

สัญญาเลขที่
MRG6080262



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงสร้าง สมบัติทางเคมีไฟฟ้า และทางแม่เหล็กของ
โครงสร้างนาโนออกไซด์เจือแม่เหล็กกลุ่มทินออกไซด์

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ขวัญฤทัย วงศาพรม

เมษายน 2562 ที่เสร็จโครงการ

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG6080262

ชื่อโครงการ: โครงสร้าง สมบัติทางเคมีไฟฟ้า และทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโนออกไซด์
เจือแม่เหล็กกลุ่มทินออกไซด์

ชื่อนักวิจัย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขวัญฤทัย วงศาพรม

สถาบัน ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

ตำบลขามเรียง อำเภอกันทรวิชัย จังหวัดมหาสารคาม รหัสไปรษณีย์ 44150

โทรศัพท์ 043-754379

อีเมล: wkwanruthai@gmail.com

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

บทคัดย่อ: โครงสร้างนาโน SnO_2 และ SnO_2 เจือด้วย Mn, Cr, Mo และ V สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและวิธีอิเล็กโตรสปินนิง สำหรับการตรวจสอบโครงสร้าง องค์ประกอบของธาตุทางเคมี และลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวอย่างตรวจสอบด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD), Reitveld refinement, energy dispersive spectroscopy (EDS), field emission scanning electron microscopy (FESEM), และ transmission electron microscopy (TEM) สมบัติทางแม่เหล็กตรวจสอบด้วยเทคนิค vibrating sample magnetometer (VSM) สมบัติทางเคมีไฟฟ้าตรวจสอบด้วยการวัดเส้นโค้ง CV และ GDC สถานะออกซิเดชันของตัวอย่างตรวจสอบด้วยเทคนิค XANES จากการตรวจสอบโครงสร้างพบว่าตัวอย่าง SnO_2 มีเฟสเดียวของโครงสร้างเตตระโกนอล อย่างไรก็ตามเมื่อ SnO_2 เจือด้วย V และ Mn แสดงให้เห็นถึงการมีเฟสปลอมปนของวานาเดียมออกไซด์และแมงกานีสออกไซด์ในโครงสร้าง ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ Rietveld refinement ซึ่งเห็นถึงการเปลี่ยนแปลงในค่าคงที่แลตทิซ เนื่องมาจากการเข้าไปรวมตัวของไอออนสารเจือในแลตทิซ SnO_2 จากการศึกษาภาพถ่าย TEM และ HR-TEM แสดงให้เห็น

ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวอย่างที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 – 13 นาโนเมตร จากการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กพบว่าตัวอย่าง SnO_2 เจือด้วย Cr แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กเฟอร์โร ที่อุณหภูมิห้องมีค่าแมกนีไทเซชันสูงถึง 7.069 memu/g ที่สนามแม่เหล็กภายนอก 15 kOe สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของ SnO_2 และ SnO_2 ที่ถูกเจือตรวจสอบในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 โมลาร์ จากการวัดเส้นโค้ง CV แสดงให้เห็นถึงการมีพฤติกรรมเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ นอกจากนี้ค่าความจุประจุไฟฟ้าของตัวอย่างมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นสารเจือเพิ่มมากขึ้น จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า SnO_2 และ SnO_2 ถูกเจือมีศักยภาพสำหรับการนำไปใช้งานในตัวเก็บประจุยิ่งยวด

คำสำคัญ: ทिनออกไซด์, โครงสร้างนาโนออกไซด์, ตัวเก็บประจุยิ่งยวด, พฤติกรรมแม่เหล็กเฟอร์โร

Abstract

Project Code: MRG6080262

Project Title: Structural, electrochemical and magnetic properties of dilute magnetic oxide nanostructures based on SnO_2

Investigator: Assist. Prof. Dr. Kwanruthai Wongsaprom

E-mail Address: wkwanruthai@gmail.com

Project Period: 2 years

Abstract: Nanostructures of SnO_2 and SnO_2 doped with Mn, Cr, Mo and V were synthesized by hydrothermal and electrospinning methods. The structure, elemental composition, and morphology of the samples were investigated by X-ray diffraction (XRD), Reitveld refinement, energy dispersive spectroscopy (EDS), field emission scanning electron microscopy (FESEM), and transmission electron microscopy (TEM). The magnetic properties were characterized by vibrating sample magnetometer (VSM). The electrochemical properties were investigated by CV and GDC curves. The oxidation state of the sample was characterized by XANES. The SnO_2 sample revealed the single phase of tetragonal structure. The SnO_2 doped with V and Mn showed the secondary phases of Vanadium and Manganese oxide respectively. The Rietveld refinement analysis revealed the change in lattice parameter due to incorporation of dopant ion into host SnO_2 lattice. TEM and HR-TEM images reveal the morphology of samples with the average diameter around 5 - 13 nm. The samples of Cr-doped SnO_2 exhibited ferromagnetic behavior at room temperature with the highest magnetization value of 7.069 memu/g at 15 kOe. Electrochemical properties of SnO_2 and doped SnO_2 were determined in 6M KOH solution. The CV curve show that the pseudocapacitor behavior in samples. The specific

capacitance (C_s) of samples increase with the increase of the concentration of dopant. These results indicate that the SnO_2 and doped SnO_2 samples are potential for supercapacitor application.

Keywords : Tin oxide, oxide nanostructure, supercapacitor, ferromagnetic behavior

Executive Summary

Project Title: Structural, electrochemical and magnetic properties of dilute magnetic oxide nanostructures based on SnO₂

1. The research problem and its significance

Tin oxide (SnO₂) is an important n-type semiconductor oxide with a wide band gap of about 3.6-4.0 eV. It has interesting properties such as high electrical conductance, high transparency to visible light and strong interactions between certain poisonous gas molecules and its surfaces. These properties make SnO₂ an interesting material for a variety of applications, including transparent electrodes, liquid crystal displays, solar cells and lithium ion batteries. Recently, investigations on the preparation of SnO₂ nanostructures with various forms such as nanofibers, nanowires and nanoparticles have been widely emphasized to extend their technological applications. Additionally, reports on 3d-cation doped SnO₂ have shown ferromagnetism at room-temperature. The first report of high-temperature ferromagnetism in Co-doped SnO₂ thin films was studied by Ogale et al. with the observation of a Curie temperature ~ 650 K. For TM dopant other than V and Co like Mn, Fe, Cr or Ni has also been observed by Coey et al.. However, many studies reported on 3d-cation doped SnO₂ in form of thin films whereas device miniaturization has made it also important to manipulate ferromagnetism on nanostructure of dilute magnetic oxide because it can combine the properties of spin-based electronics and nanostructures. In form of nanoscale, this material was prepared to demonstrate more interesting magnetic properties. For 3d-cation dopant other than Fe like Co, V, Cr or Ni has also been observed. The ferromagnetic exchange mechanism in 3d-cation doped SnO₂ nanostructures may be explained by F-center exchange as on defect mediated mechanism, especially oxygen vacancies. The oxygen vacancies have been proposed to play an important role in the origin of ferromagnetism of SnO₂ dilute magnetic oxide. However, many reports indicate that the ferromagnetism may come from magnetic clusters or from secondary magnetic phases. These mechanisms are far from being understood. Therefore, the exact mechanism of ferromagnetism is interesting in this system and a unified framework of this explaining is needed. Most recently, SnO₂-based materials have become one of the most promising candidates as a new anode for Li-ion batteries because SnO₂-based materials has many intriguing characteristics such as natural abundance, low cost and high theoretical capacity of 782 mAhg⁻¹. Therefore, it is of great interest to

investigate the magnetic and electrochemical properties in nanostructures of SnO₂-based materials as it can be make them promising materials for various device applications.

2. Objectives

The objectives of this research are

- To synthesize and characterize the nanostructures of doped SnO₂ and undoped SnO₂ prepare by hydrothermal and electrospinning methods.
- To investigate the effects of dopant concentration and dopant type on the structural, electrochemical and magnetic properties of SnO₂ nanostructures.
- To investigate the possibility of improving the room-temperature ferromagnetism and electrochemical properties of doped SnO₂ and undoped SnO₂

3. Methodology

In this research, undoped SnO₂ and 3d-cation-doped SnO₂ such as V, Cr and Mn ions will be synthesized by hydrothermal method. Hydrothermal synthesis can be defined as a method of synthesis of single crystals which depends on the solubility of minerals in hot water under high pressure. The crystal growth is performed in an apparatus consisting of steel pressure vessel called autoclave, in which a nutrient is supplied along with water. A gradient of temperature is maintained at opposite ends of the growth chamber so that the hotter end dissolves the nutrient and the cooler end causes seeds to take additional growth. Possible advantages of the hydrothermal method over other types of crystal growth include the ability to create crystalline phases which are not stable at the melting point. Also, materials which have a high vapor pressure near their melting points can also be grown by the hydrothermal method. This method is also one of the most recognized methods due to its several advantages and can be used to give high product purity and homogeneity, crystal symmetry, metastable compounds with unique properties, narrow particle size distributions, a lower sintering temperature, a wide range of chemical compositions, single-step processes, dense sintered powders, sub-micron to nanoparticles with a narrow size distribution using simple equipment, lower energy requirements, fast reaction times, lowest residence time, as well as for the growth of crystals with polymorphic modifications, the growth of crystals with low to ultra-low solubility, and a host of other applications.

In the preparation of undoped SnO₂ and TM-doped SnO₂ as the same procedures, one gram of SnCl₂·2H₂O will be mixed with 15 ml of de-ionized water and 5 ml of ethanol at room temperature until a homogeneous solution is obtained. The homogeneous solution is then transferred into a Teflon-

lined stainless steel autoclave of 50 ml capacity and prepared at 180 °C for 12-48 h. After the autoclave was cooled naturally to room temperature, the precipitate is collected and washed several times with distilled water. The final product is then dried 6 h in vacuum at 70°C. The sample preparation of hydrothermal method and characterization are shown in Figure 1.

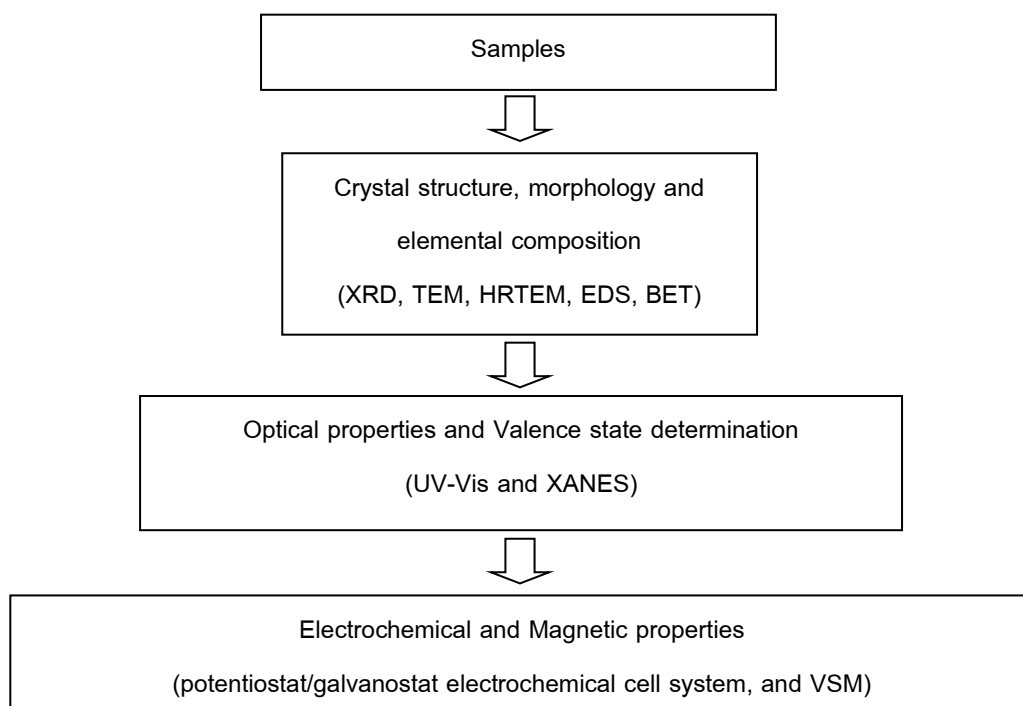


Figure 1 A schematic view of the experimental procedures.

4. Schedule for the entire project

	Procedures /year	1 st				2 nd			
		month		1-6 (6)	7-12 (6)	13-18 (6)	19-24 (6)		
1	To synthesize the undoped and doped SnO ₂ by hydrothermal method.								
2	To characterize the structural, morphological and optical properties of the samples.								
3	To investigate the effects of dopant concentration, dopant type on magnetic properties of the samples.								
4	To investigate the charge-discharge properties of the samples.								
5	To study the effect of oxygen vacancies and defect on structural, optical, electrochemical and magnetic properties of the samples.								
6	the research of Discussions and conclusion								
7	research publication								

5. Publications in international journals

- Title: Effect of 3d-cation concentration on magnetic properties of SnO₂ nanoparticles and their electrochemical properties

Journal: Electrochimica Acta, impact factor 2015: 4.803

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ	ก
ABSTRACT	ค
EXECUTIVE SUMMARY	จ
สารบัญ	ญ
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....	ช
บทที่ 1.....	1
บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	4
บทที่ 2.....	5
วิธีดำเนินการวิจัย.....	5
2.1 สารเคมีที่ใช้สังเคราะห์โครงสร้างนาโน SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) และเส้นใยนาโน SnO_2	5
2.2 ขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างนาโน SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ และเส้นใยนาโน SnO_2	6
2.3 เทคนิคที่ใช้ในวิเคราะห์ ตรวจสอบ ลักษณะโครงสร้างและสัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง สมบัติแม่เหล็ก และสมบัติเคมีไฟฟ้า	11
บทที่ 3.....	20
ผลการวิจัยและอภิปราย	20
3.1 ผลการศึกษาโครงสร้าง ลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง แม่เหล็ก และเคมีไฟฟ้าของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo)	20
3.1.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$	20
3.1.2 ผลการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$	32
3.1.3 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$...	41
3.1.4 ผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$...	45
3.1.5 ผลการศึกษาสมบัติทางแสงของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$	51

3.1.6 การตรวจสอบสถานะของเลขออกซิเดชันของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$	61
3.1.7 สมบัติทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$	69
3.1.8 สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$	75
3.1.9 การตรวจสอบบริเวณพื้นผิวสัมผัสและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$	98
3.2 ผลการศึกษาโครงสร้าง ลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง แม่เหล็ก และเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน SnO_2 สังเคราะห์ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง	101
3.2.1 ผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTA.....	101
3.2.2. ผลการตรวจสอบโครงสร้างของเส้นใยนาโน SnO_2	102
3.2.3. การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา รูปร่าง และองค์ประกอบของเส้นใยนาโน SnO_2	104
3.2.4. การวิเคราะห์องค์ประกอบของเส้นใยนาโน SnO_2	107
3.2.5. การตรวจสอบพื้นที่และหมู่ฟังก์ชันของเส้นใยนาโน SnO_2	109
3.2.6. การตรวจสอบสมบัติทางแสงของเส้นใยนาโน SnO_2	110
3.2.7. การตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็กของเส้นใยนาโน SnO_2	113
3.2.8. การตรวจสอบสถานะออกซิเดชันของเส้นใยนาโน SnO_2	115
3.2.9. การตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน SnO_2	115
บทที่ 4.....	121
สรุปผล และข้อเสนอแนะ	121
4.1 สรุปผลการทดลอง.....	121
4.2 ข้อเสนอแนะ.....	125
บรรณานุกรม	126

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 แสดงชนิดสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo).....	5
ตารางที่ 3.1 แสดงค่าขนาดผลึก (D), ค่าคงที่แลตทิซ a และ c , ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ (V), ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (c/a), ความหนาแน่นของผลึก (ρ), ค่าพารามิเตอร์รีเวลด์ (R_{wp}, R_p, GOF) ของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	25
ตารางที่ 3.2 แสดงค่าขนาดผลึก (D), ค่าคงที่แลตทิซ a และ c , ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ (V), ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (c/a), ความหนาแน่นของผลึก (ρ), ค่าพารามิเตอร์รีเวลด์ (R_{wp}, R_p, GOF) ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	31
ตารางที่ 3.3 แสดงค่าขนาดผลึก (D), ค่าคงที่แลตทิซ a และ c , ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ (V), ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (c/a), ความหนาแน่นของผลึก (ρ), ค่าพารามิเตอร์รีเวลด์ (R_{wp}, R_p, GOF) ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}$ และ Mo) สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	32
ตารางที่ 3.4 สรุปเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่างกัน อุณหภูมิ เวลา ขนาดผลึก รูปทรง และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของโครงสร้างนาโน SnO_2	37
ตารางที่ 3.5 สรุปขนาดผลึก และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$	40
ตารางที่ 3.6 สรุปขนาดผลึก และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}$ และ Mo)	41
ตารางที่ 3.7 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก ร้อยละโดยอะตอม และอัตราส่วนของธาตุ O และ Sn.....	43
ตารางที่ 3.8 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก ร้อยละโดยอะตอม และอัตราส่วนของธาตุ Sn, O และสารเจือ (Cr, Mn และ Mo).....	45
ตารางที่ 3.9 ข้อมูล FT-IR จากสเปกตรัมที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของโครงสร้างนาโน SnO_2 และโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo).....	51
ตารางที่ 3.10 แสดง ขนาดผลึก ขอบการดูดกลืนแสง และขนาดช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่างกัน.....	54
ตารางที่ 3.11 สรุปขนาดผลึก ขอบการดูดกลืนแสงและขนาดช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง.....	60
ตารางที่ 3.12 สรุปขนาดผลึก ขอบการดูดกลืนแสงและขนาดช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}$ และ Mo) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง	61

ตารางที่ 3.13 แสดงข้อมูลโลหะ Sn ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge) ค่าพลังงานการดูดกลืนที่ขอบ (E_0) และสถานะออกซิเดชันของอะตอมในผลึกของโครงสร้างนาโน SnO_2 และสารประกอบ Sn ที่ใช้อ้างอิงสถานะออกซิเดชัน Sn foil, SnO (Sn^{2+}) และ SnO_2 (Sn^{4+})	65
ตารางที่ 3.14 แสดงข้อมูลโลหะ Cr และ Mn ที่ระดับชั้นพลังงาน K (K-edge) ค่าพลังงานการดูดกลืนที่ขอบ (E_0) และสถานะออกซิเดชันของอะตอมในผลึกของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr และ Mn) และสารประกอบ Cr และ Mn ที่ใช้อ้างอิงสถานะออกซิเดชัน	69
ตารางที่ 3.15 แสดงค่าความจุจำเพาะ (C_s) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ที่เตรียมด้วยอุณหภูมิและเวลาของกระบวนการวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง ในอัตราความหนาแน่นกระแสแตกต่าง	88
ตารางที่ 3.16 แสดงค่าความจุประจุไฟฟ้า (C_s) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr, Mn และ Mo) ที่เตรียมในอุณหภูมิ 200 °C นาน 24 ชั่วโมง ในอัตราความหนาแน่นกระแสแตกต่าง	94
ตารางที่ 3.17 แสดงค่าความหนาแน่นพลังงาน (E) และค่าความหนาแน่นกำลัง (P) ของขั้วไฟฟ้า SnO_2 ที่อัตราการสแกนความหนาแน่นกระแส 1 A/g	97
ตารางที่ 3.18 แสดงค่าความหนาแน่นพลังงาน (E) และค่าความหนาแน่นกำลัง (P) ของขั้วไฟฟ้า $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr, Mn และ Mo) ที่อัตราการสแกนความหนาแน่นกระแส 1 A/g	98
ตารางที่ 3.19 พื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.05 - 0.20$)	101
ตารางที่ 3.20 แสดงลักษณะของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง	104
ตารางที่ 3.21 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก (Weigh %) ของธาตุ Sn O และ C	109
ตารางที่ 3.22 ค่าช่องว่างพลังงานของเส้นใยนาโน SnO_2	113
ตารางที่ 3.23 แสดงค่าความจุจำเพาะ (F/g) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ที่แสดงค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแส 0.25-10 A	118
ตารางที่ 3.24 แสดงค่าความจุจำเพาะของตัวอย่างที่เตรียมได้เทียบกับงานวิจัยอื่นๆ	118

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 1.1	กราฟเรโกเน่แสดงการเปรียบเทียบระหว่างความหนาแน่นพลังงานกับความหนาแน่นกำลัง	2
รูปที่ 2.1	แผนภาพขั้นตอนการเตรียมอนุภาคนาโน SnO_2 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	8
รูปที่ 2.2	แผนภาพขั้นตอนการเตรียมอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ที่ $x = 0.01 - 0.20$ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	9
รูปที่ 2.3	ขั้นตอนการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO_2 ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง	10
รูปที่ 2.4	ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แสดงตำแหน่งของ FWHM	11
รูปที่ 2.5	แสดงการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ	13
รูปที่ 2.6	ประเภทไอโซเทอมของการดูดซับของ IUPAC	14
รูปที่ 2.7	สเปกตรัมการดูดกลืนแสงรังสีเอกซ์ในชั้น K (K-edge absorption) ของอะตอมคอปเปอร์ (Cu metal)	16
รูปที่ 2.8	โครงสร้างหลักของเครื่องไวเบรตติง แซมเปิล แมกนีโตเมตรี [30]	17
รูปที่ 2.9	เซลล์ไฟฟ้าแบบสามขั้ว	18
รูปที่ 2.10	กราฟ CV ของอนุภาคนาโน SnO_2 วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 6 โมล	18
รูปที่ 2.11	กราฟ GDC การอัด – คายประจุไฟฟ้าของวัสดุในอุดมคติ	19
รูปที่ 3.1	รูปแบบ XRD ของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 -220 °C นาน 24 ชั่วโมง	22
รูปที่ 3.2	แสดงรูปแบบ XRD ของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 8-20 ชั่วโมง	23
รูปที่ 3.3	โครงสร้างผลึกเตตระโกนอลของโครงสร้างนาโน SnO_2 (space group $\text{P4}_2/\text{mmn}$) สร้างขึ้นจากซอฟต์แวร์ Vesta ที่ได้มาจากการวิเคราะห์ Rietveld refinement	24
รูปที่ 3.4	แสดงขนาดผลึกของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่รักษาอุณหภูมิความร้อนที่ 160 – 220 °C นาน 24 ชม และมีการรักษาความร้อนที่ 200 °C นาน 8-20 ชม	24
รูปที่ 3.5	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ เมื่อ * เป็นเฟส V_2O_3 , Δ เป็นเฟส VCl_2 , ∇ เป็นเฟสของ SnO และ $\blacklozenge$ เป็นเฟสของ SnV_3	27
รูปที่ 3.6	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง	28
รูปที่ 3.7	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง เมื่อ * เป็นเฟส Mn_2O_3 และ ∇ เป็นเฟส Mn_3O_4	29

รูปที่ 3.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200°C นาน 12 ชั่วโมง	30
รูปที่ 3.9 แสดงขนาดผลึกของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ที่ $x = 0.01 - 0.20$ สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	31
รูปที่ 3.10 ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $160-220^\circ\text{C}$ นาน 24 ชั่วโมง	35
รูปที่ 3.11 ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200°C นาน 8 - 20 ชั่วโมง	36
รูปที่ 3.12 ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01-0.05$)	39
รูปที่ 3.13 ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01-0.05$)	39
รูปที่ 3.14 ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01-0.05$)	40
รูปที่ 3.15 สเปกตรัม EDS ของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $160^\circ\text{C} - 220^\circ\text{C}$ นาน 24 ชั่วโมง	42
รูปที่ 3.16 สเปกตรัม EDX ของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200°C นาน 8 - 20 ชั่วโมง	42
รูปที่ 3.17 สเปกตรัม EDX ของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01-0.05$) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	43
รูปที่ 3.18 สเปกตรัม EDX ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01-0.05$) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	44
รูปที่ 3.19 สเปกตรัม EDX ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01-0.05$) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	44
รูปที่ 3.20 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน SnO_2 ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $160-220^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง	46
รูปที่ 3.21 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน SnO_2 ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ อุณหภูมิ 200°C นาน 8 - 20 ชั่วโมง	47
รูปที่ 3.22 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	48

รูปที่ 3.23 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	49
รูปที่ 3.24 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	50
รูปที่ 3.25 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์อุณหภูมิ 160-220 °C นาน 24 ชั่วโมง.....	52
รูปที่ 3.26 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C นาน 8-20 ชั่วโมง.....	53
รูปที่ 3.27 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน และ $(\alpha h\nu)^2$ ของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 - 220 °C นาน 24 ชั่วโมง	53
รูปที่ 3.28 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน และ $(\alpha h\nu)^2$ ของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 8 - 20 ชั่วโมง	54
รูปที่ 3.29 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง.....	56
รูปที่ 3.30 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง.....	57
รูปที่ 3.31 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง.....	57
รูปที่ 3.32 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน และ $(\alpha h\nu)^2$ ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง.....	58
รูปที่ 3.33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน และ $(\alpha h\nu)^2$ ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง.....	58
รูปที่ 3.34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน และ $(\alpha h\nu)^2$ ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง.....	59
รูปที่ 3.35 แสดงการพล็อตค่าช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($x = 0.00 - 0.20$) เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น.....	59
รูปที่ 3.36 แบบจำลองโครงสร้างของช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำ SnO_2 และเมื่อสารกึ่งตัวนำ SnO_2 ถูกเจือด้วยโลหะทรานซิชัน.....	60

- รูปที่ 3.37 สเปกตรัม XANES ของโครงสร้างนาโน SnO_2 ถูกสังเคราะห์อุณหภูมิ $160^\circ\text{C} - 220^\circ\text{C}$ นาน 24 ชั่วโมง และแสดงสเปกตรัม XANES ของวัสดุมาตรฐาน Sn foil, SnO และ SnO_2 ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge) 63
- รูปที่ 3.38 สเปกตรัม XANES ของโครงสร้างนาโน SnO_2 ถูกสังเคราะห์อุณหภูมิ 200°C นาน 8 – 20 ชั่วโมง และแสดงสเปกตรัม XANES ของวัสดุมาตรฐาน Sn foil, SnO และ SnO_2 ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge) .. 64
- รูปที่ 3.39 สเปกตรัม XANES ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ถูกสังเคราะห์อุณหภูมิ 200°C นาน 12 ชั่วโมง และสารมาตรฐาน Cr foil, CrPO_4 , Cr_2O_3 , CrO_3 และ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ที่ระดับชั้นพลังงาน K (K-edge) 67
- รูปที่ 3.40 สเปกตรัม XANES ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ถูกสังเคราะห์อุณหภูมิ 200°C นาน 12 ชั่วโมง และสารมาตรฐาน Mn foil, MnO, Mn_2O_3 และ MnO_2 ที่ระดับชั้นพลังงาน K (K-edge) 68
- รูปที่ 3.41 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (M-H) ที่อุณหภูมิห้องของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์อุณหภูมิ $160 - 220^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง 70
- รูปที่ 3.42 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (M-H) ที่อุณหภูมิห้องของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 8-20 ชั่วโมง 71
- รูปที่ 3.43 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 ที่บริเวณสนามแม่เหล็กต่ำ ๆ..... 73
- รูปที่ 3.44 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (M-H) ที่อุณหภูมิห้องของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x=0.03-0.20$) ที่สนามแม่เหล็กภายนอก ± 15 Oe รูปแทรกด้านบนซ้ายแสดงความสัมพันธ์ของ M-H ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ 74
- รูปที่ 3.45 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (M-H) ที่อุณหภูมิห้องของโครงสร้างนาโน $\text{sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ ($x= 0.01-0.20$) 74
- รูปที่ 3.46 กราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ที่สังเคราะห์อุณหภูมิ (a) 160°C , (b) 180°C , (c) 200°C และ (d) 220°C เป็นเวลา 24 ชม..... 77
- รูปที่ 3.47 แสดงวงปิด CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ที่สังเคราะห์อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 8 ชม - 20 ชม 78
- รูปที่ 3.48 แสดงวงปิด CV ของตัวอย่าง SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $160-200^\circ\text{C}$ นาน 24 ชั่วโมง และ (b) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200°C นาน 8-20 ชั่วโมง เทียบกับวงปิดของแผ่นโพลีเมติกเกิลเปลา่ ที่อัตราสแกน 10 mV/s 78
- รูปที่ 3.49 แสดงค่าความจุประจุไฟฟ้าจากพื้นที่ใต้กราฟ CV ของโครงสร้างนาโน SnO_2 (a) สังเคราะห์อุณหภูมิ $160 - 220^\circ\text{C}$ นาน 24 ชั่วโมง และ (b) สังเคราะห์อุณหภูมิ 200°C นาน 8-20 ชั่วโมง เมื่อเทียบกับอัตราการสแกนต่าง ๆ 79

รูปที่ 3.50 แสดงลักษณะของวงปิด CV ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s.....	81
รูปที่ 3.51 แสดงลักษณะของกราฟ CV ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s.....	82
รูปที่ 3.52 แสดงลักษณะของกราฟ CV ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s.....	83
รูปที่ 3.53 แสดงค่าความจุประจุไฟฟ้าจากพื้นที่ใต้กราฟ CV ของข้อไฟฟ้าโครงสร้างนาโน (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	84
รูปที่ 3.54 แสดงลักษณะการคายประจุ (discharge) ของข้อไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 160 °C - 220 °C นาน 24 ชั่วโมง และ (a) ค่าความจุจำเพาะของข้อไฟฟ้า SnO_2 ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g.....	86
รูปที่ 3.55 แสดงลักษณะการคายประจุ (discharge) ของข้อไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 8 ชั่วโมง - 20 ชั่วโมง และ (a) ค่าความจุจำเพาะของข้อไฟฟ้า SnO_2 ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g.....	87
รูปที่ 3.56 แสดงลักษณะการคายประจุ (discharge) ของข้อไฟฟ้าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ เมื่อ $x = 0.01 - x = 0.20$ ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g	90
รูปที่ 3.57 แสดงลักษณะการคายประจุ (discharge) ของข้อไฟฟ้าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ เมื่อ $x = 0.01 - x = 0.20$ ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g	91
รูปที่ 3.58 แสดงลักษณะการคายประจุ (discharge) ของข้อไฟฟ้าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ เมื่อ $x = 0.01 - x = 0.20$ ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g	92
รูปที่ 3.59 แสดงความจุประจุไฟฟ้า (C_s) ของโครงสร้างนาโน (a) $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, (b) $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ และ (c) $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ ที่อัตราความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g	94
รูปที่ 3.60 ค่าความจุประจุไฟฟ้าของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่เวลา 24 ชม, 12 ชม, และ $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01 - 0.20$) สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C หลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง 100 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 A/g.....	95
รูปที่ 3.61 แสดงการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงาน (energy density) กับความหนาแน่นกำลัง (power density) (a) ข้อไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 และ (b) ข้อไฟฟ้าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g เพื่อเปรียบเทียบประเภทของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานตามการพล็อตของเรโกเน่ (regone's plots)	96

รูปที่ 3.62 ไอโซเทอมการดูดซับและการคายก๊าซไนโตรเจนของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.05$, $x = 0.10$, $x = 0.15$ และ $x = 0.20$ สำหรับรูปแทรกแสดงการกระจายขนาดรูพรุนเฉลี่ยของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$	100
รูปที่ 3.63 กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ as-spun.....	102
รูปที่ 3.64 รูปแบบ XRD ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	103
รูปที่ 3.65 รูปแบบ XRD ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	104
รูปที่ 3.66 ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a). as-spun (b). 400 (c). 600 (d). 500 และ (e). 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และด้านในแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน SnO_2	106
รูปที่ 3.67 ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a). 400 (b). 600 (c). 500 และ (d). 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และด้านในแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน SnO_2	107
รูปที่ 3.68 สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a). 400 (b). 600 (c). 500 และ (d). 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และด้านในแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน SnO_2	108
รูปที่ 3.69 สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a). 400 (b). 600 (c). 500 และ (d). 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และด้านในแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน SnO_2	108
รูปที่ 3.70 สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	110
รูปที่ 3.71 สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	110
รูปที่ 3.72 สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	112
รูปที่ 3.73 สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	112
รูปที่ 3.74 ความเป็นแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องที่วัดจากการวัดด้วยเทคนิค VSM ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	114
รูปที่ 3.75 ความเป็นแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องที่วัดจากการวัดด้วยเทคนิค VSM ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	114
รูปที่ 3.76 สเปกตรัม XANES ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง เทียบกับวัสดุมาตรฐาน Sn foil SnO และ SnO_2	115

รูปที่ 3.77	เส้นโค้ง CV ของเส้นใยนาโน SnO_2 เทียบกับนิกเกิลโฟรมที่อัตราการสแกน 10 mV	116
รูปที่ 3.78	a และ b เส้นโค้ง CV ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50 และ 100 mV/s ตามลำดับ	117
รูปที่ 3.79	แสดงลักษณะการคายประจุ (discharge) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g...	119
รูปที่ 3.80	แสดงลักษณะการคายประจุ (discharge) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g...	119
รูปที่ 3.81	แสดงความจุประจุไฟฟ้า (C_s) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ที่อัตราความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g	120

บทที่ 1

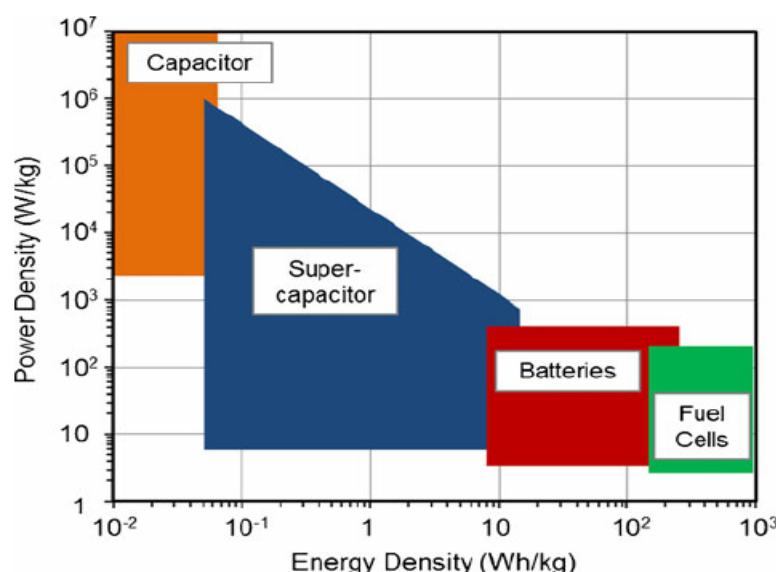
บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

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

อุปกรณ์กักเก็บพลังงาน เช่น ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (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 เนื่องจากมีความจุไฟฟ้า (capacitance) ที่สูงกว่าตัวเก็บพลังงานชนิดอื่น ๆ ดังรูปที่ 1.1 เป็นการพล็อตกราฟเรโกเน่ (regone plot) เปรียบเทียบระหว่างความหนาแน่นพลังงาน (energy density ; E) กับความหนาแน่นกำลัง (power density ; P) ซึ่งตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถให้ความหนาแน่นพลังงานและกำลังได้มากกว่าชนิดอื่น ๆ นอกจากนี้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีอายุการใช้งานที่ยาวนานมากกว่าแบตเตอรี่ เนื่องด้วยการบรรจุพลังงานแต่ละครั้ง ไม่ขึ้นอยู่กับจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า (electrochemical reaction) แต่มีการใช้กลไกการเก็บพลังงานโดยอาศัยการดูดซับทางฟิสิกส์ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ [2] นอกจากนี้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถอัดประจุให้เต็มและคายประจุได้ภายในเวลาที่รวดเร็ว [3] โดยส่วนที่สำคัญของอุปกรณ์ตัวเก็บพลังงานทางเคมีไฟฟ้านี้ คือขั้วไฟฟ้าภายในอุปกรณ์ ความสามารถในการกักเก็บพลังงานจะขึ้นอยู่กับชนิดและสมบัติของวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้า เพื่อประโยชน์ในการนำมาใช้

เป็นแหล่งพลังงานสำรองในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ยุคใหม่และอื่น ๆ อีกมากมาย ดังนั้นในงานนี้มุ่งเน้น ทำการศึกษาวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้าให้สามารถประจุพลังงานไฟฟ้าได้มาก ซึ่งมีหลากหลายวัสดุที่แตกต่าง ถูกนำมาศึกษาเป็นขั้วไฟฟ้า เช่น RuO_2 [4], IrO_2 [5], MnO_2 [6][7], Mn_3O_4 [8], [9], NiO [10], SnO_2 [6], [11], [12], V_2O_5 [13] หรือ MoO_x [14] จากวัสดุโลหะออกไซด์ RuO_2 เป็นอีกหนึ่งวัสดุที่นิยมนำมาเป็นวัสดุขั้วไฟฟ้า เนื่องจากข้อดีของ RuO_2 ที่มีค่าความจุจำเพาะสูง $\sim 1000 \text{ Fg}^{-1}$ [15] แต่เนื่องด้วย RuO_2 มีราคาแพงและค่อนข้างหายากกว่าโลหะออกไซด์อื่น อีกทั้งยังเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ด้วยเหตุนี้จึงมีความพยายามที่จะหาโลหะออกไซด์อื่นมาทดแทน ที่มีราคาถูก เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 1.1 กราฟโรเกเนแสดงการเปรียบเทียบระหว่างความหนาแน่นพลังงานกับความหนาแน่นกำลัง[16]

ทินออกไซด์ (SnO_2) เป็นวัสดุอีกหนึ่งชนิดที่นิยมศึกษา เนื่องจากมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductor) ที่มีช่องว่างพลังงานกว้างและมีการนำไปใช้งานเป็นจำนวนมาก เช่น แก๊สเซนเซอร์ (gas sensor) ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง (transparent conductive electrodes) โซลาร์เซลล์ (solar cell) และอุปกรณ์ด้านสปินทรอนิกส์ (spintronics divide) [17] ซึ่ง SnO_2 ดูเหมือนจะเป็นวัสดุที่มีแนวโน้มในการนำไปทำขั้วไฟฟ้าสำหรับอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน เช่น แบตเตอรี่ลิเทียมไอออนและตัวเก็บประจุยิ่งยวด เนื่องจากประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าที่ดีกว่า [18] ราคาถูก ไม่เป็นพิษ แม้ว่า SnO_2 จะมีการตอบสนองที่ดีต่อความจุจำเพาะของตัวเก็บประจุยิ่งยวด แต่ยังมีข้อจำกัดในการนำไปใช้งานจริง เพราะการถ่ายโอนประจุไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่ดีภายใน SnO_2 และการนำไฟฟ้าที่ไม่ดี [19] เป็นทราบดีว่าสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุจะขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่างของวัสดุ ดังนั้น ในการพัฒนาและแก้ปัญหาของวัสดุในกลุ่ม SnO_2 ข้างต้นสามารถทำได้ด้วย การปรับปรุงและควบคุมลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยวิธีการสังเคราะห์ SnO_2 ที่แตกต่างให้มีลักษณะที่เหมาะสมในการนำไปใช้งาน เช่น เส้นลวดนาโน (nanowire) ท่อนาโน (nanotubes) เส้นใยนาโน (nanofiber) ทรงกลมนาโน (nanosphere) แท่งนาโน (nanorod) และ

ดอกไม้ไฟนาโน (nanoflowers) เป็นต้น โดยลักษณะสัณฐานวิทยามีความสำคัญอย่างต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ดี ซึ่งส่งเสริมประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าสำหรับการใช้งานในตัวเก็บประจุยิ่งยวดให้มีค่าความจุที่สูงขึ้น เนื่องจากสามารถให้ประจุไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มาแทรกตัวเข้าไปในพื้นผิวหรือรูพรุนได้ จึงมีจุดที่มีการดึงดูดกันระหว่างประจุบวกและลบเพิ่มขึ้น [3] นอกจากนี้ การเจือโลหะทรานซิชัน (Mn, Fe และ Ni) เข้าไปในวัสดุขั้วไฟฟ้าอาจไปปรับปรุงการถ่ายเทประจุ ส่งผลให้มีอัตราการแพร่ประจุไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพิ่มขึ้นระหว่างกระบวนการอัดและคายประจุมีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น ช่วยให้สมบัติการกักเก็บประจุไฟฟ้าและการนำไฟฟ้าของวัสดุขั้วไฟฟ้ามีประสิทธิภาพการใช้งานพร้อมกับการนำไฟฟ้าสูงขึ้น นับเป็นทางเลือกที่ดีในการปรับปรุงประสิทธิภาพวัสดุขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์ตัวเก็บประจุยิ่งยวด ยิ่งไปกว่านั้น การเจือโลหะทรานซิชัน (3d) เข้าไปในวัสดุ SnO_2 ยังส่งผลให้แสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง (room-temperature ferromagnetism) หรือสูงกว่าอุณหภูมิห้อง ซึ่งการแสดงสมบัติทางแม่เหล็กเฟอร์โรของวัสดุทำให้มีศักยภาพในการนำไปใช้พัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ยุคใหม่ ด้านสปินทรอนิกส์ (spintronics) ที่ต้องอาศัยทั้งการพาประจุ (electron charge) และสปินของอิเล็กตรอน (electron spin) ในเวลาเดียวกัน [20] ซึ่งสมบัติที่กล่าวมาสามารถนำไปใช้ประโยชน์อย่างมากในอุตสาหกรรมด้านอุปกรณ์กักเก็บพลังงานและด้านคอมพิวเตอร์ ตามลำดับ

ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นเตรียมโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) เมื่อปริมาณการเจือ $x = 0.01$ ถึง 0.20 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นกระบวนการเตรียมในระบบปิดที่ไม่ยุ่งยาก ซับซ้อน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง อีกทั้งใช้อุณหภูมิในการเตรียมที่ต่ำ โดยผลิตภัณฑ์จะไม่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ (calcined) หรือกระบวนการซินเตอร์ (sinter) ทำให้ขนาดของตัวอย่างที่เตรียมมีขนาดสม่ำเสมอในระดับนาโนเมตร และเตรียมเส้นใยนาโน SnO_2 ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง อีกทั้ง ศึกษาสมบัติเคมีไฟฟ้า รวมถึงสมบัติทางแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องให้มีโครงสร้างผลึกที่มีความบริสุทธิ์ ยิ่งไปกว่านั้นยังเป็นการเพิ่มฟังก์ชันการนำไปใช้งานของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ที่ปริมาณการเจือ $x = 0.01 - 0.20$ และเส้นใยนาโน SnO_2 สำหรับใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีความหนาแน่นพลังงานสูงและความหนาแน่นกำลังมาก เพื่อพัฒนาประสิทธิภาพสมบัติทางเคมีไฟฟ้าในตัวเก็บประจุยิ่งยวดและระยะเวลาการใช้งานที่ยาวนานขึ้น รวมไปถึงอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ด้านสปินทรอนิกส์ โดยงานวิจัยนี้จะได้นำเสนอรายละเอียดของสมบัติโครงสร้าง ลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง สมบัติทางเคมีไฟฟ้าและสมบัติแม่เหล็กด้วยเทคนิคในการตรวจต่าง ๆ ดังนี้ X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Transmission electron microscopy (TEM), Energy X-ray dispersive spectroscopy (EDS), Brunauer-Emmett-Teller method (BET), UV-vis spectroscopy (UV-vis), Vibrating sample magnetometer (VSM), X-ray absorption near edge structure (XANES), Cyclic voltammetry (CV) และ Galvanostatic charge/discharge (GCD)

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อเตรียมโครงสร้าง SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) เมื่อปริมาณการเจือ $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$ และ 0.20 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
2. เพื่อเตรียมเส้นใยนาโน SnO_2 ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง
3. เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเจือและการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของสารเจือต่อลักษณะโครงสร้างจุลภาค สมบัติทางแสง สมบัติทางแม่เหล็ก และสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของโครงสร้างนาโน SnO_2
4. เพื่อศึกษาขีดความสามารถในการเข้าแทนที่ตำแหน่งไอออน Sn ด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันในแลตทิซ SnO_2

บทที่ 2

วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีการดำเนินการวิจัย ซึ่งประกอบไปด้วยรายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมโครงสร้างนาโน SnO_2 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่มีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 160 °C, 180 °C, 200 °C และ 220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และได้เลือกอุณหภูมิการให้ความร้อนที่ 200 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง, 12 ชั่วโมง, 16 ชั่วโมง และ 20 ชั่วโมง จากนั้นเลือกเงื่อนไขการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง เพื่อสังเคราะห์ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) เมื่อปริมาณการเจือ $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$ และ 0.20 อีกทั้งการเตรียมเส้นใยนาโน SnO_2 ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง ที่มีการนำไปเคลือบชั้นอุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมงในบรรยากาศ ซึ่งในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาสมบัติโครงสร้าง ลักษณะพื้นฐานวิทยา สมบัติทางแสง สมบัติทางแม่เหล็ก และสมบัติเคมีไฟฟ้า ตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD, FTIR, TEM, EDS, BET, UV-vis, VSM, XANES, CV และ GDC

2.1 สารเคมีที่ใช้สังเคราะห์โครงสร้างนาโน SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) และเส้นใยนาโน SnO_2

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้แสดงให้เห็นในตาราง 2.1 ซึ่งบอกรายละเอียดเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ (%) และบริษัทผู้ผลิตของสารเคมีแต่ละชนิด

ตารางที่ 2.1 แสดงชนิดสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo)

ชนิดสารเคมี	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
Sn (II) Chloride dehydrate ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	99.98%	Carlo Erba
Vanadium (III) Chloride (VCl_3)	99.99%	Sigma-Aldrich
Chromium (III) nitrate nonahydrate ($\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	99.99%	Sigma-Aldrich
Manganese (II) acetate tetrahydrate ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	99.99%	Sigma-Aldrich
Molybdenum (III) chloride (MoCl_3)	99.95%	Sigma-Aldrich
NaOH	-	Scharlau
เอทานอล (Ethanol)	70%	ACL Labscan
น้ำปราศจากไอออน (Deionized water:DI)	-	-
Polyvinylpyrrolidone (PVP)	-	Sigma-Aldrich
N,N-Dimethylformamide (DMF)	99.9%	Carlo Erba

2.2 ขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างนาโน SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ และเส้นใยนาโน SnO_2

2.2.1 ขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างนาโน SnO_2

งานวิจัยนี้ได้ใช้ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.98%, Carlo Erba) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, Scharlau) เป็นสารตั้งต้น โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้ ขั้นตอนแรกนำ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.128 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน 50 ml คนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นค่อยๆ หยดสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.5 mol/l เพื่อปรับค่า pH~12 และคนสารละลายอย่างต่อเนื่อง นำสารละลายผสมที่เตรียมได้ไปบรรจุลงในกระบอกเทฟลอนไลน์ (teflon lined) แล้วนำเข้าเครื่องไฮโดรเทอร์มอล ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 160 °C, 180 °C, 200 °C และ 220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาที่กำหนดปล่อยให้เครื่องเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วทำการกรองเอาตะกอนไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลหลายๆ ครั้ง นำตะกอนไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผงตัวอย่างสีขาว แล้วนำผงตัวอย่างไปตรวจสอบสมบัติเฉพาะด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ XRD, FTIR, TEM, EDS, BET, UV-vis, VSM, XANES, CV และ GDC

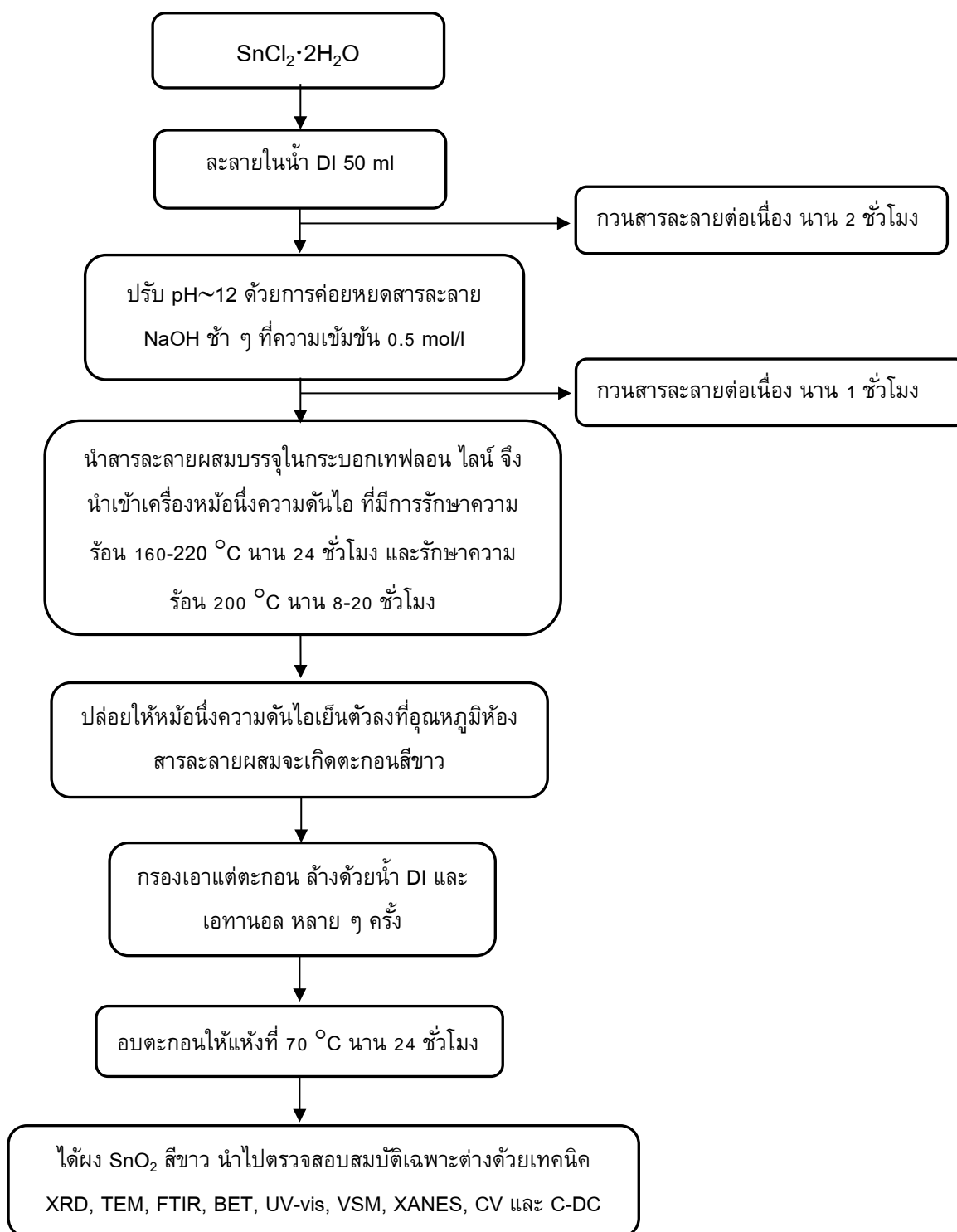
2.2.2 ขั้นตอนการเตรียมโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = V, Cr, Mn และ Mo)

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 mol/l เพื่อปรับค่า pH~12 และคนสารละลายอย่างต่อเนื่อง นำสารละลายที่เตรียมได้ไปบรรจุลงในกระบอกเทฟลอนไลน์ (teflon lined) แล้วนำเข้าเครื่องไฮโดรเทอร์มอล ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาที่กำหนดปล่อยให้เครื่องเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วทำการกรองเอาตะกอนไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลหลายๆ ครั้ง นำตะกอนไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผงตัวอย่างที่มีลักษณะสีน้ำตาล แล้วนำผงตัวอย่างไปตรวจสอบสมบัติเฉพาะด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังนี้ XRD, FTIR, TEM, EDS, BET, UV-vis, VSM, XANES, CV และ GDC

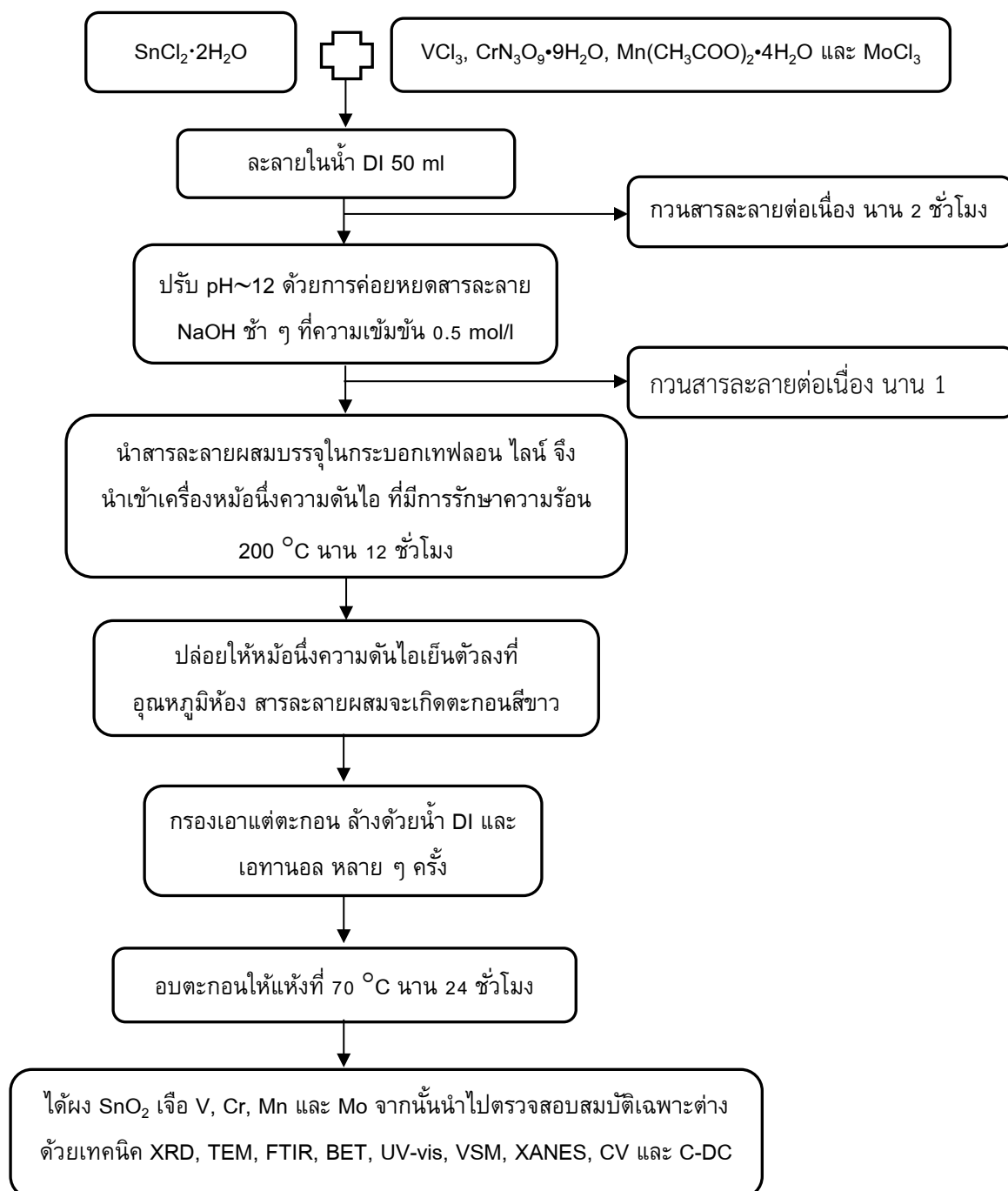
2.2.3 ขั้นตอนการเตรียมเส้นใยนาโน SnO_2

ในการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO_2 ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง สารตั้งต้นที่ใช้ได้แก่ Sn (II) Chloride dehydrate, Polyvinylpyrrolidone (PVP) และ N,N-Dimethylformamide (DMF) เริ่มแรกเตรียมสารละลายพอลิเมอร์ PVP ปริมาณ 4 g ละลายใน DMF 20 ml คนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง 1 ชั่วโมง จากนั้นเตรียมสารละลายโลหะโดยใช้ Sn (II) Chloride dehydrate 2 g ละลายใน DMF 5 ml คนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นผสมสารละลายทั้งสองโดยค่อยๆ หยดสารละลายโลหะลงในสารละลายพอลิเมอร์อย่างช้า ๆ คนอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน นำสารละลายที่เตรียมได้บรรจุในกระบอกฉีดยาติดปลายเข็มขนาด 10 ml แล้วนำเข้าเครื่องอิเล็กโตรสปินนิงและใช้แผ่นอะลูมิเนียมหุ้มวัสดุรองรับ (collector) โดย

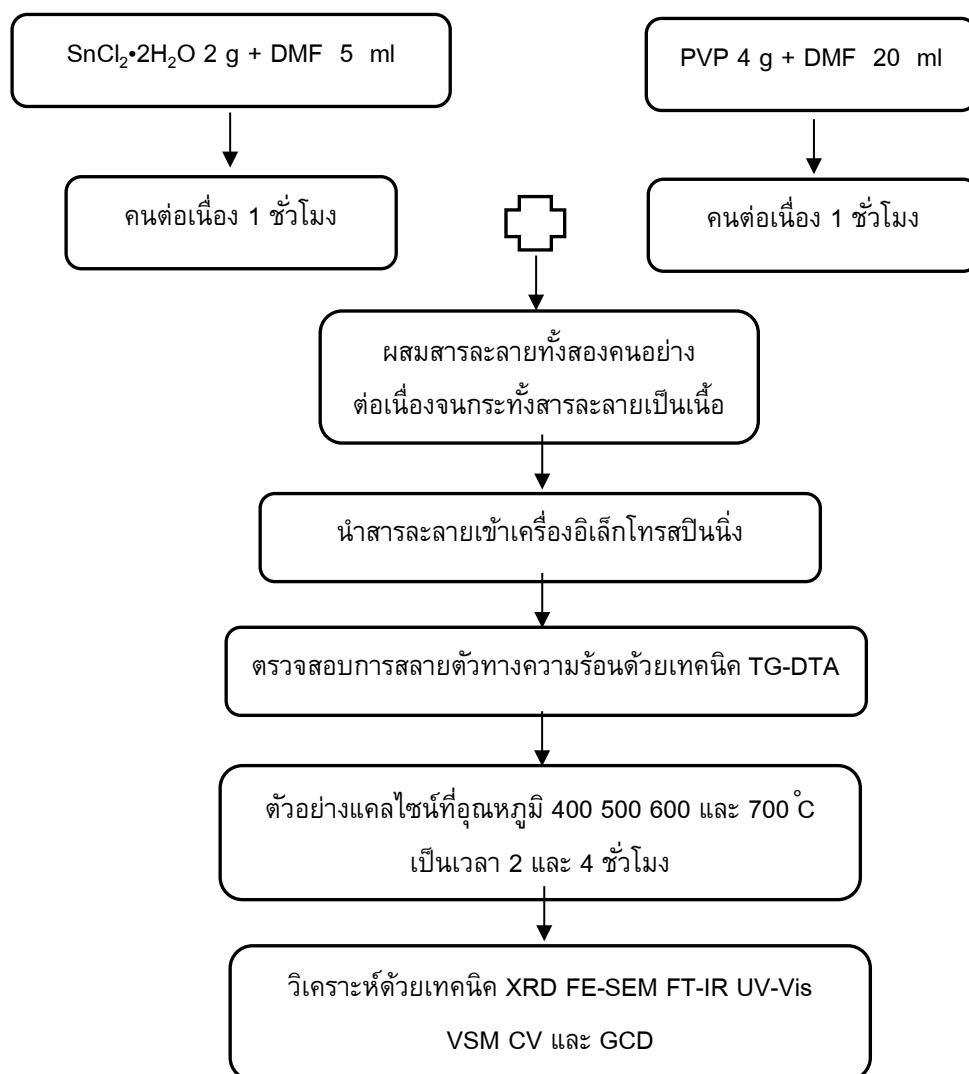
ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับวัสดุรองรับ 15 cm ในงานนี้ใช้วัสดุรองรับแบบดรัม (rotating drum) ที่ห่อหุ้มด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์สำหรับรองรับเส้นใย SnO_2 และทำการเก็บตัวอย่างที่สปินได้ทุก 6 ชั่วโมง ในงานนี้ใช้วัสดุรองรับแบบดรัม (rotating drum) ที่ห่อหุ้มด้วยอะลูมิเนียมฟอยล์สำหรับรองรับเส้นใย SnO_2 และทำการเก็บตัวอย่างที่สปินได้ทุก 6 ชั่วโมง จนกระทั่งสารละลายที่เตรียมได้หมดและใช้แรงดันไฟฟ้า 10 kV ที่มีอัตราการไหลของสารละลาย 0.30 ml/h จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ตรวจสอบการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTA เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการแคลไซน์ จากนั้นนำเส้นใยที่ปั่นได้แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมงในบรรยากาศ และศึกษาลักษณะเฉพาะของเส้นใยนาโนที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิค XRD FE-SEM FT-IR UV-Vis VSM CV และ GCD



รูปที่ 2.1 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมอนุภาคนาโน SnO₂ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล



รูปที่ 2.2 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมอนุภาคนาโน Sn_{1-x}M_xO₂ (M = V, Cr, Mn และ Mo) ที่ x = 0.01 – 0.20 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล



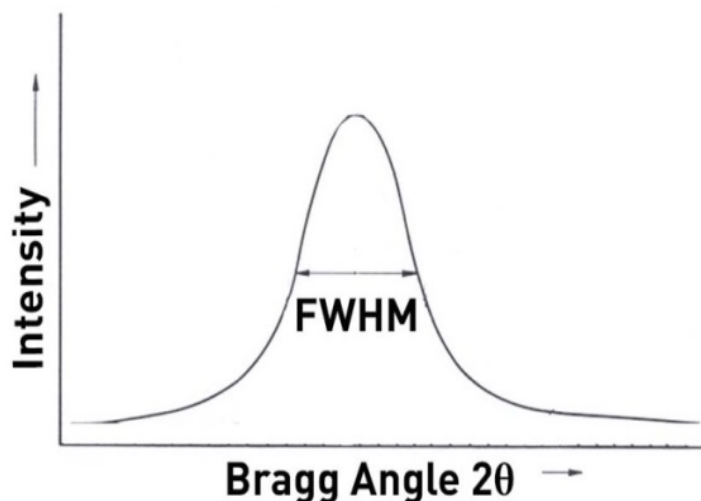
รูปที่ 2.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO₂ ด้วยวิธีอีเล็กโตรสปินนิง

2.3 เทคนิคที่ใช้ในวิเคราะห์ ตรวจสอบ ลักษณะโครงสร้างและสัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง สมบัติแม่เหล็ก และสมบัติเคมีไฟฟ้า

2.3.1. เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

เทคนิค XRD เป็นเทคนิคพื้นฐานที่นำมาใช้กันอย่างแพร่หลายใน การวิเคราะห์ ตรวจสอบ โครงสร้างผลึกของวัสดุ โดยการศึกษาการเกิดโครงสร้างเฟสของสารประกอบนั้นด้วยการใช้หลักการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยทำการยิงลำรังสีเอกซ์เข้าไปในวัสดุ เมื่อลำรังสีเอกซ์ตกกระทบผลึกเกิดการกระเจิงของรังสีเอกซ์ โดย รังสีเอกซ์ที่กระเจิงนั้นยังคงมีค่าความยาวคลื่นที่ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม เกิดการแทรกสอดแบบเสริมสร้าง และหักล้างกันของคลื่น การกระเจิงหรือการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จะทำให้ได้มุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับระนาบผลึกของตัวอย่าง เทคนิคนี้ไม่ทำให้เกิด ความเสียหายแก่ชิ้นงาน [21] อีกทั้งยังสามารถหาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่สำคัญของวัสดุ สำหรับในงานวิจัยนี้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ด้วยการใช้เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Advance X-ray ของบริษัท Bruker โดยมีแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์เป็นเป้าทองแดง (Cu, K_{α}) ซึ่งมีการแผ่รังสีรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น ($\lambda = 0.15418$) และทำการวัดสัญญาณที่มุม 2θ ในช่วง $20^{\circ} - 90^{\circ}$

นอกจากการใช้เทคนิค XRD ในการตรวจตรวจสอบโครงสร้างผลึกแล้ว ยังสามารถนำไปใช้คำนวณขนาดผลึก (crystallite size) โดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (scherrer's equation) ด้วยวิธี x-ray line broadening ซึ่งอาศัยข้อมูลของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ทั้งมุมการเลี้ยวเบน (θ) และความกว้างที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูงของยอดกราฟการเลี้ยวเบนหรือ Full width at half maximum (FWHM) ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 พีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แสดงตำแหน่งของ FWHM [22]

จากสมการของเชอเรอร์ (2.1) สามารถหาขนาดของผลึกจากความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ได้คือ

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

เมื่อ D คือ ขนาดของผลึก

θ คือ มุมเลี้ยวเบน

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)

β คือ full width at half maximum (FWHM)

k คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นกับขนาดและรูปร่างของผลึก ในทางทฤษฎีอาจพิสูจน์ได้ว่า $0.89 \leq k \leq 0.94$

2.3.2 เทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมี (EDX)

เทคนิคภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เป็นเทคนิคที่นิยม นำมาใช้ในการศึกษารายละเอียดของรูปร่างลักษณะสัณฐานวิทยาและองค์ประกอบภายในของตัวอย่าง นอกจากนี้ยังสามารถนำไปหาค่าประมาณขนาดตัวอย่างในบริเวณพื้นที่สนใจ เช่นเดียวกับเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แต่ให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนประเภทอื่น ๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดได้สูง ซึ่งมีกำลังขยายได้สูงสุดประมาณ 0.1 นาโนเมตร (ระดับอะตอมเดี่ยว) [23] ทำให้สามารถมองเห็นสิ่งที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรได้ อีกทั้งยังสามารถถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านให้มีความละเอียดสูงได้ (high resolution TEM image ; HR-TEM) ที่จะสังเกตเห็นลวดลายระนาบแลตทิซภายใน นำไปสู่การประมาณหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบภายในตัวอย่างได้ ในขณะเดียวกันนั้น จากเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนยังสามารถวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของตัวอย่างได้เช่นเดียวกับเทคนิค XRD โดยใช้ระยะห่างระหว่างระนาบของตัวอย่างและยังสามารถระบุระนาบของผลึกได้ด้วยการใช้ภาพถ่ายรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากบริเวณที่เลือกไว้ (selected area electron diffraction: SAED) ซึ่งการคำนวณหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (d_{hkl}) จากรูปแบบ SAED ที่มีลักษณะเป็นวงแหวน เป็นจุดเรียงต่อกันเป็นวงกลม (ring pattern) ทำได้ด้วยการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของแต่ละวงที่ปรากฏแล้วทำการคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบจากสมการที่ 2.2 [24]

$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{R} \quad (2.2)$$

เมื่อ d_{hkl} คือ ค่าระยะห่างระหว่างระนาบของระนาบ hkl

R คือ ระยะจากจุดศูนย์กลาง (000) ถึงจุดที่เลี้ยวเบน (hkl)

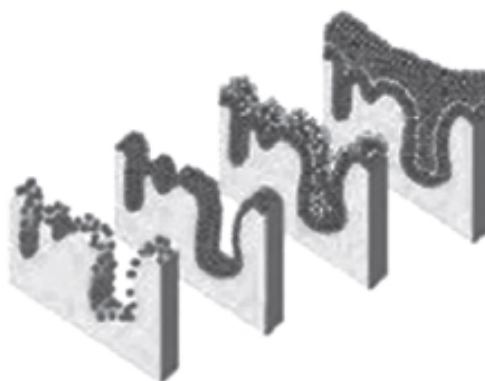
λ คือ ความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนที่ใช้งาน

L คือ ความยาวของกล้อง (camera length)

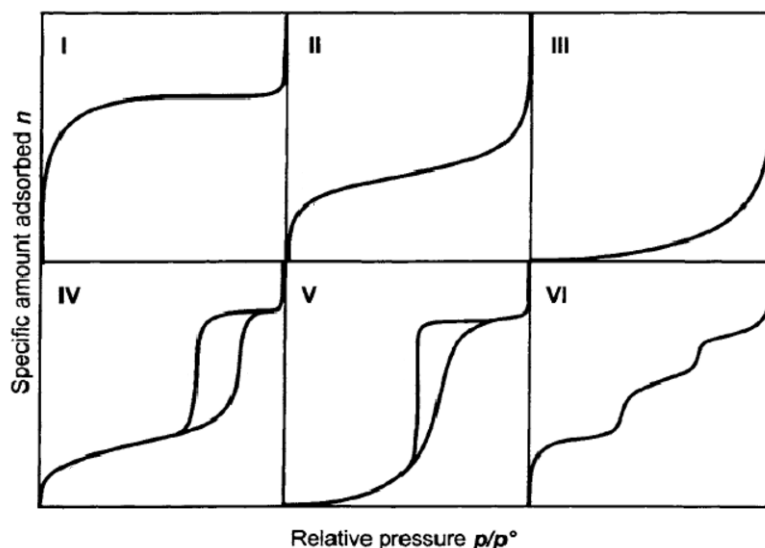
โดยค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (d_{hkl}) ที่คำนวณได้นี้ สามารถใช้ในการตรวจสอบโครงสร้างเฟสที่เกิดขึ้นภายในโครงสร้างนาโน SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ และเส้นใยนาโน SnO_2 ได้ด้วยการเปรียบเทียบค่า (d_{hkl}) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ยังสามารถต่อยอดเข้ากับเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ชนิดและปริมาณของธาตุทางเคมีในตัวอย่างได้ เรียกเทคนิคดังกล่าวว่า Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) ให้สามารถวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของธาตุในชิ้นงานได้ สำหรับการศึกษด้วยเทคนิคดังกล่าวนี้ใช้เครื่อง TEM รุ่น Tecnai G² 20 twin ของบริษัท FEI

2.3.3 เทคนิคการตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน (BET)

เทคนิค BET เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาบริเวณพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุนและการศึกษารูปร่างของรูพรุน ที่อาศัยหลักการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนพื้นผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ ดังรูปที่ 2.5 ซึ่งค่าพารามิเตอร์สามารถคำนวณได้จากสมการบรูว์นอร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ (Brunauer-Emmett-Teller ; BET) [25] โดยปกติวัสดุที่มีรูพรุนที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนมีลักษณะเป็นไอโซเทอมการดูดซับของ IUPAC ได้ 6 แบบ [26] ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.5 แสดงการดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ [27]



รูปที่ 2.6 ประเภทไอโซเทอมของการดูดซับของ IUPAC [26]

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 เป็นไอโซเทอมของการดูดซับแบบเป็นชั้น ๆ (multilayer) ชั้นบนผิวของวัสดุที่ไม่มีรูพรุนกับพื้นผิวที่เป็นเนื้อเดียวกัน [26] สำหรับการตรวจสอบด้วยเทคนิคนี้ใช้เครื่อง Gas adsorption รุ่น TriStar II 3020 ของบริษัท Micromeritics

2.3.4 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (FT-IR) [28]

เทคนิค FTIR เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์วัสดุที่เป็นสารอินทรีย์และอนินทรีย์ ศึกษาการดูดกลืนแสงของสารในย่านความถี่ของแสงอินฟราเรด ซึ่งโดยการวิเคราะห์โครงสร้างตัวอย่างจะอาศัยการดูดกลืนแสงที่แตกต่างกันของแต่ละโมเลกุล โดยที่ โมเลกุลแต่ละชนิดจะมีการดูดกลืนช่วงคลื่นอินฟราเรดที่แตกต่างกันโดยช่วงเลขคลื่น (wave numbers 4000 – 400 nm) จะเป็นบริเวณที่บ่งบอกถึงกลุ่มฟังก์ชันของโมเลกุลและในช่วงเลขคลื่น 1500 – 400 เป็น ช่วงบริเวณลายพิมพ์นิ้วมือของสาร (fingerprint region) ซึ่งจะมีลักษณะของสเปกตรัมที่เฉพาะเจาะจง สำหรับการศึกษาด้วยเทคนิคนี้ใช้เครื่อง FTIR-IR and NEAR-IR spectroscopy รุ่น Perkin Elmer FT-IR spectrometer 51150

2.3.5 เทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-vis)

เทคนิค UV-vis เป็นเทคนิคการตรวจสอบวัดปริมาณแสงและค่าความเข้ม (intensity) ของแสงในช่วงแสงอุลตราไวโอเลตและช่วงแสงที่ตามองเห็นที่มีการส่งผ่าน (transmission) หรือถูกดูดกลืน (absorption) ไว้ ($\lambda = 200 - 800nm$) เมื่อวัสดุถูกฉายด้วยแสงในช่วงแสงอุลตราไวโอเลตหรือแสงที่ตามองเห็นที่เมื่อมีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ส่งผ่านหรือสะท้อนออกมาเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่นค่าต่าง ๆ ตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert's law) สำหรับการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงใช้เครื่อง UV-vis รุ่น UV-3101PC ของบริษัท Shidamazu ซึ่งจะวัดการดูดกลืนแสงยูวีถึงแสงที่ตามองเห็นของตัวอย่าง

นอกจากนี้ สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของตัวอย่างยังสามารถหาไปหาขนาดของแถบ ช่องว่างพลังงานของตัวอย่างได้ ซึ่งใช้การพล็อตกราฟความสัมพันธ์ของทาว (Tuac's relation) ดังสมการที่ 2.3 ซึ่งจะเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ เทียบกับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) โดยขนาดของแถบช่องว่างพลังงาน (E_g) จะถูกกำหนดโดยจุดที่เส้นตรงของกราฟตัดกับแกนแนวนอน (แกน $h\nu$) วิธีการนี้เป็นการกำหนดขนาดแถบช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำที่นิยมมากที่สุด

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2.3)$$

เมื่อ E_g คือ ช่องว่างพลังงาน

α คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant)

ν คือ ความถี่ของแสง

A คือ ค่าคงที่

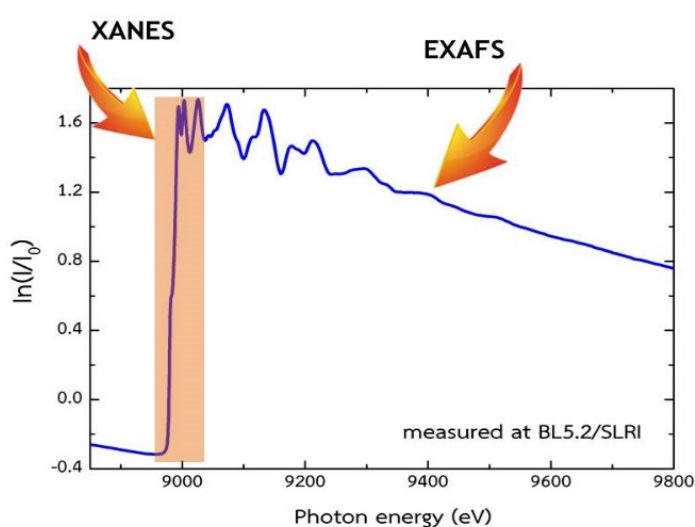
n มีค่าเท่ากับ $(1/2, 2)$ สำหรับโครงสร้างแถบพลังงานแบบโดยตรงและแบบโดยอ้อม

2.3.6 เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XANES) [29]

เทคนิค XANES เป็นเทคนิคการตรวจสอบคุณสมบัติของสาร โดยการฉายรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสมบนสารที่ต้องการศึกษา เมื่ออะตอมของสารตัวอย่างถูกกระตุ้น คลื่นพลังงานของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าจะเกิดการแกว่ง และเกิดปฏิกิริยากับสนามพันธะของอิเล็กตรอนภายในอะตอม ส่งผลให้อิเล็กตรอน เหล่านั้นได้รับพลังงานกระตุ้น และเคลื่อนย้ายตำแหน่ง โดยย้ายระดับพลังงานพร้อม ๆ กับการปลดปล่อยพลังงานในรูปของแสง ซึ่งวัดอัตราส่วนการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่พลังงานต่าง ๆ ข้อมูลดังกล่าวสามารถใช้บอกถึงโครงสร้างของสารตัวอย่างในระดับอะตอมได้ ในการวัดแบบทะลุผ่าน จะวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์จากความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ลดลงหลังจากที่เดินทางผ่านตัวอย่าง ความเข้มของรังสีก่อน (I_0) และหลังตัวอย่าง (I) มีความสัมพันธ์ตามสมการ

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.4)$$

โดยที่ตัวแปร μ และ x คือ สัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนรังสีเอกซ์และความหนาของตัวอย่างตามลำดับ เราใช้สมการนี้เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีที่แต่ละพลังงานโฟตอน โดยในการทดลองเราจะปรับค่าพลังงานโฟตอนของรังสีเอกซ์ด้วยเครื่องคัดเลือกพลังงานแสง (x-ray monochromator) เมื่อนำค่า $\mu(E)$ มาแสดงเป็นกราฟกับค่าพลังงานโฟตอน (E) เราจะได้สเปกตรัม XANES ของตัวอย่าง ดังรูปที่ 2.7 สำหรับการตรวจสอบด้วยเทคนิคนี้ได้ใช้งาน ณ สถาบันแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่สถานีลำแสง 5.2 จังหวัดนครราชสีมา

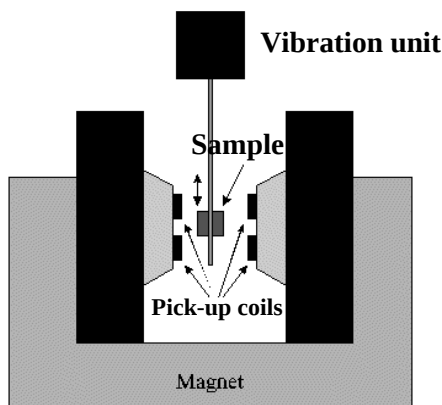


รูปที่ 2.7 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงรังสีเอกซ์ในชั้น K (K-edge absorption) ของอะตอมคอปเปอร์ (Cu metal) [29]

2.3.7 เทคนิคไวเบรตติง แซมเปิล แมกนีโตเมตรี (VSM) [30]

เทคนิค VSM เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของสารตัวอย่างในการตรวจสอบความเป็นแม่เหล็กของสารตัวอย่างโดยเทคนิคนี้ สารตัวอย่างที่บรรจุใน samples holder จะถูกวางในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กที่มีการส่งผ่านอยู่ตลอดเวลา ดังรูปที่ 2.8 โดยสนามแม่เหล็กนี้ถูกสร้างขึ้นและควบคุมโดยแท่งแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnet) ที่อยู่ด้านข้าง เมื่อสารตัวอย่างอยู่ในสนามแม่เหล็กจะถูกทำให้เกิดสภาพแม่เหล็ก หรือเรียกว่าถูกแมกนีไทซ์ โดยสารตัวอย่างที่ถูกแมกนีไทซ์ นี้จะสร้างฟลักซ์แม่เหล็กตัดผ่าน Pick-up coil (ตามกฎหมายของฟาราเดย์) และความต่างศักย์ที่ได้จะถูกนำมาใช้ในการค้นหาและวัดค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (magnetic moment) ดังนั้นเทคนิค VSM จึงเป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับการยอมรับในการหาค่าแมกนีไทเซชันของสารตัวอย่างโดยอาศัยการสั้นของสารตัวอย่าง นอกจากนี้ เทคนิค VSM ยังสามารถวัดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นอย่างช้าๆ ในขณะที่มีแมกนีไทเซชันได้อีกด้วย เมื่อมีการให้สนามแม่เหล็กที่คงที่ ซึ่งผลที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคนี้ จะแสดงในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมเมนต์แม่เหล็กกับสนามแม่เหล็กที่ให้เข้าไป (applied field) ซึ่งข้อมูลที่ต้องนำไปใช้ในการวิเคราะห์จึงเป็นค่าแมกนีไทเซชัน ดังนั้นจึงต้องมีการชั่งน้ำหนักของสารตัวอย่างและนำมาหารกับค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่วัดได้ จึงจะได้ค่าแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับ

สนามแม่เหล็กภายนอกที่ให้เข้าไป สำหรับการศึกษาสมบัติแม่เหล็กใช้เครื่อง Versalab™3 Tesla รุ่น VSM 7403 ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น



รูปที่ 2.8 โครงสร้างหลักของเครื่องไวเบรตติง แซมเปิล แมกนีโตเมตรี [30]

2.3.8 เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้า

สำหรับการศึกษาสมบัติเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) และเส้นใยนาโน SnO_2 ถูกศึกษาด้วย Metrohm Autolab PGSTA 302N ในระบบการวัดแบบสามขั้ว ดังรูปที่ 2.9 คือ (I) ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) เป็นโครงสร้างนาโน SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) และเส้นใยนาโน SnO_2 (II) ขั้วไฟฟ้าเคาเตอร์ (counter electrode) เป็นแพลททินัม (Pt) และ (III) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) เป็น Ag/AgCl โดยมีสารละลายอิเล็กโทรไลต์โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ความเข้มข้น 6 โมล ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (CV)

เทคนิค CV เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาอันตรกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าในช่วงความต่างศักย์ของวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้า โดยการป้อนความต่างศักย์เข้าไปในระบบ แล้วทำการวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าเคาเตอร์ ซึ่งทำให้ได้ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้ากับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ดังรูปที่ 2.10 ยิ่งไปกว่านั้น พื้นที่ภายในกราฟเส้นโค้ง CV สามารถนำไปประมาณค่าความจุจำเพาะเคมีไฟฟ้า (C_{cv}) ได้ด้วยการใช้สมการ (2.5) ดังต่อไปนี้ [31]

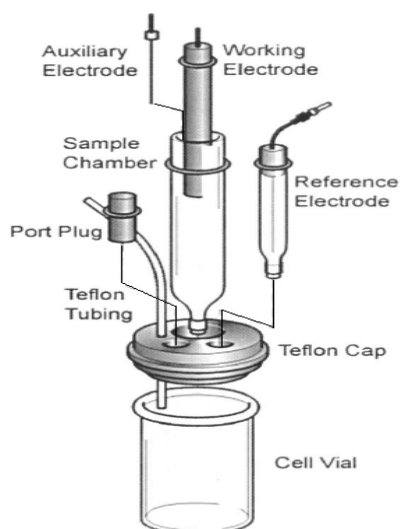
$$C_{cv} = \frac{\int Idv}{mv\Delta V} \quad (2.5)$$

เมื่อ $\int Idv$ คือ พื้นที่รอบเส้นโค้งของ CV

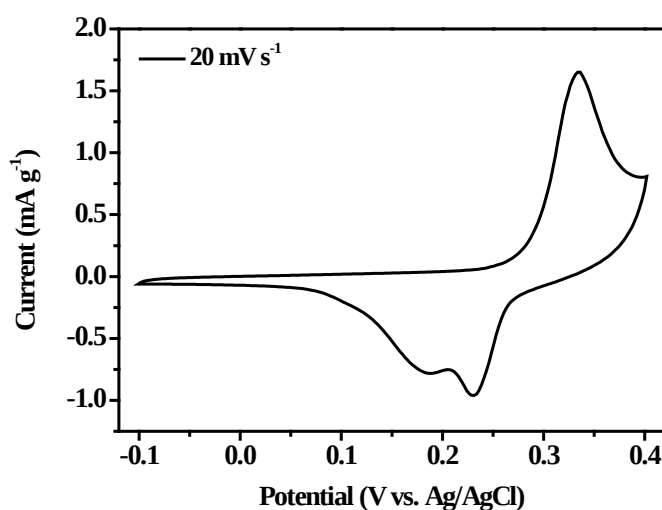
m คือ มวลของวัสดุตัวอย่างภายในอิเล็กโทรด

v คือ อัตราการสแกน

ΔV เป็นช่วงความต่างศักย์ที่สแกน



รูปที่ 2.9 เซลล์ไฟฟ้าแบบสามขั้ว [32]



รูปที่ 2.10 กราฟ CV ของอนุภาคนาโน SnO_2 วัดในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH 6 โมล

2. กัลป์วานอสแตติกชาร์จ - ดิสชาร์จ (GCD) [33]

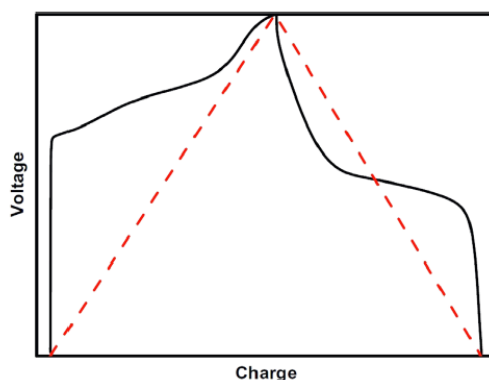
ในการตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเซลล์เคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค GDC เป็นการตรวจการอัดและคายประจุ (Charge / Discharge) คือการให้กระแสคงที่ (constant current : I) กับขั้วไฟฟ้า แล้ววัดการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ (potential : V) ที่เปลี่ยนไปจากการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่ขั้วไฟฟ้าเมื่อเวลาที่มีการเปลี่ยนแปลง ดังรูป 2.11 ที่แสดงรูปแบบโดยทั่วไปของความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับเวลาที่ใช้กระแสแก่เซลล์เคมีไฟฟ้า และยังคำนวณหาความจุไฟฟ้า โดยความจุประจุไฟฟ้า (capacitance : C) ของเซลล์ไฟฟ้า และความดัน ($\Delta V / \Delta t$) สามารถคำนวณได้จากเวลาที่ให้กระแส (I) แก่เซลล์เคมีไฟฟ้า ดังสมการ (2.6)

$$C = \frac{I}{\Delta V / \Delta t} \quad (2.6)$$

ความสัมพันธ์ความจุจำเพาะ (C) กับมวล (m) จะได้ดังนี้ [31]

$$C_s = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (2.7)$$

เมื่อ I เป็นกระแสการคายประจุ (A), ΔV เป็นช่วงความต่างศักย์ (V), และ Δt เป็นเวลาในการคายประจุ (s)



รูปที่ 2.11 กราฟ GDC การอัด – คายประจุไฟฟ้าของวัสดุในอุดมคติ [34]

สำหรับสัมประสิทธิ์คูลอมบิก (coulombic efficiency: $\eta\%$) [33] ถูกสังเกตโดยใช้สมการ (2.8)

$$\eta\% = \frac{t_d}{t_c} \times 100 \quad (2.8)$$

เมื่อ t_d และ t_c เป็นจำนวนทั้งหมดของเวลาของการคายประจุและอัดประจุ ตามลำดับ

สำหรับการศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) และเส้นใยนาโน SnO_2 ด้วยเทคนิค CV และ GDC ได้ใช้เครื่อง Metrohm Autolab รุ่น PGSTAT 302N

บทที่ 3

ผลการวิจัยและอภิปราย

ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็นสองส่วนที่สำคัญ คือ ในส่วนแรกเป็นการสังเคราะห์ และศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าและทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ที่ $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$ และ 0.20 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยอนุภาคนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $160\text{-}220\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเลือกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $200\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 8-20 ชั่วโมง สำหรับโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) เลือกเงื่อนไขในการสังเคราะห์ด้วยการใช้อุณหภูมิ $200\text{ }^\circ\text{C}$ นาน 12 ชั่วโมง สำหรับในส่วนที่สองเป็นการเตรียมเส้นใยนาโน SnO_2 ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง ที่มีการเคลือบ 400 500 600 และ $700\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมงในบรรยากาศ โดยงานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาสมบัติพื้นฐานของโครงสร้างนาโน SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) และเส้นใยนาโน SnO_2 ได้แก่ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างและลักษณะสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโนที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, TEM และ FTIR ตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค EDS ตรวจสอบปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค BET และ BJH ศึกษาสมบัติทางแสงด้วยเทคนิค UV-vis ส่วนที่สองเป็นการศึกษาสมบัติเฉพาะทางแม่เหล็กด้วยเทคนิค VSM ตรวจสอบสถานะออกซิเดชัน (oxidation state) ด้วยเทคนิค XANES และศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิค CV และ GDC ซึ่งมีรายละเอียดของผลการวิจัยและอภิปรายผล ดังต่อไปนี้

3.1 ผลการศึกษาโครงสร้าง ลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง แม่เหล็ก และเคมีไฟฟ้าของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo)

3.1.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$

ในการศึกษาลักษณะเฟสโครงสร้างของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ที่ $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$ และ 0.20 สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล สำหรับอนุภาคนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $160\text{-}220\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $200\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 8-20 ชั่วโมง ในส่วนการสังเคราะห์อนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ได้เลือกทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $200\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

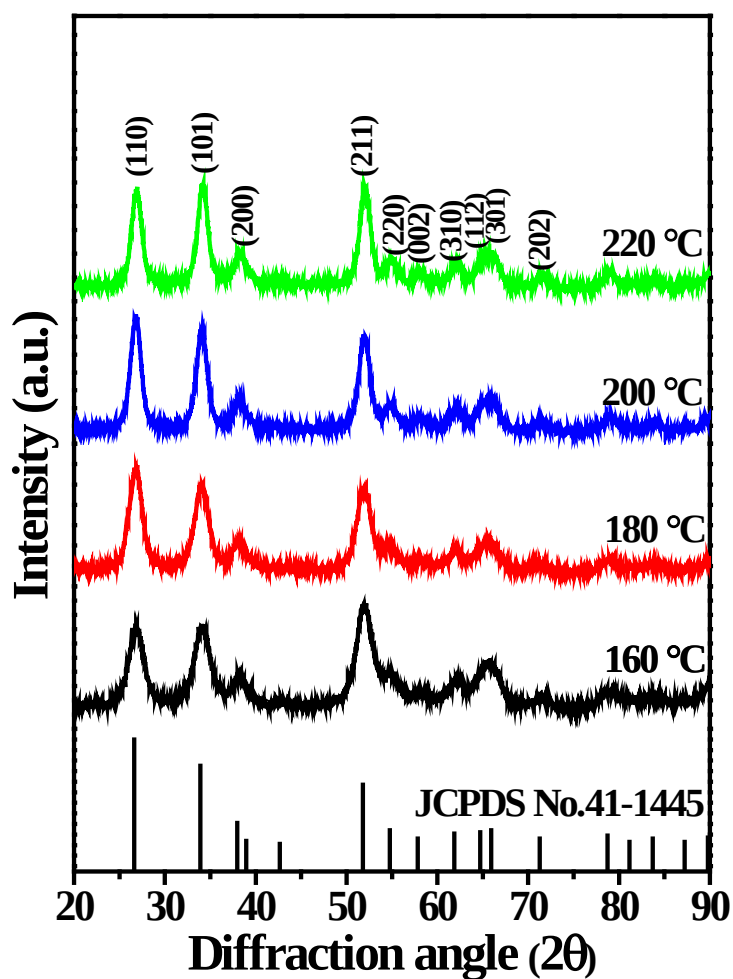
1. ผลของอุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มอลต่อการเกิดเฟสโครงสร้างของโครงสร้างนาโน SnO_2

การศึกษاثิพลของการรักษาอุณหภูมิความร้อนในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างของ SnO_2 ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $160\text{-}220\text{ }^\circ\text{C}$ นาน 24 ชั่วโมง ด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 3.1 ได้แสดงให้เห็นตำแหน่งพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่

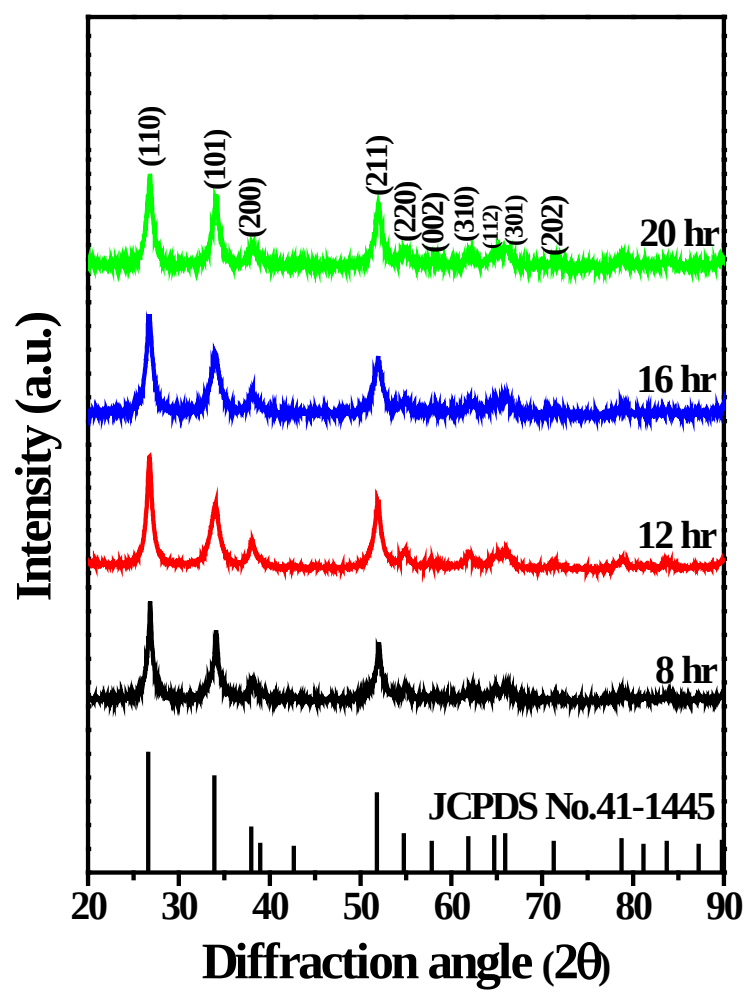
ระนาบ (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) ที่สอดคล้องกับระนาบผลึกของ SnO_2 โครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (tetragonal) ดังรูปที่ 3.3 เมื่อมีการเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 ของ space group $P4_2/mnm$ ซึ่งในรูปแบบ XRD ไม่มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่น ๆ ผลดังกล่าวนี้ชี้ให้เห็นว่าตัวอย่างที่ถูกเตรียมขึ้นมีความบริสุทธิ์สูง ยิ่งไปกว่านั้นจากรูปแบบ XRD ยังสามารถสังเกตพบอีกว่าเมื่ออุณหภูมิของการรักษาอุณหภูมิความร้อนในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลทำให้พีคการเลี้ยวเบนมีความกว้างแคบลงและความเข้มเพิ่มขึ้น เมื่อมีการให้อุณหภูมิความร้อนเพิ่มขึ้นถึง 200°C ผลนี้แสดงให้เห็นถึงความเป็นผลึกที่ดีขึ้นของตัวอย่าง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อมีการให้อุณหภูมิความร้อนที่ 220°C ความเข้มของพีคลดลงและความกว้างเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจจะส่งผลทำให้มีความเป็นผลึกที่ลดลง ดังนั้นที่อุณหภูมิ 200°C จึงเป็นอุณหภูมิของการรักษาความร้อนที่เหมาะสมในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล สำหรับเตรียมอนุภาคนาโน SnO_2 ในงานนี้จึงได้เลือกอุณหภูมิ 200°C มาทำการเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง ได้แก่ 8 ชม, 12 ชม, 16 ชม และ 20 ชม ตามลำดับ เมื่อทำการศึกษาเฟสโครงสร้างของอนุภาคนาโน SnO_2 ที่สังเคราะห์อุณหภูมิ 200°C ที่เวลาแตกต่าง ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 3.2 จะเห็นได้ว่ารูปแบบ XRD ของตัวอย่างได้แสดงพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์คล้ายกับของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200°C นาน 24 ชม และไม่พบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่นในตัวอย่างที่ถูกเตรียมขึ้น ซึ่งในรูปแบบ XRD ของอนุภาคนาโน SnO_2 ที่สังเคราะห์อุณหภูมิ 200°C ที่เวลาแตกต่าง รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีความเข้มของพีคที่สูงขึ้นเมื่อเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมากขึ้น แต่ที่เวลาในการเตรียม 16 ชม ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจน นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาขนาดผลึกของตัวอย่างทั้งหมดด้วยการใช้วิธี X-ray line broadening ที่อาศัยสมการของเดอบาย-เชเรอร์ ตามสมการ 2.1 และใช้ระนาบ (110) ในการคำนวณ พบว่าขนาดผลึกของโครงสร้างนาโน SnO_2 ที่สังเคราะห์อุณหภูมิ $160\text{--}220^\circ\text{C}$ นาน 24 ชม มีค่าประมาณ 7.1, 7.3, 7.6 และ 8.2 นาโนเมตร ตามลำดับ และโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์อุณหภูมิ 200°C ที่เวลา 8, 12, 16 และ 20 ชม มีขนาดผลึกประมาณ 10.8, 11.5, 10.2 และ 14.1 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงให้เห็นในตารางสรุปที่ 3.1 เห็นได้อย่างชัดเจนว่าขนาดผลึกของโครงสร้างนาโน SnO_2 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการให้ความร้อนและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มมากขึ้น แต่ที่เวลาในการเตรียม 16 ชม ขนาดผลึกมีค่าลดลง คล้ายกับงานวิจัยของ CH Li และ CH Yeh [35] โดยให้เหตุผลว่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลไม่ได้ส่งผลต่อการเติบโตของผลึก ส่งผลทำให้ขนาดอนุภาคไม่ได้แตกต่างกันอย่างมี ผลของขนาดผลึกในทุกตัวอย่างมีความสอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่เกิดขึ้น โดยการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ที่ส่งผลให้ขนาดผลึกของตัวอย่างเพิ่มขึ้นเล็กน้อย สามารถอธิบายได้ด้วยกลไก ออสวาร์ดเฟ้นนิ่ง (ostwald ripening mechanism) [36] ที่กล่าวว่า การเพิ่มของอุณหภูมิที่สูงขึ้นหรือเวลาในการให้ความร้อนที่ใช้ในหม้อนิ่งความดัน (autoclave) ไม่เพียงแต่ควบคุมแรงดันและพลังงานในการเติบโตของผลึก แต่ยังสามารถให้เกิดการแพร่ที่ง่ายของอนุภาคนาโนขนาดเล็กไปสู่อนุภาคนาโนขนาดใหญ่ จึงส่งผลให้เกิดลักษณะดังกล่าวขึ้นจากการรายงานก่อนหน้านี้

โดย X Cao และคณะ [37] ที่ได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ (160-240 °C) และเวลา (4-24 ชม) ต่อการควบคุมขนาด ของอนุภาคนาโน SnO_2

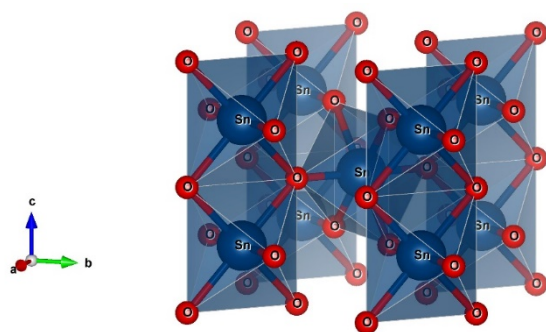
เมื่อวิเคราะห์ Rietveld refinement ของโครงสร้างนาโน SnO_2 จากข้อมูล XRD ด้วยการใช้ซอฟต์แวร์ Topas V5.0 เพื่อประมาณหาค่าพารามิเตอร์ทางโครงสร้างของโครงสร้างนาโน SnO_2 ได้แก่ ค่าคงที่แลตทิซ a และ c ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ (V) , ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (c/a) ความหนาแน่นของผลึก (ρ) , ค่าพารามิเตอร์รีเฟลคต์ (R_{wp}, R_p, GOF) ดังตารางสรุปที่ 3.1 พบว่าค่าคงที่แลตทิซ a และ c ของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์อุณหภูมิ 160-220 °C นาน 24 ชม และสังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C ที่เวลาแตกต่างกัน 8, 12, 16 และ 20 ชม มีค่าใกล้เคียงกับค่าคงที่แลตทิซ a และ c ของ SnO_2 ของข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 คือ $a = 0.4738$ นาโนเมตร และ $c = 0.3188$ นาโนเมตร



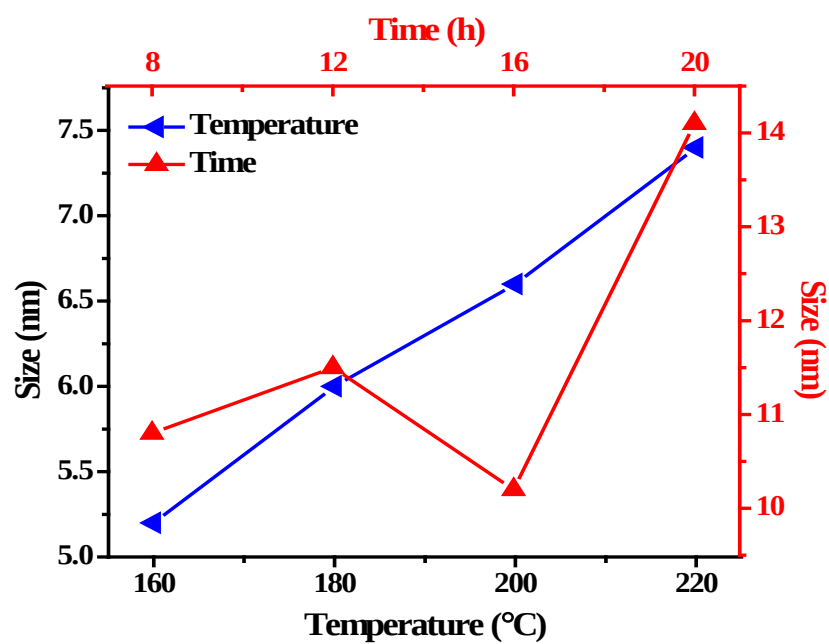
รูปที่ 3.1 รูปแบบ XRD ของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 -220 °C นาน 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.2 แสดงรูปแบบ XRD ของโครงสร้างนาโน SnO₂ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 8-20 ชั่วโมง



รูปที่ 3.3 โครงสร้างผลึกเตตระโกนอลของโครงสร้างนาโน SnO_2 (space group $P4_2/mnm$) สร้างขึ้นจากซอฟต์แวร์ Vesta ที่ได้มาจากข้อมูลการวิเคราะห์ Rietveld refinement



รูปที่ 3.4 แสดงขนาดผลึกของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่รักษาอุณหภูมิความร้อนที่ 160 – 220 °C นาน 24 ชม และมีการรักษาความร้อนที่ 200 °C นาน 8-20 ชม

ตารางที่ 3.1 แสดงค่าขนาดผลึก (D), ค่าคงที่แลตทิซ a และ c , ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ (V), ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (c/a), ความหนาแน่นของผลึก (ρ), ค่าพารามิเตอร์รีเวลด (R_{wp}, R_p, GOF) ของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

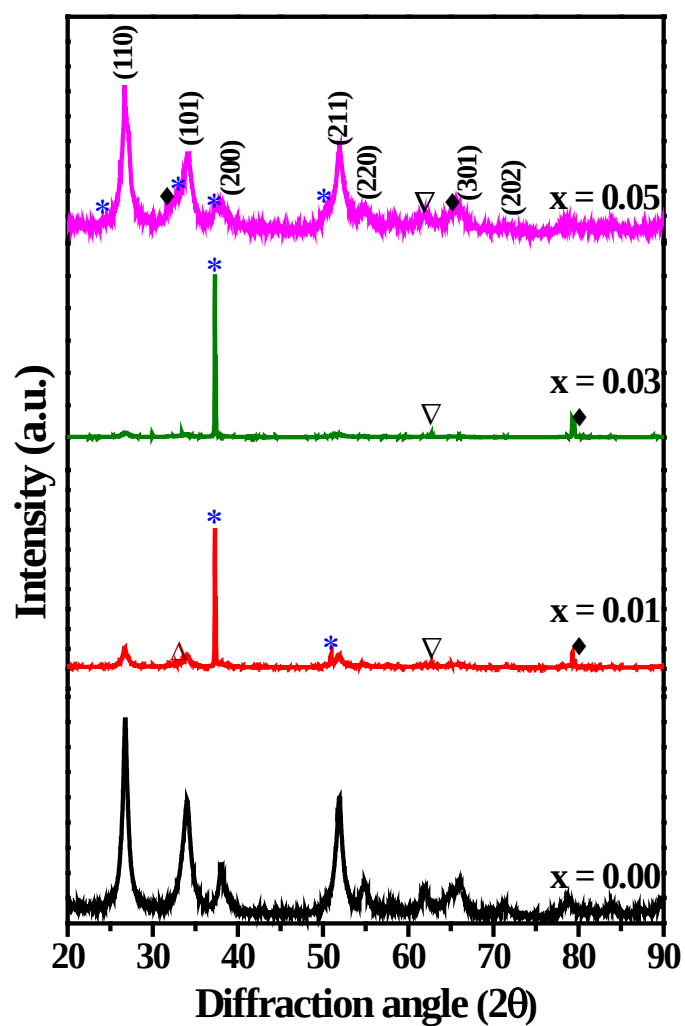
ตัวอย่าง	D (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)	V (nm ³)	c/a	ρ (g/cm ³)	R_{wp}	R_p	GOF
อิทธิพลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน ที่เวลา 24 ชั่วโมง								
160 °C	5.2	$a=b=0.4728(3)$ $c=0.3188(5)$	0.0712(8)	0.6743(4)	50.206	6.05	4.67	1.01
180 °C	6.0	$a=b=0.4750(7)$ $c=0.3203(8)$	0.0723(1)	0.6743(8)	49.496	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
อิทธิพลของเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 200 °C								
8 ชม	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 ชม	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 ชม	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 ชม	14.1	$a=b=0.4739(3)$ $c=0.3206(3)$	0.0720(1)	0.6765(3)	49.696	3.64	2.71	109

2. ผลการศึกษาอิทธิพลการเจือไอออน V, Cr, Mn และ Mo ต่อการเกิดเฟสโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างนาโน SnO_2

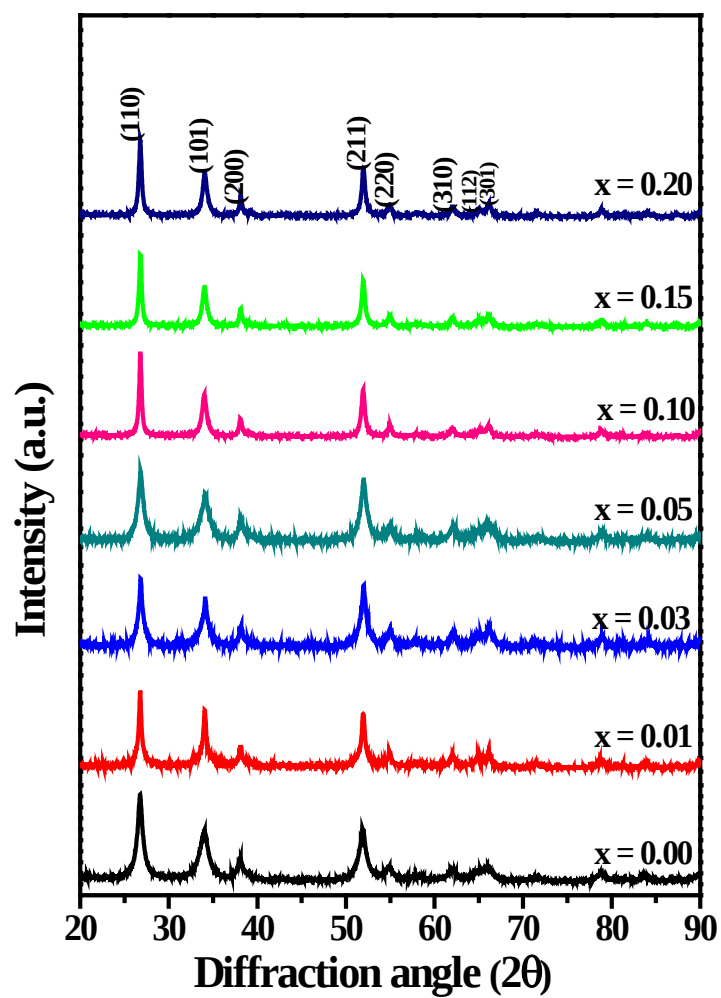
การศึกษาอิทธิพลของการเจือไอออน V, Cr, Mn และ Mo ต่อการเกิดและเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างของโครงสร้างนาโน SnO_2 ที่ได้เลือกอุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชม ในการเตรียม ได้แสดงให้เห็นในรูปที่ 3.5 – 3.8 จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ ดังรูปที่ 3.5 พบว่ามีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบในกลุ่มของวาเนเดียม เช่น V_2O_3 , VCl , SnV_3 อีกทั้งยังพบเฟสของ SnO ในตัวอย่าง ซึ่งการเกิดเฟสปลอมปนในตัวอย่างที่เตรียม อาจเนื่องมาจากการเจือด้วยไอออนของ V^{3+} ไม่สามารถเข้าไปแทนที่ไอออนของ Sn^{4+} ได้อย่างสมบูรณ์ จึงทำให้ไอออนของ V^{3+} เกิดการก่อตัว/จับตัวกับธาตุส่วนประกอบที่ใช้เป็นสารตั้งต้น เกิดเป็นเฟสผสมขึ้นในโครงสร้างของผลึก SnO_2 และสำหรับการเตรียมโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 3.6 – 3.8 ได้แสดงตำแหน่งพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับระนาบ (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301) และ (202) ของผลึก SnO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกเตตระโกนอล เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน

JCPDS เลขที่ 41-1445 โดยไม่มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่น ๆ ในโครงสร้าง แลตทิซของ SnO_2 แต่อย่างไรก็ตาม โครงสร้างนาโน SnO_2 ถูกเจือด้วย Mn ($x = 0.10-0.20$) มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบในกลุ่มแมกกาไนต์ออกไซด์ อาทิเช่น Mn_2O_3 และ Mn_3O_4 ที่แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนในรูปที่ 3.7 อาจเนื่องมาจากการเจือโอออนของ Mn ในปริมาณที่เพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้ออออนของ Mn สามารถเข้าไปจับตัวและก่อตัวเป็นเฟสของสารปลอมปนได้ง่าย อีกทั้งยังสามารถเห็นได้อีกว่าที่ระนาบ (211) ของพีคการเลี้ยวเบนเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ เกิดขึ้นจากการเสริมกันของพีค Mn_2O_3 ผลนี้แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการเข้าไปแทนที่ (solubility limit) ของโอออน Mn^{4+} ได้อย่างสมบูรณ์ในความเข้มข้นต่ำกว่า 10% นอกจากนี้ สำหรับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ Cr^{4+} และ Mo^{3+} ที่ไม่มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่น ๆ และส่งผลให้ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนลดลง เกิดขึ้นจากการเจือโอออนของสารเจือที่มีรัศมีโอออนที่เล็กกว่าได้เข้าไปแทนที่ตำแหน่งโอออน Sn^{4+} ในแลตทิซ SnO_2 [38], [39] อย่างไรก็ตาม รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.10-0.20$) รูปที่ 3.5 แสดงให้เห็นการเพิ่มขึ้นของความเข้มของพีคอย่างชัดเจนและทำให้ค่าความกว้างที่ครึ่งของพีคการเลี้ยวเบน (full width at half the maximum : FWHM) แคบลง [40] อาจเนื่องจากการที่โอออนของ Cr^{4+} ไม่ได้เข้าไปแทนที่โอออนของ Sn^{4+} หรือได้เข้าไปคั่นตัวระหว่างช่องว่างของโอออน Sn^{4+} กับ Sn^{4+} หรืออยู่ระหว่าง Sn^{4+} กับ O^{2-} ซึ่งตำแหน่งดังกล่าว เรียกว่า interstitial site ผลที่เกิดขึ้นดังกล่าวชี้ให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงในขนาดผลึกของตัวอย่าง เมื่อพิจารณาขนาดผลึกของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ด้วยวิธี X-ray line broadening ที่ใช้สมการของเดอบาย-เชเรอร์ ตามสมการที่ 2.1 ในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้ใช้ระนาบ (110) ในการคำนวณ พบว่าขนาดผลึกของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ มีขนาดอยู่ในช่วง 9.9 – 22.3 นาโนเมตร, 7.8 – 10.6 นาโนเมตร และ 9.5 – 11.1 นาโนเมตร สำหรับการเจือด้วยโอออน Cr^{4+} , Mn^{4+} และ Mo^{3+} ตามลำดับ ดังแสดงให้เห็นในตารางที่ 3.2 – 3.3 สำหรับการโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ขนาดผลึกมีแนวโน้มที่เพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณการเจือ $x = 0.10 - 0.20$ ดังรูปที่ 3.9 เพราะการมีเฟสปลอมปนของสารประกอบแมกกาไนต์ออกไซด์ โดยผลของขนาดผลึกในตัวอย่างแสดงให้เห็นถึงความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น

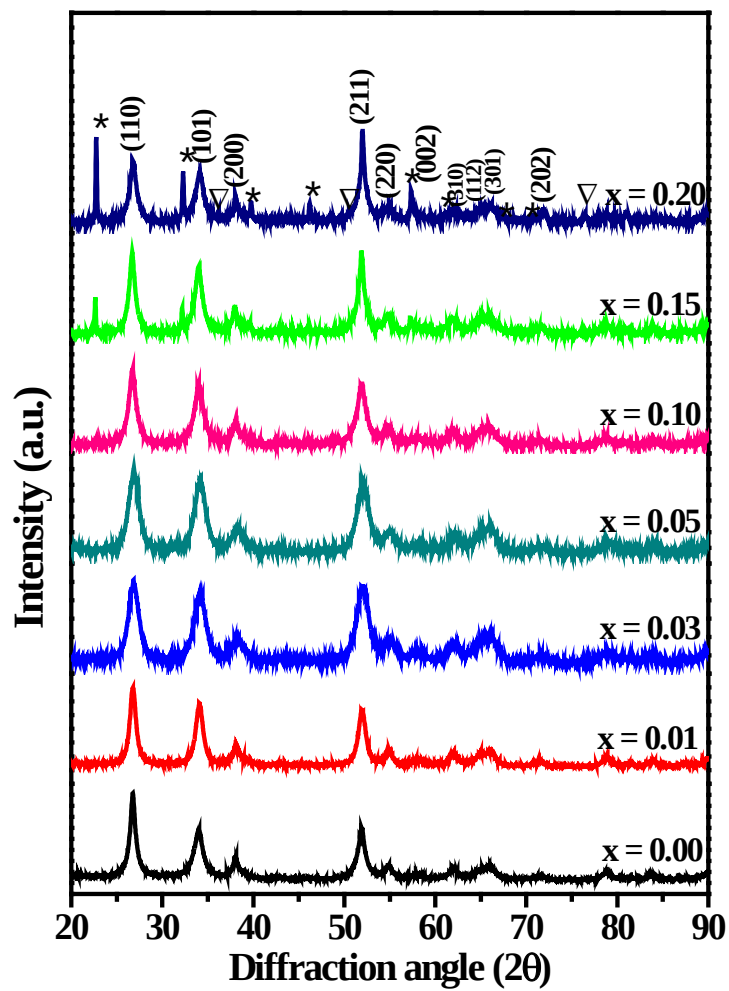
เมื่อทำการวิเคราะห์ Rietveld refinement ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) จากข้อมูล XRD ซึ่งสามารถประมาณค่าพารามิเตอร์ทางโครงสร้างของตัวอย่างได้ถูกต้องแม่นยำ ได้แก่ ค่าคงที่แลตทิซ a และ c ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ (V), ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (c/a), ความหนาแน่นของผลึก (ρ), ค่าพารามิเตอร์รีเฟลคต์ (R_{wp}, R_p, GOF) มีแสดงให้เห็นในตารางที่ 3.2 – 3.3 พบว่าสำหรับค่าคงที่แลตทิซ a และ c ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ พบว่าค่าคงที่แลตทิซของตัวอย่างมีค่าที่ใกล้เคียงกับค่าคงที่แลตทิซ a และ c ของผลึก SnO_2 ของข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 ยิ่งไปกว่านั้นยังสามารถหาอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ (%) ของโครงสร้างในตัวอย่างที่มีการตรวจพบเฟสปลอมปนในโครงสร้างของอนุภาคนาโน SnO_2 โดยในโครงสร้างนาโน SnO_2 ถูกเจือด้วย Mn ที่ตรวจพบขององค์ประกอบของเฟส Mn_2O_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 Mn_3O_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



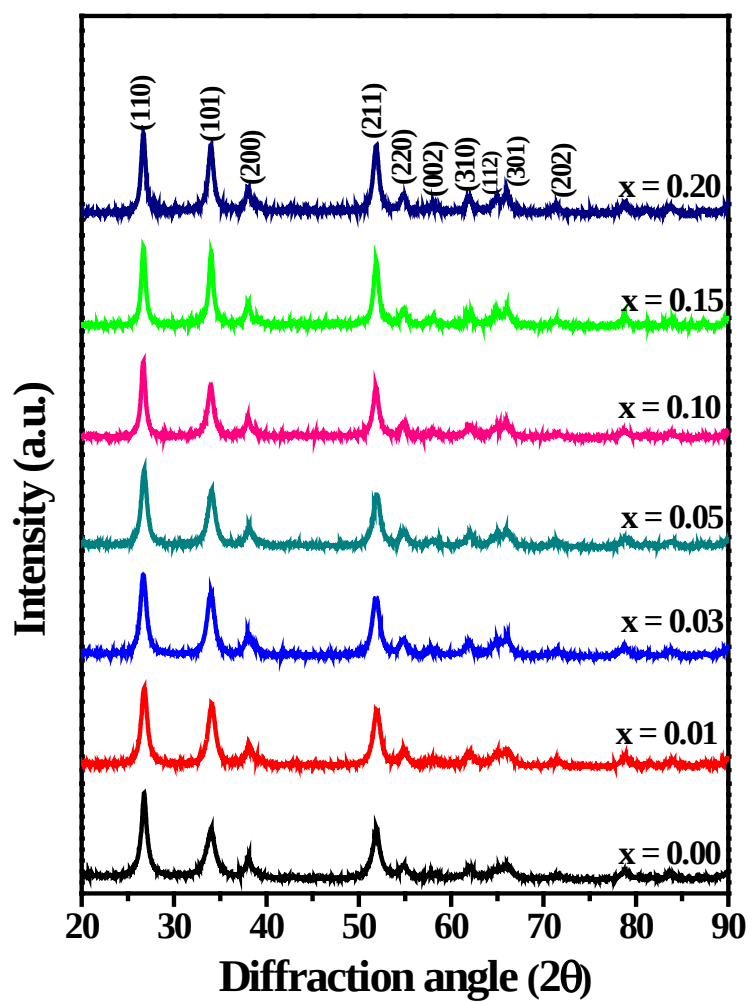
รูปที่ 3.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ เมื่อ * เป็นเฟส V_2O_3 , Δ เป็นเฟส VCl_2 , ∇ เป็นเฟสของ SnO และ ♦ เป็นเฟสของ SnV_3



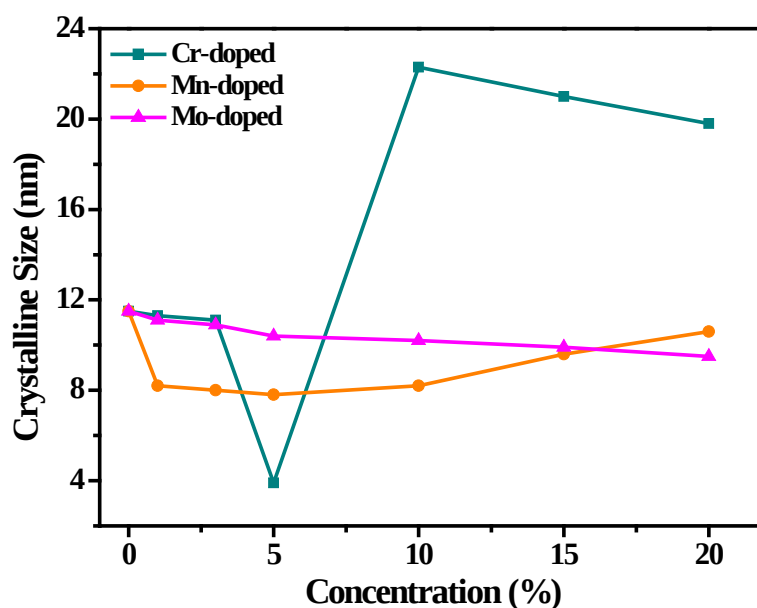
รูปที่ 3.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง



รูปที่ 3.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง เมื่อ * เป็นเฟส Mn_2O_3 และ ▽ เป็นเฟส Mn_3O_4



รูปที่ 3.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง



รูปที่ 3.9 แสดงขนาดผลึกของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ที่ $x = 0.01 - 0.20$ สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.2 แสดงค่าขนาดผลึก (D), ค่าคงที่แลตทิซ a และ c , ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ (V), ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (c/a), ความหนาแน่นของผลึก (ρ), ค่าพารามิเตอร์รีเฟลคต์ (R_{wp}, R_p, GOF) ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

ตัวอย่าง	D (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)	V (nm ³)	c/a	ρ (g/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 3.3 แสดงค่าขนาดผลึก (D), ค่าคงที่แลตทิซ a และ c , ค่าปริมาตรต่อหน่วยเซลล์ (V), ค่าความบิดเบี้ยวของโครงสร้าง (c/a), ความหนาแน่นของผลึก (ρ), ค่าพารามิเตอร์รีเวลด (R_{wp}, R_p, GOF) ของโครงสร้างนาโน $Sn_{1-x}M_xO_2$ ($M = Mn$ และ Mo) สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

ตัวอย่าง	D (nm)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)	V (nm ³)	c/a	ρ (g/cm ³)	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

3.1.2 ผลการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $Sn_{1-x}M_xO_2$

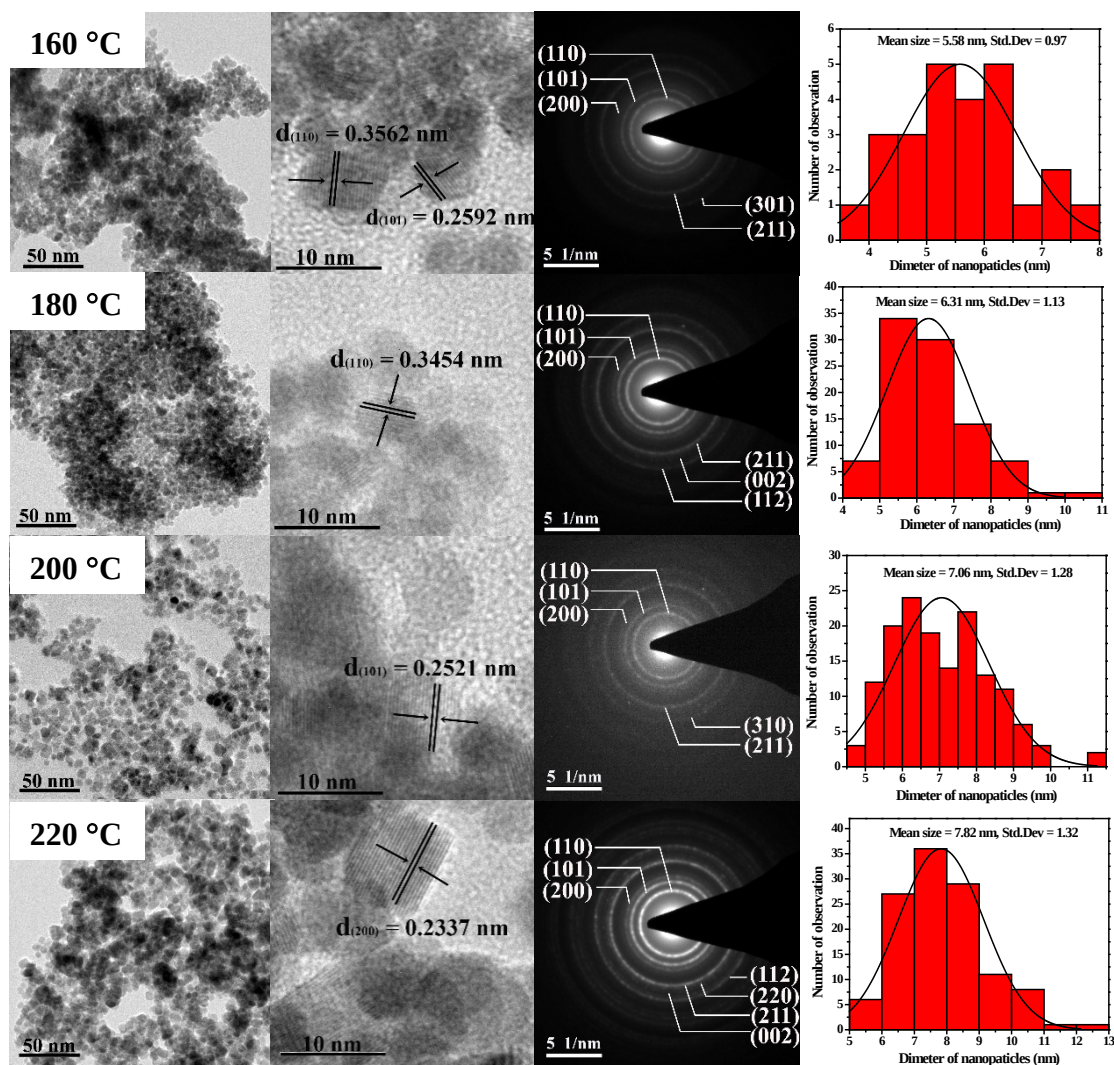
การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโน SnO_2 ต่ออิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และ $Sn_{1-x}M_xO_2$ ต่ออิทธิพลของการเจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชัน ($M = Cr, Mn$ และ Mo) ได้ถูกศึกษาด้วยการใช้ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยายสูง (HR-TEM) และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนบริเวณที่เลือกไว้ (SAED patterns) ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1. ผลของอุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มอลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโน SnO₂

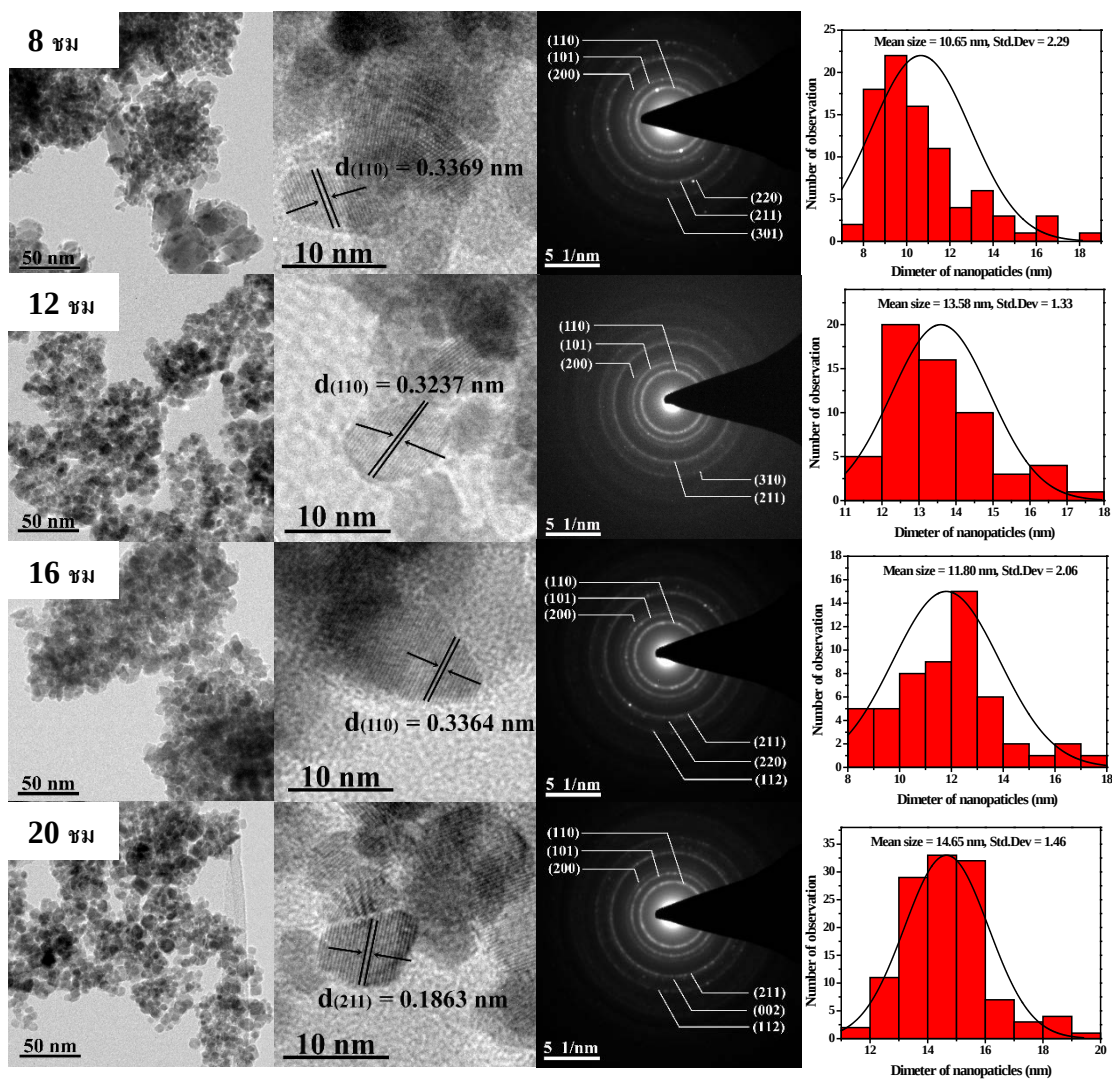
การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการให้ความร้อนและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อการเกิดลักษณะสัณฐานวิทยาของโครงสร้างนาโน SnO₂ มีแสดงให้เห็นจากภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ดังรูปที่ 3.10-3.11 แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่เตรียมมีรูปร่างทรงกลมขนาดเล็ก มีขนาดอนุภาคที่สม่ำเสมอ และมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดี ซึ่งผลของอุณหภูมิความร้อนและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลไม่ได้ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวอย่าง แต่อนุภาคนาโน SnO₂ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 8 ชม ตัวอย่างมีรูปร่างที่หลากหลายรูปทรง ดังรูปที่ 3.11 ซึ่งอาจเนื่องมาจาก การให้เวลาที่น้อยเกินไปไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล จึงส่งผลให้เกิดรูปร่างที่หลากหลายรูปทรง เมื่อพิจารณาเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคนาโน SnO₂ วัดด้วยการใช้ซอฟต์แวร์ Image J จากภาพถ่าย TEM พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคนาโน SnO₂ มีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วงประมาณ 5.38±0.97 ถึง 6.56±1.32 นาโนเมตร และมีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 6.45±2.29 ถึง 6.65±1.46 นาโนเมตร สำหรับอนุภาคนาโน SnO₂ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ (160 – 220 °C) และเวลา (8 – 20 ชั่วโมง) ที่แตกต่างกัน ตามลำดับ ดังตารางสรุปที่ 3.4 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าโครงสร้างนาโน SnO₂ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น ตามการให้อุณหภูมิความร้อนและเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งผลของการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคนาโนมีผลที่สอดคล้องกับผลของขนาดผลึกที่คำนวณจากเทคนิค XRD

จากภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยายสูง (High resolution transmission electron microscope : HR-TEM) ดังรูปที่ 3.10-3.11 เป็นการวิเคราะห์หาระยะห่างระหว่างระนาบภายในผลึก (d_{hkl}) ซึ่งสอดคล้องกับสมการของแบรกก์ที่พบว่าค่า (d_{hkl}) นั้นมีค่าผกผันตามค่าของมุมเลี้ยวเบน (θ) จากภาพสามารถสังเกตเห็นลวดลายของแลตทิซ (lattice fringe) ที่ของตัวอย่างที่ชัดเจน โดยตัวอย่างสังเคราะห์อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สามารถหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบได้สองระนาบ ซึ่งมีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.3526 และ 0.2592 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (110) และ (101) ตามลำดับ ตัวอย่างสังเคราะห์ 180 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.3454 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (110) ตัวอย่างสังเคราะห์ 200 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.2521 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (101) และตัวอย่างสังเคราะห์ 220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.2479 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (200) สำหรับตัวอย่างที่สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.3369 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (110) ตัวอย่างสังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.3237 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (110) ตัวอย่างสังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.3364 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (110) และตัวอย่างสังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ 0.1863 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (211) จากการหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้ทั้งหมดสอดคล้องกับระนาบผลึกของ SnO₂ โครงสร้างรูไทล์ เตตระโกนอล ของข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่บริเวณที่เลือกไว้ (SAED) ของตัวอย่างที่ได้สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160-220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.10-3.11 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) สำหรับตัวอย่างที่ได้สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8-20 ชั่วโมง ได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่บริเวณที่เลือกไว้ ดังรูปที่ 3.10-3.11 ซึ่งตัวอย่างที่สังเคราะห์ 200 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนสอดคล้องกับระนาบ (110), (101), (200), (112), (211) และ (321) ตัวอย่างสังเคราะห์เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนสอดคล้องกับระนาบ (110), (101), (200), (211) และ (310) ตัวอย่างสังเคราะห์เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนสอดคล้องกับระนาบ (110), (101), (200), (211), (220) และ (112) และตัวอย่างสังเคราะห์เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนสอดคล้องกับระนาบ (110), (101), (200), (211), (220) และ (112) จากการพิจารณารูปแบบ SAED ของตัวอย่าง SnO_2 ที่สังเคราะห์อุณหภูมิ 160-220 °C เป็นเวลา 8-20 ชั่วโมง จะเห็นได้ว่าตัวอย่างทั้งหมดได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่สอดคล้องกับระนาบผลึกของ SnO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกเตตระโกนอล ของข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 ซึ่งสามารถยืนยันผลการศึกษาจากเทคนิค XRD



รูปที่ 3.10 ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160-220 °C นาน 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.11 ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 8 - 20 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.4 สรุปเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง อุณหภูมิ เวลา ขนาดผลึก รูปทรง และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของโครงสร้างนาโน SnO_2

ตัวอย่าง	อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	เวลา (ชม)	ขนาดผลึก (nm)	รูปทรง (TEM) (nm)	ขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลางเฉลี่ย
SnO_2	160	24	5.2	ทรงกลม	5.58 ± 0.97
SnO_2	180	24	6.0	ทรงกลม	6.31 ± 1.13
SnO_2	200	24	6.6	ทรงกลม	7.06 ± 1.28
SnO_2	220	24	7.4	ทรงกลม	7.82 ± 1.32
SnO_2	200	8	10.8	ทรงกลม	10.65 ± 2.29
SnO_2	200	12	11.5	ทรงกลม	13.58 ± 1.33
SnO_2	200	16	10.2	ทรงกลม	11.80 ± 2.06
SnO_2	200	20	14.1	ทรงกลม	14.65 ± 1.46

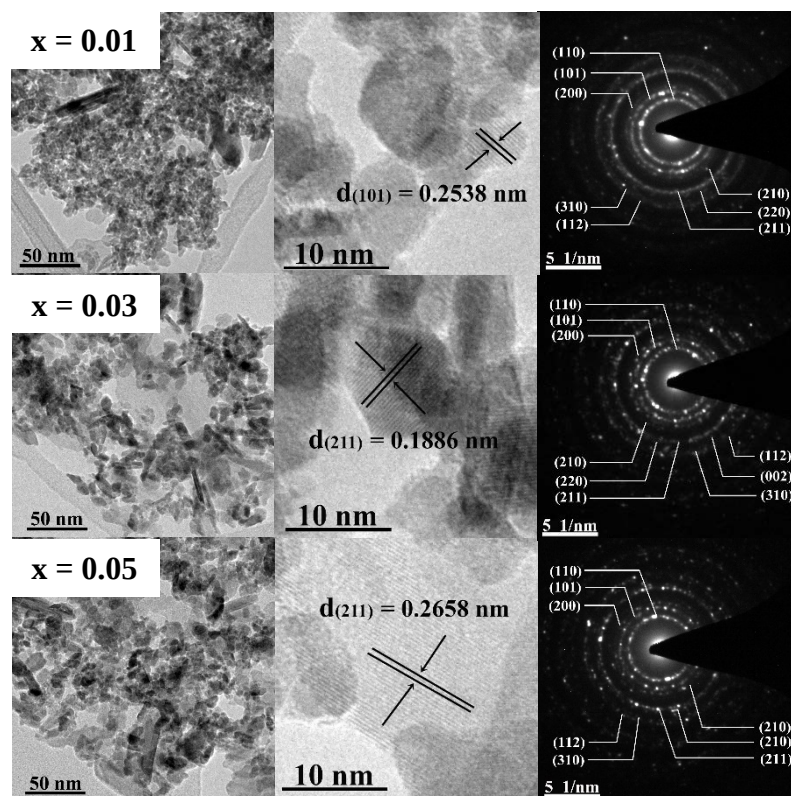
2. ผลการตรวจสอบอิทธิพลของการเจือโลหะทรานซิชัน (Cr, Mn และ Mo) ต่อลักษณะพื้นฐาน วิทยาของโครงสร้างนาโน SnO_2

การศึกษาอิทธิพลของการเจือไอออน Cr, Mn และ Mo ในปริมาณที่แตกต่าง ต่อลักษณะพื้นฐาน วิทยาของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ดังรูปที่ 3.12 – 3.14 สามารถเห็นได้อย่างชัดเจนจากภาพถ่าย TEM ว่า โครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ มีลักษณะรูปร่างที่หลากหลายรูปทรง อาทิเช่น รูปร่างทรงกลม หลายเหลี่ยม หรือ เป็นแท่ง อาจเนื่องมาจากการใช้ $\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้นในการเจือ ซึ่งผลของไนเตรทอาจทำปฏิกิริยากับความเป็นเบส จากการปรับค่า pH ~ 12 จากการเติม NaOH ลงไปในขั้นตอนการเตรียมสาร ส่งผลให้เกิด การเปลี่ยนแปลงลักษณะพื้นฐานวิทยาของการก่อตัวของรูปร่างแบบแท่งเป็นสารเคมีตั้งต้น โดยส่วนผลของ ไนเตรทอาจจะเป็นตัวทำให้เกิดรูปร่างแท่ง คล้ายกับการทดลองก่อนหน้านี้ ที่ได้สังเคราะห์โครงสร้างนาโน SnO_2 เจือด้วย Fe ซึ่งใช้ $\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารเจือ แต่อย่างไรก็ตาม โครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr และ Mn) ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของลักษณะรูปร่าง ซึ่งยังคงแสดงรูปร่างทรงกลมขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร แต่เกิดการเกาะกลุ่มจับตัวกันของอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ดังรูปที่ 3.14 เมื่อพิจารณาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr, Mn และ Mo) พบว่าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูปทรงกลมมีค่าอยู่ในช่วง 12.52 - 12.16 นาโนเมตร สำหรับรูปทรงแท่งนาโน มีค่าอยู่ในช่วง 31.36 - 32.81 นาโนเมตร และมีความกว้าง อยู่ในช่วงประมาณ 5.58 - 3.82 นาโนเมตร นอกจากนี้ โครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ในช่วงประมาณ 12.99 - 11.83 นาโนเมตร และโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 11.78 - 11.19 นาโนเมตร สำหรับปริมาณการเจือ $x = 0.01$, $x = 0.03$, $x = 0.05$, $x = 0.10$, $x = 0.15$ และ $x = 0.20$ ดังแสดงให้เห็นใน ตารางที่ 3.5 และ 3.6 ผลของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยจากการวัดด้วยภาพถ่าย TEM มีผลสอดคล้องกับขนาดผลึกจากการวิเคราะห์ด้วยวิธี X-ray line broadening จากเทคนิค XRD

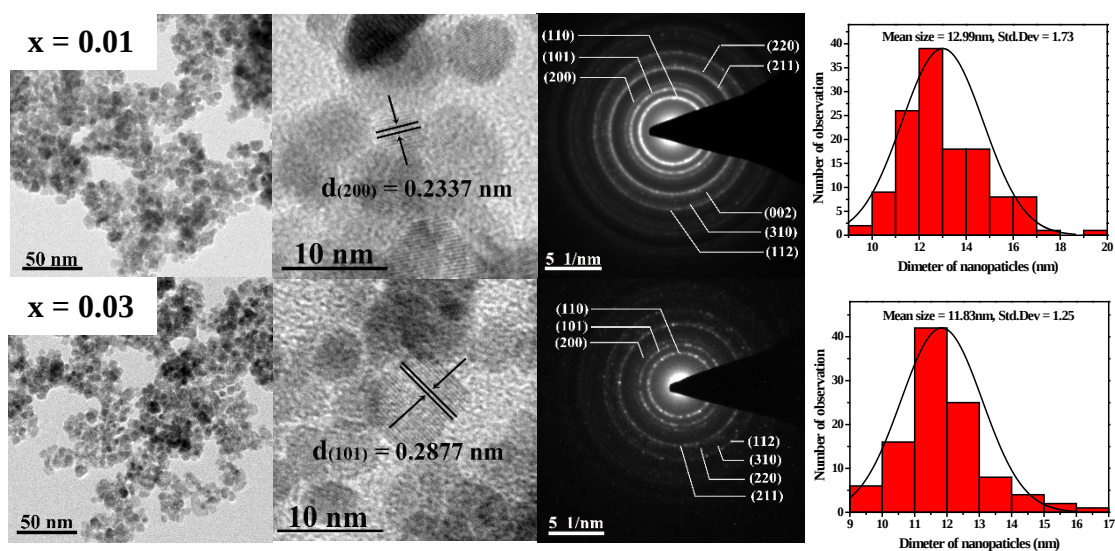
เมื่อศึกษาภาพถ่าย HR-TEM ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr, Mn และ Mo) ในปริมาณแตกต่าง ซึ่งให้เห็นลวดลายระนาบแลตทิซภายในที่เด่นชัดและยังสามารถนำไปประมาณค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (d_{hkl}) ของตัวอย่างได้ โดยตัวอย่างที่ถูกเจือด้วย Cr 1% สามารถหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ ซึ่ง

มีค่าประมาณ 0.2538 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (101) ตัวอย่างที่เจือด้วย Cr 3% มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบประมาณ 0.1886 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (211) และตัวอย่างที่เจือ Cr 5% มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบประมาณ 0.2658 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (101) สำหรับตัวอย่างที่เจือด้วย Mn 1% สามารถหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบ ประมาณ 0.2337 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (200) ตัวอย่างที่ถูกเจือด้วย Mn 3% มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบประมาณ 0.2877 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (101) และตัวอย่างที่เจือ Mo 1% วัดค่าระยะห่างระหว่างระนาบได้ประมาณ 0.3483 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (110) ตัวอย่างเจือ Mo 3% มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบประมาณ 0.2732 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (101) และตัวอย่างเจือ Mo 5% มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบประมาณ 0.3223 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (110) จะเห็นได้ว่าค่าระยะห่างระหว่างระนาบของตัวอย่างที่วัดได้นั้น มีค่าใกล้เคียงกับค่าระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก SnO_2 โครงสร้างรูไทล์เตตระโกนอล ของข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

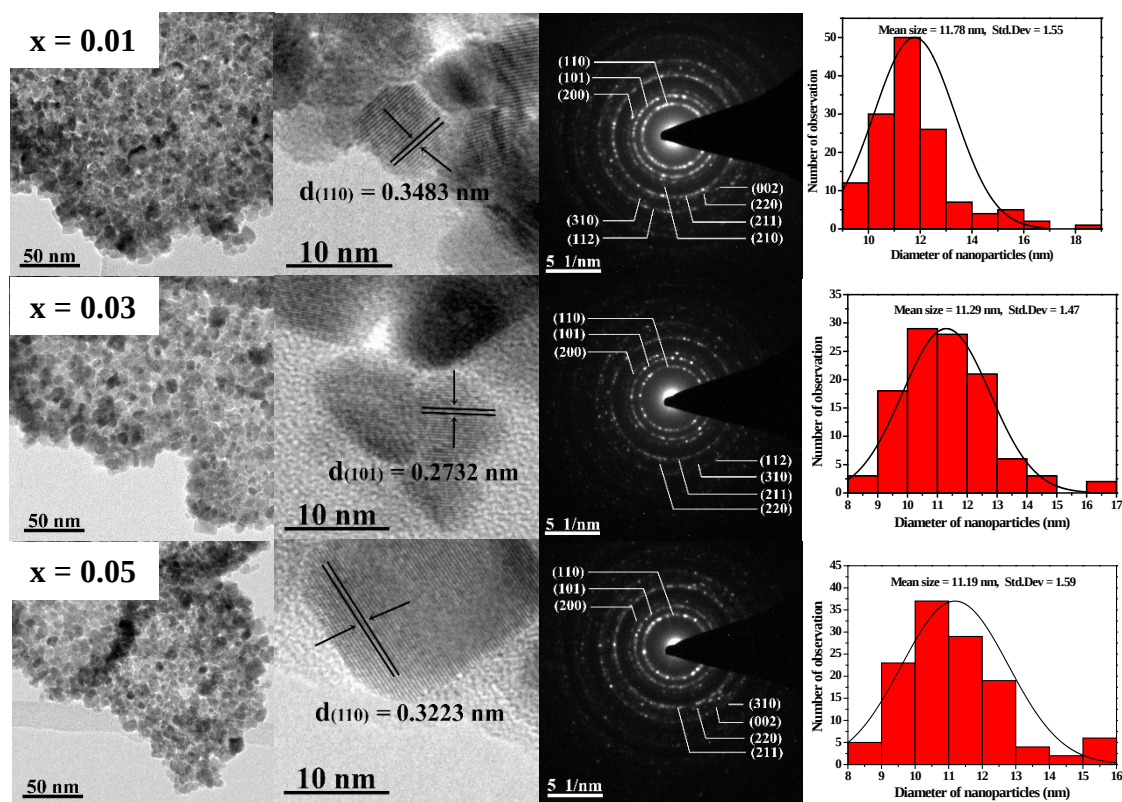
เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนบริเวณที่เลือกไว้ (SAED patterns) ของโครงสร้างนาโน SnO_2 เจือ Cr, Mn และ Mo ที่ปริมาณความเข้มข้นแตกต่างกัน ดังรูปที่ 3.12 – 3.14 แสดงให้เห็นวงแหวนและจุดการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่ชัดเจน บ่งบอกได้ว่าสารตัวอย่างมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบพหุผลึก (polycrystalline) โดยรูปแบบ SAED ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่สอดคล้องกับระนาบผลึก (110), (101), (200), (210), (211), (220), (002), (310) และ (112) สำหรับอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่สอดคล้องกับระนาบผลึก (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310) และ (112) และอนุภาคนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ นั้นได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่สอดคล้องกับระนาบผลึก (110), (101), (200), (210), (211), (220), (002), (310) และ (112) จะเห็นได้ว่ารูปแบบ SAED ของตัวอย่างทั้งหมดได้แสดงวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่สอดคล้องกับระนาบผลึกของ SnO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกรูไทล์ เตตระโกนอล ของข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 และไม่มีปรากฏวงแหวนและจุดการเลี้ยวเบนของสารปลอมปนอื่นที่อาจจะเกี่ยวข้องการ Cr, Mn และ Mo ซึ่งสามารถยืนยันผลการศึกษามาจากเทคนิค XRD



รูปที่ 3.12 ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01-0.05$)



รูปที่ 3.13 ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01-0.05$)



รูปที่ 3.14 ภาพถ่าย TEM, HR-TEM, รูปแบบ SAED และ กราฟการกระจายของขนาดอนุภาคของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01-0.05$)

ตารางที่ 3.5 สรุปรูปร่างผลึก และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$

ตัวอย่าง	อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	เวลา (ชม)	ขนาดผลึก (nm)	รูปร่าง (TEM) (nm)	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง (nm)
$\text{Sn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_2$	200	12	11.3	(1) รูปร่างกลม	(1) 12.56 ± 1.59
				(2) รูปร่างแท่ง	(2) 31.61 ± 13.36 (length) (2) 5.58 ± 1.76 (width)
$\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$	200	12	11.1	(1) รูปร่างกลม	(1) 12.39 ± 1.57
				(2) รูปร่างแท่ง	(2) 30.52 ± 6.61 (length) (2) 5.03 ± 1.95 (width)
$\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$	200	12	9.9	(1) รูปร่างกลม	(1) 12.31 ± 1.47
				(2) รูปร่างแท่ง	(2) 32.81 ± 3.61 (length) (2) 3.82 ± 1.68 (width)

ตารางที่ 3.6 สรุปขนาดผลึก และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Mn และ Mo)

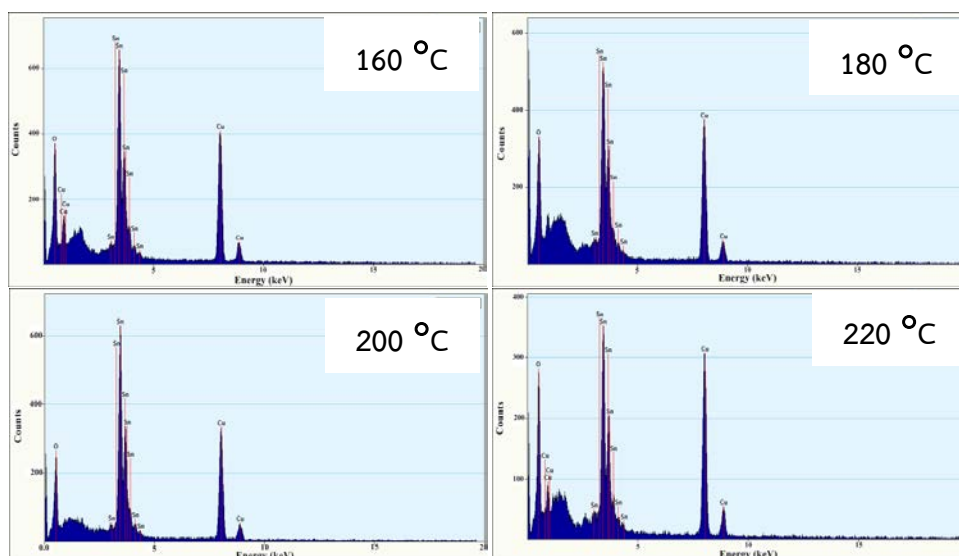
ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชม)	ขนาดผลึก (nm)	รูปร่าง (TEM) (nm)	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง (nm)
$\text{Sn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	200	12	8.2	รูปทรงกลม	12.99 ± 1.73
$\text{Sn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$	200	12	8.0	รูปทรงกลม	11.83 ± 1.25
$\text{Sn}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_2$	200	12	11.1	รูปทรงกลม	11.78 ± 1.55
$\text{Sn}_{0.97}\text{Mo}_{0.03}\text{O}_2$	200	12	10.9	รูปทรงกลม	11.29 ± 1.47
$\text{Sn}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_2$	200	12	10.4	รูปทรงกลม	11.19 ± 1.59

3.1.3 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$

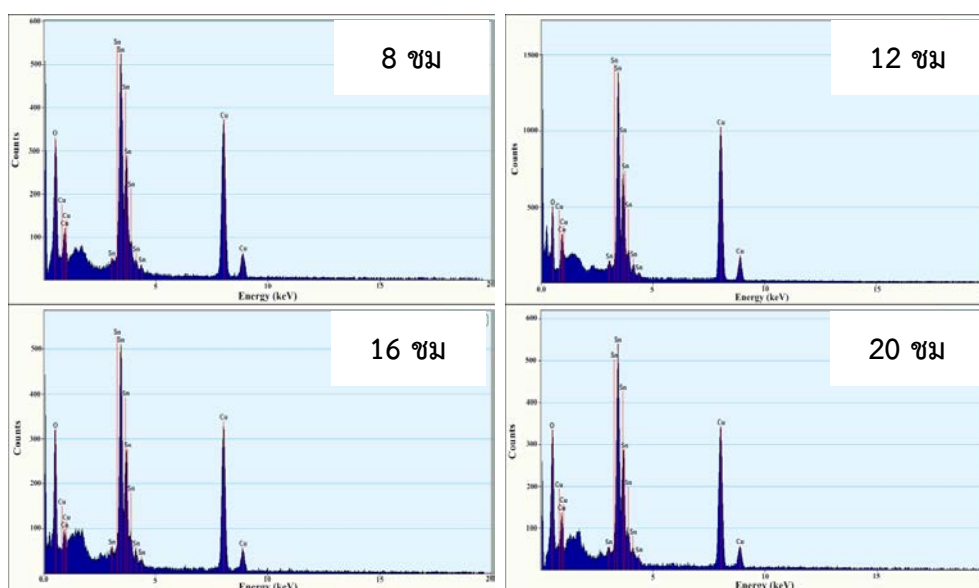
การตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีในโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr, Mn และ Mo) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ด้วยการใช้เทคนิค EDX สามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้

1. ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีเมื่ออุณหภูมิในการรักษาความร้อนและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

ในการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160-220 °C ด้วยสเปกตรัม EDX มีแสดงในรูปที่ 3.15 และโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8-20 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.16 พบว่าสเปกตรัม EDS ของแต่ละอนุภาคนาโน SnO_2 มีลักษณะที่คล้ายกัน ซึ่งแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนถึงการตรวจพบธาตุ O และ Sn ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบหลักของอนุภาคนาโน SnO_2 ซึ่งในแต่ละอนุภาคนาโน SnO_2 มีร้อยละโดยอะตอม ดังตารางที่ 3.7 โดยธาตุ Cu ที่ได้ตรวจพบ เกิดจากการใช้ Cu grid เป็นตัวบรรจุตัวอย่าง จึงยืนยันว่าตัวอย่างที่ได้ทำการสังเคราะห์นั้นเป็น SnO_2 ที่มีความบริสุทธิ์สูง



รูปที่ 3.15 สเปกตรัม EDS ของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 °C - 220 °C นาน 24 ชั่วโมง



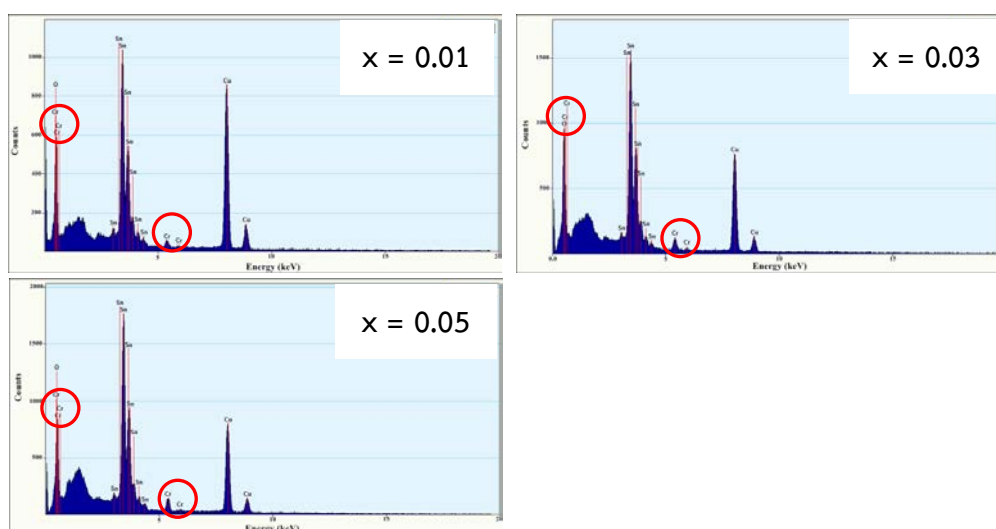
รูปที่ 3.16 สเปกตรัม EDX ของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 8 - 20 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.7 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก ร้อยละโดยอะตอม และอัตราส่วนของธาตุ O และ Sn

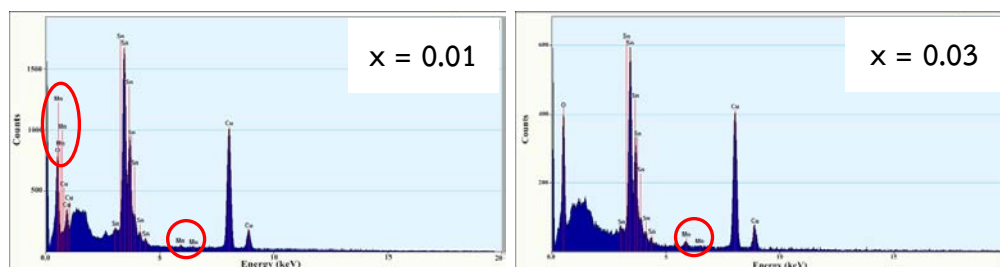
ตัวอย่าง	Sn (L)		O (K)		อัตราส่วน	
	Weigh (%)	Atom(%)	Weigh (%)	Atom(%)	Sn(L)	O(K)
อิทธิพลของการรักษาอุณหภูมิความร้อนของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล นาน 24 ชั่วโมง						
160 °C	70.55	24.85	29.44	75.14	1	3.02
180 °C	62.20	25.46	37.79	74.53	1	2.92
200 °C	82.09	38.37	17.89	61.62	1	1.61
220 °C	72.95	38.37	21.04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

2. ผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีเมื่ออุณหภูมิของ SnO₂ ถูกเจือด้วยโลหะทรานซิชัน (Cr, Mn และ Mo)

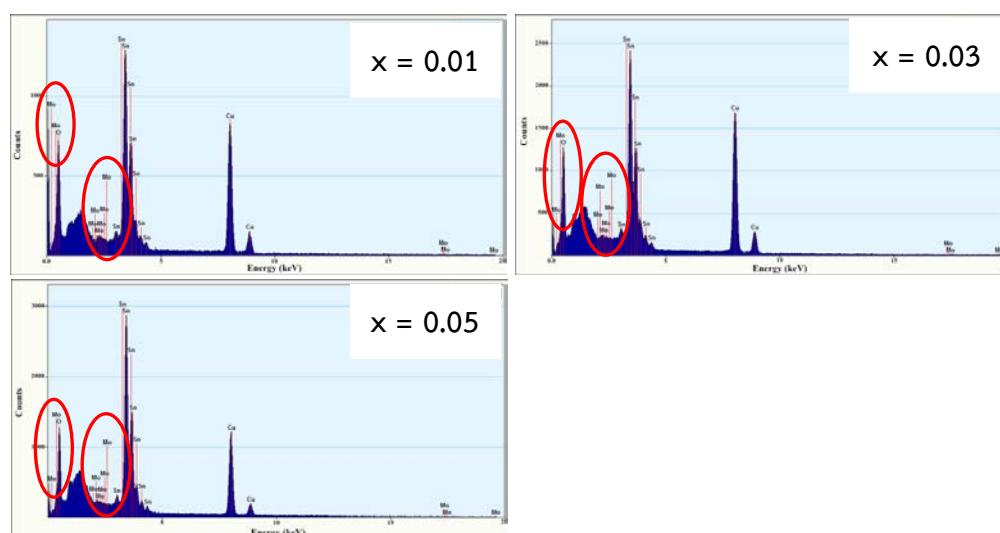
สำหรับการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของโครงสร้างนาโน Sn_{1-x}M_xO₂ (M = Cr, Mn และ Mo) มีแสดงในรูปที่ 3.17 – 3.19 พบว่าสเปกตรัม EDX แสดงให้เห็นถึงการตรวจพบธาตุ Sn และ O เป็นองค์ประกอบหลักของอนุภาคนาโน SnO₂ และในแต่ละตัวอย่างที่ถูกเจือมีการตรวจพบธาตุ Cr, Mn และ Mo ในสเปกตรัม เมื่อหาร้อยละโดยอะตอมของแต่ละธาตุทางเคมี ซึ่งได้แสดงให้เห็นในตารางที่ 3.8 สำหรับธาตุ Cu ที่ได้ตรวจพบ เกิดจากการใช้ Cu grid เป็นตัวบรรจุตัวอย่าง



รูปที่ 3.17 สเปกตรัม EDX ของอนุภาคนาโน Sn_{1-x}Cr_xO₂ (x = 0.01-0.05) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ 3.18 สเปกตรัม EDX ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01-0.05$) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ 3.19 สเปกตรัม EDX ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01-0.05$) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.8 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก ร้อยละโดยอะตอม และอัตราส่วนของธาตุ Sn, O และสารเจือ (Cr, Mn และ Mo)

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)
Sn _{0.99} Cr _{0.01} O ₂	53.87	25.25	40.15	73.39	2.61	1.35	0.95	0.05	2.91
Sn _{0.97} Cr _{0.03} O ₂	62.10	28.11	33.66	68.77	4.21	3.10	0.89	0.11	2.45
Sn _{0.95} Cr _{0.05} O ₂	74.05	32.80	19.71	61.12	6.22	6.06	0.89	0.19	1.86
Sn _{0.99} Mn _{0.01} O ₂	66.34	26.34	32.90	73.18	0.75	0.46	0.98	0.01	2.78
Sn _{0.97} Mn _{0.03} O ₂	56.92	25.90	41.43	74.10	1.64	0.85	0.97	0.03	2.86
Sn _{0.99} Mo _{0.01} O ₂	76.46	30.68	23.37	69.25	0.12	0.06	0.99	0.002	2.26
Sn _{0.97} Mo _{0.03} O ₂	70.77	24.96	28.98	74.92	0.23	0.10	0.99	0.04	2.91
Sn _{0.95} Mo _{0.05} O ₂	69.58	32.35	28.44	66.85	2.07	0.78	0.98	0.024	2.07

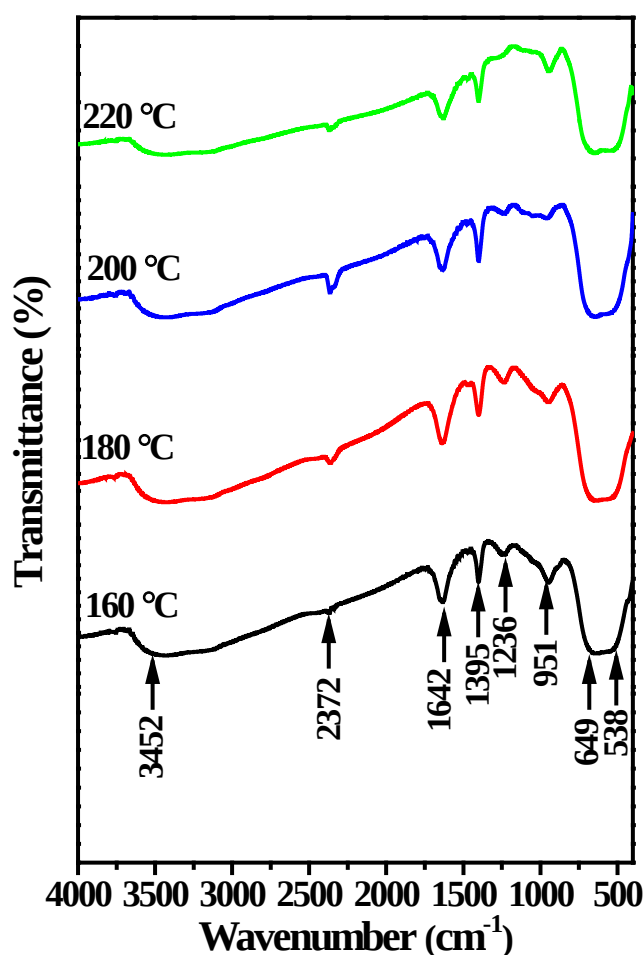
3.1.4 ผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีของโครงสร้างนาโน SnO₂ และ Sn_{1-x}M_xO₂

การศึกษาพันธะและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของโครงสร้างนาโน SnO₂ ที่สังเคราะห์อุณหภูมิ 160 - 220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เวลา 8-20 ชั่วโมง อีกทั้งโครงสร้างนาโน Sn_{1-x}M_xO₂ (Cr, Mn และ Mo) ที่ได้เลือกอุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง ในการเตรียม โดยใช้การส่องผ่านทางแสงในช่วงเลขคลื่น (wave number) 400-4000 cm⁻¹ ทำให้เกิดการสั่นของพันธะเคมีภายในโมเลกุล โดยการสั่นของโมเลกุลจะมีการสร้างพันธะที่แตกต่างกันหรือที่เรียกว่าหมู่ฟังก์ชัน (function group) ซึ่งในวัสดุแต่ละตัวจะมีหมู่ฟังก์ชันที่เฉพาะตัว ที่มีการดูดกลืนพลังงานที่เลขคลื่นต่าง ๆ โดยตำแหน่งของเลขคลื่นที่เกิดการสั่นเป็นตำแหน่งของการดูดกลืนแสงในช่วงแสงอินฟราเรด ซึ่งสเปกตรัมการสั่นนั้นสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับโมเลกุลของวัสดุที่แน่นอน ดังนั้นในการศึกษาพันธะและหมู่ฟังก์ชันของโครงสร้างนาโน SnO₂ และ Sn_{1-x}M_xO₂ (Cr, Mn และ Mo) จึงใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ เพื่อยืนยันการมีอยู่ของโครงสร้างสารประกอบภายในโครงสร้างนาโนที่เตรียม

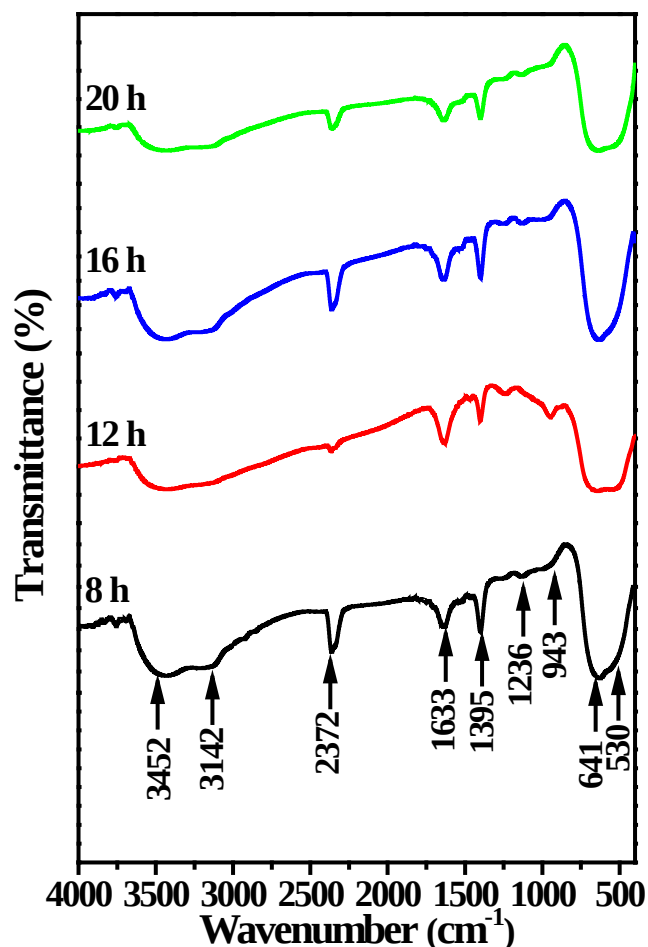
1. ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีเมื่ออุณหภูมิการให้ความร้อนและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

การศึกษาพันธะและหมู่ฟังก์ชันของโครงสร้างนาโน SnO₂ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 - 220 °C นาน 24 ชั่วโมง และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 8 - 20 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค FTIR มีแสดงให้เห็นในรูปที่ 3.20 - 3.21 จากการวิเคราะห์สเปกตรัม FTIR ได้แสดงลักษณะของการเกิดพีค IR ที่คล้ายคลึงกัน โดยพบว่า พีค IR ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3452 cm⁻¹ และ 3142 cm⁻¹ เป็นโหมดการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H ของกลุ่มไฮดรอกซิล [41] และพีคเล็ก ๆ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1642 cm⁻¹ สอดคล้องกับการสั่นแบบบิดของพันธะ O-H [42] การตรวจพบพีค IR ทั้งสองตำแหน่งเลขคลื่นนี้ เกิดขึ้นเนื่องมาจากการดูดซับน้ำบนพื้นผิวของ

โครงสร้างนาโน SnO_2 [43] สำหรับพีค IR ตำแหน่งเลขคลื่น 2372 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของพันธะ C-H ซึ่งแสดงให้เห็นการดูดซับและอันตรกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ (atmospheric carbon dioxide) กับน้ำ[44],[45] ยิ่งไปกว่านั้น พีคที่เลขคลื่น 1395 cm^{-1} และ 1236 cm^{-1} จะเกี่ยวข้องกับพันธะ C=O และ C-C นอกจากนี้ ตำแหน่งพีค IR ที่เลขคลื่น 951 cm^{-1} และ 649 ถึง 538 cm^{-1} แสดงให้เห็นได้อย่างเด่นชัด ซึ่งพีค IR ที่บริเวณดังกล่าวนี้เป็นลักษณะเฉพาะเจาะจงของพันธะระหว่าง Sn กับ O ที่เป็นหมู่ฟังก์ชันของโครงสร้างนาโน SnO_2 สามารถจำแนกได้ดังนี้ พีค IR ที่เลขคลื่น 951 cm^{-1} แสดงโหมดการสั่นแบบไม่สมมาตรของ Sn-O [46] ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 649 cm^{-1} เป็นโหมดการสั่นแบบยืดที่ไม่สมมาตร (Anti-symmetric) ของ O-Sn-O ที่บริเวณพื้นผิวของโครงสร้างนาโน SnO_2 [47] และที่ตำแหน่งเลขคลื่น 538 cm^{-1} เป็นโหมดการสั่นที่เกิดเนื่องมาจากพันธะ Sn-OH ของเฟสผลึก SnO_2 [48] จากการวิเคราะห์สเปกตรัม FTIR สามารถยืนยันผลจากการตรวจสอบด้วย XRD ได้ว่าตัวอย่างมีการก่อตัวของผลึก SnO_2



รูปที่ 3.20 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน SnO_2 ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 160-220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

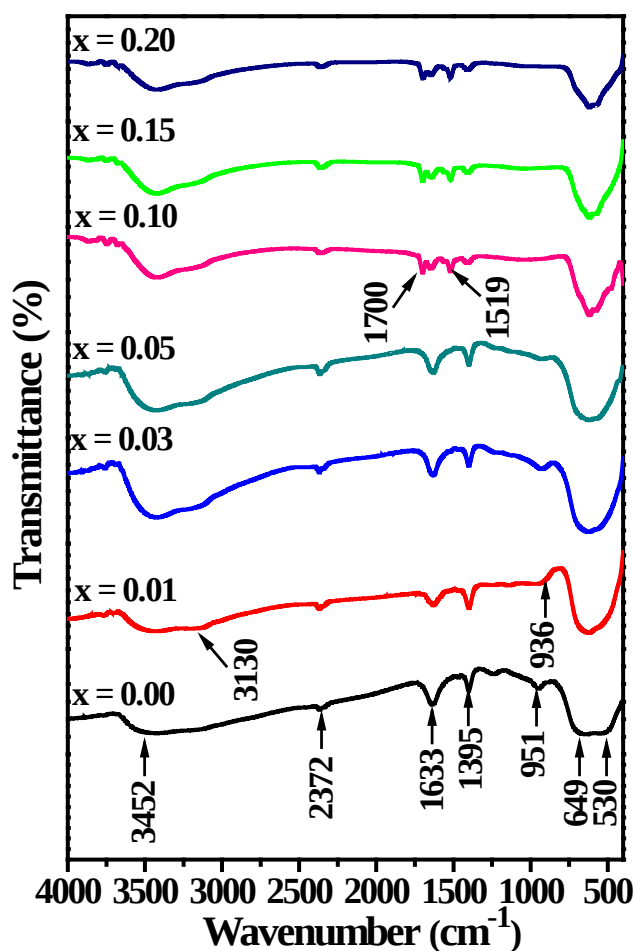


รูปที่ 3.21 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน SnO_2 ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ อุณหภูมิ 200 °C นาน 8 – 20 ชั่วโมง

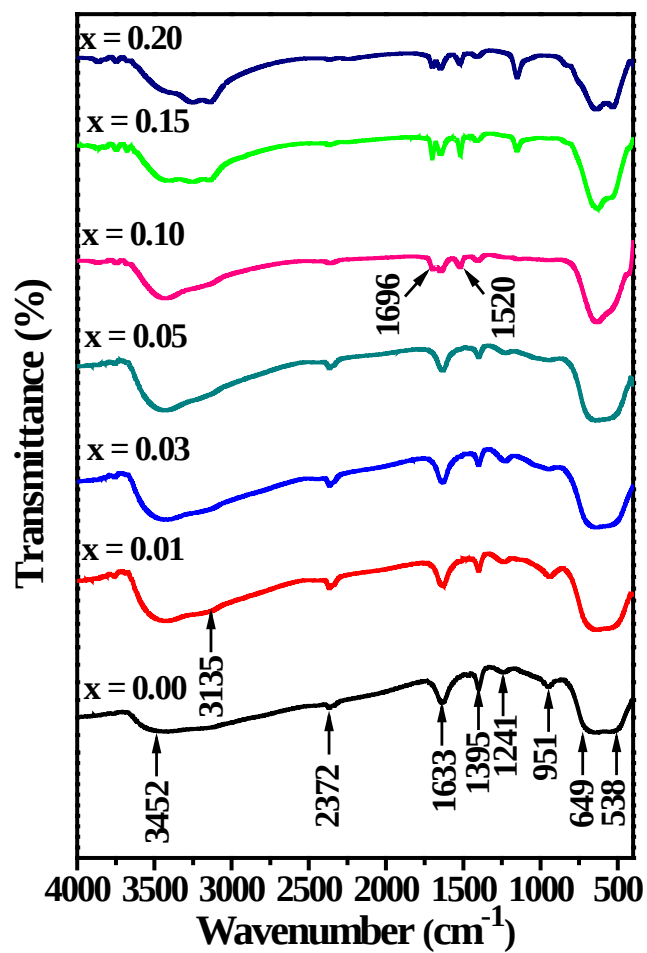
2. ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและพันธะทางเคมีเมื่อโครงสร้างนาโน SnO_2 ถูกเจือด้วย Cr, Mn และ Mo ที่ความเข้มข้นแตกต่าง

การศึกษาหมู่ฟังก์ชันและพันธะของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ในปริมาณการเจือแตกต่าง เมื่อพิจารณาสเปกตรัม FTIR ดังรูปที่ 3.22 – 3.24 แสดงลักษณะของเส้นสเปกตรัม FTIR เหมือนกับของสเปกตรัม FTIR ของ SnO_2 บริสุทธิ์ ผลนี้สามารถยืนยันว่าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) มีโครงสร้างผลึกของ SnO_2 ซึ่งการเจือไอออนโลหะทรานซิชันเข้าไปในแลตทิซ SnO_2 ไม่ได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของ SnO_2 แต่ยังพบการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยของความเข้มของพีคการส่งผ่านลดน้อยลงในช่วงตำแหน่งเลขคลื่นต่ำ ๆ ($400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) ซึ่งเป็นบริเวณการสั่นของพันธะระหว่าง Sn กับ O และ/หรือไอออนโลหะทรานซิชันกับ O บนพื้นผิวของตัวอย่าง [49], [50] เห็นได้จากการเลื่อนตำแหน่งของพีคการส่งผ่านในช่วงเลขคลื่น $535 \text{ cm}^{-1} - 625 \text{ cm}^{-1}$ ผลนี้ชี้ให้เห็นว่าการเจือด้วยไอออนโลหะทรานซิชัน ไอออนของโลหะทรานซิชันไปเข้าร่วมตัวในแลตทิซของ SnO_2 ในโครงสร้างผลึก นอกจากนี้สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) พีคการส่งผ่านที่ตำแหน่งเลขคลื่น $3124 - 3452 \text{ cm}^{-1}$ เป็นโหมดการสั่นแบบยืดของกลุ่มไฮดรอกซิล (O-H) ที่พื้นผิว อีกทั้งพีคการส่งผ่านที่เลข

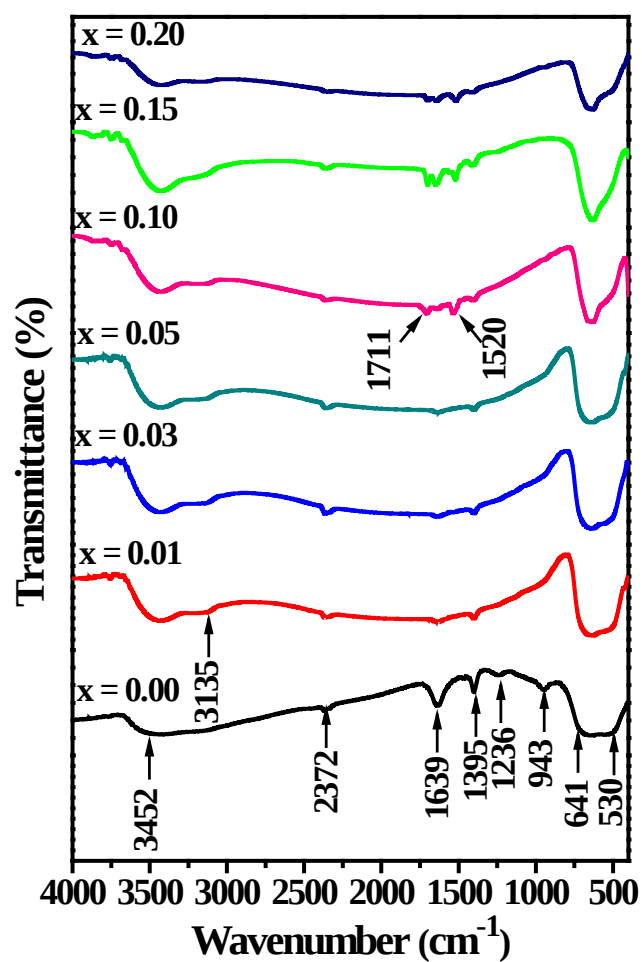
คลื่น $1519\text{ cm}^{-1} - 1700\text{ cm}^{-1}$ เป็นโหมดการสั่นแบบบิดงอของพันธะ O-H ในกลุ่มไฮดรอกซิล สำหรับพีคการส่งผ่านที่เลขคลื่น $2360\text{ cm}^{-1} - 2372\text{ cm}^{-1}$ โหมดการสั่นแบบยืดของพันธะ C-H ซึ่งเป็นการดูดซับและอันตรกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศกับน้ำ ยิ่งไปกว่านั้น พีคการส่งผ่านที่เลขคลื่น $1395\text{ cm}^{-1} - 1408\text{ cm}^{-1}$ โหมดการสั่นที่เกี่ยวข้องกับพันธะ C=O จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR แสดงให้เห็นถึงพันธะและหมู่ฟังก์ชันของ SnO_2 ซึ่งสามารถยืนยันผลการตรวจสอบโครงสร้างจากเทคนิค XRD ได้ว่าตัวอย่างที่เตรียมมีโครงสร้างผลึกของ SnO_2



รูปที่ 3.22 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ 3.23 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ 3.24 สเปกตรัม FTIR ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.9 ข้อมูล FT-IR จากสเปกตรัมที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของโครงสร้างนาโน SnO_2 และโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr, Mn และ Mo)

ตำแหน่งพิก (cm ⁻¹)	พันธะและหมู่ฟังก์ชัน
3124 - 3452	โหมดการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H ของกลุ่มไฮดรอกซิลที่บริเวณพื้นผิวอนุภาคนาโน SnO_2
2360 - 2372	โหมดการสั่นแบบยืดของพันธะ C-H ซึ่งเป็นการดูดซับและอันตรกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศกับน้ำ
1519 - 1700	โหมดการสั่นแบบบิดงอของพันธะ O-H เกิดเนื่องจากการดูดซับน้ำบนพื้นผิวอนุภาคนาโน SnO_2
1395 - 1408	โหมดการสั่นที่เกี่ยวข้องกับพันธะ C=O
1236	โหมดการสั่นที่เกี่ยวข้องกับพันธะ C-C
951	โหมดการสั่นแบบไม่สมมาตรของ Sn-O
649	โหมดการสั่นแบบยืดที่ไม่สมมาตรของ O-Sn-O
538	โหมดการสั่นที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากพันธะ Sn-OH ของเฟสผลึก SnO_2

3.1.5 ผลการศึกษาสมบัติทางแสงของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$

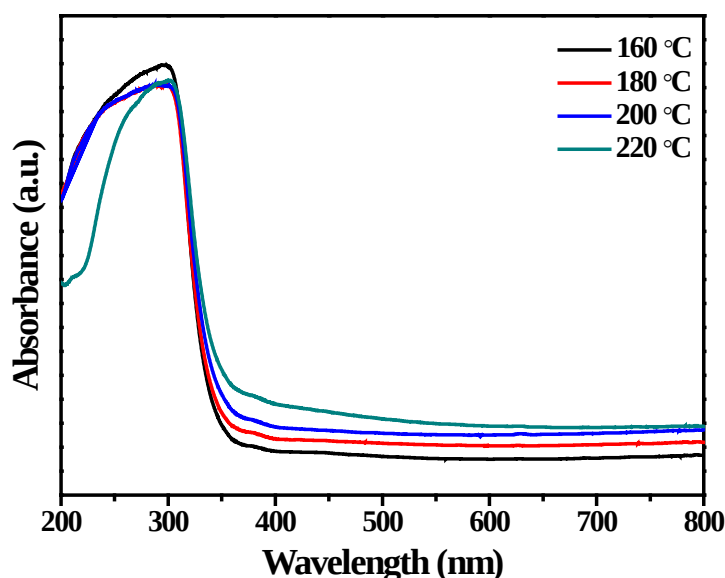
การศึกษาสมบัติทางแสงของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr, Mn และ Mo) สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ด้วยการใช้เทคนิค UV-visible spectroscopy เพื่อศึกษาการดูดกลืนแสงในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ถึงแสงช่วงที่ตามองเห็น (visible) ($\lambda = 200 - 800\text{nm}$) และนำไปสู่การคำนวณค่าช่องว่างพลังงาน (energy band gap : E_g) สามารถอธิบายได้ดังนี้

1. ผลการศึกษารักษาความร้อนและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อสมบัติทางแสงของอนุภาคนาโน SnO_2

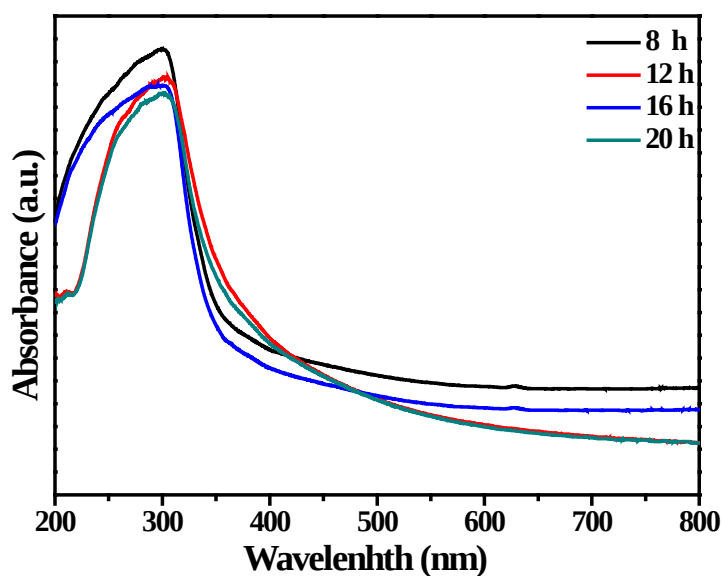
การศึกษาสมบัติทางแสงของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160-220 °C นาน 24 ชั่วโมง และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 8-20 ชั่วโมง ด้วยการใช้เทคนิค UV-vis ด้วยการวัดการดูดกลืนแสงในช่วงย่านแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light) ไปถึงแสงที่ตามองเห็น (visible light) ซึ่งมีความยาวคลื่น (λ) 200 – 800 นาโนเมตร ดังรูปที่ 3.25 และ 3.26 พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโน SnO_2 สังเคราะห์อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่าง มีลักษณะที่คล้ายกัน โดยชี้ให้เห็นถึงการดูดกลืนแสงต่ำในย่านแสงที่ตามองเห็นและมีการดูดกลืนแสงที่สูงในย่านแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีความยาวคลื่นประมาณ 294.73 - 301.43 นาโนเมตร สำหรับ SnO_2 สังเคราะห์อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่าง ตามลำดับ การดูดกลืนแสงในช่วงย่านแสงอัลตราไวโอเล็ตของอนุภาคนาโน SnO_2 เกิดขึ้นเนื่องจากการกระตุ้นพลังงานด้วยแสงของอิเล็กตรอนให้เปลี่ยนแปลงสถานะจากแถบวาเลนซ์ (valent band) ไปยังแถบการนำ (conduction band) [51] ดังรูปที่ 4.36 นอกจากนี้ จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโน SnO_2 ยังพบการเลื่อนของขอบการดูดกลืนแสง (absorption band edge) ไปทางความยาวคลื่นสูง (red shift) ของอนุภาคนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่

อุณหภูมิแตกต่าง และการเลื่อนไปทางความยาวคลื่นต่ำ (blue shift) ของขอบการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่เวลาแตกต่าง โดยการเลื่อนของขอบการดูดกลืนแสงในสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นเนื่องจากการลดลงและเพิ่มขึ้นในค่าช่องว่างพลังงาน (E_g) ซึ่งเกิดด้วยการมีข้อบกพร่องและขนาดของผลึก [52] ที่เห็นได้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

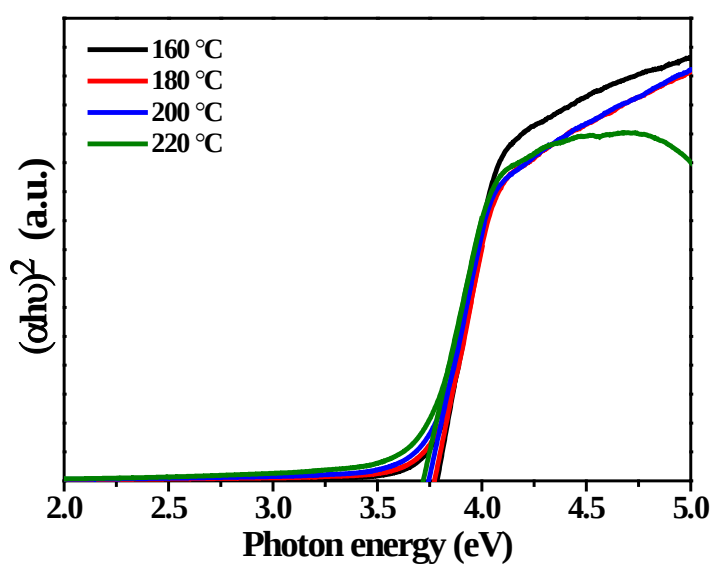
เมื่อพิจารณาขนาดช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์อุณหภูมิ 160-220 °C นาน 24 ชั่วโมง และสังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C นาน 8-20 ชั่วโมง อาศัยข้อมูลการดูดกลืนแสงด้วยการใช้ความสัมพันธ์ของทาว ตามสมการ 2.3 โดยโครงสร้างนาโน SnO_2 มีการเปลี่ยนแปลงของช่องว่างพลังงานแบบโดยตรง (direct band gap) ดังนั้น ในการหาขนาดของช่องว่างพลังงานด้วยการใช้ความสัมพันธ์ของทาว จึงพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ เทียบกับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ดังรูปที่ 3.27 และ 3.28 พบว่าขนาดของช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160-220 °C นาน 24 ชั่วโมง มีค่าประมาณ 3.71 - 3.78 eV และโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C นาน 8-20 ชั่วโมง มีค่าประมาณ 3.65 - 3.69 eV ดังแสดงในตารางที่ 3.10 จะเห็นว่าขนาดของช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน SnO_2 มีขนาดมากกว่าขนาดช่องว่างพลังงานของกลุ่มวัสดุ SnO_2 (~3.60 eV) ซึ่งขนาดของช่องว่างพลังงานที่แตกต่างในโครงสร้างนาโน SnO_2 เมื่อสังเคราะห์ในอุณหภูมิและเวลาที่แตกต่างในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล อาจเนื่องมาจากผลของขนาดผลึกที่มีการเปลี่ยนแปลงไป เห็นได้อย่างชัดเจนในการวิเคราะห์หาขนาดผลึกจากเทคนิค XRD ผลนี้ชี้ให้เห็นว่าขนาดผลึกบอบทอย่างมีนัยสำคัญในขนาดของช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน SnO_2 สามารถอธิบายด้วยผลของการกักกันทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ (quantum confinement effect) [49], [53] ซึ่งมีผลต่อการกระตุ้นทางอิเล็กทรอนิกส์กล่าวคือ เมื่อขนาดอนุภาคของสารกึ่งตัวนำลดลงทำให้อิเล็กตรอนถูกจำกัดบริเวณการเคลื่อนที่ไว้ ทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำได้อย่างอิสระ ส่งผลให้ขนาดช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้น



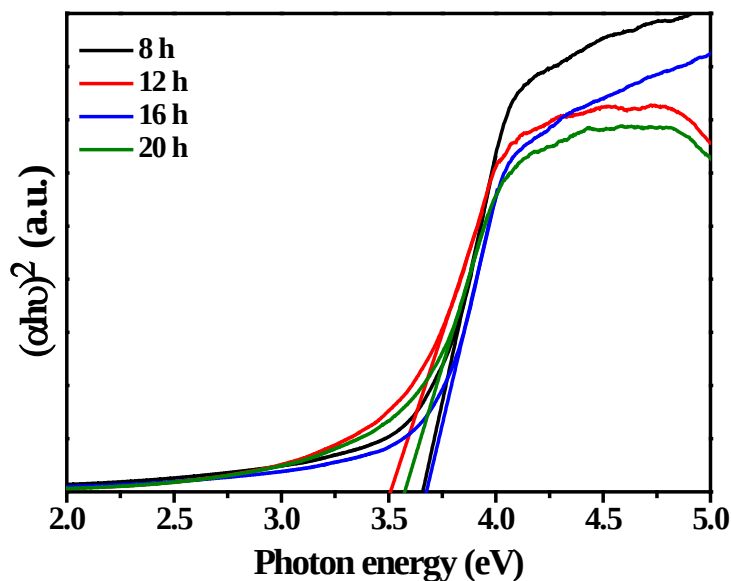
รูปที่ 3.25 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์อุณหภูมิ 160-220 °C นาน 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.26 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200°C นาน 8-20 ชั่วโมง



รูปที่ 3.27 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน และ $(\alpha h\nu)^2$ ของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $160 - 220^\circ\text{C}$ นาน 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.28 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน และ $(\alpha h\nu)^2$ ของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200°C นาน 8 - 20 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.10 แสดง ขนาดผลึก ขอบการดูดกลืนแสง และขนาดช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่าง

ตัวอย่าง	ขนาดผลึก (nm)	พีคการดูดกลืน	ขอบการดูดกลืน	E_g (eV)
อิทธิพลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง นาน 24 ชั่วโมง				
160 $^\circ\text{C}$	5.2	296.02	343.23	3.78
180 $^\circ\text{C}$	6.0	293.44	346.62	3.77
200 $^\circ\text{C}$	6.6	294.73	350.53	3.74
220 $^\circ\text{C}$	7.4	300.02	356.89	3.71
อิทธิพลของการรักษาเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200°C				
8 ชม	10.8	298.73	368.69	3.65
12 ชม	11.5	301.42	398.59	3.50
16 ชม	10.2	296.03	362.93	3.67
20 ชม	14.1	301.43	381.67	3.57

- ผลการตรวจสอบอิทธิพลของการเจือโลหะทรานซิชัน (Cr, Mn และ Mo) ต่อสมบัติทางแสงของโครงสร้างนาโน SnO_2

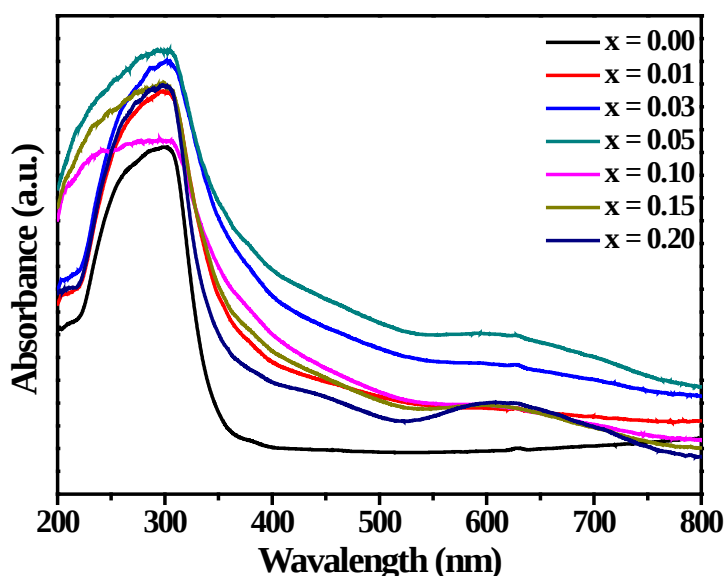
การศึกษาอิทธิพลของการเจือ Cr, Mn และ Mo ในปริมาณการเจือแตกต่าง ($x = 0.01 - 0.20$) ในโครงสร้างนาโน SnO_2 ต่อสมบัติทางแสงของโครงสร้างนาโน SnO_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่วัดการดูดกลืนแสง

ในช่วงแสงอุลตราไวโอเลต (UV) ถึงแสงที่ตามองเห็น ดังรูปที่ 3.29 – 3.31 พบว่าสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน SnO_2 เจือ Cr, Mn และ Mo แสดงลักษณะที่คล้ายคลึงกัน ที่บ่งชี้ให้เห็นถึงการดูดกลืนแสงได้สูงในช่วงย่านแสงอุลตราไวโอเลตที่ความยาวคลื่นประมาณ 297.29 – 300.31 นาโนเมตร 294.92 – 298.86 นาโนเมตร และ 292.28 – 298.73 นาโนเมตร สำหรับการเจือไอออน Cr, Mn และ Mo ซึ่งการดูดกลืนแสงในช่วงย่านนี้เป็นการดูดกลืนแสงของเฟสผลึก SnO_2 ดังที่รายงานไปก่อนหน้านี้ ยิ่งไปกว่านั้น สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน SnO_2 ที่ถูกเจือด้วยไอออนของ Cr, Mn และ Mo ยังมีการตรวจพบพีคการดูดกลืนแสงได้ในช่วงย่านแสงที่ตามองเห็นที่ความยาวคลื่นประมาณ 610.03 – 622.64 นาโนเมตร, 452.63 – 460.75 นาโนเมตร และ 528 นาโนเมตร สำหรับการเจือ Cr, Mn และ Mo ตามลำดับ การดูดกลืนแสงในย่านแสงที่ตามองเห็นอาจเกิดขึ้นจากการดูดกลืนแสงของไอออนสารเจือ[54] คล้ายกับที่มีการรายงานก่อนหน้านี้ [55] อีกทั้งยังพบอีกว่าความเข้มของพีคการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นดังกล่าวมีความเข้มของการดูดกลืนแสงที่สูงขึ้นตามปริมาณการเจือไอออนของ Cr, Mn และ Mo ที่เพิ่มมากขึ้น ดังนั้น ผลนี้สามารถระบุได้ว่าไอออนของสารเจือ (Cr, Mn และ Mo) มีการเข้าไปรวมตัวในแลตทิซผลึก SnO_2

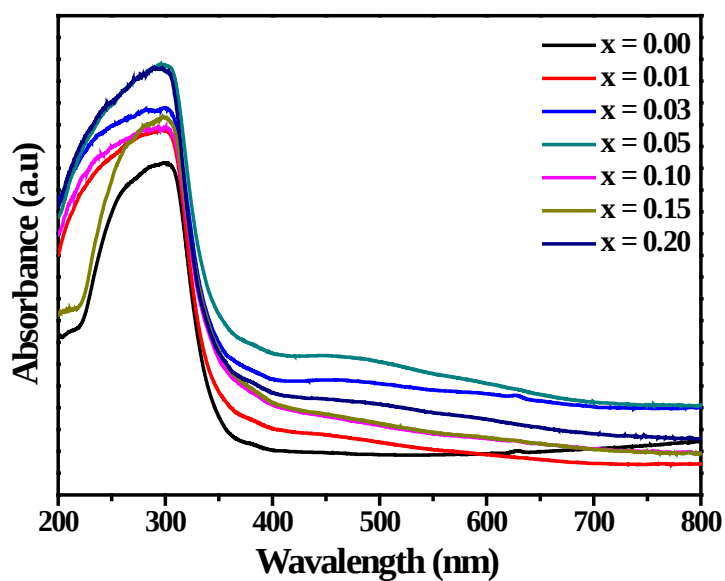
เมื่อพิจารณาขนาดช่องว่างพลังงานแบบโดยตรงของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ที่ปริมาณการเจือแตกต่างกัน ซึ่งอาศัยข้อมูลที่ได้จากการวัดการดูดกลืนแสงในการประมาณ ด้วยการใช้ความสัมพันธ์ของทาว ตามสมการ 2.3 ด้วยการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ เทียบกับพลังงานโฟตอน ($h\nu$) ดังรูปที่ 4.32 - 3.34 พบว่า โครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ มีขนาดช่องว่างพลังงานอยู่ในช่วง 3.57 – 3.68 eV, 3.66 – 3.73 eV และ 3.70 – 3.78 eV สำหรับการเจือด้วย Cr, Mn และ Mo ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 3.11 และ 3.12 จะเห็นได้ว่าการเจือด้วยไอออน Cr, Mn และ Mo ในปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ขนาดของช่องว่างพลังงานมีทั้งขนาดที่ลดลงและเพิ่มขึ้น

การที่ขนาดช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำ (II–IV semiconductor) ลดลงเมื่อปริมาณการเจือด้วยโลหะทรานซิชันเพิ่มมากขึ้น นำไปสู่ขนาดผลึกของตัวอย่างลดลง สามารถอธิบายด้วยการเกิดอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนในระดับชั้นออร์บิทัล sp-d (sp-d exchange interaction) [52],[56] ระหว่างอิเล็กตรอนในออร์บิทัล d ของสารเจือเข้าแทนที่อิเล็กตรอนในออร์บิทัล d ของ Sn^{4+} ในขณะที่อันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนของอิเล็กตรอนในชั้นออร์บิทัล s-d และ p-d นำไปสู่การเกิดอันตรกิริยาในเชิงลบและแก้ไขให้เกิดอันตรกิริยาในเชิงบวกต่อขอบของแถบการนำ (conduction band edge) และแถบวาเลนซ์ (valence band edge) ตามลำดับ ในความเป็นจริงแล้ว การเปลี่ยนแปลงของขนาดช่องว่างพลังงานเนื่องจากสารเจือเป็นผลมาจากผล Moss-Burstein [57] ซึ่งอธิบายการเปลี่ยนแปลงของขนาดช่องว่างพลังงานที่ขึ้นอยู่กับขนาดผลึกที่เปลี่ยนแปลง และที่ว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้น ซึ่งการเจือด้วยโลหะทรานซิชันที่ปริมาณมากขึ้นส่งผลให้เกิดการขาดหายไปที่ไอออนออกซิเจนจากโครงสร้างแลตทิซ SnO_2 นำไปสู่ข้อบกพร่องของที่ว่างออกซิเจน (oxygen vacancy) ขึ้น โดยศูนย์กลางของที่ว่างออกซิเจน (oxygen center) สามารถกักขังอิเล็กตรอนไว้ ส่งผลให้เกิดการกักตัวของสถานะ $\dot{V}_0$ [58] เป็นที่ทราบกันว่าไอออนสารเจือสามารถสร้างอิเล็กตรอนที่อยู่เหนือแถบวาเลนซ์ (shallow electron) ซึ่งจะอยู่บริเวณแถบสารเจือปน ดังรูปที่ 3.36 หรืออาจจะมีตำแหน่งอยู่ติดกับหลุม ที่ระดับของตัวให้ (donor) และตัวรับ (acceptor) แต่อย่างไรก็ตาม การเข้าแทนที่หรือคั่น (interstitial) ของไอออนสารเจือจะทำให้เกิดหลุม (hole) ในสถานะออกซิเจน 2p เนื่องจากสถานะวาเลนซ์ที่ต่ำกว่าของ Sn^{4+} เป็นผลให้เกิดการสร้างแถบของสิ่งปลอมปน (impurity band) ที่อยู่เหนือบริเวณแถบช่องว่างต้องห้าม (forbidden gap region) ดังรูปที่ 3.36 ดังนั้น อิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ให้มีการเข้าร่วมตัวกับหลุมในแถบสิ่งปลอมปน ส่งผลให้สถานะไม่เสถียร โดยอิเล็กตรอนที่ถูกกักขังจะมีการรวมตัวกับหลุมอีกครั้งในแถบการนำ

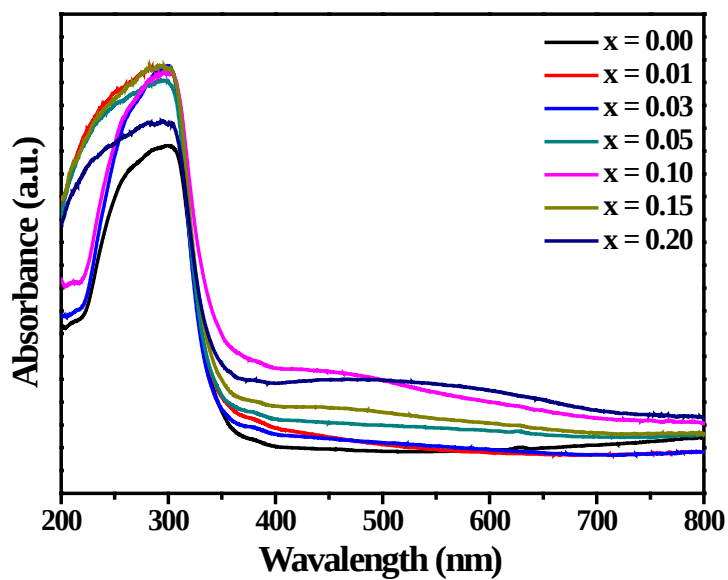
ส่งผลให้ขนาดช่องว่างพลังงานแสงของตัวอย่างลดลง แต่อย่างไรก็ตาม บางกรณี การเจือด้วยไอออนโลหะทรานซิชันปริมาณเพิ่มขึ้น อย่างต่อเนื่องอาจทำให้แถบของสิ่งปลอมปนลดลงเข้าใกล้แถบวาเลนซ์ ทำให้ขนาดช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้น ดังเช่นในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ เมื่อโครงสร้างนาโน SnO_2 เจือด้วย Mo ขนาดช่องว่างพลังงานมีค่าที่เพิ่มมากขึ้น คล้ายกับงานวิจัยที่มีรายงานก่อนหน้านี้โดย AK Zak และคณะ[59] ให้เหตุผลว่า การเพิ่มขึ้นของขนาดช่องว่างพลังงานเมื่อถูกเจือด้วยไอออนของโลหะทรานซิชันในปริมาณที่เพิ่มขึ้นเป็นผลอันเนื่องมาจากขนาดที่ลดลง เพราะอิเล็กตรอนอิสระถูกกักขังหรือถูกครอบครองไว้ในผลึกที่มีขนาดเล็กมากกว่าผลึกขนาดใหญ่ (bulk) นำไปสู่ผลของขนาดควอนตัม (quantum size) เนื่องจากโครงสร้างที่มีเล็กระดับนาโนเมตรจะมีระบบมิติที่ต่ำ ทำให้มีสภาวะอิเล็กตรอนิกส์ที่มีลักษณะไม่ต่อเนื่อง โดยที่วัสดุนาโนทุกประเภท จะมีมิติทางกายภาพ อย่างน้อยหนึ่งมิติที่ถูกจำกัด ขนาดเอาไว้ภายในระดับนาโน จึงเป็นการบีบบังคับให้อิเล็กตรอน ในวัสดุนาโนสามารถเคลื่อนที่ได้ในปริมาตรที่จำกัดเท่านั้น จึงทำให้ปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ปรากฏออกให้เห็นอย่างชัดเจน



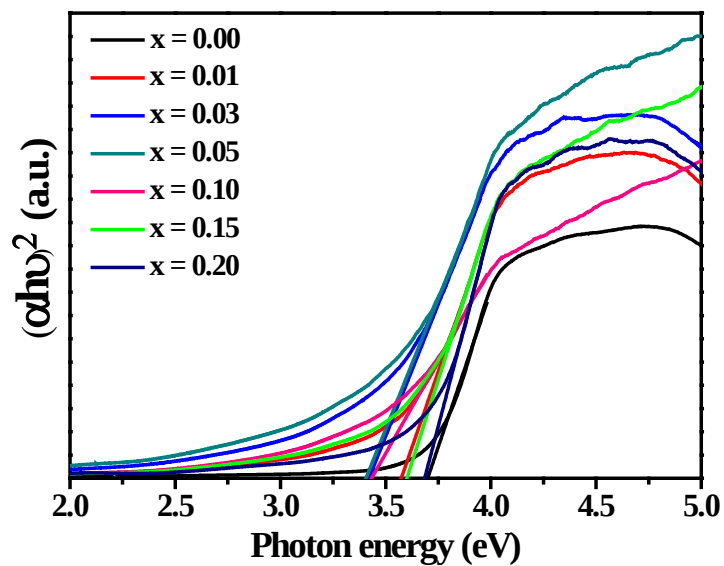
รูปที่ 3.29 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง



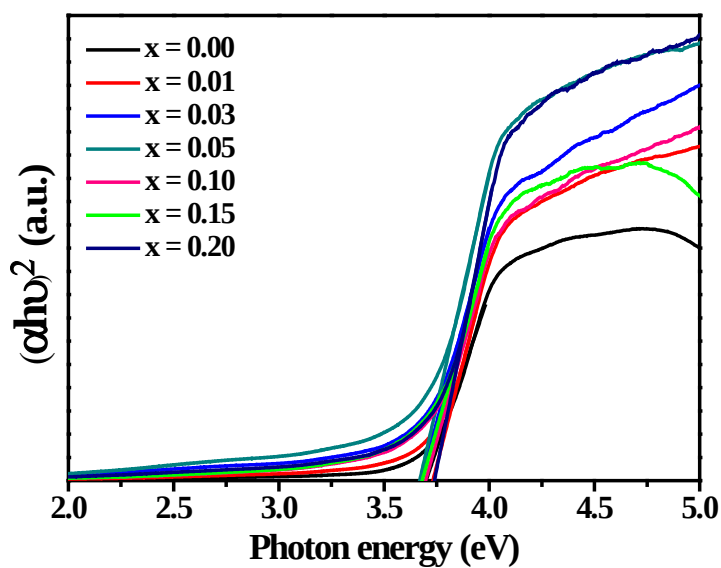
รูปที่ 3.30 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง



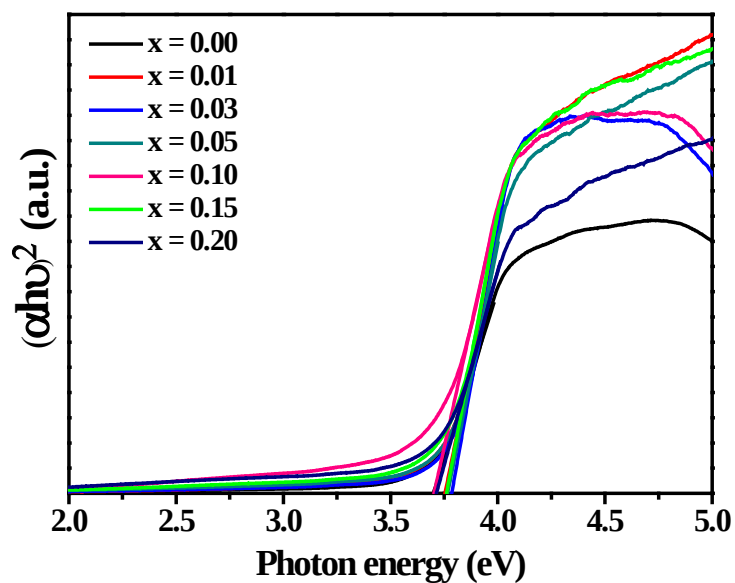
รูปที่ 3.31 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง



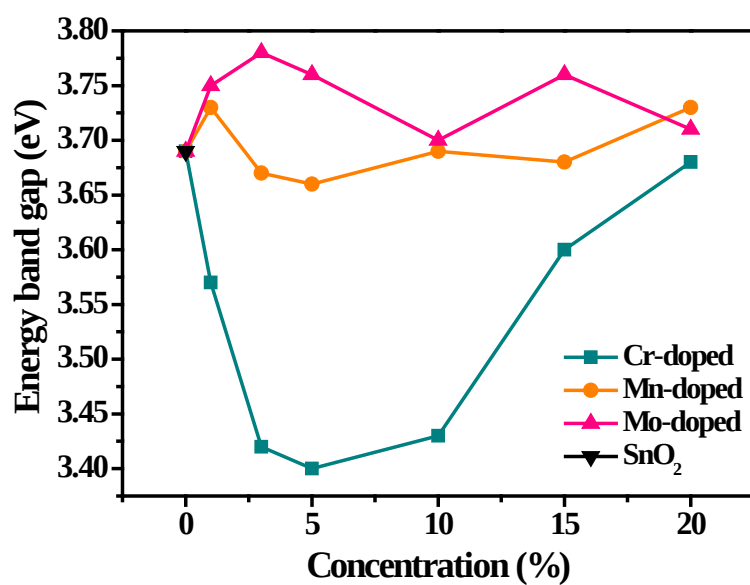
รูปที่ 3.32 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน และ $(\alpha hv)^2$ ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



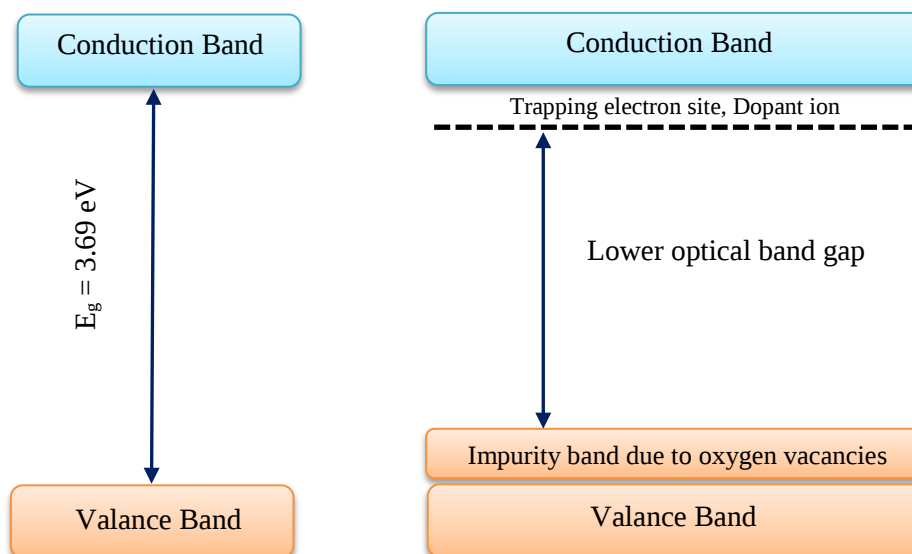
รูปที่ 3.33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน และ $(\alpha hv)^2$ ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ 3.34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน และ $(\alpha h\nu)^2$ ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ 3.35 แสดงการพล็อตค่าช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($x = 0.00 - 0.20$) เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.36 แบบจำลองโครงสร้างของช่องว่างพลังงานของสารกึ่งตัวนำ SnO_2 และเมื่อสารกึ่งตัวนำ SnO_2 ถูกเจือด้วยโลหะทรานซิชัน

ตารางที่ 3.11 สรุปขนาดผลึก ขอบการดูดกลืนแสงและขนาดช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr, Mn และ Mo) สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง

ตัวอย่าง	ขนาดผลึก (nm)	พีคการดูดกลืน	ขอบการดูดกลืน	E_g (eV)
$\text{Sn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_2$	11.3	297.44 622.64	385.96	3.57
$\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$	11.1	301.80 622.64	424.82	3.42
$\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$	9.9	297.29 621.00	451.10	3.40
$\text{Sn}_{0.90}\text{Cr}_{0.10}\text{O}_2$	22.3	300.31 618.06	515.80	3.43
$\text{Sn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{O}_2$	21.0	297.55 610.03	460.58	3.60
$\text{Sn}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}\text{O}_2$	19.8	297.55 612.66	363.01	3.68

ตารางที่ 3.12 สรุปขนาดผลึก ขอบการดูดกลืนแสงและขนาดช่องว่างพลังงานของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Mn และ Mo) สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง

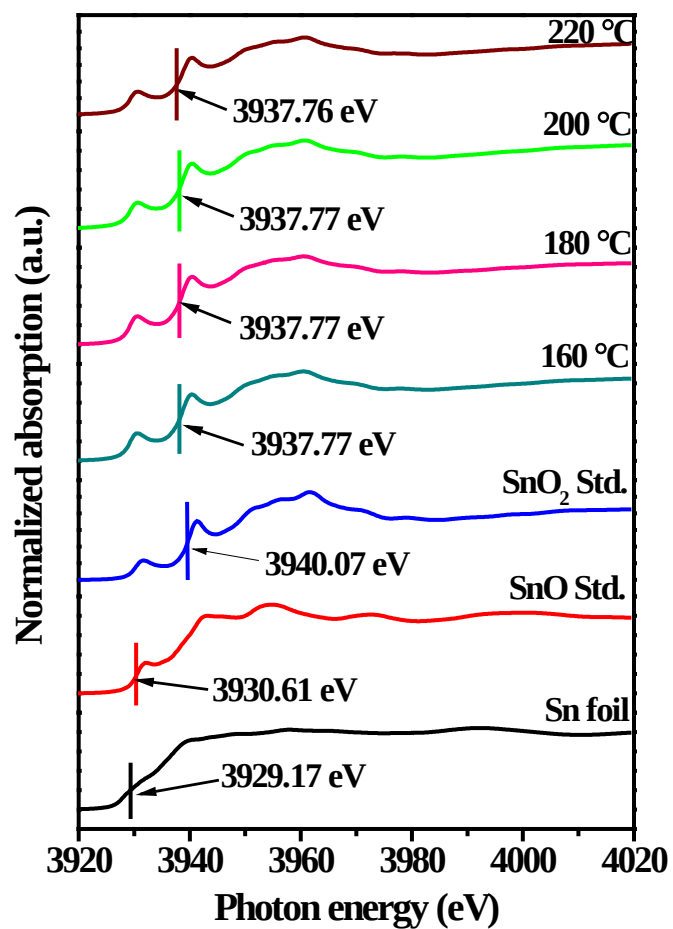
ตัวอย่าง	ขนาดผลึก (nm)	พีคการดูดกลืน	ขอบการดูดกลืน	E_g (eV)
$\text{Sn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	8.2	297.44	353.78	3.73
$\text{Sn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$	8.0	296.02, 452.63	360.53	3.67
$\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	7.8	298.86, 460.75	364.94	3.66
$\text{Sn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	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

3.1.6 การตรวจสอบสถานะของเลขออกซิเดชันของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$

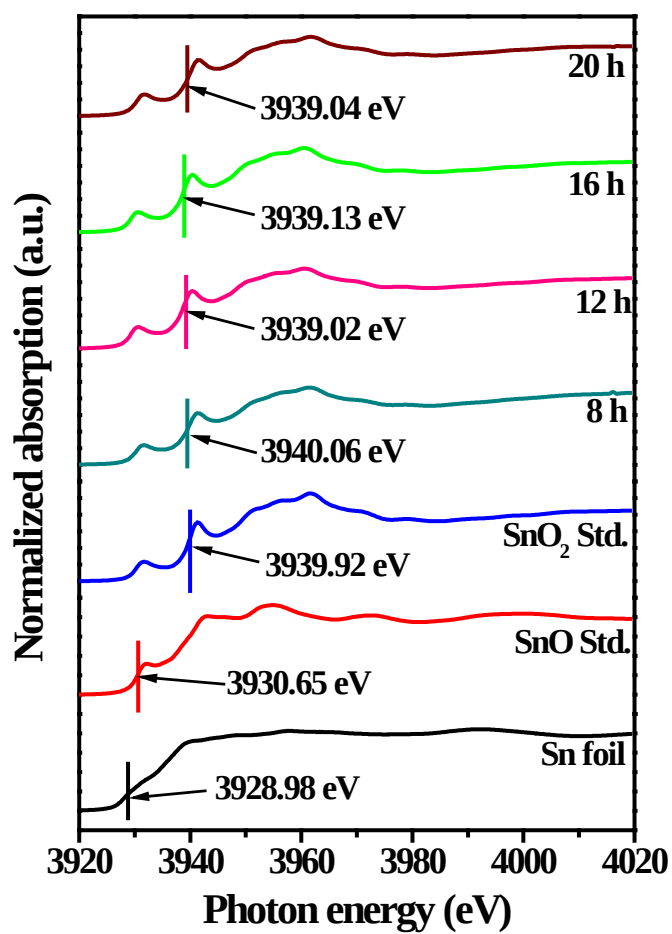
การศึกษาสถานะออกซิเดชันของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr และ Mn) ถูกเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง ได้ศึกษาการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ซึ่งแสดงเป็นสัญญาณสเปกตรัม XANES เพื่ออธิบายความสัมพันธ์ระหว่างสถานะออกซิเดชันของ Sn ในอนุภาคนาโน SnO_2 และสถานะออกซิเดชัน Cr และ Mn ใน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. การศึกษาอิทธิพลของการให้ความร้อนและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อสถานะออกซิเดชัน

จากการศึกษาสเปกตรัม XANES วัดที่ธาตุ Sn ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge) ของโครงสร้างนาโน SnO₂ สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 160 °C – 220 °C นาน 24 ชั่วโมง และเลือกเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 8 – 20 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับวัสดุมาตรฐาน Sn foil, SnO และ SnO₂ มีแสดงให้เห็นในรูปที่ 3.37 – 3.38 โดยทั่วไปแล้ว ขอบการดูดกลืนพลังงาน (E_0) ของวัสดุแต่ละชนิดจะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งค่าพลังงานเฉพาะ สามารถนำมาใช้เป็นลักษณะเฉพาะเจาะจง (fingerprint) ของเฟสและสถานะวาเลนซ์ของวัสดุได้ โดยวัสดุมาตรฐาน Sn foil, SnO (Sn²⁺) และ SnO₂ (Sn⁴⁺) มีค่า E_0 ที่ตำแหน่ง 3929.17 eV, 3930.61 eV และ 3940.07 eV ตามลำดับ พบว่าสเปกตรัม XANES ที่ Sn(L-edge) ของโครงสร้างนาโน SnO₂ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160 °C , 180 °C, 200 °C และ 220 °C นาน 24 ชั่วโมง มีค่า E_0 ที่ตำแหน่งพลังงานในช่วง 3938.77 eV และโครงสร้างนาโน SnO₂ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 8 ชม , 12 ชม, 16 ชม และ 20 ชม มีค่า E_0 ที่ตำแหน่งพลังงานในช่วง 3939.04 eV – 3940.04 eV ดังแสดงในตารางที่ 3.13 จะเห็นได้ว่าค่า E_0 ของตัวอย่างทั้งหมดมีค่าใกล้เคียงกับค่า E_0 ของวัสดุมาตรฐาน SnO₂ ที่มีสถานะวาเลนซ์เป็น Sn⁴⁺ ดังนั้นแสดงว่าโครงสร้างนาโน SnO₂ ที่เตรียม ไอออนของ Sn มีสถานะวาเลนซ์เป็น Sn⁴⁺ ในทุกตัวอย่าง



รูปที่ 3.37 สเปกตรัม XANES ของโครงสร้างนาโน SnO_2 ถูกสังเคราะห์อุณหภูมิ 160 °C – 220 °C นาน 24 ชั่วโมง และแสดงสเปกตรัม XANES ของวัสดุมาตรฐาน Sn foil, SnO และ SnO_2 ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge)



รูปที่ 3.38 สเปกตรัม XANES ของโครงสร้างนาโน SnO₂ ถูกสังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C นาน 8 – 20 ชั่วโมง และแสดงสเปกตรัม XANES ของวัสดุมาตรฐาน Sn foil, SnO และ SnO₂ ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge)

ตารางที่ 3.13 แสดงข้อมูลโลหะ Sn ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge) ค่าพลังงานการดูดกลืนที่ขอบ (E_0) และสถานะออกซิเดชันของอะตอมในผลึกของโครงสร้างนาโน SnO_2 และสารประกอบ Sn ที่ใช้อ้างอิงสถานะออกซิเดชัน Sn foil, SnO (Sn^{2+}) และ SnO_2 (Sn^{4+})

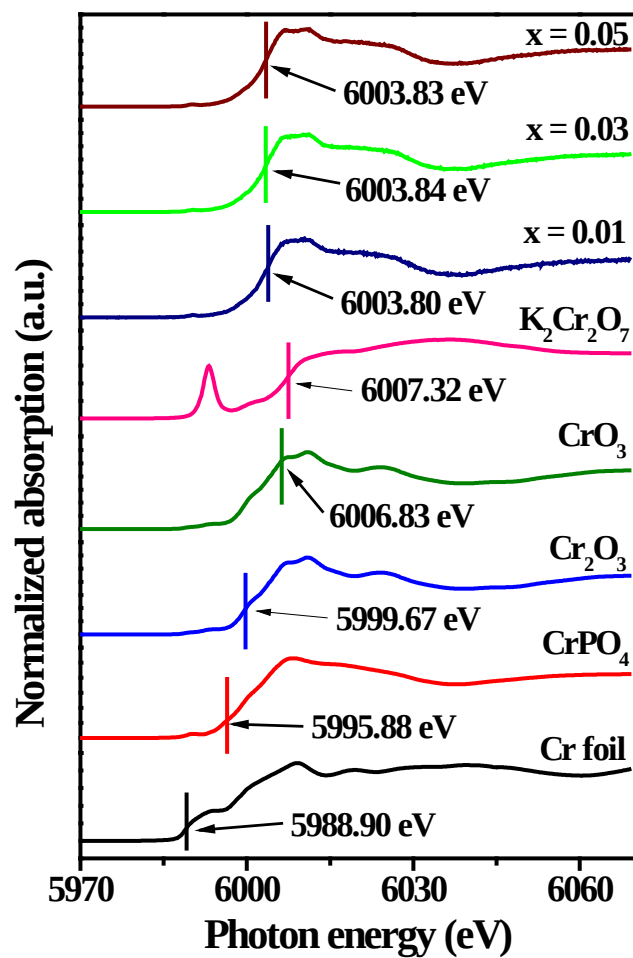
ตัวอย่าง	โลหะ	ขอบการดูดกลืนพลังงาน (eV)	สถานะออกซิเดชัน
Sn foil	Sn(L-edge)	3929.17	0
SnO Std.	Sn(L-edge)	3930.61	2+
SnO ₂ Std.	Sn(L-edge)	3940.07	4+
อิทธิพลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง ที่เวลา 24 ชั่วโมง			
160 °C	Sn(L-edge)	3938.77	4+
180 °C	Sn(L-edge)	3938.77	4+
200 °C	Sn(L-edge)	3938.77	4+
220 °C	Sn(L-edge)	3938.76	4+
อิทธิพลของเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง ที่อุณหภูมิ 200 °C			
8 ชม	Sn(L-edge)	3940.06	4+
12 ชม	Sn(L-edge)	3939.02	4+
16 ชม	Sn(L-edge)	3939.13	4+
20 ชม	Sn(L-edge)	3939.04	4+

*Std. ข้อมูลมาตรฐานที่ใช้ในการเทียบสถานะออกซิเดชัน

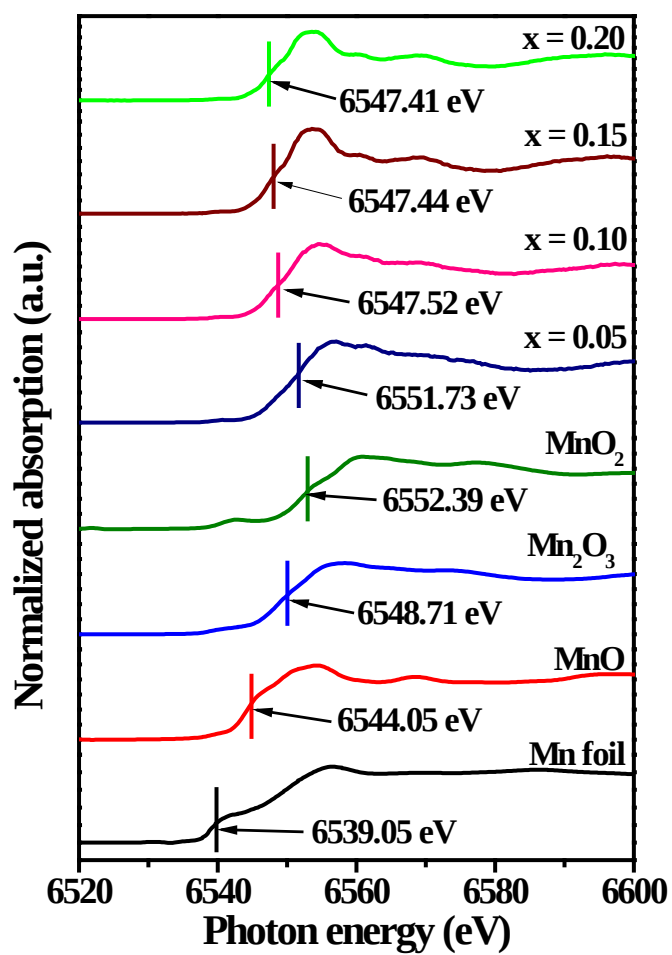
2. การศึกษาสถานะออกซิเดชันของ Cr (K-edge) และ Mn (K-edge)

จากการวิเคราะห์สเปกตรัม XANES วัดที่ Cr (K-edge) ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ เปรียบเทียบกับสเปกตรัม XANES ของวัสดุมาตรฐาน ได้แก่ Cr foil, CrPO_4 (Cr^{3+}), Cr_2O_3 (Cr^{3+}), CrO_3 (Cr^{6+}) และ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Cr^{6+}) มีค่า E_0 ที่ตำแหน่ง 5988.90 eV, 5995.88 eV, 5999.67 eV, 6006.83 eV และ 6007.32 eV ตามลำดับ ดังรูปที่ 3.39 พบว่า สเปกตรัม XANES ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ และ $\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$ มีค่า E_0 อยู่ที่ตำแหน่ง 6003.80 eV, 6003.84 eV และ 6003.83 eV ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ มีค่า E_0 อยู่ระหว่าง Cr_2O_3 (Cr^{3+}) และ CrO_3 (Cr^{6+}) อย่างไรก็ตาม จากงานวิจัยก่อนหน้านี้โดย S Ould-Chikh และคณะ [60] และ L Qiao และคณะ [61] ได้แสดงสเปกตรัม XANES ของ Cr K-edge พบว่าสเปกตรัม XANES ของ CrO_2 ซึ่งมีสถานะออกซิเดชันเป็น 4+ และมีตำแหน่ง pre-edge ประมาณ 2992 eV และสเปกตรัม XANES ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01-0.05$) มีลักษณะที่คล้ายกับสเปกตรัม XANES ของ CrO_2 (Cr^{4+}) และมีตำแหน่ง pre-edge ใกล้เคียงกับ CrO_2 ซึ่งมีค่าประมาณ 5990.13 eV ดังนั้นผลนี้ชี้ให้เห็นการมีอยู่ของไอออน Cr ที่มีการเจือเข้าไปแทนที่ไอออน Sn^{4+} ในแลตทิซ SnO_2 มีสถานะออกซิเดชันเป็น 4+ ยิ่งไปกว่านั้น การเข้าแทนที่ไอออน Sn^{4+} อีกทั้งการมีอยู่ของไอออน Cr^{4+} ไม่ได้ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างหรือมีการก่อตัวของเฟสปลอมปนในตัวอย่าง แต่มีผลต่อการแสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กในตัวอย่าง

เมื่อพิจารณาสเปกตรัม XANES วัดที่ Mn (K-edge) ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ เปรียบเทียบกับวัสดุมาตรฐาน ดังรูปที่ 3.40 พบว่าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ และ $\text{Sn}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ มีค่า E_0 ที่ตำแหน่ง 6551.73 eV, 6547.52 eV, 6547.44 eV และ 6547.41 eV ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 3.14 โดยวัสดุมาตรฐาน Mn foil, MnO (Mn^{2+}), Mn_2O_3 (Mn^{3+}) และ MnO_2 (Mn^{4+}) มีค่า E_0 ที่ตำแหน่ง 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 MnO_2 แสดงว่าไอออน Mn ในโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ มีสถานะออกซิเดชันเป็น 4+ (Mn^{4+}) แต่อย่างไรก็ตาม ยังสังเกตเห็นได้จากสเปกตรัม XANES ว่ามีการเลื่อนไปของค่า E_0 ที่น้อยลง เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของ Mn (K-edge) ซึ่งการเลื่อนไปทางพลังงานที่น้อยลง แสดงให้เห็นว่าสถานะออกซิเดชันของไอออน 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 (Mn^{2+}) และ Mn_2O_3 (Mn^{3+}) ดังนั้นแสดงว่ามีทั้งไอออนของ Mn^{2+} และ Mn^{3+} อยู่ในตัวอย่าง และการเลื่อนไป E_0 อาจจะชี้ให้เห็นถึงการมีของไอออน Mn^{2+} มากขึ้น จากการวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันจากสเปกตรัม XANES ยังสามารถยืนยันการก่อตัวของเฟส Mn_2O_3 และ Mn_3O_4 จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 3.39 สเปกตรัม XANES ของโครงสร้างนาโน $Sn_{1-x}Cr_xO_2$ ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง และสารมาตรฐาน $Cr\ foil$, $CrPO_4$, Cr_2O_3 , CrO_3 และ $K_2Cr_2O_7$ ที่ระดับชั้นพลังงาน K (K-edge)



รูปที่ 3.40 สเปกตรัม XANES ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200°C นาน 12 ชั่วโมง และสารมาตรฐาน Mn foil, MnO, Mn_2O_3 และ MnO_2 ที่ระดับชั้นพลังงาน K (K-edge)

ตารางที่ 3.14 แสดงข้อมูลโลหะ Cr และ Mn ที่ระดับชั้นพลังงาน K (K-edge) ค่าพลังงานการดูดกลืนที่ขอบ (E_0) และสถานะออกซิเดชันของอะตอมในผลึกของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr และ Mn) และสารประกอบ Cr และ Mn ที่ใช้อ้างอิงสถานะออกซิเดชัน

ตัวอย่าง	โลหะ	พลังงานการดูดกลืนที่ขอบ (eV)	สถานะออกซิเดชัน
Cr foil	Cr (K-edge)	5988.90	0
CrPO_4 Std.	Cr (K-edge)	5995.88	3+
Cr_2O_3 Std.	Cr (K-edge)	5999.67	3+
CrO_3 Std.	Cr (K-edge)	6006.83	6+
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Std.	Cr (K-edge)	6007.32	6+
$\text{Sn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_2$	Cr (K-edge)	6003.80	4+
$\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$	Cr (K-edge)	6003.84	4+
$\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$	Cr (K-edge)	6003.83	4+
Mn foil	Mn (K-edge)	6539.05	0
MnO Std.	Mn (K-edge)	6544.05	2+
Mn_2O_3 Std.	Mn (K-edge)	6548.71	3+
MnO_2 Std.	Mn (K-edge)	6552.39	4+
$\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	Mn (K-edge)	6551.73	4+
$\text{Sn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	Mn (K-edge)	6547.52	2+, 3+
$\text{Sn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	Mn (K-edge)	6547.44	2+, 3+
$\text{Sn}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$	Mn (K-edge)	6547.41	2+, 3+

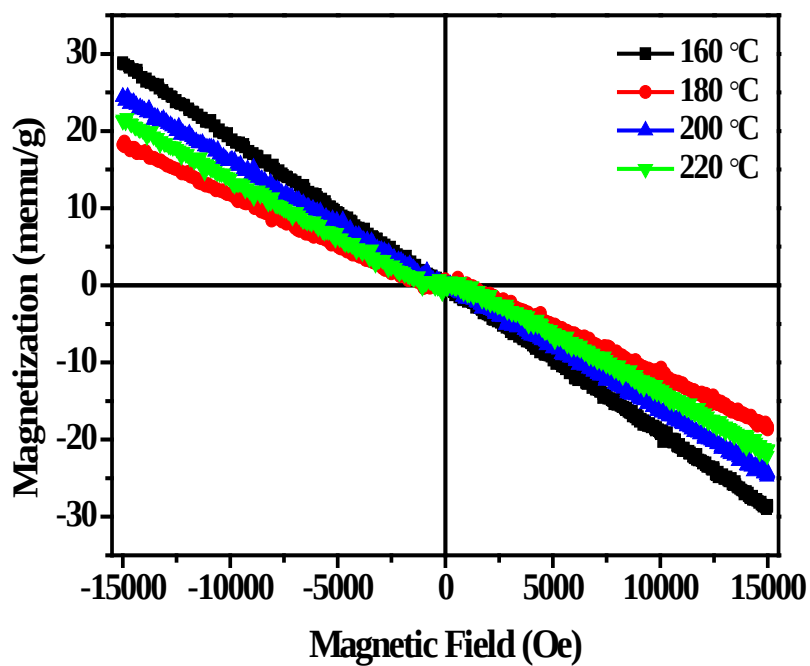
3.1.7 สมบัติทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$

การศึกษาพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Cr, Mn และ Mo) ที่ระดับการเจือแตกต่างกัน ซึ่งทำการศึกษาผลการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก 15 kOe ที่อุณหภูมิห้องด้วยเทคนิค VSM สามารถอธิบายผลการทดลองได้ดังนี้

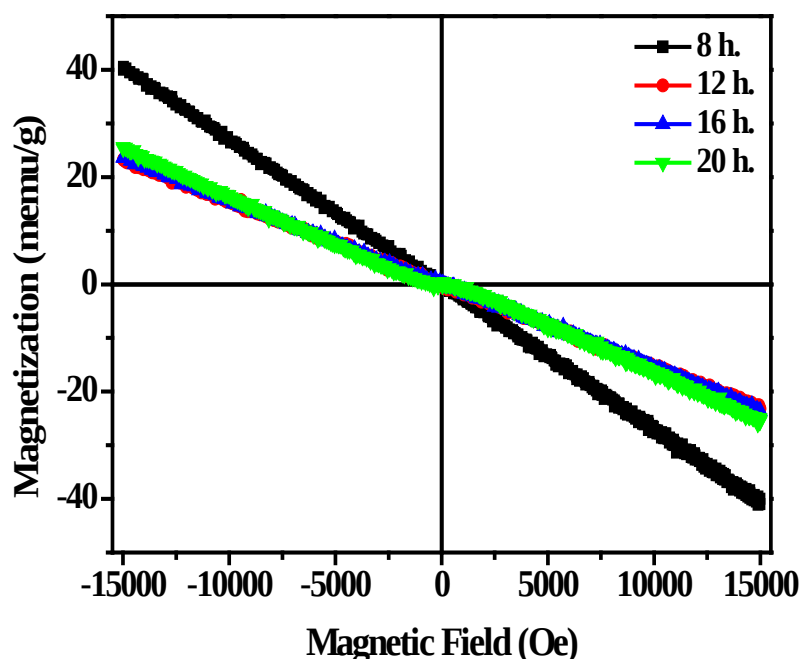
1. ผลการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์เมื่ออุณหภูมิในการรักษาความร้อนและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

ในการศึกษาพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160-220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 8-20 ชั่วโมง ถูกศึกษาด้วยเทคนิค VSM ซึ่งศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงกับสนามแม่เหล็กของค่าแมกนีไทเซชัน (M) กับสนามแม่เหล็กภายนอกที่ใช้ (H) 15 kOe แสดงรูปที่ 3.41 และ 3.42 จากการพิจารณาพบว่าอนุภาคนาโน SnO_2 แสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กไดอา (diamagnetism) [62] เนื่องจากประจุไอออนของ Sn^{4+} สามารถยืนยันได้จากเทคนิค XANES ซึ่งไอออน Sn^{4+} มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^{10} ซึ่งอิเล็กตรอนมีการจับคู่กันทั้งหมดเมื่อให้

สนามแม่เหล็กภายนอกแก่ตัวอย่างจะทำให้เกิดการเหนี่ยวนำให้อิเล็กตรอนจัดเรียงตัวในลักษณะที่ทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กรวม (net magnetic moment) ในทิศตรงกันข้ามกับสนามแม่เหล็กที่ให้เข้าไปจึงแสดงผลของแม่เหล็กแบบไดอาออกมา [34]



รูปที่ 3.41 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (M-H) ที่อุณหภูมิห้องของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์อุณหภูมิ 160 -220 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



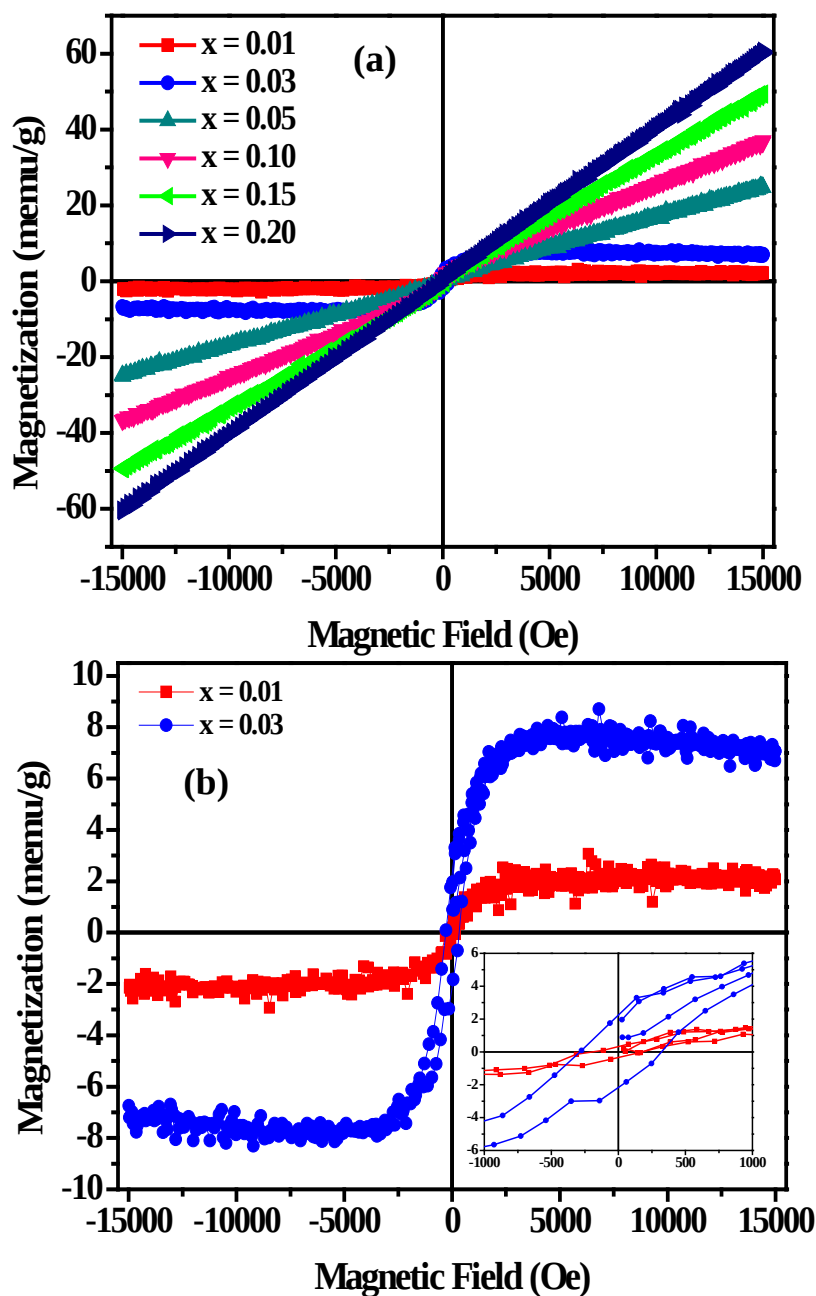
รูปที่ 3.42 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (M-H) ที่อุณหภูมิห้องของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 8-20 ชั่วโมง

2. ผลการศึกษาอิทธิพลการเจือ Cr, Mn และ Mo ต่อสมบัติทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน SnO_2 สมบัติทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ถูกศึกษาด้วยเทคนิค VSM ซึ่งวัดการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชัน (M) ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (H) 15 kOe ที่อุณหภูมิห้อง มีแสดงให้เห็นในรูปที่ 3.43 พบว่าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01$ และ 0.03) แสดงวงปิดฮิสเตอร์เรซิสที่อุณหภูมิห้อง 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 1.9233×10^{-3} และ 7.0690×10^{-3} emu/g ที่สนามแม่เหล็กภายนอก 15 kOe และมีแรงบังคับ (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 3.43(b) เช่นเดียวกับโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.03$ - 0.20) ที่แสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กพาราที่อุณหภูมิ ดังรูปที่ 4.44 อย่างไรก็ตาม สำหรับโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ ไม่ได้เปลี่ยนแปลงสภาพความเป็นแม่เหล็กได้ออกจากโครงสร้างนาโน SnO_2 [63] ดังรูปที่ 3.45 ซึ่งการแสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กไดอานาโนโครงสร้างนาโน SnO_2 ที่ถูกเจือด้วยไอออนโลหะทรานซิชัน อาจเนื่องจากไอออนของ Mo^{3+} ไม่ได้เข้าไปแทนที่ไอออนของ Sn^{4+} ในโครงสร้างแลตทิซ SnO_2 จึงส่งผลให้โครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ แสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กได้ออกมา

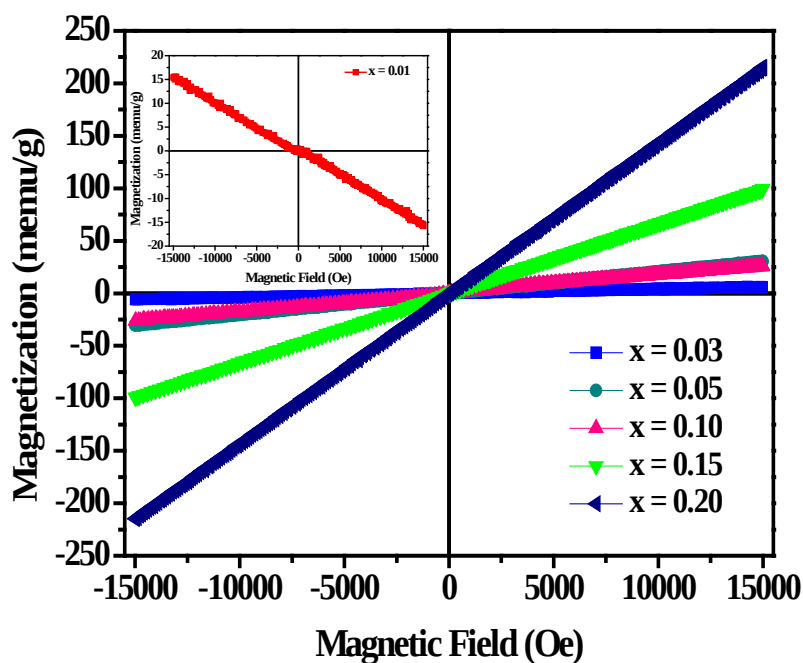
สาเหตุของการเกิดสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรในโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01$ และ 0.03) สามารถอธิบายได้ว่าการเจือไอออน Cr^{4+} เข้าไปในแลตทิซของ SnO_2 เป็นสาเหตุทำให้เกิดการสร้างพาหะประจุอิสระ (free charge carriers) และขั้วบกพร่องของที่ว่างออกซิเจน (V_0) ขึ้น เพื่อปรับประจุให้มีสถานะเป็นกลาง ส่งผลทำให้เกิดอันตรกิริยาแบบ bound magnetic polaron (BMP) [64] ซึ่งเป็นอันตรกิริยาที่มี V_0 เป็นตัวกลางในการควบคู่กันของแม่เหล็กเฟอร์โร โดย V_0 จะเกิดการควบคู่กันผ่านอันตรกิริยาการแลกเปลี่ยนแบบ F-center (Face center exchange interaction) [20] ซึ่งเกิดขึ้นระหว่าง V_0 และไอออนโลหะทรานซิชันสองตัวที่เป็นแม่เหล็ก ซึ่งในกรณีคือไอออนบวก Cr^{4+} โดย V_0 ใน SnO_2 จะทำหน้าที่กักเก็บอิเล็กตรอนจาก F-center ซึ่งสปินของไอออน Cr^{4+} จะเกิดอันตรกิริยากับพาหะประจุซึ่งจะทำให้เกิดพันธะกับที่ว่างออกซิเจนขึ้น คือ $\text{Cr}^{4+} - V_0 - \text{Cr}^{4+}$ โดยอิเล็กตรอนที่ถูกกักเก็บในช่องว่างออกซิเจนจะจับจองสถานะในออร์บิทัล แล้วเกิดการซ้อนเหลื่อม (overlap) กับชั้นออร์บิทัล d ในไอออนของ Cr ที่อยู่ใกล้กัน โดยรัศมีของออร์บิทัลของออกซิเจนที่ถูกกักเก็บในช่องว่างจะมีค่าประมาณ $a_0\epsilon$ เมื่อ a_0 เป็นรัศมีของบอร์ท และ ϵ เป็นค่าคงที่ไดเรกทริกของ SnO_2 ซึ่งกว้างพอที่จะเป็นตัวกลางสำหรับการควบคู่กันระหว่างไอออน Cr^{4+} เนื่องจาก Cr^{4+} มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $3d^2$ ทำให้มีอิเล็กตรอนเดี่ยวที่ไม่มีคู่จึงง่ายต่อการเข้าคู่และแลกเปลี่ยนกับสปินของอิเล็กตรอนที่ถูกกักเก็บในช่องว่างของออกซิเจน ดังนั้นสปินของอิเล็กตรอนที่สามารถเข้าไปอยู่ในสถานะนั้นได้จะต้องมีทิศของสปินชี้ไปในทางตรงข้ามกับสปินของอิเล็กตรอนในไอออน Cr^{4+} โดยเป็นไปตามกฎของฮุนด์และหลักการของเพาลี จึงเกิดการควบคู่กันแบบเฟอร์โรแมกเนติกส่งผลให้แสดงพฤติกรรมแม่เหล็กแบบเฟอร์โร ดังนั้นผลนี้ชี้ให้เห็นว่าที่ว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้นมีความสำคัญในการเกิดสภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรและยังสามารถปรับปรุงสภาพความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โร นอกจากนี้ ในการแสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรในโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ยังสามารถเกิดจากอันตรกิริยาแบบ double exchange ที่เกิดขึ้นจากการควบคู่กันของไอออนโลหะทรานซิชันที่อยู่ใกล้เคียงกัน ซึ่งเกิดขึ้นในกรณีที่ไอออนของโลหะทรานซิชันจะไม่เหมือนกัน ($\text{Cr}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Cr}^{3+}$) พบว่าไอออน Cr^{4+} จะเกิดการควบคู่ของอิเล็กตรอนตามเงื่อนไขดังที่กล่าวข้างต้นทำให้ d ออร์บิทัลทางขวาไม่เกิดการซ้อนเหลื่อมกับ p ออร์บิทัลของไอออน O^{2-} อิเล็กตรอนเดี่ยวในออร์บิทัลจะจัดเรียงตัวเป็นระเบียบโดยมีสปินขนานกันกับอิเล็กตรอนเดี่ยวที่เหลือ ซึ่งการจัดเรียงตัวเช่นนี้จะทำให้มีความเสถียรมากขึ้น ดังนั้น อิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัลทางขวาจะมีสปินเหมือนกันกับอิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัลทางซ้าย หรือกล่าวได้ว่า ไอออนโลหะทั้งสองเชื่อมกันแบบเฟอร์โรแมกเนติก ทำให้เกิด double exchange ที่ทำให้เกิดสมบัติทางแม่เหล็กแบบเฟอร์โร (ferromagnetism) ขึ้น

นอกจากนี้ การแสดงสมบัติแม่เหล็กพาราในโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}$ และ Mn) ที่คาดว่าเกิดขึ้นจากอันตรกิริยา superexchange ของตัวกลางในการเกิดโมเมนต์แม่เหล็กจากขั้วบกพร่องที่เกิดขึ้นในการเจือโลหะทรานซิชัน [65] ซึ่งเป็นอันตรกิริยาการควบคู่กันของแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร (anti-ferromagnetism) [66] โดยอันตรกิริยาแบบ superexchange จะเกิดขึ้นจากไอออนของโลหะทรานซิชัน $\text{Cr}^{4+}/\text{Mn}^{2+/3+, 4+}$ เกิดอันตรกิริยาการควบคู่ต่อกันผ่านออกซิเจน เกิดการสร้างพันธะ ($\text{Cr}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Cr}^{4+}$) และ ($\text{Mn}^{2+/3+, 4+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{2+/3+, 4+}$) ส่งผลให้เกิดแสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กพาราออกมา ดังการรายงานก่อนหน้าในการเกิดพฤติกรรมแม่เหล็กพาราใน SnO_2 ถูกเจือด้วยโลหะทรานซิชัน [67], [68] การเกิดพฤติกรรมแม่เหล็กพาราในสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กเมื่อถูกเจือด้วยโลหะทรานซิชัน I Bantounas [69] ให้เหตุผลว่าการเกิดพฤติกรรมแม่เหล็กพาราอาจเนื่องมาจากการกระจายตัวแบบสุ่มของไอออนโลหะทรานซิชันในสารประกอบออกไซด์เจือแม่เหล็กซึ่งก่อให้เกิดการก่อกวนของอันตรกิริยาที่อ่อน ๆ บางอย่างขึ้นอยู่กับการประกอบและระยะห่างระหว่างไอออนสารเจือที่เป็นแม่เหล็ก ดังนั้นจึงมีอิทธิพลต่อความแข็งแรง

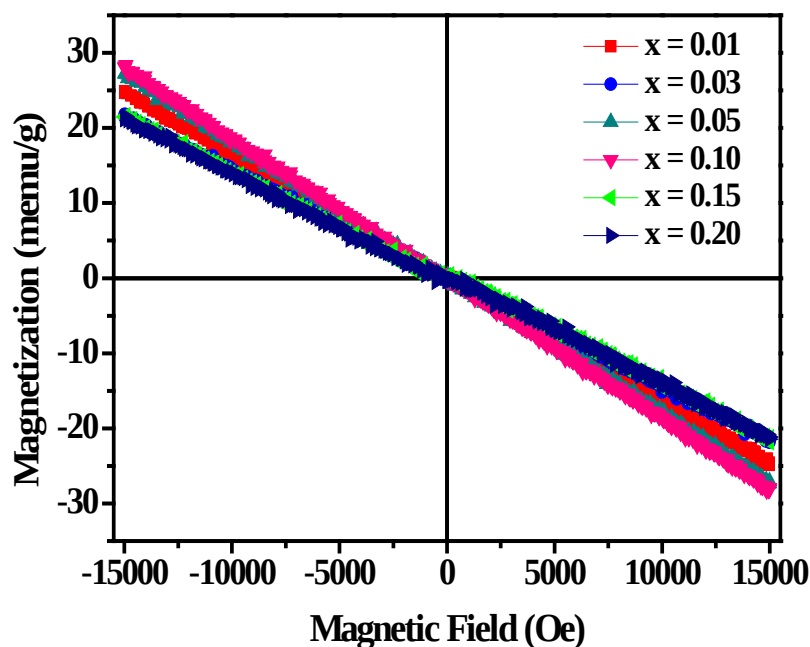
ของการมีอันตรกิริยาโดยตรงหรือโดยอ้อมในไอออนแม่เหล็ก ยิ่งไปกว่านั้น โครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.10-0.20$) ที่มีการตรวจพบเฟส Mn_2O_3 และ Mn_3O_4 ส่งผลให้โครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ แสดงสมบัติแม่เหล็กพาราออกมาเด่นชัด และส่งเสริมสภาพความเป็นแม่เหล็กพาราเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก



รูปที่ 3.43 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 ที่บริเวณสนามแม่เหล็กต่ำ ๆ



รูปที่ 3.44 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (M-H) ที่อุณหภูมิห้องของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x=0.03-0.20$) ที่สนามแม่เหล็กภายนอก ± 15 Oe รูปแทรกด้านบนซ้ายแสดงความสัมพันธ์ของ M-H ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$



รูปที่ 3.45 กราฟการเปลี่ยนแปลงแมกนีไทเซชันที่ขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็กภายนอก (M-H) ที่อุณหภูมิห้องของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ ($x=0.01-0.20$)

3.1.8 สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$

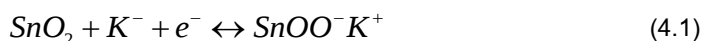
การศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้า (electrochemical properties) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ถูกศึกษาด้วยการใช้เทคนิค Cyclic voltammetry ซึ่งใช้ในการศึกษาพฤติกรรม และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า ศึกษาความสามารถในการอัดและคายประจุด้วยเทคนิค GCD ซึ่งทำการวัดในระบบขั้วไฟฟ้าสามขั้ว ที่ประกอบไปด้วย (1) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (referent electrode) เป็นขั้วที่มีส่วนประกอบคือ Ag/AgCl (2) ขั้วไฟฟ้าเคาน์เตอร์ (Counter electrode) ซึ่งเป็นลวดแพลตตินัม (platinum wire) และ (3) ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ประกอบขึ้นด้วยวัสดุที่ใช้งาน (active materials) ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ KOH ความเข้มข้น 6 โมล ในการเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงาน เตรียมขึ้นด้วยผงอนุภาคนาโน SnO_2 คาร์บอนแบล็ค (carbon black) และ Polyvinylidene difluoride (PVDF) ที่ใช้เป็นตัวผสม ที่เตรียมในอัตราส่วนน้ำหนัก 8:1:1 และยังมีสารละลาย N-methyl-2pyrrolidone (NMP) 150 μl เป็นตัวทำละลายเพื่อให้สารละลายผสมเคลือบอยู่บนแผ่นโฟมนิเกิล (Ni foam) ให้มีพื้นที่ 1 cm^2 หลังจากนั้นนำแผ่นโฟมนิเกิลที่มีวัสดุที่ใช้งานไปอบให้แห้ง ที่อุณหภูมิ 70 $^{\circ}\text{C}$ จนแห้งสนิท แล้วจึงนำไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก 10 MPa นาน 1 นาที จะได้ขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ที่พร้อมสำหรับการนำไปทดสอบต่อไปตามลำดับ

3.1.8.1 การวัดประสิทธิภาพ CV

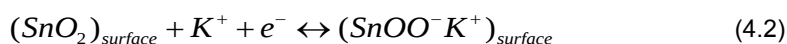
การศึกษาพฤติกรรม และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ด้วยการวัด CV ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100 และ 200 mV/s ในช่วงความศักย์ 0.00 V ถึง 0.50 V ดังมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. การศึกษาอิทธิพลของการให้อุณหภูมิความร้อนและเวลาในรักษาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของโครงสร้างนาโน SnO_2

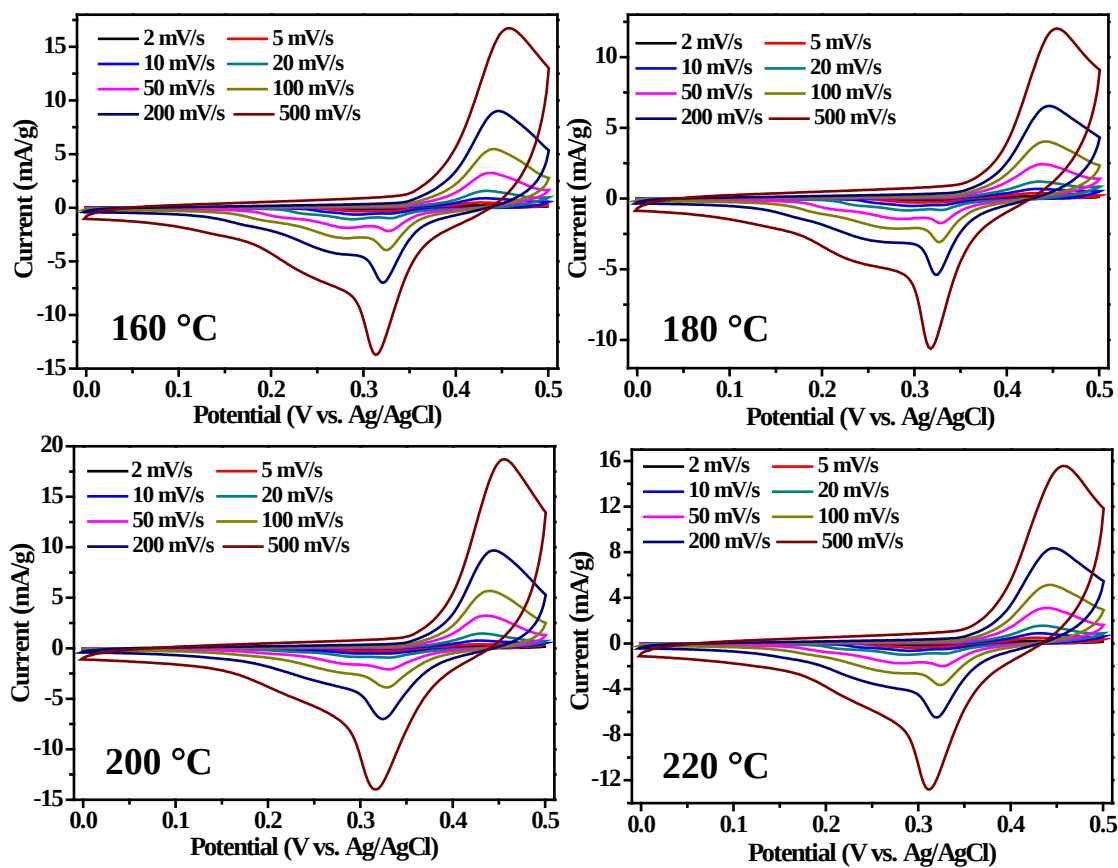
การศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า SnO_2 ด้วยการวัดเส้นโค้ง CV ที่อัตราการสแกนที่แตกต่างกัน สามารถเห็นได้ในรูปที่ 3.46 – 3.47 จากกราฟ CV จะสังเกตเห็นลักษณะของเส้นโค้ง CV ซึ่งพบคู่พีคเรดอกซ์ที่ความต่างศักย์ 0.31-0.33 V และ 0.42-0.45 V ได้อย่างชัดเจนในทุกขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ผลนี้บ่งชี้ให้เห็นถึงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ ซึ่งอาศัยปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าให้การกักเก็บประจุไฟฟ้า โดยพีคเรดอกซ์ที่เกิดขึ้นในทุกตัวอย่างชี้ให้เห็นถึงประสิทธิภาพความจุแบบฟาราเดอิก (faradic capacitance performance) [70] อีกทั้งความแตกต่างของพีคเรดอกซ์ในกราฟ CV ชี้ให้เห็นถึงปฏิกิริยารีดอกซ์ฟาราเดอิก (faradaic redox reaction) มีการปรับปรุงกระบวนการกักเก็บพลังงานของขั้วไฟฟ้าและมีการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox transitions) ของอนุภาคนาโน SnO_2 ระหว่างสถานะวาเลนซ์ (valence state) ที่แตกต่าง [71] ซึ่งสถานะวาเลนซ์ที่เป็นไปได้ของ คือ Sn^{2+} (SnO) และ Sn^{4+} (SnO_2) ดังนั้น ปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นบนผิวขั้วไฟฟ้าสามารถเกิดขึ้นได้สองกลไก ซึ่งกระบวนการแรกจะเกี่ยวข้องกับ intercalation/deintercalation ของไอออนในกลุ่มของอนุภาคสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของไอออน Sn ดังสมการต่อไปนี้ [72]



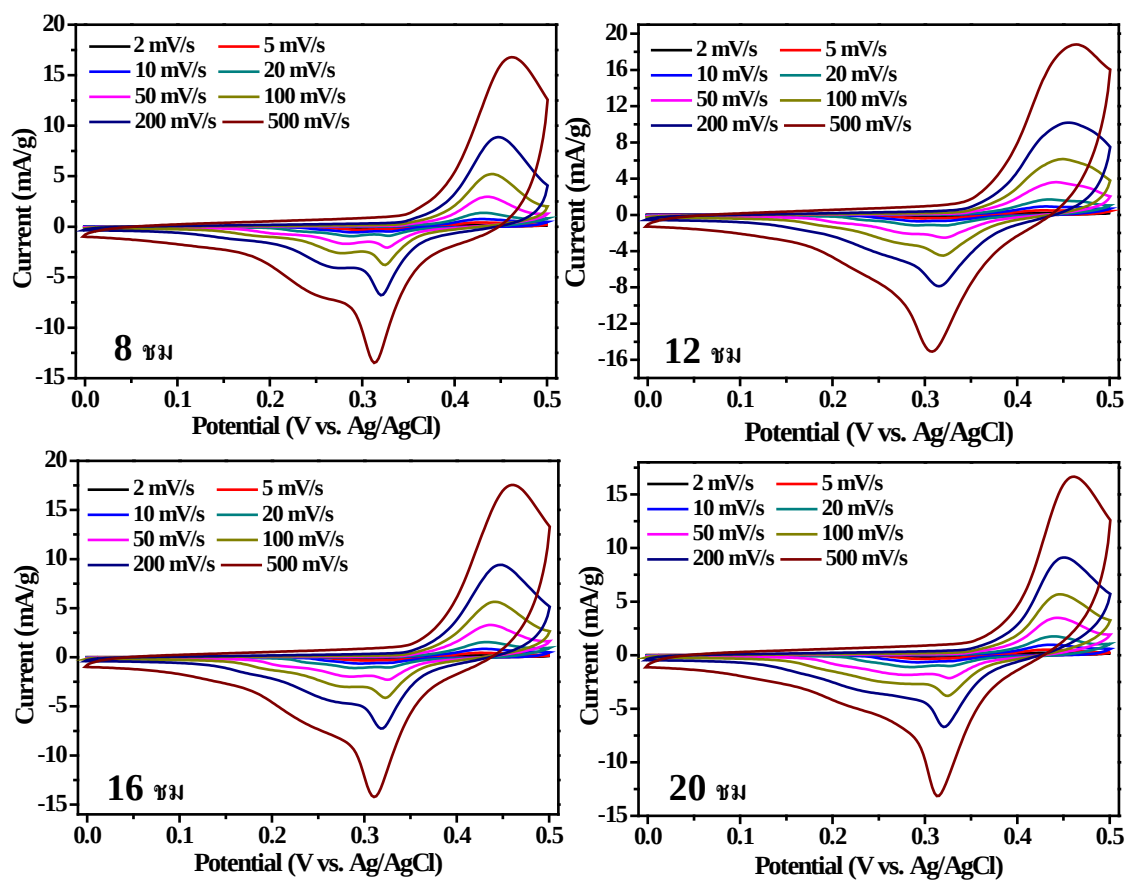
กลไกที่สองที่เกิดขึ้นจะเกี่ยวข้องกับการดูดซับ/การคายของไอออนที่อันตรกิริยาภายในขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์ (electrode/electrolyte interface) ของไอออนบวกบนพื้นผิวของโครงสร้างนาโน SnO_2 [72] ดังสมการต่อไปนี้



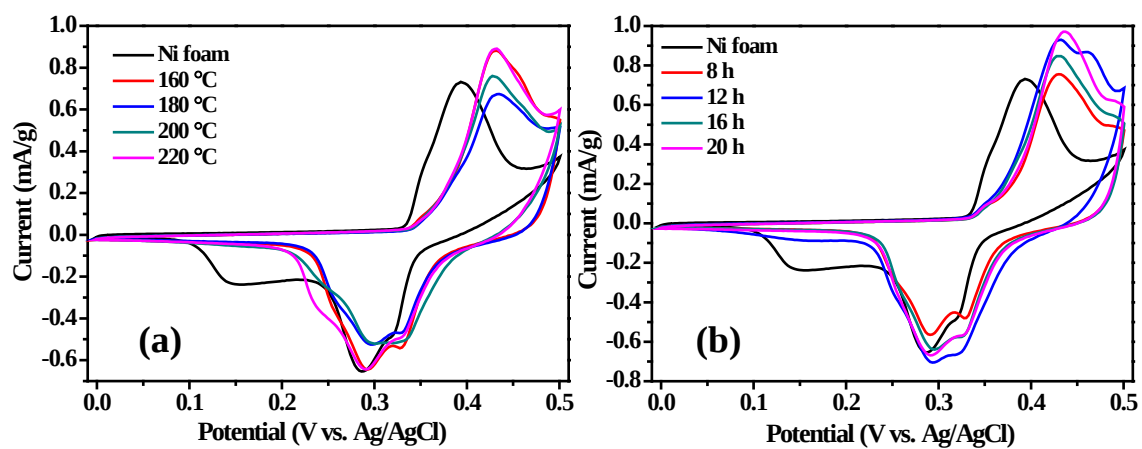
แต่อย่างไรก็ตาม ลักษณะกราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ที่เกิดขึ้นมีลักษณะที่คล้ายคลึงกับกราฟ CV ของแผ่นฟองนิเกิล (Ni foam) เปลา ดังรูปที่ 3.48 (a) และ (b) ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ตำแหน่งของพีคเรดอกซ์ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้าง SnO_2 มีการเลื่อนตำแหน่งความต่างศักย์ที่มาก จากแผ่นฟองนิเกิล (0.28 และ 0.39 V) ดังนั้นเส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ที่วัดได้บ่งบอกว่าเป็นข้อมูลในการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของโครงสร้างนาโน SnO_2 บนพื้นผิวขั้วไฟฟ้า เมื่อพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟ CV ซึ่งสามารถนำไปคำนวณค่าความจุประจุไฟฟ้าด้วยการใช้สมการที่ 2.5 พบว่าค่าความจุประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า SnO_2 เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลอุณหภูมิ 160 °C, 180 °C, 200 °C และ 220 °C นาน 24 ชั่วโมง มีค่าประมาณ 5.79, 5.90, 6.52 และ 8.88 F/g ที่อัตราการสแกน 2 mV/s ตามลำดับ และค่าความจุประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า SnO_2 เตรียมที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 8, 12, 16 และ 20 ชั่วโมง มีค่าประมาณ 5.60, 8.45, 5.69 และ 6.47 F/g ตามลำดับ ที่อัตราการสแกน 2 mV/s จากค่าความจุประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 จะเห็นได้ว่า ค่าความจุประจุไฟฟ้ามีค่าแนวโน้มเพิ่มขึ้นในตัวอย่างเมื่ออุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลสูงขึ้น อาจจะเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลทำให้ขนาดผลึกของตัวอย่างใหญ่ขึ้น ดังจะเห็นได้ในการวิเคราะห์จากเทคนิค XRD และ TEM เมื่อขนาดผลึกของตัวอย่างใหญ่ขึ้นอาจจะส่งผลให้มีพื้นที่ผิวของตัวอย่างมากขึ้น ซึ่งทำให้มีบริเวณในการแพร่กระจายประจุไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มากขึ้น จึงทำให้มีค่าความจุประจุไฟฟ้าสูงขึ้น โดยผลของขนาดผลึกยังสามารถสังเกตเห็นได้ในตัวอย่างที่สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลาที่แตกต่าง จากรูปที่ 3.49 (a) และ (b) แสดงให้เห็นค่าความจุประจุไฟฟ้าที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s พบว่าเมื่ออัตราการสแกนที่สูงขึ้นทำให้ค่าความจุประจุไฟฟ้าลดน้อยลง อาจจะมีสาเหตุมาจากการมีของตำแหน่งภายในของการเกิดปฏิกิริยา (inner active sites) ซึ่งมีการยับยั้งการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยารีดอกซ์อย่างสมบูรณ์ที่อัตราการสแกนที่สูงของเส้นโค้ง CV ที่อาจเนื่องมาจากการแพร่ของโปรตอนภายในขั้วไฟฟ้า [16]



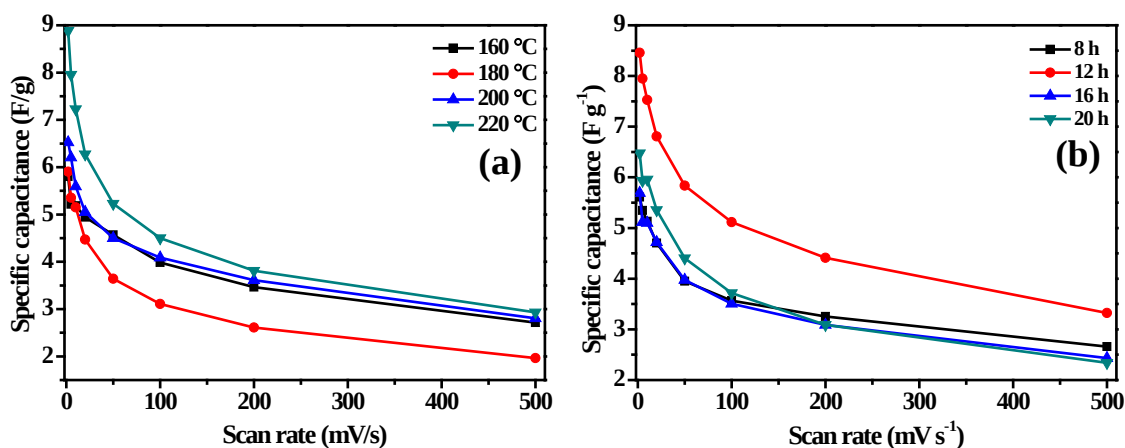
รูปที่ 3.46 กราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ (a) 160 °C, (b) 180 °C, (c) 200 °C และ (d) 220 °C เป็นเวลา 24 ชม



รูปที่ 3.47 แสดงวงปิด CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ที่สังเคราะห์อุณหภูมิ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 8 ชม - 20 ชม



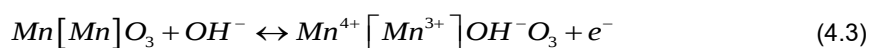
รูปที่ 3.48 แสดงวงปิด CV ของตัวอย่าง SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $160\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ นาน 24 ชั่วโมง และ (b) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ นาน 8-20 ชั่วโมง เทียบกับวงปิดของแผ่นโฟมนิเกิลเคลือบที่อัตราสแกน 10 mV/s



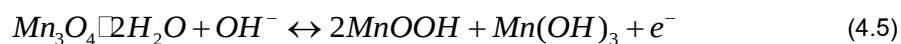
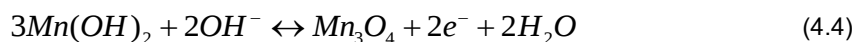
รูปที่ 3.49 แสดงค่าความจุประจุไฟฟ้าจากพื้นที่ใต้กราฟ CV ของโครงสร้างนาโน SnO₂ (a) สังเคราะห์อุณหภูมิ 160 -220 °C นาน 24 ชั่วโมง และ (b) สังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C นาน 8-20 ชั่วโมง เมื่อเทียบกับอัตราการสแกนต่าง ๆ

2. การศึกษาอิทธิพลของการเจือ Cr, Mn และ Mo ต่อประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO₂

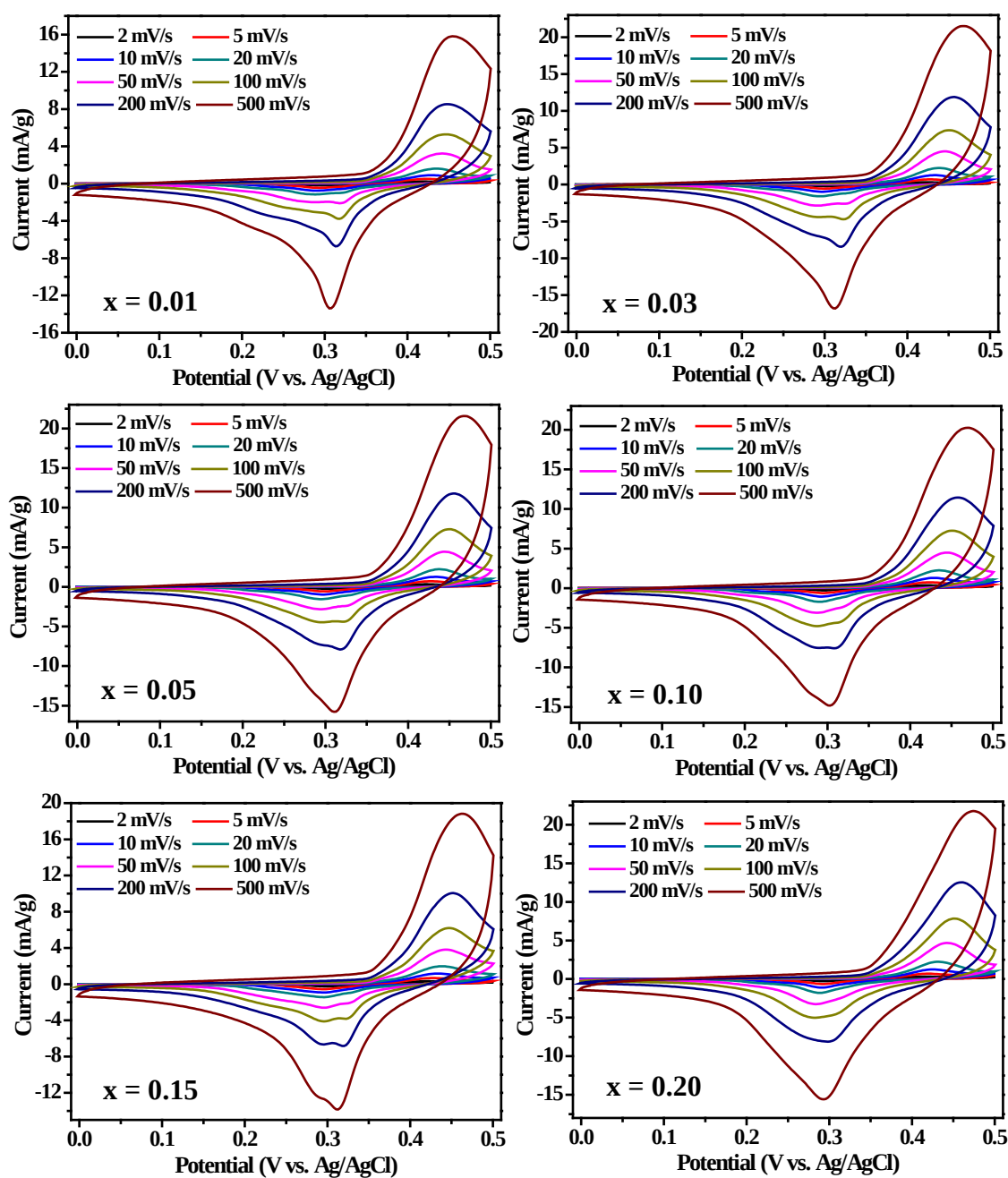
การศึกษาประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn_{1-x}M_xO₂ (M = Cr, Mn และ Mo) จากกราฟ CV ที่อัตราการสแกนต่าง ๆ มีแสดงให้เห็นในรูปที่ 3.50 – 3.51 พบว่าลักษณะของกราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn_{1-x}M_xO₂ มีการตรวจพบคู่ฟิสิกส์ดอกซ์ในช่วงความต่างศักย์ 0.28 – 0.35 V และ 0.35 – 0.5 V ซึ่งลักษณะที่คล้ายกับเส้นโค้ง CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO₂ บ่งชี้ให้เห็นถึงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ จากกราฟ CV สังเกตเห็นได้ว่าพื้นที่ใต้กราฟ CV ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn_{1-x}M_xO₂ มีน้อยกว่าของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO₂ และเมื่อขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO₂ ถูกเจือด้วย Cr และ Mn ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ใต้กราฟ CV ให้มีพื้นที่เพิ่มมากขึ้นกว่าของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO₂ อย่างไรก็ตาม ขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน Sn_{1-x}M_xO₂ เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะของเส้นโค้ง CV อย่างชัดเจนที่สุด เมื่อปริมาณการเจือ Mn เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงให้มีลักษณะคล้ายกับสี่เหลี่ยมผืนผ้า ที่เป็นลักษณะเฉพาะของกราฟ CV ในกลุ่มวัสดุสารประกอบแมงกานีสออกไซด์ (MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄) [9], [73], [74] และยังพบฟิสิกส์ดอกซ์เล็ก ๆ ที่ความต่างศักย์ 0.4 V อาจเกิดจากการมีอยู่ของเฟส Mn₂O₃ และ Mn₃O₄ ในโครงสร้างนาโน SnO₂ ซึ่งฟิสิกส์ดอกซ์ที่เกิดขึ้นอาจจะมาจากปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับ Mn²⁺ หรือ Mn³⁺ กลไกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนขั้วไฟฟ้าที่มีเฟส Mn₂O₃ เป็นไปตามสมการเคมีได้ดังนี้ [73], [75]



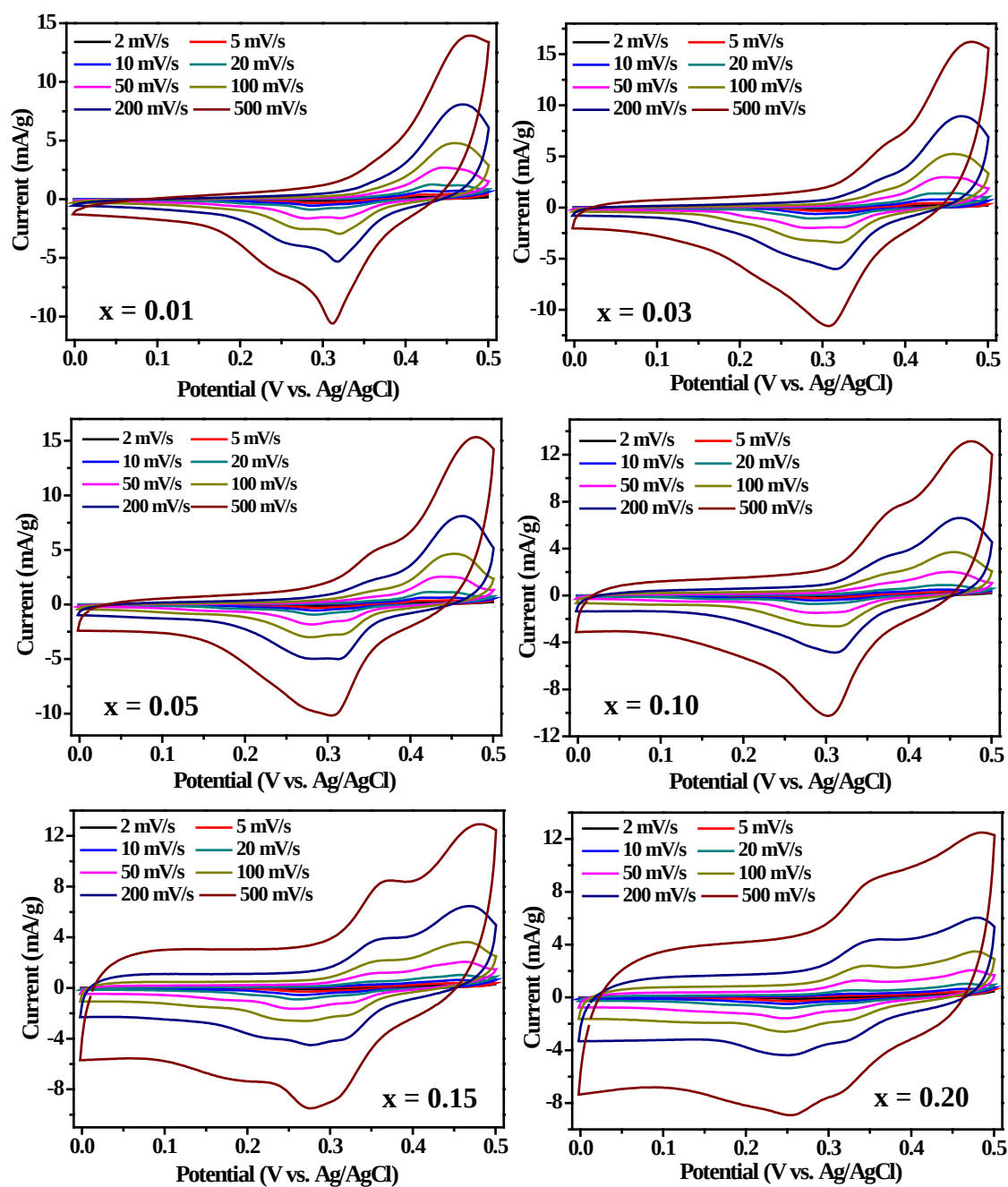
และสำหรับปฏิกิริยารีดอกซ์ที่สามารถเกิดขึ้นได้สำหรับการมีเฟส Mn_3O_4 สามารถแสดงได้ตามสมการดังนี้ [76], [77]



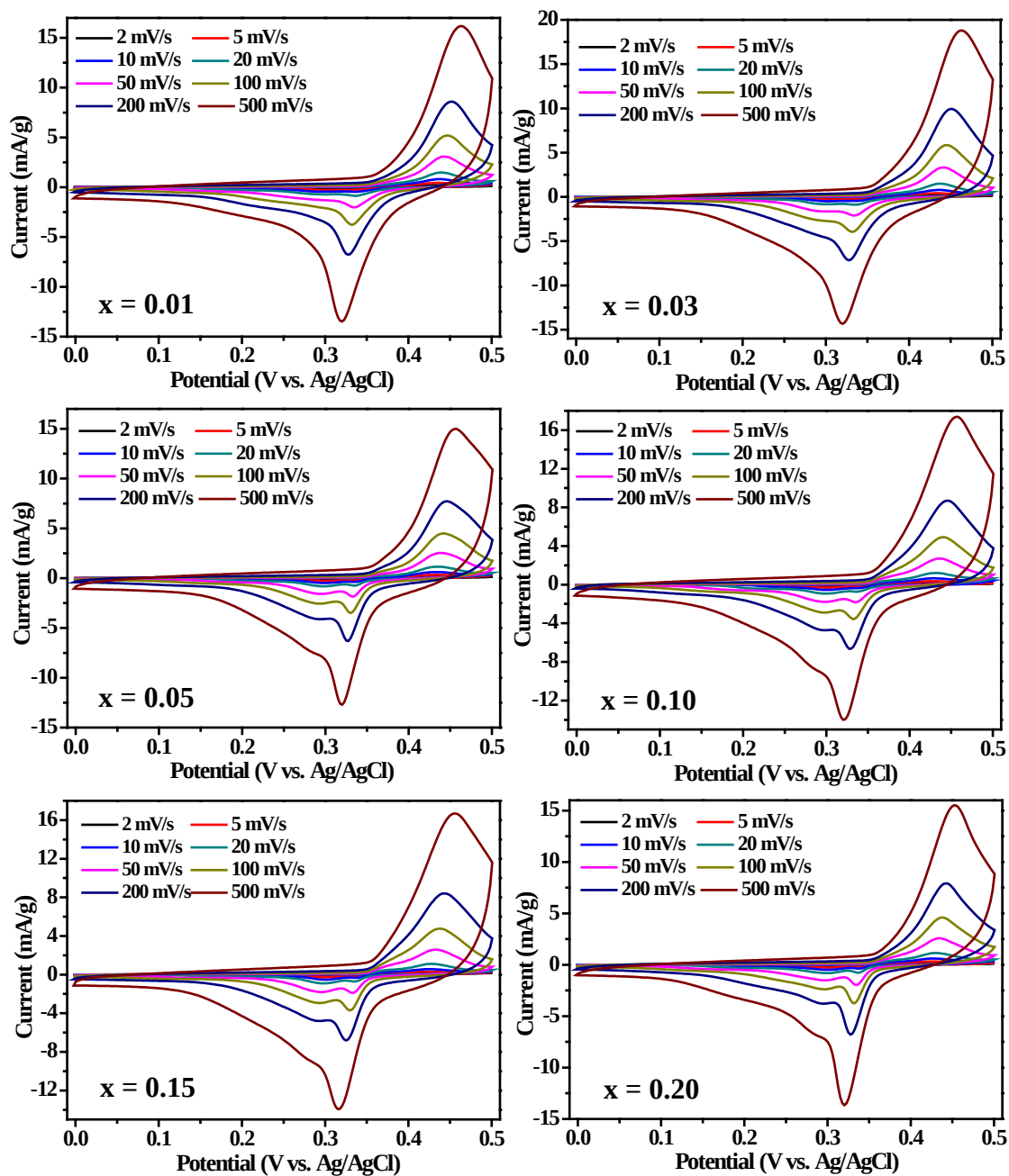
เมื่อพิจารณาค่าความจุประจุไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน $Sn_{1-x}M_xO_2$ ($M = Cr, Mn$ และ Mo) จากพื้นที่ใต้กราฟ CV ด้วยการใช้สมการที่ 2.5 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าขั้วไฟฟ้า $Sn_{1-x}M_xO_2$ ($M = Cr$ และ Mn) มีค่าความจุประจุที่มากกว่าของ SnO_2 แต่สำหรับขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน $Sn_{1-x}Mo_xO_2$ ค่าความจุประจุไฟฟ้ามีแนวโน้มที่ลดลงเล็กน้อย โดยค่าความจุประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน $Sn_{1-x}M_xO_2$ ($M = Cr, Mn$ และ Mo) ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s มีแสดงให้เห็นในรูปที่ 3.53 ยิ่งไปกว่านั้น ลักษณะเส้นโค้ง CV ในทุกตัวอย่าง ที่ค่อนข้างสมมาตรเมื่ออัตราการสแกนเพิ่มสูงขึ้น บ่งชี้ถึงการประติฐ์ขั้วไฟฟ้าได้ดีและการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบผันกลับได้ดีขึ้น



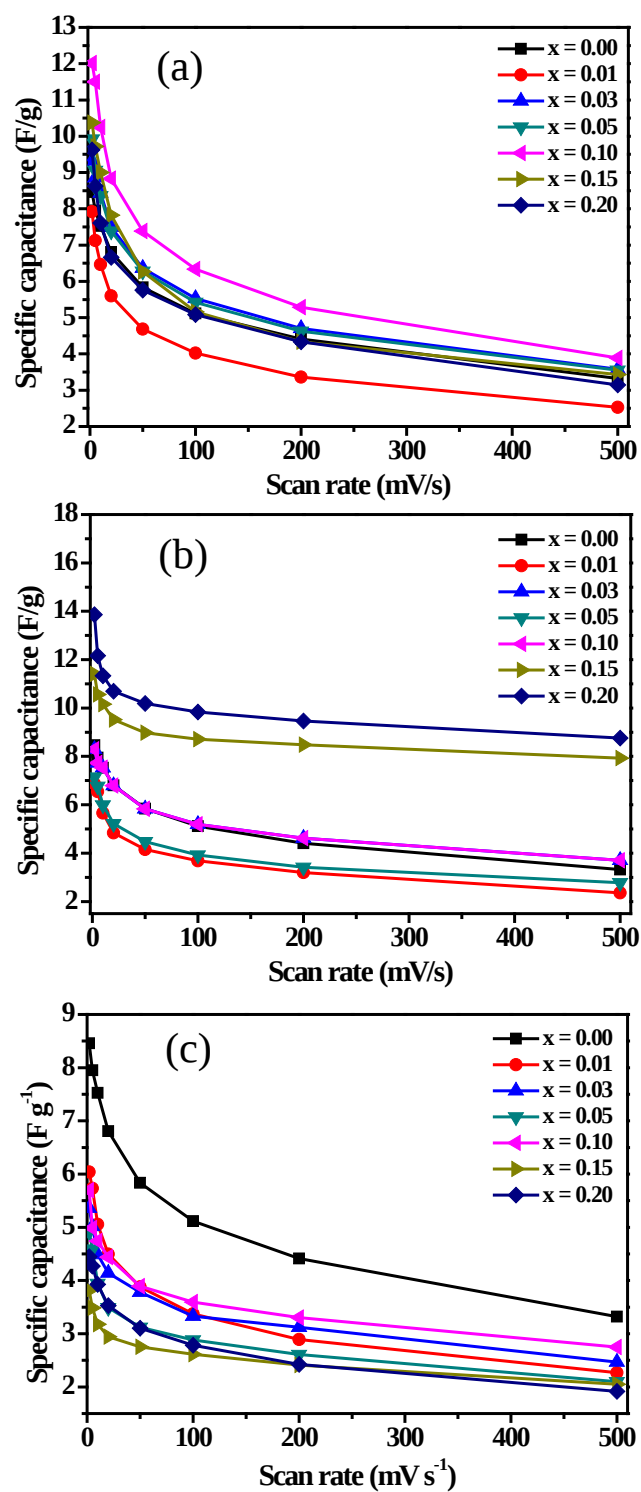
รูปที่ 3.50 แสดงลักษณะของวงปิด CV ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200°C นาน 12 ชั่วโมง ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s



รูปที่ 3.51 แสดงลักษณะของกราฟ CV ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s



รูปที่ 3.52 แสดงลักษณะของกราฟ CV ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 12 ชั่วโมง ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 และ 500 mV/s



รูปที่ 3.53 แสดงค่าความจุประจุไฟฟ้าจากพื้นที่ใต้กราฟ 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

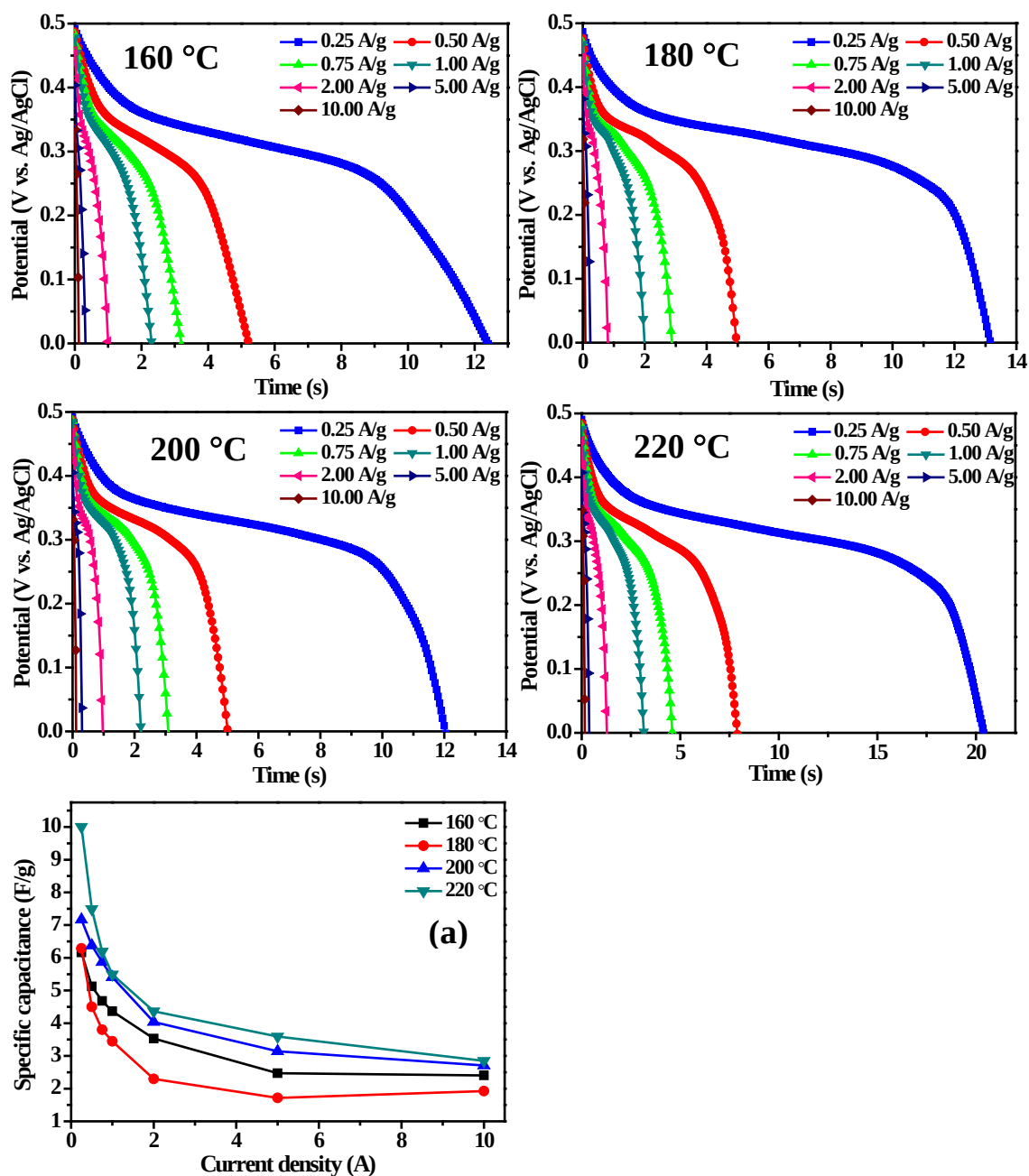
3.1.8.2 การทดสอบประสิทธิภาพการอัด และการคายประจุ

การศึกษาพฤติกรรมของความจุประจุ (capacitance behavior) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ถูกศึกษาด้วยการทดสอบการคายประจุ (discharge) ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

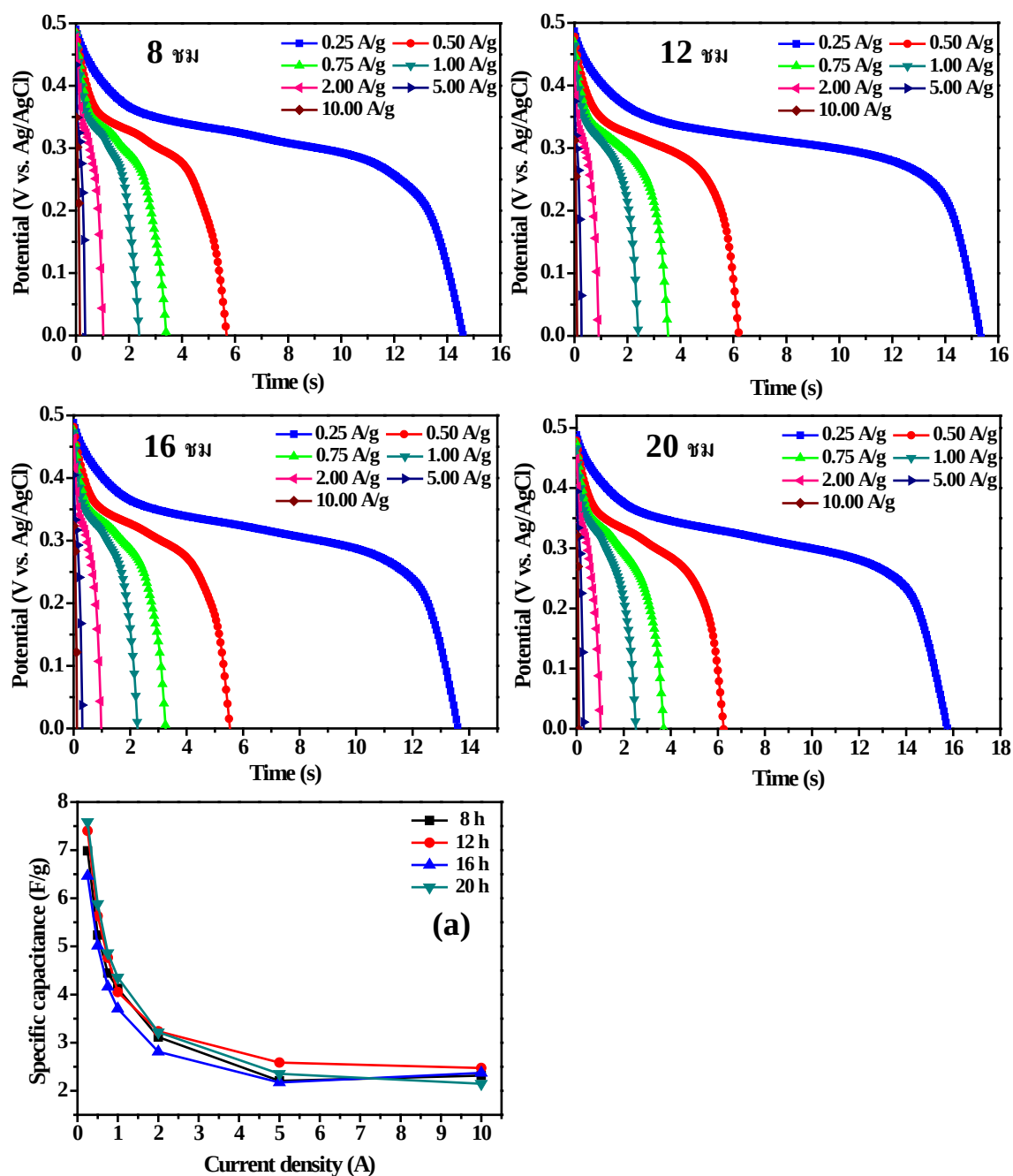
1. การศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลต่อประสิทธิภาพการคายประจุของขั้วไฟฟ้า SnO_2

การทดสอบการคายประจุ (discharge) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่างกัน ถูกวัดด้วยเทคนิค GDC ที่อัตราความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน มีแสดงให้เห็นในรูปที่ 3.54 – 3.55 จากรูปแสดงให้เห็นเส้นโค้งที่ไม่เป็นเส้นตรงซึ่งสามารถยืนยันพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ของวัสดุขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ซึ่งการทดสอบการคายประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 สามารถคำนวณหาความจุจำเพาะได้ด้วยการใช้สมการ 2.7 จากการคำนวณหาความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 พบว่า ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 มีแสดงในตารางที่ 3.15 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าค่าความจุจำเพาะมีค่าลดลง เมื่อความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 3.54(e) และ 3.55(e) ซึ่งการที่ค่าความจุจำเพาะลดลงกับการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นกระแสอาจจะเกิดข้อเท็จจริงที่ว่าพื้นผิวของอิเล็กโทรดไม่สามารถเข้าถึงได้ที่อัตราการคายประจุที่สูง [78] เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นในความต้านทานไอออนิก (ionic resistivity) และลดการแพร่กระจายของประจุที่อยู่ลึก (deeper) เข้าไปในตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาภายในขั้วไฟฟ้า [79] โดยขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 เตรียมที่อุณหภูมิ 160 °C, 180 °C, 200 °C และ 220 °C มีค่าความจุจำเพาะประมาณ 6.16, 6.29, 7.16 และ 10.01 F/g ตามลำดับ สำหรับขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 เตรียมที่เวลา 8 ชม, 12 ชม, 16 ชม และ 20 ชมมีค่าความจุจำเพาะประมาณ 6.98, 7.40, 6.46 และ 7.58 F/g ตามลำดับ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 A/g จะเห็นได้ว่า SnO_2 ที่สังเคราะห์อุณหภูมิแตกต่างกัน (160 – 220 °C) นาน 24 ชั่วโมง พบว่าค่าความจุจำเพาะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่ออุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มขึ้น ซึ่งขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ที่เตรียมขึ้นที่อุณหภูมิ 220 °C นาน 24 ชั่วโมง มีค่าความจุจำเพาะมากที่สุด แต่อย่างไรก็ตาม ขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ที่เตรียมขึ้นที่อุณหภูมิ 200 °C ที่เวลาแตกต่างกัน (8 – 20 ชม) พบว่าขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ที่เตรียมขึ้นที่เวลา 20 ชม มีค่าความจุมากที่สุด แต่เมื่อความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นเป็น 2 A/g ถึง 10 A/g ตัวอย่าง SnO_2 เตรียมขึ้นที่เวลา 12 ชม กลับมีค่าความจุจำเพาะมากที่สุด เนื่องจากประสิทธิภาพการใช้งานขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 เตรียมที่เวลา 12 ชม ที่มีเสถียรภาพการใช้งานดีกว่า จากผลที่ได้กล่าวมานี้แสดงให้เห็นว่า ขนาดผลึกของ SnO_2 มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ซึ่งจากอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่างกัน ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงขนาดผลึกของ SnO_2 ดังจะเห็นได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ TEM เมื่อขนาดผลึกของตัวอย่างใหญ่ขึ้นอาจจะส่งผลให้มีบริเวณพื้นผิวของตัวอย่างมีมากขึ้น ทำให้มีการแพร่กระจายของประจุไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ให้สะสมที่บริเวณพื้นผิวของตัวอย่างมากขึ้นด้วย จึง

ส่งผลทำให้มีค่าความจุจำเพาะที่สูงมากขึ้น ดังจะเห็นได้จากข้อไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 เตรียมที่อุณหภูมิ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ นาน 20 ชม ที่มีขนาดผลึกใหญ่สุดและทำให้ค่าความจุจำเพาะมีมากขึ้นด้วย



รูปที่ 3.54 แสดงลักษณะการคายประจุ (discharge) ของข้อไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ นาน 24 ชั่วโมง และ (a) ค่าความจุจำเพาะของข้อไฟฟ้า SnO_2 ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g



รูปที่ 3.55 แสดงลักษณะการคายประจุ (discharge) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO₂ เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 °C นาน 8 ชั่วโมง - 20 ชั่วโมง และ (a) ค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า SnO₂ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g

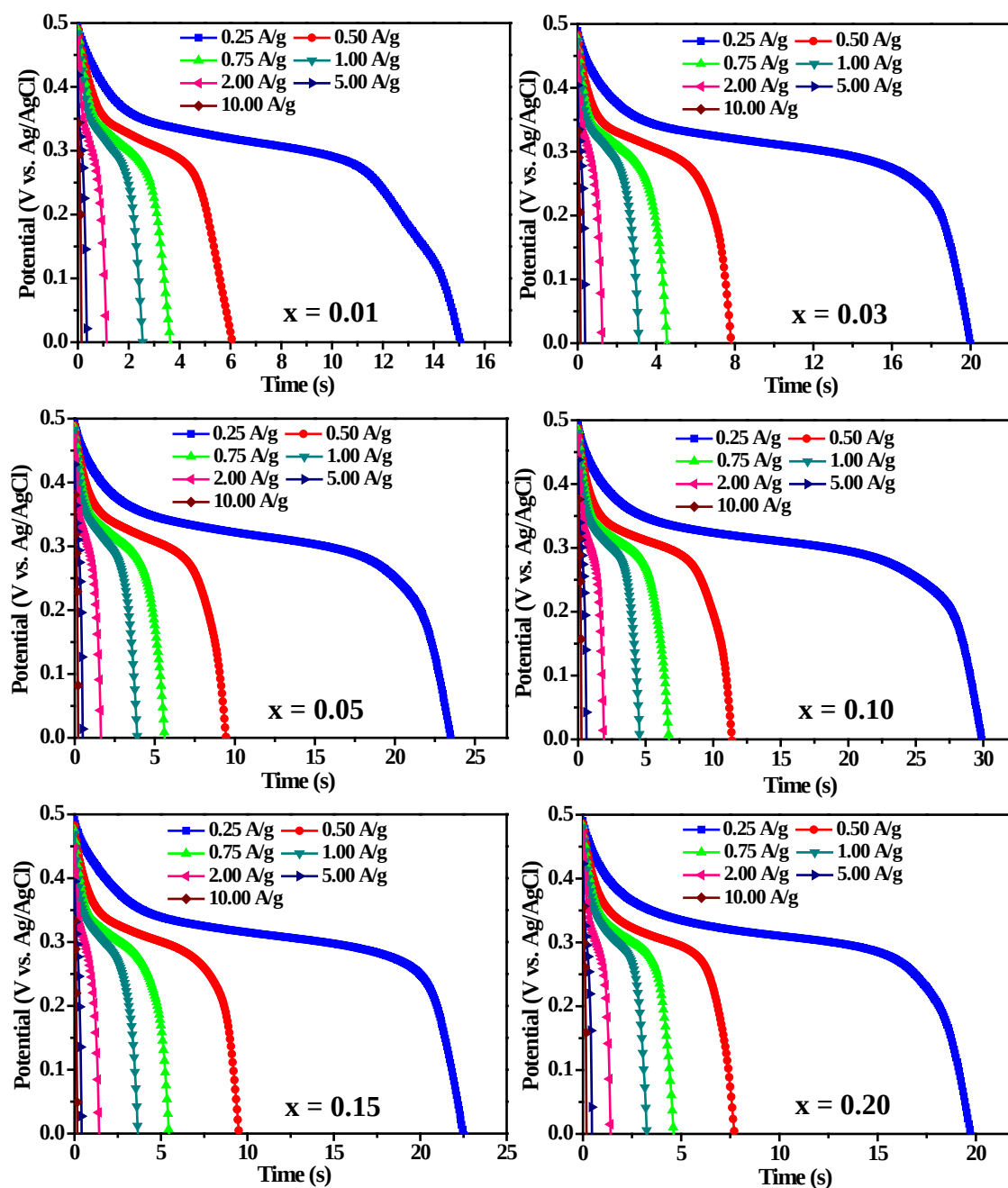
ตารางที่ 3.15 แสดงค่าความจุจำเพาะ (C_s) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ที่เตรียมด้วยอนุภาคนาโนและเวลาของกระบวนการวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง ในอัตราความหนาแน่นกระแสแตกต่าง

ตัวอย่าง	ความหนาแน่นกระแส (A/g)						
	0.25	0.5	0.75	1	2	5	10
อิทธิพลของอนุภาคนาโนไฮโดรเทอร์มอลที่แตกต่าง							
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 ชม	6.9851	5.2349	4.4456	4.1245	3.1171	2.2055	2.3162
12 ชม	7.4042	5.6302	4.7635	4.0519	3.2344	2.5859	2.4744
16 ชม	6.4645	5.0120	4.1595	3.7047	2.8102	2.1712	2.3711
20 ชม	7.5864	5.8855	4.8643	4.3568	3.2178	2.3512	2.1465

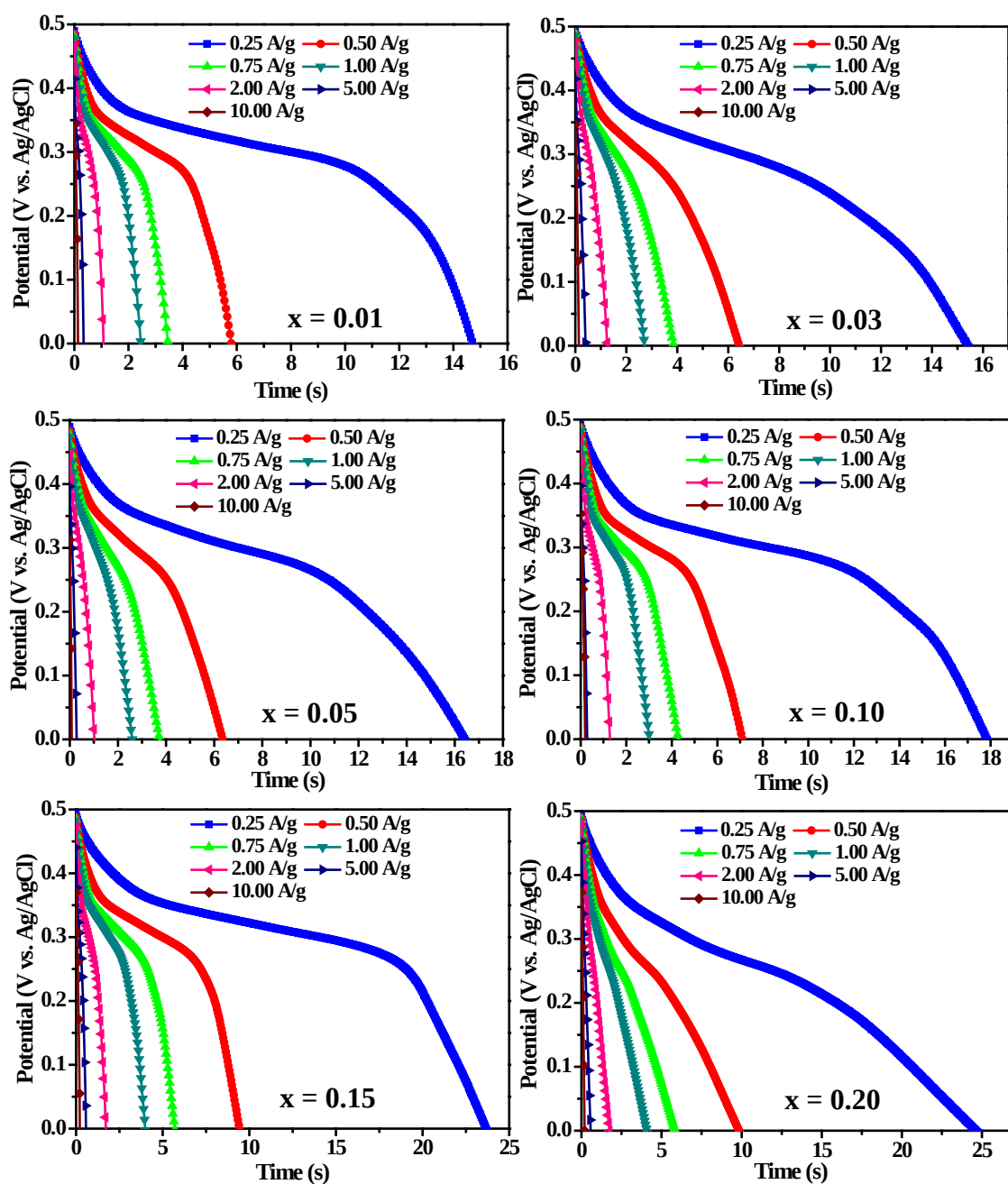
2. ประสิทธิภาพการคายประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr, Mn และ Mo)

สำหรับการศึกษาผลของการเจือ Cr, Mn และ Mo ต่อประสิทธิภาพการคายประจุของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ด้วยการใช้เทคนิค GDC ที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่าง มีแสดงให้เห็นในรูปที่ 3.56 – 3.58 พบว่าลักษณะของกราฟ GDC มีลักษณะที่คล้ายกับกราฟ GDC ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ซึ่งยังแสดงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิดซูโดคาปาซิเตอร์ เมื่อคำนวณหาความจุจำเพาะจากสมการที่ 2.7 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 A/g ดังตารางที่ 3.16 โดยขั้วไฟฟ้า $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr และ Mn) แสดงค่าความจุประจุที่มากกว่าขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 ซึ่งอาจจะเกิดจากไอออน Cr และ Mn ได้เข้าไปช่วยปรับปรุงการนำไฟฟ้า และช่วยการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่บริเวณพื้นผิวให้ดียิ่งขึ้น อีกทั้งการเจือไอออนของ Mn เข้าไปในแลตทิซของ SnO_2 เกิดการก่อตัวของเฟสปลอมปนของ Mn_2O_3 และ Mn_3O_4 ที่ปริมาณการเจือ $x = 0.10 - 0.20$ ซึ่งการมีเฟสของสารประกอบแมกกาไนต์สออกไซด์ ช่วยให้มีการเกิดการแลกเปลี่ยนได้ดีขึ้น เนื่องจากกลุ่มวัสดุแมกกาไนต์สออกไซด์ มีสถานะออกซิเดชันหลายค่า [9] มีค่าความจุประจุที่สูง อีกทั้งยังมีความหนาแน่นพลังงาน (energy density) และความหนาแน่นกำลัง (power density) ที่สูงและมีสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ดี ส่งผลให้ค่าความจุประจุของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ มีเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม ขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ซึ่งมีค่าความจุประจุที่สูง คล้ายกับรายงานก่อน

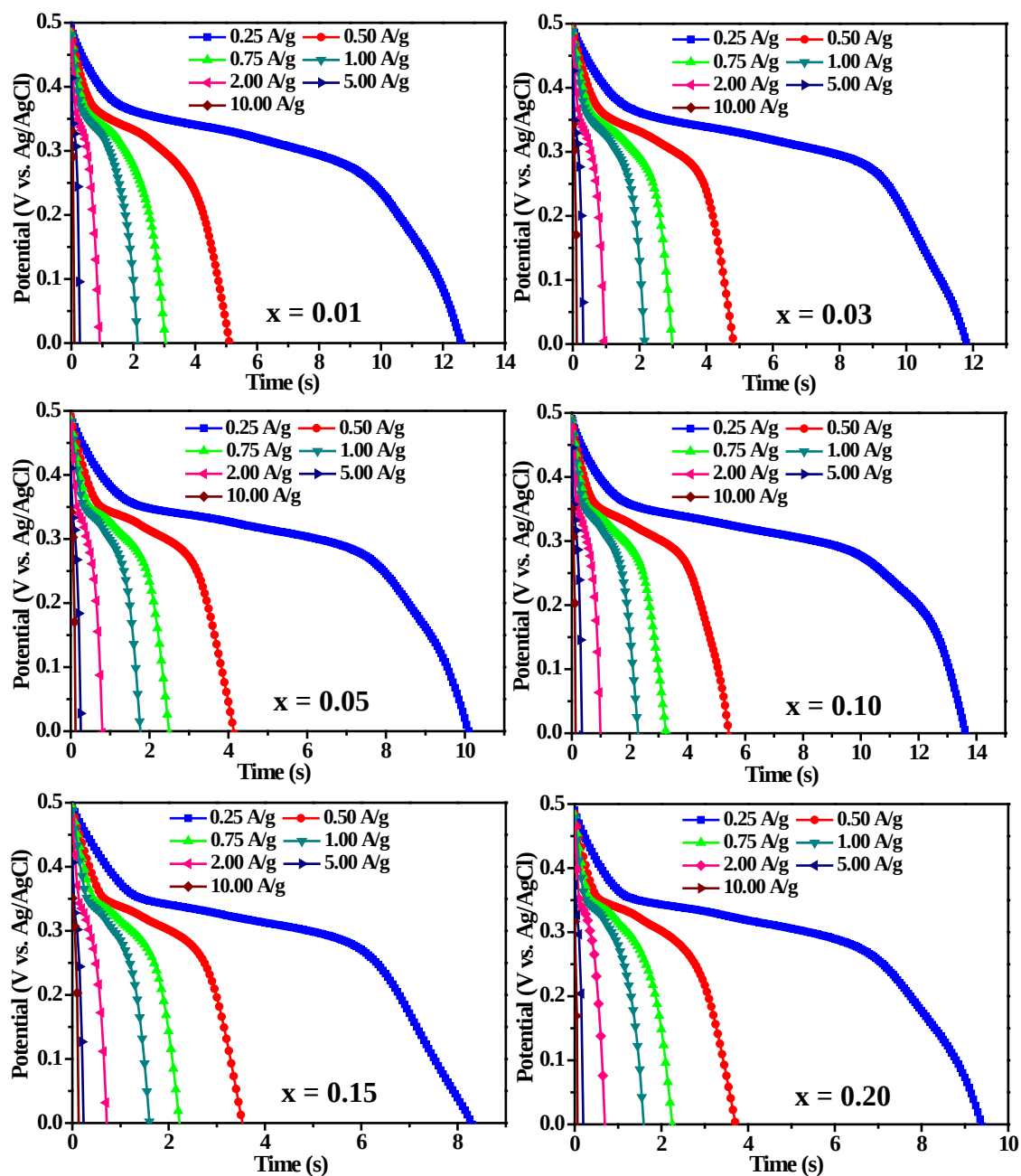
หน้านี้ [74] ยังพบว่าที่โครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{0.90}\text{Cr}_{0.10}\text{O}_2$ มีค่าความจุประจุไฟฟ้ามากที่สุด เนื่องจากขนาดผลึกที่ใหญ่ ส่งผลให้มีบริเวณพื้นผิวที่มากขึ้น ทำให้มีการแพร่กระจายของประจุไอออนที่พื้นผิวดัวอย่างได้มาก จึงส่งผลทำให้มีค่าความจุประจุไฟฟ้าที่สูง สำหรับขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ มีค่าความจุประจุน้อยกว่าของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 อาจจะเนื่องมาจากไอออนของ Mo ไม่ได้เข้าไปช่วยให้ปรับปรุงให้มีการปรับปรุงสมบัติการนำไฟฟ้า ซึ่งสังเกตได้จากการมีค่า E_g เพิ่มขึ้น จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-vis เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้น และอาจจะส่งผลให้ขนาดผลึกของตัวอย่างลดลง ซึ่งทำให้บริเวณพื้นผิวของตัวอย่างลดน้อยลง ทำให้บริเวณในการแพร่กระจายประจุอิเล็กโทรไลต์น้อยลง จึงทำให้ค่าความจุประจุนี้น้อยกว่าของ SnO_2 นอกจากนี้ค่าความจุประจุที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 มีแสดงดังรูปที่ 3.59 (a) – (c)



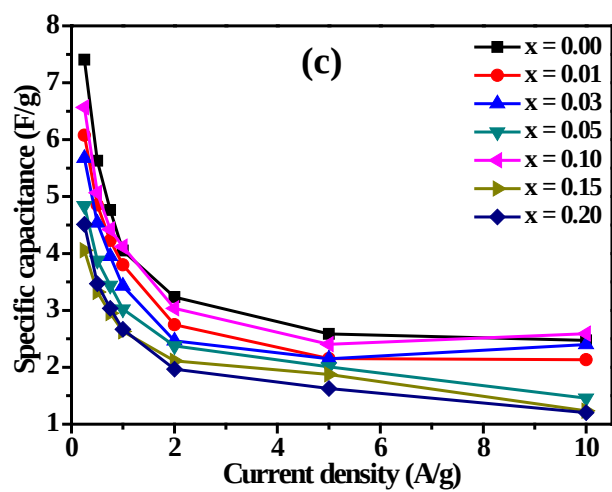
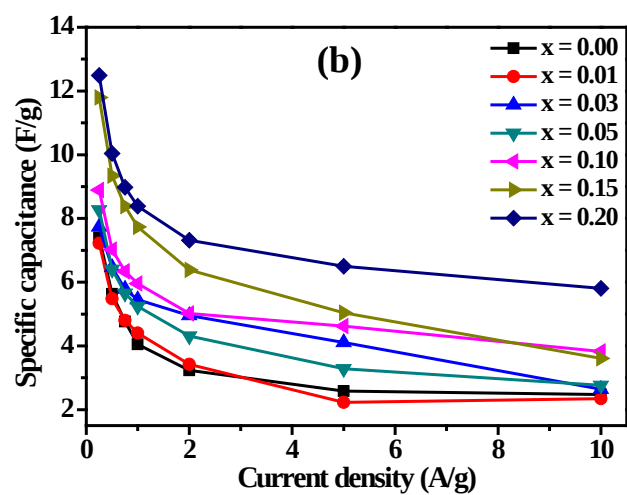
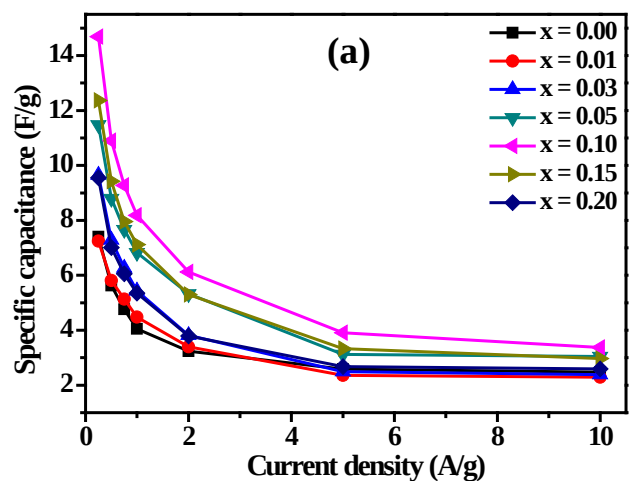
รูปที่ 3.56 แสดงลักษณะการคายประจุ (discharge) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ เมื่อ $x = 0.01$ - $x = 0.20$ ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C นาน 12 ชั่วโมง ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g



รูปที่ 3.57 แสดงลักษณะการคายประจุ (discharge) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ เมื่อ $x = 0.01$ - $x = 0.20$ ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C นาน 12 ชั่วโมง ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g



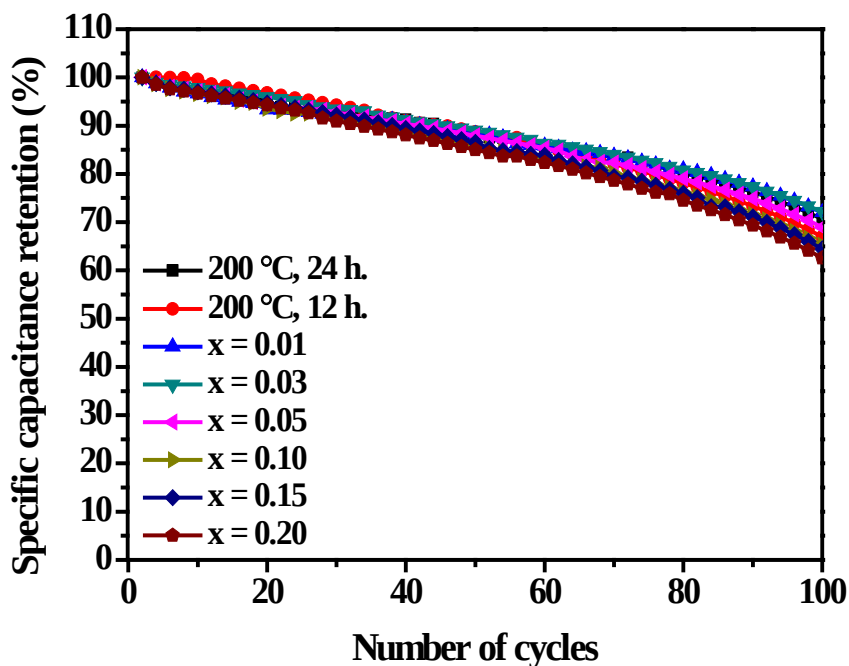
รูปที่ 3.58 แสดงลักษณะการคายประจุ (discharge) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ เมื่อ $x = 0.01$ - $x = 0.20$ ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C นาน 12 ชั่วโมง ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g



รูปที่ 3.59 แสดงค่าความจุประจุไฟฟ้า (C_s) ของโครงสร้างนาโน (a) $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, (b) $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ และ (c) $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ ที่อัตราความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g

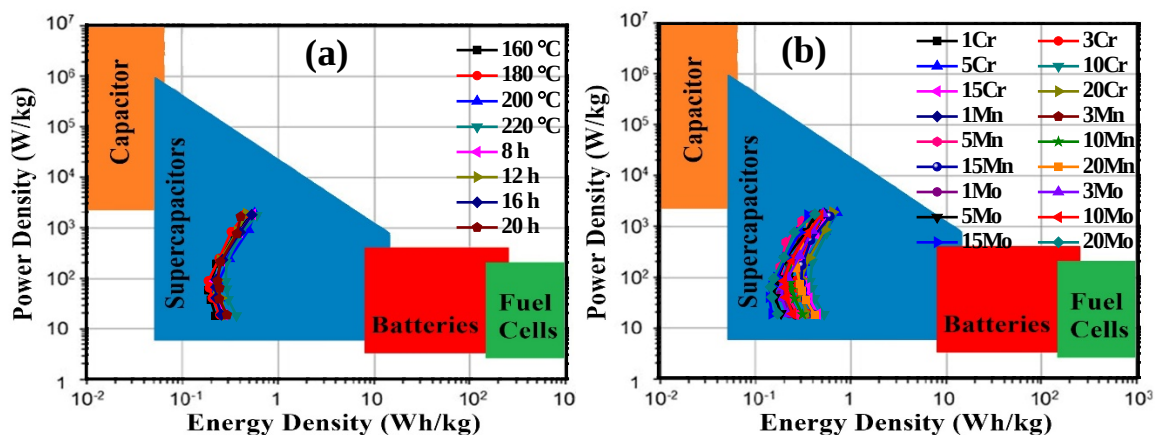
ตารางที่ 3.16 แสดงค่าความจุประจุไฟฟ้า (C_s) ของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr, Mn และ Mo) ที่เตรียมในอุณหภูมิ 200 °C นาน 24 ชั่วโมง ในอัตราความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน

ตัวอย่าง	ความหนาแน่นกระแส						
	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 3.60 ค่าความจุประจุไฟฟ้าของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่เวลา 24 ชม, 12 ชม, และ $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01 - 0.20$) สังเคราะห์อุณหภูมิ 200°C หลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง 100 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 A/g

จากรูปที่ 3.60 แสดงวงรอบการใช้งานของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่เวลา 24 ชม, 12 ชม, และขั้วไฟฟ้า $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01 - 0.20$) สังเคราะห์อุณหภูมิ 200°C หลังผ่านกระบวนการอัดและคายประจุไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง 100 รอบ ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 A/g ด้วยการประมาณค่าความจุประจุไฟฟ้าจำเพาะ พบว่าเมื่อผ่านกระบวนการอัดและคายประจุ 100 รอบ ค่าความจุประจุไฟฟ้ามีแนวโน้มลดลงประมาณ 70.68%, 66.98%, 72.02%, 72.17%, 68.94%, 65.25%, 64.48% และ 62.55% สำหรับขั้วไฟฟ้า SnO_2 สังเคราะห์ที่เวลา 24 ชม, 12 ชม และขั้วไฟฟ้า $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ เมื่อ $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$ และ 0.20 ตามลำดับ โดยพบว่าขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ มีความเสถียรที่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 3.61 แสดงการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงาน (energy density) กับความหนาแน่นกำลัง (power density) (a) ขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 และ (b) ขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g เพื่อเปรียบเทียบประเภทของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานตามการพล็อตของเรโกเน่ (regone's plots)

เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นพลังงาน (energy density) และความหนาแน่นกำลัง (power density) จากการนำค่าความจุจำเพาะที่คำนวณจากการทดสอบการคายประจุ ที่อัตราการความหนาแน่นกระแส 1 A/g เพื่อจำแนกประเภทของวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วไฟฟ้าในอุปกรณ์กักเก็บพลังงานตามการพล็อตของเรโกเน่ ดังรูปที่ 1.1 โดยความหนาแน่นพลังงานของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) สามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

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

เมื่อ E คือ ความหนาแน่นพลังงาน (Wh/kg), C_s คือ ค่าความจุจำเพาะ (F/g) และ ΔV represents the voltage change during the corresponding discharge time (V) เมื่อประมาณค่าความหนาแน่นพลังงานของขั้วไฟฟ้า SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) มีแสดงให้เห็นในตารางที่ 3.17 สำหรับค่าความหนาแน่นกำลังของขั้วไฟฟ้าโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) สามารถคำนวณได้จากสมการ ดังต่อไปนี้

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

เมื่อ P คือ ความหนาแน่นกำลัง (W/kg), Δt คือ เวลาในการคายประจุ (s) จากการคำนวณค่าความหนาแน่นกำลังของขั้วไฟฟ้า SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) มีแสดงให้เห็นในตารางที่ 3.17 และ 3.18 เมื่อนำค่าความหนาแน่นพลังงานเปรียบเทียบกับความหนาแน่นกำลัง ดังรูปที่ 3.61(a) และ (b) พบว่า ตัวอย่างทั้งหมดได้แสดงค่าความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลัง อยู่ในช่วงของสมบัติตัวเก็บประจุยิ่งยวด ตามการพล็อตเรโกเน่ ซึ่งผลนี้บ่งชี้ให้เห็นถึงวัสดุที่ได้เตรียมมีความเหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งานกับตัวเก็บประจุยิ่งยวด

ตารางที่ 3.17 แสดงค่าความหนาแน่นพลังงาน (E) และค่าความหนาแน่นกำลัง (P) ของขั้วไฟฟ้า SnO_2 ที่อัตราการสแกนความหนาแน่นกระแส 1 A/g

ตัวอย่าง	ความหนาแน่นพลังงาน (Wh/kg)	ค่าความหนาแน่นกำลัง (W/kg)
อิทธิพลของอุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแตกต่าง (160 – 220 °C)		
160 °C	0.1988	79.5364
180 °C	0.1864	86.6954
200 °C	0.2382	86.6233
220 °C	0.2837	84.6990
อิทธิพลของเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลแตกต่าง (8 – 20 ชม)		
8 ชม	0.2189	85.8688
12 ชม	0.2317	89.1198
16 ชม	0.2250	91.8494
20 ชม	0.2324	86.0723

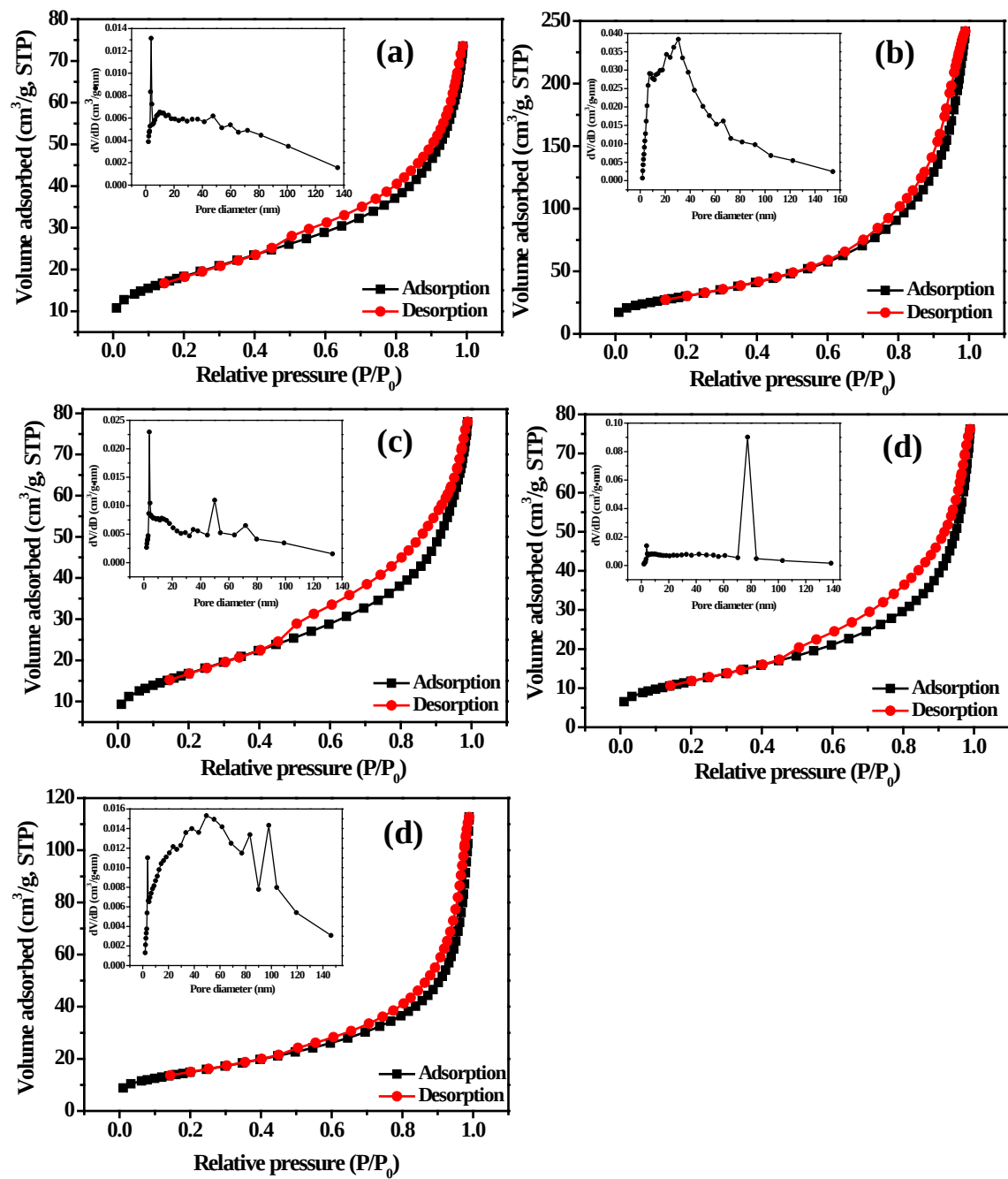
ตารางที่ 3.18 แสดงค่าความหนาแน่นพลังงาน (E) และค่าความหนาแน่นกำลัง (P) ของขั้วไฟฟ้า $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ที่อัตราการสแกนความหนาแน่นกระแส 1 A/g

ตัวอย่าง	ความหนาแน่นพลังงาน (Wh/kg)	ค่าความหนาแน่นกำลัง (W/kg)
$\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$		
$x = 0.01$	0.234368	85.22458
$x = 0.03$	0.278472	84.38542
$x = 0.05$	0.342156	83.45278
$x = 0.10$	0.382771	80.58332
$x = 0.15$	0.328016	79.99418
$x = 0.20$	0.309203	89.62417
$\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$		
$x = 0.01$	0.221375	83.53764
$x = 0.03$	0.21432	73.9034
$x = 0.05$	0.207677	74.17044
$x = 0.10$	0.238566	74.55196
$x = 0.15$	0.309337	74.53913
$x = 0.20$	0.299145	70.38704
$\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$		
$x = 0.01$	0.193385	84.08431
$x = 0.03$	0.223675	95.18097
$x = 0.05$	0.174784	89.63264
$x = 0.10$	0.202383	82.60514
$x = 0.15$	0.17112	95.06653
$x = 0.20$	0.159468	91.12458

3.1.9 การตรวจสอบบริเวณพื้นผิวสัมผัสและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$

การตรวจสอบบริเวณพื้นผิวและการกระจายขนาดรูพรุนของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ และ 0.20) ถูกศึกษาด้วยไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สในโตรเจน ดังรูปที่ 3.62(a) – (e) พบว่าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.00 - 0.20$) แสดงลักษณะไอโซเทอมการดูดซับและการคายแก๊สในโตรเจนที่เป็นไอโซเทอมชนิดที่ IV (type IV) ประเภทการดูดซับของ IUPAC ที่มีวงปิดฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) เป็นชนิด H3 [80], [81] ซึ่งชี้ให้เห็นโครงสร้างรูพรุนที่บริเวณพื้นผิวของตัวอย่างที่มีลักษณะรูพรุนแบบเมโสพอรัส (mesopores) ซึ่งเป็นรูพรุนที่มีขนาดอยู่ในช่วง 2 – 50 นาโนเมตร [82] ลักษณะดังกล่าวสามารถนำไปยืนยันการกระจายขนาดรูพรุนบนพื้นผิวของตัวอย่างได้ด้วยการใช้วิธี Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [81] ดังรูปแทรกที่ 3.62(a) – (e) พบว่าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยประมาณ 6.52, 13.09, 7.54, 10.32 และ 11.66 นาโนเมตร อีกทั้งยังมีปริมาตรรูพรุนรวมทั้งหมดประมาณ

0.0304, 0.1477, 0.0347, 0.0344 และ 0.0466 cm³/g สำหรับ $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ และ 0.20 ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.18 ผลนี้จะนำไปสู่การมีบริเวณพื้นผิวจำเพาะที่สูงในโครงสร้างนาโน Sn_{1-x}Mn_xO₂ มีค่าประมาณ 63.33, 106.87, 60.01, 41.95 และ 52.79 m²/g เมื่อ $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ และ 0.20 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.18 เห็นได้อย่างชัดเจนว่าเมื่อตัวอย่างมีบริเวณพื้นที่ผิวมากขึ้นและมีรูพรุนขนาดใหญ่ อาจส่งผลต่อประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าให้มีประสิทธิภาพที่สูงมากขึ้น ดังจะเห็นได้ในโครงสร้าง Sn_{0.95}Mn_{0.05}O₂ ที่มีค่าความจุประจุไฟฟ้าจำเพาะสูงกว่าโครงสร้างนาโน SnO₂ เนื่องจากการมีบริเวณพื้นผิวมากอีกทั้งมีปริมาณรูพรุนที่มากจะทำให้เกิดการแพร่ของประจุไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มาแทรกตัวอยู่ในรูพรุนหรือพื้นผิวของตัวอย่างมากยิ่งขึ้น เนื่องจากมีพื้นที่มากในการดึงดูดกันระหว่างประจุบวกและประจุลบ จึงส่งผลทำให้ค่าความจุประจุไฟฟ้าจำเพาะมีค่าเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม โครงสร้างนาโน Sn_{1-x}Mn_xO₂ ($x = 0.10 - 0.20$) มีบริเวณพื้นผิวดลดลง แต่ค่าความจุประจุไฟฟ้าของโครงสร้างนาโน Sn_{1-x}Mn_xO₂ ($x = 0.10 - 0.20$) กลับมีค่าเพิ่มสูงขึ้น อาจเป็นผลอันเนื่องมาจากมีอยู่ของเฟส Mn₂O₃ และ Mn₃O₄ ที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าในตัวอย่างให้ดีขึ้น จึงส่งผลให้มีค่าความจุประจุไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนโครงสร้างของ Mn₂O₃ และ Mn₃O₄ เพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.62 ไอโซเทอมการดูดซับและการคายก๊าซไนโตรเจนของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ (a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.05$, $x = 0.10$, $x = 0.15$ และ $x = 0.20$ สำหรับรูปแทรกแสดงการกระจายขนาดรูพรุนเฉลี่ยของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$

ตารางที่ 3.19 พื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดรูพรุนเฉลี่ยของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.05 - 0.20$)

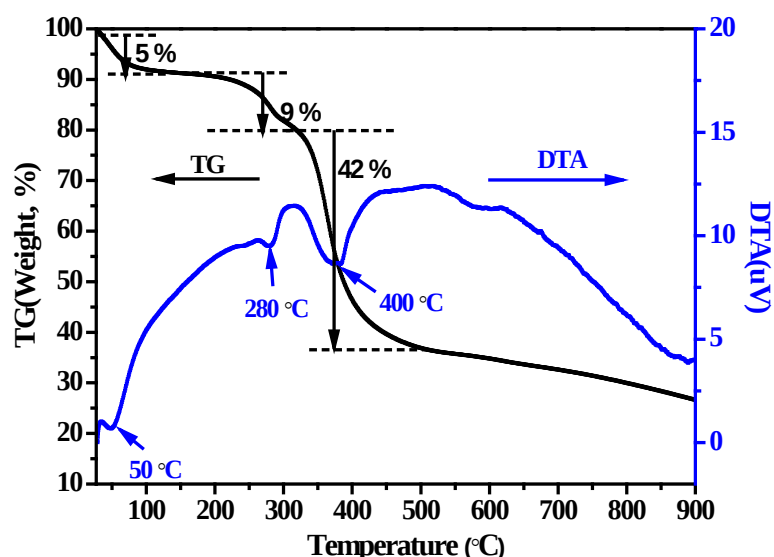
ตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)	ขนาดรูพรุน (nm)	ปริมาณรูพรุนทั้งหมด (cm^3/g)
SnO_2	63.33	6.52	0.0304
$\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	106.88	13.09	0.1477
$\text{Sn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	60.01	7.54	0.0347
$\text{Sn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	41.95	10.32	0.0344
$\text{Sn}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$	52.79	11.66	0.0466

3.2 ผลการศึกษาโครงสร้าง ลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง แม่เหล็ก และเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน SnO_2 สังเคราะห์ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง

3.2.1 ผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTA

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างและการสลายตัวทางความร้อน เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดเฟสโครงสร้างของ SnO_2 จากสารตั้งต้น PVP/ SnO_2 ด้วยเทคนิค TG-DTA โดยได้ดำเนินการที่อุณหภูมิในช่วง $25-900^\circ\text{C}$ ที่อัตราการให้ความร้อน 5°C ต่อนาทีในอากาศ แสดงดังรูปที่ 3.63 ซึ่งแสดงการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 56% ในช่วงอุณหภูมิ $25-500^\circ\text{C}$ แบ่งออกเป็น 3 ช่วงหลักคือ ในช่วงแรกที่อุณหภูมิ $25-150^\circ\text{C}$ ในเส้นโค้ง TG แสดงการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 5% เมื่อเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้น สอดคล้องกับการสลายตัวทางความร้อนที่ 25°C ดังเส้นโค้ง DTA ซึ่งอาจเป็นการสลายตัวของสารอินทรีย์และการดูดซับน้ำที่อยู่บนพื้นผิวเส้นใย [83] การสูญเสียน้ำหนักช่วงที่ 2 ประมาณ 9% อุณหภูมิในช่วง $150-330^\circ\text{C}$ ในเส้นโค้ง TG เกิดจากการสลายพันธะของสารประกอบ PVP พร้อมกับการคายความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 50°C ในเส้นโค้ง DTA ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Xia และคณะในปี 2012 ที่สังเคราะห์เส้นใยนาโน SnO_2 กลวง โดยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง 1 ขั้นตอน พบว่าเกิดการสลายพันธะของ PVP ที่อุณหภูมิประมาณ $280-330^\circ\text{C}$ [84] และการสูญเสียน้ำหนักช่วงสุดท้าย 42% ในช่วงอุณหภูมิ $330-500^\circ\text{C}$ ในเส้นโค้ง TG สอดคล้องกับการสลายตัวของคลอไรด์ (Chlorides) ในสารตั้งต้น $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ยืนยันด้วยพีคการคายความร้อนที่เด่นชัดที่ 400°C ในเส้นโค้ง DTA และเริ่มตกผลึกเป็นผลึก SnO_2 [85] รวมถึงกระบวนการออกซิเดชันของคาร์บอนบนเส้นใยนาโน SnO_2 [86] นอกจากนี้ยังพบว่าที่อุณหภูมิตั้งแต่ประมาณ 500°C ยังพบการสูญเสียน้ำหนักที่ลดลงอย่างต่อเนื่องเพียงเล็กน้อยจนถึงอุณหภูมิประมาณ 900°C ในเส้นโค้ง TG ซึ่งสอดคล้องกับการคายความร้อนที่ต่ำประมาณ 585°C ในเส้นโค้ง DTA อาจเป็นผลมาจากการสลายตัวของ PVP และสารอินทรีย์ที่เหลืออยู่เพียงเล็กน้อย [87] และส่งผลให้เส้นใยนาโน SnO_2 หดตัวลงทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโนมีขนาดลดลง ยืนยันได้จากการหาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางจากภาพ FE-SEM ดังนั้นเพื่อให้ได้โครงสร้าง SnO_2 บริสุทธิ์ และสามารถเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของวัสดุขั้วแอโนด SnO_2 ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้ดี

งานวิจัยนี้จึงเลือกแคลไซน์เส้นใยนาโนสารตั้งต้น PVP/SnO₂ ที่ 400 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง เป็นช่วงที่เกิดการตกผลึก SnO₂ บริสุทธิ์ และยังพบองค์ประกอบที่เป็นคาร์บอนเหลืออยู่เพียงเล็กน้อย ยืนยันโดยการวิเคราะห์ด้วย EDX ซึ่งคาร์บอนสามารถให้ค่าความจุจำเพาะของตัวเก็บประจุที่สูง และสามารถเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของ SnO₂ ให้เพิ่มสูงขึ้นอีกด้วย [88]

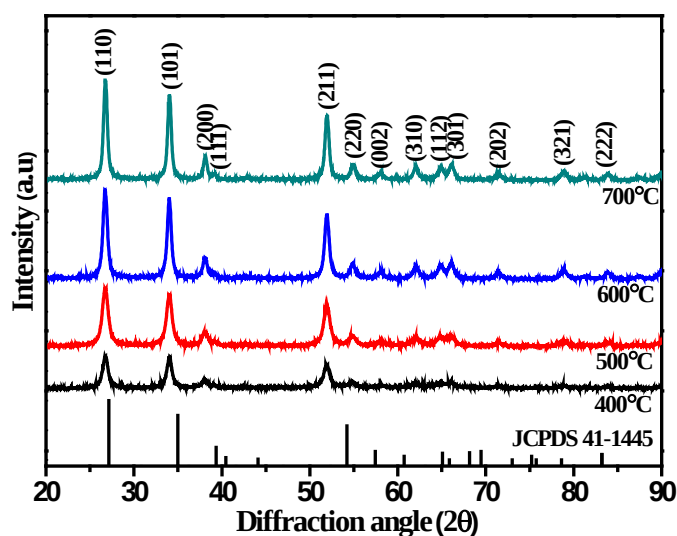


รูปที่ 3.63 กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ as-spun

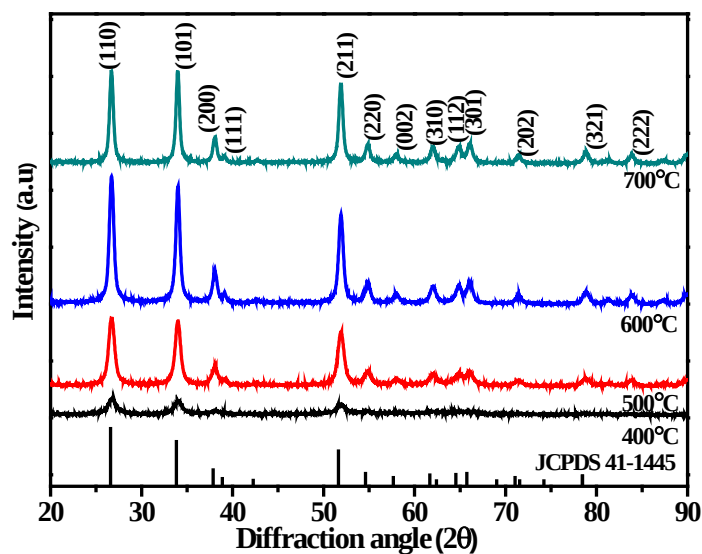
3.2.2. ผลการตรวจสอบโครงสร้างของเส้นใยนาโน SnO₂

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน SnO₂ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 64 จากรูปแบบ XRD พบว่าที่อุณหภูมิในการแคลไซน์ 400 °C เริ่มมีการก่อตัวของ SnO₂ ที่ยังไม่สมบูรณ์ อันเนื่องมาจากการสลายตัวของ PVP และการออกซิเดชันของสารตั้งต้น Sn บางตัวบนพื้นผิวของเส้นใยนาโน [2] ซึ่งสอดคล้องกับผล TG-DTA ที่พบว่าเริ่มเกิดการก่อตัวของโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นต้นไป และเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้นถึง 700 °C พบว่าพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งหมดแสดงตำแหน่งพีคสอดคล้องกับระนาบ (110) (101) (200) (111) (211) (220) (002) (310) (112) (301) (202) (321) และ (222) ที่มีโครงสร้างผลึกของ SnO₂ แบบรูไทล์ เตตระโกนอล ตรงกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDF เลขที่ 41-1445 ของ SnO₂ และไม่มีการตรวจพบเฟสของสารประกอบอื่นเจือปน แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างมีความบริสุทธิ์สูง และเห็นได้ชัดเจนว่าเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นจนถึง 700 °C ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นขณะที่ความกว้างของพีคแคบลง เนื่องจากการเกิดผลึกที่ดีและขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น และรูปที่ 65 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน SnO₂ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไม่เปลี่ยนแปลง แสดงถึงการตกผลึก SnO₂ ที่ดีที่อุณหภูมิสูง และจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถคำนวณขนาดผลึกของ SnO₂

ได้ โดยใช้สมการของเดอบายเชเรอร์ ดังสมการที่ 2.1 โดยเลือกพิจารณาที่ระนาบ (110) และ (101) พบว่าขนาดผลึกนาโน SnO_2 มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น ดังตารางที่ 3.20 แสดงขนาดผลึกของ SnO_2 ที่คำนวณได้ เห็นได้ชัดเจนว่าผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้น เนื่องจากการแคลไซน์ทำให้เกิดการแพร่ของอะตอมที่เกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสของสารตัวอย่าง ทำให้เกิดพันธะเคมีซึ่งกันและกัน รวมทั้งอะตอมของ Sn และ O อยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสมในแลตทิซผลึก SnO_2 จึงส่งผลให้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน SnO_2 มีความเข้มของพีคเพิ่มขึ้นและความกว้างของพีคแคบลงตามอุณหภูมิแคลไซน์ที่สูงขึ้น [84, 89] อีกทั้งเวลาในการแคลไซน์ที่เพิ่มขึ้นจาก 2 เป็น 4 ชั่วโมง ส่งผลต่อความกว้างและความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ทำให้นาโนผลึกของ SnO_2 ที่แคลไซน์อุณหภูมิเดียวกันมีขนาดใกล้เคียงกัน ซึ่งคล้ายกับงานวิจัยของ Shanmi และคณะ [9] ที่สังเคราะห์ผลึกนาโน SnO_2 ด้วยวิธีโซลิดสเตต (solid state) ที่อุณหภูมิและเวลาในการแคลไซน์แตกต่างกัน พบว่า เมื่ออุณหภูมิและเวลาในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพิ่มขึ้นและความกว้างของพีคลดลงเป็นผลมาจากการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบของอะตอมในพื้นผิวผลึก (crystal surface) และการเชื่อมต่อของเกรน รวมถึงข้อบกพร่องในแลตทิซผลึกโดยเฉพาะอย่างยิ่งปริมาณของช่องว่างออกซิเจนจำนวนมาก และความเครียด (strains) ที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง



รูปที่ 3.64 รูปแบบ XRD ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 3.65 รูปแบบ XRD ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

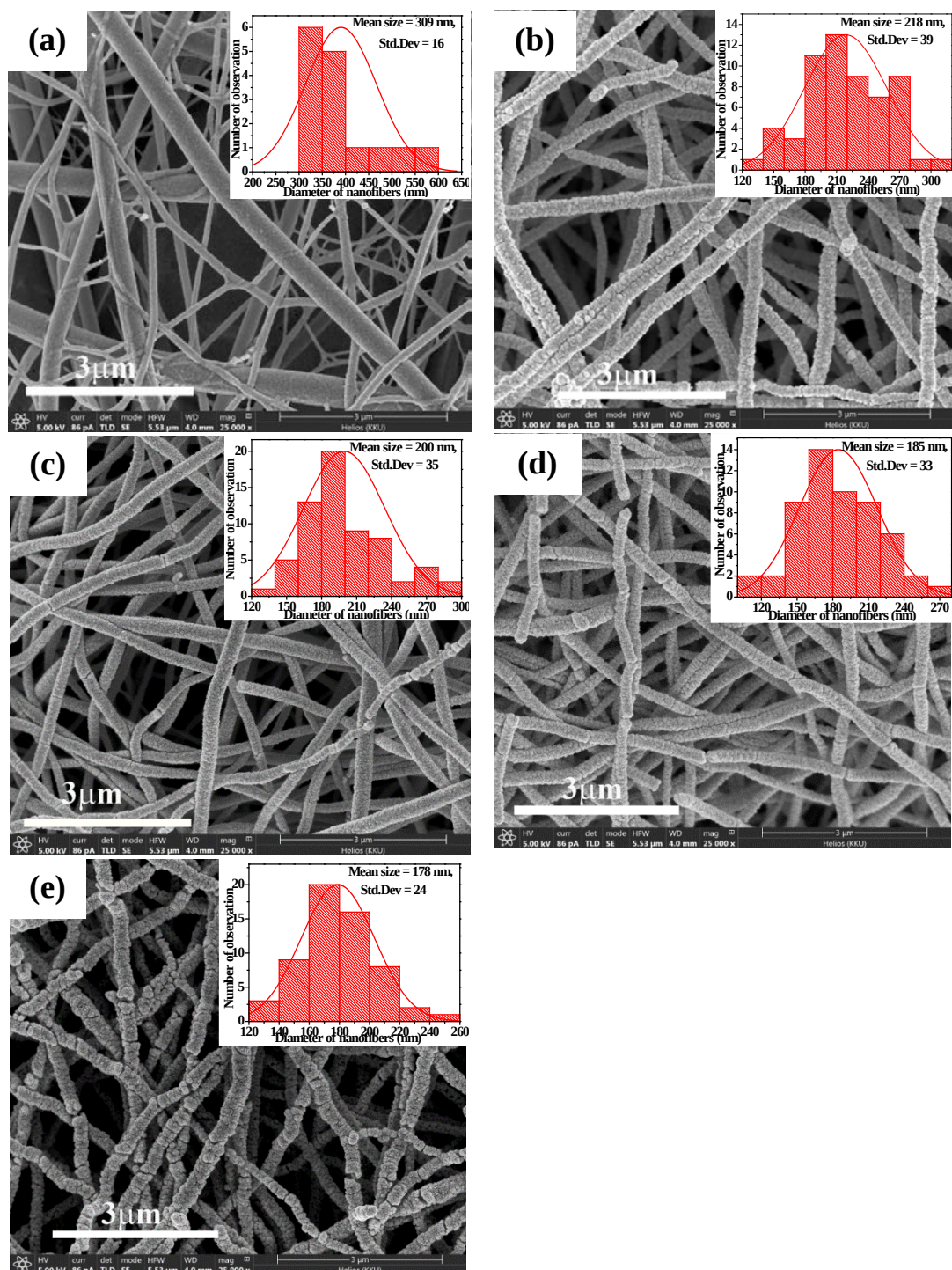
ตารางที่ 3.20 แสดงลักษณะของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง

เส้นใยนาโน SnO_2		ขนาดผลึก (nm)	ขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลาง (nm)
อุณหภูมิในการอบแคลไซน์ (°C)	เวลาในการอบ (ชั่วโมง)		
400	2	12.9	218 ± 39
500	2	12.1	200 ± 35
600	2	15.3	185 ± 33
700	2	17.4	178 ± 24
400	4	6.0	192 ± 37
500	4	11.9	185 ± 41
600	4	15.6	185 ± 38
700	4	18.3	189 ± 64

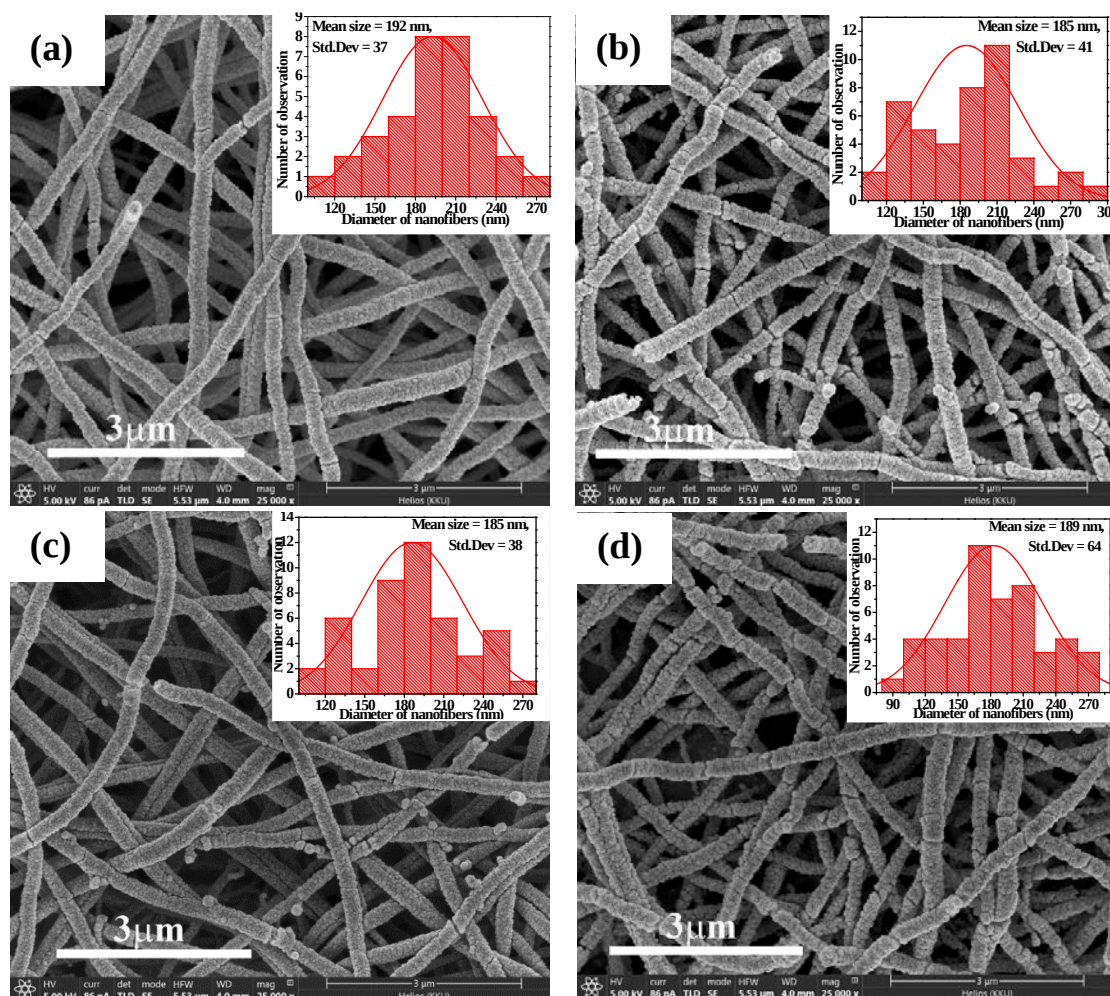
3.2.3. การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา รูปร่าง และองค์ประกอบของเส้นใยนาโน SnO_2

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของ as-spun และเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) กำลังขยาย 25000 เท่า แสดงดังรูปที่ 3.66 ภาพ FE-SEM ของ as-spun ที่เตรียมได้ แสดงให้เห็นถึงเส้นใยพอลิเมอร์ที่เกิดจากสารตั้งต้น PVP ที่มีลักษณะของพื้นผิวที่เรียบและมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 309 ± 16 nm ดังกราฟฮิสโตแกรม (histogram) ที่แสดงการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางแบบ

Gaussian fitting และเมื่อแคลไซน์เส้นใยนาโนที่ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังภาพ 3.66 (b) (c) (d) และ (e) ตามลำดับ เห็นได้ชัดเจนว่าเส้นใยนาโน SnO₂ มีรูปร่างคล้ายทรงกระบอกที่มีขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอและผสมผสานเข้าด้วยกันเป็นตาข่าย รวมทั้งไม่พบเส้นใยพอลิเมอร์เล็กๆ ที่เกิดจาก PVP หลงเหลืออยู่ และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเส้นใยนาโน SnO₂ มีค่าประมาณ 218 ± 39 200 ± 35 185 ± 33 และ 178 ± 24 nm แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ เห็นได้ชัดเจนว่าเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น พบว่ารูปร่างของเส้นใยนาโน SnO₂ ไม่เปลี่ยนแปลงแต่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโน SnO₂ มีขนาดเล็กลง อันเนื่องมาจากการสลายตัวของสารประกอบ PVP ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น และคลอไรด์จากสารตั้งต้นทิน (II) คลอไรด์ ไดไฮเดรต [91] และเมื่อเวลาในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นถึง 4 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.67 พบว่ามีการแตกหักของเส้นใยนาโน SnO₂ ที่เด่นชัดขึ้นและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางมีขนาดเล็กลงประมาณ 192 ± 37 185 ± 41 185 ± 38 และ 189.64 ของเส้นใยนาโน SnO₂ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C ดังภาพ 3.67 (a) (b) (c) และ (d) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Jae และคณะ [92] ที่ศึกษากลไกการเจริญเติบโตของเกรนนาโนในเส้นใยนาโน SnO₂ พบว่าส่วนประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่ถูกกำจัดออกไปและตกผลึกเป็น SnO₂ ที่อุณหภูมิ มากกว่า 440 °C และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโน SnO₂ มีขนาดเล็กลงเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ซึ่งเป็นผลมาจากการสลายตัวของพอลิเมอร์และตัวทำละลายที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการแคลไซน์ ทำให้เส้นใยนาโนหดตัวลง



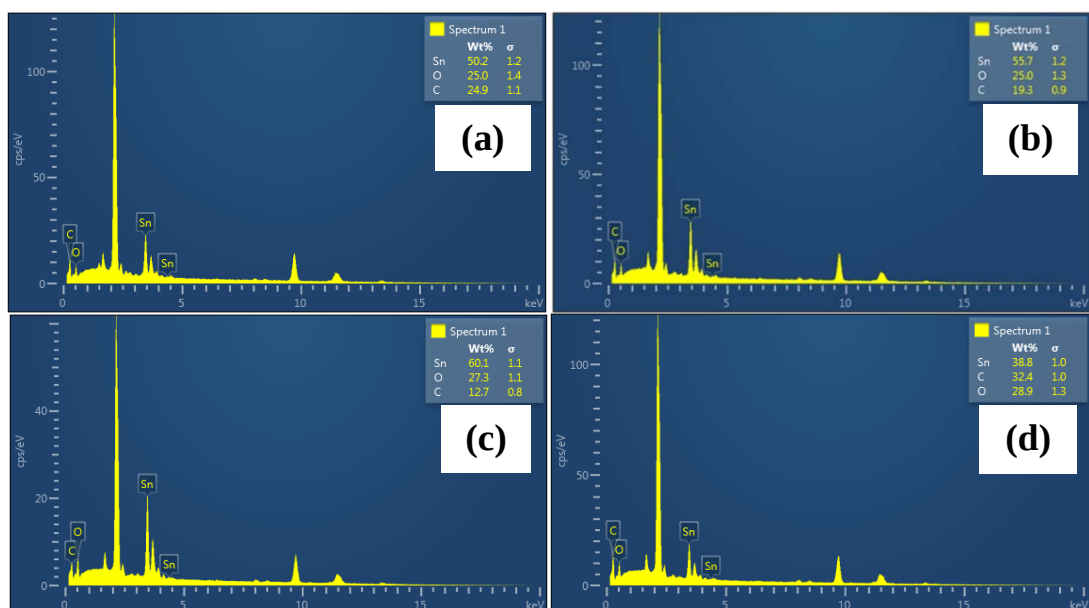
รูปที่ 3.66 ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a). as-spun (b). 400 (c). 600 (d). 500 และ (e). 700 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และด้านในแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน SnO_2



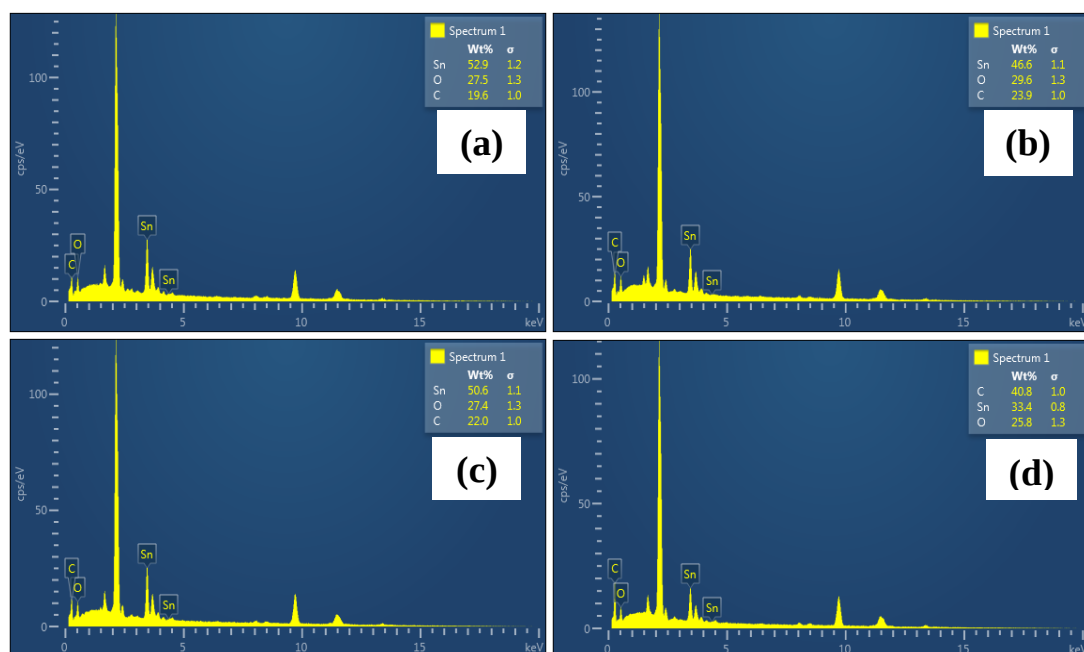
รูปที่ 3.67 ภาพ FE-SEM ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a). 400 (b). 600 (c). 500 และ (d). 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และด้านในแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน SnO_2

3.2.4. การวิเคราะห์องค์ประกอบของเส้นใยนาโน SnO_2

การตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีของเส้นใยนาโน SnO_2 ด้วยเทคนิค EDS แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.68 และ 3.69 เห็นได้ชัดเจนว่าสเปกตรัม EDS แสดงลักษณะที่คล้ายกันทั้งสองเงื่อนไข ซึ่งแสดงให้เห็นถึงตำแหน่งพีคของ Sn O และ C ซึ่งการมีอยู่ของ Sn และ O เป็นองค์ประกอบหลักของ SnO_2 สำหรับองค์ประกอบ C มาจากคาร์บอนเทปที่ใช้เตรียมตัวอย่างในการตรวจสอบลักษณะพื้นฐานวิทยา และคาร์บอนที่หลงเหลืออยู่ในตัวอย่างโดยเฉพาะที่อุณหภูมิในการแคลไซน์ 400 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมงเนื่องจากการสลายตัวออกไม่หมดของสารตั้งต้น PVP ตัวอย่างที่ได้จึงมีลักษณะเป็นแผ่นสีดำ และเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น PVP ก็สลายตัวออกหมด ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD ที่พบว่าที่อุณหภูมิในการแคลไซน์ 400 °C เริ่มเกิดการก่อตัวของ SnO_2 ที่ยังไม่สมบูรณ์ และเกิดเป็น SnO_2 บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิสูง



รูปที่ 3.68 สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลสไนซ์ที่อุณหภูมิ (a). 400 (b). 600 (c). 500 และ (d). 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และด้านในแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน SnO_2



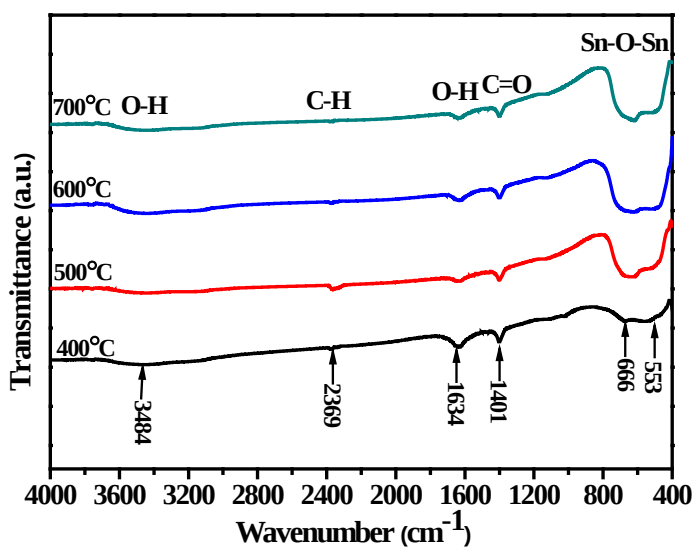
รูปที่ 3.69 สเปกตรัม EDS ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลสไนซ์ที่อุณหภูมิ (a). 400 (b). 600 (c). 500 และ (d). 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และด้านในแสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดเส้นใยนาโน SnO_2

ตารางที่ 3.21 แสดงปริมาณร้อยละโดยน้ำหนัก (Weigh %) ของธาตุ Sn O และ C

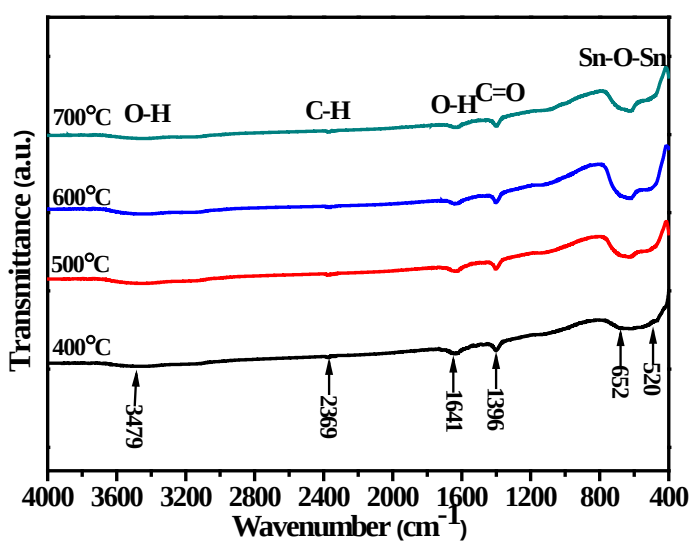
ตัวอย่าง	Sn	O	C
อิทธิพลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ เป็นเวลา 2 h			
400°C	50.2	24.0	24.9
500°C	55.7	25.0	19.3
600°C	60.1	27.7	12.7
700°C	38.8	32.4	28.9
อิทธิพลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ เป็นเวลา 4 h			
400°C	52.9	27.5	19.6
500°C	46.6	29.6	23.9
600°C	50.6	27.4	22.0
700°C	33.4	25.8	48.8

3.2.5. การตรวจสอบพันธะและหมู่ฟังก์ชันของเส้นใยนาโน SnO₂

สำหรับการระบุหมู่ฟังก์ชันหรือประเภทของพันธะทางเคมีโดยใช้ Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน SnO₂ ในช่วงความยาวคลื่น 4000-400 cm⁻¹ แสดงดังรูป 3.70 และ 3.71 พบว่าสเปกตรัม FT-IR แสดงลักษณะที่คล้ายกันของเส้นใยนาโน SnO₂ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง โดยแถบการดูดกลืนในช่วงเลขคลื่น 3477-3484 และ 1634-1641 cm⁻¹ แสดงโหมดการสั่นของกลุ่ม hydroxyl เนื่องจากดูดซับน้ำที่พื้นผิวของเส้นใยนาโนและการสั่นแบบยืด (stretching vibration) ของกลุ่ม O-H ตามลำดับ [93, 94] สำหรับแถบการดูดกลืนที่ประมาณ 2369 และ 1396-1401 cm⁻¹ แสดงโหมดการสั่นของกลุ่ม C-H และ กลุ่ม C=O ตามลำดับ ในสารประกอบ PVP [95] และโหมดการสั่นที่ 652-666 และ 520-553 cm⁻¹ แสดงโหมดการสั่นที่แข็งแรงของ O-Sn-O [96] สอดคล้องกับผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRD ที่แสดงการก่อตัวของผลึก SnO₂ บริสุทธิ์ นอกจากนี้สเปกตรัม FT-IR ยังแสดงให้เห็นว่า กลุ่มสารอินทรีย์ กลุ่มไฮดรอกซิล และโมเลกุลของน้ำยังคงมีอยู่บนพื้นผิวเส้นใยนาโน SnO₂ แม้ว่าตัวอย่างจะถูกแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง



รูปที่ 3.70 สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน SnO₂ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

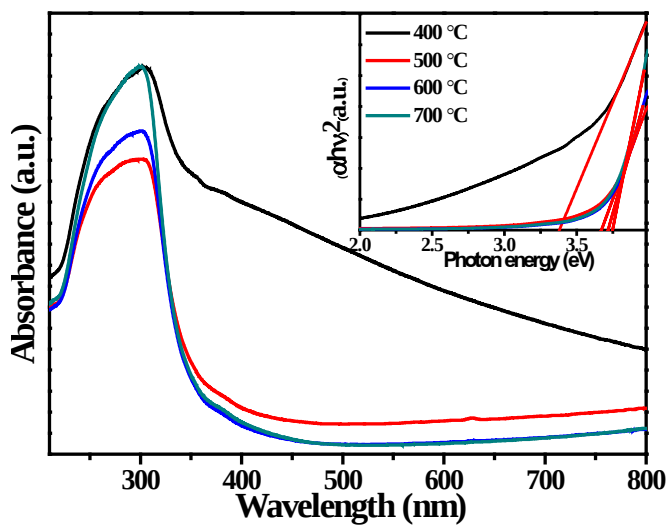


รูปที่ 3.71 สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน SnO₂ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

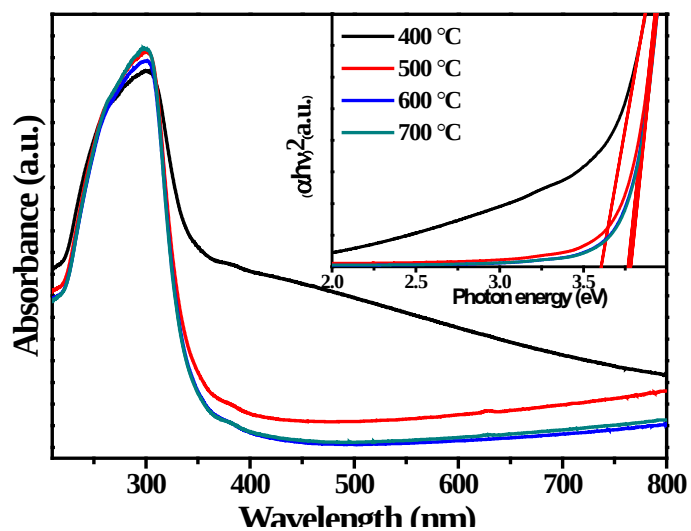
3.2.6. การตรวจสอบสมบัติทางแสงของเส้นใยนาโน SnO₂

การศึกษาสมบัติทางแสงของเส้นใยนาโน SnO₂ ด้วยเทคนิค UV-vis เพื่อหาค่าการดูดกลืนแสงในย่านแสงยูวีไปจนถึงแสงขาว ที่ความยาวคลื่น 200-800 nm แสดงดังรูปที่ 3.72 สเปกตรัม UV-vis ของเส้นใยนาโน SnO₂ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงแถบการดูดกลืนแสงยูวีที่ตำแหน่งประมาณ 300 nm เนื่องมาจากการกระตุ้นด้วยแสง (photo-excitation) ของอิเล็กตรอนจากแถบ

วาเลนซ์ (valence band) ไปยังแถบการนำ (conduction band) และพบว่าขนาดอนุภาคนาโน SnO_2 ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการปรากฏของการเลื่อนไปทางแสงสีแดง (red shift) ของแถบสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเล็กน้อย และเห็นได้ชัดเจนว่าพีคการดูดกลืนแสง UV ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C แตกต่างจาก อุณหภูมิอื่น เนื่องมาจากผลของคาร์บอนที่เหลืออยู่ในตัวอย่างทำให้ตัวอย่างที่ได้มีลักษณะเป็นแผ่นสีดำ จึงทำให้การดูดกลืนแสงได้ต่ำขณะที่เส้นใยนาโนแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่อุณหภูมิสูงขึ้นแสดงการดูดกลืนแสงได้ดี เนื่องมาจากการเกิดผลึกที่สมบูรณ์ของ SnO_2 และเมื่อเวลาในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นถึง 4 ชั่วโมง พีคการดูดกลืนแสง UV เพิ่มขึ้นเล็กน้อย แสดงดังรูปที่ 3.73 จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงสามารถประมาณค่า ช่องว่างแถบพลังงานของเส้นใยนาโน SnO_2 ด้วยการใช้ความสัมพันธ์ของทาว ตามสมการที่ 2.3 ที่สำหรับค่า ช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct) ของเส้นใยนาโน SnO_2 พิจารณาในช่วงแถบการดูดกลืนแสง โดยพล็อต กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน ($h\nu$) เทียบกับค่า $(\alpha h\nu)^2$ แล้วทำการลากเส้นตรงมาสัมผัส กับเส้นกราฟที่มีค่าความชันมากที่สุดมาตัดกับแกนพลังงานโฟตอน ทำให้ได้ค่าช่องว่างพลังงานของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ $400\ 500\ 600$ และ 700°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าตั้งแต่ $3.38 - 3.75\ \text{eV}$ ตามลำดับ ดังรูปที่ 3.72 (a) (ด้านใน) และเห็นได้ชัดเจนว่าเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นค่าช่องว่าง แถบพลังงานของ SnO_2 ก็เพิ่ม อาจเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างผลึกของ SnO_2 จากความเป็นออสัณฐานไปเป็นผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งพบว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่สูง ($400-700^\circ\text{C}$) แสดงความเป็นผลึกของ SnO_2 สูง ยืนยันผลจากเทคนิค XRD [99, 100] และเมื่อเวลาในการแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 4 ชั่วโมง พบว่าค่าช่องว่างพลังงานของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ $400\ 500\ 600$ และ 700°C มี ตั้งแต่ $3.60 - 3.78\ \text{eV}$ ตามลำดับ ดังรูปที่ 3.73 (ด้านใน) เห็นได้ว่าค่าช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นเล็กน้อย อาจเกิดจากข้อบกพร่องภายในโครงสร้าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งปริมาณที่ว่างออกซิเจนจำนวนมาก [90] ในงานนี้ค่า ช่องว่างพลังงานใกล้เคียงกับงานวิจัยก่อนหน้านี้โดย Lin และคณะ รายงานค่าช่องว่างพลังงานของโครงสร้าง นาโน SnO_2 ที่มีลักษณะสัณฐานวิทยาแตกต่างกันด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล มีค่าตั้งแต่ 3.67 ถึง $3.87\ \text{eV}$ [101] ขณะที่ Abdul และ คณะ พบว่าค่า ช่องว่างแถบพลังงานมีค่าตั้งแต่ 3.61 ถึง $4.12\ \text{eV}$ ของฟิล์มบาง SnO_2 เตรียมด้วยวิธีที่ใช้ไอเล็กตรอนในการระเหยฟิล์มบาง (electron beam evaporation) [102] การเพิ่มขึ้นของค่า ช่องว่างแถบพลังงานเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์สูงขึ้น ส่งผลให้เกิดความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ นำไปสู่การเพิ่มความเข้มข้นของพาหะที่สามารถอธิบายได้ด้วย Burstein–Moss effect [103]



รูปที่ 3.72 สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 3.73 สเปกตรัม FT-IR ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

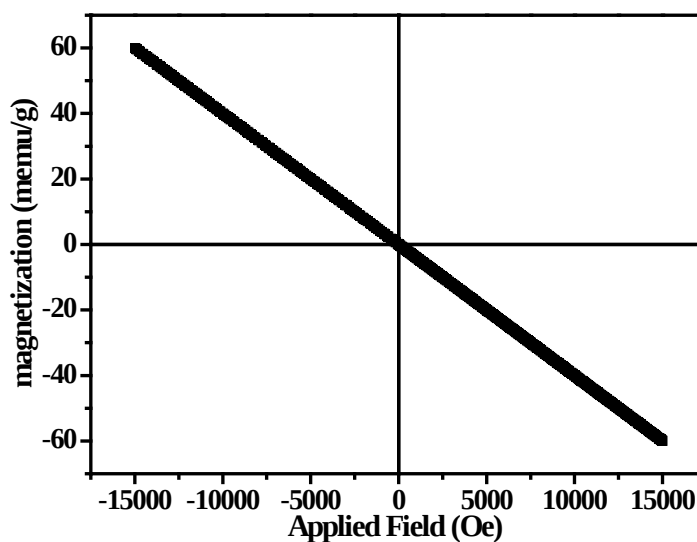
ตารางที่ 3.22 ค่าช่องว่างพลังงานของเส้นใยนาโน SnO_2

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

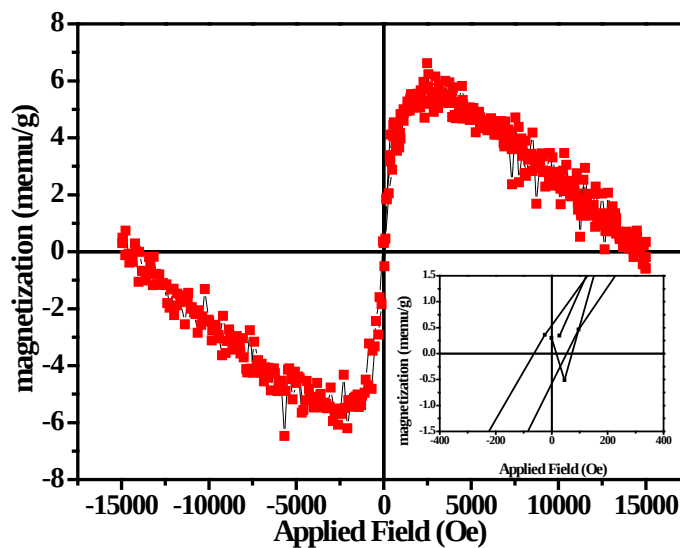
3.2.7. การตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็กของเส้นใยนาโน SnO_2

การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ถูกตรวจสอบโดย VSM รูปที่ 3.74 และ 3.75 แสดงสภาพแม่เหล็ก (magnetization, M) ที่อุณหภูมิห้อง เทียบกับ สนามแม่เหล็ก (H) เส้นโค้ง (M-H) ดังรูปที่ 3.74 สำหรับเส้นใยนาโน SnO_2 บริสุทธิ์แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงสภาพแม่เหล็กแบบไดอา (diamagnetic) ของ SnO_2 ที่มีความไวต่อสภาพแม่เหล็กเชิงบวกที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งอาจเป็นเพราะวาเลนซ์อิเล็กตรอนของ Sn^{4+} มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^{10} ซึ่งอิเล็กตรอน มีการจับคู่กันทั้งหมด จึงไม่มีอิเล็กตรอนที่ไม่เข้าคู่กันอยู่ใน d ออร์บิทัล เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกแก่ตัวอย่างทำให้เกิดการเหนี่ยวนำให้อิเล็กตรอนมีการจัดเรียงตัวในลักษณะที่ทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กรวม ในทิศตรงกันข้ามกับสนามแม่เหล็กภายนอกที่ให้ จึงแสดงผลของแม่เหล็กแบบไดอาร์ออกมา [93] ขณะที่เส้นใยนาโน SnO_2 บริสุทธิ์แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากลบพื้นหลัง (subtracting) จาก Sample holder ที่มีสภาพแม่เหล็กแบบไดอาร์ (diamagnetic) พบว่าตัวอย่างแสดงสภาพแม่เหล็กแบบเฟอร์โร (Ferromagnetic) ดังรูปที่ 3.75 ที่แสดงพฤติกรรม hysteresis ที่มี coercivity และ magnetization ภายใต้สนามแม่เหล็กภายนอก 15 kOe เมื่อพิจารณา magnetization ที่อุณหภูมิห้อง เห็นได้ว่าที่สนามแม่เหล็กต่ำ (ต่ำกว่า 3kOe) หลังจากนั้นเส้นโค้ง (M-H) จะเริ่มลดลงอย่างต่อเนื่องไปจนถึง 15 kOe ดังนั้นจึงไม่มีสภาพแม่เหล็กอิ่มตัว (saturation magnetization) เมื่อพิจารณาค่า magnetization ของตัวอย่างมีค่าประมาณ 4.5 memu/g ที่สนามแม่เหล็ก 1 kOe และมีค่า coercivity ประมาณ 194.50 Oe ซึ่งการแสดงผลของแม่เหล็กแบบเฟอร์โรของตัวอย่างอาจเกิดจากตำแหน่งช่องว่างออกซิเจน (oxygen vacancy) ซึ่งความหนาแน่นของช่องว่างออกซิเจนเพิ่มมากขึ้นเมื่อขนาดอนุภาคลดลง โดยตำแหน่งส่วนใหญ่อยู่บนพื้นผิวของอนุภาค ซึ่งตำแหน่งช่องว่างออกซิเจน จะดักจับอิเล็กตรอนจากชั้น d ออร์บิทัล ที่เต็มแล้วของ Sn ทำให้ไอออน Sn มีการเปลี่ยนแปลงวาเลนซ์อิเล็กตรอน Sn^{4+} ไปเป็น Sn^{2+} ที่มีการจัดเรียงวาเลนซ์อิเล็กตรอนจาก

$3d^{10}$ เป็น $4f^2$ ซึ่งมีอิเล็กตรอนที่หลงเหลือจากการควบคู่ ที่อาจส่งผลต่อการแสดงความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โร [97, 104,105]



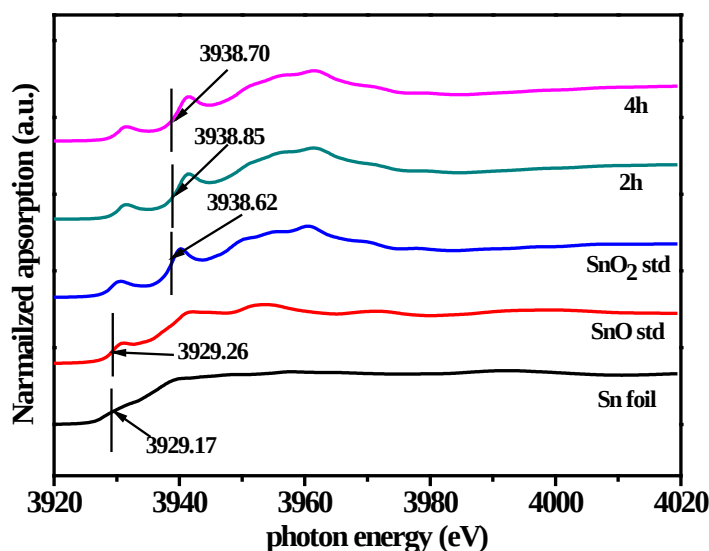
รูปที่ 3.74 ความเป็นแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องที่วัดจากการวัดด้วยเทคนิค VSM ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคล
ไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 3.75 ความเป็นแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องที่วัดจากการวัดด้วยเทคนิค VSM ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคล
ไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3.2.8. การตรวจสอบสถานะออกซิเดชันของเส้นใยนาโน SnO_2

การตรวจสอบสเปกตรัม XANES ดำเนินการวัดสถานะออกซิเดชันของ Sn ที่ระดับชั้นพลังงาน L (L-edge) ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.76 ที่แสดงการเปรียบเทียบสเปกตรัม XANES ของตัวอย่างกับวัสดุมาตรฐานของ Sn foil SnO (Sn^{2+}) และ SnO_2 (Sn^{4+}) และแสดงค่าการดูดกลืนพลังงาน (E_0) ซึ่งเป็นค่าที่แสดงตำแหน่งการดูดกลืนพลังงานเฉพาะของแต่ละวัสดุ โดย Sn foil SnO และ SnO_2 มีค่าเท่ากับ 3929.170 3929.260 และ 3938.62 ตามลำดับ และค่า E_0 ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมงมีค่าเท่ากับ 3938.85 และ 3938.70 ตามลำดับ เห็นได้ว่าเส้นใยนาโนที่เตรียมได้แสดงสเปกตรัม XANES ใกล้เคียงและมีค่า E_0 กับวัสดุมาตรฐาน SnO_2 แสดงว่าตัวอย่างที่เตรียมได้มีสถานะวาเลนซ์เป็น Sn^{4+}

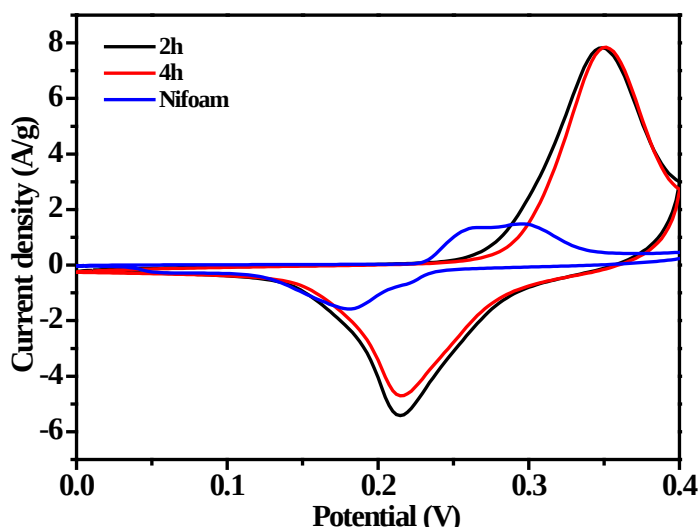


รูปที่ 3.76 สเปกตรัม XANES ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง เทียบกับวัสดุมาตรฐาน Sn foil SnO และ SnO_2

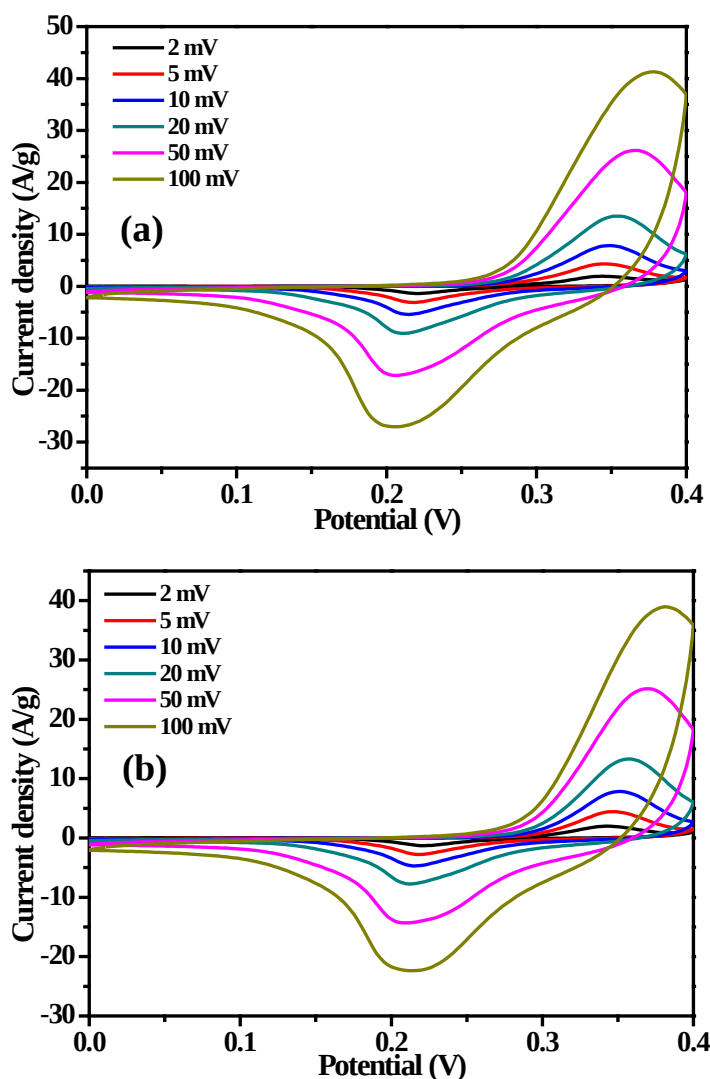
3.2.9. การตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโน SnO_2

เนื่องจากสารตัวอย่างมีลักษณะเป็นแผ่นสีดำที่มีคาร์บอนเหลืออยู่ จึงเตรียมขั้วไฟฟ้าโดยตัดให้ได้พื้นที่ $1 \times 1 \text{ cm}^2$ แล้วนำ Ni foam 2 แผ่นมาประกบกับตัวอย่าง จากนั้นนำไปอัดที่ความดัน 10 mPa แล้วทำการทดสอบประสิทธิภาพ สำหรับการตรวจสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO_2 ด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry (CV) ดำเนินการในช่วงความต่างศักย์ 0 - 0.4 V แสดงดังรูปที่ 3.78 (a) และ (b) Cyclic voltammetry ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ที่อัตราการสแกน 10 mV/s เทียบกับ Nickel foam ที่ใช้ในการเตรียมขั้วไฟฟ้า แสดงดังรูป 3.77 เห็นได้ชัดเจนว่าเส้นโค้ง CV มีรูปทรงคล้ายสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่บ่งบอกถึงประเภทของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโดคาปาซิเตอร์ (Pseudocapacitors) ของขั้วไฟฟ้า SnO_2 ที่แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า โดยพบตำแหน่งฟิเคการรีดักชัน (reduction) และการออกซิเดชัน (oxidation) เกิดขึ้นที่ตำแหน่งประมาณ 0.15-0.25 V และ 0.3-0.4 V ที่อาจแสดงถึงความสามารถความจุของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO_2 ที่ดี โดยทั่วไปแล้วกลไกการเก็บประจุของขั้วไฟฟ้าเกี่ยวข้องกับ 2 กลไก ตามสมการที่ (4.1) และ (4.2) [72]

นอกจากนี้พื้นที่เส้นโค้ง CV สัมพันธ์กับค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า ซึ่งพบว่าขั้วไฟฟ้า SnO_2 มีพื้นที่ CV สูงกว่า Nickel foam แสดงถึงการเก็บประจุที่ดีของขั้วไฟฟ้า [107, 108] และที่เวลาในการเคลือบ 2 ชั่วโมง มีพื้นที่เส้นโค้ง CV ใหญ่กว่า 4 ชั่วโมง บ่งบอกว่ามีค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าที่สูงกว่า การเพิ่มขึ้นของค่าความจุจำเพาะ อาจเป็นผลมาจากขนาดอนุภาคที่ลดลง ส่งผลให้เส้นทางการกระจายตัวของไอออนสั้นลงและเพิ่มพื้นที่การเกิดปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้น อันเนื่องมาจากมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง รวมทั้งปริมาณคาร์บอนที่หลงเหลืออยู่ในตัวอย่างที่ช่วยเพิ่มค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้า ซึ่งยืนยันได้จากผล XRD และ EDX ที่แสดงการมีอยู่ขององค์ประกอบคาร์บอน [109] การตอบสนองต่อพื้นที่ CV ที่ช่วงอัตราการสแกนต่างๆ จาก 2 mV/s ถึง 100 mV/s ของขั้วไฟฟ้า SnO_2 เคลือบที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 3.77 (a) และ (b) เห็นได้ว่าทุกเส้นโค้งที่อัตราการสแกนแตกต่างกันแสดงรูปร่างที่คล้ายกัน อีกทั้งเส้นโค้ง CV ยังคงแสดงคู่พีคที่ชัดเจน แสดงให้เห็นว่าขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO_2 เป็นผลดีต่ออัตราการอัดประจุและคายประจุ เนื่องจากการแพร่ของไอออนได้ง่าย ความต้านทานต่ำ และอัตราการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าเกิดขึ้นรวดเร็ว [110]



รูปที่ 3.77 เส้นโค้ง CV ของเส้นใยนาโน SnO_2 เทียบกับนิกเกิลโฟรมที่อัตราการสแกน 10 mV



รูปที่ 3.78 a และ b เส้นโค้ง CV ของเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ที่อัตราการสแกน 2, 5, 10, 20, 50 และ 100 mV/s ตามลำดับ

Galvanostatic charge-discharge ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.79 และ 3.80 ที่แสดงรูปแบบคายประจุ (discharge) ของขั้วไฟฟ้าสำหรับทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า รูปแบบคายประจุ (discharge) ของขั้วไฟฟ้า SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g พบว่าทุกขั้วไฟฟ้าแสดงให้เห็นถึงความสมมาตรที่เกิดขึ้นจากการคายประจุ และความเอียงของความชัน (slope) จากแนวเส้นการคายประจุแสดงความสามารถความจุที่ดีในขั้วไฟฟ้า จากข้อมูลการคายประจุสามารถนำมาประมาณค่าความจุจำเพาะทางเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้า โดยใช้สมการที่ (2.7) เมื่อพิจารณาค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง มีค่าเท่ากับ 78.59 และ 85.17 F/g ตามลำดับ สอดคล้องกับผลที่ได้จากการตรวจสอบสมบัติทางเคมีไฟฟ้าด้วย Cyclic voltammetry ที่พบว่าที่เวลาเผาแซ่ 2 ชั่วโมง

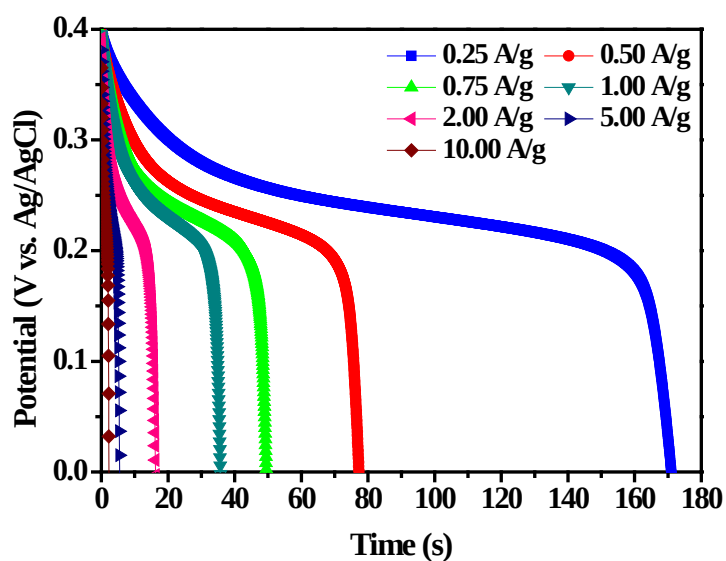
เส้นโค้ง CV มีพื้นที่มากกว่า 4 ชั่วโมง สำหรับภาพ 3.79 และ 3.80 แสดงรูปแบบการคายประจุ (discharge) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ตามลำดับ เห็นได้ว่าเมื่อความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าลดลงเพียงเล็กน้อย ดังตารางที่ 3.23 ที่แสดงค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแสแตกต่างกัน ซึ่งบ่งบอกถึงประสิทธิภาพที่ดีของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO_2 ซึ่งค่าความจุจำเพาะของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง มีค่าสูงกว่าค่าความจุจำเพาะที่มีการรายงานไว้ก่อนหน้านี้ แสดงดังตาราง 3.24 เห็นได้ชัดเจนว่าขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO_2 ให้ค่าความจุจำเพาะที่สูงกว่าวัสดุ SnO_2 บริสุทธิ์ และวัสดุผสม SnO_2 กับคาร์บอน (carbon) และสามารถเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าสำหรับขั้วแอตโนดของตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitor) ได้เป็นอย่างดี

ตารางที่ 3.23 แสดงค่าความจุจำเพาะ (F/g) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ที่แสดงค่าความจุจำเพาะที่ความหนาแน่นกระแส 0.25-10 A

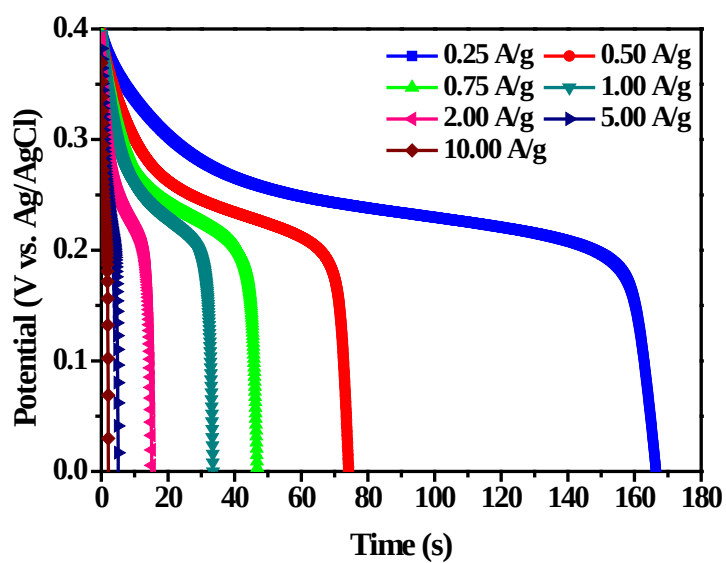
ตัวอย่าง	ความหนาแน่นกระแส (A/g)						
	0.25	0.5	0.75	1	2	5	10
SnO_2 Cal 400°C , 2h	105.79	94.20	89.27	85.17	74.34	56.72	39.11
SnO_2 Cal 400°C , 4h	103.23	90.26	84.49	78.59	67.84	51.00	32.71

ตารางที่ 3.24 แสดงค่าความจุจำเพาะของตัวอย่างที่เตรียมได้เทียบกับงานวิจัยอื่นๆ

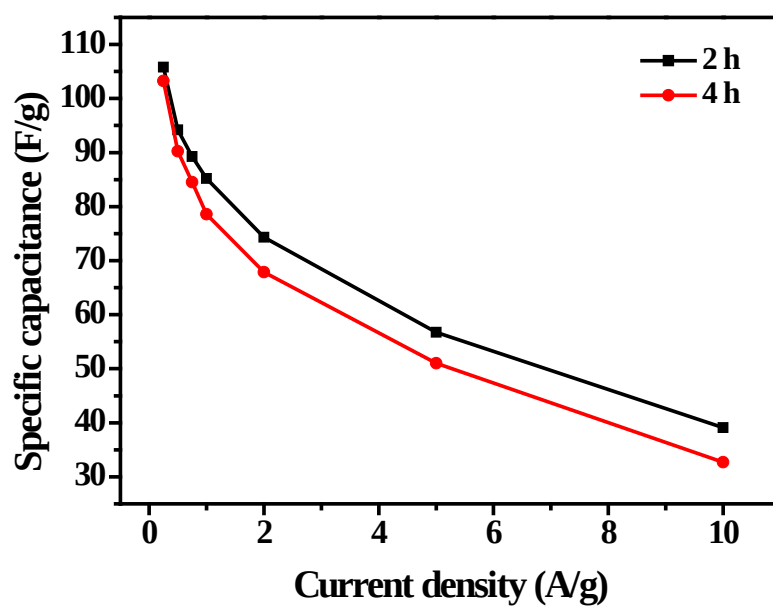
วัสดุขั้วไฟฟ้า	อิเล็กโทรไลต์	ค่าความจุจำเพาะ	อ้างอิง
เส้นใยนาโน SnO_2	6 M KOH	85.17 และ 78.59 F/g ที่ 1 A/g	งานนี้
SnO_2	0.5 M KCl	3.67 F/g ที่ 20 mV/s	[111]
SnO_2 thin film	1 M KOH	119 F/g ที่ 10 mV/s	[98]
$\text{SnO}_2@\text{C}$ spheres	1 M KOH	25.88 F/g ที่ 0.1 A/g	[112]
$\text{SnO}_2\cdot\text{XH}_2\text{O}$	0.5 M H_2SO_4	36.1 F/g ที่ 5mV/s	[113]
Carbon/ SnO_2 Composites	0.5 M H_2SO_4	72 F/g ที่ 5 mV/s	[114]
$\text{SnO}_2@\text{C}$	1 M H_2SO_4	37.8 F/g ที่ 5 mV/s.	[115]



รูปที่ 3.79 แสดงลักษณะการคายประจุ (discharge) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO_2 แคทไลซ์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g



รูปที่ 3.80 แสดงลักษณะการคายประจุ (discharge) ของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO_2 แคทไลซ์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g



รูปที่ 3.81 แสดงความจุประจุไฟฟ้า (C_s) ของของขั้วไฟฟ้าเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ที่อัตราความหนาแน่นกระแส 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00, 5.00 และ 10.00 A/g

บทที่ 4

สรุปผล และข้อเสนอแนะ

จากการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลอย่างง่าย เพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคและลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางแสง สมบัติทางแม่เหล็ก และประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า ด้วยเทคนิคเฉพาะต่าง ๆ เช่น เทคนิค XRD การวิเคราะห์ Rietveld refinement เทคนิค TEM, EDX, BET, FTIR, UV-vis, XANES, VSM, CV และ G-DC ในงานวิจัยนี้สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

4.1 สรุปผลการทดลอง

จากงานวิจัยนี้ มีความประสบความสำเร็จอย่างยิ่งในการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลอย่างง่าย และเส้นใยนาโน SnO_2 ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง เมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาต่อการเกิดเฟสและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนาโน SnO_2 จากเทคนิค XRD พบว่าโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ ($160 - 220^\circ\text{C}$) และเวลา ($8 - 20$ ชม) ที่แตกต่างกัน และเส้นใยนาโน SnO_2 เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นถึง 700°C มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลของผลึก SnO_2 เมื่อมีการเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 ของ space group nmn P4_2 และไม่มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่น ๆ ในโครงสร้างผลึก ซึ่งชี้ให้เห็นว่าโครงสร้างนาโน SnO_2 มีความบริสุทธิ์สูง แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อโครงสร้างนาโน SnO_2 ถูกเจือด้วยไอออนโลหะทรานซิชัน ($\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) เข้าไปในโครงสร้าง พบว่าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบ SnO , SnV_3 , V_2O_3 และ VCl_2 และโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.10, 0.15$ และ 0.20) ก็มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบ Mn_3O_4 และ Mn_2O_3 ในโครงสร้างผลึก SnO_2 ซึ่งชี้ให้เห็นว่าไอออนของ Mn^{4+} ไม่สามารถเข้าไปแทนที่ไอออนของ Sn^{4+} โดยชี้ให้เห็นถึงความสามารถในการเข้าแทนที่ของไอออน Mn^{4+} ที่ต่ำกว่า $x < 0.10$ โดยอัตราส่วนของเฟสปลอมปนของ Mn_2O_3 เป็น 20.54%, 21.56% และ 31.56% สำหรับ $x = 0.10, 0.15$ และ 0.20 ตามลำดับ และ Mn_3O_4 เป็น 7.24% และ 14.34% สำหรับ $x = 0.15$ และ 0.20 ตามการวิเคราะห์ Rietveld refinement นอกจากนี้โครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}$ และ Mo) ไม่มีการตรวจพบเฟสปลอมปนของสารประกอบอื่น ๆ ในโครงสร้าง ซึ่งชี้ให้เห็นว่า การเจือไอออนของ Cr^{4+} และ Mo^{3+} ไม่ส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสหรือโครงสร้างผลึก อาจเนื่องมาจากไอออนของ Cr^{4+} และ Mo^{3+} ที่มีรัศมีไอออนน้อยกว่าเข้าแทนที่ไอออนของ Sn^{4+} ในแลตทิซ SnO_2 ได้อย่างสมบูรณ์ อีกทั้งยังส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของขนาดผลึกและค่าคงที่แลตทิซของตัวอย่าง

การศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคและสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคภาพถ่าย TEM, HR-TEM และรูปแบบ SAED พบว่าโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $160 - 220^\circ\text{C}$ นาน 24 ชั่วโมง และโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์อุณหภูมิ 200°C นาน 8 - 20 ชั่วโมง มีรูปร่างลักษณะที่เป็นทรงกลมขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรและการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคนาโนเฉลี่ยอยู่ในช่วง $5.58 - 14.65$ นาโนเมตร เมื่อโครงสร้างนาโน SnO_2 ถูกเจือด้วยไอออน Cr , Mn และ Mo พบว่าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ มีลักษณะรูปร่างที่หลากหลายรูปทรง อาจเนื่องมาจากการเจือด้วย $\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ที่ใช้เป็นสารตั้ง

ต้น เข้าไปในแลตทิซของ SnO_2 ซึ่งผลของไนเตรทอาจทำปฏิกิริยากับความเป็นเบส จากการปรับค่า pH ของสารละลายในกระบวนการเตรียมด้วยการเติมสารละลาย NaOH ส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะสัณฐานวิทยา จึงเกิดการก่อตัวของรูปทรงเป็นแท่ง สำหรับโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}$ และ Mo) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของรูปทรงในตัวอย่างที่เตรียม โดยตัวอย่างที่เตรียมทั้งหมดมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร เมื่อพิจารณาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวอย่างด้วยการวัดจากภาพ TEM พบว่าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ขนาดของรูปทรงแท่งนาโนมีความยาวของแท่งประมาณ 30.52 – 32.81 นาโนเมตร มีความกว้างของแท่งประมาณ 3.82 – 5.58 นาโนเมตร และรูปทรงกลมมีขนาดประมาณ 12.13 – 12.52 นาโนเมตร สำหรับโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ และ $\text{Sn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 11.83 – 12.09 นาโนเมตร และ 11.19 – 11.78 นาโนเมตร ตามลำดับ จากการพิจารณาภาพถ่าย HR-TEM สามารถสังเกตเห็นระนาบแลตทิซของตัวอย่างได้ชัดเจน ซึ่งสามารถคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบแลตทิซภายในพบว่าโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบใกล้เคียงสอดคล้องกับค่าระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก SnO_2 โครงสร้างเตตระโกนอล และการพิจารณาารูปแบบ SAED แสดงให้เห็นจุดและวงเวียนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในบริเวณที่เลือก ซึ่งบ่งชี้ให้ถึงโครงสร้างผลึกแบบพหุผลึก (poly-crystalline) ในตัวอย่างทั้งหมด โดยรูปแบบ SAED แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่สอดคล้องกับระนาบผลึก SnO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกเตตระโกนอล ของข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1445 และในรูปแบบ SAED ของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.10, 0.15$ และ 0.20) ตรวจพบวงแหวนการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่สอดคล้องกับระนาบผลึกของ Mn_2O_3 และ Mn_3O_4 ซึ่งสามารถยืนยันผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD เมื่อพิจารณาภาพถ่าย FE-SEM ของเส้นใยนาโน SnO_2 พบว่าเส้นใยนาโนมีขนาดสม่ำเสมอและมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลดลงเมื่ออุณหภูมิและเวลาในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น เนื่องจากการสลายตัวของสารประกอบ PVP ในเส้นใยนาโน

ยิ่งไปกว่านั้น เมื่อตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุทางเคมีด้วยเทคนิค EDX พบว่าโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์อุณหภูมิ 160 – 220 °C นาน 24 ชั่วโมง และสังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C นาน 8 – 20 ชั่วโมง มีการตรวจพบธาตุ Sn(L), O(K), และ Cu(K) ในสเปกตรัม EDX เมื่อคำนวณหาปริมาณร้อยละโดยอะตอมของธาตุ Sn(L) และ O(K) ในปริมาณมาก เนื่องจากเป็นธาตุองค์ประกอบหลักของสารประกอบ SnO_2 เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของธาตุในโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) 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 ซึ่งผลนี้ชี้ให้เห็นว่าไอออนของโลหะทรานซิชันได้มีการรวมตัวกันในโครงสร้างผลึกของ SnO_2 สำหรับการตรวจพบธาตุ Cu(K) เนื่องจากเป็นวัสดุหลักในการทำภาชนะบรรจุตัวอย่างในการตรวจสอบ เมื่อนำค่าร้อยละโดยอะตอมของแต่ละธาตุมาหาอัตราส่วนของปริมาณธาตุ Sn(L), O(K) และสารเจือ พบว่าโครงสร้างนาโน SnO_2 ที่ถูกเจือด้วย Cr, Mn และ Mo มีปริมาณของธาตุ O ที่สูงกว่าธาตุ O ในโครงสร้าง SnO_2 อีกทั้งยังพบว่าเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณของธาตุ O ลดน้อยลง เนื่องมาจากการขาดหายไปของอะตอม O ส่งผลให้เกิดการก่อตัวของที่ว่างออกซิเจน ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญต่อสมบัติทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo)

จากการศึกษาพันธะและหมู่ฟังก์ชันของโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์อุณหภูมิ (160 – 220 °C) นาน 24 ชั่วโมง และสังเคราะห์อุณหภูมิ 200 °C นาน 8 – 20 ชั่วโมง และเส้นใยนาโน SnO_2 พบว่ามีการตรวจพบการสั่นในช่วงเลขคลื่น 400 – 1000 cm^{-1} เป็นพันธะที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบ SnO_2 สามารถ

จำแนกได้ดังนี้ Sn-O, O-Sn-O และ Sn-OH ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 951 cm^{-1} , 649 cm^{-1} และ 538 cm^{-1} ตามลำดับ เมื่อโครงสร้างนาโน SnO_2 เจือด้วย Cr, Mn และ Mo ไม่ได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของพันธะการสั่นในช่วงเลขคลื่น $400 - 1000\text{ cm}^{-1}$ แต่ยังพบการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยของความเข้มของพีคการส่งผ่านลดน้อยลงในช่วงตำแหน่งเลขคลื่นต่ำ ๆ ($400 - 1000\text{ cm}^{-1}$) ซึ่งเป็นบริเวณการสั่นของพันธะระหว่าง Sn กับ O และ/หรือ ไอออนโลหะทรานซิชันกับ O บนพื้นผิวของตัวอย่าง ผลนี้สามารถยืนยันว่าโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr, Mn และ Mo) มีโครงสร้างผลึกของ SnO_2 ซึ่งการเจือไอออนโลหะทรานซิชันเข้าไปในแลตทิซ SnO_2 ไม่ได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของ SnO_2

จากการศึกษาสมบัติทางแสงของโครงสร้างนาโน SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr, Mn และ Mo) ด้วยเทคนิค UV-vis ที่วัดการดูดกลืนแสงในช่วงแสงอุลตราไวโอเลตไปจนถึงแสงที่ตามองเห็น พบว่า โครงสร้างนาโน SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ และเส้นใยนาโน SnO_2 แสดงให้เห็นถึงการดูดกลืนแสงได้ดีในช่วงแสงอุลตราไวโอเลตที่มีความยาวคลื่นประมาณ $292 - 301$ นาโนเมตร และยังมี การตรวจพบพีคการดูดกลืนแสงในช่วงแสงที่ตามองเห็นที่มีความยาวคลื่น $452 - 622$ นาโนเมตร ในโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr, Mn และ Mo) อาจเนื่องมาจากการดูดกลืนแสงของไอออนโลหะทรานซิชันที่ใช้เป็นสารเจือในโครงสร้างนาโน SnO_2 และจากการศึกษาการดูดกลืนแสงของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ สามารถนำไปคำนวณหาขนาดช่องว่างพลังงานแบบโดยตรง (E_g) พบว่า โครงสร้างนาโน SnO_2 ที่สังเคราะห์อุณหภูมิที่แตกต่างกัน ($160 - 220\text{ }^{\circ}\text{C}$) ขนาดช่องว่างพลังงานมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย เมื่ออุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มสูงขึ้น อีกทั้งยังส่งผลทำให้ขนาดผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งผลของขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้นมีผลทำให้ E_g มีขนาดลดลง และยังสามารถสังเกตเห็นได้อีกในโครงสร้างนาโน SnO_2 สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่เวลาแตกต่างกัน ($8 - 20$ ชม) ผลของขนาดผลึกที่ส่งผลต่อขนาดช่องว่างพลังงานเกิดจากผลของขนาดควอนตัม ที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์การกีดกันทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ ซึ่งมีผลต่อการกระตุ้นทางอิเล็กทรอนิกส์กล่าวคือ เมื่อขนาดอนุภาคของสารกึ่งตัวนำลดลงทำให้อิเล็กตรอนถูกจำกัดบริเวณการเคลื่อนที่ไว้ ทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถเคลื่อนที่จากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำได้อย่างอิสระ ส่งผลให้ขนาดช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้น เมื่อโครงสร้างนาโน SnO_2 ถูกเจือด้วย Cr และ Mn ในปริมาณการเจือ $x = 0.01 - 0.05$ ขนาดช่องว่างพลังงานมีแนวโน้มที่ลดลง เนื่องมาจากการแลกเปลี่ยนแทนที่ของไอออน Cr^{4+} ในออร์บิทัล d ของไอออน Sn^{4+} ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างออร์บิทัล s-d และ p-d จึงทำให้แถบการนำมีค่าลดลงและทำให้แถบวาเลนซ์มีค่าเพิ่มสูงขึ้น จึงทำให้ขนาดของช่องว่างพลังงานแคบลง แต่อย่างไรก็ตาม เส้นใยนาโน SnO_2 มีขนาดช่องว่างพลังงานเพิ่มมากขึ้น เมื่ออุณหภูมิของการแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น ที่อธิบายด้วยปรากฏการณ์ Burstein-Moss effect

จากการศึกษาสถานะออกซิเดชันของ Cr (K-edge) และ Mn (K-edge) ในโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Cr และ Mn) จากสเปกตรัม XANES พบว่าไอออนของ Cr ที่เข้าไปแทนที่ไอออนของ Sn^{4+} ในโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ มีสถานะออกซิเดชันเป็น Cr^{4+} และสำหรับในโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ พบว่าไอออนของ Mn ที่เข้าไปแทนที่ไอออน Sn^{4+} ในโครงสร้าง มีสถานะออกซิเดชันเป็น Mn^{4+} แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณการเจือ Mn เพิ่มสูงขึ้น ($x = 0.10, 0.15$ และ 0.20) พบการเลื่อนไปของขอบการดูดกลืนพลังงานทางพลังงาน ซึ่งให้ถึงการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของไอออน Mn ที่ต่ำลง โดยพบว่าสถานะออกซิเดชันของไอออน Mn ที่ปริมาณการเจือ $x = 0.10, 0.15$ และ 0.20 มีสถานะออกซิเดชันผสมระหว่าง Mn^{2+} และ Mn^{3+}

การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ และเส้นใยนาโน SnO_2 ที่อุณหภูมิห้องพบว่าโครงสร้างนาโน SnO_2 และเส้นใยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ นาน 2 ชั่วโมง

แสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กไดอะแมกเนติก แต่เส้นโยนาโน SnO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C นาน 4 ชั่วโมง แสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งอาจเกิดจากช่องว่างออกซิเจนที่อยู่บนพื้นผิวของเส้นโยนาโน SnO_2 นอกจากนี้ โครงสร้างนาโน SnO_2 ถูกเจือด้วย Cr^{4+} และ $\text{Mn}^{2+/3+,4+}$ ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแม่เหล็กในตัวอย่าง โดยโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ในปริมาณการเจือต่ำ ๆ ($x = 0.01$ และ 0.03) แสดงสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้อง มีค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (M_s) ประมาณ 1.9233×10^{-3} และ 7.0690×10^{-3} emu/g ที่สนามแม่เหล็กภายนอก 15 kOe และมีค่าแรงบังคับ (H_c) ประมาณ 237.09 และ 264.77 Oe ตามลำดับ โดยการแสดงสมบัติแม่เหล็กเฟอร์โรจะเกี่ยวข้องกับการควบคู่กันแบบ F-center ระหว่างที่ว่างออกซิเจน และไอออนของโลหะทรานซิชัน แต่เมื่อปริมาณการเจือ 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 ที่มีการควบคู่กันของไอออนของโลหะทรานซิชัน $\text{Cr}^{4+}/\text{Mn}^{2+/3+,4+}$ เกิดอันตรกิริยาการควบคู่กันผ่านออกซิเจน จึงส่งผลให้เกิดแสดงพฤติกรรมความเป็นแม่เหล็กพาราออกมา

ในการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของโครงสร้างนาโน SnO_2 , $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ และเส้นโยนาโน SnO_2 ด้วยเทคนิค CV และ GDC ในระบบการวัดแบบสามขั้ว ซึ่งมีสารละลาย KOH ความเข้มข้น 6 โมล เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ จากการวัด CV แสดงให้เห็นคู่พีครีดอกซ์ในช่วงความต่างศักย์ 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 ของสารประกอบแมกกาไนต์ออกไซด์ เกิดขึ้นเนื่องมาจากการมีอยู่ของเฟส Mn_2O_3 และ Mn_3O_4 เมื่อทดสอบความสามารถในการคายประจุของขั้วไฟฟ้า SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ด้วยเทคนิค GDC เพื่อนำไปหาค่าความจุประจุไฟฟ้า พบว่าค่าความจุประจุไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเจือด้วยไอออน Cr^{4+} และ $\text{Mn}^{2+/3+,4+}$ ซึ่งมีค่ามากสุดในโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{0.90}\text{Cr}_{0.10}\text{O}_2$ มีค่าความจุไฟฟ้ามากที่สุดประมาณ 14.68 F/g ที่ความหนาแน่นกระแส 0.25 A/g และโครงสร้างนาโน $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ มีค่าความจุประจุไฟฟ้าสูงสุด 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 Mn_2O_3 และ Mn_3O_4 ในอัตราส่วนต่อ SnO_2 สูง จึงส่งผลให้มีค่าความจุประจุไฟฟ้าสูง เมื่อนำขั้วไฟฟ้า $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ไปทดสอบวงจรการทำงาน ด้วยการวัดการอัดและคายประจุอย่างต่อเนื่อง 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 แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อนำเส้นโยนาโน SnO_2 ที่แคลไซน์อุณหภูมิ 400 °C นาน 2 และ 4 ชั่วโมง มาทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า พบว่า เส้นโยนาโน SnO_2 มีค่าความจุประจุไฟฟ้าสูงขึ้น มีค่าเท่ากับ 85.17 และ 78.59 F/g ตามลำดับที่ความหนาแน่นกระแส 1 A/g ตามลำดับ เห็นได้เป็นอย่างดีว่าเส้นโยนาโน SnO_2 ได้เพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าได้ดีขึ้น อาจเนื่องจากเส้นโย

นาโนมีพื้นที่ผิวสัมผัสและปริมาณรูพรุนมากในตัวอย่าง จึงส่งผลทำให้มีค่าความจุประจุไฟฟ้าที่สูงกว่าของโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) เมื่อการพิจารณาประเภทของวัสดุตัวเก็บประจุ ด้วยการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพลังงานกับความหนาแน่นกำลัง พบว่าตัวอย่างทั้งหมด ค่าที่อยู่ในพื้นที่ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดตามการพล็อตของเรโกเน ดังนั้นแสดงให้เห็นได้ว่าวัสดุ SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ที่เตรียมมีสมบัติการเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด

4.2 ข้อเสนอแนะ

1. เตรียมวัสดุโครงสร้างนาโน SnO_2 และ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ด้วยการควบคุมรูปร่างให้มีขนาด บริเวณพื้นที่ผิวจำเพาะที่มาก และมีปริมาณรูพรุนที่สูง เช่น ทรงกลมกลวง รูปทรงดอกไม้มนาโน เส้นใยนาโน เพื่อเพิ่มพื้นที่ให้การแพร่ของไอออนสารละลายอิเล็กโทรไลต์ให้มากขึ้น
2. ทดสอบประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าด้วยการเปลี่ยนชนิดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และความเข้มข้น ซึ่งมีผลต่อสมบัติทางเคมีไฟฟ้า
3. นำโครงสร้างนาโน SnO_2 หรือ $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$ และ Mo) ไปผสมกับวัสดุชนิดอื่น เช่น คาร์บอน คาร์บอนที่มีการปรับปรุง (active carbon) หรือสารประกอบออกไซด์ชนิดอื่น ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , MnO_2) เป็นต้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและมีความเสถียรภาพทางเคมีไฟฟ้า

บรรณานุกรม

- [1] นงลักษณ์ มีทอง. “วัสดุสำหรับแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน”. ศูนย์นาโนเทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, pp. 52–60, 2553.
- [2] มนตรี สว่างพฤษ. “นาโนเทคโนโลยีนวัตกรรมของตัวเก็บพลังงาน: ตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวด”. วิศวกรรมสาร มก., no. 85, pp. 9–26, 2556.
- [3] วรวิธ กอปรสิริพัฒน์. “ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitors): อุปกรณ์กักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่กำลังมาแรง”. *TEMCA*, vol. 21, no. 2, pp. 75–78, 2014.
- [4] Y.R. Ahn, M.Y. Song, S.M. Jo, C.R. Park, D.Y. Kim. “Electrochemical capacitors based on electrodeposited ruthenium oxide on nanofibre substrates”. vol. 2865.
- [5] C. Hu, Y. Huang, K. Chang. “Annealing effects on the physicochemical characteristics of hydrous ruthenium and ruthenium-iridium oxides for electrochemical supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 108, pp. 117–127, 2002.
- [6] Y. M. Dai *et al.*, “MnO₂@SnO₂ core – shell heterostructured nanorods for supercapacitors,” *Materials Lett.*, vol. 130, pp. 107–110, 2014.
- [7] A.J. Roberts, R.C.T. Slade. “Electrochimica Actaspecific surface area on capacitance in asymmetric carbon / α -MnO₂,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, pp. 7460–7469, 2010.
- [8] D.P.M.D. Shaik, P. Rosaiah, O.M. Hussain. “Supercapacitive Properties of Mn₃O₄ Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method,” *Mater. Today Proc.*, vol. 3, pp. 64–73, 2016.
- [9] H.U. Shah *et al.* “Electrochemical Properties of Controlled Size Mn₃O₄ Nanoparticles for Supercapacitor Applications,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 18, no. 1, pp. 719–724, 2018.
- [10] K. Nguyen *et al.* “A comparative study on the electrochemical properties of nanoporous nickel oxide nanowires and nanosheets prepared by a hydrothermal,” *RSC Adv.*, no. 35, pp. 19449–19455, 2018.
- [11] C. He *et al.* “Mosaic-Structured SnO₂@C Porous Microspheres for High-Performance Supercapacitor Electrode Materials,” *Electrochim. Acta*, vol. 142, pp. 157–166, 2014.

- [12] Z.J. Li, T.X. Chang, G.Q. Yun, Y. Jia. "Coating single walled carbon nanotube with SnO₂ and its electrochemical properties," *Powder Technol.*, vol. 224, pp. 306–310, 2012.
- [13] D.L. Silva *et al.* "Electrochemical Synthesis of Vanadium Oxide Nanofibers," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 1, pp. 14–17, 2008.
- [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*, vol. 21, no. 17, pp. 5907–5913, 2005.
- [15] S.P. Miller JR. "Electrochemical capacitors for energy management," *Science*, 2008. [Online]. Available: <https://www.sciencemag.org/content/321/5889/651.full>.
- [16] R. Kötz, M. Carle., "Principles and applications of electrochemical capacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 15–16, pp. 2483–2498, 2000.
- [17] P.P. Dorneanu *et al.* "Structural, optical and magnetic properties of Ni doped SnO₂ nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 668, pp. 65–72, 2016.
- [18] X. Liu, X. Zhong, Z. Yang, F. Pan, L. Gu, Y. Yu, "Gram-scale synthesis of graphene-mesoporous SnO₂ composite as anode for lithium-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 152, pp. 178–186, 2015.
- [19] V. Velmurugan, U. Srinivasarao, R. Ramachandran, M. Saranya, A.N. Grace, "Synthesis of tin oxide/graphene (SnO₂/G) nanocomposite and its electrochemical properties for supercapacitor applications," *Mater. Res. Bull.*, vol. 84, pp. 145–151, 2016.
- [20] K. Wongsaprom. "Dilute Magnetic Oxides," *J. Sci. Technol ogy MSU*, vol. 32, no. 3, pp. 361–370, 2013.
- [21] ศันสนีย์ รักไทยเจริญชีพ. "ประโยชน์จากเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) ในงานทดสอบวัสดุติบและผลิตภัณฑ์," *กรมวิทยาศาสตร์บริการ*, no. 197, pp. 38–40, 2558.
- [22] "MEMS MICROPHONES." [Online]. Available: <https://www.orbotech.com/content/eng/2331>. [Accessed: 10-Oct-2018].
- [23] สมเดช กนกเมฆากุล. "สเปกโทรสโกปี ในการพิสูจน์โครงสร้างของสารอินทรีย์". พิมพ์ครั้งที่ ๑. ขอนแก่น: ขอนแก่นการพิมพ์, 2547.

- [24] “เซมิคอนดักเตอร์ฟิสิกส์: ทฤษฎีแถบพลังงานและอิเล็กทรอนิกส์ในสารของแข็ง.” [Online]. Available: www.kmitl.ac.th/~kssomkia/semi1/5.pdf. [Accessed: 13-Sep-2018].
- [25] สุพะไชย์ จินดาภูมิกุล. “การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ,” *วารสารวิทยาศาสตร์บริการ ปีที่ 60*, no. 189, pp. 22–24.
- [26] วรวิทย์ จันทรสุวรรณ. “ประสิทธิภาพการดูดซับไอออนตะกั่วจากสารละลาย โดยใช้อิฐมวลเบาเป็นตัวดูดซับ,” *กรุงเทพ ฯ*, 2558.
- [27] ไชยสิทธิ์ สุวรรณ. “การสังเคราะห์และศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของอนุภาคโพลีออกไซด์ปรับแต่งด้วยไฟฟ้าที่ออกไซด์เจือฟลูออรีนสำหรับตรวจวัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์,” *สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. กรุงเทพ ฯ*, 2556.
- [28] แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ. *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ, ฉบับปรับปรุง. กรุงเทพ ฯ: จำกัด, บริษัท ชวนพิมพ์ 50.*
- [29] สถาบันแสงซินโครตรอน(ระบบลำแสงที่ 5.2: XAS). “หลักการของเทคนิค XAS,” *2 August 2018*. [Online]. Available: <https://www.slri.or.th/th/index.php/beamline/sut-nanotec-slri.html>. [Accessed: 18-Jan-2019].
- [30] สมชาย สอนสุภาพ. “การสังเคราะห์และคุณสมบัติแม่เหล็กของโครงสร้างนาโน In_2O_3 และ $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ เจือด้วยแม่เหล็ก,” *มหาวิทยาลัยมหาสารคาม*, 2556.
- [31] J. Yan, J. Liu, Z. Fan. “High-performance supercapacitor electrodes based on highly corrugated graphene sheets,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 6, pp. 2179–2188, 2012.
- [32] ธนศาสตร์ สุขศรีเมือง. “การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีไฟฟ้าโดยวิธีไซคลิกโวลแทมเมตรี,” *ศูนย์นาโนเทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ*, vol. 60, no. 9, pp. 76–79, 1983.
- [33] สุกัญญา นิลม่วง. “การประดิษฐ์ โครงสร้าง และสมบัติทางเคมีของเส้นใยนาโนคอมโพสิตของแม่เหล็กเฟร์ไรต์/คาร์บอน,” *มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี*, 2557.
- [34] K. Chen, D. Xue. “Journal of Colloid and Interface Science Water-soluble inorganic salt with ultrahigh specific capacitance : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ can be designed as excellent pseudocapacitor electrode,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 416, no. 3, pp. 172–176, 2014.
- [35] C.H.Y. Chung-Hsin Lu, “Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder,” *Ceram. Int.*, vol. 26, pp. 351–357, 2000.

- [36] W. Fan *et al.* "A simple method to synthesize single-crystalline lanthanide orthovanadate nanorods," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 12, pp. 4399–4403, 2004.
- [37] X. Cao, Y.C. Shu, Y.N. Hu, G.P. Li, C. Liu, "Integrated process of large-scale and size-controlled SnO₂ nanoparticles by hydrothermal method," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 23, no. 3, pp. 725–730, 2013.
- [38] S.M. Yakout, A. M. El-Sayed. "Influence of single and binary transition metal dopants (Mn, Fe, or Co) on the structure, optical, and magnetic properties of SnO₂ nanoparticles," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 82, no. 3, pp. 760–771, 2017.
- [39] A. Ahmed, T. Ali, M. Naseem Siddique, A. Ahmad, P. Tripathi. "Enhanced room temperature ferromagnetism in Ni doped SnO₂ nanoparticles: A comprehensive study," *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 8, p. 083906, 2017.
- [40] B. Gunawan, I. Huda, W. Indayani, S. Ramadhanti. "The Influence of Various Concentrations of N-Doped TiO₂ as Photoanode to Increase the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell," *Am. Inst. Phys.*, vol. 030128, 2017.
- [41] N. Rajesh, J.C. Kannan, T. Krishnakumar, S.G. Leonardi, G. Neri. "Sensing behavior to ethanol of tin oxide nanoparticles prepared by microwave synthesis with different irradiation time," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 194, pp. 96–104, 2014.
- [42] N. Shanmugam, T. Sathya, G. Viruthagiri, C. Kalyanasundaram, and R. Gobi, "Applied Surface Science Photocatalytic degradation of brilliant green using undoped and Zn doped SnO₂ nanoparticles under sunlight irradiation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 360, pp. 283–290, 2016.
- [43] M.A. Gondal, Q.A. Drmash, T.A. Saleh. "Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles using high power pulsed laser," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 23, pp. 7067–7070, 2010.
- [44] S. Gnanam, V. Rajendran, "Preparation of Cd-doped SnO₂ nanoparticles by sol-gel route and their optical properties," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 56, no. 2, pp. 128–133, 2010.
- [45] B. Nandan, B. Venugopal, S. Amirthapandian, B. K. Panigrahi, and P. Thangadurai, "Effect of Pd ion doping in the band gap of SnO₂ nanoparticles : structural and optical studies," *Journal Nanoparticle Res.*, vol. 15, 2013.

- [46] V. Agrahari, M. C. Mathpal, M. Kumar, and A. Agarwal, "Investigations of optoelectronic properties in DMS SnO₂ nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 622, pp. 48–53, 2015.
- [47] H. C. and C. L. Feng Gu, Shufen Wang, "Synthesis and optical properties of SnO₂ nanorods," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 9, p. 095708, 2008.
- [48] S. Chaisitsak, "Nanocrystalline SnO₂: F thin films for liquid petroleum gas sensors," *Sensors*, vol. 11, no. 7, pp. 7127–7140, 2011.
- [49] A. Azam, A. S. Ahmed, S. S. Habib, and A. H. Naqvi, "Effect of Mn doping on the structural and optical properties of SnO₂ nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 523, pp. 83–87, 2012.
- [50] V. Agrahari, M. C. Mathpal, S. Kumar, M. Kumar, and A. Agarwal, "Cr modified Raman, optical band gap and magnetic properties of SnO₂ nanoparticles," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 6, pp. 6020–6029, 2016.
- [51] X. Dou, D. Sabba, N. Mathews, L. H. Wong, and Y. M. Lam, "Hydrothermal Synthesis of High Electron Mobility Zn-doped SnO₂ Nanoflowers as Photoanode Material for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Chemistry Mater.*, vol. 23, pp. 3938–3945, 2011.
- [52] T. N. Soitah, C. Yang, and L. Sun, "Structural , optical and electrical properties of Fe-doped SnO₂ fabricated by sol – gel dip coating technique," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 13, no. 3, pp. 125–131, 2011.
- [53] S. Das, S. Kar, S. Chaudhuri, S. Das, S. Kar, and S. Chaudhuri, "Optical properties of SnO₂ nanoparticles and nanorods synthesized by solvothermal process," *J. App*, vol. 114303, 2006.
- [54] R. Najjar and R. A. A. M. Abdel-gaber, "Physical Properties of Mn₂O₃ Nanoparticles Synthesized by Co-precipitation Method at Different pH Values," *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2018.
- [55] I. Juhnevica, M. Maiorov, and K. Tanel, "Co doped ZnO nanowires as visible light photocatalysts," *Solid State Sci.*, vol. 56, pp. 54–62, 2016.
- [56] K. Sakthiraj and K. Balachandrakumar, "Influence of Ti addition on the room temperature ferromagnetism of tin oxide (SnO₂) nanocrystal," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 395, pp. 205–212, 2015.
- [57] E. M. M. Bagheri-mohagheghi, "Effect of very low to high Sb-doping on the structural , electrical

- , photo-conductive and thermoelectric properties of fluorine-doped SnO_2 (FTO) thin films prepared by spray pyrolysis technique," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 3, pp. 2305–2314, 2016.
- [58] B. M. Haque, D. B. Chandra, P. Jiban, I. Nurul, and Z. Abdullah, "Influence of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ions in tuning the optical band gap of SnO_2 nanoparticles synthesized by TSP method : Surface morphology , structural and optical studies," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 89, pp. 223–233, 2019.
- [59] A. K. Zak, A. Ghanbari, and T. Shekoftehnam, "The effect of molybdenum on optical properties of ZnO nanoparticles in Ultraviolet – Visible region," *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, no. 11, pp. 2980–2986, 2017.
- [60] S. Ould-chikh, O. Proux, P. Afanasiev, and L. Khrouz, "Photocatalysis with Chromium-Doped TiO_2 : Bulk and Surface Doping," *Chem Sus Chem*, pp. 1–12, 2014.
- [61] L. Qiao, H. Y. Xiao, S. M. Heald, M. E. Bowden, T. Varga, and G. J. Exarhos, "structure and functional properties of complex," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, pp. 4527–4535, 2013.
- [62] K. Subramanyam, N. Sreelekha, G. Murali, D. A. Reddy, and R. P. Vijayalakshmi, "Structural, optical and magnetic properties of Cr doped SnO_2 nanoparticles stabilized with polyethylene glycol," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 454, pp. 86–92, 2014.
- [63] N. Lavanya, S. Radhakrishnan, and C. Sekar, "Biosensors and Bioelectronics Fabrication of hydrogen peroxide biosensor based on Ni doped SnO_2 nanoparticles," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 36, no. 1, pp. 41–47, 2012.
- [64] M. Liu *et al.*, "A modified sol-gel process for multiferroic nanocomposite films A modified sol-gel process for multiferroic nanocomposite films," *J. Appl. Phys.*, vol. 083911, pp. 1–4, 2007.
- [65] S. Sambasivam, D. P. Joseph, S. A. Naidu, K. N. Hui, K. S. Hui, and B. C. Choi, "Intense violet – blue emission and paramagnetism of nanocrystalline Gd^{3+} doped ZnO ceramics," *J. Adv. Ceram.*, vol. 4, no. 4, pp. 300–306, 2015.
- [66] S. K. S. Patel, P. Dhak, M. Kim, J. Lee, M. Kim, and S. Kim, "Structural and magnetic properties of Co-doped Gd_2O_3 nanorods," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 403, no. 3, pp. 155–160, 2016.
- [67] J. T. Wendong Wang, Zhenjun Wang, Yuanjia Hong, "Structure and magnetic properties of

- Cr/Fe-doped SnO₂ thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 8, p. 08M115, 2006.
- [68] R. Adhikari, A. K. Das, D. Karmakar, and J. Ghatak, "Gd-doped SnO₂ nanoparticles : Structure and magnetism," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, pp. 3631–3637, 2010.
- [69] U. S. Ioannis Bantounas, Venkatesh Singaravelu, Iman S. Roqana, "Structural and magnetic properties of Gd-doped ZnO," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 48, pp. 10331–10336, 2014.
- [70] Q. Ke, C. Guan, M. Zheng, Y. Hu, and K. Ho, "3D hierarchical SnO₂@Ni(OH)₂ core-shell nanowire arrays on carbon cloth for energy storage application," *J. Mater. Chem. A*, vol. 00, pp. 1–5, 2015.
- [71] J. Khajonrit, N. Prasoetsopha, T. Sinprachim, P. Kidkhunthod, S. Pinitsoontorn, and S. Maensiri, "Structure, characterization, and magnetic/electrochemical properties of Ni-doped BiFeO₃ nanoparticles," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, p. 015010, 2017.
- [72] P. J. Sefhra, P. Baraneedharan, M. Sivakumar, T. D. Thangadurai, and K. Nehru, "Size controlled synthesis of SnO₂ and its electrostatic self- assembly over reduced graphene oxide for photocatalyst and supercapacitor application," *Mater. Res. Bull.*, vol. 106, no. May, pp. 103–112, 2018.
- [73] T. Nathan, M. Cloke, and S. R. S. Prabakaran, "Electrode Properties of Mn₂O₃ Nanospheres Synthesized by Combined Sonochemical / Solvothermal Method for Use in Electrochemical Capacitors," *J. Nanomater.*, vol. 2008, p. 948183, 2008.
- [74] R. Dong *et al.*, "Enhanced Supercapacitor Performance of Mn₃O₄ Nanocrystals by Doping Transition-Metal Ions," *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, pp. 9508–9516, 2013.
- [75] J. Xu *et al.*, "Fabrication of porous Mn₂O₃ microsheet arrays on nickel foam as high e rate electrodes for supercapacitors," *J. Alloys Compd.*, vol. 717, pp. 108–115, 2017.
- [76] L. He, G. Zhang, Y. Dong, Z. Zhang, S. Xue, and X. Jiang, "Polyetheramide Templated Synthesis of Monodisperse Mn₃O₄ Nanoparticles with Controlled Size and Study of the Electrochemical Properties," *Nano-Micro Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 38–45, 2014.
- [77] L. Zhu, S. Zhang, Y. Cui, H. Song, and X. Chen, "Electrochimica Acta One step synthesis and capacitive performance of graphene nanosheets/Mn₃O₄ composite," *Electrochim. Acta*, vol. 89, pp. 18–23, 2013.

- [78] C. D. Lokhande, T. P. Gujar, V. R. Shinde, R. S. Mane, and S. Han, "Electrochemical supercapacitor application of pervoskite thin films," *Electrochem. commun.*, vol. 9, pp. 1805–1809, 2007.
- [79] V. D. Nithya, R. K. Selvan, D. Kalpana, L. Vasylechko, and C. Sanjeeviraja, "Electrochimica Acta Synthesis of Bi_2WO_6 nanoparticles and its electrochemical properties in different electrolytes for pseudocapacitor electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 109, pp. 720–731, 2013.
- [80] L. M. Sikhwivhilu, S. K. Pillai, and T. K. Hillie, "Influence of Citric Acid on SnO_2 Nanoparticles Synthesized by Wet Chemical Processes," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 6, pp. 4988–4994, 2011.
- [81] Y. Zhu, C. Cao, and F. K. Butt, "Microwave-assisted and large-scale synthesis of SnO_2 /Carbon-nanotube hybrids with high lithium storage capacity," *RSC Adv.*, pp. 1–6, 2015.
- [82] S. Liu, Y. Hou, S. Zheng, Y. Zhang, and Y. Wang, "One-dimensional hierarchical Bi_2WO_6 hollow tubes with porous walls: synthesis and photocatalytic property," *R. Soc. Chem.*, vol. 15, pp. 4124–4130, 2013.
- [83] C. Busuioc, A. Evangelidis, M. Enculescu, I. Enculescu. "Optical and Photocatalytic properties of electrospun ZnO fibers," *J. Nanomat. Bios.* vol. 10, no. 3, pp. 957–965, 2015.
- [84] X. Xia, X.J. Dong, Q.F. Wei, Y. B. Cai, K.Y. Lu. "Formation mechanism of porous hollow SnO_2 nanofibers prepared by one-step electrospinning," *eXPRESS Polym. Lett.*, vol. 6, no. 2, pp. 169–176, 2012.
- [85] H. Köse, A.O. Aydin, H. Akbulut. "The effect of temperature on grain size of SnO_2 nanoparticles synthesized by sol gel method," *Acta Phys. Pol.*, vol. 125, no. 2, pp. 345–347, 2014.
- [86] Y. Ren, B. Yang, H. Wei, J. Ding, "Electrospun SiO_2 /C composite fibers as durable anode materials for lithium ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. c, pp. 27–31, 2016.
- [87] B. Koo, S. Oh, H. Ahn, "Camphene effect for morphological change of electrospun SnO_2 nanofibres : From dense to fibre-in-hollow and to hollow nanostructures," *Mater. Lett.*, vol. 178, pp. 288–291, 2016.

- [88] C. Feng, M. Dan, S. Wang, "Synthesis and electrochemical properties of Sn-SnO₂/C nanocomposite," vol. 12, pp. 7747–7751, 2012.
- [89] Y. Zhang, X. He, J. Li, Z. Miao, F. Huang, "Fabrication and ethanol-sensing properties of micro gas sensor based on electrospun SnO₂ nanofibers," vol. 132, pp. 67–73, 2008.
- [90] S. Gao, L. Pang, H. Che, X. Zhou, "synthesis of SnO₂ nanocrystals by solid state reaction followed by calcination," *China Particuology*, vol. 2, pp. 177–181, 2004.
- [91] C. Song, X. Dong, "Synthesis and formation mechanism of TiO₂ / SnO₂ composite nanobelts by electrospinning," *Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 5, pp. 1296–1300, 2011.
- [92] J.Y. Park, K. Asokan, S. W. Choi, S.S. Kim, "Growth kinetics of nanograins in SnO₂ fibers and size dependent sensing properties," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 152, pp. 254–260, 2011.
- [93] A. Ahmed, T. Ali, M. Naseem Siddique, A. Ahmad, P. Tripathi, "Enhanced room temperature ferromagnetism in Ni doped SnO₂ nanoparticles: A comprehensive study," *J. Appl. Phys.*, vol. 122, p. 083906, 2017.
- [94] M.A. Gondal, Q.A. Drmash, T.A. Saleh, "Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles using high power pulsed laser," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, pp. 7067–7070, 2010.
- [95] H. Va'zquez-Torres, M. I. Lori'a-Bastarrachea, W. Herrera-Kao, J. V. Cauich-Rodri'guez, J. M. Cervantes-Uc, A. A'vila-Ortega "A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly(vinyl pyrrolidone)," *J Therm Anal Calorim.*, pp. 737–742, 2011.
- [96] R. Rani, S. Sharma, "Preparation and Characterization of SnO₂ Nanofibers via Electrospinning," no. February, pp. 53–59, 2016.
- [97] A.A. Yadav, "SnO₂ thin film electrodes deposited by spray pyrolysis for electrochemical supercapacitor applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, pp. 1866–1872, 2016.
- [98] A. Gaber, M.N. Abdel-salam, "Thermally induced structural changes and optical properties of tin dioxide nanoparticles synthesized by a conventional precipitation method," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 16, pp. 1784–1790, 2013.
- [99] H. Zhu, D. Yang, G. Yu, H. Zhang, K. Yao, "A simple hydrothermal route for synthesizing SnO₂ quantum dots," *Inst. Phys. Publ.*, vol. 17, pp. 2386–2389, 2006.

- [100] M. Priya, S. Geetha, A. Ramamurthi, "Effect of pH and annealing temperature on the properties of tin oxide nanoparticles prepared by sol – gel method," *J Mater Sci Mater Electron*, 2017.
- [101] Y. Wang, L. Tan, L. Wang, "Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanostructures with different morphologies and their optical properties," *J. Nanomater.*, pp1 – 10, 2011.
- [102] A. Faheem, M. Mehmood, M. Aslam, M. Ashraf, "Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO₂ thin films annealed in air," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, pp. 2252–2258, 2010.
- [103] M. M. B.-M. R.Sarhaddi, N.Shahtahmasebi, M.Rezaee Rokn-Abadi, "The effect of the post-annealing temperature on the nano-structure and energy band gap of SnO₂ semiconducting oxide nano-particles synthesized by polymerizing–complexing sol–gel method," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 43, no. 1, pp. 452–457, 2010.
- [104] F.H. Aragón, J.A.H. Coaquira, P. Hidalgo, S.L.M. Brito, D. Gouvêa, R.H.R. Castro, "Structural and magnetic properties of pure and nickel doped SnO₂ nanoparticles," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 49, p. 496003, 2010.
- [105] S. Mehraj, M.S. Ansari, Alimuddin, "Annealed SnO₂ thin films: Structural, electrical and their magnetic properties," *Thin Solid Films*, vol. 589, pp. 57–65, 2015.
- [106] D. Percy J. Sephraa, P. Baraneedharanb, D.M. Sivakumara, T.D. Thangaduraic, K. Nehru, "Size controlled synthesis of SnO₂ and its electrostatic self- assembly over reduced graphene oxide for photocatalyst and supercapacitor application," *Mater. Res. Bull.*, vol. 106, pp. 103–112. 2018.
- [107] Q. Ke, C. Guan, M. Zheng, Y. Hu, K. Ho, J. Wang, "3D hierarchical SnO₂@Ni(OH)₂ core–shell nanowire arrays on carbon cloth for energy storage application," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 9538–9542, 2015.
- [108] N. Salah, S. Habib, A. Azam, "Magnetic properties of microwave-synthesized Mn-doped SnO₂ nanoparticles," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 122, pp. 1–9, 2016.
- [109] V. Bonu, B. Gupta, S. Chandra, A. Das, S. Dhara, A.K. Tyagi, "Electrochemical supercapacitor performance of SnO₂ quantum dots," *Electrochim. Acta*, vol. 203, pp. 230–237, 2016.

- [110] S. Hao, Y. Sun, Y. Liu, Y. Zhang, G. Hu, "Facile synthesis of porous SnO₂ film grown on Ni foam applied for high-performance supercapacitors," *J. Alloys Compd.*, vol. 689, pp. 587–592, 2016.
- [111] M. Kraljić Roković, G. Ljubek, M. Žic, and J. Popović, "Electrochemical characterisation of sol-gel derived SnO₂ for supercapacitor application," *Croat. Chem. Acta*, vol. 90, pp. 289–295, 2017.
- [112] Z. Li, T. Chang, G. Yun, J. Guo, and B. Yang, "2D tin dioxide nanoplatelets decorated graphene with enhanced performance supercapacitor," *J. Alloys Compd.*, vol. 586, pp. 353–359, 2014.
- [113] S. Ren, Y. Yang, M. Xu, H. Cai, C. Hao, X. Wang, "Hollow SnO₂ microspheres and their carbon-coated composites for supercapacitors," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 444, pp. 26–32, 2014.
- [114] W. Shuyun *et al.*, "Hydrolysis Precipitation Synthesis of SnO₂·xH₂O as Electrode Materials for Supercapacitors," *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 45, pp. 62–65, 2016.
- [115] P. Liu, B. Tang, J. Zhao, J. Feng, J. Xu, "Ordered mesoporous carbon/SnO₂ composites as the electrode material for supercapacitors," *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, vol. 26, pp. 407–411, 2011.