เจษฎา ขจรฤทธิ์ : โครงสร้าง สมบัติทางแม่เหล็กและสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของอนุภาคนาโน กลุ่ม $BiFe_{1-x}M_xO_3$ (M = Co, Ni, Cu) เตรียมโดยวิธีสารละลายอย่างง่าย (STRUCTURE, MAGNETIC AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $BiFe_{1-x}M_xO_3$ (M = Co, Ni, Cu) NANOPARTICLES PREPARED BY A SIMPLE SOLUTION METHOD) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.สันติ แม้นศิริ, 242 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโน $BiFe_{1-x}M_xO_3$ (M = Co, Ni, Cu) ที่ x = 0 0.05 0.1 0.2 และ 0.3 ด้วยวิธีสารละลายอย่างง่าย โดยได้ทำการศึกษาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิค XRD SEM XANES และ Gas absorption และได้ทำการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กและสมบัติทางไฟฟ้าเคมีโดยใช้เทคนิค VSM และ CV GCD และ EIS ตามลำดับ ผลการศึกษาโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD พบว่า มีเฟสหลักของ $BiFeO_3$ ในทุกตัวอย่างและมีเฟสเจือปนของเฟสอื่น ๆ เช่น $Bi_2Fe_4O_9$ $CoFe_2O_4$ $Co_3O_4$ และ $NiFe_2O_4$ ในบางตัวอย่าง การเพิ่มขึ้นของปริมาณการเจือไอออนของ Co Ni และ Cu ได้ทำให้ขนาดผลึกและขนาดอนุภาคลดลง ผลจากการศึกษาสถานะประจุของ Bi Fe Co Ni และ Cu ด้วยเทคนิค XANES พบว่า มีประจุ $Bi^{3+}$ $Fe^{3+}$ $Co^{2+}$ $Co^{3+}$ $Ni^{2+}$ และ $Cu^{3+}$ การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กพบว่า การเจือ Co Ni และ Cu ที่ปริมาณสูงขึ้นมีผลทำให้ค่าแมกนิไทเซชันอิ่มตัว ($M_s$) มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการลดลงของขนาดอนุภาค ซึ่งทำให้สัดส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรเพิ่มขึ้นและทำให้สปินไม่ชดเชย (Uncompensated spin) ที่ผิวต่อโมเมนต์แม่เหล็กของอนุภาคเพิ่มขึ้น การเจือ Co Ni และ Cu ที่ปริมาณสูงขึ้นสามารถเพิ่มค่าสภาพบังคับ ($H_c$) เนื่องจากการลดลงของขนาดอนุภาค นอกจากนี้ การมีอยู่ของเฟสเจือปน $CoFe_2O_4$ $Co_3O_4$ และ $NiFe_2O_4$ ได้ส่งผลต่อค่าแมกนิไทเซชันอิ่มตัวและค่าสภาพบังคับของตัวอย่างที่เจือด้วย Co และ Ni ตามลำดับ วงฮีสเทอรีซีสของวัสดุ $BiFeO_3$ และวัสดุ $BiFeO_3$ ที่เจือด้วย Ni และ Cu แสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟร์โรแบบอ่อน ยกเว้น วัสดุ $BiFeO_3$ ที่เจือด้วย Co ซึ่งแสดงพฤติกรรมทางแม่เหล็กแบบเฟร์โรในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 50 ถึง 350 เคลวิน ค่าแมกนิไทเซชันอิ่มตัว ค่าสภาพบังคับ และค่าแมกนิไทเซชันคงค้าง ($M_r$) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง พฤติกรรมทางแม่เหล็กที่เกิดขึ้นนี้สอดคล้องกับผลจากการศึกษาด้วย กฎของคูรี-ไวส์ ซึ่งพบว่า ไอออนแม่เหล็กต่าง ๆ ในทุกตัวอย่างมีการจัดเรียงแบบสปินสูง อันตรกิริยาแม่เหล็กแบบแอนติเฟร์โรได้แสดงให้เห็นในทุกตัวอย่าง ยกเว้นในบางตัวอย่างของวัสดุ $BiFeO_3$ ที่เจือด้วย Co นอกจากนี้ เมื่ออุณหภูมิลดลง พบว่าค่าแมกนิไทเซชันอิ่มตัว ค่าสภาพบังคับ และค่าแมกนิไทเซชันคงค้าง ($M_r$) มีค่าเพิ่มขึ้น ผลจากการศึกษาผลของอุณหภูมิกับค่าแมกนิไทเซชันของ ZFC และ FC พบว่า ทุกตัวอย่างมีค่าอุณหภูมิที่ทำให้แมกนิไทเซชันของวัสดุเปลี่ยนแปลงทิศทาง ($T_B$) มากกว่า

350 เคลวิน ยกเว้น $BiFeO_3$ และ $BiFe_{0.95}Cu_{0.05}O_3$ ซึ่งพบว่ามีค่า $T_B$ ประมาณ 250 เคลวิน การศึกษาสมบัติไฟฟ้าเคมีของอนุภาคนาโนซึ่งได้ประดิษฐ์เป็นขั้วไฟฟ้า (Electrode) พบว่า ทุกขั้วไฟฟ้าได้แสดงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุแบบซูโดคาร์ปาซิเตอร์ ขั้วไฟฟ้าของ $BiFe_{0.95}Cu_{0.05}O_3$ ได้แสดงประสิทธิภาพที่เพิ่มมากขึ้น โดยมีค่าที่สูงที่สุดของค่าการเก็บประจุไฟฟ้าเคมีจำเพาะเท่ากับ 451.82 ฟารัดต่อกรัม และ 233.41 ฟารัดต่อกรัม ซึ่งวัดด้วยวิธี CV และ วิธี GCD ตามลำดับ ค่าความหนาแน่นพลังงานจำเพาะเท่ากับ 73.03 วัตต์ชั่วโมงต่อกิโลกรัม ค่าความหนาแน่นกำลังงานจำเพาะเท่ากับ 6413.41 วัตต์ต่อกิโลกรัม นอกจากนี้ การเจือด้วย Co และ Ni ที่ $x = 0.05$ และการเจือด้วย Cu ที่ $x = 0.05$ ถึง 0.2 สามารถเพิ่มค่าการเก็บรักษาการเก็บประจุ (Capacity retention) ได้เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ อัตราเร็วในการสแกนและความหนาแน่นของกระแสสูงขึ้น พบว่าค่าการกักเก็บประจุไฟฟ้าเคมีจำเพาะ ความหนาแน่นพลังงานจำเพาะและความหนาแน่นกำลังงานจำเพาะของขั้วไฟฟ้าของวัสดุ $BiFeO_3$ ที่เจือด้วย Co Ni และ Cu ที่ประดิษฐ์ขึ้นมีค่าลดลง ซึ่งน่าจะเป็นผลเนื่องมาจากการลดลงของพฤติกรรมการเก็บประจุ จำนวนของบริเวณเร่ง (Active site) ของปฏิกิริยารีดอกซ์และสัมประสิทธิ์การแพร่ การเพิ่มขึ้นของขนาดของรูพรุนมีโซพอร์และการมีอยู่ของเฟสเจือปนในตัวอย่างต่าง ๆ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาฟิสิกส์ ลายมือชื่อนักศึกษา จตุฤา ขจรฤทธิ์

ปีการศึกษา 2559 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

JESSADA KHAJONRIT : STRUCTURE, MAGNETIC AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $BiFe_{1-x}M_xO_3$ (M = Co, Ni, Cu) NANOPARTICLES PREPARED BY A SIMPLE SOLUTION METHOD. THESIS ADVISOR : PROF. SANTI MAENSIRI, D.Phil. 242 PP.

MAGNETIC PROPERTIES/ELECTROCHEMICAL PROPERTIES/SIMPLE SOLUTION METHOD/$BiFe_{1-x}M_xO_3$ (M = Co, Ni, Cu) NANOPARTICLES

In this work, $BiFe_{1-x}M_xO_3$ (M = Co, Ni, Cu) nanoparticles with x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, and 0.3 were synthesized by a simple solution method. The nanoparticles were characterized by XRD, SEM, XANES, and Gas absorption. The magnetic and electrochemical properties of the nanoparticles were studied by using VSM and CV, GCD, and EIS, respectively. The XRD results indicated the main phase of $BiFeO_3$ in all samples and impurity phases of $Bi_2Fe_4O_9$, $CoFe_2O_4$, $Co_3O_4$, and $NiFe_2O_4$ in some samples. Increasing of Co, Ni, and Cu doping concentration led to the decrease of the crystallite size and particle size of $BiFeO_3$-based nanoparticles. The XANES results indicated that the valence states of Bi, Fe, Co, Ni, and Cu were in the $Bi^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Co^{2+}$, $Co^{3+}$, $Ni^{2+}$, and $Cu^{3+}$. The study of the magnetic properties revealed that the increases of Co, Ni, and Cu doping concentration at Fe site of $BiFeO_3$ caused the increase of $M_s$ due to effect of particle size reduction resulting in the increase of surface-volume ratio and the contribution of uncompensated spin at the surface to the total magnetic moment of the particle. Increasing of Co, Ni, and Cu doping concentrations can improve the $H_c$ values due to the decrease of the crystallite sizes of the $BiFeO_3$-based particles. Moreover, the presences of secondary phases of the $CoFe_2O_4$, $Co_3O_4$, and $NiFe_2O_4$

nanoparticles affected the $M_s$ and $H_c$ values in Co and Ni-doped $BiFeO_3$ samples, respectively. The hysteresis loops of undoped $BiFeO_3$, Ni, and Cu-doped $BiFeO_3$ samples exhibit a weak ferromagnetism at 50-350 K, except Co-doped $BiFeO_3$ samples are ferromagnetic. This corresponds to the Curie-Weiss's law fitting results, which indicates that all magnetic ions in all samples are in the high spin configuration. Antiferromagnetic interactions were observed in all samples, except some Co doping samples. The $M_s$, $H_c$, and $M_r$ values in the doped samples increased with decrease of temperature. The results of temperature dependence of the ZFC and FC magnetization showed that $T_B$ of all samples are higher than 350 K, except undoped $BiFeO_3$ and $BiFe_{0.95}Cu_{0.05}O_3$ samples ($T_B \sim 250$ K). The study of the electrochemical properties of the fabricated nanoparticles electrodes showed that all electrodes exhibited pseudocapacitor behavior. The $BiFe_{0.95}Cu_{0.05}O_3$ electrode showed the improved performance with the highest specific capacitances of 451.82 F/g and 233.41 F/g for the CV and GCD measurements, respectively, energy density of 73.03 Wh/Kg and power density of 6413.41 W/Kg. Moreover, the Co and Ni doping with x = 0.05 and Cu doping with x = 0.05-0.2 can improve capacity retention. However, the specific capacitance, energy and power density of fabricated Co, Ni, and Cu doped $BiFeO_3$ electrodes decreased with increasing the doping concentration, scan rate and current density. This is possibly resulted in the reductions of capacitive behavior, number of active sites of redox reaction, diffusion coefficient, increase of mesopore size, and presence of the secondary phase in the samples.

School of Physics — Student's Signature Jessada Khajonrit

Academic Year 2016 — Advisor's Signature