



รายงานการวิจัย

วัสดุอัจฉริยะ (smart materials) สำหรับพลังงานทดแทนในอนาคต
(Smart Materials for Renewable Energy in the Future)



ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

วัสดุอัจฉริยะ (smart materials) สำหรับพลังงานทดแทนในอนาคต
(Smart Materials for Renewable Energy in the Future)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ศ. ดร.สันติ แม่นศิริ

สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

ผู้ร่วมวิจัย

ผศ. ดร.ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์

สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

รศ. ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์

ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2561

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

เมษายน 2563

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561 ซึ่งงานวิจัยฉบับนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อการพัฒนาตัวเก็บประจุยิ่งยวดให้มีความสามารถในการกักเก็บพลังงานได้มากขึ้นและมีประสิทธิภาพสูงขึ้น โดยเพิ่มคุณสมบัติด้านพื้นที่รูพรุนวัสดุคาร์บอนที่ใช้ในการเก็บประจุให้มีปริมาณสูงขึ้น ร่วมกับการเพิ่มสารเติมแต่งโลหะออกไซด์บางชนิดเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติการอัดประจุพลังงานไฟฟ้า เป็นต้น ซึ่งจากการศึกษาพบว่าถ่านคาร์บอนที่จากวัสดุชีวมวลภายในประเทศไทย, เส้นใยนาโนคาร์บอน, กราฟีนออกไซด์ มีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการใช้ในการผลิตตัวเก็บประจุยิ่งยวด เพื่อนำไปสู่การลดต้นทุนการผลิตและต้นทุนต่อหน่วยความสามารถกักเก็บพลังงาน (Levelized Cost of Energy : LCOE) ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดลง ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งในการขับเคลื่อนการผลิตและการประยุกต์ใช้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดในประเทศอย่างเป็นรูปธรรม และผลักดันนโยบายยานยนต์ไฟฟ้าและการจัดตั้งสถานีอัดประจุ นำไปสู่ความมั่นคง มั่งคั่ง และยั่งยืน ด้านพลังงานของประเทศ

คณะผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณ สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) โดยการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2561

บทคัดย่อภาษาไทย

พลังงานส่วนใหญ่ที่มนุษย์ใช้ในปัจจุบันได้จากการเผาไหม้เชื้อเพลิงต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นถ่านหิน น้ำมัน แก๊ส สารชีวมวล ฯลฯ ซึ่งเป็นทรัพยากรที่สร้างโดยธรรมชาติ เชื้อเพลิงเหล่านี้ย่อมหมดสิ้นไปในไม่ช้า โลกจะต้องเผชิญกับภาวะวิกฤตในด้านพลังงานไม่เพียงพอ ในปัจจุบันงานวิจัยด้านวัสดุและวิศวกรรมจะมุ่งเน้นวิจัยเกี่ยวกับวัสดุที่มีโครงสร้าง คุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับนำไปประยุกต์ในงานด้านต่าง ๆ เช่น ด้านความร้อน พลังงาน อุปกรณ์ตรวจวัดสิ่งแวดล้อม และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ และวัสดุที่นำมาใช้ในการสร้างอุปกรณ์เหล่านี้จำเป็นต้องคำนึงถึง ต้นทุนในการผลิตและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมด้วย โดยชุดโครงการวิจัยนี้สนใจที่จะทำการศึกษา smart materials สำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อนุรักษ์พลังงานในอนาคตซึ่งประกอบด้วย 1) ศึกษาวัสดุที่ใช้ในก่อสร้าง อุปกรณ์อนุรักษ์พลังงาน โดยการพัฒนาคอนกรีตบล็อกทนความร้อน เพื่อผลิตไฟฟ้าจากความร้อนจากการเผาถ่านอัดแท่งชีวมวล แล้วนำคอนกรีตบล็อกผลิตไฟฟ้าที่ได้มาสร้างเป็นต้นแบบตัวกำเนิดไฟฟ้าจากแหล่งความร้อนแบบการเผาด้วยการประกอบขึ้นเป็นต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนจากการเผาถ่านอัดแท่งชีวมวล 2) ศึกษาวัสดุสำหรับใช้ผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพสูง กลุ่มวัสดุที่สนใจ เช่น สารประกอบคาร์บอน กลุ่มโลหะออกไซด์ กลุ่มโลหะแฮโลจีไนด์ สารประกอบผลึกนาโนซิลิคอนคอต โลหะผสมนิเกิล และ กลุ่มซิงค์ออกไซด์ 3) วัสดุที่ใช้ในการสร้างอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน โดยจะทำการศึกษากระบวนการเตรียมและประดิษฐ์วัสดุอัจฉริยะในกลุ่มของวัสดุคาร์บอน โลหะออกไซด์ และสารประกอบคอมโพสิต พร้อมทั้งศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติจำเพาะด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ทั้งขั้นพื้นฐานและขั้นสูง เพื่อนำวัสดุที่ได้จากการสังเคราะห์ไปศึกษาสมบัติทางการเก็บสะสมพลังงาน สำหรับนำไปนำไปประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์ต้นแบบ

Keywords (ไทย): วัสดุฉลาด, อุปกรณ์อนุรักษ์พลังงาน, คอนกรีตบล็อกทนความร้อน, เซลล์แสงอาทิตย์, อุปกรณ์กักเก็บพลังงาน

Abstract

Most of the energy used currently is derived from burning fuels such as coal, gas, fossil fuel, and biomass. These natural resources are rapidly depleting. To avoid a potential energy crisis, there is materials science and engineering research that studies specifically on materials structure and properties. These are suitable for various kinds of applications i.e., heat resistance, energy, environmental sensor devices, and electronic devices. The materials utilized for these applications have to be low-cost and environmentally friendly. The main objective of this project is to study smart materials for future energy conserving devices. There are three subprojects as follows: The first subproject is to study materials used for producing energy conserving devices. To fabricate such a device, the heat resistant concrete blocks are developed. These blocks can produce electricity from heat radiated out of burning the biomass for compressed charcoal. Then, the electric generator prototype in the form of a small tunnel was built. The second subproject is to study materials for producing high performance solar cells. The materials used include carbon-based materials, metal oxides, metal chalcogenides, silicon dot nanocrystal compound, nickel compound metals, and zinc oxides. And the last subproject is to study energy storage materials for manufacturing energy storage devices. We studied the materials preparation process and fabricated the smart materials such as carbonaceous materials, metal oxides, and composited materials. The structure and basic characterizations are analyzed by typical and advanced techniques. Then the energy storage properties were carried out.

Keywords (English): Smart materials, energy conserving devices, heat-resisted concrete blocks, solar cell, energy storage devices

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ.....	ก
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ข
Abstract.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญภาพ.....	ช
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	1
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	1
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย.....	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 โครงการที่ 1 วัสดุก่อสร้างฉลาดสำหรับการอนุรักษ์พลังงาน.....	3
2.2 โครงการที่ 2 การพัฒนาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพโดยใช้วัสดุชั้นสูง.....	8
2.3 โครงการที่ 3 การประดิษฐ์และศึกษาสมบัติเฉพาะของวัสดุอัจฉริยะเพื่อประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงาน ประสิทธิภาพสูง.....	12
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	19
3.1 โครงการย่อยที่ 1 วัสดุก่อสร้างฉลาดสำหรับการอนุรักษ์พลังงาน.....	19
3.2 โครงการย่อยที่ 2 การพัฒนาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพโดยใช้วัสดุชั้นสูง.....	26
3.3 โครงการย่อยที่ 3 การประดิษฐ์และศึกษาสมบัติเฉพาะของวัสดุอัจฉริยะเพื่อประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงาน ประสิทธิภาพสูง.....	27
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	29
4.1 โครงการย่อยที่ 1 วัสดุก่อสร้างฉลาดสำหรับการอนุรักษ์พลังงาน.....	29
4.2 โครงการย่อยที่ 2 การพัฒนาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพโดยใช้วัสดุชั้นสูง.....	40

4.3 โครงการย่อยที่ 3 การประดิษฐ์และศึกษาสมบัติเฉพาะของวัสดุอัจฉริยะเพื่อประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงาน ประสิทธิภาพสูง.....	46
บทที่ 5 อภิปรายผล สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ	73
5.1 อภิปรายผลการวิจัย	73
5.1.1 โครงการย่อยที่ 1 วัสดุก่อสร้างฉลาดสำหรับการอนุรักษ์พลังงาน	73
5.1.2 โครงการย่อยที่ 2 การพัฒนาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพโดยใช้วัสดุขั้นสูง.....	73
5.1.3 โครงการย่อยที่ 3 การประดิษฐ์และศึกษาสมบัติเฉพาะของวัสดุอัจฉริยะเพื่อประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงาน ประสิทธิภาพสูง.....	74
5.2 สรุปผลการทดลอง.....	75
5.2.1 โครงการย่อยที่ 1 วัสดุก่อสร้างฉลาดสำหรับการอนุรักษ์พลังงาน	75
5.2.2 โครงการย่อยที่ 2 การพัฒนาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพโดยใช้วัสดุขั้นสูง.....	75
5.2.3 โครงการย่อยที่ 3 การประดิษฐ์และศึกษาสมบัติเฉพาะของวัสดุอัจฉริยะเพื่อประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงาน ประสิทธิภาพสูง.....	75
5.3 ข้อเสนอแนะ	76
5.3.1 วัสดุก่อสร้างฉลาดสำหรับการอนุรักษ์พลังงาน.....	76
5.3.2 การพัฒนาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพโดยใช้วัสดุขั้นสูง.....	76
บรรณานุกรม	77
ภาคผนวก.....	80
ภาคผนวก ก	81
ภาคผนวก ข	91
ภาคผนวก ค	104
ภาคผนวก ง.....	117
ภาคผนวก จ.....	126
ประวัติผู้วิจัย.....	136

สารบัญตาราง

ตาราง 1 แสดงผลดักจับพารามิเตอร์และขนาดอนุภาคของ $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75,$ and 1.0).....	48
ตาราง 2 สรุปสถานะวาลเลนซ์ของอะตอมกลางในแกนดูคกลินรังสีของอนุภาคนาโนกลุ่ม $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75,$ and 1.0) รวมทั้งโลหะและและสารประกอบมาตรฐาน	51
ตาราง 3 พารามิเตอร์ของอนุภาคนาโนกลุ่ม $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75,$ และ 1.0) ที่ได้จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงพื้นผิวด้วยเทคนิค BET.....	53
ตาราง 4 แสดงค่าความจุไฟฟ้าของกลุ่มอนุภาคนาโน $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75,$ and 1.0) ที่อัตราการให้แรงดันไฟฟ้า 2, 5, 10, 20, 50, 100 และ 200 mV/s.....	57
ตาราง 5 แสดงค่าความจุไฟฟ้าที่ค่าความหนาแน่นไฟฟ้าที่ 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 และ 5.0 A/g ของสารอนุภาคนาโนกลุ่ม $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ และ 1.0).....	59
ตาราง 6 ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของอนุภาคนาโนกลุ่ม $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75,$ และ 1.0) สำหรับใช้เป็นวัสดุในการทำขั้ว	62

สารบัญญภาพ

รูปที่ 1 ความร้อนจากท่อไอเสียรถยนต์ และ ในอุตสาหกรรมเตาไฟฟ้า..... 3

รูปที่ 2 เทอร์โมอิเล็กทริกกำเนิดไฟฟ้า ประดิษฐ์เป็นเตาเผาผลิตพลังงานไฟฟ้าจากเชื้อเพลิงชีวมวล 4

รูปที่ 3 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในยานสำรวจดาวอังคาร 4

รูปที่ 4 เทอร์โมอิเล็กทริกผันไฟฟ้าจากน้ำพุร้อน..... 5

รูปที่ 5 เทอร์โมอิเล็กทริกมาประยุกต์ผันไฟฟ้าจากความร้อนจากการรวมแสงแดด..... 5

รูปที่ 6 เทอร์โมอิเล็กทริกผันไฟฟ้าจากความร้อนท่อไอเสีย 6

รูปที่ 7 เทอร์โมอิเล็กทริกผันไฟฟ้าจากจากท่อน้ำร้อนและท่อน้ำเย็นเหลือทิ้ง..... 6

รูปที่ 8 โมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริกใช้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก 2 ชนิด มาประกอบกันชนิด n-type และชนิด p-type..... 7

รูปที่ 9 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบชนิดเดี่ยว n-type ประกอบจากวัสดุ Mg_2Si [4]..... 7

รูปที่ 10 สเต็ปक्रमแสงอาทิตย์ที่ยังทั่วโลก 9

รูปที่ 11 เปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงระหว่างฟิล์มบางผลึกนาโนซิลิคอนดอตและแผ่นผลึกซิลิคอน 9

รูปที่ 12 เปรียบเทียบค่าประสิทธิภาพเชิงควอนตัมระหว่างเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็น และเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิคอนรอยต่อเฮเทอโรด้วยฟิล์มบางนาโนผลึกทรกกลม $ZnO:Bi$ 10

รูปที่ 13 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิคอนรอยต่อเฮเทอโรด้วยฟิล์มบางนาโนผลึกทรกกลม $ZnO:Bi$ 10

รูปที่ 14 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ซิลิโคน (เซลล์อ้างอิง) และ เซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ซิลิโคนมอนโคยด์ (adamantane และ tetramantane) ซึ่งมีประสิทธิภาพได้สูงกว่าถึง 25% โดยมีต้นทุนที่ต่ำกว่า..... 11

รูปที่ 15 แสดงแผนผังการแบ่งแยกชนิดของตัวเก็บประจุยิ่งยวด..... 14

รูปที่ 16 ทฤษฎีการเก็บประจุแบบ Double layer ของวัสดุคาร์บอน 15

รูปที่ 17 แสดงภาพถ่าย TEM รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนและสมบัติไฟฟ้าเคมีของวัสดุคอมโพสิทระหว่าง grapheme oxide และ $MnFe_2O_4$ 18

รูปที่ 18 แสดงแผนผังการพัฒนาคอนกรีตอิฐมวลเบาและคอนกรีตบล็อกผลิตไฟฟ้าสำหรับสร้างต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้า..... 19

รูปที่ 19 แสดงแผนผังกระบวนการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก 20

รูปที่ 20 การสังเคราะห์ *Calcium carbonate* ($CaCO_3$) และสาร *Manganese dioxide* (MnO_2) 20

รูปที่ 21 การ *ball mill* และ การอบสารด้วยเตาไฟฟ้า 21

รูปที่ 22 การอัดขึ้นรูปโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ด้วยเครื่องอัดโมดูลอัด โนมัติ 22

รูปที่ 23 การเผาขึ้นรูปแท่งโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก 22

รูปที่ 24 การประกอบแท่งเทอร์โมอิเล็กทริกเข้ากับแผ่นขั้วไฟฟ้า 23

รูปที่ 25 การทดสอบไฟฟ้าเบื้องต้นและขึ้นรูปคอนกรีตบล็อกทนความร้อนพร้อมฝังโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก 23

รูปที่ 26 การออกแบบระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน..... 24

รูปที่ 27 โครงสร้างระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน..... 24

รูปที่ 28 การทดสอบเผาถ่านอัดแท่งชีวมวลกับระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนที่สร้างขึ้นจริง 25

รูปที่ 29 การหุ้มฉนวนระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน 25

รูปที่ 30 ต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนที่สร้างจริง 26

รูปที่ 31 แสดงวัสดุ $CaMnO_3$ ที่สังเคราะห์ขึ้น 26

รูปที่ 32 แสดงแผนผังการพัฒนาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพโดยใช้วัสดุชั้นสูงเพื่อสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้งานได้จริง	27
รูปที่ 33 Seebeck Coefficient ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของสาร CaMnO_3	29
รูปที่ 34 Resistivity ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของสาร CaMnO_3	29
รูปที่ 35 Power factor วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของสาร CaMnO_3	30
รูปที่ 36 การติดตั้งทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเบื้องต้นของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก.....	30
รูปที่ 37 ผลต่างอุณหภูมิของคอนกรีตที่ได้หล่อขึ้นเองตามช่วงเวลา.....	31
รูปที่ 38 การเปรียบเทียบผลต่างอุณหภูมิแต่ละการทดลอง	31
รูปที่ 39 ศักย์ไฟฟ้าที่ได้ตามผลต่างอุณหภูมิแต่ละการทดลอง.....	32
รูปที่ 40 ความต้านทานไฟฟ้าที่ได้ต่างอุณหภูมิแต่ละการทดลอง.....	32
รูปที่ 41 กระแสไฟฟ้าที่ได้ตามต่างอุณหภูมิแต่ละการทดลอง.....	33
รูปที่ 42 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล โดยการอัดด้วยเครื่องอัด โมดูลอัตโนมัติที่อุณหภูมิห้อง	33
รูปที่ 43 นำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลเข้าเตาเผาไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ 1050°C	34
รูปที่ 44 การต่อขั้ววัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลเข้ากับขั้วสแตนเลส.....	34
รูปที่ 45 หุ้มด้วยพลาสติกป้องกันน้ำเตรียมแบบหล่อคอนกรีต.....	35
รูปที่ 46 คอนกรีตทนไฟชนิดที่เป็นฉนวนกันความร้อน	35
รูปที่ 47 ทดสอบกับเตาความร้อนด้วยโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก 56 โมดูลต่อกันแบบอนุกรมกันต่อ LED สว่างได้.....	36
รูปที่ 48 ดิจิตอลมัลติมิเตอร์ และ โน้ตบุ๊ค.....	37
รูปที่ 49 Thermocouple Type K.....	37
รูปที่ 50 Thermal Imaging Camera	37
รูปที่ 51 ถ่านไม้อัดแท่งและเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน	38
รูปที่ 52 จุดเชื่อมต่อถ่านอัดแท่งต้นแบบเตาอุโมงค์.....	38
รูปที่ 53 การติดตั้งอุปกรณ์เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน	39
รูปที่ 54 ความสัมพันธ์ระหว่าง V และ I กับผลต่างอุณหภูมิของแผงคอนกรีตทนความร้อนผลิตไฟฟ้า.....	40
รูปที่ 55 (ก) โรงรบบแผ่นซิลิกอน (ข) อุปกรณ์บดผงด้วย Milling balls (ข) ผงซิลิกอนที่ได้จากการบด.....	41
รูปที่ 56 (ก) การพบนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาคที่วัดจากเครื่อง Particle Size Analysis และ (ข) รูปแบบสเปกตรัม XRD ที่วัดได้ของผงซิลิกอนที่ผลิตได้ที่ระยะเวลาการบดต่างกัน.....	41
รูปที่ 57 (ก) หมึก Si dots ในสาร organic (ข) หมึก Si dots ในสารที่มีส่วนประกอบของโลหะออกไซด์ และ (ค) หมึก Boron (B ink) และหมึก Phosphorus (P ink) มีลักษณะใสเช่นเดียวกัน	42
รูปที่ 58 พื้นผิวฟิล์ม Si dots หนาแน่นสูง (ก) ในเงื่อนไขอบฟิล์มที่ 100°C (ข) ในเงื่อนไขอบฟิล์มที่ 600°C	42
รูปที่ 59 ความสัมพันธ์การลดลงของ % at. P ในฟิล์ม Si dots หนาแน่นสูง ในเงื่อนไขของอุณหภูมิการอบฟิล์มที่เพิ่มขึ้น.....	43
รูปที่ 60 สเปกตรัมสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของฟิล์ม Si dots ใน ZnO:Bi ในเงื่อนไขต่าง ๆ สเปกตรัมสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของฟิล์ม Si dots ใน ZnO:Bi ในเงื่อนไขต่าง ๆ	43
รูปที่ 61 <i>J-V curve</i> ของฟิล์มบาง Si dots ภายใต้แสงและมีด	44
รูปที่ 62 ค่ากระแสโฟโตของของฟิล์มบาง Si dots ในเงื่อนไขต่าง ๆ.....	44

รูปที่ 63 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ Si dots ดันแบบสำหรับแนวทางศึกษาพัฒนาในเบื้องต้น.....	45
รูปที่ 64 กราฟ J-V ของเซลล์แสงอาทิตย์ Si dots	45
รูปที่ 65 แสดงขั้นตอนในการเตรียมอนุภาคนาโน $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล.....	46
รูปที่ 66 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ XRD ของอนุภาคนาโน $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ และ 1.0) และข้อมูลมาตรฐานของ $NiFe_2O_4$ (JCPDS No.74-2081) และ $MgFe_2O_4$ (JCPDS No.71-1232)	48
รูปที่ 67 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของอนุภาคนาโนกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ และ 1.0).....	49
รูปที่ 68 แสดงภาพถ่าย TEM กราฟการกระจายตัวขนาดอนุภาค และรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (selected area electron diffraction patterns) ของอนุภาคนาโนของกลุ่มสาร $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ที่ (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.50$, (d) $x = 0.75$, และ (e) $x = 1.00$	50
รูปที่ 69 แสดงสเปกตรัม XANES ของอนุภาคนาโนกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1.0) โลหะและสารประกอบมาตรฐาน ที่ (a) Fe K-edge และ (b) Ni K-edge.....	51
รูปที่ 70 (a) ไอโซเทอมการดูดและคายก๊าซ N_2 (b) การกระจายตัวของรูพรุนระดับเมโสของอนุภาคระดับนาโนกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$	53
รูปที่ 71 แสดง CV curve ของอนุภาคนาโนกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, และ 1.00) ที่อัตราการให้แรงดันไฟฟ้า 2 mV/s	54
รูปที่ 72 แสดง CV curve ของอนุภาคนาโนกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ที่ (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.50$, (d) $x = 0.75$ และ (e) $x = 1.00$ ที่อัตราการให้แรงดันไฟฟ้า $2, 5, 10, 20, 50, 100$ และ 200 mV/s	56
รูปที่ 73 แสดงค่าความจุไฟฟ้าของกลุ่มอนุภาคนาโน $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1.00) ที่อัตราการให้แรงดันไฟฟ้า $2, 5, 10, 20, 50, 100$ และ 200 mV/s	57
รูปที่ 74 แสดง Charge-discharge curve ของอนุภาคนาโนกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ที่ (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.50$, (d) $x = 0.75$, และ (e) $x = 1.00$ ที่ค่าความหนาแน่นกระแส $0.5, 1.0, 2.0, 3.0$ และ 5.0 A/g	58
รูปที่ 75 แสดงค่าความจุไฟฟ้าของอนุภาคนาโนกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, และ 1.00) ที่ค่าความหนาแน่นกระแส $0.5, 1.0, 2.0, 3.0$ และ 5.0 A/g	59
รูปที่ 76 แสดงความคงตัวของค่าความจุไฟฟ้าของอนุภาคนาโนกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, และ 1.00) ค่าความหนาแน่นกระแส 3.0 A/g เมื่อผ่านไป 1000 รอบ.....	60
รูปที่ 77 แสดง Nyquist plot ของอนุภาคนาโนกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, และ 1.00)	61
รูปที่ 78 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบออกไซด์ $BiFeO_3$ และคาร์บอนความพรุนสูง (activated carbon: AC)	64
รูปที่ 79 ภาพถ่าย SEM, TEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (SAED) ของสารประกอบ $BiFeO_3$	64
รูปที่ 80 แสดง CV curve ที่อัตราการให้แรงดันไฟฟ้า $2, 5, 10, 20, 50, 100$ และ 200 mV s^{-1} ของสารคอมโพสิต $5, 10, 15, 20$ และ 50% BFO/AC.....	66

รูปที่ 81 แสดง discharge curve ที่อัตราการให้กระแสไฟฟ้า 1, 2, 3, 5, 10, 15 และ 20 A g⁻¹ของสารคอมโพสิต 5, 10, 15, 20 และ 50% BFO/AC.....67

รูปที่ 82 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน MnCo₂O₄ ที่ผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิต่าง.....69

รูปที่ 83 ภาพถ่าย TEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (SAED) ที่ผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิ as-spun (a,b) 700 (c,d) 800 (e,f) และ 900 °C (g,h) 70

รูปที่ 84 สเปกตรัม XANES ที่ขอรับการดูดกลืนพลังงาน Co-K (a) และขอรับการดูดกลืนพลังงาน Mn-K (b) ของสารมาตรฐานและสารตัวอย่างที่ผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ 70

รูปที่ 85 แสดงสเปกตรัม XPS ของสารตัวอย่างที่ผ่านการเคลือบที่อุณหภูมิต่าง ๆ 71

รูปที่ 86 (a) CV curve ที่อัตราการให้แรงดันไฟฟ้า 2 mV s⁻¹ (b) discharge curve ที่อัตราการให้กระแสไฟฟ้า 1 A g⁻¹ และ (c) ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่อัตราการให้กระแสไฟฟ้า 1, 2, 5, 10, 15 และ 20 A g⁻¹..... 72



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

เพื่อตอบสนองนโยบายของรัฐบาลและขับเคลื่อนแผนพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก พ.ศ. 2558 – 2579 ให้ประเทศไทยสามารถพัฒนาพลังงานทดแทนให้เป็นหนึ่งในพลังงานหลักของประเทศ ทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลและการนำเข้าน้ำมัน และเป็นการเสริมสร้างความมั่นคงด้านพลังงานเชื้อเพลิงของประเทศ โครงการวิจัยนี้สนใจที่จะทำการศึกษา smart materials สำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์อนุรักษ์พลังงานในอนาคต ซึ่งประกอบด้วย 1) ศึกษาวัสดุที่ใช้ในก่อสร้างอุปกรณ์อนุรักษ์พลังงาน 2) ศึกษาวัสดุสำหรับใช้ผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ประสิทธิภาพสูง และ 3) วัสดุที่ใช้ในการสร้างอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. พัฒนาคอนกรีตบล็อกทนความร้อนผลิตไฟฟ้าจากความร้อนจากการเผาถ่านอัดแท่งชีวมวล
2. นำคอนกรีตบล็อกผลิตไฟฟ้าจากความร้อนมาสร้างเป็นต้นแบบตัวกำเนิดไฟฟ้าจากแหล่งความร้อนแบบการเผาด้วยการประกอบขึ้นเป็นต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนจากการเผาถ่านอัดแท่งชีวมวล
3. การพัฒนาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพโดยใช้วัสดุชั้นสูง
4. เพื่อสังเคราะห์และพัฒนาวัสดุอัจฉริยะสำหรับประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงานประสิทธิภาพสูง
5. เผยแพร่องค์ความรู้/ผลงานวิจัยของโครงการสู่สาธารณชน
6. เพื่อขยายผลงานวิจัยไปสู่การสร้างและพัฒนาอุปกรณ์ต้นแบบที่สามารถนำมาใช้งานได้จริง

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. สร้างคอนกรีตบล็อกผลิตไฟฟ้าจากความร้อนได้โดยการหล่อคอนกรีตฉนวนทนความร้อนทับฝั่งอุปกรณ์เทอร์โม อิเล็กทริกภายใน
2. สร้างต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนจากการเผาถ่านอัดแท่งชีวมวลได้ โดยใช้คอนกรีตบล็อกผลิตไฟฟ้าจากความร้อนที่ได้
3. การศึกษาและพัฒนาการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์จากวัสดุในกลุ่มสารประกอบคาร์บอน กลุ่มโลหะออกไซด์ กลุ่มโลหะแชนโลจินด์ สารประกอบผลึกนาโนซิลิคอนคอต โลหะผสมนิเกิล และกลุ่มซิงค์ออกไซด์

4. การศึกษากระบวนการเตรียมหรือประดิษฐ์วัสดุอัจฉริยะในกลุ่มของวัสดุคาร์บอน โลหะออกไซด์ เซรามิกออกไซด์ และสารประกอบคอมโพสิต พร้อมทั้งศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติจำเพาะด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ทั้งขั้นพื้นฐานและขั้นสูงเพื่อนำวัสดุที่ได้จากการสังเคราะห์ไปศึกษาสมบัติทางด้านการเก็บสะสมพลังงานสำหรับนำไปประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์ต้นแบบ

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

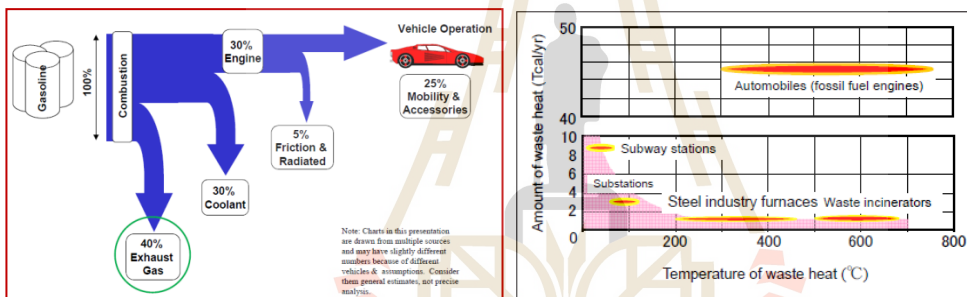
ปี	ผลสำเร็จที่คาดว่าจะได้รับ	ประเภท
2561	วัสดุก่อสร้างฉลาดสำหรับการอนุรักษ์พลังงาน -ต้นแบบคอนกรีตบล็อกทนความร้อนพร้อมฝังโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกข้างในที่ใช้ผลิตไฟฟ้าได้จริง 1 ชุด -ต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน -ร่างบทความวิชาการ	Goal Result
2561	การพัฒนาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพโดยใช้วัสดุขั้นสูง -ต้นแบบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ใช้ผลิตไฟฟ้าได้จริง 1 ชุด -การสร้างสถิติใหม่ในเชิงประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ในแบบสีย้อมไวแสง -ต้นแบบเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิกอนที่ใช้ผลิตไฟฟ้าได้จริง 1 ชุด -เซลล์แสงอาทิตย์มีประสิทธิภาพสูงขึ้น -ต้นแบบตัวเก็บแสงอาทิตย์ที่ใช้ผิวเคลือบดูดซับที่มีโลหะผสมนิเกิลเป็นหลักโดยเทคนิคการพ่นเคลือบด้วยความร้อน -เป็นอุปกรณ์ที่มีราคาถูกสำหรับใช้เปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์มาเป็นความร้อนที่ใช้ประโยชน์ได้จริง -ร่างบทความวิชาการ	Goal Result
2561	การประดิษฐ์และศึกษาสมบัติเฉพาะของวัสดุอัจฉริยะเพื่อประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงานประสิทธิภาพสูง -วัสดุนาโนคอมโพสิตที่มีสมบัติดีต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงาน -เกิดองค์ความรู้ด้านวัสดุสำหรับประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงาน -ร่างบทความวิชาการ	Goal Result

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงการที่ 1 วัสดุก่อสร้างฉลาดสำหรับการอนุรักษ์พลังงาน

ประเทศไทย มีการเผาทำลายเศษวัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตรมากมาย ส่วนใหญ่จะเป็นเศษชีวมวล โดยวัสดุชีวมวลดังกล่าวนี้ มีศักยภาพสูงมากที่จะนำมาใช้เป็นพลังงานสำหรับผลิตไฟฟ้า จากความร้อน เพราะ เศษชีวมวลดังกล่าวสามารถเผาแล้วได้ความร้อนได้มากกว่า 500 °C ขึ้นไป และอื่น ๆ อีกเช่น ท่อไอเสียรถยนต์ [1] ระบบเตาอุตสาหกรรมต่าง [2] ดังรูปที่ 1 บ่อน้ำพุร้อน แสงแดด (สามารถนำความร้อนแสงแดดมาทำน้ำร้อน หรือโฟกัสแสงด้วยกระจกพาราโบลา ได้ความร้อนถึง 400 °C) สำหรับความร้อนที่ได้เปล่านั้นมีศักยภาพสูงมากที่จะนำมาพัฒนาเป็นพลังงานทดแทนเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้



รูปที่ 1 ความร้อนจากท่อไอเสียรถยนต์ และ ในอุตสาหกรรมเตาไฟฟ้า

จากการศึกษาพบว่ามีวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric materials) ที่เป็นวัสดุที่สามารถเปลี่ยนจากความร้อนให้เป็นไฟฟ้าได้เลยโดยตรงทันทีทันใดในตัวเอง ตัวอย่างการนำอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกมาผันเป็นไฟฟ้าเช่น

- 1) ในวารสารนโยบายพลังงาน ฉบับ ม.ค. - มี.ค. 2557 ได้เกริ่นนำถึงการนำเทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริกกำเนิดไฟฟ้า ประดิษฐ์เป็นเตาเผาผลิตพลังงานไฟฟ้าจากเชื้อเพลิงชีวมวล

สำหรับใช้ที่ทุรกันดาร หรือ ที่ไฟฟ้าเข้าไม่ถึง เช่น ในเกาะ ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 เทอร์โมอิเล็กทริกกำเนิดไฟฟ้า ประดิษฐ์เป็นเตาเผาผลิตพลังงานไฟฟ้าจากเชื้อเพลิงชีวมวล

- 2) NASA ได้ติดตั้งวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในยานสำรวจดาวอังคารสำหรับผันไฟฟ้าโดยตรงจาก
ความร้อนนิวเคลียร์ ดังรูปที่ 3 **Error! Reference source not found.**

The low efficiency of thermoelectric semiconductors, however, has limited their application to situations where efficiency and cost are less important than reliability, for example in satellites and rovers exploring planets, like the Curiosity rover sent to Mars a few years ago (see Figure 2).

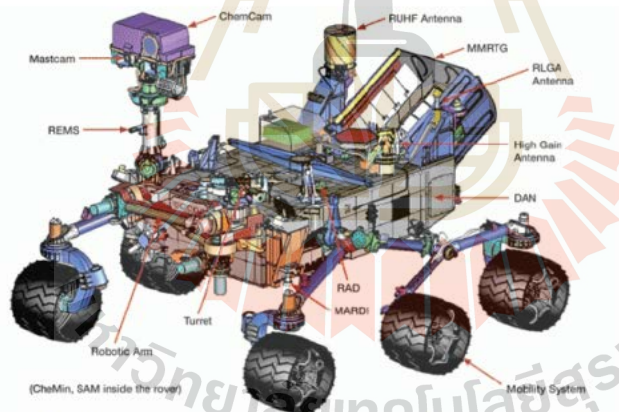


Figure 2. The Curiosity Rover on Mars is powered by a thermoelectric generator (MMRTG)
| Credit: www.jpl.nasa.gov/

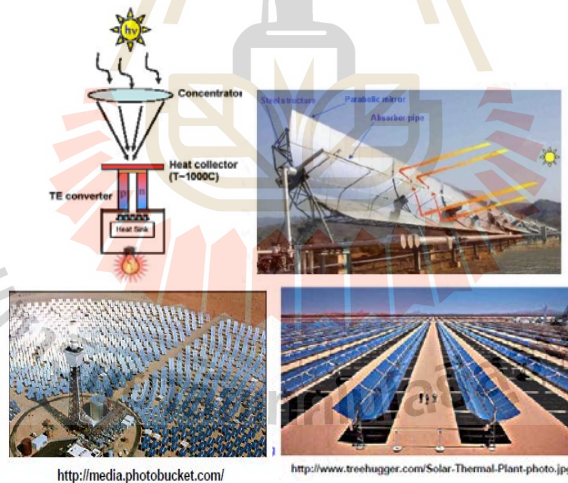
รูปที่ 3 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในยานสำรวจดาวอังคาร

- 3) ในประเทศญี่ปุ่นใช้เทอร์โมอิเล็กทริกผันไฟฟ้าจากน้ำพุร้อนรูปที่ 4



รูปที่ 4 เทอร์โมอิเล็กทริกผันไฟฟ้าจากน้ำพุร้อน

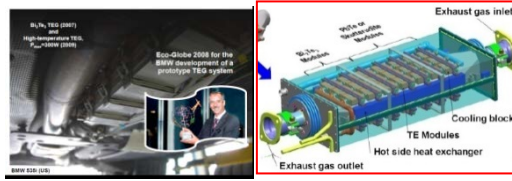
- 4) สามารถนำเทอร์โมอิเล็กทริกมาประยุกต์ผันไฟฟ้าจากความร้อนจากการรวมแสงแดด ดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 เทอร์โมอิเล็กทริกมาประยุกต์ผันไฟฟ้าจากความร้อนจากการรวมแสงแดด

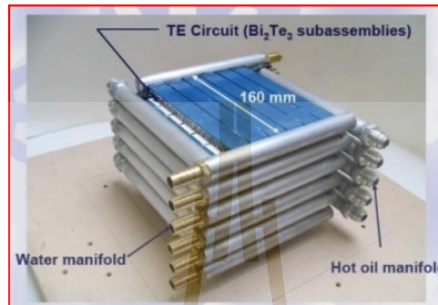
- 5) เทอร์โมอิเล็กทริกผันไฟฟ้าจากความร้อนท่อไอเสีย ดังรูปที่ 6





รูปที่ 6 เทอร์โมอิเล็กทริกผันไฟฟ้าจากความร้อนท่อไอเสีย

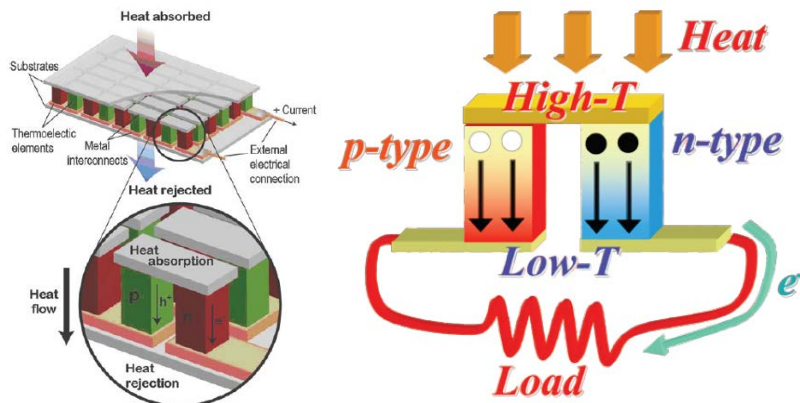
6) เทอร์โมอิเล็กทริกผันไฟฟ้าจากจากท่อน้ำร้อนและท่อน้ำเย็นเหลือทิ้ง รูปที่ 7



รูปที่ 7 เทอร์โมอิเล็กทริกผันไฟฟ้าจากจากท่อน้ำร้อนและท่อน้ำเย็นเหลือทิ้ง

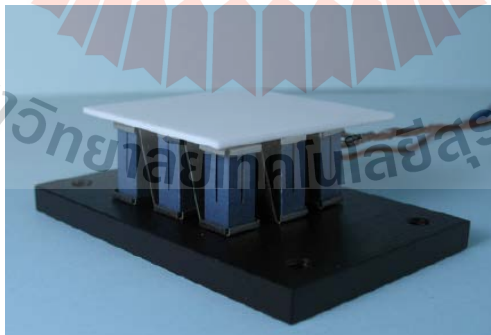
จะเห็นได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก สามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย เช่นประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อเป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนในท่อไอเสียรถยนต์ และผลิตพลังงานไฟฟ้าให้กับดาวเทียมโดยใช้ความร้อนจากปฏิกิริยานิวเคลียร์ ประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกในด้านความเย็น โดยสร้างตู้เย็นขนาดเล็กที่พกพาเคลื่อนที่ได้ โดยใช้พลังงานไฟฟ้าจากการแบตเตอรี่ และใช้สำหรับการระบายความร้อนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกสร้างไฟฟ้าจากความร้อนจากแสงแดดโดยการรวมความร้อนจากแสงแดดไปยังอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก ประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกเป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนในท่อไอเสียรถบรรทุก ประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกเป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าให้กับนาฬิกาโดยอาศัยความร้อนจากผิวหนังของมนุษย์ ประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อเป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนแสงแดดแทนเซลล์แสงอาทิตย์

โดยปกติการสร้างโมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นจะต้องใช้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก 2 ชนิด มาประกอบกันชนิด n-type และชนิด p-type ดัง รูปที่ 8



รูปที่ 8 โมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริกใช้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก 2 ชนิด มาประกอบกันชนิด n-type และชนิด p-type

แต่ในปัจจุบันนั้นการพัฒนาเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลนั้น มีการศึกษาวิจัยพัฒนา เป็น โมดูลที่ใช้สารประกอบเพียงชนิดเดียว อาจเป็น n-type หรือ p-type เพียงอย่างเดียว เช่นในไม่กี่ปีที่ผ่านมา นั้น Nemoto และคณะ[4] ได้ทำการประดิษฐ์โมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริก แบบชนิดเดียว (Uni-type) จากสารประกอบ Mg_2Si ชนิด n-type โดยการประดิษฐ์โมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริกแบบดังกล่าวนี้ จะลดปัญหาการขยายตัวทางความร้อนที่ไม่เท่ากันของ ขาน N และ P และลดปัญหาการหาวัสดุที่มีค่า สภาพนำไฟฟ้าและซีเบค และ สภาพนำความร้อน ที่ไม่เท่ากัน ซึ่งมีผลด้านการลดประสิทธิภาพการผันไฟฟ้าของอุปกรณ์ ดังรูปที่ 9



รูปที่ 9 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบชนิดเดียว n-type ประกอบจากวัสดุ Mg_2Si [4]

ในงานวิจัยนี้จึงสนใจวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนำมาประยุกต์เป็นตัวผลิตไฟฟ้าจากความร้อน การเผาชีวมวลได้ โดยวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์เป็นโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับประกอบเป็นตัวผลิตไฟฟ้าจากความร้อนนั้นจะต้องมีการเลือกวัสดุหรือพัฒนาวัสดุให้ได้วัสดุที่สามารถทำงาน หรือทนทานได้ ในย่านอุณหภูมิของความร้อนที่ได้จากการเผาชีวมวลด้วย เช่น วัสดุประเภทออกไซด์

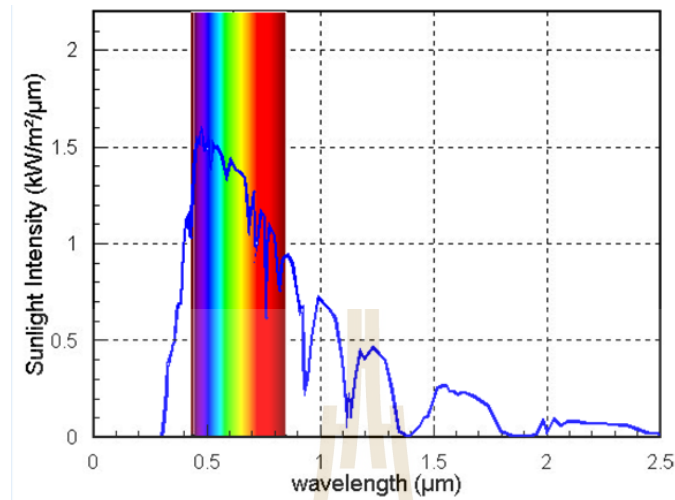
โดยการผลิตไฟฟ้าได้ของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกที่ประกอบจากโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นก็คือ ความแตกต่างของอุณหภูมิความร้อนที่เกิดขึ้นในตัวโมดูลระหว่างด้านบนและด้านล่างของตัวโมดูลนี้เองที่เป็นปัจจัยที่จะทำให้เกิดการผลิตไฟฟ้าขึ้น ยิ่งมีความแตกต่างของอุณหภูมิความร้อนที่มากเท่าไร ก็เกิดผลิตไฟฟ้าได้มากขึ้น ดังนั้นจึงใช้แนวทางของการใช้คอนกรีตฉนวนทนความร้อนเป็นตัวสร้างให้เกิดแตกต่างของอุณหภูมิสำหรับ โมดูล โดยการหล่อคอนกรีตฉนวนทนความร้อนฝั่งอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกภายใน จึงเป็นที่มาของการพัฒนา คอนกรีตบล็อกผลิตไฟฟ้าจากความร้อน และข้อดีของการใช้คอนกรีตฉนวนทนความร้อนอีกข้อก็คือ ใช้ลดการปะทะความร้อนและการสัมผัส ให้กับอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก โดยตรง เพราะความร้อนจากการเผาชีวมวลนั้นรุนแรงมาก จึงไม่ทำให้เกิดการเสียหายของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกขึ้นการได้รับความร้อน

ดังนั้นในโครงการนี้จึงเป็นการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทออกไซด์ แล้วนำมาประดิษฐ์เป็นโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก เพื่อมาประกอบเป็นอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก ที่ผลิตไฟฟ้าได้จากความร้อน แล้วนำมาประดิษฐ์เป็น คอนกรีตบล็อกผลิตไฟฟ้าจากความร้อน แล้วนำมาสร้างเป็นต้นแบบตัวกำเนิดไฟฟ้าจากแหล่งความร้อนแบบการเผา โดยนำคอนกรีตบล็อกมาสร้างเป็นเตาอุโมงค์ผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนจากการเผาถ่านอัดแท่งชีวมวล

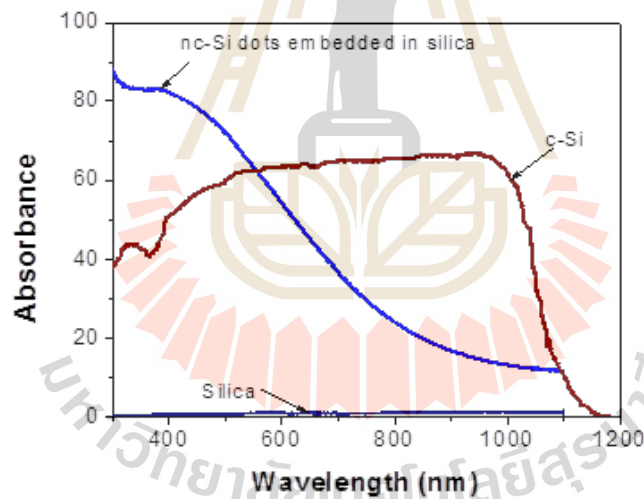
2.2 โครงการที่ 2 การพัฒนาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพโดยใช้วัสดุชั้นสูง

ทั้งนี้คณะวิจัยได้มีผลการวิจัยในเบื้องต้นที่น่าสนใจแล้วเกี่ยวกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนที่เพิ่มส่วนการสร้างสนามไฟฟ้าด้านหลังบางบริเวณ (Localized back surface field; L-BSF solar cell) และการเพิ่มกระแสไฟฟ้าโฟโตด้วยวัสดุชั้นสูงจากหมึกสารประกอบซิลิคอนคอต และฟิล์มบางนาโนผลึกทรงกลมซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยบิสมัท โดยวัสดุที่ใช้เป็นวัสดุที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม มีราคาถูก ใช้วิธีการสังเคราะห์สารตั้งต้นนั้นอยู่ในรูปแบบของ Sol-gel โดยเฉพาะสารกลุ่มใหม่ที่เรียกว่า หมึกซิลิคอนคอตนั้นสามารถก่อตัวเป็น โครงสร้างผลึกนาโนซิลิคอนคอตในสถานะอุณหภูมิต่ำ จะไม่ก่อให้เกิดผลกระทบในชั้นไวงานของเซลล์แสงอาทิตย์ ผลึกนาโนซิลิคอนคอตมีประสิทธิภาพสูงในเชิงการดูดกลืนแสงในย่านความยาวคลื่นแสงสีม่วง-น้ำเงินได้มากกว่าผลึกซิลิคอนทั่วไป เนื่องจากเกิดผลของการควอนไทซ์พลังงานเชิงควอนตัม (Quantum size effect) ของผลึกนาโนซิลิคอนคอตเป็นเหตุให้ค่าช่องว่างพลังงานทางแสง (Optical energy band gap) มีค่ากว้างขึ้น ดังนั้นเมื่อสามารถตอบสนองต่อย่านแสงสีม่วง-น้ำเงินที่มีพลังงานสูงสุด (ตามError! Reference source not found. 10) ย่อมให้เซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่นั้นจะให้ผลการแปลงพลังงานไฟฟ้าสูงขึ้น จากการมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้นในย่านแสงสีม่วง-น้ำเงิน (ตามError! Reference source not found. รูปที่ 11) อีกทั้งรูปแบบของหมึกซิลิคอนคอตสามารถควบคุมค่าความนำไฟฟ้าด้วยสารเจือสารประกอบ

ของหมึก ทำให้สามารถสร้างบริเวณการแพร่สารเจือที่ที่ต้องการและผลิตได้โดยใช้กระบวนการผลิตที่มีอยู่ในอุตสาหกรรมเดิม จะให้ประสิทธิภาพของเซลล์สูงขึ้นจากสนามไฟฟ้าภายในเพิ่มขึ้น



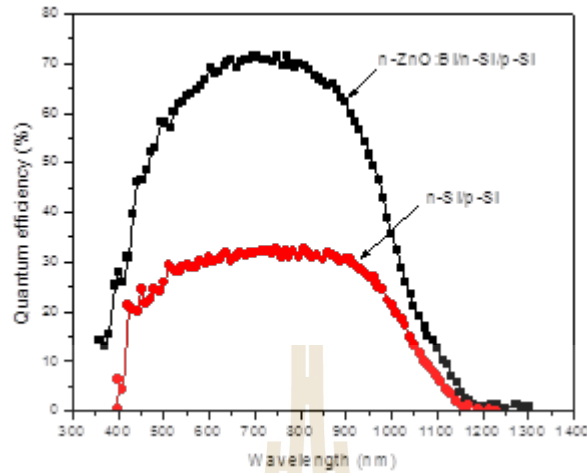
รูปที่ 10 สเปกตรัมแสงอาทิตย์ที่ถึงผิวโลก



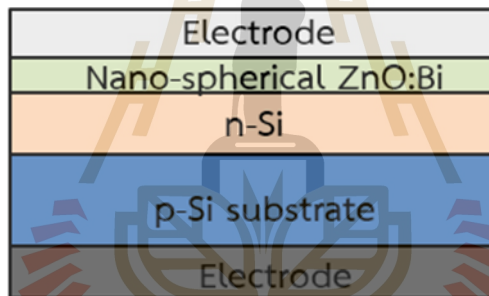
รูปที่ 11 เปรียบเทียบสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงระหว่างฟิล์มบางผลึกนาโนซิลิคอนคอตและแผ่นผลึกซิลิคอน

ในการพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยกระแสไฟฟ้าโฟโต คณะวิจัยยังได้มีผลวิจัยที่น่าสนใจของวัสดุใหม่จากผลึกนาโนทรงกลมซึ่งคือออกไซด์ที่เจือสารบิสมัทที่ได้ยื่นจดสิทธิบัตรในปีพ.ศ. 2558 (เลขที่คำขอ 1501007762) จากการใช้วัสดุใหม่มีความหนาไม่เกิน 100nm เป็นชั้นรับแสงเพื่อเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนแบบรอยต่อเฮเทอโร (Hetero-junction solar cells) ผลการวัดพบว่าให้ผลของประสิทธิภาพเชิงควอนตัมสูงกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็นที่เป็นเซลล์อ้างอิง โดยให้ค่าสูงกว่าเป็นเท่าตัวและตอบสนองต่อแสงความยาวคลื่นสั้น ($\lambda < 400$

mm) ได้ดีกว่าเนื่องจากกลุ่มวัสดุซิงค์ออกไซด์มีค่าช่องว่างพลังงานทางแสงกว้างประมาณ 3.2-3.4 eV ตาม รูปที่ 12 และ รูปที่ 13



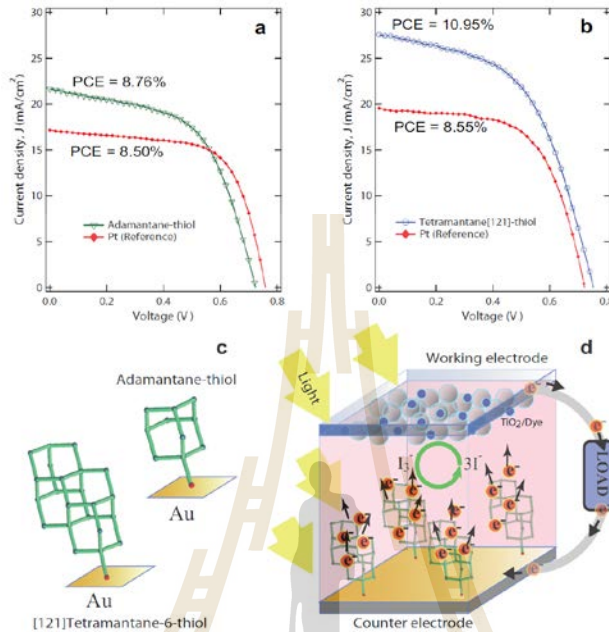
รูปที่ 12 เปรียบเทียบค่าประสิทธิภาพเชิงควอนตัมระหว่างเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิคอนรอยต่อพี-เอ็น และเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิคอนรอยต่อเฮเทอโรด้วยฟิล์มบางนาโนผลึกทรงกลม ZnO:Bi



รูปที่ 13 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ซิลิคอนรอยต่อเฮเทอโรด้วยฟิล์มบางนาโนผลึกทรงกลม ZnO:Bi

ทั้งนี้คณะวิจัยได้มีผลการวิจัยเบื้องต้นที่น่าสนใจแล้วเกี่ยวกับเซลล์แสงอาทิตย์ในแบบสีย้อมไวแสง (Dye-sensitized solar cell) โดยวัสดุที่ใช้เป็นวัสดุในกลุ่มสารประกอบคาร์บอน โดยเฉพาะสารกลุ่มใหม่ที่เรียกว่า ไดมอนด์คอยด์ (Diamondoid) ซึ่งมีราคาถูกและสามารถสกัดได้จากกากน้ำมัน ไดมอนด์คอยด์มีประสิทธิภาพสูงในเชิงปฏิกิริยาทางเคมีและการจ่ายอิเล็กตรอนในรูปแบบขั้วไฟฟ้าที่ดีเทียบเท่าหรือสูงกว่าโลหะแพลตตินัมซึ่งมีราคาสูงกว่ามาก (ดังการเปรียบเทียบประสิทธิภาพใน Error! Reference source not found.14) ทั้งนี้วัสดุดังกล่าวยังอาจมีศักยภาพในการพัฒนาใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์แบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite solar cell) ที่กำลังเป็นที่สนใจ และใช้ในการเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์แบบซิลิคอนที่มีใช้กันอยู่แพร่หลายในปัจจุบัน

นอกจากนี้ยังมีวัสดุในอีกหลายรูปแบบที่มีความน่าสนใจทั้งสารในกลุ่มโลหะออกไซด์และโลหะแชนโคจินด์ (ซึ่งขณะนี้วิจัยมีความชำนาญ) ซึ่งอาจนำมาใช้พัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ในแบบใหม่ที่มีฟังก์ชันการทำงานแตกต่างจากแบบดั้งเดิม เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำหน้าที่เป็นแบตเตอรี่ได้ไปด้วยในตัว (Solar Battery) เป็นต้น



รูปที่ 14 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ขั้วแพลตตินัม (เซลล์อ้างอิง) และเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ขั้วไดมอนด์ (adamantane และ tetramantane) ซึ่งมีประสิทธิภาพได้สูงกว่าถึง 25% โดยมีต้นทุนที่ต่ำกว่า

นอกจากรูปแบบการใช้ประโยชน์จากพลังงานแสงอาทิตย์ที่เป็นที่รู้จักอย่างแพร่หลาย คือ การผลิตพลังงานไฟฟ้า และพลังงานความร้อน สำหรับการผลิตพลังงานความร้อนจากแสงอาทิตย์ได้เริ่มมีการใช้งานบ้างแล้วในต่างประเทศ เช่น การผลิตน้ำร้อนภายในอาคาร และสระแสงอาทิตย์ (Solar pond) เป็นต้น อุปกรณ์ที่สามารถดูดซับแสงอาทิตย์และเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อน เรียกว่า ตัวรับแสงอาทิตย์ (Solar collector) โดยตัวรับแสงอาทิตย์แบบแผ่นเรียบ (Flat plate collector) และแบบท่อสุญญากาศ (Evacuated tube collector) ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย เนื่องจากสะดวกในการติดตั้งและความทนทานในการใช้งาน โดยช่วงอุณหภูมิของน้ำร้อนที่ผลิตได้จากตัวรับแสงอาทิตย์ทั้งสองชนิดมีค่าประมาณ 40 ถึง 200 องศาเซลเซียส ซึ่งช่วงอุณหภูมิดังกล่าวเพียงพอสำหรับการอุปโภคและบริโภค นอกจากนี้การผลิตน้ำร้อนด้วยตัวรับแสงอาทิตย์ถือเป็นการช่วยลดการใช้พลังงานไฟฟ้าและพลังงานแก๊สภายในครัวเรือน และอาคารต่าง ๆ ได้อีกด้วย

ตัวรับแสงอาทิตย์ ประกอบด้วยส่วนประกอบสำคัญ คือ ตัวดูดซับแสงอาทิตย์ (Solar absorber) ทำหน้าที่กักเก็บแสงอาทิตย์และถ่ายเทความร้อนให้กับน้ำ หรือตัวกลางอื่น ๆ ที่ใช้ในการถ่ายโอนความร้อน ซึ่งตัวดูดซับแสงอาทิตย์ส่วนใหญ่เป็นวัสดุทองแดง หรืออลูมิเนียม เคลือบด้วยผิวดูดซับ (absorbed coating) โดยประสิทธิภาพของตัวรับแสงอาทิตย์จะขึ้นอยู่กับประเภทของผิวดูดซับเป็นหลัก ผิวดูดซับทั่วไปจะมีลักษณะเป็นสีทึบ เช่น สีดำ สำหรับชั้นเคลือบผิวดูดซับแสงอาทิตย์ที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายในเชิงพาณิชย์ คือชั้นเคลือบโลหะผสมของนิเกิลดำ (Black Nickel) และโครเมียมดำ (Black Chrome) เป็นหลัก ซึ่งมีค่าการดูดซับแสงอาทิตย์ประมาณ 0.95 โดยในปัจจุบันเทคนิคที่ใช้ในการเคลือบผิวดูดซับในเชิงพาณิชย์ ได้แก่ การเคลือบผิวแข็งด้วยไอทางกายภาพ (Physical vapor deposition; PVD) การเคลือบผิวแข็งด้วยไอเคมี (Chemical vapor deposition; CVD) และการฉาบด้วยโลหะ (Sputtering) เป็นต้น ซึ่งการเคลือบผิวด้วยเทคนิคเหล่านี้ต้องอาศัยระบบสุญญากาศจึงทำให้มีค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง ส่งผลให้ตัวรับแสงอาทิตย์ไม่เหมาะสมสำหรับประเทศที่มีข้อจำกัดทางด้านเศรษฐกิจ

เทคนิคการพ่นเคลือบด้วยความร้อน (Thermal spray) ถือเป็นเทคนิคการเคลือบผิวที่อาศัยพลังงานจลน์จากการเคลื่อนที่ผ่านเปลวไฟของอนุภาคผงเคลือบเป็นหลัก ดังนั้นในระหว่างกระบวนการเคลือบผิวจึงไม่จำเป็นต้องมีระบบสุญญากาศ ทำให้การเคลือบผิวด้วยเทคนิคนี้มีราคาค่อนข้างถูก นอกจากนี้ ผิวเคลือบที่ได้ยังมีความหนาแน่นสูง และยึดติดกับผิวของวัสดุ (Substrate) ได้ดี จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า การเคลือบผิวดูดซับโลหะผสมนิเกิล โมลิบดีนัม และนิเกิลอลูมิเนียม โดยกระบวนการพ่นเคลือบด้วยความร้อนมีค่าการดูดซับแสงประมาณ 0.9 ซึ่งถือว่าอยู่ในช่วงใกล้เคียงกับผิวดูดซับที่เคลือบด้วยเทคนิคอื่น ๆ นอกจากนี้ การเคลือบผิวด้วยเทคนิคการพ่นเคลือบด้วยความร้อนจะใช้สารตั้งต้นคือ ผง ดังนั้นจึงสะดวกต่อการผสมสารเติมแต่งชนิดต่าง ๆ ลงในผงเคลือบ ซึ่งเป็นที่ทราบดีว่าประสิทธิภาพการดูดซับความร้อนสามารถปรับแต่งได้โดยการเจือวัสดุเติมแต่งชนิดต่าง ๆ เช่น การเติมอนุภาคนาโนของคาร์บอน (Carbon nanotube) และอนุภาคออกไซด์ของทองแดง (CuO) สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับความร้อน โดยงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเคลือบผิวดูดซับแสงอาทิตย์ด้วยเทคนิคการพ่นเคลือบด้วยความร้อนยังถือว่าค่อนข้างน้อย ดังนั้นจึงเป็นที่น่าศึกษาวิจัยอย่างยิ่ง เพื่อเป็นการลดต้นทุนค่าใช้จ่ายเบื้องต้นของตัวรับแสงอาทิตย์ รวมถึงการพัฒนาประสิทธิภาพของผิวดูดซับโดยการเจือสารเติมแต่งทำให้ตัวรับแสงอาทิตย์มีคุณภาพสูง

2.3 โครงการที่ 3 การประดิษฐ์และศึกษาสมบัติเฉพาะของวัสดุอัจฉริยะเพื่อประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงาน ประสิทธิภาพสูง

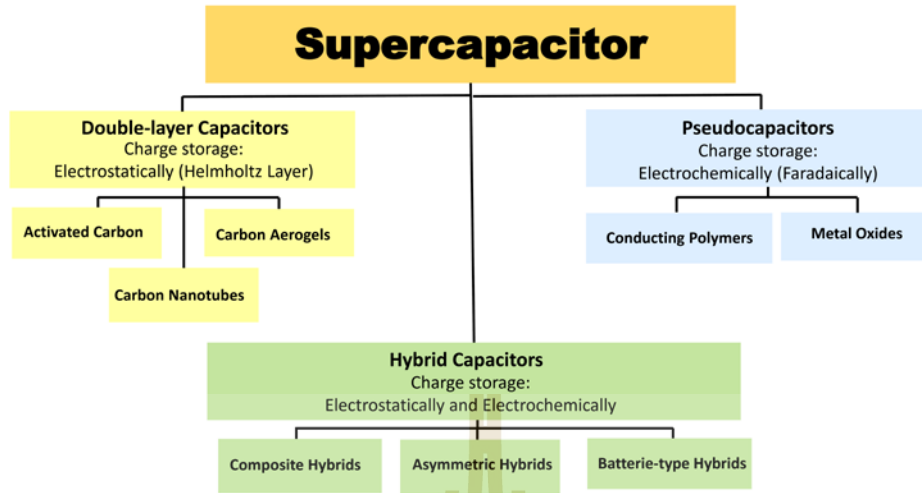
ในปัจจุบันพลังงานถือว่าเป็นสิ่งสำคัญอย่างยิ่งในชีวิตประจำวัน กับการหมดไปอย่างรวดเร็วของเชื้อเพลิงฟอสซิลประกอบกับการเพิ่มขึ้นของมลภาวะทางสิ่งแวดล้อมจากการปลดปล่อยก๊าซ

คาร์บอนไดออกไซด์ของการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิล ส่งผลให้มีความพยายามเพิ่มประสิทธิภาพใช้พลังงานพร้อมกับการเสาะหาทางเลือก วิธีการหมุนเวียนพลังงานที่สะอาดและมีประสิทธิภาพสูง เพื่อเป็นประโยชน์ทั้งทางด้านสิ่งแวดล้อม เศรษฐกิจและสังคมอันหมายถึงการพัฒนาอย่างยั่งยืนต่อไป การจัดเก็บพลังงานที่มีประสิทธิภาพสูงจึงเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในการดำรงชีวิตประจำวัน หรือแม้กระทั่งการขับเคลื่อนเศรษฐกิจภาพรวมของประเทศ ผู้ที่มีองค์ความรู้ มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องในด้านความสามารถการกักเก็บพลังงานย่อมถือครองความได้เปรียบทางเศรษฐกิจและความมั่งคั่งต่อคุณภาพชีวิตของประชากรโดยรวม

ตัวเก็บประจุยิ่งยวดเป็นหนึ่งในอุปกรณ์ในการกักเก็บพลังงานที่น่าสนใจ เนื่องจากมีความจุไฟฟ้าที่สูง และมีความต้านทานภายในที่ต่ำ และยังสามารถทำการกักเก็บและส่งต่อพลังงานได้ในอัตราที่เร็วกว่าแบตเตอรี่ เนื่องจากมีพฤติกรรมในการกักเก็บพลังงานด้วยการแยกประจุอย่างง่าย บริเวณผิวรอยต่อระหว่างขั้วและอิเล็กโทรไลต์ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเก็บประจุยิ่งยวดมีคุณสมบัติที่ดีในด้าน รอบการใช้งานที่ยาวนาน กำลังอัดที่สูง บรรจุภัณฑ์ที่มีความยืดหยุ่นสูง ช่วงอุณหภูมิในการใช้งานที่กว้าง (-40°C ถึง 70°C) การซ่อมบำรุงต่ำ และน้ำหนักเบา กว่าอุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดอื่น

ตัวเก็บประจุยิ่งยวด สามารถอธิบายได้ด้วยพื้นฐานสมการเดียวกับตัวเก็บประจุทั่วไป แต่พัฒนาให้มีความจุเพิ่มขึ้นด้วยการเพิ่มพื้นที่ผิวของขั้วให้สูงขึ้นและทำให้ระยะห่างระหว่างขั้วมีค่าลดลง ซึ่งการพัฒนานี้จะส่งผลทำให้ได้ ค่าความหนาแน่นทางกำลัง energy density สูงกว่าแบตเตอรี่ และความสามารถในการกักเก็บพลังงานสูงกว่าตัวเก็บประจุทั่วไป โดยทั่วไปแล้วตัวเก็บประจุยิ่งยวดประกอบด้วยขั้วสองขั้ว อิเล็กโทรไลต์ และเยื่อกั้นซึ่งอยู่ระหว่างขั้วทั้งสอง ดังนั้นปัจจัยหลักที่จะส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุยิ่งยวดจึงประกอบด้วย สมบัติทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุที่ใช้ในการทำขั้ว อิเล็กโทรไลต์ และช่วงค่าความต่างศักย์ในการทำงานได้ของตัวเก็บประจุยิ่งยวด และวัสดุที่ใช้ทำขั้วถือได้ว่าเป็นส่วนประกอบสำคัญอย่างหนึ่งในการพัฒนาประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุยิ่งยวด ทำให้นักวิจัยส่วนมากในปัจจุบันมุ่งเน้นที่จะทำการพัฒนาวัสดุที่จะใช้ในการทำขั้วชนิดใหม่ๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยเฉพาะด้านการเพิ่มค่าความสามารถในการกักเก็บพลังงานให้สูงขึ้น เพื่อเป็นการขยายขอบเขตการประยุกต์ใช้งานของตัวเก็บประจุยิ่งยวดต่อไป

หากพิจารณาถึงพฤติกรรมในการกักเก็บพลังงานของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแล้ว จะส่งผลทำให้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ชนิดย่อยคือ 1) Electrochemical double-layer capacitor (EDLC) อาศัยหลักการทางไฟฟ้าสถิต electrostatic ในการกักเก็บประจุไฟฟ้า 2) Pseudocapacitor อาศัยหลักการทางไฟฟ้าเคมี electrochemical ในการกักเก็บประจุไฟฟ้า และ 3) ตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบลูกผสม Hybrid capacitor ซึ่งอาศัยทั้งหลักการทางไฟฟ้าสถิตและไฟฟ้าเคมีในการไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 15



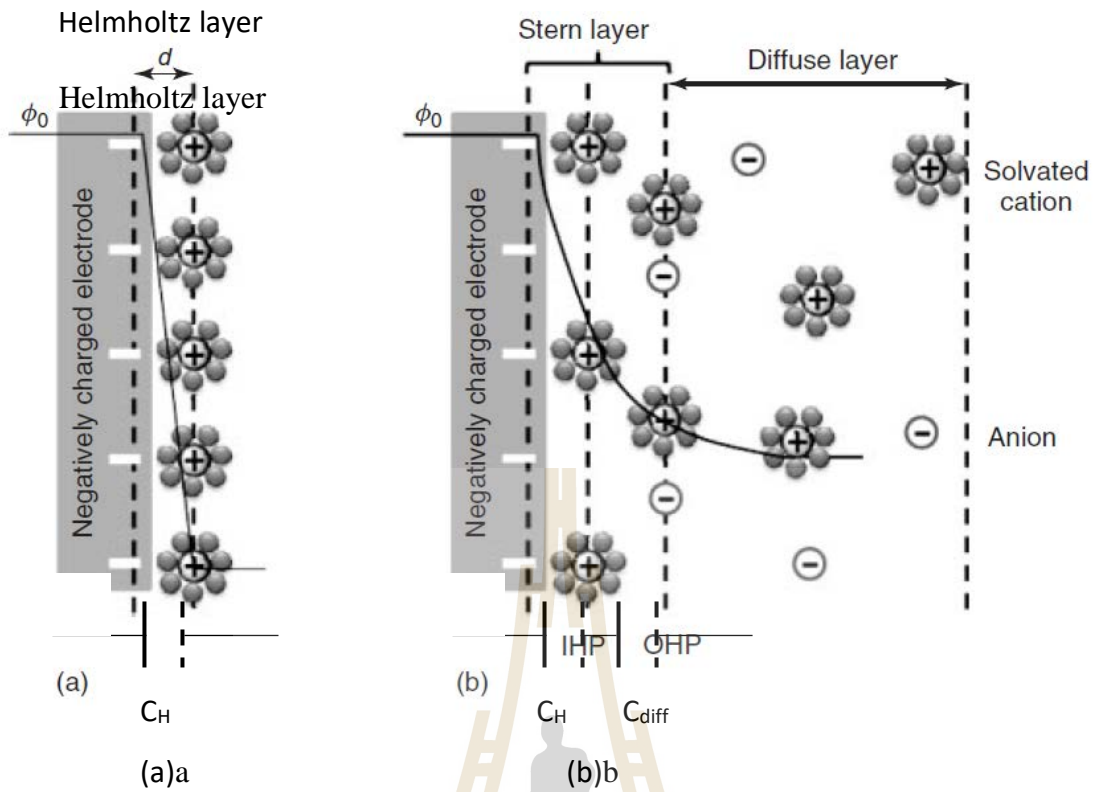
รูปที่ 15 แสดงแผนผังการแบ่งแยกชนิดของตัวเก็บประจุยิ่งยวด

ซึ่งพื้นฐานหลักของพฤติกรรมในการกักเก็บพลังงานที่แตกต่างกันของตัวเก็บประจุยิ่งยวดมาจากวัสดุที่ใช้ในการทำขั้ว ทำให้สามารถแบ่งกลุ่มของวัสดุที่ใช้ในการทำขั้วออกได้เป็น 4 กลุ่มหลักคือ

1) วัสดุคาร์บอน

วัสดุคาร์บอนมีอยู่หลายรูปแบบ โครงสร้าง ถือได้ว่าเป็นวัสดุที่เป็นที่นิยมอย่างมากในการนำมาใช้ทำเป็นวัสดุทำขั้วสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวดเนื่องจาก สามารถทำการปรับปรุงให้มีพื้นที่ผิวสูงได้ ราคาถูก เป็นวัสดุที่หาง่าย และเป็นเทคโนโลยีพื้นฐานในการผลิตขั้วของตัวเก็บประจุยิ่งยวด พฤติกรรมในการกักเก็บพลังงานของวัสดุคาร์บอนอาศัยหลักการทางไฟฟ้าสถิต ด้วยวิธีเก็บประจุไฟฟ้าเคมีสองชั้น (Double layer charge capacitance) โดยชั้นในถูกเรียกว่า ชั้นอินเนอร์เฮล์มโฮลทซ์ และชั้นนอกถูกเรียกว่า เออเตอร์เฮล์มโฮลทซ์ โดยในชั้นอินเนอร์เฮล์มโฮลทซ์ จะประกอบด้วยประจุบวกของอิเล็กโทรไลต์ที่ถูกล้อมรอบด้วยตัวทำละลายลักษณะครึ่งทรงกลมเกาะที่ผิวของขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุไฟฟ้าเคมียิ่งยวดที่ถูกเหนี่ยวนำให้เกิดประจุลบด้วยการให้ศักย์ไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดไฟฟ้าภายนอก ในขณะที่ชั้นที่สอง หรือ เออเตอร์เฮล์มโฮลทซ์ จะประกอบด้วยประจุบวกที่ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลตัวทำละลายมีลักษณะเป็นทรงกลม ถัดจากนั้นก็จะเป็นชั้นการแพร่ของสารละลาย (diffusion layer) ดังแสดงในรูปที่ 16

Error! Reference source not found.



รูปที่ 16 ทฤษฎีการเก็บประจุแบบ Double layer ของวัสดุคาร์บอน

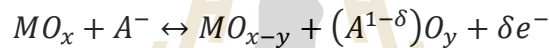
ดังนั้นความจุในการกักเก็บประจุไอออนของอิเล็กโทรไลต์ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุยิ่งยวดชนิด EDLC จึงขึ้นกับ พื้นที่ผิวจำเพาะ ลักษณะและโครงสร้างของรูพรุน การกระจายตัวของขนาดรูพรุน พลังศักย์ของผิวและค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุที่ใช้ในการทำขั้ว ตัวอย่างของวัสดุคาร์บอนที่ถูกนำมาใช้ทำเป็นขั้วตัวเก็บประจุยิ่งยวด เช่น activated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, graphene เป็นต้น

โดยวัสดุที่ถูกใช้ทำขั้วส่วนมากคือ คาร์บอนที่ถูกปรับปรุงพื้นที่ผิว activated carbon เนื่องจากคาร์บอนชนิดนี้มีพื้นที่ผิวสูง มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดี และราคาต่ำ ซึ่งวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ เช่น ท่อนไม้ ถ่านหิน กะลามะพร้าว เป็นต้น สามารถถูกผลิตปรับปรุงพื้นที่ผิวได้ด้วยวิธีทางกายภาพ (ด้วยไอน้ำ ก๊าซ CO_2 และอากาศ) และทางเคมี (ด้วย NaOH KOH ZnCl_2 และ H_3PO_4) เพื่อให้ได้ activated carbon วิธีการปรับปรุงพื้นที่ผิวและชนิดของวัสดุคาร์บอนที่ต่างกันนี้จะส่งผลโดยตรงต่อพื้นที่ผิวที่ได้ซึ่งสามารถปรับปรุงพื้นที่ผิวได้สูงถึง $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ โดยการกระจายตัวของขนาดโครงสร้างรูพรุนที่ได้จากการปรับปรุงพื้นที่ผิวสามารถแบ่งได้เป็น 3 ขนาดคือ โครงสร้างรูพรุนขนาดเล็ก micropore ($< 2 \text{ nm}$) ขนาดกลาง mesopores ($2\text{-}50 \text{ nm}$) และขนาดใหญ่ macropores ($> 50 \text{ nm}$) นักวิจัยจำนวนมากต้องการทดสอบความสัมพันธ์ระหว่างค่าความจุไฟฟ้าและพื้นที่ผิวจำเพาะของ activated carbon ซึ่งพบว่าค่าความจุไฟฟ้าไม่ได้แปรผันโดยตรงกับพื้นที่ผิวจำเพาะ เพราะพื้นที่

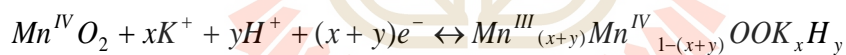
ผิวจำเพาะที่สูงถึง 3000 m²/g ของวัสดุบางชนิดกลับแสดงค่าความจุไฟฟ้าที่ต่ำ เนื่องจากประสิทธิภาพในการกักเก็บพลังงานยังขึ้นกับขนาดการกระจายตัวของขนดรูพรุนซึ่งต้องเหมาะสมกับขนาดไอออนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ด้วย ดังได้มีการศึกษาผลของอิเล็กโทรไลต์ต่างชนิดกันต่อประสิทธิภาพการกักเก็บประจุของ activated carbon ซึ่งพบว่าค่าความจุไฟฟ้าของ activated carbon ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (100-300 F/g) จะให้ค่าสูงกว่าเมื่อเทียบกับในออร์แกนิกอิเล็กโทรไลต์ (< 150 F/g)

2) โลหะออกไซด์

วัสดุกลุ่มโลหะออกไซด์เป็นอีกหนึ่งกลุ่มวัสดุที่ถูกสนใจในการนำมาประยุกต์เป็นวัสดุทำขั้วสำหรับตัวเก็บประจุยิ่งยวด เนื่องจากสารออกไซด์เหล่านี้แสดงค่าความจุที่สูง ค่าสภาพต้านทานที่ต่ำ ทำให้ง่ายต่อการสร้างตัวเก็บประจุยิ่งยวดให้มีค่าความสามารถในการกักเก็บพลังงาน และความสามารถในการอัดที่สูงได้ โดยมากโลหะออกไซด์ที่ถูกนำไปใช้จะประกอบด้วย NiO, RuO₂, MnO₂ และ IrO₂ อย่างไรก็ตามราคาต่ำของวัสดุที่จะนำมาใช้ในการผลิตตัวเก็บประจุยิ่งยวดถือได้ว่าเป็นปัจจัยสำคัญในการพิจารณา โดยสารกลุ่มโลหะออกไซด์จะเอื้อต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีและส่งผลให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน ซึ่งเป็นแหล่งที่มาของค่าความจุแฝง (pseudocapacitance) ดังสมการ



ซึ่งสารประกอบโลหะออกไซด์เป็นตัวเก็บประจุชนิด Faradaic Pseudocapacitance ที่อาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox Reaction) และ Double Layer Charge Capacitance ที่ Solid-Liquid Interface ในการกักเก็บประจุไฟฟ้า เช่น สารประกอบแมงกานีสออกไซด์ในสารละลาย KCl ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นดังแสดง



ซึ่ง Mn⁴⁺ ในสารประกอบ MnO₂ จะถูกรีดิวซ์เป็น Mn³⁺ และในขณะเดียวกัน K⁺ และ H⁺ ของสารละลายก็ดูดซับบนพื้นผิวของออกไซด์นำไปสู่ High Double Layer Charge Capacitance

จากผลการวิจัยพบว่า RuO₂ นั้นเป็นโลหะออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพสูงสุดสำหรับการนำมาทำเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด เพราะมีค่าความจุสูงถึง 720 F/g มีความต้านทานต่ำ ทนต่อปฏิกิริยาเคมีและการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ เนื่องจาก Ru สามารถเปลี่ยนแปลงค่า Oxidation ได้หลายค่า Ru⁴⁺, Ru³⁺ และ Ru²⁺ และยังพบว่าเมื่อนำมาผสมเข้ากับ TiO₂ จะสามารถเพิ่มค่าการเก็บประจุได้มากถึง 1,263 F/g ที่ความต่างศักย์ 0.8 V หรือมีค่าการกักเก็บพลังงานได้ถึง 112 Wh/kg แต่เนื่องจาก RuO₂ มีราคาที่สูง จึงเป็นที่มาของงานวิจัยในการหาโลหะออกไซด์ชนิดอื่นรวมทั้งวิธีการคอมโพสิตวัสดุเพื่อลดราคาให้ต่ำกว่า RuO₂ แต่มีประสิทธิภาพการทำงานที่คงเดิม กลุ่มวิจัย S. Maensiri et al. จึงได้ทำการศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของสารประกอบออกไซด์ BiFeO₃ พบว่าให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงถึง 397.28 Fg⁻¹ ที่อัตราการอัดประจุ 5 mVs⁻¹ หรือ 513.53 Fg⁻¹ ที่แรงดันกระแส 1 Ag⁻¹ ที่ความต่างศักย์ 1.6 V นอกจากนี้ยังพยายามเพิ่มประสิทธิภาพการกักเก็บประจุด้วยการเจือสารเช่น Cu Co และ

Ni เข้าไปในโครงสร้างซึ่งผลการทดลองพบว่า BiFeO_3 ที่เจือด้วย Cu ที่ $\text{BiFe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$ สามารถเพิ่มค่าความจุได้ถึง 451.82Fg^{-1} และ 568.13Fg^{-1} ที่อัตราการอัดประจุ 5mVs^{-1} และแรงดันกระแส 1Ag^{-1} ตามลำดับ และยังแสดงค่าความเสถียรต่อรอบกันใช้งานถึง 77.13% หลังจากผ่านการอัดและคายประจุ 500 รอบ ส่วนการเจือด้วย Co และ Ni แม้จะไม่ได้แสดงการเพิ่มค่าความจุไฟฟ้าแต่พบว่าการเจือสามารถช่วยเพิ่มความเสถียรต่อรอบกันใช้งานถึง 82% และ 62% หลังจากผ่านการอัดและคายประจุ 500 รอบ ของ $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ และ $\text{BiFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ ตามลำดับ

3) พอลิเมอร์นำไฟฟ้า

พอลิเมอร์นำไฟฟ้าหลายชนิดเป็นที่น่าสนใจอย่างมากในการนำมาใช้เป็นวัสดุในการผลิตขั้วสำหรับประยุกต์ใช้ในตัวเก็บประจุยิ่งยวดเนื่องจาก กระบวนการผลิตที่ง่ายและราคาค่อนข้างถูก และยังมีสมบัติการนำไฟฟ้าสูง ค่าความจุไฟฟ้าสูง และมีขนาดความดันที่เท่ากัน เมื่อเทียบกับวัสดุที่ใช้ทำขั้วในกลุ่มคาร์บอน แม้ว่าพอลิเมอร์นำไฟฟ้าหลายชนิดที่เป็นที่น่าสนใจ แต่ PANI ถือได้ว่าเป็นวัสดุพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ดีที่สุด เนื่องจาก มีค่าความนำไฟฟ้าสูง สัมประสิทธิ์ง่าย ให้ค่าความจุไฟฟ้าที่ดีและราคาต่ำ แต่เนื่องจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้าจะอาศัยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชัน ในการอัดและคายประจุ จึงส่งผลให้ตัวเก็บประจุชนิดนี้มีความเสถียรของรอบอายุการใช้งานที่จำกัด จึงได้มีการหาวิธีในการลดข้อจำกัดของรอบอายุการใช้งานของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าด้วยการคอมโพสิตพอลิเมอร์นำไฟฟ้ากับสารกลุ่มคาร์บอนซึ่งมีค่าความเสถียรของรอบการใช้งานที่สูง เพื่อให้ได้ตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่มีค่าความจุและค่าความเสถียรของรอบการใช้งานที่สูง

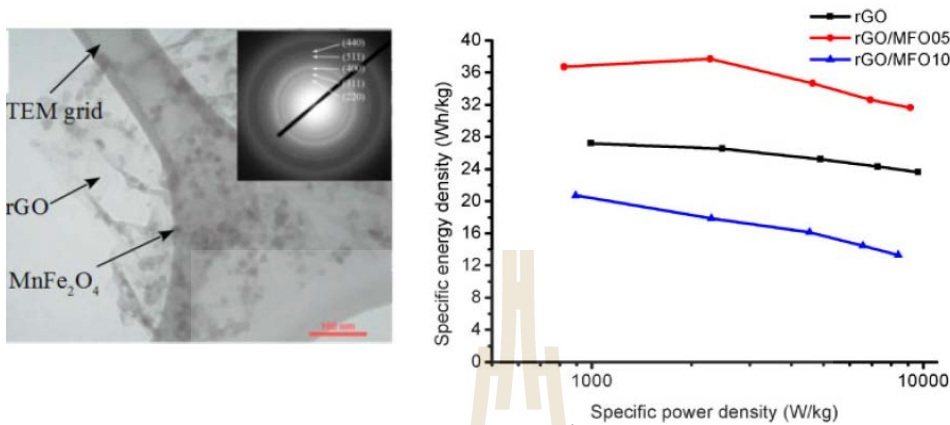
4) วัสดุนาโนคอมโพสิต

การคอมโพสิตวัสดุคาร์บอนร่วมกับโลหะออกไซด์หรือวัสดุพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ สำหรับใช้ทำขั้วในตัวเก็บประจุยิ่งยวด ถือเป็นการรวมพฤติกรรมในการกักเก็บประจุไฟฟ้าทั้งทางกายภาพ (electrostatic) และทางเคมี (electrochemical) เข้าด้วยกัน เพื่อเพิ่มศักยภาพในการกักเก็บพลังงานให้กับตัวเก็บประจุยิ่งยวด

หากพิจารณาถึงต้นทุนในการผลิตและความคุ้มทุนแล้ว โลหะออกไซด์ถึงแม้จะให้ค่าความจุไฟฟ้าที่สูงแต่ก็ยังถือว่ามีความราคาที่สูงเมื่อเทียบกับคาร์บอน และเนื่องจากคาร์บอนมีความเสถียรต่อจำนวนรอบในการอัดและคายประจุมากกว่าโลหะออกไซด์ การคอมโพสิตระหว่างคาร์บอนและโลหะออกไซด์

ดังนั้นกลุ่มวิจัย S. Maensiri et al. จึงสนใจศึกษาสมบัติไฟฟ้าเคมีของสารคอมโพสิตระหว่างกราฟีนออกไซด์และสารประกอบออกไซด์กลุ่ม MnFe_2O_4 พบว่าค่าพื้นที่ผิวของสารคอมโพสิตนี้มีค่าต่ำกว่ากราฟีนออกไซด์แต่สูงกว่า MnFe_2O_4 สำหรับค่าความจุไฟฟ้าพบว่า สารคอมโพสิตระหว่าง

กราฟีนออกไซด์และ 5mmol MnFe_2O_4 ให้ค่าสูงสุดคือ 276.9 F/g ที่ scan rate 10mV/s และ 274.6 F/g ที่ current density 5.0 A/g แสดงว่าการคอมโพสิต MnFe_2O_4 บนกราฟีนออกไซด์สามารถเพิ่มค่าความจุไฟฟ้าได้แต่จะมีค่าลดลงเมื่อสัดส่วนของ MnFe_2O_4 มีค่าเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 17



รูปที่ 17 แสดงภาพถ่าย TEM รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนและสมบัติไฟฟ้าเคมีของวัสดุคอมโพสิตระหว่าง grapheme oxide และ MnFe_2O_4

และทางกลุ่มวิจัย S. Maensiri et al. [18] ยังได้ทำการศึกษาสมบัติไฟฟ้าเคมีของสารคอมโพสิตระหว่าง AgO_x และ MnO_x บนเส้นใยคาร์บอนระดับนาโนเมตร พบว่าสารคอมโพสิตกลุ่มนี้มีค่าพื้นที่ผิวสูงถึง $812 \text{ m}^2/\text{g}$ ความจุไฟฟ้าสูงสุดที่ 204 F/g ความหนาแน่นพลังงาน 28 mWh/g และความหนาแน่นกำลัง 250 mW/g นอกจากนี้ยังพบว่าสารกลุ่มนี้ยังมีความเสถียรต่อการอัดและคายประจุมากถึง 99% หลังผ่านการอัดและคายประจุจำนวน 1000 รอบ และสารคอมโพสิตระหว่างอนุภาคนาโน CuFe_2O_4 บนบนเส้นใยคาร์บอนระดับนาโนเมตร ซึ่งผลที่ได้จากการทดลองพบว่า สารคอมโพสิตระหว่างอนุภาคนาโน CuFe_2O_4 บนบนเส้นใยคาร์บอนระดับนาโนเมตรสามารถช่วยเพิ่มคุณสมบัติการกักเก็บประจุให้กับการสร้างขั้วแก่อุปกรณ์กักเก็บพลังงานได้เพิ่มขึ้น ในขณะที่ยังแสดงค่าความเสถียรต่อรอบกันใช้งานถึง 80% หลังจากผ่านการอัดและคายประจุ 1000 รอบ นอกจากนี้ยังได้สารคอมโพสิตอนุภาคระดับนาโน Fe_3O_4 ที่มีคาร์บอนจาก PVP ในการเคลือบที่ผิว ผลการทดลองพบว่า Fe_3O_4 เคลือบด้วย PVA 0.5 g ให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงถึง 396 F/g ที่อัตราการอัดประจุ 2 mV/s หรือ 197 F/g ที่แรงอัด 3 A/g และแสดงค่าความหนาแน่นพลังงาน (energy density) สูงถึง 7.36 Wh/kg ที่ค่าความหนาแน่นกำลัง (power density) ถึง 777.65 W/kg

บทที่ 3

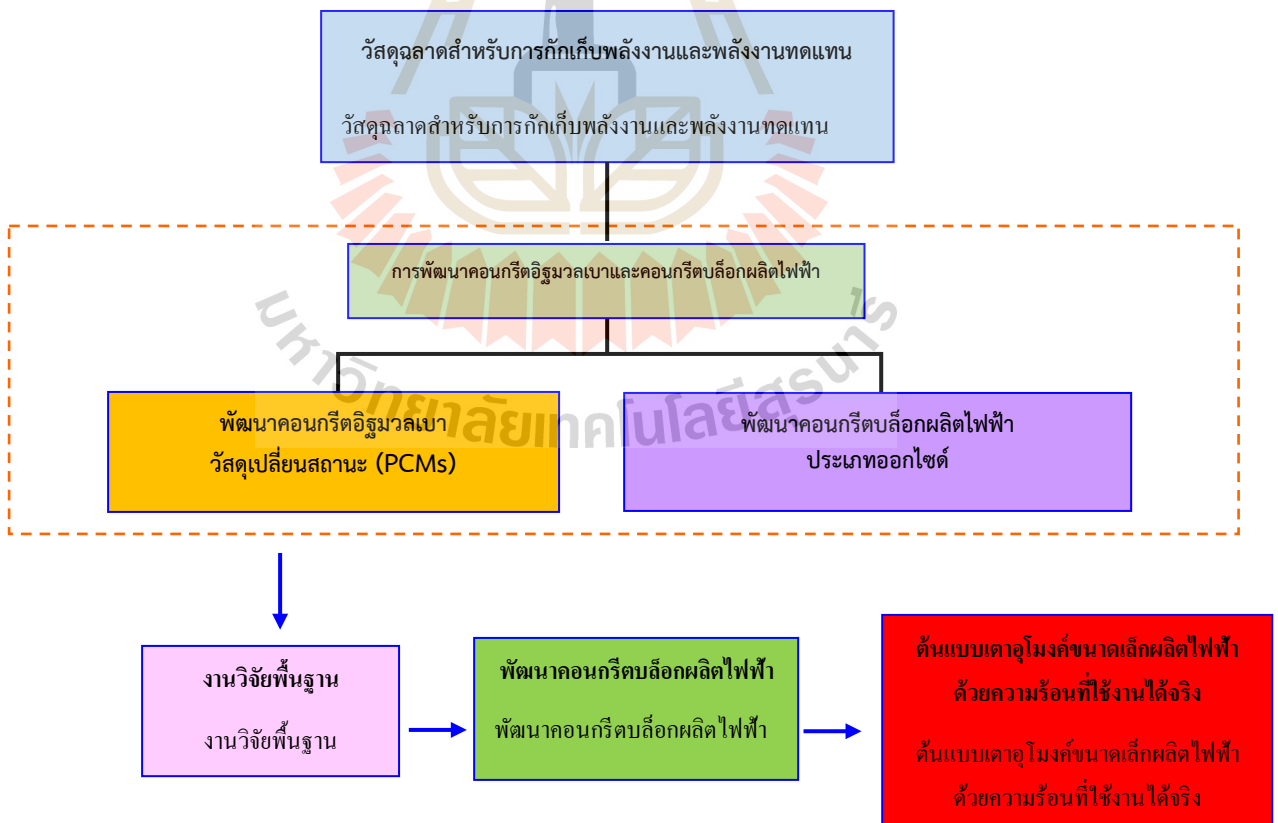
วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 โครงการย่อยที่ 1 วัสดุก่อสร้างฉลาดสำหรับการอนุรักษ์พลังงาน

การพัฒนาเป็นคอนกรีตบล็อกผลิตไฟฟ้าจากความร้อน แล้วนำมาต่อยอดสร้างต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนจากการเผาถ่านอัดแท่งชีวมวล โดยคอนกรีตบล็อกผลิตไฟฟ้าจากความร้อนมีความสามารถเปลี่ยนความร้อนจากแหล่งต่าง ๆ ให้เป็นไฟฟ้า โดยเฉพาะความร้อนที่ได้มาฟรี เช่น ความร้อนจากการเผาชีวมวลต่าง ๆ เพื่อเป็นพลังงานเลือกในอนาคต โครงการนี้คณะทำงานจึงสนใจที่จะทำวิจัยตั้งแต่ในระดับพื้นฐานจนถึงสร้างโรงงานต้นแบบการผลิตคอนกรีตมวลเบาที่ผลิตไฟฟ้าจากความร้อนสำหรับเศรษฐกิจชุมชนจากวัสดุคอนกรีตบล็อกผลิตไฟฟ้า

กรอบแนวความคิดของการวิจัย

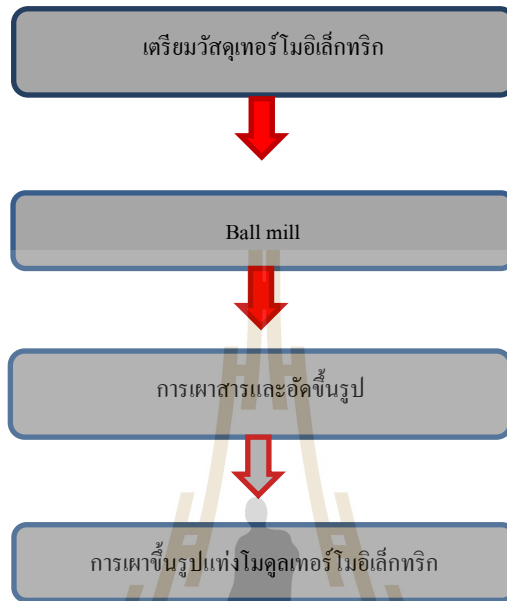
โครงการวิจัยนี้เป็นการร่วมมือระหว่างนักวิจัยผู้เชี่ยวชาญของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และในเครือข่ายของมหาวิทยาลัยซึ่งมาจากสถาบันต่าง ๆ ในสิบเอ็ดจังหวัด นักวิจัยผู้เชี่ยวชาญอยู่ในสาขาวิชาฟิสิกส์ เคมี วิศวกรรมวัสดุศาสตร์ และวิศวกรรมไฟฟ้า



รูปที่ 18 แสดงแผนผังการพัฒนาคอนกรีตอิฐมวลเบาและคอนกรีตบล็อกผลิตไฟฟ้าสำหรับสร้างต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้า

1. การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

ในการวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกขึ้นเองภายในห้องวิจัย โดยใช้วัสดุชนิดออกไซด์ โดยประกอบด้วย 4 ขั้นตอน คือ



รูปที่ 19 แสดงแผนผังกระบวนการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

1.1) การเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

ในการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในงานนี้จะเลือกใช้สารประกอบประเภทออกไซด์ คือ Calcium carbonate (CaCO_3) และทำการเจือด้วยสาร Manganese dioxide (MnO_2) โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction method) ได้สารประกอบออกไซด์ CaMnO_3 โดยเริ่มจากการคำนวณปฏิกิริยาระหว่าง CaCO_3 และ MnO_2 แล้วทำการชั่งสารตามสัดส่วน



รูปที่ 20 การชั่งสาร Calcium carbonate (CaCO_3) และสาร Manganese dioxide (MnO_2)

1.2) การ ball mill

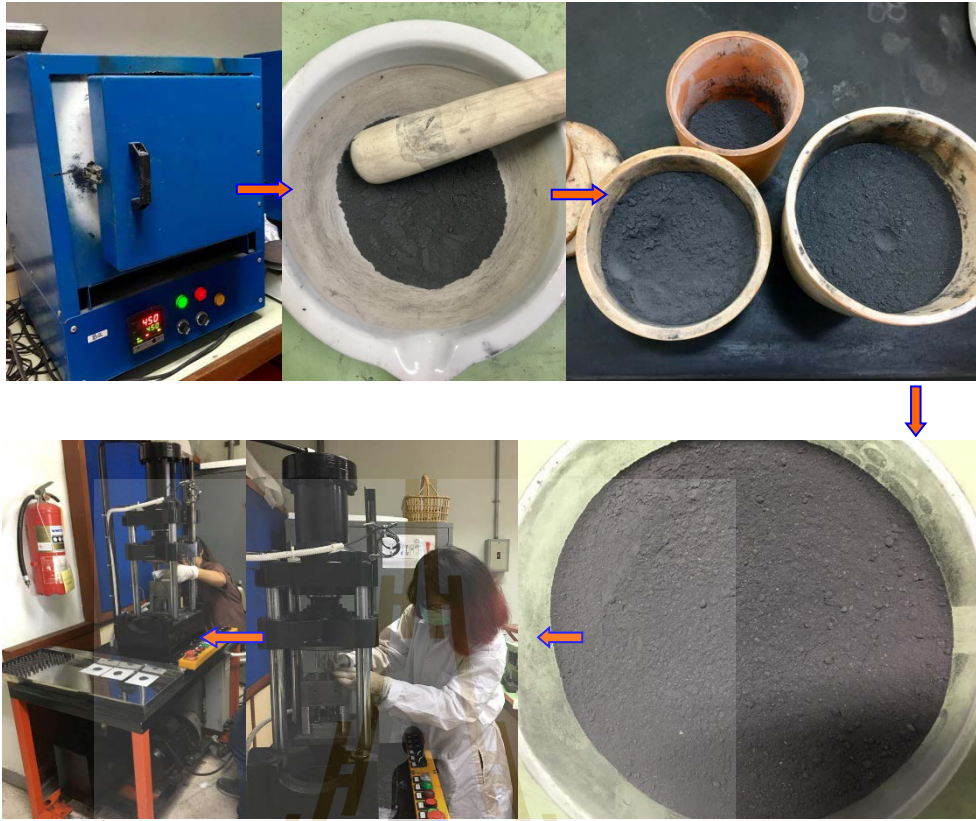
เมื่อได้สารตั้งต้นในปริมาณที่ต้องการจากขั้นตอนที่ 1.1 แล้วลำดับถัดมาจะเป็นการทำให้สารตั้งต้นละเอียดและเป็นเนื้อเดียวกัน โดยจะใช้วิธีการ ball mill มีขั้นตอนก็นำสารตั้งต้นใส่ในกระบอก ball mill แล้วให้เอธานอลเป็นสารละลาย จากนั้นก็ใส่ในเครื่อง ball mill ซึ่งจะประกอบด้วยระบบมอเตอร์ สายพาน ระบบควบคุมรอบของการหมุน และตั้งเวลาได้ โดยเวลาที่ใช้ 24 ชั่วโมง หลังจากผ่านขั้นตอนการ ball mill แล้วก็จะทำการอบในเตาอบสาร เพื่อให้แอลกอฮอล์ระเหยซึ่งจะทำให้ได้สารตั้งต้นออกมาเป็นผงที่ละเอียดและเป็นเนื้อเดียวกัน สำหรับขั้นตอนการอบจะทำโดยเทสารละลายจากกระบอก ball mill ใส่ในบีกเกอร์จากนั้นก็เอาเข้าตู้อบ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 21 การ ball mill และ การอบสารด้วยเตาไฟฟ้า

1.3) การเผาสารและอัดขึ้นรูป

เมื่อได้สารตั้งต้น CaMnO_3 ที่ผ่านการเผาขึ้นเฟสแล้วทำการบดละเอียดให้เป็นเนื้อเดียวกันแล้ว ลำดับต่อไปจะเป็นการอัดขึ้นรูป โดยการอัดขึ้นรูปสามารถทำได้หลายขนาดหลายรูปทรงแต่ในงานนี้จะเลือกใช้รูปทรงกระบอก โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร สำหรับขั้นตอนการอัดจะทำโดยจะนำสารตั้งต้นมาซึ่งให้มวลเท่ากัน ใส่ลงในบล็อกอัดสาร จากนั้นจะอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดโมดูลอัตโนมัติ สามารถได้ต่อเนื่องครั้งละ 3 โมดูลซึ่งลำดับขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 22



รูปที่ 22 การอัดขึ้นรูปโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ด้วยเครื่องอัด โมดูลอัด โนมัติ

1.4) การเผาขึ้นรูปแท่งโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก

ในขั้นตอนการเผานี้จะทำให้การขึ้นรูปแท่งโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกที่ผ่านอัดแท่งด้วยเครื่องอัดโมดูลอัด โนมัติให้มีความแข็งแรงทนทาน โดยจะเผาที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 23 การเผาขึ้นรูปแท่งโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก

2. การสร้างโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกและประกอบขั้วอิเล็กโทรด

การสร้างแผ่นขั้วไฟฟ้าทนความร้อนสูง ขั้นตอนนี้จะเป็นการต่อขั้วอิเล็กโทรดหรือขั้วไฟฟ้าให้กับเม็ดสารที่ผ่านการเผามาแล้ว โดยขั้วอิเล็กโทรดที่เลือกใช้คือ stainless steel เพราะสามารถใช้

งานได้ที่ย่านอนุภูมิภาคสูง มีความทนทานและเกิดออกไซด์ได้ยาก สำหรับการต่อขั้วอิเล็กทรอนิกส์โทรจะทำการโดยการวางเม็ดสารที่เผาแล้วลงในร่องของ stainless steel จากนั้นจะนำไปหลอมด้วยลวดเชื่อมเงินให้ติดกันแน่น ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 24 การประกอบแท่งเทอร์โมอิเล็กทริกเข้ากับแผ่นขั้วไฟฟ้า

3. การขึ้นรูปคอนกรีตบล็อกทนความร้อนพร้อมฝังโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกข้างใน เมื่อทำการประกอบแท่งเทอร์โมอิเล็กทริกเข้ากับแผ่นขั้วไฟฟ้า นำมาทดสอบไฟฟ้าเบื้องต้น และทำการหล่อคอนกรีตตามแบบที่เตรียมไว้ตามลำดับดัง



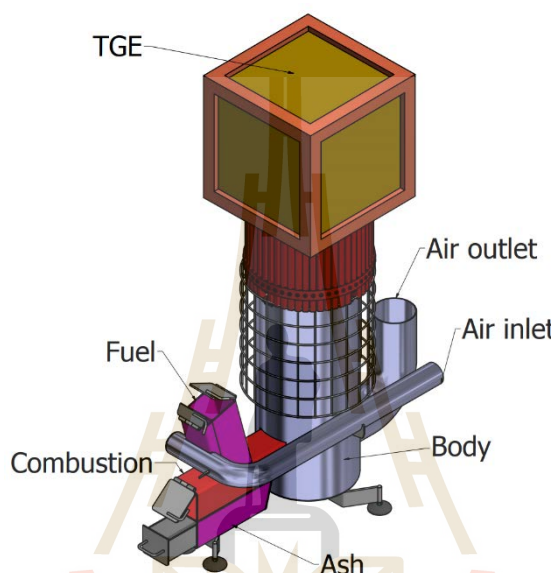
รูปที่ 25 การทดสอบไฟฟ้าเบื้องต้นและขึ้นรูปคอนกรีตบล็อกทนความร้อนพร้อมฝังโมดูลเทอร์

4. การสร้างโครงระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน หลักการทำงานเป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าชนิดที่สามารถผลิตไฟฟ้าได้ในตัวเอง สามารถกำเนิดไฟฟ้าได้ในขั้นตอนเดียวได้อย่างทันทีทันใด เมื่อได้รับความร้อนที่เกิดขึ้นจากการเผาถ่านอัดแท่ง ซึ่ง

มวล เป็นต้น โดยการสร้างต้นแบบระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน เพื่อทดสอบวัสดุโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกที่สังเคราะห์ขึ้นเองในห้องปฏิบัติการในย่านอุณหภูมิต่าง ๆ ได้ โดยมีความร้อนส่งมายังผนังแต่ละด้านทั้ง 5 ด้าน โดยไม่ต้องมีระบบระบายความร้อนใด ๆ และสามารถประยุกต์ใช้งานได้จริงต่อไป ซึ่งรายละเอียดดังนี้

4.1 การออกแบบระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน

มีโครงสร้างส่วนสำคัญคือ โครงสร้าง ห้องเผาไหม้เชื้อเพลิง ห้องกักเก็บเถ้าถ่าน ระบบเติมอากาศ ห้องกักเก็บความร้อน ผนังความร้อน โดยส่วนต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 26



รูปที่ 26 การออกแบบระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน

4.2) อุปกรณ์และการสร้างเครื่อง อุปกรณ์และการสร้างระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน มีดังนี้

- การสร้างระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนมีโครงสร้างส่วนประกอบ คือห้องเผาไหม้เชื้อเพลิง ห้องกักเก็บเถ้าถ่าน ระบบเติมอากาศ ห้องกักเก็บความร้อน ผนังความร้อน ซึ่งส่วนประกอบต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 27



รูปที่ 27 โครงสร้างระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน

- การทดสอบเผาถ่านอัดแท่งชีวมวลกับระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน ที่สร้างขึ้นจริง เพื่อทดสอบความร้อนเบื้องต้นของเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนดังแสดงในรูปที่ 28



รูปที่ 28 การทดสอบเผาถ่านอัดแท่งชีวมวลกับระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนที่สร้างขึ้นจริง

- การหุ้มฉนวนระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน เพื่อลดการสูญเสีย ความร้อน และช่วยเพิ่มการกักเก็บความร้อนให้กับห้องกักเก็บความร้อน ดังแสดงในรูปที่ 29



รูปที่ 29 การหุ้มฉนวนระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน

- การประกอบระบบต้นแบบเตาอุณหภูมิขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน หลังจากหุ้มฉนวนเสร็จเรียบร้อยแล้วที่สร้างจริงตามแบบที่ออกไว้ข้างต้น



รูปที่ 30 ต้นแบบเตาอุณหภูมิขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนที่สร้างจริง ผลการวัด ค่าสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ของวัสดุ CaMnO_3 ที่สังเคราะห์ขึ้นได้



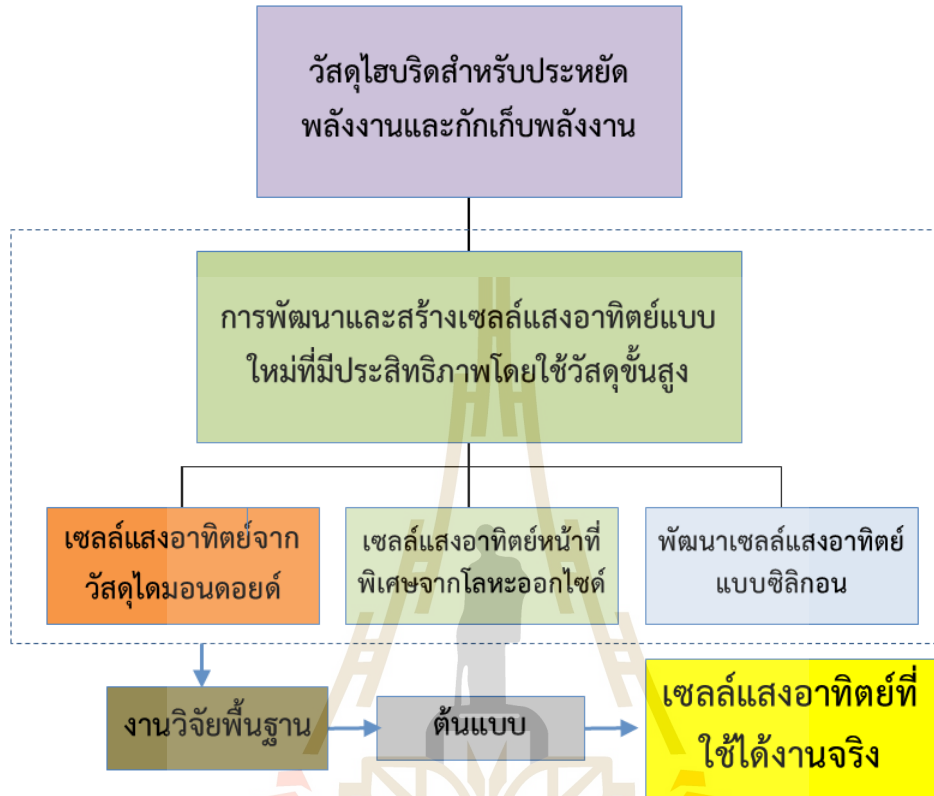
รูปที่ 31 แสดงวัสดุ CaMnO_3 ที่สังเคราะห์ขึ้น

3.2 โครงการย่อยที่ 2 การพัฒนาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพโดยใช้วัสดุชั้นสูง

แม้ศักยภาพในการใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์จะสูง แต่ที่สำคัญการใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์ได้อย่างเต็มที่เป็นต้องอาศัยการบริหารจัดการในระดับใหญ่ที่รวมถึงการพัฒนาเชิงวิจัยในการค้นหาและสังเคราะห์วัสดุที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ให้ได้มากที่สุดทั้งเชิงกำลังไฟฟ้าที่ได้ต่อพื้นที่และเชิงต้นทุนที่คุ้มค่า ในโครงการนี้คณะทำงานจึงสนใจที่จะทำวิจัยตั้งแต่ในระดับพื้นฐานจนถึงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูงจากวัสดุแบบใหม่ เพื่อก้าวข้ามขีดจำกัดความสามารถของเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีอยู่ในปัจจุบัน

กรอบแนวความคิดของการวิจัย

โครงการวิจัยย่อยนี้เป็นการร่วมมือระหว่างนักวิจัยผู้เชี่ยวชาญของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีและในเครือข่ายของมหาวิทยาลัยซึ่งมาจากสถาบันต่าง ๆ ในสิบเอ็ดจังหวัด นักวิจัยผู้เชี่ยวชาญอยู่ในสาขาวิชาฟิสิกส์ เคมี วิศวกรรมวัสดุศาสตร์ และวิศวกรรมไฟฟ้า



รูปที่ 32 แสดงแผนผังการพัฒนาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพโดยใช้วัสดุชั้นสูงเพื่อสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้งานได้จริง

3.3 โครงการย่อยที่ 3 การประดิษฐ์และศึกษาสมบัติเฉพาะของวัสดุอัจฉริยะเพื่อประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงาน ประสิทธิภาพสูง

การศึกษาวิจัยเพื่อหาแนวทางในการพัฒนาวัสดุอัจฉริยะในปัจจุบันเป็นที่น่าสนใจอย่างมาก รวมถึงวัสดุคอมโพสิตที่มีสมบัติทั้งค่าพื้นที่ผิวและความพรุนสูงจากสารประเภทคาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงพื้นที่ผิว โลหะออกไซด์ที่ช่วยเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาเคมี รวมทั้งวัสดุพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง (ϵ') เพื่อเพิ่มศักยภาพในการประยุกต์ใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ โดยเฉพาะเป็นวัสดุเก็บสะสมพลังงาน นอกจากนี้การสังเคราะห์วัสดุที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรยังจะช่วยส่งเสริมให้ได้คุณสมบัติที่ดีและแตกต่างจากวัสดุที่มีขนาดใหญ่ (Bulk materials) อย่างชัดเจนแม้จะเป็นวัสดุชนิดเดียวกัน โดยเฉพาะทางด้านพลังงานเคมีไฟฟ้าที่ต้องอาศัยพื้นที่ผิวหรือโครงสร้างที่มีความพรุนสูงเพื่อเอื้ออำนวยต่อการสะสมพลังงานหรือการเกิดปฏิกิริยาเคมี และเมื่อนำ

วัสดุที่มีสมบัติจำเพาะดีเยี่ยมมารวมกัน (Composite materials) เป็นวัสดุนาโนคอมโพสิตพบว่าวัสดุแต่ละชนิดจะยังคงรักษาและแสดงสมบัติเฉพาะตัวได้ดีขึ้นกับเงื่อนไขการเตรียม ปริมาณอัตราส่วน ความเข้มข้น หรือลักษณะทางกายภาพเช่น เส้นใยนาโน อนุภาคนาโน หรือแผ่นฟิล์มบางนาโนคอมโพสิต

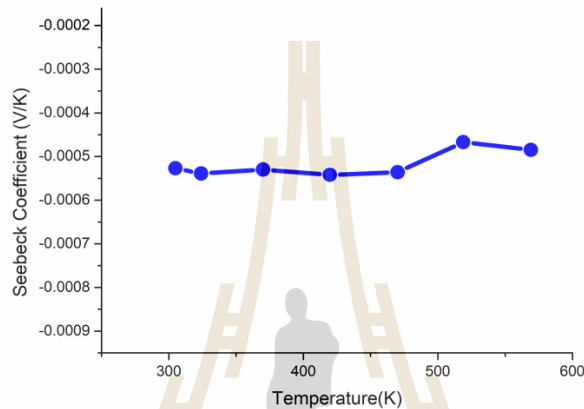


บทที่ 4
ผลการวิจัย

4.1 โครงการย่อยที่ 1 วัสดุก่อสร้างฉลาดสำหรับการอนุรักษ์พลังงาน

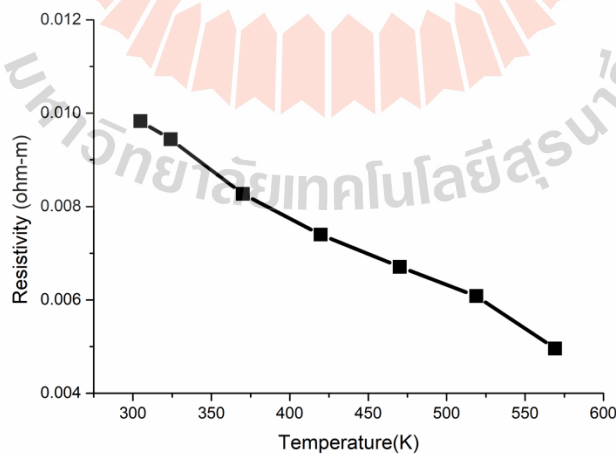
ผลการดำเนินงานวิจัยที่ทำได้จริง โดยมีรายละเอียดดังนี้

- สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ของสารประกอบ CaMnO_3 ที่สังเคราะห์ขึ้น
 - ผลของ Seebeck Coefficient วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของสาร CaMnO_3 ที่สังเคราะห์ขึ้น วัดตามอุณหภูมิต่างดังแสดงในรูปที่ 33



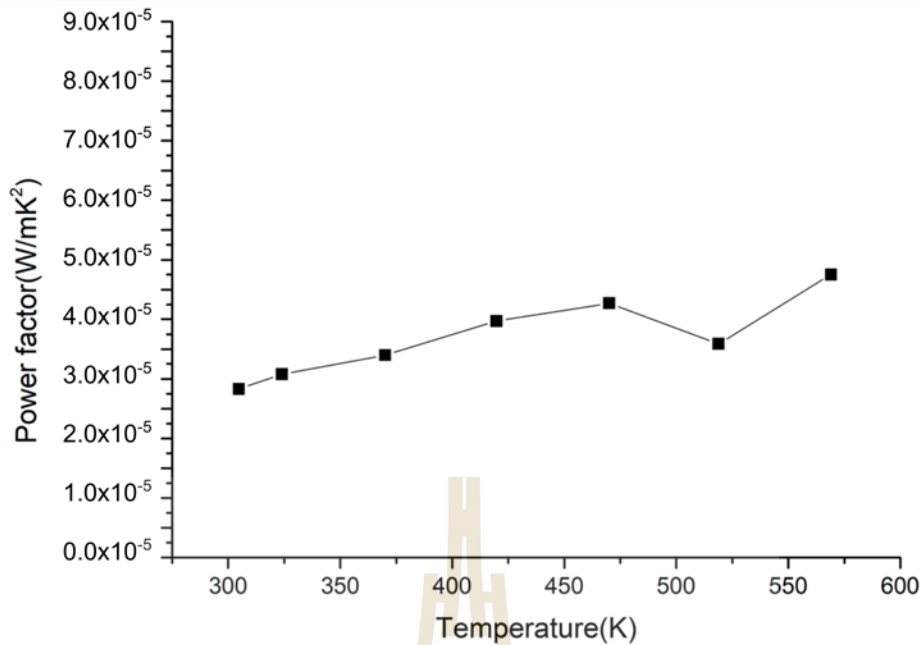
รูปที่ 33 Seebeck Coefficient ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของสาร CaMnO_3

- ผลของ Resistivity วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของสาร CaMnO_3 ที่สังเคราะห์ขึ้นวัดตามอุณหภูมิต่างดังแสดงใน รูปที่ 34



รูปที่ 34 Resistivity ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของสาร CaMnO_3

- ผลของ Power factor วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของสาร CaMnO_3 ที่สังเคราะห์ขึ้นวัดตามอุณหภูมิต่างดังแสดงในรูปที่ 35



รูปที่ 35 Power factor วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของสาร CaMnO_3

2. สมบัติทางไฟฟ้าเบื้องต้นของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ CaMnO_3 ที่สังเคราะห์ขึ้น

1.) การติดตั้งทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเบื้องต้นของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

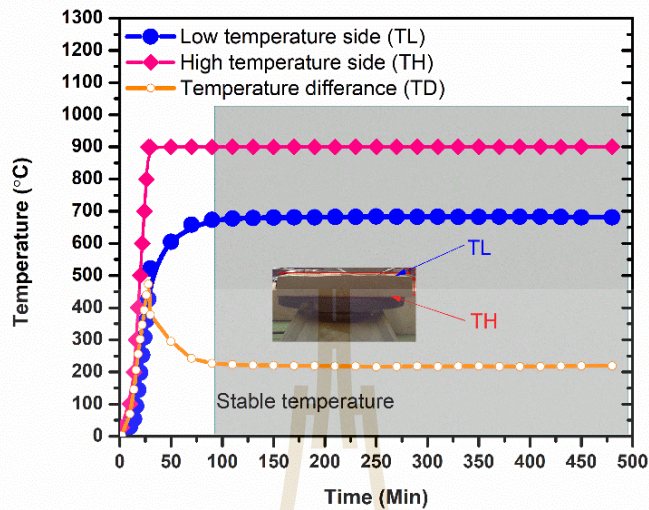
ทำการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเบื้องต้นของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ CaMnO_3 ที่สังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการที่ให้ค่าศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าออกมา โดยผลของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ 1 โมดูลที่ไม่มีฉนวน 1 โมดูลมีฉนวนอยู่คอนกรีต 2 โมดูลมีฉนวนอยู่คอนกรีต และ 56 มีฉนวนอยู่คอนกรีต โมดูลต่อกันแบบอนุกรมกัน มาทำการทดลองบนเตาความร้อน (hot plate) เพื่อทดสอบการทนความร้อน และสร้างความแตกต่างของความร้อนระหว่างด้านที่สัมผัสหน้าเตากับด้านที่ไม่สัมผัสหน้าเตา สามารถสร้างความแตกต่างของความร้อนและวัดผลการทดสอบการวัดค่าทางไฟฟ้าเทียบกับผลต่างอุณหภูมิในช่วงต่าง ๆ โดยทำการติดตั้งการทดลองวัดดังแสดงใน

Error! Reference source not found.รูปที่ 36



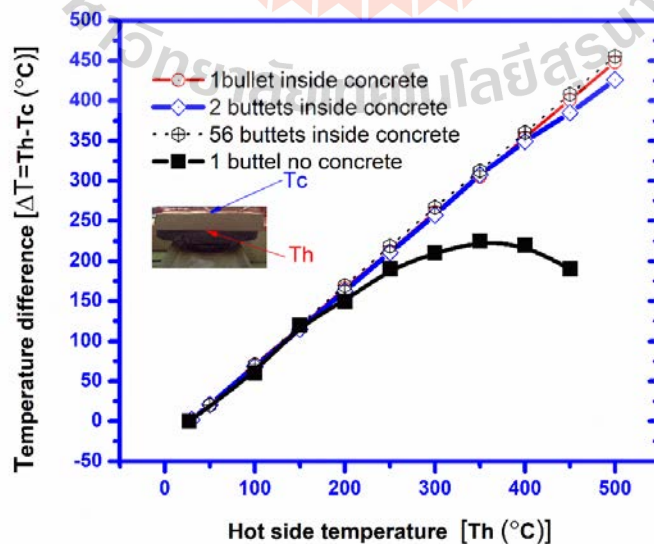
รูปที่ 36 การติดตั้งทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าเบื้องต้นของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

2.) การทดสอบผลต่างอุณหภูมิของคอนกรีตที่ได้หล่อขึ้นเองตามช่วงเวลาที่อุณหภูมิต่าง พบว่าสามารถคงผลต่างอุณหภูมิไว้ได้ ดังแสดงในรูปที่ **Error! Reference source not found.37**

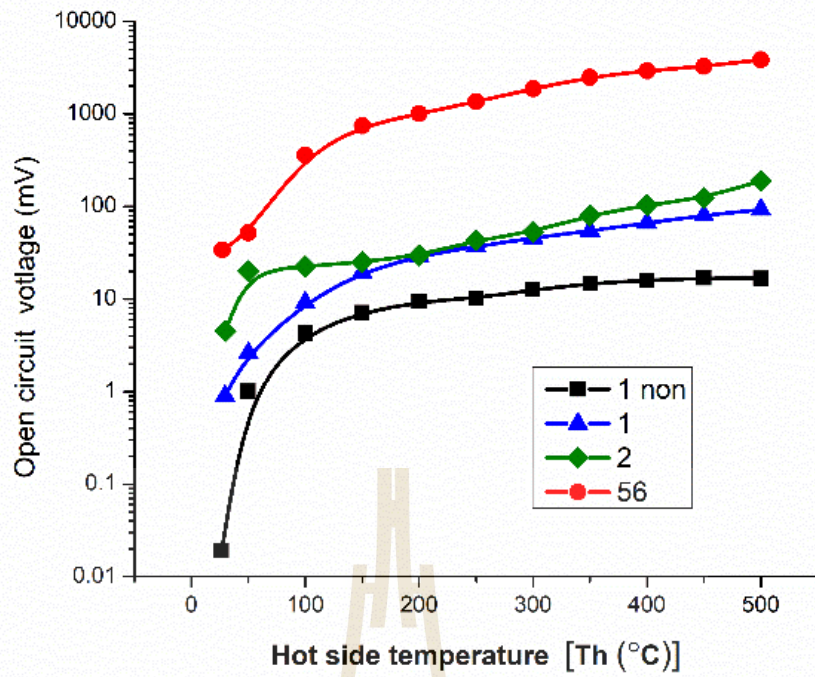


รูปที่ 37 ผลต่างอุณหภูมิของคอนกรีตที่ได้หล่อขึ้นเองตามช่วงเวลา

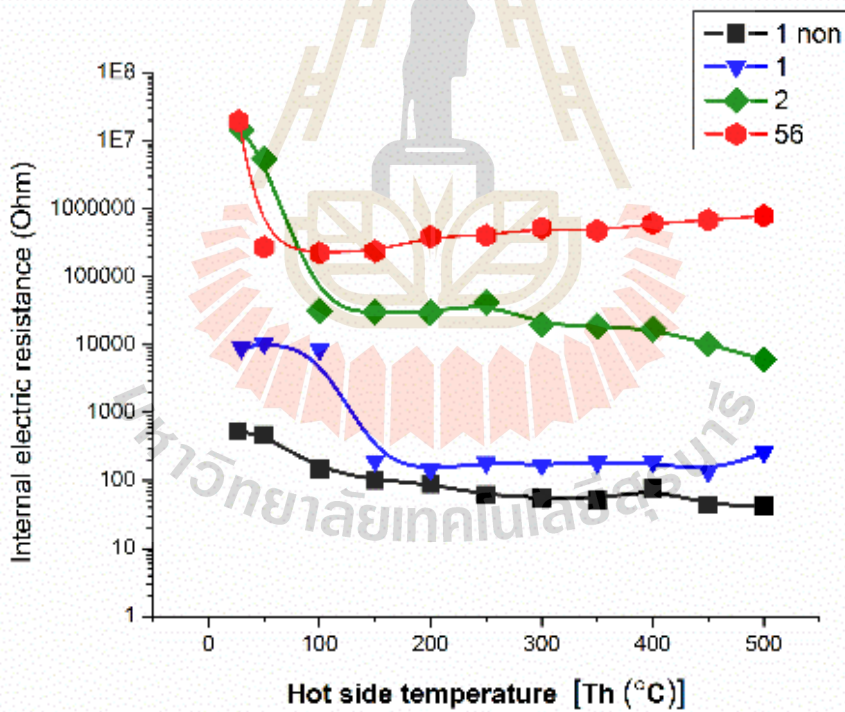
3.) ผลการทดสอบผลต่างอุณหภูมิ โดยมีผลของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก โดยแบ่งการทดลองที่ 1 มี 1 โมดูลที่ไม่มีฉนวน การทดลองที่ 2 มี 1 โมดูลมีฉนวนอยู่คอนกรีต การทดลองที่ 3 มี 2 โมดูลมีฉนวนอยู่คอนกรีต และ การทดลองที่ 4 มี 56 มีฉนวนอยู่คอนกรีต โมดูลต่อกันแบบอนุกรมกัน มาทำการทดลองบนเตาความร้อน (hot plate) เพื่อทดสอบการทนความร้อน และสร้างความแตกต่างของความร้อนระหว่างด้านที่สัมผัสหน้าเตากับด้านที่ไม่สัมผัสหน้าเตา สามารถสร้างความแตกต่างของความร้อนและวัดผลการทดสอบการวัดค่าทางไฟฟ้าเทียบกับผลต่างอุณหภูมิในช่วงต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 38 -รูปที่ 41



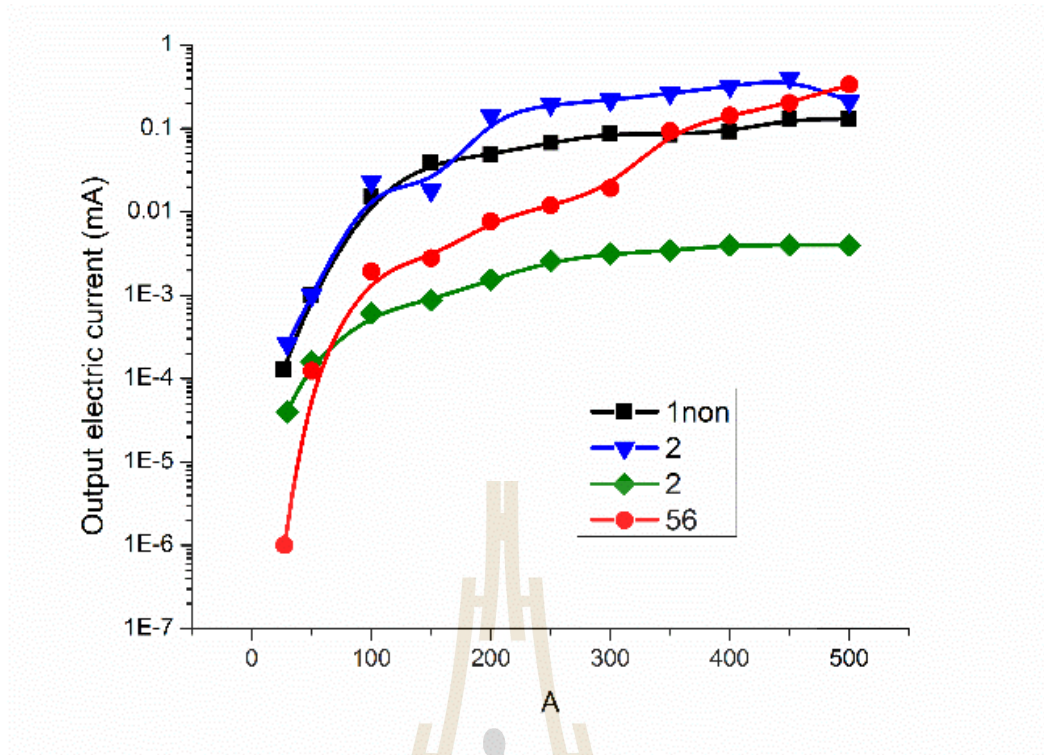
รูปที่ 38 การเปรียบเทียบผลต่างอุณหภูมิแต่ละการทดลอง



รูปที่ 39 ศักย์ไฟฟ้าที่ได้ตามผลต่างอุณหภูมิแต่ละการทดลอง



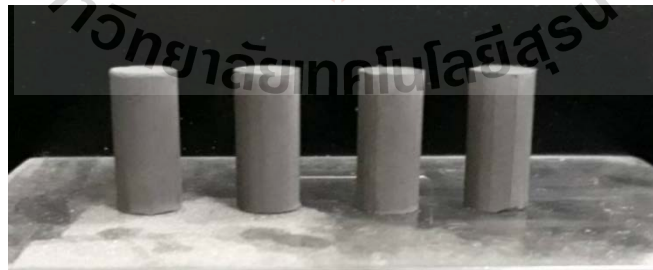
รูปที่ 40 ความต้านทานไฟฟ้าที่ได้ต่างอุณหภูมิแต่ละการทดลอง



รูปที่ 41 กระแสไฟฟ้าที่ได้ตามต่างอุณหภูมิแต่ละการทดลอง

3. ขั้นตอนการทำคอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อน

- 1) เตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก CaMnO_3 โดยการอัดด้วยระบบไฮดรริกในอุณหภูมิห้อง เป็นโมดูลที่เท่ากัน โดยแต่ละโมดูลมีขนาดความสูง 20 mm เส้นผ่านศูนย์กลาง 10 mm จากนั้นนำไปเผาขึ้นรูปด้วยเตาเผาไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 12 ดังแสดงในรูปที่ 42 และ Error! Reference source not found. 43



รูปที่ 42 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล โดยการอัดด้วยเครื่องอัดโมดูลอัตโนมัติที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 43 นำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลเข้าเตาเผาไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ 1050 °C

นำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลที่เผาขึ้นรูปเสร็จแล้วมาต่อขั้วทั้งสองด้านเข้ากับขั้วโลหะทำด้วยสแตนเลสสามารถทนอุณหภูมิสูงได้ ขนาดความกว้างยาว 25x25 mm. ความหนา 0.5 mm. โดยใช้ลวดทองแดงผสมเงินหลอมติดกันเป็นขั้วไฟฟ้า เพื่อเป็นตัวเชื่อมให้ติดเข้ากันดียิ่งขึ้น ดังแสดงในรูปที่

44



รูปที่ 44 การต่อขั้ววัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลเข้ากับขั้วสแตนเลส

- 2) นำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ประกอบเป็นโมดูลต่อขั้วไฟฟ้าแบบอนุกรมกันแล้วมาหุ้มด้วยพลาสติกป้องกันน้ำ ดังรูปที่ 45 และเตรียมแบบหล่อคอนกรีต ขนาด 25x25x5 cm. โดยความกว้าง ความยาว และความสูงตามลำดับ ซึ่งมีวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ประกอบเป็นโมดูล 56 โมดูล



รูปที่ 45 หุ้มด้วยพลาสติกป้องกันน้ำเตรียมแบบหล่อคอนกรีต

- 3) ทำการผสม คอนกรีตทนไฟชนิดทั่วไป เป็นคอนกรีตทนไฟผสมเสร็จบรรจุถุงพร้อมใช้งาน โดยผสมน้ำ 10-15% อุณหภูมิใช้งาน 1000-1800 °C เทใส่ในแบบที่เตรียมไว้เป็นชั้นล่างสุด แล้วผสม คอนกรีตทนไฟชนิดที่เป็นฉนวนกันความร้อนเทใส่ไว้ชั้นบนจนเต็มแบบ ดังแสดงในรูปที่ 46

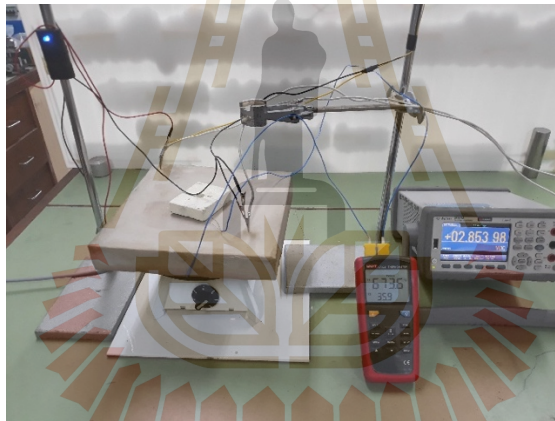


รูปที่ 46 คอนกรีตทนไฟชนิดที่เป็นฉนวนกันความร้อน

- 4) การบ่ม (Curing) หลังจากเทหล่อคอนกรีตทนไฟลงในแบบเสร็จให้คลุมด้วยแผ่นพลาสติกกระสอบชื้นๆ บนผิวหน้าคอนกรีตแล้วทิ้งไว้ เพื่อป้องกันไม่ให้คอนกรีต

แต่กร้าวเนื่องจากการสูญเสียน้ำที่ผิวหน้าเร็วเกินไป เมื่อบ่มครบ 8 ชั่วโมงจึงสามารถถอดแบบออกได้ และบ่มต่อไปจนครบ 24 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำวัสดุคลุมผิวหน้าออก แล้วปล่อยให้แห้งในอากาศ (Air Dry) อีก 24 ชั่วโมง

- 5) ทำการทดสอบคอนกรีตบล็อกที่ให้ค่าศักย์ไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าออกมา โดยผลของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก 56 โมดูลต่อกันแบบอนุกรมกัน มาทำการทดลองบนเตาความร้อน (hot plate) เพื่อทดสอบการทนความร้อน และสร้างความแตกต่างของความร้อนระหว่างด้านที่สัมผัสหน้าเตากับด้านที่ไม่สัมผัสหน้าเตา ผลปรากฏว่า เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ประดิษฐ์ขึ้นสามารถทนความร้อนได้ที่อุณหภูมิ 750 °C และสามารถสร้างความแตกต่างของความร้อนถึง 465 °C และผลการทดสอบการวัดค่าทางไฟฟ้าเทียบกับผลต่างอุณหภูมิในช่วงต่าง ๆ พบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุด 5.48 V, กระแสไฟฟ้า 4.91 mA และ สามารถต่อ ชุด LED ดวง สว่างได้ ดังแสดงในรูปที่ 47



รูปที่ 47 ทดสอบกับเตาความร้อนด้วยโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก 56 โมดูลต่อกันแบบอนุกรมกันต่อ LED สว่างได้

4. ขั้นตอนการทดสอบระบบต้นแบบเตาอุณหภูมิขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน มีรายละเอียดการทดสอบสามารถแบ่งส่วนต่าง ๆ ได้ดังต่อไปนี้
1. อุปกรณ์เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบ
 - ดิจิตอลมัลติมิเตอร์ U1241C/U1242C 4-Digital Handheld Digital Multimeter, make inMalaysia, KEYSIGHTTechnologies และ โน้ตบุ้กใช้สำหรับเก็บบันทึกข้อมูลการทดลอง ดังในรูปที่ 48



รูปที่ 48 ดิจิตอลมัลติมิเตอร์ และ โหนดบุก

- Thermocouple Type K มีย่านการ วัดอุณหภูมิอยู่ที่ -200 ถึง 1350 °C ดังแสดงในรูปที่ 49



รูปที่ 49 Thermocouple Type K

- กล้องถ่ายภาพการกระจายความร้อน Keysight Technologies U5856A Thermal Imaging Camera Kit Temp Range: -20 ถึง 650 °C ดังแสดงในรูปที่ 50



รูปที่ 50 Thermal Imaging Camera

แท่งเชื้อเพลิงถ่าน ไม้อัดแท่ง และระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนดังรูปที่ 51



รูปที่ 51 ถ่านไม้อัดแท่งและเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน

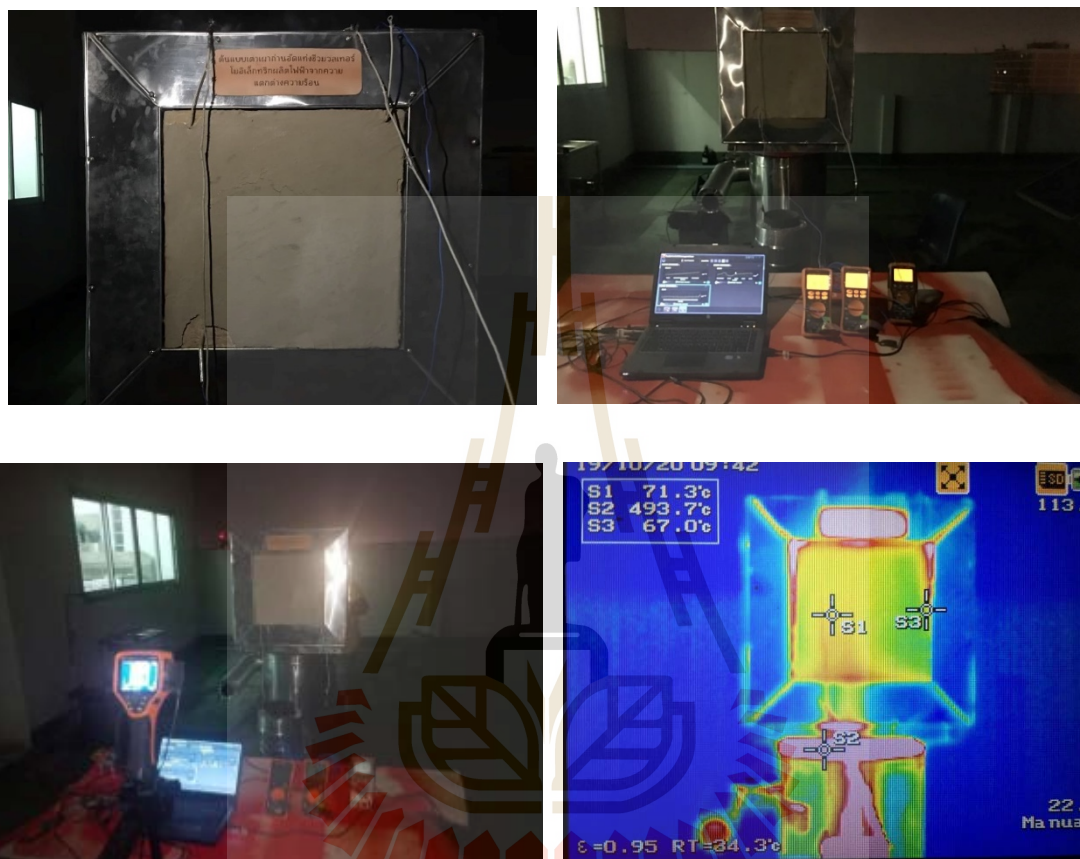
2. ทำการจุดเชื้อเพลิงโดยใช้เป็น ถ่านอัดแท่ง เพื่อให้ความร้อนแก่ระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน ดังแสดงในรูปที่ 52



รูปที่ 52 จุดเชื้อเพลิงถ่านอัดแท่งต้นแบบเตาอุโมงค์

ทำการติดตั้งอุปกรณ์เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนดิจิทัลมัลติมิเตอร์ใช้สำหรับอ่านค่าอุณหภูมิ ด้านร้อน ด้านเย็น และต่อเข้าไนต์บูกใช้

สำหรับเก็บบันทึกข้อมูลการทดลอง โดยใช้ *Thermocouple Type K* มีย่านการ วัดอุณหภูมิอยู่ที่ -200 ถึง 1350°C เป็นตัววัดค่าอุณหภูมิและเชื่อมต่อ พร้อมทั้งได้ติดตั้ง กล้องถ่ายภาพการกระจายความร้อน Thermal Imaging Camera Kit Temp Range: -20 ถึง 650°C เพื่อถ่ายภาพการกระจายความร้อนของ อุณหภูมิของเตา ดังแสดงในรูปที่ 53 ด้านล่างขวามือ

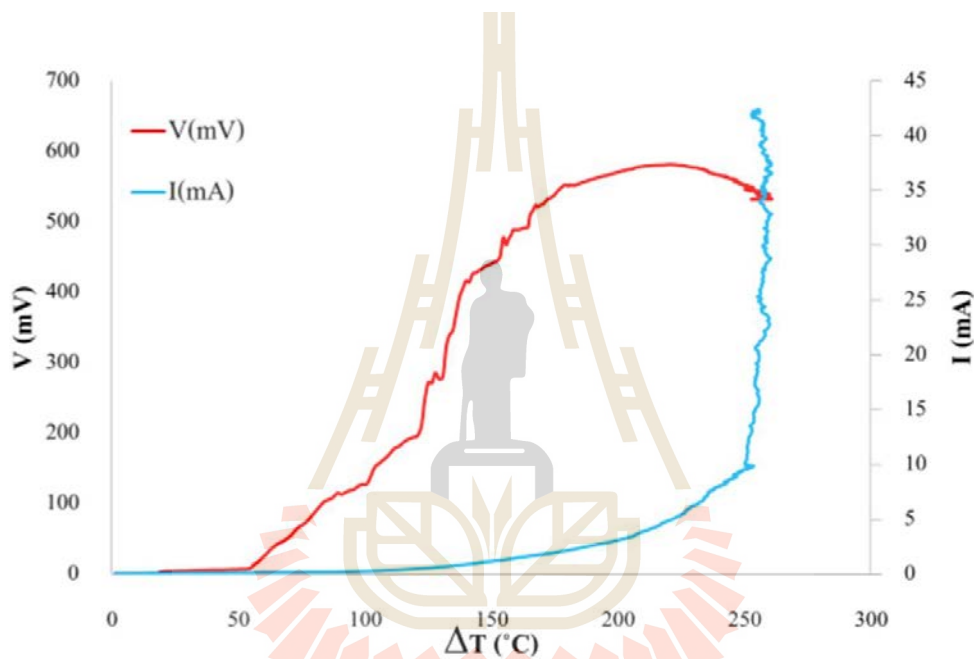


รูปที่ 53 การติดตั้งอุปกรณ์เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน

3. การทดสอบระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน

ผลการทดสอบระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน โดยโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก จำนวน 120 โมดูลต่อฟองอยู่ในคอนกรีตทนความร้อนผลิตไฟฟ้าเป็นการต่อวงจรแบบผสม จำนวน 1 แผง ขนาด $35 \times 35 \times 5$ cm. เพื่อทดสอบการผลิตไฟฟ้าจากผลต่างอุณหภูมิซึ่งทำการทดลองกับระบบต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อน ที่อุณหภูมิด้านร้อนของเตาประมาณ 530°C ซึ่งทำให้เกิดผลต่างอุณหภูมิระหว่างผิวทั้งสองด้านของคอนกรีต (ด้านที่สัมผัสกับผนังเตาด้านร้อนกับด้านที่ไม่ได้สัมผัสเตาโดยไม่มีระบบระบายความร้อนติดตั้งเป็นด้านเย็น) สามารถสร้างผลต่างอุณหภูมิทั้งสองด้านเท่ากับ 434.4°C ผลการทดสอบในการวัดค่าทางไฟฟ้า

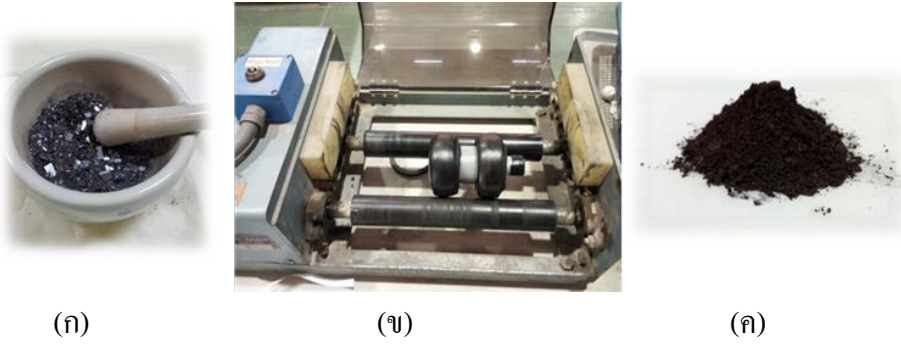
เปรียบเทียบกับผลต่างอุณหภูมิพบว่า มีศักย์ไฟฟ้าสูงสุดได้ 581.7 mV กระแสไฟฟ้าสูงสุดได้ 42.31 mA และกำลังไฟฟ้า 0.025 W ดังแสดงในรูปที่ 54 ให้เห็นว่าค่าทางไฟฟ้ามีแนวโน้มที่มากขึ้นตามค่าความแตกต่างของอุณหภูมิที่สูงขึ้น โดยเฉพาะค่าของกระแสไฟฟ้ามีแนวโน้มที่เพื่อขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน ดังนั้นระบบต้นแบบเตาอุณหภูมิขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนที่ได้ออกแบบไว้สามารถติดตั้งได้ทั้งหมด 5 ด้าน ซึ่งเมื่อนำมาติดตั้งเต็มทั้ง 5 ด้าน ด้านละ 1 แผง ก็จะได้กำลังไฟฟ้าประมาณ 0.125 W ซึ่งสามารถผลิตไฟฟ้าได้ตลอด 24 ชั่วโมงเมื่อมีผลต่างความร้อนเกิดขึ้น และเมื่อต่อเข้ากับระบบจัดเก็บแบตเตอรี่สะสมพลังงาน ไฟฟ้าที่ผลิตได้ก็สามารถนำมาใช้งานได้



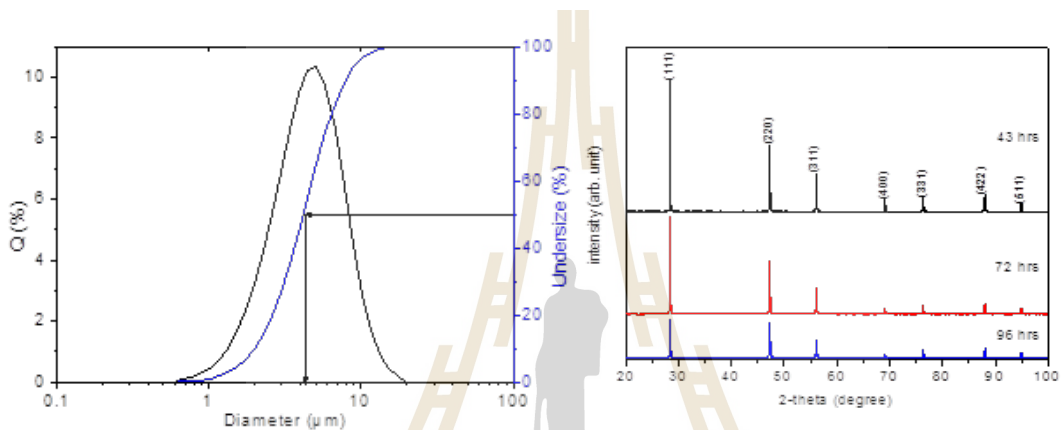
รูปที่ 54 ความสัมพันธ์ระหว่าง V และ I กับผลต่างอุณหภูมิของแผงคอนกรีตทนความร้อนผลิตไฟฟ้า

4.2 โครงการย่อยที่ 2 การพัฒนาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพโดยใช้วัสดุชั้นสูง

- 1) ผลิต Si powder ในห้องปฏิบัติการด้วย Milling balls ซึ่งให้ผลผลิตสูงกว่า 85% และวิเคราะห์เชิงคุณภาพ



รูปที่ 55 (ก) โกร่งบดแผ่นซิลิคอน (ข) อุปกรณ์บดผงด้วย Milling balls (ค) ผงซิลิคอนที่ได้จากการบด



รูปที่ 56 (ก) การพบอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาคที่วัดจากเครื่อง Particle Size Analysis และ (ข) รูปแบบสเปกตรัม XRD ที่วัดได้ของผงซิลิคอนที่ผลิตได้ที่ระยะเวลาการบดต่างกัน

ผลพบว่าขนาดผงซิลิคอนที่พบไม่เกิน 20 ไมครอน และขนาดไม่เล็กกว่า 0.7 ไมครอน ระยะเวลาการบดไม่มีผลต่อขนาดเฉลี่ยของผง Si มากนัก แต่ขนาดของเกรนผลึก Si ลดลงเล็กน้อย จาก 98 nm เป็น 68 nm ระนาบ (111) ในเงื่อนไขเวลาการบดนานขึ้น อย่างไรก็ตามในวิจัยนี้ได้กำลังดำเนินการพัฒนาระบบการบดควบคู่กับการผลิตฟิล์มและเซลล์แสงอาทิตย์ ด้วยการใช้กระบอกอะลูมินาแทนกระบอกพลาสติกแข็ง เพื่อลดขนาดผง Si และขนาดเกรนผลึกจะลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเกรนผลึกถูกล้อมรอบด้วยโครงสร้าง a-Si (อะมอร์ฟัส)

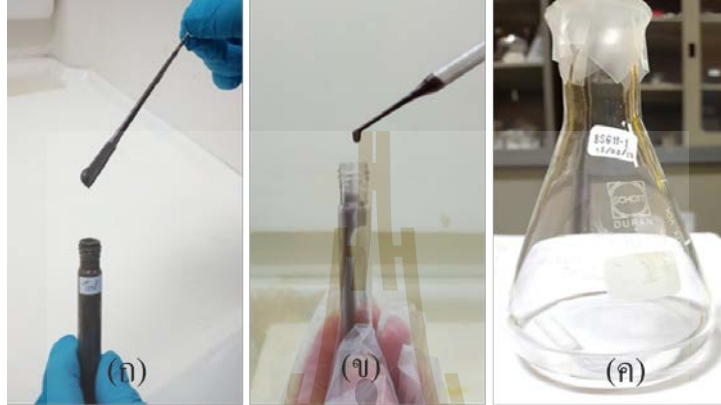
2) สังเคราะห์หมึกสารละลาย 4 แบบเพื่อวัตถุประสงค์การผลิตฟิล์มสำหรับใช้งานต่าง ๆ กัน ประกอบด้วย

2.1) หมึก Si dots ในสาร organic เพื่อผลิตเป็นฟิล์มบาง Si dots ที่มีเม็ดผลึก Si หนาแน่นสูงในเมตริกซ์ออกไซด์ มีสมบัติแบบทึบแสง เพื่อเป็นทางเลือกของการผลิตเป็นชั้นแผ่นฐาน p-Si

2.2) หมึก Si dots ในสารที่มีส่วนประกอบของโลหะออกไซด์ มีสมบัติกึ่งโปร่งแสงเพื่อผลิตเป็นฟิล์มบาง Photocatalysis ในชั้นรับแสงของเซลล์แสงอาทิตย์

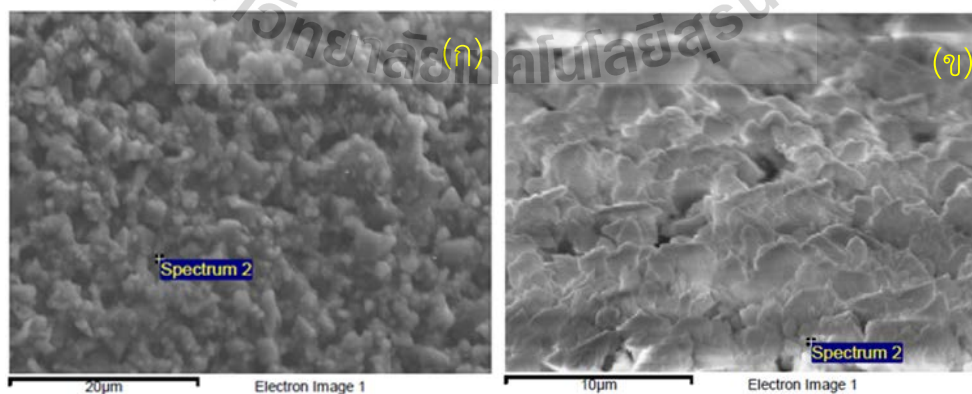
2.3) หมึก Boron (B ink) เพื่อเป็นแหล่งสารเจือเข้มข้นสูง BSG (Borosilicate glass) บนพื้นที่บางบริเวณของชั้น p-Si substrate ใช้เป็นแหล่งสารเจือให้เกิด p^{++} region ที่ด้านหลังของเซลล์แสงอาทิตย์ เกิดเป็น Local back surface field (LBSF)

2.4) หมึก Phosphorus (P ink) เพื่อเป็นแหล่งสารเจือเข้มข้นสูง PSG BSG (Borosilicate glass) ให้เกิด n^{++} region บนบริเวณด้านล่างลวดลายของ Grid contact สำหรับ Selective emitter ของเซลล์แสงอาทิตย์

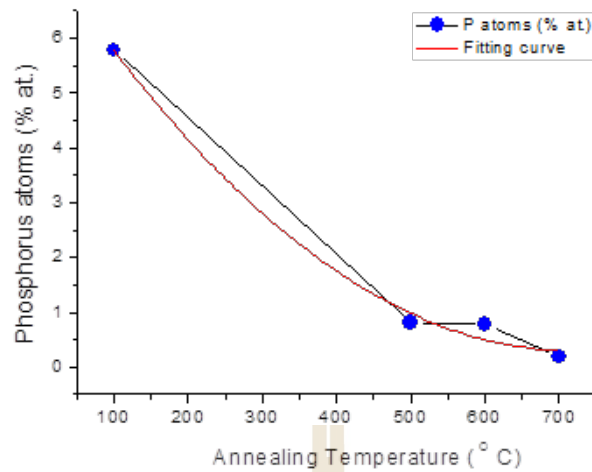


รูปที่ 57 (ก) หมึก Si dots ในสาร organic (ข) หมึก Si dots ในสารที่มีส่วนประกอบของโลหะออกไซด์ และ (ค) หมึก Boron (B ink) และหมึก Phosphorus (P ink) มีลักษณะใสเช่นเดียวกัน

รูปที่ 58 แสดงภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม Si dots หนาแน่นสูง เมื่อผ่านการอบสูง ฟิล์มมีการยึดเกาะแผ่นฐานที่ดี ไม่หลุดร่อน และพบว่าผิวของฟิล์มเรียบขึ้นและมี pore ลดลง และเมื่อวัดปริมาณของ P atoms (% at.) ในฟิล์มด้วยเทคนิค EDX พบว่าอุณหภูมิสูงกว่า 500°C ปริมาณ P atoms ลดลงดัง 59 แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบาง Si dots ที่สังเคราะห์ได้สามารถเป็นแหล่งสารเจือในระบบการแพร่สารเจือฟอสฟอรัสได้



รูปที่ 58 พื้นผิวฟิล์ม Si dots หนาแน่นสูง (ก) ในเงื่อนไขอบฟิล์มที่ 100°C (ข) ในเงื่อนไขอบฟิล์มที่ 600°C

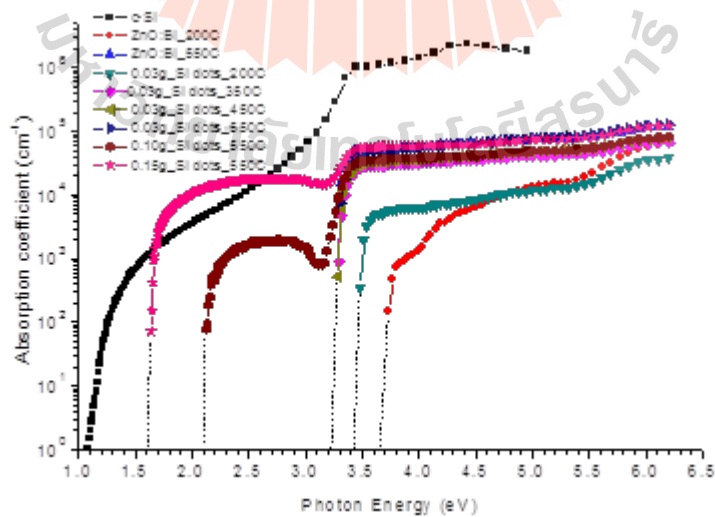


รูปที่ 59 ความสัมพันธ์การลดลงของ % at. P ในฟิล์ม Si dots หนาแน่นสูง ในเงื่อนไขของอุณหภูมิ การอบฟิล์มที่เพิ่มขึ้น

ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของฟิล์มบางหนา t สามารถคำนวณหาได้จากสมการ

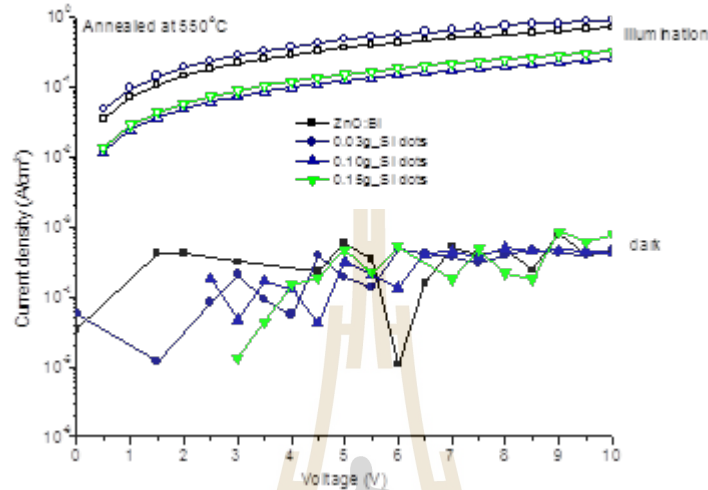
$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \left(\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right)$$

จากรูปที่ 60 พบว่าขอบของการดูดกลืนแสงของฟิล์ม Si dots ขยายไปทางด้านพลังงานโฟตอนสูงกว่า อยู่ในย่านแสงสีส้ม-เขียว เมื่อเทียบกับผลึก Si แต่เมื่อฟิล์ม Si dots มีปริมาณความหนาแน่นของเม็ดผลึกน้อย ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงลดลงและมีขอบการดูดกลืนแสงเข้าใกล้กับฟิล์มบาง ZnO:Bi ซึ่งมีแสงในย่าน UV ดังนั้นด้านคุณสมบัติทางแสง Si dots ที่มีความหนาแน่นของ Si dots มากขึ้นจะให้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเลื่อนจากย่าน UV ไปที่ย่าน Visible light

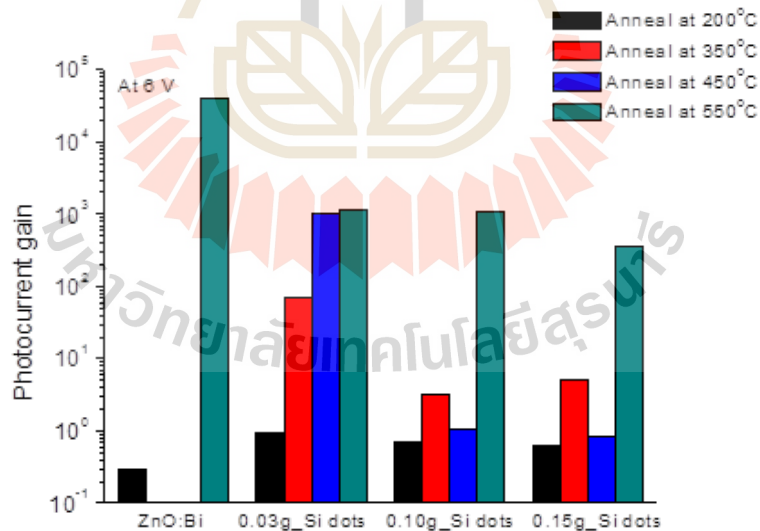


รูปที่ 60 สเปกตรัมสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของฟิล์ม Si dots ใน ZnO:Bi ในเงื่อนไขต่าง ๆ สเปกตรัมสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของฟิล์ม Si dots ใน ZnO:Bi ในเงื่อนไขต่าง ๆ

ความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้า และแรงดันไฟฟ้าของฟิล์ม Si dots ภายใต้งแสงและที่มืด แสดงในรูปที่ **Error! Reference source not found.61** พบว่าให้ฟิล์ม Si dots หนาแน่นน้อยให้ค่ากระแสโฟโตโกลี่เคียงกับฟิล์ม ZnO:Bi และกระแสโฟโตลดลงเล็กน้อยเมื่อ Si dots มีความหนาแน่นมากขึ้น



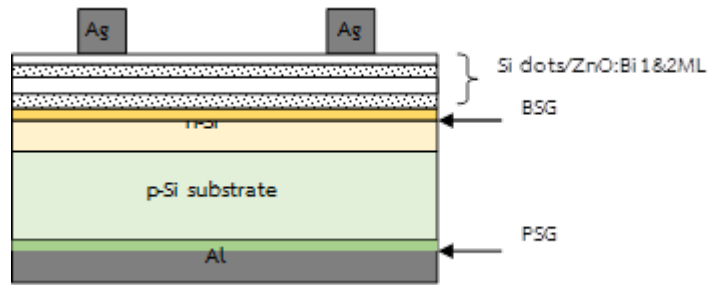
รูปที่ 61 J-V curve ของฟิล์มบาง Si dots ภายใต้งแสงและที่มืด



รูปที่ 62 ค่ากระแสโฟโตของของฟิล์มบาง Si dots ในเงื่อนไขต่าง ๆ

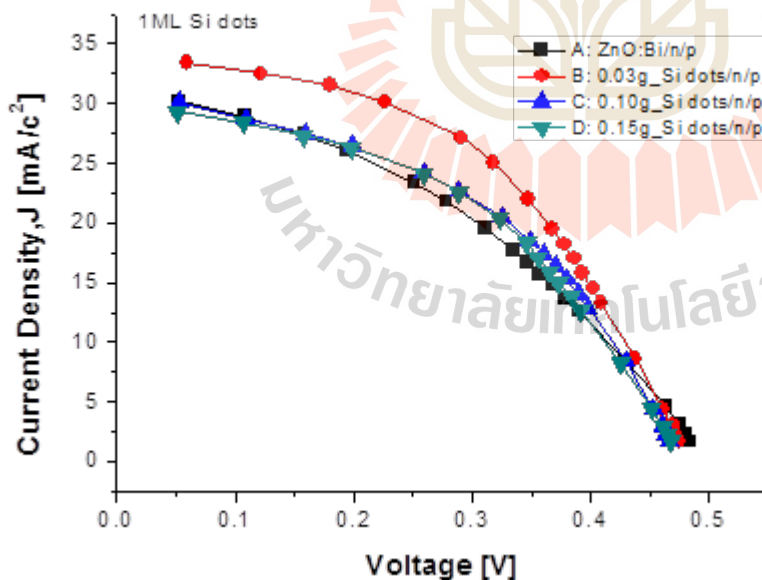
อุณหภูมิการอบฟิล์ม Si dots มีผลต่อกระแสโฟโตอย่างมาก โดยที่ระดับ 550°C จะให้กระแสโฟโตสูงสุด เนื่องจากเกิดผลึก ZnO:Bi มากขึ้นจึงช่วยตอบสนองต่อแสงมากขึ้น

3) ผลิตภัณฑ์แสงอาทิตย์ Si dots ต้นแบบ



รูปที่ 63 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ Si dots ต้นแบบสำหรับแนวทางการศึกษาพัฒนาในเบื้องต้น

งานนี้ได้ดำเนินการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ Si dots ต้นแบบขนาด $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ โครงสร้างประกอบด้วยฟิล์ม Si dots/ZnO:Bi multilayers บนชั้น n-Si และสร้างขั้วไฟฟ้า Ag paste ด้านบน และ Al paste ด้านหลังด้วยวิธี Screen printing ใช้ Mesh เบอร์ 100 และผ่านกระบวนการ Fast firing ที่สร้างขึ้นเองในห้องปฏิบัติการ ซึ่งประกอบด้วย 4 Zones เรียงตามลำดับดังนี้ Drying zone (300°C) Burning zone (500°C) Firing zone (850°C) และ Cooling zone (100°C) ใช้เวลาแช่ไฟ 15 วินาทีในแต่ละ Zone



Samples	Voc (mV)	Isc (mA)	FF	η (%)
A	540	31.5	0.358	6.10
B	528	34.6	0.435	7.95
C	506	31.4	0.419	6.66
D	510	30.0	0.431	6.59
Industrial PV	631	36.8	0.79	18.23

รูปที่ 64 กราฟ J-V ของเซลล์แสงอาทิตย์ Si dots

รูปที่ 64 แสดงความสัมพันธ์ของ J-V ของเซลล์แสงอาทิตย์ Si dots ที่มีความหนาแน่นของเม็ดผลึก Si ในเมทริกซ์ ZnO:Bi ภายใต้เงื่อนไขของหมึก Si ที่ใช้ปริมาณ Si powder เท่ากับ 0.03g 0.10g

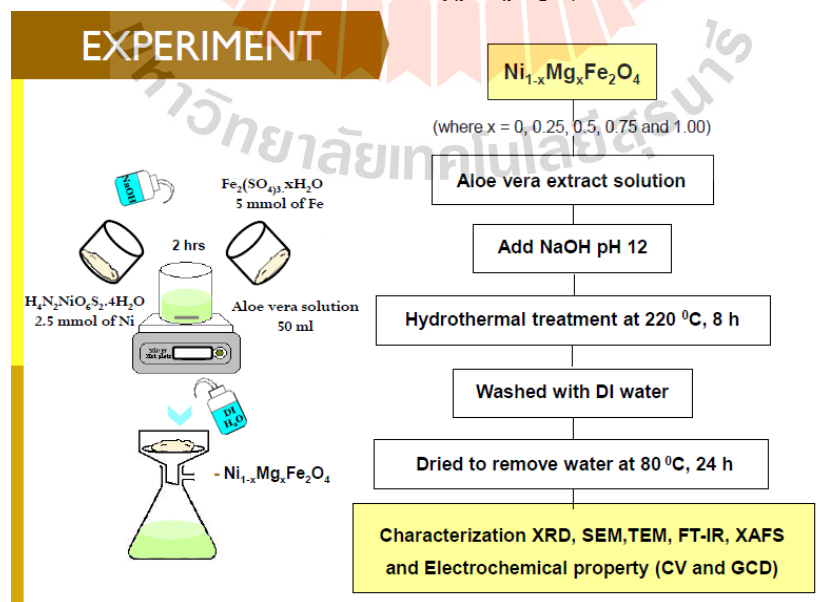
และ 0.15g และฟิล์มบาง ZnO:Bi ที่ไม่มี Si dots ตารางซ้ายมือแสดงพารามิเตอร์ V_{oc} I_{sc} FF และค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน (%) จากผลการวัดพบว่า กลุ่มของเซลล์ B C และ D ที่มีส่วนผสมของ Si dots ในเมตริกซ์ ZnO:Bi ให้ประสิทธิภาพสูงกว่าฟิล์ม ZnO:Bi อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพของเซลล์ต้นแบบยังมีประสิทธิภาพต่ำกว่าเซลล์คุณภาพสูงที่ผลิตในระดับอุตสาหกรรม โดยมีสาเหตุดังนี้

1. ค่ากระแสลัดวงจร (J_{sc}) ต่ำจากการไม่มีชั้นพาสซีเวชัน SiN_x ด้านบนเพื่อช่วยลดผลของการรวมตัวใหม่ของพาหะ ชั้นพาสซีเวชันจะสามารถให้กระแสไฟฟ้าลัดวงจรเพิ่มขึ้นอีกประมาณ 3-5 mA
2. ค่าแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร (V_{oc}) จากอุณหภูมิการ Firing ที่ขั้วไฟฟ้าในระดับ $850^{\circ}C$ ยังไม่สูงเพียงพอเพื่อให้เกิดชั้นสนามไฟฟ้าที่ด้านหลัง (Back surface field, BSF) ของขั้วไฟฟ้า ชั้น BSF นี้จะสามารถให้แรงดันไฟฟ้าเปิดวงจรสูงขึ้นอีกประมาณ 100-150 mV
3. ค่าฟิลแฟกเตอร์ (FF) จากอุณหภูมิ Firing ต่ำ ทำให้เกิดค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ขั้วสัมผัส (Contact resistance, R_c) มีค่าสูงที่ขั้วด้านบนและด้านหลังเซลล์ เมื่อลดผลของค่า R_c จากการปรับปรุงระบบ Firing จะสามารถเพิ่มค่า FF สูงขึ้นอีกประมาณ 20-30%

4.3 โครงการย่อยที่ 3 การประดิษฐ์และศึกษาสมบัติเฉพาะของวัสดุอัจฉริยะเพื่อประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงาน ประสิทธิภาพสูง

- 1) ศึกษาสมบัติเฉพาะและสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของสารประกอบออกไซด์ ($Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$)

1.1 ขั้นตอนในการเตรียมสารประกอบออกไซด์ ($Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

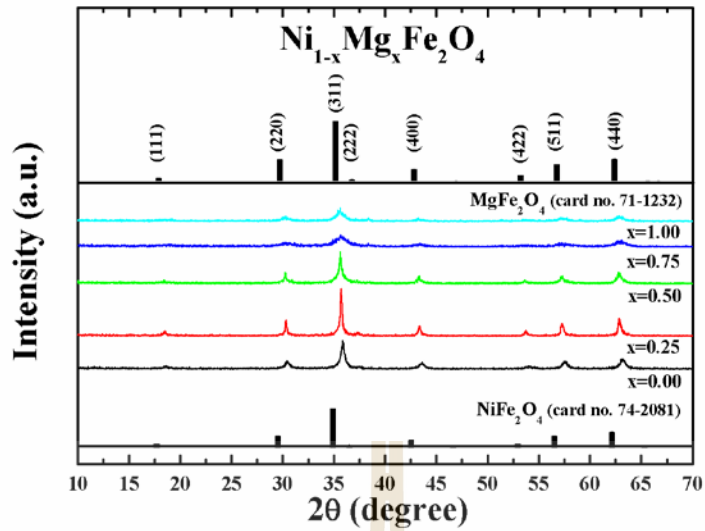


รูปที่ 65 แสดงขั้นตอนในการเตรียมอนุภาคนาโน $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

อนุภาคนาโน $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ถูกเตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยมีขั้นตอนในการเตรียม ดังแสดงในรูป 65 สารที่ใช้เป็นสารตั้งต้นประกอบด้วย $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (97% SIGMA-ALDRICH), $\text{H}_4\text{N}_2\text{NiO}_6\text{S}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98% SIGMA-ALDRICH) และ $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$ SIGMA-ALDRICH) สารดังกล่าวตามสัดส่วน โดยโมลถูกละลายในสารละลายวานหางจระเข้ และกวนให้เข้ากันด้วยเครื่อง กวนแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 30 นาที หลังจากนั้นทำการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 10 โมลาร์ลงไปจนกระทั่งค่า pH ของสารละลายมีค่า 12 และกวนผสมต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้ได้สารละลายที่เป็นสารละลายเนื้อเดียว หลังจากนั้นสารละลายที่ได้จะถูกนำไป ใส่ใน Teflon-lined stainless steel เพื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เมื่อการบวนการเสร็จสิ้นลงจึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปล้างด้วยน้ำ DI จนกระทั่งค่า pH 7 แล้วจึง นำไปอบในเตาอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ผงอนุภาคนาโน $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ เพื่อที่จะนำไปวิเคราะห์และศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีต่อไป

1.2 ศึกษาสมบัติพื้นฐานสารประกอบออกไซด์ ($\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$)

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโน $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75,$ and 1.00) ที่เตรียมได้และข้อมูลมาตรฐานของ NiFe_2O_4 (JCPDS No.74-2081) และ MgFe_2O_4 (JCPDS No.71-1232) ถูกแสดงดังในรูปที่ 66 ผลการวิเคราะห์พบว่าระนาบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) และ (440) ของสารตัวอย่างสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของ NiFe_2O_4 (JCPDS No.74-2081) และ MgFe_2O_4 (JCPDS No.71-1232) ซึ่งถูกใช้เพื่อยืนยันการเกิดเฟส ชนิดเดียวของโครงสร้าง spinel ferrite ในตัวอย่าง นอกจากนี้ยังปรากฏการเลื่อนตำแหน่งพีคการ เลี้ยวเบนไปยังค่ามุม 2θ ที่น้อยลงเมื่อปริมาณ Mg เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์มีค่าแปรผันตามปริมาณ Mg ที่เพิ่มขึ้น ผลจากการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของตัวอย่างพบว่ามีค่าเพิ่มขึ้น จาก 8.35 เป็น 8.42 Å เมื่อปริมาณ Mg เพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดการแทนที่ของไอออน Mg^{2+} ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า (0.570 Å at tetrahedral site, 0.720 at octahedral site) ในตำแหน่งของไอออนเดิม Ni^{2+} ที่มีขนาดเล็กกว่า (0.550 Å at tetrahedral site, 0.690 at octahedral site) ในโครงสร้าง spinel ferrite ดังแสดงในตารางที่ 1



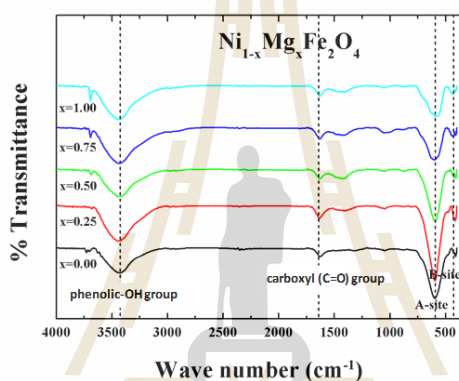
รูปที่ 66 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ XRD ของอนุภาคนาโน $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ และ 1.0) และข้อมูลมาตรฐานของ NiFe_2O_4 (JCPDS No.74-2081) และ MgFe_2O_4 (JCPDS No.71-1232)

ตาราง 1 แสดงแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดอนุภาคของ $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1.0)

Sample	2θ of (311) planes	Lattice parameter (Å)	Particle size (nm)
NiFe_2O_4	35.818	8.35	10.87 ± 3.66
$\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	35.655	8.38	10.39 ± 2.96
$\text{Ni}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$	35.650	8.38	11.21 ± 2.73
$\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	35.550	8.42	9.40 ± 2.26
MgFe_2O_4	35.546	8.42	9.86 ± 2.63

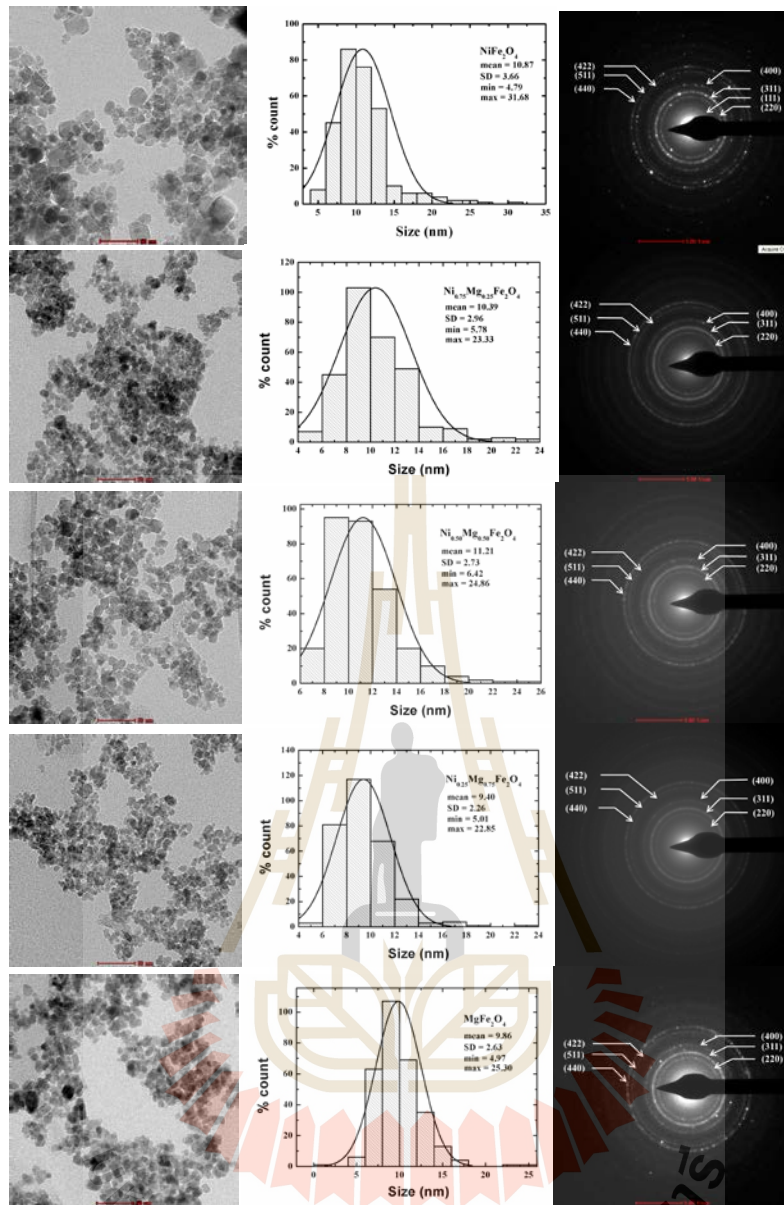
สเปกตรัม FT-IR ของอนุภาคนาโน $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, และ 1.00) ถูกศึกษาที่ช่วงพลังงาน $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ดังแสดงในรูปที่ 67 สเปกตรัมของทุกตัวอย่างแสดงลักษณะฟิสิก

การดูดกลืนหลักที่เหมือนกัน 4 ตำแหน่ง โดยตำแหน่งพีกหลักประกอบด้วย 2 พีกการดูดกลืนของ phenolic-OH group และ carboxyl (C=O) group จากสารละลายว่านหางจระเข้ที่ทำหน้าที่เป็นตัว bio-reducing agent ที่ช่วงพลังงาน 3400 และ 1600 cm^{-1} และอีก 2 พีกการดูดกลืนที่เหลือเป็นพีกการดูดกลืนของโครงสร้าง cubic spinel ferrite ซึ่งจะปรากฏที่ช่วงพลังงาน 600 และ 400 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับพลังงานการสั่นแลตทิซ (lattice vibrations) ของหมู่ฟังก์ชันโลหะที่ตำแหน่งเตตระฮีดรอล (tetrahedral) และออกตะฮีดรอล (octahedral) ตามลำดับ การปรากฏพีกการดูดกลืนของการสั่นแลตทิซนี้ยังสามารถยืนยันได้ว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้นมีโครงสร้างแบบ cubic spinel ferrite ได้อีกด้วย นอกจากนี้ยังพบการเลื่อนของช่วงพลังงานไปที่พลังงานที่สูงขึ้นเมื่อปริมาณ Mg เพิ่มขึ้นยังสามารถยืนยันการแทนที่ของ Mg ซึ่งมีน้ำหนักน้อยกว่า แทนในตำแหน่งไอออน Ni ที่มีน้ำหนักมากกว่า



รูปที่ 67 แสดงสเปกตรัม FT-IR ของอนุภาคนาโนกลุ่ม $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ และ 1.0)

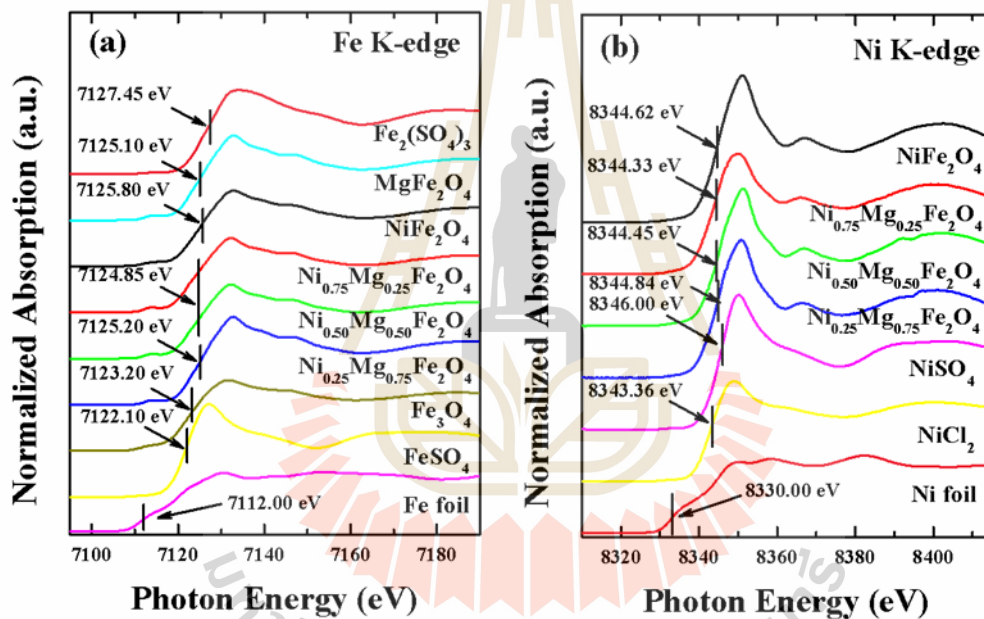
ผลของ TEM และ EDX ถูกใช้เพื่อศึกษาอณูภาคนาโนขนาดอนุภาค โครงสร้างผลึกและองค์ประกอบทางเคมีของอนุภาคนาโนของสารกลุ่ม $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ดังแสดงในรูปที่ 68 (a)-(e) ภาพ TEM ของสารตัวอย่างแสดงลักษณะ อณูภาคนาโน 2 ลักษณะคือ อณูภาคนาโนแบบทรงสี่เหลี่ยมด้านเท่า และแบบรูปทรงค่อนข้างจะเป็นสี่เหลี่ยม ซึ่งจำนวนอนุภาคมากกว่า 300 อนุภาค ของแต่ละตัวอย่างจากภาพถ่าย TEM ถูกใช้เพื่อหาค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคโดยใช้โปรแกรม ImageJ ค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคที่ได้ทั้งหมดอยู่ในช่วง 9.40 -11.21 nm ดังแสดงในตารางที่ 1 และชุดดัชนีมิลเลอร์ของวงการเลี้ยวเบนที่ได้จากผลจากวิเคราะห์ด้วย SAED ประกอบด้วย (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), และ (440) ให้ผลสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค XRD ทำให้สามารถช่วยยืนยันได้ว่าตัวอย่างมีโครงสร้างแบบ cubic spinel ferrite



รูปที่ 68 แสดงภาพถ่าย TEM กราฟการกระจายตัวขนาดอนุภาค และรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (selected area electron diffraction patterns) ของอนุภาคนาโนของกลุ่มสาร $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.50$, (d) $x = 0.75$, และ (e) $x = 1.00$

สเปกตรัม XANES ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XAS ซึ่งถูกบันทึกที่ BL5.2 (SUT-NANOTECH-SLRI XAS beamline) ของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ถูกศึกษาเพียงที่ขอบพลังงาน Ni (8333 eV) และ Fe (7112 eV) K-edge แต่ที่ขอบพลังงาน Mg K-edge ไม่ได้ถูกศึกษาเนื่องจากติดข้อจำกัดในการทำการทดลองที่สถานีทดลองนี้ โดยตัวอย่างทั้งหมดถูกวิเคราะห์ด้วยโหมดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (Absorption mode) โดยใช้ผลึก Ge (220) ในการคัดเลือกพลังงาน ซึ่งโลหะนิเกิลและเหล็ก (Ni, Fe foil) ถูกใช้เป็นวัสดุมาตรฐานเพื่อใช้ปรับขอบพลังงานให้ถูกต้อง โดยทั่วไปสเปกตรัม XANES จะเลื่อนขอบพลังงานไปที่พลังงานสูงขึ้นเมื่อสถานะวาเลนซ์ของ

อะตอมของธาตุที่ดูดกลืนพลังงานเพิ่มขึ้น ดังนั้นตำแหน่งของขอบพลังงานของสเปกตรัม XANES ของแต่ละตัวอย่างเมื่อถูกเทียบกับสารโลหะและสารประกอบมาตรฐาน เช่น Ni foil, NiSO₄, NiCl₂, Fe foil, FeSO₄, Fe₃O₄, และ Fe₂(SO₄)₃ สามารถบ่งบอกถึงข้อมูลสถานะวาเลนซ์ของอะตอมที่ดูดกลืนพลังงานในโครงสร้างของตัวอย่างได้ สเปกตรัม XANES และสถานะวาเลนซ์ของอะตอมดูดกลืนของตัวอย่างถูกแสดงดังรูปที่ 69 และตารางที่ 2 ผลที่ได้พบว่าตำแหน่งขอบพลังงานของตัวอย่างทั้งหมดที่ Fe K-edge อยู่ในช่วงระหว่างขอบพลังงานของสารประกอบมาตรฐาน Fe₃O₄ (Fe²⁺, Fe³⁺) และ Fe₂(SO₄)₃ (Fe³⁺) ซึ่งขอบพลังงานทั้งหมดมีค่าเข้าใกล้ขอบพลังงานของสารประกอบมาตรฐาน Fe₂(SO₄)₃ ในขณะที่ตำแหน่งขอบพลังงานของตัวอย่างที่ Ni K-edge ค่าเข้าใกล้ขอบพลังงานของสารประกอบมาตรฐาน NiSO₄ (Ni²⁺). ผลที่ได้ทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่าไอออนบวกของธาตุ Fe ในตัวอย่างสถานะวาเลนซ์ 2+ และ 3+ ในขณะที่ไอออนบวกของธาตุ Ni มีเพียงสถานะวาเลนซ์ 2+



รูปที่ 69 แสดงสเปกตรัม XANES ของอนุภาคนาโนกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1.0) โลหะและสารประกอบมาตรฐาน ที่ (a) Fe K-edge และ (b) Ni K-edge

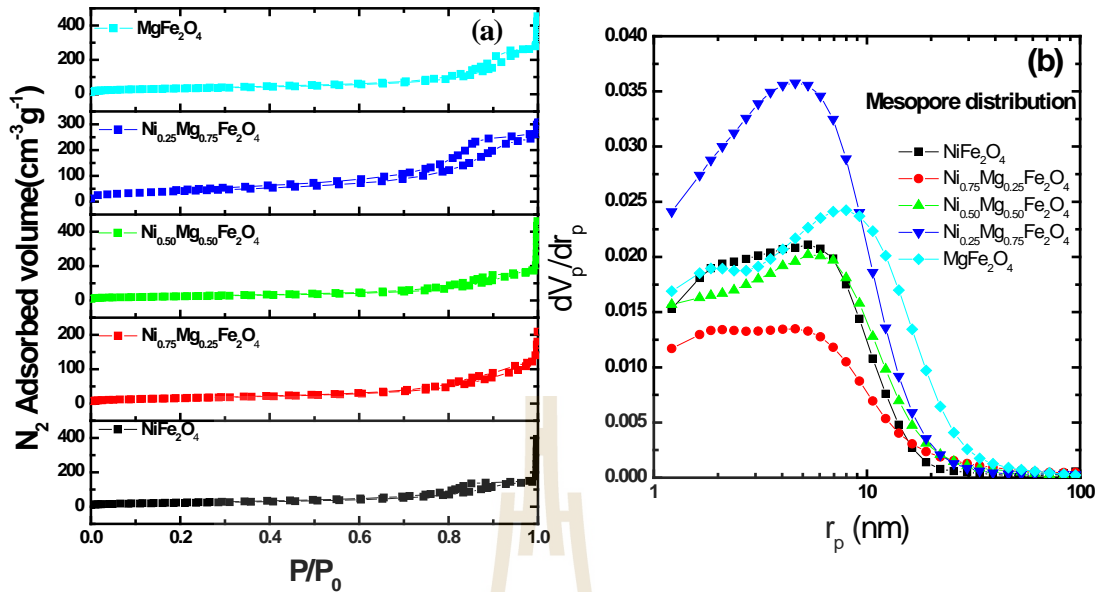
ตาราง 2 สรุปสถานะวาเลนซ์ของอะตอมกลางในกานดูดกลืนรังสีของอนุภาคนาโนกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1.0) รวมทั้งโลหะและสารประกอบมาตรฐาน

Sample / reference*	Edge energy	Oxidation state	Absorption edge (eV)
NiFe ₂ O ₄	Ni	2+	8344.62
	Fe	2+, 3+	7125.80

Sample / reference*	Edge energy	Oxidation state	Absorption edge (eV)
Ni _{0.75} Mg _{0.25} Fe ₂ O ₄	Ni	2+	8344.33
	Fe	2+, 3+	7124.85
Ni _{0.50} Mg _{0.50} Fe ₂ O ₄	Ni	2+	8344.45
	Fe	2+, 3+	7124.85
Ni _{0.25} Mg _{0.75} Fe ₂ O ₄	Ni	2+	8344.84
	Fe	2+, 3+	7125.20
MgFe ₂ O ₄	Fe	2+, 3+	7125.10
Ni foil*	Ni	0	8333.00
NiCl ₂ *	Ni	2+	8343.36
NiSO ₄ *	Ni	2+	8345.99
Fe foil*	Fe	0	7112.00
FeSO ₄ *	Fe	2+	7122.10
Fe ₃ O ₄ *	Fe	2+, 3+	7123.20
Fe ₂ (SO ₄) ₃ *	Fe	3+	7127.48

หมายเหตุ: * แสดงโลหะและสารประกอบมาตรฐาน

เป็นที่ทราบกันดีว่าอุปกรณ์กักเก็บพลังงานที่มีประสิทธิภาพสูงสามารถผลิตได้โดยการใช้วัสดุที่มีค่าพื้นที่ผิวเฉพาะที่สูงเนื่องจากพื้นที่ผิวสูงนี้สามารถช่วยเพิ่มอัตราในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์และเพิ่มการกักเก็บไอออนจำนวนมากที่ผิวหน้าเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการแสดงพฤติกรรมแบบซูโดคาปซิเตอร์ เทคนิคการดูดซับและคายก๊าซ N₂ เป็นเทคนิคหนึ่งที่สำคัญในการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่าง hysteresis loops ในรูปแบบ H₄ และการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวอย่างถูกแสดงดังรูปที่ 70 (a) และ (b) นอกไปกว่านั้นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวอย่างยังได้สรุปในตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์ผลการทดลองพบว่าตัวอย่างส่วนมากมีขนาดรูพรุนที่ขนาดมีโซ (2-50 nm) และมีขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 57.11-145.16 m²/g



รูปที่ 70 (a) ไอโซเทอมการดูดและคายก๊าซ N_2 (b) การกระจายตัวของรูพรุนระดับเมโสของอนุภาคระดับนาโนกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$

ตาราง 3 พารามิเตอร์ของอนุภาคนาโนกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, และ 1.0) ที่ได้จาก การวิเคราะห์สมบัติเชิงพื้นที่ด้วยเทคนิค BET

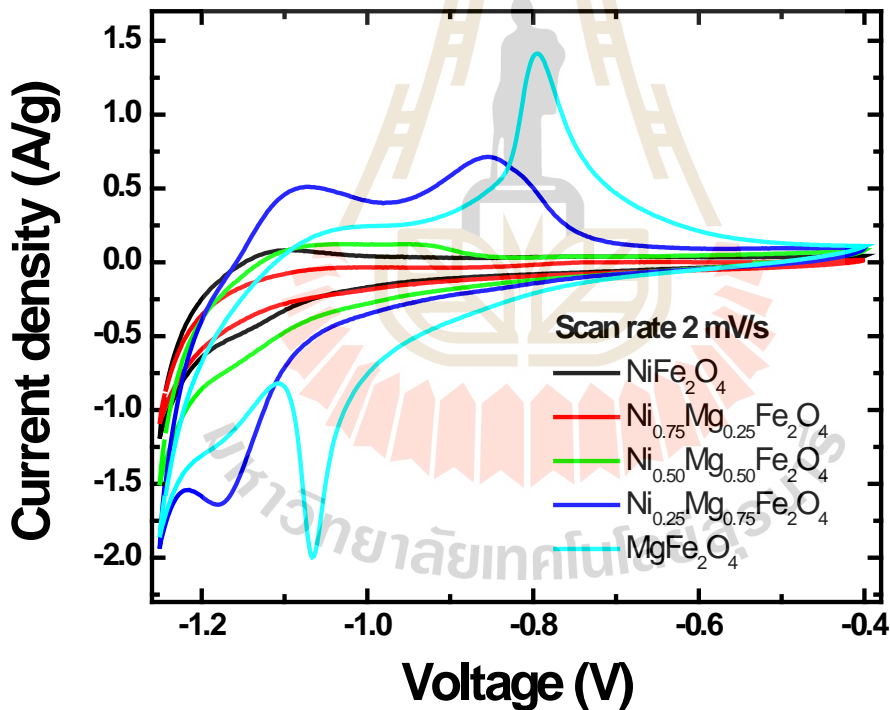
Sample	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	D_m (nm)	V_{total} ($cm^3 g^{-1}$)	$V_{mesopore}$ ($cm^3 g^{-1}$)
$NiFe_2O_4$	80.309	11.732	0.2356	0.2392
$Ni_{0.75}Mg_{0.25}Fe_2O_4$	57.111	14.024	0.2002	0.2026
$Ni_{0.50}Mg_{0.50}Fe_2O_4$	85.404	12.618	0.2694	0.2706
$Ni_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$	145.16	10.801	0.3920	0.3912
$MgFe_2O_4$	116.66	14.493	0.4227	0.4202

1.2 ศึกษาสมบัติเฉพาะทางไฟฟ้าเคมีของสารประกอบออกไซด์กลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$

ตามทฤษฎีแล้ววัสดุไอออนและความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์เป็นปัจจัยหลักที่สำคัญต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวเก็บประจุยิ่งยวด อิเล็กโทรไลต์ชนิดโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลลาร์จึงถูกแนะนำช่วยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่เตรียมจากสารประกอบออกไซด์เฟอร์ไรต์ ดังนั้นสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของตัวอย่างจะถูกศึกษาด้วย

เทคนิค CV, GCD และ EIS ในระบบเซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบ 3 ขั้วร่วมกับสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 6 โมลลาร์

การศึกษามบัตินทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิค CV ถูกศึกษาในช่วงความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่าง -1.25 ถึง -0.4 V ผลที่ได้จากการทดลองวัดซ้ำของสารกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ที่อัตราการให้แรงดันไฟฟ้า 2 mV/s ดังแสดงในรูปที่ 71 **Error! Reference source not found.** ผลที่ได้แสดงให้เห็นฟิสิกการเกิดปฏิกิริยาทั้งออกซิเดชันและรีดักชันของไอออนเหล็กใน $MgFe_2O_4$ และ $Ni_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ ได้อย่างชัดเจนซึ่งลักษณะดังกล่าวแสดงถึงพฤติกรรมตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบซูโด (pseudocapacitor) ลักษณะฟิสิกการเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่ง Ia และ IIc สัมพันธ์ต่อการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันระหว่างไอออน Fe^0 และ Fe^{2+} เช่น $Fe^0 \rightleftharpoons Fe^{2+}$ หรือ $Fe(OH)_{ads} \rightleftharpoons Fe(OH)_2$ ในขณะที่ฟิสิกการเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่ง IIa และ Ic สัมพันธ์ต่อการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันไอออน $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ หรือ $Fe(OH)_2 \rightleftharpoons FeOOH$ ($2FeOOH \rightleftharpoons Fe_2O_3 \cdot H_2O$)

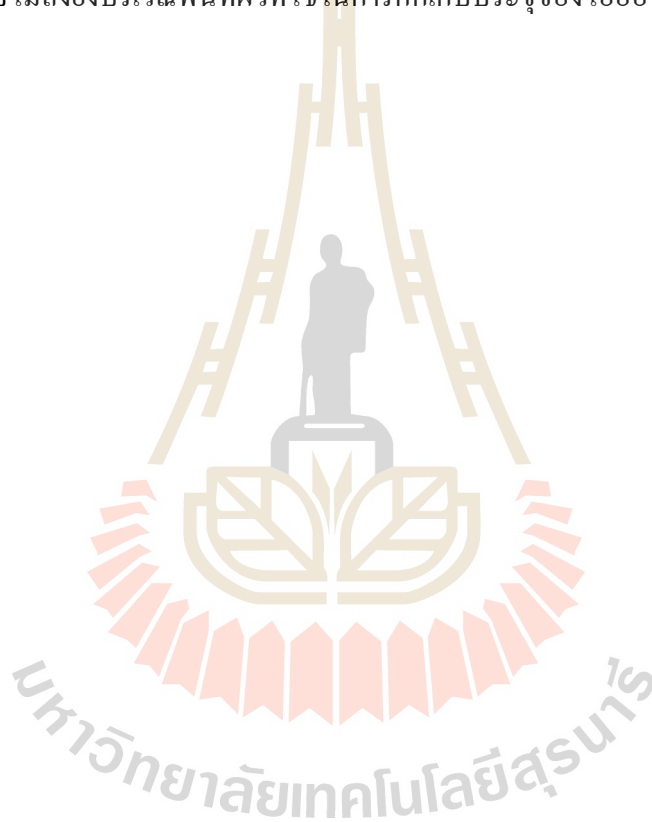


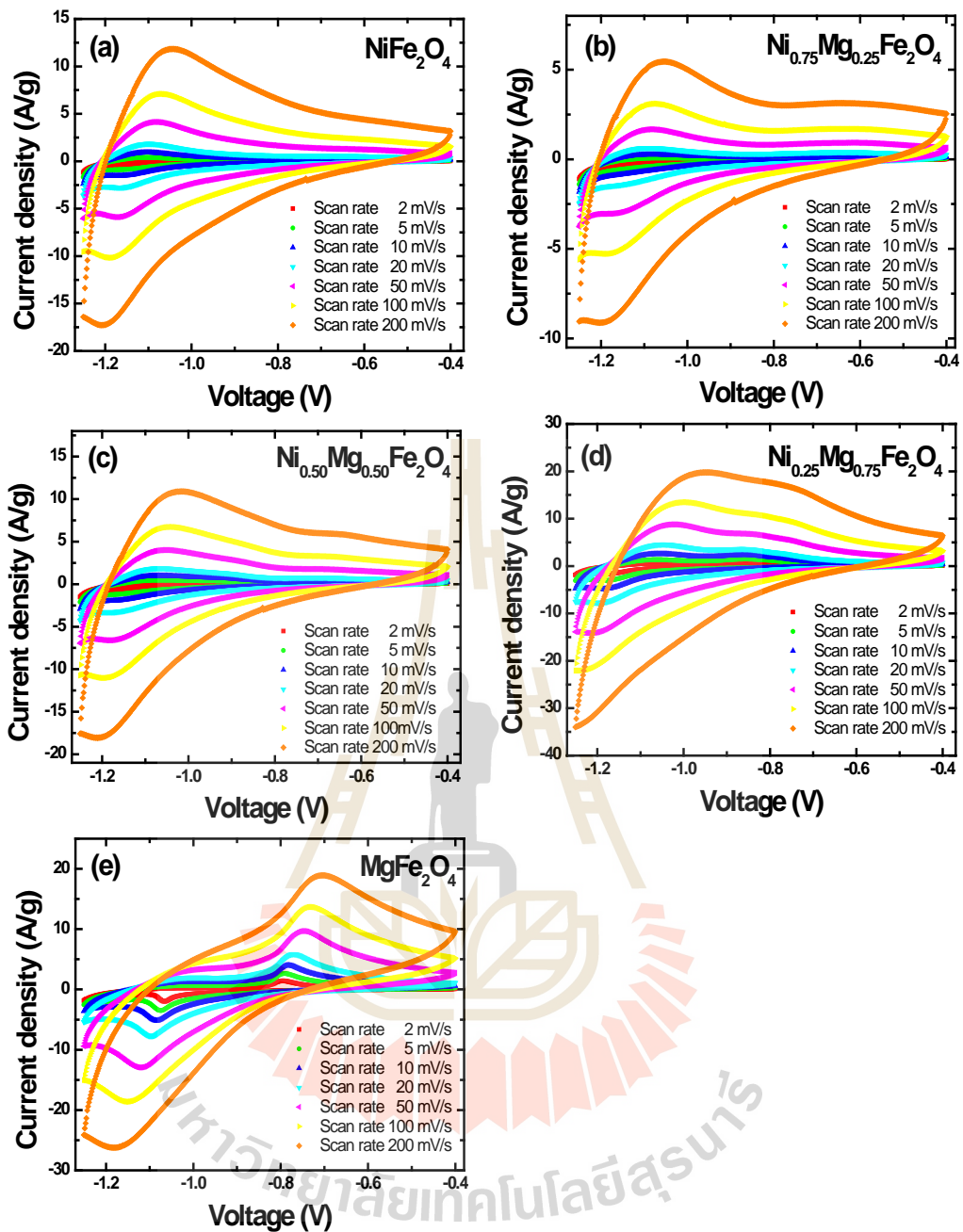
รูปที่ 71 แสดง CV curve ของอนุภาคนาโนกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, \text{ และ } 1.00$) ที่อัตราการให้แรงดันไฟฟ้า 2 mV/s

นอกจากนั้น CV curves ของสารอนุภาคนาโนกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, \text{ และ } 1.00$) ที่อัตราการให้แรงดันไฟฟ้า 2, 5, 10, 20, 50, 100 และ 200 mV/s ยังได้ถูกศึกษาดังแสดงในรูปที่ 72 ค่าความจุทางไฟฟ้าถูกคำนวณได้จาก CV curve ตามสมการ

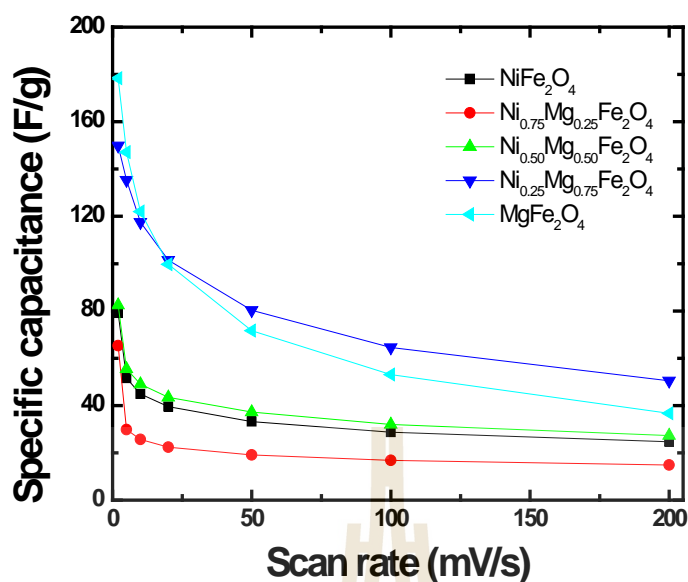
$$C_s = \frac{\int IdV}{v \cdot m \cdot \Delta V}$$

ผลที่ได้จากการคำนวณพบว่าค่าที่ทำจากสารกลุ่ม $MgFe_2O_4$ แสดงค่าความจุไฟฟ้าสูงที่สุดที่ 178.34 F/g ที่อัตราให้แรงดันไฟฟ้า 2 mV/s สอดคล้องผลปริมาณสัดส่วนของไอออน Fe ในโครงสร้างที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDXs นอกจากนี้ยังพบว่าค่าความจุไฟฟ้าของตัวอย่างทั้งหมดมีค่าลดลงเมื่ออัตราการให้แรงดันไฟฟ้าเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 72 และสรุปผลในตารางที่ 4 ทั้งนี้เนื่องจากระยะเวลาในการแพร่และการเคลื่อนที่ของไอออนในอิเล็กโทรไลต์ถูกจำกัดซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการเข้าไปไม่ถึงยังบริเวณพื้นที่ผิวที่ใช้ในการกักเก็บประจุของไอออน





รูปที่ 72 แสดง CV curve ของอนุภาคนาโนกลุ่ม Ni_{1-x}Mg_xFe₂O₄ ที่ (a) x = 0, (b) x = 0.25, (c) x = 0.50, (d) x = 0.75 และ (e) x = 1.00 ที่อัตราการให้แรงดันไฟฟ้า 2, 5, 10, 20, 50, 100 และ 200 mV/s



รูปที่ 73 แสดงค่าความจุไฟฟ้าของกลุ่มอนุภาคนาโน $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75,$ and 1.00) ที่อัตราการให้แรงดันไฟฟ้า 2, 5, 10, 20, 50, 100 และ 200 mV/s

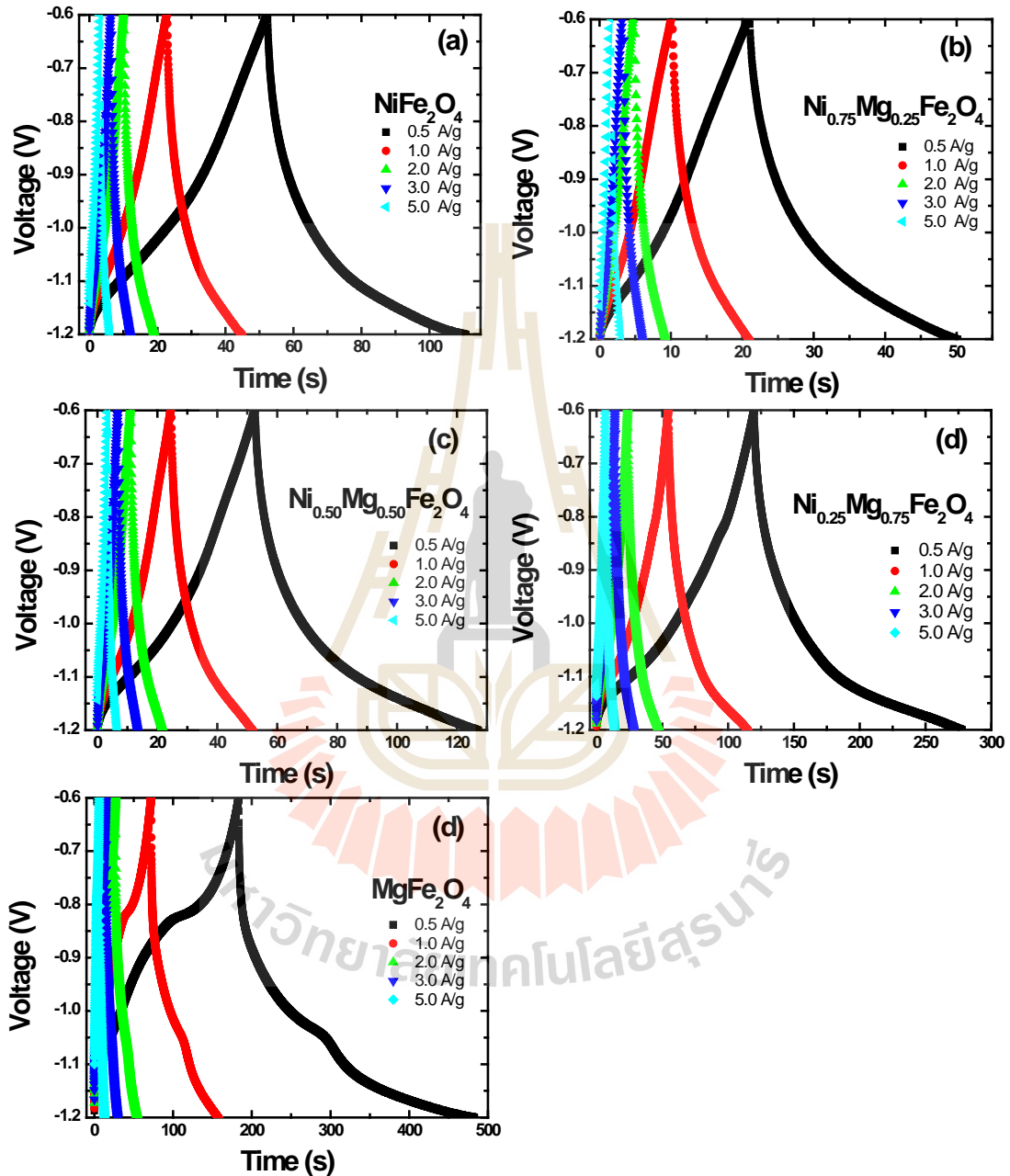
ตารางที่ 4 แสดงค่าความจุไฟฟ้าของกลุ่มอนุภาคนาโน $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75,$ and 1.00) ที่อัตราการให้แรงดันไฟฟ้า 2, 5, 10, 20, 50, 100 และ 200 mV/s

Scan rate (mV/s)	Specific capacitance (F/g)				
	NiFe ₂ O ₄	Ni _{0.75} Mg _{0.25} Fe ₂ O ₄	Ni _{0.50} Mg _{0.50} Fe ₂ O ₄	Ni _{0.25} Mg _{0.75} Fe ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄
2	79.04	65.27	82.45	149.88	178.34
5	51.51	29.82	55.44	135.34	147.10
10	44.94	25.65	48.99	117.49	122.06
20	39.55	22.34	43.47	101.45	99.68
50	33.25	19.15	37.26	80.31	71.64
100	28.75	16.82	32.02	64.51	53.14
200	24.74	14.90	27.29	50.51	36.75

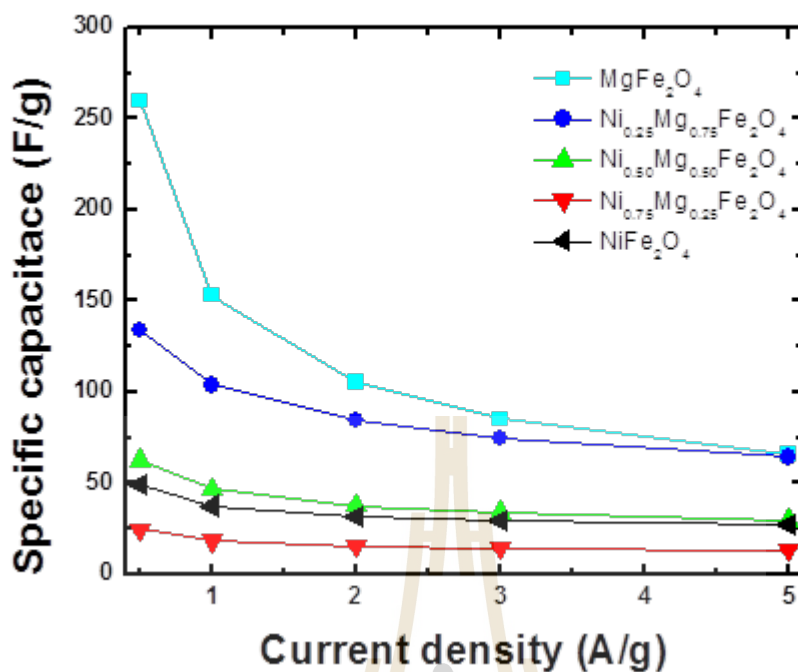
$$C_s = \frac{I \cdot t}{m \cdot \Delta V}$$

ผล GCD ที่ได้ถูกสรุปดังในรูปที่ 73 และตารางที่ 5 แนวโน้มค่าความจุไฟฟ้าที่คำนวณได้จากผล GCD พบว่าค่าที่ได้มีแนวโน้มลดลงเมื่อค่าความหนาแน่นกระแสเพิ่มขึ้นในลักษณะเช่นเดียวกับ

ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV และพบว่าขั้วที่ทำจากสารกลุ่ม MgFe_2O_4 ยังให้ค่าความจุไฟฟ้าที่สูงที่สุดถึง 259.89 F/g ที่ค่าความหนาแน่นกระแส 0.5 A/g ทั้งนี้เนื่องจากผลของปริมาณไอออนของ Fe ในโครงสร้างและปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะ ดังนั้นแนวโน้มของค่าความจุไฟฟ้าขั้วสารกลุ่มนี้สามารถสรุปได้ว่าขึ้นกับทั้งสัดส่วนของไอออน Fe ในโครงสร้างและปริมาณพื้นที่ผิวนั้นเอง



รูปที่ 74 แสดง Charge-discharge curve ของอนุภาคนาโนกลุ่ม $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ที่ (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.50$, (d) $x = 0.75$, และ (e) $x = 1.00$ ที่ค่าความหนาแน่นกระแส 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 และ 5.0 A/g



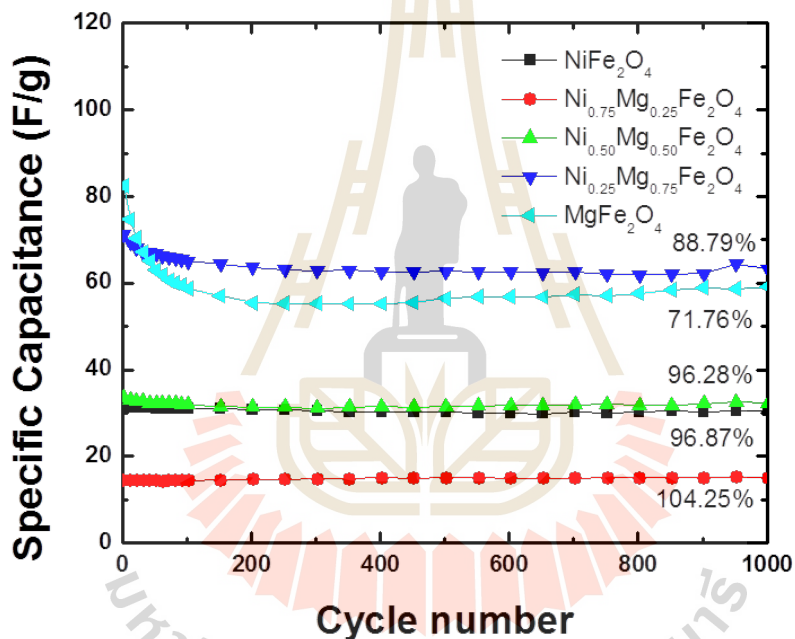
รูปที่ 75 แสดงค่าความจุไฟฟ้าของอนุภาคนาโนกลุ่ม $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, และ 1.00) ที่ค่าความหนาแน่นกระแส $0.5, 1.0, 2.0, 3.0$ และ 5.0 A/g

ตาราง 5 แสดงค่าความจุไฟฟ้าที่ค่าความหนาแน่นไฟฟ้าที่ $0.5, 1.0, 2.0, 3.0$ และ 5.0 A/g ของสารอนุภาคนาโนกลุ่ม $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ และ 1.0)

Current density (A/g)	Specific capacitance (F/g)				
	NiFe ₂ O ₄	Ni _{0.75} Mg _{0.25} Fe ₂ O ₄	Ni _{0.50} Mg _{0.50} Fe ₂ O ₄	Ni _{0.25} Mg _{0.75} Fe ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄
0.5	49.22	24.56	62.75	133.95	259.89
1.0	37.64	18.53	46.49	103.77	153.15
2.0	31.82	15.61	37.71	84.71	105.34
3.0	29.45	14.53	33.79	74.81	85.25
5.0	26.91	13.30	29.53	64.34	65.97

นอกจากนี้ค่าความเสถียรทางความจุไฟฟ้าของอนุภาคนาโนกลุ่ม $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ยังถูกศึกษาที่ค่าความหนาแน่นกระแส 3.0 A/g ที่จำนวนรอบ 1000 รอบ ดังแสดงในรูปที่ 76 จากผลการทดลองจะเห็นได้ค่าความเสถียรภาพตามจำนวนรอบของการทดสอบของสารตัวอย่างมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Ni ที่เพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกับสัดส่วนของไอออน Fe ที่ลดลง ผลที่เกิดขึ้นนี้เป็นผล

เนื่องมาจากประสิทธิภาพการผันกลับของการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของไอออน Fe ในโครงสร้างที่ลดลงเมื่อจำนวนรอบในการทดสอบลดลง ซึ่งสารตัวอย่างกลุ่ม $\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ แสดงความเสถียรทางความจุไฟฟ้าสูงสุดถึง 102% เมื่อผ่านการทดสอบจำนวน 1000 รอบ การค่อยๆเพิ่มขึ้นของค่าความจุไฟฟ้า 2% จากค่าเริ่มขึ้นหลังจากทำการทดสอบ 1000 รอบ นั้นอาจเนื่องมาจากการลดการเกาะตัวกันของอนุภาคสารตัวอย่างส่งผลให้เพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างสารตัวอย่างและอิเล็กโทรไลต์ ส่งผลช่วยให้เพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยานั้นเอง แม้ตัวอย่างกลุ่ม $\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ จะแสดงค่าความเสถียรทางไฟฟ้าเคมีที่สูงที่สุด แต่ตัวอย่างกลุ่ม $\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ยังคงแสดงพฤติกรรมที่ดีสำหรับนำไปประยุกต์ใช้ทำเป็นสารทำขั้วของตัวเก็บประจุยิ่งยวดมากกว่าสารกลุ่ม $\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ทั้งนี้เนื่องจากสารกลุ่มนี้ยังคงให้ค่าความจุไฟฟ้าที่สูงหลังผ่านการทดสอบจำนวน 1000 รอบ



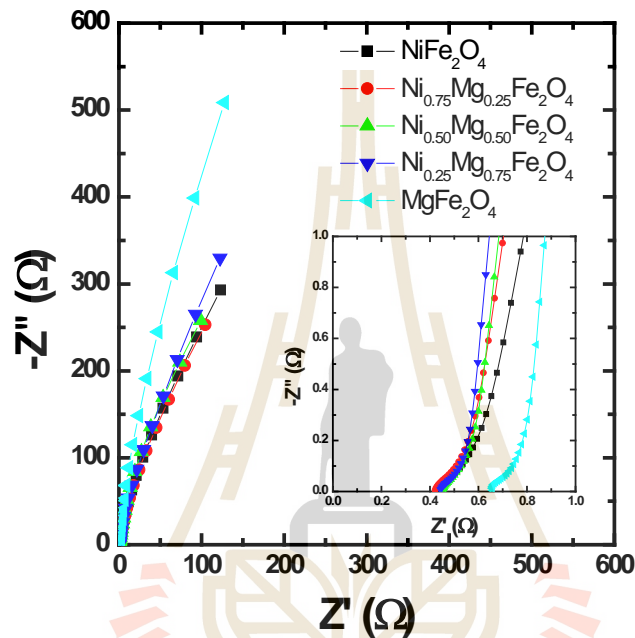
รูปที่ 76 แสดงความคงตัวของค่าความจุไฟฟ้าของอนุภาคนาโนกลุ่ม $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, และ 1.00) ค่าความหนาแน่นกระแส 3.0 A/g เมื่อผ่านไป 1000 รอบ

เทคนิค Potentiostatic electrochemical impedance spectroscopy (EIS) ถูกใช้เพื่อแสดงประสิทธิภาพของสารที่จะนำมาใช้เพื่อทำขั้วของตัวเก็บประจุยิ่งยวด เทคนิคนี้ถูกศึกษาในช่วงความถี่ 10 mHz ถึง 100 kHz ที่ค่าความต่างศักย์ 0.1 V ข้อมูลที่ได้จาก EIS ของแต่ละตัวอย่างถูกนำมาวิเคราะห์ในรูปแบบ Nyquist plots ซึ่งผลการทำ Nyquist plots พบว่าตัวอย่างทุกตัวพบลักษณะครึ่งวงกลมและเส้นตรงที่มีความชันเข้าใกล้มุม 90° จากแนวแกน x ที่ค่าความถี่สูงและต่ำตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 77 ซึ่งจุดตัดแกน x (Z') ของลักษณะครึ่งวงกลมที่ได้จะเป็นตัวแทนของค่าความต้านทานของระบบ (ESR) อันเนื่องมาจากค่าความต้านทานในส่วนของสารละลายอิเล็กโทรไลต์สารที่ใช้ในการเคลือบขั้ว

และข้อของที่นำมาใช้ในการทดลอง นอกจากนี้ค่า ESR ยังถูกใช้เพื่อบ่งบอกถึงค่ากำลังไฟฟ้าดังสมการ

$$P_{max} = \frac{V^2}{4 \times ESR}$$

เมื่อ P_{max} คือ ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุด (W), V คือ ค่าความต่างศักย์ (V) และ ESR คือ ค่าความต้านทานของทั้งระบบ (Ω)



รูปที่ 77 แสดง Nyquist plot ของอนุภาคนาโนกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$, และ 1.00)

ค่า ESR ของตัวอย่างที่ได้จาก Nyquist plots ถูกแสดงในรูปที่ 77 และพฤติกรรมทางไฟฟ้าเคมี ค่าความจุไฟฟ้า ความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลัง ถูกแสดงในตารางที่ 6 ผลที่ได้พบว่า $MgFe_2O_4$ แสดงค่า ESR สูงสุดถึง 0.655Ω ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นกำลังของสารตัวนี้มีค่าน้อยที่สุด แต่อย่างไรก็ตามความชันของลักษณะเส้นตรงที่ช่วงความถี่ต่ำของ $MgFe_2O_4$ มีค่าเข้าใกล้ 90° มากกว่าสารกลุ่ม $Ni_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$, $Ni_{0.50}Mg_{0.50}Fe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ และ $Ni_{0.75}Mg_{0.25}Fe_2O_4$ ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงพฤติกรรมการเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าที่ดี ซึ่งสอดคล้องกับผลการคำนวณค่าความจุไฟฟ้าจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค CV และ GCD

ตาราง 6 ประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมีของอนุภาคนาโนกลุ่ม $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75,$ และ 1.0) สำหรับใช้เป็นวัสดุในการทำขั้ว

Sample	ESR (Ω)	Specific capacitance* (F/g)	Energy density* (Wh/kg)	Power density* (kW/kg)
NiFe_2O_4	0.450	49.22	2.39	147.8
$\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.419	24.56	1.20	148.1
$\text{Ni}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.456	62.75	3.06	148.2
$\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.444	133.95	6.46	147.3
MgFe_2O_4	0.655	259.89	11.96	143.9

Note: Specific capacitance*, Energy density*, Power density* were obtained at a current density of 0.5 A/g.

1.3 สรุปผลการทดลอง

อนุภาคนาโนกลุ่ม $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 220°C เป็นเวลา 8 h ในสารละลายวานาหางระเหย ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวอย่างที่ได้อยู่ในช่วง 9.86–11.21 nm ผลขององค์ประกอบธาตุและเลขออกซิเดชันของไอออน Fe (Fe^{2+} และ Fe^{3+}) ขึ้นกับการแทนที่ของไอออน Mg ในโครงสร้าง สามารถสรุปได้ว่าตัวอย่างทั้งหมดมีการแทนที่แบบไม่สมบูรณ์ และตัวอย่างทั้งหมดมีขนาดรูพรุนขนาด mesopore และพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 57.11–145.16 m^2/g คุณสมบัติเหล่านี้เป็นปัจจัยสำคัญต่อการเพิ่มประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมี เช่น ค่าความจุทางไฟฟ้า ความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลัง ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิค CV, CD และ EIS สามารถยืนยันได้ว่าตัวอย่างทั้งหมดแสดงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ pseudocapacitor โดยค่าความจุไฟฟ้าสูงสุดที่ 178.34 และ 259.89 F/g ที่ค่าอัตราการให้แรงดันไฟฟ้า 2 mV/s และค่าความหนาแน่นกระแส 0.5 A/g ตามลำดับ ถูกพบในสารกลุ่ม MgFe_2O_4 แต่อย่างไรก็ตาม MgFe_2O_4 แสดงค่าความเสถียรภาพทางความจุไฟฟ้าต่ำเพียง 71.76% และค่าความจุไฟฟ้า 59.20 F/g เพื่อผ่านการทดสอบ 1000 รอบ ในขณะที่ขั้วที่ทำจากสาร $\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงถึง 88.79 F/g เพื่อผ่านการทดสอบจำนวน 1000 รอบ ศึกษาสมบัติเฉพาะและสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของสารประกอบออกไซด์ (BiFeO_3) คอมโพสิตกับคาร์บอนความพรุนสูง (activated carbon: AC)

2) สารประกอบออกไซด์ BiFeO_3 และสารคอมโพสิต BiFeO_3/AC

2.1 ขั้นตอนในการเตรียมสารประกอบออกไซด์ (BiFeO_3) ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและการคอมโพสิตระหว่าง BiFeO_3 และ AC ด้วยวิธีอย่างง่าย

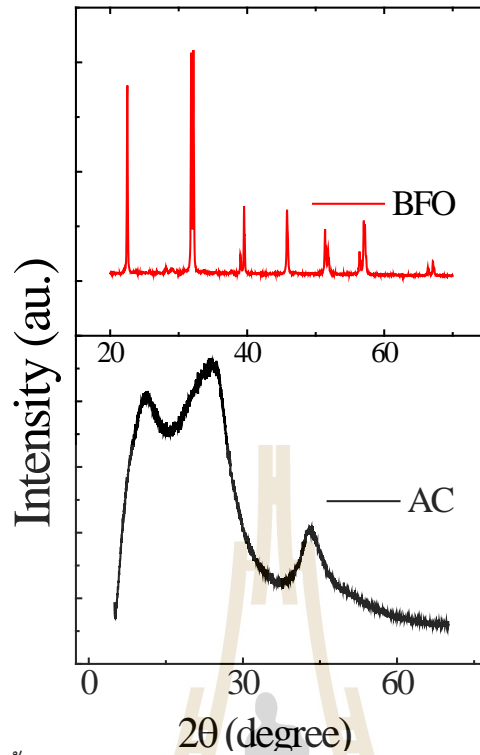
สารประกอบออกไซด์ BiFeO_3 ถูกเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมโดยการเตรียมสารประกอบออกไซด์ชนิดนี้สารตั้งต้นที่ใช้ประกอบด้วย (>99%) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ตามสัดส่วนโดยโมล

ขั้นตอนในการเตรียมเริ่มจากนำสารตั้งต้นในรูปสารประกอบในเตรตมาผสมเข้าด้วยกัน โดยมีน้ำ DI เป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิห้อง จนกระทั่งได้สารละลายเนื้อเดียว จากนั้นทำการเติมกรดไนตริกและพอลิเมอร์ชนิด PEG แล้วทำการกวนผสมต่อแอลกอฮอล์อย่างต่อเนื่องจนได้สารละลายเนื้อเดียว แล้วทำการเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 60 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้สารในรูปเจล ตามด้วยการเติมสารละลายแอมโมเนียมจนกระทั่งสารละลายเกิดการตกตะกอน หลังจากนั้นนำสารละลายที่ตกตะกอนดังกล่าวมาทำการล้างด้วยน้ำ DI 5-6 ครั้ง เพื่อล้างสารตกค้างที่อยู่ในรูปสารประกอบแอมโมเนียมออกไปก่อนที่จะนำมาอบให้แห้งในเตาอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส สุดท้ายนำสารที่ได้ไปทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส บรรยากาศอากาศ เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ สารประกอบออกไซด์ BiFeO_3 ตามต้องการ

การเตรียมสารคอมโพสิทระหว่าง BiFeO_3 และ AC ถูกเตรียมด้วยวิธีอย่างง่ายด้วยวิธีการซึ่งสารในสัดส่วนต่างๆคือ 5, 10, 15, 20 และ 50% BFO/AC โดยน้ำหนัก แล้วนำมาบดผสมด้วยเครื่อง Shakers และ Mixers เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อให้สารเกิดการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ จนจะนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆต่อไป

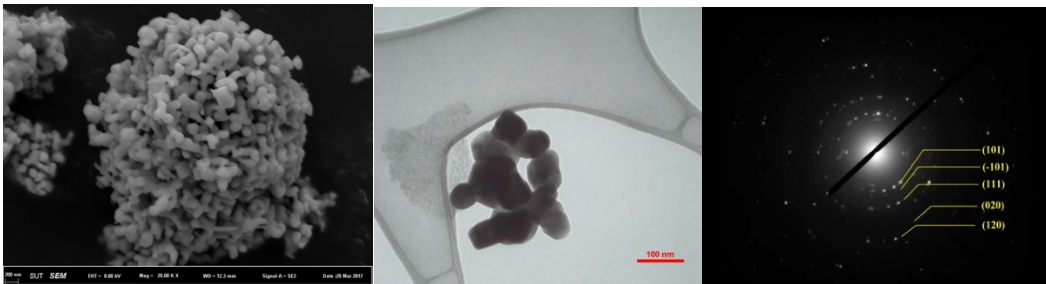
2.2 ศึกษาสมบัติพื้นฐานสารประกอบออกไซด์ (BiFeO_3) คอมโพสิทกับคาร์บอนความพรุนสูง (activated carbon: AC)

จากผลศึกษาโครงสร้างเฟสของสารตัวอย่างที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นนั้นพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างมีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ตรงกันกับสารมาตรฐานกลุ่ม BiFeO_3 (JCPDS file 71-2494) ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Rhombohedral แสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเฟสเป็น BiFeO_3 มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ Rhombohedral ในขณะที่ผลการศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของคาร์บอนที่ถูกกระตุ้นพบว่าสารคาร์บอนที่ถูกกระตุ้นมีโครงสร้างของคาร์บอนที่เป็นออสถฐานดังแสดงในรูปที่ 78



รูปที่ 78 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบออกไซด์ BiFeO_3 และคาร์บอนความพรุนสูง (activated carbon: AC)

จากผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาจากภาพถ่าย SEM จะพบการเกาะรวมตัวกันของอนุภาค BiFeO_3 ที่มีขนาดอนุภาคในช่วง 50-100 nm ที่มาเกาะรวมกันเป็นกลุ่มก้อนอนุภาคขนาดใหญ่ นอกจากนี้อนุภาคนาโน BiFeO_3 ยังถูกศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ที่ความต่างศักย์ 100 KV พบว่ามีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 67 nm และจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนสามารถบ่งบอกได้ว่าอนุภาคนาโน BiFeO_3 ที่ศึกษามีโครงสร้างแบบพหุผลึก และเมื่อคำนวณเปรียบเทียบกับค่า d กับฐานข้อมูลอ้างอิง เพื่อใช้ยืนยันโครงสร้างเฟสสามารถบ่งบอกได้ว่าอนุภาคนาโน BiFeO_3 ที่สังเคราะห์ขึ้นนี้มีโครงสร้างเฟสของสารประกอบออกไซด์ของ BiFeO_3 เป็นแบบรอมโบอีดรอล ดังได้แสดงรูปที่ 79 ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRD

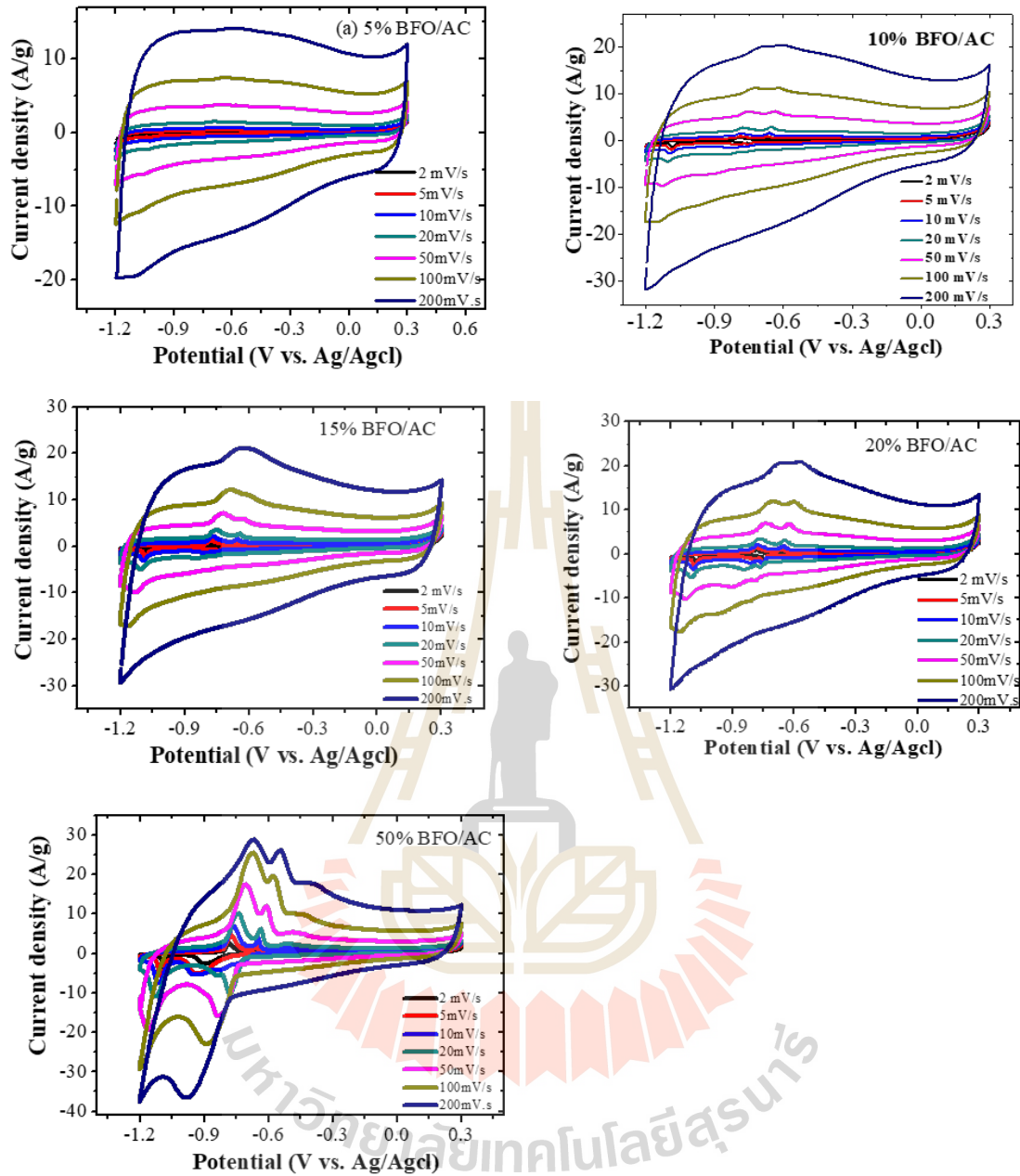


รูปที่ 79 ภาพถ่าย SEM, TEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (SAED) ของสารประกอบ BiFeO_3

2.3 ศึกษาสมบัติเฉพาะทางไฟฟ้าเคมีของสารประกอบออกไซด์ (BiFeO_3) คอมโพสิตกับคาร์บอนความพรุนสูง (activated carbon: AC)

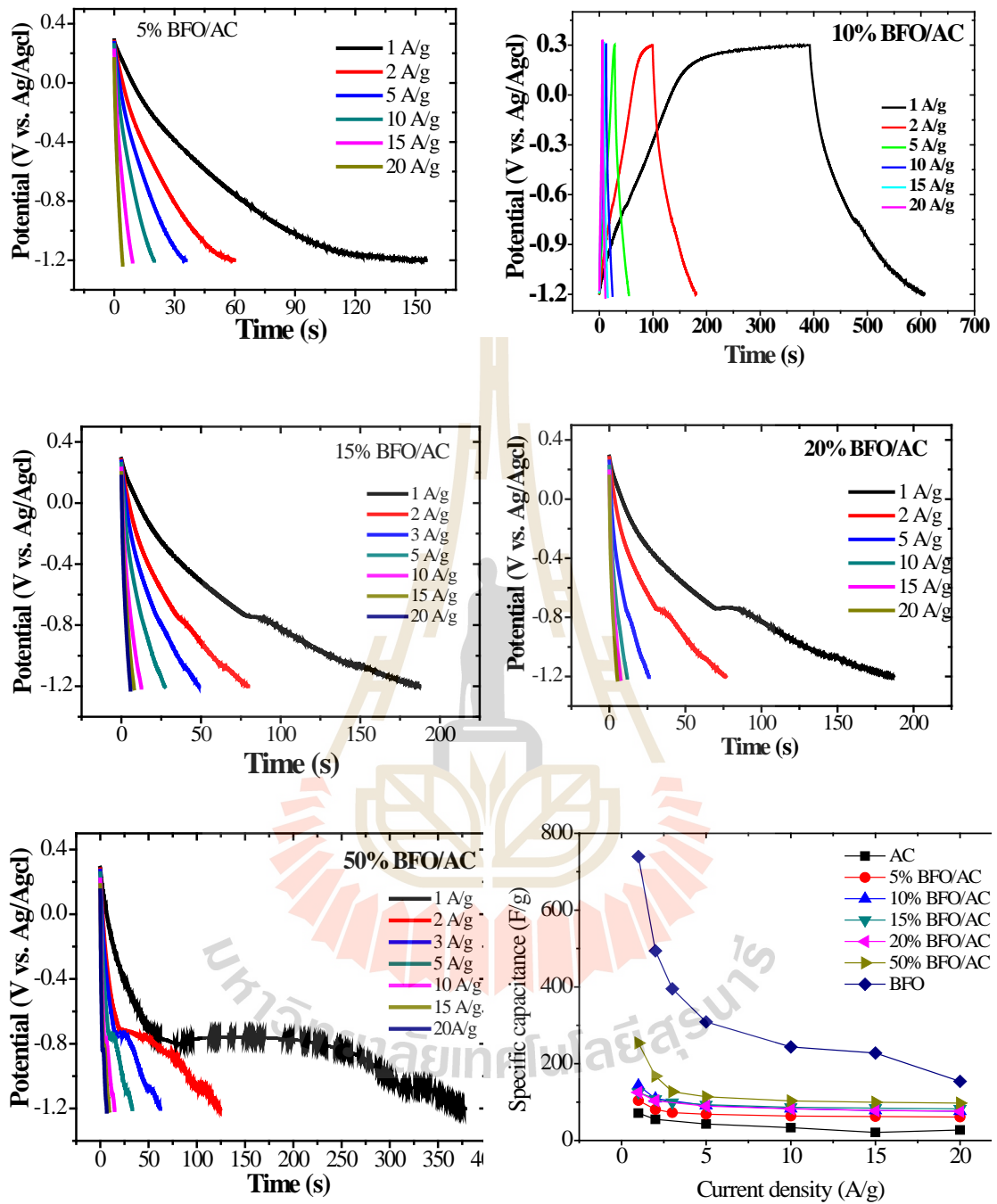
ผลการวัดสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิค CV ของ คาร์บอนความพรุนสูง (AC) พบว่ารูปแบบการเก็บประจุแบบของ AC มีพฤติกรรมการกักเก็บแบบประจุไฟฟ้าสองชั้น (electric double layer capacitance) โดยสังเกตจากลักษณะกราฟโวลแทมเมตริกที่มีลักษณะคล้ายรูปสี่เหลี่ยม และเมื่อนำ activated carbon ดังกล่าวมาผสมกับ BiFeO_3 พบว่ามีรูปแบบการเก็บประจุผสมกันระหว่างการเก็บแบบประจุไฟฟ้าสองชั้น (electric double layer capacitance) อีกรูปแบบคือ การเก็บประจุแฝง (pseudocapacitance) สังเกตได้จากการเกิดปฏิกิริยาเคมีของขั้วไฟฟ้า ดังแสดงลักษณะการเกิดรีดอกซ์พีคในรูปที่ 80 ซึ่งรีดอกซ์พีคที่เกิดขึ้นแสดงเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสัดส่วนของสารประกอบออกไซด์ BiFeO_3 เพิ่มขึ้น





รูปที่ 80 แสดง CV curve ที่อัตราการให้แรงดันไฟฟ้า 2, 5, 10, 20, 50, 100 และ 200 mV s^{-1} ของสารคอมโพสิต 5, 10, 15, 20 และ 50% BFO/AC

นอกจากนั้นการแสดงผลทางไฟฟ้าเคมีของสารยังถูกศึกษาได้ด้วยเทคนิค GCD ซึ่งผลที่ได้ดังแสดงใน Error! Reference source not found. จากผลการทดลองศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของสารคอมโพสิตกลุ่ม BiFeO_3/AC สามารถนำมาคำนวณค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (C_s) ได้ด้วยสมการ $C_s = \frac{It}{m\Delta V}$ ผลที่ได้จากการคำนวณค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะถูกแสดงดังในรูปที่ 81 และสรุปไว้ในตารางที่ 7



รูปที่ 81 แสดง discharge curve ที่อัตราการให้กระแสไฟฟ้า 1, 2, 3, 5, 10, 15 และ 20 A g⁻¹ ของสารคอมโพสิต 5, 10, 15, 20 และ 50% BFO/AC

ตารางที่ 7 แสดงผลการคำนวณค่าความจุไฟฟ้า (F/g) ของสารคอมโพสิต 5, 10, 15, 20 และ 50% BFO/AC ที่อัตราการให้กระแสไฟฟ้า 1, 2, 3, 5, 10, 15 และ 20 A g⁻¹

Current density (A/g)	Specific capacitance (F/g)						
	AC	5% BFO/AC	10% BFO/AC	15% BFO/AC	20% BFO/AC	50% BFO/AC	BFO
1	71.2	104.2	143.2	125.5	125.3	253.8	739.7
2	55.2	80.7	109.2	107.4	103.4	167.7	494.1
5	43.1	68.4	91.2	93.2	89.4	114.0	309.0
10	33.3	63.6	83.0	86.6	82.5	103.1	243.7
15	21.1	62.4	78.1	84.4	77.9	99.5	227.7
20	27.2	61.0	76.5	82.3	76.3	97.3	153.9

2.4 สรุปผลการทดลอง

สารประกอบออกไซด์กลุ่ม BFO ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมได้ถูกนำมาทำการคอมโพสิตร่วมกับคาร์บอนที่มีความพรุนสูงด้วยวิธีการคอมโพสิตอย่างง่าย ในการศึกษาที่ต้องการศึกษาผลของการคอมโพสิตระหว่าง BFO ซึ่งมีความความจุไฟฟ้าที่สูง ร่วมกับสารคาร์บอนความพรุนสูงซึ่งมีค่าความเสถียรต่อการอัดและคายประจุที่สูง ต่อการพัฒนาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของสารที่นำมาใช้ทำขั้วเพื่อประยุกต์ใช้ในตัวเก็บประจุยิ่งยวด ผลการทดลองพบว่า เมื่อสัดส่วนของ BFO เพิ่มขึ้นส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มขึ้นของค่าความจุไฟฟ้าของสาร แต่ทั้งนี้ยังรบกวนผลของการศึกษาความเสถียรภาพของสารซึ่งจะได้รายงานในลำดับถัดไป

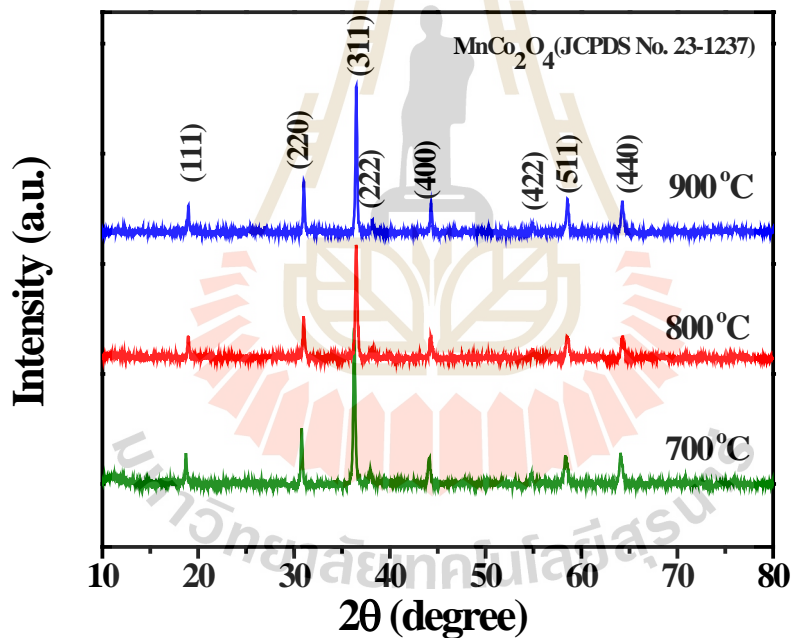
3) ศึกษาสมบัติเฉพาะและสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของเส้นใยนาโนแมงกานีสโคบอลต์ออกไซด์

3.1 ขั้นตอนในการเตรียมเส้นใยนาโนแมงกานีสโคบอลต์ออกไซด์ด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง

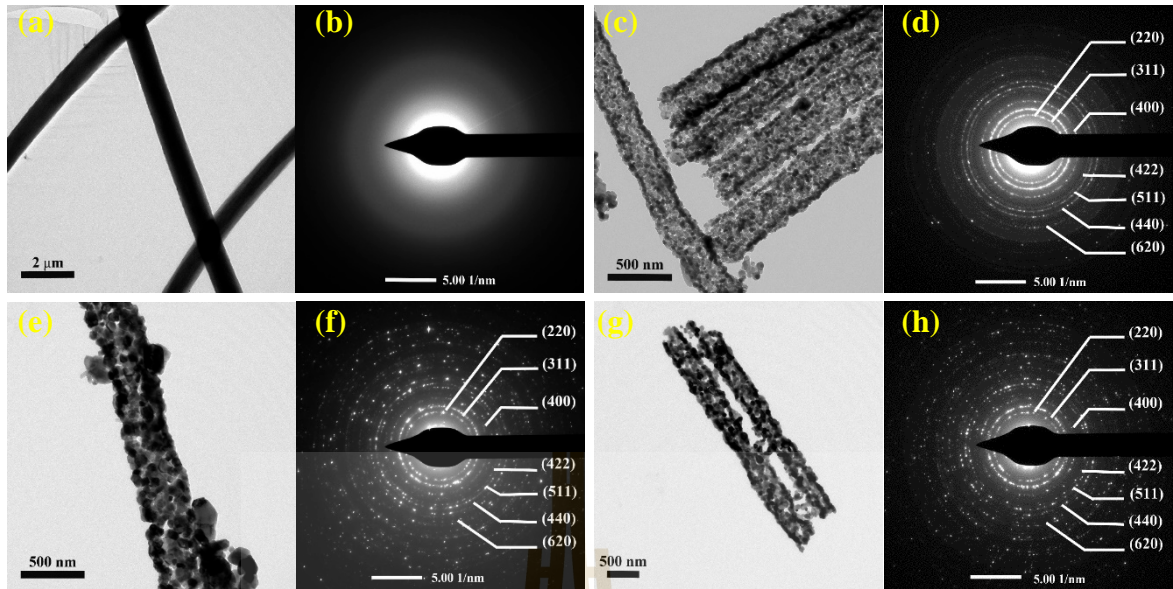
เส้นใยนาโน MnCo₂O₄ ถูกเตรียมโดยใช้เทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง โดยใช้สาร Polyacrylonitrile (PAN) เป็นพอลิเมอร์ N,N-Dimethylformamide (DMF) เพื่อเป็นตัวทำละลายพอลิเมอร์ และ Metal nitrates จากนั้นนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นวิเคราะห์และศึกษาสมบัติของอนุภาคนาโน ด้วยเทคนิค XRD TEM SEAD BET และ XAS นอกจากนี้ยังได้ศึกษาสมบัติเชิงเคมีไฟฟ้า

3.2 ศึกษาสมบัติพื้นฐานเส้นใยนาโนแมงกานีสโคบอลต์ออกไซด์

จากการตรวจสอบเฟสองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD ของเส้นใยนาโน MnCo_2O_4 ซึ่งผ่านกระบวนการแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส (รูปที่ 82) พบว่าสารตัวอย่างสามารถก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึก MnCo_2O_4 แบบ cubic (JCPDS no. 23-1237) ได้อย่างสมบูรณ์ในทุกตัวอย่าง จากภาพ TEM ดังแสดงใน รูปที่ 83 พบว่าในเส้นใยนาโนมีการรวมตัวกันอย่างหนาแน่นของอนุภาคนาโน MnCo_2O_4 ซึ่งขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยมีค่าประมาณ 924 325 402 และ 412 นาโนเมตร สำหรับสารตัวอย่าง As-spun และสารตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณารูปแบบ SAED พบว่าเกิดแถบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับ MnCo_2O_4 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ cubic ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการศึกษาด้วยเทคนิค XRD

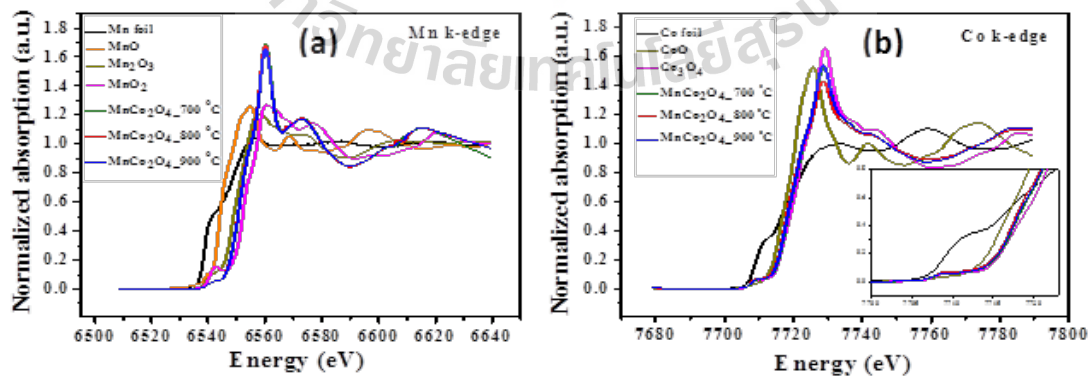


รูปที่ 82 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน MnCo_2O_4 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง



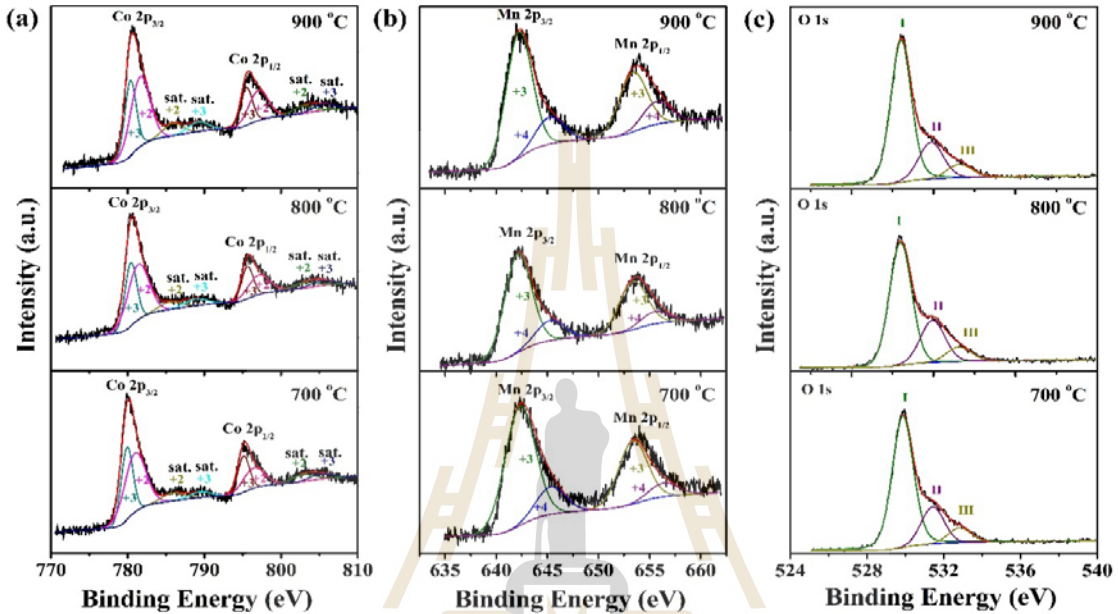
รูปที่ 83 ภาพถ่าย TEM และรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (SAED) ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ as-spun (a,b) 700 (c,d) 800 (e,f) และ 900 °C (g,h)

จากการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิคการดูดกลืนพลังงานรังสีเอ็กซ์ใกล้ขอบพลังงานการดูดกลืน (X-ray absorption near edge structure: XANES) แสดงในรูปที่ 84a พบว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างกับสารมาตรฐานแล้วจะเห็นว่ามีการดูดกลืนพลังงานอยู่ระหว่าง CoO (Co^{2+}) และ Co_3O_4 (Co^{2+3+}) แสดงว่า Co ในสารตัวอย่างมีสถานะออกซิเดชัน +2 และ +3 ในทำนองเดียวกันเมื่อพิจารณาขอบการดูดกลืน Mn-K (รูปที่ 84b) จะเห็นว่ามีการดูดกลืนพลังงานสารตัวอย่างอยู่ระหว่าง Mn_2O_3 (Mn^{3+}) และ MnO_2 (Mn^{4+}) แสดงว่า Mn ในสารตัวอย่างมีสถานะออกซิเดชัน +3 และ +4



รูปที่ 84 สเปกตรัม XANES ที่ขอบการดูดกลืนพลังงาน Co-K (a) และขอบการดูดกลืนพลังงาน Mn-K (b) ของสารมาตรฐานและสารตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) พบว่าสารตัวอย่างมีธาตุ Co Mn และ O เป็นธาตุองค์ประกอบ แสดงดังรูปที่ 85 เมื่อพิจารณาสเปกตรัม Co 2p, Mn 2p และ O 1s โดยภายหลังการใช้หลักการ Gaussian fitting method พบว่าธาตุ Co มีสถานะออกซิเดชันเป็น +2 และ +3 และ Mn ในสารตัวอย่างมีสถานะออกซิเดชัน +3 และ +4 ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XANES



รูปที่ 85 แสดงสเปกตรัม XPS ของสารตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

3.2 ศึกษาสมบัติเฉพาะทางไฟฟ้าเคมีของเส้นใยนาโนแมงกานีสโคบอลต์ออกไซด์

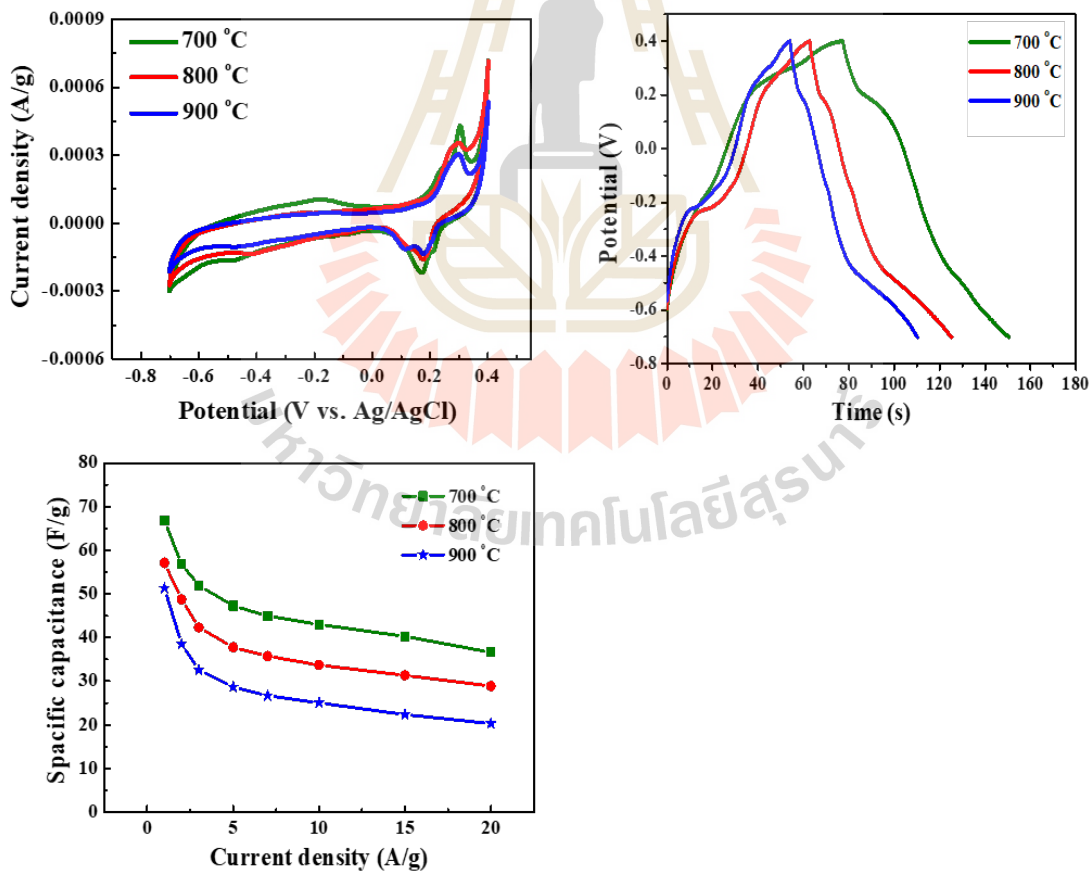
จากการศึกษาสมบัติไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Properties) ของเส้นใยนาโน MnCo_2O_4 ซึ่งผ่านกระบวนการแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส ในระบบสามขั้ว โดยใช้เทคนิค cyclic voltammetry (CV) แสดงในรูปที่ 86 a และเทคนิค galvanostatic charge-discharge (GCD) แสดงในรูปที่ 86b โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่มีความเข้มข้น 6 M เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ได้จากการทดลองที่ได้สามารถนำมาคำนวณค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (Specific capacitance) ดังสมการ (1) สำหรับเทคนิค cyclic voltammetry (CV) และสมการที่ (2) สำหรับเทคนิค galvanostatic charge-discharge (GCD)

$$C_s = \frac{\int IdV}{v \cdot m \cdot \Delta V} \quad (1)$$

$$C_s = \frac{It}{m\Delta V} \quad (2)$$

- เมื่อ Cs คือ ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะ (specific capacitance) ($F g^{-1}$)
 I คือ กระแสไฟฟ้า (A)
 v คือ อัตราการให้แรงดันไฟฟ้า ($mV s^{-1}$),
 ΔV คือ ช่วงความต่างศักย์ (potential window) (V)
 m คือ มวลของสารที่ใช้ในการทำขั้ว (g)
 t คือ ระยะเวลาในการคายประจุ

ผลจากการคำนวณพบว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะของเส้นใยนาโน $MnCo_2O_4$ ซึ่งผ่านกระบวนการแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส มีค่าอยู่ในช่วง 20–66 $F g^{-1}$ ที่อัตราการให้กระแสต่างกัน ($1-20 A g^{-1}$) ดังแสดงในรูปที่ 86c ซึ่งสารตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงสุด 66 $F g^{-1}$ ที่อัตราการให้กระแสไฟฟ้า $1 A g^{-1}$ เนื่องจากสารตัวอย่างดังกล่าวมีค่าหาพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) สูงที่สุด $71.9 m^2 g^{-1}$



รูปที่ 86 (a) CV curve ที่อัตราการให้แรงดันไฟฟ้า $2 mV s^{-1}$ (b) discharge curve ที่อัตราการให้กระแสไฟฟ้า $1 A g^{-1}$ และ (c) ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะที่อัตราการให้กระแสไฟฟ้า 1, 2, 5, 10, 15 และ 20 $A g^{-1}$

บทที่ 5

อภิปรายผล สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 อภิปรายผลการวิจัย

5.1.1 โครงการย่อยที่ 1 วัสดุก่อสร้างฉลาดสำหรับการอนุรักษ์พลังงาน

นำคอนกรีตบล็อกผลิตไฟฟ้าจากความร้อนมาสร้างเป็นต้นแบบตัวกำเนิดไฟฟ้าจากแหล่งความร้อนแบบการเผาด้วยการประกอบขึ้นเป็นต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนจากการเผาถ่านอัดแท่งชีวมวล

การทดสอบคอนกรีตบล็อกที่ให้ค่าศักย์ไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าออกมา โดยผลของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก 56 โมดูลต่อกันแบบอนุกรมกัน มาทำการทดลองบนเตาความร้อน (hot plate) เพื่อทดสอบการทนความร้อน และสร้างความแตกต่างของความร้อนระหว่างด้านที่สัมผัสหน้าเตากับด้านที่ไม่สัมผัสหน้าเตา ผลปรากฏว่า เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ประดิษฐ์ขึ้นสามารถทนความร้อนได้ที่อุณหภูมิ 750 °C และสามารถสร้างความแตกต่างของความร้อนถึง 465 °C และผลการทดสอบการวัดค่าทางไฟฟ้าเทียบกับผลต่างอุณหภูมิในช่วงต่าง ๆ พบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าสูงสุด 5.48 V, กระแสไฟฟ้า 4.91 mA และ สามารถต่อ ชุด LED ดวง สว่างได้

5.1.2 โครงการย่อยที่ 2 การพัฒนาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพโดยใช้วัสดุชั้นสูง

พบว่าขนาดวงซิติคอนที่พบไม่เกิน 20 ไมครอน และขนาดไม่เล็กกว่า 0.7 ไมครอน ระยะเวลาการบดไม่มีผลต่อขนาดเฉลี่ยของผง Si มากนัก แต่ขนาดของเกรนผลึก Si ลดลงเล็กน้อยจาก 98 nm เป็น 68 nm ระนาบ (111) ในเงื่อนไขเวลาการบดนานขึ้น อย่างไรก็ตามในวิจัยนี้ได้กำลังดำเนินการพัฒนาระบบการควบคุมกับการผลิตฟิล์มและเซลล์แสงอาทิตย์ ด้วยการใช้กระบอกอะลูมินาแทนกระบอกพลาสติกแข็ง เพื่อลดขนาดผง Si และขนาดเกรนผลึกจะลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเกรนผลึกถูกล้อมรอบด้วยโครงสร้าง a-Si (อะมอร์ฟัส)

การดำเนินการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ Si dots ต้นแบบขนาด 1.5cm×1.5cm โครงสร้างประกอบด้วยฟิล์ม Si dots/ZnO:Bi multilayers บนชั้น n-Si และสร้างขั้วไฟฟ้า Ag paste ด้านบน และ Al paste ด้านหลังด้วยวิธี Screen printing ใช้ Mesh เบอร์ 100 และผ่านกระบวนการ Fast firing ที่สร้างขึ้นเองในห้องปฏิบัติการ ซึ่งประกอบด้วย 4 Zones เรียงตามลำดับดังนี้ Drying zone (300°C) Burning zone (500°C) Firing zone (850°C) และ Cooling zone (100°C) ใช้เวลาแช่ไฟ 15 วินาทีในแต่ละ Zone

5.1.3 โครงการย่อยที่ 3 การประดิษฐ์และศึกษาสมบัติเฉพาะของวัสดุอัจฉริยะเพื่อประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงาน ประสิทธิภาพสูง

อนุภาคนาโนกลุ่ม $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 8 h ในสารละลายวุ้นทางจระเข้ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวอย่างที่ได้อยู่ในช่วง 9.86–11.21 nm ผลขององค์ประกอบธาตุและเลขออกซิเดชันของไอออน Fe (Fe^{2+} และ Fe^{3+}) ขึ้นกับการแทนที่ของไอออน Mg ในโครงสร้าง สามารถสรุปได้ว่าตัวอย่างทั้งหมดมีการแทนที่แบบไม่สมบูรณ์ และตัวอย่างทั้งหมดมีขนาดรูพรุนขนาด mesopore และพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 57.11–145.16 m^2/g คุณสมบัติเหล่านี้เป็นปัจจัยสำคัญต่อการเพิ่มประสิทธิภาพทางไฟฟ้าเคมี เช่น ค่าความจุทางไฟฟ้า ความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลัง ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมีด้วยเทคนิค CV, CD และ EIS สามารถยืนยันได้ว่าตัวอย่างทั้งหมดแสดงพฤติกรรมของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบ pseudocapacitor โดยค่าความจุไฟฟ้าสูงสุดที่ 178.34 และ 259.89 F/g ที่ค่าอัตราการให้แรงดันไฟฟ้า 2 mV/s และค่าความหนาแน่นกระแส 0.5 A/g ตามลำดับ ถูกพบในสารกลุ่ม $MgFe_2O_4$ แต่อย่างไรก็ตาม $MgFe_2O_4$ แสดงค่าความเสถียรภาพทางความจุไฟฟ้าต่ำเพียง 71.76% และค่าความจุไฟฟ้า 59.20 F/g เพื่อผ่านการทดสอบ 1000 รอบ ในขณะที่ขั้วที่ทำจากสาร $Ni_{0.25}Mg_{0.75}Fe_2O_4$ ให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงถึง 88.79 F/g เพื่อผ่านการทดสอบจำนวน 1000 รอบ ศึกษาสมบัติเฉพาะและสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของสารประกอบออกไซด์ ($BiFeO_3$) คอมโพสิตกับคาร์บอนความพรุนสูง (activated carbon: AC) สารประกอบออกไซด์กลุ่ม BFO ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมได้ถูกนำมาทำการคอมโพสิตร่วมกับคาร์บอนที่มีความพรุนสูงด้วยวิธีการคอมโพสิตอย่างง่าย ในการศึกษาที่ต้องการศึกษาผลของการคอมโพสิตระหว่าง BFO ซึ่งมีความความจุไฟฟ้าที่สูง ร่วมกับสารคาร์บอนความพรุนสูงซึ่งมีค่าความเสถียรต่อการอัดและคายประจุที่สูง ต่อการพัฒนาคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของสารที่นำมาใช้ทำขั้วเพื่อประยุกต์ใช้ในตัวเก็บประจุยิ่งยวด ผลการทดลองพบว่า เมื่อสัดส่วนของ BFO เพิ่มขึ้นส่งผลโดยตรงต่อการเพิ่มขึ้นของค่าความจุไฟฟ้าของสาร แต่ทั้งนี้ยังรอผลของการศึกษาความเสถียรภาพของสารซึ่งจะได้รายงานในลำดับถัดไป

ในงานวิจัยนี้สามารถเตรียมของเส้นใยนาโน $MnCo_2O_4$ โดยใช้เทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง จากการศึกษาสมบัติเชิงเคมีไฟฟ้า พบว่าอิเล็กโตรดที่เตรียมจากตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ในอากาศที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าเคมีที่ดีที่สุด ซึ่งให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูงสุด 66 F g^{-1} ที่อัตราการให้กระแสไฟฟ้า 1 A g^{-1} ดังนั้นสารตัวอย่างที่เตรียมได้สามารถที่จะพัฒนาต่อเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้ในอนาคต

5.2 สรุปผลการทดลอง

5.2.1 โครงการย่อยที่ 1 วัสดุก่อสร้างฉลาดสำหรับการอนุรักษ์พลังงาน

พัฒนาคอนกรีตบล็อกทนความร้อนผลิตไฟฟ้าจากความร้อนจากการเผาถ่านอัดแท่งชีวมวล และนำคอนกรีตบล็อกผลิตไฟฟ้าจากความร้อนมาสร้างเป็นต้นแบบตัวกำเนิดไฟฟ้าจากแหล่งความร้อนแบบการเผาด้วยการประกอบขึ้นเป็นต้นแบบเตาอุโมงค์ขนาดเล็กผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนจากการเผาถ่านอัดแท่งชีวมวลได้

5.2.2 โครงการย่อยที่ 2 การพัฒนาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพโดยใช้วัสดุชั้นสูง

พัฒนาระบบการควบคุมเกี่ยวกับการผลิตฟิล์มและเซลล์แสงอาทิตย์ ด้วยการใช้กระบอกอะลูมินา แทนกระบอกพลาสติกแข็ง เพื่อลดขนาดผง Si และขนาดเกรนผลึกจะลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเกรนผลึกถูกล้อมรอบด้วยโครงสร้าง a-Si (อะมอร์ฟัส) ดำเนินการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ Si dots ต้นแบบขนาด $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ โครงสร้างประกอบด้วยฟิล์ม Si dots/ZnO:Bi multilayers บนชั้น n-Si และสร้างขั้วไฟฟ้า Ag paste ด้านบน และ Al paste

5.2.3 โครงการย่อยที่ 3 การประดิษฐ์และศึกษาสมบัติเฉพาะของวัสดุอัจฉริยะเพื่อประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงาน ประสิทธิภาพสูง

สังเคราะห์วัสดุและพัฒนาวัสดุอัจฉริยะ ได้แก่ อนุภาคนาโนกลุ่ม $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, BiFeO_3 , MnCo_2O_4 สำหรับประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์เก็บสะสมพลังงานประสิทธิภาพสูง วัสดุที่เตรียมได้สามารถที่จะพัฒนาต่อเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้ในอนาคต

5.3 ข้อเสนอแนะ

5.3.1 วัสดุก่อสร้างฉลาดสำหรับการอนุรักษ์พลังงาน

- 1) การทำต้นแบบคอนกรีตที่ขยายขนาดที่ใหญ่ขึ้น ต้องมีการปรับเงื่อนไขใหม่ให้สอดคล้องกับงานที่เพิ่มขนาดใหญ่ขึ้น

5.3.2 การพัฒนาและสร้างเซลล์แสงอาทิตย์แบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพโดยใช้วัสดุชั้นสูง

- 1) หาแนวทางสร้างชั้นพาสซีเวชันที่ให้มีสมบัติทางแสง และทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เหมาะสมกับชั้นฟิล์ม Si dots
- 2) เพิ่มอุณหภูมิในห้อง โชน Firing
- 3) ปรับปรุงความหนาของขั้วไฟฟ้าด้านบนและด้านหลัง

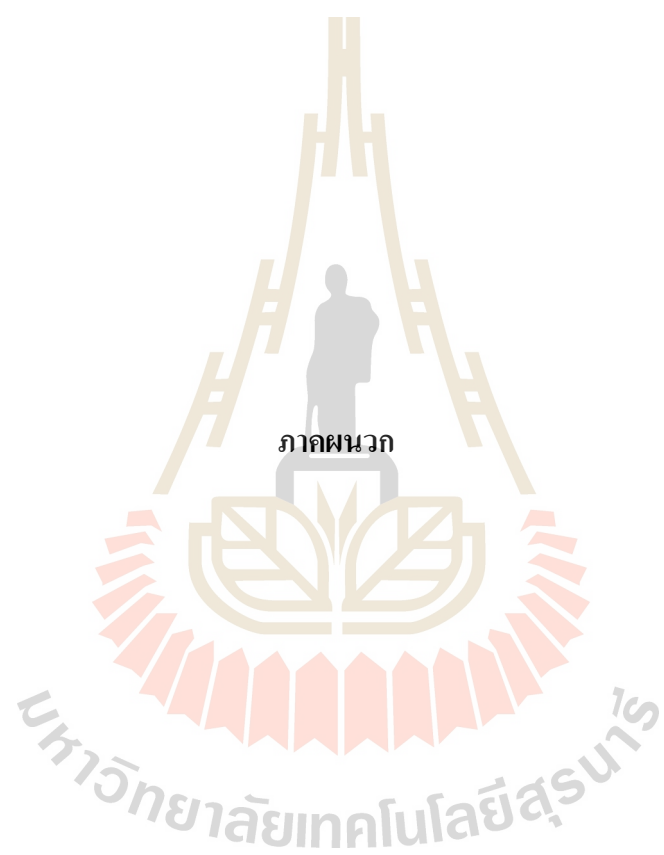


บรรณานุกรม

- [1] H. Ohta and H. Hosono, *Materialstoday*, June (2004), 42-51.
- [2] H. Kawamoto, R &D trends in high efficiency thermoelectric conversion materials for waste heat recovery, *Science & technology trends, quarterly review*, 30, 2009.
- [3] G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer, *Nature Materials* 7, 105 - 114 (2008)
- [4] T. Nemoto, T. Iida, J. Sato, T. Sakamoto, N. Hirayama, T. Nakajima, and Y. Takanashi, "Development of an Mg₂Si Unileg thermoelectric module using durable Sb-doped Mg₂Si legs", *J. electronic materials*, 42, 2013.
- [5] O'Regan, B.; Gratzel, M. *Nature* 1991, 353, 737.
- [6] Hagfeldt, A. *Chem. Rev.* 2010, 110, 6595-6663.
- [7] Ito, S.; Murakami, T. N.; Comte, P.; Liska, P.; Gratzel, C.; Nazeeruddin, Md. K.; Gratzel, M. et al., *Thin Solid Films* 2008, 516, 4613-4619.
- [8] Komiya, R.; Fukui, A.; Murofushi, N.; Koide, N.; Yamanaka, R.; Katayama, H. in *Technical Digest, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference 2. 2008*, 2, C-50-08.
- [9] Yella, A.; Lee, H.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, Md. K.; Diau, E. W.; Yeh, C.; Zakeeruddin, S. M.; Graetzel, M. *Science* 2011, 334, 629-634.
- [10] Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, Md. K.; Grtzel, M. *Nature Chem.* 2014, 6, 242-247.
- [11] Yun, S.; Haqfeldt, A.; Ma, T. *Adv. Mater.* 2014, 26, 6210.
- [12] Kalyanasundaram, K. (Editor). *Dye-Sensitized Solar Cells 2010*, (EPFL Press, Lausanne).
- [13] Imoto, K.; Takahashi, K.; Yamaguchi, T.; Komura, T.; Nakamura, J. I.; Murata, K. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.* 2003, 79, 459-469.
- [14] Huang, Z.; Liu, X.; Li, K.; Li, D.; Luo, Y.; Li, H.; Song W.; Chen, L. Q.; Meng, Q. *Electrochem. Commun.* 2007, 9, 596-598.
- [15] Lee, W. J.; Ramasamy, E.; Lee, D. Y.; Song, J. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2009, 6, 1145-1149.
- [16] Zhang, D. W.; Li, X. D.; Li, H. B.; Chen, S.; Sun, Z.; Yin, X. J.; Huang, S. M. *Carbon* 2011, 49, 5382-5388.
- [17] Siriroj, S.; Pimanpang, S.; Towannang, M.; Maiaugree, W.; Phumying, S.; Jarernboon, W.; Amornkitbamrung, V. *Appl. Phys. Lett.* 2012, 100, 243303.

- [18] Fort, R. C. Adamantane. The Chemistry of Diamond Molecules 1976, (Dekker, New York).
- [19] Mansoori, G. A.; George, T.; Zhang, G.; Assoufid, L. Molecular building blocks for nanotechnology: from diamondoids to nanoscale materials and applications 2007, (Springer, New York).
- [20] Dahl, J. E.; Liu, S. G.; Carlson, R. M. K. Science 2003, 299, 96.
- [21] Yang, W. L.; Fabbri, J. D.; Willey, T. M.; Lee, J. R. I.; Dahl, J. E.; Carlson, R. M. K.; Schreiner, P. R.; Fokin, A. A.; Tkachenko, B. A.; Fokina, N. A.; Meevasana, W.; Mannella, N.; Tanaka, K.; Zhou, X. J.; van Buuren, T.; Kelly, M. A.; Hussain, Z.; Melosh, N. A.; Shen, Z-X. Science 2007, 316, 1460.
- [22] Saekow, S.; Maiakgree, W.; Jarernboon, W.; Pimanpang, S.; Amornkitbamrung, V. J. Non-Cryst. Solids 2012, 358, 2496-2500.
- [23] Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. JProg. Photovolt: Res. Appl. 2011, 19, 48-92.
- [24] Dameron, A. A.; Charles, L. F.; Weiss, P. S. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 8697-8704.
- [25] Kim, H. S.; Ko, S. B.; Jang, I. H.; Park, N. G. Chem. Commun. 2011, 47, 12637-12639.
- [26] Yum, J. H.; Baranoff, E.; Kessler, F.; Moehl, T.; Ahmad, S.; Bessho, T.; Marchioro, A.; Ghadiri, E.; Moser, J. E.; Yi, C.; Nazeeruddin, Md. K.; Grtzel, M. Nature Commun. 2012, 3, 631.
- [27] Snaith, H. J. Adv. Funct. Mater. 2010, 20, 13-19.
- [28] Duffy, N. W.; Peter, L. M.; Rajapakse, R. M. G.; Wijayantha, K. G. U. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 8916- 8919.
- [29] Nusbaumer, H.; Moser, J. E.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, Md. K.; Gratzel, M. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 10461-10464.
- [30] Malinkiewicz, O.; Yella, A.; Lee, Y. H.; Espallargas, G. M. M.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, Md. K.; Bolink, H. J. Nature Photon. 2014, 8, 128-132.
- [31] Clay W. A.; Liu Z.; Yang W.; Fabbri J. D.; Dahl J. E.; Carlson R. M.; Sun Y.; Schreiner P. R.; Fokin A. A.; Tkachenko B. A.; Fokina N. A.; Pianetta P. A.; Melosh N.; Shen Z-X. Nano Lett. 2009, 9, 57-61.
- [32] Z. S. Iro, C. Subramani, S.S. Dash, A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor, Int. J. Electrochem. Sci., 11 (2016) 10628 – 10643.

- [33] Jessada Khajonrit, Santi Phumying, and Santi Maensiri, Structure and magnetic/electrochemical properties of Cu-doped BiFeO₃ nanoparticles prepared by a simple solution method, *Japanese Journal of Applied Physics*, 55 (2016) 6GJ14.
- [34] Jessada Khajonrit, Natkrita Prasoetsopha, Tanayt Sinprachim, Pinit Kidkhunthod, Supree Pinitsoontorn and Santi Maensiri, Structure, characterization, and magnetic/ electrochemical properties of Ni-doped BiFeO₃ nanoparticles, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2017) 015010 (12pp).
- [35] Jessada Khajonrit, Unchista Wongpratrat, Pinit Kidkhunthod, Supree Pinitsoontorn, Santi Maensiri, Effects of Co doping on magnetic and electrochemical properties of BiFeO₃ nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 449 (2017) 423-434.
- [36] Isara Kotutha, Ekaphan Swatsitang, Worawat Meewassana, and Santi Maensiri, One-pot hydrothermal synthesis, characterization, and electrochemical properties of rGO/MnFe₂O₄ nanocomposites, *Japanese Journal of Applied Physics*, 54 (2015) 06FH10.
- [37] Tanayt Sinprachim, Santi Phumying, Santi Maensiri, Electrochemical energy storage performance of electrospun AgOx-MnOx/CNF composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 677 (2016) 1-11.
- [38] Sukanya Nilmong, Tanayt Sinprachim, Isara Kotutha, Pinit Kidkhunthod, Rattikorn Yimnirun, Saroj Rujirawat, Santi Maensiri, Electrospun carbon/CuFe₂O₄ composite nanofibers with improved electrochemical energy storage performance, *Journal of Alloys and Compounds*, 688 (2016) 1131-1140.
- [39] P. Tipsawat, U. Wongpratrat, S. Phumying, N. Chanlek, K. Chokprasombat, S. Maensiri, Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles: Synthesis, characterization and electrochemical properties, *Applied Surface Science* (2017) (In Press, Corrected Proof)



ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

งานตีพิมพ์วิชาการ: Peerawoot Rattanawichai, Thipwan Fangsuwannarak, Rungrueang Phatthanakun and Sirirat T. Rattanachan - High Photocurrent Gain of Spherical Nano-crystalline ZnO:Bi Film for Advanced Solar Cells Application, Chiang Mai J. Sci. 2018; 45 : 1995-2004.



Chiang Mai J. Sci. 2018; 45 : 1995-2004

<http://epg.science.cmu.ac.th/ejournal/>

Contributed Paper

High Photocurrent Gain of Spherical Nano-crystalline ZnO:Bi Film for Advanced Solar Cells Application

Peerawoot Rattanawichai [a], Thipwan Fangsuwannarak* [a], Rungrueang Phatthanakun [b] and Sirirat T. Rattanachan [c]

[a] School of Electrical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand.

[b] BL6a: Deep X-ray Lithography, Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Nakhon Ratchasima 30000, Thailand.

[c] School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand.

* Author for correspondence; e-mail: thipwan@g.sut.ac.th

Received: 1 November 2017

Accepted: 30 April 2018

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) thin films are expected to have crucial applications in opto-electronic devices such as photo sensors, large-area displays and perovskite solar cells for an electron transport layer (ETL). In particular performance of nano-crystallinity for advanced photovoltaic (PV) cells, ZnO films have been very interested in recent years. However, their performances are not satisfactory at present: the photocurrent gain is quite low ($<10^2$ times more than dark current), the high reflectance $R\%$ is not beneficial to obtain high quality of PV cell, and the light-trapping enhancement on ZnO film has not yet been fully exploited in perovskite PV cells. Realizing high light-trapping and high photocurrent gain remain a big challenge today. In this paper, nano-crystalline zinc oxide films doped with bismuth (nc-ZnO:Bi) were synthesized through sol-gel processing and then formed by spin coating method. By adding the cation surfactant as cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) in the sol-gel, good film quality and spherical nano-ZnO:Bi were obtained and performed at temperature annealing between 350-550C. Reflectance as low as 17% and transmittance (%T) of over 90% in the light wavelength between 390-800 nm, photoresponsivity values of 8 -28 A/mW and high photocurrent gain as high as 1×10^4 times comparing with dark current were achieved. The surface morphology of ZnO:Bi films with existence of spherical nano-particles with diameter size around 10-20 nm acts as light-trapping surface to improve photocurrent enhancement. Moreover, such high quality of their optical properties is able to contribute light-trapping performance of ETL for further emerging solar cells.

Keywords: ZnO:Bi film, spherical nano-crystal, emerging solar cells, electron transport layer, photocurrent gain, light-trapping

1. INTRODUCTION

Recently, zinc oxide is one of the most interesting materials for optoelectronic applications because of its highly effective electrical and optoelectronic properties. In particular its wurtzite crystal structure with wide direct energy band gap (~ 3.3 eV) and large excitation binding energy of ~ 60 meV can be verified at room temperature. ZnO nanostructures have been extensively studied over the past years owing to the availability of a variety of growth methods resulting in a number of different morphologies and a wide range of material properties [1]. In addition, ZnO nanostructures have very attracted intensive research effort due to high-performance micro-to-nanoscale optoelectronic devices such as transparent electronics, solar cells, photo catalysts, and chemical sensors [2-5].

Especially, additional ZnO thin film is a crucial nanostructure layer to improve electron transport in emerging perovskite solar cell. The availability of the generated electrons collecting at electrodes, light-trapping and their interfaces states are also critical for enhancement of its power conversion efficiency (PCE). The importance of the interface states properties has been revealed by electron induced current investigations, which show that efficient charge separation and collection to occur at the interfaces between the perovskite and both charge-selective layers [6]. The consideration of an effective material for operating as an electron transport layer (ETL) is important to achieve a high degree of charge selectivity. Meanwhile, ETL is able to maintain a low surface recombination to minimize energy loss at the heterojunction interfaces. A variety of ETL has been explored for achieving high-efficiency perovskite devices. Various metal oxides are the most common materials for ETL utilization. Wide band gap metal oxides,

such as ZnO have been used to fabricate the devices in the mesoscopic structure [7-9]. An electrically insulating mesoporous layer allows high open circuit voltage (V_{oc}) to be achieved if there is a lack of sub-band gap and surface electronic states [10]. Therefore, ZnO as an appropriate electron transport layer to improve the perovskite devices can provide many advantages, including high mobility and optimization processing temperature.

In addition, one of the most crucial advantages of ZnO is the variety of growth methods including rf magnetron sputtering [11], solution-based method which is simple and inexpensive [12], hydrothermal process which is low-temperature [13], spray pyrolysis [14], and co-precipitation method [15]. This further contributes to the intense interest in ZnO for emerging solar cell.

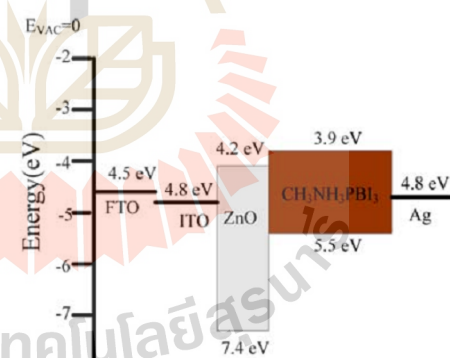


Figure 1. Energy alignment of ETL-free perovskite solar cells.

Figure 1 shows the interface energy alignment of electron transport layer (ETL) between free planar perovskite and transparent metal in solar structure (TCO/ZnO/ CH_3NH_3

PbI_3/Ag). Another important role of ZnO plays as a n-type semiconductor material, which can generate photocurrent with large

energy gap, good conductivity of electrons and shallow conduction band edge level (4.2 eV), which matches well with the conduction band of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite (3.9 eV).

In this study, nanocrystalline ZnO doped with Bi (nc-ZnO:Bi) was synthesized by spin coating with sol-gel technique in order to form several ten nanometer film thicknesses. Dependent low-temperature effects on micro-nano-structural, optical and photocurrent properties of nc-ZnO:Bi films were investigated to validate the optimum condition. In order to accomplish in ETL function for emerging solar cell, annealing condition preparations of nc-ZnO:Bi films have been concerned at lower temperature than 600 °C. While the surface morphologies of ZnO nanostructures are largely adjustable by the growth conditions, they can be further formed differently by additive surfactant and annealing treatments. The optimized properties of nc-ZnO:Bi are closely relevant to the surface morphology features resulting in toward high solar cell efficiency.

The surface morphology was imaged by using field emission scanning electron microscope (Carl Zeiss series Auriga) (FESEM). The electrical property (J-V curve) under dark and illumination (1.77 mW/cm²) conditions was measured by using a Keithley (Series 2400 Electrometer) with 2-probe Ag contacts. The optical transmittance and reflectance were measured by UV-VIS spectrophotometer (Cary300) in mode integrating sphere with the range of 300-800 nm. Photosensitivity values of nc-ZnO:Bi films were calculated by using the experimental photocurrent under light intensity of 1.77 mW/cm². The film thickness was measured by optical profiler (Bruker).

2. MATERIALS AND METHODS

ZnO thin films doped with bismuth were prepared by spin coating technique. The precursor chemical of ZnO sol-gel consists of zinc acetate dehydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_{2.2}\text{H}_2\text{O}$) (CARLO) was used as ZnO source. Bismuth nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{ONO}_3)_{3.5}\text{H}_2\text{O}$) (Fluka) was used as a dopant source and the solvent of the gel consists of Ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (CARLO) and ethanolamine ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) (CARLO). The 0.7 M of zinc acetate was dissolved in solution of ethylene glycol-MEA and molar ratio of Zn:MEA was kept at 1:1. The mixture was stirred at 80 °C and then added bismuth nitrate pentahydrate of the concentration 0.2 at.%. The mixture was continuously stirred at 80 °C for 1 hour and then slowly dropped cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) as a surfactant which has been used for quality enhancement of the obtained ZnO:Bi films. With the concentration of 0.3 wt% in the gel solution, the mixture was continuously stirred at 80 °C for 30 min and then aged at room temperature for 24 hours. The processing steps are shown in the Figure 2.

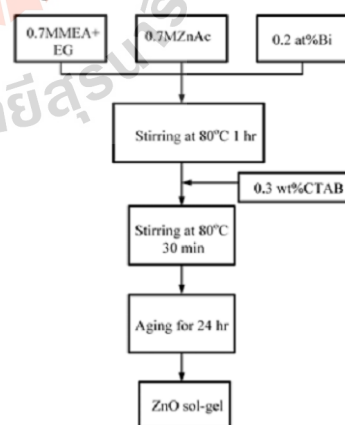


Figure 2. Schematic diagram of preparation Bi-doped ZnO sol-gel.

After aging the gel, the fused quartz substrates were carefully cleaned by Ratio Corporation of America (ARC) process and coated on the fused quartz substrates (size 24.5×24.5 mm²) by using a spin coater at 500 rpm for 15 sec. and at 3000 rpm for 40 sec., respectively. The thin films were dried at 250 °C for 30 minutes for 1 layer. ZnO:Bi multilayers were performed to obtain more film thickness with high quality of film. Optimal of film layers thus to lead to high properties were verified. Finally, the films were annealed at varying temperatures

between 350 °C and 550 °C in forming gas ambient for 2 hours.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Surface Morphology

Nanocrystalline ZnO:Bi films prepared successfully by the sol-gel solution without using additive surfactant were presented in our previous work [12]. Even though Bi atoms incorporating in-phase with nc-ZnO showed the high crystallite quality, their surface qualities were not good enough for optoelectronic applications.

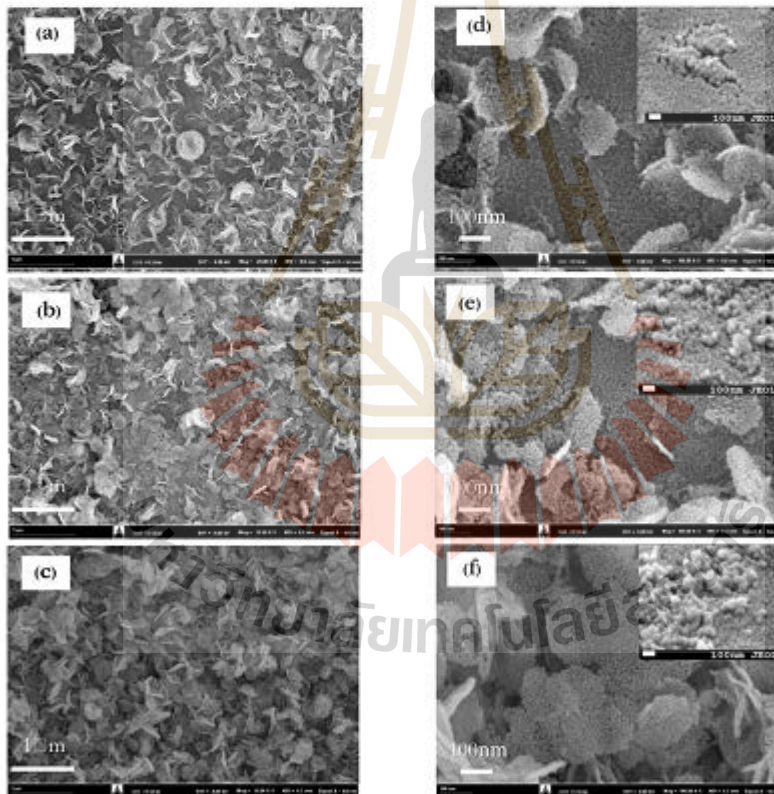


Figure 3. FESEM images in 20k and 100k magnifications of ZnO:Bi surface morphologies with coating layers at (a)(d) 4 layers, (b)(e) 5 layers, and (c)(f) 6 layers, respectively.

In this work, the sol-gel process and its solution thus have been developed with using suitable additive surfactant (CTAB).

Figure 3 (a), (b), and (c) shows the FESEM images (20k magnification) of ZnO:Bi films, which annealed at 550 °C with different repeat coatings at 4, 5, and 6 layers, respectively. It is found that pores and cracks are not appeared on surface of all film but distinctive petal-like surface morphologies are occurred. In Figure 3 (d), (e), and (f) with 100k magnification, higher density of spherical nanocrystalline ZnO:Bi particles (~10-20 nm diameter sizes as shown in the inset) are found when film coatings increase from 4 to 6 layers. More coatings are available to provide the increase in thickness of 118, 157, 202 nm, respectively. Roughness of surface morphology was found similarly with ZnO nanostructure produced by rf-sputtering technique [16]. Spherical ZnO nanoparticles with average diameter size of several ten nanometers were a formed by other preparation methods with using different dopants [17-18]. Spherical nc-ZnO:Bi morphology is the most promising to increase light-trapping potential, which will be leading to enhance solar cell quantum efficiency.

3.2 Transmittance and Reflectance Properties

Figure 4 shows the transmittance spectra in the wavelength range of 300-800 nm for nc-ZnO:Bi films composing of the different number of coating layers at temperatures preparation conditions. It is found that all films exhibit transmittance over than 80 % in wavelength range of 390-800 nm in range of 390-800 nm. In the UV range (300-380 nm) nc- ZnO:Bi films affects a steep decline in (< 20%) the transmittance spectrum as shown in Figure 4(a)-(b). Meanwhile, the larger

number of coatings affects a decrease in transmittance spectrum in the wavelength range between UV and blue light.

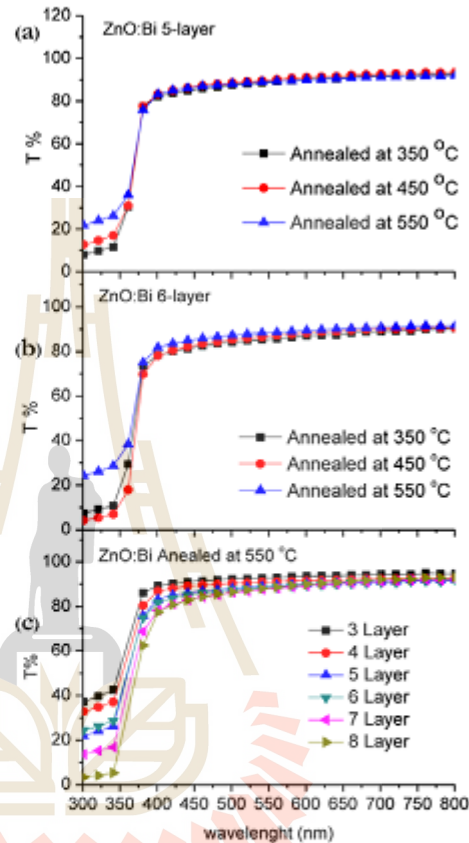


Figure 4. Transmittance spectra of nc-ZnO:Bi thin films with varying temperature conditions for (a) 5 layers (b) 6 layers and (c) varying coating layers.

Figure 5 presents the low effective reflectance that is less than 17% for all nc-ZnO:Bi films due to requirement of high light-absorption which is inversely proportional to reflectance. Low light-reflectance of film can provide the most promising light-trapping performance and reduce optical loss in solar cell approach. The 550 °C condition for preparing effective samples has no strong effect on the significant

increase of reflectance as shown in Figure 5 (a)-(b), while the larger number of coatings affects the increase of reflectance, considerably as observed in Figure 5 (c).

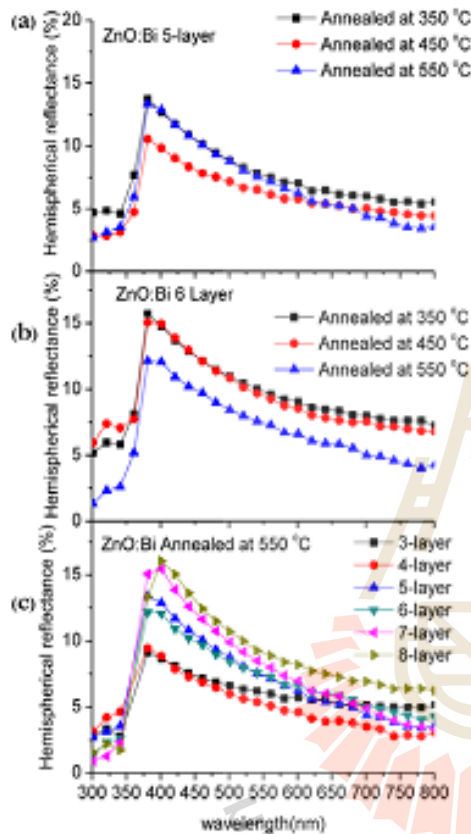


Figure 5. Reflectance spectra of nc-ZnO:Bi thin films with varying temperature conditions for (a) 5 layers (b) 6 layers and (c) varying coating layers.

3.3 Optical Band Gap

As a result of nc-ZnO:Bi behaving as a direct band gap semiconductor, photon light that is more than optical band gap (E_g) of nc-ZnO:Bi can produce electron-hole pairs without much momentum loss. Thus, E_g implies the minimum energy which can be absorbed in a semiconductor material and its carriers can be excited to become free carriers. E_g can be estimated by an extrapolation of

the linear curve portion as a function of absorption coefficient (5) depending on photon energy ($h\nu$) [19].

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (1)$$

where C is a constant for a direct transition and photon energy.

The optical absorption coefficient of the prepared thin films can be calculated by [20].

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right) \quad (2)$$

where t is the thickness of the film, T and R are the transmittance and reflectance of the film, respectively.

Figure 6 (a)-(b) illustrates the plot of the relationship between $(\alpha h\nu)^2$ and $h\nu$ for nc-ZnO:Bi films with varying temperature conditions. It is noted that the estimated E_g of 5- and 6-layer nc-ZnO:Bi films slightly shifts at lower energy from 3.38 eV to 3.33 eV when they were annealed at higher temperature from 350 °C to 550 °C. The difference of E_g about 400-500meV with temperature dependence was observed in other reports [21-23]. The extension of E_g with decreasing temperature is most likely due to quantum size effect from smaller crystallite size as referred from study in the density functional theory [24].

In Figure 6(c), there is no change of E_g for nc-ZnO:Bi films composed of the different number of coating layers between 3 and 8 layer at 550 °C. It is revealed that the crystallinity become fully independent from the number of coating layers of the nc-ZnO:Bi. These results show the similarity with the previous research to prove by FESEM [25]. As a result of wide energy band gap, E_g thus spherical nc-ZnO:Bi film is a high performance candidate for layer in solar cell.

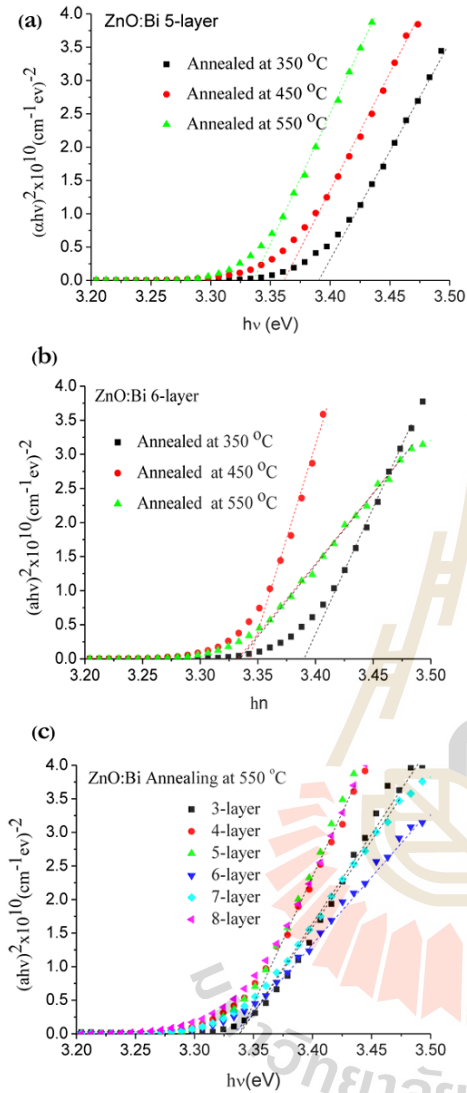


Figure 6. plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ for nc-ZnO:Bi thin films with varying temperature conditions for (a) 5 layers (b) 6 layers and (c) varying coating layers.

3.4 Electrical Properties

Figure 7 presents J-V curve in semi-log scale of nc-ZnO:Bi films with varying number of coating layers and annealing temperatures under dark and illumination tests. It is significantly noted that the thin films with all

preparation conditions measured in illumination condition show the increasingly gain of photocurrent density comparing with dark current.

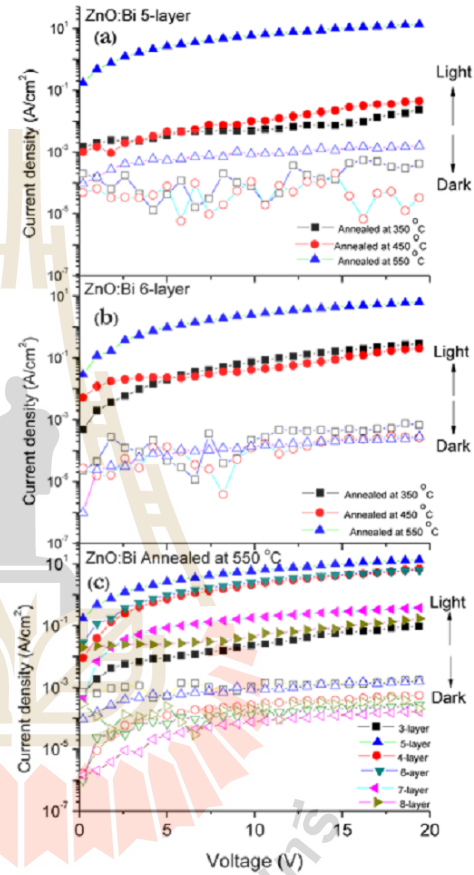


Figure 7. The plot of J-V curve in various annealing temperature and coating layers for nc-ZnO:Bi films with (a) 5-layer, (b) 6-layer and (c) layer dependence annealed at 550 °C.

As observed in Figure 7 (a)-(b) the nc-ZnO:Bi films annealed at 550 °C provide the maximum photocurrent whereas films prepared at low temperature (<500 °C) contribute less photocurrent. These results have agreement with previous work found less amount of ZnO:Bi crystallite [12]. The optimum number of nc-ZnO:Bi coatings

of 5-layer is able to provide the maximum photocurrent as shown in Figure 7 (c). It is mostly due to the existence of distinctive petal-like surface morphologies of nc-ZnO:Bi film with its appropriate spherical nanoparticles.

The photocurrent gain comparing with its dark current is presented in Figure 8 under the various coatings and annealing temperature conditions. In Figure 8 (a),

photocurrent gain increases with higher annealing temperatures. It is clearly found that a large number of photocurrent gain of nc-ZO:Bi film is above 1×10^4 times for optimum 6-layer sample as illustrated in Figure 8 (b). Owing to roughness of spherical nc-ZnO:Bi surface, it is mostly available to result in further light-trapping performance and observed high photocurrent density.

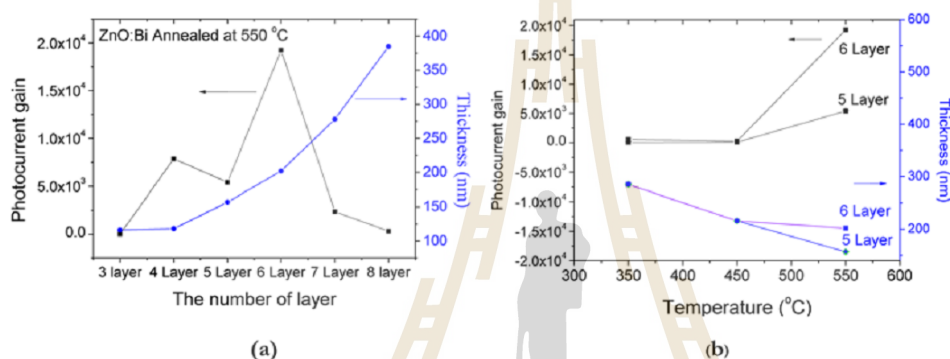


Figure 8. Photocurrent gain for nc-ZnO:Bi with (a) various anneal preparation conditions, coating layer dependence and (b) varying coating layers annealed at 550 °C.

Table 1. Comparison of current density of different metal oxide films with our nc-ZnO:Bi film.

Reference	J (mA/cm ²)	Preparation method	Material
Sasinska A. <i>et.al</i> [25]	9×10^{-1} (at 0.8 V)	Atomic layer deposition	TiO ₂
Randeniya L.K. <i>et.al</i> [26]	5.5×10^{-1} (at 0.8 V)	Plasma assisted chemical vapor deposition	TiO ₂
Hwang Y.J. <i>et.al</i> [27]	3×10^{-1} (at 0.5 V)	Atomic layer deposition	n-Si/n-TiO ₂
Mi Y. <i>et.al</i> [28]	9×10^{-1} (at 0.8 V)	Atomic layer deposition	AZO/TiO ₂ nanocone array
Chakraborty M. <i>et.al</i> [29]	2×10^{-1} (at 0.8V)	hydrothermal	ZnO nanorod
This work	3.98×10^2 (at 0.8V)	Sol-gel	nc-ZnO:Bi

High photosensitivity of nc-ZnO:Bi films (6 cm² area size) was obtained in the range of 8 -28 A/mW. Table 1 details the comparison of photocurrent density values of other metal oxide films and nc-ZnO:Bi film. At low applied voltage (0.5 and 0.8 V)

photocurrent density of nc-ZnO:Bi film is able to provide the highest value. Thus, the formation of densely spherical nc-ZnO:Bi at the film surface is able to enhance optoelectrical performance for perovskite solar cell and opto-sensor devices.

4. CONCLUSIONS

Spherical nanocrystalline ZnO:Bi films successfully coated on the fused quartz substrate have been prepared by sol-gel method. Distinctive petal-like surface morphology was occurred with in spherical nc-ZnO particles size of 10-20 nm. Optimal morphology roughness of 6-coating layer film annealed at 550 °C resulted in the less reflectance, photocurrent gain and photosensitivity performances which are able to contribute electron transport layer availability for perovskite solar cell. Moreover, wide energy band gap, E_g (3.33-3.38 eV) of nc-ZnO:Bi film indicates high responsibility of wide range of photon energy which is a good property for window layer of solar cell.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge Suranaree University of Technology, Thailand for financial supports and Synchrotron Light Research Institute of Thailand for providing technical research encouragement and measurements.

REFERENCES

- [1] Ko S.H., Park I., Pan H., Misra N. and Rogers M.S., *Appl. Phys. Lett.*, 2008; **92**: 154102-154103.
- [2] John F.W., Douglas A.K. and Rick E.P., *Transparent Electronics*, Springer US, Springer-Verlag US, 2008.
- [3] Sharma A., Franklin J.B., Singh B., Andersson G.G. and Lewis D.A., *Org. Elec.*, 2015; **24**: 131-136.
- [4] Akhavan O., Mehrabian M., Mirabbaszadeh K. and Azimirad R., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009; **42**: 225-305.
- [5] Huang J., Wu Y., Gu C., Zhai M., Sun Y. and Liu J., *Sens. Actuators B*, 2011; **155**: 126-133.
- [6] Kim H.S., Mora-Sero I., Gonzalez-Pedro V., Fabregat-Santiago F., Juarez-Perez E.J., Park N.G. and Bisquert J., *Nature Commun.*, 2013; **4**: 2242.
- [7] Son D.Y., Im J.H., Kim H.S. and Park N.G., *J. Phys. Chem. C*, 2014; **30**: 16567-16573.
- [8] Yang J., Siempelkamp B.D., Mosconi E., De Angelis F. and Kelly T.L., *Chem. Mater.*, 2015; **27**: 4229-4236.
- [9] Ana Q., Fassla P., Hofstettera Y. J., Becker-Kocha D., Bauscha A., Hopkinsona P.E. and Vaynzofa Y., *Nano Energy*, 2017; **39**: 400-408.
- [10] Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N. and Snaith H.J., *Science*, 2012; **338**: 643-647.
- [11] Jiang M., Liu X. and Wang H., *Surf. Coat. Technol.*, 2009; **203**: 3750-3753.
- [12] Krongarrom P., Rattanachan S.T. and Fangsuwannarak T., *Eng. J.*, 16, 2012; **3**: 59-70.
- [13] Kiomarsipour N. and Razavi R.S., *Superlattice. Microst.*, 2012; **52**: 704-710.
- [14] Kumar N.S., Bangera K.V. and Shivakumar G.K., *Superlattice. Microst.*, 2014; **75**: 303-310.
- [15] Muthukumaran S. and Gopalakrishnan R., *Opt. Mater.*, 2012; **34**: 1946-1953.
- [16] Ismail A. and Abdullah M.J., *J. King Saud Univ. Sci.*, 2013; **25**: 209-215.
- [17] Suliman A.E. and Tang Y., *J. Appl. Sci.*, 2007; **7**: 314-316.
- [18] El-Agez T.M., El Tayyan A.A., Al-kahlout A., Taya S.A. and Abde-Latif M.S., *Int. J. Mater. Chem.*, 2012; **2**: 105-110.
- [19] Pankove J.I., *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, New York, 1976.

- [20] Schroder D.K., *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley, New York, 1990.
- [21] Xue S.W., Zu X.T., Zhou W.L., Deng H.X., Xiang X., Zhang L. and Deng H., *J. Alloys Compd.*, 2008; **448**: 21-26.
- [22] Cho S., *Trans Electr. Electron. Mater.*, 2009; **10**: 185
- [23] Krongarrom P., Rattanachan S.T. and Fangsuwannarak T., *ECTI Association of Thailand - Conference*, 2011; 50-53.
- [24] Schoenhalz A.L., Arantes J.T., Fazzio A. and Dalpian G.M., *J. Phys. Chem. C*, 2010; **114**: 18293-18297.
- [25] Sasinska A., Singh T., Wang S. and Mathur S., *J. Vac. Sci. Technol.*, 2015; **33**: 0734-2101.
- [26] Randeniya L.K., Bendavid A., Martin P.J. and Preston E.W.P., *J. Phys. Chem. C*, 2007; **111**: 18334-18340.
- [27] Hwang Y.J., Boukai A. and Yang P., *Nano Lett.*, 2009; **9**: 410-415.
- [28] Mi Y., Wen L., Xu R., Wang Z., Cao D., Fang Y. and Lei Y., *Adv. Energy Mater.*, 2016; **6**: 1501496-1501503.
- [29] Chakraborty M., Roy D., Biswas A., Thangavel R. and Udayabhanu G., *RSC Adv.*, 2016; **6**: 75063-75072.



งานตีพิมพ์วิชาการ: Ornuma Kalawa, Pinit Kidkhunthod, Narong Chanlek, Jessada Khajonrit, Santi Maensiri, Synthesis and electrochemical properties of polymer solution prepared MnCo₂O₄ nanoparticles, International Journal of Ionics. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03197-w>

Ionics
<https://doi.org/10.1007/s11581-019-03197-w>

ORIGINAL PAPER



Synthesis and electrochemical properties of polymer solution prepared MnCo₂O₄ nanoparticles

Ornuma Kalawa¹ · Pinit Kidkhunthod² · Narong Chanlek² · Jessada Khajonrit^{1,3,4} · Santi Maensiri^{1,3,5}

Received: 30 January 2019 / Revised: 26 July 2019 / Accepted: 30 July 2019
 © Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

In this work, spinel MnCo₂O₄ nanoparticles with a particle size of about 40–160 nm were prepared by a simple polymer solution method. The resulting precursor was calcined at 500 °C, 600 °C, 700 °C, and 800 °C to obtain a spinel MnCo₂O₄ phase. The results of X-ray diffraction and transmission electron microscopy with selected electron diffraction analysis indicated that the MnCo₂O₄ nanoparticles have a cubic structure. The X-ray absorption near edge structure and X-ray photoelectron spectroscopy spectra have confirmed the mixed valence state of Mn³⁺/Mn⁴⁺ and Co²⁺/Co³⁺ in all samples. The electrochemical properties were investigated by using a three-electrode cell system in 6.0 M KOH electrolyte. The sample calcined at 600 °C exhibits the highest specific capacitance value of 282 F/g and 208 F/g at a scan rate of 2 mV/s and at a current density of 1.0 A/g, respectively, and the best capacitance retention with long-term cycling stability over 70% after 1000 cycles. Clearly, calcination temperatures affect to the specific surface area and pore diameter, which can improve the electrochemical performance of the MnCo₂O₄ nanoparticles.

Keywords MnCo₂O₄ nanoparticles · Electrochemical properties · X-ray absorption near edge structure · X-ray photoelectron spectroscopy

Introduction

Nowadays, supercapacitor-based energy storage devices have advantages, i.e., their high power density and energy density, fast charging and discharging, and excellent cycling stability

[1]. The increasing demand for energy which has resulted in the development of electrode materials for supercapacitors is receiving increasing attention. Two types of the supercapacitors are classified according to charge collection mechanism: (i) electric double-layer capacitive materials with a high specific surface area (activated carbon), achieving separation of the charges in a double layer on an electrode, and (ii) pseudocapacitive materials (metal oxides, conductive polymers, etc.), which use a faradaic charge-transfer processes at electrode surfaces [2]. In particular, pseudocapacitive materials such as MnO₂ [3], NiO [4], and Co₃O₄ [5] have been inspected as electrode materials with a high capacity performance. Among them, the Co₃O₄ has exhibited high conductive properties and high specific capacitance. Moreover, the expense and toxicity of Co₃O₄ has limited its practical use. Recently, mixed transition metal oxides with a spinel structure of AB₂O₄ type, such as MnCo₂O₄ [6–8], NiCo₂O₄ [9–12], and ZnCo₂O₄ [13, 14], have received increasing interest as alternative electrode materials for energy storage devices due to their lower cost, excellent performance, and environmentally friendly characteristics. Among these ternary cobaltites, MnCo₂O₄ has been verified as the most promising electrode

This publication has been presented at IUMRS-ICA2018, Bali, Indonesia October 31–November 2, 2018.

✉ Ornuma Kalawa
 ornuma_kalawa@hotmail.co.th

- ¹ School of Physics, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand
- ² Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), Nakhon Ratchasima, Thailand
- ³ SUT-NANOTEC RNN on Nanomaterials and Advanced Characterizations, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand
- ⁴ Thailand Center of Excellence in Physics, Chiang Mai, Thailand
- ⁵ SUT Center of Excellence on Advanced Functional Materials, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand

materials for supercapacitors. So far, several kinds of methods including hydrothermal [15–17], solvothermal [7, 18], sol-gel [19], combustion [20], and electrodeposition [8, 21] were employed to synthesize MnCo_2O_4 materials. However, the simple polymer solution method, which has many benefits such as homogeneity and purity in products, and very fine powders with a high specific surface, has never been used to prepare MnCo_2O_4 materials previously. Improvement of calcination temperature used to enhance surface area or pore diameter that affects the electrochemical performance of the electrode material. Kong et al. and Tholkappiyar et al. prepared and studied the electrochemical properties of the MnCo_2O_4 nanoparticles by sol-gel method and hydrothermal route and combustion calcined at 200–350 °C and 400 °C, respectively [19, 20]. However, the effect of calcination temperature to porosity is not clear for understanding the mechanism influenced to the electrochemical properties of MnCo_2O_4 nanoparticles.

As mentioned above, this research chooses a facile polymer solution technique to prepare the spinel MnCo_2O_4 nanoparticle used polyacrylonitrile (PAN) as a polymer source. The precursor samples were calcined at various temperatures of 500 to 800 °C for 2 h in air to improvement of the electrode materials for high-performance supercapacitor. The effect of calcination at various temperatures on the electrochemical properties of the MnCo_2O_4 electrodes was investigated. The electrochemical performances were investigated by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), revealing that the MnCo_2O_4 electrodes exhibit good electrochemical properties.

Experimental method

Material preparation

In this work, MnCo_2O_4 nanoparticles were synthesized by a simple polymer solution. Cobalt(II) nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), manganese(II) nitrate hydrate ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), polyacrylonitrile (PAN, MW 150,000), and *N,N*-dimethylformamide (DMF) were used as the precursor materials. The PAN/DMF solutions were prepared by dissolving 10 g PAN in 100 ml DMF. The 2 g metal source including $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ with a mole ratio of 2:1 was mixed into a PAN/DMF solution. The precursor solution was stirred at room temperature for 2 h, and then the mixture was sonicated for 45 min. After that, the mixed solution was subsequently stirred overnight at 60 °C, until all water is removed. The resulting precursor was dried at 70 °C in the oven and the

precursor was ground to a fine powder. Finally, the MnCo_2O_4 nanoparticles were obtained by calcination at 500 °C, 600 °C, 700 °C, and 800 °C for 2 h in air.

Material characterization

The X-ray diffraction (XRD) patterns of the nanoparticles were studied using a D2 Advance Bruker ($\text{Cu } K_\alpha$ and $\lambda = 0.15406$ nm). The field emission scanning electron microscopy (FE-SEM; JEOL JEM 7800F) and transmission electron microscopy (TEM; Zeiss, West Germany) were used to investigate the morphologies of the calcined samples. The valence state of the MnCo_2O_4 nanoparticles was investigated by using the X-ray absorption near edge structure (XANES) at the XAS beamline (BL5.2) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique at XPS beamline (BL5.3), the Synchrotron Research Institute (SLRI), Thailand. XANES spectrum was measured in the electron energy of 1.2 GeV with a beam current of 80–150 mA. XPS technique was conducted on a PHI 5000 Versa Probe II XPS system (ULVAC-PHI, Japan) with Al K radiation as the excitation source, and the C 1s peak at 284.6 eV was used as the standard to calibrate the binding energy. After degassing at 120 °C for 12 h, the N_2 adsorption-desorption isotherms were recorded under the temperature of liquid nitrogen (77 K) by using the automatic specific surface area/pore size distribution analyzer BELSORP-mini II. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) method and the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) model were used to obtain the specific surface areas and the pore size distributions, respectively.

Electrochemical characterization

All the electrochemical measurements were performed in a three-electrode system including a platinum counter electrode, an Ag/AgCl reference electrode, and a working electrode. The working electrodes were prepared by mixing 10 wt% acetylene black, 10 wt% polyvinylidene fluoride (PVDF), and 80 wt% MnCo_2O_4 NPs as the conducting agent, binder, and the active material, respectively. The mixture was dispersed in *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solvent, and the slurry were dropped on a nickel foam plate (surface, 1.2×1 cm). To remove the NMP solvent, the as-formed electrodes were dried at 60 °C for 12 h in the oven. After the drying process, these electrodes were compressed with a pressure of 10 MPa for 5 min. The formed electrodes have the mass of the active electrode material of about 2 mg. In this study, the measurement was performed using a Modulab (Solartron Analytical) electrochemical workstation. The CV, galvanostatic current charge/discharge, and EIS were used to evaluate the electrochemical properties of the MnCo_2O_4 electrodes in 6 M KOH electrolyte at room

temperature. In this study, the potential window in the range of -1.0 and 0.4 V was used. The potential window has chosen a range that is not over -1.0 and 0.4 V to avoid occurring of oxygen and hydrogen evolution, which may cause damage to the electrode. The potential range in this work is consistent with several studies, which have reported both positive and negative [6, 7, 22–25]. The EIS was carried out from the frequency range of 0.1 Hz– 100 kHz with 0.01 V (vs. SCE).

Results and discussion

Structural and morphology characterization

The XRD patterns of the precursor and calcined samples are shown in Fig. 1. The XRD peaks of the samples calcined at 500 °C, 600 °C, 700 °C, and 800 °C can be indexed to the MnCo_2O_4 phase with cubic structure (JCPDS No. 23-1237) which indicates that the material is crystallized MnCo_2O_4 . However, the impurity phase of MnO_2 with cubic structure can also be seen in the sample calcined at 500 °C. The crystallite sizes of MnCo_2O_4 were calculated using the Scherrer equation as follows.

$$D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

where D_{hkl} is the crystalline size, λ is the X-ray wavelength ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418$ Å), β is the full width at half maximum (FWHM) of the diffraction peak, and θ is the Bragg diffraction

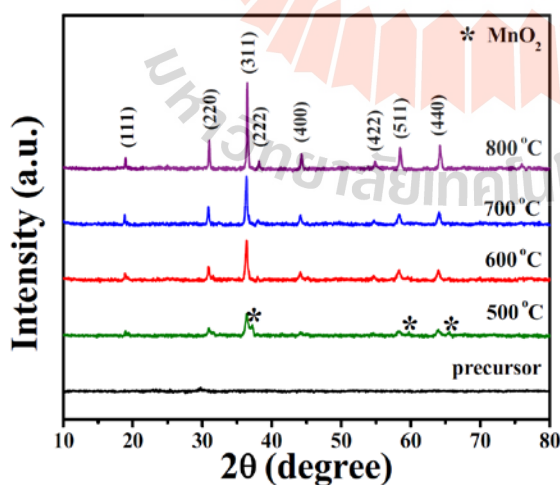


Fig. 1 XRD patterns of precursor and MnCo_2O_4 nanoparticles calcined for 2 h in atmosphere at different calcined temperatures

angle. The calculations were carried out on the same set of (311) planes because they had the strongest line for all MnCo_2O_4 samples. The crystallite size of MnCo_2O_4 was found to range from 26 to 43 nm, as can be seen from Table 1. The variations of the crystallite size at the calcination temperature were nonlinear. The crystallite size tends to increase at higher calcination temperature, except the samples calcined at 500 °C, which is higher than the crystallite size at 600 °C. This may be due to the present and overlapping of the diffraction peak of the MnO_2 secondary phase in the 500 °C sample. The d -spacing values of the MnCo_2O_4 phase for (311) the crystalline planes can be determined using Bragg's law as:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

where d is the d -spacing, λ is the X-ray wavelength, θ is the Bragg diffraction angle, and n is the order of the diffraction peaks. The results show that the d -spacing values are 2.470, 2.471, 2.472, and 2.463 Å at calcination temperatures of 500 °C, 600 °C, 700 °C, and 800 °C, respectively. It is evident that the d -spacing values are lower than the standard value ($d_s = 2.480$ Å) of a cubic MnCo_2O_4 (JCPDS No. 23-127). The crystal structure of MnCo_2O_4 cubic with lattice parameter " a " can be estimated from the XRD data as follows:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \quad (3)$$

where d_{hkl} is the interplanar spacing and hkl are the Miller indices, which is obtained from the XRD peak (311) position. The results show that the lattice constants were 8.193, 8.192, 8.197, and 8.167 Å at calcination temperatures of 500 °C, 600 °C, 700 °C, and 800 °C, respectively. Clearly, the values of the lattice parameters are very close to 8.26 Å of the hierarchical porous MnCo_2O_4 [26]. The morphologies and structures of the MnCo_2O_4 nanoparticles were explored using FESEM and TEM, as shown in Figs. 2 and 3. The FESEM images reveal that the size of MnCo_2O_4 nanoparticles also tended to increase with an increase in the calcination temperature. The TEM bright field images show that the size distribution of the MnCo_2O_4 nanoparticles is about 40–65, 60–130, 60–140, and 65–160 nm for the samples calcined at 500 °C, 600 °C, 700 °C, and 800 °C, respectively. The crystallite sizes from the XRD pattern are smaller than the particle sizes obtained from the TEM results. The corresponding SAED patterns reveal the polycrystalline characteristic of the MnCo_2O_4 nanoparticles, which is according to the results of the X-ray diffraction analysis.

The XANES measurements were conducted to examine the valence states of Co and Mn in the prepared nanoparticles. The normalized Co K-edge XANES spectra recorded from MnCo_2O_4 nanoparticles and reference samples of Co foil

Table 1 Summary of crystallite sizes (D) from XRD, d -spacing (d), and lattice constant (a) of MnCo_2O_4 nanoparticles at different calcined temperatures

MnCo_2O_4 samples	Crystallite sizes D (nm)	d -spacing d (Å)	Lattice constant a (nm)
Precursor	–	–	–
500 °C	26.5	2.470	8.193 ± 0.030
600 °C	22.3	2.471	8.192 ± 0.016
700 °C	27.7	2.472	8.197 ± 0.009
800 °C	43.4	2.463	8.167 ± 0.016

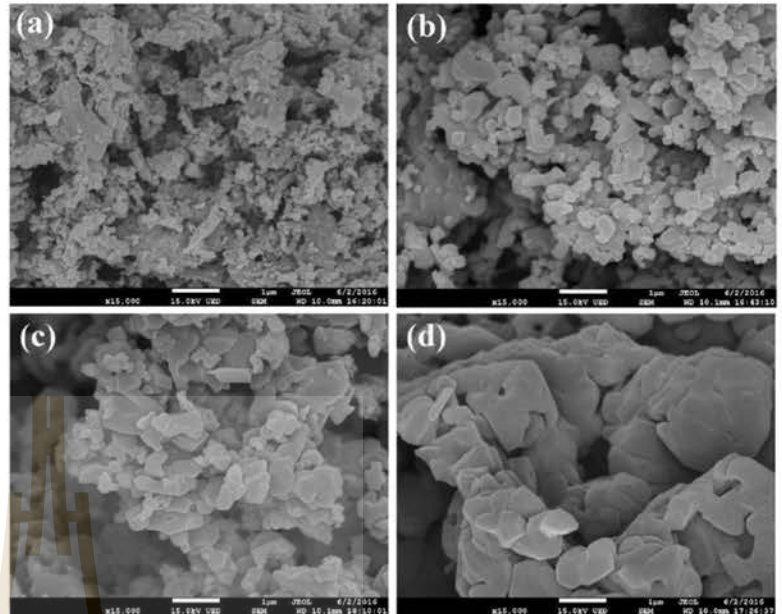
(Co^{0+}), CoO (Co^{2+}), and Co_3O_4 ($\text{Co}^{2+,3+}$) are presented in Fig. 4. Basically, the shift of K-edge energy was investigated of the valence states of the elements in the compound. When the K-edge energy shifts to higher energies, the oxidation states of the elements increase. The edge positions of Co K-edge XANES spectra for all the MnCo_2O_4 samples are between CoO (Co^{2+}) and Co_3O_4 ($\text{Co}^{2+,3+}$) reference samples as shown in Fig. 4a. The results imply that Co ions in all of the MnCo_2O_4 samples were mixed oxidation state of Co^{2+} and Co^{3+} , as confirmed by the first derivative plot (Fig. 4b) and the edge energy (Table 2). Similarly, Mn K-edge XANES spectra for all MnCo_2O_4 samples are positioned between Mn_2O_3 (Mn^{3+}) and MnO_2 (Mn^{4+}) reference samples, as shown in Fig. 4c. These findings indicate that the oxidation states of Mn ion exist both of Mn^{3+} and Mn^{4+} in all the MnCo_2O_4 samples. The first derivative plot and edge energy can be used to confirm the mix oxidation state of Mn ion, as shown in Fig. 4d and Table 2, respectively.

The composition of the elemental and the oxidation state of MnCo_2O_4 nanoparticles were examined by XPS measurement. The binding energies associated with Co 2p, Mn 2p, and O 1s are presented in Fig. 5. For a high-resolution Co 2p spectrum, two main peaks at ~ 779.5 eV and ~ 795.0 eV were observed in all the MnCo_2O_4 samples that conform to the core level of Co $2p_{3/2}$ and Co $2p_{1/2}$ with the separation of ~ 15.5 eV (Fig. 5a). In general, the energy gap between the Co 2p main peaks and satellite peaks was used to identify the oxidation state of Co ion. The energy gap in the range of ~ 3.5 to 6.5 and ~ 9 to 10 eV is a feature of the Co^{2+} and Co^{3+} cations, respectively, as reported in the literature [7, 26–29]. In this study, the Co 2p spectrum of all the MnCo_2O_4 samples was best fitted with two spin-orbit doublets and four shake-up satellite peaks (denoted as sat.) by using a Gaussian fitting method. These can be employed to confirm the coexistence of the Co^{2+} and Co^{3+} cations in the MnCo_2O_4 products obtained. For the Mn 2p XPS spectrum, the electronic configuration of Mn atoms in $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ states were observed at the binding energy of ~ 642.0 and ~ 653.7 eV, respectively, with spin-orbit splitting of ~ 11.7 eV (Fig. 5b). After fitting, the Mn 2p spectrum could be fitted into four sub-peaks, suggesting that all the MnCo_2O_4 samples present consist of two

Mn ions. The two main peaks of binding energy at ~ 642.0 (Mn $2p_{3/2}$) and ~ 653.5 eV (Mn $2p_{1/2}$) are referred to Mn^{3+} and the other two peaks that were observed at binding energy of ~ 644.6 (Mn $2p_{3/2}$) and ~ 655.8 eV (Mn $2p_{1/2}$) indicate that the Mn^{4+} has existed in all the MnCo_2O_4 samples [29–32]. As shown in Fig. 5c, the O1s spectrum can be fitted into three peaks. The large peak at a binding energy of ~ 529.7 eV refers to the lattice oxygen in the spinel structure (denoted as I), and the other two peaks (II and III) correspond to the oxygen atom of OH^- ions and the oxygen atom of the adsorbed water molecules, respectively [6, 7, 20, 27, 28]. Consequently, the XPS results confirm that all the MnCo_2O_4 samples have mixing of Co^{2+} and Co^{3+} and Mn^{3+} and Mn^{4+} in all samples corresponding to the XANES analysis. The coexistence of the Co^{2+} and Co^{3+} and Mn^{3+} and Mn^{4+} may provide the electrochemical activity that led to an improvement in the electrochemical properties.

To study the specific surface areas and pore character in MnCo_2O_4 nanoparticles, the adsorption/desorption of N_2 was measured at the temperature of 77 K. Figure 6a–d shows the adsorption/desorption isotherms of N_2 and pore size distributions (inset) of all the calcined samples. The results reveal that the N_2 adsorption/desorption isotherms of all the MnCo_2O_4 samples display a hysteresis loop appearing in the range of 0 to 1, which presents the typical feature of a mesoporous structure. The BET specific surface areas were determined to be 25.56, 71.92, 33.88, and 27.26 m^2/g for the samples calcined at 500 °C, 600 °C, 700 °C, and 800 °C, respectively. The mean pore diameters of the MnCo_2O_4 nanoparticles are 5.54, 4.39, 7.98, and 8.08 nm for the samples calcined at 500 °C, 600 °C, 700 °C, and 800 °C, respectively. The pore size distributions of all the calcined samples (Fig. 6a–d, inset) reveal that all the calcined samples exhibit a pore size distribution in the range of about 2.42 to 10 nm. According to IUPAC notation, porous materials are divided into three types by their size, namely, microporous materials (average pore diameters: $d < 2$), mesoporous materials (average pore diameters: $2 < d < 50$), and macroporous materials (average pore diameters: $d > 50$). Also, that the obtained MnCo_2O_4 products are mesoporous materials. Moreover, the volume of the pores was calculated as 0.042, 0.095, 0.084, and 0.063 cm^3/g for the samples

Fig. 2 FESEM images of MnCo_2O_4 nanoparticles calcined for 2 h in atmosphere at **a** 500 °C, **b** 600 °C, **c** 700 °C, and **d** 800 °C



calcined at 500 °C, 600 °C, 700 °C, and 800 °C, respectively. The BET specific surface areas, mean pore diameters, and pore volumes are summarized in Table 3. Generally, a high specific surface area can bring about a high specific capacitance because large active sites can provide multiple redox reactions, demonstrating good electrochemical capacitance [29]. Therefore, the MnCo_2O_4 nanoparticles calcined at different calcination temperatures with the differences in BET results of specific surface area, mean pore diameter, and pore

volume exhibited different electrochemical performances, which will be discussed in the “[Electrochemical properties](#)” section.

Electrochemical properties

The studies of electrochemical properties of the MnCo_2O_4 nanoparticles, cyclic voltammetry, and galvanostatic charge/discharge techniques were also investigated. The CV curves

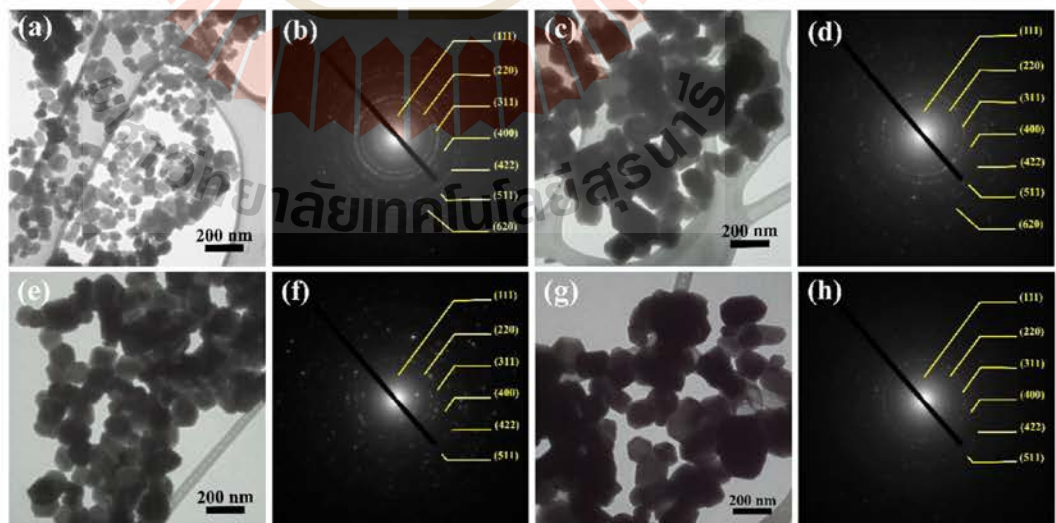


Fig. 3 TEM images with corresponding SAED of MnCo_2O_4 nanoparticles calcined for 2 h in atmosphere at **a**, **b** 500 °C, **c**, **d** 600 °C, **e**, **f** 700 °C, and **g**, **h** 800 °C

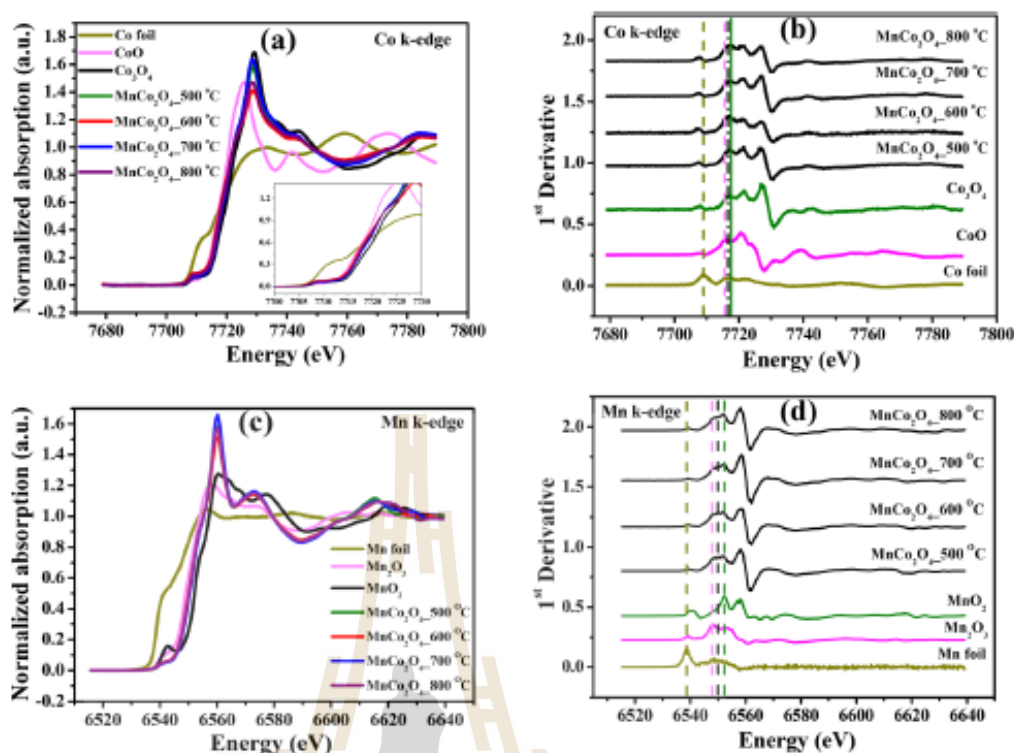
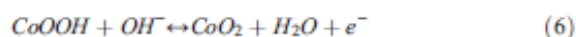
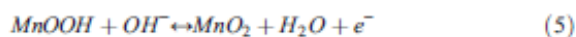
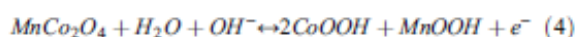


Fig. 4 Normalized XANES spectra and their corresponding first derivative of MnCo_2O_4 nanoparticles at **a, b** Co K-edge and **c, d** Mn K-edge, respectively

of the MnCo_2O_4 electrodes, which were examined within potential window from -1.0 and 0.4 V with various scan rates in the range 2 to 60 mV/s in 6 M KOH electrolyte at room temperature, are shown in Fig. 7a–d. The results indicate that the redox peaks at the potentials of about -0.2 and -0.5 were found in the CV curves for all the MnCo_2O_4 samples, which present the typical feature of pseudocapacitive electrode material. In the charge/discharge process, the faradaic charge transfer is accompanied by a very fast reversible faradaic redox and intercalation of protons at the surface of the MnCo_2O_4 electrodes. The Co and Mn oxidation states were able to transfer from $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ and $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ as reported [17–19, 21, 33]. The reversible redox reactions are described as follows [9, 16, 33]:



The shifting positions of the anodic and cathodic peaks with an increasing scan rate were found in all the MnCo_2O_4 electrodes, suggesting good electrochemical reversibility and

high-rate performance [34]. The specific capacitance of the MnCo_2O_4 electrodes can be calculated by using the following formula [18]:

$$C_{\text{sp}} = \frac{1}{m\Delta V} \int I dt \quad (7)$$

where I (A) is the discharge current, ΔV (V) is the potential window, and m (g) is the mass of the active material. The calculated specific capacitance as a function of scan rate of all electrodes is plotted in Fig. 9a. The specific capacitance of all the MnCo_2O_4 samples was found to decrease with increase of the scan rate from 5 to 60 mV/s. This phenomenon is also present in pseudocapacitive electrode material because of the time that was constrained at high scan rate leading to the ion diffusion that is limited at the surface of the MnCo_2O_4 electrode. Among the samples, the MnCo_2O_4 electrode calcined at 600 °C exhibits the highest specific capacitance of 282 F/g at a scan rate of 2 mV/s that may due to largest pore volume, smallest pore diameter, and highest BET specific surface area. This results in the high specific capacitance because improving the contact areas between electrolyte and electrode brings about the increasing of active sites for faradaic redox reactions as reported [18, 35–37].

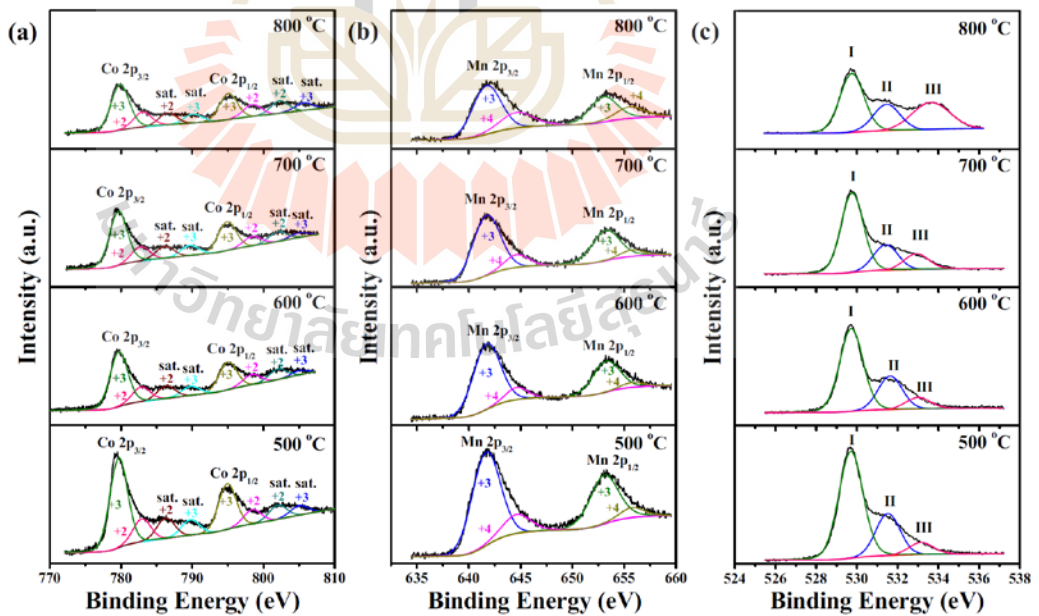
Table 2 Edge energy and oxidation state of the standard samples and MnCo₂O₄ nanoparticles

Samples	Edge element	Absorption edge (eV)	Oxidation state
CoO	Co	7716.30	2
Co ₃ O ₄	Co	7717.32	3
Mn ₂ O ₃	Mn	6548.82	3
MnO ₂	Mn	6552.22	4
MnCo ₂ O ₄ _500 °C	Co	7716.90	+2, +3
	Mn	6550.16	+3, +4
MnCo ₂ O ₄ _600 °C	Co	7716.95	+2, +3
	Mn	6550.20	+3, +4
MnCo ₂ O ₄ _700 °C	Co	7717.10	+2, +3
	Mn	6550.26	+3, +4
MnCo ₂ O ₄ _800 °C	Co	7717.20	+2, +3
	Mn	6550.34	+3, +4

The galvanostatic charge/discharge curves of all the MnCo₂O₄ electrodes at a function of the current densities with range from 1 to 20 A/g are shown in Fig. 8a–d. The nonlinear galvanostatic charge/discharge curves correspond to the redox peaks which were observed from the CV curves that can be interpreted as a pseudocapacitance behavior of the MnCo₂O₄ electrodes. For the galvanostatic charge/discharge testing, the specific capacitance values of the MnCo₂O₄ electrodes were estimated from the discharge curve by using the following equation [18]:

$$C_{CD} = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (8)$$

where C_{CD} (F/g) is the specific capacitance, I (A) is the discharge current, Δt (s) is the discharge time, m (g) is the mass of the active material, and ΔV (V) is the potential window. Using the above equation, the specific capacitance of all the samples decreases with increases of the current density as shown in Fig. 9b. This may be owing to the increase of the polarization and the internal resistance

**Fig. 5** XPS spectra of the MnCo₂O₄ nanoparticles: a Co 2p, b Mn 2p, and c O 1s

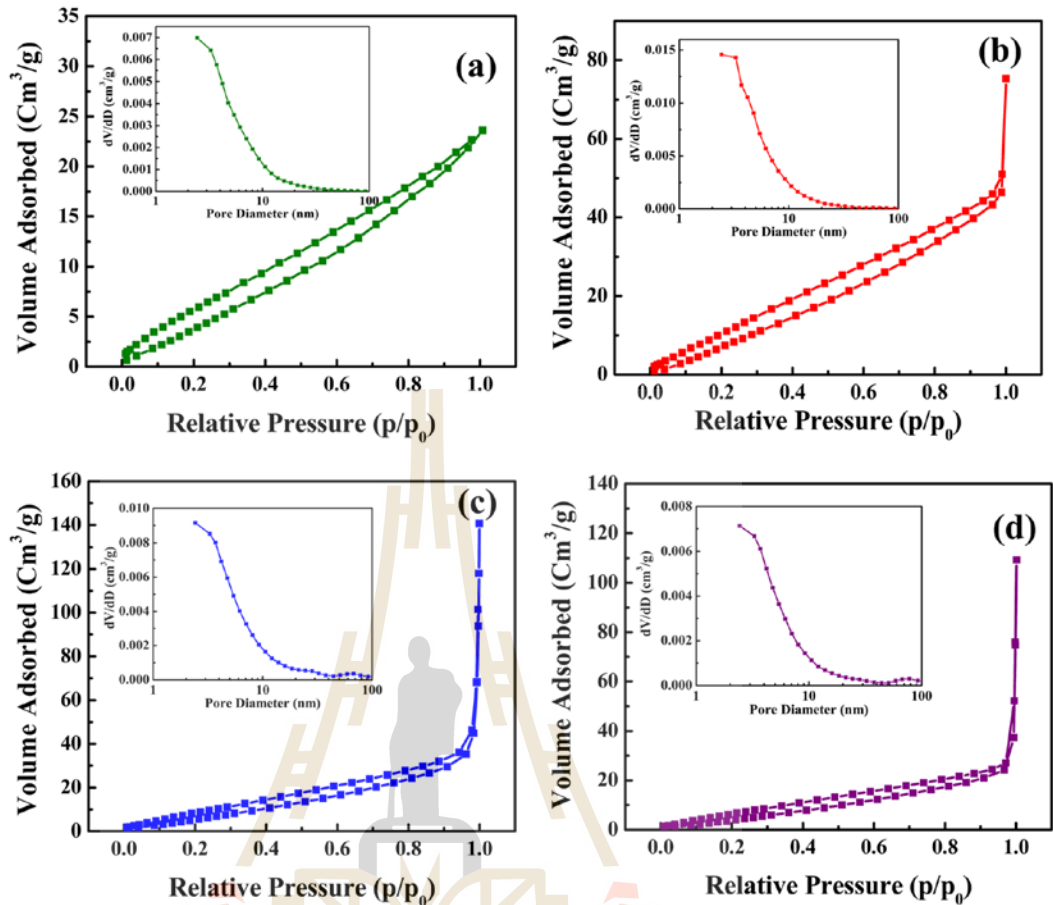


Fig. 6 Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution (inset) of MnCo_2O_4 nanoparticles calcined at **a** 500 °C, **b** 600 °C, **c** 700 °C, and **d** 800 °C

of the MnCo_2O_4 electrodes. For low current densities of 1 A/g, the samples calcined at 500, 600, 700, and 800 °C demonstrate the specific capacitance of 121, 208, 154, and 150 F/g, respectively. This is consistent with the specific capacitance found from the CV measurements as well. The samples calcined at 500 °C with lowest specific surface area and pore volume exhibit the lowest specific capacitance. As for the samples without a secondary phase which were calcined at 600 °C, 700 °C, and 800 °C, the specific capacitance decreases with increases in the calcination temperature. This may due to the increasing of crystal size, which leads to the lower BET specific surface area and smaller active sites for the faradaic redox reactions. Interestingly, the 600 °C electrode with highest surface area exhibits improved electrochemical properties such as the highest specific capacitance and

capacity retention, which is the result of the improving of the structure of the electrode material.

Additionally, the cycling stability of the MnCo_2O_4 electrodes were investigated by measuring the continuous charge-discharge for 1000 cycles at the current density of 2 A/g with the potential window in the range of -1.0 to 0.4 V in 6 M KOH solution. Figure 10a shows the capacitance retention of all the MnCo_2O_4 electrodes at different calcination temperatures. The increasing of the capacitance retention was found in the range of 10 to 30 cycles. This indicates that the MnCo_2O_4 electrodes have a complete activation [38]. After 1000 cycles of charge-discharge, the MnCo_2O_4 electrodes calcined at 500 °C, 600 °C, 700 °C, and 800 °C exhibit a capacitance retention of 55%, 80%, 66%, and 65%, respectively. These results suggest that the MnCo_2O_4 electrode was calcined

Table 3 Structural parameters of spinel MnCo_2O_4

Samples	BET specific surface area (m^2/g)	BJH pore volume (cm^3/g)	Mean pore diameter (nm)
500 °C	25.56	0.042	5.54
600 °C	71.92	0.095	4.39
700 °C	33.88	0.085	7.98
800 °C	27.26	0.063	8.08

at 600 °C which reveals a higher specific capacitance and a better capability rate. However, the capacitance value decreases with increases in the cycling number owing to the electrochemical stability of the MnCo_2O_4 electrode material. In order to understand about mechanism of energy storage of MnCo_2O_4 , electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments were carried out from

the frequency range of 0.1 Hz–100 kHz with 0.01 V (vs. SCE). An incomplete semicircle was observed in the high-frequency region of EIS curves of all MnCo_2O_4 electrodes which is characteristics of the resistance at the oxide-electrolyte interface as shown in Fig. 10b. The equivalent series resistance (R_{ESR}) or solution resistance (R_s) is obtained from the intercept on the real axis at high

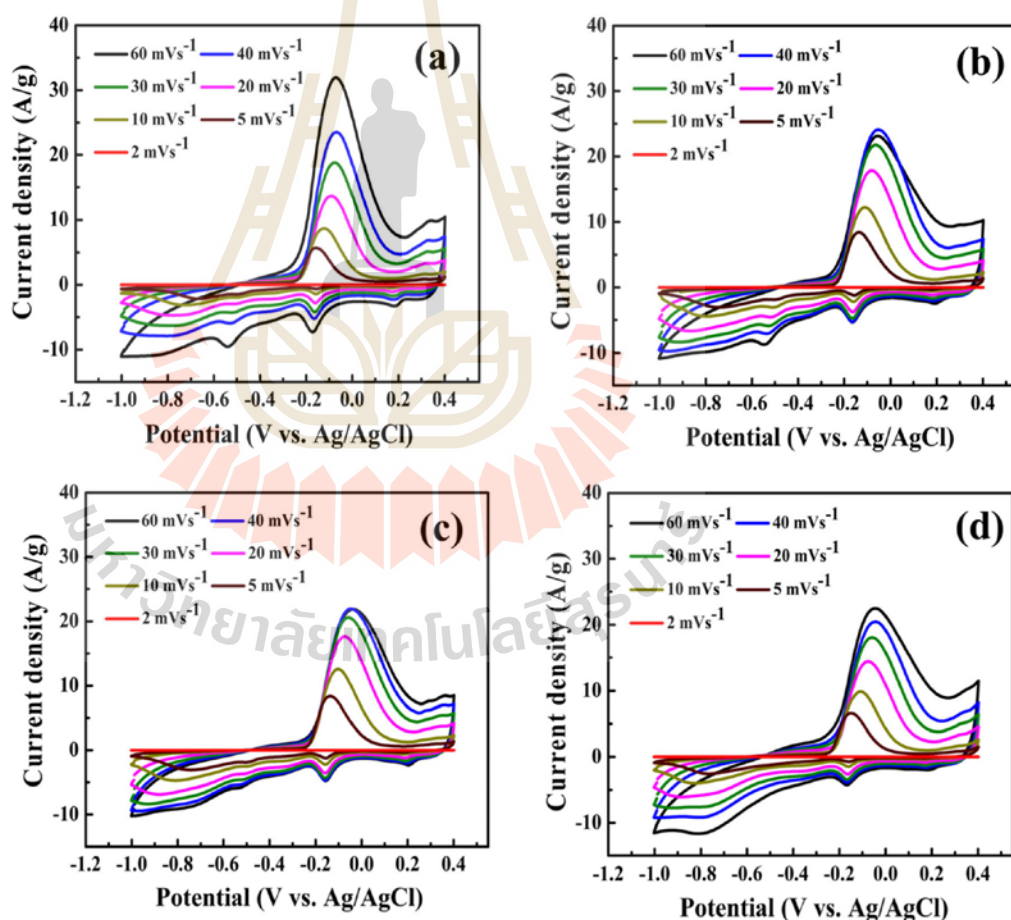


Fig. 7 CV curves at various scan rates of MnCo_2O_4 nanoparticles calcined at a 500 °C, b 600 °C, c 700 °C, and d 800 °C

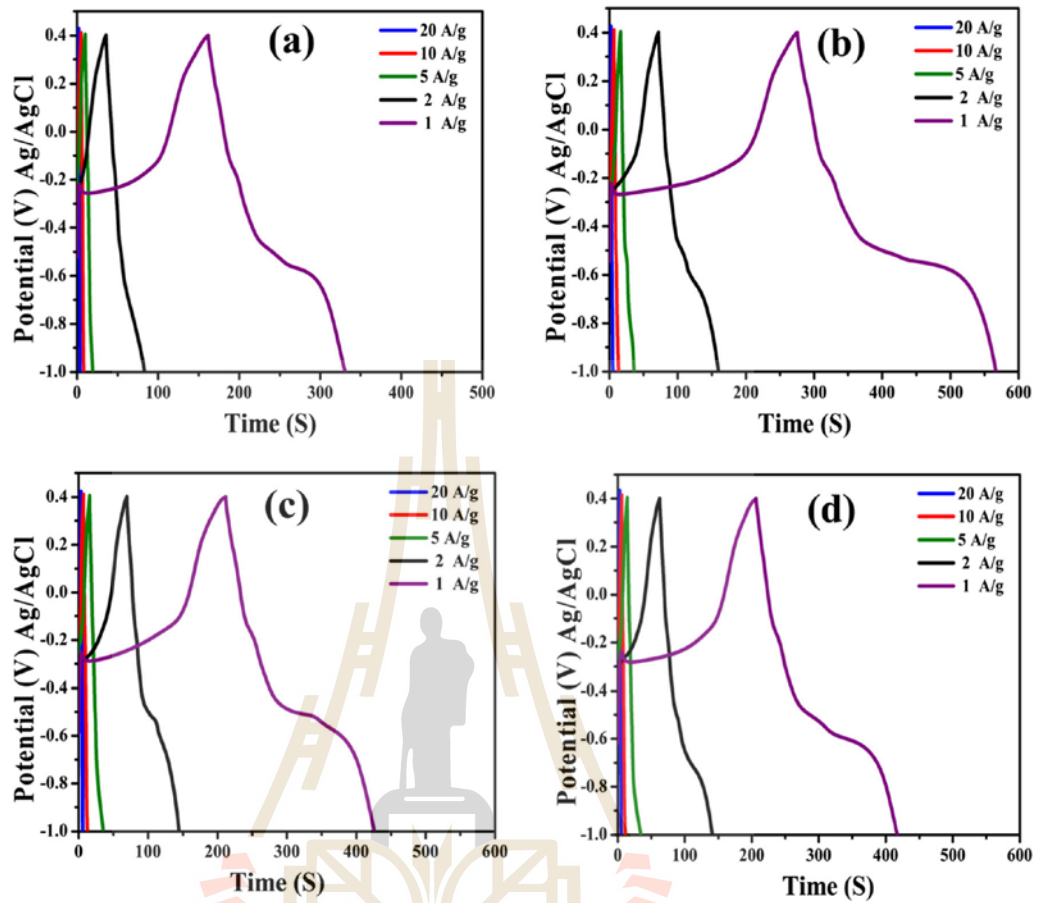


Fig. 8 Galvanostatic charge-discharge curves at various current densities of MnCo_2O_4 nanoparticles calcined at **a** 500 °C, **b** 600 °C, **c** 700 °C, and **d** 800 °C

frequency. The values of R_s are 1.07, 0.38, 0.42, and 0.38 Ω for the samples calcined at 500, 600, 700, and 800 °C, respectively. Besides, the diameter of the

semicircle corresponds to the charge transfer resistance (R_{ct}). The R_{ct} values for the samples calcined at 500, 600, 700, and 800 °C were 0.23, 0.11, 0.09, and 0.10 Ω ,

Fig. 9 Comparison of the specific capacitance at various calcination temperatures of MnCo_2O_4 nanoparticles as **a** a function of scan rate and **b** current density

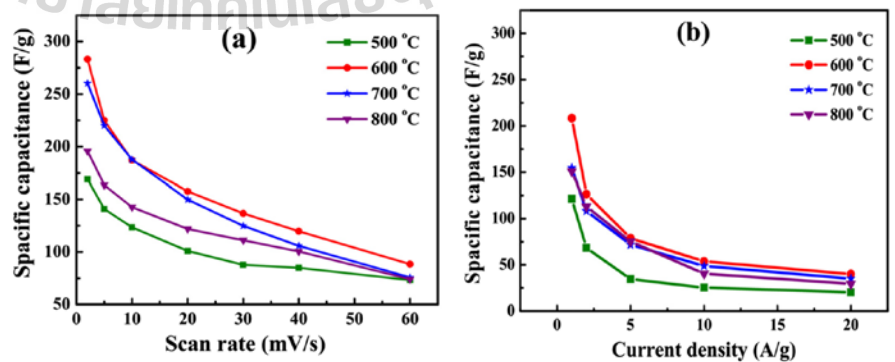
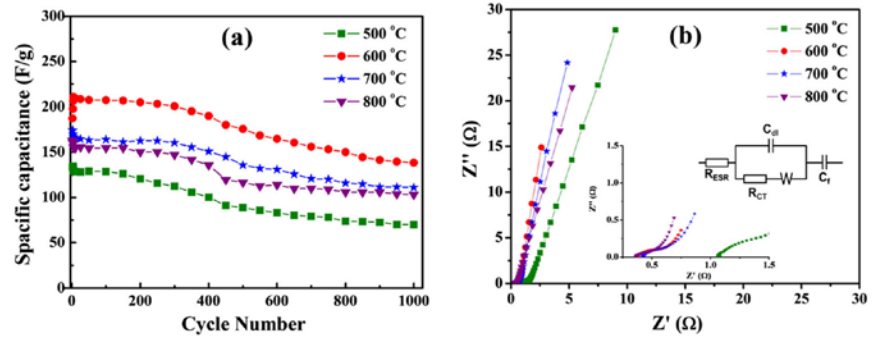


Fig. 10 **a** Comparison of the capacitance retention at various calcination temperatures of MnCo_2O_4 nanoparticles at a current density of 2 A/g. **b** The EIS curves of the MnCo_2O_4 at various calcination



respectively. Clearly, the lowest and highest value of the R_s and R_{ct} can provide highest and lowest specific capacitance value for 600 °C and 500 °C, respectively. However, the R_s and R_{ct} of 700 °C and 800 °C electrode are slightly different. The low-frequency area, the slope of the straight line for samples calcined at 600 °C, is significantly higher than that of the author electrodes, indicating a lower diffusion resistance (Warburg impedance) of the electrolyte ions in host material. A comparison of the electrochemical properties for the supercapacitors of the MnCo_2O_4 nanostructures was prepared using the different methods as presented in Table 4. The MnCo_2O_4 electrode material in this work exhibits lower specific capacitance value than MnCo_2O_4 nanowire [16], MnCo_2O_4 nanoparticles [20], flower-like MnCo_2O_4 [7], and mesoporous MnCo_2O_4 [18]. However, the MnCo_2O_4 nanoparticles prepared by a simple polymer solution method with a calcination temperature of 600 °C have high specific capacitance value, which close to MnCo_2O_4 nanostructures

in other research [19, 21, 24]. Thus, the MnCo_2O_4 nanoparticle electrodes in this work have a potential as the next-generation supercapacitor for energy storage applications.

Conclusion

The MnCo_2O_4 nanoparticle was successfully synthesized by the simple polymer solution method. The MnCo_2O_4 electrode material exhibits pseudocapacitive behaviors. The calcination at different temperatures can affect the structure, surface area, and the electrochemical performance of the prepared MnCo_2O_4 spinel nanostructure. The electrode material calcined at 600 °C exhibits the highest specific capacitance due to smallest pore diameter and highest specific surface area for the faradaic redox reactions. It is expected that the MnCo_2O_4 electrode

Table 4 Comparison of supercapacitor performance of the MnCo_2O_4 -based electrode materials

Material	Synthesis method	Specific capacitance (F/g)	Ref.
Flower-like MnCo_2O_4	Solvothermal	539 (1 A/g)	[7]
1D MnCo_2O_4 nanowire	Hydrothermal	349.8 (1 A/g)	[16]
Mesoporous MnCo_2O_4	Solvothermal	346 (1 A/g)	[18]
MnCo_2O_4 nanoparticles	Sol-gel	405 (1 mA/cm ²)	[19]
MnCo_2O_4 nanoparticles	Hydrothermal	671 (5 mV/s)	[20]
MnCo_2O_4 urchin-like microspheres	Hydrothermal	151.2 (5 mV/s)	[24]
MnCo_2O_4 nanosheet	Electrodeposition	290 (1 mV/s)	[21]
MnCo_2O_4 _500 °C nanoparticles	Polymer solution	169 (2 mV/s)	This work
MnCo_2O_4 _600 °C nanoparticles	Polymer solution	282 (2 mV/s)	This work
MnCo_2O_4 _700 °C nanoparticles	Polymer solution	260 (2 mV/s)	This work
MnCo_2O_4 _800 °C nanoparticles	Polymer solution	195 (2 mV/s)	This work

material can be considered as a candidate for electrochemical applications.

Acknowledgments Ornuma Kalawa would like to thank the Science Achievement Scholarship of Thailand (SAST) for the unstinting support of her PhD study. For XANES and XPS facilities, the authors would like to thank the Synchrotron Light Research Institute (BL5.2 and BL5.3, respectively), Nakhon Ratchasima, Thailand.

Funding information This work was financially supported by the SUT-NANOTECH RNN on Nanomaterials and Advanced Characterizations and the SUT Center of Excellence on Advanced Functional Materials, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand.

References

- Kötz R, Carlen M (2000) Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim Acta* 45(15–16):2483–2498. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6)
- Inagaki M, Konno H, Tanaike O (2010) Carbon materials for electrochemical capacitors. *J Power Sources* 195(24):7880–7903. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.036>
- Nakayama M, Kanaya T, Inoue R (2007) Anodic deposition of layered manganese oxide into a colloidal crystal template for electrochemical supercapacitor. *Electrochem Commun* 9(5):1154–1158. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.01.021>
- Yuan C, Zhang X, Su L, Gao B, Shen L (2009) Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors. *J Math Chem* 19(32):5772–5777. <https://doi.org/10.1039/B902221J>
- Meher SK, Rao GR (2011) Ultralayered Co_3O_4 for high-performance supercapacitor applications. *J Phys Chem C* 115(31):15646–15654. <https://doi.org/10.1021/jp201200e>
- Che H, Liu A, Mu J, Wu C, Zhang X (2016) Template-free synthesis of novel flower-like MnCo_2O_4 hollow microspheres for application in supercapacitors. *Ceram Int* 42(2):2416–2424. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.041>
- Che H, Wang Y, Mao Y (2016) Novel flower-like MnCo_2O_4 microstructure self-assembled by ultrathin nanoflakes on the microspheres for high-performance supercapacitors. *J Alloys Compd* 680:586–594. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.116>
- Xu Y, Wang X, An C, Wang Y, Jiao L, Yuan H (2014) Facile synthesis route of porous MnCo_2O_4 and CoMn_2O_4 nanowires and their excellent electrochemical properties in supercapacitors. *J Mater Chem A* 2(39):16480–16488. <https://doi.org/10.1039/c4ta03123g>
- Bai Y, Wang R, Lu X, Sun J, Gao L (2016) Template method to controllable synthesis 3D porous NiCo_2O_4 with enhanced capacitance and stability for supercapacitors. *J Colloid Interface Sci* 468:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.020>
- Gupta RK, Candler J, Palchoudhury S, Ramasamy K, Gupta BK (2015) Flexible and high performance supercapacitors based on NiCo_2O_4 for wide temperature range applications. *Sci Rep* 5. <https://doi.org/10.1038/srep15265>
- Waghmode RB, Torane AP (2016) Hierarchical 3D NiCo_2O_4 nanoflowers as electrode materials for high performance supercapacitors. *J Mater Sci Mater Electron* 27(6):6133–6139. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4540-3>
- Zheng C, Cao C, Chang R, Hou J, Zhai H (2016) Hierarchical mesoporous NiCo_2O_4 hollow nanocubes for supercapacitors. *Phys Chem Chem Phys* 18(8):6268–6274. <https://doi.org/10.1039/c5cp07997g>
- Karthikeyan K, Kalpana D, Renganathan N (2009) Synthesis and characterization of ZnCo_2O_4 nanomaterial for symmetric supercapacitor applications. *Ionics* 15(1):107–110. <https://doi.org/10.1007/s11581-008-0227-y>
- Huang T, Zhao C, Zheng R, Zhang Y, Hu Z (2015) Facile synthesized porous ZnCo_2O_4 rodlike nanostructure for high-rate supercapacitors. *Ionics* 21(11):3109–3115. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1491-2>
- Duan L, Gao F, Wang L, Jin S, Wu H (2013) Hydrothermal synthesis and characterization of MnCo_2O_4 in the low-temperature hydrothermal process: their magnetism and electrochemical properties. *J Adv Ceram* 2(3):266–273. <https://doi.org/10.1007/s40145-013-0070-0>
- Li L, Zhang YQ, Liu XY, Shi SJ, Zhao XY, Zhang H, Ge X, Cai GF, Gu CD, Wang XL, Tu JP (2014) One-dimension MnCo_2O_4 nanowire arrays for electrochemical energy storage. *Electrochim Acta* 116:467–474. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.081>
- Krishnan SG, Rahim MHA, Jose R (2016) Synthesis and characterization of MnCo_2O_4 cuboidal microcrystals as a high performance pseudocapacitor electrode. *J Alloys Compd* 656:707–713. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.007>
- Padmanathan N, Selladurai S (2014) Mesoporous MnCo_2O_4 spinel oxide nanostructure synthesized by solvothermal technique for supercapacitor. *Ionics* 20(4):479–487. <https://doi.org/10.1007/s11581-013-1009-8>
- Kong LB, Lu C, Liu MC, Luo YC, Kang L, Li X, Walsh FC (2014) The specific capacitance of sol-gel synthesised spinel MnCo_2O_4 in an alkaline electrolyte. *Electrochim Acta* 115:22–27. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.089>
- Tholkappiyar R, Naveen AN, Sumithra S, Vishista K (2015) Investigation on spinel MnCo_2O_4 electrode material prepared via controlled and uncontrolled synthesis route for supercapacitor application. *J Mater Sci* 50(17):5833–5843. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9132-8>
- Sahoo S, Naik KK, Rout CS (2015) Electrodeposition of spinel MnCo_2O_4 nanosheets for supercapacitor applications. *Nanotechnology* 26(45):455401. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/45/455401>
- Nguyen T, Boudard M, Rapenne L, Chaix-Pluchery O, Carmezim MJ, Montemor MF (2015) Structural evolution, magnetic properties and electrochemical response of MnCo_2O_4 nanosheet films. *RSC Adv* 5(35):27844–27852. <https://doi.org/10.1039/c5ra03047a>
- Hui KN, San Hui K, Tang Z, Jadhav V, Xia QX (2016) Hierarchical chestnut-like MnCo_2O_4 nanoneedles grown on nickel foam as binder-free electrode for high energy density asymmetric supercapacitors. *J Power Sources* 330:195–203. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.116>
- Li W, Xu K, Song G, Zhou X, Zou R, Yang J, Chen Z, Hu J (2014) Facile synthesis of porous MnCo_2O_4 hierarchical architectures for high-rate supercapacitors. *Cryst Eng Comm* 16(12):2335–2339. <https://doi.org/10.1039/c3ce42581a>
- Tamboli MS, Dubal DP, Patil SS, Shaikh AF, Deonikar VG, Kulkarni MV, Maldar NN, Inamuddin, Asiri AM, Gomez-Romero P, Kale BB, Patil DR (2017) Mimics of microstructures of Ni substituted $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ for high energy density asymmetric capacitors. *Chem Eng J* 307:300–310. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.086>
- Li G, Xu L, Zhai Y, Hou Y (2015) Fabrication of hierarchical porous MnCo_2O_4 and CoMn_2O_4 microspheres composed of polyhedral nanoparticles as promising anodes for long-life LIBs. *J Mater Chem A* 3(27):14298–14306. <https://doi.org/10.1039/c5ta03145a>
- Wang S, Hou Y, Wang X (2015) Development of a stable MnCo_2O_4 cocatalyst for photocatalytic CO_2 reduction with visible light. *ACS Appl Mater Interfaces* 7(7):4327–4335. <https://doi.org/10.1021/am508766s>

28. Qiu M, Zhan S, Yu H, Zhu D, Wang S (2015) Facile preparation of ordered mesoporous MnCo_2O_4 for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 . *Nanoscale* 7(6):2568–2577. <https://doi.org/10.1039/c4nr06451h>
29. Naveen AN, Selladurai S (2015) A 1-D/2-D hybrid nanostructured manganese cobaltite-graphene nanocomposite for electrochemical energy storage. *RSC Adv* 5(80):65139–65152. <https://doi.org/10.1039/c5ra09288d>
30. Li T, Li X, Wang Z, Guo H, Hu Q, Peng W (2016) Robust synthesis of hierarchical mesoporous hybrid $\text{NiO-MnCo}_2\text{O}_4$ microspheres and their application in Lithium-ion batteries. *Electrochim Acta* 191:392–400. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.113>
31. Zhu J, Gao Q (2009) Mesoporous MCo_2O_4 (M = Cu Mn and Ni) spinels: structural replication, characterization and catalytic application in CO oxidation. *Microporous Mesoporous Mater* 124(1):144–152. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.05.003>
32. Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides T (2007) Combined steam reforming of methanol over Cu–Mn spinel oxide catalysts. *J Catal* 251(1):7–20. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.07.025>
33. Hao P, Zhao Z, Li L, Tuan CC, Li H, Sang Y, Jiang H, Wong CP, Liu H (2015) The hybrid nanostructure of $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ nanoneedle/carbon aerogel for symmetric supercapacitors with high energy density. *Nanoscale* 7(34):14401–14412. <https://doi.org/10.1039/c5nr04421a>
34. Peng S, Li L, Hu Y, Srinivasan M, Cheng F, Chen J, Ramakrishna S (2015) Fabrication of spinel one-dimensional architectures by single-spinneret electrospinning for energy storage applications. *ACS Nano* 9(2):1945–1954. <https://doi.org/10.1021/nn506851x>
35. Huang T, Zhao C, Wu L, Lang X, Liu K, Hu Z (2017) 3D network-like porous MnCo_2O_4 by the sucrose-assisted combustion method for high-performance supercapacitors. *Ceram Int* 43(2):1968–1974. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.162>
36. Hu X, Zhang S, Li X, Sun X, Cai S, Ji H, Hou F, Zheng C, Hu W (2017) Large-scale and template-free synthesis of hierarchically porous $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ as anode material for lithium-ion batteries with enhanced electrochemical performance. *J Mater Sci*:1–15. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0767-5>
37. Zhu Y, Ji X, Wu Z, Song W, Hou H, Wu Z, He X, Chen Q, Banks CE (2014) Spinel NiCo_2O_4 for use as a high-performance supercapacitor electrode material: understanding of its electrochemical properties. *J Power Sources* 267:888–900. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.134>
38. Liu XY, Zhang YQ, Xia XH, Shi SJ, Lu Y, Wang XL, Gu CD, Tu JP (2013) Self-assembled porous NiCo_2O_4 hetero-structure array for electrochemical capacitor. *J Power Sources* 239:157–163. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.106>

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



ภาคผนวก ค

งานตีพิมพ์วิชาการ: Dibyashree Shrestha, Santi Maensiri, Unchista Wongprat, Soo Wohn Lee, Armila Rajbhandari Nyachhyon, Shorea robusta derived activated carbon decorated with manganese dioxide hybrid composite for improved capacitive behaviors, Journal of Environmental Chemical Engineering 7 (2019) 103227





ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece

Shorea robusta derived activated carbon decorated with manganese dioxide hybrid composite for improved capacitive behaviors

Dibyashree Shrestha^{a,d}, Santi Maensiri^b, Unchista Wongprat^b, Soo Wahn Lee^c, Armila Rajbhandari Nyachhyon^{d,*}

^a Patan Multiple Campus, Tribhuvan University, Nepal

^b School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand

^c Research Centre for Eco Multi-Functional Nano Material, Global Research Lab (GRL), Sun Moon University (SMU), South Korea

^d Central Department of Chemistry, Tribhuvan University, Nepal



ARTICLE INFO

Keywords:

Hybrid composite
Capacitive behavior
Energy density
Power density

ABSTRACT

Shorea robusta derived activated carbon decorated with MnO₂ was successfully prepared. Thus prepared activated carbon was characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA)/Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectra, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Brunauer–Emmett–Teller (BET), and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Results revealed that prepared material was found to be amorphous having oxygenated surface functional groups with the specific surface area 1270 m² g⁻¹ (± 0.57%). Electrochemical characterization was also performed by three-electrode system where carbon electrode was used as working electrode, platinum plate was used as counter electrode and Ag/AgCl electrode was used as a reference electrode. The experiments were performed in 6 M aqueous KOH using Cyclic Voltammetry (CV), Galvanostatic Charge–Discharge (GCD) and Impedance Spectroscopy (EIS). The specific capacitance acquired from GCD at 1 Ag⁻¹ was found to be 136.3 Fg⁻¹ (± 0.15%) with 0.44 Ω (± 0.02%) ESR. The 97% capacitance retention was observed after 1000 cycles. The energy density of carbon electrode was found to be 3.0 (± 0.25%) Wh kg⁻¹ at 100.5 (± 0.20%) Wh kg⁻¹ power density. The working carbon electrode was replaced by “hybrid composite electrode” which showed the ideal capacitive behaviors having 480.4 (± 0.20%) Fg⁻¹ capacitance, 24 (± 0.26%) Wh kg⁻¹ specific energy density and low ESR value of 0.41 (± 0.02%) Ω. The results showed that the desirable electrochemical capacitive performances enable the hybrid composite to act as a new bio material for high-performance supercapacitors and energy storage devices.

1. Introduction

Shorea robusta is a huge tree, belonging to the family of Dipterocarpaceae. It is an indigenous plant of Nepal, Myanmar, India and Bangladesh. In Nepal, it is mostly available in the terai region, particularly, in the churia range in the subtropical climate zone. This tree is believed to be the most valuable among tree species for the rural population of Nepal for their day to day life [1]. It is the major source of fuel wood as well as raw material for construction and carpentry works. From the carpentry work, waste byproducts like sawdust and splinters of wood are achieved. In fact, these byproducts consist of high carbon content in lignocellulosic form and have got distinctive chemical composition such as low content of inorganic materials and

comparatively high content of volatile matters. Hence, in this research work, these wood residues have been used as a precursor for the preparation of activated carbon. Subsequently, these materials are used to investigate their electrochemical capacitive performances.

In recent years, electrochemical supercapacitors, have fascinated incredible attention due to their noble characteristics, including rapid charging–discharging rate, high power density, and longer cycle of life [2,3]. The higher power density of electrochemical supercapacitor leads to their wide-ranging of commercial applications such as electrical batteries, electronic gadgets like laptop, mobiles and in energy storage vehicles [4–7]. On the basis of specific energy storage mechanism, supercapacitors are divided into two main categories [8–10]. The first one is electrical double layer capacitors (EDLCs) and the second one is

* Corresponding author.

E-mail address: armila@cdctu.edu.np (A.R. Nyachhyon).

URL: <http://armila3@yahoo.com> (A.R. Nyachhyon).

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103227>

Received 12 April 2019; Received in revised form 10 June 2019; Accepted 21 June 2019

Available online 15 July 2019

2213-3437/© 2019 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

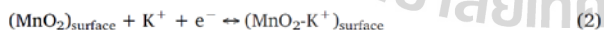
pseudocapacitors.

The EDLC materials such as activated carbon powder/fibers/fabrics, CNTs, graphene, aerogel, mesoporous carbon, store energy on their porous structures where electrostatic charge adsorption takes place at the electrode–electrolyte interface [11,12]. Activated carbon fibers having very high surface area and sufficiently functionalized have been used as high performing electrode by several researchers [13–19]. Among the diverse variety of carbons, the activated carbons (ACs) have been investigated most extensively [20] due to its large surface area having porous structures. The surface area and porosity of the carbon has been tailored by utilizing different carbonaceous precursors as well as preparation methods [21]. The larger surface area ($\sim 1000\text{--}2500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) having micro-porosity have got large specific capacitance ($100\text{--}350\text{ F g}^{-1}$) in comparison to CNTs, CNFs, fullerene, graphene [20]. However, the microporous activated carbons displayed poor rate capability and cycle life [22]. On the other hand, the mesoporous carbons offer the excellent rate capability [23,24]. For that reason, the carbon electrodes containing large proportion of mesoporosity along with their microporous texture are fundamentally needed to fabricate EDLCs offering larger specific capacitance with high rate performance. In addition to this, pseudocapacitive behavior plays a role to generate faradaic capacitance. The pseudocapacitors are generally fabricated using transition metal oxides due to their layered type of structure and they exhibited in more than one oxidation states. RuO_2 , MnO_x , NiO , Ni(OH)_2 , CoO_x , Co(OH)_2 , VO_x , and FeO_x are some examples that have reported for supercapacitor application [25–34]. The surface modification of materials is very important to improve their performance or endow novel functions [35–37]. Among them mussel-inspired chemistry is an important surface modification method to prepare multifunctional composites for various applications, including the biomedical applications, environmental adsorption and energy storage and conversion [38–41]. In these days, manganese dioxides (MnO_2) are considered to be favorable supercapacitor materials and are used widely to modify electrochemical performance due to their low price, natural abundance, rich redox behaviors, and non-toxicity conditions [42–44]. Moreover, MnO_2 is a good dielectric material and exhibits faradaic capacitance as well.

Here, intercalation and deintercalation in MnO_2 layer plays a role to have faradaic capacitance which was also proposed by Pang et al. [45] and Athouel et al. [46]. It has stated that the mechanism involves the intercalation of alkali metal ions (K^+) in the bulk of the material when it gets reduced and then deintercalation occurs when it gets oxidized. This mechanism is shown in Eq. (1)



The other possible mechanism is surface adsorption of (K^+) on MnO_2 (Eq. (2)). Such mechanism was also described by Lee and Goodenough [47].



Here, both mechanisms involve a redox reaction between the III and IV oxidation states of Mn. Brousse et al. [48] have also conveyed the charge storage mechanism of manganese dioxide compounds with various structures. It exposed that the capacitance of all amorphous compounds was due to faradaic processes localized at the surface and subsurface regions of the electrode. The other fact was oxidation of interlayer spacing of the MnO_2 birnessite structure due to deintercalation of alkali metal cation and the intercalation of H_2O . Conversely, a foremost disadvantage of MnO_2 is its poor conductivity. To increase its conductivity, MnO_2 is generally integrated with carbonaceous materials [49,50], which deliver high electroactive surface area and consistent electrical connection.

Literatures revealed that preparation of hybrid electrode by adding electrochemically active materials in carbon-particle-based electrode demonstrate higher specific capacitance and energy density [12,51,52].

The attention has been given to generate a single-supercapacitor, by accommodating both the EDLC and pseudocapacitance in one component. Hybrid composite materials of activated carbon along with MnO_2 nanoparticles can be a good component. Activated carbon here behaves non-faradaic EDLC and MnO_2 shows faradaic pseudocapacitance. Wang et al. [53] had prepared hybrid composite of activated carbon and MnO_2 which demonstrated the high specific capacitance of 324.3 F g^{-1} at 0.1 A g^{-1} using three-electrode system however impedance or charge transfer resistance was found to be $0.92\ \Omega$ which is high. Similarly, Maryati et al. [54] also fabricated composite of activated carbon and MnO_2 nanoparticle which showed the specific capacitance of 372 F g^{-1} at the scanning rate of 10 mV in 3 M KOH . It has got charge transfer resistance of $0.88\ \Omega$. Concerning to this, extensive works have been undergoing to get better performance supercapacitor with high power density and energy density, long life time and low charge transfer resistance but still a new materials are in search [55]. In this study, we prepared hybrid composite of *S. robusta* derived activated carbon and MnO_2 in different compositions. It was subjected to electrochemical capacitive test using three-electrode system in 6 M aqueous KOH solution. Thus prepared hybrid composite showed better specific capacitance of $480 (\pm 0.20\%)\text{ F g}^{-1}$ at 1 A g^{-1} with very low charge transfer resistance of $0.41 (\pm 0.02\%)\ \Omega$. These results are far better than the values reported by Wang et al. [53] and Maryati et al. [54].

2. Experimental

All the chemicals and reagents used were of analytical grade. Phosphoric acid (85% H_3PO_4), was purchased from Fischer Scientific, India. Carbon black, polyvinylidene fluoride (PVDF), N-methyl pyrrolone (NMP) were purchased from Sigma–Aldrich (USA) and manganese dioxide from Wako Pure Chemical Industries Ltd. The three-dimensionally porous, corrosion resistant and highly electrical conductor Ni-foam was obtained from PRED MATERIALS, International (USA), splinters of *S. robusta* were collected from local carpentry, Kathmandu, Nepal.

2.1. Preparation of activated carbon from *S. robusta*

Splinters of *S. robusta* was washed with distilled water and dried. The dried material was crushed and grinded to fine powder in an electric grinder. The particle size was controlled by sieving through $150\ \mu\text{m}$ sized sieve. Thus obtained sawdust powder was used as a precursor for the preparation of activated carbon (AC). Then precursor was activated chemically with H_3PO_4 . The ratio of precursor to activating agent was 1:1 (w/w). They were left for 24 h at room temperature for proper soaking. After that, the impregnated sample was evaporated to dry at $110\ ^\circ\text{C}$ for 2 h in an oven. Then it was inserted into the horizontal electric tubular furnace and carbonized at $400\ ^\circ\text{C}$ for 3 h under the continuous N_2 flow of 100 mL/min . Then carbonized samples were cooled to room temperature maintaining inert atmosphere of nitrogen. The cooled sample was washed with hot distilled water for several times to dissolve impurities faster for removal and finally with cold distilled water till neutral pH. It was finally dried at $110\ ^\circ\text{C}$. The dried sample was then grinded and used for advanced characterization and electrochemical characterization. It was named as activated carbon ($\text{Sa-H}_3\text{PO}_4$).

2.2. Preparation of hybrid composite

The hybrid composites were prepared by mechanically mixing activated carbon ($\text{Sa-H}_3\text{PO}_4$) and MnO_2 in different mass ratios such as 1:1, 1:2 and 2:1. These hybrid composites are named as 1:1 ($\text{Sa-H}_3\text{PO}_4\text{:MnO}_2$), 1:2 ($\text{Sa-H}_3\text{PO}_4\text{:MnO}_2$) and 2:1 ($\text{Sa-H}_3\text{PO}_4\text{:MnO}_2$) hybrid composites respectively.

2.3. Fabrication of electrodes

2.3.1. Activated carbon electrode

A mixture of 8 mg of activated carbon (Sa-H₃PO₄) powder, 1 mg of carbon black and 1 mg of polyvinylidene fluoride (PVDF) were grinded in a mortar. Then 200 μ L N-methyl pyrrolone (NMP) solution was added to disperse PVDF. The mixture was again grinded thoroughly to get slurry. The 70 μ L of slurry was dropped on Ni-foam of size 1 cm². Then it was dried in an oven at 70 °C for overnight. Here, carbon black was used as conductor, PVDF as binder and Ni-foam as an electrode substrate and current collector.

2.3.2. Hybrid composite electrodes

The three different hybrid composite electrodes have been prepared namely 1:1 (Sa-H₃PO₄:MnO₂) hybrid composite electrode, 1:2 (Sa-H₃PO₄:MnO₂) hybrid composite electrode, 2:1 (Sa-H₃PO₄:MnO₂) hybrid composite electrode.

The (Sa-H₃PO₄:MnO₂) hybrid composite electrode was prepared by mixing 4 mg activated carbon (Sa-H₃PO₄), 4 mg MnO₂, 1 mg carbon black and 1 mg of PVDF in a mortar. A 200 μ L NMP solution was added to it and mixed homogeneously using pestle. The mixture was transferred into a micro tube and shaken for 48 h continuously. Then 70 μ L of this mixture was dropped on to Ni-foam of size 1 cm², and dried in an oven at 70 °C for overnight. Then a wire was connected at the bottom for electrical connection. Thus 1:1 (Sa-H₃PO₄:MnO₂) hybrid composite electrode was fabricated. In the same way, 1:2 and 2:1 hybrid composite electrodes namely 1:2 (Sa-H₃PO₄:MnO₂) hybrid composite electrode and 2:1 (Sa-H₃PO₄:MnO₂) hybrid composite electrode were also fabricated by varying ratio of activated carbon (Sa-H₃PO₄) and MnO₂ respectively.

2.3.3. MnO₂ electrode

The 8 mg of MnO₂ powder, 1 mg of carbon black and 1 mg of PVDF were mixed together. Then 200 μ L NMP solution was added to disperse PVDF. The mixture was thoroughly grinded in a mortar. Then the 70 μ L mixture was dropped on Ni-foam of size 1 cm², and dried in an oven at 70 °C for overnight. Then a wire was connected at the bottom for electrical connection. Thus MnO₂ electrode was fabricated.

All these laboratory fabricated electrodes were then pressed at 10 kPa pressure for 1 min and soaked overnight in 6 M aqueous KOH solution prior to measurement.

2.4. Material characterization

The activated carbon (Sa-H₃PO₄) was characterized by different instrumental techniques. Thermal analysis of the material was done by Thermogravimetric Analysis (TGA)/Differential Scanning Calorimetry (DSC) (SDT Q600 V20.9 Build 20 USA). The Scanning Electron Microscopy (SEM) (Mini SEM nanoeyes, Korea) was used to investigate surface morphology of the carbon sample. The surface area was measured by Brunauer–Emmett–Teller (BET) (Micromeritics ASAP 2020 system USA) method. Then X-ray diffraction (XRD) (RIGAKU Xray diffractometer, Japan) was utilized to study the phase state of carbon sample. Defects were investigated by Raman spectra (labRAM HR800 France, JOBIN YVON Finland). Then surface functionality was examined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) (BRUKER – OPTIK GMBH, Germany, VERTEX 70/80, USA) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) (MultiLab 2000, Thermo Fischer Scientific, USA) system with an Al K α source at 15 kV and 200 W.

2.5. Electrochemical characterization

The electrochemical characterization of laboratory prepared electrodes was tested in 6 M aqueous KOH solution, using three electrode experimental set up. As prepared electrodes were used as working electrodes, the Pt-plate as counter electrode and the Ag/AgCl as

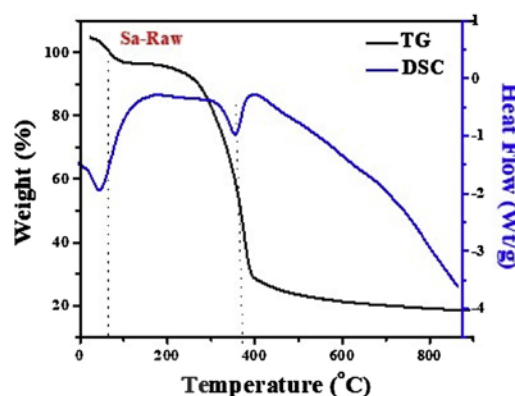


Fig. 1. TGA/DSC curves of raw sawdust powder (Sa-Raw).

reference electrode. The cell was connected to “Metrohm Autolab (PGSTAT 302 N) potentiostat/galvanostat” system to perform the experiment under room temperature. Three well known electrochemical measurement techniques such as (1) CV, (2) GCD and (3) EIS were employed to evaluate the electrochemical capacitive behaviors.

The CV was measured within potential window of (–1.0 to –0.2 V) under a scan rate of 2, 5, 10, 20, 50 and 100 mV s⁻¹. The GCD testing was also observed over the same potential window whereas CV measurements were carried out at different current densities such as 1, 2, 3, 5, 10, 15 and 20 Ag⁻¹. To study the cyclic stability, “% retention” has been investigated using GCD. The EIS was monitored over the frequency range 100 kHz to 0.1 Hz at the perturbation signal of 10 mV.

3. Results and discussion

3.1. Structural analysis of activated carbon (Sa-H₃PO₄)

3.1.1. Thermogravimetric Analysis (TGA)/Differential Scanning Calorimetry (DSC) of raw sawdust powder

Thermal decomposition behavior of raw sawdust powder (Sa-Raw) was displayed by TG/DSC curve which is shown in Fig. 1. Three different phases could be seen in Fig. 1.

The first phase is at around 60–100 °C under the N₂ flow of 60 mL/min. This phase shows the slight loss of weight, which is probably due to desorption of residual moisture. It was further confirmed by a sharp endothermic peak of DSC curve at 100 °C. The second phase is at around 200–300 °C under the N₂ flow of 60 mL/min. It demonstrates the major reduction of weight by 70%. It may be due to decomposition of hemicellulose [56]. The third phase could be seen at around 300–400 °C of under the N₂ flow 60 mL/min in TG curve. This is attributed to the decomposition of cellulose/lignin into carboxyl, lactone, and carbonyl [57]. It may be due to the desorption of CO₂ and CO by converting cellulose into volatile organic matters present in powder of *S. robusta*. This could also be seen in endothermic peak of DSC curve at 390 °C. Above 400 °C, no significant weight loss occurred which illustrates the completion of carbonization process. Hence, in this study, 400 °C temperature has been used to carbonize sawdust powder. Similar carbonization temperature has been reported by Wang et al. [58].

3.1.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis

The FTIR spectra of raw sawdust powder (Sa-Raw) and activated carbon sample (Sa-H₃PO₄) are shown in Fig. 2. As can be seen in Fig. 2, both spectra show a strong wide adsorption band at around 3323 cm⁻¹. The position of the band is characteristics of the stretching vibration of hydroxyl groups of carboxyl, phenol, alcohol. Such –OH band can also be correlated with adsorbed water present in raw sample as indicated by TG/DSC analysis, where, at around 100 °C, weight loss was clearly

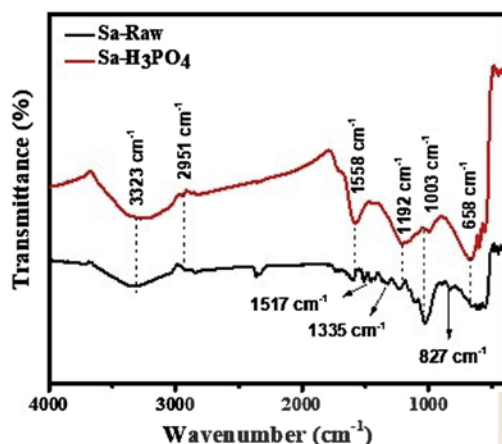


Fig. 2. FTIR spectra of activated carbon (Sa-H₃PO₄) along with raw sawdust powder (Sa-Raw).

seen indicating the evaporation of water molecules. The band at around 2951 cm⁻¹ is assigned to asymmetric and symmetric C–H bands present in alkyl groups such as methyl and methylene groups. The band at around 1558 cm⁻¹ is due to olefinic C=C vibrations in aromatic rings. The band at around 1192 cm⁻¹ is due to asymmetric stretching of –C–O bond in acids, alcohols, phenols, ethers and esters. The band at around 658 cm⁻¹ is attributed to C–C stretching in fingerprint region. Similarly, in case of activated carbon (Sa-H₃PO₄), the band at around 3323 cm⁻¹ was obviously due to –OH functional group which was found to be enriched in comparison to raw sample. It clearly pointed out for the functionalization occurred in raw sample after activated with H₃PO₄. The other band at around 1558 and 1192 cm⁻¹ was also seemed to be enhanced in comparison to raw sample (Sa-Raw). It also indicates for the enhanced surface functionality occurred in raw sample. This might be due to the breakdown of cellulose into carboxyl, lactone and lacto groups [59]. The band at around 1003 cm⁻¹ was drastically reduced. This is due to the decomposition of the organic matter in sawdust and breakage of bonds. After the activation with H₃PO₄, some phosphate compounds might remain on the activated carbon surface. The new bands at 1100–1600 cm⁻¹ are attributed to P–O vibration [58]. These results are in good agreement with the findings of many investigators [60,61]. The FTIR results clearly express that the as prepared activated carbon (Sa-H₃PO₄) was fully functionalized with oxygen containing functional groups such as carboxylic, phenolic, lactic, other groups by the use of activating agent.

3.1.3. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Fig. 3(a) depicts the XPS survey spectrum of activated carbon (Sa-H₃PO₄), showing the presence of carbon, oxygen and phosphorus. Fig. 3(b) shows high-resolution XPS spectra of C 1s excitation having a broad peak which was deconvoluted into three peaks at binding energy (BE) 284.5 eV for C–C which is of pure or unfunctionalized carbon. 285.7 eV for ether and alcohol (R–O–R/–OH) and 288.2 eV for ketone and aldehyde (C=O/–CHO). Similarly, a broad peak at 532.6 eV for O 1s could be seen in Fig. 3(c), indicating the presence of different chemical states of oxygen. The three deconvoluted peaks for oxygen (O 1s) at 531 eV for phosphatic oxygen (PO₄³⁻), 533.04 eV for hydroxyl group (–OH) and 533.12 eV for silicon dioxide (SiO₂). The broad peak at 531 eV and 533.04 eV indicates the overlap of hydroxide and phosphate functional group. From Fig. 3(b) and (c), it is confirmed that as prepared activated carbon (Sa-H₃PO₄) was well functionalized after H₃PO₄ activation and consists of more acidic functional groups as aldehydes/ketones, ethers, hydroxides [62]. Likewise, Fig. 3(d) shows the presence of peak at 133.9 eV for phosphatic phosphorus. This might be due to the

residual phosphate after activation process [63]. This is in agreement with FTIR results, where activated carbon (Sa-H₃PO₄) showed high intensities for hydroxyl (–OH), aldehyde/ketone (–CHO/C=O) and ether (C–O–C) functional groups. The results revealed that carbonization temperature and activating agent played important role to functionalize the raw precursor.

3.1.4. X-ray diffraction (XRD) measurement

Fig. 4 represents the XRD profiles for activated carbon (Sa-H₃PO₄) and raw sawdust powder (Sa-Raw). There are two broad peaks at around 16° and 22°, which are attributed to the reflection from the (0 0 2) and (1 0 0) planes respectively. The (0 0 2) peak indicates stacking structure of aromatic layers of cellulose, while the (1 0 0) peak indicates the structure formed by sp² hybridized carbon [64]. But in the case of activated carbon (Sa-H₃PO₄), those two sharp peaks completely disappeared. But another broad peak was seen at around 2θ, 2θ degrees corresponding to (0 0 2), suggesting the disordered structure of layer. The broad peaks also indicated for the amorphous nature of carbon [65]. No any other sharp peaks were observed which indicates the absence of degree of graphitization [66]. However, some insignificant peaks could be seen, that may be due to presence of some impurities or moisture associated with the sample.

3.1.5. Raman spectra analysis

Fig. 5 represents the Raman spectra of activated carbon (Sa-H₃PO₄) where, two relatively sharp peaks are clearly seen at 1592 cm⁻¹ and 1354 cm⁻¹ which is assigned for G and D band respectively. The relative intensity ratio of D band to G band was found to be 1, which indicates the irregularity in lattice space or a disordered carbon structure. Hence the amorphous nature of carbon as shown by XRD was further confirmed by Raman spectra.

3.1.6. Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis

Fig. 6 illustrates the SEM micrographs of activated carbon (Sa-H₃PO₄) at the magnification of 20 μm. It exhibited honeycomb like internal structure with well-developed pores. The pore development on the surfaces of the activated carbon (Sa-H₃PO₄) might be due to dehydration of H₃PO₄, and then react with oxygen to generate phosphoric anhydride (P₂O₅). P₂O₅ sublimated from solid to gas at the temperature of 360 °C and gaseous P₂O₅ escaped from the surface of the activated carbon to create pores [67]. Also during washing step, remaining P₂O₅ hydrolyses and removed, creating vacant space which includes micro and mesopores with a volume that corresponds to that of the removed phosphoric acid [68,69].

3.1.7. N₂ adsorption/desorption isotherm

Nitrogen adsorption/desorption isotherm is a beneficial means in the characterization of amorphous materials [39]. The N₂ adsorption/desorption isotherms of activated carbon (Sa-H₃PO₄) at 77 K are shown in Fig. 7.

In Fig. 7, type II isotherm [67] could be seen. At relatively lower pressure ($P/P^0 < 0.1$), the isotherms showed a minor uptake of nitrogen signifying the presence of a few micropores in Sa-H₃PO₄. However, at around $P/P^0 = 0.4$, the amount of nitrogen uptake has increased significantly showing hysteresis loop during adsorption and desorption of nitrogen. The adsorption volume of activated carbon (Sa-H₃PO₄) increased with the relative pressure until $P/P^0 \cong 0.6$. The widely opened knees and the slight hysteresis loops at the relative pressure of 0.6–1.0 indicated the presence of a considerable amount of mesopores in prepared activated carbon (Sa-H₃PO₄). From the isotherm, it revealed that carbon sample consists of a large amount of mesopores, along with some micropores [70]. Such pores are quite obvious in SEM image also (Fig. 6).

Then BET specific surface area, pore size and pore volume of activated carbon (Sa-H₃PO₄) have been measured and results are presented in Table 1.

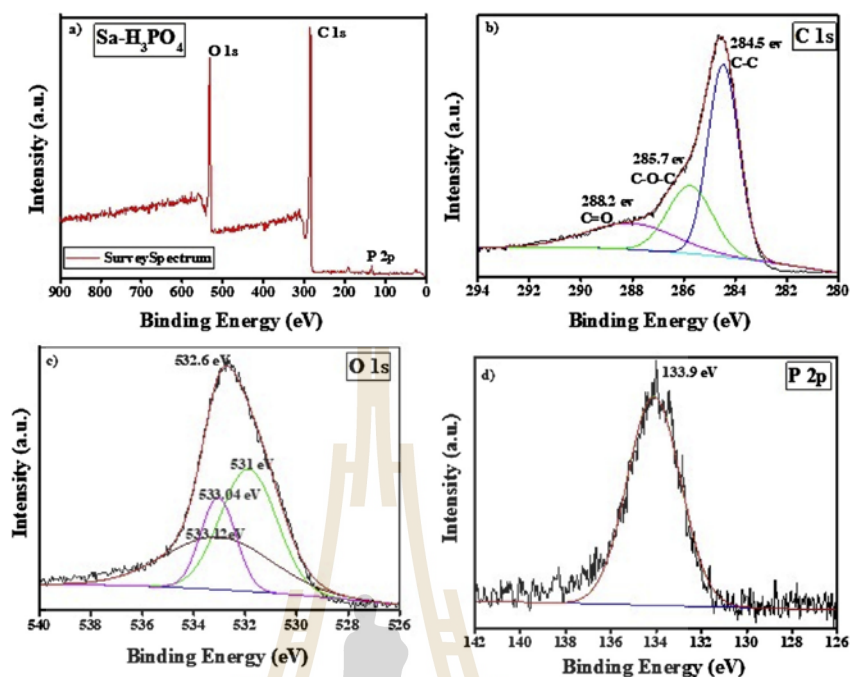


Fig. 3. XPS spectra of activated carbon (Sa-H₃PO₄). (a) Survey spectrum, (b) C 1s spectra, (c) O 1s spectra and (d) P 2p spectra.

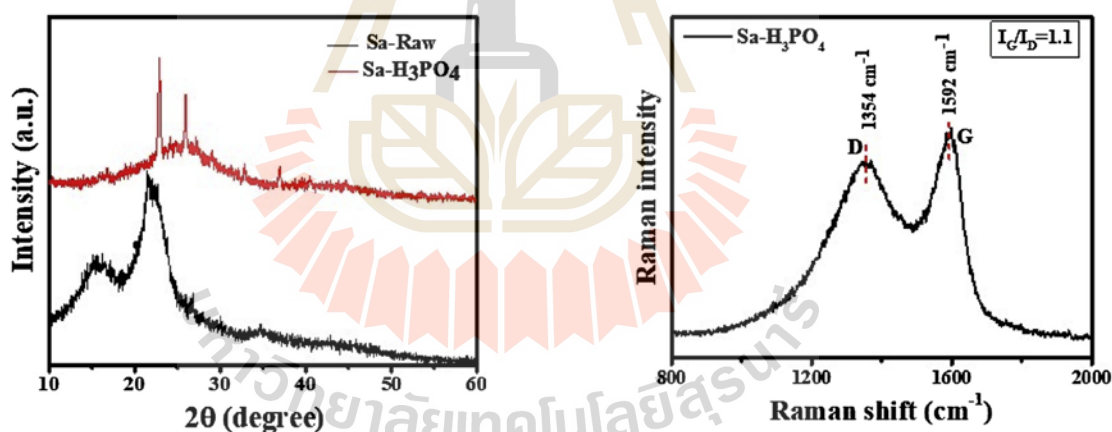


Fig. 4. XRD pattern of activated carbon (Sa-H₃PO₄) along with raw sawdust powder (Sa-Raw).

Fig. 5. Raman spectra of activated carbon (Sa-H₃PO₄) along with raw sawdust powder (Sa-Raw).

The surface area was significantly high of $1270 (\pm 0.15\%) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pore size was found to be $5.1 (\pm 0.16\%) \text{ nm}$ and pore volume was $1.1 (\pm 0.3\%) \text{ cm}^3$. This type of porosity could be correlated with SEM images (Fig. 6), containing honey comb like structure with porosity. It may be due to escape of P_2O_5 during carbonization and washing steps, creating pores. At that time, oxidation of carbon no more restrained. This is the reason why activated carbon has the largest BET surface area [62].

3.2. Electrochemical performance

3.2.1. Cyclic Voltammetric (CV) study of activated carbon (Sa-H₃PO₄)

Fig. 8 shows the cyclic voltammogram of activated carbon (Sa-H₃PO₄) at different scan rates such as 2 mV s^{-1} , 5 mV s^{-1} , 10 mV s^{-1} ,

20 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} and 100 mV s^{-1} using the potential window of $(-1 \text{ to } -0.2 \text{ V})$ in 6 M aqueous KOH electrolyte.

The curves in Fig. 8 are nearly rectangular in shape which is the characteristic of an electrical double layer capacitor (EDLC). Interestingly, the shape of the CV curves was retained even at higher scan rates. At 100 mV s^{-1} , the CV curve of activated carbon (Sa-H₃PO₄) behaved nearly as rectangular as an ideal capacitor without significant redox peak. Such performance is expected to facilitate easy and smooth transport of electrolyte ions. Hence, the charge storage mechanism for activated carbon (Sa-H₃PO₄) seems to be due to electrochemical double layer mechanism, as no redox peaks were observed in the CV curves. Such mechanism is in agreement with the results of carbonized biomass reported by other research groups [71,72].

Here, the current density was found to be about 13 A g^{-1} which is also significantly high and is even higher than commercial carbon

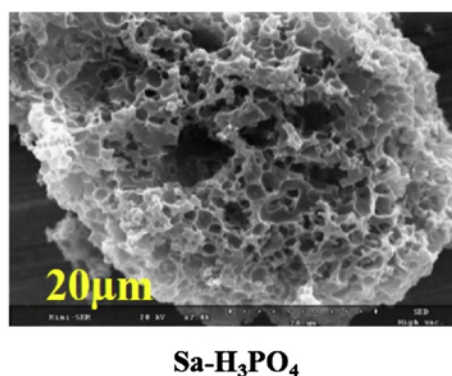


Fig. 6. SEM image of activated carbon (Sa-H₃PO₄).

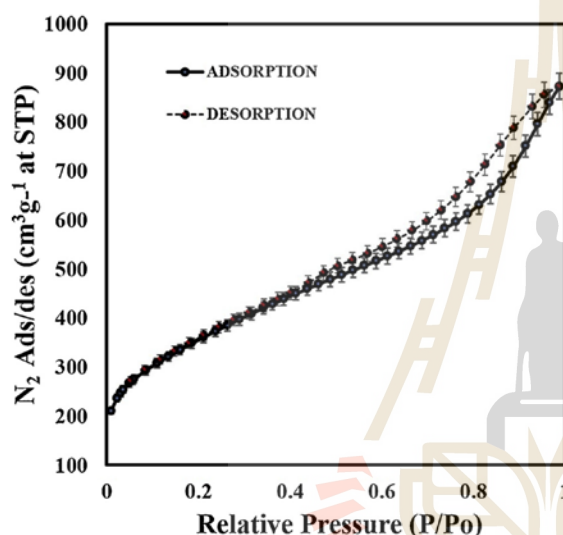


Fig. 7. N₂ adsorption/desorption isotherms at 77 K of activated carbon (Sa-H₃PO₄).

electrode (Fig. 9) [59].

Fig. 9(a) and (b) are CV curves compared with commercial carbon electrode at low scan rate of 5 mV s⁻¹ and high scan rate of 100 mV s⁻¹ respectively. It showed significantly high current density in the case of prepared activated carbon (Sa-H₃PO₄). This revealed that, as prepared activated carbon (Sa-H₃PO₄) electrode exhibited better electrochemical performance than commercial carbon electrode. However, the value is not very significant in comparison to other literature values [60]. Therefore, in order to enhance electrochemical performance of activated carbon (Sa-H₃PO₄), hybrid composites (Sa-H₃PO₄:MnO₂) were prepared by mixing activated carbon (Sa-H₃PO₄) with MnO₂ and then electrochemical capacitive behaviors were investigated.

3.2.2. Cyclic Voltammetric (CV) study of hybrid composites (Sa-H₃PO₄:MnO₂)

First of all, to get best potential window, CV curve of hybrid composites (Sa-H₃PO₄:MnO₂) at different potential windows, i.e. (-1.2 to

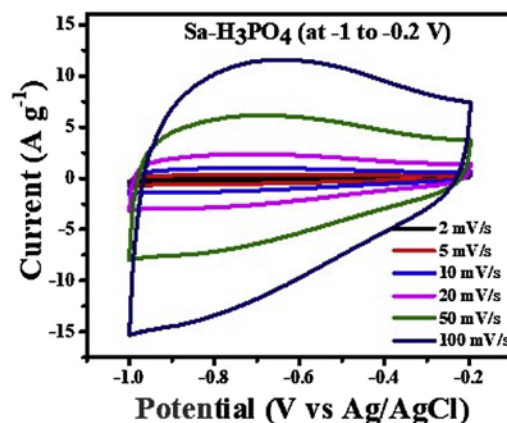


Fig. 8. CV measurement of activated carbon (Sa-H₃PO₄) electrode at different scan rates at potential window (-1 to -0.2 V).

0 V), (-1 to -0 V) and (-1 to -0.2 V) (Fig. not shown.) has been investigated using current density (A g⁻¹) versus potential (V vs Ag/AgCl). Among the three potential windows, the potential window of (-1.2 to 0 V) was found to be the best one, since it showed the EDLC behavior as well as redox behavior, which is shown in Fig. 10(a)–(c).

The rectangular EDLC curve as well as redox peak were obvious in all the three (1:1, 1:2 and 2:1) hybrid composite electrodes. However, it was noticeable that when the amount of MnO₂ was increased to double, the capacitance was decreased, which either may be due to the aggregation of the MnO₂ particles within the composite or due to higher value of bulk resistance of pure MnO₂ (Fig. 10(b)) [73].

This fact was further explained in EIS analysis (Section 3.2.5) and the resistance values are given in Table 2.

Nonetheless, when the amount of MnO₂ was reduced to half (Fig. 10(c)), the redox peak almost disappeared and the rectangular shape of EDLC became dominant. It demonstrated that the redox feature of the composite electrodes almost depends on the amount of MnO₂ as redox reactions arose on MnO₂ which was described in Eqs. (1) and (2). Here, the introduction of MnO₂ imparts the pseudocapacity. However, optimum redox behavior could be observed in 1:1 (Sa-H₃PO₄:MnO₂). It may be due to saturation of MnO₂ particles within the composite.

3.2.3. Galvanostatic Charge/Discharge (GCD) studies of hybrid composites (Sa-H₃PO₄:MnO₂)

The electrochemical properties of composites were further studied using Galvanostatic Charge/Discharge (GCD) process in (-1.2 to 0 V) potential window. GCD curves are shown in Fig. 11(a)–(c).

As can be seen in Fig. 11(a)–(c), at low current density, GCD curve appears to have nearly triangular. A bending nature could also be observed similarly as in the case of pseudocapacitor material [74], which is mainly caused by internal oxidation–reduction reaction in the material. However, the curve still showed good symmetry, indicating good charge–discharge reversibility of the material. Here, the discharge time of 1:1 (Sa-H₃PO₄:MnO₂) hybrid composite was found to be 600 s whereas 500 s in the case of 1:2 and almost 500 s for 2:1. The specific capacitance was also calculated and results are presented in Table 2. The specific capacitance was found to be 480.4 (± 0.15%), 418.8 (± 0.52%) and 404.4 (± 0.49%) Fg⁻¹ in 1:1, 1:2 and 2:1 (Sa-

Table 1
BET specific surface area, pore size and pore volume of Sa-H₃PO₄.

Sample	Specific surface area (m ² g ⁻¹)	Pore size (BJH Ads) (nm)	Pore volume (BJH Ads) (cm ³ g ⁻¹)
Sa-H ₃ PO ₄	1270 ± 0.57	5.1 ± 0.15	1.1 ± 0.03

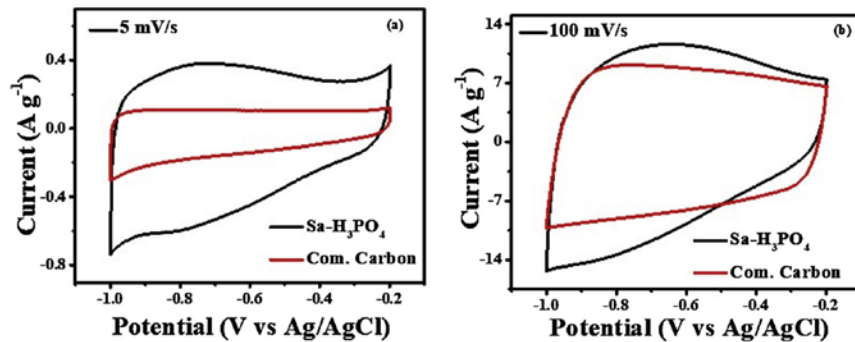


Fig. 9. Comparative study of CV of activated carbon (Sa-H₃PO₄) electrode and commercial carbon electrode at (a) low scan rate of 5 mV s⁻¹ and (b) high scan rate of 100 mV s⁻¹.

H₃PO₄:MnO₂) hybrid composites respectively. These values are also compared with the value of activated carbon (Sa-H₃PO₄) and pure MnO₂. The 1:1 (Sa-H₃PO₄:MnO₂) hybrid composite showed better specific capacitance value which may be due to porous nature of activated carbon (Sa-H₃PO₄) as indicated by SEM image (Fig. 6) and high surface area 1270 (± 0.57%) m² g⁻¹. It may also be due to low resistance which is discussed in EIS analysis (Section 3.2.5). Here, the specific capacitance (C_{SP}) was calculated using the following equation [75]:

$$C_{SP} = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (3)$$

where, I (A) is the discharge current, Δt (s) is the discharge time consumed in the potential window of ΔV (V) and m (g) is the mass of active material.

3.2.4. Power and energy densities of hybrid composites (Sa-H₃PO₄:MnO₂)
Energy and power densities are calculated by using Eqs. (4) and (5)

[76]:

$$E = \frac{1}{8} C_{SP} \Delta v^2 \quad (4)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (5)$$

where E is the energy density in Wh kg⁻¹, P is the power density in W kg⁻¹, C_{SP} is the specific capacitance in F g⁻¹, ΔV is the potential window (V), whereas Δt (s) is the time of discharge.

Fig. 12 shows the Ragone plot of 1:1, 1:2 and 2:1 hybrid composites (Sa-H₃PO₄:MnO₂), activated carbon (Sa-H₃PO₄) and pure MnO₂ at potential window range of (-1.2 to 0 V).

The results were presented in Table 2. The energy density of 1:1, 1:2 and 2:1 hybrid composites (Sa-H₃PO₄:MnO₂) was found to be 24 (± 0.26%), 21 (± 0.21%) and 20 (± 0.15%) Wh kg⁻¹ which was significantly higher than the value of activated carbon (Sa-H₃PO₄) which was found to be 3.0 Wh kg⁻¹. Similarly, power density was also found to be increased in hybrid composites than activated carbon (Sa-

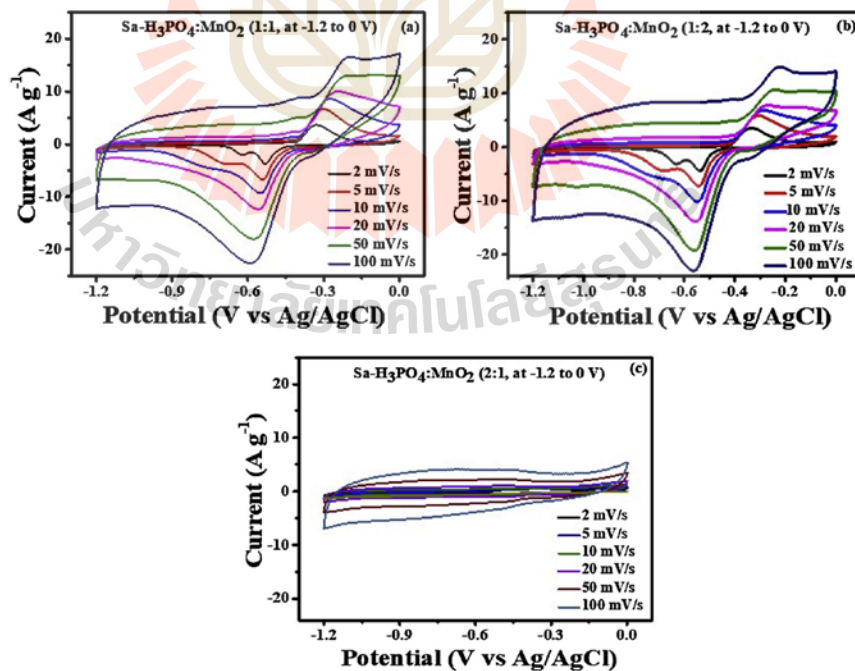


Fig. 10. (a)–(c) CV of hybrid composite electrode of (Sa-H₃PO₄:MnO₂) in three different ratios (1:1, 1:2 and 2:1) at same potential window (-1.2 to 0 V) respectively.

Table 2

Specific capacitance, energy density, power density, capacity retention and ESR value of activated carbon (Sa-H₃PO₄) electrode, (Sa-H₃PO₄:MnO₂) hybrid composite electrodes and MnO₂ electrode.

Ratio of composite (Sa-H ₃ PO ₄ :MnO ₂)	Potential window (V)	Specific capacitance (F g ⁻¹)	Energy density (Wh kg ⁻¹)	Power density (W kg ⁻¹)	ESR (Ω)
1:0	(-1 to 0)	136 ± 0.16	3.0 ± 0.25	100.5 ± 0.20	0.44 ± 0.02
1:1	(-1.2 to 0)	480 ± 0.20	24 ± 0.26	149.3 ± 0.26	0.41 ± 0.03
1:2	(-1.2 to 0)	404 ± 0.32	21 ± 0.26	149.5 ± 0.26	0.63 ± 0.03
2:1	(-1.2 to 0)	417 ± 0.49	20 ± 0.26	149.2 ± 0.26	0.49 ± 0.02
0:1	(-1.2 to 0)	362 ± 0.33	72 ± 0.30	597.0 ± 0.30	0.72 ± 0.01

H₃PO₄). Here MnO₂ in hybrid composite played the major source of pseudocapacitive characteristics and stores energy through fast and reversible faradiac surface [24,25]. This type of behaviors could be due to layer structure of MnO₂ where intercalation and deintercalation of alkali metal occurs during redox reaction between the III and IV oxidation states of Mn. The surface adsorption of (K⁺) on MnO₂ may also be other possible mechanism. Such type of the mechanisms has also explained by Lee and Goodenough [47]. The other reason may be due to the use of higher range of potential window.

3.2.5. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) analysis of (Sa-H₃PO₄:MnO₂) hybrid composite electrodes

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of activated carbon (Sa-H₃PO₄) electrode, hybrid composite (Sa-H₃PO₄:MnO₂) electrodes and pure MnO₂ electrode were performed to investigate the resistive component involved in electrochemical system and was measured in the frequency range of 100 kHz to 0.1 Hz at the perturbation signal with 10 mV AC voltage in 6 M KOH aqueous solution. Fig. 13 represents the Nyquist plot of EIS measurements of electrodes. In the plot, the vertical axis is Z'' imaginary component of the impedance and horizontal axis is the Z' real component.

EIS data were then analyzed in terms of equivalent circuit in order to match the measured data. In Fig. 13, the points are the experimental

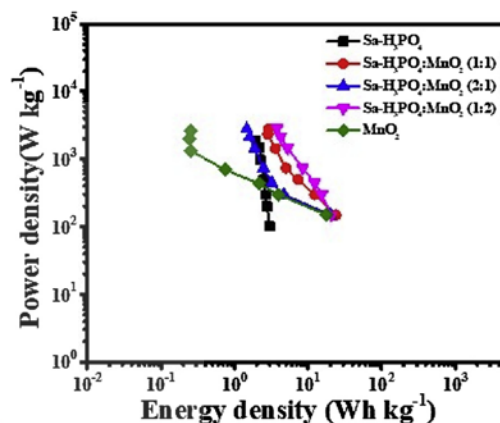


Fig. 12. Ragone plots of hybrid composite electrodes of (Sa-H₃PO₄:MnO₂) along with Sa-H₃PO₄ and MnO₂.

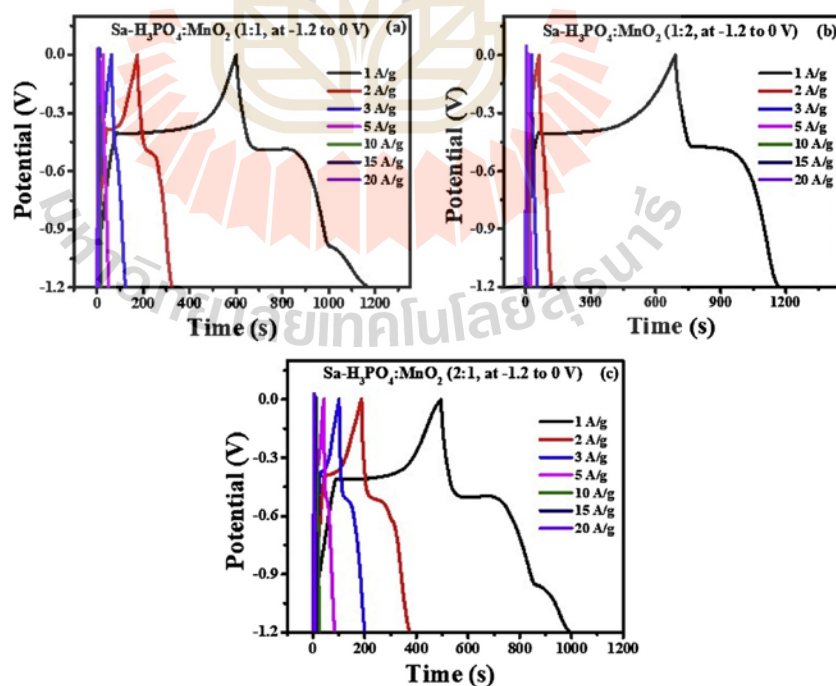


Fig. 11. (a)–(c) GCD of hybrid composite electrode of (Sa-H₃PO₄:MnO₂) at three different ratios (1:1, 1:2 and 2:1) at same potential window (-1.2 to 0 V) respectively.

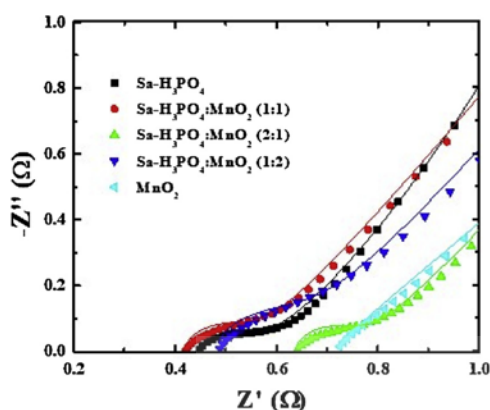


Fig. 13. Nyquist plot of hybrid composite electrodes of (Sa-H₃PO₄:MnO₂) along with activated carbon (Sa-H₃PO₄) electrode and MnO₂ electrode at frequency range of 100 kHz to 0.1 Hz at the perturbation signal with 10 mV AC voltage in 6 M KOH aqueous solution.

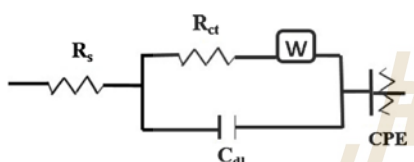


Fig. 14. Equivalent circuit model.

data. At high frequency region, a small semicircle loop could be seen which was related to total effective series resistance (ESR) including solution resistance (R_s) and electrode resistance [75]. At mid frequency region, a parallel combination of (i) charge transfer resistance (R_{ct}) which was related to electrochemical reaction layer at the interfaces of active materials and (ii) double layer capacitance (C_{dl}) indicating stored charges on the electrode/electrolyte interfaces which is proportional to the electroactive surface area. The knee at low frequency region is a consequence of the semi-infinite linear diffusion and transporting of electrolyte to/from the electrode plane as well as in the porous electrode which is called as Warburg impedance (W). Behind W , at low frequency region, a vertical line having $\sim 45^\circ$ slope is a constant phase element (CPE) indicating the non-ideal capacitance of the double layer [77] and also represents the internal structures that are completely wetted by the electrolyte [78,79].

The proposed equivalent circuit model is shown in Fig. 14.

The lines in Fig. 13 show the fitted results by using equivalent circuit (Fig. 14). It is obvious that a good fitting was obtained in all frequency range. From the fitted data, the fitted parameters are obtained and are presented in Table 3.

The R_s of the electrodes were found to be in the range of (0.41–0.72 Ω), which is attributed to the resistance of KOH electrolyte, indicating high electronic conductivity of the electrode. The R_{ct} of all

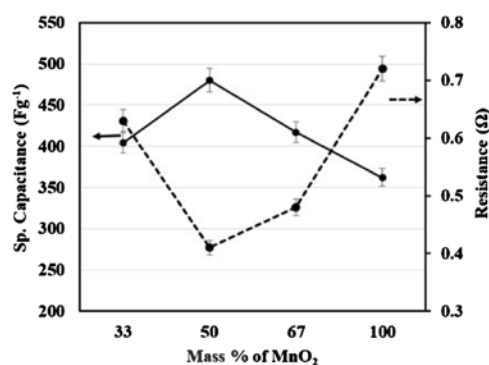


Fig. 15. Variation electrode capacitance and resistance with mass % of MnO₂.

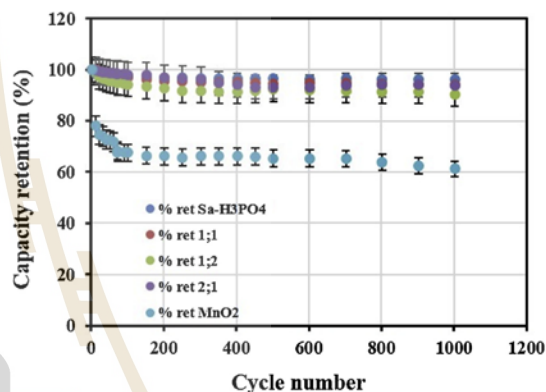


Fig. 16. Life cycle assessment of hybrid composite electrodes of (Sa-H₃PO₄:MnO₂) along with activated carbon (Sa-H₃PO₄) electrode and MnO₂ electrode.

the electrodes were found to be $< 1 \Omega$. Such a lower R_{ct} value leads to the shortening of the ion diffusion path which reflects the higher charge-discharge performance. The W value of activated carbon (Sa-H₃PO₄), hybrid composite (Sa-H₃PO₄:MnO₂) electrodes were found to be $< 5 \Omega$ which is relatively smaller and is the indication of the fast electron transfer within the mesopores of the electrode [80] whereas in MnO₂ electrode it is relatively high. The C_{dl} value of hybrid composite (Sa-H₃PO₄:MnO₂) electrodes was found to be 300–583 μF . Among them 1:1 hybrid composite (Sa-H₃PO₄:MnO₂) electrode exhibited high C_{dl} value of 583 μF . The CPE 86.4 m Mho was also observed in 1:1 hybrid composite (Sa-H₃PO₄:MnO₂) electrode which was consistent with the preceding specific capacitance of GCD results. Fig. 15 represents the composition dependence of electrode capacitance and electrode/solution resistance for different electrodes.

The 1:1 hybrid composite (Sa-H₃PO₄:MnO₂) electrode which contained 50% MnO₂, showed the high specific capacitance and low

Table 3

Fit parameters obtained from the Nyquist plot recorded for five different electrodes in KOH solution.

Sample	Cs (F g ⁻¹)	R _s (Ω)	R _{ct} (Ω)	W (Ω)	C _{dl} (mF)	CPE (mMho)
Sa-H ₃ PO ₄	136 \pm 0.16	0.44 \pm 0.01	0.11 \pm 0.02	4.3 \pm 0.06	54.3 \pm 1.62	1.53 \pm 0.03, 24.6 \pm 0.73
Sa-H ₃ PO ₄ :MnO ₂ (1:1)	480 \pm 0.20	0.41 \pm 0.01	0.12 \pm 0.02	2.8 \pm 0.04	0.583 \pm 0.02	81.9 \pm 1.63
Sa-H ₃ PO ₄ :MnO ₂ (2:1)	404 \pm 0.32	0.63 \pm 0.02	0.12 \pm 0.02	3.4 \pm 0.05	0.316 \pm 0.01	86.4 \pm 1.72
Sa-H ₃ PO ₄ :MnO ₂ (1:2)	417 \pm 0.49	0.48 \pm 0.01	0.16 \pm 0.03	4.3 \pm 0.06	0.546 \pm 0.02	42.9 \pm 0.85
MnO ₂	362 \pm 0.33	0.72 \pm 0.02	0.98 \pm 0.02	25 \pm 0.37	5.64 \pm 0.17, 0.101 \pm 0.003	



resistance in comparison to 1:2 and 2:1 hybrid composite electrodes which consists of 67% and 33% MnO₂ respectively. It is obvious that the specific capacitance seems to be decreasing when the mass percent of MnO₂ was varied. In the same way, resistance goes on decreasing when the mass percent of MnO₂ was varied. The MnO₂ electrode contains 100% MnO₂ which showed relatively high resistance. In conclusion, capacitance and resistive component of the electrode depends on the composition of the electrode.

3.2.6. Life cycle assessment

Fig. 16 shows the life cycle assessment of 1:1, 1:2, 2:1 (Sa-H₃PO₄-MnO₂) hybrid composites, activated carbon (Sa-H₃PO₄) and pure MnO₂. As can be seen in Fig. 16, activated carbon (Sa-H₃PO₄) showed 97 percent capacity retention, almost no decay up to 1000 cycles, while pure MnO₂ exhibited 61 percent only. The retention capacity was slightly affected by the amount of MnO₂ in the (Sa-H₃PO₄:MnO₂) hybrid composites. However, in all three 1:1, 1:2 and 2:1 (Sa-H₃PO₄:MnO₂) hybrid composites, 90 percent capacity retention was observed indicating good electrochemical stability due to excellent electrical conductivity. The effect of ESR values on capacity retention was obvious. It is assumed that cycling of potential leads to degradation of active materials, presumably increasing the ESR value and decreasing the percentage retention capacity [80].

4. Conclusion

Activated carbon materials were successfully prepared from splinters of *S. robusta* through carbonization followed by H₃PO₄ activation. The resulting activated carbon showed good specific capacitive behavior. However, hybrid composites showed prominently high specific capacitance and high energy density as well. *S. robusta* is considered to be the most well known representative tree for Nepal, we think that waste wood of other tree species could be used to prepare activated carbon via same route and they should have high capacitive behavior. The availability corresponding to *S. robusta* wood would act as a potential bio material source for the preparation of high-performance supercapacitive and low cost energy storage devices.

Conflict of interest

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

Acknowledgements

Rajbhandari A. and Shrestha D. are thankful to University Grants Commission (UGC), (Faculty Research Grants No. 1419), Nepal for financial support. Shrestha D. is thankful to Institute of Science and Technology (IOST), Tribhuvan University, Kirtipur, Kathmandu, Nepal for the study leave.

References

- [1] World Resources Institute, World Resources 1996–1997, Oxford University Press, New York, 1996.
- [2] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (9) (2008) 2730–2731.
- [3] S. Kandalkar, D. Dhawale, C. Kim, C. Lokhande, Chemical synthesis of cobalt oxide thin film electrode for supercapacitor application, *Synth. Mater.* 160 (2010) 1299–1302.
- [4] M. Jayalakshmi, K. Balasubramanian, Simple capacitors to supercapacitors – an overview, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 1196–1217.
- [5] W. Li, H. Probstle, J. Fricke, Electrochemical behavior of mixed C_mRF based carbon aerogels as electrode materials for supercapacitors, *J. Non-Cryst. Solids* 325 (2003) 1–5.
- [6] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources* 157 (1) (2006) 11–27.
- [7] E. Taer, M. Deraman, I.A. Talib, A. Awitdrus, S.A. Hashmi, A.A. Umar, Preparation of a highly porous binderless activated carbon monolith from rubber wood sawdust by a multi-step activation process for application in supercapacitors, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 3301–3315.
- [8] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, Progress of electrochemical capacitor electrode materials: a review, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 4889–4899.
- [9] P.J. Mahon, C.J. Drummond, Supercapacitors – nanostructured materials and nanoscale processes contributing to the next mobile generation, *Aust. J. Chem.* 54 (2001) 473–476.
- [10] A. Nishino, Capacitors: operating principles, current market and technical trends, *J. Power Sources* 60 (2) (1996) 137–147.
- [11] S.W. Zhang, G.Z. Chen, Manganese oxide based materials for supercapacitors, *Energy Mater.* 3 (2008) 186–200.
- [12] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer, New York, 1999.
- [13] A. Modi, S. Singh, N. Verma, In situ nitrogen-doping of nickel nanoparticle dispersed carbon nanofiber-based electrodes: its positive effects on the performance of a microbial fuel cell, *Electrochem. Acta* 190 (2016) 620–627.
- [14] A. Modi, S. Singh, N. Verma, Improved performance of a single chamber microbial fuel cell using nitrogen-doped polymer–metal–carbon nanocomposite-based air-cathode, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (50) (2017) 5928–5938.
- [15] S. Singh, A. Modi, N. Verma, Enhanced power generation using a novel polymer-coated nanoparticles dispersed-carbon micro-nanofibers-based air-cathode in a membrane-less single chamber microbial fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2) (2016) 1237–1247.
- [16] S. Singh, P.K. Baiagi, N. Verma, Candle soot-derived carbon nanoparticles: an inexpensive and efficient electrode for microbial fuel cells, *Electrochem. Acta* 264 (2018) 119–127.
- [17] S. Sing, N. Verma, Graphitic carbon micronanofibers asymmetrically dispersed with alumina-nickel nanoparticles: a novel electrode for mediatorless microbial fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (11) (2015) 5928–5938.
- [18] S. Sing, N. Verma, Fabrication of Ni nanoparticles-dispersed carbon micro-nanofibers as the electrodes of a microbial fuel cell for bio-energy production, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2) (2015) 1145–1153.
- [19] S. Gupta, A. Yadav, S. Singh, N. Verma, Synthesis of silicon carbide-derived carbon as an electrode of a microbial fuel cell and an adsorbent of aqueous Cr(VI), *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 1233–1244.
- [20] A. Ghosh, Y.H. Lee, Carbon-based electrochemical capacitors, *ChemSusChem* 5 (3) (2012) 480–499.
- [21] O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Kotz, Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors, *Carbon* 43 (6) (2005) 1303–1310.
- [22] X. He, J. Lei, Y. Geng, X. Zhang, M. Wu, M. Zheng, Preparation of microporous activated carbon and its electrochemical performance for electric double layer capacitor, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 738–744.
- [23] Z. Hu, M.P. Srinivasan, *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999) 11.
- [24] W. Xiong, M. Liu, L. Gan, Y. Lu, Y. Li, L. Yang, L. Xu, Z. Hao, H. Liu, L. Chen, A novel synthesis of mesoporous carbon microspheres for supercapacitor electrodes, *J. Power Sources* 196 (2011) 10461–10464.
- [25] S. Sarangapani, B.V. Tilak, C.P. Chen, Materials for electrochemical capacitors theoretical and experimental constraints, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3791.
- [26] J.Y. Lee, K. Liang, K.H. An, Y.H. Lee, Nickel oxide/carbon nanotubes nanocomposite for electrochemical capacitance, *Synth. Mater.* 150 (2) (2005) 153–157.
- [27] X. Zhang, S. Wang, L. Xu, L. Feng, Y. Ji, L. Tao, S. Liu, Y. Wei, Biocompatible polydopamine fluorescent organic nanoparticles: facile preparation and cell imaging, *Nanoscale* 4 (18) (2012) 5581–5584.
- [28] X. Zhang, Q. Huang, M. Liu, J. Tian, G. Zeng, Z. Li, K. Wang, Q. Zhang, Q. Wan, F. Deng, Y. Wei, Preparation of amine functionalized carbon nanotubes via a bioinspired strategy and their application in Cu²⁺ removal, *Appl. Surf. Sci.* 343 (2015) 19–27.
- [29] Q. Huang, M. Liu, J. Chen, Q. Wan, J. Tian, L. Huang, R. Jiang, Y. Wen, X. Zhang, Y. Wei, Facile preparation of MoS₂ based polymer composites via mussel inspired chemistry and their high efficiency for removal of organic dyes, *J. Appl. Surf. Sci.* 419 (2017) 35–44.
- [30] Q. Huang, M. Liu, L. Mao, D. Xu, G. Zeng, H. Huang, R. Jiang, F. Deng, X. Zhang, Y. Wei, Surface functionalized SiO₂ nanoparticles with cationic polymers via the combination of mussel inspired chemistry and surface initiated atom transfer radical polymerization: characterization and enhanced removal of organic dye, *J. Colloid Interface Sci.* 499 (2017) 170–179.
- [31] Q. Huang, J. Zhao, M. Liu, Y. Li, J. Ruan, Q. Li, J. Tian, X. Zhu, X. Zhang, Y. Wei, Synthesis of polyacrylamide immobilized molybdenum disulfide (MoS₂@PDA@PAM) composites via mussel-inspired chemistry and surface-initiated atom transfer radical polymerization for removal of copper (II) ions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 86 (2018) 174–184.
- [32] Q. Huang, J. Zhao, M. Liu, J. Chen, X. Zhu, T. Wu, J. Tian, Y. Wen, X. Zhang, Y. Wei, Preparation of polyethylene polyamine@tannic acid encapsulated MgAl-layered double hydroxide for the efficient removal of copper (II) ions from aqueous solution, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 82 (2018) 92–101.
- [33] G. Zeng, T. Chen, L. Huang, M. Liu, R. Jiang, Q. Wan, Y. Dai, Y. Wen, X. Zhang, Y. Wei, Surface modification and drug delivery applications of MoS₂ nanosheets with polymers through the combination of mussel inspired chemistry and SET-LRP, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 82 (2018) 205–213.
- [34] G. Zeng, X. Liu, M. Liu, Q. Huang, D. Xu, Q. Wan, H. Huang, F. Deng, X. Zhang, Y. Wei, Facile preparation of carbon nanotubes based carboxymethyl chitosan nanocomposites through combination of mussel inspired chemistry and Michael addition reaction: characterization and improved Cu²⁺ removal capability, *J. Taiwan*

- Inst. Chem. Eng. 68 (2016) 446–454.
- [35] M. Liu, J. Ji, X. Zhang, X. Zhang, B. Yang, F. Deng, Z. Li, K. Wang, Y. Yang, Y. Wei, Self-polymerization of dopamine and polyethyleneimine: novel fluorescent organic nanoprobes for biological imaging applications, *J. Mater. Chem. B* 3 (17) (2015) 3476–3782.
- [36] Y. Shi, M. Liu, F. Deng, G. Zeng, Q. Wan, X. Zhang, Y. Wei, Recent progress and development on polymeric nanomaterials for photothermal therapy: a brief overview, *J. Mater. Chem. B* 5 (2) (2017) 194–206.
- [37] Y. Shi, R. Jiang, M. Liu, L. Fu, G. Zeng, Q. Wan, L. Mao, F. Deng, X. Zhang, Y. Wei, Facile synthesis of polymeric fluorescent organic nanoparticles based on the self-polymerization of dopamine for biological imaging, *J. Mater. Sci. Eng. C* 77 (2017) 972–977.
- [38] Y. Liu, K. Ai, L. Lu, Polydopamine and its derivative materials: synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields, *Chem. Rev.* 114 (9) (2014) 5057–5115.
- [39] G. Zeng, L. Huang, Q. Huang, M. Liu, D. Xu, H. Huang, Z. Yang, F. Deng, X. Zhang, Y. Wei, Rapid synthesis of MoS₂-PDA-Ag nanocomposites as heterogeneous catalysts and antimicrobial agents via microwave irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 459 (2018) 588–595.
- [40] X. Zhang, Q. Huang, F. Deng, H. Huang, Q. Wan, M. Liu, Y. Wei, Mussel-inspired fabrication of functional materials and their environmental applications: progress and prospects, *Appl. Mater. Today* 7 (2017) 222–238.
- [41] M. Liu, G. Zeng, K. Wang, Q. Wan, L. Tao, X. Zhang, Y. Wei, Recent developments in polydopamine: an emerging soft matter for surface modification and biomedical applications, *Nanoscale* 8 (38) (2016) 16819–16840.
- [42] M.S. Wu, H.H. Hsieh, Nickel oxide/hydroxide nanoplatelets synthesized by chemical precipitation for electrochemical capacitors, *Electrochem. Acta* 53 (8) (2008) 3427–3435.
- [43] V. Srinivasan, J.W. Weidner, Studies on the capacitance of nickel oxide films: effect of heating temperature and electrolyte concentration, *J. Electrochem. Soc.* 147 (3) (2000) 880–885.
- [44] Y.Z. Zheng, H.Y. Ding, M.L. Zhang, Preparation and electrochemical properties of nickel oxide as a supercapacitor electrode material, *Mater. Res. Bull.* 44 (2) (2009) 403–407.
- [45] S.C. Pang, M.A. Anderson, T.W. Chapman, Novel electrode materials for thin-film ultracapacitors: comparison of electrochemical properties of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 444–450.
- [46] L. Athouël, F. Moser, R. Dugas, O. Crosnier, D. Bélanger, T. Brousse, Variation of the MnO₂ birnessite structure upon charge/discharge in an electrochemical supercapacitor electrode in aqueous Na₂SO₄ electrolyte, *J. Phys. Chem. C* 112 (18) (2008) 7270–7277.
- [47] H.Y. Lee, J.B. Goodenough, Supercapacitor behavior with KCl electrolyte, *J. Solid State Chem.* 144 (1) (1999) 220–223.
- [48] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier, D. Bélanger, Crystalline MnO₂ as possible alternatives to amorphous compounds in electrochemical supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 153 (12) (2006) A2171–A2180.
- [49] R. Amade, E. Jover, B. Caglar, T. Mutlu, E. Bertran, Optimization of MnO₂/vertically aligned carbon nanotube composite for supercapacitor application, *J. Power Sources* 196 (13) (2011) 5779–5783.
- [50] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shiya, L.C. Qin, Graphene and nanostructured MnO₂ composite electrodes for supercapacitors, *Carbon* 49 (2011) 2917–2925.
- [51] D.W. Wang, F. Li, H.M. Cheng, Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor, *J. Power Sources* 185 (2) (2008) 1563–1568.
- [52] V. Ganesh, S. Pitchumani, V. Lakshminarayanan, New symmetric and asymmetric supercapacitors based on high surface area porous nickel and activated carbon, *J. Power Sources* 158 (2) (2006) 1523–1532.
- [53] J.W. Wang, Y. Chen, B.Z. Chen, A synthesis method of MnO₂/activated carbon composite for electrochemical supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 162 (8) (2015) A1654–A1661.
- [54] D. Maryati, K.T. Harjoso, P. Bambang, The effect of concentration nanoparticles MnO₂ doped in activated carbon as supercapacitor electrodes, *Int. J. Appl. Eng. Res.* 12 (19) (2017) 8625–8631.
- [55] T. Sinprachim, S. Phumying, S. Maensiri, Electrochemical energy storage performance of electropositive AgOx-MnO₂/CNF composites, *J. Alloys Compd.* 677 (2016) 1–11.
- [56] E. Gonzalez-Serrano, T. Cordero, J. Rodriguez-Mirasol, L. Cotoruelo, J.J. Rodriguez, Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors, *J. Water Res.* 38 (2004) 3043–3050.
- [57] F.A.A. Mohamed, A.A. Zeid, A.H. Mohamed, C. Zlotea, M. Laroche, F. Cuevas, Hydrogen storage in Pristine and d10-block metal-anchored activated carbon made from local wastes, *J. Energies* 8 (2015) 3578–3590.
- [58] J.G. Wang, Y. Yang, Z.H. Huang, F. Kang, Incorporation of nanostructured manganese dioxide into carbon nanofibers and its electrochemical performance, *Mater. Lett.* 72 (2012) 18–21.
- [59] A.F. Cadenas-Perez, F.J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla, On the nature of surface acid sites of chlorinated activated carbons, *Carbon* 41 (3) (2003) 473–478.
- [60] K. Shi, M. Ren, I. Zhitomirsky, Activated carbon-coated carbon nanotubes for energy storage in supercapacitors and capacitive water purification, *J. ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 1289–1298.
- [61] S. Singh, M. Ashfaq, R.K. Singh, H.C. Joshi, A. Srivastava, A. Sharma, N. Verma, Preparation of surfactant-mediated silver and copper nanoparticles dispersed in hierarchical carbon micro-nanofibers for antibacterial applications, *New Biotechnol.* 30 (6) (2013) 656–665.
- [62] A. Pankaj, K. Tewari, S. Singh, S.P. Singh, Waste candle soot derived nitrogen doped carbon dots based fluorescent sensor probe: an efficient and inexpensive route to determine Hg(II) and Fe(III) from water, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (4) (2018) 5561–5569.
- [63] M. Kim, Y. Hwang, K. Min, J. Kim, Introduction of MnO₂ nanoneedles to activated carbon to fabricate high-performance electrodes as electrochemical supercapacitors, *Electrochem. Acta* 113 (2013) 322–331.
- [64] A.M. Puziy, A. Herbst, O.I. Poddubnaya, J. Germanus, P. Harting, Modeling of high-pressure adsorption using the Bender equation of state, *Langmuir* 19 (2003) 314–320.
- [65] C. Wang, H. Li, J. Zhao, Y. Zhu, Graphene nanoribbons as a novel support material for high performance fuel cell electro catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 13230–13237.
- [66] M. Molina-Sabio, F. RodRíguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellés, Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid, *Carbon* 33 (1995) 1105–1113.
- [67] A. Sarkar, A.K. Singh, D. Sarkar, G.G. Khan, K. Mandal, Three-dimensional nano-architecture of BiFeO₃ anchored TiO₂ nanotube arrays for electrochemical energy storage and solar energy conversion, *J. ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (9) (2015) 2254–2263.
- [68] K. Xie, M. Zhang, Y. Yang, L. Zho, W. Qu, Synthesis and supercapacitor performance of polyaniline/nitrogen-doped ordered mesoporous carbon composites, *Nanoscale Res. Lett.* 13 (2018) 163.
- [69] A.S. Tawfik, I.D. Gaddafi, Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene from fuels by rubber tyres-derived carbons: kinetics and isotherms evaluation, *Process Saf. Environ. Protect.* 102 (2016) 9–19.
- [70] S. Kondrat, C.R. Perez, C.R. Presser, Y. Gogotsi, A.A. Kornyshev, Effect of pore size and its dispersity on the energy storage in nanoporous supercapacitors, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6474.
- [71] F. Lufrano, P. Staiti, Mesoporous carbon materials as electrodes for electrochemical supercapacitors, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 903–916.
- [72] C. Zequine, C.K. Ranaweera, Z. Wang, P.R. Dvornic, P.K. Kahol, S. Singh, P. Tripathi, O.N. Srivastava, S. Singh, B.K. Gupta, G. Gupta, R.K. Gupta, High-performance flexible supercapacitors obtained via recycled jute: bio-waste to energy storage approach, *J. Sci. Rep.* 7 (2017) 178–190.
- [73] G. Yu, L. Hu, N. Liu, H. Wang, M. Vosgueritchian, Y. Yang, Y. Cui, Z. Bao, Enhancing the supercapacitor performance of graphene/MnO₂ nanostructured electrodes by conductive wrapping, *J. Nano Lett.* 11 (2011) 4438–4442.
- [74] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, J.M.D. Tascon, Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties, *Carbon* 40 (9) (2002) 1493–1505.
- [75] R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochem. Acta* 45 (2000) 2483–2498.
- [76] Y. Huang, L. Peng, Y. Liu, G. Zhao, J.Y. Chen, G. Yu, Biobased nano porous active carbon fibers for high-performance supercapacitors, *J. ACS Appl. Mater. Interface* 8 (2016) 15205–15215.
- [77] E.J. Ra, E. Raymundo-Pinero, Y.H. Lee, F. Beguin, High power supercapacitors using polyacrylonitrile-based carbon nanofiber paper, *Carbon* 47 (13) (2009) 2984–2992.
- [78] J.G. Wang, Y. Yang, Z.H. Huang, F. Kang, Effect of temperature on the pseudo-capacitive behavior of freestanding MnO₂/carbon nanofibers composites electrodes in mild electrolyte, *J. Power Sources* 224 (2013) 86–92.
- [79] Y. Xing, B. Fang, A. Bonakdarpour, S. Zhang, D.P. Wilkinson, Facile fabrication of mesoporous carbon nanofibers with unique hierarchical nanoarchitecture for electrochemical hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 7859–7867.
- [80] K.K. Yeung, X. Zhang, S.C.T. Kwok, F. Ciucci, M.M.F. Yeun, Enhanced Cycle life of lead-acid battery using graphene as a sulfation suppression additive in negative active material, *RSC Adv.* 5 (2015) 71314–71321.

ภาคผนวก ง

ร่างบทความวิชาการ: Supanut Laohawiroj, Apirak Mangkornkaew, Atthaphon Maneedaeng and Thipwan Fangsuwannarak, Silicon composite ink for advanced photovoltaic generation prepared by low-cost technique

Silicon composite ink for advanced photovoltaic generation prepared by low-cost technique

Supanut Laohawiroj^a, Apirak Mangkornkaew^a, Atthaphon Maneedaeng^b, and Thipwan Fangsuwannarak^{a*}

^a School of Electrical Engineering,

^b School of Chemical Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand

*Corresponding author: thipwan@g.sut.ac.th

Abstract

This work describes the preparation process of crystalline silicon composite ink (Si ink) from waste silicon wafers as raw material through a grinding technique. Crystalline Si powders were homogeneously distributed in sol-gel solution via an ultrasonic shaker. The thin films of silicon dots bound with phosphorus silicate glass were produced from Si ink under drying at low-temperature by a low-cost technique as a screen printing. Micro-crystalline (μc) Si particle sizes and surface morphology of Si dots film were imaged by laser size analyzer and scanning electron microscopy, respectively. In this paper, these μc -Si dots films coating on quartz substrates were characterized by X-ray diffractometer and micro Raman spectroscopy techniques which are non-destructive optical tools to study micro- and nano-structural properties. XRD analysis revealed that $\sim 80\text{nm}$ crystalline Si size in the films with relative intensity at (111) plane of 60-64% simultaneously exists into the films during the preparation at 100-400°C sintering condition. Meanwhile, the obtained Raman spectroscopy results suggest that residue stress mainly effects to the Raman asymmetric peak strongly down shifted rather than dominated by ($< 10\text{ nm}$) small size effect.

Keywords: *Silicon ink, silicon quantum dots, wider band gap, and tandem silicon photovoltaic.*

1. Introduction

A multi-band gap approach for an increased efficiency of tandem PV cells usually involve the use of quantum confinement in Si quantum dots (SiQDs). The decrease of nanocrystalline silicon (nc-Si) particle size affects to energy band gap enlarging for nc-Si quantum confinement of carrier leading to stronger light absorber due to quasi-direct band gap behavior [1]. The previous researches demonstrated confined energy levels of 1.7 eV for 2 nm diameter QDs embedded into its oxide matrix to be the optimum energy for an upper tandem cell element [2-3]. However, SiQDs preparation processes are almost based on high vacuum and high temperature (1000°C) procedure steps and there are also application limitations due to properties change of c-Si p-n junction at high temperature and low light absorption. In the last few decades, extensive work has been carried out on the means, which involved low-temperature and -cost process optimization and Si ink fabrication [4-5].

Synthesizes of Si nanocrystals at low temperature less than 1000 °C with high reaction yield, high quality, and high synthetic reproducibility have been investigated intensively in order to achieve significant blueshift of bandgap absorption and photoemission with enhanced energy conversion efficiency [6-7]. Nonetheless, there are no reports considerable to being concerned about synthesis of nc-Si film at low-temperature and high yield with low-cost technique using waste-silicon wafers. We foresee that a massive scale of decadent Si solar cells, which will become economic and environmental

problems will be potentially reused for applying in the third-generation solar cell. Thus, this study approaches Si wafers reusability with transmogrifying their structure into Si microstructure.

In this work, the simple production process of Si powder and fabrication procedure of Si composite ink are described. Microcrystalline Si ($\mu\text{c-Si}$) particles were bound together with silica to form the crucial part of Si dots thin films by using a screen printing technique. Furthermore, these crystalline Si properties of films were characterized by X-ray diffraction (XRD), micro Raman spectroscopy, and scanning electron microscope (SEM) techniques in order to obtain more insights of knowledge in qualitative nanocrystalline Si under low annealing temperature conditions.

2. Experimental Details

2.1. Preparation of Si powder and phosphorus silicate glass (PSG) sol-gel

Crystalline silicon (c-Si) wafers as a raw material were transmogrified through a grinding technique. Subsequently, the prepared Si powder in ethanol solution was sieved to ensure that the small Si particle sizes was obtained. The Si particle suspension formed fine Si powder after being dried at 100°C to evaporate a the volatile substance. Fine Si powders were sieved once again to ensure the uniformity of fine Si powders. Particle size distribution of $\mu\text{c-Si}$ powder was verified by laser diffraction method performed by Horiba LA-950 model.

Phosphorus silicate glass (PSG) sol-gel as a binder material was prepared for functionality of Si dots matrix element, which is composed of tetra ethyl orthosilicate (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 98%), ethanol (EtOH, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), othophosphoric acid (H_3PO_4 , 85%) hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$), ethelene glycol (EG, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), alpha-terpineol (TP, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, 97%), and ethyl cellulose (EC, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 48%). Firstly, TEOS and EtOH were mixed by a volume ratio of 5:1. The TEOS mixture was stirred at 70°C for 30 minutes after that H_3PO_4 was added in prepared TEOS mixture by a volume ratio (TEOS mixture: H_3PO_4) of 7:1 then the solution mixture was stirred for 30 minutes to allow well mixing. Finally, CTAB that was dissolved in EG to achieve 0.5% weight. It was dropped slowly in the solution mixture and the solution was then stirred for 30 minutes to ensure homogeneity of complete PSG sol-gel. The process steps were are shown in Figure 1

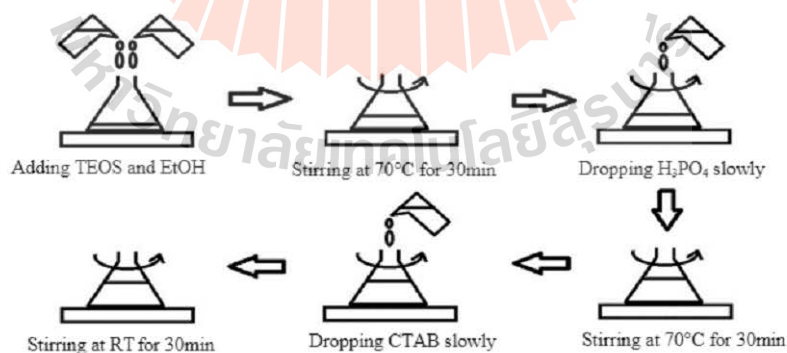


Figure 1 Procedures for preparing PSG solution

2.2. Preparation of silicon composite ink and $\mu\text{c-Si}$ composite films

An organic solution consisting of terpineol (TP) and ethyl cellulose (EC) was mixed in Si-powder in a volume ratio of 1:0.22:0.28 and it was solvent by baking at 100°C for 20 minutes. PSG was dropped in

the mixed solution and shacked by ultrasonic to obtain homogenous silicon composite ink. Si ink as a crucial part that composed of micro-Si particles and phosphorus silicate sol-gel was coated on quartz substrate by screen printing technique. The $\mu\text{-Si}$ composite film was annealed at various low temperatures (100°C, 200°C, 400°C and 600°C) in air and oxygen ambient conditions for 30 minutes. The obtained films consisting of $\mu\text{-Si}$ particle enclosed with PSG were denoted as "Si dots film". For example, the samples sintered at 200°C in air and oxygen ambient conditions were denoted as "200_A Si dots" and "200_O Si dots", respectively. It is expected that the higher temperature is prone to O-Si surface oxidation and related to surface passivation due to the presence of oxygen. Oxidation at the surface of the Si nanocrystals can create surface localized states which may facilitate energy absorption and recombination processes [8].

The qualitative determination of crystallinity approximated nanocrystal is characterized by X-ray diffraction technique. XRD measurements were carried out with Cu x-ray source with the wavelength of 1.5418 Å performed by a XRD D-8 Advance Bruker. Coupled two theta/theta scan type was used in order to verify both the surface and inside the film. 2 theta was scanned between 20° and 80° at 0.02° steps and 0.2 second per step. In nanocluster study, the Bragg peaks from XRD pattern are broadened due to a diffracting crystallographically coherent region becomes spatially smaller. The full width at half maximum (FWHM) value B of a Bragg peak in a 2θ scale is related to the crystallite volume size of the diffracting region (d) through the Scherrer's formula: [9-10]

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos(\theta_x)} \quad (1)$$

where d is an average crystallite size, k is a Scherrer's constant given by 0.9, λ is a wavelength of x-ray of 1.5418 Å, B is a full width half maximum (FWHM) value of the preferential orientation peak and θ_x is the position of significant plane.

The Raman scattering experiments were carried out using Dispersive Raman Microscope (SENTERRA, Bruker) with integrating mode. An excitation source at 532 nm wavelength was used at normal incidence of laser power at 5 mW for minimizing sample heating. The resolution was 5 cm^{-1} .

3. Results and Discussion

The $\mu\text{-Si}$ powder transmogrified in this work has yields up to 80%. As observed in Figure 2, it is found that at 50% undersize the large amounts of particles obtained the average size of 4 μm as corresponding to the peak amount of each size by volume known as Q. This simple technique is very

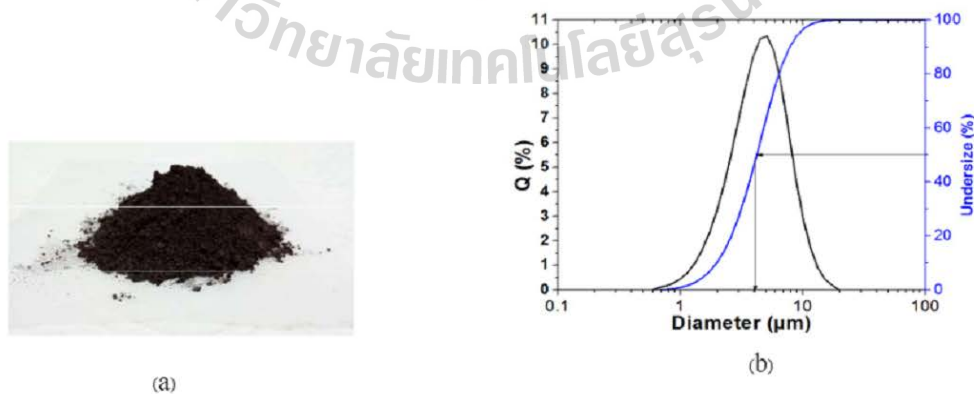


Figure 2 (a) Si powder and (b) particle size analysis of c-Si powder

cost effective to produce $\mu\text{c-Si}$ powder while other expensive techniques have been used through high-temperature thermal processing [11], non-thermal plasma [12] or laser pyrolysis [13]. Si nanocrystals obtained under all complex means and high temperature procedures (1000°C) have been found to have compatibility problems with industrial manufacture.

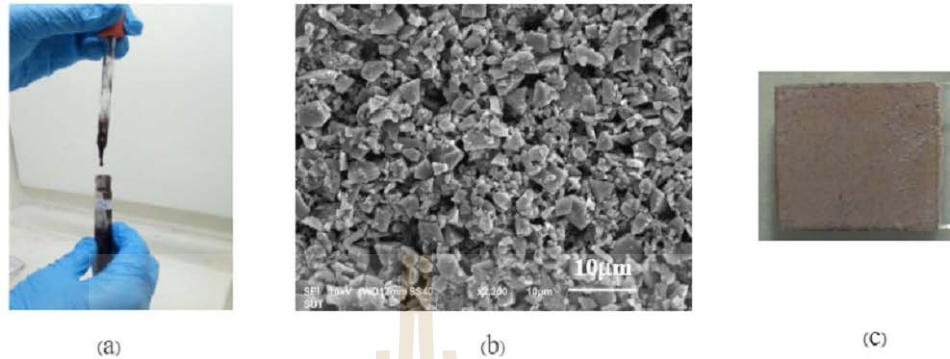


Figure 3 (a) Product of Si composite ink, (b) SEM image of the surface morphology of as prepared Si dots film after drying at 100°C and (c) fine Si dots thin film on a quartz

Figure 3 (a) and (b) show Si composite ink and a SEM image of the surface morphology of Si dots thin film after sintering, respectively. Surface roughness and average Si particle size of $4\ \mu\text{m}$ are observed from SEM image. At this stage the Si dots thin film coated on quartz substrate are not peeling off as shown in Figure 3 (c) due to TP and EC components used for improving high adhesion of the film.

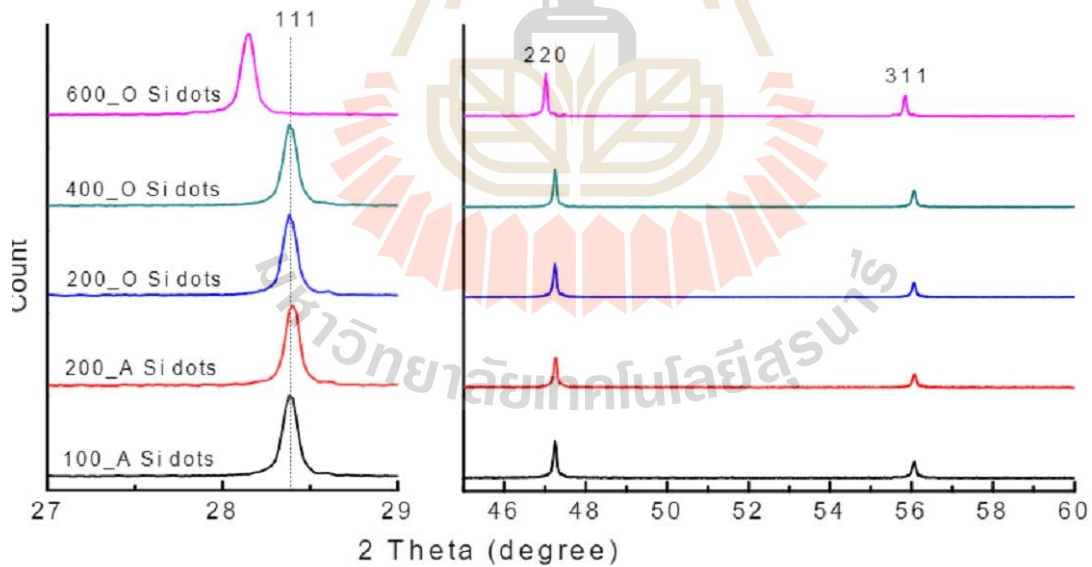


Figure 4 XRD patterns of Si dots films for study of annealing temperature dependence

In figure 4 all data shows three peaks are broadening and very close to $2\theta = 28.3^\circ$, 47.1° and 56.0° corresponding to (111), (220) and (311) planes of c-Si, respectively. It is due to a decrease in the crystallite size causes an increase in the width of the diffraction [14]. Therefore, nanocrystalline Si in the thin films

under low annealing temperatures are presented in this work. The small additional peaks at $2\theta = 47.1^\circ$ (220) and 56.0° (311) can be connected with some metastable Si states. All XRD patterns show the strongest growth orientation along (111) to prove that the films consist of nanocrystalline Si with preferential (111) orientation. The XRD peaks represent the (111) crystallographic planes of the simple cubic structures of Si. The crystallite average size of Si dots films was evaluated by considering the highest (111) plane.

The crystallite sizes and related parameters were calculated from Scherrer's equation which uses the significant peaks of (111) planes as listed in Table 1. The results are revealed that 200_A and 200_O Si ink samples prepared under air and oxygen at 200°C show the similarity of the XRD pattern. The difference of ambient annealing conditions is independent with the average crystallite size of 85 nm. Meanwhile, as observed in SEM image the average size of granulated Si powder is around $4\ \mu\text{m}$ due to the aggregates of small particles.

Table 1. Parameters calculated by XRD data

Condition	FWHM ($^\circ$)	2θ ($^\circ$)	Crystallite size (nm)	d_{hkl} (\AA)	a (\AA)	Relative intensity % = $I_{(111)}/(I_{(111)}+I_{(220)}+I_{(311)})$		
						(111)	(220)	(311)
100_A Si-dots	0.100	28.382	81.94	3.145	5.447	60.1	27.6	12.2
200_A Si-dots	0.096	28.402	85.36	3.142	5.443	64.6	24.1	11.4
200_O Si-dots	0.096	28.382	85.36	3.145	5.447	62.4	25.8	11.8
400_O Si-dots	0.094	28.382	87.17	3.145	5.447	60.0	27.4	12.6
600_O Si-dots	0.093	28.137	88.06	3.171	5.493	55.8	29.8	14.4

The higher annealing temperature from 200°C to 600°C in oxygen ambient has an effect to a gradual increase in average crystallite size from 85.36 nm to 88.06 nm as shown in Table 1. This is possibly due to increasing agglomeration of various small nanocrystal with 600°C annealing temperature. Nevertheless, for 600_O Si dots sample annealed at 600°C the (111) peak largely shifts from 28.4° (JCPDS 00-027-1402 card of c-Si bulk) relating to a more expansion of lattice constant ($a = 5.493\ \text{\AA}$) and leading to lower (111) relative intensity of 55.8%. This shift (111) peak is most possibly related to Si cluster uniformly stained in tension and the stretching of Si-Si bonds [15]. The XRD results in this work revealed that Si dots films can be formed under low temperature preparation ($100\text{-}400^\circ\text{C}$) by using Si composite ink and obtained average crystallite size in the range of 82-88 nm with high (111) relative intensity above 60%. Accordingly, the synthesis of Si dots films in order to gain high-yield at low temperature process can be developed toward the large-scale engineering production of nanocrystals and scalable process [16,17]. Thus, Si dots films achieved by powder grinding technique can approach for application in a new solar cell generation owing to low temperature preparation ($100\text{-}400^\circ\text{C}$) and low-cost technique.

Figure 5 shows the Raman spectra of Si dots films for study of annealing temperature dependence on local atomic arrangements through bond frequencies and lattice-vibration (phonon) frequencies of Si-Si bond. It is found that all samples have no indication of Raman frequency spectrum with a broad hump at around $480\ \text{cm}^{-1}$ corresponding to amorphous silicon (a-Si) portion. Meanwhile, the shape line relating to the main first-order Raman peak (Transverse optical, TO mode) around $520\ \text{cm}^{-1}$ is found to indicate crystalline silicon (c-Si) portion. The Raman asymmetric peak to down shift from $\sim 520\ \text{cm}^{-1}$ to $\sim 507\ \text{cm}^{-1}$ with some tailing toward lower frequencies is observed. The peak asymmetry has been

assigned by some authors to a reduced phonon correlation length, related to small or defective crystalline domains [2,18-19]. However, this result closely corresponds to 2 effects: firstly, "finite size effect" of crystallite size < 10 nm due to localization of phonons in nanocrystals results in uncertainty in the phonon momentum [7, 18-19]. Secondly, "residue stress effect" is due to the lattice change of Raman frequency which is very sensitive to mechanical stress [20-21]. On the contrary, around 80 nm of crystallite size from XRD estimation will not attribute a phenomenological phonon confinement leading to "finite size effect" due to our samples exhibiting large grains. We point out that this result of the down shift of Raman asymmetric peak is most likely to take into account "residue stress effect" in Si dots enclosed with PSG. This work highlights the effect of lattice stress in the Si dots films on Raman frequency shift according to the following equation:

$$\sigma(\text{MPa}) = -250\Delta\omega(\text{cm}^{-1}) \quad (2)$$

where phonon frequency shift $\Delta\omega = \omega_s - \omega_0$, ω_s is the wave number of the stressed sample and ω_0 is the wave number of the stress free single crystal. The calculation results are in rather good agreement with those measured by profilometry, assuming an error of about 10% in the case of Paillard V. work [20].

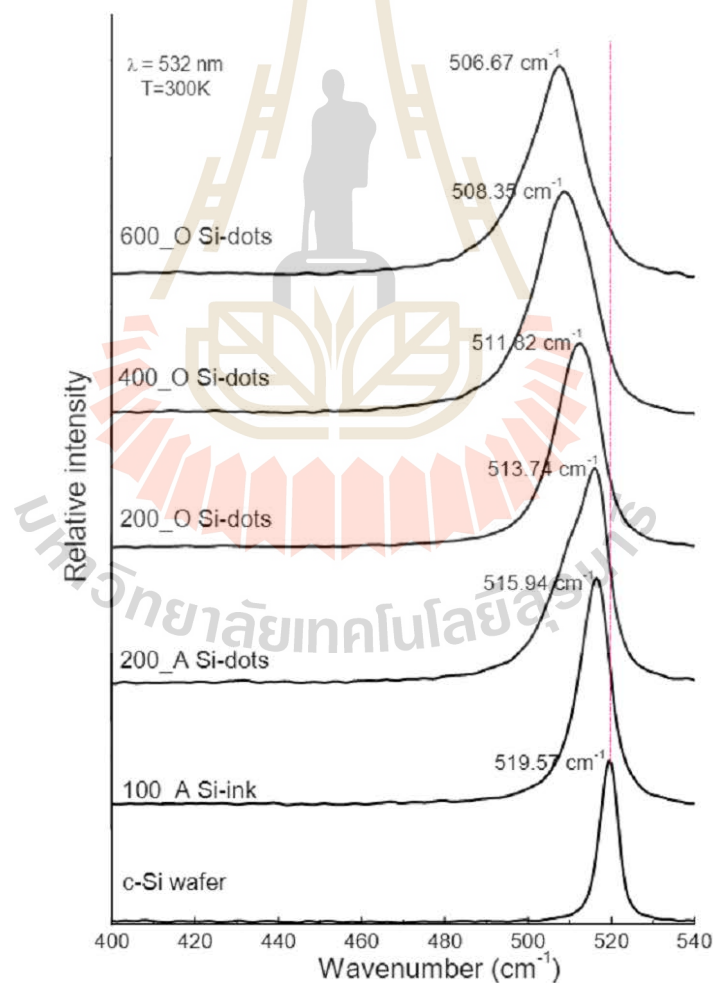


Figure 5 Raman spectra of Si dots thin films with varying temperature annealed

In Figure 6, the result suggests that an increase in annealing temperature results in an increased peak shift and implies an increased residual stress. Oxygen ambient attributes the more peak shift to the increased stress in 200O_Si dots compared with 200A_Si dots in ambient air. The temperature-dependence has agreement with increased down shift of Raman peak for Si nanowire study [22].

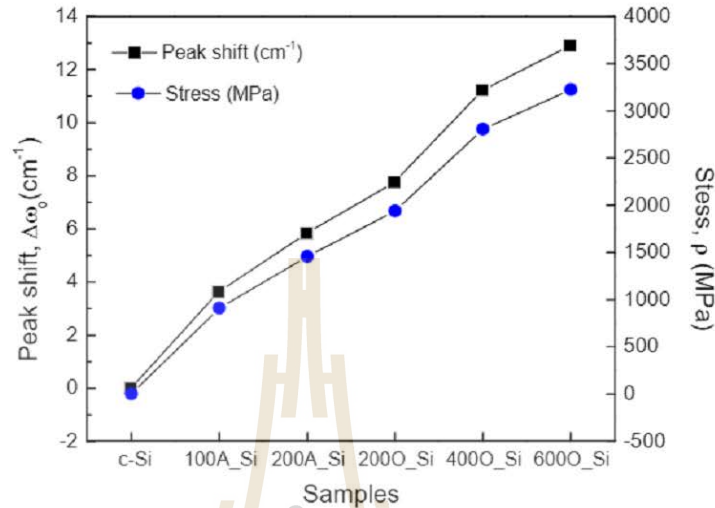


Figure 6. Annealing temperature dependence on Raman peak shift and residue stress of Si dots films

In this hypothesis, stress contribution to the Raman line shift in Si dots films would be more dominant than phonon confinement from small crystalline domain due to all Si dots films obtaining large grains ($\sim 80\text{nm}$).

4. Conclusion

We have prepared Si composite ink in house from waste silicon wafers as a main resource for producing Si dots thin film by a screen printing method. In our samples, we observed strong XRD peak of 3 main planes as-prepared sample dried at 100°C and prepared at higher annealing temperature at 600°C in O_2 ambient. The results from Raman peaks and XRD patterns indicate that the films consist of $\sim 80\text{ nm}$ crystalline Si grains. Meanwhile the Raman asymmetric peak strongly down shifted corresponding to stress-induced wave number shift of TO mode peak rather than be dominated by ($< 10\text{ nm}$) small size effect. The result suggests that higher temperature annealing results in the increased residual stress. At low temperature, ambient oxygen attributes the more peak shift to the increased stress comparing with Si dots annealed in ambient air. We conclude that Si composite ink is able to be a candidate for new nanomaterial with low-cost technique by using low temperature preparation to form Si dots film for further nanostructural solar cells.

Acknowledgements

This study was supported by Suranaree University of Technology and grant in 2018 from National Research Council of Thailand. The author would like to give gratitude to Solartron Public Company Limited Thailand and Synchrotron Light Research Institute, Thailand for equipment support.

References

- [1] Green M.A. (2003). Third generation photovoltaics: Advanced solar electricity generation. Springer Verlag, Berlin.
- [2] Conibeer G., Green M.A., Cho E.C, König D., Cho Y.H, Fangsuwannarak T., Scardera G., Pink E., Huang Y., Puzzer T., Huang S., Song D., Flynn C., Park S., Hao X, Mansfield D.. (2008). Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells. *Thin Solid Films*, 516., 20 6748-6756.
- [3] Kintz H., Paquez X., Sublemontier O., Leconte Y., BoimeN., Reynaud C. (2015). Synthesis and layering of Si quantum dots/SiO₂ composite films for third generation solar cells. *Thin Solid Film*, 593., 96-101.
- [4] Sahu B.B, Yin Y., Lee J.S., Han J.G, Shiratani M. (2016). Plasma diagnostic approach for the low-temperature deposition of silicon quantum dots using dual frequency PECVD. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 49., 395203-395217.
- [5] Antoniadis, H. (2009). Silicon ink high efficiency solar cells. 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 650-654.
- [6] J. Ouyang, Schuurmans C., Zhang Y., Nagelkerke R., Wu X., Kingston D., Wang Z.Y., Wilkinson D., Li C., Leek D.M., Tao Y., and Yu K. (2011). Low-Temperature Approach to High-Yield and Reproducible Syntheses of High-Quality Small-Sized PbSe Colloidal Nanocrystals for Photovoltaic Applications. *Appl. Mater. Interfaces*, 3., 553-565.
- [7] Liu T.Y, Li M., Ouyang J., Zaman B., Wang R., Wu X., Yeh C.H., Lin Q., Yang B., and Yu K. (2009). Non-Injection and Low-Temperature Approach to Colloidal Photoluminescent PbS Nanocrystals with Narrow Bandwidth. *J. Phys. Chem.*, 113., 2301-2308.
- [8] Wolkin, M., Jorne, J., Fauchet, P., Allan, G. & Delerue, C. (1999). Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: the role of oxygen. *Phys. Rev. Lett*, 82., 197-200.
- [9] Lin C.Y., Fang Y.K., Chen S.F., Chang S.H., Chou T.H.(2006). Enhancing photoluminescence of nanocrystalline silicon thin film with oxygen plasma oxidation. *Mater. Sci. Eng*, 134., 99.
- [10] Morales M., Leconte Y., Rizk R., Chateigner D.(2004). Anisotropic crystallite size analysis of textured nanocrystalline silicon thin films probed by X-ray diffraction. *Thin Solid films*, 450., 216.
- [11] Marinins A., Yang Z., Chen H., Linnros J., Veinot Jonathan G. C., Popov S., and Sychugov I. (2016). Photostable Polymer/Si Nanocrystal Bulk Hybrids with Tunable Photoluminescence. *ACS Photonics*, 3., 1575-1580.
- [12] Xiaodong P., Qing L., Dongsheng L. and Deren Y.(2011). Spin-coating silicon-quantum-dot ink to improve solar cell efficiency. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95., 2941-2945.
- [13] Kintz H., Paquez X., Sublemontier O., Leconte Y., Nathalie H-B. and Reynaud C. (2015). Synthesis and layering of Si quantum dots SiO₂ composite films for third generation solar cells. *Thin Solid Films*, 593., 96-101.
- [14] Camden R. Hubbard. (1982). Standard reference material 640a silicon powder 2 θ -d-Spacing Standard for X-ray Diffraction. USA: Washington, D.C., 20234.
- [15] Comedi D., Zalloum O.H.Y, Irving E.A, Wojcik J., Roschuk T. Flynn M.J, and Mascher P. (2006). X-ray-diffraction study of crystalline Si nanocluster formation in annealed silicon-rich silicon oxides. *Journal of Applied Physics*, 99., 235181-235188
- [16] Campbell I.H., and Fauchet P.M.(1986). The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Communications*, 58., 739.
- [17] Jian Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwig, Kaiming Zhange and Xide Xie. (1996). Raman shifts in Si nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 69., 200

- [18] Richter H., Wang Z. P., and Ley L. (1981). The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Communications*, 39., 625-629.
- [19] Mishra P. and Jain K. P. (2001). First- and second-order Raman scattering in nanocrystalline silicon. *Phys. Rev*, 64., 073304.
- [20] Paillard V., Puech P., Laguna M.A., Temple-Boyer P., Caussat B., Coudere J.P., and de Mauduit B.(1998). Resonant Raman scattering in polycrystalline silicon thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 73., 1718.
- [21] Arguirov T., Mchedlidze T., Kittler M., Rölver R., Berghoff B., Först M., and Spangenberg B.(2006). Residual stress in Si nanocrystals embedded in a SiO₂/SiO₂ matrix. *Appl. Phys. Lett.*, 89., 053111.
- [22] Zixue S., Jian S., Guowei P., Jianxun L., Deren Y., Calum D. and Wuzong Z. (2006). Temperature-Dependent Raman Scattering of Silicon Nanowires. *J.Phys. Chem. B.*, 110., 1229-1234.



บทความวิชาการ: Wongprat U., Tipsawat P., Swatsitang E., Maensiri S., Synthesis and electrochemical properties of hydrothermally growth Mg-doped NiFe₂O₄ nanoparticles

Journal of Alloys and Compounds 831 (2020) 154718

Effects of Nickel and Magnesium on electrochemical performances of partial substitution in spinel ferrite

Unchista Wongprat^{a, c}, Pannawit Tipsawat^a, Jessada Khajonrit^{a, c}, Ekaphan Swatsitang^b, Santi Maensiri^{a, c, *}

^a School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand

^b Integrated Nanotechnology Research Center, Department of Physics, Faculty of Science, KhonKaen University, KhonKaen 40002, Thailand

^c SUT Center of Excellence on Advanced Functional Materials, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 June 2019

Received in revised form

1 March 2020

Accepted 9 March 2020

Available online 14 March 2020

Keywords:

Ni-Mg ferrite

Nanoparticles

Electrochemical properties

Capacitance

Hydrothermal method

ABSTRACT

This work presents a synthesis of mixed transition metal spinel ferrite nanoparticles (Ni_{1-x}Mg_xFe₂O₄) where x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, and 1.00 by a hydrothermal route in an aloe vera extract solution. The prepared nanoparticles revealed a mesopore size with specific surface area between 57.11 and 145.16 m²/g. An analysis of the lattice parameter, chemical composition and oxidation state confirm that Ni²⁺ and Mg²⁺ ions were successfully partially substituted in spinel ferrite. The electrochemical measurement of Ni_{1-x}Mg_xFe₂O₄ nanoparticles was performed in 6 M of KOH electrolyte. The most outstanding performance of the electrodes was noticed in the MgFe₂O₄ and Ni_{0.25}Mg_{0.75}Fe₂O₄ electrodes with specific capacitance of 259.89 F/g and 133.95 F/g at 0.5 A/g current density, respectively. These high specific capacitances are due to the high ratio of Fe ions in the spinel structure. Another significant improvement was in electrode stability which strongly depends on the ratio of (Ni, Mg) to Fe ions since the efficiency of a fast redox reaction of Fe ions declines with longer usage cycles due to the irreversible redox reaction. After testing 1000 cycles, the specific capacitance of MgFe₂O₄ was maintained at 71.76% while Ni_{0.25}Mg_{0.75}Fe₂O₄ was as high as 88.79%. Meanwhile, the most durable electrode was the Ni_{0.75}Mg_{0.25}Fe₂O₄ electrode of which the specific capacitance gradually increased from its initial value by 4.25% in terms of the highest ratio of Ni and Mg per Fe.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, the problems of global warming and the shortage of fossil fuels have received worldwide attention. Therefore, sustainable and renewable energy, such as wind power and solar energy, have become of increasing interest because they are economically friendly and have low carbon emission systems. However, these systems cannot produce energy continuously so energy storage devices such as capacitors, supercapacitors, battery and hydrogen storage are of great importance for the storage of energy.

Of the various types of energy storage, the supercapacitor is known as one of the best energy storage devices. Recently, the attraction of the supercapacitor has increased due to their high

power density and excellent cycle stability [1–3]. These factors make the supercapacitor a strong candidate for becoming the next generation of energy storage devices. The charge storage mechanism of a supercapacitor can be divided into three types: a double-layer capacitor (an electrostatically stored charge using a Helmholtz layer), an electrochemical capacitor or pseudocapacitor, which stores a charge electrochemically by a Faradaic charge transfer, and a hybrid capacitor, which stores a charge both by electrostatic and electrochemical mechanisms [4–8]. In general, the construction of a supercapacitor consists of four main parts which are the current collector, electrode, electrolyte and separator. To obtain a high performance supercapacitor, the development of each part is needed, and the electrode materials need to be modified to take a supercapacitor to the next level.

The transition metal oxides show promise as electrode materials for the electrochemical capacitor (pseudocapacitor), due to their fast and reversible faradaic redox reactions [4]. This mechanism is the reason for the high capacitance and low resistance of

* Corresponding author. School of Physics, Institute of Science, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand.
E-mail address: santimaensiri@sut.ac.th (S. Maensiri).

a pseudocapacitor. Thus, transition metal oxides are an essential key to simultaneously construct high energy and high power supercapacitors with a fast redox reaction rate [9,10]. RuO₂ is the best known pseudocapacitor materials which has a remarkably high capacitance from 720 to 900 F/g, and provides a high performance supercapacitor. However, RuO₂ is not suitable for commercial applications because of its high cost and high toxicity [9,11]. Its outstanding performance and the problems mentioned have made RuO₂ transition metal oxides well-known in supercapacitor studies. Consequently, various transition metal oxides such as ZnO, NiO, Co₃O₄, Fe₂O₃, MnO₂, and V₂O₅ have been electrochemically studied as potential materials for a supercapacitor's electrode [12–19].

The previous electrochemical performances of spinel ferrite (Fe₃O₄) nanoparticles in a synthesis by a solvothermal method produced a specific capacitance of 197 F/g at 3.0 A/g; however, after 1000 cycles were tested, the specific capacitance only remained at 43.24% [20,21]. This poor electrode stability was resolved by introducing the idea of a mixed transition metal spinel ferrite. The mixed metal oxides such as spinel ferrites (MFe₂O₄ where M is a metal transition) were reported as having fascinating properties such as low electrical losses, high electrical resistivity, physical and chemical stabilities, low inherent toxicity simplicity of synthesis and electrochemical stability [4,22,23]. The mixed metal transition materials also exhibit different redox states in the structure of each cation which make them suitable electrode materials for application in supercapacitors [4]. In particular, the electrochemical properties of several spinel ferrites, such as nickel, cobalt, manganese and copper ferrite were reported to have fast and reversible redox reactions [4,24–26]. The most efficient approach to enhance the performance of supercapacitors is to increase the surface area of the active materials. In order to modify spinel ferrites, samples with high surface areas can be prepared by decreasing the particle sizes to nano-size by various techniques, such as co-precipitation, hydrothermal, sol–gel, and thermal decomposition [27–30]. Consequently, as a result of their mixed oxidation states and extremely small size, the mixed transition metal spinel ferrites offer richer redox reactions and higher surface areas which significantly improve the performance of a supercapacitor.

In this work, nanoparticles of the mixed transition spinel ferrites (Ni_{1-x}Mg_xFe₂O₄) were synthesized by using aloe vera extract as an aqueous solution in a hydrothermal process. In characterizations, crystal structure, microstructure and chemical composition of samples were studied by XRD, TEM, EDX and FTIR. The oxidation state was examined by XAFS, XANES while the specific surface area was examined by the N₂ adsorption-desorption technique. The electrochemical performances were evaluated by the three electrode method in 6 M KOH using cyclic voltammetry, galvanostatic charge discharge and electrical impedance techniques.

2. Experimental methods

2.1. Preparation of samples

Ni_{1-x}Mg_xFe₂O₄ nanoparticles were synthesized by a hydrothermal method. First, stoichiometric amounts of starting materials, Fe₂(SO₄)₃·xH₂O (97% SIGMA-ALDRICH), H₄N₂NiO₆S₂·4H₂O (98% SIGMA-ALDRICH) and MgSO₄·6H₂O (≥ 99% SIGMA-ALDRICH), were dissolved in aloe vera extract solution. Second, they were mechanically stirred by using a magnetic stirrer for 30 min at room temperature. Then, the aqueous sodium hydroxide was vigorously added until the solution reached pH 12. After that, the heterogeneous mixture was continuously stirred for 2 h to get a

homogeneous solution. Next, the solution was transferred to a Teflon-lined stainless steel for the hydrothermal treatment at a constant temperature of 220 °C for 8 h. Finally, the product obtained was washed for several times in deionized water before being dried in an oven at 80 °C for 24 h prepared for further characterization.

2.2. Preparation of electrodes

A working electrode was prepared by using Ni_{1-x}Mg_xFe₂O₄ nanoparticles as active material, carbon black as a conductive material and polyvinylidene difluoride (PVDF) as a binder between active materials and the current collector and the mixing weight ratio was 70: 20: 10, respectively. The mixing compound was then mixed with 0.15 mL N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) by mechanical gliding in mortar and pestle to obtain a homogeneous slurry. Then, the slurry was coated on a 1 × 1 cm² square shape current collector (Ni foam). After that, the pre-electrode was dried in an oven at 70 °C for 24 h and was pressed by a hydraulic press at 20 MPa for 5 min.

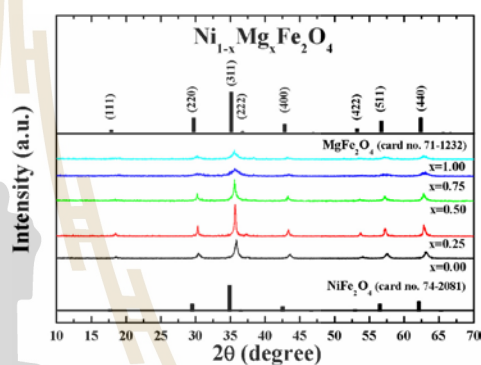


Fig. 1. XRD patterns of Ni_{1-x}Mg_xFe₂O₄ nanoparticles ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, \text{ and } 1.0$) and database of NiFe₂O₄ (JCPDS No.74-2081) and MgFe₂O₄ (JCPDS No.71-1232).

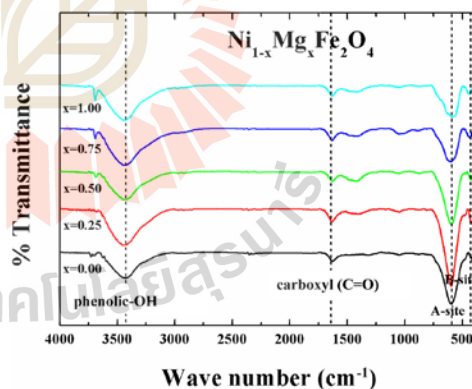
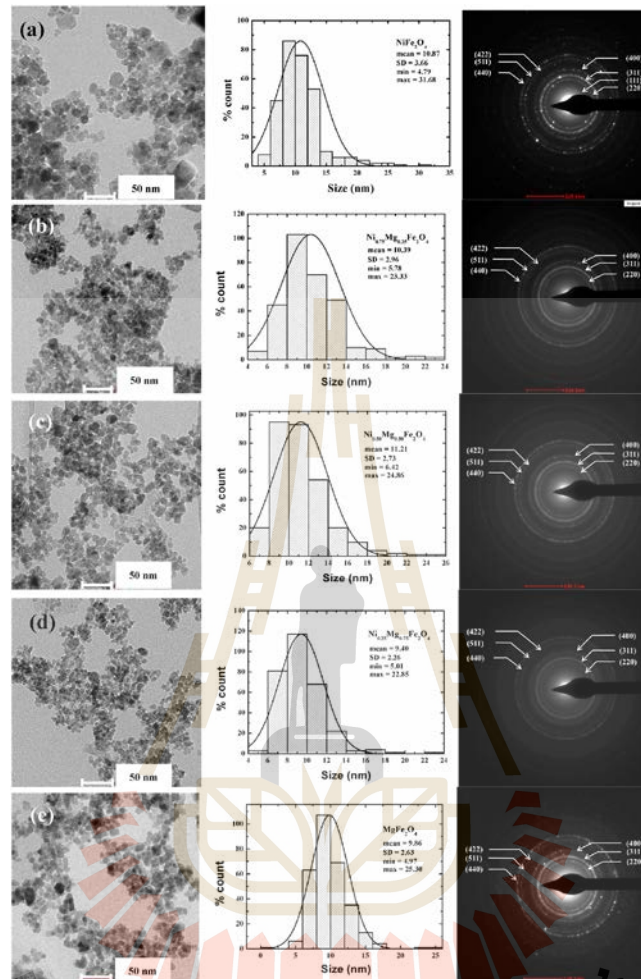


Fig. 2. FT-IR spectra of Ni_{1-x}Mg_xFe₂O₄ nanoparticles ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75 \text{ and } 1.0$).



Finally, the prepared electrode was immersed in 6 M of potassium hydroxide (KOH) electrolyte for 24 h before the measurement of its electrochemical properties.

2.3. Characterization

The phase structure and crystal structure were studied by using a powder X-ray diffractometer (XRD), PhilipsXPERTmpd (USA) diffractometer, with CuK α radiation of $\lambda = 0.15406$ nm generated at 30 kV and 30 mA. The microstructure and chemical composition were examined using a transmission electron microscope (TEM), FEI tecnaIT20 (USA), equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The chemical elements were observed by the transmittance of infrared spectra from a Fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR, Bruker TENSOR27) from 4000 to 400 cm^{-1} . The X-ray absorption near edge structure (XANES) was performed at the beamline 5.2 (SUT-NANOTEC-SLRI beamline), the Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Thailand. The XANES was operated in transmission mode with Ge (220) at energy edge of Ni (8330 eV) and Fe (7112 eV) K-edge. The reference standards of Ni foil, NiCl₂, NiSO₄, Fe foil, FeSO₄, Fe₃O₄ and Fe₂(SO₄)₃ were used to calibrate the edge energy and specify the oxidation state of the samples. The surface properties were revealed by the N₂ adsorption-desorption technique and the specific surface area was calculated using the BET theory.

The electrochemical measurements were carried out by potentiostat and galvanostat (Metrohm-Autolab PGSTAT 302 N) in a three-electrode electrochemical cell. The three-electrode cell consists of a platinum wire, Ag/AgCl and prepared active materials which are a counter electrode, a reference electrode and a working electrode, respectively. The measurements were performed in 6 M of KOH electrolyte with three different measurement techniques: cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The CV was performed within potential windows from -1.25 to -0.40 V with scanning from 2 to 200 mV/s while in GCD technique was tested at various current densities of 0.5, 1, 2, 3 and 5 A/g and EIS method was examined under a frequency range from 10 mHz to 100 kHz at 0.1 V. All the electrochemical measurements were controlled by Nova 1.10 software. The supercapacitor performances were evaluated according to equations (1)–(4):

$$C_{CV} = \frac{\int IdV}{v \cdot m \cdot \Delta V} \quad (1)$$

$$C_{GCD} = \frac{I \cdot t}{m \cdot \Delta V} \quad (2)$$

Table 2

Atomic percentages, ratio of Mg and Ni to Fe, and chemical composition from EDX analysis of Ni_{1-x}Mg_xFe₂O₄ nanoparticles (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, and 1.0).

Sample	Average atomic %				(Ni, Mg): Fe	Chemical composition
	O	Mg	Fe	Ni		
NiFe ₂ O ₄	65.35	—	26.42	8.22	0.31	Ni _{0.712} Fe _{2.288} O _{4-x}
Ni _{0.75} Mg _{0.25} Fe ₂ O ₄	66.69	1.40	24.25	7.64	0.37	Ni _{0.688} Mg _{0.126} Fe _{2.186} O _{4-x}
Ni _{0.50} Mg _{0.50} Fe ₂ O ₄	66.79	3.49	24.50	5.19	0.35	Ni _{0.470} Mg _{0.316} Fe _{2.214} O _{4-x}
Ni _{0.25} Mg _{0.75} Fe ₂ O ₄	67.74	5.35	24.68	2.21	0.31	Ni _{0.205} Mg _{0.488} Fe _{2.297} O _{4-x}
MgFe ₂ O ₄	67.47	5.34	27.17	—	0.20	Mg _{0.492} Fe _{2.508} O _{4-x}

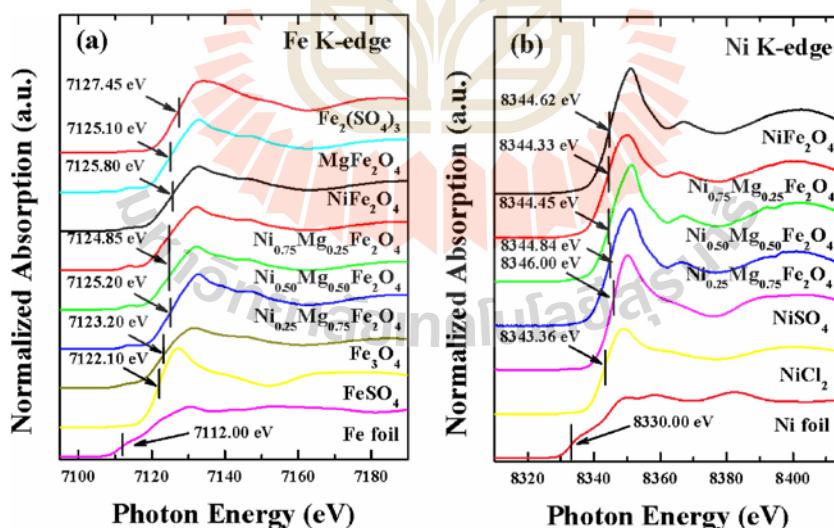


Fig. 4. XANES spectra of Ni_{1-x}Mg_xFe₂O₄ nanoparticles (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, and 1.0), standard metals, and compounds (a) Fe K-edge and (b) Ni K-edge.

Table 3

Summarized table of the valence state information of an absorbing atom in $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, \text{ and } 1.0$), and standard elements.

Sample/reference*	Edge energy	Oxidation state	Absorption edge (eV)
NiFe_2O_4	Ni	2+	8344.62
	Fe	2+, 3+	7125.80
$\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Ni	2+	8344.33
	Fe	2+, 3+	7124.85
$\text{Ni}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Ni	2+	8344.45
	Fe	2+, 3+	7124.85
$\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Ni	2+	8344.84
	Fe	2+, 3+	7125.20
MgFe_2O_4	Fe	2+, 3+	7125.10
	Ni	0	8333.00
NiCl_2^*	Ni	2+	8343.36
NiSO_4^*	Ni	2+	8345.99
Fe foil*	Fe	0	7112.00
FeSO_4^*	Fe	2+	7122.10
Fe_3O_4^*	Fe	2+, 3+	7123.20
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3^*$	Fe	3+	7127.48

Note: * represents standard metals and compounds.

$$E = \frac{C_s(\Delta V)^2}{2 \cdot 3600} \quad (3)$$

$$P = \frac{E}{t} \quad (4)$$

where C_{CV} is the specific capacitance from CV curve (F/g), C_{GCD} is the specific capacitance from GCD curve (F/g), I is current (A), m is sample mass (g), V is scan rate (mV/s), ΔV is potential windows (V), t is duration time (s), E is energy density (Wh/kg) and P is power density (W/kg) [31].

3. Results and discussion

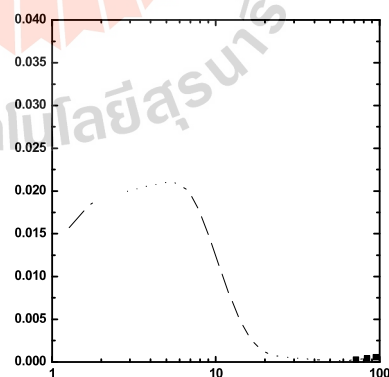
3.1. Characterization of $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles

XRD patterns of prepared $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles compared with diffraction peak of NiFe_2O_4 (JCPDS No.74-2081) and

MgFe_2O_4 (JCPDS No.71-1232) are plotted in Fig. 1. The observed results show the diffraction positions (2 θ) of planes, (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) and (440) which are consistent with the standard data of NiFe_2O_4 and MgFe_2O_4 . This clarifies prepared nanoparticles as a pure cubic structure of spinel ferrite. With regard to the shifting of the diffraction peak to a lower angle, the altered position relates to the reduction of the lattice parameter with increasing Mg content. As the amount of Mg increases, the calculated lattice parameters expand from 8.35 to 8.42 Å because the larger Mg^{2+} ions (0.570 Å at the tetrahedral site and 0.720 Å at the octahedral site) substitute for the smaller Ni^{2+} ions (0.550 Å at the tetrahedral site and 0.690 Å at the octahedral site). It should be noted that $x = 0.25, 0.5$ and $x = 0.75, 1.00$ when the lattice parameter is 8.38 Å and 8.42 Å, respectively. The reason for this is due to the lower ratio value of (Ni, Mg): Fe, which will be explained in the EDX chemical composition analysis.

FT-IR spectra of $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles were examined as shown in Fig. 2 where the four major absorption peaks were clearly observed. The main peaks indicate the existence of functional groups of aloe vera where the two main absorption peaks are the phenolic-OH group and carboxyl (C=O) found at 3400 and 1600 cm^{-1} , respectively [32]. Note that the weak signal of absorption peaks at 3700 cm^{-1} is the phenolic-OH group as the same of main absorption position peaks at 3400 cm^{-1} . While the other absorption peaks found at 600 and 400 cm^{-1} relate to the metallic functional group vibrations at tetrahedral and octahedral coordination of cubic spinel ferrite structure [33–35]. The apparent absorption peaks of the lattice vibrations emphasize that the crystal structure of the prepared nanoparticles is that of cubic spinel ferrite. Additionally, the shifting of the absorption peaks to a higher energy level was found and this confirms the substitution of lightweight Mg ions into heavyweight Ni ions since the lattice vibration energy is reciprocal of the atomic weight [33].

The TEM and EDX results were key to the study of the microstructure and chemical compositions of $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles as shown in Fig. 3(a)–(e). TEM images show two morphologies: cubic and slightly rectangular. The randomly selected 300 nanoparticles of each sample from the TEMs micrograph were represented as whole particles to measure the particle-size distributions by using ImageJ



desorption isotherm of all samples. (b) Mesopore distribution of the samples.

Table 4The parameter of $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, \text{ and } 1.0$) obtained by BET surface area analysis.

Sample	S_{BET} (m^2g^{-1})	D_m (nm)	V_{total} (cm^3g^{-1})	V_{mesopore} (cm^3g^{-1})
NiFe_2O_4	80.309	11.732	0.2356	0.2392
$\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	57.111	14.024	0.2002	0.2026
$\text{Ni}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$	85.404	12.618	0.2694	0.2706
$\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	145.16	10.801	0.3920	0.3912
MgFe_2O_4	116.66	14.493	0.4227	0.4202

software. The average particle sizes of samples obtained have a narrow range of 9.40–11.21 nm as listed in Table 1. Comparatively, the miller indices set of diffraction ring, (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), and (440), from the SAED pattern analysis are consistent with the XRD patterns of a cubic ferrite structure. According to Table 2 the EDX results show that the element compositions are not equal to the stoichiometric ratio. The results show the ratios of Ni:Mg:Fe:O where were found to be $\text{Ni}_{0.712}\text{Fe}_{2.288}\text{O}_{4-x}$, $\text{Ni}_{0.688}\text{Mg}_{0.126}\text{Fe}_{2.186}\text{O}_{4-x}$, $\text{Ni}_{0.470}\text{Mg}_{0.316}\text{Fe}_{2.214}\text{O}_{4-x}$, $\text{Ni}_{0.205}\text{Mg}_{0.498}\text{Fe}_{2.297}\text{O}_{4-x}$, and $\text{Mg}_{0.492}\text{Fe}_{2.508}\text{O}_{4-x}$. The results demonstrate that the ratio of (Ni, Mg): Fe is less than half of the spinel ferrite stoichiometric ratio and this confirms that the Ni^{2+} and Mg^{2+} ions are partially substituted in the host structure. This scenery is similar to the partial substitution of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ compositions [36–38] as illustrated by the following equations in (5) and (6).



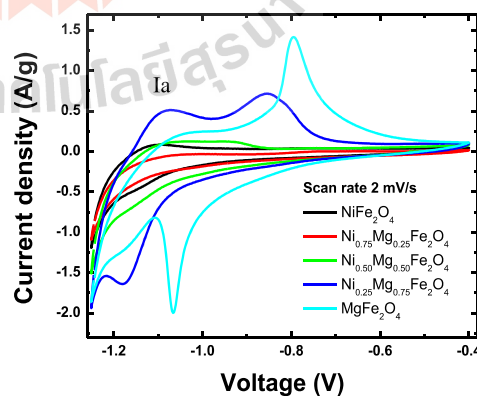
The results indicate that the ratio of (Ni, Mg): Fe in $\text{Ni}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ is less than in $\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$; similarly, this ratio in MgFe_2O_4 is also less than in $\text{Ni}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$. This can be explained by the reduction in the replacement of smaller Ni^{2+} cations by larger Mg^{2+} cations, resulting in the same values of the lattice parameter as mentioned in the lattice analysis.

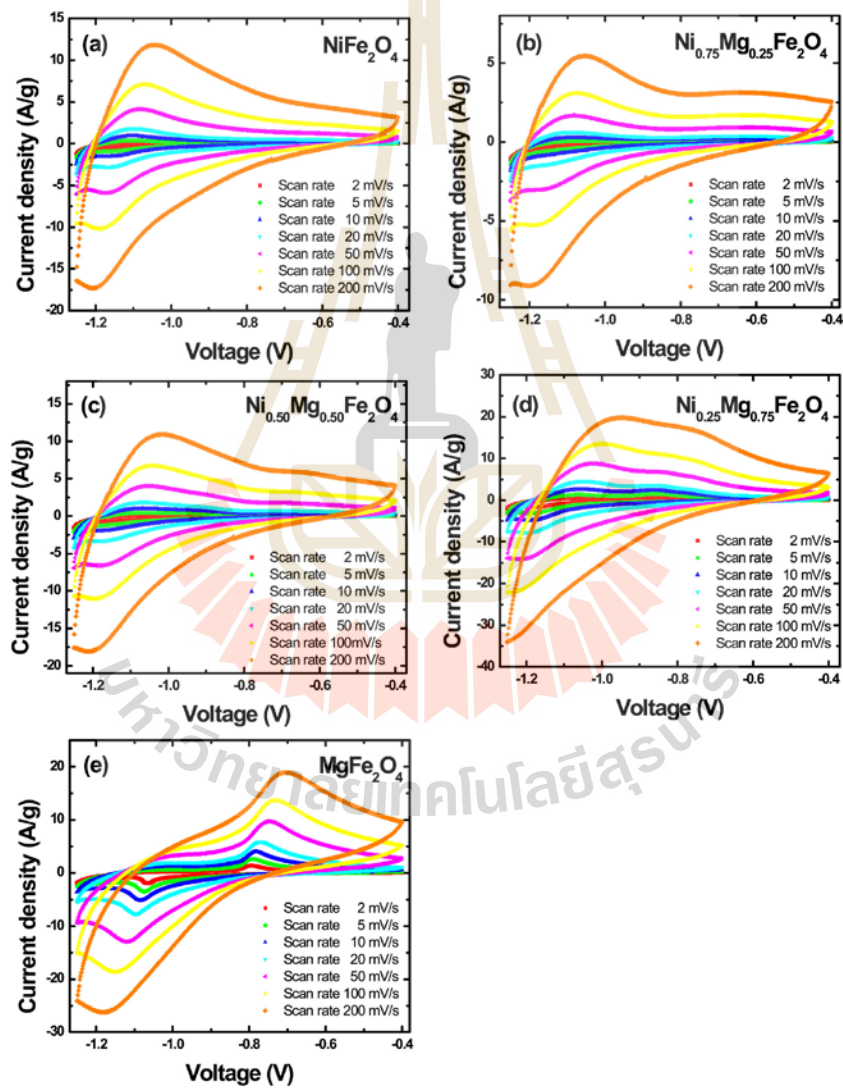
The XANES technique was studied only at Ni and Fe K-edge while Mg K-edge was ignored because of the beamline limitation. Generally, XANES spectra will shift to a higher energy level when an absorbing atom valence state is excited to a higher state. The edge and pre-edge energy of the spectra were compared with reference standards to evaluate the valence state information of an absorbed atom. The observed XANES spectra and the valence state associated with standard metals compounds is shown in Fig. 4 and Table 3. With regard to the K edge, the edge energy position of each sample is located between the energy positions of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, and more specifically, closer to the $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ position. Meanwhile, the edge energy position at the Ni K-edge is near that of the edge energy of NiSO_4 (Ni^{2+}) standard. It can be concluded from these results conclude that the valence states of Fe ions are 2+ and 3+ while the Ni ions valence state is 2+ which is consistent with the idea of partial substitution of Ni ions in the spinel ferrite structure. The partial substitution in this circumstance is that some of the Fe^{2+} cations are substituted by Ni^{2+} at the octahedral site resulting in $\text{Ni}_x^{\text{2+}}\text{Fe}_{1-x}^{\text{2+}}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$.

Normally, high performance energy storage devices are produced by using high specific surface area active materials because

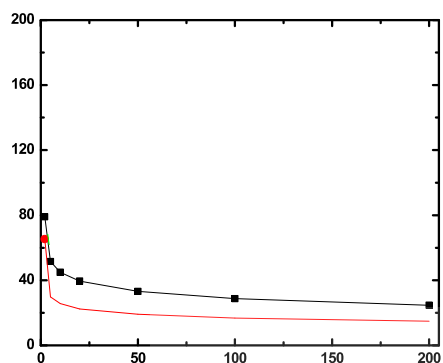
the large surface area can produce richer redox reactions and store more ions at the materials' interface. The N_2 adsorption-desorption technique is employed to determine the surface area of active materials and the results of all samples are shown in Fig. 5. Fig. 5 (a) shows hysteresis loop features of N_2 adsorption-desorption isotherms of N_2 adsorbed volume as a function of partial vapor pressure per saturated pressure (P/P_0) of adsorbate gas, which are characteristic of mesopores (2–50 nm) materials. The presences of micropores and mesopores in particles estimated by the micropore (MP) method are shown by the pore size distribution curve of Area distribution (dV_p/dr_p) as a function of micropore radius (r_p) in Fig. 5 (b). Table 4 shows the specific surface area (S_{BET}), the mean pore diameter (D_m), the total pore volume (V_{total}), and the meso pore volume (V_{mesopore}) of the $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles. The results indicate that the samples can be mostly categorized as of mesopore

size with specific surface areas in the range of 57.11–145.16 m^2/g . The $\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ exhibits the highest surface area of 145.16 m^2g^{-1} and the lowest mean pore diameter of 10.801 nm. Clearly, a comparison of total pore volume with meso pore volume





8



can imply that the pores all samples filled with meso pore, which may be able to improve the electrochemical properties of this materials. The specific surface area values are not related to the size of the particles, but are due to the agglomeration of samples.

3.2. Electrochemical performances of electrodes ($\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles/carbon black/PVDF)

Basically, the hydrated ionic radius and the electrolyte concentration directly affect the electrochemical properties of the supercapacitors and the KOH (6 M) electrolyte is recommended as the most suitable for ferrite-based supercapacitors [1]. Therefore, the electrochemical properties of the samples were studied in 6 M of KOH electrolyte solution.

The CV measurement was started at a potential of -1.25 to -0.4 V. The cyclic voltammogram of the $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ electrodes at the lowest scan rate of 2 mV/s are shown in Fig. 6. The anodic and cathodic peaks corresponding to the redox reaction of ions in the samples are clearly shown in the MgFe_2O_4 and $\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ samples where other samples show significant small reaction peaks combined with a double layer loop. The notable anodic and cathodic features observed in Fig. 6 are characteristic of a pseudocapacitor and described as pseudocapacitive behavior. The two anodic peak positions are presented in both MgFe_2O_4 (Ia' and IIa') and $\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Ia and IIa) while the two cathodic peaks, Ic' and IIc', only appear in MgFe_2O_4 . While $\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ only has an Ic peak as shown in Fig. 6 because of the limitation of the potential window. The redox peaks of Ia and IIc

pounds 831 (2020) 154718

relate to the oxidative transformations between Fe^0 and Fe^{2+} ions and transformations between Fe^{2+} and Fe^{3+} as listed below [39,40];



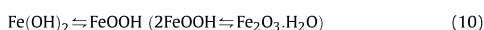
or



while the redox peaks of IIa and Ic relate to



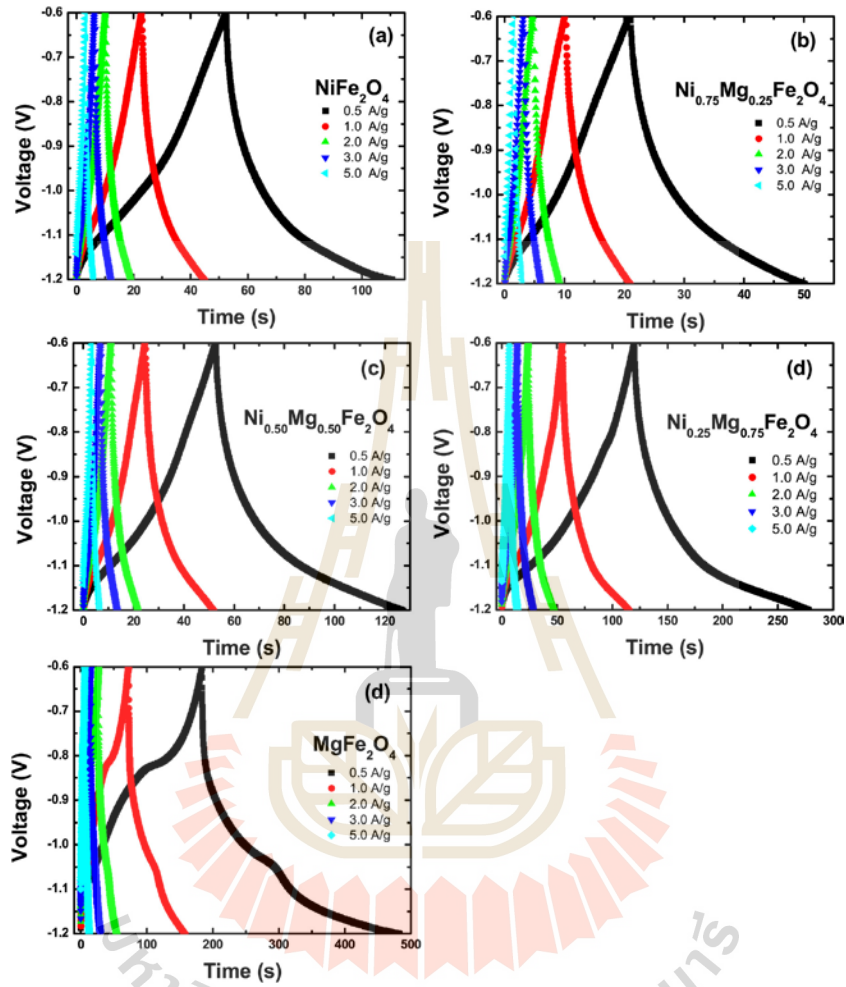
or

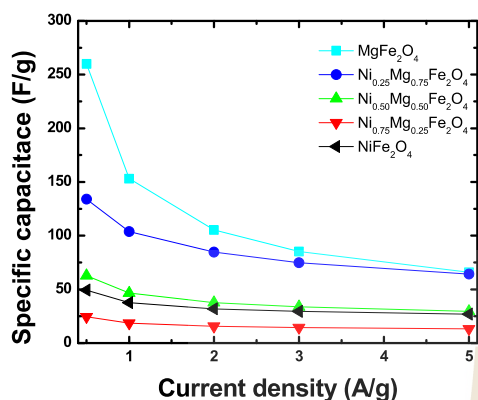


The observed CV curves of $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles were investigated as shown in Fig. 7. The CV's specific capacitance was calculated from the equation shown in (1). The specific capacitance values decrease with a faster scan rate as shown in Fig. 8 and Table 5. The trend of the specific capacitance decreases with a higher scan rate due to the fact that the time of diffusion and movement of the electrolytic ions are limited to a shorter time which directly affects the accessibility of electrolytic ions on certain active surface areas of the active electrodes [41]. Specifically, the results also indicate that the MgFe_2O_4 electrode exhibits the highest specific capacitance of 178.34 F/g at the lowest scan rate of 2 mV/s. The high specific capacitance of this material depends on the large contain of Fe ions ratio confirmed by chemical composition from EDX analysis. Clearly, the samples are pseudocapacitive behavior, which store charge from faradaic mechanism by transformations between Fe^0 and Fe^{2+} ions and transformations between Fe^{2+} and Fe^{3+} as shown in the CV curve.

The GCD measurements of samples is shown Fig. 9. The specific capacitances calculated from the GCD profile according to the equations in (2) are summarized in Table 6. The declining trend of the GCD's specific capacitance corresponds with an increasing current density because at a higher current density, the charge-discharge time is shortened, and this limits the chemical reaction time of active materials yielding a lower specific capacitance. This limitation in chemical reaction time from the current density is similar to the effect of the scan rate in CV measurement. As a result of the trend of the specific capacitance shown in Fig. 10, it can be concluded that the specific capacitance depends on both the ratios of Fe:Ni,Mg ions and their specific surface areas. The GCD's specific capacitances are summarized in Table 6; the results show that the MgFe_2O_4 electrodes possesses the highest specific capacitances at 259.89 F/g with a current density of 0.5 A/g since it has the highest Fe ions content and specific surface area.

In addition, the specific capacitance retention of $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles was examined for 1000 cycles at a current density of 3.0 A/g as shown in Fig. 11. The cycling stability





equations (3) and (4), respectively, as summarized in Table 7. The highest specific capacitance, 259.89 F/g, of MgFe₂O₄ leads to the highest energy density of 11.96 W h/kg at a power density of 143.9 kW/kg. Afterwards, the energy and the power density of the Ni_{1-x}Mg_xFe₂O₄ samples were plotted in a Ragone plot which is a well-known tool for comparing the performances of energy storing devices. According to Fig. 12, the sample's performance is in the supercapacitor regime.

The EIS data and the analysis of the Nyquist plots demonstrates the performances of the electrode materials. The calculated Nyquist plots reveal a semi-circle and a line with a slope close to 90° at high and low frequencies as shown in Fig. 13. The interception of the semi-circle at the x axis (Z') is a real part of the impedance which represents the equivalent series resistance (ESR). The ESR are employed to interpret the resistance of the electrolytes, the active electrode materials and the current collector [4,43–46]. Then, the ESR values are used to determine the maximum power density according to the equation in (11)

$$P_{\max} = \frac{V^2}{4 \times \text{ESR}} \quad (11)$$

where P_{\max} is the maximum power density (W), V is the initial voltage (V) and ESR is the equivalent series resistance (Ω).

The ESR values are summarized in Table 8 where the MgFe₂O₄ electrode shows the highest ESR value of 0.655 Ω which leads to the lowest power density; however, a slope line at the low frequencies of the MgFe₂O₄ and Ni_{0.25}Mg_{0.75}Fe₂O₄ electrodes is closer to 90° than Ni_{0.50}Mg_{0.50}Fe₂O₄, NiFe₂O₄ and Ni_{0.75}Mg_{0.25}Fe₂O₄, respectively. This illustrates the better capacitance behavior of MgFe₂O₄ and Ni_{0.25}Mg_{0.75}Fe₂O₄ [4] which corresponds to the specific capacitance results of the CV and GCD measurements.

Finally, it should be noted that although pseudocapacitive materials such as Fe₃O₄, Fe₂O₃, Co₃O₄, MnO₂, Ni(OH)₂, and NiO have a high value of specific capacitance, they are poor at electrode endurance especially over long-term usage. By comparing with other works found that the maximum specific capacitance values of the maximum value of the MgFe₂O₄ nanoparticles in this work (178.34 F/g) at scan rate of 2 mV/s is higher than NiFe₂O₄ nanoparticles (127 F/g) [47], MnFe₂O₄ nanoparticles (102.4 F/g) [48], MnFe₂O₄-carbon black composite material (63.4 F/g) [49], Fe₃O₄ (1.2 F/g) [48] and CoFe₂O₄ (7.1 F/g) [48], but the values is lower than NiFe₂O₄ nanoparticles (1040 F/g) [50]. However, the results in this work may be different from other works due to the difference of particle size, surface area, electrolyte and conditions of the measurement. In this work, we show that partial substitutions of Nickel and Magnesium in mixed transition spinel ferrites (Ni_{1-x}Mg_xFe₂O₄) nanoparticles benefit overall electrochemical performance. These benefits are confirmed by XRD, EDX and XAS which reveal that this substitution directly affect the electrochemical properties of materials as illustrated by their electrochemical performances. In particular, the specific capacitances calculated from both the CV and GCD profiles significantly depend on the ratio of Fe ions in the structures while the improvement in cycling stability is due to the ratio of Ni, Mg to Fe ions which vary as a result of partial substitution. The most significant results were observed in MgFe₂O₄ which had a high specific capacitance of 259.89 F/g while the lowest specific capacitance was as low as 24.56 F/g as found in Ni_{0.75}Mg_{0.25}Fe₂O₄. Intriguingly, Ni_{0.75}Mg_{0.25}Fe₂O₄ has the best electrode stability since it retained its specific capacitance of 104.25% compared to its initial value after 1000 tested cycles. This improvement in cycling durable ability depends on the ratio of Ni, Mg to Fe ions because electrode stability improves with an increase in the substitution content of Ni. Consequently, Ni_{0.75}Mg_{0.25}Fe₂O₄ has the most durable electrode stability. However, we propose that

of Ni_{1-x}Mg_xFe₂O₄ electrodes tends to increase with higher Ni content which is related to the decrease in Fe ion ratios and vice versa. The explanation of this mechanism is that while the cycle number is increasing, the efficiency of the reversible redox reaction of Fe ions is declining. The Ni_{0.75}Mg_{0.25}Fe₂O₄ sample shows the highest charge-discharge cycle stability of 104.25% after 1000 cycles. The gradual increase of the specific capacitance is about 4.25% after 1000 cycles which may be due to the reduction in the agglomeration of the active materials, the expansion of the interfacial area between active materials and electrolyte, and the reduction of the reaction time [42]. Remarkably, the Ni_{0.25}Mg_{0.75}Fe₂O₄ sample can be an effective supercapacitor electrode candidate since it retains a high specific capacitance value even after 1000 cycles.

In order to compare this system with other energy storage systems, the specific capacitance values obtained were converted into energy density (E) and power density (P) according to

y of 3.0 A/g for 1000 cycles.

ประวัติผู้วิจัย

1. ชื่อ-นามสกุล ศ. ดร. สันติ แม้นศิริ (Prof. Dr. SANTI MAENSIRI)

2. วัน/เดือน/ปีเกิด 31 มกราคม 2516

3. ตำแหน่งปัจจุบัน ศาสตราจารย์ ประจำสาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์/ผู้อำนวยการศูนย์
ความเป็นเลิศทางด้านวัสดุหน้าที่พิเศษขั้นสูง มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

4. หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้

สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี 111 ถ.
มหาวิทยาลัย ต. สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000

โทรศัพท์ 0-4422-4188/089 840 6148 โทรสาร 0-4422-4185

E-mail: santimaensiri@g.sut.ac.th

5. การศึกษา

ระดับ	ชื่อปริญญา (สาขาวิชา)	ชื่อสถาบัน, ประเทศ	ปี พ.ศ. ที่จบ
ปริญญาตรี	วท.บ. (ฟิสิกส์)	มหาวิทยาลัยขอนแก่น ประเทศไทย	2538
ปริญญาโท	M.Sc. (Ceramic processing)	University of Leeds, UK	2540
ปริญญาเอก	D.Phil. (Materials Science)	University of Oxford, UK	2544

6. ประวัติการทำงาน

ตำแหน่งบริหาร

2560- 2561 รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและพัฒนาศักยภาพ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

2558- 2560 คณบดี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

2558 - ปัจจุบัน ผู้อำนวยการศูนย์ความเป็นเลิศด้านวัสดุหน้าที่พิเศษขั้นสูง มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี
สุรนารี

2554-2558 หัวหน้าสาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตำแหน่งกรรมการ/ผู้ทรงคุณวุฒิ

2558 - ปัจจุบัน กรรมการบริหารศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC)

2558 - ปัจจุบัน กรรมการสภามหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี กรรมการจากคณาจารย์ประจำ

2554 - ปัจจุบัน กรรมการสภาวิชาการ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

2554 - ปัจจุบัน ผู้ปริทัศน์ (reviewer) วารสารวิชาการทั้งในระดับชาติและระดับนานาชาติ โดยเฉพาะ
ในระดับนานาชาติได้เป็นผู้ปริทัศน์ สำหรับวารสารระดับนานาชาติมากกว่า ๕๐ วารสาร เช่น Applied
Physics Letters, Journal of Applied Physics, Crystal Growth & Design, Journal of Materials

Chemistry, Journal of Physical Chemistry C, ACS Applied Materials & Interfaces, Journal of Nanoparticles Research, Chem. Comm เป็นต้น

7. ผลงานตีพิมพ์ สามารถดูได้ที่ QR code

<https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=12644944900>



1. **ชื่อ-นามสกุล** ผศ. ดร.ทิพย์วรรณ ฟังสุวรรณรักษ์ (Assistant Professor Dr. Thipwan Fangsuwanarak)

2. **ตำแหน่งปัจจุบัน:** Assistant Professor in school of Electrical Engineering

Institute of Engineering Suranaree University of Technology

3. **ที่อยู่** สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี 111 ถ. มหาวิทยาลัย ต. สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000

4. ประวัติการศึกษา

ระดับปริญญาเอก

ระดับ	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
ปริญญาตรี	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต	มหาวิทยาลัยวงษ์ชวลิตกุล	2536
ปริญญาโท	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2540
ปริญญาเอก	Photovoltaic Engineering	University of New South Wales	2551

5. ผลงาน (งานวิจัย/งานสร้างสรรค์/การจดสิทธิบัตร)

5.1 งานวิจัยที่ตีพิมพ์ สามารถดูได้ที่ QR code

<https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=12793330800>



5.2 การจดทะเบียนทรัพย์สินทางปัญญาและรางวัล

- 1) ยื่นจดสิทธิบัตร Patent (25 ก.ค. 2558) การประดิษฐ์ “แผนผังอัจฉริยะสำหรับผลิตพลังงานไฟฟ้าจากแรงเหวี่ยงกล” เลขที่คำขอ 1601002468
- 2) ยื่นจดสิทธิบัตร Patent (16 ธ.ค. 2558) การประดิษฐ์ “เซลล์นำไฟฟ้าพลังแสงด้วยผลึกนาโนทรงกลมซิงค์ ออกไซด์เจือสารบิสมัท และวิธีการผลิต” เลขที่คำขอ 1501007762
- 3) ลิขสิทธิ์ ลักษณะงาน โปรแกรมคอมพิวเตอร์ “โปรแกรมที่กำหนดให้ไมโครคอนโทรลเลอร์ทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมกระแสไฟฟ้ากริดเอซีของวงจรอินเวอร์เตอร์เต็มบริดจ์เฟสเดียวที่เชื่อมต่องรีด” เลขที่327427 (2558) 4) อนุสิทธิบัตรการประดิษฐ์ (3 ก.พ.2555) “การใช้วัสดุเทฟลอนสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์โดยไม่ใช้สารละลายไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์” เลขที่อนุสิทธิบัตร 6976
- 5) บทความยอดเยี่ยม Energy Materials paper award for 7th Conference on Energy Network of Thailand, 2011 “การสร้างชั้นพาสซีวชั้นด้านหลังสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิคอนด้วยวิธีการทะลุของอะลูมิเนียม และการแลกเปลี่ยนเฟสระหว่างชั้น”
- 6) Research Group Scholarship: Global Climate and Energy Project (GCEP) 2005-2007, Stanford University, USA

1. ชื่อ-นามสกุล รศ. ดร. เชษฐา รัตนพันธ์ (Assoc.Prof.Dr. Chesta Ruttanapun)

2. ตำแหน่งปัจจุบัน: อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

3. หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้

ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์

ถ.ฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ

คณะวิทยาศาสตร์

โทรศัพท์: 081-510-4965

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า

อีเมลล์ : Chesta.ruttanapun@gmail.com

เจ้าคุณทหารลาดกระบัง

4. ประวัติการศึกษา

ระดับ	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
ปริญญาตรี	ฟิสิกส์	มหาวิทยาลัยขอนแก่น	2541
ปริญญาโท	ฟิสิกส์	มหาวิทยาลัยขอนแก่น	2546
ปริญญาเอก	ฟิสิกส์ประยุกต์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2554

5. ผลงาน (งานวิจัย/งานสร้างสรรค์/การจดสิทธิบัตร)

5.1 งานวิจัยที่ตีพิมพ์ สามารถดูได้ที่ QR code

<https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=36953423500>



5.2 การจดทะเบียนทรัพย์สินทางปัญญา

(1) ยื่นขอสิทธิบัตร เจริญ รัตนพันธ์, ภูมินทร์ จินดาจิธาวัฒน์, “ผนังสองชั้นชนิดทนความร้อนที่มี

แก๊ส

ผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกอยู่ภายใน” วันยื่นจด 28 มกราคม 2559 เลขที่คำขอ 1601000523

(2) ยื่นขอสิทธิบัตร เจริญ รัตนพันธ์, ชวาลย์ ศรีวงษ์, ชัยวัฒน์ พรหมเพชร, วรวัฒน์ มีวาสนา, สันติ แม่นศิริ “ต้นแบบเครื่องผลิต รีดิคัลกราฟีนออกไซด์ ต้นทุนต่ำสำหรับอุตสาหกรรม”, วันยื่นจด 27 สิงหาคม 2562 เลขที่คำขอ 1901005282

5.3 ผลงานวิชาการอื่นๆ หรืองานเขียนตำรา หรือหนังสือ

(1) เทอร์โมอิเล็กทริกส์ “ศาสตร์แห่งการกักควาระหว่างไฟฟ้าและความร้อน”