ธเนศ สินธุ์ประจิม : การประดิษฐ์ โครงสร้าง และสมบัติเคมีไฟฟ้าของเส้นใยนาโนอิเล็กโตรสปันของโลหะ-โลหะออกไซด์/คาร์บอนคอมโพสิต (FABRICATION, STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ELECTROSPUN METAL-METAL OXIDE/CARBON COMPOSITE NANOFIBERS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.สันติ แม้นศิริ, 236 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการประดิษฐ์เส้นใยนาโนคาร์บอนและคอมโพสิตของคาร์บอนร่วมกับอนุภาคโลหะและ/หรือโลหะออกไซด์ในกลุ่มของนิกเคิล ซิลเวอร์ และแมงกานีส (CNF, NiO_x/CNF, AgO_x/CNF, MnO_x/CNF, and AgO_x-MnO_x/CNF) โดยเริ่มจากใช้เทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงสำหรับประดิษฐ์เส้นใยนาโนคอมโพสิตของสารละลายโพลีอะคริโลไนไตรล์ ที่เตรียมในอัตราร้อยละ 10 ร่วมกับสารตั้งต้นของโลหะที่ร้อยละ 20 เทียบกับพอลิเมอร์โดยละลายในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) จากนั้นนำเส้นใยที่ได้ไปเผา (calcination) เพื่อให้เปลี่ยนเป็นเส้นใยนาโนคาร์บอนและคาร์บอนคอมโพสิตซึ่งประกอบด้วยสามขั้นตอนคือ การสเตบิไลเซชัน (stabilization) การคาร์บอไนเซชัน (carbonization) และแอคติเวชัน (activation) สารตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกนำไปตรวจสอบสมบัติทางสัณฐานวิทยา เสถียรภาพทางความร้อน หมู่ฟังก์ชันทางเคมีเชิงพื้นผิว โครงสร้างเชิงผลึก สมบัติความพรุนและสถานะทางเคมีโดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อน (TGA) ฟูเรียร์อินฟาเรด (FTIR) การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) สมบัติเชิงไฟฟ้าเคมีของขั้วไฟฟ้าที่เตรียมจากวัสดุคอมโพสิตที่ประดิษฐ์ขึ้น ถูกศึกษาโดยสามวิธีคือ โวลแทมเมตตรี (CV) การประจุที่กระแสคงที่ (GCD) และอิเล็กโทรเคมิคัลอิมพีแดนซ์สเปกโทรสโกปี (EIS)

เส้นใยนาโนพอลิเมอร์คอมโพสิตที่เตรียมได้มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ย 265±643 นาโนเมตรและลดลงประมาณร้อยละ 25 หลังจากเผาเปลี่ยนเป็นคาร์บอน จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อนและรามานสเปกโทรสโคปีพบว่าเส้นใยนาโนคาร์บอนส่วนใหญ่จะประกอบด้วยคาร์บอนอสัณฐานประมาณร้อยละ 80 รวมอยู่กับอีกร้อยละ 20 ของอนุภาคนาโนของสารโลหะที่เสริมเข้าไป ในส่วนการวัดการดูดซับก๊าซไนโตรเจนพบว่า AgO_x- MnO_x/CNF มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุดที่ 812 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งมีค่าเป็นสองเท่าของเส้นใยนาโนคาร์บอนบริสุทธิ์

อันเนื่องมาจากรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมากที่มีขนาดเฉลี่ย 0.6-0.9 นาโนเมตร มีปริมาตรสูงถึง 0.36 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม

การศึกษาสมบัติเชิงเคมีไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าที่ประดิษฐ์จากตัวอย่างที่ได้เตรียมขึ้นพบว่ามีรูปแบบการเก็บประจุสามรูปแบบ รูปแบบแรกคือการเก็บแบบประจุไฟฟ้าสองชั้น (EDLC) โดยสังเกตจากความคล้ายสี่เหลี่ยมของกราฟโวลแทมเมตรีซึ่งพบในวัสดุ CNF Ni/CNF และ Ag/CNF และมีค่าการประจุ ที่ประมาณ 63-130 ฟารัดต่อกรัม ตามลำดับ ส่วนรูปแบบที่สองซึ่งพบในขั้วไฟฟ้า MnO_x/CNF มีเฉพาะค่าการประจุแฝง (pseudocapacitance) จากปฏิกิริยาเคมีของแมงกานีสออกไซด์ที่เสริมเข้าไป มีค่าประมาณ 38 ฟารัดต่อกรัม รูปแบบที่สามสังเกตได้ทั้งใน Ni-NiO/CNF และ AgO_x-MnO_x/CNF คือการร่วมกันระหว่างแบบประจุไฟฟ้าสองชั้นอันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและการประจุแฝงของอนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ ส่งผลให้มีค่าความจุรวมสูงสุดที่ 94-204 ฟารัดต่อกรัม ยิ่งไปกว่านั้นการเสริมเข้าไปของอนุภาคโลหะนาโนได้ส่งผลต่อค่าความต้านทานภายใน (ESR) ของตัววัสดุคอมโพสิตอย่างมีนัยสำคัญ ทำให้ได้ค่าความต้านทานอยู่ระหว่าง 237-627 มิลลิโอห์ม สมบัติที่น่าสนใจอีกประการคือวัสดุที่ประดิษฐ์ขึ้นสามารถรักษาความสามารถของการคายประจุได้สูงกว่าร้อยละ 80 หลังการทดสอบประจุซ้ำอย่างน้อย 1000 รอบ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาฟิสิกส์ ลายมือชื่อนักศึกษา_____

ปีการศึกษา 2559 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา_____

TANAYT SINPRACHIM : FABRICATION, STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ELECTROSPUN METAL-METAL OXIDE/CARBON COMPOSITE NANOFIBERS. THESIS ADVISOR : PROF. SANTI MAENSIRI, D.Phil. 236 PP.

CARBON NANOFIBERS/ELECTROSPINNING/MANGANESE OXIDE /SILVER/ELECTROCHEMICAL/SUPERCAPACITOR

In this study, carbon-based bare and composite nanofibers (i.e., pure CNF, NiO_x/CNF, AgO_x/CNF, MnO_x/CNF, and AgO_x-MnO_x/CNF) were fabricated by electrospinning of 10 wt.% polyacrylonitrile-based (PAN) in DMF and 20 wt.% metal precursors comparing to PAN. The as-spuns were subsequently calcined to obtain as composited CNF using tree steps of stabilization, carbonization and activation. The morphology, thermal stability, surface functional chemistry, microstructures, crystallinity, chemical state, and porosity of the samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), X-ray absorption spectroscopy (XAS) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) techniques. The electrochemical properties of the samples were studied by using cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

The as-spun nanofibers have average diameter sizes between 265-643 nm and ~25% of these sizes were reduced after calcination. TGA and Raman spectroscopy revealed that the most samples consisted of matrix amorphous carbon of around 80% composited with the nanometal reinforcement of around 20%. The measurement of N_2

isotherm of the samples revealed the highest surface area of 812 $m^2 g^{-1}$ for AgO_x-MnO_x/CNF almost two times greater than that the value of bare CNF. This high value was due to the plentiful micropores average sizes of 0.6-0.9 nm yielding the high volume of 0.36 $cm^3 g^{-1}$ in the AgO_x-MnO_x/CNF.

The studying of electrochemical properties of the prepared samples revealed that the energy storage mechanism of the electrodes can be divided into tree features. Firstly, the bare CNF, Ni/CNF and Ag/CNF presented likely rectangular CV of EDLC behavior with the capacitances of 63-130 F g^{-1}. Secondly, the MnO/CNF electrode displayed mainly pseudocapacitive behavior from the redox reaction of manganese reinforcement with the capacitance of 38 F g^{-1}. Thirdly, both the Ni-NiO/CNF and AgO_x-MnO_x/CNF electrodes stored the charge by a combination of both EDLC forming on high surface area of carbon matrix together and the pseudocapacitive process of metal and/or metal oxides composited in each electrode, showing the high specific capacitance of 94-204 F g^{-1}. Moreover, the internal DC resistances (ESR) of each composite were significant changed by adding of nanometal reinforcement resulting in the resistance value of ~273-627 mΩ. Furthermore, most the electrodes showed the imposing cycling capacity retention more than 80% at 1000 cycles.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Physics Student's Signature_____

Academic Year 2016 Advisor's Signature_____