง 6.56±1.32 nm และมีขนาดอยู่ในช่วงประมาณ 6.45±2.29 nm ถึง 6.65±1.46 nm สำหรับอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C – 220 °C และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h – 20 h ตามลำดับ สรุปได้ตามตารางที่ 4.4 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> มีขนาดอนุภาคนาโนเฉลี่ยเพิ่มขึ้น ตามการให้อุณหภูมิความร้อนและเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งผลของการวัดขนาดอนุภาคนาโนจากภาพ TEM มีผลที่สอดคล้องกับผลของขนาดผลึกที่คำนวณจากเทคนิค XRD

จากภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยายสูง (HR-TEM) ดังรูปที่ 4.10-4.11 สามารถสังเกตเห็นลวดลายของแลตทิซ (lattice fringe) ที่ของตัวอย่างที่ชัดเจน สามารถนำไปหาระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซภายในโครงสร้างผลึก ( $d_{hkl}$ ) ได้ ซึ่งสอดคล้องกับสมการของแบรกก์

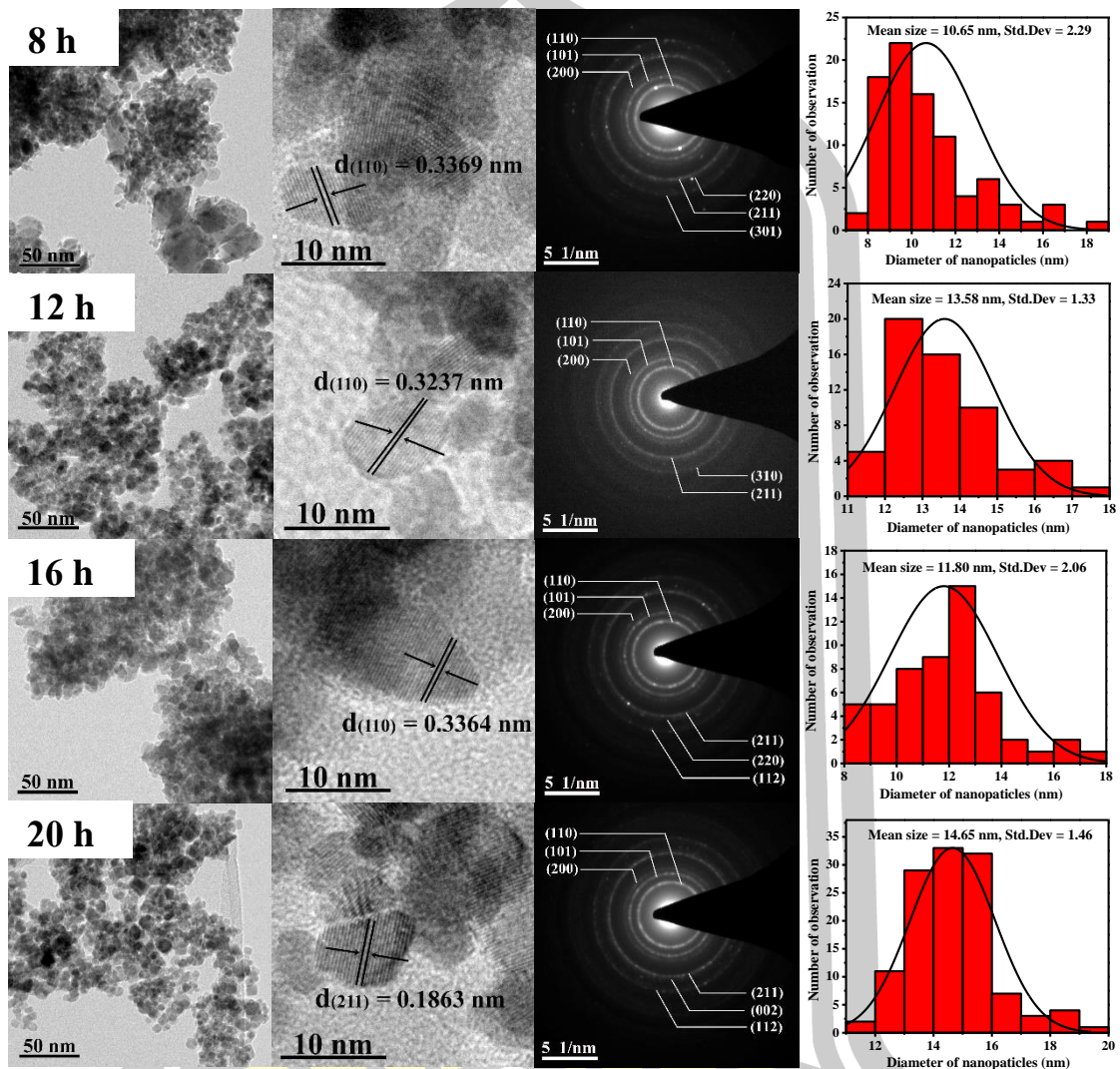
ที่พบว่าค่า  $d_{hkl}$  นั้นมีค่าผกผันตามค่าของมุมเลี้ยวเบน ( $\theta$ ) จากภาพ โดยตัวอย่างสังเคราะห์อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 24 h สามารถหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบได้สองระนาบ ซึ่งมีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.3526 และ 0.2592 nm สอดคล้องกับระนาบ (110) และ (101) ตามลำดับ ตัวอย่างสังเคราะห์ 180 °C เป็นเวลา 24 h มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.3454 nm สอดคล้องกับระนาบ (110) ตัวอย่างสังเคราะห์ 200 °C เป็นเวลา 24 h มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.2521 nm สอดคล้องกับระนาบ (101) และตัวอย่างสังเคราะห์ 220 °C เป็นเวลา 24 h มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.2479 nm สอดคล้องกับระนาบ (200) สำหรับตัวอย่างที่สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.3369 nm สอดคล้องกับระนาบ (110) ตัวอย่างสังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.3237 nm สอดคล้องกับระนาบ (110) ตัวอย่างสังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 16 h มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.3364 nm สอดคล้องกับระนาบ (110) และตัวอย่างสังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 20 h มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.1863 nm สอดคล้องกับระนาบ (211) จากการหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้ทั้งหมดสอดคล้องกับระนาบผลึกของ SnO<sub>2</sub> โครงสร้างผลึกเทอร์โกนัล ของข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนบริเวณที่เลือกไว้ (SAED patterns) ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h ดังรูปที่ 4.10 - 4.11 พบว่า ตัวอย่างทั้งหมดได้แสดงวงแหวนและจุดการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่ชัดเจน บ่งบอกได้ว่าสารตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบพหุผลึก (polycrystalline) โดยในรูปแบบ SAED ของตัวอย่างสังเคราะห์ 160 °C แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนสอดคล้องกับระนาบ (110), (101), (200), (301) และ (211) ตัวอย่างสังเคราะห์ 180 °C แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนสอดคล้องกับระนาบ (110), (101), (200), (211), (002) และ (112) ส่วนตัวอย่างสังเคราะห์ 200 °C ได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนสอดคล้องกับระนาบ (110), (101), (200), (211), (310) และตัวอย่างสังเคราะห์ 220 °C แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนสอดคล้องกับระนาบ (110), (101), (200), (220), (211), (310) และ (301) สำหรับโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8-20 h ได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่บริเวณที่เลือกไว้ ดังรูปที่ 4.10 - 4.11 ซึ่งตัวอย่างที่สังเคราะห์ 200 °C เป็นเวลา 8 h ได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนสอดคล้องกับระนาบ (110), (101), (200), (112), (211) และ (321) ตัวอย่างสังเคราะห์เป็นเวลา 12 h ได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนสอดคล้องกับ

ระนาบ (110), (101), (200), (211) และ (310) ตัวอย่างสังเคราะห์เป็นเวลา 16 h ได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนสอดคล้องกับระนาบ (110), (101), (200), (211), (220) และ (112) และตัวอย่างสังเคราะห์เป็นเวลา 20 h ได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนสอดคล้องกับระนาบ (110), (101), (200), (211), (220) และ (112) จากการพิจารณารูปแบบ SAED ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C – 220 °C เป็นเวลา 24 h และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h – 20 h จะเห็นได้ว่าตัวอย่างทั้งหมดได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่สอดคล้องกับระนาบผลึกของ SnO<sub>2</sub> ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเททระโกนัล ของข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 ซึ่งสามารถยืนยันผลการศึกษาจากเทคนิค XRD



รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h



รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h

พหุ ประถมศึกษา



ตารางที่ 4.4 สรุปเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง อุณหภูมิ เวลา ขนาดผลึก รูปทรง และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub>

ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (h)	$D_{XRD}$ (nm)	รูปทรง	$D_{TEM}$ (nm)
SnO <sub>2</sub>	160	24	5.2	ทรงกลม	5.58±0.97
SnO <sub>2</sub>	180	24	6.0	ทรงกลม	6.31±1.13
SnO <sub>2</sub>	200	24	6.6	ทรงกลม	7.06±1.28
SnO <sub>2</sub>	220	24	7.4	ทรงกลม	7.82±1.32
SnO <sub>2</sub>	200	8	10.8	ทรงกลม	10.65±2.29
SnO <sub>2</sub>	200	12	11.5	ทรงกลม	13.58±1.33
SnO <sub>2</sub>	200	16	10.2	ทรงกลม	11.80±2.06
SnO <sub>2</sub>	200	20	14.1	ทรงกลม	14.65±1.46

#### 4.2.2 ผลการตรวจสอบอิทธิพลของการเจือโลหะแทรนซิชัน (Cr, Mn และ Mo) ต่อลักษณะ สัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub>

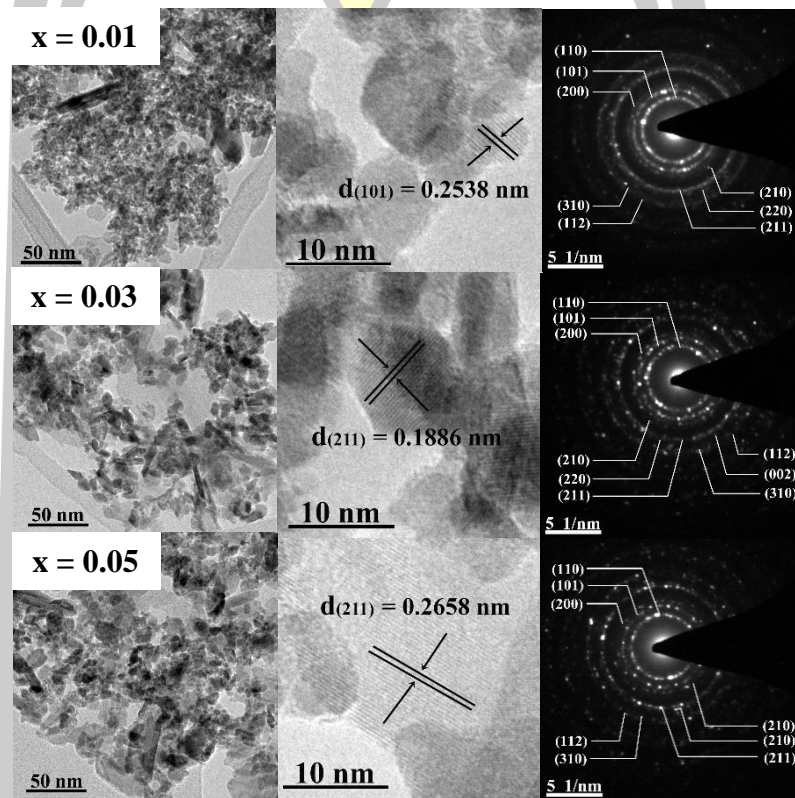
การศึกษาอิทธิพลของการเจือไอออน Cr, Mn และ Mo ในความเข้มข้นการเจือ  $x = 0.01 - 0.05$  ต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ดังรูปที่ 4.12 - 4.14 สามารถเห็นได้อย่างชัดเจนจากภาพถ่าย TEM ว่าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> มีลักษณะรูปร่างที่หลากหลายรูปทรง อาทิ เช่น รูปร่างทรงกลม หลายเหลี่ยม หรือเป็นแท่ง สันนิษฐานได้ว่ามาจากการใช้ CrN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·9H<sub>2</sub>O เป็นสารตั้งต้นในการเจือ ซึ่งผลของไนเตรทอาจทำปฏิกิริยากับสารละลาย NaOH ในระหว่างขั้นตอนการเตรียม ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะสัณฐานวิทยาของการก่อตัวของรูปร่างแบบแท่งนาโน โดยส่วนผลของไนเตรทอาจจะเป็นตัวทำให้เกิดรูปร่างแท่งนาโน คล้ายกับการทดลองก่อนหน้านี้ ที่ได้สังเคราะห์โครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Fe ซึ่งใช้ FeN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·9H<sub>2</sub>O เป็นสารเจือ แต่อย่างไรก็ตาม โครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Cr และ Mn) ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของลักษณะรูปร่าง ซึ่งยังคงแสดงรูปร่างทรงกลมขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร แต่เกิดการเกาะกลุ่มจับตัวกันของอนุภาคนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ดังรูปที่ 4.14 เมื่อพิจารณาขนาดอนุภาคนาโนเฉลี่ยของโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Cr, Mn และ Mo) พบว่าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x = 0.01 - 0.05$ ) มีขนาดอนุภาคนาโนเฉลี่ยประมาณ 12.52 - 12.16 nm สำหรับรูปทรงแท่งนาโน มีขนาดอยู่ในช่วง 31.36 - 32.81 nm และความกว้างมีขนาดประมาณ 5.58 - 3.82 nm นอกจากนี้ โครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x = 0.01$  และ 0.03) มีขนาดอนุภาคนาโนเฉลี่ยประมาณ 12.99 - 11.83 nm และ

โครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01 - 0.05$ ) มีขนาดอนุภาคนาโนเฉลี่ยประมาณ 11.78 - 11.19 nm ดังแสดงให้เห็นในตารางที่ 4.5 ผลของขนาดอนุภาคนาโนเฉลี่ยจากการวัดด้วยภาพถ่าย TEM มีผลสอดคล้องกับขนาดผลึกจากการวิเคราะห์จากเทคนิค XRD

เมื่อศึกษาภาพถ่าย HR-TEM ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ในความเข้มข้นการเจือ  $x = 0.01 - 0.05$  ซึ่งให้เห็นลวดลายระนาบแลตทิซภายในที่เด่นชัดและยังสามารถนำไปประมาณค่าระยะห่างระหว่างระนาบ ( $d_{hkl}$ ) ของตัวอย่างได้ โดยตัวอย่างที่ถูกเจือด้วย Cr ที่  $x = 0.01$  สามารถหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ ซึ่งมีค่าประมาณ 0.2538 nm สอดคล้องกับระนาบ (101) ตัวอย่างที่เจือด้วย Cr ที่  $x = 0.03$  มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบประมาณ 0.1886 nm สอดคล้องกับระนาบ (211) และตัวอย่างที่เจือ Cr ที่  $x = 0.05$  มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบประมาณ 0.2658 nm สอดคล้องกับระนาบ (101) สำหรับตัวอย่างที่เจือด้วย Mn ที่  $x = 0.01$  สามารถหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ ประมาณ 0.2337 nm สอดคล้องกับระนาบ (200) ตัวอย่างที่ถูกเจือด้วย Mn ที่  $x = 0.03$  มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบประมาณ 0.2877 nm สอดคล้องกับระนาบ (101) และตัวอย่างที่เจือ Mo ที่  $x = 0.01$  วัดค่าระยะห่างระหว่างระนาบได้ประมาณ 0.3483 nm สอดคล้องกับระนาบ (110) ตัวอย่างเจือ Mo ที่  $x = 0.03$  มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบประมาณ 0.2732 nm สอดคล้องกับระนาบ (101) และตัวอย่างเจือ Mo ที่  $x = 0.05$  มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบประมาณ 0.3223 nm สอดคล้องกับระนาบ (110) จะเห็นได้ว่าการวัดค่าระยะห่างระหว่างระนาบของตัวอย่างที่วัดได้นั้น มีค่าใกล้เคียงกับค่าระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก  $\text{SnO}_2$  โครงสร้างผลึกเททระโกนัล ของข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445

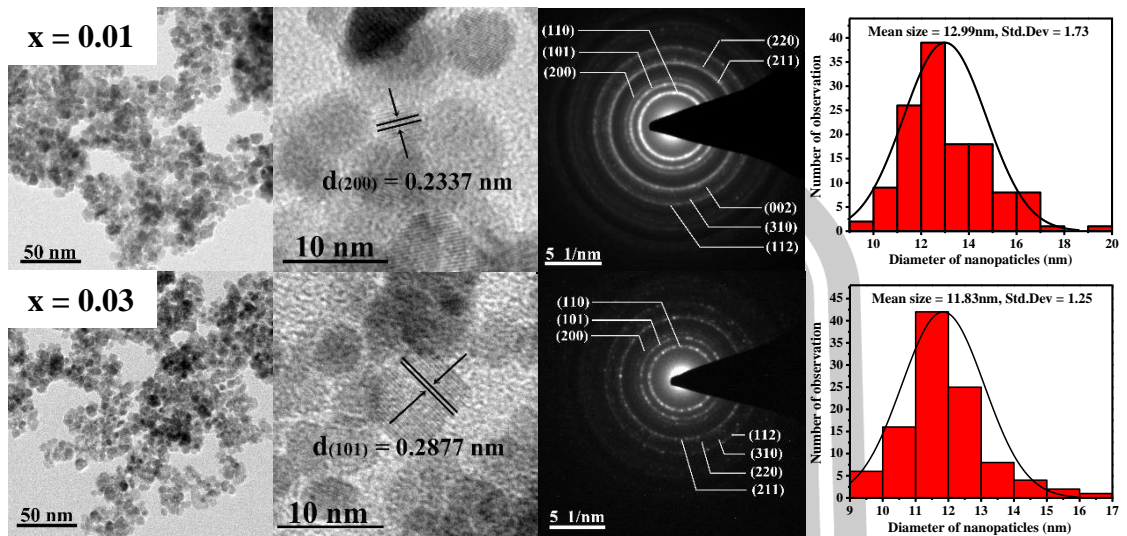
เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนบริเวณที่เลือกไว้ (SAED patterns) ของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือ Cr, Mn และ Mo ในความเข้มข้นการเจือ  $x = 0.01 - 0.05$  ดังรูปที่ 4.12 - 4.14 แสดงให้เห็นวงแหวนและจุดการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่ชัดเจน บ่งบอกได้ว่าสารตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบพหุผลึก (polycrystalline) โดยรูปแบบ SAED ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่สอดคล้องกับระนาบผลึก (110), (101), (200), (210), (211), (220), (002), (310) และ (112) สำหรับโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่สอดคล้องกับระนาบผลึก (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310) และ (112) และโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  นั้นได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่สอดคล้องกับระนาบผลึก (110), (101), (200), (210), (211), (220), (002), (310) และ (112) จะเห็นได้ว่ารูปแบบ SAED ของตัวอย่างทั้งหมดได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่

สอดคล้องกับระนาบผลึกของ  $\text{SnO}_2$  ที่มีโครงสร้างผลึกเทอร์อะโกนัล ของข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 และไม่มีการตรวจพบวงแหวนและจุดการเลี้ยวเบนของสารปลอมปนอื่นที่อาจจะเกี่ยวข้องการ Cr, Mn และ Mo ซึ่งสามารถยืนยันผลการศึกษามาจากเทคนิค XRD

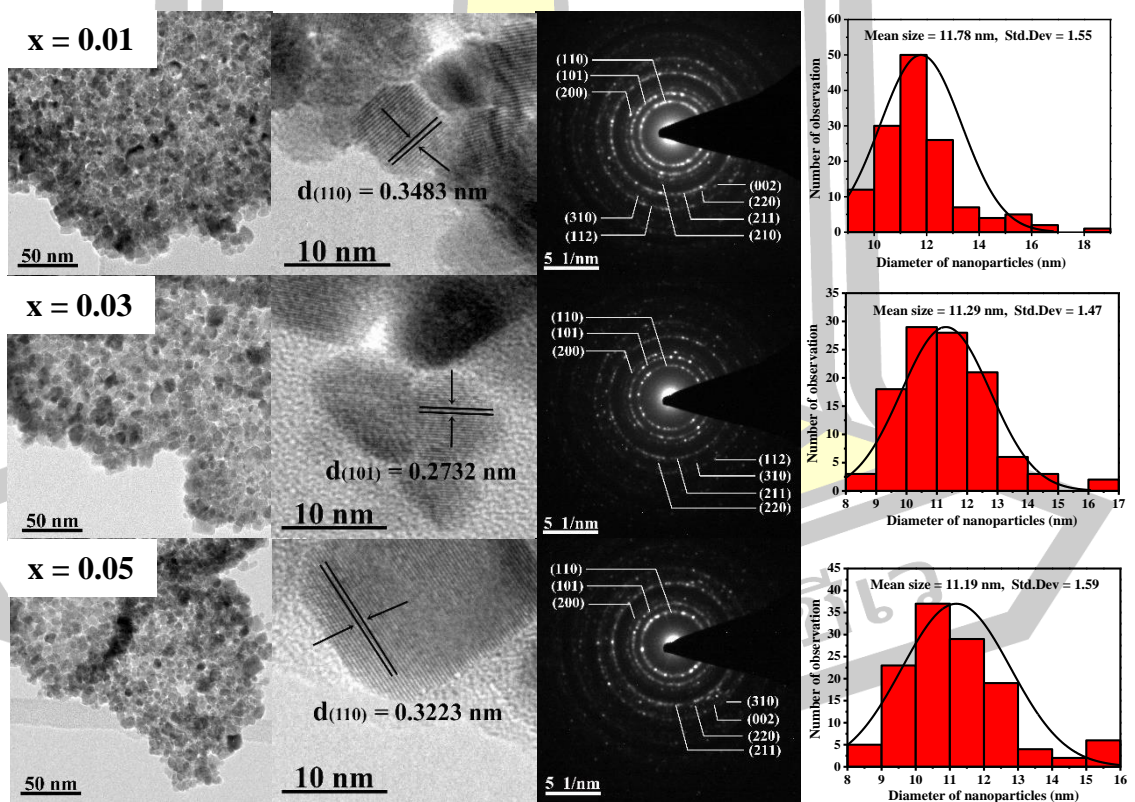


รูปที่ 4.12 ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  (x = 0.01-0.05) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h

พหุบัน ทัตโต ชีเว



รูปที่ 4.13 ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01-0.03$ )



รูปที่ 4.14 ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01-0.05$ )

ตารางที่ 4.5 สรุปรูปขนาดผลึก และขนาดอนุภาคนาโนของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h

ตัวอย่าง	อุณหภูมิ ( $^\circ\text{C}$ )	เวลา (h)	$D_{XRD}$ (nm)	รูปร่าง	$D_{TEM}$ (nm)
$\text{Sn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_2$	200	12	11.3	(1) รูปทรงกลม (2) รูปทรงแท่ง	(1) $12.56 \pm 1.59$ (2) $31.61 \pm 13.36$ (length) $5.58 \pm 1.76$ (width)
$\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$	200	12	11.1	(1) รูปทรงกลม (2) รูปทรงแท่ง	(1) $12.39 \pm 1.57$ (2) $30.52 \pm 6.61$ (length) $5.03 \pm 1.95$ (width)
$\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$	200	12	9.9	(1) รูปทรงกลม (2) รูปทรงแท่ง	(1) $12.31 \pm 1.47$ (2) $32.81 \pm 3.61$ (length) $3.82 \pm 1.68$ (width)
$\text{Sn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	200	12	8.2	รูปทรงกลม	$12.99 \pm 1.73$
$\text{Sn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$	200	12	8.0	รูปทรงกลม	$11.83 \pm 1.25$
$\text{Sn}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_2$	200	12	11.1	รูปทรงกลม	$11.78 \pm 1.55$
$\text{Sn}_{0.97}\text{Mo}_{0.03}\text{O}_2$	200	12	10.9	รูปทรงกลม	$11.29 \pm 1.47$
$\text{Sn}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_2$	200	12	10.4	รูปทรงกลม	$11.19 \pm 1.59$

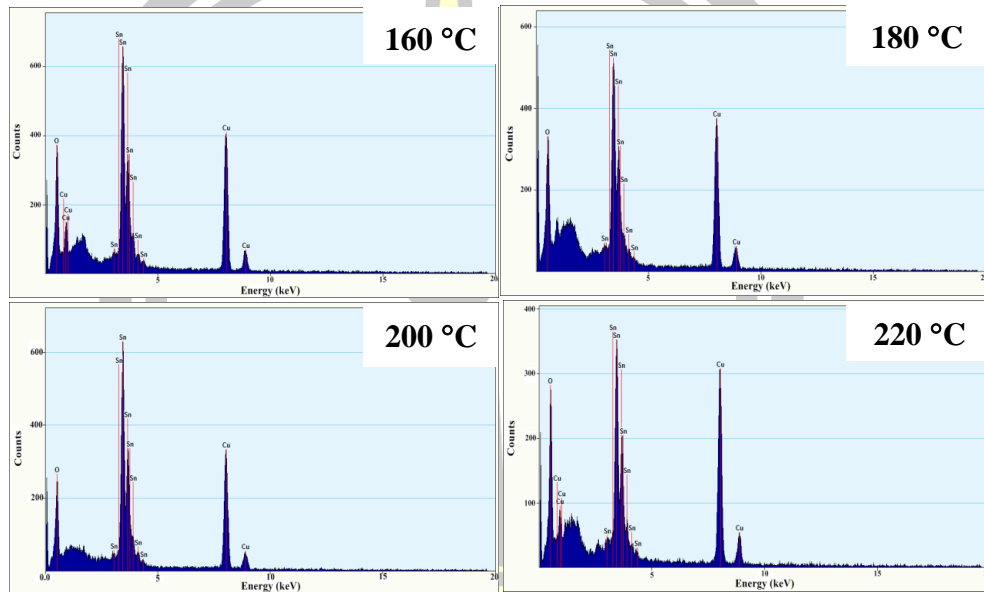
#### 4.3 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมี

การตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีในโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ด้วยการใช้เทคนิค EDX สามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้

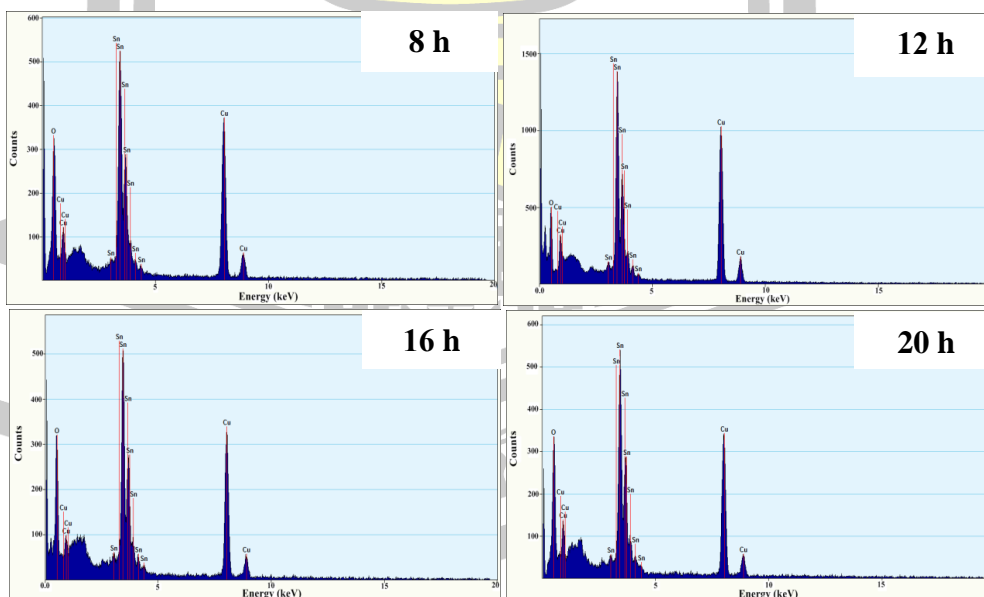
4.3.1 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีเมื่ออุณหภูมิในการรักษาความร้อนและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

ในการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ  $160\text{ }^\circ\text{C} - 220\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 h ด้วยสเปกตรัม EDX มีแสดงในรูปที่ 4.15 และโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 8 h - 20 h ดังรูปที่ 4.16 พบว่าสเปกตรัม EDX ของแต่ละโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  มีลักษณะที่คล้ายกัน ซึ่งแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนถึง

การตรวจพบธาตุ O และ Sn ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบหลักของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ซึ่งในแต่ละโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> มีร้อยละโดยอะตอม ดังตารางที่ 4.6 โดยธาตุ Cu ที่ตรวจพบ เกิดจากการใช้ Cu grid เป็นตัวบรรจุตัวอย่าง จึงยืนยันว่าตัวอย่างที่ได้ทำการสังเคราะห์นั้นเป็น SnO<sub>2</sub> ที่มีความบริสุทธิ์สูง



รูปที่ 4.15 สเปกตรัม EDX ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h



รูปที่ 4.16 สเปกตรัม EDX ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h

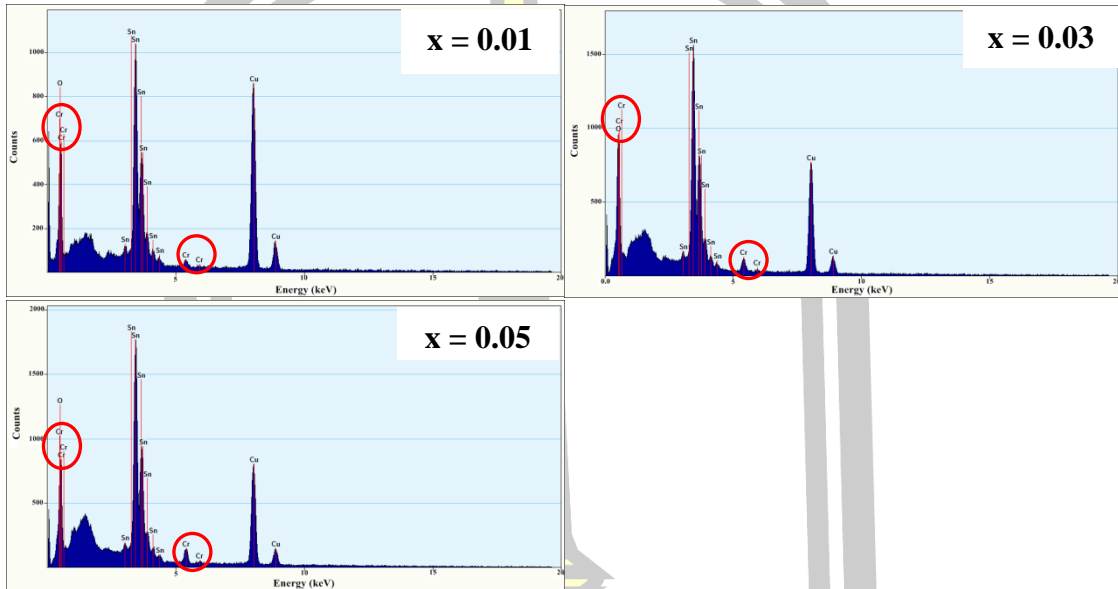
ตารางที่ 4.6 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก ร้อยละโดยอะตอม และอัตราส่วนของธาตุ O และ Sn ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h

ตัวอย่าง	Sn (L)		O (K)		อัตราส่วน	
	Weigh (%)	Atom(%)	Weigh (%)	Atom(%)	Sn(L)	O(K)
อิทธิพลของการรักษาอุณหภูมิความร้อนของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เป็นเวลา 24 h						
160 °C	70.55	24.85	29.44	75.14	1	3.02
180 °C	62.20	25.46	37.79	74.53	1	2.92
200 °C	82.09	38.37	17.89	61.62	1	1.61
220 °C	72.95	38.37	21.04	71.29	1	2.48
อิทธิพลของการรักษาเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 °C						
8 h	71.20	25.67	28.79	74.32	1	2.89
12 h	83.49	41.04	16.49	58.95	1	1.43
16 h	67.35	26.58	32.64	73.40	1	2.76
20 h	74.78	28.76	25.21	71.23	1	2.44

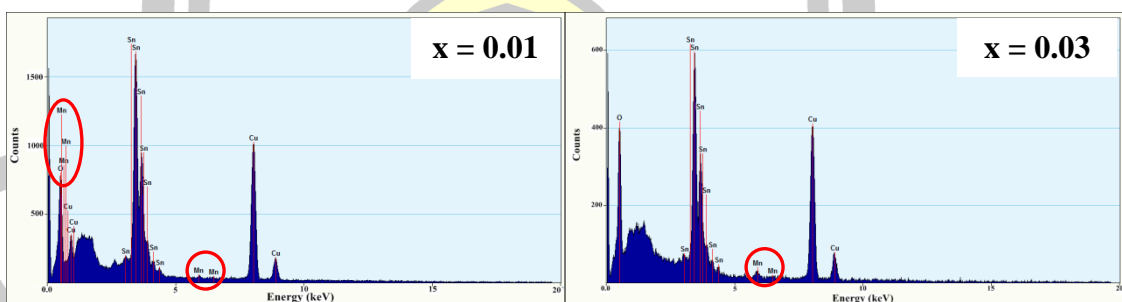
4.3.2 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีเมื่อโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ถูกเจือด้วยโลหะทรานซิชัน (Cr, Mn และ Mo)

สำหรับการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Cr, Mn และ Mo) ในความเข้มข้นการเจือ  $x = 0.01 - 0.05$  มีแสดงในรูปที่ 4.17 - 4.19 พบว่าสเปกตรัม EDX แสดงให้เห็นถึงการตรวจพบธาตุ Sn และ O เป็นองค์ประกอบหลักของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และในแต่ละตัวอย่างที่ถูกเจือมีการตรวจพบธาตุ Cr, Mn และ Mo ในสเปกตรัม เมื่อหาร้อยละโดยอะตอมของแต่ละธาตุทางเคมี ซึ่งได้แสดงให้เห็นในตารางที่ 4.4 เมื่อพิจารณาอัตราส่วนขององค์ประกอบของธาตุ Sn, O และสารเจือ (Cr, Mn และ Mo) พบว่า เมื่อความเข้มข้นการเจือโลหะทรานซิชันเพิ่มขึ้น ( $x = 0.01 - 0.05$ ) ส่งผลให้อัตราส่วนอะตอมของโลหะทรานซิชันมีค่าเพิ่มขึ้น สามารถนำไปยืนยันการเข้าไปอยู่ของไอออนสารเจือที่มากขึ้นในโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> นอกจากนี้ ยังพบอีกว่าปริมาณของอะตอมออกซิเจนเพิ่มขึ้นในโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Mn และ Mo) อย่างไรก็ตาม โครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ปริมาณของอะตอมออกซิเจนลดลง เมื่อความ

เข้มข้นการเจือเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดข้อบกพร่องของที่ว่างออกซิเจนที่บริเวณพื้นผิวของตัวอย่าง ซึ่งการมีที่ว่างออกซิเจนจะส่งผลต่อสมบัติทางแม่เหล็กในตัวอย่าง สำหรับธาตุ Cu ที่ได้ตรวจพบ เกิดจากการใช้ Cu grid เป็นตัวบรรจุตัวอย่าง

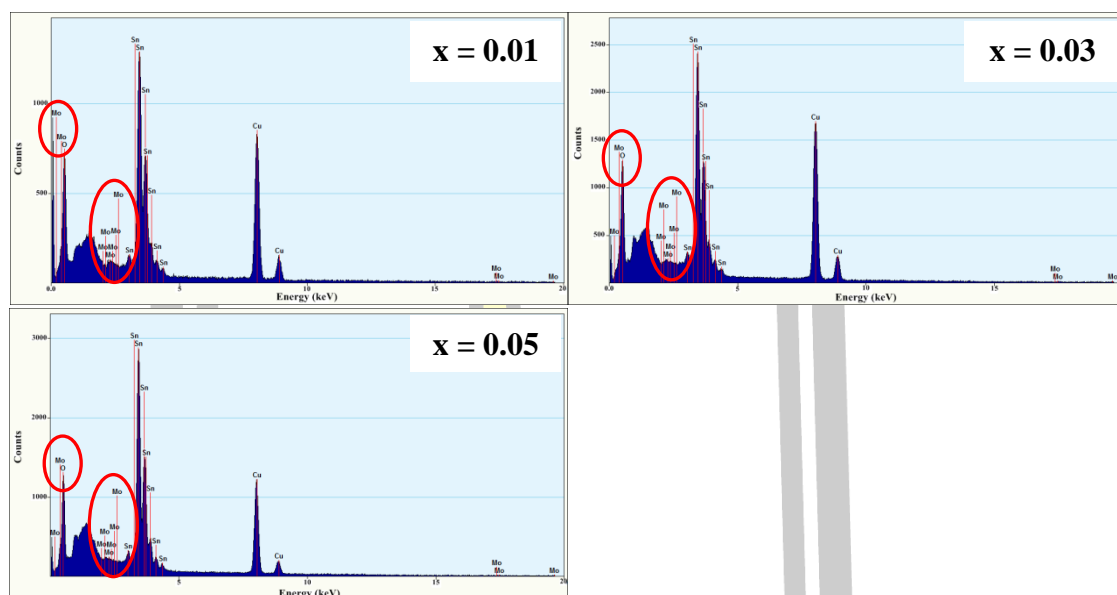


รูปที่ 4.17 สเปกตรัม EDX ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01-0.05$ ) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h



รูปที่ 4.18 สเปกตรัม EDX ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01$  และ  $0.03$ ) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h





รูปที่ 4.19 สเปกตรัม EDX ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01-0.05$ ) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h

ตารางที่ 4.7 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก ร้อยละโดยอะตอม และอัตราส่วนของธาตุ Sn, O และสารเจือ (Cr, Mn และ Mo) ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h

ตัวอย่าง	Sn (L)		O (K)		C(K), Mn(K) และ Mo(K)		อัตราส่วน		
	Weigh (%)	Atom (%)	Weigh (%)	Atom (%)	Weigh (%)	Atom (%)	Sn (L)	ไอออน สารเจือ	O (K)
	$\text{Sn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_2$	53.87	25.25	40.15	73.39	2.61	1.35	0.95	0.05
$\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$	62.10	28.11	33.66	68.77	4.21	3.10	0.89	0.11	2.45
$\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$	74.05	32.80	19.71	61.12	6.22	6.06	0.89	0.19	1.86
$\text{Sn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	66.34	26.34	32.90	73.18	0.75	0.46	0.98	0.01	2.78
$\text{Sn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$	56.92	25.90	41.43	74.10	1.64	0.85	0.97	0.03	2.86
$\text{Sn}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_2$	76.46	30.68	23.37	69.25	0.12	0.06	0.99	0.002	2.26
$\text{Sn}_{0.97}\text{Mo}_{0.03}\text{O}_2$	70.77	24.96	28.98	74.92	0.23	0.10	0.99	0.004	2.91
$\text{Sn}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_2$	84.83	44.32	14.21	55.06	0.95	0.61	0.97	0.014	1.23

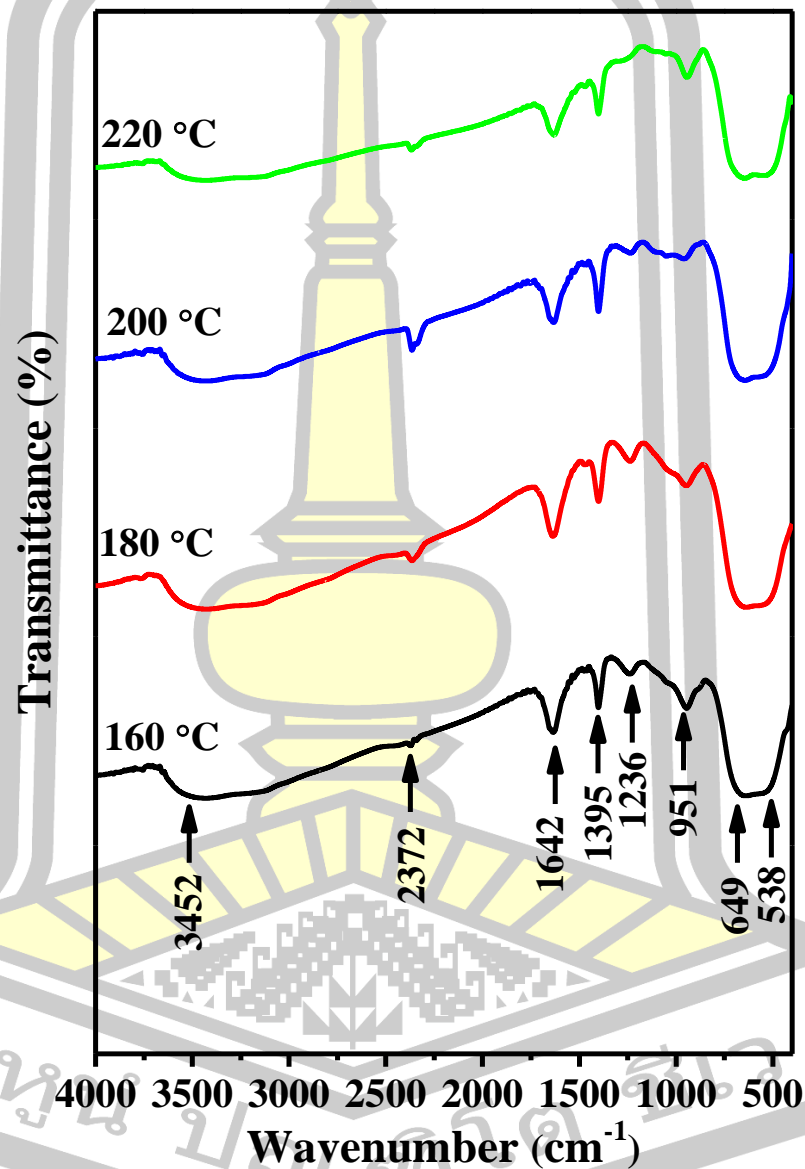
#### 4.4 ผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมี

การศึกษาพันธะและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่สังเคราะห์อุณหภูมิ  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 h และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 8 h - 20 h อีกทั้งโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (Cr, Mn และ Mo) ที่ได้เลือกอุณหภูมิ  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 12 h ในการเตรียม โดยใช้การส่องผ่านทางแสงในช่วงเลขคลื่น (wave number)  $400\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$  ทำให้เกิดการสั่นของพันธะเคมีภายในโมเลกุล โดยการสั่นของโมเลกุลจะมีการสร้างพันธะที่แตกต่างกันหรือที่เรียกว่าหมู่ฟังก์ชัน (function group) ซึ่งในวัสดุแต่ละตัวจะมีหมู่ฟังก์ชันที่เฉพาะตัว ที่มีการดูดกลืนพลังงานที่เลขคลื่นต่างๆ โดยตำแหน่งของเลขคลื่นที่เกิดการสั่นเป็นตำแหน่งของการดูดกลืนแสงในช่วงแสงอินฟราเรด ซึ่งสเปกตรัมการสั่นนั้นสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับโมเลกุลของวัสดุที่แน่นอน ดังนั้นเทคนิค FTIR จึงเป็นเทคนิคที่เหมาะสมสำหรับการใช้ตรวจสอบพันธะและหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลในโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (Cr, Mn และ Mo)

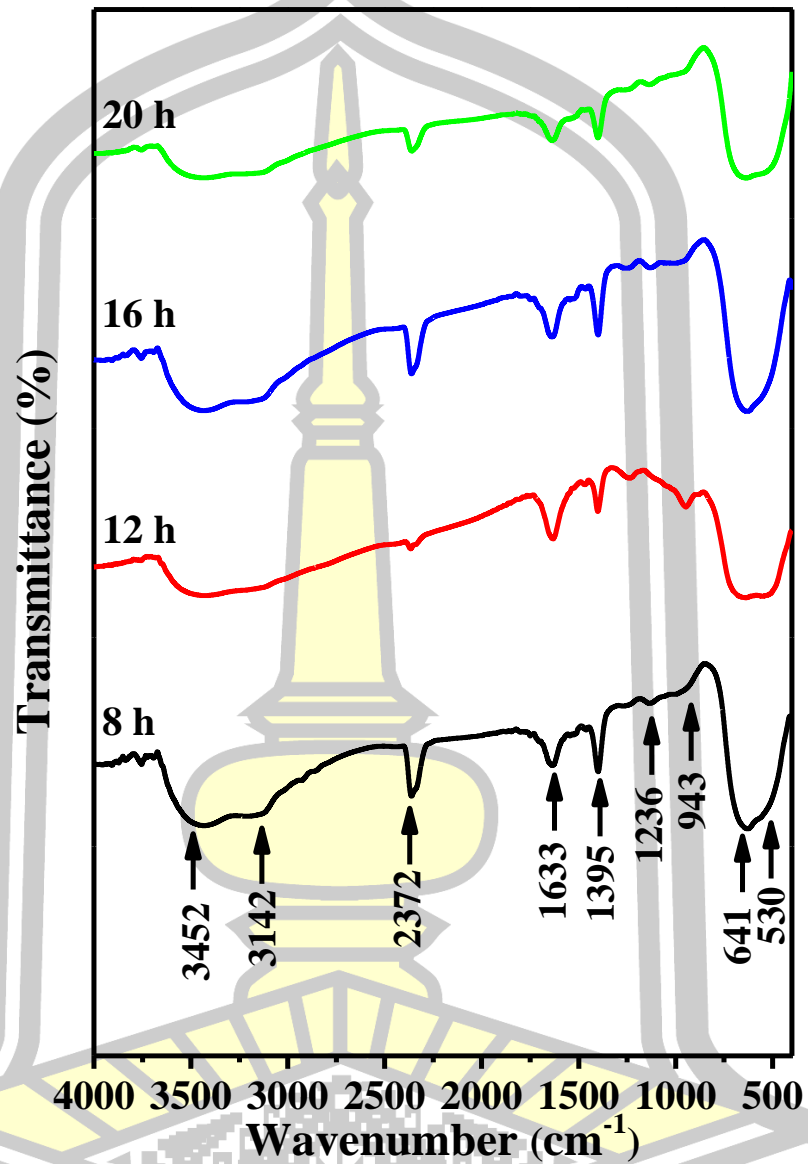
##### 4.4.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีเมื่ออุณหภูมิการให้ความร้อนและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

การศึกษาพันธะและหมู่ฟังก์ชันของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 h และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 8 h - 20 h ด้วยเทคนิค FTIR มีแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.20 - 4.21 จากการวิเคราะห์สเปกตรัม FTIR ได้แสดงลักษณะของการเกิดพีค IR ที่คล้ายคลึงกัน โดยพบว่า พีค IR ที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $3452\text{ cm}^{-1}$  และ  $3142\text{ cm}^{-1}$  เป็นโหมดการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H ของกลุ่มไฮดรอกซิล [84] และพีคเล็ก ๆ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1642\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับการสั่นแบบบิดงอของพันธะ O-H [85] การตรวจพบพีค IR ทั้งสองตำแหน่งเลขคลื่นนี้ เกิดขึ้นเนื่องมาจากการดูดซับน้ำบนพื้นผิวของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  [86] สำหรับพีค IR ตำแหน่งเลขคลื่น  $2372\text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นแบบยืดของพันธะ C-H ซึ่งแสดงให้เห็นการดูดซับและอันตรกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ (atmospheric carbon dioxide) กับน้ำ [87],[88] ยิ่งไปกว่านั้น พีคที่เลขคลื่น  $1395\text{ cm}^{-1}$  และ  $1236\text{ cm}^{-1}$  จะเกี่ยวข้องกับพันธะ C=O และ C-C นอกจากนี้ ตำแหน่งพีค IR ที่เลขคลื่น  $951\text{ cm}^{-1}$  และ 649 ถึง  $538\text{ cm}^{-1}$  แสดงให้เห็นได้อย่างเด่นชัด ซึ่งพีค IR ที่บริเวณดังกล่าวนี้เป็นลักษณะเฉพาะเจาะจงของพันธะระหว่าง Sn กับ O ที่เป็นหมู่ฟังก์ชันของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  สามารถจำแนกได้ดังนี้ พีค IR ที่เลขคลื่น  $951\text{ cm}^{-1}$  แสดงโหมดการสั่นแบบไม่สมมาตรของ Sn-O [48] ที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $649\text{ cm}^{-1}$  เป็นโหมดการสั่นแบบยืดที่ไม่สมมาตร (anti-symmetric) ของ O-Sn-O ที่บริเวณพื้นผิวของอนุภาคนาโน  $\text{SnO}_2$  [89] และที่

ตำแหน่งเลขคลื่น  $538\text{ cm}^{-1}$  เป็นโหมดการสั่นที่เกิดเนื่องมาจากพันธะ Sn-OH ของเฟสผลึก  $\text{SnO}_2$  [90] จากการวิเคราะห์สเปกตรัม FTIR สามารถยืนยันผลจากการตรวจสอบด้วย XRD และรูปแบบ SAED ได้ว่าตัวอย่างมีการก่อตัวของผลึก  $\text{SnO}_2$



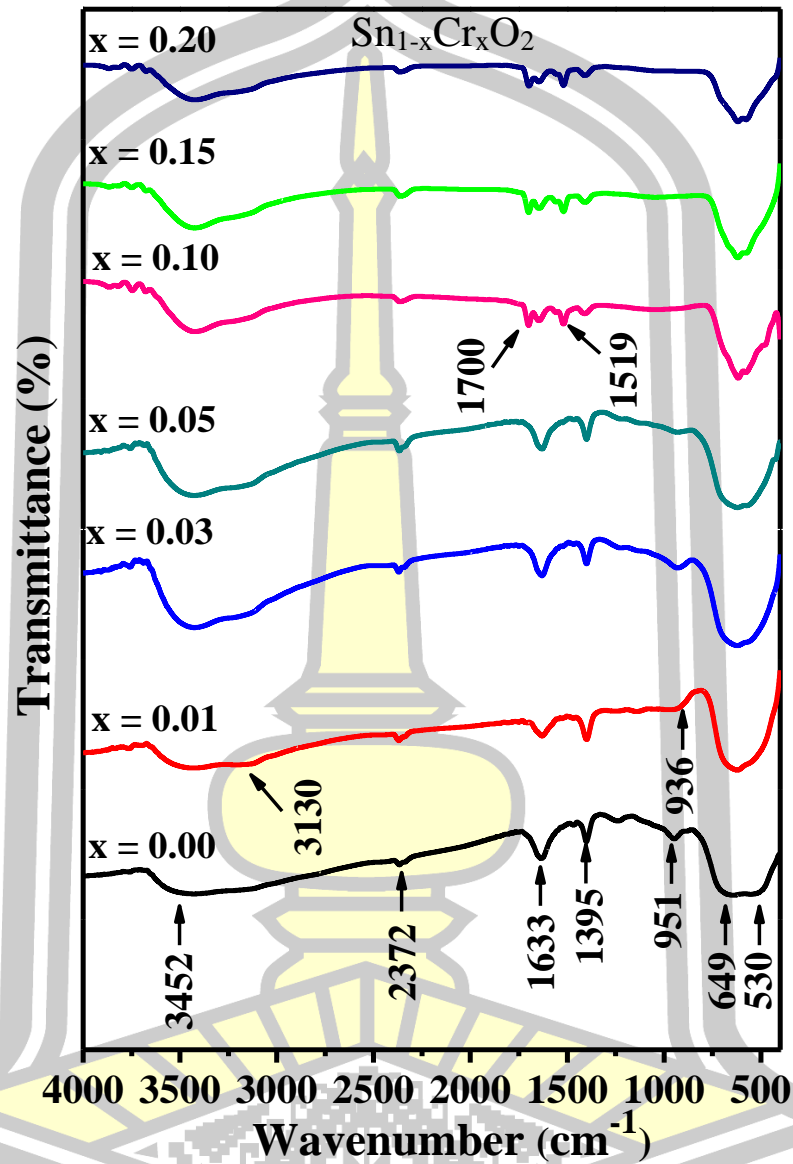
รูปที่ 4.20 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลในช่วงอุณหภูมิ  $160\text{ }^{\circ}\text{C} - 220\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 h



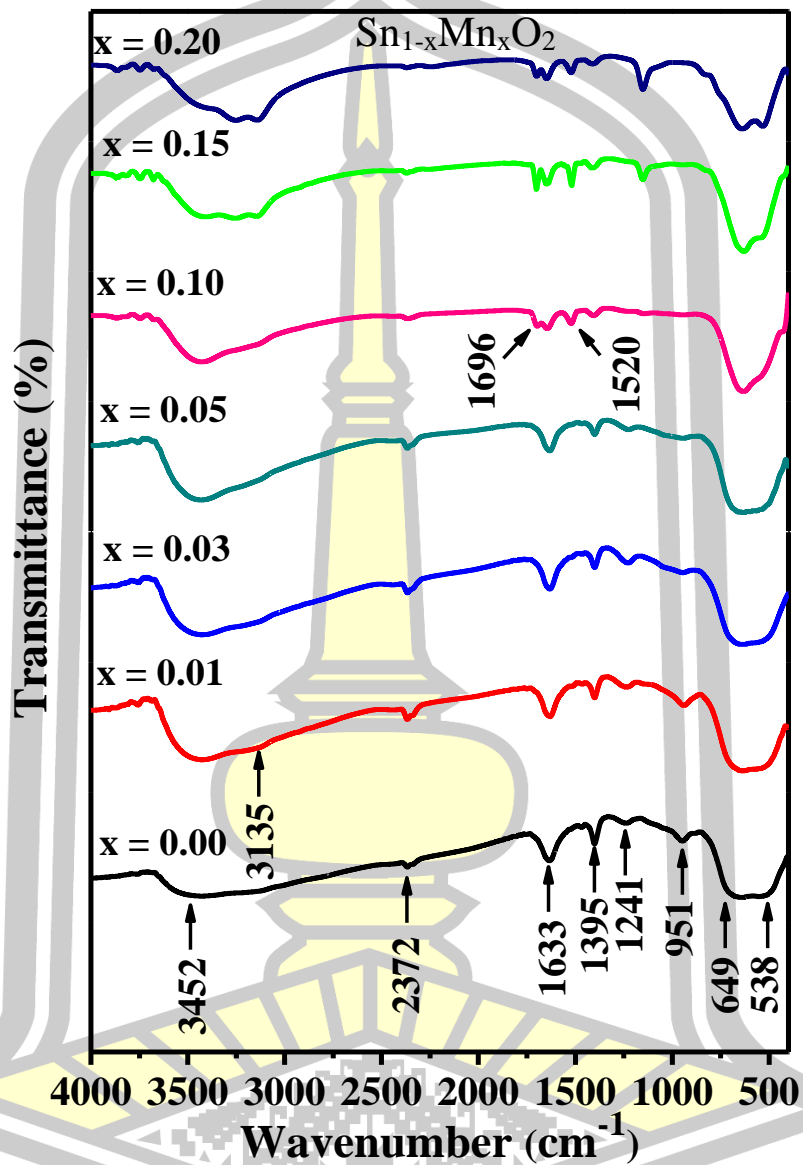
รูปที่ 4.21 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h – 20 h

4.4.2 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีเมื่อโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ถูกเจือด้วย Cr, Mn และ Mo ที่ความเข้มข้นแตกต่าง

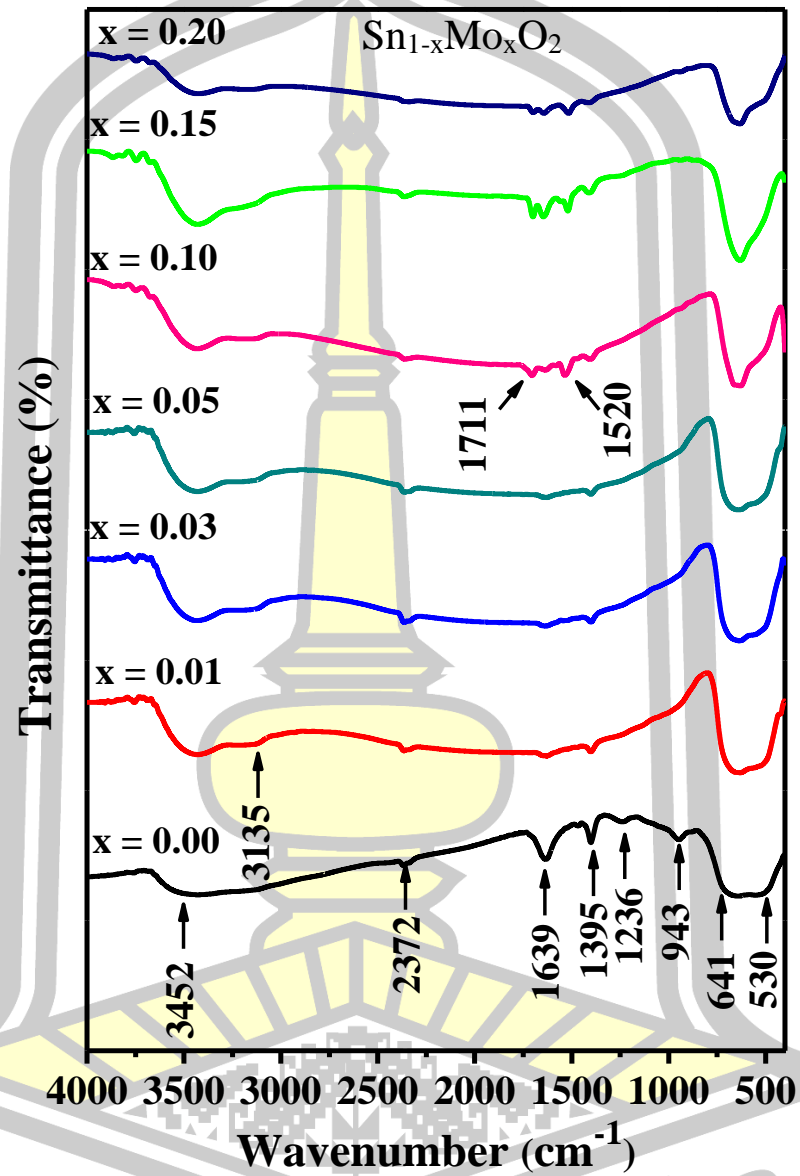
การศึกษาหมู่ฟังก์ชันและพันธะของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ในปริมาณการเจือแตกต่างกัน เมื่อพิจารณาสเปกตรัม FTIR ดังรูปที่ 4.22 – 4.24 แสดงลักษณะของเส้นสเปกตรัม FTIR เหมือนกับของสเปกตรัม FTIR ของ  $\text{SnO}_2$  บริสุทธิ์ ผลนี้สามารถยืนยันว่าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) มีโครงสร้างผลึกของ  $\text{SnO}_2$  ซึ่งการเจือไอออนโลหะทรานซิชันเข้าไปในแลตทิซ  $\text{SnO}_2$  ไม่ได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของ  $\text{SnO}_2$  แต่ยังพบการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยของความเข้มของพีคการส่งผ่านลดลงในช่วงตำแหน่งเลขคลื่นต่ำๆ ( $400 \text{ cm}^{-1} - 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) ซึ่งเป็นบริเวณการสั่นของพันธะระหว่าง Sn กับ O และ/หรือไอออนโลหะทรานซิชันกับ O บนพื้นผิวของตัวอย่าง [91], [92] เห็นได้จากการเลื่อนตำแหน่งของพีคการส่งผ่านในช่วงเลขคลื่น  $535 \text{ cm}^{-1} - 625 \text{ cm}^{-1}$  ผลนี้ชี้ให้เห็นว่าการเจือด้วยไอออนโลหะทรานซิชันไปเข้าร่วมตัวในแลตทิซของ  $\text{SnO}_2$  ในโครงสร้างผลึก ยิ่งไปกว่านั้น สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.10 - 0.20$ ) สามารถตรวจพบพีคการสั่นที่เด่นชัดขึ้นที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $538 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นการสั่นของพันธะระหว่าง Mn และ O ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของวัสดุกลุ่มแมงกานีสออกไซด์เกิดขึ้นจากเฟสปลอมปนในโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  นอกจากนี้ สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) พีคการส่งผ่านที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $3124 \text{ cm}^{-1} - 3452 \text{ cm}^{-1}$  เป็นโหมดการสั่นแบบยืดของกลุ่มไฮดรอกซิล (O-H) ที่พื้นผิว อีกทั้งพีคการส่งผ่านที่เลขคลื่น  $1519 \text{ cm}^{-1} - 1700 \text{ cm}^{-1}$  เป็นโหมดการสั่นแบบบิดงอของพันธะ O-H ในกลุ่มไฮดรอกซิล สำหรับพีคการส่งผ่านที่เลขคลื่น  $2360 \text{ cm}^{-1} - 2372 \text{ cm}^{-1}$  โหมดการสั่นแบบยืดของพันธะ C-H ซึ่งเป็นการดูดซับและอันตรกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศกับน้ำ ยิ่งไปกว่านั้น พีคการส่งผ่านที่เลขคลื่น  $1395 \text{ cm}^{-1} - 1408 \text{ cm}^{-1}$  โหมดการสั่นที่เกี่ยวข้องกับพันธะ C=O จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR แสดงให้เห็นถึงพันธะและหมู่ฟังก์ชันของ  $\text{SnO}_2$  ซึ่งสามารถยืนยันผลการตรวจสอบโครงสร้างจากเทคนิค XRD และการวิเคราะห์ด้วยรูปแบบ SAED ได้ว่าตัวอย่างที่เตรียมมีโครงสร้างผลึกของ  $\text{SnO}_2$



รูปที่ 4.22 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h



รูปที่ 4.23 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h



รูปที่ 4.24 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h



ตารางที่ 4.8 ตำแหน่งพีด FTIR จากสเปกตรัมที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Cr, Mn และ Mo)

ตำแหน่งพีด (cm <sup>-1</sup> )	พันธะและหมู่ฟังก์ชัน
3124 - 3452	โหมตการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H ของกลุ่มไฮดรอกซิลที่บริเวณพื้นผิวอนุภาคนาโน SnO <sub>2</sub>
2360 - 2372	โหมตการสั่นแบบยืดของพันธะ C-H ซึ่งเป็นการดูดซับและอันตรกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศกับน้ำ
1519 - 1700	โหมตการสั่นแบบบิดงอของพันธะ O-H เกิดเนื่องจากการดูดซับน้ำบนพื้นผิวอนุภาคนาโน SnO <sub>2</sub>
1395 - 1408	โหมตการสั่นที่เกี่ยวข้องกับพันธะ C=O
1236	โหมตการสั่นที่เกี่ยวข้องกับพันธะ C-C
951	โหมตการสั่นแบบไม่สมมาตรของ Sn-O
649	โหมตการสั่นแบบยืดที่ไม่สมมาตรของ O-Sn-O
538	โหมตการสั่นที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากพันธะ Sn-OH ของเฟสผลึก SnO <sub>2</sub>

#### 4.5 ผลการศึกษาสมบัติทางแสง

การศึกษาสมบัติทางแสงของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และ Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Cr, Mn และ Mo) สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ด้วยการใช้เทคนิค UV-visible spectroscopy เพื่อศึกษาการดูดกลืนแสงในช่วงแสงอุลตราไวโอเล็ต (UV) ถึงแสงช่วงที่ตามองเห็น (visible) ที่ความยาวคลื่น  $\lambda = 200 - 800 \text{ nm}$  และนำไปสู่การคำนวณหาค่าช่องว่างพลังงาน ( $E_g$ ) สามารถอภิปรายได้ดังนี้

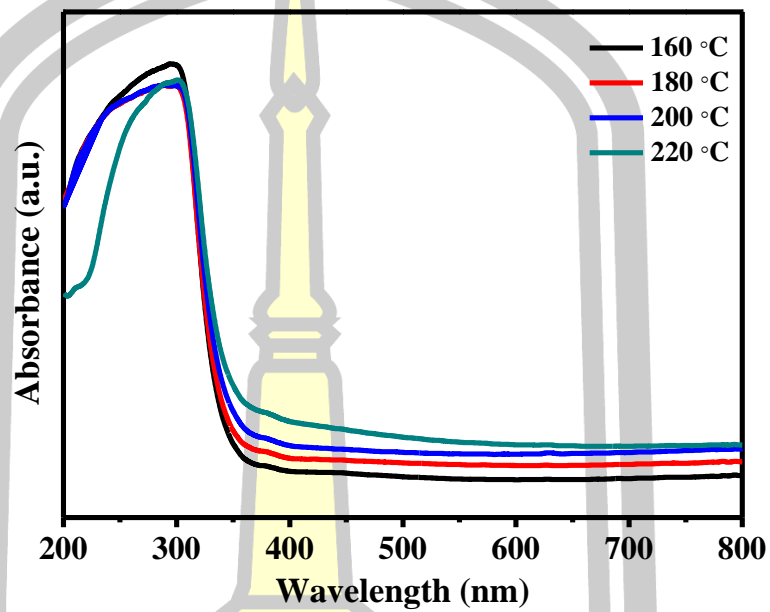
##### 4.5.1. ผลการศึกษาการรักษาความร้อนและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อสมบัติทางแสงของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub>

การศึกษาสมบัติทางแสงของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h ด้วยการใช้เทคนิค UV-vis ด้วยการวัดการดูดกลืนแสงในช่วงย่านแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light) ไปถึงแสงที่ตามองเห็น (visible light) ซึ่งมีความยาวคลื่นในช่วง 200 - 800 nm ดังรูปที่ 4.25 และ 4.26 พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่าง มี

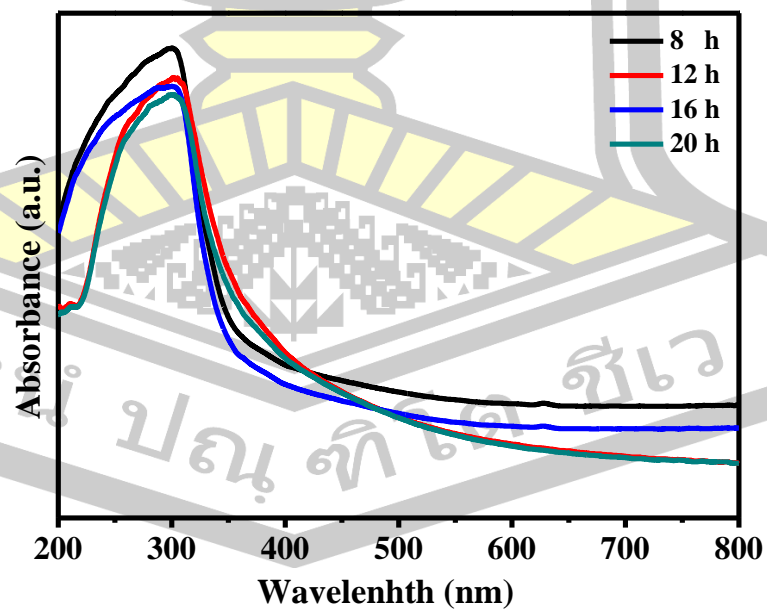
ลักษณะที่คล้ายกัน โดยชี้ให้เห็นถึงการดูดกลืนแสงต่ำในย่านแสงที่ตามองเห็นและมีการดูดกลืนแสงที่สูงในย่านแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ความยาวคลื่นประมาณ 294.73 - 301.43 nm สำหรับ SnO<sub>2</sub> สัณฐานที่อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่าง ตามลำดับ การดูดกลืนแสงในช่วงย่านแสงอัลตราไวโอเล็ตของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เกิดขึ้นเนื่องจากการกระตุ้นพลังงานด้วยแสงของอิเล็กตรอนให้เปลี่ยนแปลงสถานะจากแถบวาเลนซ์ (valent band) ไปยังแถบการนำ (conduction band) [93] ดังรูปที่ 4.36 นอกจากนี้ สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ยังพบการเลื่อนของขอบการดูดกลืนแสง (absorption band edge) ไปทางความยาวคลื่นสูง (red shift) ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สัณฐานที่อุณหภูมิแตกต่าง และการเลื่อนไปทางความยาวคลื่นต่ำ (blue shift) ของขอบการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สัณฐานที่เวลาแตกต่าง โดยการเลื่อนของขอบการดูดกลืนแสงในสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นเนื่องจากการลดลงและเพิ่มขึ้นในค่า  $E_g$  ซึ่งเกิดด้วยการมีข้อบกพร่องและขนาดของผลึก [94] ที่เห็นได้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

เมื่อพิจารณาขนาดช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สัณฐานในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h และสัณฐานที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h อาศัยข้อมูลการดูดกลืนแสงด้วยการใช้ความสัมพันธ์ของทาว ตามสมการ 3.3 โดยโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> มีการเปลี่ยนแปลงของช่องว่างพลังงานแบบโดยตรง (direct band gap) ดังนั้น ในการหาขนาดของช่องว่างพลังงานด้วยการใช้ความสัมพันธ์ของทาวจึงพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  เทียบกับพลังงานโฟตอน ( $hv$ ) ดังรูปที่ 4.27 และ 4.28 พบว่าขนาดของช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สัณฐานที่อุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h มีค่าประมาณ 3.71-3.78 eV และโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สัณฐานที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h มีค่าประมาณ 3.50 - 3.67 eV ดังแสดงในตารางที่ 4.9 จะเห็นว่าขนาดของช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> มีขนาดเล็กกว่าขนาดช่องว่างพลังงานของกลุ่มวัสดุ SnO<sub>2</sub> (~3.97 eV) ซึ่งขนาดของช่องว่างพลังงานที่แตกต่างในโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เมื่อสัณฐานในอุณหภูมิและเวลาที่แตกต่างในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล อาจเนื่องมาจากผลของขนาดผลึกที่มีการเปลี่ยนแปลงไป เห็นได้อย่างชัดเจนในการวิเคราะห์หาขนาดผลึกจากเทคนิค XRD ผลนี้ชี้ให้เห็นว่าขนาดผลึกบทบาทอย่างมีนัยสำคัญในขนาดของช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สามารถอธิบายด้วยผลของการกักกันทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ (quantum confinement effect) [91], [95] ซึ่งมีผลต่อการกระตุ้นทางอิเล็กทรอนิกส์กล่าวคือ เมื่อขนาดอนุภาคของสารกึ่งตัวนำลดลงทำให้อิเล็กตรอนถูกจำกัดบริเวณ

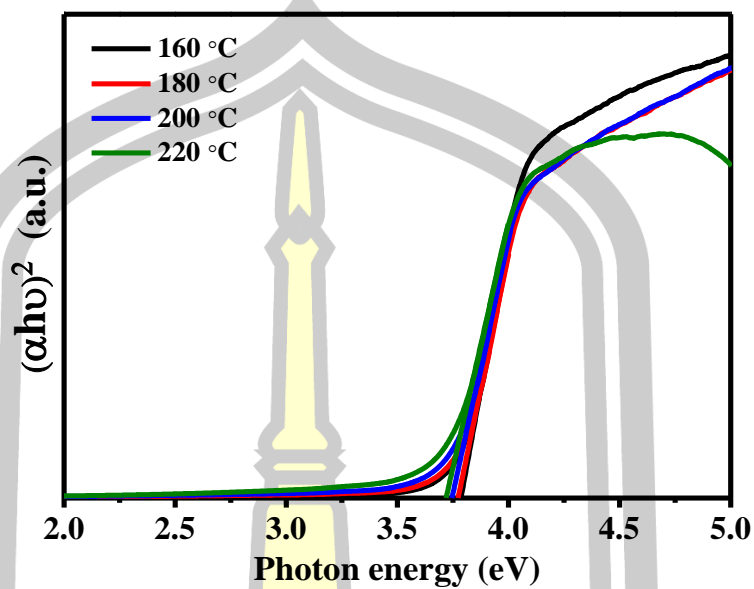
การเคลื่อนที่ไว้ ทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำได้อย่างอิสระ ส่งผลให้ขนาดช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้น



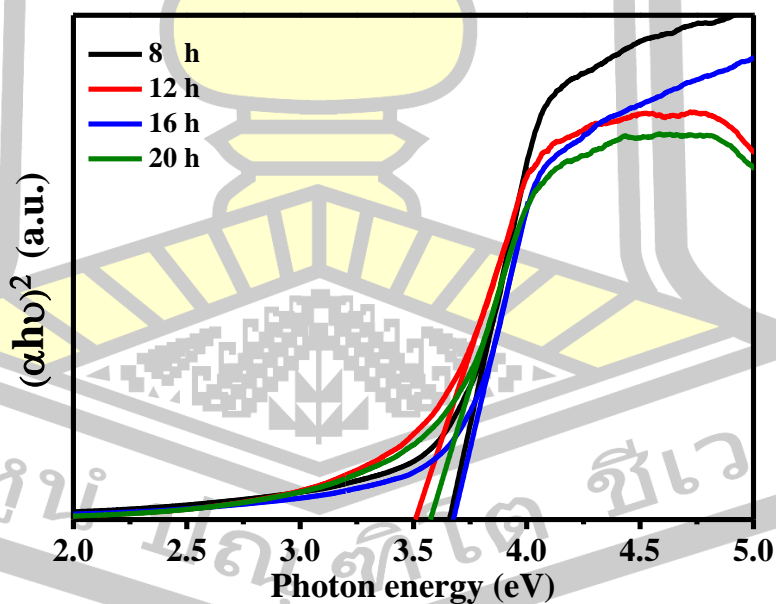
รูปที่ 4.25 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h



รูปที่ 4.26 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h



รูปที่ 4.27 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  และพลังงานโฟตอน ( $hv$ ) ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h



รูปที่ 4.28 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  และพลังงานโฟตอน ( $hv$ ) ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h

ตารางที่ 4.9 แสดง ขนาดผลึก ขอบการดูดกลืนแสง และขนาดช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่าง

ตัวอย่าง	$D_{XRD}$ (nm)	ตำแหน่งพีคการดูดกลืน (nm)	ตำแหน่งขอบการดูดกลืน (nm)	$E_g$ (eV)
อิทธิพลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง เป็นเวลา 24 h				
160 °C	5.2	296.02	343.23	3.78
180 °C	6.0	293.44	346.62	3.77
200 °C	6.6	294.73	350.53	3.74
220 °C	7.4	300.02	356.89	3.71
อิทธิพลของการรักษาเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 °C				
8 h	10.8	298.73	368.69	3.65
12 h	11.5	301.42	398.59	3.50
16 h	10.2	296.03	362.93	3.67
20 h	14.1	301.43	381.67	3.57

#### 4.5.2 ผลการตรวจสอบอิทธิพลของการเจือโลหะแทรนซิชัน (Cr, Mn และ Mo) ต่อสมบัติทางแสงของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub>

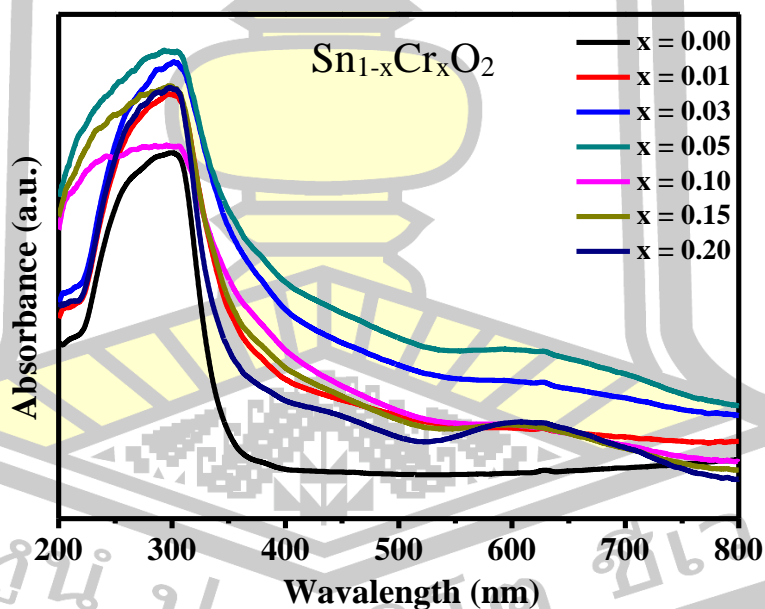
การศึกษาอิทธิพลของการเจือ Cr, Mn และ Mo ในปริมาณการเจือแตกต่าง ( $x = 0.01 - 0.20$ ) ในโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ต่อสมบัติทางแสงของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยเทคนิค XRD ที่วัดการดูดกลืนแสงในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ถึงแสงที่ตามองเห็น ดังรูปที่ 4.29 – 4.31 พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เจือ Cr, Mn และ Mo แสดงลักษณะที่คล้ายคลึงกัน ที่บ่งชี้ให้เห็นถึงการดูดกลืนแสงได้สูงในช่วงย่านแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ความยาวคลื่นประมาณ 297.29 – 300.31 nm, 294.92 – 298.86 nm และ 292.28 – 298.73 nm สำหรับการเจือไอออน Cr, Mn และ Mo ซึ่งการดูดกลืนแสงในช่วงย่านนี้เป็นการดูดกลืนแสงของเฟสผลึก SnO<sub>2</sub> ดังที่รายงานไปก่อนหน้านี้ ยิ่งไปกว่านั้น สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ที่ถูกเจือด้วยไอออนของ Cr, Mn และ Mo ยังมีการตรวจพบพีคการดูดกลืนแสงได้ในช่วงย่านแสงที่ตามองเห็นที่ความยาวคลื่นประมาณ 610.03 – 622.64 nm, 452.63 – 460.75 nm และ 528 nm สำหรับการเจือ Cr, Mn และ Mo ตามลำดับ การดูดกลืนแสงในย่านแสงที่ตามองเห็นอาจเกิดขึ้นจากการดูดกลืนแสงของไอออนสารเจือ [96] คล้ายกับที่มีการรายงานก่อนหน้านี้ [97] อีกทั้งยังพบอีกว่าความเข้มของ

พิศการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นดังกล่าวมีความเข้มของการดูดกลืนแสงที่สูงขึ้นตามปริมาณการเจือไอออนของ  $Cr^{3+,4+}$ ,  $Mn^{2+,3+,4+}$  และ  $Mo^{3+}$  ที่เพิ่มมากขึ้น ดังนั้น ผลนี้สามารถระบุได้ว่าไอออนของสารเจือ (Cr, Mn และ Mo) มีการเข้าไปรวมตัวในแลตทิซผลึก  $SnO_2$

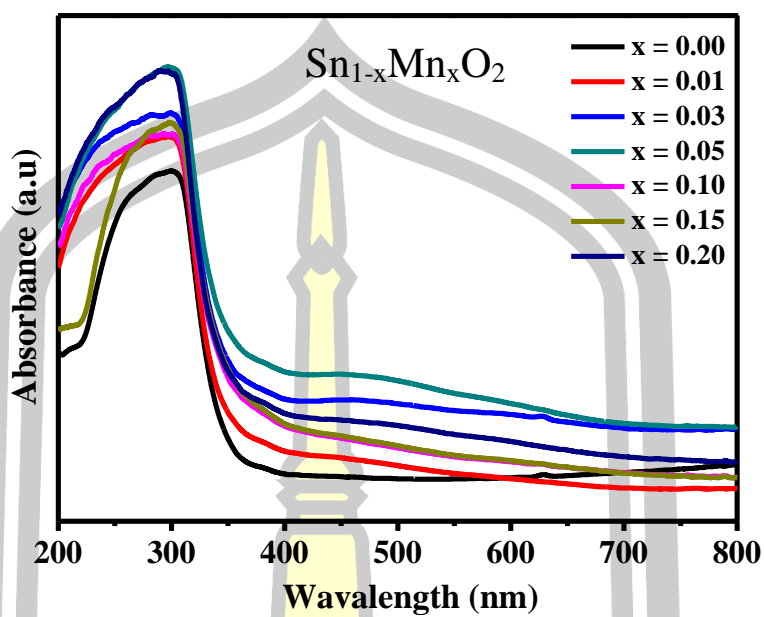
เมื่อพิจารณาขนาดช่องว่างพลังงานแบบโดยตรงของโครงสร้างนาโน  $Sn_{1-x}M_xO_2$  ( $M = Cr, Mn$  และ  $Mo$ ) ที่ปริมาณการเจือแตกต่าง ซึ่งอาศัยข้อมูลที่ได้จากการวัดการดูดกลืนแสงในการประมาณ ด้วยการใช้ความสัมพันธ์ของทาว ตามสมการ 3.3 ด้วยการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  เทียบกับพลังงานโฟตอน ( $hv$ ) ดังรูปที่ 4.32 - 3.34 พบว่า โครงสร้างนาโน  $Sn_{1-x}M_xO_2$  มีขนาดช่องว่างพลังงานอยู่ในช่วง 3.57 - 3.68 eV, 3.66 - 3.73 eV และ 3.70 - 3.78 eV สำหรับการเจือด้วย Cr, Mn และ Mo ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.10 และ 4.11 จะเห็นได้ว่าการเจือด้วยไอออน Cr, Mn และ Mo ในปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ขนาดของช่องว่างพลังงานมีทั้งขนาดที่ลดลงและเพิ่มขึ้น

การที่ขนาดช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำ (II-IV semiconductor) ลดลงเมื่อปริมาณการเจือด้วยโลหะทรานซิชันเพิ่มมากขึ้น นำไปสู่ขนาดผลึกของตัวอย่างลดลง สามารถอธิบายด้วยการเกิดอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนในระดับชั้นออร์บิทัล sp-d (sp-d exchange interaction) [94],[98] ระหว่างอิเล็กตรอนในออร์บิทัล d ของสารเจือเข้าแทนที่อิเล็กตรอนในออร์บิทัล d ของ  $Sn^{4+}$  ในขณะที่อันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนของอิเล็กตรอนในชั้นออร์บิทัล s-d และ p-d นำไปสู่การเกิดอันตรกิริยาในเชิงลบและแก้ไขให้เกิดอันตรกิริยาในเชิงบวกต่อขอบของแถบการนำ (conduction band edge) และแถบวาเลนซ์ (valence band edge) ตามลำดับ ในความเป็นจริงแล้วการเปลี่ยนแปลงของขนาดช่องว่างพลังงานเนื่องจากสารเจือเป็นผลมาจาก Moss-Burstein [99] ซึ่งอธิบายการเปลี่ยนแปลงของขนาดช่องว่างพลังงานที่ขึ้นอยู่กับขนาดผลึกที่เปลี่ยนแปลง และที่ว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้น ซึ่งการเจือด้วยโลหะทรานซิชันที่ปริมาณมากขึ้นส่งผลให้เกิดการขาดหายไปที่ไอออนออกซิเจนจากโครงสร้างแลตทิซ  $SnO_2$  นำไปสู่ข้อบกพร่องของที่ว่างออกซิเจน (oxygen vacancy) ขึ้น โดยศูนย์กลางของที่ว่างออกซิเจน (oxygen vacancy center) สามารถกักขังอิเล็กตรอนไว้ ส่งผลให้เกิดการก่อตัวของสถานะ  $V_o^-$  [100] เป็นที่ทราบว่าการเจือสารเจือสามารถสร้างอิเล็กตรอนที่อยู่เหนือแถบวาเลนซ์ (shallow electron) ซึ่งจะอยู่บริเวณแถบสารเจือปน ดังรูปที่ 4.36 หรืออาจจะมีตำแหน่งอยู่ติดกับหลุม ที่ระดับ ของตัวให้ (donor) และตัวรับ (acceptor) แต่อย่างไรก็ตาม การเข้าแทนที่หรือคั่น (interstitial) ของไอออนสารเจือจะทำให้เกิดหลุม (hole) ในสถานะออกซิเจน 2p เนื่องจากสถานะวาเลนซ์ที่ต่ำกว่าของ  $Sn^{4+}$  เป็นผลให้เกิดการสร้างแถบของสิ่งปลอมปน (impurity band) ที่อยู่เหนือบริเวณแถบช่องว่างต้องห้าม (forbidden gap region) ดังรูปที่ 4.36 ดังนั้น อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ให้มีการเข้าร่วมตัวกับหลุมในแถบสิ่ง

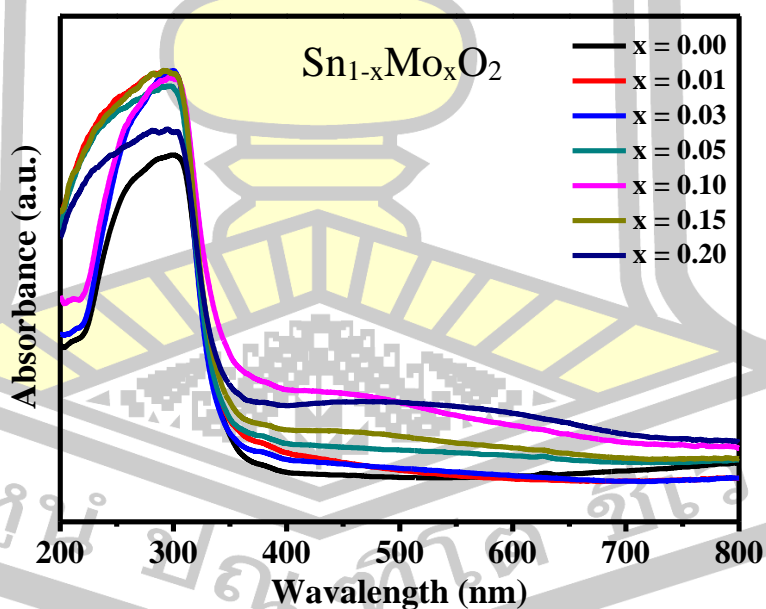
ปลอมปน ส่งผลให้สถานะไม่เสถียร โดยอิเล็กตรอนที่ถูกกักขังจะมีการรวมตัวกับหลุมอีกครั้งในแถบการนำ ส่งผลให้ขนาดช่องว่างพลังงานแสงของตัวอย่างลดลง แต่อย่างไรก็ตาม บางกรณี การเจือด้วยไอออนโลหะทรานซิชันปริมาณเพิ่มขึ้น อย่างต่อเนื่องอาจทำให้แถบของสิ่งปลอมปนลดลงเข้าใกล้แถบวาเลนซ์ ทำให้ขนาดช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้น ดังเช่นในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เมื่อโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือด้วย  $\text{Mo}^{3+}$  ขนาดช่องว่างพลังงานมีค่าที่เพิ่มมากขึ้น คล้ายกับงานวิจัยที่มีรายงานก่อนหน้านี้ โดย AK Zak และคณะ[101] ให้เหตุผลว่า การเพิ่มขึ้นของขนาดช่องว่างพลังงานเมื่อถูกเจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันในปริมาณที่เพิ่มขึ้นเป็นผลอันเนื่องมาจากขนาดที่ลดลง เพราะอิเล็กตรอนอิสระถูกกักขังหรือถูกครอบครองไว้ในผลึกที่มีขนาดเล็กมากกว่าผลึกขนาดใหญ่ (bulk) นำไปสู่ผลของขนาดควอนตัม (quantum size) เนื่องจากโครงสร้างที่มีเล็กระดับนาโนเมตรจะมีระบบมิติที่ต่ำ ทำให้มีสถานะอิเล็กตรอนิกสที่มีลักษณะไม่ต่อเนื่อง โดยที่วัสดุนาโนทุกประเภทจะมีมิติทางกายภาพ อย่างน้อยหนึ่งมิติที่ถูกจำกัด ขนาดเอาไว้ภายในระดับนาโน จึงเป็นการบีบบังคับให้อิเล็กตรอน ในวัสดุนาโนสามารถเคลื่อนที่ได้ในปริมาตรที่จำกัดเท่านั้น จึงทำให้ปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ปรากฏออกให้เห็นอย่างชัดเจน



รูปที่ 4.29 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 12 h

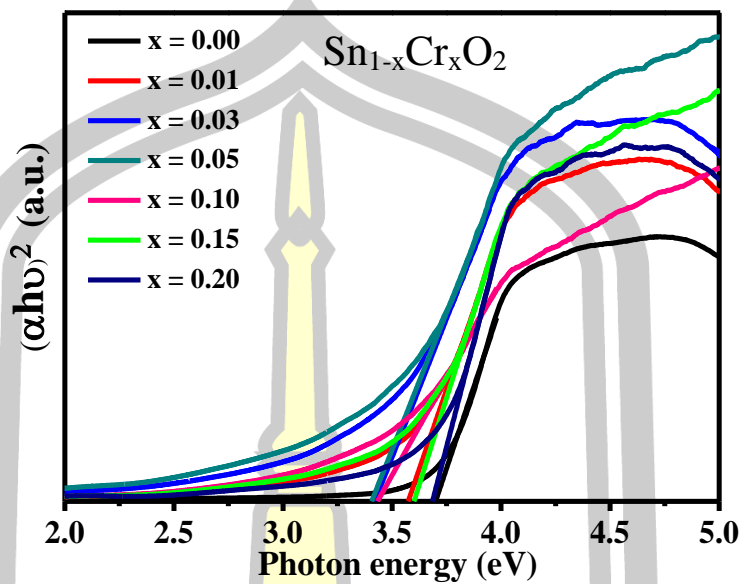


รูปที่ 4.30 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h

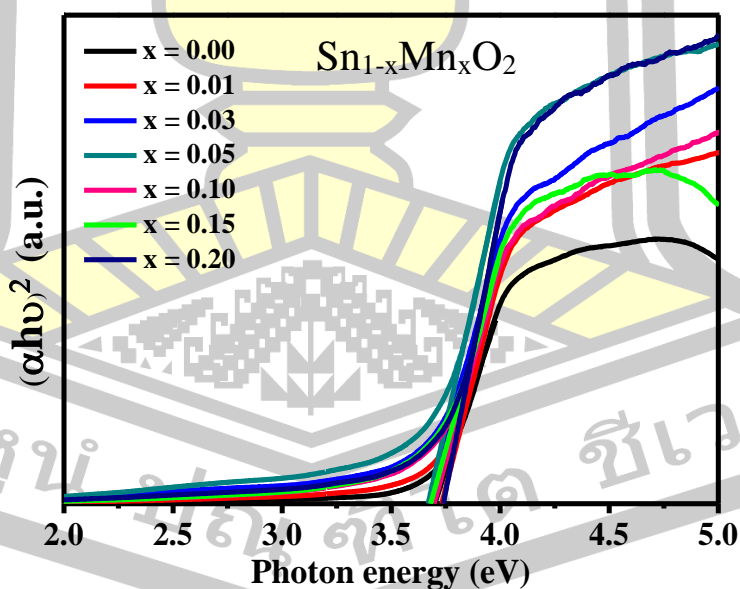


รูปที่ 4.31 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h

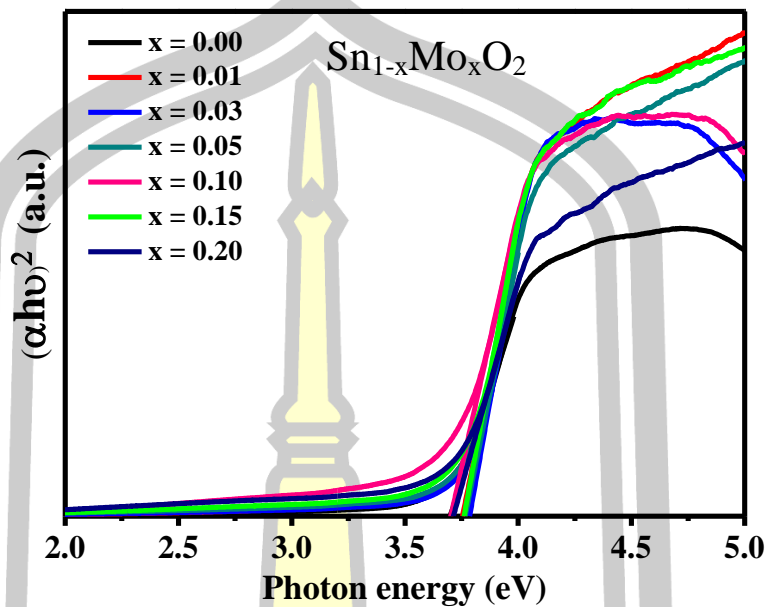




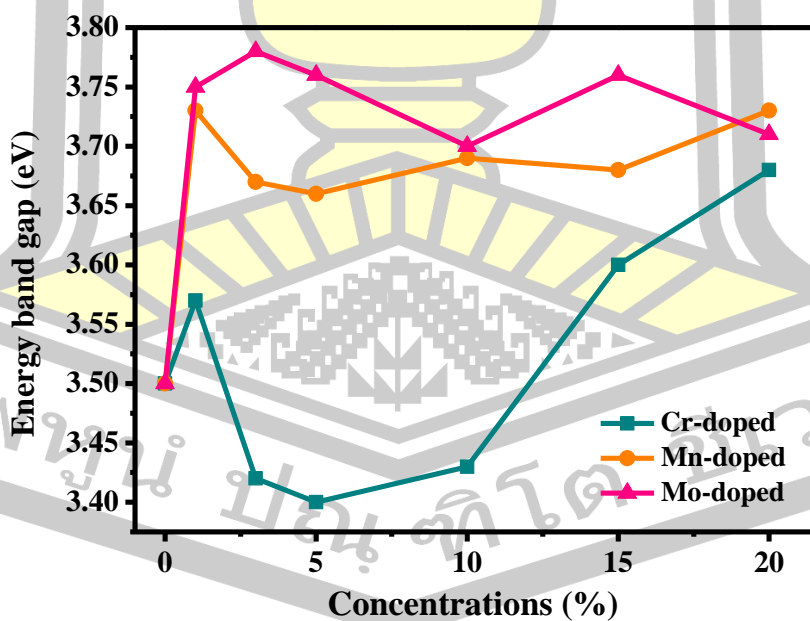
รูปที่ 4.32 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  และพลังงานโฟตอน ( $hv$ ) ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h



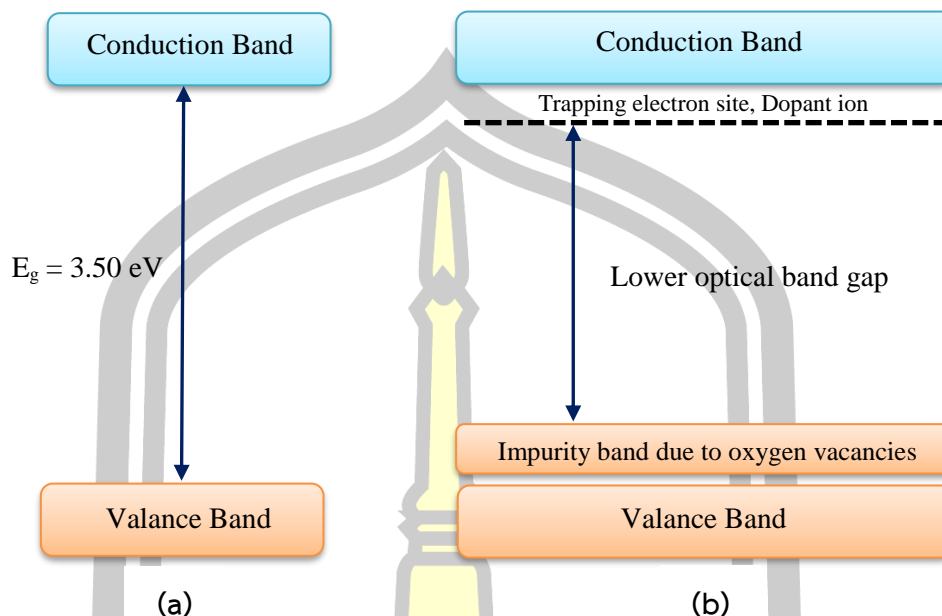
รูปที่ 4.33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  และพลังงานโฟตอน ( $hv$ ) ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h



รูปที่ 4.34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  และพลังงานโฟตอน ( $hv$ ) ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h



รูปที่ 4.35 การพล็อตค่าช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.00 - 0.20$ )



รูปที่ 4.36 แบบจำลอง (a) โครงสร้างของช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำ SnO<sub>2</sub> และ (b) เมื่อสารกึ่งตัวนำ SnO<sub>2</sub> ถูกเจือด้วยโลหะทรานซิชัน [100]

ตารางที่ 4.10 สรุปลักษณะผลึก ขอบการดูดกลืนแสงและขนาดช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h

ตัวอย่าง	$D_{XRD}$ (nm)	ตำแหน่งพีคการดูดกลืน (nm)	ตำแหน่งขอบการดูดกลืน (nm)	$E_g$ (eV)
Sn <sub>0.99</sub> Cr <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	11.3	297.44 622.64	385.96	3.57
Sn <sub>0.97</sub> Cr <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>	11.1	301.80 622.64	424.82	3.42
Sn <sub>0.95</sub> Cr <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	9.9	297.29 621.00	451.10	3.40
Sn <sub>0.90</sub> Cr <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>	22.3	300.31 618.06	515.80	3.43
Sn <sub>0.85</sub> Cr <sub>0.15</sub> O <sub>2</sub>	21.0	297.55 610.03	460.58	3.60
Sn <sub>0.80</sub> Cr <sub>0.20</sub> O <sub>2</sub>	19.8	297.55 612.66	363.01	3.68

ตารางที่ 4.11 สรุปขนาดผลึก ขอบการดูดกลืนแสงและขนาดช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = Mn และ Mo) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h

ตัวอย่าง	$D_{XRD}$ (nm)	ตำแหน่งพีคการดูดกลืน (nm)	ตำแหน่งขอบการดูดกลืน (nm)	$E_g$ (eV)
$\text{Sn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	8.2	297.44	353.78	3.73
$\text{Sn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$	8.0	296.02, 452.63	360.53	3.67
$\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	7.8	298.86, 460.75	364.94	3.66
$\text{Sn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	8.2	297.17, 452.41	356.79	3.69
$\text{Sn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	9.6	297.17, 452.41	360.02	3.68
$\text{Sn}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$	10.6	294.82, 463.24	352.31	3.73
$\text{Sn}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_2$	11.1	293.44	345.23	3.75
$\text{Sn}_{0.97}\text{Mo}_{0.03}\text{O}_2$	10.9	298.73	344.68	3.78
$\text{Sn}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_2$	10.4	296.03	347.58	3.76
$\text{Sn}_{0.90}\text{Mo}_{0.10}\text{O}_2$	10.2	297.55, 463.20	341.36	3.70
$\text{Sn}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_2$	9.9	294.92, 453.79	347.58	3.76
$\text{Sn}_{0.80}\text{Mo}_{0.20}\text{O}_2$	9.5	292.28, 517.86	346.09	3.71

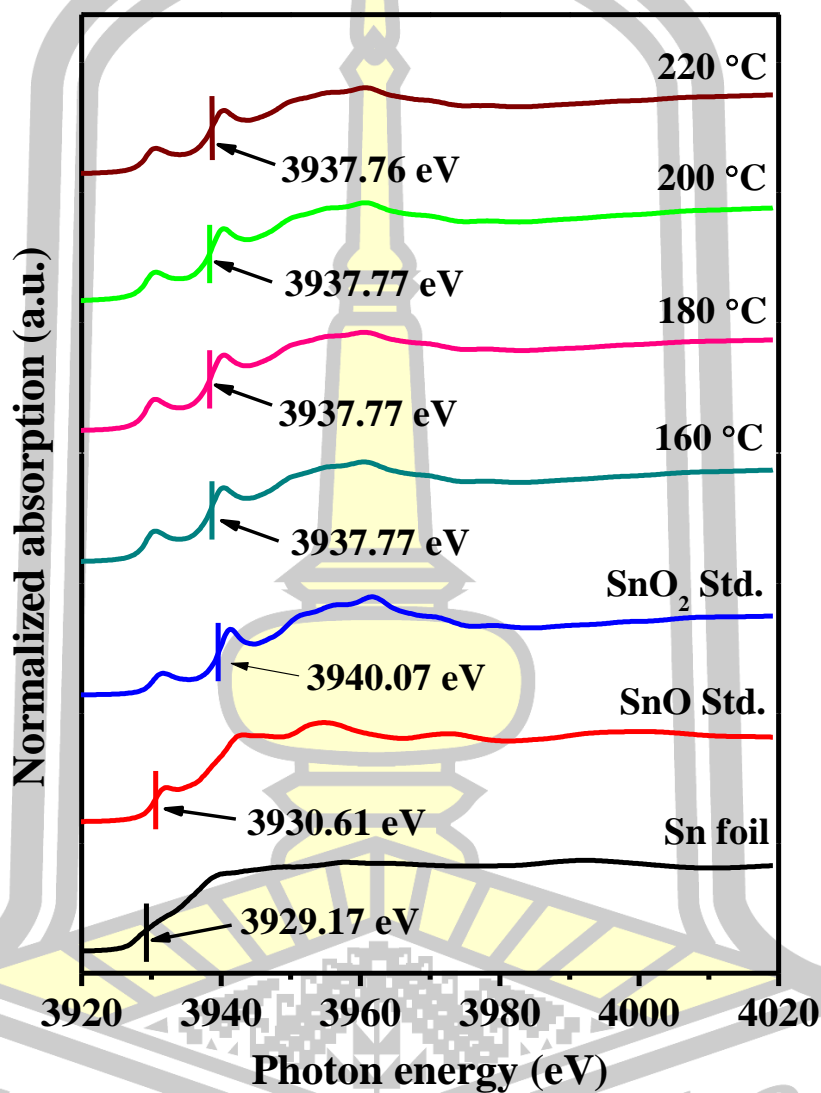
#### 4.6. การตรวจสอบสถานะของเลขออกซิเดชัน

การตรวจสอบสถานะออกซิเดชันของโลหะ Sn ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge) ในโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C – 220 °C เป็นเวลา 24 h และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8-20 h และตรวจสอบสถานะออกซิเดชันของโลหะ Cr และ Mn ที่ระดับชั้นพลังงาน K (K-edge) ในโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Cr และ Mn) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h ได้ตรวจสอบด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ซึ่งแสดงเป็นสัญญาณสเปกตรัม XANES มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

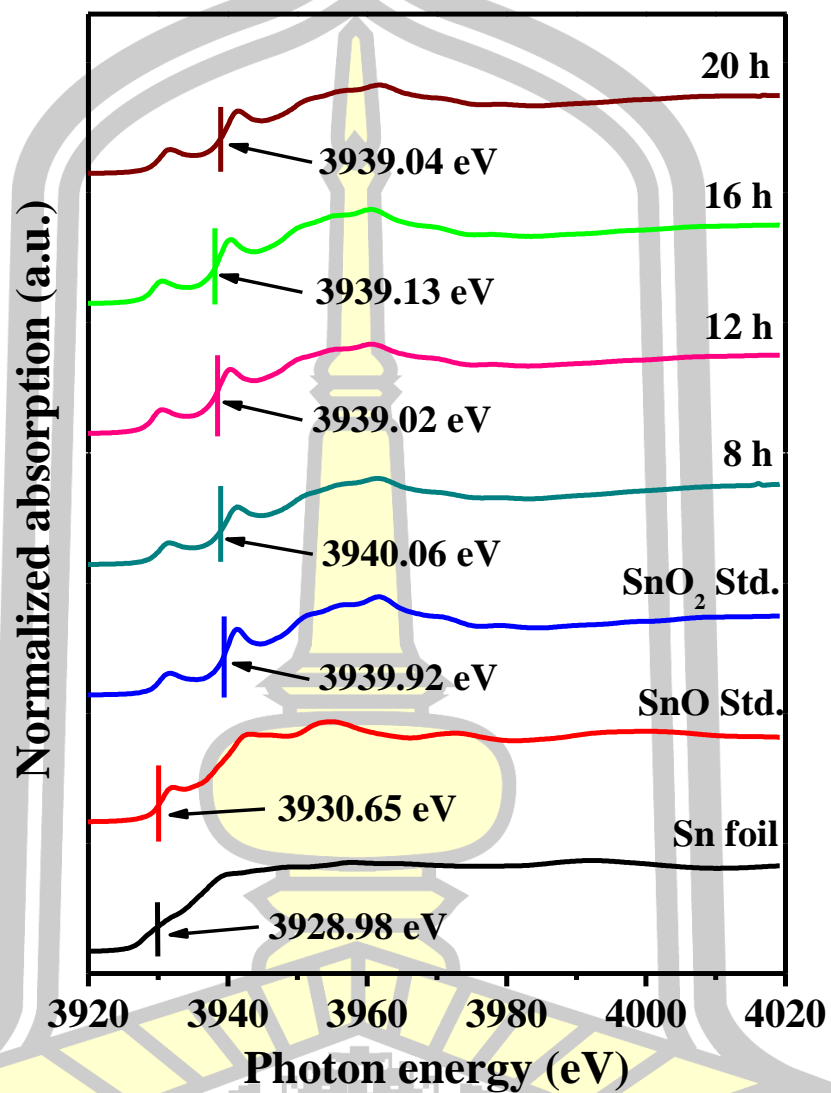
##### 4.6.1 การศึกษาอิทธิพลของการให้ความร้อนและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อสถานะออกซิเดชัน

จากการศึกษาสเปกตรัม XANES ของโลหะ Sn ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge) ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 160 °C – 220 °C เป็นเวลา 24 h และเลือกเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h – 20 h เปรียบเทียบกับวัสดุมาตรฐาน Sn foil, SnO และ SnO<sub>2</sub> แสดงให้เห็นในรูปที่ 4.37–4.38 โดยทั่วไปแล้ว ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ( $E_0$ ) ของวัสดุแต่ละชนิดจะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งค่าพลังงานเฉพาะ จึงสามารถนำมาใช้เป็นลักษณะเฉพาะเจาะจง (fingerprint) ในการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของวัสดุแต่ละชนิด นำไปสู่การบ่งบอกสถานะออกซิเดชันของวัสดุได้ โดยวัสดุมาตรฐาน Sn foil, SnO (Sn<sup>2+</sup>) และ SnO<sub>2</sub> (Sn<sup>4+</sup>) มีค่า  $E_0$  ที่ตำแหน่ง 3929.17 eV, 3930.61 eV และ 3940.07 eV ตามลำดับ พบว่าสเปกตรัม XANES ของโลหะ Sn ในโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 °C, 180 °C, 200 °C และ 220 °C เป็นเวลา 24 h มีค่า  $E_0$  ในช่วงพลังงานประมาณ 3938.77 eV และโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h, 12 h, 16 h และ 20 h มีค่า  $E_0$  ในช่วงพลังงานประมาณ 3939.04 eV – 3940.04 eV ดังแสดงในตารางที่ 4.11 จะเห็นได้ว่าค่า  $E_0$  ของโลหะ Sn ทั้งหมดมีค่าใกล้เคียงกับค่า  $E_0$  ของวัสดุมาตรฐาน SnO<sub>2</sub> ซึ่งมีสถานะออกซิเดชันเป็น Sn<sup>4+</sup> ดังนั้น แสดงว่าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ที่เตรียม ไอออนของ Sn จะมีสถานะออกซิเดชันเป็น Sn<sup>4+</sup> ในทุกตัวอย่าง สามารถนำไปยืนยันผลการตรวจสอบโครงสร้างจากเทคนิค XRD รูปแบบ SAED และ

การศึกษาพันธะและหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR ได้ว่าตัวอย่างที่เตรียมขึ้นเป็นสารประกอบ  $\text{SnO}_2$  ที่สมบูรณ์



รูปที่ 4.37 สเปกตรัม XANES ของโลหะ Sn ในโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C – 220 °C เป็นเวลา 24 h และสเปกตรัม XANES ของวัสดุมาตรฐาน Sn foil, SnO และ  $\text{SnO}_2$  ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge)



รูปที่ 4.38 สเปกตรัม XANES ของโลหะ Sn ในโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h และสเปกตรัม XANES ของวัสดุมาตรฐาน Sn foil, SnO และ SnO<sub>2</sub> ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge)

ตารางที่ 4.12 ข้อมูลการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของโลหะ Sn ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge) ค่าพลังงานการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ขอบ ( $E_0$ ) และสถานะออกซิเดชันของอะตอมในผลึกของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และสารประกอบ Sn ที่ใช้อ้างอิงสถานะออกซิเดชัน Sn foil, SnO (Sn<sup>2+</sup>) และ SnO<sub>2</sub> (Sn<sup>4+</sup>)

ตัวอย่าง	โลหะ	$E_0$ (eV)	สถานะออกซิเดชัน
Sn foil	Sn(L-edge)	3929.17	0
SnO Std.	Sn(L-edge)	3930.61	+2
SnO <sub>2</sub> Std.	Sn(L-edge)	3940.07	+4
อิทธิพลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง เป็นเวลา 24 h			
160 °C	Sn(L-edge)	3938.77	+4
180 °C	Sn(L-edge)	3938.77	+4
200 °C	Sn(L-edge)	3938.77	+4
220 °C	Sn(L-edge)	3938.76	+4
อิทธิพลของเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง ที่อุณหภูมิ 200 °C			
8 h	Sn(L-edge)	3940.06	+4
12 h	Sn(L-edge)	3939.02	+4
16 h	Sn(L-edge)	3939.13	+4
20 h	Sn(L-edge)	3939.04	+4

\*Std. ข้อมูลมาตรฐานที่ใช้ในการเทียบสถานะออกซิเดชัน

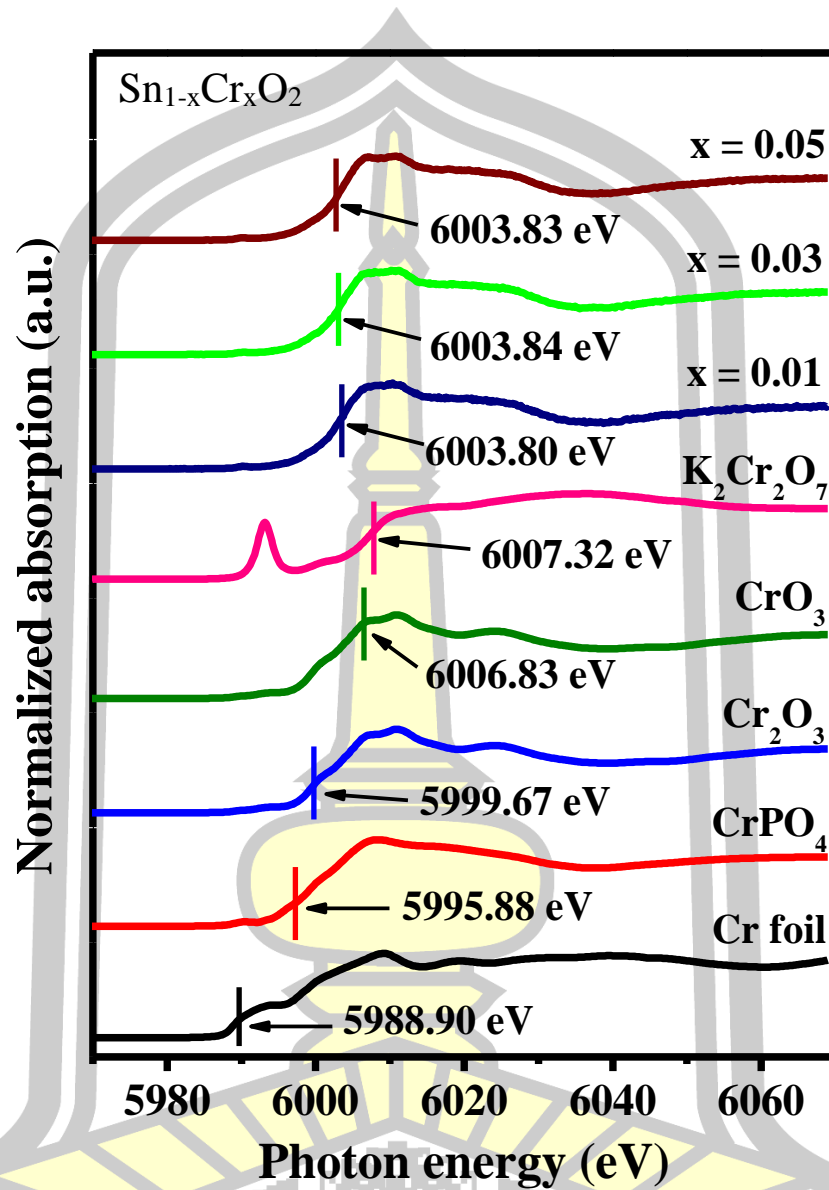
#### 4.6.2 การตรวจสอบสถานะออกซิเดชันของ Cr (K-edge) และ Mn (K-edge)

จากการวิเคราะห์สเปกตรัม XANES วัดที่ Cr (K-edge) ของโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> เปรียบเทียบกับสเปกตรัม XANES ของวัสดุมาตรฐาน ได้แก่ Cr foil, CrPO<sub>4</sub> (Cr<sup>3+</sup>), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr<sup>3+</sup>), CrO<sub>3</sub> (Cr<sup>6+</sup>) และ K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Cr<sup>6+</sup>) มีค่า  $E_0$  ที่พลังงานประมาณ 5988.90 eV, 5995.88 eV, 5999.67 eV, 6006.83 eV และ 6007.32 eV ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.39 พบว่า สเปกตรัม XANES ของโครงสร้างนาโน Sn<sub>0.99</sub>Cr<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>, Sn<sub>0.97</sub>Cr<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub> และ Sn<sub>0.95</sub>Cr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> มีค่า  $E_0$  อยู่ที่ตำแหน่ง 6003.80 eV, 6003.84 eV และ 6003.83 eV ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> มีค่า  $E_0$  อยู่ระหว่าง Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr<sup>3+</sup>) และ CrO<sub>3</sub> (Cr<sup>6+</sup>) สันนิษฐานได้ว่าไอออน Cr ที่เข้าไปแทนที่ไอออนของ Sn<sup>4+</sup> ในโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> มีสถานะออกซิเดชันเป็น +4 หรือ +5 ในการอภิปรายผลนี้ไม่มีข้อมูลมาตรฐานของโลหะ Cr มีสถานะออกซิเดชันเป็น +4 หรือ +5 แสดง เนื่องจากสถาบันแสง

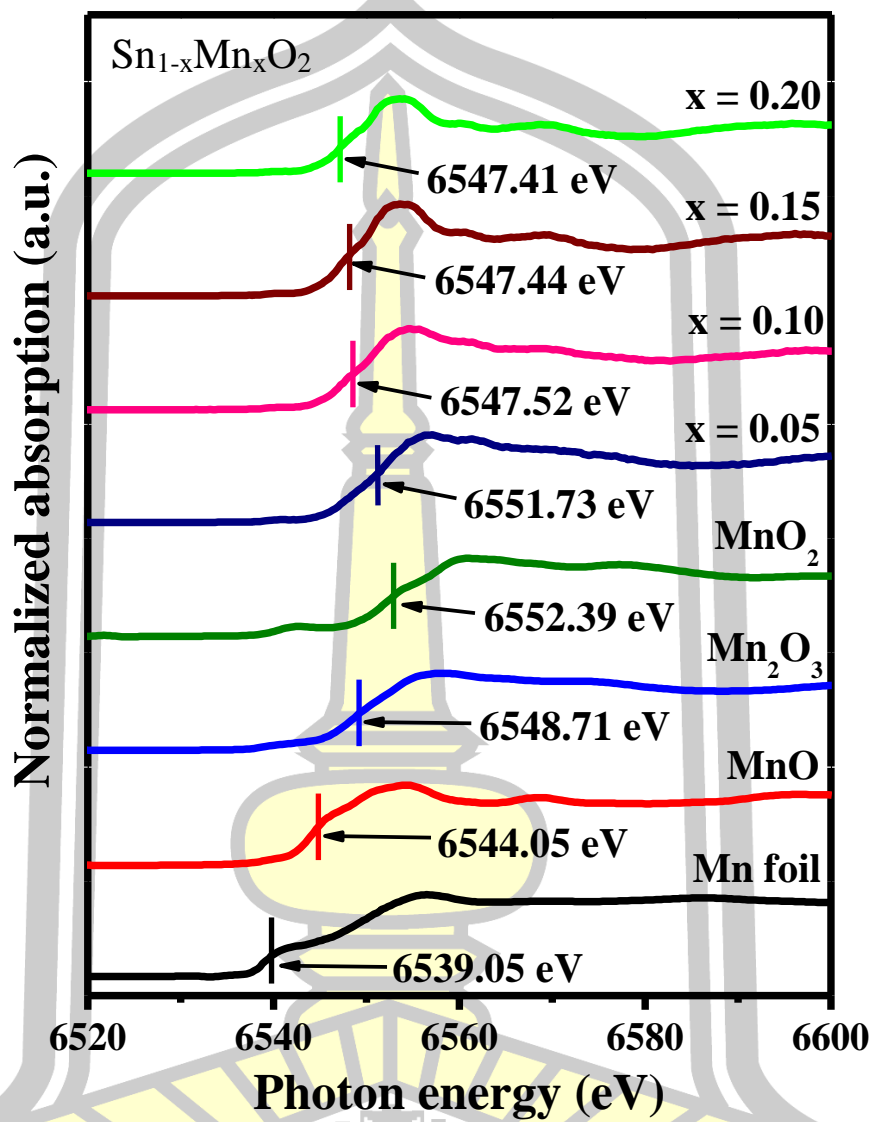


ซินโครตรอน สถานีลำเลียงแสง 5.2 ไม่มีข้อมูลมาตรฐานของ  $\text{Cr}^{4+}$  และ  $\text{Cr}^{5+}$  ตรวจสอบ อย่างไรก็ตาม ได้มีงานวิจัยก่อนหน้านี้โดย S Ould-Chikh และคณะ [102] และ L Qiao และคณะ [103] ได้แสดงสเปกตรัม XANES ของ Cr (K-edge) พบว่าสเปกตรัม XANES ของ  $\text{CrO}_2$  ซึ่งมีสถานะออกซิเดชันเป็น +4 และมีตำแหน่ง pre-edge ประมาณ 5992 eV และสเปกตรัม XANES ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01-0.05$ ) มีลักษณะที่คล้ายกับสเปกตรัม XANES ของ  $\text{CrO}_2$  ( $\text{Cr}^{4+}$ ) และมีตำแหน่ง pre-edge ใกล้เคียงกับ  $\text{CrO}_2$  ซึ่งมีค่าประมาณ 5990.13 eV ดังนั้นผลนี้ชี้ให้เห็นการมีอยู่ของไอออน Cr ที่มีการเจือเข้าไปแทนที่ไอออน  $\text{Sn}^{4+}$  ในแลตทิซ  $\text{SnO}_2$  มีสถานะออกซิเดชันเป็น +4 ยิ่งไปกว่านั้น การเข้าแทนที่ไอออน  $\text{Sn}^{4+}$  อีกทั้งการมีอยู่ของไอออน  $\text{Cr}^{4+}$  ไม่ได้ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างหรือมีการก่อตัวของเฟสปลอมปนในตัวอย่าง แต่มีผลต่อการแสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กในตัวอย่าง

เมื่อพิจารณาสเปกตรัม XANES ของโลหะ Mn (K-edge) ในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$ ) เปรียบเทียบกับวัสดุมาตรฐาน ดังรูปที่ 4.40 พบว่าโลหะ Mn ที่ความเข้มข้นการเจือ  $x = 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  มีค่า  $E_0$  ที่ระดับพลังงานประมาณ 6551.73 eV, 6547.52 eV, 6547.44 eV และ 6547.41 eV ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.13 โดยวัสดุมาตรฐาน Mn foil, MnO ( $\text{Mn}^{2+}$ ),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) และ  $\text{MnO}_2$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ) มีค่า  $E_0$  ที่ระดับพลังงานประมาณ 6539.05 eV, 6544.05 eV, 6548.71 eV และ 6552.39 eV ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  มีค่า  $E_0$  การดูดกลืนพลังงานใกล้เคียงกับขอบกับค่าขอบการดูดกลืนพลังงานของ  $\text{MnO}_2$  แสดงว่าไอออน Mn ในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  มีสถานะออกซิเดชันเป็น 4+ ( $\text{Mn}^{4+}$ ) แต่อย่างไรก็ตาม ยังสังเกตเห็นได้จากสเปกตรัม XANES ว่ามีการเลื่อนไปของค่า  $E_0$  ที่น้อยลง เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของ Mn (K-edge) ซึ่งการเลื่อนไปทางพลังงานที่น้อยลงแสดงให้เห็นว่าสถานะออกซิเดชันของไอออน Mn น้อยลง จากการวิเคราะห์สเปกตรัม XANES พบว่าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.10, 0.15$  และ  $0.20$ ) มีค่า  $E_0$  อยู่ระหว่างขอบการดูดกลืนพลังงานของ MnO ( $\text{Mn}^{2+}$ ) และ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) ดังนั้นแสดงว่ามีทั้งไอออนของ  $\text{Mn}^{2+}$  และ  $\text{Mn}^{3+}$  อยู่ในตัวอย่าง และการเลื่อนไป  $E_0$  อาจจะทำให้เห็นถึงการมีของไอออน  $\text{Mn}^{2+}$  มากขึ้น จากการวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันจากสเปกตรัม XANES ยังสามารถยืนยันการก่อตัวของเฟส  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ FTIR



รูปที่ 4.39 สเปกตรัม XANES ของโลหะ Cr ในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h และสารมาตรฐาน Cr foil,  $\text{CrPO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  และ  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ที่ระดับชั้นพลังงาน K (K-edge)



รูปที่ 4.40 สเปกตรัม XANES ของโลหะ Mn ในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h และสารมาตรฐาน Mn foil, MnO,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ  $\text{MnO}_2$  ที่ระดับชั้นพลังงาน K (K-edge)

**ตารางที่ 4.13** ข้อมูลโลหะ Cr และ Mn ที่ระดับชั้นพลังงาน K (K-edge) ค่าพลังงานการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ขอบ ( $E_0$ ) และสถานะออกซิเดชันของอะตอมในผลึกของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = Cr และ Mn) และสารประกอบ Cr และ Mn ที่ใช้อ้างอิงสถานะออกซิเดชัน

ตัวอย่าง	โลหะ	$E_0$ (eV)	สถานะออกซิเดชัน
Cr foil	Cr (K-edge)	5988.90	0
CrPO <sub>4</sub> Std.	Cr (K-edge)	5995.88	+3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Std.	Cr (K-edge)	5999.67	+3
CrO <sub>3</sub> Std.	Cr (K-edge)	6006.83	+6
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Std.	Cr (K-edge)	6007.32	+6
Sn <sub>0.99</sub> Cr <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Cr (K-edge)	6003.80	+4
Sn <sub>0.97</sub> Cr <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>	Cr (K-edge)	6003.84	+4
Sn <sub>0.95</sub> Cr <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	Cr (K-edge)	6003.83	+4
Mn foil	Mn (K-edge)	6539.05	0
MnO Std.	Mn (K-edge)	6544.05	+2
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Std.	Mn (K-edge)	6548.71	+3
MnO <sub>2</sub> Std.	Mn (K-edge)	6552.39	+4
Sn <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	Mn (K-edge)	6551.73	+4
Sn <sub>0.90</sub> Mn <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>	Mn (K-edge)	6547.52	+2, +3
Sn <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.15</sub> O <sub>2</sub>	Mn (K-edge)	6547.44	+2, +3
Sn <sub>0.80</sub> Mn <sub>0.20</sub> O <sub>2</sub>	Mn (K-edge)	6547.41	+2, +3

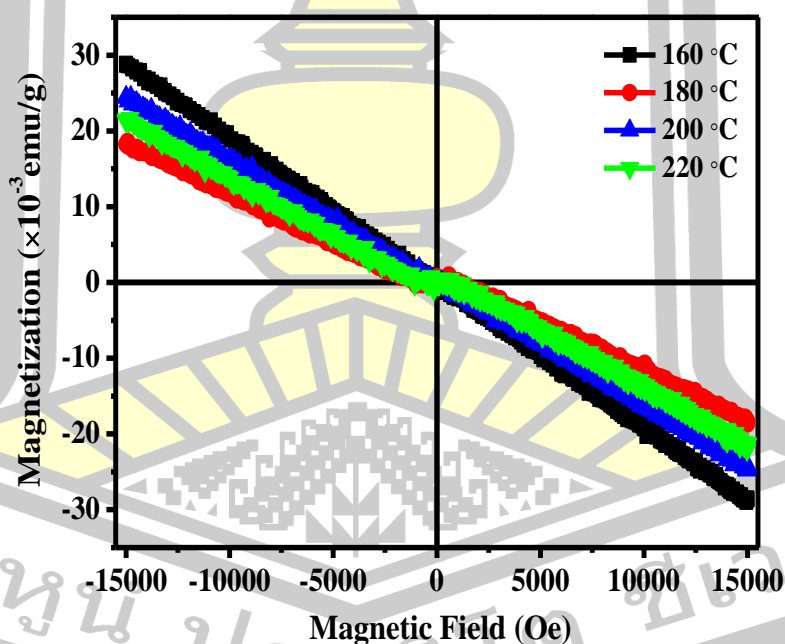
\*Std. ข้อมูลมาตรฐานที่ใช้ในการเทียบสถานะออกซิเดชัน

#### 4.7 สมบัติทางแม่เหล็ก

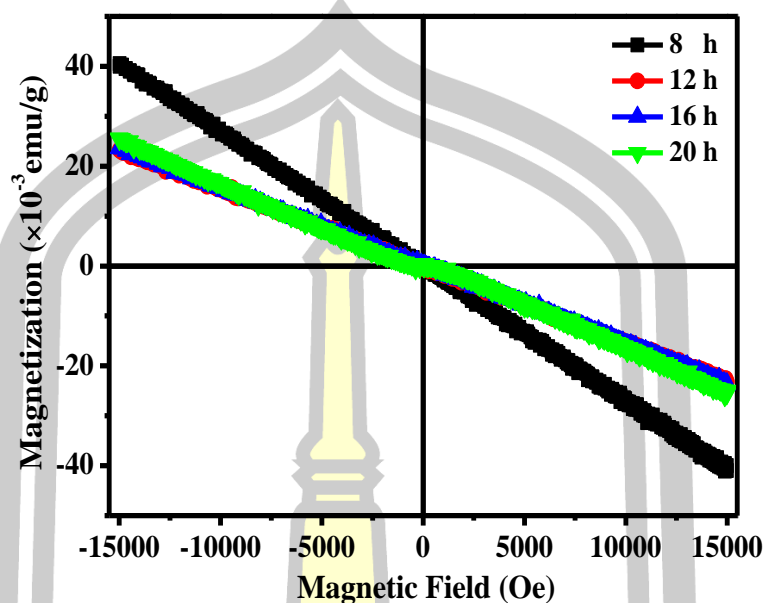
การศึกษาพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C – 220 °C เป็นเวลา 24 h และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h และโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M= Cr, Mn และ Mo) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h ซึ่งทำการศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก 15 kOe ที่อุณหภูมิห้องด้วยเทคนิค VSM สามารถอภิปรายผลการทดลองได้ดังนี้

4.7.1 ผลการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์เมื่ออุณหภูมิในการรักษาความร้อนและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

ในการศึกษาพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h ถูกศึกษาด้วยเทคนิค VSM ซึ่งศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชัน ( $M$ ) ที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H$ ) ที่  $\pm 15$  kOe แสดงดังภาพที่ 4.41 และ 4.42 จากการพิจารณาพบว่าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กไดอา (diamagnetism) [47] เนื่องจากโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> มีองค์ประกอบของธาตุ Sn ที่มีสถานะออกซิเดชันเป็น +4 สามารถยืนยันได้จากเทคนิค XANES ซึ่งไอออน Sn<sup>4+</sup> มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนในชั้นออร์บิทัล d<sup>10</sup> ซึ่งอิเล็กตรอนมีการจับคู่กันทั้งหมดเมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกแก่ตัวอย่างจะทำให้เกิดการเหนี่ยวนำให้อิเล็กตรอนจัดเรียงตัวในลักษณะทิศทางตรงกันข้ามกับทิศทางสนามแม่เหล็กภายนอก จึงทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กรวม (net magnetic moment) ส่งผลให้แสดงผลของแม่เหล็กแบบไดอาออกมา [34]



รูปที่ 4.41 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $M - H$ ) ที่อุณหภูมิห้องของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h



รูปที่ 4.42 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $M - H$ ) ที่อุณหภูมิห้องของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 8 h - 20 h

#### 4.7.2 ผลการศึกษาอิทธิพลการเจือ Cr, Mn และ Mo ต่อสมบัติทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน $\text{SnO}_2$

สมบัติทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr, Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ถูกศึกษาด้วยเทคนิค VSM ซึ่งวัดการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชัน ( $M$ ) ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H$ ) 15 kOe ที่อุณหภูมิห้อง มีแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.43 พบว่าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01$  และ  $0.03$ ) แสดงวงปิดฮิสเทอรีซิสที่อุณหภูมิห้อง บ่งชี้ให้เห็นว่า โครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01$  และ  $0.03$ ) สมบัติความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง ที่มีค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (saturation magnetization :  $M_s$ ) ประมาณ  $1.9233 \times 10^{-3}$  และ  $7.0690 \times 10^{-3}$  emu/g ที่สนามแม่เหล็กภายนอก 15 kOe และมีค่าสนามแม่เหล็กกลับล้าง (coercivity :  $H_c$ ) มีค่าประมาณ 237.09 และ 246.77 Oe สำหรับปริมาณการเจือ  $x = 0.01$  และ  $0.03$  ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นเป็น  $x = 0.05$  ถึง  $0.20$  พบว่าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ได้แสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กพาราที่อุณหภูมิห้อง แสดงดังรูปแทรกที่ 4.43(b) เช่นเดียวกับโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.03$ -  $0.20$ ) ที่แสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กพาราที่อุณหภูมิ ดังรูปที่ 4.44 อย่างไรก็ตาม

ก็ตาม สำหรับโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  ไม่ได้เปลี่ยนแปลงสภาพความเป็นแม่เหล็กได้อาจจากโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  [104] ดังรูปที่ 4.45 ซึ่งการแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กได้อาจในโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่ถูกเจือด้วยไอออนโลหะทรานซิชัน อาจเนื่องจากไอออนของ  $\text{Mo}^{3+}$  ไม่ได้เข้าไปแทนที่ไอออนของ  $\text{Sn}^{4+}$  ในโครงสร้างแลตทิซ  $\text{SnO}_2$  จึงส่งผลให้โครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  แสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กได้ออกมา

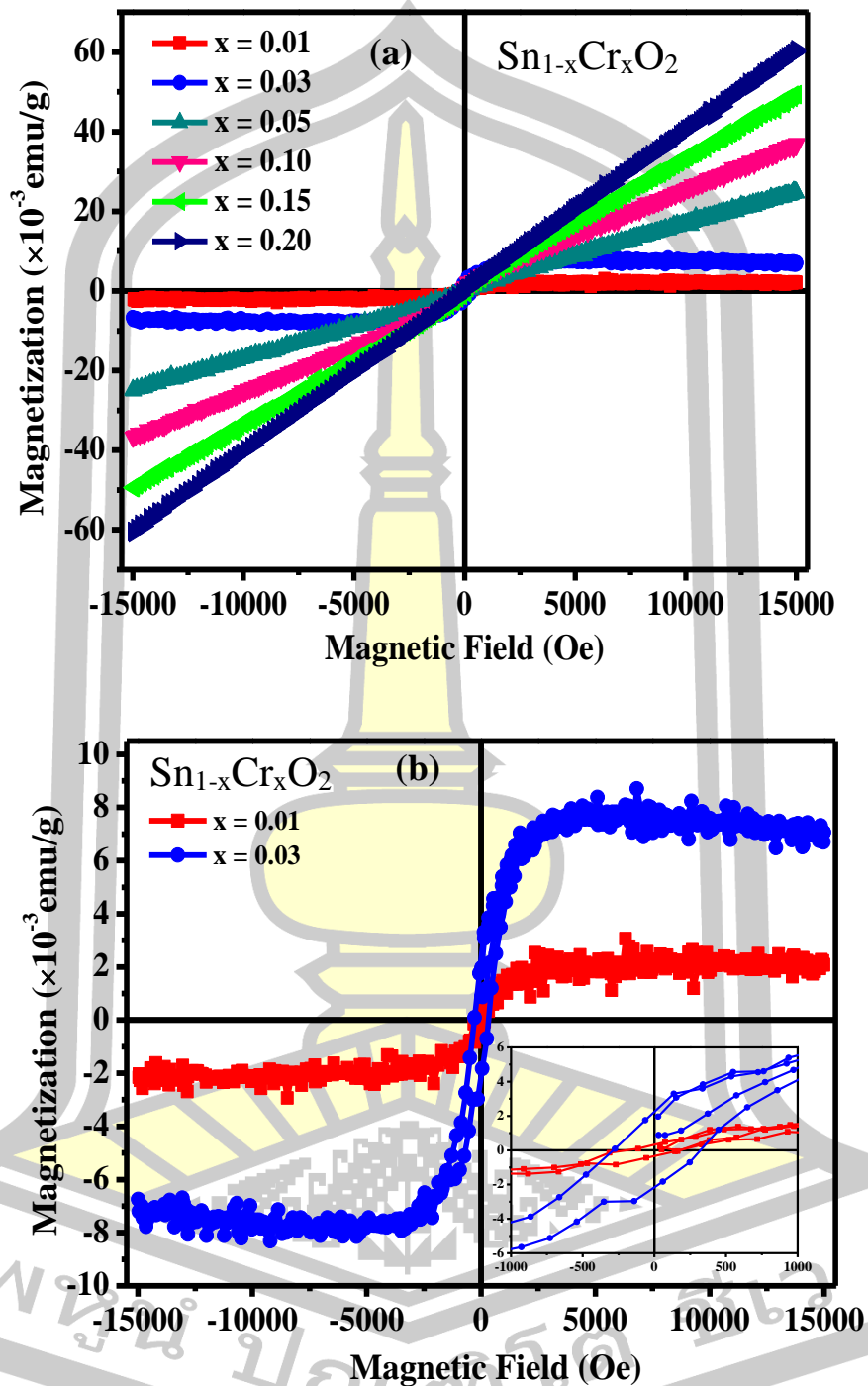
สาเหตุของการเกิดสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01$  และ  $0.03$ ) สามารถอธิบายได้ว่าการเจือไอออน  $\text{Cr}^{4+}$  เข้าไปในแลตทิซของ  $\text{SnO}_2$  เป็นสาเหตุทำให้เกิดการสร้างพาหะประจุอิสระ (free charge carriers) และข้อบกพร่องของที่ว่างออกซิเจน ( $V_0$ ) ขึ้น เพื่อปรับประจุให้มีสถานะเป็นกลาง ส่งผลทำให้เกิดอันตรกิริยาแบบ bound magnetic polaron (BMP) [105] ซึ่งเป็นอันตรกิริยาที่มี  $V_0$  เป็นตัวกลางในการควบคู่กันของแม่เหล็กเฟอร์โร โดย  $V_0$  จะเกิดการควบคู่กันผ่านอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนแบบ F-center (Face center exchange interaction) [20] ดังรูปที่ 4.46 ซึ่งเกิดขึ้นระหว่าง  $V_0$  และไอออนของ  $\text{Cr}^{4+}$  สองตัวที่เป็นแม่เหล็ก โดย  $V_0$  ใน  $\text{SnO}_2$  จะทำหน้าที่กักเก็บอิเล็กตรอนจาก F-center ซึ่งสปินของไอออน  $\text{Cr}^{4+}$  จะเกิดอันตรกิริยากับพาหะประจุซึ่งจะทำให้เกิดพันธะกับที่ว่างออกซิเจนขึ้น ได้แก่  $\text{Cr}^{4+} - V_0 - \text{Cr}^{4+}$  ดังรูปที่ 4.46 โดยอิเล็กตรอนที่ถูกกักเก็บในช่องว่างออกซิเจนจะจับจองสถานะในออร์บิทัล แล้วเกิดการซ้อนเหลื่อม (overlap) กับชั้นออร์บิทัล d ในไอออนของ Cr ที่อยู่ใกล้กัน โดยรัศมีของออร์บิทัลของออกซิเจนที่ถูกกักเก็บในช่องว่างจะมีค่าประมาณ  $a_0\varepsilon$  เมื่อ  $a_0$  เป็นรัศมีของบอร์ และ  $\varepsilon$  เป็นค่าคงที่ไดเรคทริกของ  $\text{SnO}_2$  ซึ่งกว้างพอที่จะเป็นตัวกลางสำหรับการควบคู่กันระหว่างไอออน  $\text{Cr}^{4+}$  เนื่องจาก  $\text{Cr}^{4+}$  มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $3d^2$  ทำให้มีอิเล็กตรอนเดี่ยวที่ไม่มีคู่จึงง่ายต่อการเข้าคู่และแลกเปลี่ยนกับสปินของอิเล็กตรอนที่ถูกกักเก็บในช่องว่างของออกซิเจน ดังนั้นสปินของอิเล็กตรอนที่สามารถเข้าไปอยู่ในสถานะนั้นได้จะต้องมีทิศของสปินชี้ไปในทางตรงข้ามกับกับสปินของอิเล็กตรอนในไอออน  $\text{Cr}^{4+}$  โดยเป็นไปตามกฎของฮุนด์และหลักการของเพาลี จึงเกิดการควบคู่กันแบบเฟอร์โรแมกเนติกส่งผลให้แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โร ดังนั้นผลนี้ชี้ให้เห็นว่าที่ว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้นมีความสำคัญในการเกิดสภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรและยังสามารถปรับปรุงสภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โร นอกจากนี้ในการแสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ยังสามารถเกิดจากอันตรกิริยาแบบ double exchange ที่เกิดขึ้นจากการควบคู่กันของไอออนโลหะทรานซิชันที่อยู่ใกล้เคียงกัน ซึ่งเกิดขึ้นในกรณีที่ไอออนของโลหะทรานซิชันจะไม่เหมือนกัน เช่น  $\text{Cr}^{4+} - V_0 - \text{Cr}^{3+}$  ดังรูป 4.47 พบว่าไอออน  $\text{Cr}^{4+}$  จะเกิดการควบคู่ของอิเล็กตรอนตามเงื่อนไขดังที่กล่าวข้างต้นทำให้ d ออร์บิทัลทางขวาไม่เกิดการซ้อนเหลื่อมกับ p ออร์บิทัลของไอออน  $\text{O}^{2-}$  อิเล็กตรอนเดี่ยวในออร์บิทัลจะจัดเรียง

ตัวเป็นระเบียบโดยมีสปินขนานกันกับอิเล็กตรอนเดี่ยวที่เหลือ ซึ่งการจัดเรียงตัวเช่นนี้จะทำให้มีความเสถียรมากขึ้น ดังนั้น อิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัลทางขวาจะมีสปินเหมือนกันกับอิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัลทางซ้าย หรือกล่าวได้ว่า ไอออนโลหะทั้งสองเชื่อมกันแบบเฟอร์โรแมกเนติก จึงทำให้เกิดสมบัติทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โรขึ้นในตัวอย่าง

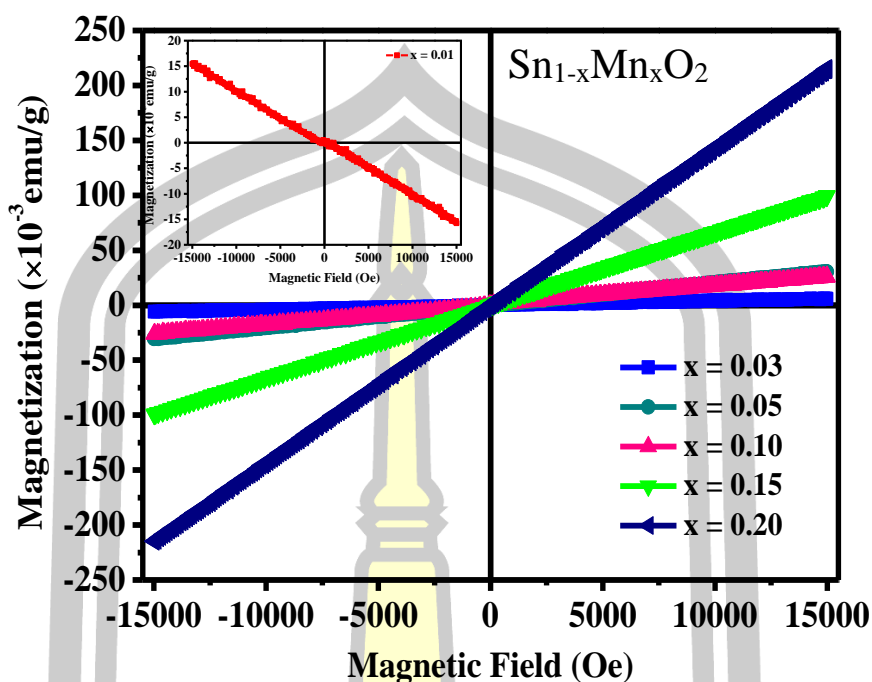
นอกจากนี้ การแสดงสมบัติแม่เหล็กพาราในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}$  และ  $\text{Mn}$ ) ที่คาดว่าเกิดขึ้นจากอันตรกิริยา superexchange ของตัวกลางในการเกิดโมเมนต์แม่เหล็กจากข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นในการเจือโลหะแทรนซิชัน [106] ซึ่งเป็นอันตรกิริยาการควบคู่กันของแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร (anti-ferromagnetism) [107] โดยอันตรกิริยาแบบ superexchange จะเกิดขึ้นจากไอออนของโลหะแทรนซิชัน  $\text{Cr}^{4+}/\text{Mn}^{2+/3+, 4+}$  เกิดอันตรกิริยาการควบคู่กันผ่านออกซิเจน เกิดการสร้างพันธะ ( $\text{Cr}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Cr}^{4+}$ ) และ ( $\text{Mn}^{2+/3+, 4+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{2+/3+, 4+}$ ) ดังรูปที่ 4.48 ซึ่งยกตัวอย่างของการสร้างพันธะของไอออน  $\text{Mn}^{3+}$  กับ  $\text{O}^{2-}$  ส่งผลให้เกิดแสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กพาราออกมา ดังการรายงานก่อนหน้าในการเกิดพฤติกรรมแม่เหล็กพาราใน  $\text{SnO}_2$  ถูกเจือด้วยโลหะแทรนซิชัน [108], [109] การเกิดพฤติกรรมแม่เหล็กพาราในสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กเมื่อถูกเจือด้วยโลหะแทรนซิชัน I Bantounas [110] ให้เหตุผลว่าการเกิดพฤติกรรมแม่เหล็กพาราอาจเนื่องมาจากการกระจายตัวของสปินของไอออนโลหะแทรนซิชันในสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กซึ่งก่อให้เกิดการก่อตัวของอันตรกิริยาที่อ่อนๆ บางอย่างขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและระยะห่างระหว่างไอออนสารเจือที่เป็นแม่เหล็ก ดังนั้นจึงมีอิทธิพลต่อความแข็งแรงของการมีอันตรกิริยาโดยตรงหรือโดยอ้อมในไอออนแม่เหล็ก ยิ่งไปกว่านั้น โครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.10 - 0.20$ ) ที่มีการตรวจพบเฟส  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ส่งผลให้โครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  แสดงสมบัติแม่เหล็กพาราออกมาเด่นชัด และส่งเสริมสภาพความเป็นแม่เหล็กพาราเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก



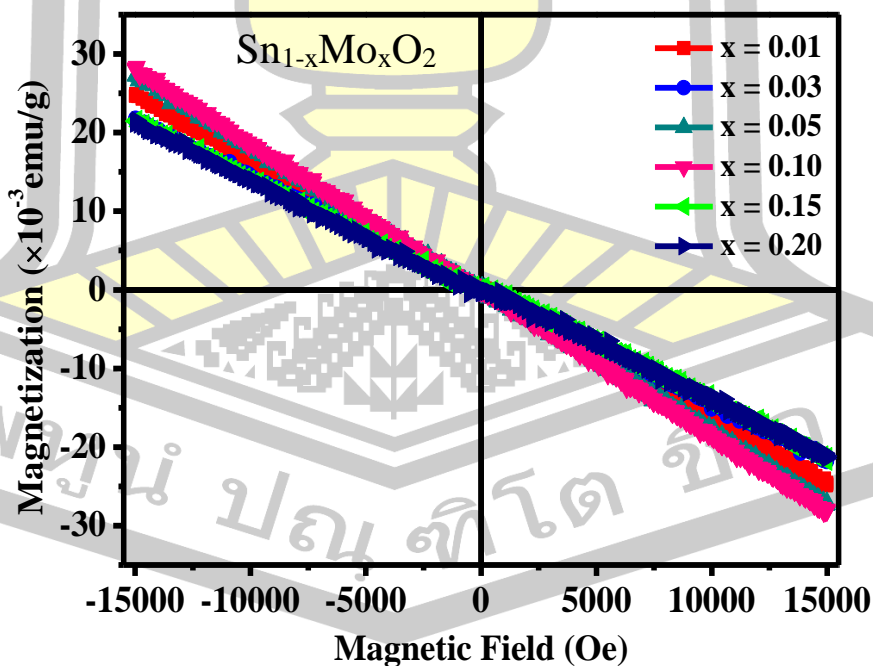




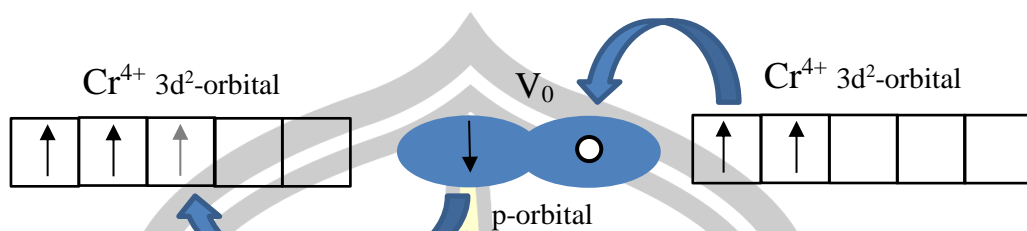
รูปที่ 4.43 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $M - H$ ) ที่อุณหภูมิห้องของ (a) โครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  (b) ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01$  และ  $0.03$ ) รูปแทรกด้านล่างขวาแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $M-H$  ที่บริเวณสนามแม่เหล็กต่ำๆ



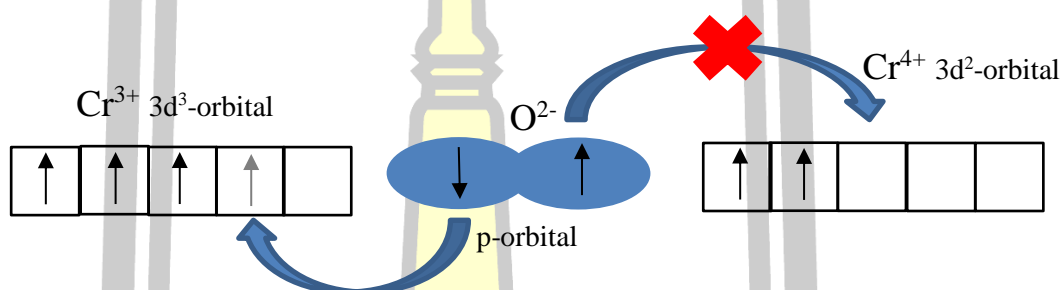
รูปที่ 4.44 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $M - H$ ) ที่อุณหภูมิห้องของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x=0.03-0.20$ ) ที่สนามแม่เหล็กภายนอก  $\pm 15$  Oe รูปแทรกด้านบนซ้ายแสดงความสัมพันธ์ของ ( $M - H$ ) ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$



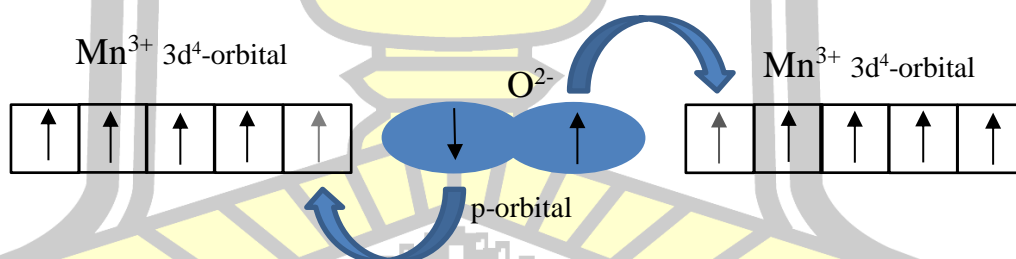
รูปที่ 4.45 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $M - H$ ) ที่อุณหภูมิห้องของโครงสร้างนาโน  $\text{sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01-0.20$ )



รูปที่ 4.46 อันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนแบบ F-center ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Cr



รูปที่ 4.47 อันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนแบบ double exchange ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เจือ Cr



รูปที่ 4.48 อันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนแบบ super exchange ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เจือ Mn

#### 4.8 สมบัติทางเคมีไฟฟ้า

การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical properties) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และ Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M= Cr, Mn และ Mo) ถูกศึกษาด้วยการใช้เทคนิค cyclic voltammetry ซึ่งใช้ในการศึกษาพฤติกรรม และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า ศึกษาความสามารถในการอัดและคายประจุด้วยเทคนิค GCD ซึ่งทำการวัดในระบบขั้วไฟฟ้าสามขั้ว

ประกอบไปด้วย (I) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (referent electrode) เป็นขั้วที่มีส่วนประกอบคือ Ag/AgCl (II) ขั้วไฟฟ้าเคาน์เตอร์ (Counter electrode) ซึ่งเป็นลวดแพลตตินัม (platinum wire) และ (III) ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ประกอบขึ้นด้วยวัสดุที่ใช้งาน (active materials) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 M ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงาน เตรียมขึ้นด้วยผงอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> คาร์บอนแบล็ค (carbon black) และ Polyvinylidene difluoride (PVDF) ที่ใช้เป็นตัวผสม ที่เตรียมในอัตราส่วนน้ำหนัก 8:1:1 และยังมีสารละลาย N-methyl-2pyrrolidone (NMP) 150  $\mu$ l เป็นตัวทำละลายเพื่อให้สารละลายผสมเคลือบอยู่บนแผ่นโฟมนิกเกิล (Ni foam) ให้มีพื้นที่ 1 cm<sup>2</sup> หลังจากนั้นนำแผ่นโฟมนิกเกิลที่มีวัสดุที่ใช้งานไปอบให้แห้ง ที่อุณหภูมิ 70 °C จนแห้งสนิท แล้วจึงนำไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก 10 MPa นาน 1 นาที จะได้ขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และ Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ที่พร้อมสำหรับการนำไปทดสอบต่อไปตามลำดับ

#### 4.8.1 การวัดประสิทธิภาพ CV

การศึกษาพฤติกรรม และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่บริเวณพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และ Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M= Cr, Mn และ Mo) ด้วยการวัด CV ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100 และ 200 mV/s ในช่วงความต่างศักย์ 0.00 V ถึง 0.50 V มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. การศึกษาอิทธิพลของการให้อุณหภูมิความร้อนและเวลาในรักษาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub>

การศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> ด้วยการวัดเส้นโค้ง CV ที่อัตราการสแกนที่แตกต่างกัน สามารถเห็นได้ในรูปที่ 4.49 – 4.50 จากกราฟ CV จะสังเกตเห็นลักษณะของเส้นโค้ง CV ซึ่งพบคู่พีคเรดอกซ์ที่ความต่างศักย์ 0.31-0.33 V และ 0.42-0.45 V ได้อย่างชัดเจนในทุกขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ผลนี้บ่งชี้ให้เห็นถึงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุวดยิ่งชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ ซึ่งอาศัยปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าให้การกักเก็บประจุไฟฟ้า โดยพีคเรดอกซ์ที่เกิดขึ้นในทุกตัวอย่างชี้ให้เห็นถึงประสิทธิภาพความจุแบบฟาราเดอิก (faradic capacitance performance) [111] อีกทั้งความแตกต่างของพีคเรดอกซ์ในกราฟ CV ชี้ให้เห็นถึงปฏิกิริยารีดอกซ์ฟาราเดอิก (faradaic redox reaction) มีการปรับปรุงกระบวนการกักเก็บพลังงานของขั้วไฟฟ้าและมีการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox transitions) ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ระหว่างสถานะวาเลนซ์ (valence state) ที่แตกต่างกัน [112] ซึ่งสถานะวาเลนซ์ที่เป็นไปได้ของ SnO<sub>2</sub> คือ Sn<sup>2+</sup> (SnO) และ Sn<sup>4+</sup> (SnO<sub>2</sub>) ดังนั้น ปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นบนผิวขั้วไฟฟ้าสามารถเกิดขึ้นได้สองกลไก ซึ่ง

กระบวนการแรกจะเกี่ยวข้องกับ intercalation/deintercalation ของไอออนในกลุ่มของอนุภาค สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของไอออน Sn ดังสมการต่อไปนี้ [63]

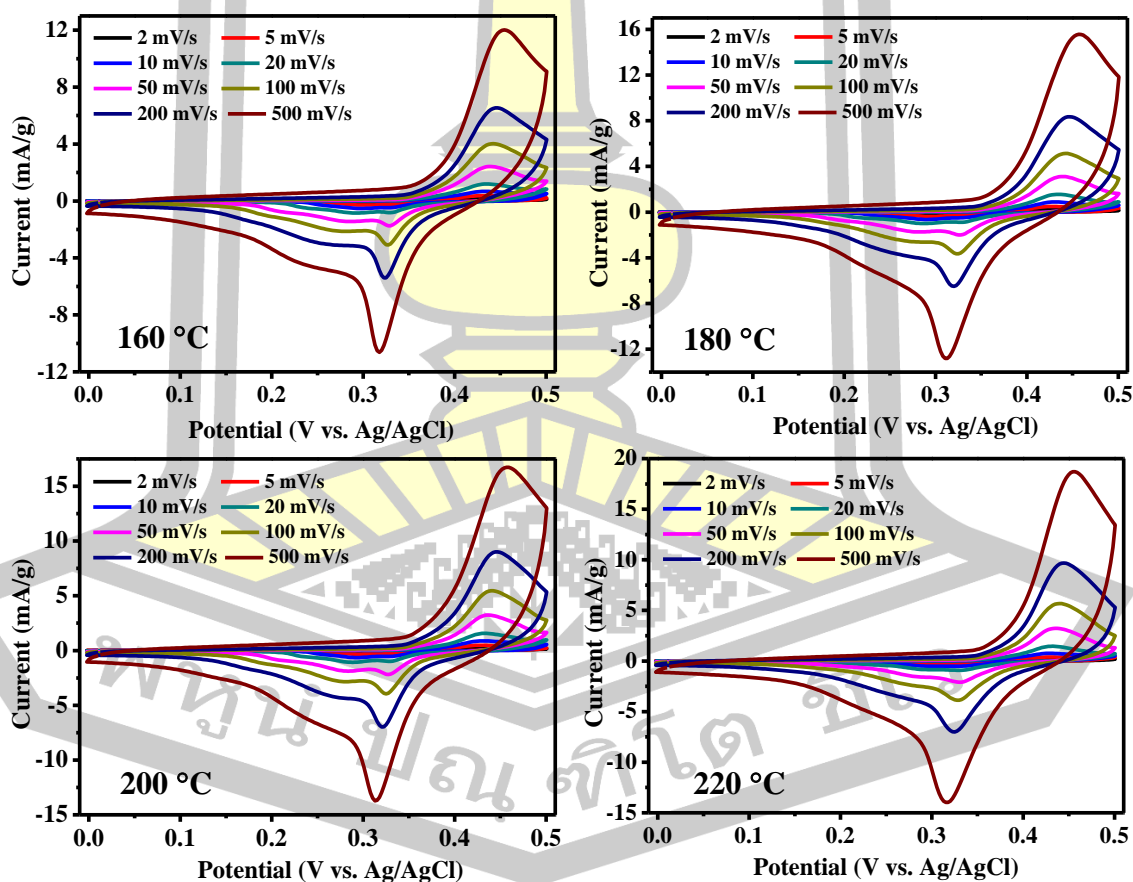


กลไกที่สองที่เกิดขึ้นจะเกี่ยวข้องกับการดูดซับ/การคายของไอออนที่อันตรกิริยาภายใน ขั้วไฟฟ้ากับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (electrode/electrolyte interface) ของไอออนบวกบนพื้นผิว ของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  [63] ดังสมการต่อไปนี้

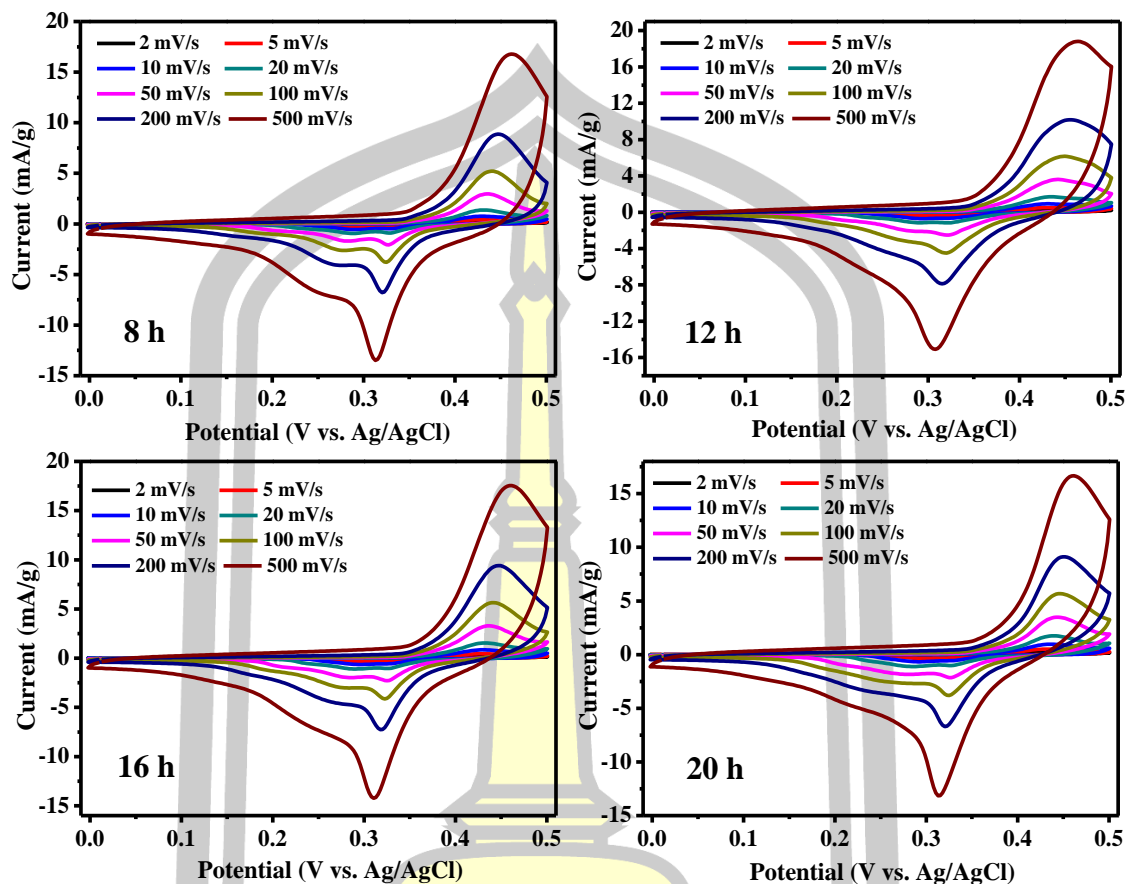


จากกระบวนการรีดอกซ์ที่เกิดขึ้นจะอยู่ภายใต้การควบคุมด้วยการแทรกตัว (insertion) และการปลดปล่อย (deinsertion) ของ  $\text{K}^+$  จากสารละลายอิเล็กโทรไลต์เข้าไปในรูพรุนของวัสดุ  $\text{SnO}_2$  ยิ่งไปกว่านั้น จากกราฟ CV สังเกตเห็นว่าลักษณะกราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่เกิดขึ้นมีลักษณะที่คล้ายคลึงกับกราฟ CV ของแผ่นโฟมนิเกิล (Ni foam) เปล่า ดังรูปที่ 4.53 (a) และ (b) ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ตำแหน่งของพีครีดอกซ์ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้าง  $\text{SnO}_2$  มีการเลื่อน ตำแหน่งความต่างศักย์ที่มาก จากแผ่นโฟมนิเกิล (0.28 และ 0.39 V) ดังนั้นเส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้า โครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่วัดได้บ่งบอกว่าเป็นข้อมูลในการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  บนพื้นผิวขั้วไฟฟ้า เมื่อพิจารณาพื้นที่ในกราฟ CV ซึ่งสามารถนำไปคำนวณค่าความจุจำเพาะ โดยการใชสมการที่ 3.5 พบว่าเมื่ออุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้พื้นที่ กราฟ CV มากขึ้น ดังจะเห็นในรูปที่ 4.51(a) และ (b) การเพิ่มขึ้นของพื้นที่กราฟ CV นี้บ่งชี้ถึงการมี ค่าความจุจำเพาะ ( $C_s$ ) ของขั้วไฟฟ้าที่สูงขึ้น โดยขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  เตรียมด้วย วิธีไฮโดรเทอร์มอลอุณหภูมิ 160 °C, 180 °C, 200 °C และ 220 °C เป็นเวลา 24 h มีค่าประมาณ 5.79, 5.90, 6.52 และ 8.88 F/g ที่อัตราการสแกน 2 mV/s ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ค่าความจุ จำเพาะของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  เตรียมที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h, 12 h, 16 h และ 20 h มี ค่าประมาณ 5.60, 8.45, 5.69 และ 6.47 F/g ตามลำดับ ที่อัตราการสแกน 2 mV/s จะเห็นได้ว่าค่า ความจุจำเพาะมากที่สุดในขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h สอดคล้องกับพื้นที่กราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h ซึ่งมีพื้นที่มากที่สุด ดังรูปที่ 4.51 จากค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  จะเห็นได้ว่า ค่าความจุจำเพาะมีค่าแนวโน้มเพิ่มขึ้นในตัวอย่างเมื่ออุณหภูมิในกระบวนการ

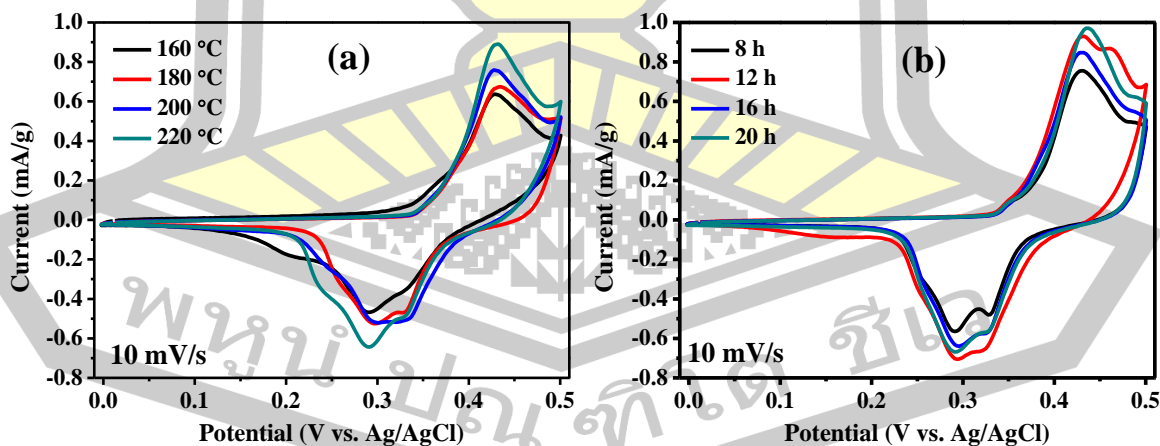
ไฮโดรเทอร์มอลสูงขึ้น อาจจะเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของอนุภาคนาโนไฮโดรเทอร์มอลทำให้ขนาดผลึกของตัวอย่างใหญ่ขึ้น ดังจะเห็นได้ในการวิเคราะห์จากเทคนิค XRD และ TEM เมื่อขนาดผลึกของตัวอย่างใหญ่ขึ้นอาจจะส่งผลให้มีพื้นที่ผิวของตัวอย่างมากขึ้น ซึ่งทำให้มีบริเวณในการแพร่กระจายประจุไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มากขึ้น จึงทำให้มีค่าความจุจำเพาะสูงขึ้น โดยผลของขนาดผลึกยังสามารถสังเกตเห็นได้ในตัวอย่างที่สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลาที่แตกต่าง จากรูปที่ 4.52 (a) และ (b) แสดงให้เห็นค่าความจุจำเพาะที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s พบว่าเมื่ออัตราการสแกนที่สูงขึ้นทำให้ค่าความจุจำเพาะลดน้อยลง อาจจะมีสาเหตุมาจากการมีของตำหน่งภายในของการเกิดปฏิกิริยา (inner active sites) ซึ่งมีการยับยั้งการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยารีดอกซ์อย่างสมบูรณ์ที่อัตราการสแกนที่สูงของเส้นโค้ง CV ที่อาจเนื่องมาจากการแพร่ของโปรตอนภายในขั้วไฟฟ้า [16]



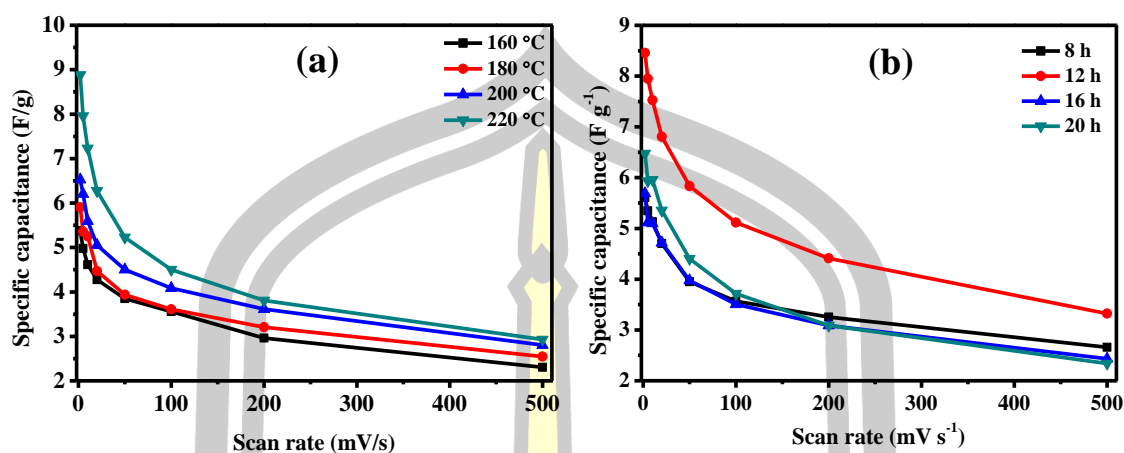
รูปที่ 4.49 กราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h



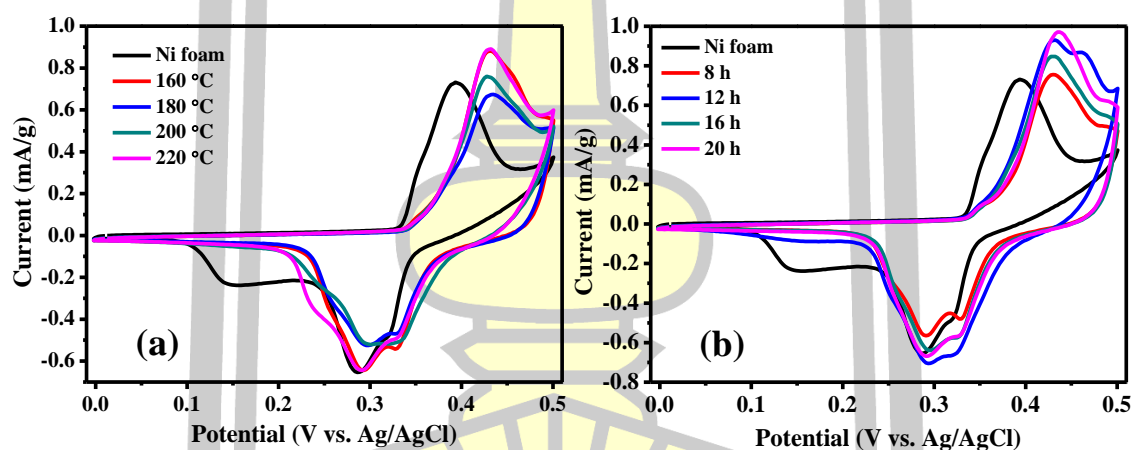
รูปที่ 4.50 กราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h



รูปที่ 4.51 กราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ที่ (a) สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h และ (b) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h ที่อัตราการสแกน 10 mV/s



รูปที่ 4.52 ค่าความจุจำเพาะจากพื้นที่ในกราฟ CV ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> (a) สังกะระหที่อุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h และ (b) สังกะระหที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h เมื่อเทียบกับอัตราสแกนต่างๆ



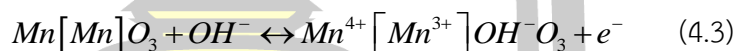
รูปที่ 4.53 แสดงวงปิด CV ของตัวอย่าง SnO<sub>2</sub> สังกะระหที่อุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h และ (b) สังกะระหที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h เทียบกับวงปิดของแผ่นโฟมนิกเกิลเปล่า ที่อัตราสแกน 10 mV/s

- การศึกษาอิทธิพลของการเจือ Cr, Mn และ Mo ต่อประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub>

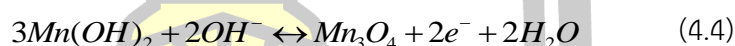
การศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Cr, Mn และ Mo) จากกราฟ CV ที่อัตราสแกนต่างๆ มีแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.54 - 4.56 พบว่าลักษณะของกราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> มีการตรวจพบคู่พีครีดอกซ์ในช่วงความต่าง



ศักย์ 0.28 – 0.35 V และ 0.35 – 0.5 V ซึ่งลักษณะที่คล้ายกับเส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> บ่งชี้ให้เห็นถึงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุวดยิ่งชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ จากกราฟ CV สังเกตเห็นได้ว่าพื้นที่ในกราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>2</sub> มีน้อยกว่าของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และเมื่อขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ถูกเจือด้วย Cr และ Mn ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ในกราฟ CV ให้มีพื้นที่เพิ่มมากขึ้นกว่าของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> อย่างไรก็ตาม ขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะของเส้นโค้ง CV อย่างชัดเจนที่สุด เมื่อปริมาณการเจือ Mn เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงให้มีลักษณะคล้ายกับสี่เหลี่ยมผืนผ้า ดังรูปที่ 4.55 ที่เป็นลักษณะเฉพาะของกราฟ CV ในกลุ่มวัสดุสารประกอบแมงกานีสออกไซด์ (MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [9], [113], [114] และยังพบพีคิริดอกซ์เล็กๆ ที่ความต่างศักย์ 0.4 V อาจเกิดจากการมีอยู่ของเฟส Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ในโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ซึ่งพีคิริดอกซ์ที่เกิดขึ้นนี้อาจจะมาจากปฏิกิริยา ที่เกี่ยวข้องกับ Mn<sup>2+</sup> หรือ Mn<sup>3+</sup> กลไกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนขั้วไฟฟ้าที่มีเฟส Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นไปตามสมการเคมี (4.3) ดังนี้ [113], [115]

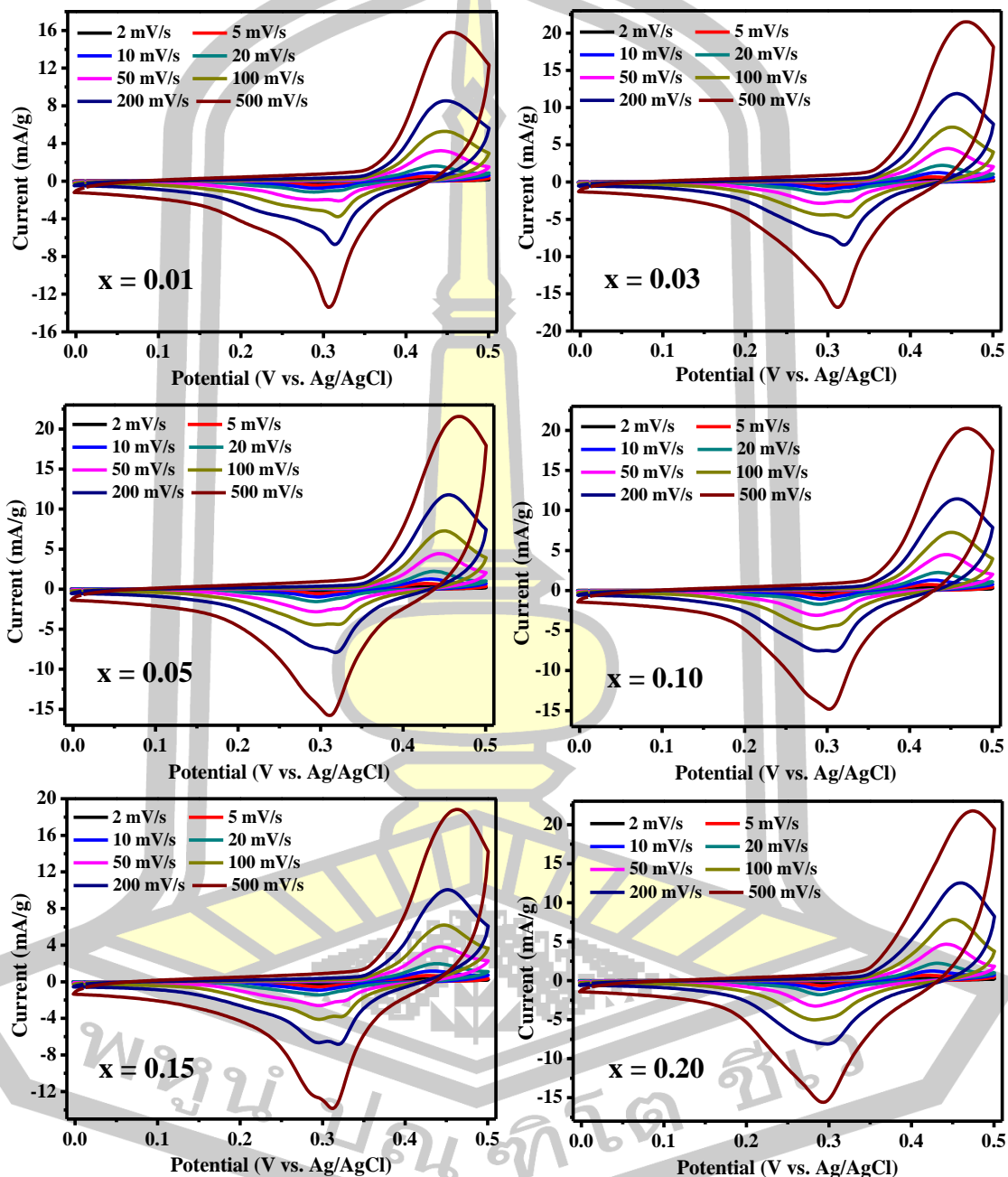


และสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ที่สามารถเกิดขึ้นได้สำหรับการมีเฟส Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> สามารถแสดงได้ตามสมการ (4.4) และ (4.5) ดังนี้ [116], [117]

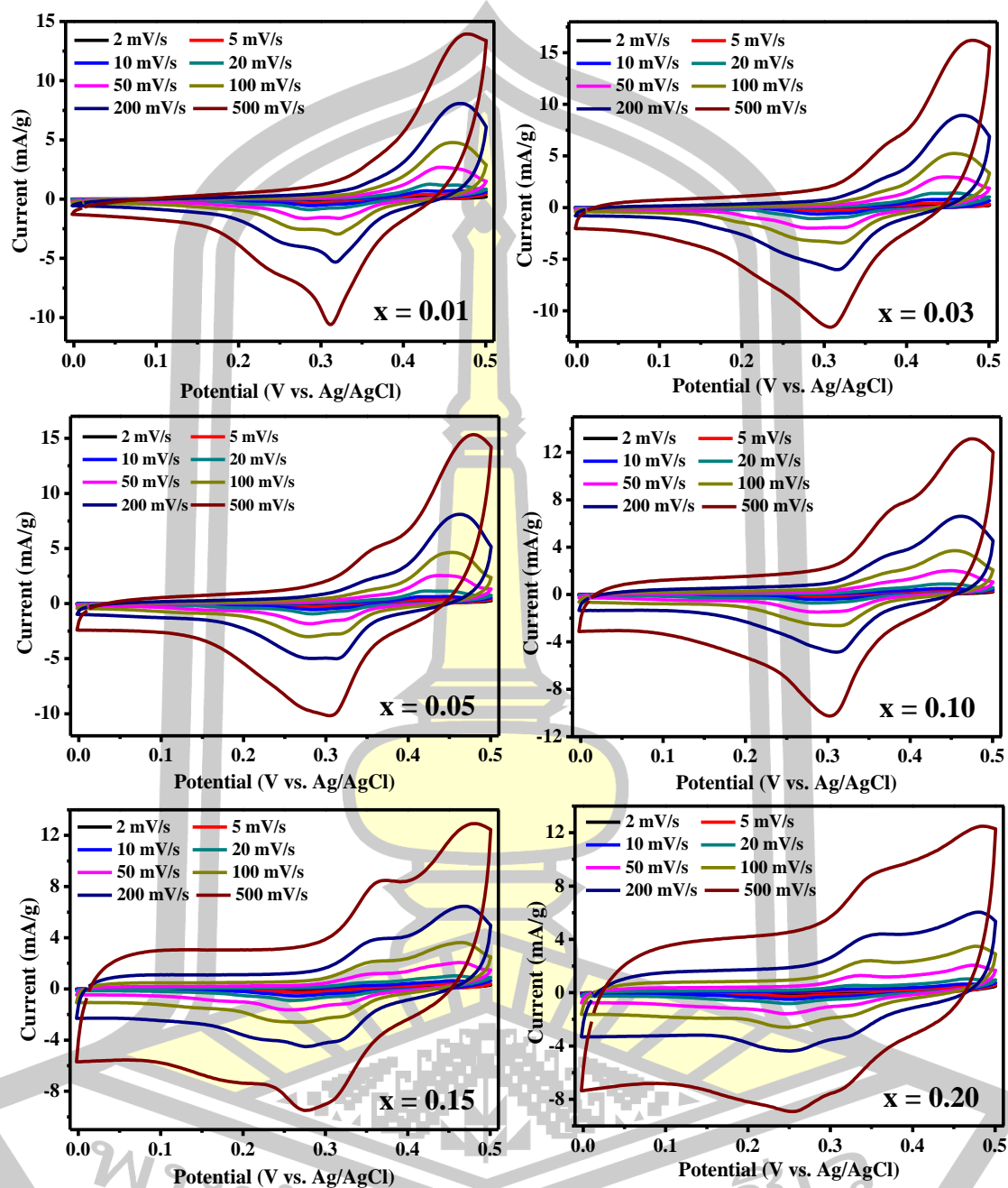


เมื่อพิจารณาค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Cr, Mn และ Mo) จากพื้นที่ในกราฟ CV ด้วยการใช้สมการที่ 3.5 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าขั้วไฟฟ้า Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Cr และ Mn) มีค่าความจุประจุที่มากกว่าของ SnO<sub>2</sub> แต่สำหรับขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ค่าความจุจำเพาะมีแนวโน้มที่ลดลงเล็กน้อย โดยค่าความจุประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Cr, Mn และ Mo) ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s มีแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.57(a)-(c) ยิ่งไปกว่านั้น ลักษณะเส้นโค้ง CV ในทุกตัวอย่าง

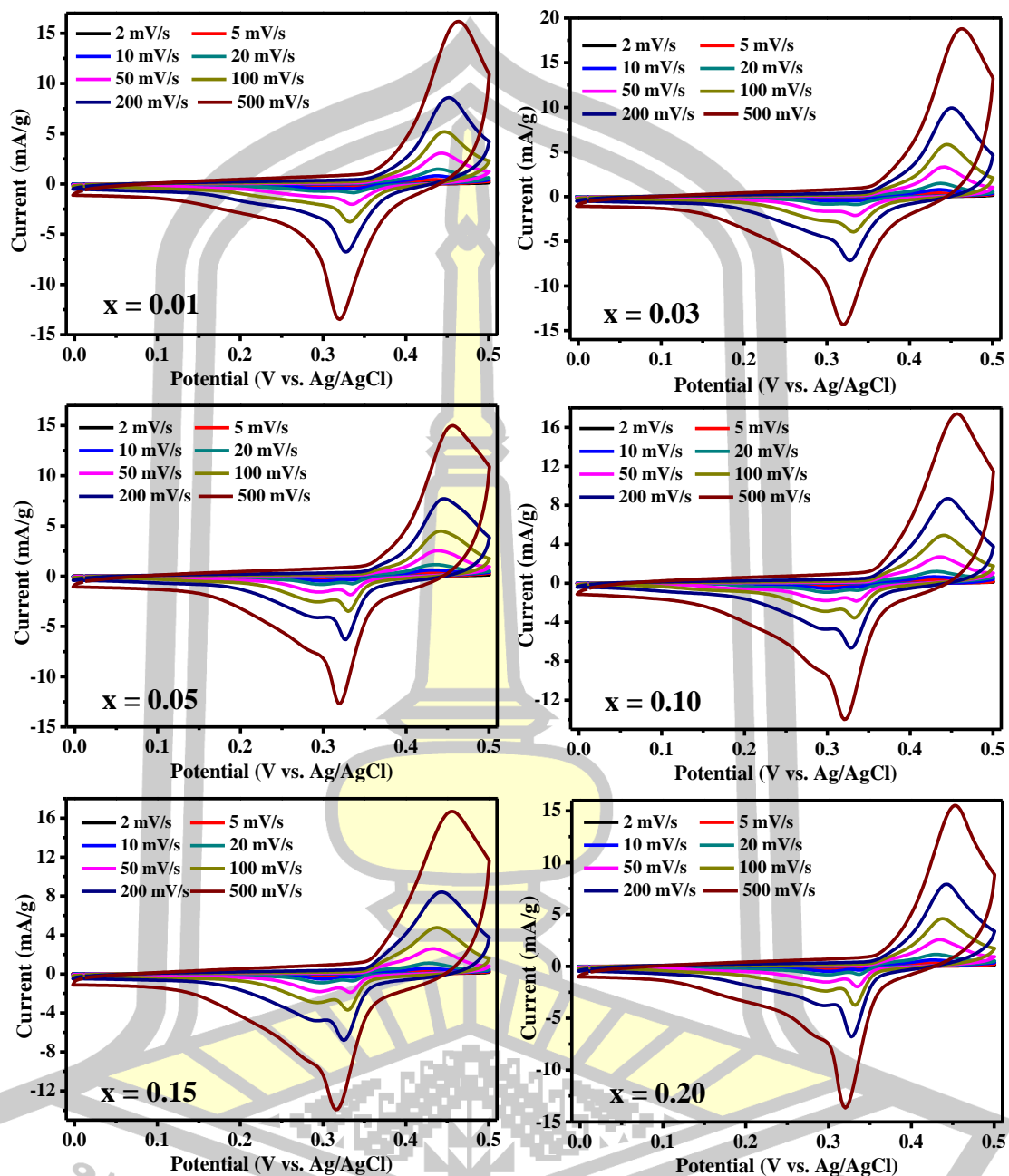
ที่ค่อนข้างสมมาตรเมื่ออัตราการสแกนเพิ่มสูงขึ้น บ่งชี้ถึงการประดิษฐ์ชีวไฟฟ้าได้ดีและการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ดีขึ้น



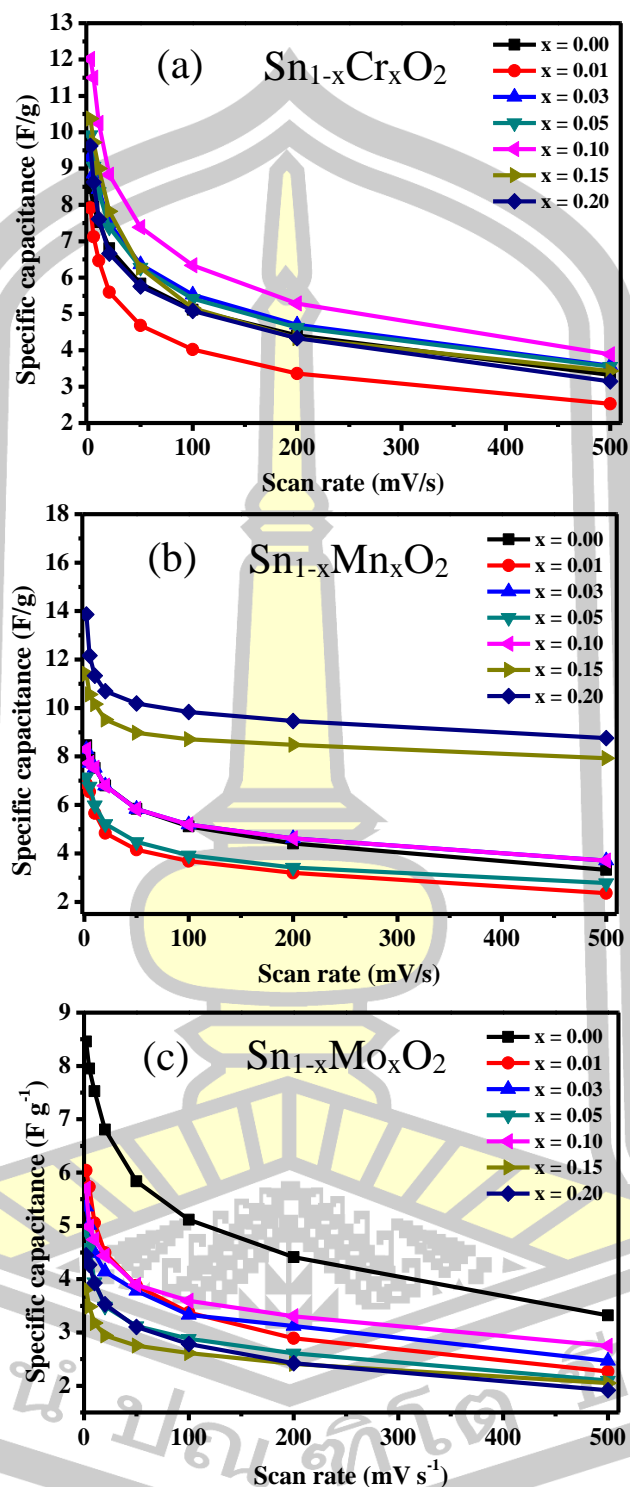
รูปที่ 4.54 กราฟ CV ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Cr}_2\text{O}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s



รูปที่ 4.55 กราฟ CV ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s



รูปที่ 4.56 กราฟ CV ของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s



รูปที่ 4.57 ค่าความจุจำเพาะจำเพาะ ( $C_s$ ) จากพื้นที่ในกราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน (a)  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ , (b)  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  และ (c)  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  ที่อัตราสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s

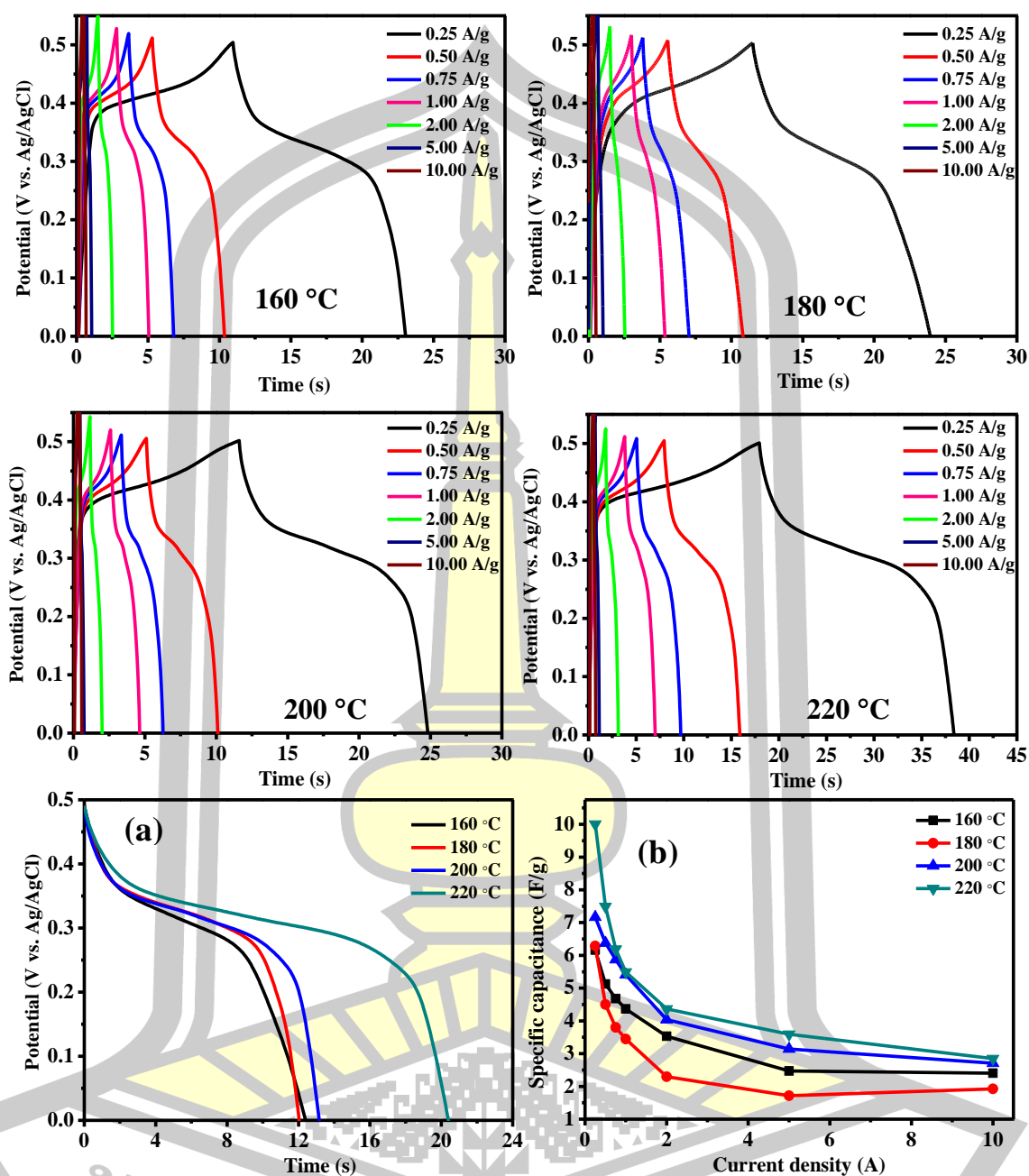
#### 4.8.2 การทดสอบประสิทธิภาพการอัด และการคายประจุ

การศึกษาพฤติกรรมของความจุจำเพาะ (capacitance behavior) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ถูกศึกษาด้วยการทดสอบการอัดและการคายประจุ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. การศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อประสิทธิภาพการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$

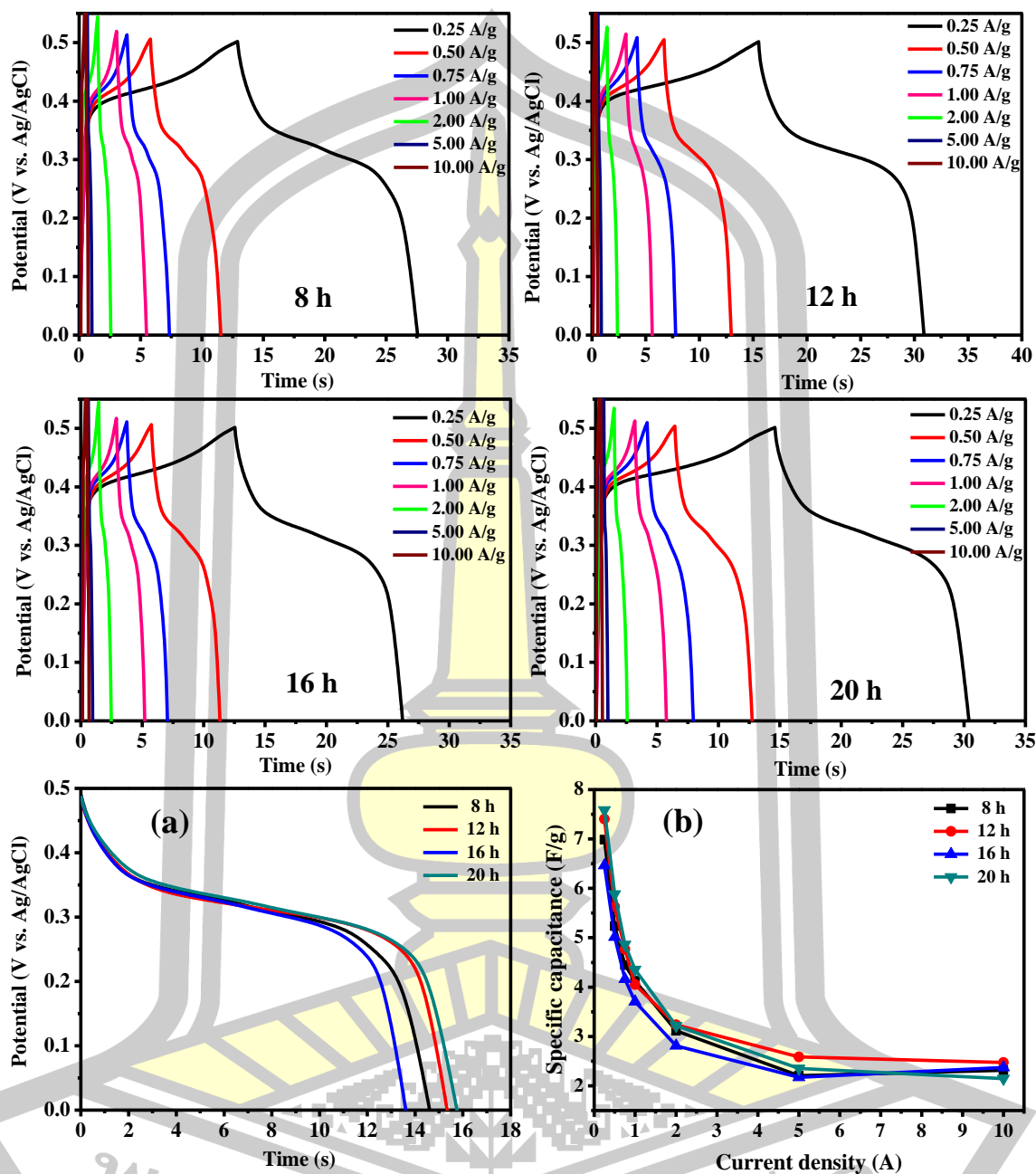
การทดสอบการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่างกัน ถูกวัดด้วยการอัดและการคายประจุที่อัตราความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g มีแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.58 – 4.59 จากรูปแสดงให้เห็นลักษณะของเส้นโค้งการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ทั้งหมดไม่เป็นแบบอุดมคติ ซึ่งได้แสดงลักษณะของเส้นโค้งการอัดและการคายประจุที่ไม่เป็นเส้นตรง เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาารีดอกซ์ขึ้นในระหว่างกระบวนการคายประจุในขั้วไฟฟ้า [118] สามารถบ่งบอกถึงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิดซูโดคาปาซิเตอร์จากการเกิดกระบวนการฟาราเดอิกของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ซึ่งการทดสอบการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C – 220 °C เป็นเวลา 24 h พบว่าเมื่ออุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ระยะเวลาในการคายประจุของขั้วไฟฟ้ายาวนานขึ้น ดังรูปที่ 4.58(a) อย่างไรก็ตาม สำหรับโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h – 20 h พบว่าระยะเวลาในการคายประจุของขั้วไฟฟ้ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอลนานขึ้น แต่ที่เวลา 16 h ระยะเวลาในการคายประจุของขั้วไฟฟ้าสั้นที่สุด ดังรูปที่ 4.59(a) จากการพิจารณาการคายประจุของขั้วไฟฟ้าจะสอดคล้องกับขนาดอนุภาคนาโนตามการวิเคราะห์จากเทคนิค TEM ซึ่งการเปลี่ยนแปลงในระยะเวลาในการคายประจุของขั้วไฟฟ้า จะแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงในค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า ที่สามารถคำนวณหาได้ด้วยสมการ 3.7 พบว่าค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  พบว่าค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  มีแสดงในตารางที่ 4.14 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  เตรียมที่อุณหภูมิ 160 °C, 180 °C, 200 °C และ 220 °C เป็น

เวลา 24 h มีค่าความจุจำเพาะประมาณ 6.16, 6.29, 7.16 และ 10.01 F/g ตามลำดับ สำหรับ  
ขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เตรียมที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h, 12 h, 16 h และ 20 h มีค่า  
ความจุจำเพาะประมาณ 6.98, 7.40, 6.46 และ 7.58 F/g ตามลำดับ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25  
A/g จะเห็นได้ว่า SnO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์อุณหภูมิแตกต่าง (160 °C – 220 °C) นาน 24 h พบว่าค่า  
ความจุจำเพาะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่ออุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มขึ้น ซึ่ง  
ขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ที่เตรียมขึ้นที่อุณหภูมิ 220 °C เป็นเวลา 24 h มีค่าความจุจำเพาะ  
มากที่สุด แต่อย่างไรก็ตาม ขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ที่เตรียมขึ้นที่อุณหภูมิ 200 °C ที่เวลา  
แตกต่างกัน (8 h – 20 h) พบว่า ขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ที่เตรียมขึ้นที่เวลา 20 h มีค่าความจุ  
มากที่สุด แต่เมื่อความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นเป็น 2 A/g ถึง 10 A/g ตัวอย่าง SnO<sub>2</sub> เตรียมขึ้นที่เวลา  
12 h กลับมีค่าความจุจำเพาะมากที่สุด เนื่องจากประสิทธิภาพการใช้งานขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  
SnO<sub>2</sub> เตรียมที่เวลา 12 h ที่มีเสถียรภาพการใช้งานดีกว่า จากผลที่ได้กล่าวมานี้แสดงให้เห็นว่า ขนาด  
ผลึกของ SnO<sub>2</sub> มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ซึ่งจาก  
อุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกของ  
SnO<sub>2</sub> ดังจะเห็นได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ TEM เมื่อขนาดผลึกของตัวอย่างใหญ่ขึ้น  
อาจจะส่งผลให้มีบริเวณพื้นผิวของตัวอย่างมีมากขึ้น ทำให้มีการแพร่กระจายของประจุไอออนของ  
สารละลายอิเล็กโทรไลต์ให้สะสมที่บริเวณพื้นผิวของตัวอย่างมากขึ้นด้วย จึงส่งผลทำให้มีค่าความจุ  
จำเพาะที่สูงมากขึ้น ดังจะเห็นได้จากขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เตรียมที่อุณหภูมิ 200 °C เป็น  
เวลา 20 h ที่มีขนาดผลึกใหญ่สุดและทำให้ค่าความจุจำเพาะมีมากขึ้นด้วย



รูปที่ 4.58 แสดงลักษณะการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ  $160\text{ }^{\circ}\text{C} - 220\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 h ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน (a) การคายประจุของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ที่ความหนาแน่นกระแส  $0.25\text{ A/g}$  และ (b) ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  ที่ความหนาแน่นกระแส  $0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00$  และ  $10.00\text{ A/g}$





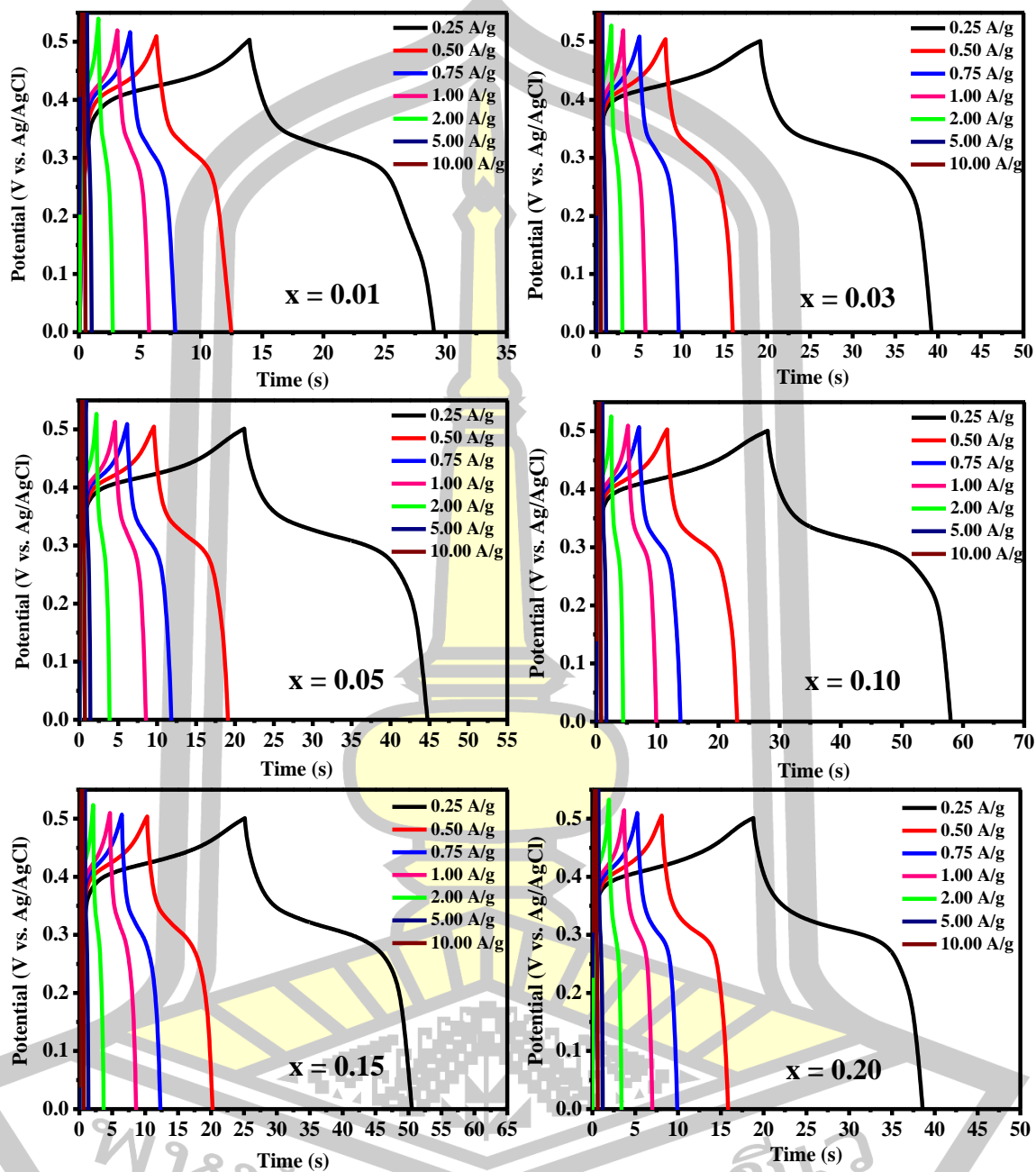
รูปที่ 4.59 ลักษณะการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 8 h - 20 h ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน (a) การคายประจุของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ที่เวลาแตกต่างกัน ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 A/g และ (b) ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g

ตารางที่ 4.14 แสดงค่าความจุจำเพาะ ( $C_p$ ) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่เตรียมด้วยอุณหภูมิและเวลาของกระบวนการวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง ในอัตราความหนาแน่นกระแสต่างๆ

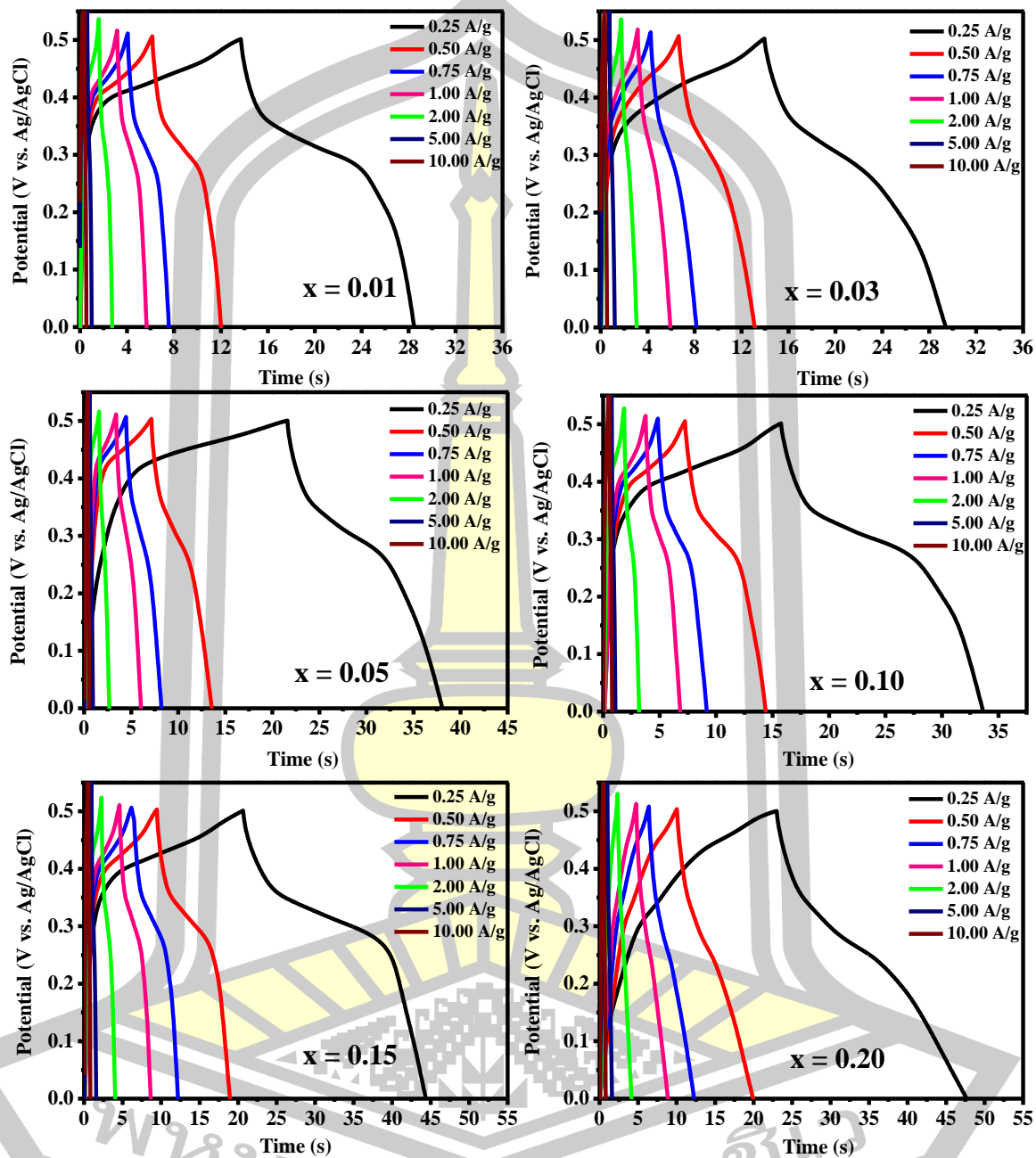
ตัวอย่าง	ค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ (A/g)						
	0.25	0.5	0.75	1	2	5	10
อิทธิพลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง							
160 °C	6.1644	5.1249	4.6786	4.3655	3.5291	2.4697	2.4038
180 °C	6.2852	4.4998	3.8022	3.4443	2.2978	1.7146	1.9243
200 °C	7.1646	6.3765	5.8688	5.4093	4.0400	3.1406	2.7059
220 °C	10.0064	7.4917	6.1897	5.4933	4.3622	3.5933	2.8509
อิทธิพลของเวลาไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง							
8 h	6.9851	5.2349	4.4456	4.1245	3.1171	2.2055	2.3162
12 h	7.4042	5.6302	4.7635	4.0519	3.2344	2.5859	2.4744
16 h	6.4645	5.0120	4.1595	3.7047	2.8102	2.1712	2.3711
20 h	7.5864	5.8855	4.8643	4.3568	3.2178	2.3512	2.1465

2. ประสิทธิภาพการคายประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) สำหรับการศึกษาผลของการเจือ  $\text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$  ต่อประสิทธิภาพการคายประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ด้วยการใช้เทคนิค GCD ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่าง มีแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.60 – 4.62 พบว่าลักษณะของกราฟ GCD มีลักษณะที่คล้ายกับกราฟ GCD ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ซึ่งยังแสดงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวดเชิงชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ และยังพบอีกว่า โครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  เมื่อความเข้มข้นการเจือ  $x = 0.01 - 0.10$  และขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ที่ความเข้มข้นการเจือ  $x = 0.01 - 0.20$  ส่งผลทำให้ระยะเวลาในการคายประจุของขั้วไฟฟ้ายาวนานขึ้น ดังรูปที่ 4.63(a) และ (c) แต่ความเข้มข้นการเจือ  $\text{Cr}$  เพิ่มขึ้นเป็น  $x = 0.15$  และ  $0.20$  ส่งผลทำให้ระยะเวลาในการคายประจูล้นลง ดังรูปที่ 4.63(c) สำหรับขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01 - 0.20$ ) พบว่าเมื่อความเข้มข้นการเจือเพิ่มสูงขึ้นทำให้ระยะเวลาการคายประจูล้นลงกว่าของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ดังรูปที่ 4.63(e) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงระยะเวลาในการคายประจุของขั้วไฟฟ้า ชี้ให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงในค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ที่สามารถคำนวณหาค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า

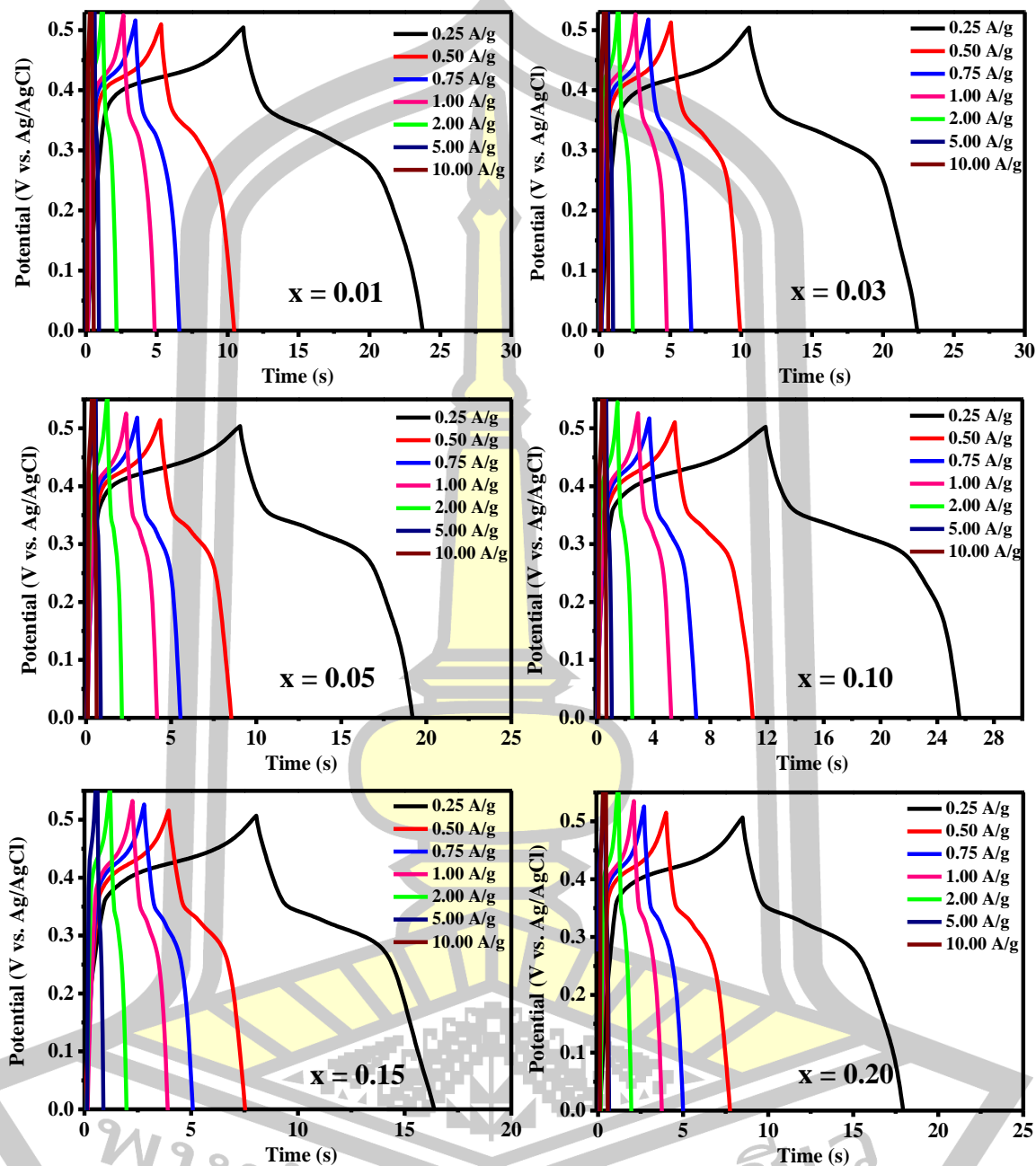
ได้จากสมการที่ 3.7 พบว่าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  มีค่าประมาณ 7.24, 9.64, 11.47, 14.68, 12.36 และ 9.54 F/g โครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  มีค่าประมาณ 7.21, 7.73, 8.27, 8.89, 11.79 และ 12.48 F/g และโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  มีค่าประมาณ 6.07, 5.67, 4.84, 6.56, 4.05 และ 4.51 F/g สำหรับ  $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  ตามลำดับ ที่ความหนาแน่นกระแส  $0.25 \text{ A/g}$  ดังตารางที่ 4.15 โดยข้อไฟฟ้า  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}$  และ  $\text{Mn}$ ) แสดงค่าความจุประจุที่มากกว่าข้อไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ซึ่งอาจจะเกิดจากไอออน  $\text{Cr}$  และ  $\text{Mn}$  ได้เข้าไปช่วยปรับปรุงการนำไฟฟ้า และช่วยการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่บริเวณพื้นผิวให้ดียิ่งขึ้น อีกทั้งการเจือไอออนของ  $\text{Mn}$  เข้าไปในแลตทิซของ  $\text{SnO}_2$  เกิดการก่อตัวของเฟสปลอมปนของ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ที่ปริมาณการเจือ  $x = 0.10 - 0.20$  ซึ่งการมีเฟสของสารประกอบแมกกาเนตออกไซด์ ช่วยให้มีการเกิดการแลกเปลี่ยนได้ดีขึ้น เนื่องจากกลุ่มวัสดุแมกกาเนตออกไซด์ มีสถานะออกซิเดชันหลายค่า [9] มีค่าความจุประจุที่สูง อีกทั้งยังมีความหนาแน่นพลังงาน (energy density) และความหนาแน่นกำลัง (power density) ที่สูงและมีสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ดี ส่งผลให้ค่าความจุประจุของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  มีเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.63(d) แต่อย่างไรก็ตาม ข้อไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ซึ่งมีค่าความจุประจุที่สูง คล้ายกับรายงานก่อนหน้านี้ [114] ยังพบว่าที่โครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{0.90}\text{Cr}_{0.10}\text{O}_2$  มีค่าความจุจำเพาะมากที่สุด ดังรูปที่ 4.63(b) เนื่องจากขนาดผลึกที่ใหญ่ ส่งผลให้มีบริเวณพื้นผิวที่มากขึ้น ทำให้มีการแพร่กระจายของประจุไอออนที่พื้นผิวดังกล่าวได้มาก จึงส่งผลทำให้มีค่าความจุจำเพาะที่สูงสำหรับข้อไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  มีค่าความจุจำเพาะน้อยกว่าของข้อไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  อาจจะเนื่องมาจากการเจือด้วยไอออน  $\text{Mo}^{3+}$  ทำให้อนุภาคนาโนมีแนวโน้มลดลง ซึ่งอนุภาคนาโนที่มีขนาดเล็กจะทำให้บริเวณพื้นผิวของตัวอย่างน้อยลง จึงส่งผลทำให้มีบริเวณการแพร่ของไอออนสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีการตกสะสมที่พื้นผิวจำนวนลดลง จึงทำให้ค่าความจุจำเพาะของข้อไฟฟ้านาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  น้อยกว่าข้อไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.63(f)



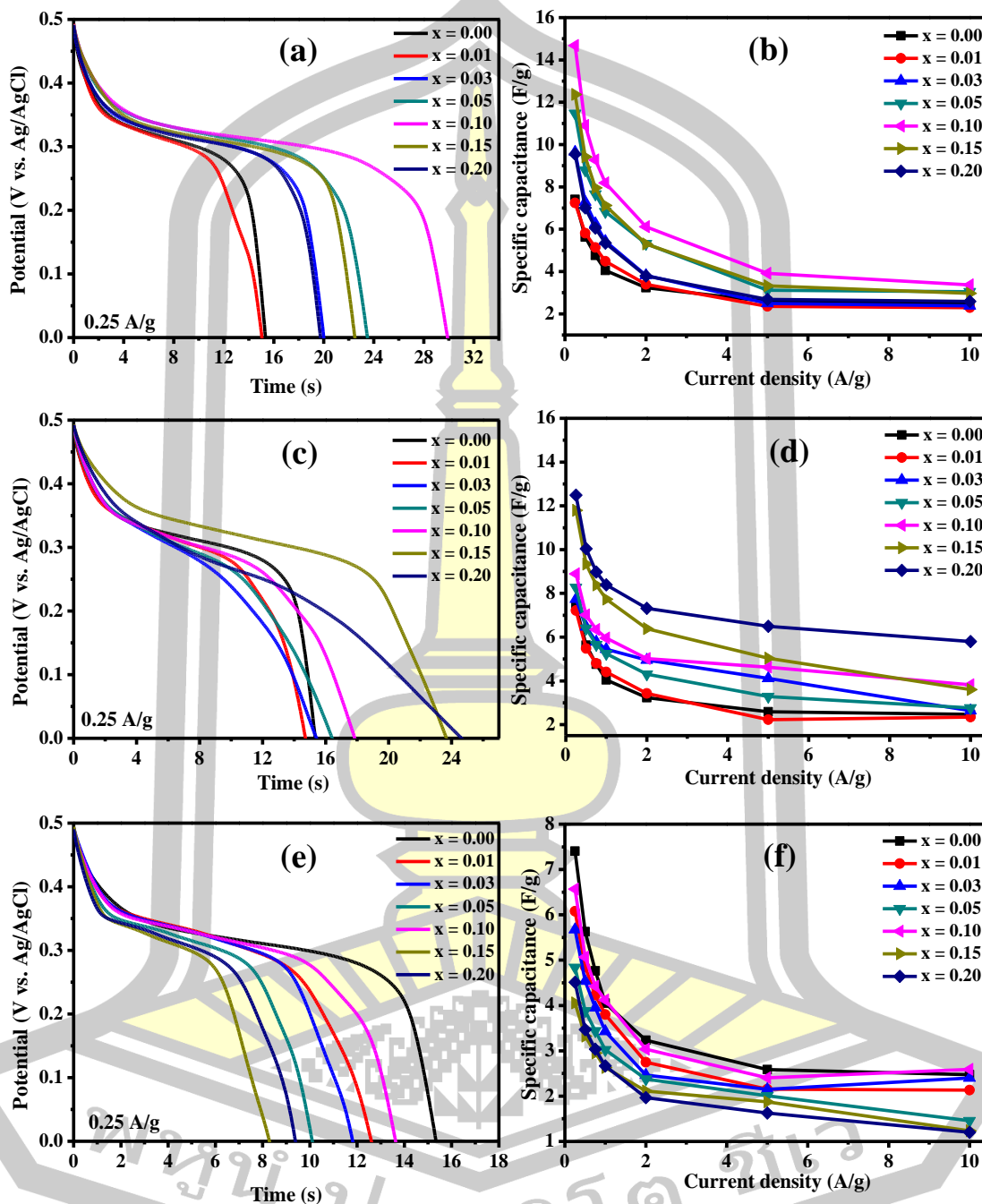
รูปที่ 4.60 แสดงลักษณะการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  เมื่อ  $x = 0.01 - 0.20$  ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g



รูปที่ 4.61 แสดงลักษณะการอัดและการคายประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  เมื่อ  $x = 0.01 - 0.20$  ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g



รูปที่ 4.62 แสดงลักษณะการคายประจุ (discharge) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  เมื่อ  $x = 0.01 - 0.20$  ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g

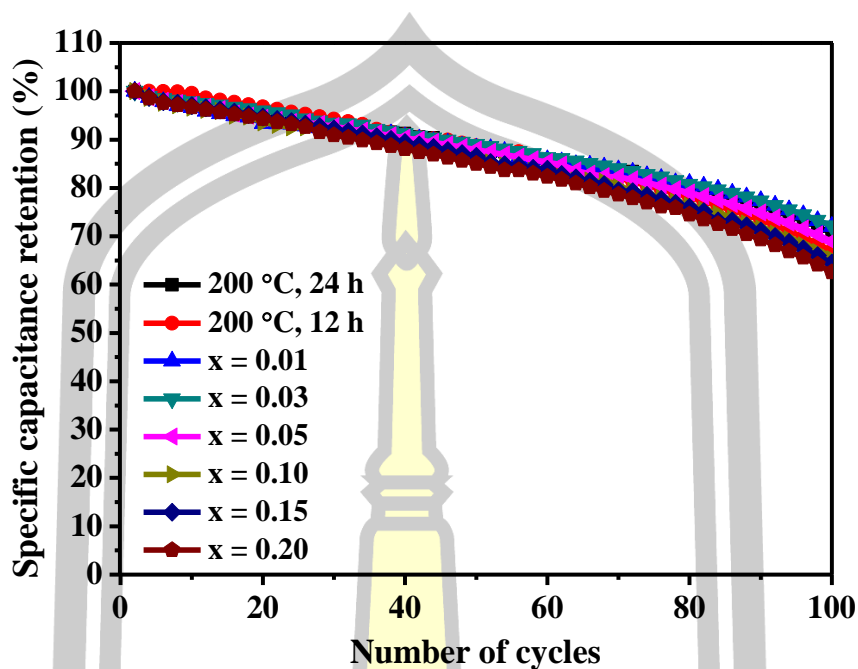


รูปที่ 4.63 ลักษณะการคายประจุของขั้วไฟฟ้า (a)  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ , (c)  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  และ (e)  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน และค่าความจุจำเพาะ ( $C_s$ ) ของโครงสร้างนาโน (b)  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ , (d)  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  และ (f)  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  ที่อัตราความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g

ตารางที่ 4.15 ค่าความจุจำเพาะ ( $C_s$ ) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ที่เตรียมในอุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h ในอัตราความหนาแน่นกระแสต่างๆ

ตัวอย่าง	ค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแสต่างๆ (A/g)						
	0.25	0.5	0.75	1	2	5	10
$\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$							
$x = 0.01$	7.2443	5.8137	5.1326	4.4816	3.3945	2.3564	2.3917
$x = 0.03$	9.6460	7.2891	6.2606	5.4314	3.8168	2.4944	2.3819
$x = 0.05$	11.4736	8.7924	7.6610	6.8236	5.3218	3.1197	2.3563
$x = 0.10$	14.6841	10.8996	9.2714	8.1868	6.1188	3.9095	3.3679
$x = 0.15$	12.3633	9.4200	7.9529	7.1194	5.2987	3.3264	2.9711
$x = 0.20$	9.5478	7.0108	6.0516	5.3464	3.7925	2.6802	2.5898
$\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$							
$x = 0.01$	7.2198	5.4842	4.8031	4.4058	3.4242	2.2833	2.3434
$x = 0.03$	7.7367	6.4662	5.7848	5.4500	4.9506	4.1110	2.6436
$x = 0.05$	8.2703	6.4064	5.6533	5.2432	4.3080	3.2851	2.7666
$x = 0.10$	8.8939	7.0169	6.3439	5.9615	5.0204	4.6237	3.8242
$x = 0.15$	11.7960	9.3370	8.3835	7.7327	6.3833	5.0404	3.6072
$x = 0.20$	12.4897	10.0424	8.9779	8.3861	7.3184	6.4981	5.8037
$\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$							
$x = 0.01$	6.0775	4.8533	4.2274	3.7989	2.7488	2.1523	2.1314
$x = 0.03$	5.6729	4.5347	3.9501	3.4291	2.4652	2.1494	2.4003
$x = 0.05$	4.8410	3.8820	3.4413	3.0215	2.3756	2.0066	1.4585
$x = 0.10$	6.5687	5.0657	4.4226	4.1193	3.0348	2.4054	2.5901
$x = 0.15$	4.0542	3.3227	2.9484	2.6973	2.1141	1.8731	1.2332
$x = 0.20$	4.5128	3.4674	3.0372	2.6673	1.9684	1.6259	1.2032





รูปที่ 4.64 ความจุจำเพาะของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่เวลา 24 h, 12 h, และ Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.01 – 0.20) สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C หลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง 100 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 A/g

เมื่อพิจารณาค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และ Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Cr, Mn และ Mo) ที่ความเข้มข้นแตกต่าง จากข้อมูลกราฟ CV และความสามารถในการคายประจุ (GCD) จะเห็นอย่างชัดเจนว่าเมื่อความเข้มข้นการเจือ Mn เพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ค่าความจุจำเพาะสูงขึ้น ซึ่งมีค่าสูงสุดที่การเจือด้วย Mn ที่ x = 0.20 อย่างไรก็ตาม สำหรับโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> เจือด้วย Cr สูงถึง x = 0.15 และ 0.20 ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าตัวอย่างมีแนวโน้มลดน้อยลง ดังนั้นงานวิจัยนี้ จึงได้นำโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h และ 24 h และ Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.01-0.20) ไปทดสอบเสถียรภาพการใช้งานด้วยการวัดการอัดและการคายประจุอย่างต่อเนื่อง 100 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 A/g ดังรูปที่ 4.64 พบว่าขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่เวลา 12 h และ 24 h สามารถให้ค่าความจุจำเพาะได้สูงถึง 66.98% และ 70.68% สำหรับขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> เมื่อ x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15 และ 0.20 สามารถมีความจุได้สูงถึง 72.02%, 72.17%, 68.94%, 65.25%, 64.48% และ 62.55%

ตามลำดับ โดยพบว่าตัวไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  มีความเสถียรการนำไปใช้งานที่ใกล้เคียงกัน

#### 4.9 การตรวจสอบบริเวณพื้นผิวสัมผัสและขนาดรูพรุนเฉลี่ย

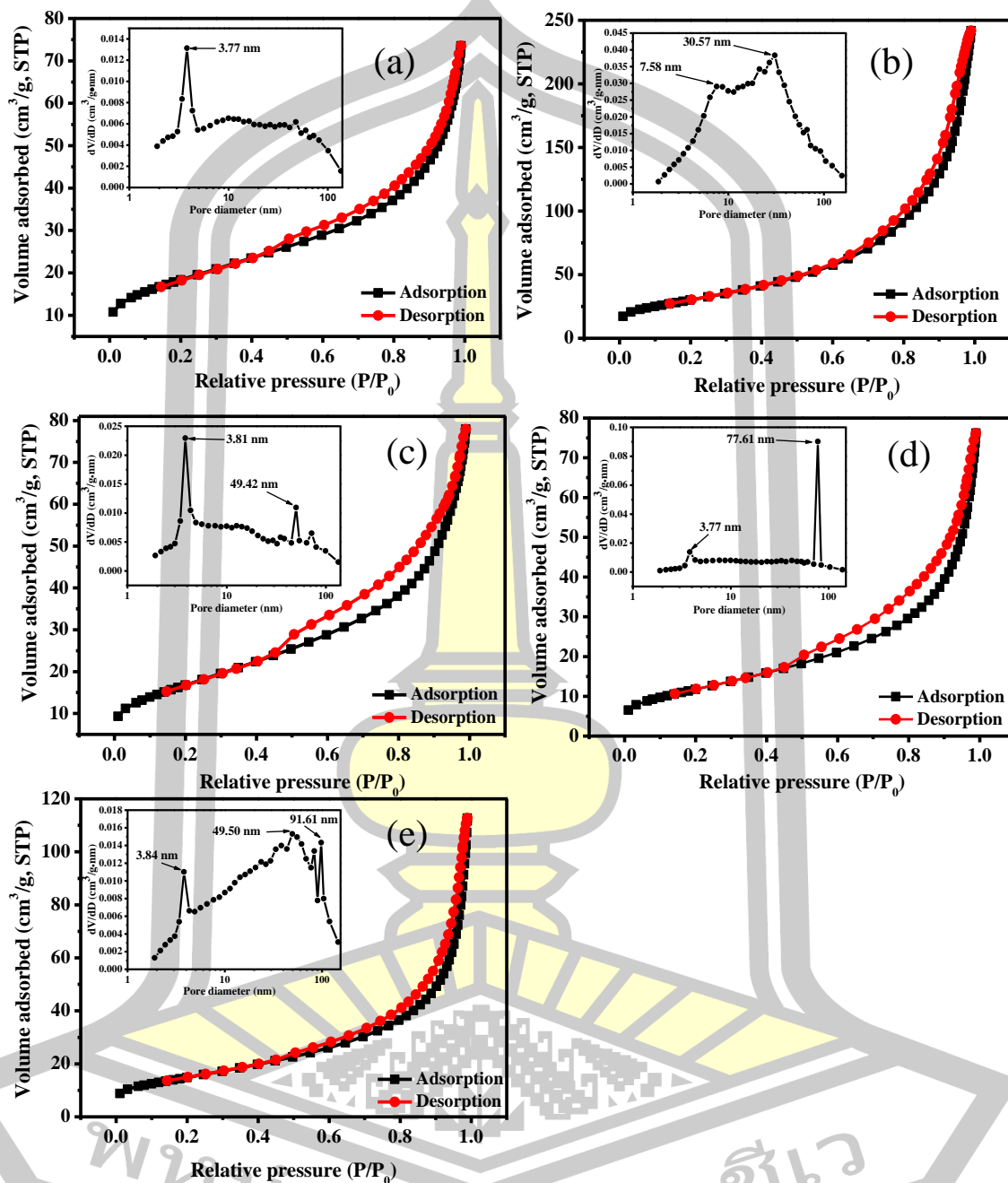
การตรวจสอบบริเวณพื้นผิวและการกระจายขนาดรูพรุน เพื่อนำไปยืนยันการเพิ่มขึ้นของค่าความจุจำเพาะของตัวไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$ ) ถูกศึกษาด้วยเทคนิคการดูดซับและการคายของแก๊สไนโตรเจน ดังรูปที่ 4.65(a) – (e) พบว่าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.00 - 0.20$ ) แสดงเส้นโค้งการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนหรือไอโซเทอมที่มีลักษณะเป็นเส้นโค้งแบบชนิดที่ IV (type IV) ตามประเภทการดูดซับของ IUPAC และมีวงปิดฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) เป็นประเภท H3 [119], [120] ซึ่งเป็นรูปแบบของการดูดซับที่มีแรงดึงดูดที่อ่อนระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ แต่แรงระหว่างตัวถูกดูดซับด้วยกันมีค่อนข้างมาก จึงส่งผลให้เกิดการรวมกันของตัวถูกดูดซับก่อนที่การดูดซับขั้นแรกจะสมบูรณ์ ยิ่งไปกว่านั้นลักษณะของไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนสามารถบ่งบอกลักษณะของรูพรุนที่บริเวณพื้นผิวของตัวอย่างได้ ด้วยการใช้วิธีของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [120] พบว่าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  มีองค์ประกอบของรูพรุนแบบเมโสพอรัส (mesoporus) แสดงให้เห็นในรูปแทรก 4.65(a) - (e) ซึ่งเป็นรูพรุนที่มีขนาดอยู่ในช่วง 2 – 50 nm [121] อย่างไรก็ตาม เมื่อความเข้มข้นการเจือ Mn เพิ่มขึ้นเป็น  $x = 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  ตรวจพบรูพรุนขนาดใหญ่แบบมาโครพอรัส (macroporus) คือเป็นรูพรุนที่มีขนาดมากกว่า 50 nm ขึ้นไป ดังจะเห็นได้จากกราฟแสดงการกระจายขนาดรูพรุนในรูปแทรก 4.65(c) - (e) ที่พบพีคของขนาดรูพรุนในช่วงมากกว่า 50 nm ขึ้นไป โดยการตรวจพบรูพรุนแบบมาโครพอรัสในตัวอย่าง สันนิษฐานว่าเกิดจากรูพรุนของ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  และ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  หรืออาจเกิดจากการเกาะกลุ่มจับตัวกันของอนุภาคนาโนขนาดเล็กที่ไม่เป็นระเบียบซึ่งทำให้เกิดรูพรุนขนาดเล็กขึ้น นอกจากนี้ ไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนยังสามารถนำไปหาบริเวณพื้นผิวจำเพาะของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ได้ด้วยการใช้วิธีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) พบว่าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  มีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ  $63.33 \text{ m}^2/\text{g}$  เมื่อถูกเจือด้วย Mn 0.05 พื้นที่ผิวเพิ่มสูงขึ้นถึง  $106.87 \text{ m}^2/\text{g}$  แต่เมื่อความเข้มข้นการเจือ Mn เพิ่มขึ้น ส่งผลให้บริเวณพื้นผิวของตัวอย่างลดน้อยลง ซึ่งมีประมาณ 60.01, 41.95 และ  $52.79 \text{ m}^2/\text{g}$  ดังตารางที่ 4.16 จากผลการตรวจสอบบริเวณพื้นผิวจำเพาะและรูพรุน สามารถนำไป

ยืนยันการเพิ่มขึ้นของค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ได้ว่าเมื่อความเข้มข้นการเจือ Mn สูงขึ้น โดยยืนยันได้ด้วยการตรวจพบรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้นเป็นองค์ประกอบ ซึ่งการมีรูพรุนขนาดใหญ่ จะทำให้ประจุไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สามารถเข้าแทรกตัวหรือฝังตัวอยู่ในรูพรุนได้มากขึ้น อีกทั้งการมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากก็ส่งผลทำให้เกิดการแพร่ของประจุไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกิดการตกสะสมที่พื้นผิวของตัวอย่างได้จำนวนมากยิ่งขึ้น เนื่องจากมีพื้นที่มากในการดึงดูดกันระหว่างประจุบวกและประจุลบ จึงส่งผลทำให้ค่าความจุจำเพาะจำเพาะมีค่าเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม โครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.10 - 0.20$ ) มีบริเวณพื้นผิวลดลง แต่กลับให้ค่าความจุจำเพาะของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.10 - 0.20$ ) มีค่าสูงขึ้น อาจเป็นผลอันเนื่องมาจากการมีรูพรุนแบบมาโครพอร์สและการตรวจพบเฟสปลอมปนของเฟส  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ในอัตราส่วนของโครงสร้างสูงขึ้น ที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าในตัวอย่างให้ดีขึ้นนำไปสู่ให้มีค่าความจุจำเพาะมีค่าเพิ่มขึ้น

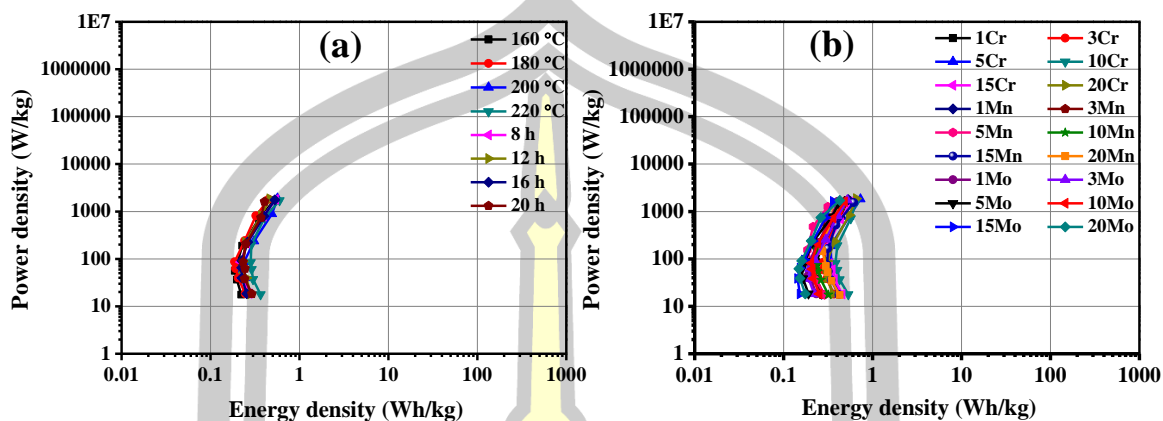
**ตารางที่ 4.16** พื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.05 - 0.20$ )

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (nm)	ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$\text{SnO}_2$	63.33	6.52	0.0304
$\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	106.88	13.09	0.1477
$\text{Sn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	60.01	7.54	0.0347
$\text{Sn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	41.95	10.32	0.0344
$\text{Sn}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$	52.79	11.66	0.0466

พูน ปณ ทิโต ชีเว



รูปที่ 4.65 ไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ที่ (a)  $x = 0.00$ , (b)  $x = 0.05$ , (c)  $x = 0.10$ , (d)  $x = 0.15$  และ (e)  $x = 0.20$  สำหรับรูปแทรกแสดงการกระจายขนาดรูพรุนเฉลี่ยของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$



รูปที่ 4.66 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงาน ( $E$ ) กับความหนาแน่นกำลัง ( $P$ ) (a) ชั่วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และ (b) ชั่วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $M = \text{Cr, Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g เพื่อเปรียบเทียบประเภทของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานตามการพล็อตของเรโกเน่

เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นพลังงาน (energy density) และความหนาแน่นกำลัง (power density) จากการนำค่าความจุจำเพาะที่คำนวณจากการทดสอบการคายประจุ ที่อัตราการความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g เพื่อจำแนกประเภทของวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์กักเก็บพลังงานตามการพล็อตของเรโกเน่ ดังรูปที่ 1.1 โดยความหนาแน่นพลังงานของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และ Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $M = \text{Cr, Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) สามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$E = \frac{1}{2} C_s \Delta V^2 \times \frac{1000}{3600} \quad (4.6)$$

เมื่อ  $E$  คือ ความหนาแน่นพลังงาน (Wh/kg),  $C_s$  คือ ค่าความจุจำเพาะ (F/g) และ  $\Delta V$  แรงดันไฟฟ้าระหว่างช่วงเวลาในการคายประจุ (V) เมื่อประมาณค่าความหนาแน่นพลังงานของขั้วไฟฟ้า SnO<sub>2</sub> และ Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $M = \text{Cr, Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) สำหรับค่าความหนาแน่นกำลังของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และ Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $M = \text{Cr, Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) สามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$P = \frac{E}{\Delta t} \times 3600 \quad (4.7)$$

เมื่อ  $P$  คือ ความหนาแน่นกำลัง (W/kg),  $\Delta t$  คือ เวลาในการคายประจุ (s) จากการคำนวณค่าความหนาแน่นกำลังของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) เมื่อนำค่าความหนาแน่นพลังงานเปรียบเทียบกับความหนาแน่นกำลัง ดังรูปที่ 4.66 (a) และ (b) พบว่าตัวอย่างทั้งหมดได้แสดงค่าความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลัง อยู่ในพื้นที่ของตัวเก็บประจุวดยิ่ง ตามการพล็อตเรโกเน่ ซึ่งผลนี้บ่งชี้ให้เห็นว่าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) เหมาะสมในการนำไปใช้งานสำหรับอุปกรณ์กักเก็บพลังงานแบบตัวเก็บประจุวดยิ่ง



## บทที่ 5

### สรุปผล และข้อเสนอแนะ

จากการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลอย่างง่าย เพื่อศึกษาโครงสร้างและลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง สมบัติทางแม่เหล็ก และสมบัติทางเคมีไฟฟ้า ด้วยเทคนิคเฉพาะต่างๆ ดังนี้ เทคนิค XRD การวิเคราะห์ Rietveld refinement เทคนิค TEM, EDX,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption, FTIR, UV-vis, XANES, VSM, CV และ GCD สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากงานวิจัยนี้ มีความประสบผลสำเร็จอย่างยิ่งในการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลอย่างง่าย เมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาต่อการเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  จากเทคนิค XRD พบว่าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 – 220 °C เป็นเวลา 24 h และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h – 20 h มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัลของผลึก  $\text{SnO}_2$  เมื่อมีการเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 ของ space group  $\text{P4}_2/\text{mnm}$  และไม่มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นๆ ในโครงสร้างผลึก ซึ่งชี้ให้เห็นว่าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  มีความบริสุทธิ์สูง แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ถูกเจือด้วยไอออนโลหะแทรนซิชัน ( $\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) เข้าไปในโครงสร้าง พบว่าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$  มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบ  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnV}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  และ  $\text{VCl}_2$  และโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.10, 0.15$  และ  $0.20$ ) ก็มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  และ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ในโครงสร้างผลึก  $\text{SnO}_2$  ซึ่งชี้ให้เห็นว่าไอออนของ  $\text{Mn}^{2+,3+,4+}$  ไม่สามารถเข้าไปแทนที่ไอออนของ  $\text{Sn}^{4+}$  โดยชี้ให้เห็นถึงความสามารถในการเข้าแทนที่ของไอออน  $\text{Mn}^{4+}$  ที่ต่ำกว่า  $x < 0.10$  โดยอัตราส่วนของเฟสปลอมปนของ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  เป็น 20.54%, 21.56% และ 31.56% สำหรับ  $x = 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  ตามลำดับ และ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  เป็น 7.24% และ 14.34% สำหรับ  $x = 0.15$  และ  $0.20$  ตามการวิเคราะห์ Rietveld refinement นอกจากนี้โครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}$  และ  $\text{Mo}$ ) ไม่มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นๆ ในโครงสร้าง ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการเจือไอออนของ  $\text{Cr}^{4+}$  และ  $\text{Mo}^{3+}$  ไม่ส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสหรือโครงสร้างผลึก อาจเนื่องมาจากไอออนของ  $\text{Cr}^{4+}$  และ  $\text{Mo}^{3+}$  ที่มีรัศมีไอออนน้อยกว่าเข้าแทนที่ไอออนของ  $\text{Sn}^{4+}$  ในแลตทิซ  $\text{SnO}_2$  ได้อย่างสมบูรณ์ อีกทั้งยังส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของตัวอย่าง

การศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคและสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคภาพถ่าย TEM, HR-TEM และรูปแบบ SAED พบว่าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 °C – 220 °C เป็นเวลา 24 h และโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 8 h – 20 h มีรูปร่างลักษณะที่เป็นทรงกลมขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคนาโนเฉลี่ยอยู่ในช่วง 5.58 – 14.65 nm เมื่อโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> ถูกเจือด้วยไอออน Cr, Mn และ Mo พบว่าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้น x = 0.01 – 0.05 มีลักษณะรูปร่างที่หลากหลายรูปทรง สันนิษฐานได้ว่ามาจากการใช้ CrN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·9H<sub>2</sub>O เป็นสารเจือ ซึ่งผลของไนเตรทเข้าทำปฏิกิริยาสารละลาย NaOH ในระหว่างกระบวนการเตรียมสาร จึงส่งผลให้เกิดการก่อตัวของรูปทรงเป็นแท่งนาโนขึ้น สำหรับโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Mn และ Mo) ที่ความเข้มข้น x = 0.01 – 0.05 ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของรูปทรงในตัวอย่างที่เตรียม โดยตัวอย่างที่เตรียมทั้งหมดมีขนาดเล็สมำเสมอในระดับนาโนเมตร เมื่อพิจารณาขนาดของตัวอย่างด้วยการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางจากภาพ TEM พบว่าโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ขนาดของรูปทรงแท่งนาโนมีความยาวของแท่งประมาณ 30.52 – 32.81 nm มีความกว้างของแท่งประมาณ 3.82 – 5.58 nm และรูปทรงกลมมีขนาดประมาณ 12.13 – 12.52 nm สำหรับโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> และ Sn<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>2</sub> มีขนาดอนุภาคนาโนเฉลี่ยประมาณ 11.83 – 12.09 nm และ 11.19 – 11.78 nm ตามลำดับ จากการพิจารณาภาพถ่าย HR-TEM สามารถสังเกตเห็นระนาบแลตทิซของตัวอย่างได้ชัดเจน นำไปสู่การคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซภายในพบว่าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และ Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Cr, Mn และ Mo) มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบใกล้เคียงสอดคล้องกับค่าระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก SnO<sub>2</sub> โครงสร้างเทระโกนัล และการพิจารณารูปแบบ SAED ของโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> และ Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Cr, Mn และ Mo) แสดงให้เห็นจุดและวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในบริเวณที่เลือกได้อย่างเด่นชัด ซึ่งบ่งชี้ให้ถึงโครงสร้างผลึกแบบพหุผลึก (poly-crystalline) ในทุกตัวอย่าง โดยรูปแบบ SAED แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่สอดคล้องกับชุดระนาบผลึก SnO<sub>2</sub> ที่มีโครงสร้างผลึกเทระโกนัล ของข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 และไม่มีการตรวจพบวงแหวนหรือจุดการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับสารเจือ Cr, Mn และ Mo ในความเข้มข้นการเจือ x = 0.01, 0.03 และ 0.05 ในรูปแบบ SAED ของโครงสร้างนาโน Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>

ยิ่งไปกว่านั้น เมื่อตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค EDX พบว่าโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 160 °C – 220 °C เป็นเวลา 24 h และสังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h – 20 h มีการตรวจพบธาตุ Sn(L), O(K), และ Cu(K) ในสเปกตรัม EDX เมื่อคำนวณหาปริมาณร้อยละโดยอะตอมของธาตุ Sn(L) และ O(K) ในปริมาณมาก เนื่องมาจากเป็นธาตุองค์ประกอบหลักของสารประกอบ SnO<sub>2</sub> เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของธาตุในโครงสร้างนาโน



$\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ที่ความเข้มข้น  $x = 0.01 - 0.05$  มีการตรวจพบธาตุ Sn(L), O(K), Cu(K) ซึ่งธาตุ Sn(L) และ O(K) มีปริมาณมาก ที่มาจากเป็นธาตุหลักในตัวอย่าง และยังตรวจพบธาตุของโลหะทรานซิชัน Cr(K), Mn(K) และ Mo(K) ในสเปกตรัม EDX ซึ่งผลนี้ชี้ให้เห็นว่าไอออนของโลหะทรานซิชันได้มีการเข้าไปอยู่ในโครงสร้างผลึกของ  $\text{SnO}_2$  สำหรับการตรวจพบธาตุ Cu(K) เนื่องจากเป็นวัสดุหลักในการทำภาชนะบรรจุตัวอย่างในการตรวจสอบ เมื่อนำค่าร้อยละโดยอะตอมของแต่ละธาตุมาหาอัตราส่วนของปริมาณธาตุ Sn(L), O(K) และสารเจือ พบว่าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่ถูกเจือด้วย Cr, Mn และ Mo มีปริมาณของธาตุ O ที่สูงกว่าธาตุ O ในโครงสร้าง  $\text{SnO}_2$  อีกทั้งยังพบว่าเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณของธาตุ O ลดน้อยลง เนื่องมาจากการขาดหายไปของอะตอม O ส่งผลให้เกิดการก่อตัวของที่ว่างออกซิเจน ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญต่อสมบัติทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ )

จากการศึกษาพันธะและหมู่ฟังก์ชันของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ  $160\text{ }^{\circ}\text{C} - 220\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 h และสังเคราะห์อุณหภูมิ  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 8 h - 20 h พบว่าการตรวจพบการสั่นในช่วงเลขคลื่น  $400 - 1000\text{ cm}^{-1}$  เป็นพันธะที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบ  $\text{SnO}_2$  สามารถจำแนกได้ดังนี้ Sn-O, O-Sn-O และ Sn-OH ที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $951\text{ cm}^{-1}$ ,  $649\text{ cm}^{-1}$  และ  $538\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ เมื่อโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือด้วย Cr, Mn และ Mo ไม่ได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของพันธะการสั่นในช่วงเลขคลื่น  $400 - 1000\text{ cm}^{-1}$  แต่ยังคงพบการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยของความเข้มของพีคการสั่นผ่านลดน้อยลงในช่วงตำแหน่งเลขคลื่นต่างๆ ( $400 - 1000\text{ cm}^{-1}$ ) ซึ่งเป็นบริเวณการสั่นของพันธะระหว่าง Sn กับ O และ/หรือไอออนโลหะทรานซิชันกับ O บนพื้นผิวของตัวอย่าง ผลนี้สามารถยืนยันว่าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) มีโครงสร้างผลึกของ  $\text{SnO}_2$  ซึ่งการเจือไอออนโลหะทรานซิชันเข้าไปในแลตทิซ  $\text{SnO}_2$  ไม่ได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของ  $\text{SnO}_2$  อย่างไรก็ตาม สำหรับโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.10, 0.15$  และ  $0.20$ ) ที่มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบแมงกานีสออกไซด์ สังเกตเห็นพีคของการสั่นที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $538\text{ cm}^{-1}$  ที่ชัดเจนขึ้น เมื่อเฟสปลอมปนสูงขึ้น ซึ่งเป็นตำแหน่งการสั่นของพันธะระหว่าง Mn และ O ของหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบแมงกานีสออกไซด์

จากการศึกษาสมบัติทางแสงของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ด้วยเทคนิค UV-vis ที่วัดการดูดกลืนแสงในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ตไปจนถึงแสงที่ตามองเห็น พบว่า โครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  แสดงให้เห็นถึงการดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ต ที่ความยาวคลื่นประมาณ 292 - 301 nm และยังมีการตรวจพบพีคการดูดกลืนแสงในช่วงแสงที่ตามองเห็นที่ความยาวคลื่น 452 - 622 nm ในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) อาจเนื่องมาจากการดูดกลืนแสงของไอออนโลหะทรานซิชันที่ใช้เป็นสารเจือในโครงสร้าง

นาโน  $\text{SnO}_2$  และจากการศึกษาการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  สามารถนำไปคำนวณหาขนาดช่องว่างพลังงาน ( $E_g$ ) พบว่า โครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ที่สังเคราะห์อุณหภูมิที่แตกต่างกัน ( $160\text{ }^\circ\text{C} - 220\text{ }^\circ\text{C}$ ) ขนาดช่องว่างพลังงานมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย เมื่ออุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มสูงขึ้น อีกทั้งยังส่งผลทำให้ขนาดผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งผลของขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้นมีผลทำให้  $E_g$  มีขนาดลดลง และยังสามารถสังเกตเห็นได้อีกในโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^\circ\text{C}$  ที่เวลาแตกต่างกัน ( $8\text{ h} - 20\text{ h}$ ) ผลของขนาดผลึกที่ส่งผลต่อขนาดช่องว่างพลังงานเกิดจากผลของขนาดควอนตัม ที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์การกีดกันทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ ซึ่งมีผลต่อการกระตุ้นทางอิเล็กทรอนิกส์กล่าวคือ เมื่อขนาดอนุภาคของสารกึ่งตัวนำลดลงทำให้อิเล็กตรอนถูกจำกัดบริเวณการเคลื่อนที่ไว้ ทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำได้อย่างอิสระ ส่งผลให้ขนาดช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้น เมื่อโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ถูกเจือด้วย  $\text{Cr}^{4+}$  และ  $\text{Mn}^{2+,3+,4+}$  ในปริมาณการเจือ  $x = 0.01 - 0.05$  ขนาดช่องว่างพลังงานมีแนวโน้มที่ลดลง เนื่องมาจากการแลกเปลี่ยนแทนที่ของไอออน  $\text{Cr}^{4+}$  ในออร์บิทัล d ของไอออน  $\text{Sn}^{4+}$  ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างออร์บิทัล s-d และ p-d จึงทำให้แถบการนำมีค่าลดลงและทำให้แถบวาเลนซ์มีค่าเพิ่มสูงขึ้น จึงทำให้ขนาดของช่องว่างพลังงานแคบลง

จากการศึกษาสถานะออกซิเดชันของ Sn (L-edge) ในโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ Cr (K-edge) และ Mn (K-edge) ในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}$  และ  $\text{Mn}$ ) จากสเปกตรัม XANES พบว่าไอออนของ Sn ในโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  มีสถานะออกซิเดชัน +4 ในตัวอย่าง สำหรับไอออนของ Cr ที่เข้าไปแทนที่ไอออนของ  $\text{Sn}^{4+}$  ในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  มีสถานะออกซิเดชันเป็น  $\text{Cr}^{4+}$  ในส่วนของสถานะออกซิเดชันของ Mn พบว่าโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  ไอออนของ Mn ที่เข้าไปแทนที่ไอออน  $\text{Sn}^{4+}$  ในโครงสร้าง มีสถานะออกซิเดชันเป็น  $\text{Mn}^{4+}$  แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณการเจือ Mn เพิ่มสูงขึ้น ( $x = 0.10, 0.15$  และ  $0.20$ ) พบการเลื่อนไปของขอบการดูดกลืนพลังงานที่น้อยลง ซึ่งให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของไอออน Mn ที่ต่ำลง โดยพบว่าสถานะออกซิเดชันของไอออน Mn ที่ปริมาณการเจือ  $x = 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  มีสถานะออกซิเดชันผสมระหว่าง  $\text{Mn}^{2+}$  และ  $\text{Mn}^{3+}$

การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  แสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กได้อา แต่เมื่อโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ถูกเจือด้วยไอออน  $\text{Cr}^{4+}$  และ  $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$  ส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแม่เหล็กในตัวอย่าง โดยโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ในความเข้มข้นการเจือต่ำๆ ( $x = 0.01$  และ  $0.03$ ) แสดงสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว ( $M_s$ ) ประมาณ  $1.9233 \times 10^{-3}$  และ

$7.0690 \times 10^{-3}$  emu/g ที่สนามแม่เหล็กภายนอก 15 kOe และมีค่าสนามแม่เหล็กกลับล่าง ( $H_c$ ) ประมาณ 237.09 และ 264.77 Oe ตามลำดับ โดยการแสดงสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรจะเกี่ยวข้องกับการควบคู่กันแบบ F-center ระหว่างที่ว่างออกซิเจนและไอออนของโลหะแทรนซิชัน แต่เมื่อปริมาณการเจือ  $\text{Cr}^{4+}$  เพิ่มขึ้น ( $x = 0.05 - 0.20$ ) ส่งผลให้โครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  มีสภาพแม่เหล็กพารา อีกทั้งยังสามารถสังเกตเห็นได้อีกในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ซึ่งการแสดงสมบัติแม่เหล็กพาราจะเกี่ยวข้องกับอันตรกิริยา superexchange ที่มีการควบคู่กันของไอออนของโลหะแทรนซิชัน  $\text{Cr}^{4+}/\text{Mn}^{2+/3+, 4+}$  เกิดอันตรกิริยาการควบคู่กันผ่านออกซิเจน จึงส่งผลให้เกิดแสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กพาราออกมา สำหรับโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  ได้แสดงสมบัติแม่เหล็กไอตาในทุกตัวอย่าง

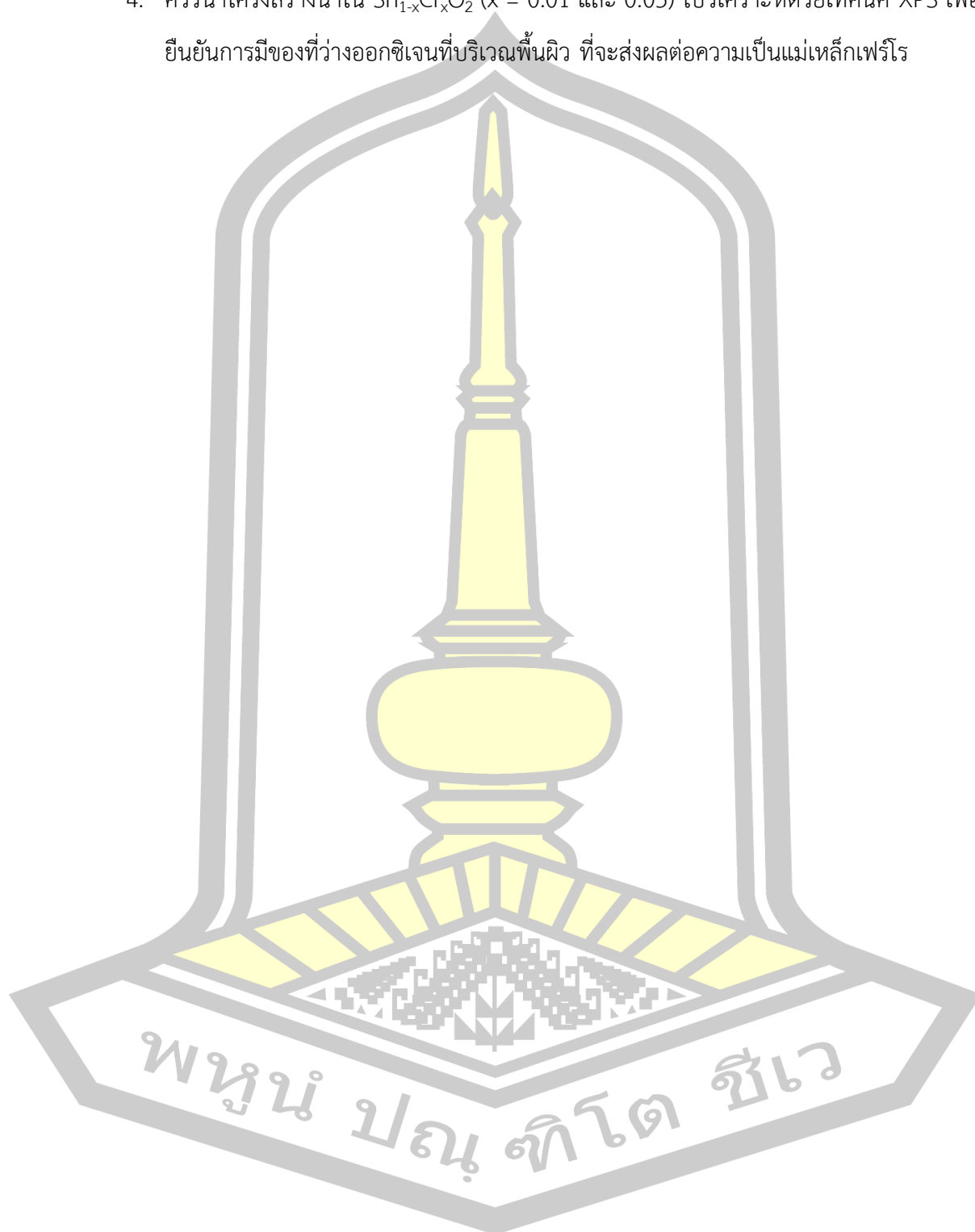
ในการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ด้วยเทคนิค CV และ GCD ในระบบการวัดแบบสามขั้ว ซึ่งมีสารละลาย KOH ความเข้มข้น 6 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จากการวัด CV แสดงให้เห็นคู่อิเล็กโทรดในช่วงความต่างศักย์ 0.31-0.33 V และ 0.42-0.45 V ในทุกตัวอย่าง บ่งชี้ถึงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ สำหรับโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  พบว่ากราฟ CV มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน ซึ่งมีลักษณะของกราฟ CV คล้ายกับรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าเป็นลักษณะเฉพาะของกราฟ CV ของสารประกอบแมกกาไนต์สออกไซด์เกิดขึ้นเนื่องมาจากการมีอยู่ของเฟส  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  เมื่อทดสอบความสามารถในการคายประจุของขั้วไฟฟ้า  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ด้วยเทคนิค GCD เพื่อนำไปหาค่าความจุจำเพาะ พบว่าค่าความจุจำเพาะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเจือด้วยไอออน  $\text{Cr}^{4+}$  และ  $\text{Mn}^{2+/3+, 4+}$  ซึ่งมีค่ามากสุดในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{0.90}\text{Cr}_{0.10}\text{O}_2$  มีค่าความจุไฟฟ้ามักที่สุดประมาณ 14.68 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 A/g และโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  มีค่าความจุจำเพาะสูงสุด ประมาณ 8.27, 8.89, 11.79 และ 12.49 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 A/g สำหรับปริมาณการเจือ  $x = 0.05, 0.10, 0.15$  และ 0.20 ตามลำดับ จะเห็นว่าตัวอย่างมีค่าความจุประจุเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณการเจือมากขึ้น เนื่องจากการมีอยู่ของเฟส  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ในอัตราส่วนต่อ  $\text{SnO}_2$  สูง จึงส่งผลให้มีค่าความจุจำเพาะสูง เมื่อนำขั้วไฟฟ้า  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ไปทดสอบวงจรการใช้งานด้วยการวัดการอัดและคายประจุอย่างต่อเนื่อง 100 รอบ พบว่า สามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าได้ถึง 66.98%, 72.02%, 72.17%, 68.94%, 65.25%, 64.48% และ 62.55% สำหรับขั้วไฟฟ้า  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  เมื่อ  $x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$

และ 0.20 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวและรูพรุนของโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15$  และ  $0.20$ ) เพื่อยืนยันการเพิ่มขึ้นของค่าความจุจำเพาะ พบว่าตัวอย่างที่นำมาตรวจสอบมีองค์ประกอบของรูพรุนแบบเมโสไซพอร์รัส (2-50 nm) แต่เมื่อโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  ถูกเจือด้วย Mn ( $x = 0.10, 0.15$  และ  $0.20$ ) ได้ตรวจพบรูพรุนขนาดใหญ่แบบมาโครพอร์รัส (> 50 nm) คาดว่าเกิดจากรูพรุนของ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  และ  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  เมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวจำเพาะ พบว่าเมื่อโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  เจือ Mn ที่  $x = 0.05$  พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างมีบริเวณที่มากขึ้น แต่เมื่อความเข้มข้นการเจือ Mn เพิ่มขึ้นเป็น  $x = 0.10, 0.15$  และ  $0.20$  ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างมีน้อยลง ซึ่งการตรวจพบองค์ประกอบของรูพรุนขนาดใหญ่และการมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่มาก ส่งผลให้ประจุไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีการแทรกตัวหรือฝังตัวในรูพรุนและตกสะสมที่ผิวของตัวอย่างได้จำนวนมากขึ้น จึงทำให้ค่าความจุจำเพาะในตัวอย่างเพิ่มสูงขึ้น และการมีอยู่ของเฟส  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าในตัวอย่างให้ดีขึ้น นอกจากนี้ยังได้มีการพิจารณาประเภทของวัสดุตัวเก็บประจุด้วยการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานกับความหนาแน่นกำลัง พบว่าตัวอย่างทั้งหมดค่าที่อยู่ในพื้นที่ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดยิ่งตามการพล็อตของเรโกเน่ ดังนั้นแสดงให้เห็นได้ว่าวัสดุ  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ที่เตรียมมีสมบัติการเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดยิ่ง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. เตรียมวัสดุโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ด้วยการควบคุมรูปร่างให้มีขนาด บริเวณพื้นที่ผิวจำเพาะที่มาก และมีปริมาณรูพรุนที่สูง เช่น ทรงกลมกลวง รูปทรงดอกไม้ นาโน เส้นใยนาโน เพื่อเพิ่มพื้นที่ให้การแพร่ของไอออนสารละลายอิเล็กโทรไลต์ให้มากขึ้น
2. นำโครงสร้างนาโน  $\text{SnO}_2$  หรือ  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$  และ  $\text{Mo}$ ) ไปผสมกับวัสดุชนิดอื่น เช่น คาร์บอน คาร์บอนที่มีการปรับปรุง (active carbon) หรือสารประกอบออกไซด์ชนิดอื่น ( $\text{Ni}(\text{OH})_2, \text{NiO}, \text{MnO}_2$ ) เป็นต้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและมีความเสถียรภาพทางเคมีไฟฟ้า
3. ควรนำตัวอย่างไปวัดด้วยเทคนิค Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) เพื่อประมาณหาค่าความต้านทานของการถ่ายเทประจุ ( $R_{ct}$ ) และ ความต้านทานของวงจรร ( $R_s$ ) เพื่อยืนยันการเพิ่มขึ้นของค่าความจุจำเพาะ

4. ให้นำโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01$  และ  $0.03$ ) ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS เพื่อยืนยันการมีของที่ว่างออกซิเจนที่บริเวณพื้นผิว ที่จะส่งผลต่อความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โร



บรรณานุกรม



## บรรณานุกรม

- [1] นางลักขณ์ มีทอง. “วัสดุสำหรับแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน”. ศูนย์นาโนเทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. 2553; 52–60.
- [2] มนตรี สว่างพฤกษ์. “นาโนเทคโนโลยีนวัตกรรมของตัวเก็บพลังงาน: ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวด”. *วิศวกรรมสาร มก.* 2556; 85: 9–26.
- [3] วรวิธ กอปรสิริพัฒน์. “ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitors): อุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่กำลังมาแรง”. *TEMCA.* 2014; 21: 75–78.
- [4] YR Ahn, MY Song, SM Jo, CR Park, DY Kim. “Electrochemical capacitors based on electrodeposited ruthenium oxide on nanofibre substrates”. *Nanotechnology.* 2006; 17: 2865.-2869.
- [5] C Hu, Y Huang, K Chang. “Annealing effects on the physicochemical characteristics of hydrous ruthenium and ruthenium-iridium oxides for electrochemical supercapacitors”. *Journal of Power Sources.* 2002; 108: 117–127.
- [6] YM Dai, SC Tang, JQ Peng, HY Chen, ZX Ba, YJ Ma, et al. “MnO<sub>2</sub>@SnO<sub>2</sub> core – shell heterostructured nanorods for supercapacitors”. *Materials Letter.* 2014; 130: 107–110.
- [7] AJ Roberts, RCT Slade. “Electrochemical actaspecific surface area on capacitance in asymmetric carbon / $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>”. *Electrochimica Acta.* 2010; 55: 7460–7469.
- [8] PMD Shaik, P Rosaiah, OM Hussain. “Supercapacitive properties of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by hydrothermal method”. *Materials Today: Proceedings.* 2016; 3: 64–73.

- [9] HU Shah, F Wang, AW Toufiq, S Ali, ZUH Khan, Y Li, et al. “Electrochemical properties of controlled size  $Mn_3O_4$  nanoparticles for supercapacitor applications”. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2018; 18: 719–724.
- [10] K Nguyen, ND Hoa, CM Hung, DTT Le, NV Duy, NV Hieu. “A comparative study on the electrochemical properties of nanoporous nickel oxide nanowires and nanosheets prepared by a hydrothermal”. *RSC Advances*. 2018; 35: 19449–19455.
- [11] C He, Y Xiao, H Dong, Y Liu, M Zheng, K Xiao, et al. “Mosaic-structured  $SnO_2@C$  porous microspheres for high-performance supercapacitor electrode materials”. *Electrochimica Acta*. 2014; 142: 157–166.
- [12] ZJ Li, TX Chang, GQ Yun, Y Jia. “Coating single walled carbon nanotube with  $SnO_2$  and its electrochemical properties”. *Powder Technology*. 2012; 224: 306–310.
- [13] DL Silva, RG Delatorre, G Pattanaik, G Zangari, W Figueiredo, RP Blum, et al. “Electrochemical synthesis of vanadium oxide nanofibers”. *Journal of The Electrochemical Society*. 2008; 155: 14–17.
- [14] M Nakayama, A Tanaka, Y.Sato, T Tonosaki, K Ogura. “Electrodeposition of manganese and molybdenum mixed oxide thin films and their charge storage properties”. *Langmuir*. 2005; 21: 5907–5913.
- [15] SP Miller. “Electrochemical capacitors for energy management”. *Science*. 2008. [Online]. Available: <https://www.sciencemag.org/content/321/5889/651.full>.
- [16] R Kötz, M Carlen. “Principles and applications of electrochemical capacitors”. *Electrochimica Acta*. 2000; 45: 15–16.



- [17] PP Dorneanu, A Airinei, M Grigoras, N Fifere, L Sacarescu, N Lupu, et al. “Structural, optical and magnetic properties of Ni doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles,” *Journal of Alloys Compounds*. 2016; 668: 65–72.
- [18] X Liu, X Zhong, Z Yang, F Pan, L Gu, Y Yu. “Gram-scale synthesis of graphene-mesoporous SnO<sub>2</sub> composite as anode for lithium-ion batteries”. *Electrochimica Acta*. 2015; 152: 178–186.
- [19] V Velmurugan, U Srinivasarao, R Ramachandran, M Saranya, AN Grace. “Synthesis of tin oxide/graphene (SnO<sub>2</sub>/G) nanocomposite and its electrochemical properties for supercapacitor applications”. *Materials Research Bulletin*. 2016; 84: 145–151.
- [20] K Wongsaprom. “Dilute Magnetic Oxides”. *Journal of Science and Technology MSU*. 2013; 32: 361–370.
- [21] W Zeng, H Zhang, Y Li, W Chen, Z Wang. “Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like SnO<sub>2</sub> nanostructures with enhanced ethanol gas sensing properties”. *Materials Research Bulletin*. 2014; 57: 91–96.
- [22] L Fang, X Zu, C Liu, Z Li, G Peleckis, S Zhu, et al. “Microstructure and magnetic properties in Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.01, 0.05, 0.10) nanoparticles synthesized by hydrothermal method”. *Journal of Alloys Compound*. 2010; 491: 679–683.
- [23] สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้อ มหาวิทยาลัยมหิดล. “ไฟฟ้าเคมีเชิงบูรณาการ”. 15 มกราคม, 2562. [Online]. [Accessed: 18-Jan-2019]. Available: <https://il.mahidol.ac.th/e-media/electrochemistry/web/electrochem01.htm>.
- [24] Battery University. “Supercapacitor”. Accessed : 4 august 2014. [Online]. Available: [batteryuniversity.com/learn/article/whats\\_the\\_role\\_of\\_the\\_supercapacitor](http://batteryuniversity.com/learn/article/whats_the_role_of_the_supercapacitor).

- [25] JR Miller, AF Burke, JR Miller, AF Burke, AF Burke. “Electrochemical capacitors: challenges and opportunities for real-world applications”. *Journal of Electrochemical Society Interface*. 2008; 17: 53–57.
- [26] Roads2HyCom. “Battery and supercapacitor.Roads2HyCom Hydrogen and fuel cell wiki”. [Online] 2008. [Online]. Available: [www.ika.rwth-aachen.de/r2h/index.php/Battery\\_and\\_supercapacitor](http://www.ika.rwth-aachen.de/r2h/index.php/Battery_and_supercapacitor).
- [27] A González, E Goikolea, JA Barrena, R Mysyk. “Review on supercapacitors: technologies and materials”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016; 58: 1189–1206.
- [28] MD Stoller, S Park, Z Yanwu, J An, RS Ruoff. “Graphene-based ultracapacitors”. *Nano Letters*. 2008; 8: 3498–3502.
- [29] ZS Iro, C Subramani, SS Dash. “A brief review on electrode materials for supercapacitor”. *International Journal of Electrochemical Science*. 2016; 11: 10628–10643.
- [30] JT Fan Shi, L Li, X Wang, CD Gu. “Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors”. *RSC Advances*. 2014; 4: 41910–41921.
- [31] C Wang, E Zhou, W He, X Deng, J Huang, M Ding, et al. “NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Based Supercapacitor Nanomaterials”. *Nanomaterials*. 2017; 41: 1–23.
- [32] Z Li, T Chang, G Yun, J Guo, B Yang. “2D tin dioxide nanoplatelets decorated graphene with enhanced performance supercapacitor”. *Journal of Alloys Compound*. 2014; 586: 353–359.
- [33] M Global. “The structure and principle of electrical double layer capacitor”. 5 April 2018. [Online]. [Accessed: 02-May-2018]. Available: <https://www.murata.com/products/capacitor/edlc/techguide/principle>.

- [34] “Magnetic properties”. [Accessed: 15-Apr-2561]. [Online]. Available: [http://ie.eng.cmu.ac.th/IE2014/elearnings/2014\\_08/14/บทที่ 5 Magnetic Properties.pdf](http://ie.eng.cmu.ac.th/IE2014/elearnings/2014_08/14/บทที่ 5 Magnetic Properties.pdf).
- [35] จุฑาพร ดวงดี. “การสังเคราะห์สารตั้งต้นโลหะอัลคอกไซด์ชนิดใหม่ด้วยกระบวนการขั้นตอนเดียวและการเตรียมแบเรียมเฟอร์ไรต์จากสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ได้เอง”. มหาวิทยาลัยศิลปากร. 2549.
- [36] JMD Coey, M Venkatesan, CB Fitzgerald. “Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides”. *Nature Materials*. 2005; 4 173–179.
- [37] NA Spaldin. “Magnetic materials fundamentals and device applications”. *United Kingdom Press Synd. Univ. Cambridge*. 2003; 8–9.
- [38] RH Doremus. “Growth and perfection of crystal: proceeding.” Wiley. 1958.
- [39] A Rabenau. “The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry,” *Angewandte Chemie International Edition*. 1985; 24: 1026–1040.
- [40] K Byrappa, T Adschiri. “Hydrothermal technology for nanotechnology”. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2007; 53: 117–166.
- [41] K Melghit, K Bouziane. “Low-temperature preparation and magnetic properties of V-Doped SnO<sub>2</sub> Nanoparticles”. *Journal of American Ceramic Society*. 2007; 90: 2420–2423.
- [42] ZM Tian, SL Yuan, JH He, P Li, SQ Zhang, et al. “Structure and magnetic properties in Mn doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method”. *Journal of Alloys Compound*. 2008; 466: 26–30.

- [43] L Zhang, S Ge, Y Zuo, J Wang, J Qi. "Ferromagnetic properties in undoped and Cr-doped SnO<sub>2</sub> nanowires". *Scripta Materials*. 2010; 63: 953–956.
- [44] SA Ahmed. "Room-temperature ferromagnetism in pure and Mn doped SnO<sub>2</sub> powders". *Solid State Communication*. 2010; 150: 2190–2193.
- [45] J Chi, H Ge, J Wang, Y Zuo, L Zhang. "Synthesis and electrical and magnetic properties of Mn-doped SnO<sub>2</sub> nanowires". *Journal of Applied Physics*. 2011; 110: 083907.
- [46] T Ahmad, S Khatoon, K Coolahan. "Optical and magnetic properties of Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> dilute magnetic semiconductor nanoparticles". *Journal of Alloys Compound*. 2014; 615: 263–269.
- [47] K Subramanyam, N Sreelekha, G Murali, DA Reddy, RP Vijayalakshmi. "Structural, optical and magnetic properties of Cr doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles stabilized with polyethylene glycol". *Physica B*. 2014; 454: 86–92.
- [48] V Agrahari, MC Mathpal, M Kumar, A Agarwal. "Investigations of optoelectronic properties in DMS SnO<sub>2</sub> nanoparticles". *Journal of Alloys Compound*. 2015; 622: 48–53.
- [49] N Salah, S Habib, A Azam. "Magnetic properties of microwave-synthesized Mn-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles". *Applied Physics A: Materials Science Processing*. 2016; 122: 1–9.
- [50] S Mehraj, MS Ansari, AA Al-Ghamdi, Alimuddin. "Annealing dependent oxygen vacancies in SnO<sub>2</sub> nanoparticles: Structural, electrical and their ferromagnetic behavior". *Materials Chemistry Physics*. 2016; 171: 109–118.

- [51] SM Yakout, AM El-Sayed. "Influence of single and binary transition metal dopants (Mn, Fe, or Co) on the structure, optical, and magnetic properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2017; 82: 760–771.
- [52] A Ahmed, T Ali, MN Siddique, A Ahmad, P Tripathi. "Enhanced room temperature ferromagnetism in Ni doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles: A comprehensive study". *Journal of Applied Physics*. 2017; 122: 083906.
- [53] K Urs, SV Bhat, V Kamble. "Magnetic semiconductors on exceeding the solubility limit of Cr<sup>+3</sup> dopants in SnO<sub>2</sub> nanoparticles based dilute magnetic semiconductors". *Journal of Applied Physics*. 2018; 161518: 0–8.
- [54] N Ahmad, S Khan, M Mohsin, N Ansari. "Optical, dielectric and magnetic properties of Mn doped SnO<sub>2</sub> diluted magnetic semiconductors". *Ceramic International*. 2018; 44: 15972–15980.
- [55] ZA Hu, YL Xie, YX Wang, LP Mo, YY Yang, ZY Zhang. "Polyaniline/SnO<sub>2</sub> nanocomposite for supercapacitor applications". *Materials Chemistry Physics*. 2009; 114: 990–995.
- [56] SN Pusawale, PR Deshmukh, CD Lokhande. "Chemical synthesis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films for supercapacitor application". *Applied Surface Science*. 2011; 257: 9498–9502.
- [57] K Karthikeyan, S Amaresh, D Kalpana, RK Selvan, YS Lee, "Electrochemical supercapacitor studies of hierarchical structured Co<sup>2+</sup> substituted SnO<sub>2</sub> nanoparticles by a hydrothermal method". *Journal of Physics Chemistry of Solids*. 2012; 73: 363–367.

- [58] X Meng, M Zhou, X Li, J Yao, F Liu, H He, et al. "Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoflowers and electrochemical properties of Ni/SnO<sub>2</sub> nanoflowers in supercapacitor". *Electrochimica Acta*. 2013; 109: 20–26.
- [59] S Ren, Y Yang, M Xu, H Cai, C Hao, X Wang. "Hollow SnO<sub>2</sub> microspheres and their carbon-coated composites for supercapacitors". *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*. 2014; 444: 26–32.
- [60] K Manikandan, S Dhanuskodi, N Maheswari, G Muralidharan. "SnO<sub>2</sub> nanoparticles for supercapacitor application". *AIP Conference Proceeding*. 2016; 1731: 1–5.
- [61] J Li, X Zhang, J Guo, R Peng, R Xie, Y Huang, et al. "Facile surfactant- and template-free synthesis and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub>/graphene composites". *Journal of Alloys Compound*. 2016; 674,: 44–50.
- [62] M Kraljić Roković, G Ljubek, M Žić, J Popović, "Electrochemical characterisation of sol-gel derived SnO<sub>2</sub> for supercapacitor application". *Croatica Chemica Acta*. 2017; 90: 289–295.
- [63] PJ Sefhra, P Baraneedharan, M Sivakumar, TD Thangadurai, K Nehru. "Size controlled synthesis of SnO<sub>2</sub> and its electrostatic self- assembly over reduced graphene oxide for photocatalyst and supercapacitor application". *Materials Research Bulletin*. 2018; 106: 103–112.
- [64] Y Kang, Z Li, K Xu, X He, S Wei, Y Cao. "Hollow SnO<sub>2</sub> nanospheres with single-shelled structure and the application for supercapacitors". *Journal of Alloys Compound*. 2019; 779: 728–734.

- [65] B Saravanakumar, G Ravi, V Ganesh, S Ravichandran, A Sakunthala, R Yuvakkumar. "Low surface energy and pH effect on SnO<sub>2</sub> nanoparticles formation for supercapacitor applications". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2019; 19: 3429–3436.
- [66] ศันสนีย์ รักไทยเจริญชีพ. "ประโยชน์จากเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) ในงานทดสอบวัสดุดีบุกและผลิตภัณฑ์". *กรมวิทยาศาสตร์บริการ*. 2558; 97: 38–40.
- [67] "MEMS MICROPHONES". [Online]. [Accessed: 10-Oct-2018]. Available: <https://www.orbotech.com/content/eng/2331>.
- [68] สมเดช กนกเมธากุล. "สเปกโทรสโกปี ในการพิสูจน์โครงสร้างของสารอินทรีย์". *พิมพ์ครั้งที่* 1. ขอนแก่น: ขอนแก่นการพิมพ์. 2547.
- [69] "เซมิคอนดักเตอร์ฟิสิกส์: ทฤษฎีแถบพลังงานและอิเล็กทรอนิกส์ในสารของแข็ง." [Online]. [Accessed: 13-Sep-2018]. Available: [www.kmitl.ac.th/~kssomkia/semi1/5.pdf](http://www.kmitl.ac.th/~kssomkia/semi1/5.pdf).
- [70] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. "การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ". *วารสารวิทยาศาสตร์บริการ ปีที่ 60*. 189: 22–24.
- [71] วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ. "ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนตะกั่วจากสารละลาย โดยใช้อิฐมวลเบาเป็นตัวดูดซับ". *กรุงเทพ ฯ*. 2558.
- [72] ไชยสิทธิ์ สุวรรณ. "การสังเคราะห์และศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของอนุภาคโคบอลต์ออกไซด์ปรับแต่งขั้วไฟฟ้าทินออกไซด์เจือฟลูออรีนสำหรับตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์". *สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง*. กรุงเทพ ฯ. 2556.
- [73] แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ. "หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ". ฉบับปรับปรุง. กรุงเทพ ฯ: บริษัท ชวนพิมพ์ 50 จำกัด.

- [74] สถาบันแสงซินโครตรอน (ระบบลำแสง 5.2: XAS). “หลักการของเทคนิค XAS”. 2 August 2018. [Online]. [Accessed: 18-Jan-2019]. Available: <https://www.slri.or.th/th/index.php/beamline/sut-nanotec-slri.html>.
- [75] Quantum Design, “Versalab™3 tesla, cryogen-free physical property measurement system n.d.” [Online]. Available: <http://www.qd-taiwan.com/versalab.html>.
- [76] สมชาย สอนสุภาพ. “การสังเคราะห์และคุณสมบัติแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน  $\text{In}_2\text{O}_3$  และ  $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  เจือด้วยแม่เหล็ก”. มหาวิทยาลัยมหาสารคาม. 2556.
- [77] J Yan, J Liu, Z Fan. “High-performance supercapacitor electrodes based on highly corrugated graphene sheets”. *Carbon*. 2012; 50: 2179–2188.
- [78] สุกัญญา นิลม่วง. “การประดิษฐ์ โครงสร้าง และสมบัติทางเคมีของเส้นใยนาโนคอมโพสิตของแม่เหล็กเฟอร์ไรต์/คาร์บอน”. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี. 2557.
- [79] K Chen, D Xue. “Water-soluble inorganic salt with ultrahigh specific capacitance:  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  can be designed as excellent pseudocapacitor electrode”. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014; 416: 172–176.
- [80] CH Li, CH Yeh. “Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder”. *Ceramics International*. 2000; 26: 351–357.
- [81] W Fan, W Zhao, L You, X Song, W Zhang, H Yu, et al. “A simple method to synthesize single-crystalline lanthanide orthovanadate nanorods”. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004; 177: 4399–4403.
- [82] X Cao, YC Shu, YN Hu, GP Li, C Liu. “Integrated process of large-scale and size-controlled  $\text{SnO}_2$  nanoparticles by hydrothermal method”. *Transaction Nonferrous Metals Society of China*. 2013; 23: 725-730.



- [83] B Gunawan, I Huda, W Indayani, S Ramadhanti. "The Influence of Various Concentrations of N-Doped TiO<sub>2</sub> as Photoanode to Increase the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell". *American Institute Physics*. 2017; 030128.
- [84] N Rajesh, JC Kannan, T Krishnakumar, SG Leonardi, G Neri. "Sensing behavior to ethanol of tin oxide nanoparticles prepared by microwave synthesis with different irradiation time". *Sensors Actuators B Chemical*. 2014; 194: 96–104.
- [85] N Shanmugam, T Sathya, G Viruthagiri, C Kalyanasundaram, R Gobi. "Applied surface science photocatalytic degradation of brilliant green using undoped and Zn doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles under sunlight irradiation". *Applied Surface Science*. 2016; 360: 283–290.
- [86] MA Gondal, QA Drmosh, TA Saleh. "Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> nanoparticles using high power pulsed laser". *Applied Surface Science*. 2010; 256: 7067–7070.
- [87] S Gnanam, V Rajendran. "Preparation of Cd-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel route and their optical properties". *Journal of Sol-Gel Science Technology*. 2010; 56: 128–133.
- [88] B Nandan, B Venugopal, S Amirthapandian, BK Panigrahi, P Thangadurai, "Effect of Pd ion doping in the band gap of SnO<sub>2</sub> nanoparticles : structural and optical studies". *Journal of Nanoparticle Research*. 2013; 15: 1-11.
- [89] F Gu, S Wang, H Cao, C Li. "Synthesis and optical properties of SnO<sub>2</sub> nanorods". *Nanotechnology*. 2008; 19: 095708.
- [90] S Chaisitsak. "Nanocrystalline SnO<sub>2</sub>: F thin films for liquid petroleum gas sensors". *Sensors*. 2011; 11: 7127–7140.

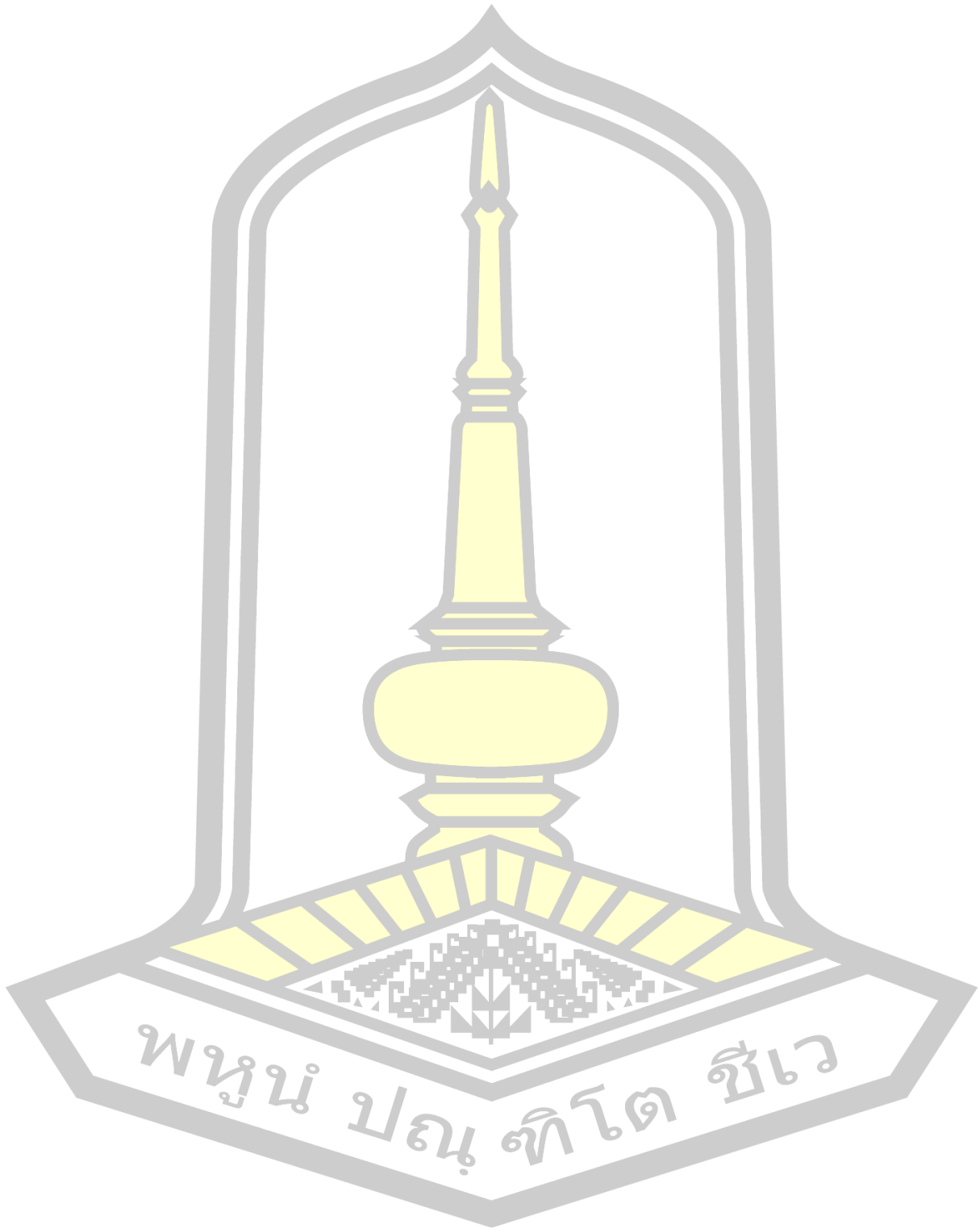
- [91] A Azam, AS Ahmed, SS Habib, AH Naqvi. "Effect of Mn doping on the structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles". *Journal of Alloys Compound*. 2012; 523: 83–87.
- [92] V Agrahari, MC Mathpal, S Kumar, M Kumar, A Agarwal. "Cr modified Raman, optical band gap and magnetic properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016; 27: 6020–6029.
- [93] X Dou, D Sabba, N Mathews, LH Wong, YM Lam. "Hydrothermal synthesis of high electron mobility Zn-doped SnO<sub>2</sub> nanoflowers as photoanode material for efficient dye-Sensitized solar cells". *Journal of Chemistry Materials*. 2011; 23: 3938–3945.
- [94] TN Soitah, C Yang, L Sun. "Structural, optical and electrical properties of Fe-doped SnO<sub>2</sub> fabricated by sol – gel dip coating technique". *Materials Science Semiconductor Processing*. 2011; 13: 125–131.
- [95] S Das, S Kar, S Chaudhuri, S Das, S Kar, S Chaudhuri. "Optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and nanorods synthesized by solvothermal process". *Journal of Applied Physics*. 2006; 114303.
- [96] R Najjar, AM Abdel-gaber. "Physical properties of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by co-precipitation method at different pH values". *Journal of Superconductor and Novel Magnetism*. 2018; 32: 885–892.
- [97] I Juhnevica, M Maiorov, K Tanel. "Co doped ZnO nanowires as visible light photocatalysts". *Solid State Science*. 2016; 56: 54–62.
- [98] K Sakthiraj, K Balachandrakumar. "Influence of Ti addition on the room temperature ferromagnetism of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) nanocrystal". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015; 395: 205–212.

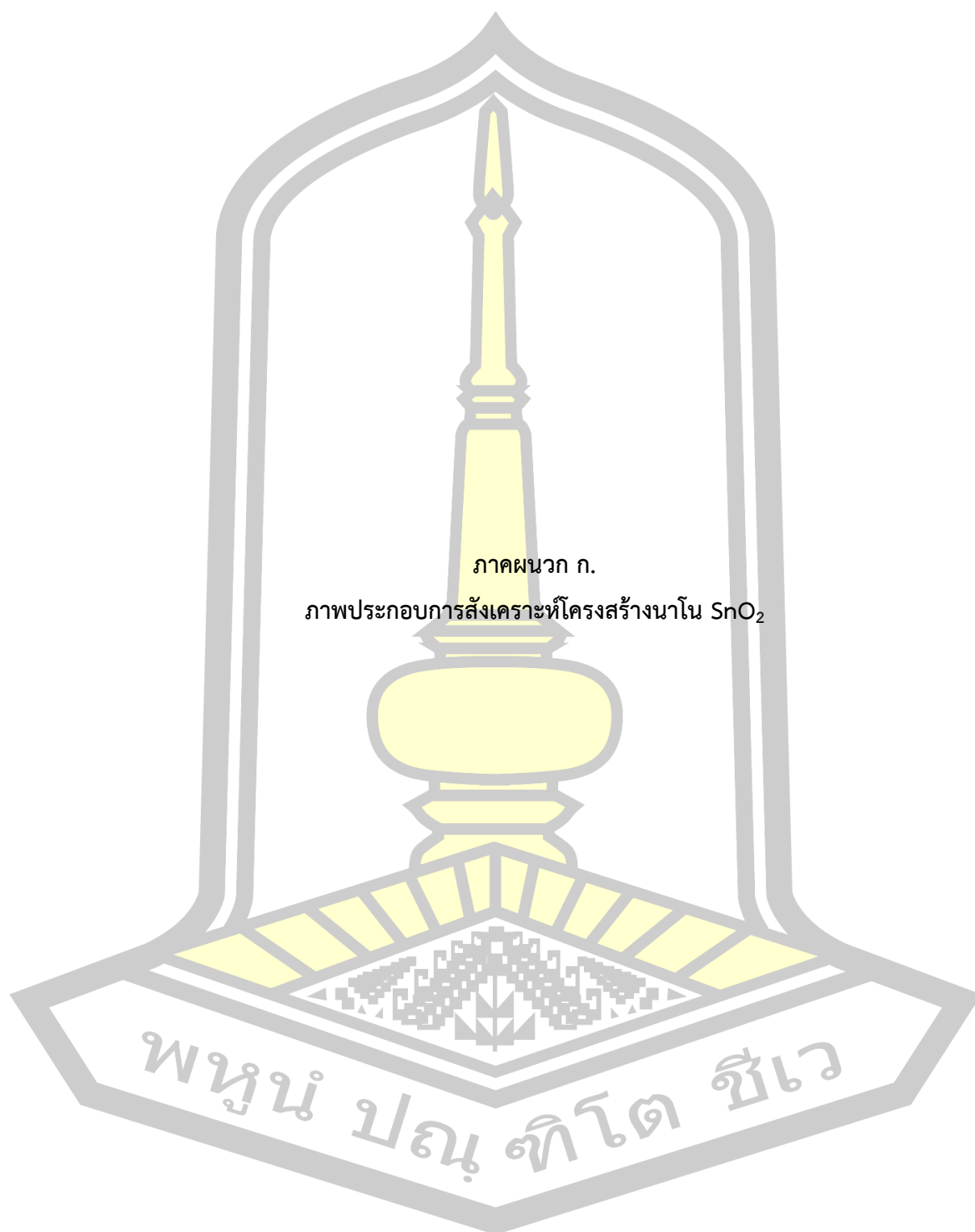
- [99] E Mokaripour, MM Bagheri-mohagheghi. "Effect of very low to high Sb-doping on the structural , electrical , photo-conductive and thermoelectric properties of fluorine-doped SnO<sub>2</sub> (FTO) thin films prepared by spray pyrolysis technique". *Journal of Materials Science: Materials Electronic*. 2016; 27: 2305–2314.
- [100] BM Haque, DB Chandra, P Jiban, I Nurul, Z Abdullah. "Influence of Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> ions in tuning the optical band gap of SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by TSP method : Surface morphology, structural and optical studies". *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019; 89: 223–233.
- [101] AK Zak, A Ghanbari, T Shekofteharm. "The effect of molybdenum on optical properties of ZnO nanoparticles in Ultraviolet – Visible region". *Advanced Powder Technology*. 2017; 28: 2980–2986.
- [102] S Ould-chikh, O Proux, P Afanasiev, L Khrouz. "Photocatalysis with chromium-doped TiO<sub>2</sub> : bulk and surface doping". *ChemSusChem*. 2014; 1–12.
- [103] L Qiao, HY Xiao, SM Heald, ME Bowden, T Varga, GJ Exarhos. "Structure and functional properties of complex". *Journal of Materials Chemistry C*. 2013; 1: 4527–4535.
- [104] N Lavanya, S Radhakrishnan, C Sekar. "Biosensors and bioelectronics fabrication of hydrogen peroxide biosensor based on Ni doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles". *Biosensors and Bioelectronics*. 2012; 36: 41–47.
- [105] M Liu, X Li, J Lou. "A modified sol-gel process for multiferroic nanocomposite films A modified sol-gel process for multiferroic nanocomposite films". *Journal of Applied Physics*. 2007; 083911: 1–4.

- [106] S Sambasivam, DP Joseph, SA Naidu, KN Hui, KS Hui, BC Choi. “Intense violet – blue emission and paramagnetism of nanocrystalline Gd<sup>3+</sup> doped ZnO ceramics”. *Journal of Advance Ceramics*. 2015; 4: 300–306.
- [107] SKS Patel, P Dhak, M Kim, J Lee, M Kim, S Kim. “Structural and magnetic properties of Co-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2016; 403: 155–160.
- [108] JT Wendong Wang, Z Wang, Y Hong. “Structure and magnetic properties of Cr/Fe-doped SnO<sub>2</sub> thin films”. *Journal of Applied Physics*. 2006; 99: 08M115.
- [109] R Adhikari, AK Das, D Karmakar, J Ghatak. “Gd-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles : Structure and magnetism”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010; 322: 3631–3637.
- [110] USI Bantounas, V Singaravelu, IS Roqana. “Structural and magnetic properties of Gd-doped ZnO”. *Journal of Materials Chemistry C*. 2014; 2: 10331–10336.
- [111] Q Ke, C Guan, M Zheng, Y Hu, K Ho. “3D hierarchical SnO<sub>2</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> core–shell nanowire arrays on carbon cloth for energy storage application”. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015; 1–5.
- [112] J Khajonrit, N Prasoetsopha, T Sinprachim, P Kidkhunthod, S Pinitsoontorn, S Maensiri. “Structure, characterization, and magnetic/electrochemical properties of Ni-doped BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles”. *Advance in Natural Science: Nanoscience and Nanotechnology*. 2017; 8: 015010.
- [113] T Nathan, M Cloke, SRS Prabakaran. “Electrode properties of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanospheres synthesized by combined sonochemical/solvothermal method for use in electrochemical capacitors”. *Journal of Nanomaterials*. 2008; 948183.

- [114] R Dong, Q Ye, L Kuang, X Lu, Y Zhang, X Zhang, et al. “Enhanced supercapacitor performance of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanocrystals by doping transition-metal ions”. *Applied Materials Interfaces*. 2013; 5: 9508–9516.
- [115] J Xu, Y Sun, M Lu, L Wang, J Zhang, J Qian, et al. “Fabrication of porous  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  microsheet arrays on nickel foam as high rate electrodes for supercapacitors”. *Journal of Alloys Compound*. 2017; 717: 108–115.
- [116] L He, G Zhang, Y Dong, Z Zhang, S Xue, X Jiang, “Polyetheramide templated synthesis of monodisperse  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles with controlled size and study of the electrochemical properties”. *Nano-Micro Letters*. 2014; 6: 38–45.
- [117] L Zhu, S Zhang, Y Cui, H Song, X Chen. “One step synthesis and capacitive performance of graphene nanosheets/ $\text{Mn}_3\text{O}_4$  composite”. *Electrochimica Acta*. 2013; 89: 18–23.
- [118] X Yang, D Wu, X Chen, R Fu. “Nitrogen-Enriched Nanocarbons with a 3-D Continuous Mesopore Structure from Polyacrylonitrile for Supercapacitor Application”. *Journal of Physics Chemistry*. 2010; 114: 8581–8586.
- [119] LM Sikhvivilu, SK Pillai, TK Hillie. “Influence of citric acid on  $\text{SnO}_2$  nanoparticles synthesized by wet chemical processes”. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011; 11: 4988–4994.
- [120] Y Zhu, C Cao, FK Butt. “Microwave-assisted and large-scale synthesis of  $\text{SnO}_2$ /Carbon-nanotube hybrids with high lithium storage capacity”. *RSC Advance*. 2015; 1–6.
- [121] S Liu, Y Hou, S Zheng, Y Zhang, Y Wang. “One-dimensional hierarchical  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hollow tubes with porous walls: synthesis and photocatalytic property”. *Royal Society of Chemistry*. 2013; 15: 4124–4130.

ภาคผนวก







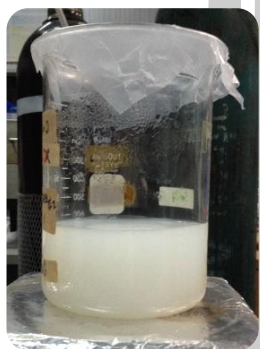
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



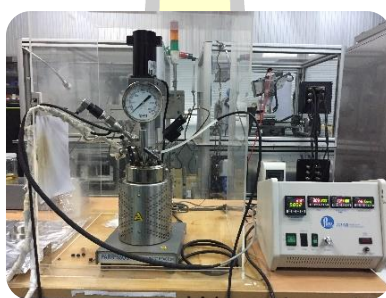
ละลายในน้ำปราศจากไอออน 50 ml



หยดสารละลาย NaOH ความเข้มข้น  
0.5 mol/l เพื่อปรับ pH~12 คน  
อย่างต่อเนื่องจนเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน



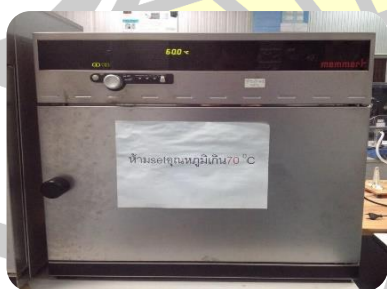
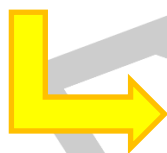
สารละลายผสมจะเกิดตะกอนขึ้น  
จากนั้นกรองเอาแต่ตะกอนไปล้างด้วย  
น้ำ DI และเอทานอลหลาย ๆ ครั้ง



นำเข้าเครื่องหมั่นความดันไอ ที่มี  
การรักษาอุณหภูมิความร้อนและเวลา  
ตามเงื่อนไขที่ต้องการศึกษา



นำสารละลายผสมย้ายมาบรรจุลงใน  
กระบอกเพฟลอนไลน์

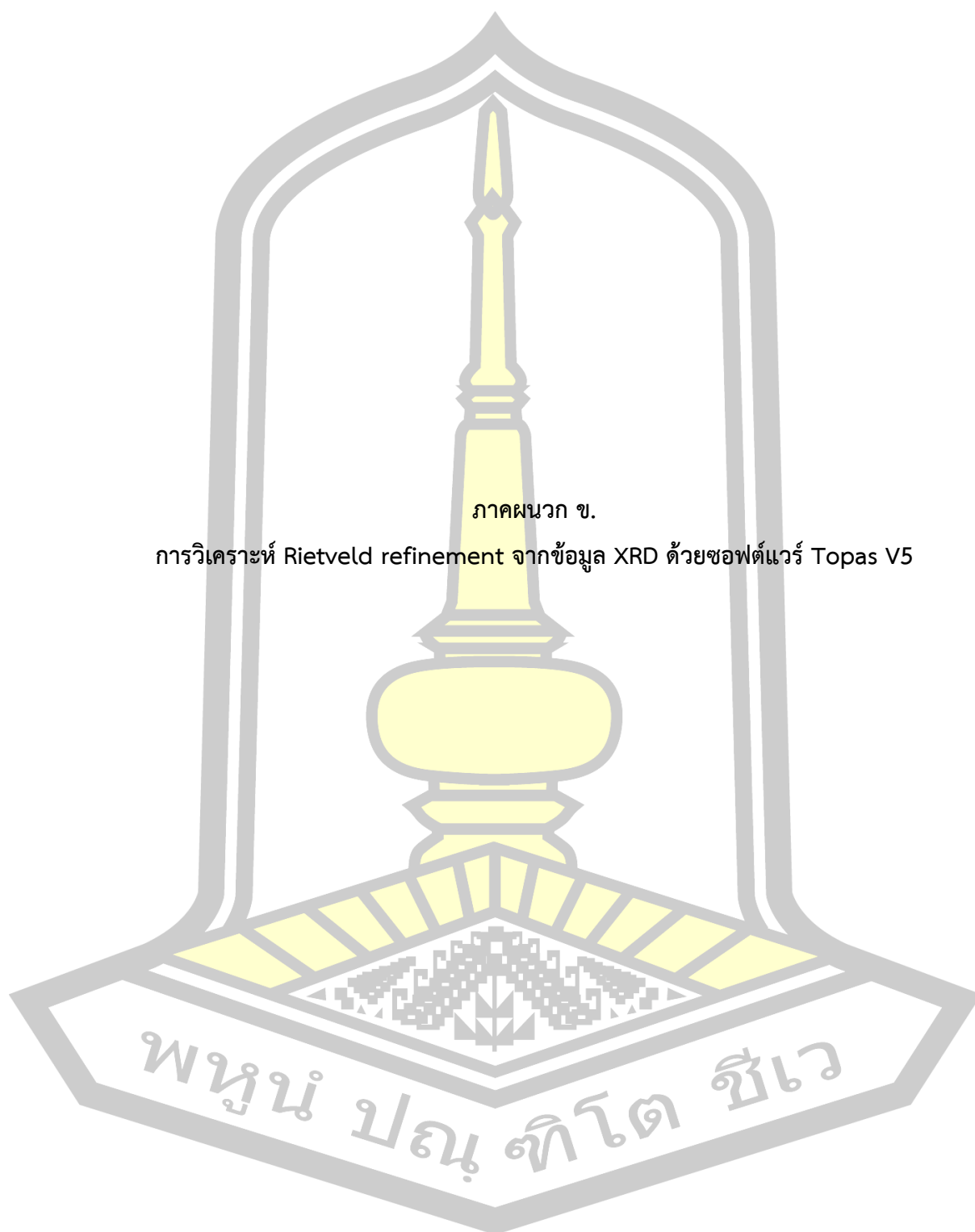


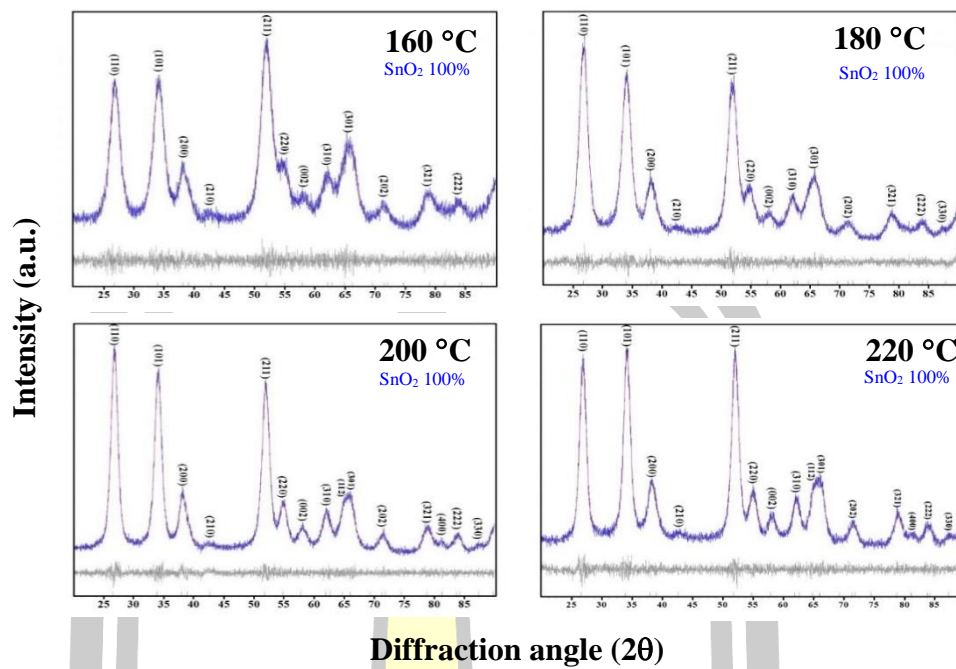
นำตะกอนอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 °C  
เป็นเวลา 24 h



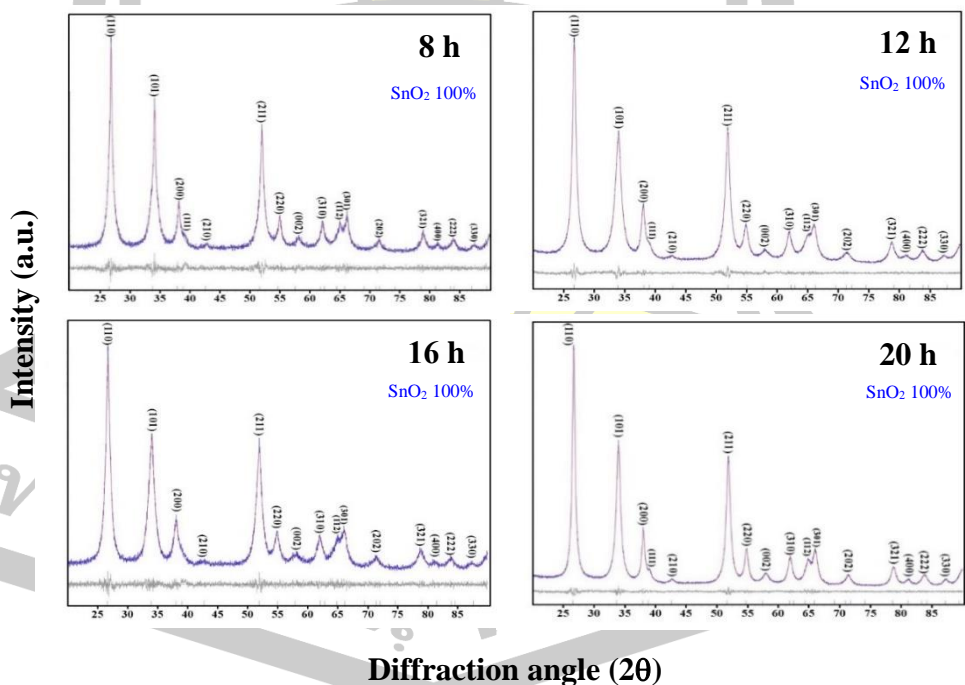
จะได้ผงตัวอย่าง  $\text{SnO}_2$



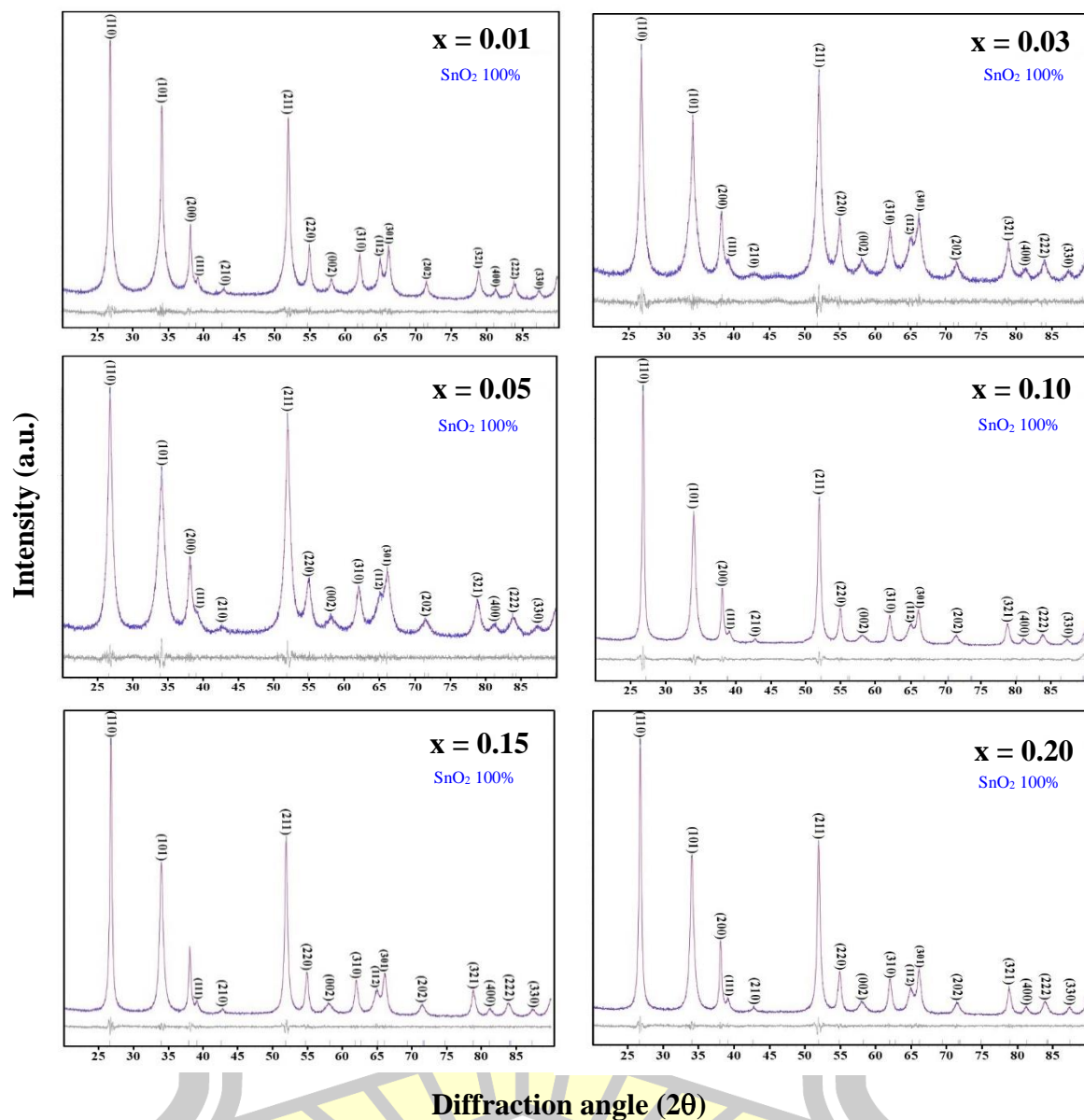




ภาคผนวก ข.1 ผลการวิเคราะห์ Rietveld refinement ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ อุณหภูมิ 160 °C - 220 °C เป็นเวลา 24 h

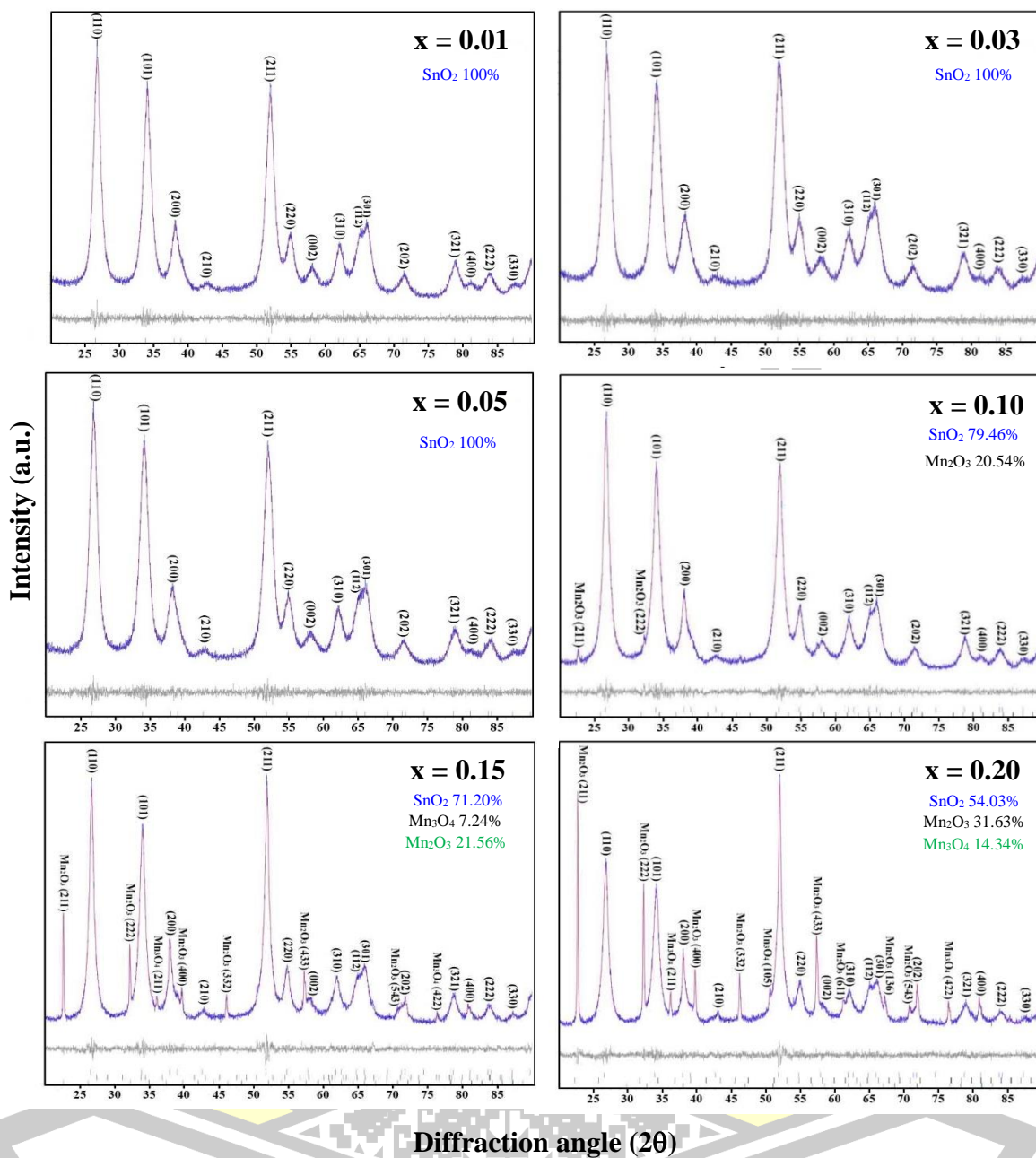


ภาคผนวก ข.2 ผลการวิเคราะห์ Rietveld refinement ของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h - 20 h

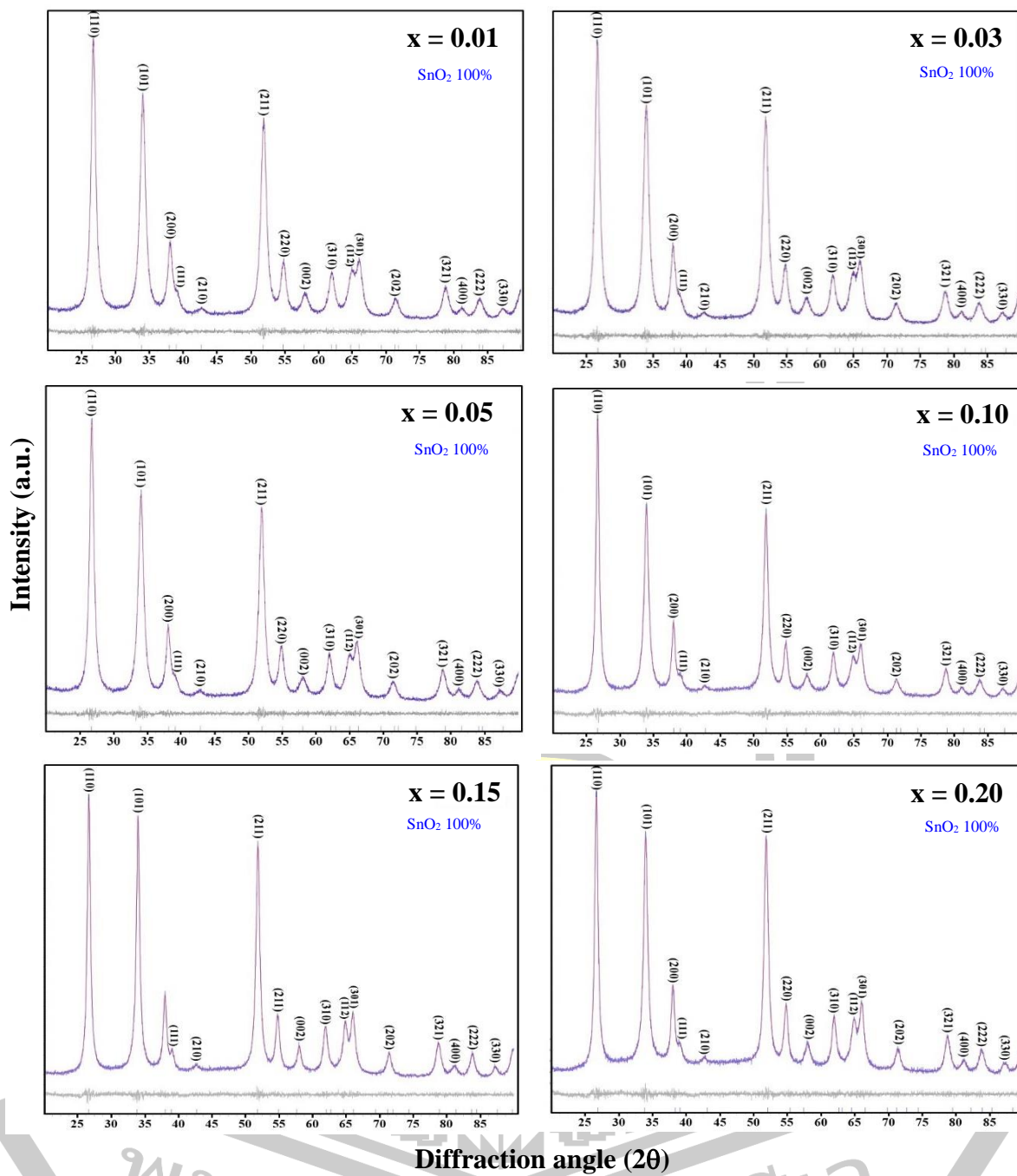


ภาคผนวก ข.3 ผลการวิเคราะห์ Rietveld refinement ของอนุภาคนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ที่  $x = 0.01 - 0.20$  สังเคราะห์อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h

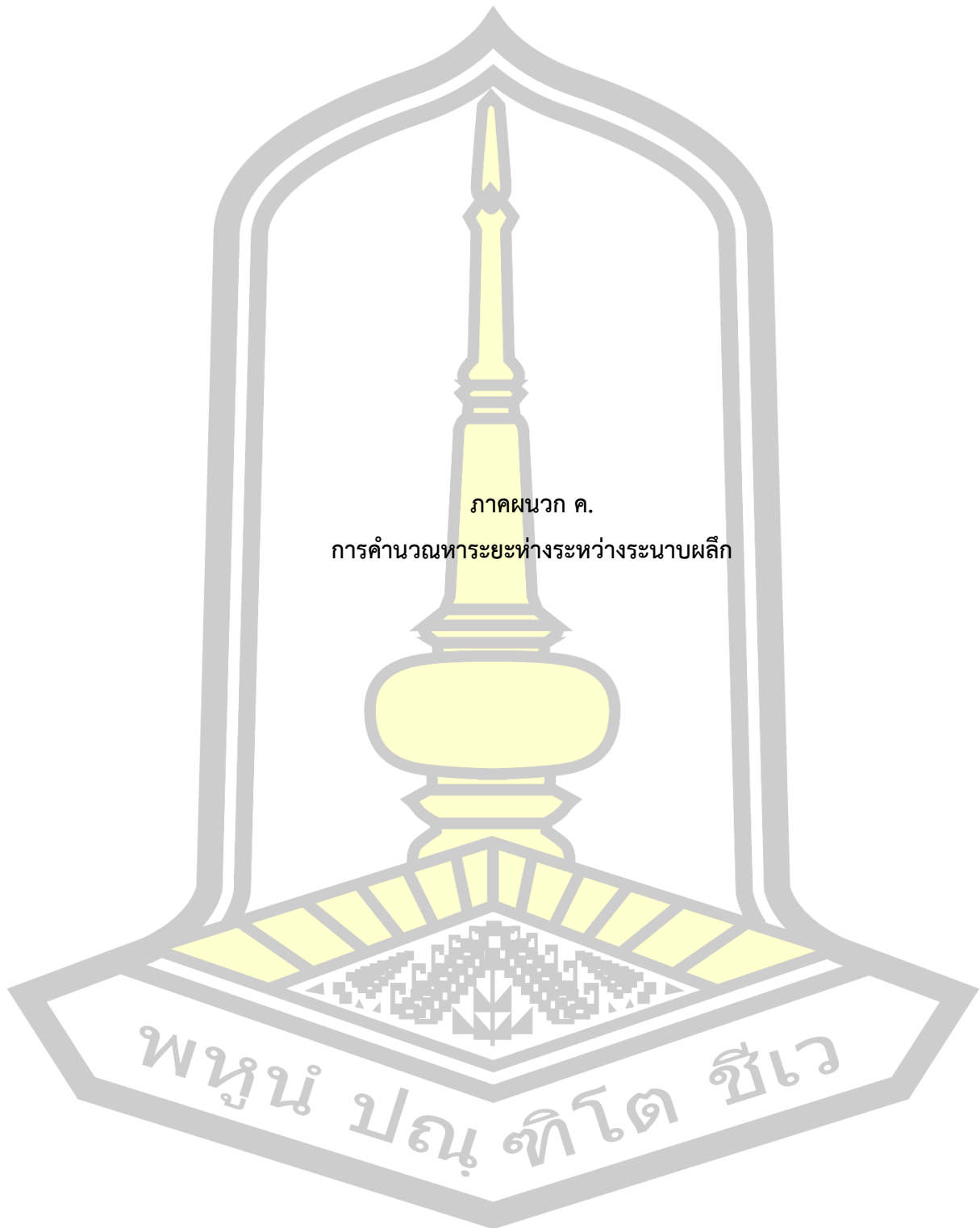
พหุบัณฑิต ชีวะ



ภาคผนวก ข.4 ผลการวิเคราะห์ Rietveld refinement ของอนุภาคนาโน Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ที่ x = 0.01 – 0.20 สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h



ภาคผนวก ข.5 ผลการวิเคราะห์ Rietveld refinement ของอนุภาคนาโน  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$  ที่  $x = 0.01 - 0.20$  สังเคราะห์อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 h



ภาคผนวก ค.  
การคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

พหุคูณ ปณฺ ทิโต ชีเว

ตารางที่ ค.1 ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่มีภายในโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 24 h

ตัวอย่าง	ลำดับวง	รัศมี	d(ทดลอง)	d(มาตรฐาน)	hkl
SnO <sub>2</sub> 160 °C, 24 h	1	228.5191	0.334405	0.3351	110
	2	284.2273	0.268862	0.2644	101
	3	330.7585	0.231039	0.2309	111
	4	427.9857	0.178553	0.1765	211
	5	541.7519	0.141057	0.1415	301

ตารางที่ ค.2 ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่มีภายในโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 24 h

ตัวอย่าง	ลำดับวง	รัศมี	d(ทดลอง)	d(มาตรฐาน)	hkl
SnO <sub>2</sub> 180 C, 24 h	1	227.7538	0.335529	0.3351	110
	2	287.496	0.265805	0.2644	101
	3	327.7402	0.233166	0.2369	200
	4	430.2448	0.177615	0.1765	211
	5	477.5044	0.160036	0.1593	002
	6	533.2514	0.143306	0.1439	112

ตารางที่ ค.3 ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่มีภายในโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 24 h

ตัวอย่าง	ลำดับวง	รัศมี	d(ทดลอง)	d(มาตรฐาน)	hkl
SnO <sub>2</sub> 200 °C, 24 h	1	220.7287	0.343438	0.3351	110
	2	278.7245	0.271977	0.2644	101
	3	319.2416	0.237458	0.2309	200
	4	429.2582	0.176599	0.1765	211
	5	526.7319	0.143919	0.1439	112

ตารางที่ ค.4 ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่มีภายในโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 220 °C เป็นเวลา 24 h

ตัวอย่าง	ลำดับวง	รัศมี	d(ทดลอง)	d(มาตรฐาน)	hkl
SnO <sub>2</sub> 220 °C, 24 h	1	226.0141	0.338112	0.3351	110
	2	290.2096	0.26332	0.2644	101
	3	329.479	0.231936	0.2309	200
	4	429.471	0.177935	0.1765	211
	5	458.5084	0.166667	0.1675	220
	6	487.0103	0.156912	0.1593	002
	7	532.0161	0.143639	0.1439	112

ตารางที่ ค.5 ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่มีภายในโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 h

ตัวอย่าง	ลำดับวง	รัศมี	d(ทดลอง)	d(มาตรฐาน)	hkl
SnO <sub>2</sub> 200 °C, 8 h	1	231.5	0.330099	0.3351	110
	2	290.7586	0.262823	0.2644	101
	3	320.2739	0.238602	0.2309	111
	4	422.2491	0.180978	0.1765	211
	5	456.2449	0.167493	0.1675	220
	6	538.7559	0.141842	0.1415	301

ตารางที่ ค.6 ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่มีภายในโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h

ตัวอย่าง	ลำดับวง	รัศมี	d(ทดลอง)	d(มาตรฐาน)	hkl
SnO <sub>2</sub> 200 °C, 12 h	1	215.4857	0.354631	0.3351	110
	2	274.5094	0.27838	0.2644	101
	3	308.0103	0.248102	0.1369	200
	4	405.7563	0.188335	1.765	211
	5	507.4888	0.150581	0.1498	310



ตารางที่ ค.7 ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่มีภายในโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 16 h

ตัวอย่าง	ลำดับวง	รัศมี	d(ทดลอง)	d(มาตรฐาน)	hkl
SnO <sub>2</sub> 200 °C, 16 h	1	227.9996	0.335167	0.3351	110
	2	289.7694	0.26372	0.2644	101
	3	326.502	0.234051	0.2369	200
	4	429.9969	0.177718	0.1765	211
	5	465.5084	0.16416	0.1675	220
	6	532.011	0.14364	0.1439	112

ตารางที่ ค.8 ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่มีภายในโครงสร้างนาโน SnO<sub>2</sub> สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 20 h

ตัวอย่าง	ลำดับวง	รัศมี	d(ทดลอง)	d(มาตรฐาน)	hkl
SnO <sub>2</sub> 200 °C, 20 h	1	232.0075	0.329377	0.3351	110
	2	291.0168	0.26259	0.2644	101
	3	329.479	0.231936	0.2309	111
	4	430.7564	0.177404	0.1765	211
	5	464.4884	0.164521	0.1675	220
	6	536.9923	0.142307	0.1439	112



ตารางที่ ค.9 ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่มีภายในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_2$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h

ตัวอย่าง	ลำดับวง	รัศมี	d(ทดลอง)	d(มาตรฐาน)	hkl
$\text{Sn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_2$	1	221.964	0.344281	0.3351	110
	2	280.9981	0.271952	0.2644	101
	3	317.0364	0.241039	0.2369	200
	4	349.2475	0.218808	0.212	210
	5	420.9955	0.181517	0.1765	211
	6	454.0138	0.168316	0.1675	220
	7	495.6873	0.154166	0.1498	310
	8	528.5023	0.144594	0.1439	112

ตารางที่ ค.10 ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่มีภายในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h

ตัวอย่าง	ลำดับวง	รัศมี	d(ทดลอง)	d(มาตรฐาน)	hkl
$\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$	1	221.5283	0.344958	0.3351	110
	2	276.4995	0.276377	0.2644	101
	3	319.7527	0.238991	0.2369	200
	4	356.516	0.214347	0.212	210
	5	421.4946	0.181302	0.1765	211
	6	449.9956	0.169819	0.1675	220
	7	473.5097	0.161386	0.1593	002
	8	500.9813	0.152537	0.1498	310
	9	528.5023	0.144594	0.1439	112

ตารางที่ ค.11 ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่มีภายในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h

ตัวอย่าง	ลำดับวง	รัศมี	d(ทดลอง)	d(มาตรฐาน)	hkl
$\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$	1	225.4903	0.338897	0.3351	110
	2	287.0145	0.266251	0.2644	101
	3	323.5031	0.23622	0.2369	200
	4	350.0031	0.218335	0.212	210
	5	421.0064	0.181513	0.1765	211
	6	444.0054	0.172111	0.1675	220
	7	500.5087	0.152681	0.1498	310
	8	529.0137	0.144454	0.1439	112

ตารางที่ ค.12 ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่มีภายในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h

ตัวอย่าง	ลำดับวง	รัศมี	d(ทดลอง)	d(มาตรฐาน)	hkl
$\text{Sn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	1	229.7298	0.332643	0.3351	110
	2	290.2326	0.263299	0.2644	101
	3	325.9922	0.234417	0.2369	200
	4	363.9924	0.209944	0.2120	210
	5	431.4988	0.177099	0.1765	211
	6	461.4909	0.165589	0.1675	220
	7	485.2483	0.157482	0.1593	002
	8	506.7566	0.150798	0.1498	310
	9	535.0061	0.142836	0.1439	112

ตารางที่ ค.13 ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่มีภายในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h

ตัวอย่าง	ลำดับวง	รัศมี	d(ทดลอง)	d(มาตรฐาน)	hkl
$\text{Sn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$	1	225.7562	0.338498	0.3351	110
	2	284.511	0.268594	0.2644	101
	3	321.5034	0.23769	0.2369	200
	4	421.014	0.181509	0.1765	211
	5	450.7405	0.169539	0.1675	220
	6	501.0051	0.152529	0.1498	310
	7	527.0111	0.145003	0.1439	112

ตารางที่ ค.15 ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่มีภายในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_2$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h

ตัวอย่าง	ลำดับวง	รัศมี	d(ทดลอง)	d(มาตรฐาน)	hkl
$\text{Sn}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_2$	1	221.0126	0.345763	0.3351	110
	2	281.2597	0.271699	0.2644	101
	3	322.0253	0.237304	0.2369	200
	4	419.0072	0.182379	0.1765	211
	5	446.0125	0.171336	0.1675	220
	6	474.4938	0.161052	0.1593	002
	7	503.0066	0.151922	0.1498	310
	8	525.5086	0.145417	0.1439	112

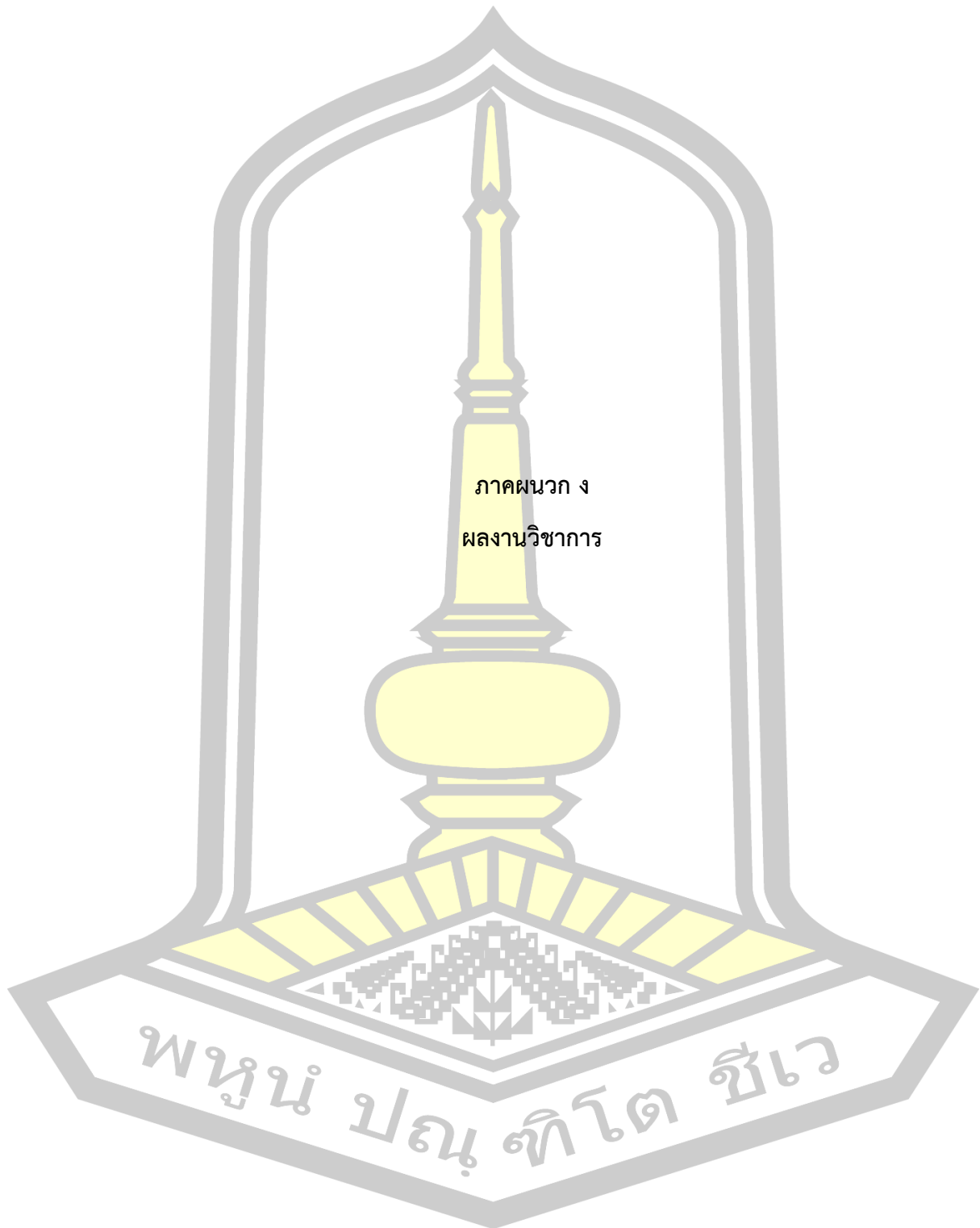
ตารางที่ ค.16 ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่มีภายในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{0.97}\text{Mo}_{0.03}\text{O}_2$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h

ตัวอย่าง	ลำดับวง	รัศมี	d <sub>(ทดลอง)</sub>	d <sub>(มาตรฐาน)</sub>	hkl
$\text{Sn}_{0.97}\text{Mo}_{0.03}\text{O}_2$	1	221.9869	0.344246	0.3351	110
	2	285.0179	0.268116	0.2644	101
	3	317.7314	0.240511	0.2369	200
	4	419.5071	0.182161	0.1765	211
	5	447.013	0.170953	0.1675	220
	6	497.5093	0.153601	0.1498	310
	7	529.9584	0.144196	0.1439	112

ตารางที่ ค.17 ผลการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเพื่อระบุโครงสร้างเฟสที่มีภายในโครงสร้างนาโน  $\text{Sn}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_2$  สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 h

ตัวอย่าง	ลำดับวง	รัศมี	d <sub>(ทดลอง)</sub>	d <sub>(มาตรฐาน)</sub>	hkl
$\text{Sn}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_2$	1	228.0192	0.335139	0.3351	110
	2	286.0213	0.267176	0.2644	101
	3	323.5105	0.236215	0.2369	200
	4	419.7517	0.182055	0.1765	211
	5	445.5115	0.171529	0.1675	220
	6	492.5194	0.155157	0.1593	002
	7	517.9998	0.147525	0.1498	310

พหุ ประถมศึกษา



การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของผงผลึกนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล  
**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SnO<sub>2</sub> NANOCRYSTALLINE POWDER BY  
 HYDROTHERMAL METHOD**

เอกพล วิทยายงค์<sup>1</sup>, ขวัญฤทัย วงศาพรอม<sup>1\*</sup>  
**Akekapol Winyayong<sup>1</sup>, Kwanruthai Wongsaprom<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>หน่วยวิจัยวัสดุศาสตร์เชิงฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม จังหวัดมหาสารคาม 44150

<sup>1</sup>Physical Materials Science Unit Research, Department of Physics, Faculty of Science, Mahasarakham University, Mahasarakham 44150, Thailand.

\*Corresponding author, E-mail: [Wkwanruthai@gmail.com](mailto:Wkwanruthai@gmail.com)

#### บทคัดย่อ

งานนี้ได้รายงานกระบวนการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของผงผลึกนาโนทินออกไซด์ (SnO<sub>2</sub>) เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและได้ศึกษาสมบัติต่าง ๆ เช่น เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-vis) ผลการศึกษาโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD พบว่า SnO<sub>2</sub> มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (tetragonal) และมีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 5.2-7.4 นาโนเมตร จากภาพถ่าย TEM และ HR-TEM (ภาพถ่ายกำลังขยายสูงด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน) แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างมีรูปร่างทรงกลมขนาดเล็ก ประมาณ 5.58±0.97 ถึง 7.82±1.32 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวดี จากการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่บริเวณที่เลือกไว้ (SAED) ยืนยันว่าเป็นโครงสร้างเตตระโกนอล โดยไม่พบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นในโครงสร้าง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD สมบัติทางแสงของตัวอย่างวิเคราะห์ด้วยสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในช่วงแสงยูวีถึงแสงที่ตามองเห็นและค่าช่องว่างพลังงานของตัวอย่างอยู่ในช่วง 3.71-3.78 eV ผลดังกล่าวนี้ชี้ให้เห็นว่าอุณหภูมิของการให้ความร้อนในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมีบทบาทสำคัญต่อการควบคุมขนาดของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub> ซึ่งขนาดของตัวอย่างส่งผลอย่างมีนัยต่อค่าช่องว่างพลังงานของอนุภาคนาโน SnO<sub>2</sub>

**คำสำคัญ :** ทินออกไซด์, วิธีไฮโดรเทอร์มอล, ผงผลึกนาโน, การสังเคราะห์, โครงสร้างเตตระโกนอล

#### Abstract

This work reports the synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide (SnO<sub>2</sub>) powders prepared by a hydrothermal method. The study has been carried out using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and UV-vis spectroscopy (UV-vis) techniques. The crystal structure of the samples was studied by X-ray diffraction. The XRD results confirmed the formation of a tetragonal SnO<sub>2</sub> structure. The crystalline size of the samples were about 5.2-7.4 nm as evaluated by the XRD data. The TEM and HR-TEM (high-resolution transmission electron microscopy) images show that the samples

ภาคผนวก ง.1 บทความวิจัยในวารสารมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี



หนังสือตอบรับผลงานทางวิชาการ  
วารสารมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ (สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี)

ข้าพเจ้า ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ทันตแพทย์หญิงณปภา เอี่ยมจิรกุล บรรณาธิการ วารสารมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ สถานที่ติดต่อ สถาบันยุทธศาสตร์ทางปัญญาและวิจัย มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ 114 สุขุมวิท 23 ถนนสุขุมวิท เขตวัฒนา กรุงเทพฯ 10110 โทรศัพท์ 02-649-5000 ต่อ 11014

ขอรับรองว่า นายเอกพล วิญญาสงค์ มีบทความทางวิชาการ เรื่อง “การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของผงผลึกนาโน SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล” ได้ผ่านเกณฑ์การประเมินคุณภาพทางวิชาการจากผู้ทรงคุณวุฒิ (Peer Review) และบรรณาธิการอนุมัติให้ตีพิมพ์ลงวารสารมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ (สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี) ปีที่ 11 ฉบับที่ 21 ประจำเดือนมกราคม ถึง เดือนมิถุนายน พ.ศ. 2562

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ทันตแพทย์หญิงณปภา เอี่ยมจิรกุล)

บรรณาธิการ

วารสารมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

วันที่ 1 พฤศจิกายน 2561

ภาคผนวก ง.2 หนังสือตอบรับตีพิมพ์ในวารสารมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี





ที่ ศธ ๐๕๓๐.๔(๑)/ว.๒๗๑

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม  
ต.ขามเรียง อ.กันทรวิชัย จ.มหาสารคาม ๔๔๑๕๐

๓๐ เมษายน พ.ศ. ๒๕๖๑

เรื่อง ตอบรับบทความวิจัยเพื่อนำเสนอในการประชุมวิชาการระดับชาติ “วิทยาศาสตร์วิจัย” ครั้งที่ ๑๐

เรียน คุณเอกพล วิญญายงค์ และคุณขวัญฤทัย วงศาพรม

ตามที่ท่านได้ให้ความสนใจเข้าร่วมการประชุมวิชาการระดับชาติ “วิทยาศาสตร์วิจัย” ครั้งที่ ๑๐ ในวันที่ ๒๔ - ๒๕ พฤษภาคม ๒๕๖๑ ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม และได้ส่งบทความวิจัยเพื่อพิจารณานำเสนอในการประชุมวิชาการฯ เรื่อง Synthesis and characterization of SnO<sub>2</sub> nanocrystalline powders by hydrothermal method

ในการนี้ฝ่ายติดตามและตรวจสอบผลงานวิจัย ขอเรียนแจ้งบทความดังกล่าวเข้าร่วมการประชุมวิชาการฯ นำเสนอแบบบรรยายในกลุ่มสาขาฟิสิกส์

จึงเรียนมาเพื่อโปรดทราบและขอขอบคุณที่ส่งผลงานเข้าร่วมนำเสนอในการประชุมวิชาการฯ ทั้งนี้ หวังเป็นอย่างยิ่งว่าจะได้เห็นงานของท่านในการประชุมวิชาการฯ

ขอแสดงความนับถือ

(ศาสตราจารย์ ปรีชา ประเทพา)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการ

ผู้รักษาราชการแทนคณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
ประธานกรรมการจัดงานประชุมวิชาการระดับชาติ  
“วิทยาศาสตร์วิจัย” ครั้งที่ ๑๐

ฝ่ายติดตามและตรวจสอบผลงานวิจัย  
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม  
โทรศัพท์ ๐ ๔๓๗๕ ๔๒๔๘ โทรสาร ๐ ๔๓๗๕ ๔๒๔๘

**ภาคผนวก ง.3** หนังสือตอบรับการนำเสนอผลงานในรูปแบบบรรยาย ในงานประชุมวิชาการ  
ระดับชาติ “วิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ 10” ณ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นายเอกพล วิญญาสงค์
วันเกิด	12 พฤษภาคม 2536
สถานที่เกิด	อำเภอเมือง จังหวัดชัยภูมิ
สถานที่อยู่ปัจจุบัน	34 หมู่ 12 ตำบลนาฝาย อำเภอเมือง จังหวัดชัยภูมิ 36000
ประวัติการศึกษา	พ.ศ. 2550 จบการศึกษามัธยมศึกษาตอนต้นที่โรงเรียนเมืองพญาแลวิทยา อำเภอเมือง จังหวัดชัยภูมิ พ.ศ. 2553 จบการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายที่โรงเรียนเมืองพญา แลวิทยา อำเภอเมือง จังหวัดชัยภูมิ พ.ศ. 2558 จบการศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (วท.บ.) สาขาวิชาฟิสิกส์ ที่มหาวิทยาลัยมหาสารคาม พ.ศ. 2562 จบการศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วท.ม.) สาขาวิชาฟิสิกส์ ที่มหาวิทยาลัยมหาสารคาม
ทุนวิจัย	ทุนอุดหนุนงานวิจัยสำหรับนิสิตระดับบัณฑิตศึกษา (ปริญญาโท)
ผลงานวิจัย	เอกพล วิญญาสงค์, ชวัลฤทัย วงศาพรม "การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติ ของผงผลึกนาโน SnO <sub>2</sub> ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล". วารสารมหาวิทยาลัย ศรีนครินทรวิโรฒ สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

พูน ปณ ทิโต ชีเว