

ทองสุข สิชชุมแสง : การสังเคราะห์ การศึกษาลักษณะเฉพาะและสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของ  
โครงสร้างนาโนกลุ่มนิกเกิลไฮดรอกไซด์ (SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND  
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF Ni(OH)<sub>2</sub>-BASED NANOSTRUCTURES)  
อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.สันติ แม่นศิริ, 247 หน้า

นิกเกิลไฮดรอกไซด์/วิธีไฮโดรเทอร์มอล/สมบัติทางไฟฟ้าเคมี/ค่าความจุเทียบ/ชั้นแพร่แก๊ส

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโน  $M_xNi_{1-x}(OH)_2$  ( $M = Mg, Mn, Cu, Zn, Bi$ ) ที่  $x = 0.00, 0.05, 0.10$  และ  $0.15$  ด้วยกระบวนการทางไฮโดรเทอร์มอล และได้ทำการศึกษาโครงสร้างผลึกและสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุ โครงสร้างนาโนที่สังเคราะห์ได้เหล่านี้ด้วยวิธีที่หลากหลาย ศึกษาลักษณะ โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ร่วมด้วยวิธี Rietveld refinement ศึกษาลักษณะ โครงสร้างทางจุลภาคและลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและสถานะประจุด้วยเทคนิคโฟโตอิเล็กตรอน (XPS) และเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (XAS) พื้นที่ผิวจำเพาะและความเป็นรูพรุนที่เกี่ยวข้องกับความสามารถในการกักเก็บประจุถูกวัดค่าด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊ส สำหรับการศึกษาศักยภาพไฟฟ้าเคมีถูกดำเนินการด้วยสามวิธีคือ โวลแทมเมตรี (CV) การชาร์จและดิชาร์จโดยใช้กระแสคงที่ (GCD) และอิมพีแดนซ์เชิงไฟฟ้าเคมี (EIS)

ผลจากการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่าการแทนที่ของไอออน  $Mg^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$  และ  $Bi^{3+}$  ในตำแหน่งไอออนของ  $Ni^{2+}$  ส่งผลต่อโครงสร้างผลึก ซึ่งถูกยืนยันผลด้วยการวิเคราะห์แบบ Rietveld refinement เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของค่าแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรยูนิตเซลล์ การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยภาพถ่าย TEM แสดงให้เห็นถึงลักษณะทางสัณฐานวิทยาและขนาดของอนุภาคที่แตกต่างกันของรูปร่างเฮกซะ โกนอลและบาร์ ซึ่งลักษณะที่แตกต่างกันนี้ขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของสารเจือที่ถูกแทนที่ในตำแหน่งของ  $Ni^{2+}$  ผลจากการวัดค่าพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สด้วยวิธี BET พบว่า พื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 26-53 ตารางเมตรต่อกรัม โดยการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวจำเพาะเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรในอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่า นอกจากนี้ การวิเคราะห์การกระจายตัวของรูพรุนด้วยวิธี BJH แสดงโครงสร้างแบบเมโซพอร์ัส (mesoporous) และไมโครพอร์ัส (microporous) ในสารตัวอย่างกลุ่มนิกเกิลไฮดรอกไซด์ สำหรับการศึกษาศักยภาพไฟฟ้าเคมี โครงสร้างแบบไมโครพอร์ัสช่วยปรับปรุงค่าประสิทธิภาพความสามารถในการคายประจุ (cyclic stability) ซึ่งอาจเป็นผลมาจาก

ไอออนของอิเล็กโทรไลต์ถูกกัก (electrolyte ions confinement) อยู่ในวัสดุ นอกจากนี้ผลจากการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิค CV พบว่าสารตัวอย่างกลุ่มนิกเกิลไฮดรอกไซด์กักเก็บประจุด้วยกระบวนการแทรกเข้าและแทรกออก (intercalation/deintercalation) ของไอออนของอิเล็กโทรไลต์ สารกลุ่มนิกเกิลไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการเจือด้วย  $Mn^{2+}$   $Cu^{2+}$   $Zn^{2+}$  และ  $Bi^{3+}$  ด้วยปริมาณจำเพาะค่าหนึ่ง แสดงให้เห็นถึงการปรับปรุงค่าการกักเก็บประจุไฟฟ้าเคมีจำเพาะ ซึ่งค่าการกักเก็บประจุไฟฟ้าเคมีจำเพาะที่สูง ไม่สามารถอธิบายด้วยการเพิ่มขึ้นของระยะห่างระหว่างระนาบได้อย่างชัดเจน จากผลการทดลอง พบว่ามีสองแนวทางที่สามารถเพิ่มค่าการกักเก็บประจุไฟฟ้าเคมีจำเพาะของสารกลุ่มนิกเกิลไฮดรอกไซด์ คือ (i) การลดลงของขนาดอนุภาคเพื่อเพิ่มพื้นที่ในการทำปฏิกิริยา (ii) การลดลงของค่าความต้านทานการแลกเปลี่ยนประจุเพื่อส่งเสริมการเคลื่อนที่ของไอออนของอิเล็กโทรไลต์ที่เร็วขึ้น นอกจากนี้ กระบวนการกักเก็บประจุแบบคาปาซิทีฟ (capacitive) ที่โดดเด่นส่งผลให้เกิดการปรับปรุงค่าประสิทธิภาพความสามารถในการอัดและคายประจุ (cyclic stability) ในสารกลุ่มนิกเกิลไฮดรอกไซด์ ดังนั้น ข้ออิเล็กโทรดที่ประดิษฐ์ขึ้นมีแนวโน้มในการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวด



มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาฟิสิกส์  
ปีการศึกษา 2561

ลายมือชื่อนักศึกษา ทอวศย์ สิริอมงคล  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศ.ดร.อ.อ.

THONGSUK SICHUMSAENG : SYNTHESIS, CHARACTERIZATION,  
AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF Ni(OH)<sub>2</sub>-BASED  
NANOSTRUCTURES. THESIS ADVISOR : PROF. SANTI MAENSIRI,  
D.Phil. 247 PP.

NICKEL HYDROXIDE/HYDROTHERMAL METHOD/ELECTROCHEMICAL  
PROPERTIES/PSEUDOCAPACITANCE/GAS DIFFUSION LAYER

In this research, M<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> (M = Mg, Mn, Cu, Zn, Bi) nanostructures with x = 0.00, 0.05, 0.10, and 0.15 were synthesized by a hydrothermal method. The crystal structure and electrochemical properties of the materials were studied by using several techniques. X-ray diffraction (XRD) technique including a Rietveld refinement was used for the structural analysis. The microstructure and morphology were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) techniques. The chemical compositions and oxidation states were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray absorption spectroscopy (XANES) techniques. The specific surface area and their porosity which relate to the electrochemical performance were evaluated by gas adsorption technique. For the electrochemical studies, cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge discharge (GCD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were carried out.

The XRD results demonstrated that the substitutions of Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, and Bi<sup>3+</sup> ions in Ni<sup>2+</sup> sites had influences on the structure which were confirmed by the Rietveld refinement due to the change of lattice parameters and unit cell volume. TEM images revealed the difference in morphologies and sizes of hexagonal and bar-like

shapes, depending on types and contents of the dopants that were substituted in  $\text{Ni}^{2+}$  sites. The specific surface area of the materials obtained from Brunauer-Emmett-Teller (BET) method was found to be in the range of 26-53  $\text{m}^2/\text{g}$ . The higher specific surface area was due to the increase of surface-to-volume ratio in the smaller particle size. Furthermore, pore size distributions from Barrett-Joyner-Halendar (BJH) method presented the mesoporous and microporous structures in the samples. For the electrochemical studies, the microporous structure improved the cyclic stability. This is possibly due to the electrolyte ions confinement in the materials. In addition to the electrochemical studies, the CV analysis revealed the intercalation/deintercalation charge storage mechanism in all samples. The Mn, Cu, Zn, and Bi-doped  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  with the specific amount showed the improved specific capacitance value. The higher value could not clearly explain by the increased of the interlayer distance. Based on the experimental results, there are two approaches to enhance the specific capacitance values of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -based materials. (i) reducing the particle size providing the large active area. (ii) lowering the charge transfer resistance promoting the faster electrolyte ions transportation. In addition, the dominant capacitive charge storage mechanism resulted in the improved cyclic stability of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -based materials. Therefore, the  $\text{M}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$  electrodes are promising candidate for electrochemical capacitor applications.

School of Physics

Academic Year 2019

Student's Signature Thongsuk Sichumsaeng

Advisor's Signature 