



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของเฟสกระตุ้นเพียโซอิเล็กทริกในวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริก
ไร้สารตะกั่วแบบยืดหยุ่น

Effect of active – piezoelectric phase in flexible lead –
free piezoelectric composites

นราธิป วิทยากร
วรวิมล มรรคเจริญ
รังสรรค์ เมืองเหลือ
วรรณวิสัย วิทยากร

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจาก เงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ ผลของเฟสกระตุ้นเพียโซอิเล็กทริกในวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วแบบยืดหยุ่น
แหล่งเงินทุน เงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561
จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 750,000 บาท
ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2560 ถึง 30 กันยายน 2561
หัวหน้าโครงการ รองศาสตราจารย์ ดร. นราธิป วิทยากร
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาตัวเก็บเกี่ยวพลังงานเพียโซอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่น (Flexible piezoelectric harvester, FPEH) โดยเลือกอนุภาคแบเรียมไททาเนต (Barium titanate, BT) เป็นองค์ประกอบหลัก ผสมร่วมกับพอลิเมอร์พอลิไดเมทิลซิลอกเซน เพื่อปรับปรุงความยืดหยุ่นของอุปกรณ์ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการพัฒนาอุปกรณ์เก็บเกี่ยวพลังงานไตรโบอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่น (Flexible triboelectric harvester, FTEH) อีกด้วย เพื่อในโครงการถัดไปจะนำโครงสร้าง FPEH และ FTEH มารวมกันเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเก็บเกี่ยวพลังงานให้มากยิ่งขึ้น การพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์นั้น ได้แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก นั่นคือ 1) ปรับปรุงเฟสในวัสดุประกอบ โดยการเลือกปรับเปลี่ยนเฟส BT ที่มีลักษณะสัณฐานวิทยาที่ต่างกัน ได้แก่ อนุภาคนาโน คอร์เชลล์นาโน และแท่งนาโน และเพิ่มคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยแท่งนาโนคาร์บอน 2) ปรับปรุงเฟสในวัสดุประกอบ และแก้ปัญหาข้อจำกัดทางไฟฟ้า โดยการเลือกใช้เส้นใยนาโน BT แทนแท่งนาโน BT เพื่อเพิ่มคุณสมบัติการนำไฟฟ้า และใช้ข้อเล็กโทรดอินเทอร์ดิจิทเป็นขั้วทางไฟฟ้าของอุปกรณ์ FPEH และ 3) ศึกษาปัจจัยพื้นฐานในการเพิ่มประสิทธิภาพของ FTEH สำหรับส่วนแรกได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ส่วนเอกลักษณ์ทางโครงสร้างของตัวอย่างแต่ละแบบ ได้ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เทคนิครามาน และเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด ซึ่งเป็นการยืนยันคุณลักษณะเฉพาะของ BT และท่อนาโนคาร์บอน ที่ผ่านและยังไม่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวได้อย่างดี ส่วนผลทางไฟฟ้าได้ถูกตรวจสอบด้วยผลไดอิเล็กทริก ซึ่งพบว่าวัสดุประกอบที่ใช้แท่งนาโน BT เป็นวัสดุภาควัสดุกระจายตัว ได้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 16 และค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำกว่า 0.01 นอกจากนี้ยังได้วัดผลทางไฟฟ้าขาออกสำหรับค่าแรงดันไฟฟ้า ซึ่งพบว่ามีค่าสูงสุดประมาณ 2 โวลต์ สำหรับส่วนที่สอง ได้ทำการเตรียมเส้นใยนาโน BT ด้วยวิธีโซลเจล และกระบวนการผลิตเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต เพื่อใช้เป็นวัสดุภาควัสดุกระจายในวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ โดยโครงสร้างของอุปกรณ์ FPEH ประกอบด้วยวัสดุภาควัสดุกระจายตัวระหว่างเส้นใยนาโน และอนุภาคนาโน BT ในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน โดยใช้ขั้วไฟฟ้าคือขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดิจิท และถูกปกคลุมด้วยพอลิไดเมทิลซิลอกเซน โดยทำการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของเส้นใย และอนุภาคนาโน BT รวมถึงการกระจายตัวของวัสดุภาควัสดุกระจายบนพื้นผิวขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดิจิทด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ตรวจสอบวิเคราะห์เอกลักษณ์ของเส้นใย และอนุภาคนาโน BT ด้วย

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ และเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด จากนั้นตรวจสอบค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกรวมถึงความถี่ของอุปกรณ์ ผลการทดลองพบว่าเส้นใยนาโน และอนุภาคนาโนมีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบเตตระโกนอล เมื่อนำอุปกรณ์ไปทดสอบแรงกดเชิงกล พบว่าที่อัตราส่วนเส้นใยต่ออนุภาคที่ 50%:50% ให้แรงดันไฟฟ้าส่งออกสูงที่สุดประมาณ 9 V หลังจากทดสอบความถี่ พบว่าอุปกรณ์เสื่อมสภาพเมื่อให้แรงเชิงกลอย่างต่อเนื่อง สันนิษฐานว่าเกิดจากความเสียหายบริเวณรอยต่อที่เกิดการเสียดสีกันระหว่างชั้นของพอลิเมอร์และพื้นผิวของขั้วไฟฟ้า รวมทั้งเส้นใยและอนุภาคบางส่วนเกิดการหลุดและแตกหัก จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพของอุปกรณ์ด้อยลง และในที่สุดท้ายได้ศึกษาการพัฒนา FTEH โดยเสนอกระบวนการสร้างสลายความขรุขระอย่างง่ายที่สามารถกำหนดรูปร่างของความขรุขระได้ จำนวน 3 แบบด้วยกัน เมื่อนำมาสร้างเป็นอุปกรณ์ FTEH จากหลากหลายเงื่อนไข พบว่าค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออกสูงสุด (ประมาณ 50 โวลต์ และ 1 ไมโครแอมป์) ถูกพบในโครงสร้างที่มีการออกแบบสลายให้มีความขรุขระแบบเข้ากันได้ ซึ่งการเพิ่มขึ้นของผลทางไฟฟ้าขาออก สอดคล้องกับปริมาณประจุไฟฟ้าไทรโบอิเล็กทริกที่เพิ่มมากขึ้น จากความขรุขระที่มากยิ่งขึ้น โดยสรุปนั้น จากการทดลองทั้ง 3 ส่วนนี้ ได้เสนอการปรับปรุงผลการผลิตไฟฟ้าของอุปกรณ์ FPEH โดยการปรับปรุงพื้นผิวของเฟสวัสดุประกอบ นั่นคือ BT และท่อนาโนคาร์บอน เพื่อเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริก รวมถึงผลทางไฟฟ้า รวมถึงเสนอแนวทางในการเตรียมเส้นใยนาโน BT ที่มีคุณภาพ รวมถึงการสร้างอุปกรณ์ BT ที่มีโครงสร้างอย่างง่าย และเสนอวิธีการพัฒนาประสิทธิภาพของอุปกรณ์ FTEH อย่างง่าย โดยการออกแบบสร้าง ความขรุขระแบบเข้ากันได้ ที่ทำให้ผลทางไฟฟ้าขาออกเพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจน กระบวนการเหล่านี้เป็นแนวทางสำคัญในการพัฒนาอุปกรณ์กักเก็บพลังงานให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น และมีความคงทนต่อการใช้งานใช้งานจริงในเชิงปฏิบัติ

คำสำคัญ : อุปกรณ์เก็บเกี่ยวพลังงานแบบยืดหยุ่น การปรับปรุงพื้นผิวของเฟสวัสดุ แบเรียมไททาเนต ท่อนาโนคาร์บอน การผลิตเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต วิศวกรรมความขรุขระ

Abstract

In this research, the flexible piezoelectric harvester (FPEH) has been developed. Barium titanate (BT) nanopowder has been chosen to be the main part of the composite, with polydimethylsiloxane polymer for enhancing the composite flexibility. In addition, the flexible triboelectric harvester (FTEH) has been study. This is for merging FPEH and FTEH structures together in the further work. To develop the composite devices, the work has been devided into 3 parts, which are 1) development of composite phases by varying surface morphologies of nano BT, i.e., powder, core shell and rod, with carbon nanotube 2) development of composite phase by using BT nanofiber instead of BT nanorod and, also, fix of electrode issue by using the interdigal electrodes incorporated inside the composite and 3) study of primary factor to increase the FTEH efficiency. For the first part, the structural morphologies of BT, carbon nanotube (with and without surface treatment) and composite were observed via the scanning electron microscopy and the transmission electron microscopy techniques. The phase identity of each sample was study by the x-ray diffraction, the Raman and the Fourier-transform infrared spectroscopies. To investigate the electrical properties, the dielectric properties were studied. We found that the composite that used BT nanorod as the dispersive phase provided the dielectric constant of about 16 with the dielectric loss of about 0.01. The composite material obtained in this part also provided the output voltage around 2 V. For the second part, the BT nanofiber was prepared by the sol-gel and the electrospinning routes for using as the dispersive phase in the FPEH device. Inside the polydimethylsiloxane, it consists of the BT nanofiber and nanopowder at various compositions incorporated onto the interdigal electrodes. The morphologies of BT nanofiber and nanopowders, and the phases distribution inside the composite were observed by the scanning electron microscopy. The phase identity was investigated by the x-ray diffraction and the Fourier-transform infrared spectroscopies. Then, the output voltage and the mechanical fatigue were also detected. With the application of the mechanical pressing, we found that the FPEH device could generate 9 V of output voltage in the composite composition of 50%:50%. The device has found the fatigue when the mechanical pressing was applied for a long time. The degradation was observed due to the frictional damage produced at the interface between polydimethylsiloxane and interdigal electrodes surface. The BT nanofiber and nanopowder were damaged. This affects the electrical output performance

for the FPEH device. For the last part, the study to develop the FTEH device was achieved. We introduced 3 facile roughness texture methods to make the roughness on the triboelectric materials, which are Kapton and aluminum films. The highest electrical outputs (voltage and current) were found in the device designed for matching the roughness textures. Both output voltage and current (50 V and 1 μ A) increased by about 3 times when compared with the non-textured device. The increase of electrical outputs of TENG was due to the increase of roughness area, leading to more triboelectric charge generation. In summary, this work suggested the idea to develop higher performance of FPEH and FTEH devices with the facile fabrication. These proposed ideas are important to develop high efficiency and stable energy harvesting device for the practical uses in the future.

Keywords : Flexible energy harvesting device; material surface treatment; Barium titanate; Carbon nanotube; Electrospinning; Roughness engineering

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลงได้ด้วยการสนับสนุนอันดีจากกองทุนวิจัยจากคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ สถานที่ ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและเครื่องมือบางส่วน รงมถึงนักศึกษาทุกคน ผู้ช่วยวิจัย และ นักวิจัยหลังปริญญาเอกทุกคนที่มีส่วนร่วมในโครงการวิจัยนี้

(รศ. ดร. นราธิป วิทยากร)

หัวหน้าโครงการ

สารบัญ

| | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย | 2 |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | 4 |
| สารบัญ | 7 |
| สารบัญตาราง | 11 |
| สารบัญรูปภาพ | 12 |
| บทที่ 1 บทนำ | 21 |
| 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย | 21 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย | 22 |
| 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย | 22 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 24 |
| 2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง | 24 |
| 2.1.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก | 24 |
| 2.1.2 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก | 28 |
| 2.1.3 สมบัติไดอิเล็กทริก | 30 |
| 2.1.4 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ | 33 |
| 2.1.5 แบเรียมไททาเนต | 34 |
| 2.1.6 พอลิไดเมทิลซิลอกเซน | 36 |
| 2.1.7 ท่อนาโนคาร์บอน | 38 |
| 2.1.8 วัสดุประกอบ | 43 |
| 2.1.9 ปรากฏการณ์ไทรโบอิเล็กทริก และตัวเก็บเกี่ยวพลังงานไทรโบอิเล็กทริก | 46 |
| 2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง | 50 |
| บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย | 75 |
| 3.1 วิธีการดำเนินการวิจัย | 75 |
| 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง | 75 |
| 3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียม BT ที่ปรับปรุงพื้นผิวชนิดคอร์เชลล์ | 75 |
| 3.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแท่งนาโน BT | 75 |
| 3.2.3 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมวัสดุประกอบของ BT กับ PDMS (BT-PDMS) และการปรับปรุงสมบัติด้วย CNT (BT-PDMS-CNT) | 76 |
| 3.2.4 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเส้นใยนาโน BT | 76 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|--|-----------|
| 3.2.5 อุปกรณ์ที่ใช้สร้างตัวเก็บเกี่ยวพลังงานไทรโบอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่น | 76 |
| 3.2.6 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ | 77 |
| 3.3 กระบวนการเตรียมวัสดุประกอบ BT กับ PDMS ที่มีการปรับปรุงสมบัติด้วย CNT | 78 |
| 3.3.1 การปรับปรุงพื้นผิวของ BT ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ | 78 |
| 3.3.2 การปรับปรุงพื้นผิวของ CNT ด้วยสารละลายกรดไนตริก | 78 |
| 3.3.3 การเตรียม BT ที่ปรับปรุงพื้นผิวชนิดคอร์เชลล์ | 78 |
| 3.3.4 การเตรียมแท่งนาโน BT | 79 |
| 3.3.5 การเตรียมวัสดุประกอบของ BT ที่ปรับปรุงพื้นผิวกับ PDMS (BT-PDMS) และการปรับปรุงสมบัติด้วย CNT (BT-PDMS-CNT) | 80 |
| 3.4 กระบวนการเตรียมเส้นใยนาโน BT และวัสดุประกอบของอนุภาคและเส้นใยนาโน BT | 80 |
| 3.4.1 การเตรียมเส้นใยนาโน BT ด้วยวิธีโซลเจล | 80 |
| 3.4.2 การเตรียมวัสดุประกอบของอนุภาคและเส้นใยนาโน BT | 81 |
| 3.5 กระบวนการสร้างลดความขรุขระบนพื้นผิว และสร้างตัวเก็บเกี่ยวพลังงานไทรโบอิเล็กทริก | 81 |
| 3.5.1 การสร้างลดความขรุขระด้วยการกดแบบเย็น | 81 |
| 3.5.2 การสร้างลดความขรุขระด้วยการขัดถูกับกระดาษทราย | 83 |
| 3.5.3 การสร้างลดความขรุขระด้วยการกัดกร่อนโลหะด้วยกรด | 84 |
| 3.5.4 การสร้างตัวเก็บเกี่ยวพลังงานไทรโบอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่น | 84 |
| 3.6 เทคนิคการวิเคราะห์เอกลักษณ์ | 85 |
| 3.6.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ | 85 |
| 3.6.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี | 87 |
| 3.6.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด | 88 |
| 3.6.4 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก | 89 |
| 3.6.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่องวัดประจุบนพื้นผิวสำหรับ FPEH และ FTEH | 90 |
| บทที่ 4 ผลการทดลอง | 97 |
| 4.1 การศึกษาการเตรียมวัสดุกระจายตัวของวัสดุประกอบ BT/CNT/PDMS | 97 |
| 4.1.1 ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุกระจายตัว BT | 97 |
| 4.1.2 ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุกระจายตัว CNT | 108 |
| 4.2 การศึกษาการเตรียมวัสดุประกอบ BT/CNT/PDMS เพื่อสร้างอุปกรณ์ FPEH | 110 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|---|------|
| 4.2.1 ผลการศึกษาเอกลักษณ์เฉพาะของวัสดุประกอบ BT/CNT/PDMS | 111 |
| 4.2.2 ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุประกอบ BT/CNT/PDMS | 116 |
| 4.3 การศึกษาการเตรียมวัสดุประกอบกระจายตัวของวัสดุประกอบอนุภาคและเส้นใยนาโน BT | 122 |
| 4.3.1 ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุประกอบกระจายตัว เส้นใยนาโน BT ก่อนเผา หลังเผา และอนุภาคนาโน BT ด้วย SEM | 122 |
| 4.3.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเส้นใยนาโน BT ก่อนเผา หลังเผา และอนุภาคนาโน BT ด้วยเทคนิค XRD | 126 |
| 4.3.3 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเส้นใยนาโน BT ก่อนเผา หลังเผา และอนุภาคนาโน BT ด้วยเครื่อง FT-IR | 131 |
| 4.4 การศึกษาการเตรียมวัสดุประกอบของเส้นใยนาโน BT อนุภาคนาโน BT และ PDMS เพื่อสร้างอุปกรณ์ FPEH | 132 |
| 4.4.1 ผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกมีวัสดุประกอบกระจายคือเส้นใยนาโน BT อนุภาคนาโน BT และวัสดุหลักคือ PDMS | 132 |
| 4.4.2 ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ ที่มีวัสดุประกอบกระจายคือเส้นใยนาโน BT อนุภาคนาโน BT ด้วย SEM | 133 |
| 4.4.3 ผลการตรวจสอบแรงดันไฟฟ้าส่งออกของ FPEH ที่มีอัตราส่วนเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT แตกต่างกัน | 136 |
| 4.4.4 อิทธิพลของความล้าที่ส่งผลต่อแรงดันไฟฟ้าส่งออกของวัสดุประกอบเพียโซ-อิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ ที่อัตราส่วนเส้นใยนาโน BT ต่ออนุภาคนาโน BT ที่ใช้แรงดันไฟฟ้าส่งออกสูงที่สุด | 140 |
| 4.5 สมรรถนะทางไฟฟ้าของอุปกรณ์ FTEH | 142 |
| 4.5.1 ผลการผลิตไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างจากวัสดุซัลไฟด์ (T)แคปตอน และอะลูมิเนียม | 142 |
| 4.5.2 ผลการผลิตไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างจากวัสดุซัลไฟด์ (T)แคปตอน และ (T1)อะลูมิเนียม | 144 |
| 4.5.3 ผลการผลิตไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างจากวัสดุซัลไฟด์ (T)แคปตอน และ (T2)อะลูมิเนียม | 146 |
| 4.5.4 ผลการผลิตไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างจากวัสดุซัลไฟด์ (T)แคปตอน และ (T3)อะลูมิเนียม | 147 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|---|------------|
| 4.6 ทดสอบสมรรถนะของอุปกรณ์ FTEH ในเชิงปฏิบัติ | 148 |
| บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง | 150 |
| 5.1 สรุปผลการทดลองสำหรับการปรับปรุงเฟสในวัสดุประกอบ โดยการเลือกปรับเปลี่ยนเฟส BT ที่มีลักษณะสัณฐานวิทยาที่ต่างกัน ได้แก่ อนุภาคนาโน คออร์เซลลีนนาโน และแท่งนาโน โดยเพิ่มคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยแท่งนาโนคาร์บอน | 150 |
| 5.1.1 ผลการปรับปรุงพื้นผิว BT และ CNT | 150 |
| 5.1.2 การศึกษาเอกลักษณ์ที่ต่างกันของ BT 3 รูปแบบ | 150 |
| 5.1.3 การศึกษาเอกลักษณ์และผลทางไฟฟ้าของวัสดุประกอบ | 151 |
| 5.2 สรุปผลการทดลองสำหรับการปรับปรุงเฟสในวัสดุประกอบ และแก้ปัญหาข้อจำกัดทางไฟฟ้า โดยการเลือกใช้เส้นใยนาโน BT และแท่งนาโน BT เพื่อเพิ่มคุณสมบัติการนำไฟฟ้า และใช้ไอเล็กโตรดอินเทอร์ดิฟิเป็นขั้วทางไฟฟ้าของอุปกรณ์ | 152 |
| 5.2.1 การศึกษาการเตรียมวัสดุกระจายตัว อนุภาคนาโน BT และเส้นใยนาโน BT | 152 |
| 5.2.2 การศึกษาการเตรียมวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ และผลทางไฟฟ้าของ FPEH | 152 |
| 5.3 สรุปผลการทดลองสำหรับการศึกษาปัจจัยการเพิ่มประสิทธิภาพของ FTEH ที่สามารถเก็บเกี่ยวพลังงานได้จากการขัดถูกันของวัสดุ 2 ชนิด | 153 |
| 5.3.1 การศึกษาการสร้างลวดลายความขรุขระอย่างง่ายบนพื้นผิววัสดุ | 153 |
| 5.3.2 การศึกษาการสร้าง FTEH ผลทางไฟฟ้า และการใช้งานจริงในเชิงปฏิบัติของอุปกรณ์ | 153 |
| 5.4 ปัญหาและข้อเสนอแนะ | 154 |
| OUTPUT โครงการ | 156 |
| เอกสารอ้างอิง | 157 |

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า |
|---|------|
| 2.1 การประยุกต์ใช้งานของวัสดุซิลิคอนในทางการแพทย์ | 38 |
| 2.2 การเปรียบเทียบการส่งออกศักย์ไฟฟ้า กระแสไฟฟ้า และความหนาแน่นของกระแส กับชนิดของตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกที่โหมดการตัด | 54 |
| 3.1 อัตราส่วนระหว่างเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT | 81 |
| 4.1 ผลของตัวแปรที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกด้วยวิธีรีทเวล | 102 |
| 4.2 ผลการตรวจวัดค่าการส่งออกไปไฟฟ้าของวัสดุประกอบ BT/CNT/PDMS ที่มีรูปร่างของ BT ที่แตกต่างกัน | 120 |
| 4.3 ตัวแปรที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีรีทเวลโดยใช้ซอฟต์แวร์ JANA 2006 | 129 |
| 4.4 อัตราส่วนระหว่างเส้นใยนาโนแบบเรียบไททานต และอนุภาคนาโนแบบเรียบไททานต | 133 |
| 4.5 แสดงผลค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ ซึ่งมีอัตราส่วนเส้นใยนาโน BT ต่ออนุภาคนาโน BT เท่ากับ 100%:0% 90%:10% 70%:30% 50%:50% 30%:70% 10%:90% และ 0%:100% | 138 |
| 4.6 ค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกชนิดอื่น | 138 |
| 4.7 ค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกเฉลี่ยของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ที่มีภูมิภาคกระจายตัวคือ เส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT ที่อัตราส่วนที่ให้แรงดันไฟฟ้าส่งออกสูงสุดคือ 50%:50% โดยให้แรงเชิงกลอย่างต่อเนื่องทั้งหมด 10 รอบ 17000 ครั้ง | 140 |

สารบัญภาพ

| ภาพที่ | หน้า | |
|--------|---|----|
| 2.1 | การจำแนกกลุ่มของผลึกโดยการใช้พื้นฐานของสมมาตรผลึก | 25 |
| 2.2 | สมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางตรง โดยสัญลักษณ์ P แทนเวกเตอร์ของความเป็นขั้วไฟฟ้า ในเนื้อสาร | 26 |
| 2.3 | สมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางอ้อม (Reverse effect) | 26 |
| 2.4 | ทิศทางของโพลาริเซชันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้า และความเค้นแกว้สดุเพียโซอิเล็กทริก | 27 |
| 2.5 | ผลึกของโครงสร้าง BT (โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์) (ก) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรีมี โครงสร้างแบบคิวบิก (ข) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลที่มีการ เลื่อนตำแหน่งของไอออน Ba^{2+} และ Ti^{4+} ที่สัมพันธ์กับไอออนของ O^{2-} | 29 |
| 2.6 | ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพันธ์ กับอุณหภูมิของผลึก BT | 30 |
| 2.7 | โพลาริเซชันก่อนการให้สนามไฟฟ้า และเมื่อให้สนามไฟฟ้าเกิดโพลาริเซชัน | 31 |
| 2.8 | การวัดค่าไดอิเล็กทริกสุญญากาศระหว่างแผ่นตัวเก็บประจุคู่ขนาน (ก) สุญญากาศ (ข) สารได- อิเล็กทริกระหว่างแผ่นตัวเก็บประจุคู่ขนาน ตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริกมีค่าความต่างศักย์ (V) น้อยกว่าค่าความต่างศักย์สุญญากาศ (V_0) | 32 |
| 2.9 | (ก) โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (ข) โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ลักษณะทรงแปดหน้า (Octahedral) BO_6 มีการเชื่อมโยงเป็นสามมิติ | 33 |
| 2.10 | โครงสร้างของแบเรียมไททานเตด | 34 |
| 2.11 | พฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงของ BT (ก) แสดงการเปลี่ยนแปลงผลึกของ BT (ข) แลตทิซพารา- มิเตอร์ของ BT ในแต่ละอุณหภูมิ (ค) ค่าความยินยอมสัมพันธ์ที่วัดตามแนวแกน a และ c ของ สาร BT ตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ | 35 |
| 2.12 | สูตรโครงสร้างทางเคมีของ PDMS | 36 |
| 2.13 | (ก) ความต้านทานของตัวนำยืดหยุ่น AgNW/PDMS เป็นฟังก์ชันของความเครียดแรงดึง และ (ข) ความต้านทานเป็นฟังก์ชันของความเครียดแรงดึง (0-50%) สำหรับ AgNW/PDMS ตัวนำ ยืดหยุ่นในรอบที่ 5 และ 40 | 37 |
| 2.14 | (ก) โครงสร้างตาข่ายของแผ่นกราฟีน (ข) โครงสร้างออร์บิทัลของแผ่นกราฟีน | 39 |
| 2.15 | ลักษณะโครงสร้างของ CNT ในโครงแบบ ซิกแซก อาร์มแชร์ และโครอล | 40 |
| 2.16 | การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน SWCNT DWCNT และ MWCNT | 40 |
| 2.17 | การส่งออกกระแสไฟฟ้าของตัวกำเนิด (A) PVDF (B) PVDF ที่มี CNT | 41 |
| 2.18 | ปริมาณ CNT เทียบกับค่าการนำไฟฟ้า | 42 |
| 2.19 | ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ CNT | 42 |

สารบัญญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|---|------|
| 2.20 การจัดเรียงตัวของแต่ละเฟสของวัสดุ | 43 |
| 2.21 รูปแบบการเชื่อมต่อเฟสแบบต่าง ๆ ของวัสดุประกอบที่มี 2 เฟส | 44 |
| 2.22 วัสดุประกอบระหว่างพอลิเมอร์กับเซรามิก (ก) แบบ 0-3 (ข) แบบ 1-3 | 44 |
| 2.23 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุประกอบที่มีเฟสกระจายตัวเป็นอนุภาค BT (BT-NP) และ BT ที่มีโครงสร้างแบบคอร์เชลล์ (BT-HBP) และเฟสเนื้อหลักเป็น PVDF-TrFE-CFE | 45 |
| 2.24 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุประกอบที่มีเฟสกระจายตัวเป็น BT-NP และวัสดุประกอบที่มีเฟสกระจายตัวเป็น BT-NW โดยมีเฟสเนื้อหลักเป็น PVDF - HFP | 46 |
| 2.25 แผนภาพแสดงวัสดุไทโรโบอิเล็กทริกที่มีแนวโน้มให้อิเล็กตรอน (ประจุบวก) และรับอิเล็กตรอน (ประจุลบ) | 47 |
| 2.26 (ก) กลไกการผลิตกระแสไฟฟ้าของ FTEH และ (ข) แบบจำลองทางทฤษฎีของ FTEH รูปแบบสัมผัสไดอิเล็กทริก-ไดอิเล็กทริก | 48 |
| 2.27 การเกิดอันตรกิริยาของ BT ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย H ₂ O ₂ การเกิดคอมโพสิตกับ PVDF และการก่อตัวของพันธะไฮโดรเจนในนาโนคอมโพสิต BT/PVDF | 50 |
| 2.28 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เทียบกับอุณหภูมิระหว่างนาโนคอมโพสิตของ c-BT/PVDF และ BT/PVDF ความเข้มข้นของสารต่างกัน ที่ 100 Hz | 51 |
| 2.29 (ก) ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของนาโนคอมโพสิต c-BT/PVDF และ BT/PVDF ที่ความเข้มข้น 30 vol% BT ที่อุณหภูมิต่างกัน เทียบกับความถี่ | 51 |
| 2.30 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของนาโนคอมโพสิต c-BT/PVDF และ BT/PVDF ที่ความเข้มข้น 30 Vol% BT ที่ 1 kHz | 52 |
| 2.31 การพล็อต Weibull ของค่าความทนไดอิเล็กทริก สำหรับนาโนคอมโพสิต c-BT/PVDF และ BT/PVDF ที่ความเข้มข้นของ BT ต่างกัน | 52 |
| 2.32 (ก) แสดงองค์ประกอบของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริก (ข) แสดงภาพตัดขวางจาก FE-SEM ของนาโนคอมโพสิต BT (40 wt%) P(VDF-TrFE) หนา 6 mm (ค) แสดง XRD สเปกตรัมของผลึกที่ใช้ในคอมโพสิต P(VDF-TrFE) | 53 |
| 2.33 ค่า (ก) V _{oc} และ (ข) I _{sc} จากการตรวจวัดตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิต ที่ความเข้มข้น 0-40 %BT กับพอลิเมอร์เมทริกซ์ที่มีความเป็นผลึกสูง P(VDF-TrFE) (ค) พิกัด V _{oc} และ I _{sc} เทียบกับความเข้มข้น BT สำหรับตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิต กับ P(VDF - TrFE) (ง) แสดงการส่งออกความหนาแน่นของพลังงานของตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิต กับ P(VDF-TrFE) เทียบกับความเข้มข้นของ BT (จ) V _{oc} และ (ฉ) I _{sc} จากค่า | |

สารบัญญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|--|------|
| <p>การส่งออกของตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิตกับพอลิเมอร์เมทริกซ์ที่เป็นอสังฐาน P(VDF-TrFE) ที่ความเข้มข้น 40 wt% BT</p> | 55 |
| <p>2.34 (ก) V_{oc} ที่สร้างขึ้นโดยตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิต ที่ความเข้มข้น 40 wt% BT ระหว่างได้รับแรงกลโดยการกดที่ความดันคงที่ 0.5 N/mm^2 (ข) V_{oc} การตรวจวัดระหว่างการให้แรงเชิงกลที่คงที่โดยการกด ความถี่ 2.7 Hz ที่ความดันต่างกัน</p> | 56 |
| <p>2.35 การเก็บเกี่ยวพลังงานการตรวจวัด V^{oc} ตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิต ที่ความเข้มข้น 40 wt% BT โดยนำตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิตมาแปะติดกับ (ก) นิ้วมือ (ข) ข้อมือ (ค) ข้อพับ</p> | 57 |
| <p>2.36 (ก) V_{oc} ที่ส่งออกจาก 40 wt% ตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิตระหว่างการทดสอบความเสถียรโดยการตัดมากกว่า 5000 รอบ (ข) ขยายสัญญาณที่ส่งออกในรูปบริเวณที่ไฮไลต์</p> | 57 |
| <p>2.37 (ก) คุณสมบัติชาร์จแบตเตอรี่ จากการเคลื่อนไหวทางกล และ (ข) การเคลื่อนไหวโดยการตัดวงกลม 40 wt% ตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิตเชื่อมขนาน</p> | 58 |
| <p>2.38 (ก) กระบวนการผลิตตัวกำเนิดนาโนคอมโพสิต (ข) ภาพ SEM แบบตัดขวางของตัวกำเนิดนาโนคอมโพสิต (ค) ภาพ SEM แบบตัดขวางที่ขยายแสดงอนุภาคของนาโนคอมโพสิต (ง) ภาพ SEM ของอนุภาคนาโน BT ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) (จ) สเปกตรัมรามานที่ได้จากอนุภาคนาโน BT (ฉ) MWCNT มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 นาโนเมตรและความยาว 2 ไมครอน รูปประกอบแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมรามานของ MWCNT กับกลุ่ม D ขนาดใหญ่</p> | 58 |
| <p>2.39 (ก) ค่าตรวจวัดการส่งออกของศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าของอุปกรณ์ตัวกำเนิดนาโนคอมโพสิต ในการเชื่อมต่อไปข้างหน้า ในช่วงการตัด และไม่มีการตัด และ (ข) ในการเชื่อมต่อแบบย้อนกลับ (ค) แสดงระยะเวลาในการทดสอบความทนทานต่อการนำไฟฟ้าเพื่อยืนยันเสถียรภาพของอุปกรณ์ตัวกำเนิดนาโนคอมโพสิต</p> | 59 |
| <p>2.40 (ก) การจำลองรูปแบบของอุปกรณ์ตัวกำเนิดนาโนคอมโพสิต โครงสร้างทั้ง 6 จุด ของ BT ผังตัวบนพอลิเมอร์เมทริกซ์ PDMS (ข) จำลองความแตกต่างภายใน PDMS ระหว่างด้านบนและด้านล่างขั้วไฟฟ้าส่งผลต่อค่าเพียโซอิเล็กทริก</p> | 60 |
| <p>2.41 (ก) (i) โครงสร้างแบบตัดขวางของอุปกรณ์ตัวกำเนิดนาโนคอมโพสิตและการคำนวณการกระจายตัวศักย์เพียโซอิเล็กทริกสำหรับอธิบายบทบาทของ CNTs โดยทำหน้าที่กระจายตัว (ii) และตัวเร่งความเครียด ซึ่งได้รับการรองรับโดยถูกคำนวณจากความแตกต่างของศักย์-เพียโซอิเล็กทริก (iii และ vi) (ข) การส่งออกศักย์ไฟฟ้าที่สร้างขึ้นจากอุปกรณ์ที่มีเพียงอนุภาค</p> | |

สารบัญญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|---|------|
| <p>นาโน BT และอุปกรณ์ตัวกำเนิดนาโนคอมโพสิต อนุภาคนาโนที่มีการกระจายตัวที่ดีและเพิ่มประสิทธิภาพของความเครียดโดย CNTs ทำให้มีศักย์ไฟฟ้าส่งออกที่สูง รูปด้านล่างขวาแสดง ศักย์ไฟฟ้าส่งออกที่สูง รูปด้านล่างขวาแสดงศักย์ไฟฟ้าส่งออก สร้างโดยการเคลื่อนไหวทางกล โดยการตัด รูปประกอบด้านล่างซ้ายแสดงวงจรสมมูลของอุปกรณ์ ตัวกำเนิดนาโนคอมโพสิต</p> | 61 |
| <p>2.42 (ก) แผนผังของอุปกรณ์ที่ใช้อนุภาคอัลคาไลน์ในโอเบต และแท่งนาโนทองแดง (ข) ภาพถ่าย แสดงความยืดหยุ่นของอุปกรณ์บนกระดาษทรงกระบอก (ค) ภาพถ่าย SEM แสดงภาพตัด-ขวางของอุปกรณ์ (ง) แผนผังแสดงกลไกการกำเนิดพลังงานของอุปกรณ์ในสภาวะที่ถูกงอ แสดงกระแสที่ไหลถูกสร้างจากด้านบนและด้านล่างของอิเล็กโทรดในเชิงบวก (จ) ภาพจำลอง การกระจายการกำเนิดศักย์ไฟฟ้าเพียโซอิเล็กทริกภายในชั้น p-NC ของอนุภาคตัวอย่างที่ กระจายการกำเนิดศักย์ไฟฟ้าเพียโซอิเล็กทริกภายในชั้น p-NC ของอนุภาคตัวอย่างที่กระจายตัว ได้ดี</p> | 62 |
| <p>2.43 (ก) ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคอัลคาไลน์ในโอเบตที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยาสถานะ ของแข็ง (ข) สเปกตรัมรามานของอนุภาคอัลคาไลน์ในโอเบตที่แสดงโครงสร้างผลึก เพอรอฟสไกต์ของวัสดุภาคเตตระโกนอล (ค) ภาพ HRTEM ของอนุภาคอัลคาไลน์ในโอเบต (ง) ภาพแสดง SEM และกราฟ XRD ของแท่งนาโนทองแดง (จ) ภาพขยาย SEM ของวัสดุนาโน ประกอบด้วยอนุภาคอัลคาไลน์ในโอเบต และแท่งนาโนทองแดงก่อนผสม PDMS (ฉ) ภาพแสดง SEM ของภาคตัดขวางของวัสดุประกอบ</p> | 63 |
| <p>2.44 (ก) ผลศักย์ไฟฟ้าส่งออกจากอุปกรณ์ที่ถูกสร้างขึ้น (i) ใช้เพียง PDMS (ii) วัสดุประกอบแท่งนาโน ทองแดง Cu/PDMS (iii) วัสดุประกอบที่มีเฉพาะอนุภาคอัลคาไลน์ในโอเบต (iv) อุปกรณ์ NCG (ข) การเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าส่งออกและกระแสจากอุปกรณ์ NCG ภายใต้ปริมาณของ อนุภาคอัลคาไลน์ในโอเบตคงที่ (ค) การเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าส่งออกและกระแสจาก อุปกรณ์ NCG ภายใต้ปริมาณแท่งนาโนทองแดงคงที่</p> | 64 |
| <p>2.45 (ก) กราฟแสดงศักย์ไฟฟ้าเพียโซอิเล็กทริกกับปริมาณ BT ที่ขนาดอนุภาค BT เป็น 700 300 และ 100 นาโนเมตร (ข) กราฟแสดงช่วงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิคูรีของอนุภาค BT ขนาด 700 300 100 และ 50 นาโนเมตรวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC (ค) การวิเคราะห์ห้อนุภาค BT ขนาด 700 300 100 และ 50 นาโนเมตร ด้วยเทคนิค XRD</p> | 65 |
| <p>2.46 (ก) โครงสร้างของ BT ที่ผสมกับเส้นใย PVC บนพื้นฐานตัวกำเนิดนาโน SFBNG และการเก็บ เกี่ยวพลังงานของการเคลื่อนไหวร่างกายมนุษย์องค์ประกอบของ SFBNG (ข) รูปแสดงตัวกำเนิด SFBNG ในสภาวะที่ปกติและมีการตัด-ปล่อยของนิ้วมือ (ค) แสดงโครงสร้างหน้าตัดและกลไก การสร้างไฟฟ้าของ SFBNG เมื่อมีการตัดด้วยนิ้ว (ง) และ (จ) แสดงการสร้างแรงดันไฟฟ้าและ</p> | |

สารบัญญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|--|------|
| กระแสนเทียบกับเวลาต่อการตอบสนองของ SFBNG | 66 |
| 2.47 (ก) โครงสร้างของอุปกรณ์ (ข) หลักการทำงานพื้นฐาน และ (ค) ผลทางไฟฟ้าขาออกของ อุปกรณ์ TENG ที่ถูกพัฒนาครั้งแรกโดยกลุ่มของ Wang | 68 |
| 2.48 ผลทางไฟฟ้าขาออก เมื่อทดสอบโดย (ก) เชื่อมต่อขั้วไฟฟ้าเดียวกันเข้าด้วยกัน (ข) เชื่อมต่อ ขั้วไฟฟ้าต่างขั้วเข้าด้วยกัน (ค) บ่อนความถี่หลายค่าให้อุปกรณ์ (ง) บ่อนความถี่หลาย ระดับให้อุปกรณ์ และ (จ) และ (ฉ) เปลี่ยนคู่วัสดุโพรโบอิลิกทริก | 69 |
| 2.49 ความขรุขระบนพื้นผิว PDMS ที่มีลวดลายเป็น (ก) เส้น (ข) ลูกบาศก์ และ (ค) พีรามิด ส่วน (ง) โครงสร้างของอุปกรณ์ FTEH ผลทางไฟฟ้าขาออก (จ) แรงดัน และ (ฉ) กระแสไฟฟ้า ของ FTEH ที่ผลิตได้ | 70 |
| 2.50 (ก) โครงสร้าง FTEH ที่ใช้วัสดุหลักเป็นอิลิกโทรดโลหะที่มีการถักลวดลาย (ข) ผลทางไฟฟ้า ที่ได้จาก FTEH (ค) โครงสร้าง FTEH เมื่อมีการต่อเป็นหลายชั้น และ (ง) ผลทางไฟฟ้าที่ได้ จาก FTEH เมื่อมีการต่อเป็นหลายชั้น | 71 |
| 2.51 (ก) โครงสร้าง FPEH ที่มีการทำลายความขรุขระที่เข้ากันได้ (ข) ภาพ SEM ของลักษณะ ลวดลายความขรุขระ ผลทางไฟฟ้าขาออก (ค) แรงดัน และ (ง) กระแสไฟฟ้าของ FPEH | 73 |
| 2.52 (ก) โครงสร้าง FPEH ที่ถูกออกแบบขึ้น และผลทางไฟฟ้าขาออกสำหรับ (ข) แรงดัน และ (ค) กระแสไฟฟ้า | 74 |
| 3.1 แผนผังแสดงการอุณหภูมิ ระยะเวลา และอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ | 79 |
| 3.2 แผนผังแสดงอุณหภูมิ ระยะเวลา และอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ | 81 |
| 3.3 กระบวนการสร้างความขรุขระบนพื้นผิววัสดุโพรโบอิลิกทริกด้วยเทคนิค CC | 82 |
| 3.4 ภาพ SEM ของ (ก) แผ่นเปลือยแคปตอน และแผ่นเปลือยอะลูมิเนียม (ข) แผ่นแคปตอนเมื่อ สร้างความขรุขระด้วยเทคนิค CC โดยการโรยเกลือ NaCl จำนวน 0.1 และ 0.4 กรัม (ค) แผ่น อะลูมิเนียมเมื่อสร้างความขรุขระด้วยเทคนิคการขัดถูด้วยกระดาษทราย จำนวน 4 และ 10 ครั้ง (ง) แผ่นอะลูมิเนียมเมื่อสร้างความขรุขระด้วยเทคนิคการกัดกร่อนโลหะด้วยกรด FeCl ₃ ด้วยเวลา 20 และ 80 วินาที และ (จ) แผ่นอะลูมิเนียมเมื่อสร้างความขรุขระด้วยเทคนิค CC โดยการโรยเกลือ NaCl จำนวน 0.1 และ 0.4 กรัม | 83 |
| 3.5 โครงสร้าง FTEH ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ | 85 |
| 3.6 แบบจำลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ | 85 |
| 3.7 แสดงส่วนประกอบของเครื่อง FT-IR | 87 |
| 3.8 แสดงส่วนประกอบของ SEM | 89 |
| 3.9 แสดงส่วนประกอบสำคัญของเครื่องวัดประจุไฟฟ้า | 92 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|---|------|
| 3.10 แสดงส่วนประกอบสำคัญและลำดับการทำงานของเครื่องวัดประจุไฟฟ้า | 92 |
| 3.11 แสดงส่วนประกอบสำคัญของแหล่งกำเนิดแรงกด | 93 |
| 3.12 แสดงลำดับการทำงานของแหล่งกำเนิดแรงกด | 93 |
| 3.13 แสดงวิธีการต่อ PC กับ PLC | 94 |
| 3.14 วงจรแลตเตอร์สำหรับเป็นชุดคำสั่งควบคุมเครื่องวัดประจุบนพื้นผิว | 95 |
| 3.15 แสดงอุปกรณ์และการวางวัสดุทดสอบ | 96 |
| 3.16 (ก) ออซซิลโลสโคป และ (ข) มัลติมิเตอร์แบบดิจิตอลที่ใช้ในการทดลอง | 96 |
| 3.17 แสดงกราฟที่ได้โดยแกน x เป็นเวลาที่ผ่านไป แกน y คือกระแสไฟฟ้าหรือความต่างศักย์ที่วัดได้ | 96 |
| 4.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ (ก) อนุภาคนาโน BT เกรดการค้า (ข) อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (ค) แท่งนาโน BT (ง - ฉ) อนุภาคคอร์เชลล์ BT ที่อัตราส่วน BT ต่อแผ่นนาโนไททาเนต 50:1 1:1 และ 1:50 ตามลำดับ | 98 |
| 4.2 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคคอร์เชลล์ BT ที่มีอัตราส่วน BT ต่อแผ่นนาโนไททาเนตเป็น (ก) 50:1 (ข) 1:1 และ (ค) 1:50 โดยน้ำหนัก (ง) ลักษณะทางสัณฐานวิทยา TEM ของแท่งนาโน BT | 99 |
| 4.3 แบบจำลองแสดงขั้นตอนการเกิดอนุภาคคอร์เชลล์ BT | 100 |
| 4.4 รูปแบบ XRD ของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แท่งนาโน BT และอนุภาคคอร์เชลล์ BT | 101 |
| 4.4 แสดงอัตราส่วนระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c ต่อ a | 103 |
| 4.5 รูปแบบ XRD หลังผ่านการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีรีฟไฟน์ของ (ก) อนุภาคนาโน BT (ข) อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (ค) แท่งนาโน BT และ (ง) อนุภาคคอร์เชลล์ BT | 103 |
| 4.6 รูปแบบรามานสเปกตรัมของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แท่งนาโน BT และอนุภาคคอร์เชลล์ BT | 106 |
| 4.7 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แท่งนาโน BT และอนุภาคคอร์เชลล์ BT | 107 |
| 4.8 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ (ก) CNT (ข) CNT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว | 108 |
| 4.9 รามานสเปกตรัมของ CNT และ CNT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว | 109 |
| 4.10 อินฟราเรดสเปกตรัมของ CNT และ CNT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว | 110 |
| 4.11 ลักษณะทางกายภาพของวัสดุประกอบที่ (ก) สภาวะปกติ และเมื่อให้แรงเชิงกลด้วยการ (ข) ดึง (ค) บีด และ (ง) โคนึง | 111 |

สารบัญญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|--|------|
| 4.12 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุประกอบของ (ก-ข) วัสดุประกอบ BT-CNT-PDMS และ (ค-ง) วัสดุประกอบ (BT _{treated} -CNT _{treated} -PDMS) (จ) วัสดุประกอบ (BT _{nanorod} -CNT _{treated} -PDMS) (ฉ) วัสดุประกอบ (BT _{coreshell} -CNT _{treated} -PDMS) | 112 |
| 4.13 ภาพถ่ายแสดงธาตุองค์ประกอบ EDX ของวัสดุประกอบ BT _{coreshell} -CNT _{treated} -PDMS | 114 |
| 4.14 แบบจำลองการเกิดพันธะระหว่างวัฏภาค BT กับ CNT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว | 115 |
| 4.15 แบบจำลองการเกิดพันธะระหว่างวัฏภาคในวัสดุประกอบ BT _{coreshell} -CNT _{treated} -PDMS | 115 |
| 4.16 รูปแสดงการโซโนเคมีกับ PDADMAC ของอนุภาค BT ที่มีการปรับปรุงพื้นผิว และอนุภาค BT ที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิว | 116 |
| 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับค่าความถี่ของวัสดุประกอบ BT – CNT – PDMS วัสดุประกอบ BT _{treated} -CNT _{treated} -PDMS วัสดุประกอบ BT _{nanorod} -CNT _{treated} -PDMS และวัสดุประกอบ BT _{coreshell} -CNT _{treated} -PDMS | 117 |
| 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับค่าความถี่ของวัสดุประกอบ BT – CNT – PDMS วัสดุประกอบ BT _{treated} -CNT _{treated} -PDMS วัสดุประกอบ BT _{nanorod} -CNT _{treated} -PDMS และวัสดุประกอบ BT _{coreshell} -CNT _{treated} -PDMS | 117 |
| 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับค่าอุณหภูมิของวัสดุประกอบ BT – CNT – PDMS วัสดุประกอบ BT _{treated} -CNT _{treated} -PDMS วัสดุประกอบ BT _{nanorod} -CNT _{treated} -PDMS และวัสดุประกอบ BT _{coreshell} -CNT _{treated} -PDMS | 119 |
| 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของวัสดุประกอบ BT – CNT – PDMS วัสดุประกอบ BT _{treated} -CNT _{treated} -PDMS วัสดุประกอบ BT _{nanorod} -CNT _{treated} -PDMS และวัสดุประกอบ BT _{coreshell} -CNT _{treated} -PDMS | 119 |
| 4.21 ค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกของวัสดุประกอบ (ก) BT – CNT – PDMS ที่มีรูปร่างของ BT เป็น (ข) อนุภาคนาโน (ค) แท่งนาโน (ง) คออร์เชลล์ | 121 |
| 4.22 ลักษณะของสารที่เตรียมได้ด้วยวิธีโซลเจล (ก) สารละลายผสมระหว่างแบเรียมอะซิเตท และไททาเนียมบิวทอกไซด์ (ข) สารละลายผสมระหว่างแบเรียมอะซิเตท ไททาเนียมบิวทอกไซด์ และพอลิเอทิลีนออกไซด์ | 122 |
| 4.23 แบบจำลองการเกิดพันธะเคมีด้วยวิธีโซลเจล | 123 |
| 4.24 ชุดการผลิตเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต (ก) เครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า (ข) ตำแหน่งของการติดตั้งเครื่องมือในการผลิตเส้นใย | 124 |
| 4.25 ลักษณะของ (ก) และ (ข) เส้นใยนาโน BT ก่อนเผา (ค) และ (ง) เส้นใยนาโน BT หลังเผา | 124 |

สารบัญญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|---|------|
| 4.26 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ (ก) และ (ข) เส้นใยนาโน BT ก่อนเผา (ค) และ (ง) เส้นใยนาโน BT หลังเผา และ (จ) ลักษณะอนุภาคนาโน BT เกรดการค้า | 125 |
| 4.27 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยนาโน BT ก่อนเผา หลังเผา และอนุภาคนาโน BT | 127 |
| 4.28 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หลังผ่านการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีรีตเวลดต์โดยการใช้ซอฟต์แวร์ JANA 2006 (ก) เส้นใยนาโน BT (ข) อนุภาคนาโน BT | 128 |
| 4.29 อัตราส่วนระหว่างค่าความเป็นเตตระโกนอลของวัฏภาคกระจายตัวของอนุภาคนาโน BT และเส้นใยนาโน BT | 130 |
| 4.30 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเส้นใยนาโน BT อนุภาคนาโน BT เกรดการค้า และเส้นใยนาโน BT หลังเผา ด้วยเทคนิค FT-IR | 132 |
| 4.31 (ก) แบบจำลองภายในของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ (ข) ลักษณะทางกายภาพของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ (ค) และ (ง) ขนาดความยาว และความกว้างของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ (จ) และ (ฉ) การโค้งงอของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ | 134 |
| 4.32 ภาพ SEM ของ (ก) การกระจายตัวของวัสดุประกอบที่มีเพียงเส้นใยนาโน BT ชนิดเดียว (ข) การกระจายตัวของวัสดุประกอบที่มีเพียงอนุภาคนาโน BT ชนิดเดียว (ค) - (ข) การกระจายตัวของวัสดุประกอบระหว่างเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT ในอัตราส่วน 90%:10% 70%:30% 50%:50% 30%:70% และ 10%:90% ตามลำดับ | 135 |
| 4.33 แรงดันไฟฟ้าส่งออกของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ โดยมีอัตราส่วนของเส้นใยนาโน BT ต่ออนุภาคนาโน BT คือ (ก) 100%:0% (ข) 90%:10% (ค) 70%:30% (ง) 50%:50% (จ) 30%:70% (ฉ) 10%:90% และ (ช) 0%:100% | 137 |
| 4.34 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT (%) กับค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกเฉลี่ย (Average voltage) (V) | 139 |
| 4.35 แรงดันไฟฟ้าส่งออกของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ที่มีวัฏภาคกระจายตัว คือ อนุภาคนาโน BT และเส้นใยนาโน BT ที่อัตราส่วนที่ให้แรงดันไฟฟ้าส่งออกสูงที่สุดคือ 50%:50% โดยให้แรงเชิงกลอย่างต่อเนื่องทั้งหมด 10 รอบ 17000 ครั้ง | 141 |
| 4.36 ภาพ SEM แสดงเฟสกระจายที่ติดอยู่บน PDMS หลังจากผ่านการให้แรงเชิงกลโดยการกระแทก (ก) ผ่านการให้แรง 0 ครั้ง (ข) ผ่านการให้แรง 5000 ครั้ง (ค) ผ่านการให้แรง 10000 ครั้ง | 142 |
| 4.37 (ก) โครงสร้างของอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างจากการขัดถูระหว่าง (T)แคปตอน และแผ่นอะลูมิเนียมเปลือย โดย (T)แคปตอน ที่สร้างจากเทคนิค CC มีการปรับเปลี่ยนปริมาณเกลือ NaCl (ข) | |

สารบัญญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|--|------|
| <p>ที่แตกต่างกัน บนพื้นผิวแคปตอน และ (ง) ผลสรุปค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ที่สร้างได้</p> | 144 |
| <p>4.38 (ก) โครงสร้างของอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างจากการขัดถูระหว่าง (T)แคปตอน และ (T1)อะลูมิเนียม โดย (T1)อะลูมิเนียม ที่สร้างจากการขัดถูด้วยกระดาษทราย โดยปรับเปลี่ยนจำนวนครั้งการขัดถู (ข) ค่าแรงดัน (ค) ค่ากระแสไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ ที่มีการปรับเปลี่ยนจำนวนครั้งการขัดถูที่แตกต่างกัน บนพื้นผิวอะลูมิเนียม และ (ง) ผลสรุปค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ที่สร้างได้</p> | 145 |
| <p>4.39 (ก) โครงสร้างของอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างจากการขัดถูระหว่าง (T)แคปตอน และ (T2)อะลูมิเนียม โดย (T2)อะลูมิเนียม ที่สร้างจากการกัดกร่อนด้วยกรด $FeCl_3$ โดยปรับเปลี่ยนเวลาการกัดกร่อน (ข) ค่าแรงดัน (ค) ค่ากระแสไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ ที่มีการปรับเปลี่ยนเวลาการกัดกร่อนที่แตกต่างกัน บนพื้นผิวอะลูมิเนียม และ (ง) ผลสรุปค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ที่สร้างได้</p> | 146 |
| <p>4.40 (ก) โครงสร้างของอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างจากการขัดถูระหว่าง (T)แคปตอน และ (T3)อะลูมิเนียม โดย (T3)อะลูมิเนียม ที่สร้างจากเทคนิค CC มีการปรับเปลี่ยนปริมาณเกลือ NaCl (ข) ค่าแรงดัน (ค) ค่ากระแสไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ ที่มีการปรับเปลี่ยนปริมาณเกลือ NaCl ที่แตกต่างกัน บนพื้นผิวอะลูมิเนียม และ (ง) ผลสรุปค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ที่สร้างได้</p> | 148 |
| <p>4.41 (ก) ปริมาณประจุไฟฟ้าเฉลี่ยที่คำนวณได้ในแต่ละอุปกรณ์ (ข) ค่ากำลังไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ 4 ที่สอดคล้องกับค่าความต้านทานที่แตกต่างกัน ส่วนภาพย่อยแสดงวงจรเรียงกระแสแบบบริดจ์ที่ใช้แปลงค่าสัญญาณไฟฟ้ากระแสสลับ เป็นไฟฟ้ากระแสตรง (ค) ผลของการอัดประจุของ FTEH สำหรับตัวเก็บประจุที่มีค่าแตกต่างกัน และ (ง) ผลของการขับตัวไดโอดเปล่งแสงจำนวน 5 ตัว</p> | 149 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ปัจจุบันมนุษย์มีปัญหาด้านพลังงานเนื่องจากพลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิลที่นำมาใช้ใกล้หมดไปจากโลกซึ่งพลังงานที่ได้เป็นพลังงานที่ไม่สะอาดและยังส่งผลให้เกิดภาวะโลกร้อน อีกทั้งยังส่งผลกระทบต่อธรรมชาติ ดังนั้นการหาพลังงานทดแทนเพื่อนำมาใช้เป็นสิ่งสำคัญในอนาคต ด้วยเหตุนี้พลังงานเชิงกลจึงเป็นแหล่งพลังงานที่น่าสนใจ พลังงานงานเชิงกลที่อยู่รอบตัวเราที่เกิดขึ้นตลอดเวลา เช่น พลังงานจากเชิงกลจากธรรมชาติ เช่น คลื่น ลม และน้ำตก ตลอดจนพลังงานจากการดำเนินชีวิตประจำวันของมนุษย์ เช่น การเคลื่อนไหวร่างกายของมนุษย์ ซึ่งพลังงานเหล่านี้เป็นพลังงานที่สะอาด สามารถที่จะนำไปใช้เป็นแหล่งพลังงานของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้ โดยอุปกรณ์ที่สามารถสร้างพลังงานได้ด้วยตัวเองจากการได้รับแรงกลต่าง ๆ และสามารถเก็บเกี่ยวพลังงานได้ จึงเป็นเทคโนโลยีหนึ่งที่น่าสนใจ ซึ่งอุปกรณ์นี้เรียกว่า วัสดุเพียโซอิเล็กทริก ซึ่งวัสดุนี้เมื่อได้รับพลังงานกลจะสามารถแปลงมาเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ จากการเสียรูปของวัสดุในโครงสร้างผลึก และในทางตรงกันข้าม เมื่อวัสดุเพียโซอิเล็กทริกได้รับสนามไฟฟ้าก็สามารถเกิดการสั่นของโครงสร้างผลึกทำให้วัสดุยืดหดตัวในระดับนาโนเมตรได้ โดยในปัจจุบันนักวัสดุศาสตร์ได้มีการศึกษาค้นคว้าวิจัยและพัฒนาเกี่ยวกับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกอย่างกว้างขวาง โดยมีการประยุกต์ใช้คุณสมบัติเด่นของเพียโซอิเล็กทริกมาทำเป็น อุปกรณ์ต่าง ๆ เช่น ตัวตรวจจับ (Sensor) ตัวขับเคลื่อน (Actuator) และทรานสดิวเซอร์ (Transducer) ซึ่งวัสดุเหล่านี้จะมีสารเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectrics) เป็นองค์ประกอบหลัก เช่น สารในกลุ่มของเลดเซอร์โคเนต (Lead Zirconate Titanate, $Pb(Zr,Ti)O_3$, PZ) และแบเรียมไททาเนต (Barium Titanate, $BaTiO_3$, BT) เนื่องจากสารกลุ่มนี้มีสมบัติทางไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ที่โดดเด่น โดยมักจะสังเคราะห์เป็นลักษณะเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก [1]

แต่เนื่องจากเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกมีลักษณะเปราะ แตกหักง่าย ความยืดหยุ่นต่ำ จึงเป็นข้อจำกัดด้านการเก็บเกี่ยวพลังงาน และการนำมาประยุกต์ใช้ในเชิงอุปกรณ์ในระยะยาว การพัฒนาเพื่อเพิ่มความยืดหยุ่นร่วมกับพอลิเมอร์เป็นสิ่งที่นักวิจัยสนใจอย่างมากในปัจจุบัน อย่างไรก็ตามอุปกรณ์เก็บเกี่ยวพลังงานที่สร้างได้มักจะมีประสิทธิภาพต่อยลง เนื่องจากผลของวัสดุประกอบ (Composite material) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาและพัฒนาการเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์เก็บเกี่ยวพลังงานเพียโซอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่น (Flexible piezoelectric harvester, FPEH) โดยเลือกวัสดุเพียโซอิเล็กทริก BT เป็นองค์ประกอบหลัก ผสมร่วมกับพอลิเมอร์พอลิไดเมทิลซิลอกเซน (Polydimethylsiloxane, PDMS) เพื่อปรับปรุงความยืดหยุ่น ให้สามารถบิดงอและสามารถรับแรงเชิงกลได้หลากหลาย การพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์นั้น ได้แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก นั่นคือ 1) ปรับปรุงเฟสในวัสดุประกอบ โดยการ

เลือกปรับเปลี่ยนเฟส BT ที่มีลักษณะสัณฐานวิทยาที่ต่างกัน ได้แก่ อนุภาคนาโน (Nanoparticle) คอร์เชลล์นาโน (Nanocore - shell) และแท่งนาโน (Nanorod) และเพิ่มคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยแท่งนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube, CNT) 2) ปรับปรุงเฟสในวัสดุประกอบ และแก้ปัญหาข้อจำกัดทางไฟฟ้า โดยการเลือกใช้เส้นใยนาโน BT แทนแท่งนาโน BT เพื่อเพิ่มคุณสมบัติการนำไฟฟ้า และใช้อิเล็กโทรดอินเตอร์ดิจิท (Interdigital electrodes, IDEs) เป็นขั้วทางไฟฟ้าของอุปกรณ์ และ 3) ศึกษาปัจจัยการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเก็บเกี่ยวพลังงานไทรโบอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่น (Flexible triboelectric harvester, FTEH) ที่สามารถเก็บเกี่ยวพลังงานได้จากการขัดถูกันของวัสดุ 2 ชนิด โดยในโครงการต่อไป จะนำโครงสร้าง FPEH และ FTEH มารวมกัน เพื่อสร้างตัวเก็บเกี่ยวพลังงานให้มีประสิทธิภาพสูงมากยิ่งขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. ศึกษาการเตรียมวัสดุประกอบเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก/พอลิเมอร์ที่มีการปรับปรุงสมบัติด้วย CNT เพื่อการประยุกต์ใช้งานเป็น FPEH
2. ศึกษาความเข้ากันได้ด้วยการปรับปรุงพื้นผิวเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก/พอลิเมอร์ที่มีการปรับปรุงสมบัติด้วย CNT
3. ศึกษาการเตรียมลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่เป็นอนุภาคนาโน คอร์เชลล์ และแท่งนาโน
4. ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า และลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุประกอบเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก/พอลิเมอร์ที่มีการปรับปรุงสมบัติด้วย CNT
5. ศึกษากระบวนการเตรียมวัสดุประกอบเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก/พอลิเมอร์สำหรับ ที่มีการปรับปรุงสมบัติด้วยเส้นใยนาโนเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก เพื่อการประยุกต์ใช้งานเป็น FPEH
6. ศึกษาลักษณะรูปร่างของตัวกระจายที่แตกต่างกันในวัสดุประกอบต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุประกอบที่เตรียมได้
7. ศึกษาอัตราส่วนการกระจายตัวที่เหมาะสมระหว่างรูปร่างเฟสกระจายที่แตกต่างกันต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุประกอบที่เตรียมได้
8. ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและความล้าของวัสดุประกอบเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก/พอลิเมอร์ที่เตรียมได้
9. ศึกษาการเตรียมอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างจากวัสดุขัดถู 2 ชนิด นั่นคือ แคปตอน และอลูมิเนียม
10. ศึกษาผลของการปรับปรุงพื้นผิวต่อสมบัติทางไฟฟ้า FTEH โดยการสร้างความขรุขระหลากหลายรูปแบบบนพื้นผิววัสดุขัดถู

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. เตรียมอนุภาคนาโน BT ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide, H_2O_2)
2. เตรียมแท่งนาโน BT ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลว (Molten salt)

3. เตรียมอนุภาคนาโน BT และนาโนคอร์เซลล์ ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวกับไททาเนตนาโนซีท (Titanate nanosheet) โดยอัตราส่วนโดยน้ำหนัก BT ต่อไททาเนตนาโนซีท 50:1 1:1 และ 1:50 ด้วยกระบวนการโซโนเคมี
4. เตรียมวัสดุประกอบระหว่างอนุภาค BT ที่มีลักษณะเป็นอนุภาคนาโน คอร์เซลล์ และแท่งนาโน กับ PDMS โดยปรับปรุงคุณสมบัติด้วย CNT
5. ศึกษาอิทธิพลของลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ BT ที่เป็นอนุภาคนาโน คอร์เซลล์ และแท่งนาโน ที่ส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุประกอบ
6. สังเคราะห์เส้นใยนาโน BT ด้วยกระบวนการโซลเจล (Sol - gel)
7. สร้างวัสดุประกอบจากอนุภาคนาโน BT และเส้นใยนาโน BT บน IDEs ซึ่งประพติดัวเป็นขั้วทางไฟฟ้า และนำไปผสมกับ PDMS เพื่อเพิ่มความยืดหยุ่นของอุปกรณ์
8. เตรียมวัสดุประกอบที่มีอัตราส่วนเส้นใยนาโน BT เป็น 0% 30% 50% 70% และ 100%
9. ตรวจสอบโครงสร้าง สัณฐานวิทยา และการกระจายตัวของวัสดุประกอบที่เตรียมได้
10. ตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าและความต้านทานของอุปกรณ์ที่เตรียมได้
11. สร้างอุปกรณ์ FTEH จากการขัดถูกันระหว่างแคปตอน และอะลูมิเนียม
12. สร้างลดความขรุขระบนพื้นผิววัสดุขัดถู ด้วยกระบวนการกัดกร่อนโลหะ (Metal etching) การขัดถูกับกระดาษทรายละเอียด (Sandpaper polishing) และการกดแบบเย็น (Cold compressing)
13. ตรวจสอบผลทางไฟฟ้าของอุปกรณ์ โดยการเปรียบเทียบกันระหว่างอุปกรณ์ที่มีและไม่มีโครงสร้างลดความขรุขระบนพื้นผิว

บทที่ 2

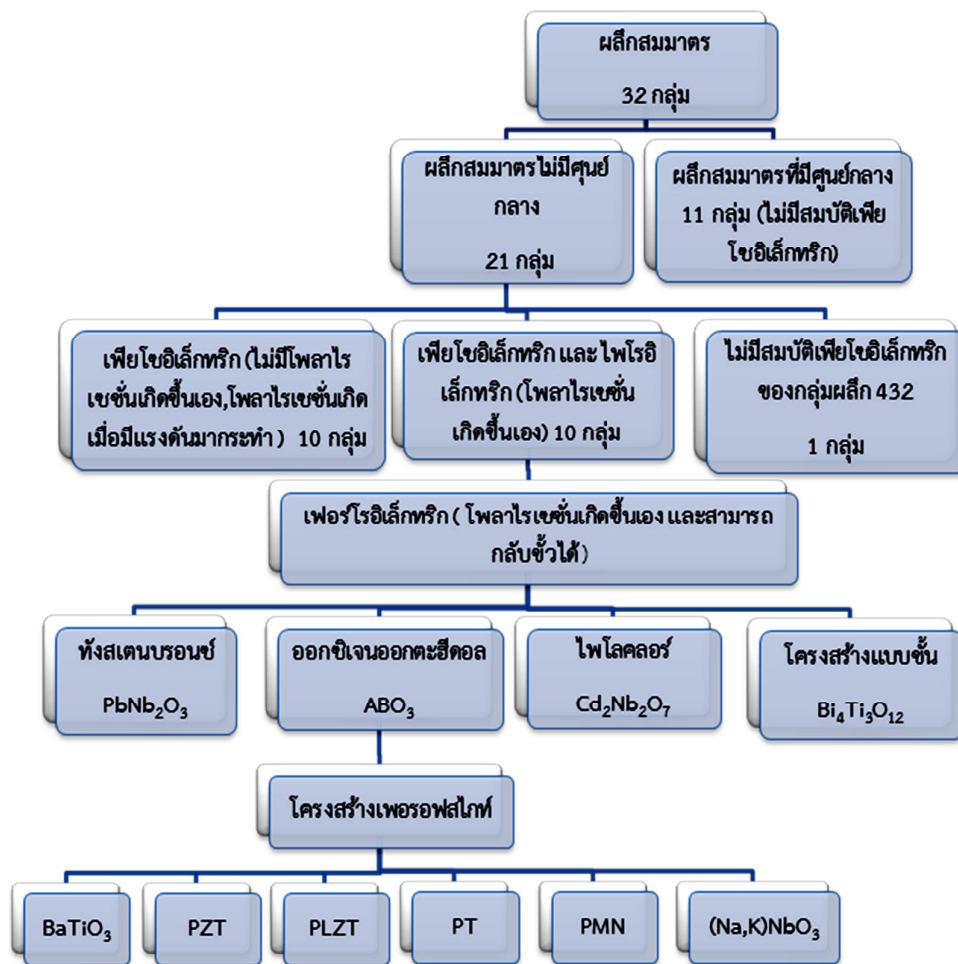
ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1.1 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric Material)

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกถูกค้นพบเมื่อปี ค.ศ.1880 โดย Pierre และ Jacques Curie โดยศึกษาอิทธิพลของแรงกดต่อประจุไฟฟ้าของผลึกในสารประกอบเชิงเดี่ยว เช่น ควอตซ์ (Quartz) ซิงค์เบลนด์ (Zinc blende) และทัวร์มาไลน์ (Tourmaline) และพบว่าวัสดุบางชนิดบางอย่างเกิดขึ้น คือประจุไฟฟ้าบนพื้นผิวจะแปรผันโดยตรงกับแรงที่ได้รับ ซึ่งต่อมาสมบัตินี้จึงถูกเรียกว่า สมบัติเพียโซอิเล็กทริก โดยชื่อ “เพียโซ” (Piezo) รากศัพท์มาจากภาษากรีก หมายถึง การกด ดังนั้น ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกคือ ปรากฏการณ์ที่เมื่อวัสดุได้รับแรงกดที่ให้กับผลึก ทำให้เกิดความเครียด (Strain) ภายในผลึก และภายในผลึกเกิดการจัดเรียงตัวของทิศทางของขั้ว (Dipole moment) ไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่า การโพลาไรเซชัน (Polarization) ทำให้เกิดการสร้างเป็นกระแสไฟฟ้าออกมา โดยปริมาณการโพลาไรเซชันจะแปรผันตรงกับความเครียดที่ได้รับ [1]

สมบัติความเป็นเพียโซอิเล็กทริกจะพิจารณาจากโครงสร้างภายในของวัสดุ ซึ่งได้แก่โครงสร้างอะตอมของผลึกและหลักการแพร่กระจายของอะตอมในโครงสร้างผลึก เมื่อพิจารณาผลึกเดี่ยวซึ่งเป็นผลึกที่มีองค์ประกอบทางเคมีที่แน่นอนและการจัดกลุ่มของอะตอมถูกจำกัดด้วยตำแหน่งที่มีพลังงานสูงสุด ซึ่งผลึกจะเรียงตัวกันซ้ำ ๆ ต่อกันเกิดเป็นระบบผลึก (Lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่ซ้ำ ๆ กันของระบบผลึกเรียกว่า หน่วยเซลล์ (Unit cell) ซึ่งสมมาตรเชิงโครงสร้างของผลึกจะขึ้นกับลักษณะโครงสร้างของระบบผลึกนั้น ๆ โดยสมมาตรของหน่วยเซลล์จะเป็นตัวกำหนดความเป็นไปได้ของการมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกในผลึก นักฟิสิกส์ศาสตร์ใช้ข้อบังคับของความสมมาตรเพื่อกำหนดรูปแบบสมมาตรของระบบผลึก เช่น จุดกลางของเซลล์หน่วย คือ ศูนย์กลางของสมมาตร แกนของการหมุน ระนาบสะท้อน ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้สามารถแบ่งโครงสร้างผลึกออกได้เป็น 7 กลุ่ม ซึ่งได้แก่ ไตรคลินิก (Triclinic) โมโนคลินิก (Monoclinic) ออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) เตตระโกนอล (Tetragonal) รอมโบฮีดรัล (Rhombohedral) เฮกซะโกนอล (Hexagonal) และคิวบิก (Cubic) และแบ่งผลึกตามสมมาตรออกเป็น 32 กลุ่ม ดังรูป 2.1 โดยเป็นผลึกสมมาตรที่มีศูนย์กลางและไม่มีความเป็นขั้ว (Centrosymmetry) จำนวน 11 กลุ่ม ซึ่งไม่มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริก และผลึกสมมาตรไม่มีศูนย์กลาง (Noncentrosymmetry) จำนวน 21 กลุ่ม โดยผลึกกลุ่มนี้จะมีความเป็นขั้วเกิดขึ้น และมีแกนที่บ่งชี้ทิศทางของผลึกอย่างน้อยหนึ่งแกนหรือมากกว่านั้น เมื่อนำปลายสุดของแกนมาประกบกันจะไม่สามารถซ้อนทับกันได้ โดยมี 20 กลุ่มที่สามารถแสดง ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกตามแกนบ่งชี้ทิศทางของผลึกนั้น ๆ และอีก 1 กลุ่ม ไม่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกเนื่องจากเมื่อวัสดุอยู่ในความเครียดทำให้วัสดุกลายเป็นผลึกสมมาตรที่มีศูนย์กลางมีโพลาไรเซชันรวมหักล้างกันหมดทำให้ไม่สามารถแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริก [1]

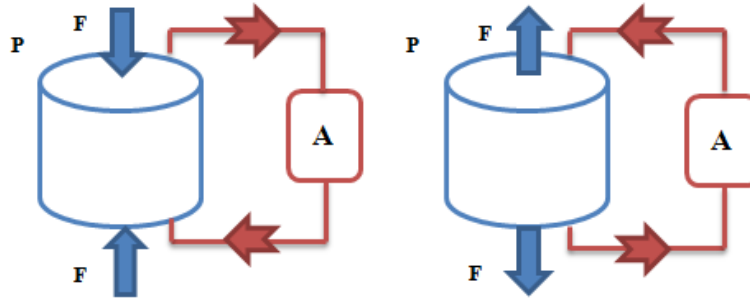


รูปที่ 2.1 การจำแนกกลุ่มของผลึกโดยการใช้พื้นฐานของสมมาตรผลึก [1]

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกจะพบได้ทั้งวัสดุที่อยู่ในธรรมชาติและวัสดุที่เกิดจากการสังเคราะห์ เช่น PZT และ BT ซึ่งวัสดุ 2 ชนิดนี้เป็นวัสดุที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นมา ซึ่งมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกค่อนข้างมาก ให้ศักย์ไฟฟ้ามาก และในธรรมชาติ เช่น แร่ซิลิกาควอตซ์ แร่ทัวร์มาไลน์ ซึ่งสมบัติของเพียโซอิเล็กทริกสามารถแบ่งได้ 2 แบบ คือสมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางตรง (Direct piezoelectric effect) และสมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางอ้อม (Reverse piezoelectric effect)

2.1.1.1 สมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางตรง

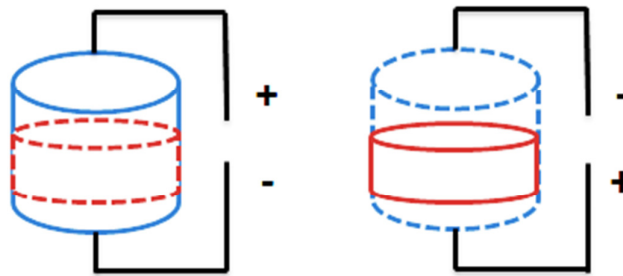
เมื่อวัสดุเพียโซอิเล็กทริกได้รับความเค้น (Stress) หรือแรงเชิงกลมากระทำต่อวัสดุ เช่น การกด จะทำให้วัสดุเกิดการเปลี่ยนแปลงขั้วทางไฟฟ้าหรือเกิดโพลาไรเซชันขึ้นโดยแปรผันตรงกับความเค้นที่ได้รับทำให้วัสดุเมื่อได้รับแรงเชิงกลสามารถสร้างประจุไฟฟ้าออกมาที่ผิวหน้าได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 สมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางตรง สัญลักษณ์ P แทนเวกเตอร์ของความเป็นขั้วไฟฟ้าในเนื้อสาร

2.1.1.2 สมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางอ้อม

เมื่อให้สนามไฟฟ้ากับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกจะทำให้วัสดุเกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดเกิดความเครียดขึ้นซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ให้ ทำให้วัสดุเพียโซอิเล็กทริกเกิดการยืดหรือหดตัวได้เมื่ออยู่ภายใต้สนามไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 สมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางอ้อม (Reverse effect)

ปรากฏการณ์ทั้งสองสามารถอธิบายได้จากสมการพื้นฐาน โดยพิจารณาจากสมบัติทางไฟฟ้าและความยืดหยุ่นของวัสดุ [1]

$$D = dE + \epsilon^T E \quad (\text{ตัวกำหนด}) \quad (2.1)$$

$$S = s^E T + dE \quad (\text{มอเตอร์}) \quad (2.2)$$

- เมื่อ
- D คือ ค่าความหนาแน่นประจุบนผิวไดอิเล็กทริก (Dielectric displacement)
 - E คือ สนามไฟฟ้า (N/C)
 - S คือ ความเครียด
 - T คือ แรงที่กระทำต่อพื้นที่หน้าตัด หรือความเค้น (N/m^2)
 - d คือ สัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric coefficient) ของวัสดุเพียโซอิเล็ก-

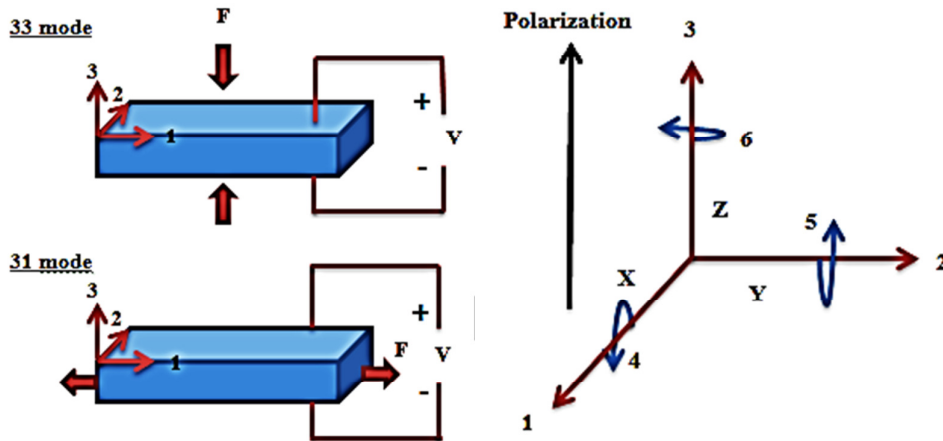
ทริก (C/N)

- s คือ ความยืดหยุ่นของวัสดุ (ส่วนกลับของมอดูลัสของสภาพยืดหยุ่น)
- ϵ^T คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity)

โดยสัญลักษณ์ด้วยในทั้งสองสมการแสดงถึงปริมาณที่เป็นค่าคงที่ ซึ่ง ϵ^T ในสมการที่ 2.1 แทนค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในสภาวะที่ความเค้นเป็นค่าคงที่ และ s^E ในสมการที่ 2.2 แทนสภาวะที่สนามไฟฟ้าคงที่ ซึ่งจากรูปแบบของทั้งสองสมการนี้จะแสดงถึงความแตกต่างของการจัดเรียงตัวในวัสดุซึ่งจะสัมพันธ์กับสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลของวัสดุนั้น ๆ นอกจากนี้วัสดุเพียโซอิเล็กทริกยังมีสมบัติที่ขึ้นกับทิศทาง ดังนั้นจึงต้องมีการระบุทิศทางเป็นตัวห้อยเพื่อแสดงถึงเงื่อนไขของสภาวะที่กำหนด เช่น d_{31} เป็นสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่แสดงถึงความสัมพันธ์กับการเกิดโพลาริเซชัน (ปรากฏการณ์ทางตรง) ในแนวตั้งฉากกับขั้วไฟฟ้าในทิศทาง 3 หรือในแนวตั้งฉากกับวัสดุ เมื่อมีการให้ความเค้นในทิศทาง 1 หรือด้านข้างของวัสดุ หรือค่า d_{33} ที่แสดงการเกิดโพลาริเซชันในทิศทาง 3 เมื่อมีการให้ความเค้นในทิศทาง 3 ดังรูปที่ 2.4 โดยตัวอย่างของสมการที่แสดงความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก คือ

$$D = d_{33}T_3 \quad (\text{ปรากฏการณ์โดยตรง}) \quad (2.3)$$

$$S = d_{33}E_3 \quad (\text{ปรากฏการณ์โดยอ้อม}) \quad (2.4)$$



รูปที่ 2.4 ทิศทางของโพลาริเซชันเมื่อมีการให้สนามไฟฟ้า และความเค้นแก่วัสดุเพียโซอิเล็กทริก (ดัดแปลงจาก [1])

วัสดุเพียโซอิเล็กทริกต้องการสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกและค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่มีค่าสูงเพื่อสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้หลากหลาย ซึ่งการนำไปใช้งานจะขึ้นกับปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น ในกรณีเกิดปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกทางตรง ซึ่งเกิดจากการให้ความเค้น หรือ

แรงเชิงกลกับวัสดุแล้ววัสดุเกิดการเปลี่ยนแปลงขั้วไฟฟ้า ซึ่งอุปกรณ์ที่ได้จากปรากฏการณ์นี้จะสามารถผลิตความต่างศักย์ได้ตั้งแต่มีลิลิวต์ไปจนถึงกิโลโวลต์ เช่น หัวจุดแก๊ส (Gas igniters) ในเตาเครื่องทำความร้อน ใช้เป็นตัวรับรู้ ใช้เป็นอุปกรณ์เก็บเกี่ยวพลังงาน ใช้เป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้า (Generator) หรือในกรณีที่เกิดปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกทางอ้อม คือ การให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุแล้ววัสดุเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือเกิดแรงเชิงกล ซึ่งสามารถกำหนดระยะเวลาการยืดหดตัวได้ด้วยการให้สนามไฟฟ้าในทิศทางต่าง ๆ และสามารถนำมาใช้เป็นทรานสดิวเซอร์ อุปกรณ์อัลตราโซนิกในทางการแพทย์ (Ultrasonic) ไมโครโฟน (Microphone) และนำมาใช้เป็นตัวขับเคลื่อน ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่สำคัญในเครื่องพิมพ์ (Inkjet printer) ชัตเตอร์ในกล้องถ่ายรูป (Shutter) เป็นต้น

2.1.2 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric Material)

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นกลุ่มย่อยของวัสดุไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric material) สามารถเกิดโพลาไรเซชันเองได้ และสามารถกลับทิศได้ (Reversible) เมื่ออยู่ภายใต้สนามไฟฟ้า วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกสามารถแบ่งออกเป็น 4 กลุ่ม ดังรูป 2.1 โดยกลุ่มที่นิยมนำมาใช้งานมากที่สุด ได้แก่ กลุ่มออกซิเจนออกตะฮีดรอล (Oxygen octahedral: ABO_3) ซึ่งกลุ่มนี้มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ โดยวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่นิยมใช้มากที่สุดในปัจจุบัน ยกตัวอย่างเช่น BT PZT และโซเดียมโพแทสเซียมไนโอเบต (Na, K) NbO_3 เป็นต้น ซึ่งโครงสร้างของวัสดุเหล่านี้เป็นโครงสร้างที่มีขั้ว และมีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริกที่ดี ถ้าให้สนามไฟฟ้าที่มีความเข้มเพียงพอ จะสามารถทำให้ทิศของการโพลาไรเซชันเปลี่ยนแปลงได้ จึงกล่าวได้ว่าวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดมีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริก แต่ในทางกลับกันวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นต้องมีสภาพเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก [1]

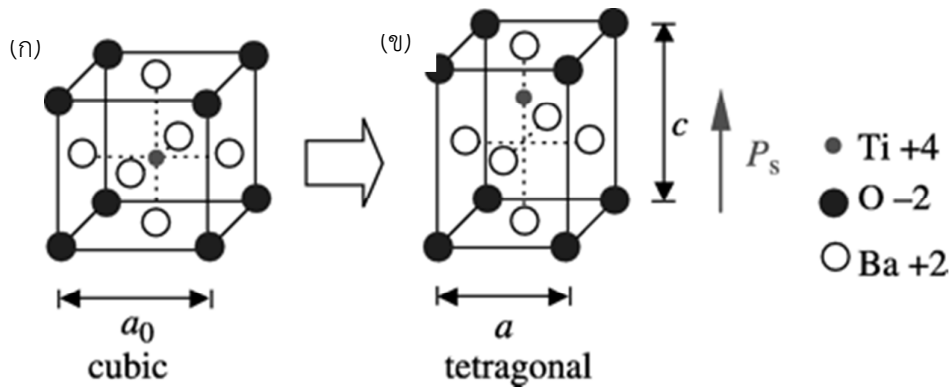
2.1.2.1 การเกิดโพลาไรเซชันเองได้ (Spontaneous Polarization, P_s)

จากการแบ่งกลุ่มผลึก พบว่า มีผลึก 20 กลุ่ม ที่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริก และมี 10 กลุ่มผลึก ซึ่งมีสมบัติไพโรอิเล็กทริก ดังรูปที่ 2.1 ที่สามารถเกิดสภาพขั้วขึ้นเองได้ หรือเกิดขั้วคู่ถาวรในผลึก และเรียกผลึกแบบนี้ว่าผลึกมีขั้ว (Polar crystal) ซึ่งก็คือเกิดโพลาไรเซชันได้ด้วยตัวเองโดยไม่ต้องจ่ายสนามไฟฟ้า เนื่องจากผลึกที่มีกลุ่มสมมาตรนี้จะมีแกนหมุนแกนเดียวซึ่งไม่สามารถเกิดสมมาตรแบบสะท้อนในแนวตั้งฉากกับแกนนี้ได้ เนื่องจากอะตอมที่อยู่บริเวณปลายทั้งสองด้านของแกนหมุนมีการจัดเรียงตัวไม่เหมือนกัน ทำให้เมื่อทับกันแล้วไม่สามารถหักล้างกันได้อย่างพอดี จึงทำให้เกิดลักษณะการหักล้างของประจุไม่หมด เกิดเป็นขั้วไฟฟ้าขึ้นมา ทำให้เกิดการโพลาไรเซชันได้เอง โดยการเกิดโพลาไรเซชันของสารไพโรอิเล็กทริกจะขึ้นกับอุณหภูมิช่วงหนึ่ง เรียกว่า สภาพไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectricity) ซึ่งมีสภาพแกนขั้วแบบเฉพาะภายในโครงสร้างผลึก มีค่าไดโพลโมเมนต์ (Dipole moment) แปรผันตามอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้างผลึก เช่น ทิวมารีน และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (Lead Magnesium Niobate)

การเกิดโพลาไรเซชันได้เองสามารถนิยามได้จากค่าโมเมนต์ของไดโพลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร หรือค่าประจุต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่บนผิวที่ตั้งฉากกับแกนของการเกิดโพลาไรเซชัน และเนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้า

สัมพันธ์กับโครงสร้างผลึก ดังนั้นแกนของการเกิดโพลาริเซชันมักอยู่แนวเดียวกับแกนของผลึก ถึงแม้ว่าผลึกที่มีขั้วจะสามารถแสดงปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกได้แต่ไม่จำเป็นจะต้องมีเวกเตอร์ของโพลาริเซชันเองได้ เนื่องจากผลรวมของโมเมนต์ทางไฟฟ้าตามแนวขั้วทั้งหมดเท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงมีเพียงผลึกที่มีแกนเดียวเท่านั้นที่มีค่าเวกเตอร์ของโพลาริเซชันเกิดเองได้ และมีทิศตามแนวแกนชั้นของผลึก โดยทั่วไปการเกิดโพลาริเซชันได้เองไม่สามารถวัดได้โดยตรงจากประจุบนพื้นผิวของผลึก เนื่องจากประจุเหล่านี้ได้ถ่วงดุลทางไฟฟ้ากับพาหะของกระแสไฟฟ้าทั้งที่อยู่ภายในและภายนอก รวมไปถึงประจุบริเวณรอยต่อของขอบแฝด (Twin boundary)

ผลึกที่มีโพลาริเซชันเกิดเองสามารถอธิบายได้ด้วยการวางตัวของไอออนบวกและลบ ในบางช่วงอุณหภูมิไอออนเหล่านี้จะวางตัวอยู่ในตำแหน่งที่สมดุลที่มีพลังงานอิสระต่ำที่สุด และจุดศูนย์กลางของประจุบวกและลบจะไม่อยู่ตำแหน่งเดียวกัน ดังรูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของผลึก BT โดยที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature, T_c) นั่นคือ ประมาณ 120°C โครงสร้างผลึกจะเป็นแบบคิวบิก ที่มี Ba^{2+} อยู่ที่มุมของลูกบาศก์ ไอออน O^{2-} อยู่กึ่งกลางของลูกบาศก์ และไอออน Ti^{4+} อยู่จุดศูนย์กลางของลูกบาศก์ ดังแสดงในรูป 2.5 (ก) และเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี โครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนรูปเล็กน้อยโดยไอออน Ba^{2+} และไอออน Ti^{4+} จะเคลื่อนไปจากตำแหน่งเดิมที่สัมพันธ์กับไอออน O^{2-} ทำให้เกิดเป็นขั้ว หรือไดโพลขึ้น ดังรูปที่ 2.5 (ข) ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าแต่ละคู่ของไอออนบวกและลบเป็นเสมือนขั้วทางไฟฟ้าที่ส่งผลให้มีความโพลาริเซชันภายในตัวเองเกิดขึ้น โดยไดโพลเหล่านี้จะจัดเรียงตัวในทิศทางเดียวกัน และมีค่าโพลาริเซชันเท่ากับไดโพลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร

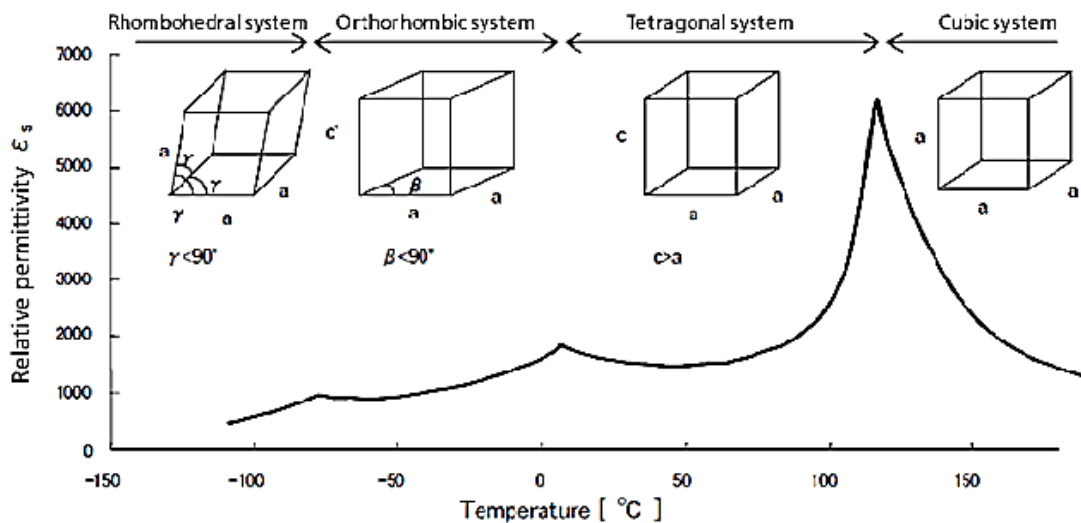


รูปที่ 2.5 ผลึกของโครงสร้าง BT (โครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์) (ก) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรีมีโครงสร้างแบบคิวบิก (ข) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลที่มีการเลื่อนตำแหน่งของไอออน Ba^{2+} และ Ti^{4+} ที่สัมพันธ์กับไอออนของ O^{2-} [1]

2.1.2.2 อุณหภูมิคูรี และการเปลี่ยนเฟส

การเปลี่ยนแปลงเฟสของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกจะสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึก ซึ่งเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและการโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าของวัสดุ ดังรูปที่ 2.6 โดยอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟสเรียกว่า อุณหภูมิคูรี เป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเฟส โดยที่อุณหภูมิ $T > T_c$ เฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกจะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นเฟสปาราอิเล็กทริก (Paelectric phase) ซึ่งวัสดุจะไม่แสดงสมบัติความเป็นโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเองและไม่สามารถแสดงพฤติกรรมของเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ ในขณะที่อุณหภูมิ $T < T_c$ วัสดุแสดงสมบัติโพลาไรเซชันแบบเกิดขึ้นเองและสามารถแสดงพฤติกรรมของเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ อีกทั้งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของวัสดุจะมีการเปลี่ยนแปลงและมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิคูรี ซึ่งเป็นไปตาม กฎคูรี – ไวสส์ (Curie – Weiss law)

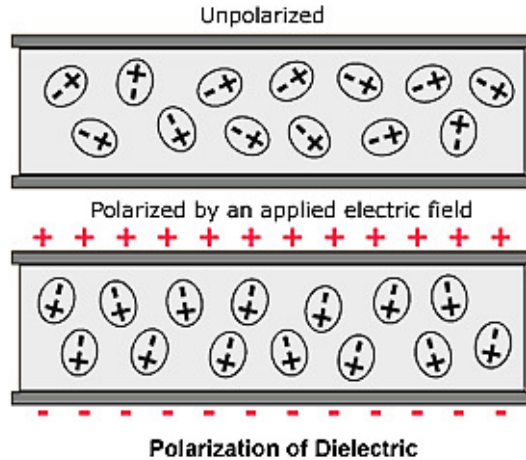
วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกบางชนิด เช่น BT สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้มากกว่าหนึ่งเฟส โดยที่ยังคงสภาพเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกอยู่ อุณหภูมิคูรีจะเป็นอุณหภูมิที่เปลี่ยนเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริกเท่านั้น ส่วนอุณหภูมิที่ผลึกเปลี่ยนจากเฟอร์โรอิเล็กทริกหนึ่งไปยังเฟอร์โรอิเล็กทริกหนึ่งนั้นจะเรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (Transition temperature) [1]



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ กับอุณหภูมิของผลึก BT [1]

2.1.3 สมบัติไดอิเล็กทริก

สมบัติไดอิเล็กทริกเกิดในวัสดุไดอิเล็กทริกที่แสดงความเป็นขั้ว โดยวัสดุไดอิเล็กทริกจะไม่นำไฟฟ้าเป็นฉนวน สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้า โดยเมื่อวัสดุไดอิเล็กทริกยังไม่ได้มีการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในวัสดุโพลาไรซ์จะจัดเรียงตัวแบนสุ่มแต่ เมื่อให้สนามไฟฟ้าให้กับวัสดุ วัสดุจะเกิดการจัดเรียงตัวของโพลาไรซ์ เกิดการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบโดยโพลาไรซ์จะหันทิศทางขั้ว (Domain) ในทิศทางตรงกันข้ามกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่ให้เข้ามา



รูปที่ 2.7 โพลาริเซชันก่อนการให้สนามไฟฟ้าและเมื่อให้สนามไฟฟ้าเกิดโพลาริเซชัน [1]

การโพลาริเซชันแปรผันตรงกับค่าความจุในการกักเก็บประจุไฟฟ้า ถ้าเกิดโพลาริเซชันสูงค่าความจุจะสูงตามไปด้วย ซึ่งค่าความจุ (Capacitance) เป็นค่าจำเพาะขึ้นกับวัสดุ โดยสมบัติไดอิเล็กทริกจะมีพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้อง 3 พารามิเตอร์ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity, ϵ_r) ค่าความทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss)

2.1.3.1 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์

ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เป็นสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งเป็นค่าจำเพาะที่ขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุ ไม่ขึ้นกับขนาดและรูปร่างของวัสดุ แต่มีปัจจัยที่ส่งผลต่อค่าความจุ คือ ระยะห่างระหว่างแผ่นขนาน d กับ พื้นที่ของแผ่นขนาน A ดังสมการที่ 2.5 เมื่อพิจารณาในตัวเก็บประจุอย่างง่าย

จากสูตร
$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2.5)$$

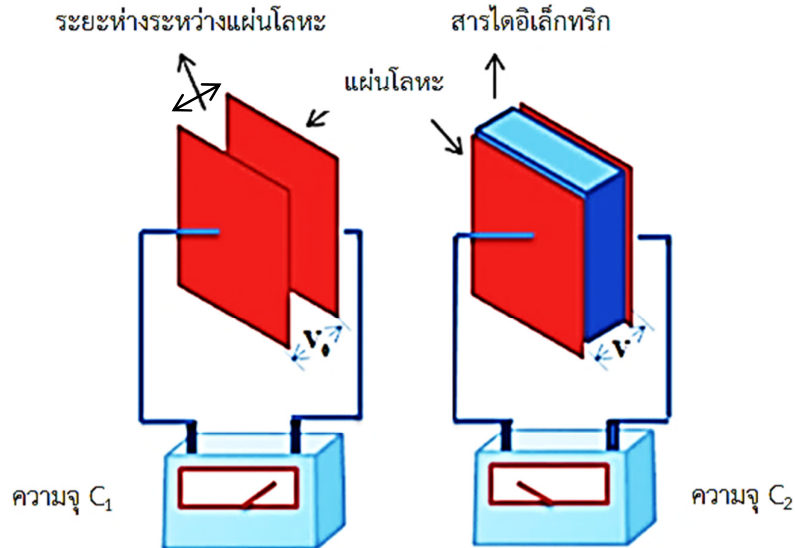
- เมื่อ C คือ ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นคูลอมบ์ต่อโวลต์ (C/V) หรือฟารัด (F)
- ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เทียบสุญญากาศมีค่า 8.854×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร (F/M)
- A คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร (m^2)
- d คือ ระยะห่างระหว่างแผ่นไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

โดยระหว่างแผ่นขนานจะมีสถานะเป็นสุญญากาศ เมื่อให้สนามไฟฟ้ากับแผ่นโลหะคู่ขนานจะเกิดขั้วขึ้น ที่แผ่นโลหะหนึ่ง $+ Q$ และอีกแผ่นหนึ่งเป็นประจุ $- Q$ ดังสมการที่ 2.6 ซึ่งวัสดุแต่ละชนิดจะมีค่าความจุต่างกันไป

จากสูตร
$$Q = C \Delta V$$

หรือ
$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (2.6)$$

| | | | |
|-------|---|-----|--|
| เมื่อ | C | คือ | ค่าความจุไฟฟ้ามีหน่วยเป็นคูลอมบ์ต่อโวลต์ (C/V) หรือฟารัด (F) |
| | Q | คือ | ค่าประจุมิหน่วยเป็นคูลอมบ์ (C) |
| | V | คือ | ศักย์ไฟฟ้า มีหน่วยเป็นโวลต์ (V) |



รูปที่ 2.8 การวัดค่าไดอิเล็กทริกสุญญากาศระหว่างแผ่นตัวเก็บประจุคู่ขนาน (ก) สุญญากาศ (ข) สารไดอิเล็กทริกระหว่างแผ่นตัวเก็บประจุคู่ขนาน ตัวเก็บประจุที่มีสารไดอิเล็กทริกมีค่าความต่างศักย์ (V) น้อยกว่าค่าความต่างศักย์ของสุญญากาศ (V_0) ดัดแปลงจาก [1]

ถ้าในกรณีที่มีสารไดอิเล็กทริกระหว่างแผ่นขนานจะทำให้ตัวเก็บประจุสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้เพิ่มขึ้น เนื่องจากในวัสดุจะมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ซึ่งเป็นค่าจำเพาะขึ้นกับวัสดุ ดังสมการที่ 2.7

จากสูตร
$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (2.7)$$

2.1.3.2 ค่าความทนไดอิเล็กทริก

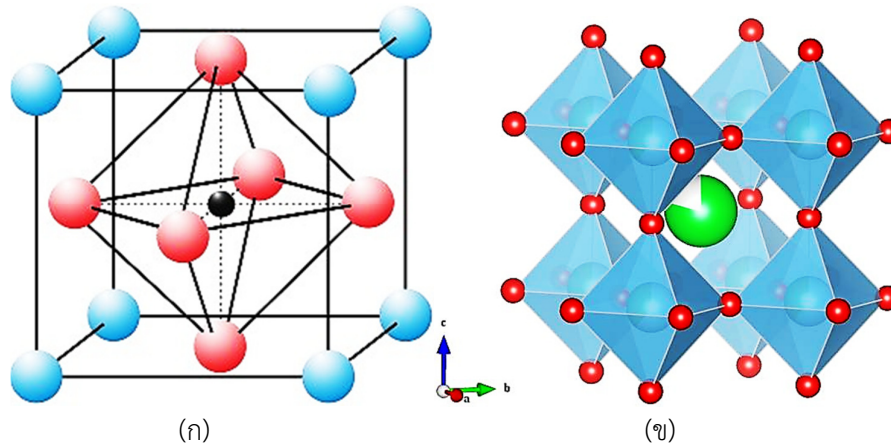
ค่าความทนไดอิเล็กทริกเป็นค่าที่บอกถึงความสามารถในการทนต่อสนามไฟฟ้าก่อนที่จะทำให้วัสดุไดอิเล็กทริกกลายเป็นตัวนำ ซึ่งถ้าวัสดุมีค่าความทนต่อสนามไฟฟ้าได้มากก็จะสามารถทนสนามไฟฟ้าสูงได้ โดยความทนของค่าไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังใช้งานได้อยู่ (Breakdown voltage) โดยที่ไดอิเล็กทริกไม่เกิดความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย แต่ถ้าศักย์ไฟฟ้าที่ให้ มีค่าสูงกว่าค่าความทนไดอิเล็กทริกก็เล็กน้อยหรือไอออนเกิดความเค้นสูงขึ้น เนื่องจากพยายามไหลผ่าน วัสดุวัสดุก็จะเกิดการทำลาย และเกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า

2.3.3 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก

ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกในวัสดุเซรามิกเป็นค่าที่เกิดจากการให้สนามไฟฟ้าแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงของสนามไฟฟ้าที่สูงขึ้นมากทำให้โพลาริเซชันภายในวัสดุไดอิเล็กทริกเกิดการกลับตัวของทิศทางชั่วคราว ทำให้เกิดความร้อนขึ้นและเกิดการสูญเสียไดอิเล็กทริก ซึ่งสามารถประมาณได้จากสัดส่วนของความได้เปรียบทางพลังงานของวงจรแผ่นตัวนำคี่ขนานและสามารถวัดได้จากอิมพีแดนซ์ซึ่งปริมาณของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกนั้นสามารถประมาณได้ในช่วงความถี่ 1 กิโลเฮิรตซ์

2.1.4 โครงสร้างเพอโรฟไกต์

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ถูกเรียกโดยอ้างอิงชื่อจากแร่แคลเซียมไททานเนต (CaTiO_3) มีสูตรโครงสร้างโดยทั่วไปเป็น ABO_3 ซึ่ง A และ B คือ ไอออนบวก โดย A มีรัศมีไอออนที่ใหญ่กว่า ไอออนบวกของ B และ O คือ ออกซิเจน ซึ่งวัสดุเพียโซอิเล็กทริกส่วนใหญ่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ เช่น แบเรียมไททานเนต เลดเซอร์โคเนตไททานเนต โปแทสเซียมไนโอเบต เป็นต้น โดยในรูปที่ 2.9 (ก) แสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์มีพื้นฐานมาจากหน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์จุดศูนย์กลางหน้า (Face center cubic: FCC) โดยที่ตำแหน่งของไอออนบวก A จะอยู่ที่มุม ตำแหน่งไอออนบวก B จะอยู่ที่ศูนย์กลาง และตำแหน่งไอออนออกซิเจนจะอยู่ที่หน้าของหน่วยเซลล์ [1] ในรูปที่ 2.9 (ข) แสดงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ลักษณะทรงแปดหน้า (Octahedral) BO_6 มีการเชื่อมโยงเป็นสามมิติ ซึ่งเป็นการจัดเรียงตัวแบบบรรจุชิดลูกบาศก์ (Cubic closed packed : CCP)

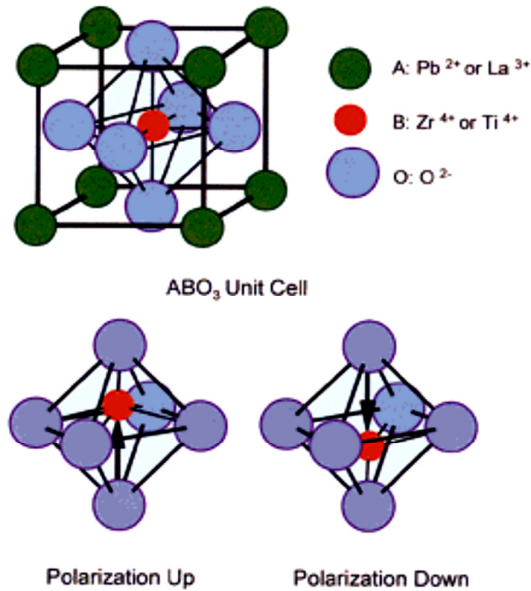


รูปที่ 2.9 (ก) โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (ข) โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ลักษณะทรงแปดหน้า (Octahedral) BO_6 มีการเชื่อมโยงเป็นสามมิติ [1]

ซึ่งสารประกอบที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ยังเป็นพื้นฐานในการศึกษาวัสดุเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างซับซ้อนมากขึ้น และนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

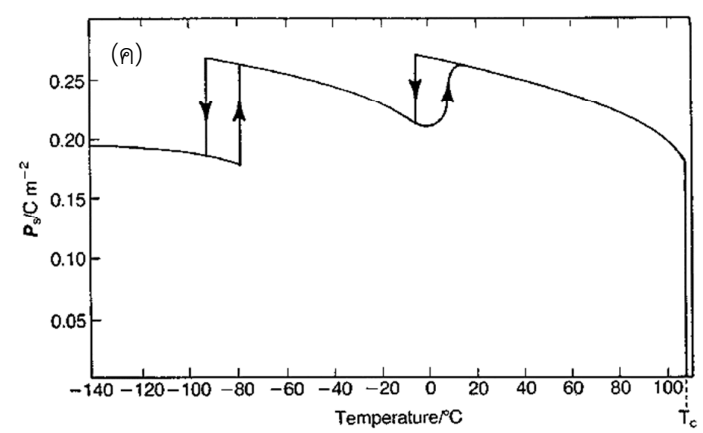
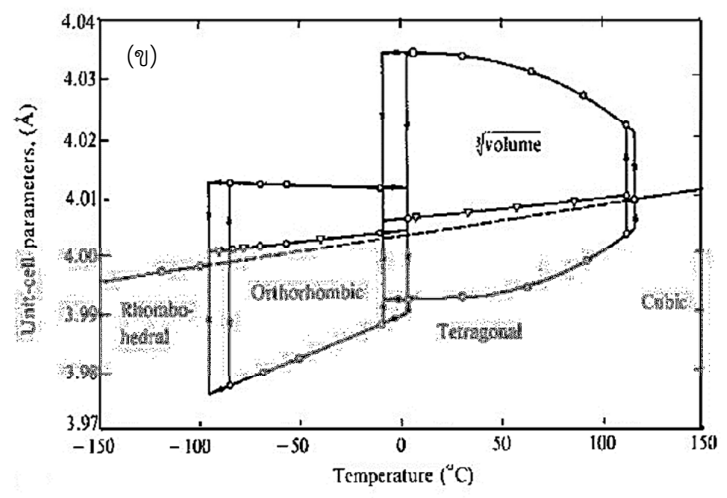
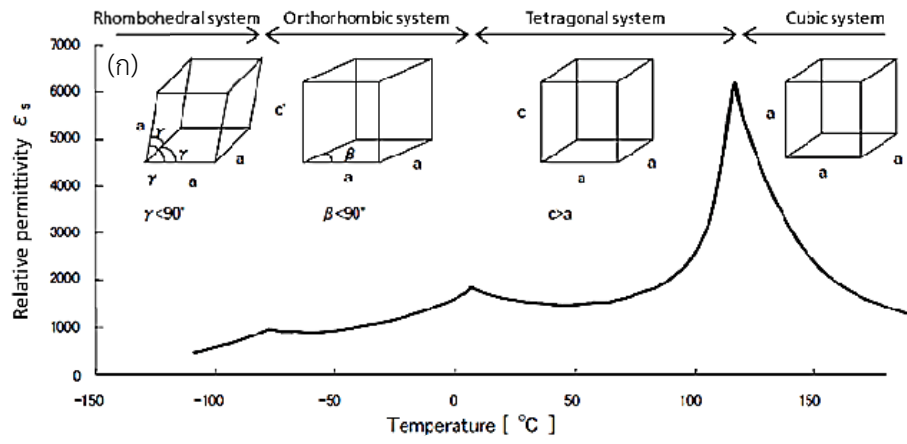
2.1.5 แบเรียมไททานต

เซรามิก BT มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวางซึ่งมักจะถูกนำมาใช้ในการเก็บประจุ เนื่องจากมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ การสูญเสียความเป็นเอกลักษณ์ต่ำ และมีความเป็นฉนวนสูง แม้ว่า BT จะมีอุณหภูมิคูรีที่ต่ำและคุณสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ด้อยกว่า เมื่อเทียบกับสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ เช่น PZT แต่ BT ปราศจากสารตะกั่วจึงได้รับความสนใจเนื่องจากมีความเป็นมิตรต่อด้านสิ่งแวดล้อม และได้กลายเป็นหนึ่งในวัสดุเซรามิกอิเล็กทรอนิกส์ที่ขาดไม่ได้



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของแบเรียมไททานต [1]

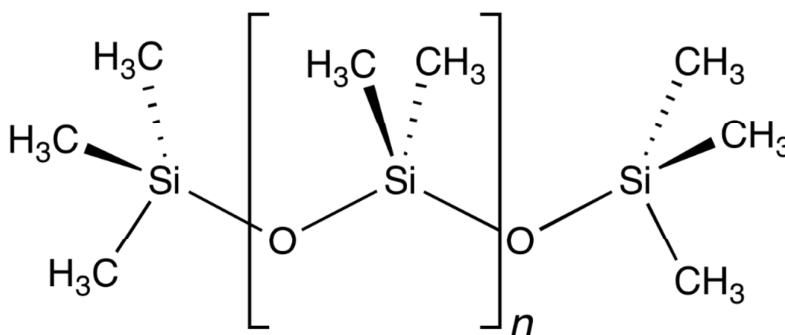
โดยทั่วไปโครงสร้างพื้นฐานของแบเรียมไททานตมี 2 รูปแบบ ซึ่งรูปแบบที่นิยมใช้กันส่วนใหญ่จะมีโครงสร้างผลึกแบบเฟอร์รอฟสไกต์ มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกซึ่งสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะขึ้นกับอุณหภูมิ โดยโครงสร้างผลึกของสารแบเรียมไททานตที่อุณหภูมิต่างกันจะมีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของค่าโพลาไรเซชันได้เอง และค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.11 (ข) และ (ค) ตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิสูงกว่า $-90^{\circ}C$ ก็จะเปลี่ยนจากเฟสอโรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสอโรโทรมบิก เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นมาจนถึงอุณหภูมิประมาณ $5^{\circ}C$ เฟสอโรโทรมบิกจะเกิดการบิดเบี้ยวและเปลี่ยนไปเป็นเฟสเตตระโกนอล โดยมีโมเมนต์ขั้วคู่เกิดขึ้นมาในทิศทางตามแนวแกน c ตามลำดับ ดังแผนภาพแสดงในรูปที่ 2.11 (ก) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงจนถึงจุดอุณหภูมิคูรีที่ $120^{\circ}C$ ก็จะเกิดการเปลี่ยนเป็นเฟสคิวบิกที่เสถียร สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะหายไป ในอีกรูปแบบหนึ่ง คือ โครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล ซึ่งไม่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก ไม่เสถียรที่อุณหภูมิห้อง แต่จะเสถียรที่อุณหภูมิที่สูงกว่า $1460^{\circ}C$ และยังคงทนต่อการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิห้องได้ดีอีกด้วย ซึ่งการเปลี่ยนเฟสของสาร $BaTiO_3$ ตามอุณหภูมิต่างที่กล่าวมานี้ [1]



รูปที่ 2.11 พฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงของ BT (ก) แสดงการเปลี่ยนแปลงผลึกของ BT (ข) แลตทิซพารามิเตอร์ของ BT ในแต่ละอุณหภูมิ (ค) ค่าความยินยอมสัมพันธ์ที่วัดตามแนวแกน a และ c ของสาร BT ตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ [1]

2.1.6 พอลิไดเมทิลซิลอกเซน

พอลิเมอร์ PDMS ถูกจัดอยู่ในกลุ่มของสารประกอบพอลิเมอร์ออร์แกโนซิลิคอน (Organosilicon polymer) หรือเรียกว่า ซิลิโคน (Silicone) พอลิเมอร์ PDMS มีการใช้กันอย่างแพร่หลาย โดย PDMS ประกอบด้วยสารอนินทรีย์เป็นแกนกลางที่มี ซิลิกอน (Silicon) และออกซิเจน (Oxygen) สลับกับ มีหมู่เมทิล (Methyl) ซึ่งเกาะที่ตำแหน่งของอะตอมซิลิกอนซึ่งเรียงเป็นหน่วยโครงสร้างของพอลิเมอร์ซ้ำ ๆ กัน โดยแสดงในรูปที่ 2.12 คือ สูตรโครงสร้างทางเคมีของ PDMS คือ $\text{CH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n \text{Si}(\text{CH}_3)_3 [2]$



รูปที่ 2.12 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ (Polydimethylsiloxane, PDMS) [2]

โดยที่ PDMS มีสมบัติ ดังต่อไปนี้

(1) PDMS โดยทั่วไปเฉื่อยต่อปฏิกิริยา ไม่ติดไฟ และระบายอากาศได้ดีโดยที่จะยอมให้ก๊าซออกซิเจน ไนโตรเจน หรือไอน้ำผ่านได้ แต่โมเลกุลของน้ำไม่สามารถผ่านได้ เนื่องจาก PDMS สมบัติเด่นไม่ชอบน้ำ ซึ่งสมบัติความไม่ชอบน้ำได้ถูกนำมาใช้กันอย่างมาก โดยเฉพาะคุณสมบัติของการไหล

(2) PDMS มีความยืดหยุ่นสูงมาก โดยเมื่อทำการการบ่มให้เกิดพันธะเชื่อมขวางกัน (Cross-linked) ของอนุภาคพอลิเมอร์ ทำให้มีความยืดหยุ่นสูง และเมื่อได้รับแรงกระทำ พอลิเมอร์สามารถยืดและหดตัวกลับไปในสภาพเดิมได้

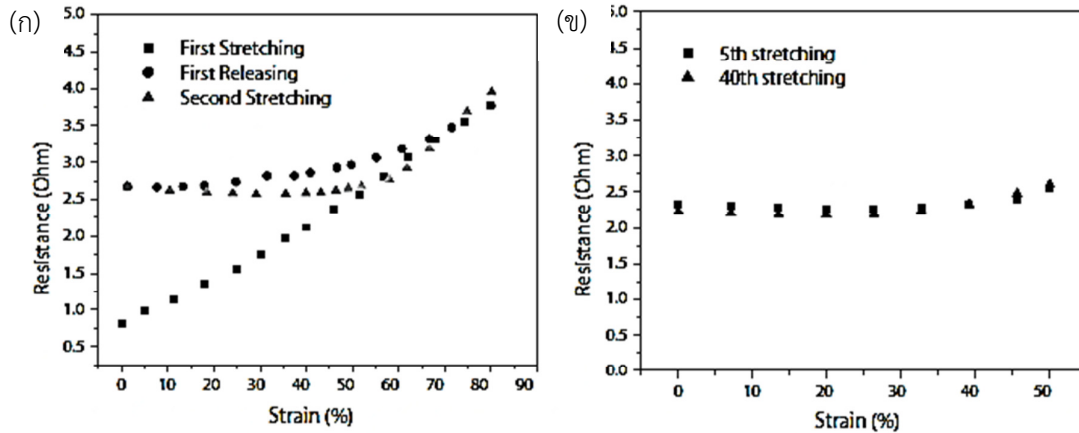
(3) PDMS มีสายโซ่ที่ยาวแข็งแรงของ Si-O และมีมุมพันธะที่กว้าง Si-O-Si มีสิ่งกีดขวางและพลังงานในการหมุนค่อนข้างต่ำ โดยในสายโซ่หลักของพอลิเมอร์จะมีกิ่ง (CH₃) ที่เกาะอยู่ทำหน้าที่ขัดขวางไม่ให้โมเลกุลของ Si-O เข้าใกล้กัน

(4) PDMS มีสมบัติที่แสงสามารถทะลุผ่านได้ นอกจากนี้เมื่อมีการเชื่อมขวางกันของโมเลกุลอณูหุมีที่ใช้ในการบ่ม PDMS ให้เกิดการเชื่อมขวางสามารถเป็นตัวกำหนดค่าดัชนีการหักเหแสง (Refractive index) ได้

(5) PDMS มีค่าความทนไดอิเล็กทริก ที่สภาพ ASTM D 149 ประมาณ 18.5 kVmm^{-1} และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ที่สภาพ ASTM D 150 ที่ 100 Hz ประมาณ 2.98 ซึ่งมีค่าค่อนข้างต่ำ

นอกจากนี้ PDMS มีช่วงอุณหภูมิในการใช้งานที่ค่อนข้างกว้าง ตั้งแต่ (-40 – 150 องศาเซลเซียส) สมบัติไม่มีการเปลี่ยนแปลงซึ่งเมื่อเทียบกับสารอินทรีย์พอลิเมอร์ชนิดอื่นอุณหภูมิที่สูงขึ้นอาจจะส่งผลให้เกิด

การเปลี่ยนแปลงของสมบัติได้ นอกจากนี้การหมู่เกาะจากหมู่เมทิล (Methyl) เป็นหมู่ฟังก์ชันอื่นเข้ามาแทน สามารถทำให้สมบัติพอลิเมอร์เปลี่ยนไปด้วย ซึ่งทำให้ PDMS มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง เช่น อุปกรณ์ทางการแพทย์ทดแทนยาง อาหาร กาว สารหล่อลื่น และกระเบื้องทนความร้อน เป็นต้น [2]



รูปที่ 2.13 (ก) ความต้านทานของตัวนำยืดหยุ่น AgNW/PDMS เป็นฟังก์ชันของความเครียดแรงดึง และ (ข) ความต้านทานเป็นฟังก์ชันของความเครียดแรงดึง (0-50%) สำหรับ AgNW/PDMS ตัวนำยืดหยุ่นในรอบที่ 5 และ 40 [2]

ในปี 2012 F. Xu และ Y. Zhu [3] ได้ทำการศึกษาปรับปรุงวัสดุที่ทำให้มีทั้งสมบัติการนำกระแสไฟฟ้า และมีความยืดหยุ่นสามารถช่วยให้การใช้งานได้หลายหลาย เช่น จอแสดงผลที่ยืดหยุ่น เซลล์แสงอาทิตย์ยืดหยุ่น กล้ามเนื้อเทียม และมาตราส่วน เซ็นเซอร์ผิว โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำวัสดุผสมที่มีทั้งสมบัติการนำกระแสไฟฟ้า และมีความยืดหยุ่นจาก AgNW/PDMS โดยนำ AgNW รวมบนพื้นผิวของ PDMS ทำให้มีค่าการนำถึง $\sim 8,130 \text{ S cm}^{-1}$ (ความต้านทานแผ่น $0.24 \text{ } \Omega$) ก่อนทำการตัด และหลังการตัดเป็นวงกลม ความต้านทานของตัวนำ AgNW/PDMS มีความเสถียรเมื่อได้รับแรงดึงระยะทาง 0 - 50% และยังมีค่าการนำที่สูงถึง 5285 S cm^{-1} ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวนำที่มีความยืดหยุ่นไม่เพียงแต่สามารถเพิ่มความยืดหยุ่นแต่ยังช่วยเรื่องปริมาณของแรงที่ได้รับและจำนวนครั้งที่รับแรงซ้ำๆกันได้มากขึ้น และวัสดุก็ยังสามารถส่งออกกระแสไฟฟ้าออกมาได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.13

ในงานวิจัยของ G. K. Schlatu II และคณะ [4] ได้ศึกษาการนำซิลิโคนมาประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์การแพทย์ โดยถูกนำมาเริ่มใช้งานอย่างแพร่หลายในปี 1946 โดยนำซิลิโคนมาทำเป็นท่ออย่างสำหรับข้อมแขนท่อถุงน้ำดี ตั้งแต่นั้นมาซิลิโคนจึงถูกนำมาใช้เป็นอย่างมากเนื่องจากสามารถเข้ากันได้ทางชีวภาพกับร่างกายมนุษย์ เช่น ท่อในการส่งยา เป็นส่วนผสมในผลิตภัณฑ์บรรจุยา เช่น ยาลดกรดในทางเดินอาหารหรือแม้กระทั่งการนำมาทำเครื่องกระตุ้นหัวใจ

ในการประยุกต์ใช้ทางอุปกรณ์การแพทย์และยา ซิลิโคนถูกนำมาใช้เพราะมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ และความหลากหลายของรูปแบบกายภาพ โดยมีตั้งแต่ในรูปของสารละลายของพอลิเมอร์ที่มี

น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ไปจนถึงพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่มีความหนืดสูงเพื่อสร้างสารประกอบที่แตกต่างกัน ความเข้ากันได้ทางชีวภาพถูกกำหนดให้เป็นความสามารถของวัสดุที่นำมาใช้ มีการตอบสนองที่เฉพาะเจาะจงกับบริเวณที่เหมาะสม ซึ่งซิลิโคนเกรดการแพทย์โดยเฉพาะ PDMS หรือสารประกอบที่มี PDMS เป็นองค์ประกอบหลัก ได้ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อได้ดีเหมาะสำหรับนำมาใช้บริเวณผิวหนัง และการศึกษาทางพิษวิทยาพบว่าสิ่งเจือปนที่ติดมากับตัวพอลิเมอร์นั้นสามารถกำจัดได้โดยง่าย

นอกจากนี้ PDMS ยังมีแรงดึงผิวที่ต่ำ ทำให้ PDMS แพร่กระจายได้ง่ายในรูปของฟิล์มบนบริเวณผิวหนัง ความหนืดต่ำจึงเหมาะสมมากสำหรับการติดต่อทางชีวภาพเนื้อเยื่อโดยลดความเสี่ยงของการบาดเจ็บบริเวณรอยต่อของผิวหนังพอลิเมอร์และผิวหนัง และสามารถส่งต่อยาบริเวณผิวหนังมีผลกระทบต่ำต่อบริเวณรอยต่อ นอกจากนี้ PDMS ยังมีการซึมผ่านได้ดี โดยช่วยให้การแพร่กระจายของสาร เช่น ก๊าซออกซิเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ รวมถึงสารหรือตัวยาต่างได้ดีและจำเพาะต่อบริเวณ

ตารางที่ 2.1 การประยุกต์ใช้งานของวัสดุซิลิโคนในทางการแพทย์ [4]

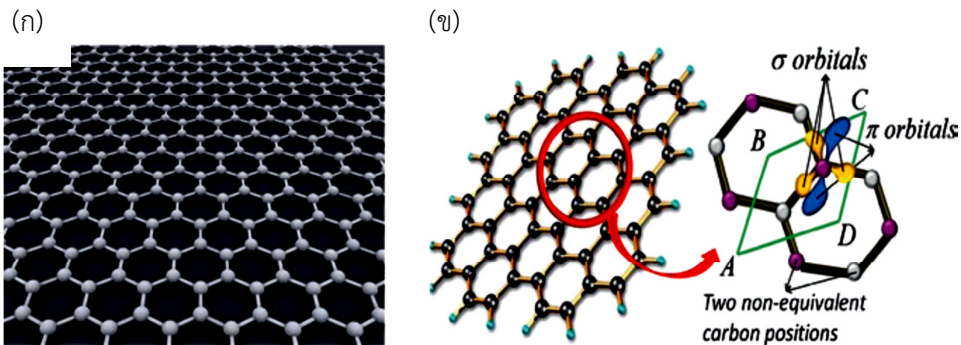
| วัสดุซิลิโคน | การประยุกต์ใช้งานทางการแพทย์ |
|--|--|
| ของไหล - PDMS - ออแกโนซิลลอกเซน | - เข็มและกระบอกฉีดยา - สารหล่อลื่นในอุปกรณ์การแพทย์ - สารประกอบที่ใช้ป้องกันผิวหนัง อุปกรณ์นำส่งยา |
| สารประกอบ - ซิลิกาและพอลิเมทิลซิลลอกเซน | - ยาระงับการเกิดก๊าซในกระเพาะอาหาร (Antiflatulent ; APIs) |
| เจล - ครอสลิงค์พอลิไดเมทิลซิลลอกเซน | - วัสดุกันกระแทก - กาวสำหรับผิวหนัง อุปกรณ์นำส่งยา |
| วัสดุยืดหยุ่น - ครอสลิงค์พอลิไดเมทิลซิลลอกเซน | - วัสดุยืดหยุ่นสำหรับเครื่องมือแพทย์ - เครื่องกระตุ้นหัวใจ กาวแพทย์ วัสดุเคลือบหลุมร่องฟัน ฟิล์ม |

ในทุกการนำมาประยุกต์การใช้งานในเบื้องต้น ซิลิโคนถูกนำมาเป็นส่วนร่วมเนื่องจากมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ ความสะดวกในการใช้งาน การรักษาที่ช่วยลดผลกระทบข้างเคียงหรือการทำแผลให้หายขึ้น รวมถึงสามารถพัฒนาปรับปรุงเพื่อการใช้งานที่ดียิ่งขึ้นไป

2.1.7 ท่อนาโนคาร์บอน

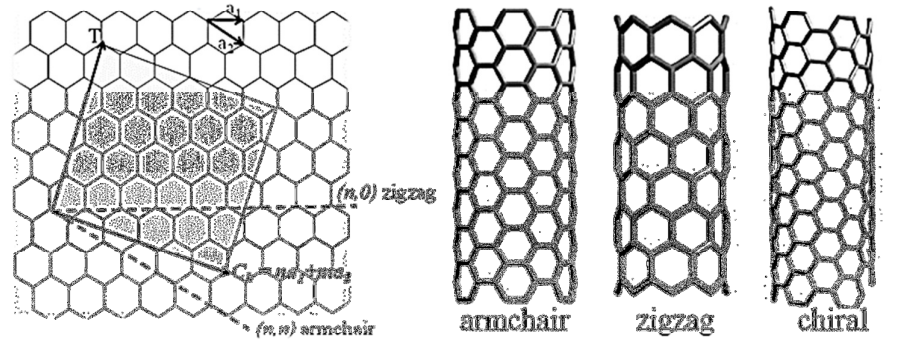
ท่อนาโนคาร์บอนเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างรูปทรงกระบอกในระดับนาโน โดยที่อะตอมของคาร์บอนสามารถฟอร์มตัวได้หลายรูปแบบ ในโครงสร้าง 3 มิติ เช่น เพชร และกราไฟท์เป็นรูปแบบของคาร์บอน นอกจากนี้ยังมีรูปแบบคาร์บอนแบบ 2 มิติ 1 มิติ หรือ 0 มิติ เป็นรูปแบบเรียกว่าวัสดุนาโนคาร์บอน ตัวอย่างเช่น วัสดุนาโนท่อนาโนคาร์บอน 1 มิติ และฟูลเลอร์รีน 0 มิติ

โครงสร้างตาข่ายของแกรฟีนมีการจัดเรียงตัวเป็นหกเหลี่ยมของอะตอมคาร์บอน ดังแสดงในรูป 2.14 (ก) ในระดับอะตอมของคาร์บอนจะมีจำนวนอิเล็กตรอน 4 ตัว ในออร์บิทัล 2s และ 2p ในขณะที่เกิดการก่อตัวเข้าไปในกราฟีน อะตอมออร์บิทัลทั้ง 3 อะตอมของคาร์บอน คือ 2s , 2px และ 2py มีการไฮบริดเข้าไปใน sp^2 3 ออร์บิทัล ซึ่งออร์บิทัล sp^2 อยู่ในระนาบเดียวกันในขณะที่ 2pz ที่เหลือจะตั้งฉากกับออร์บิทัลอื่น ๆ ตามที่แสดงในรูป (2.14) (ข) ในพันธะ σ ระหว่างอะตอมของคาร์บอนที่อยู่ใกล้เคียงที่เกิดจากไฮบริดออร์บิทัล sp^2 ขณะที่ออร์บิทัล 2pz มีรูปแบบพันธะ π ที่ออกมาจากระนาบของกราฟีน

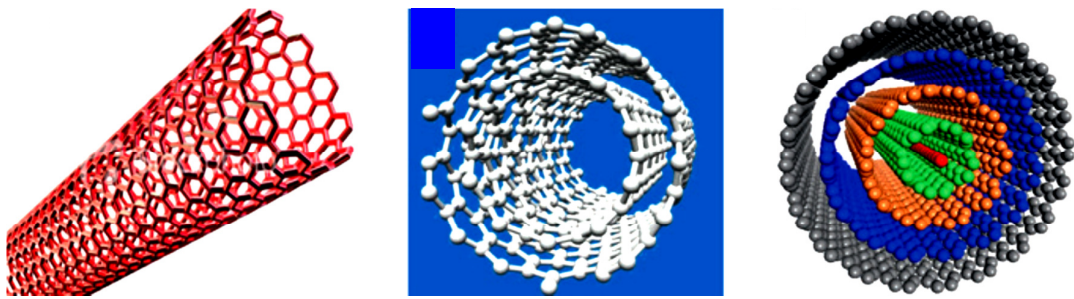


รูปที่ 2.14 (ก) โครงสร้างตาข่ายของแผ่นกราฟีน (ข) โครงสร้างออร์บิทัลของแผ่นกราฟีน [5]

โครงสร้างที่ได้มาจากแผ่นกราฟีนที่แสดงในรูป 2.14 แผ่นกราฟีนชั้นเดียวของอะตอมคาร์บอนบรรจุลงในรูปแบบรังผึ้ง 2 มิติ โดยโครงสร้างตาข่าย CNT มีขอบติดกันทุกแผ่นกันเป็นรูปทรงกระบอกที่ไร้รอยต่อ ทิศทางในรูป (2.14) (ข) แสดงเวกเตอร์เส้นรอบวงซึ่งบ่งชี้ทิศทาง CNT เวกเตอร์ถูกกำหนดให้เป็น $C = a_1n_1 + a_2n_2$ โดยที่ a_1 และ a_2 คือเวกเตอร์ตาข่ายของกราฟีนและ n_1 และ n_2 เป็นดัชนีไครอล โดยดัชนีไครอล (n_1, n_2) จะไม่ซ้ำกันกำหนดความสมมาตรหรือทิศทางของแผ่นกราฟีน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับดัชนีไครอล (n_1, n_2) โดย CNTs สามารถแบ่งลักษณะโครงสร้างได้ 3 แบบ Zigzag และ Armchair และ Chiral ดังแสดงในรูป 2.15 ตามลำดับ สำหรับ CNTs ที่มีโครงสร้างแบบอามแชร์ ดัชนีไครอล n_1 และ n_2 จะเท่ากัน สำหรับ CNTs ที่มีโครงสร้างแบบซิกแซก ค่าดัชนีไครอล n_1 หรือ n_2 จะมีค่าเท่ากับ 0 และโครงสร้างแบบไครอล ค่าดัชนีไครอลที่ n_1 และ n_2 ไม่เท่ากับ 0 นอกจากนี้ท่อนาโนคาร์บอนสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท ท่อนาโนคาร์บอนผนังเดียว (Single-walled carbon nanotube, SWCNT) ท่อนาโนคาร์บอนผนังคู่ (Double-walled carbon nanotube, DWCNT) และท่อนาโนคาร์บอนหลายผนัง (Multi-walled carbon nanotube, MWCNT) [5] ตามที่แสดงในรูป 2.16



รูปที่ 2.15 ลักษณะโครงสร้างของ CNT ในโครงแบบ ซิกแซก อาร์มแชร์ และไครอล [5]



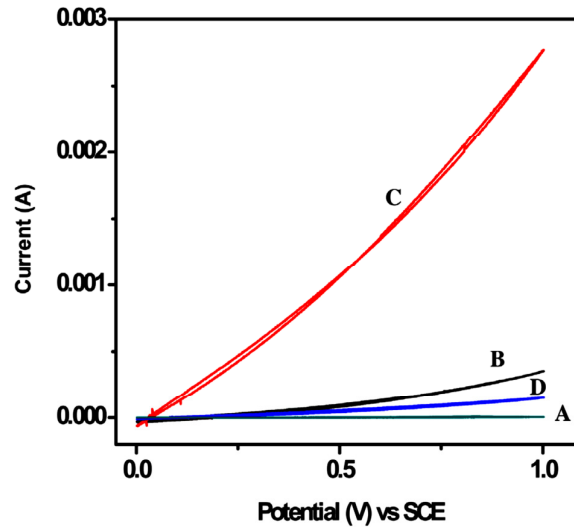
รูปที่ 2.16 การสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอน SWCNT DWCNT และ MWCNT [5]

โดยที่ CNT มีสมบัติ ดังต่อไปนี้ [5]

(1) CNT ถือได้ว่าเป็นวัสดุที่เป็นสื่อกระแสไฟฟ้าสูง ที่สมมาตร ระดับของการบิดงอของแผ่นกราฟีนเป็นตัวกำหนดความสามารถในการนำของอุปกรณ์เชื่อมต่อกันของ CNT ทั้งนี้ยังขึ้นกับดัชนีไครอล ท่อนาโนคาร์บอนแสดงคุณสมบัติทั้งโลหะหรือสารกึ่งตัวนำ การนำไฟฟ้าของ MWCNTs ค่อนข้างซับซ้อนเป็นปฏิสัมพันธ์ระหว่างผนังที่ไม่สม่ำเสมอทำให้สร้างกระแสออกมาได้มากกว่าท่อนาโนผนังเดียว

(2) อะตอมของคาร์บอนในแผ่นเดี่ยวของกราฟีนเชื่อมต่อกันด้วยพันธะทางเคมีที่แข็งแรง พันธะที่เชื่อมกันสามอะตอม ดังนั้น CNT สามารถแสดงสมบัติพื้นฐานที่แข็งแรง ค่าโมดูลัสยืดหยุ่นจะสูงกว่าเหล็กเมื่อเทียบในอัตราส่วนต่อน้ำหนักเดียวกัน เนื่องจากอิเล็กตรอนที่เหลือจากการสร้างพันธะทำให้อิเล็กตรอนทั้งหมดรวมกลุ่มกันทำให้ CNT ยืดหยุ่นได้สูง

Soumya ranjan Mishra และคณะ [6] ได้ศึกษาการปรับปรุงคุณสมบัติของตัวกระตุ้นในวัสดุเพียโซอิเล็กทริกของพอลิไวนิลไดฟลูออไรด์ (Polyvinyl fluoride, PVDF) ซึ่งสามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นโดยการผสม CNT โดยผสมความเข้มข้นที่เหมาะสมของพอลิไวนิลไดฟลูออไรด์ PVDF กับ CNT ใน N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) จากรูปที่ 2.17 เมื่อทำการทดสอบโดยเซลล์ไฟฟ้าเคมีพบว่าตัวกระตุ้นที่สังเคราะห์ขึ้นเมื่อได้ทำการผสม CNT กับ PVDF ทำให้มีการสร้างกระแสไฟฟ้าได้สูงกว่า PVDF อย่างเดียว โดย PVDF อย่างเดียวให้ค่ากระแสไฟฟ้า 0.34 mA และใน PVDF กับ CNT ให้กระแสไฟฟ้าถึง 2.7 mA

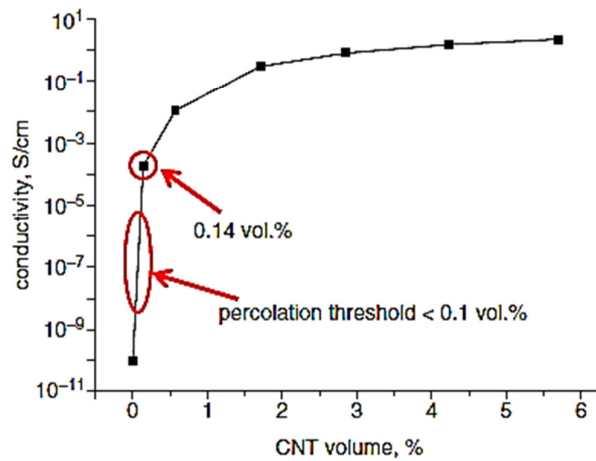


รูปที่ 2.17 การส่งออกกระแสไฟฟ้าของตัวกำเนิด (A) PVDF (B) PVDF ที่มี CNT [6]

งานวิจัยของ B. Arash และคณะ [7] ได้มีการศึกษาเกี่ยวกับการเพิ่มปริมาณของ CNT ลงในวัสดุผสมเพื่อเพิ่มค่าการนำ โดยได้ทำการเปรียบเทียบ ค่าความสามารถการนำของวัสดุผสมเทียบกับปริมาณของ CNT (%) แสดงในรูปที่ 2 การนำไฟฟ้าของ วัสดุผสม CNT/PDMS จะเพิ่มขึ้นอย่างมาก ซึ่งการเพิ่มขึ้นของจำนวน CNT เป็นไปตามกฎเอกลักษณะพลังงานของพฤติกรรมการไหลผ่าน ดังสมการที่ 2.8

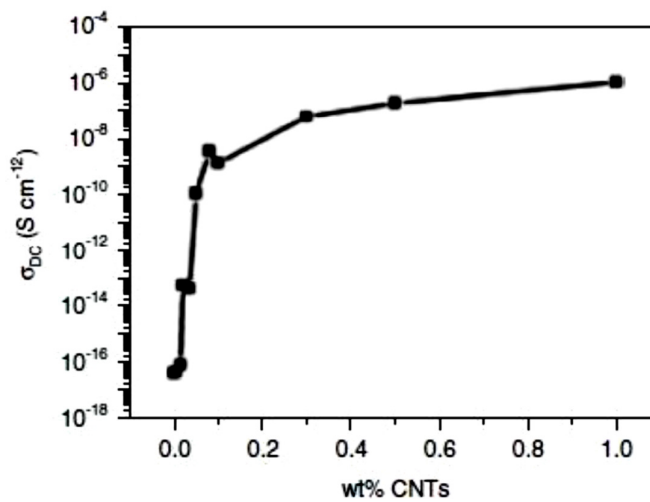
$$\sigma \sim \sigma_0 (\phi_{\text{CNT}} - \phi_c)^t \quad (2.8)$$

โดยที่ ϕ_{CNT} คือ ปริมาณของ CNT แบบหลายชั้น ϕ_c คือ ปริมาณการไหลผ่าน t คือ Critical exponent และ σ_0 คือ ค่าคงที่ โดยทั่วไปการเปลี่ยนทรานซิสชันจากฉนวนไปเป็นวัสดุผสมนำไฟฟ้า ประกอบไปด้วยความเข้มข้นของสารกระจายตัวที่ช่วยในการไหลผ่าน และความเข้มข้นที่สูงสุดค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มสูงมาก เรียกว่า เกณฑ์การไหลผ่าน จะพบว่าที่ความเข้มข้นที่ 0.01 v% เทียบกับ 1.5 %wt ของ CNT ที่มี PDMS เป็นเมทริกซ์ทั้งสองอัน เกณฑ์การไหลผ่านของกระแสจะต่างกัน โดยในวัสดุผสมจะมีการไหลผ่านค่อนข้างต่ำอย่างมีนัยสำคัญและมีค่าการนำที่สูง ซึ่งค่าเหล่านี้เป็นผลมาจากอัตราส่วนของ CNT และการจัดเรียงตัวของ CNT



รูปที่ 2.18 ปริมาณของ CNT เทียบกับค่าการนำไฟฟ้า [7]

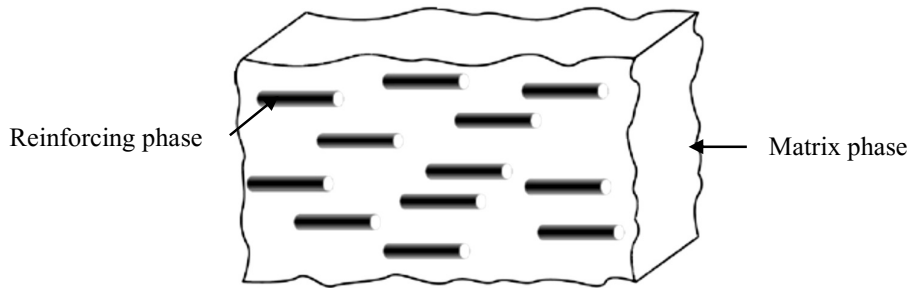
ในงานวิจัยของ Jeffrey Salzbrenner และคณะ [8] ได้ทำการศึกษาผลกระทบสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางกลของ MWCNT ซึ่งทำการศึกษาร่วมกับ PDMS โดยจะนำ MWCNT ทำการตรวจสอบบนพื้นผิวของ PDMS และพบว่าเมื่อเกิดการรวมตัวกันของ MWCNT บนพื้นผิว PDMS ซึ่งผลที่ได้ไม่เพียงแต่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของชิ้นงานตัวอย่างเท่านั้น แต่ยังทำให้เกิดความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญในด้านของประสิทธิภาพการส่งออกทางไฟฟ้า โดยพบว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ CNT เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นดังภาพที่ 2.19



รูปที่ 2.19 ค่าการนำไฟฟ้าเทียบกับเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ CNT [8]

2.1.8 วัสดุประกอบ (Composite Material)

วัสดุประกอบ คือ วัสดุที่มีโครงสร้างที่ประกอบด้วยเฟสอย่างน้อย 2 เฟส หรือมากกว่า ทั้งในระดับขนาดใหญ่และขนาดเล็ก โดยที่แต่ละเฟสจะมีองค์ประกอบที่แตกต่างกัน ซึ่งอาจจะได้จากการผสมกันหรือเกิดพันธะขึ้นระหว่างกันก็ได้ แต่จะไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน หนึ่งในส่วนประกอบที่เรียกว่าชั้นตอนการเสริมแรงและเป็นหนึ่งในสิ่งที่มีมันจะถูกฝังอยู่จะเรียกว่าเมทริกซ์ วัสดุชั้นตอนการเสริมอาจจะเป็นในรูปแบบของเส้นใยอนินทรีย์หรือเกลือ วัสดุเฟสเมทริกซ์โดยทั่วไปจะมีอย่างต่อเนื่อง ตัวอย่างของระบบคอมโพสิตได้แก่ คอนกรีตเสริมเหล็ก และอีพ็อกซีเสริมด้วยเส้นใยกราไฟท์ ฯลฯ โดยในวัสดุประกอบจะประกอบไปด้วยส่วนที่เป็นเมทริกซ์ วัสดุเนื้อหลักทำหน้าที่เป็นเนื้อหลักรองรับวัสดุเสริมแรงให้อยู่ในรูปร่างที่กำหนด วัสดุเนื้อหลักอาจเป็น พอลิเมอร์ เซรามิก หรือโลหะก็ได้ และส่วนที่เป็นเฟสกระจาย กระจายตัวอยู่ในวัสดุเนื้อหลัก ซึ่งวัสดุเสริมแรงอาจจะมีลักษณะเป็นเส้นใย อนินทรีย์ ท่อ หรือเกลือ ซึ่งวัสดุผสมที่ได้จะมีคุณสมบัติพิเศษ หรือทำให้มีลักษณะที่สำคัญบางอย่างแตกต่างไปจากเดิม [9]

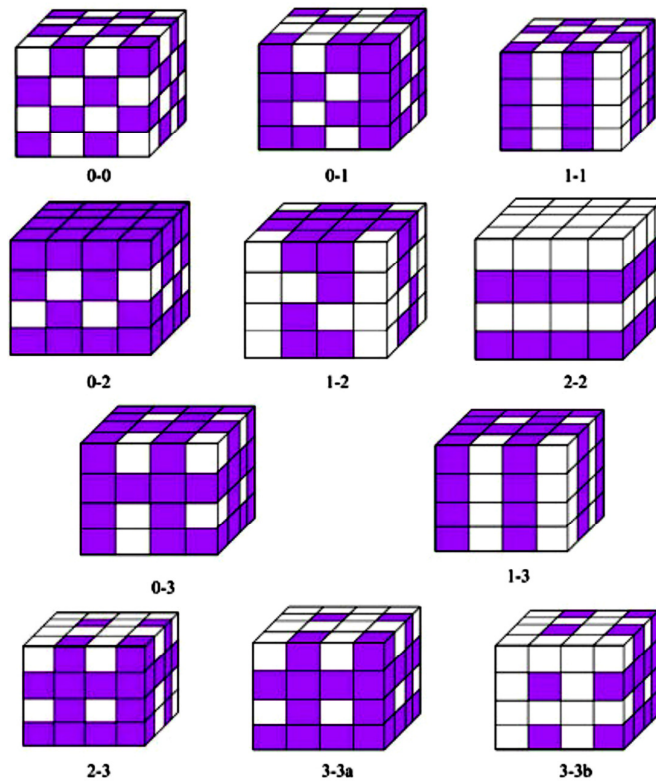


รูปที่ 2.20 การจัดเรียงตัวของแต่ละเฟสของวัสดุ (ดัดแปลงจาก [9])

วัสดุประกอบมีความซับซ้อนอย่างมากในวัสดุ จุดประสงค์หลักในการทำวัสดุประกอบเพื่อปรับปรุงสมบัติของวัสดุแต่ละชนิดที่แตกต่างกันให้ผสมกันได้ ซึ่งไม่ได้มีเพียงค่าพารามิเตอร์เดียวที่มีผลต่อคุณสมบัติของวัสดุ แต่ยังมีวิธีการออกแบบการจัดเรียงตัวของวัสดุประกอบสามารถส่งผลต่อสมบัติได้ นอกจากนี้ยังมีปัจจัยที่ส่งผลต่อสมบัติ เช่น รูปแบบการเชื่อมต่อซึ่งทำหน้าที่บนสนามและความเข้มข้นของแรง สมมาตรในระดับต่าง ๆ จากโครงสร้างผลึกของวัสดุ วัสดุผสมรวมของวัสดุประกอบ การใช้ระยะเวลาในการเจือปน ขนาดของสิ่งเจือปน ผิวหน้าสัมผัสระหว่างเมทริกซ์ และฟิลเลอร์ รูปทูน

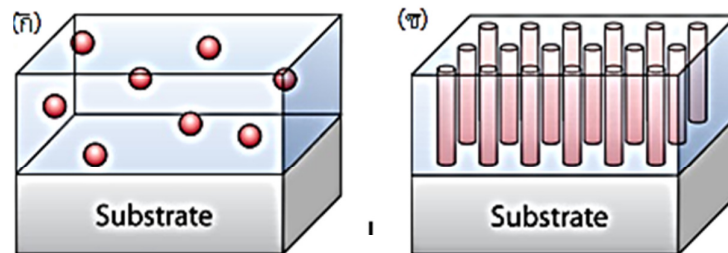
โครงสร้างที่แตกต่างกัน และการจัดเรียงตัวที่ติดกันสามารถส่งผลกระทบต่อขนาดของการตอบสนองทางกาย และการรวมกันของคุณสมบัติ โดย Nielsen [9] ได้เสนอการจัดหมวดหมู่รูปแบบการจัดเรียงติดกันของวัสดุประกอบแต่ละเฟสและได้ถูกนำมาใช้กับวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริก โดยการจัดหมวดหมู่จะมีตัวเลขซึ่งเป็นตัวแทนของมิติซึ่งในระยะเวลาที่ติดกันที่เรียงติดกัน ในการจัดเรียงตัวของแต่ละเฟสที่มีการเรียงตัวติดกันใน 3 มิติ สำหรับวัสดุประกอบที่มี 2 เฟสนั้น สามารถจัดเรียงติดกันได้ 10 แบบ คือ 0-0 0-1 0-2 0-3 1-1 1-2 2-2 1-3 2-3 และ 3-3 ดังรูป 2.21 โดยตัวเลขตัวแรกจะบอกถึงลักษณะการ

เชื่อมต่อกันของเฟสที่กระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์ (Active phase) ส่วนเลขตัวหลังจะบอกถึงลักษณะการเชื่อมต่อกันของเฟสที่เป็นเมทริกซ์ (Passive phase)



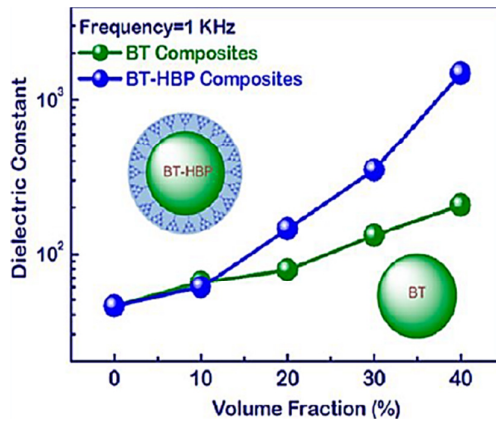
รูปที่ 2.21 รูปแบบการเชื่อมต่อเฟสแบบต่าง ๆ ของวัสดุประกอบที่มี 2 เฟส [9]

การเตรียมวัสดุประกอบที่นิยมจะมี 2 แบบ คือแบบ 0-3 และแบบ 1-3 โดยวัสดุประกอบแบบ 0-3 คือวัสดุประกอบที่มีเซรามิกเป็นเฟสที่เป็นเมทริกซ์มีการเชื่อมต่อ 0 ทิศทาง และพอลิเมอร์มีลักษณะการเชื่อมต่อกันของเฟสที่เป็นเมทริกซ์มีการเชื่อมต่อ 3 ทิศทาง ส่วนวัสดุประกอบแบบ 1-3 เป็นวัสดุประกอบที่เซรามิกมีลักษณะการเชื่อมต่อกันของเฟสที่กระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์มีการเชื่อมต่อ 1 ทิศทาง และพอลิเมอร์ที่เป็นเฟสที่เป็นเมทริกซ์มีการเชื่อมต่อ 3 ทิศทางดังแสดงในรูปที่ 2.22



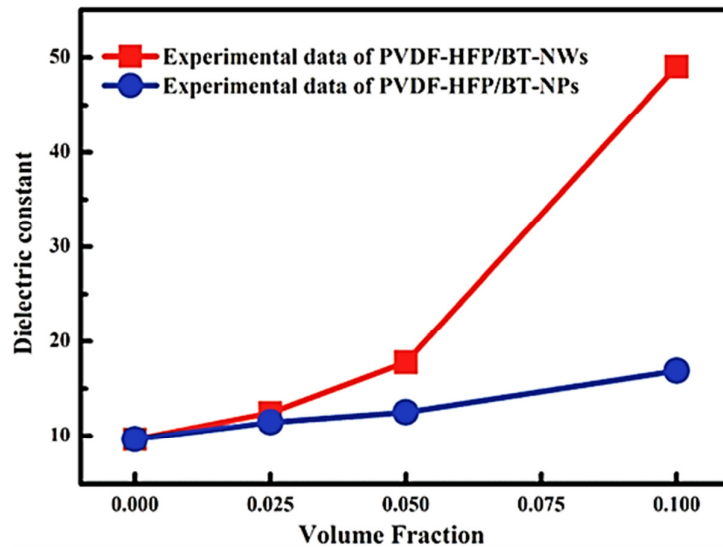
รูปที่ 2.22 วัสดุประกอบระหว่างพอลิเมอร์กับเซรามิก (ก) แบบ 0-3 (ข) แบบ 1-3 [9]

L. Xie และคณะ [10] ได้ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุประกอบพอลิเมอร์ โดยทำการเปรียบเทียบสมบัติดังกล่าวระหว่างวัสดุประกอบที่มีเฟสกระจายตัวเป็น BT ที่มีโครงสร้างแบบคอร์เชลล์ ซึ่งสร้างจาก การนำพอลิเอไมด์ที่มีโครงสร้างแบบกิ่งมาเกาะบนพื้นผิวของ BT (Hyperbranched aromatic polyamide grafted barium titanate, BT - HBP) และอนุภาค BT (BT - NP) โดยมีเฟสเนื้อหลักเป็นโคพอลิเมอร์พอลิไวนิลไอ-ดีนฟลูออไรด์ เตตระฟลูออโรเอทิลีน คลอโรฟลูออโรเอทิลีน (Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene), PVDF - TrFE - CFE) ซึ่งพบว่าวัสดุประกอบที่มีเฟสกระจายตัวเป็น BT - HBP ที่ความเข้มข้นร้อยละ 40 โดยปริมาตร มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 1485.5 ที่ 1000 Hz ในขณะที่วัสดุประกอบที่มีเฟสกระจายตัวเป็น BT - NP มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพียง 206.3 ที่ 1000 Hz ดังรูปที่ 2.23 ดังนั้นวัสดุประกอบที่มีเฟสกระจายตัวเป็น BT-HBP ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากกว่าวัสดุผสมที่มีเฟสกระจายตัวเป็น BT - NP



รูปที่ 2.23 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุประกอบที่มีเฟสกระจายตัวเป็นอนุภาค BT (BT - NP) และ BT ที่มีโครงสร้างแบบคอร์เชลล์ (BT-HBP) และเฟสเนื้อหลักเป็น PVDF-TrFE-CFE [10]

Y. Feng และคณะ [11] ได้ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุประกอบที่มีเฟสเนื้อหลักเป็นโคพอลิเมอร์พอลิไวนิลไอ-ดีนฟลูออไรด์ เฮกซะฟลูออโรโพรพิลีน (Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVDF - HFP) และทำการเปรียบเทียบเฟสกระจายตัวระหว่าง BT - NP และแท่งนาโน BT (BaTiO₃ - nanowires, BT - NW) โดยพบว่าเมื่อความเข้มข้นของ BT ของวัสดุประกอบทั้งสองประเภทเพิ่มขึ้นทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุประกอบทั้งสอง พบว่าวัสดุประกอบที่มีเฟสกระจายตัวเป็น BT - NW มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่าวัสดุประกอบที่มีเฟสกระจายตัวเป็น BT - NP ดังรูปที่ 2.24 เนื่องจากการเกิดโพลาไรเซชันระหว่างพื้นที่สัมผัสของวัสดุผสม PVDF-HFP/BT - NW แข็งแรงกว่า PVDF-HFP/BT - NP ซึ่งเขาเชื่อว่าเป็นผลมาจาก BT - NW มีอัตราส่วนระหว่างความยาวต่อพื้นที่หน้าตัดสูง ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ PVDF-HFP/BT - NW มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง จะเห็นได้ว่ารูปร่างของเฟสกระจายตัวที่ต่างกันส่งผลต่อสมบัติของวัสดุประกอบ

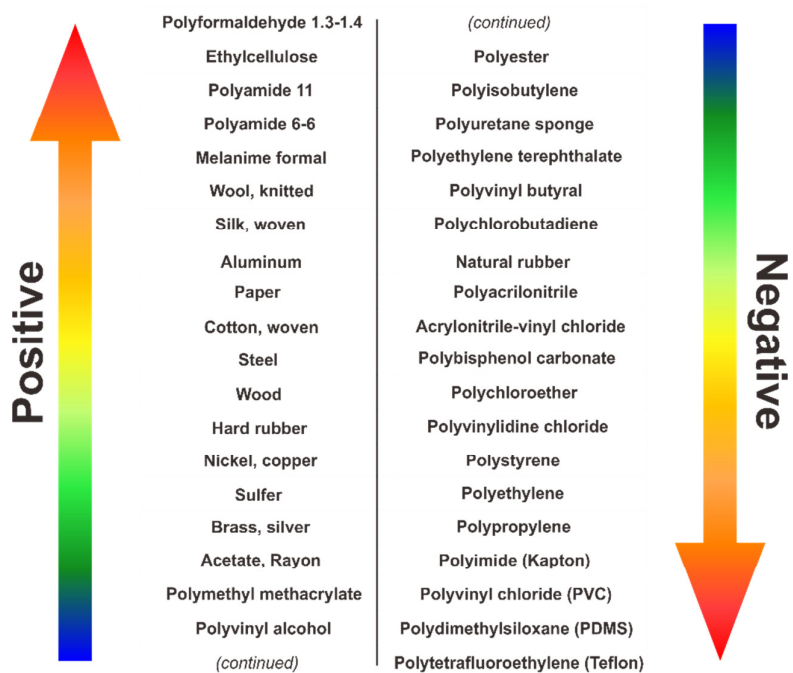


รูปที่ 2.24 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุประกอบที่มีเฟสกระจายตัวเป็น BT – NP และวัสดุประกอบที่มีเฟสกระจายตัวเป็น BT - NW โดยมีเฟสเนื้อหลักเป็น PVDF - HFP [11]

2.1.9 ปรากฏการณ์โทรโบอิเล็กทริก และตัวเก็บเกี่ยวพลังงานโทรโบอิเล็กทริก

2.1.9.1 ปรากฏการณ์โทรโบอิเล็กทริก

ปรากฏการณ์โทรโบอิเล็กทริก (Triboelectricity) เป็นปรากฏการณ์ที่พบเห็นได้ในชีวิตประจำวัน และมนุษย์คุ้นเคยมานาน แต่ไม่เคยถูกนำมาประยุกต์ใช้ในเชิงอุปกรณ์ ตามทฤษฎีนั้นปรากฏการณ์โทรโบอิเล็กทริกจะทำให้เกิดประจุไฟฟ้าบนพื้นผิววัสดุหลังจากการสัมผัสเสียดสีกับวัสดุชนิดอื่น ซึ่งเป็นพื้นฐานจากการเกิดไฟฟ้าสถิต (Electrostatic) โดยปกติแล้วชนิดของประจุไฟฟ้าที่ผลิตได้จะขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุที่นำมาจัดคู่เป็นหลัก กลไกเชิงลึกสำหรับการเกิดปรากฏการณ์นี้ยังคงไม่ชัดเจนนัก แต่โดยทั่วไปแล้วนักวิจัยเชื่อว่าหลังจากวัสดุสองชนิดเกิดการขัดถู บางส่วนของพื้นผิววัสดุจะเกิดพันธะทางเคมีที่ทำให้เกิดการยึดติดกันอย่างหลวม ๆ เนื่องจากการขัดถูทำให้เกิดพลังงานกระตุ้นบนพื้นผิว จึงทำให้ห่อหุ้มบนพื้นผิววัสดุมีโอกาสดูดซับประจุ (อาจเป็นอิเล็กตรอน หรือไอออน หรือโมเลกุล) จากวัสดุหนึ่งไปยังอีกวัสดุหนึ่งได้ ซึ่งวัสดุแต่ละชนิดจะมีแนวโน้มการให้และรับประจุแตกต่างกัน [12,13] เมื่อวัสดุสองชนิดแยกออกจากกัน หลังจากสัมผัสเสียดสี วัสดุจะเกิดความไม่กลางทางศักย์ไฟฟ้า กล่าวคือจะทำให้ประจุโทรโบอิเล็กทริกถือกำเนิดขึ้นบนพื้นผิวของวัสดุ ตามแผนภาพแนวโน้มการให้ (หรือรับ) อิเล็กตรอนของวัสดุโทรโบอิเล็กทริกบางชนิด [13] ดังรูปที่ 2.25 วัสดุที่มีแนวโน้มให้อิเล็กตรอน (เกิดประจุบวกบนพื้นผิว) จะเป็นประเภทโพลีเมอร์ที่มีไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบหลัก วัสดุจากธรรมชาติ และโลหะบางประเภท ส่วนวัสดุที่มีแนวโน้มรับอิเล็กตรอน (เกิดประจุลบบนพื้นผิว) จะเป็นประเภทโพลีเมอร์ที่มีธาตุนาฟทาลีนเป็นส่วนประกอบหลัก แผนภาพนี้บ่งบอกได้ว่าวัสดุบริเวณส่วนบนและส่วนล่างของแผนภาพจะมีปริมาณการกำเนิดประจุบวกและประจุลบสูง ดังนั้นในการออกแบบคู่วัสดุสำหรับอุปกรณ์ FTEH ปัจจุบันนี้ถือว่าเป็นปัจจัยสำคัญอันดับแรกที่ใช้พิจารณาเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดนี้ให้สูงขึ้น



รูปที่ 2.25 แผนภาพแสดงวัสดุโพลีอิเล็กทริกที่มีแนวโน้มให้อิเล็กตรอน (ประจุบวก) และรับอิเล็กตรอน (ประจุลบ) [13]

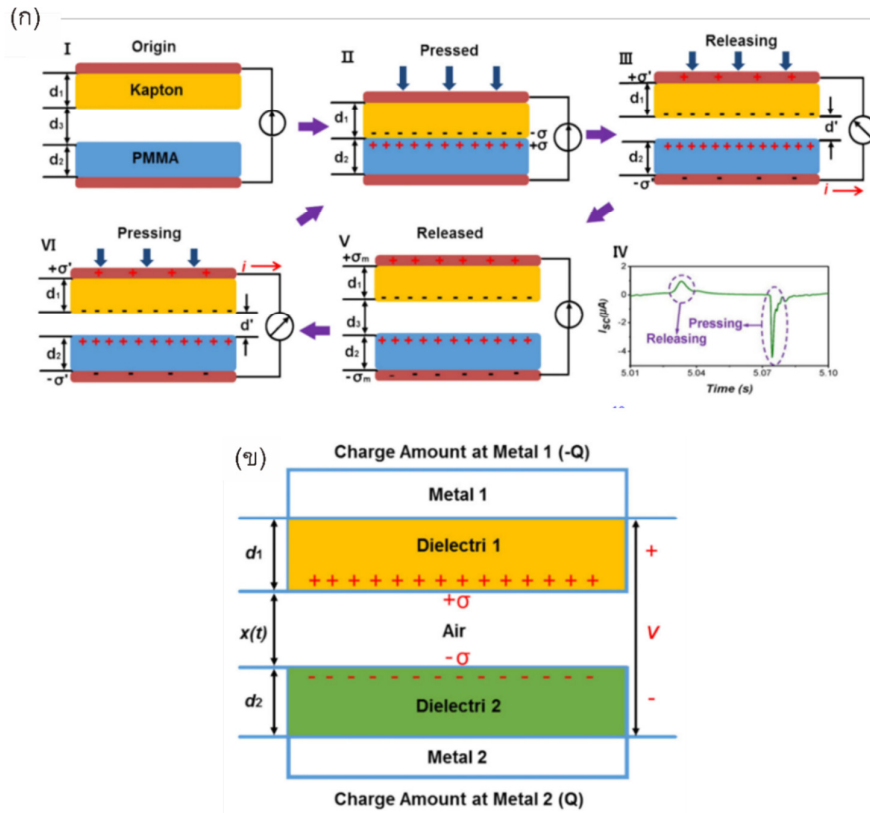
2.1.9.2 กลไกการทำงานของตัวเก็บเกี่ยวพลังงานโพลีอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่น

ในหลักการทำงานของ FTEH แรงกดไฟฟ้าจะต้องถูกป้อนเป็นรายคาบของช่วงกด (Press) และปลดปล่อย (Release) เพื่อให้ FTEH สามารถผลิตไฟฟ้าได้อย่างต่อเนื่อง ซึ่งขั้นตอนการผลิตไฟฟ้าของอุปกรณ์นั้น (รูปที่ 2.26 (ก)) จะเริ่มจากการสร้างประจุโพลีอิเล็กทริกบนพื้นผิวของแต่ละวัสดุหลังจากได้รับแรงกดและวัสดุเกิดการขจัดถูกัน เมื่อแรงกดเกิดการปลดปล่อย ประจุเหล่านี้จะเริ่มถูกถ่ายโอนไปที่อิเล็กโทรดจากการเหนี่ยวนำของไฟฟ้าสถิต (Electrostatic induction) [13-15] และไหลออกไปที่โหลด อุปกรณ์ไฟฟ้าภายนอก เนื่องจากวัสดุต้องการรักษาระดับความเป็นกลางทางไฟฟ้า ซึ่งปริมาณการถ่ายโอนของประจุจะเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเชิงเส้นกับความกว้างของชั้นวัสดุ ค่าความต่างศักย์ทางไฟฟ้าจะถือกำเนิดขึ้นตามสมการแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร [16] ที่ถูกอธิบายด้วย

$$V_{oc} = \frac{\sigma d'}{\epsilon_0} \quad (2.9)$$

โดยที่ σ คือ ความหนาแน่นของประจุ ϵ_0 คือ ค่าคงตัวไดอิเล็กทริกของสุญญากาศ และ d' คือ ความกว้างในแต่ละชั้นวัสดุที่สนใจ โดยปกติแล้วความหนาแน่นของชั้นวัสดุจะเป็นค่าคงที่ แต่ระยะห่างระหว่างวัสดุ (ความกว้างของชั้นอากาศ) สามารถเปลี่ยนแปลงได้ในขณะถูกป้อนแรงกดเชิงกล เพราะฉะนั้นตัวแปร

ระยะห่างระหว่างวัสดุจึงเป็นตัวแปรหลักในการกำหนดค่าแรงดันไฟฟ้าของ FTEH เมื่อโครงสร้างของ FTEH เกิดการคืนสภาพหลังจากการป้อนแรงกด โดยระยะห่างของวัสดุกลับมาอยู่ที่ตำแหน่งเริ่มต้น และป้อนแรงกดเข้าไปที่ FTEH อีกครั้ง แรงดันไฟฟ้าที่ผลิตได้จะมีค่าลดลง ซึ่งสอดคล้องกับประจุไฟฟ้าที่จะไหลในทิศตรงข้าม เพราะฉะนั้นเมื่อป้อนแรงกดเชิงกลอย่างต่อเนื่อง อุปกรณ์ FTEH จะสามารถผลิตสัญญาณไฟฟ้าแบบพัลส์กระแสสลับ (AC pulse) จากหลักการการทำงานที่ง่าย และมีโครงสร้างไม่ซับซ้อน ทำให้ TENG เป็นที่สนใจอย่างมากสำหรับนักวิจัยในการพัฒนาเป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานชนิดใหม่



รูปที่ 2.26 (ก) กลไกการผลิตกระแสไฟฟ้าของ FTEH และ (ข) แบบจำลองทางทฤษฎีของ FTEH รูปแบบสัมผัสไดอิเล็กทริก-ไดอิเล็กทริก (ปรับแต่งจาก [17])

ทฤษฎีเชิงฟิสิกส์สำหรับอธิบายหลักการการทำงานของ FTEH ถูกอธิบายครั้งแรกในปี ค.ศ. 2013 [14,15] โดยใช้ทฤษฎีบทของเกาส์อธิบายความสัมพันธ์ของแรงดัน-ประจุไฟฟ้าส่งผ่าน-ช่องว่างระหว่างวัสดุ (Voltage V - transferred charge Q - separation distance x , V - Q - x) หลังการขัดถูของวัสดุไตรโบอิเล็กทริก ในโครงสร้างพื้นฐานของ FTEH รูปแบบสัมผัสไดอิเล็กทริก-ไดอิเล็กทริก (Dielectric-to-dielectric contact mode) ดังรูปที่ 2.26 (ข) ในกรณีนี้วัสดุไตรโบอิเล็กทริกทั้งหมดที่ถูกนำมาสร้างเป็นโครงสร้างของ FTEH จะถูกอธิบายด้วยพฤติกรรมความเก็บประจุ (Capacitive behavior) ถ้าพิจารณาวัสดุแต่ละชนิดเป็นแต่ละย่านที่สามารถผลิตสนามไฟฟ้า E ได้ ตามทฤษฎีของเกาส์ จะได้ความสัมพันธ์ว่า

$$\text{ภายในย่านวัสดุไดอิเล็กทริก 1: } E_1 = -\frac{Q}{S\epsilon_0\epsilon_{r1}} \quad (2.10)$$

$$\text{ภายในย่านของช่องว่างอากาศ: } E_{air} = -\frac{Q/S + \sigma(t)}{\epsilon_0} \quad (2.11)$$

$$\text{และ ภายในย่านวัสดุไดอิเล็กทริก 2: } E_2 = -\frac{Q}{S\epsilon_0\epsilon_{r2}} \quad (2.12)$$

โดยที่ S คือขนาดพื้นที่ผิวของวัสดุ ϵ_r คือ ค่าคงตัวไดอิเล็กทริกของวัสดุ และ $\sigma(t)$ คือ ค่าความหนาแน่นของประจุที่ขึ้นกับเวลา t นอกจากนี้แรงดันไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างอิเล็กโทรด จะได้เป็น

$$V = E_1d_1 + E_2d_2 + E_{air}x \quad (2.13)$$

นำสมการที่ (2.10) – (2.12) แทนลงในสมการที่ (2.13) จะได้

$$V = -\frac{Q}{S\epsilon_0} \left(\frac{d_1}{\epsilon_{r1}} + \frac{d_2}{\epsilon_{r2}} + x(t) \right) + \frac{\sigma x(t)}{\epsilon_0} \quad (2.14)$$

เพราะฉะนั้น จะได้ความสัมพันธ์ V - Q - x คือ

$$V = -\frac{1}{C(x)}Q + V_{oc}(x) \quad (2.15)$$

เมื่อ $C(x) = S\epsilon_0 \left(\frac{\epsilon_{r1}}{d_1} + \frac{\epsilon_{r2}}{d_2} + \frac{1}{x(t)} \right)$ คือ ค่าความจุไฟฟ้ารวมของทุกวัสดุในโครงสร้าง TENG ตามรูปที่

2.26 (ข) และ $V_{oc}(x) = \frac{\sigma x(t)}{\epsilon_0}$ ซึ่งมีความหมายเดียวกับสมการที่ (2.9)

ในเงื่อนไขลัดวงจร ($V = 0$) เราจะได้ประจุไฟฟ้าส่งผ่านเมื่อ $d_0 = \frac{d_1}{\epsilon_{r1}} + \frac{d_2}{\epsilon_{r2}}$ เป็น

$$Q_{sc} = C(x)V_{oc}(x) = \frac{S\sigma x(t)}{d_0 + x(t)} \quad (2.16)$$

และจะได้ค่ากระแสไฟฟ้าลัดวงจรเป็น

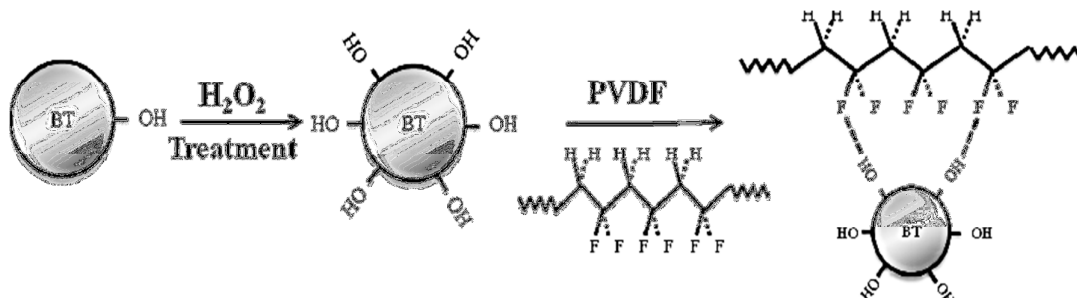
$$I_{sc} = \frac{d}{dt} Q_{sc} = \frac{S \sigma d_0}{(d_0 + x(t))^2} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (2.17)$$

เมื่อ $\frac{dx}{dt}$ คือ อัตราการเปลี่ยนแปลงของระยะห่างระหว่างวัสดุไพโรอิเล็กทริกในขณะที่อยู่ภายใต้แรงกดเชิงกล

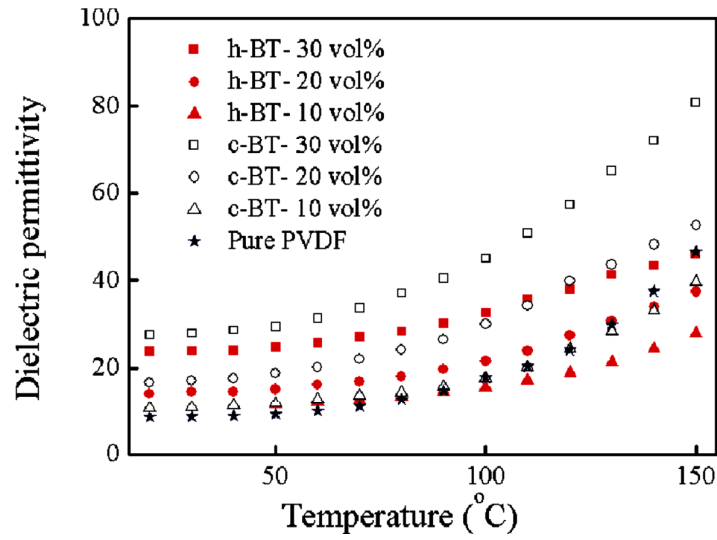
จากแผนภาพรูปที่ 2.25 และทฤษฎีการผลิตไฟฟ้าของ TENG ทั้งค่า V_{oc} (สมการที่ 2.9) และ I_{sc} (สมการที่ 2.17) สามารถสรุปได้ว่าปัจจัยหลักพื้นฐานในการออกแบบโครงสร้างที่ทำให้ประสิทธิภาพของอุปกรณ์สูงขึ้น ประกอบไปด้วย 1) เลือกวัสดุไพโรอิเล็กทริกที่มีแนวโน้มให้ (หรือรับ) อิเล็กตรอนสูง 2) สร้างช่องว่างระหว่างวัสดุไพโรอิเล็กทริกในโครงสร้าง 3) สร้างความขรุขระบนพื้นผิวเพื่อให้เกิดประจุไฟฟ้าสะสมสูง 4) สร้างให้อุปกรณ์มีพื้นที่หน้าตัดมาก 5) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแต่ละวัสดุควรมีค่ามาก และ 6) เพิ่มความถี่ในการป้อนแรงกดเชิงกล

2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

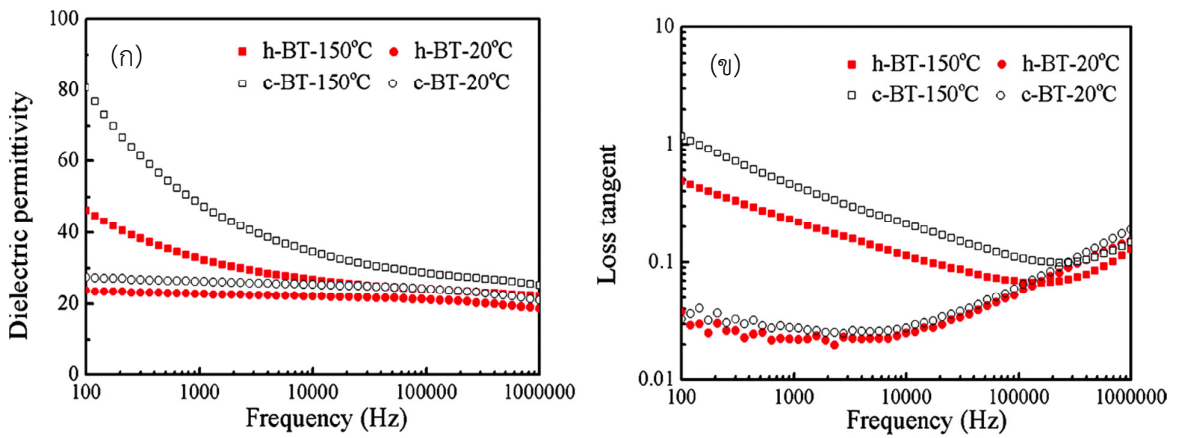
T. Zhou และคณะ [18] ได้ทำการศึกษาการปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุนาโนคอมโพสิตระหว่าง BT กับ PVDF และทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วย ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide; H_2O_2) โดยนำ BT มาทำการรีฟลักซ์กับ H_2O_2 ซึ่งจะทำให้มีหมู่ไฮดรอกซี (OH^-) ไปเกาะที่บริเวณพื้นผิวของอนุภาคนาโน BT แล้วนำมาทำเป็นคอมโพสิตกับ PVDF ซึ่ง BT/PVDF แสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิกับความถี่น้อยกว่าวัสดุคอมโพสิตที่ไม่ได้ทำการปรับปรุงพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 2.27 และ h-BT/PVDF ยังแสดงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำลง และค่าความทนไดอิเล็กทริกที่สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.30 และ 2.31 เนื่องจากอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างสารเสริมแรง BT และพอลิเมอร์เมทริกซ์ PVDF ซึ่งช่วยปรับปรุงคุณสมบัติไดอิเล็กทริกให้ดีขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.28



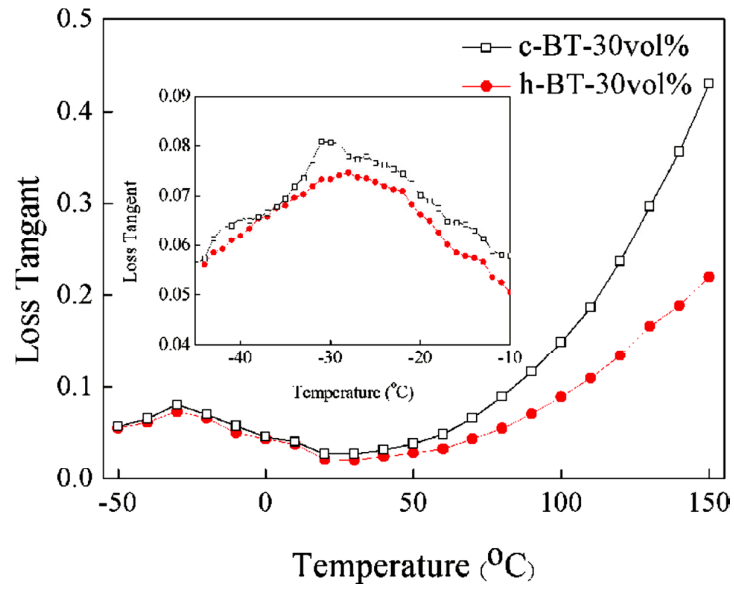
รูปที่ 2.27 การเกิดอันตรกิริยาของ BT ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย H_2O_2 การเกิดคอมโพสิตกับ PVDF และการก่อตัวของพันธะไฮโดรเจนในนาโนคอมโพสิต BT/PVDF [18]



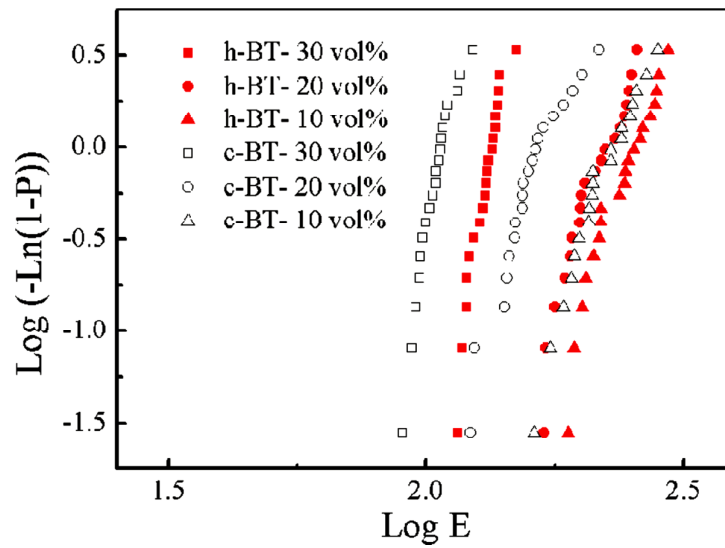
รูปที่ 2.28 ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เทียบกับอุณหภูมิระหว่างนาโนคอมโพสิตของ c-BT/PVDF และ BT/PVDF ความเข้มข้นของสารต่างกัน ที่ 100 Hz [18]



รูปที่ 2.29 (ก) ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ข) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกของนาโนคอมโพสิต c-BT/PVDF และ BT/PVDF ที่ความเข้มข้น 30 vol% BT ที่อุณหภูมิต่างกัน เทียบกับความถี่ [18]

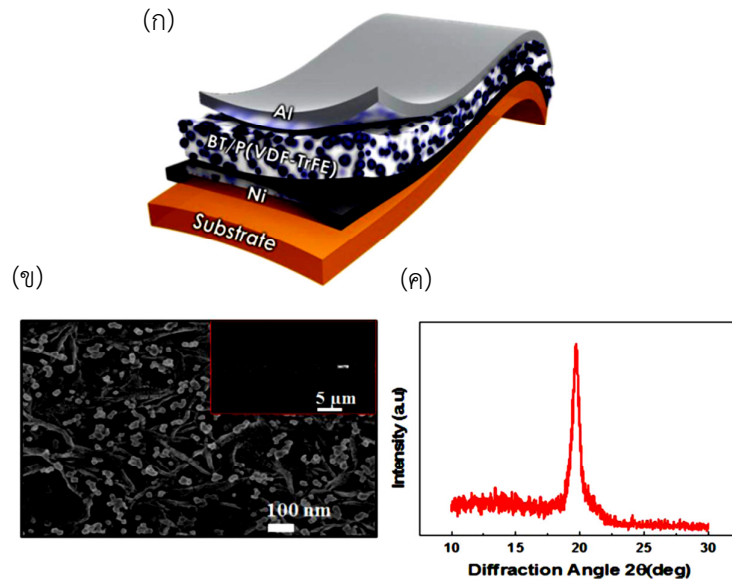


รูปที่ 2.30 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของนาโนคอมโพสิต c-BT/PVDF และ BT/PVDF ที่ความเข้มข้น 30 vol % BT ที่ 1 kHz [18]



รูปที่ 2.31 การพล็อต Weibull ของค่าความทนไดอิเล็กทริก สำหรับนาโนคอมโพสิต c-BT/PVDF และ BT/PVDF ที่ความเข้มข้นของ BT ต่างกัน [18]

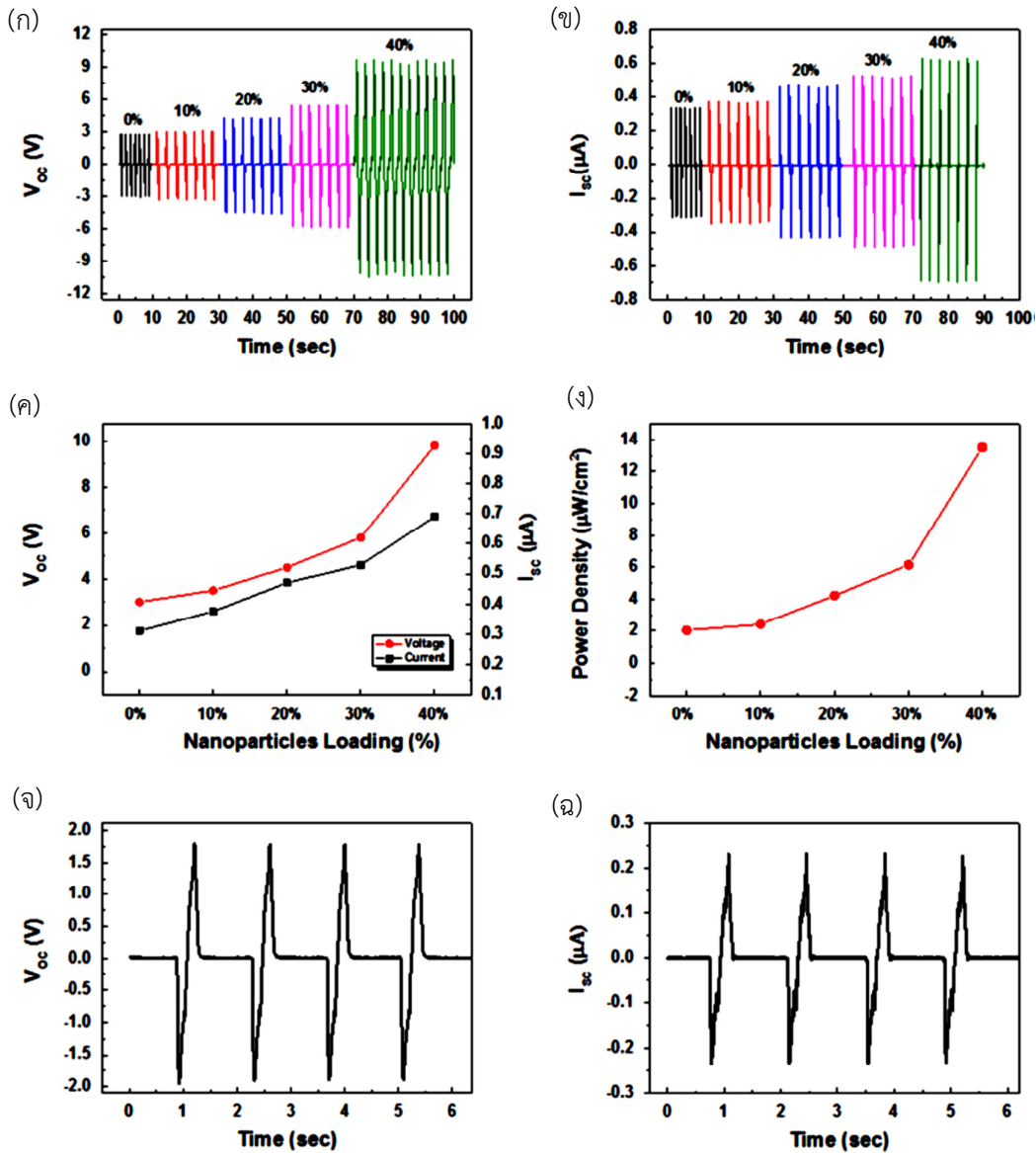
S. Siddiqui และคณะ [19] ได้ทำการศึกษากระบวนการทำตัวกำเนิดนาโนโดยวัสดุนาโนคอมโพสิตเพียโซอิเล็กทริกที่ปราศจากตะกั่วที่มีประสิทธิภาพ และความยืดหยุ่นสูงสำหรับเป็นตัวเก็บเกี่ยวพลังงานชีวกลและเป็นตัวเก็บพลังงาน โดยนำ BT กับ P(VDF-TrFE) มาทำเป็นวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกทึบเป็นแผ่นฟิล์มบาง ดังแสดงในรูปที่ 2.32 (a) โดยปรับความเข้มข้นของอนุภาค BT ที่ค่าต่าง ๆ โดยที่ความเข้มข้นของ BT ที่สูงกว่า 40 wt% โดยในรูปที่ 2.32 (b) แสดงภาพตัดขวางของนาโนคอมโพสิตแสดงให้เห็นว่า BT มีการกระจายตัวที่ดีในเมทริกซ์ P(VDF-TrFE) ซึ่งส่งผลให้ภายในวัสดุประกอบสามารถให้ศักย์ไฟฟ้าได้สูงถึง 9.8 โวลต์ และความหนาแน่นของพลังงานที่ 13.5 mW/cm^2 ภายใต้การดัดเป็นวงกลม เทียบกับตัวกำเนิดนาโนวัสดุเพียโซอิเล็กทริก PZT วัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกที่เป็นแผ่นฟิล์มบางมีค่าเพียโซอิเล็กทริกที่สูงกว่าเนื่องจากความเป็นผลึกที่สูงของ P(VDF-TrFE) ซึ่งเฟสผลึกของ P(VDF-TrFE) ได้รับการยืนยันโดย XRD ดังแสดงในภาพที่ 2.32 (c) นอกจากนี้ P(VDF-TrFE) ยังช่วย เสริมความแข็งแรงให้กับอนุภาค BT ให้เพิ่มมากขึ้น ซึ่งวัสดุประกอบยังสามารถนำมาใช้ในการเก็บเกี่ยวพลังงานเชิงกล การเคลื่อนไหว และทางชีวกลศาสตร์ที่สามารถนำมาประยุกต์เป็นแหล่งเก็บพลังงานขนาดเล็ก



รูปที่ 2.32 (ก) แสดงองค์ประกอบของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริก (ข) แสดงภาพตัดขวางจาก FE-SEM ของนาโนคอมโพสิต BT (40wt%) P(VDF-TrFE) หนา 6 nm (ค) แสดง XRD สเปกตรัมของผลึกที่ใช้ในคอมโพสิต P(VDF-TrFE) [19]

ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบการส่งออกศักย์ไฟฟ้า กระแสไฟฟ้า และความหนาแน่นของกระแส กับชนิดของตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกที่โหมดการตัด [19]

| Active Material | Form | Output | | | Generation mode | Active area [cm ²] |
|------------------|---------------------|-------------|--------------|---------------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| | | Voltage [V] | Current [μA] | Current density [μA/cm ²] | | |
| PMN-PT | Single-crystal film | 8.2 | 145 | x | d ₃₁ | 1.7×1.7 |
| PZT | Crystal film | 200 | 1.5 | 150 | d ₃₁ | 3.5×3.5 |
| PZT+CNT+PDMS | Composite | 1.5 | 0.06 | x | d ₃₁ | N.A. |
| PZT | Thin film | 0.28 | 0.03 | x | d ₃₁ | 1 × 1 |
| PZT | Hemisphere | 3 | | 0.05 | d ₃₁ | 1.5×1.5 |
| PZT | Nanowires | 6 | 0.05 | x | d ₃₁ | 20 |
| BT | Thin film | 1 | | 0.19 | d ₃₁ | 0.82 |
| BT+PVC | Composite | 0.9 | 0.01 | x | d ₃₁ | N.A. |
| BT+CNT+PDMS | Composite | 3 | 0.3 | x | d ₃₁ | 13×13 |
| BT+ P(VDF – HFP) | Composite | 5 | 0.75 | x | d ₃₁ | 4 |
| ZnO | Nanowires | 0.6 | 0.5 | x | d ₃₁ | x |
| ZnO | Nanowires | 2.03 | 0.1 | x | d ₃₁ | 1 |
| PVDF | Thin film | 2 | 0.3 | x | d ₃₁ | 2×0.4 |
| PVDF | Fibers | 0.2 | 0.03 | x | d ₃₁ | N.A. |
| P(VDF – TrFE) | With doped graphene | 4 | | 0.4 | d ₃₁ | 1 × 1 |

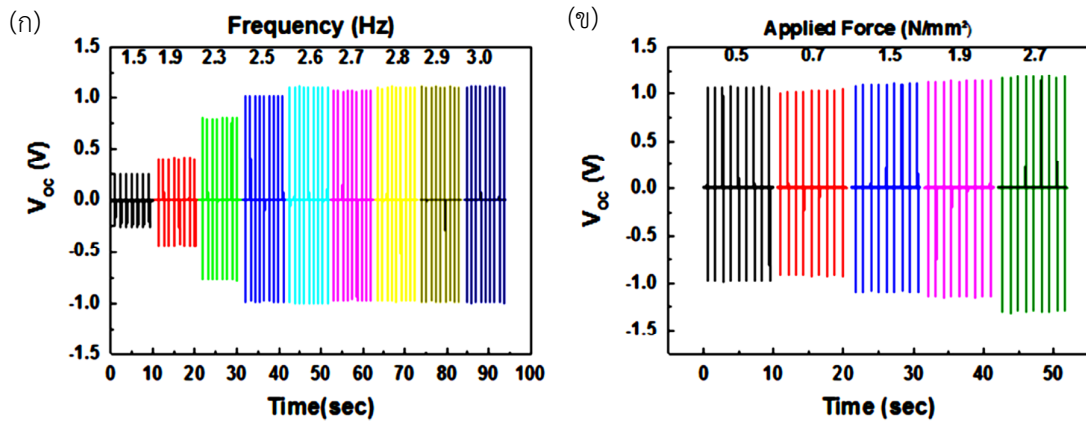


รูปที่ 2.33 ค่า (a) V_{oc} และ (ข) I_{sc} จากการตรวจวัดตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิต ที่ความเข้มข้น 0–40 % BT กับพอลิเมอร์เมทริกซ์ที่มีความเป็นผลึกสูง P(VDF-TrFE) (ค) พิกัด V_{oc} และ I_{sc} เทียบกับความเข้มข้น BT สำหรับตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิต กับ P(VDF-TrFE) (ง) แสดงการส่งออกความหนาแน่นของพลังงานของตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิต กับ P(VDF-TrFE) เทียบกับความเข้มข้นของ BT (จ) V_{oc} และ (ฉ) I_{sc} จากค่าการส่งออกของตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิตกับพอลิเมอร์เมทริกซ์ที่เป็นอสัณฐาน P(VDF-TrFE) ที่ความเข้มข้น 40 wt% BT [19]

เพื่อตรวจวัดการส่งออกพลังงานของ FPEH ได้ทำการทดสอบการให้แรงดัดเป็นวงกลมกับอุปกรณ์ที่มีชั้น P(VDF-TrFE) และชั้นนาโนคอมโพสิต ที่ BT แตกต่างกันตั้งแต่ 0-40% โดยแรงที่ถูกทดสอบภายใต้การดัดเป็นวงกลม ที่มีรัศมีการดัด 10 มิลลิเมตร ซึ่งสอดคล้องกับความเครียดแรงดัด ที่ 0.5% โดย

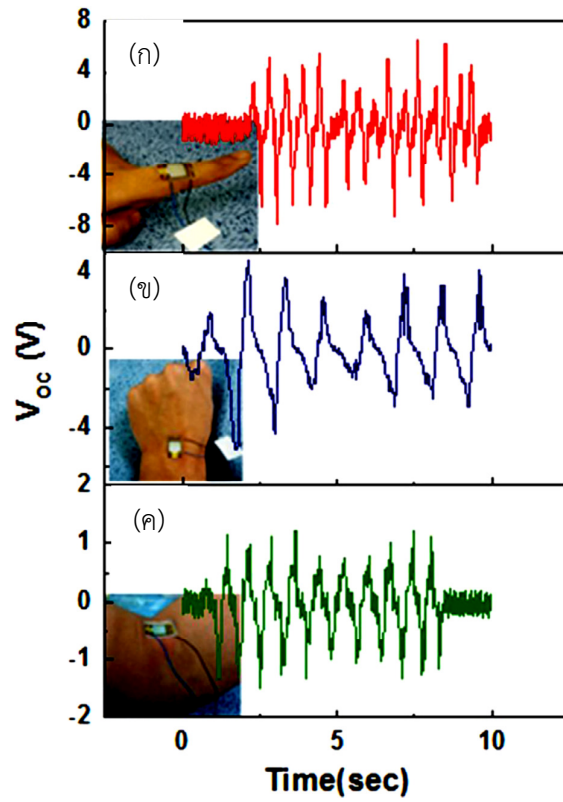
แรงดันไฟฟ้าวงจรถูกเปิด (Open circuit voltage, V_{oc}) และกระแสลัดวงจร (Short circuit current, I_{sc}) อยู่ภายใต้เงื่อนไขการทดสอบเดียวกัน โดยขึ้นกับเวลา ซึ่งที่ปริมาณของอนุภาค BT 40% มีการสร้างแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าออกมาได้สูงสุด แสดงในรูปที่ 2.33 (ก) และ (ข) ตามลำดับ และในรูป 2.33 (ค) และ (ง) แสดงในรูปแบบพิกัดโดยที่ปริมาณของ BT 40% มีการสร้างแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าออกมาได้สูงสุด โดยที่ P(VDF-TrFE) มีความเป็นผลึกสูง และในรูปที่ 2.33 (จ) และ (ฉ) แสดงพิกัดเมื่อได้รับแรงโดยที่ P(VDF-TrFE) มีลักษณะเป็นอสัณฐาน

ในการทดสอบตรวจวัดความแตกต่างในการส่งออกแรงดันไฟฟ้าของตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิต ที่ความเข้มข้น 40 wt% BT โดยมีตัวแปร 2 ตัวในการทดสอบ คือความถี่ และแรงที่ให้ ขึ้นกับเวลา โดยในรูปที่ 2.34 (ก) แสดงการส่งออกแรงดันไฟฟ้าโดยให้แรงคงที่เทียบกับเวลาพบว่าที่ความถี่สูง ๆ สามารถสร้างแรงดันไฟฟ้าออกมาได้สูงถึง 1.0 V ในขณะที่ให้ความถี่คงที่แต่ให้แรงที่ต่างกันพบว่าแรงดันไฟฟ้ามีความแปรผันตรงกับแรงที่ให้ ดังแสดงในภาพที่ 2.34 (ข)

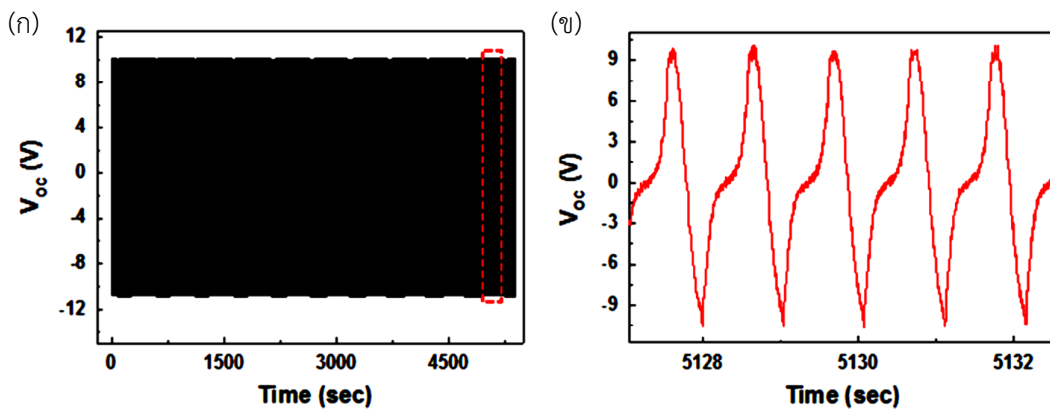


รูปที่ 2.34 (ก) V_{oc} ที่สร้างขึ้นโดยตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิต ที่ความเข้มข้น 40 wt% BT ระหว่างได้รับแรงกลโดยการกดที่ความดันคงที่ 0.5 N/mm² (ข) V_{oc} การตรวจวัดระหว่างการให้แรงเชิงกลที่คงที่โดยการกด ความถี่ 2.7 Hz ที่ความดันต่างกัน [19]

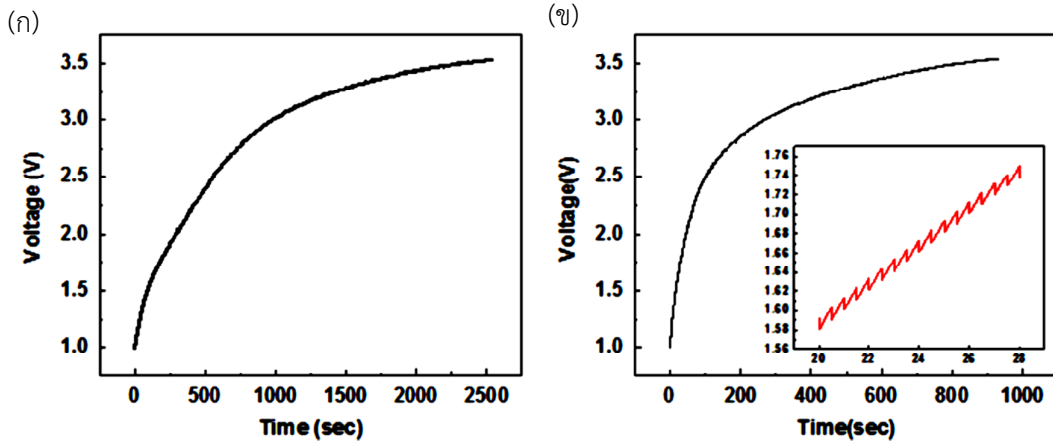
โดยเมื่อนำตัวกำเนิดนาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้มาทำการทดสอบการเก็บเกี่ยวพลังงานโดยนำมาติดกับ นิ้วมือ ข้อมือ และข้อพับ และตรวจวัดการสร้างแรงดันไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 2.35 และทำการทดสอบความเสถียรภาพของวัสดุเมื่อมีการให้แรงต่อเนื่อง 5000 รอบ เป็นเวลานาน และตรวจวัดการส่งออกแรงดันไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 2.35 (ก) และรูป (ข) รูปขยายแสดงการส่งออกแรงดันไฟฟ้าที่ 5000 รอบ พบว่ามีการให้แรงดันไฟฟ้าที่สม่ำเสมอ ซึ่งแสดงถึงความเสถียรเมื่อได้รับแรงเป็นเวลานาน



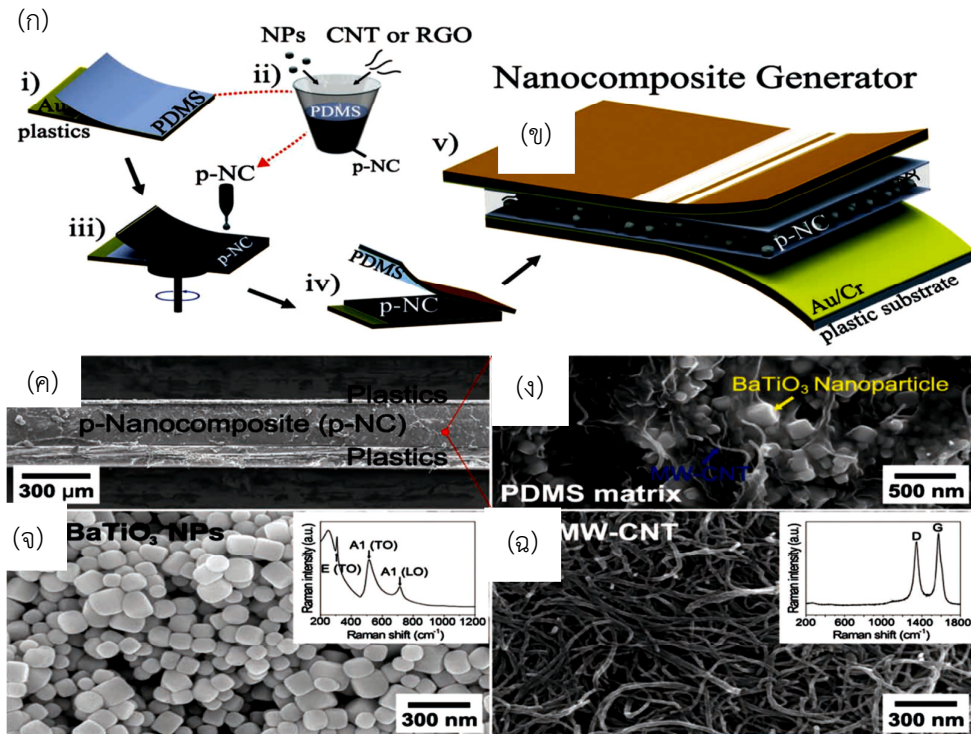
รูปที่ 2.35 การเก็บเกี่ยวพลังงานการตรวจวัด V_{oc} ตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิต ที่ความเข้มข้น 40 wt% BT โดยนำตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิตมาแปะติดกับ (a) นิ้วมือ (b) ข้อมือ (c) ข้อพับ [19]



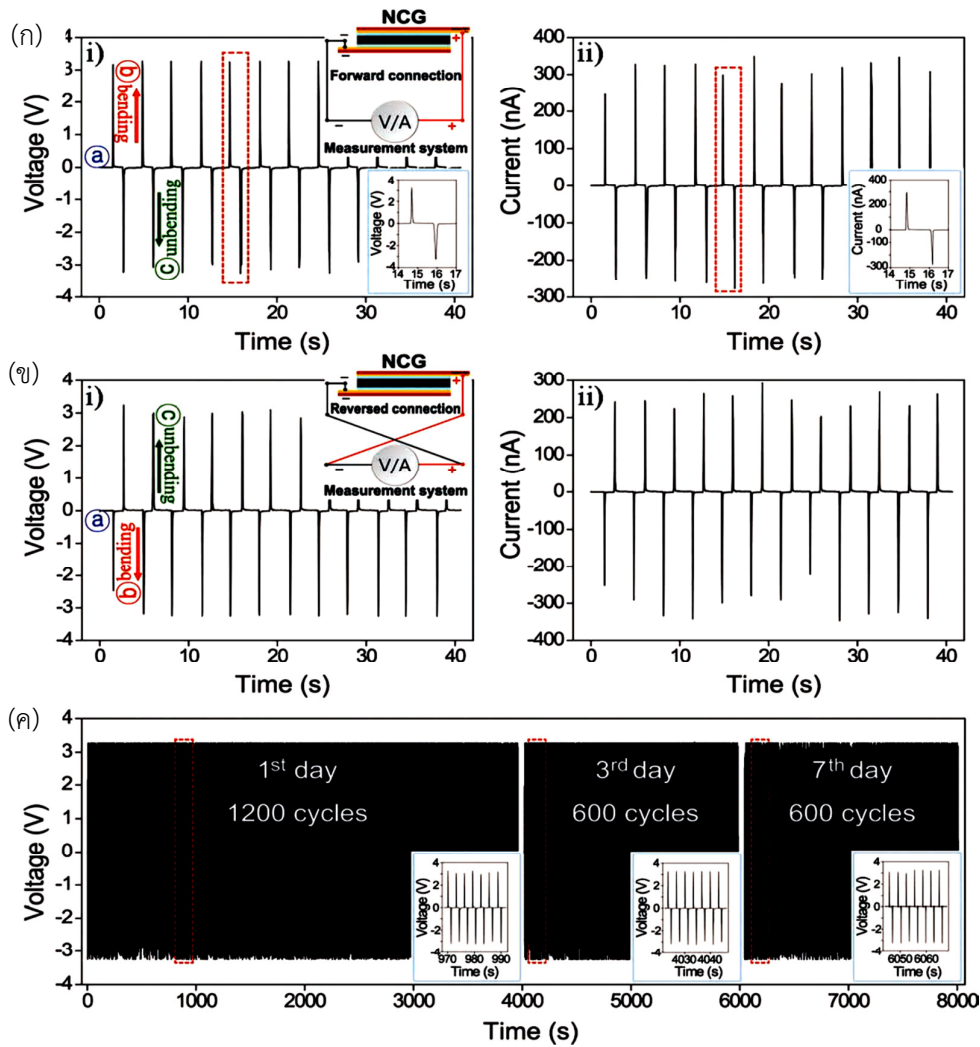
รูปที่ 2.36 (ก) V_{oc} ที่ส่งออกจาก 40 wt% ตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิตระหว่างการทดสอบความเสถียรโดยการตัดมากกว่า 5000 รอบ (ข) ขยายสัญญาณที่ส่งออกในรูปแบบบริเวณที่ไฮไลต์ของ (ก) [19]



รูปที่ 2.37 (ก) คุณสมบัติชาร์จแบตเตอรี่ จากการเคลื่อนไหวทางกล และ (ข) การเคลื่อนไหวโดยการตัดวงกลม 40 wt% ตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกนาโนคอมโพสิตเชื่อมขนาน [19]



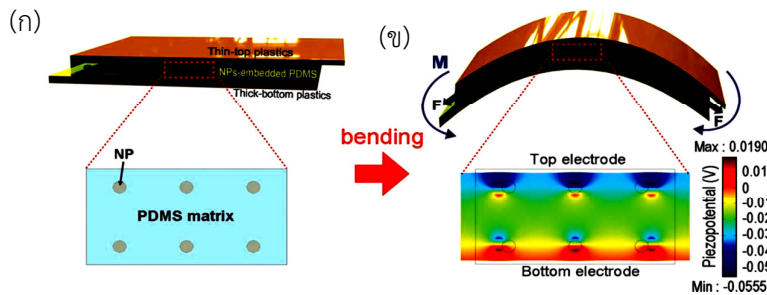
รูปที่ 2.38 (ก) กระบวนการผลิตตัวกำเนิดนาโนคอมโพสิต (ข) ภาพ SEM แบบตัดขวางของตัวกำเนิดนาโนคอมโพสิต (ค) ภาพ SEM แบบตัดขวางที่ขยายแสดงอนุภาคของนาโนคอมโพสิต (ง) ภาพ SEM ของอนุภาคนาโน BT ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) (จ) สเปกตรัมรามาน ที่ได้จากอนุภาคนาโน BT (ฉ) MWCNT มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 20 นาโนเมตรและความยาวของ 2 ไมครอน รูปประกอบแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมรามานของ MWCNT กับกลุ่ม D ขนาดใหญ่ [20]



รูปที่ 2.39 (ก) ค่าตรวจวัดการส่งออกของศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าของอุปกรณ์ตัวกำเนิดนาโนคอมโพลีตในการเชื่อมต่อไปข้างหน้า ในช่วงที่มีการดัด และไม่มีดัด และ (ข) ในการเชื่อมต่อแบบย้อนกลับ (ค) แสดงระยะเวลาในการทดสอบความทนทานต่อการนำไฟฟ้าเพื่อยืนยันเสถียรภาพของอุปกรณ์ตัวกำเนิดนาโนคอมโพลีต [20]

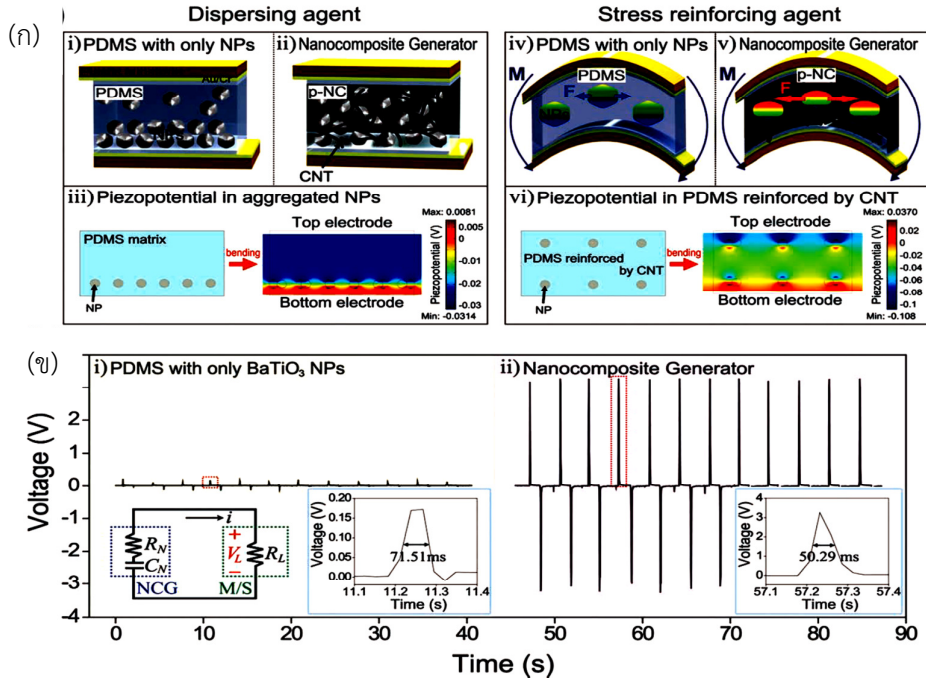
K. Park และคณะ [20] ได้ศึกษาและพัฒนาการสร้างตัวกำเนิดนาโนคอมโพลีตที่ยึดหยุ่นจากอนุภาค BT กับ CNT โดยผสมอนุภาคนาโน BT กับ CNT เคลือบลงบนแผ่น PDMS แล้วประกบแผ่น PDMS เข้าด้วยกัน และปิดทับด้วยแผ่นซีวอีเล็กโทรด ดังในรูปที่ 2.38 (ก) โดยเมื่อนำไปทำการตรวจวัดเพื่อดูอนุภาคพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังรูปที่ 2.38 (ข) แสดงชั้นของวัสดุประกอบนาโน กับพอลิเมอร์ โดยเมื่อทำการขยายบริเวณชั้นวัสดุประกอบนาโนพบการกระจายตัวของ BT ในเมทริกซ์ PDMS ดังรูปที่ 2.38 (ค) และในรูปที่ 2.38 (ง) และ (จ) แสดงอนุภาค BT และ CNT ตามลำดับ

นอกจากนี้ นาโนคอมโพสิตได้ถูกนำไปตรวจวัดการสร้างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าจากการให้แรงเชิงกล การตัด และทดสอบความทนทานต่อการนำไฟฟ้าเมื่อได้รับแรงเชิงกลเป็นเวลานาน ๆ ซึ่งพบว่าการส่งออกของศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าของอุปกรณ์ตัวกำเนิดนาโนคอมโพสิตในการเชื่อมต่อไปข้างหน้า ในช่วงที่มีการตัดให้แรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าได้ถึง 3 V และ 300 nA และเมื่อปล่อยแรงตัดได้ แรงดันไฟฟ้าและกระแสใกล้เคียงกับค่าเดิมดังรูป 2.39 (ก) และรูป (ข) แสดงสัญญาณกระแสที่ได้จากการสร้างขึ้นในการเชื่อมต่อแบบย้อนกลับ โดย CNT มีส่วนช่วยในการส่งออกศักย์ไฟฟ้าได้สูงขึ้นและยังช่วยในการกระจายตัวของ BT นอกจากนี้ได้ทำการตรวจวัดความเสถียรของตัวกำเนิดวัสดุประกอบนาโน (รูปที่ 2.39 (ค)) โดยมีปัจจัยที่เกี่ยวข้อง 2 ปัจจัย คือ ระยะเวลาที่ได้รับ และความถี่ของแรง ซึ่งพบว่าตัวกำเนิดวัสดุประกอบนาโนมีความเสถียรสูงเนื่องจากการสร้างแรงดันไฟฟ้าที่สม่ำเสมอ นอกจากนี้ได้มีการศึกษาการตรวจวัดศักย์ไฟฟ้าเพื่อใช้กับทรานซิสเตอร์บนพื้นผิวขั้วด้านบนและด้านล่าง เมื่อทำการให้แรงตัดกับตัวกำเนิดวัสดุประกอบนาโน พื้นผิวขั้วด้านบนที่มีการยึดออกมากจะมีศักย์ไฟฟ้าเพื่อใช้กับทรานซิสเตอร์สูงกว่าขั้วด้านล่างที่มีการยึดตัวน้อย ดังแสดงในรูปที่ 2.40



รูปที่ 2.40 (ก) การจำลองรูปแบบของอุปกรณ์ตัวกำเนิดนาโนคอมโพสิต โครงสร้างทั้ง 6 จุด ของ BT ผังตัวบนพอลิเมอร์เมทริกซ์ PDMS (ข) จำลองความแตกต่างภายใน PDMS ระหว่างด้านบนและด้านล่างขั้วไฟฟ้าส่งผลต่อค่าเพียโซอิเล็กทริก [20]

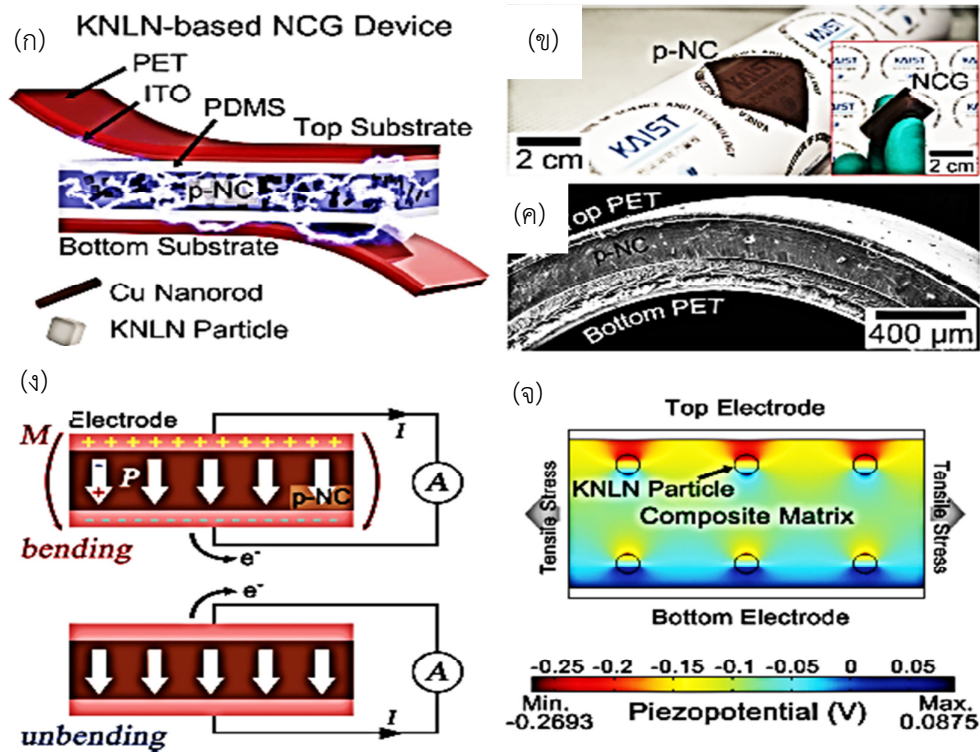
ในการศึกษาเปรียบเทียบการส่งออกแรงดันไฟฟ้าของวัสดุประกอบนาโนที่มีสารช่วยกระจายตัว และไม่มีสารช่วยกระจายตัว ดังแสดงรูปที่ 2.41 (ก) i, ii โดยเมื่อวัสดุประกอบนาโนไม่มีสารช่วยกระจายตัว จะทำให้การสร้างกระแสไฟฟ้าไม่สม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่นเนื่องจากอนุภาคของ BT รวมตัวกันบริเวณด้านล่างพอลิเมอร์อยู่ด้านบน ดังแสดงรูปที่ 2.41 (ก) iii และเมื่อใส่สารช่วยกระจายตัว CNT ทำให้อนุภาคของ BT มีการกระจายตัวดีขึ้น และ CNT ยังเป็นสื่อให้นำให้มีการส่งออกแรงดันไฟฟ้าที่สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.41 (ข) i, ii



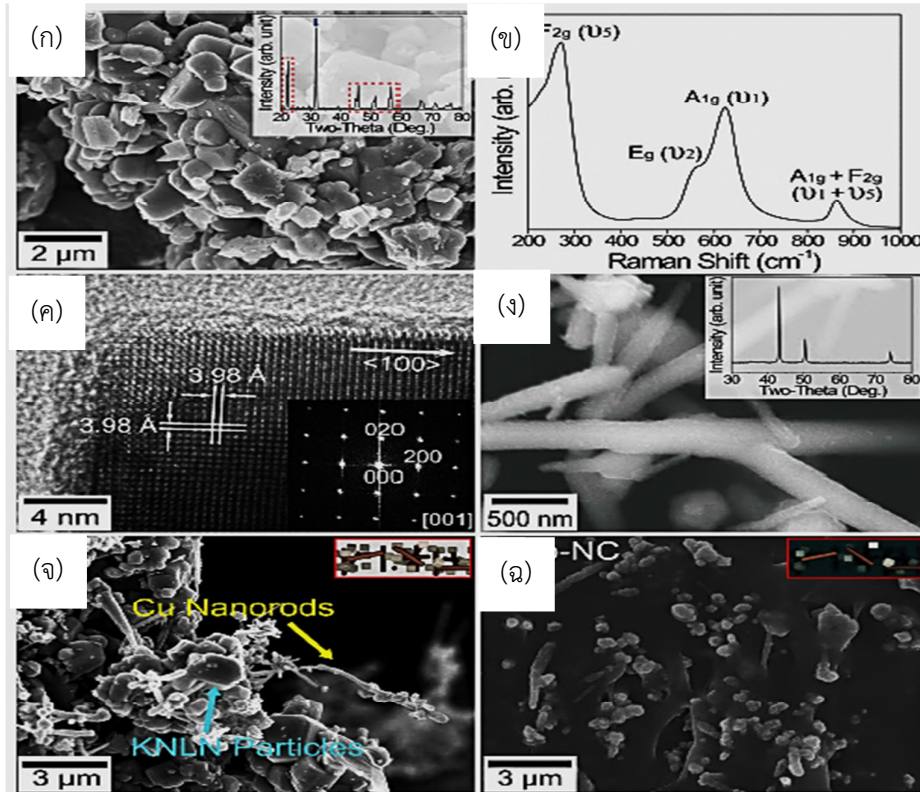
รูปที่ 2.41 (ก) (i) โครงสร้างแบบตัดขวางของอุปกรณ์ตัวกำเนิดนาโนคอมโพสิตและการคำนวณการกระจายศักย์เพียโซอิเล็กทริกสำหรับอธิบายบทบาทของ CNTs โดยทำหน้าที่กระจายตัว (ii) และตัวเร่งความเครียด ซึ่งได้รับการรองรับโดยถูกคำนวณจากความแตกต่างของศักย์เพียโซอิเล็กทริก (iii และ vi) (ข) การส่งออกศักย์ไฟฟ้าที่สร้างขึ้นจากอุปกรณ์ที่มีเพียงอนุภาคนาโน BT และอุปกรณ์ตัวกำเนิดนาโนคอมโพสิต อนุภาคนาโนที่มีการกระจายตัวที่ดีและเพิ่มประสิทธิภาพของความเครียดโดย CNTs ทำให้มีศักย์ไฟฟ้าส่งออกที่สูง รูปด้านล่างขวาแสดงศักย์ไฟฟ้าส่งออก สร้างโดยการเคลื่อนไหวทางกลโดยการดัด รูปประกอบด้านล่างซ้ายแสดงวงจรสมมูลของอุปกรณ์ ตัวกำเนิดนาโนคอมโพสิต [20]

C. K. Jeong และคณะ [21] ได้พัฒนาเครื่องกำเนิดไฟฟ้าวัสดุประกอบนาโนคอมโพสิตขนาดใหญ่และยืดหยุ่นที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบที่ใช้อนุภาคอัลคาไลน์ไนโอเบตและฟิลเลอร์แห่งนาโนโลหะ งานวิจัยนี้กล่าวถึงอุปกรณ์กำเนิดไฟฟ้านาโนคอมโพสิตที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบเพื่อเก็บเกี่ยวพลังงานโดยใช้วัสดุเพียโซอิเล็กทริกคืออนุภาคอัลคาไลน์ไนโอเบต และสารเสริมแรงคือแห่งนาโนทองแดง เพื่อสร้างวัสดุนาโนคอมโพสิตเพียโซอิเล็กทริก โดยอนุภาคอัลคาไลน์ไนโอเบต ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยใช้กระบวนการสถานะของแข็ง (Solid state reaction method) และแห่งนาโนทองแดงที่กระจายตัวอยู่ในวัสดุเนื้อหลัก PDMS ดังแสดงในภาพที่ 2.42 (ก) ส่วนรูป 2.42 (ข) แสดงตัวกำเนิดวัสดุประกอบที่มีขนาด 2 เซนติเมตร มีความโปร่งแสงและยืดหยุ่น นอกจากนั้น รูป 2.42 (ค) แสดงตัวกำเนิดวัสดุประกอบที่ตรวจวัดด้วยเครื่องอิเล็กทรอนิกส์แบบส่องกราดเพื่อดูระหว่างชั้นของวัสดุประกอบ และได้ทำการศึกษากลไกการกำเนิดพลังงานของอุปกรณ์เมื่อทำการให้แรงดัด (รูปที่ 2.42 (ง)) กระแสที่ไหลถูกสร้างจากด้านบนและเมื่อปล่อยแรง กระแสจะถูกสร้างจากด้านล่างของขั้วอิเล็กโทรดในเชิงบวก ในรูป 2.42 (จ) แสดงการกระจายการกำเนิด

ศักย์ไฟฟ้าเพียโซอิเล็กทริกภายในชั้น p-NC ของอนุภาคตัวอย่างที่มีการกระจายตัวที่ดี เมื่อให้แรงดึง 0.33% ภายใต้การดัดงอ

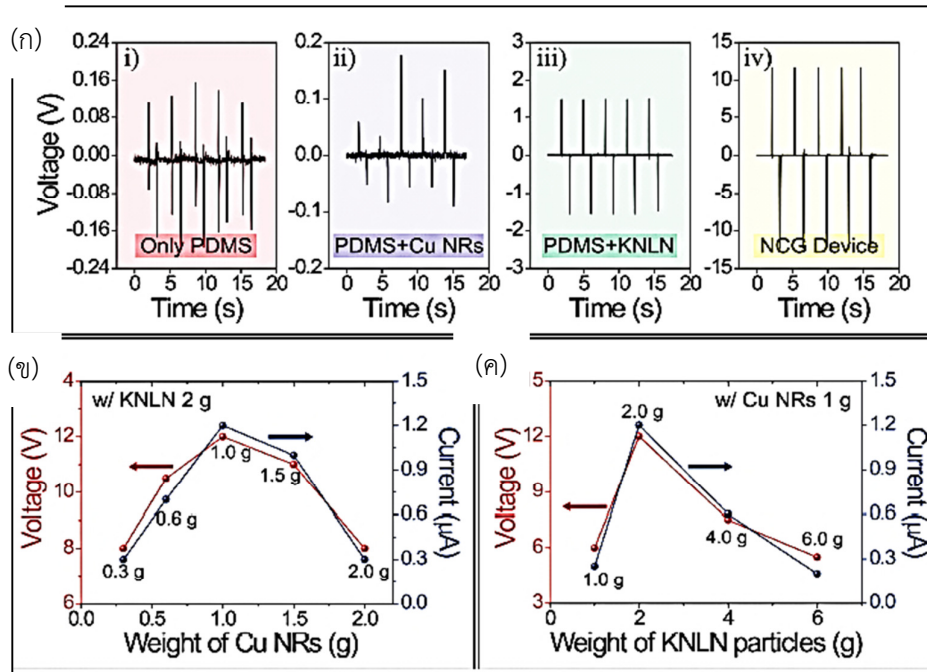


รูปที่ 2.42 (ก) แผนผังของอุปกรณ์ที่ใช้อนุภาคอัลคาไลไลน์โนโอเบต และแท่งนาโนทองแดง (ข) ภาพถ่ายแสดงความยืดหยุ่นของอุปกรณ์บนกระดาษทรงกระบอก (ค) ภาพถ่าย SEM แสดงภาพตัดขวางของอุปกรณ์ (ง) แผนผังแสดงกลไกการกำเนิดพลังงานของอุปกรณ์ในสภาวะที่ถูกงอ แสดงกระแสที่ไหลถูกสร้างจากด้านบนและล่างของอิเล็กโทรดในเชิงบวก (จ) ภาพจำลองการกระจายการกำเนิดศักย์ไฟฟ้าเพียโซอิเล็กทริกภายในชั้น p-NC ของอนุภาคตัวอย่างที่กระจายตัวได้ดี เมื่อให้แรงดึง 0.33% ภายใต้การดัดงอ [21]



รูปที่ 2.43 (ก) ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคอัลคาไลไนโอเบตที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (ข) สเปกตรัมรามานของอนุภาคอัลคาไลไนโอเบตที่แสดงโครงสร้างผลึกเพอรอฟสไกต์ของวัสดุภาคเตตระโกนอล (ค) ภาพ HRTEM ของอนุภาคอัลคาไลไนโอเบต (ง) ภาพแสดง SEM และกราฟ XRD ของแท่งนาโนทองแดง (จ) ภาพขยาย SEM ของวัสดุนาโนประกอบด้วยอนุภาคอัลคาไลไนโอเบต และแท่งนาโนทองแดงก่อนผสม PDMS (ฉ) ภาพแสดง SEM ของภาคตัดขวางของวัสดุประกอบ [21]

จากงานวิจัยนี้พบว่าอุปกรณ์กำเนิดไฟฟ้านาโนคอมโพสิตที่ไร้สารตะกั่วแบบยืดหยุ่น (Nanocomposite generator, NCG) ที่สร้างโดยกระบวนการสปินอย่างง่าย (Simple spin-casting method) ประสบความสำเร็จในการแปลงพลังงานเชิงกลเป็นพลังงานไฟฟ้าถึง 12 โวลต์ และ 1.2 ไมโครแอมป์ ซึ่งได้ผลสูงกว่างานวิจัยวัสดุกำเนิดไฟฟ้านาโนที่ไร้สารตะกั่วอื่น ๆ ดังภาพที่ 2.44 (ก)

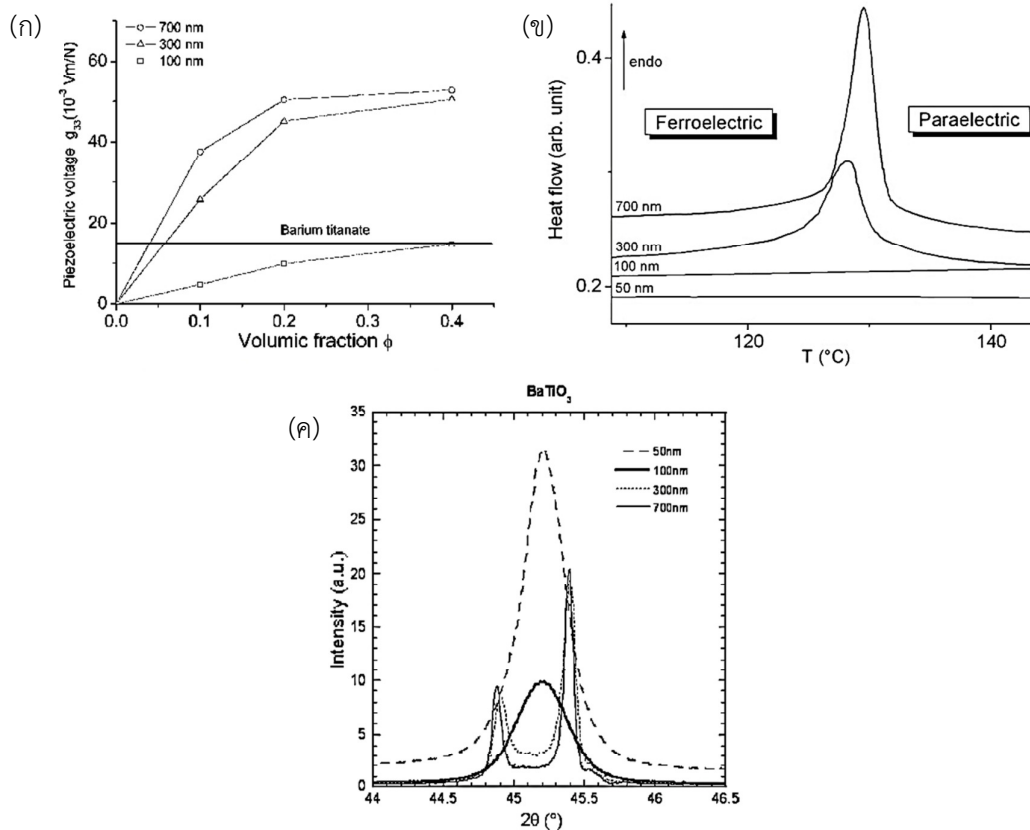


รูปที่ 2.44 (ก) ผลศักย์ไฟฟ้าส่งออกจากอุปกรณ์ที่ถูกสร้างขึ้น (i) ใช้เพียง PDMS (ii) วัสดุประกอบแท่งนาโนทองแดง Cu/PDMS (iii) วัสดุประกอบที่มีเฉพาะอนุภาคอัลคาไลน์ไนโอเบต (iv) อุปกรณ์ NCG (ข) การเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าส่งออกและกระแสจากอุปกรณ์ NCG ภายใต้ปริมาณของอนุภาคอัลคาไลน์ไนโอเบตคงที่ (ค) การเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าส่งออกและกระแสจากอุปกรณ์ NCG ภายใต้ปริมาณแท่งนาโนทองแดงคงที่ [21]

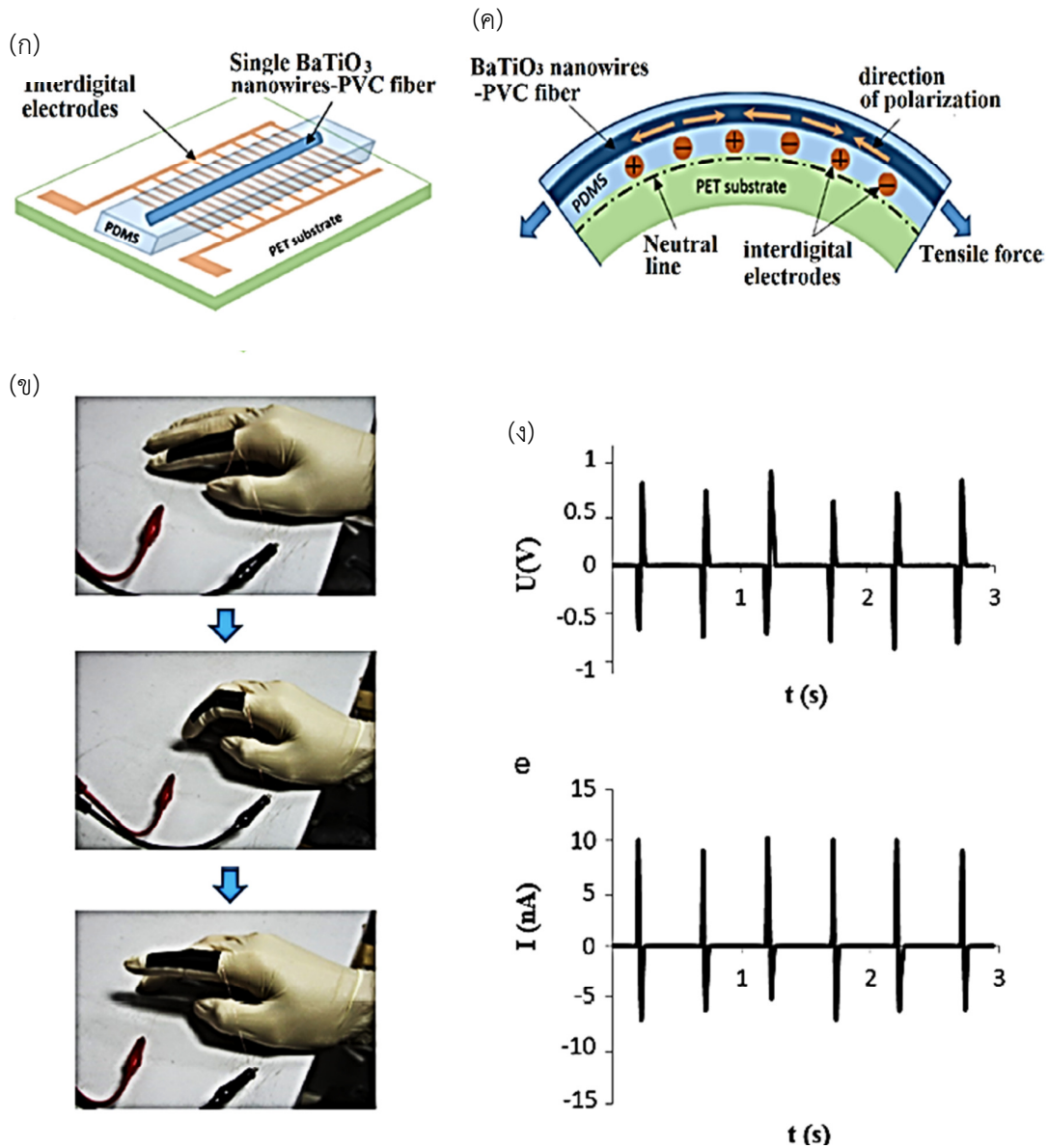
นอกจากนี้ได้ทดลองขับหลอดแอลอีดีโดยปราศจากวงจรอิเล็กทรอนิกส์ภายนอก พบว่าได้ผลเป็นที่น่าพึงพอใจ โดยอุปกรณ์ NCG มีพื้นที่ขนาดใหญ่กว้างและยาว 30 เซนติเมตร ที่ถูกสร้างขึ้นโดยวิธีบาร์โคตติ้ง (Bar-coating method) สามารถให้ผลไฟฟ้าสูงสุดถึง 12 โวลต์และ 1.2 ไมโครแอมป์ ดังแสดงในรูป 2.44 (ข) และ (ค) ข้อดีของเทคโนโลยี NCG คือสามารถผลิตได้ง่าย ค่าใช้จ่ายต่ำและเหมาะสมสำหรับเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีความยืดหยุ่นสูงเข้าได้กับร่างกายมนุษย์

J. -F. Capsal และคณะ [22] ได้ทำการสร้างวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกระหว่าง BT กับพอลิเอไมด์ โดยใส่ปริมาณอัตราส่วนที่แตกต่างกัน ปริมาณร้อยละ 2.4 ถึง 40 โดยมีขนาดของอนุภาค BT 50 100 300 และ 700 นาโนเมตร ได้ศึกษาการโพลารไรซ์ที่มีอิทธิพลต่อพฤติกรรมเพียโซอิเล็กทริก ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่เหมาะสมจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อวัสดุมีวิฎภาคที่เหมาะสม ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกจะลดลงต่อเมื่อวิฎภาคเตตระโกนอลหายไป ดังรูปที่ 2.45 (ก) รายงานอิทธิพลของปริมาณ BT ที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก โดยใช้ขนาดของ BT ที่แตกต่างกัน จากกราฟแสดงให้เห็นว่าในทุก ๆ ขนาดอนุภาคของ BT เมื่อเพิ่มปริมาณ BT ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกเพิ่มสูงขึ้น และที่ปริมาณ BT คงที่ ค่าศักย์ไฟฟ้าเพียโซอิเล็กทริกจะลดลงเมื่อขนาดอนุภาคลดลงจาก 700 และ 600 นาโนเมตร และ

ลดลงอย่างมีนัยสำคัญที่ 100 นาโนเมตร ซึ่งสามารถอธิบายได้จากรูปที่ 2.45 (ข) เอนทัลปีของการเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิคูรีจากเครื่อง DSC พบว่าอนุภาค BT ที่มีขนาด 50 และ 100 นาโนเมตร ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปีที่เกิดจากการเปลี่ยนวัฏภาคจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นพาราอิเล็กทริก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาค BT ขนาดต่ำกว่า 100 นาโนเมตรไม่มีความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก และยังสามารถยืนยันได้จากรูปที่ 2.45 (ค) จากการตรวจวิเคราะห์ BT อนุภาค 700 500 300 100 และ 50 นาโนเมตร ด้วยเทคนิค XRD พบว่าอนุภาค BT ขนาด 100 และ 50 นาโนเมตร มีโครงสร้างวัฏภาคแบบคิวบิก และอนุภาค BT ขนาด 700 500 และ 300 นาโนเมตร มีโครงสร้างวัฏภาคแบบเตตระโกนอล จึงสรุปได้ว่าอนุภาค BT ที่ต่ำกว่า 300 นาโนเมตรไม่ใช่วัฏภาคแบบเตตระโกนอล ส่งผลให้มีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกต่ำมาก และปริมาณอนุภาค BT ที่ใส่ในวัสดุคอมโพสิตยังส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกอีกด้วย โดยปริมาณ BT ที่มากขึ้นส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกมากขึ้น



รูปที่ 2.45 (ก) กราฟแสดงค้ยกัไฟฟ้าเพียโซอิเล็กทริกกับปริมาณ BT ที่ขนาดอนุภาค BT เป็น 700 300 และ 100 นาโนเมตร (ข) กราฟแสดงช่วงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิคูรีของอนุภาค BT ขนาด 700 300 100 และ 50 นาโนเมตรวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC (ค) การวิเคราะห์อนุภาค BT ขนาด 700 300 100 และ 50 นาโนเมตร ด้วยเทคนิค XRD [22]



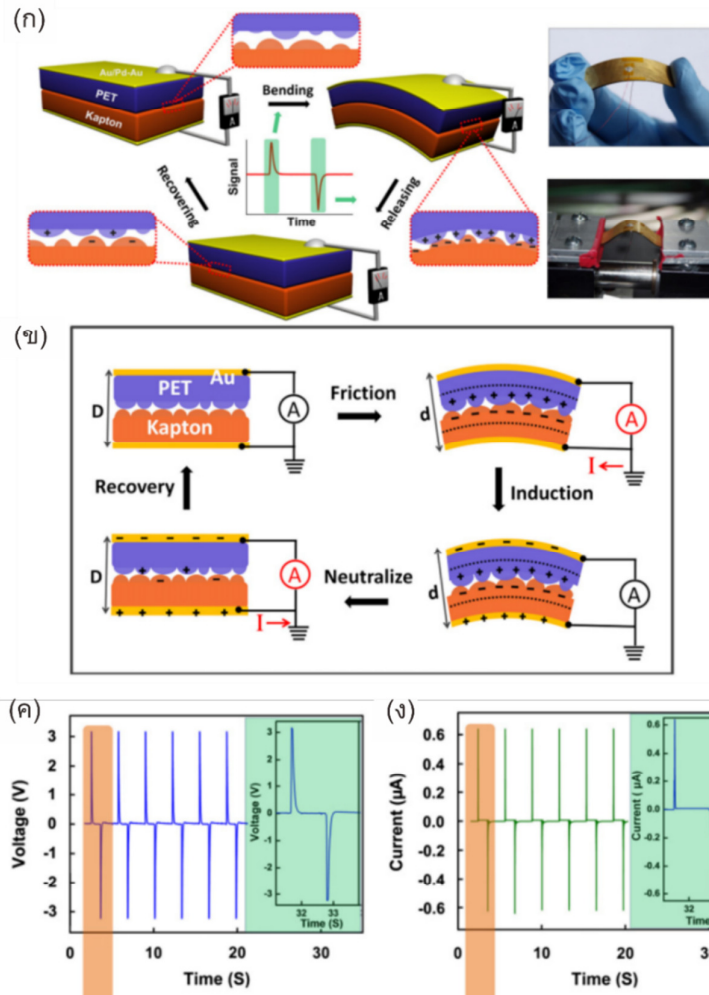
รูปที่ 2.46 (ก) โครงสร้างของ BT ที่ผสมกับเส้นใย PVC บนพื้นฐานตัวกำเนิดนาโน SFBNG และการเก็บเกี่ยวพลังงานของการเคลื่อนไหวร่างกายมนุษย์องค์ประกอบของ SFBNG (ข) รูปแสดงตัวกำเนิด SFBNG ในสถานะที่ปกติและมีการดัด-ปล่อย ของนิ้วมือ (ค) แสดงโครงสร้างหน้าตัดและกลไกการสร้างไฟฟ้าของ SFBNG เมื่อมีการดัดด้วยนิ้ว (ง) และ (จ) แสดงการสร้างแรงดันไฟฟ้าและกระแสเทียบกับเวลาต่อการตอบสนองของ SFBNG [23]

Min Zhang และคณะ [23] ได้ทำการศึกษาตัวกำเนิดที่มีความยืดหยุ่นสูงบนพื้นฐานวัสดุประกอบจากเส้นลวด BT กับพอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride, PVC) กระบวนการผลิตไฟฟ้าของตัวกำเนิดประกอบด้วยสามขั้นตอนหลัก ในขั้นตอนแรกการจัดเรียงตัวของเส้นลวดนาโน โดยสังเคราะห์ด้วยวิธี topochemical สร้างวัสดุประกอบ BT กับเส้นใยพอลิเมอร์โดยวิธีการปั่น และมีปริมาณเส้นลวด BT ที่มี

อัตราส่วนสูงในเส้นใยพอลิเมอร์เมทริกซ์ในรูปแบบเส้นใยคอมโพสิต เมื่อให้แรงเฉือนความเครียดระหว่างกระบวนการปั่นทำให้เส้นลวด BT มีการจัดเรียงตัวสม่ำเสมอสอดคล้องตามเส้นใย และวัสดุประกอบเส้นลวดนาโน BT กับเส้นใยพอลิเมอร์ถูกเตรียมลงบนพื้นผิวและเคลือบทับด้วยชั้นไฟฟ้าดีจिटอล ดังแสดงในภาพที่ 2.46 (ก) เส้นลวด BT ที่มีการจัดเรียงตัวในเส้นใยนาโนพอลิเมอร์บนพื้นฐานตัวกำเนิดนาโน แสดงค่าแรงดันไฟฟ้าและกระแสได้ถึง 0.9 V และ 10.5 nA ตามลำดับ เมื่อนำตัวกำเนิดติดที่นิ้วมือและตัดนิ้วมือ ดังแสดงในภาพที่ 2.46 (ข) โดยเมื่อทำการให้แรงดันนิ้วมือตัวกำเนิดทำให้เส้นลวด BT เกิดความเครียดภายในเกิดการสร้างประจุไฟฟ้าที่บนพื้นผิวใกล้กับแผ่นพอลิเอทิลีนเทเลฟทาเลต ซึ่งการเสีรูปของเส้นลวด BT กับพอลิไวนิลคลอไรด์สร้างศักย์เพียโซอิเล็กทริกในตัวกำเนิดเพียโซอิเล็กทริกทำให้เกิดการไหลของอิเล็กตรอนสู่ภายนอกและผลิตส่งออกไฟฟ้า (รูปที่ 2.46 (ง) และ (จ)) โดยเส้นลวด BT กับ PVC ทำงานในโหมด d_{33} ดังแสดงในภาพที่ 2.46 (ค)

ปี ค.ศ. 2004 Diaz และ Felix-Navarro [12] ได้สรุปข้อมูลของวัสดุไดอิเล็กทริกที่มีแนวโน้มให้ (หรือรับ) อิเล็กตรอนของปรากฏการณ์โทรโบอิเล็กทริก ในวัสดุหลายประเภท ในงานวิจัยนี้ได้พบแนวโน้มว่า วัสดุประเภทโพลิเมอร์ที่ประกอบด้วยไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบหลัก วัสดุจากธรรมชาติ และโลหะบางประเภท มีแนวโน้มให้อิเล็กตรอนสูง (+1.2 ถึง +0.5 pC) และวัสดุประเภทโพลิเมอร์ที่มีธาตุฮาโลเจนเป็นส่วนประกอบหลัก เช่น PVC PDMS และ PTFE เป็นต้น มีแนวโน้มรับอิเล็กตรอนสูง (-1.6 ถึง -2.8 pC) ดังแสดงในรูป 2.25

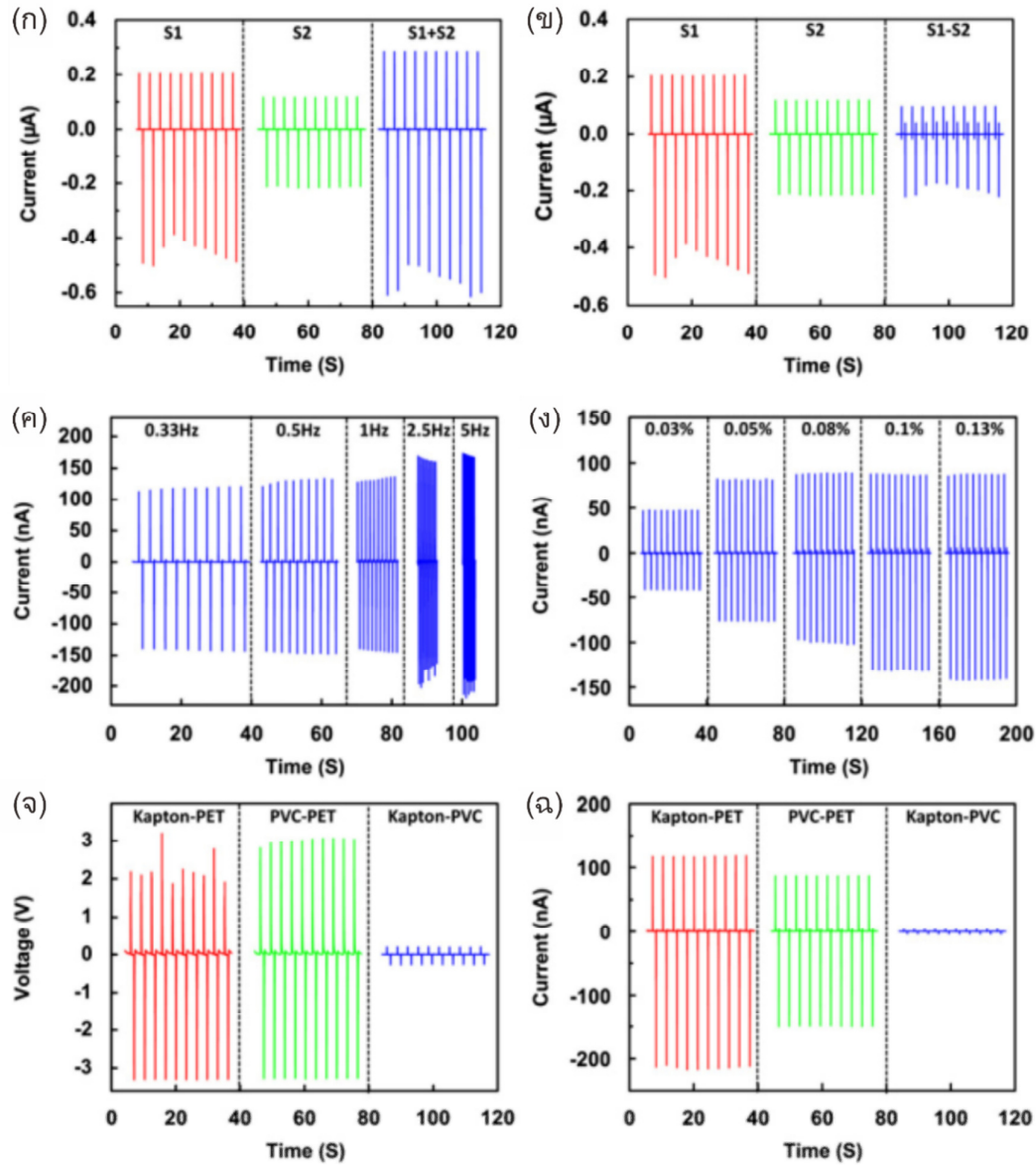
ปี ค.ศ. 2012 Wang และคณะ [24] ได้พัฒนาต้นแบบของอุปกรณ์ FTEH เป็นครั้งแรก (รูปที่ 2.47 (ก)) ซึ่งประกอบด้วยโครงสร้างอย่างง่ายจากแผ่นฟิล์มวัสดุโพลิเมอร์แคปตอน และพอลิเอทิลีนเทเลฟทาเลต (Polyethylene terephthalate, PET) นำมาขัดถูกัน พร้อมกับต่อขั้วไฟฟ้า เพื่อส่งผ่านประจุไฟฟ้าออกไปภายนอก หลักการกำเนิดไฟฟ้านั้น กลุ่มของ Wang ได้อธิบายเบื้องต้นว่าเกิดจากความขรุขระ (ระดับนาโนเมตร) ของแต่ละวัสดุ หลังจากการขัดถูกันแล้วจะเกิดปรากฏการณ์โทรโบอิเล็กทริก ที่ทำให้พื้นผิวของแต่ละวัสดุเกิดประจุไฟฟ้าเกิดขึ้น ประจุไฟฟ้าที่ผลิตได้เหล่านี้จะถูกส่งผ่านด้วยการเหนี่ยวนำไฟฟ้าสถิตไปยังโหลดทางไฟฟ้าภายนอก ซึ่ง FTEH จะกำเนิดไฟฟ้าได้ ดังรูปที่ 2.47 (ข) ผลทางไฟฟ้าขาออกสูงสุดของ FTEH จากโครงสร้างนี้ พบว่าให้ค่า V_{OC} ประมาณ 3 V และ I_{SC} ประมาณ 0.6 μA ที่ขนาดอุปกรณ์ $4.5 \times 1.2 \text{ cm}^2$



รูปที่ 2.47 (ก) โครงสร้างของอุปกรณ์ (ข) หลักการทำงานพื้นฐาน และ (ค) ผลทางไฟฟ้าขาออก ของอุปกรณ์ TENG ที่ถูกพัฒนาครั้งแรกโดยกลุ่มของ Wang [24]

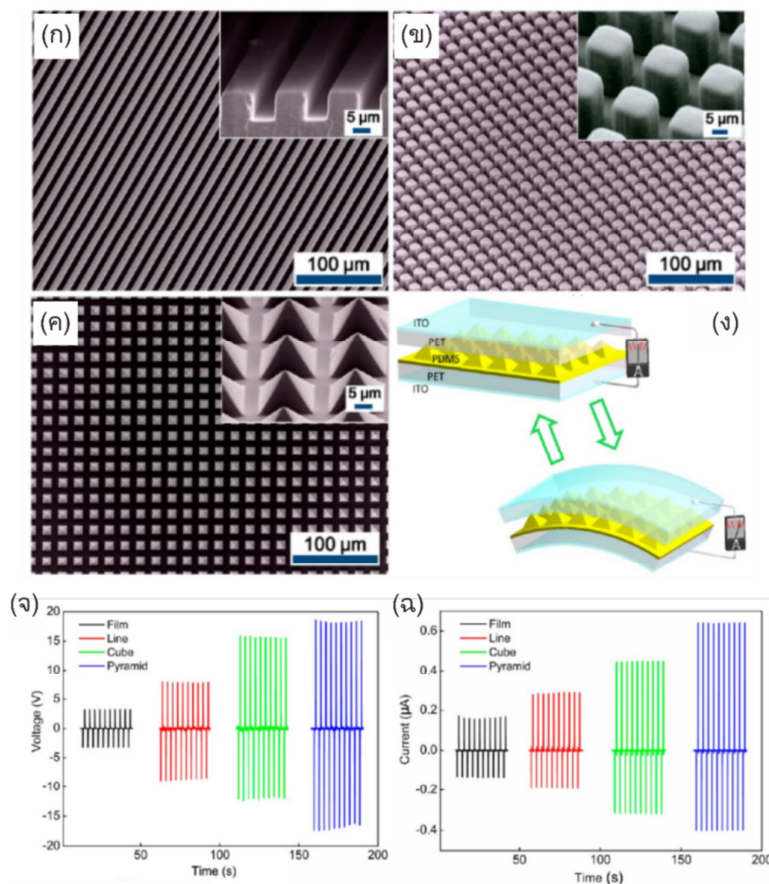
นอกจากนั้น ในงานวิจัยนี้ได้แสดงถึงหลักการเบื้องต้นในการเพิ่มประสิทธิภาพของ FTEH อีกด้วย โดยเริ่มจากสร้าง FTEH หลายตัว แล้วนำขั้วไฟฟ้าของแต่ละตัวมาเชื่อมต่อกันในลักษณะขั้วเดียวกันและต่างขั้วกัน ผลการทดลองพบว่ากระแสไฟฟ้าขาออกสูงสุดจะพบในกรณีที่เชื่อมต่อขั้วไฟฟ้าของแต่ละอุปกรณ์เป็นขั้วเดียวกัน (รูปที่ 2.48 (ก)) แต่เมื่อเชื่อมต่อในลักษณะต่างขั้วกัน (รูปที่ 2.48 (ข)) ค่าสัญญาณทางไฟฟ้ากลับมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากความจริงที่ว่า FTEH ประพฤติตัวเป็นเหมือนตัวสร้างประจุไฟฟ้าบนพื้นผิวในขณะที่ทำงาน ประจุสะสมบนพื้นผิวของแต่ละวัสดุจะเพิ่มมากขึ้น เมื่อต่อขั้วไฟฟ้าขั้วเดียวกันเข้าด้วยกัน ดังนั้นประจุที่ถ่ายเทออกไปภายนอกมากขึ้น กระแสไฟฟ้าที่ได้จึงมากขึ้นด้วย นอกจากนี้ดังรูปที่ 2.48 (ค) ได้มีการปรับค่าความถี่ที่ทำการป้อนแรงกระทำเชิงกลให้ FTEH พบว่าเมื่อป้อนความถี่มากขึ้น ค่ากระแสไฟฟ้าขาออกมีค่ามากยิ่งขึ้นอย่างเป็นเชิงเส้น เมื่อทดลองปรับความถี่ของแรงกระทำให้มากยิ่งขึ้น ผลทางไฟฟ้าขาออกก็มากยิ่งขึ้นเช่นเดียวกัน (รูปที่ 2.48 (ง)) จากงานวิจัยนี้มีผลการทดลองที่น่าสนใจ นั่นคือ ผลทางไฟฟ้าขาออกขึ้นอยู่กับวัสดุโพลีเอทิลีนที่เลือกนำมาขัดถูกันอย่างไร

เด่นชัด ดังรูปที่ 2.48 (จ) และ (ฉ) เมื่อวัสดุที่มีแนวโน้มให้และรับอิเล็กตรอนมาขัดถูกัน ผลทางไฟฟ้าขาออก (ทั้งค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้า) จะเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตามถ้านำวัสดุที่อยู่ใกล้กันตามแผนภาพโทรโบอิเล็กทริก (รูปที่ 2.25) มาขัดถูกัน ผลทางไฟฟ้าขาออกจะน้อยลงอย่างมาก เพราะความต่างศักย์ของประจุไฟฟ้าที่ผลิตได้มีค่าน้อย งานวิจัยนี้ถือว่าได้ให้แนวคิดพื้นฐานที่สำคัญในการสร้างและพัฒนาอุปกรณ์ FTEH



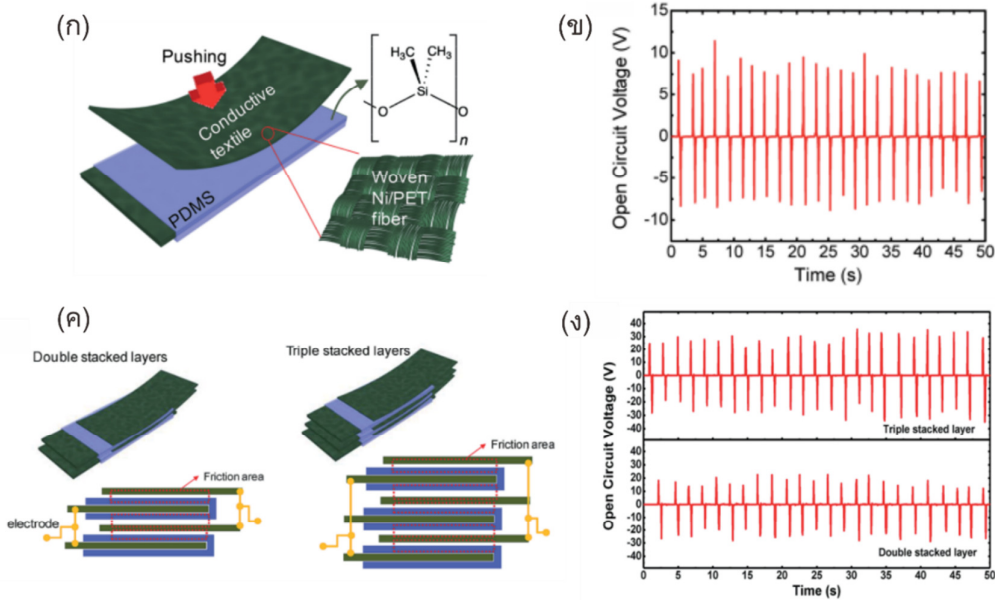
รูปที่ 2.48 ผลทางไฟฟ้าขาออก เมื่อทดสอบโดย (ก) เชื่อมต่อขั้วไฟฟ้าเดียวกันเข้าด้วยกัน (ข) เชื่อมต่อขั้วไฟฟ้าต่างขั้วเข้าด้วยกัน (ค) บ่อนความถี่หลายค่าให้อุปกรณ์ (ง) บ่อนความเครียดหลายระดับให้อุปกรณ์ และ (จ) และ (ฉ) เปลี่ยนคู่วัสดุโทรโบอิเล็กทริก (ปรับแต่งจาก [24])

ปี ค.ศ. 2012 Fan และคณะ [25] ได้สร้างลวดลายระดับไมโครเมตรบนพื้นผิว PDMS ให้มีหลายรูปแบบ (รูปที่ 2.49 (ก) – (ค)) นั่นคือ เส้นตรง ลูกบาศก์ และพีรามิต ด้วยวิธีการสร้างลวดลายบนโมล Si ผ่านกระบวนการลิโทกราฟีแบบใช้แสง (Photolithography) หลังจากนั้นสร้างลวดลายแล้ว ได้นำมาสร้างเป็นอุปกรณ์ FTEH ที่เป็นแบบโปร่งใส (Transparent) โดยการใช้คว่ำสตูไทรโบอิเล็กทริกเป็น PDMS (ที่มีลวดลาย) และ PET และมีขั้วไฟฟ้าเป็นอินเดียมทินออกไซด์ (Indium tin oxide, ITO) ดังรูปที่ 2.49 (ง) ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของความขรุขระต่อผลทางไฟฟ้าขาออกตามแนวคิดของงานวิจัย [24] จากผลการทดลองพบว่าสามารถทำให้ค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออกเพิ่มขึ้นประมาณ 4 เท่า (รูปที่ 2.49 (จ) และ (ฉ)) เมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นฟิล์ม PDMS ที่ไม่ได้ทำลวดลายความขรุขระ แรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออกสูงสุด ถูกพบที่การขัดถูกับ PDMS ที่มีลวดลายความขรุขระเป็นแบบพีรามิต (15 V และ 0.6 A ตามลำดับ) การเพิ่มขึ้นของผลทางไฟฟ้านั้น เนื่องจากลวดลายพีรามิตมีพื้นที่ผิวและความขรุขระสูงที่สุด ซึ่งความขรุขระที่สูง ช่วยเพิ่มผลความเสียดสีของปรากฏการณ์ไทรโบอิเล็กทริก ทำให้ปริมาณประจุไฟฟ้าไทรโบอิเล็กทริกที่ผลิตได้มีจำนวนเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 2.49 ความขรุขระบนพื้นผิว PDMS ที่มีลวดลายเป็น (ก) เส้น (ข) ลูกบาศก์ และ (ค) พีรามิต ส่วน (ง) โครงสร้างของอุปกรณ์ FTEH ผลทางไฟฟ้าขาออก (จ) แรงดัน และ (ฉ) กระแสไฟฟ้า ของ FTEH ที่ผลิตได้ (ปรับแต่งจาก [25])

จากการพัฒนาอุปกรณ์ไทรโบอิเล็กทริกมาได้สักระยะหนึ่ง ในปี ค.ศ. 2013 Niu และคณะ [15] ได้ร่วมกันพัฒนาทฤษฎีเพื่อใช้อธิบายกลไกการทำงานพื้นฐานของ FTEH เป็นครั้งแรก ในรูปแบบที่ง่ายที่สุด นั่นคือ รูปแบบสัมผัสไดอิเล็กทริก-ไดอิเล็กทริก ซึ่งได้ความสัมพันธ์เชิงฟิสิกส์แบบ $V-Q-x$ ทำให้สามารถอธิบายการกำเนิดแรงดันและกระแสไฟฟ้าเชิงทฤษฎีของ FTEH ในผลลัพธ์ของสมการที่ได้นั้น (สมการ 2.14) ทำให้ทราบถึงปัจจัยหลักในการเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าของ FTEH ซึ่งประกอบไปด้วย 1) การเลือกวัสดุไทรโบอิเล็กทริกที่มีแนวโน้มให้ (หรือรับ) อิเล็กตรอน 2) การสร้างช่องว่างระหว่างวัสดุไทรโบอิเล็กทริกในโครงสร้าง 3) การสร้างความขรุขระบนพื้นผิวของวัสดุไทรโบอิเล็กทริก 4) พื้นที่ทำงานของอุปกรณ์ FTEH 5) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแต่ละวัสดุ และ 6) ความถี่ในการป้อนแรงกดเชิงกล นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ได้ทำการจำลองโครงสร้างของ FTEH เพื่อที่จะหาค่าโพลดความต้านทานที่เหมาะสม หาค่ากำลังไฟฟ้าขาออกสูงสุด และแสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของขนาดอุปกรณ์ ความถี่ในการป้อนแรง ความหนาของวัสดุไทรโบอิเล็กทริก และระยะห่างระหว่างวัสดุไทรโบอิเล็กทริก อีกด้วย ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องอย่างดีกับผลการทดลองทางปฏิบัติ



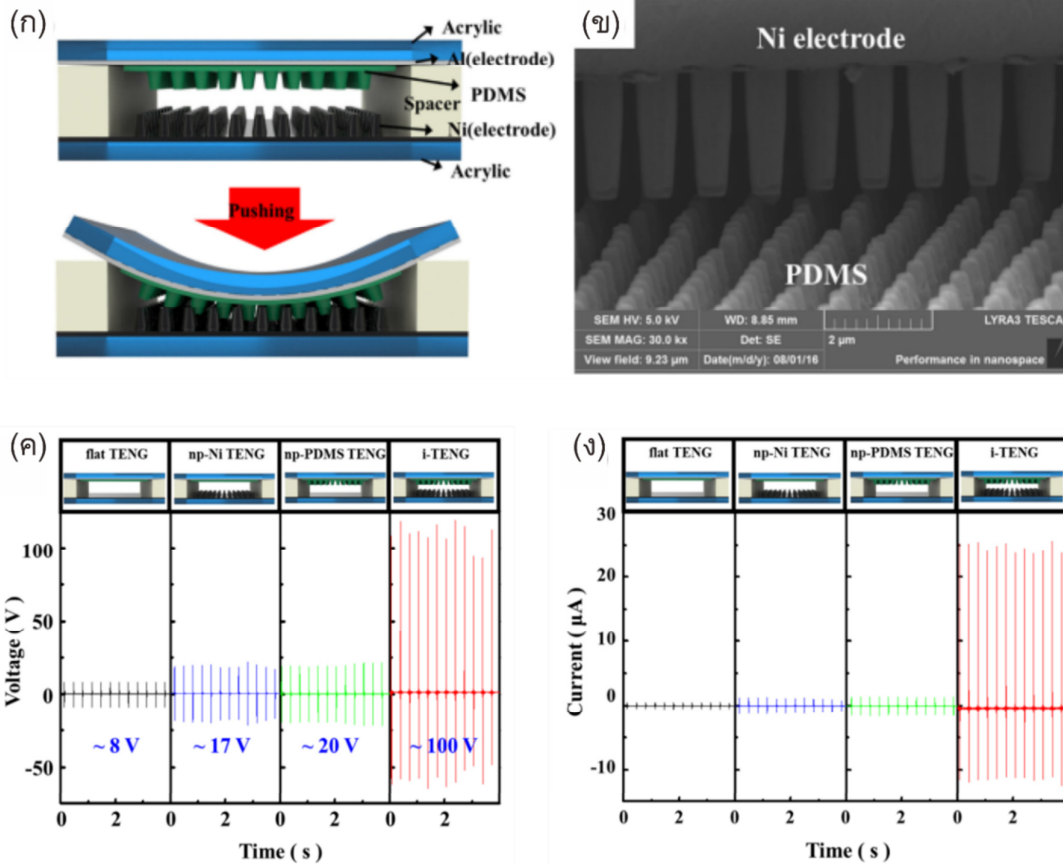
รูปที่ 2.50 (ก) โครงสร้าง FTEH ที่ใช้วัสดุหลักเป็นอิเล็กโทรดโลหะที่มีการถักทอด้วย (ข) ผลทางไฟฟ้าที่ได้จาก FTEH (ค) โครงสร้าง FTEH เมื่อมีการต่อเป็นหลายชั้น และ (ง) ผลทางไฟฟ้าที่ได้จาก FTEH เมื่อมีการต่อเป็นหลายชั้น (ปรับแต่งจาก [19])

ปี ค.ศ. 2015 S. Niu และ Z. L. Wang [14] ได้พัฒนาทฤษฎีของอุปกรณ์ FPEH ให้ครอบคลุมในทุกรูปแบบการทำงานได้สำเร็จ นั่นคือรูปแบบ สัมผัสไดอิเล็กทริก-ไดอิเล็กทริก สัมผัสแบบเลื่อนไดอิเล็กทริก-ไดอิเล็กทริก (Dielectric-to-dielectric sliding mode) และอิเล็กโทรดเดี่ยว (Single-electrode mode) นอกจากนี้ได้มีการเสนอทฤษฎีของ FPEH ที่มีโครงสร้างแบบอิสระ (Freestanding-triboelectric-

layer based FPEH) อีกด้วย งานวิจัยนี้ถือว่าเป็นแหล่งที่อ้างอิงที่สำคัญในการอธิบายหลักการทำงาน FPEH ในเชิงทฤษฎี

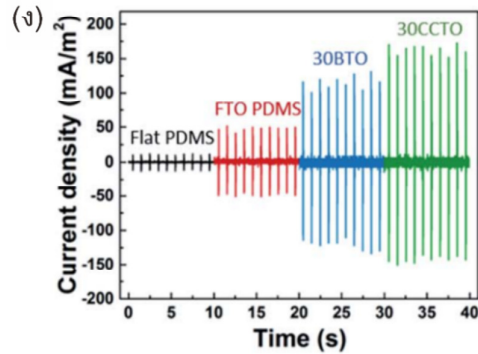
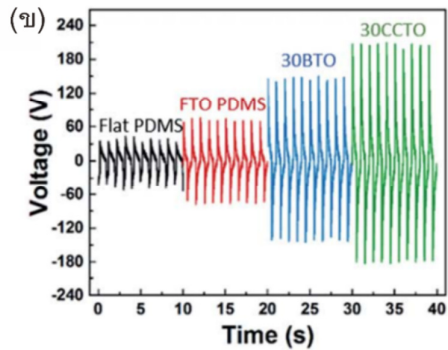
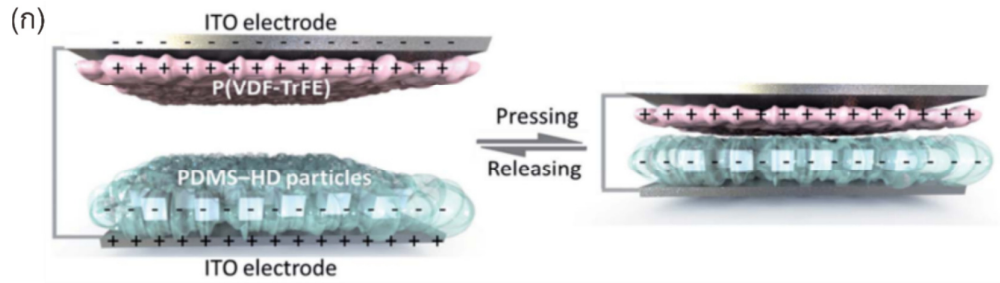
ปี ค.ศ. 2015 Ko และคณะ [26] ได้สร้าง FPEH ที่มีโครงสร้างอย่างง่าย ดังรูปที่ 2.50 (ก) ซึ่งประกอบไปด้วยคู่วัสดุไพโรโบอิเลกทริกของ PDMS และเส้นใยถักทอนำไฟฟ้า Ni/PET ซึ่งราคาไม่แพงและมีขายในท้องตลาด ในอุปกรณ์ FPEH โครงสร้างนี้ได้ค่าแรงดันไฟฟ้าขาออกประมาณ 8 V (รูปที่ 2.50 (ข)) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางไฟฟ้าให้มากขึ้น จึงสร้างอุปกรณ์ FPEH และนำโครงสร้างมาเชื่อมต่อกันในลักษณะเป็นชั้น ๆ นั่นคือ 2 ชั้น และ 3 ชั้น (รูปที่ 2.50 (ค)) การเชื่อมต่อลักษณะนี้เหมือนกับการนำ FPEH หลายตัวมาเชื่อมต่อกัน จึงทำให้ค่าแรงดันไฟฟ้าขาออกเพิ่มสูงขึ้นประมาณ 2 เท่า (สำหรับ 2 ชั้น) และ 3 เท่า (สำหรับ 3 ชั้น) ตามรูปที่ 2.50 (ง) ถึงแม้ว่างานวิจัยนี้ได้ผลทางไฟฟ้าขาออกไม่มากนัก แต่ถือเป็นงานที่เสนอการสร้าง FPEH ในโครงสร้างที่ง่าย และได้พิสูจน์แนวคิดของงานวิจัย [24] อีกด้วย

ปี ค.ศ. 2016 Choi และคณะ [27] ได้แสดงให้เห็นว่าการทำลายความขรุขระบนพื้นผิวของคู่วัสดุไพโรโบอิเลกทริกให้ลักษณะที่เข้ากันได้ (Well-tailored interlocked) ทำให้ผลทางไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างมาก โดยการออกแบบคู่วัสดุไพโรโบอิเลกทริก นั่นคือ PDMS และ Ni ให้มีลวดลายเหมือนกัน แต่สามารถเข้ากันได้พอดี เมื่อเกิดการขัดถูกัน ดังรูปที่ 2.51 (ก) ซึ่งภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงให้เห็นภาพลวดลายความขรุขระได้อย่างชัดเจน (รูปที่ 2.51 (ข)) เมื่อนำอุปกรณ์ FPEH ที่สร้างด้วยพื้นฐานโครงสร้างนี้ไปทดสอบผลทางไฟฟ้า (รูปที่ 2.51 (ค) และ (ง)) พบว่าในโครงสร้าง FPEH ที่ไม่มีการทำลายความขรุขระบนพื้นผิววัสดุไพโรโบอิเลกทริก มีค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออกประมาณ 8 V และ 1 μ A ตามลำดับ อย่างไรก็ตามหลังจากสร้างความขรุขระบนพื้นผิว PDMS และ Ni แล้ว ผลทางไฟฟ้าขาออกเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ทั้งค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออกเป็นประมาณ 12 เท่า และ 20 เท่า ตามลำดับ งานวิจัยนี้จึงกลายเป็นหนึ่งในแนวคิดหลักในการพัฒนาประสิทธิภาพของ FPEH ให้สูงขึ้น โดยการออกแบบลวดลายความขรุขระบนพื้นผิวของวัสดุไพโรโบอิเลกทริกให้เหมาะสม



รูปที่ 2.51 (ก) โครงสร้าง FPEH ที่มีการทำลายความขรุขระที่เข้ากันได้ (ข) ภาพ SEM ของลักษณะความขรุขระ ผลทางไฟฟ้าขาออก (ค) แรงดัน และ (ง) กระแสไฟฟ้าของ FPEH (ปรับแต่งจาก [27])

ปี ค.ศ. 2018 Fang และคณะ [28] ได้ออกแบบโครงสร้างอุปกรณ์ FPEH ที่มีประสิทธิภาพสูง ดังรูปที่ 2.52 (ก) โดยประกอบไปด้วยวัสดุทริโบอิเล็กทริก P(VDF-TrFE) และ PDMS ซึ่งใช้ขั้วไฟฟ้าเป็น ITO เพื่อให้อุปกรณ์ FPEH มีผลทางไฟฟ้าขาออกสูงขึ้น งานวิจัยนี้ได้ทดลองฝังผงของเซรามิกที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูง นั่นคือ BT และที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูงมาก (Colossal dielectric constant) นั่นคือ แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) ลงในวัสดุ PDMS ซึ่งได้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเมื่อวัดจากวัสดุผสมมีค่าประมาณ 4 ถึง 5.4 ตามลำดับ เมื่อนำอุปกรณ์ FPEH ที่สร้างได้ มาวัดผลทางไฟฟ้าขาออก ดังรูปที่ 2.52 (ข) และ (ค) พบว่าอุปกรณ์ที่ไม่มีการทำลายบนทั้ง P(VDF-TrFE) และ PDMS ให้ค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออกประมาณ 30 V และ 10 mA/m^2 ตามลำดับ เมื่อมีการทำลายบนวัสดุทริโบอิเล็กทริก พบว่าให้ค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออกประมาณ 60 V และ 50 mA/m^2 ตามลำดับ เป็นการยืนยันผลของความขรุขระต่อประสิทธิภาพของ FPEH นอกจากนี้ เมื่อนำ BTO และ CCTO มาผสมลงใน PDMS ที่มีการทำลายความขรุขระ พบว่าค่าผลทางไฟฟ้าขาออกเพิ่มขึ้นเป็น 2.5 เท่า และ 3 เท่าตามลำดับ ซึ่งงานวิจัยนี้เป็นการพิสูจน์ถึงปัจจัยในการเพิ่มสมรรถภาพของ FPEH ให้สูงขึ้นอีกทางหนึ่ง โดยการเพิ่มประสิทธิภาพการสร้างประจุและความจุไฟฟ้าของวัสดุทริโบอิเล็กทริก



รูปที่ 2.52 (ก) โครงสร้าง FPEH ที่ถูกออกแบบขึ้น และผลทางไฟฟ้าขาออกสำหรับ (ข) แรงดัน และ (ค) กระแสไฟฟ้า (ปรับแต่งจาก [28])

โดยจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องผู้วิจัยเชื่อว่า ประสิทธิภาพของ FPEH ยังสามารถปรับปรุงให้เพิ่มสูงขึ้นได้อีกมาก โดยการปรับปรุงผ่านการเลือกใช้วัสดุไพโรอิเล็กทริกที่เหมาะสม การพัฒนาวัสดุไพโรอิเล็กทริกให้มีความสามารถในการสร้างประจุที่สูง การพัฒนาปรับปรุงพื้นผิว และลาดลายของวัสดุไพโรอิเล็กทริกเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิว การพัฒนา ออกแบบโครงสร้างของแหล่งกำเนิดให้เหมาะสมกับการเก็บเกี่ยวพลังงานเชิงกล ปัจจัยเหล่านี้หากได้รับการศึกษาอย่างละเอียดจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของ FPEH และสามารถพัฒนาอุปกรณ์ FPEH ให้สามารถเป็นแหล่งเก็บเกี่ยวพลังงานทางเลือกที่ช่วยเสริมกับการเก็บเกี่ยวพลังงานในกลุ่มอื่น ๆ ได้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 วิธีการดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมวัสดุประกอบของ BT กับ PDMS เพื่อสร้างเป็นอุปกรณ์ FPEH โดยเตรียม BT ในสามรูปแบบ คือ BT ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ BT คอร์เชลล์และแท่งนาโน BT โดยปรับปรุงสมบัติด้วยแท่งนาโนคาร์บอน นอกจากนั้นได้มีการเตรียมวัสดุประกอบอนุภาคและเส้นใย BT บนขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดิจิทที่ฝังตัวอยู่ใน PDMS และมีการเตรียมการศึกษาอุปกรณ์ FTEH โดยได้เสนอกระบวนการทำลายความขรุขระบนผิววัสดุหลายรูปแบบ เพื่อเตรียมเป็นวัสดุขั้วตักในโครงสร้างของ FTEH รายละเอียดเกี่ยวกับสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ และวิธีดำเนินการในการเตรียมวัสดุประกอบเพื่อสร้างเป็นอุปกรณ์เก็บเกี่ยวพลังงาน แสดงไว้ตามลำดับต่อไปนี้

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียม BT ที่ปรับปรุงพื้นผิวชนิดคอร์เชลล์ (BT - coreshell)

1. แบเรียมไททานเตนาตอนุภาคนาโน (Barium Titanate Nano Powder; BaTiO_3) ความบริสุทธิ์ 99.95 % ผลิตโดยบริษัท Advanced Materials ประเทศสหรัฐอเมริกา
2. สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide; H_2O_2) ความเข้มข้น 30% ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba Reagent ประเทศเยอรมนี
3. สารละลายพอลิไดเอซิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (Poly (diallyldimethylammonium chloride) ความเข้มข้น 20%
4. แผ่นนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium Nano Sheet; TiO_2) ความเข้มข้น 0.005% 0.01% และ 0.02%

3.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแท่งนาโน BT (BT-nanorod)

1. แบเรียมคาร์บอเนต (Barium Carbonate; BaCO_3) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Advanced Materials ประเทศสหรัฐอเมริกา
2. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium (Anatase) Oxide; TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Advanced Materials ประเทศสหรัฐอเมริกา
3. โซเดียมคลอไรด์ (Sodium Chloride; NaCl) ความบริสุทธิ์ 99.98% ผลิตโดยบริษัท Fisfer Chemical ประเทศเบลเยียม
4. โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium Chloride; KCl) ความบริสุทธิ์ 99.8% ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem Pty ประเทศออสเตรเลีย

3.2.3 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมวัสดุประกอบของ BT กับ PDMS (BT-PDMS) และการปรับปรุงสมบัติด้วย CNT (BT-PDMS-CNT)

1. แบริยมไททาเนตชนิดคอร์เซลล์ที่เตรียมได้
2. ฟงนาโนแบริยมไททาเนต (Barium Titanate Nano Powder) ผลิตโดยบริษัท Advanced Materials ประเทศสหรัฐอเมริกา
3. แท่งนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube) ผลิตโดย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
4. ซิลิโคนอิลาสโตเมอร์ เบส หรือ พอลิไดเมทิลไซลอกเซน (C_2H_6OSi)_n ผลิตโดยบริษัท DOWN-CORNING ประเทศสหรัฐอเมริกา
5. ซิลิโคน อิลาสโตเมอร์ เคียวริง เอเจนท์ (Silicone elastomer curing agent) ผลิตโดยบริษัท DOWN-CORNING ประเทศสหรัฐอเมริกา
6. (Carbinol functional) Methyl-siloxane dimethylsiloxane copolymer
7. กรดไนตริก (HNO_3) ความเข้มข้น 65% ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan Limited ประเทศไทย
8. เอทานอล (CH_3CH_2OH) Analytical Reagent A.R. ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan Limited ประเทศไทย

3.2.4 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเส้นใยนาโน BT

1. แบริยมอะซิเตต (Barium acetate) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดย บริษัท ซิกม่า-อัลดริช (Sigma-aldrich) ประเทศเยอรมนี
2. ไททาเนียมบิวทอกไซด์ (Titanium(IV) butoxide) เกรดห้องปฏิบัติการ ความบริสุทธิ์ 97% ผลิตโดย บริษัท ซิกม่า-อัลดริช (Sigma-aldrich) ประเทศเยอรมนี
3. กรดอะซิติก (Acetic acid) ผลิตโดย บริษัท แมลลินครอดท์ เคมีคอล (Mallincrodt chemicals) ประเทศสหรัฐอเมริกา
4. พอลิเอทิลีนออกไซด์ (Polyethylene oxide) ผลิตโดย บริษัท ซิกม่า-อัลดริช (Sigma-aldrich) ประเทศเยอรมนี
5. เอทานอลบริสุทธิ์ (Absolute ethanol) ผลิตโดย บริษัท เมอร์ค-เคมีคอล (Merck-chemicals)

3.2.5 อุปกรณ์ที่ใช้สร้างตัวเก็บเกี่ยวพลังงานไพโรอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่น

1. แผ่นกาวแคปตอน (Kapton tape)
2. แผ่นอะลูมิเนียม (Aluminum plate)
3. เกลือโซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride, NaCl)
4. แผ่นพลาสติก
5. กระดาษทราย เบอร์ #2000
6. กรดเฟอริกคลอไรด์ (Ferric chloride, $FeCl_3$)

3.2.6 อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ

1. บีกเกอร์ ขนาด 25 50 และ 100 มิลลิลิตร
2. ข้อนตักสาร
3. ปิเปตขนาด 5 และ 10 มิลลิลิตร
4. กระจกวัดปริมาตร ขนาด 100 มิลลิลิตร
5. ขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร
6. อะลูมิเนียมฟอยล์ (Aluminum foil)
7. หลอดหยด
8. ขวดก้นกลมขนาด 500 มิลลิลิตร
9. ชุดรีฟลักซ์
10. หลอดบรรจุสารละลายขนาด 50 มิลลิลิตร
11. กระจกฉีดยาฉีดยาขนาด 10 มิลลิลิตร
12. เข็มฉีดยาเบอร์ 24
13. กล่องพลาสติก 12 ช่อง ขนาด 3×3 และ 4×3 ตารางเซนติเมตร
14. กระจกเอทานอล
15. แท่งแก้วคนสาร
16. แท่งแม่เหล็กคนสาร
17. โกร่งบดสาร
18. ชุดรีฟลักซ์
19. ขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดีจิต
20. เครื่องอัลตราโซนิกส์ ผลิตโดยบริษัท NDI รุ่น 136 H
21. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
22. เครื่องโซโนเคมี ผลิตโดยบริษัท Sonics Vibra Cell
23. เตาอบสารผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
24. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ยี่ห้อ Zeiss รุ่น EVO MA 10
25. เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Infrared Spectrometer, IR) ผลิตโดยบริษัท PerkinElmer
26. เครื่องตรวจการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) ผลิตโดยบริษัท Siemens รุ่น D8 Advance
27. เครื่อง LCZ มิเตอร์ รุ่น Agilent E4980A ใช้วัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ในช่วงความถี่ 20 Hz ถึง 2 MHz
28. เครื่องรามานสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy)

29. เครื่องเคาะทดสอบอัตโนมัติ (Automatic pressing machine)
30. เครื่องออสซิลโลสโคปแบบดิจิตอล (Digital oscilloscope) ยี่ห้อ Tektronix รุ่น TBS 1072-B
31. เครื่องมัลติมิเตอร์แบบดิจิตอล (Digital Multimeter) ยี่ห้อ Rigol รุ่น DM3058E

3.3 กระบวนการเตรียมวัสดุประกอบ BT กับ PDMS ที่มีการปรับปรุงสมบัติด้วย CNT

3.3.1 การปรับปรุงพื้นผิวของ BT ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ในการปรับปรุงพื้นผิวนุภาคแบเรียมไททาเนตให้มีหมู่ไฮดรอกไซด์ (-OH) มาเกาะบริเวณพื้นผิว เพื่อเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของ BT ในเมทริกซ์พอลิเมอร์ โดยในขั้นตอนการเตรียมจะใช้ผง BT เกรดการค้า นำไปชั่งมาปริมาณ 15 กรัม จากนั้นนำ BT ที่ชั่งได้มาใส่ขวดก้นกลมร่วมกับสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 30% ปริมาตร 350 มิลลิลิตร และทำการรีฟลักซ์ (Reflux) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งให้สารละลายเย็นตัวลงและนำมาหล่อเย็นในอ่างน้ำ เมื่อสารตัวอย่างที่เตรียมได้เย็นลงแล้ว จึงนำมากรองลดความดันแยกเอาอนุภาค BT ออกมา จากนั้นนำสารตัวอย่างไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้นและนำไปทำการตรวจวิเคราะห์

3.3.2 การปรับปรุงพื้นผิวของ CNT ด้วยสารละลายกรดไนตริก (HNO₃)

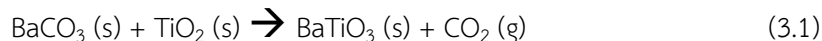
ในการปรับปรุงพื้นผิวของ CNT ให้มีหมู่คาร์บอกซิล (COO-) มาเกาะ เพื่อเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของ CNT โดยในขั้นตอนการเตรียมจะทำการชั่ง CNT ปริมาณ 5 g นำมาใส่ลงในขวดก้นกลมร่วมกับ HNO₃ ความเข้มข้น 65% และทำการรีฟลักซ์เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อทำการรีฟลักซ์เสร็จแล้ว ทิ้งให้สารตัวอย่างเย็นตัวลงจากนั้นนำไปกรองลดความดันและล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดสารละลาย HNO₃ โดยทำการทดสอบด้วยกระดาษลิตมัสโดยนำหยดสุดท้ายที่ผ่านกระดาษกรองลงมาในแต่ละครั้ง มาหยดลงบนกระดาษฟีกาที่มีกระดาษลิตมัสอยู่ ให้ทำในลักษณะเช่นนี้ในทุกรอบของการล้าง จนกว่ากระดาษลิตมัสบนกระดาษฟีกาจะเกิดสีเหลือง จึงจะอนุมานว่าสารตัวอย่างที่ได้มีค่าพีเอชเป็นกลางจากนั้นนำเข้าเตาอบเพื่ออบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้นและนำไปทำการตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์

3.3.3 การเตรียม BT ที่ปรับปรุงพื้นผิวชนิดคอร์เชลล์ (BT-coreshell)

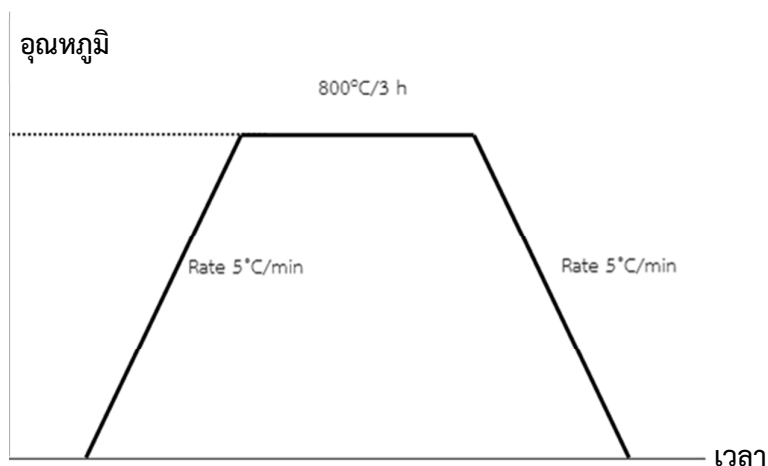
การเตรียม BT ที่มีลักษณะเป็นคอร์เชลล์ โดยการนำ BT หุ้มด้วยแผ่นนาโนไททาเนียม ด้วยกระบวนการโซโนเคมี โดยนำผง BT ที่ได้ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ มาเตรียมเป็นคอร์เชลล์กับแผ่นนาโนไททาเนตในอัตราส่วน 50:1 (BT rich), 1:1, 1:50 (TiO₂ rich) น้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร และ PDAC 0.1%wt มาทำการโซโนเคมีด้วยเครื่องโซโนเคมี เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมแผ่นนาโนไททาเนตในอัตราส่วน 50:1 (BT rich), 1:1, 1:50 (TiO₂ rich) ของแต่ละตัวอย่าง จากนั้นทำการโซโนเคมีต่อเป็นเวลา 30 นาที จะได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็น BT คอร์เชลล์กับแผ่นนาโนไททาเนต จากนั้นนำสารตัวอย่างที่เตรียมได้ไปอบเพื่อไล่ความชื้นออกที่อุณหภูมิ 100 °C จนสารที่เตรียมได้แห้ง

3.3.4 การเตรียมแท่งนาโน BT

ในขั้นตอนการเตรียมแท่งนาโน BT โดยเริ่มจากการชั่งสารตั้งต้นแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) และไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ตามสัดส่วนที่คำนวณได้จากสมการที่ 3.1



จากนั้นนำสารตั้งต้นที่ชั่งได้ของ BaCO_3 4.4606 กรัม TiO_2 1.8958 กรัม โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) 33.0583 กรัม และโพแทสเซียมคลอไรด์ 42.1564 กรัม มาทำการบดผสมกันตามสัดส่วนโดยโม่ที่คำนวณได้ ภายในโม่บดสารเป็นเวลา 15 นาที ด้วยมือ จากนั้นนำสารผสมที่ผ่านการบดผสมแล้วเทใส่ในถ้วยอะลูมินาครุซีเบลพร้อมปิดฝาให้สนิท แล้วทำการเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิเท่ากับ $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$ ดังแผนภาพการขึ้นและลงของอุณหภูมิขณะเผาในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนผังแสดงการอุณหภูมิ ระยะเวลาและอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิในการสังเคราะห์

สารประกอบ BT โครงสร้างนาโนเส้นลวด (Nanowires) ที่เตรียมจากกระบวนการเกลือหลอมเหลวเมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการเผา ทำการล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยน้ำร้อน ($\sim 100^\circ\text{C}$) และกรอง แล้วทำการตรวจเช็คปริมาณคลอไรด์ที่เหลือด้วยสารละลายซิลเวอร์ไนเตรท (Silver nitrate, AgNO_3) โดยนำหยดสุดท้ายที่ผ่านกระดาษกรองลงมาในแต่ละครั้ง มาหยดลงบนกระดาษฟีกาที่มีสารละลาย AgNO_3 อยู่ ให้ทำในลักษณะเช่นนี้ในทุกรอบของการล้าง จนกว่าสารละลายบนกระดาษฟีกาจะไม่เกิดตะกอนสีขาว จึงจะอนุมานว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่มีสารประกอบคลอไรด์หลงเหลืออยู่ จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปทำการตรวจสอบเอกลักษณ์

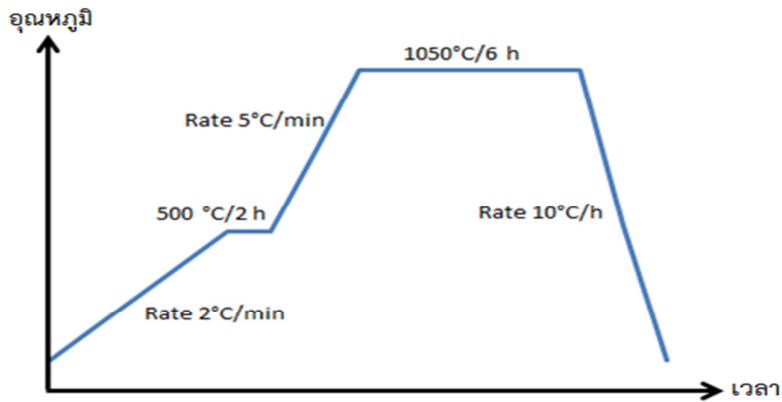
3.3.5 การเตรียมวัสดุประกอบของ BT ที่ปรับปรุงพื้นผิวกับ PDMS (BT-PDMS) และการปรับปรุงสมบัติด้วย CNT (BT-PDMS-CNT)

ในขั้นตอนการเตรียมวัสดุประกอบจะทำการชั่งอนุภาคนาโน BT ปริมาณ 50% โดยน้ำหนัก และผงของ CNT ปริมาณ 10% โดยน้ำหนักใส่ในบีกเกอร์ เพื่อช่วยการกระจายตัวของวัสดุประกอบ จากนั้นนำไปปั่นกวนเพื่อให้ส่วนผสมกระจายตัวในตัวทำละลายเอทานอล เป็นเวลา 30 นาที นำไปอบที่อุณหภูมิ 90°C เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จนของผสมที่ได้แห้งสนิท จากนั้นนำมาบดด้วยมือโดยใช้โกร่งบดสารเป็นเวลา 5 นาที ของผสมที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงละเอียด นำผงที่ได้มาทำการเติมสารละลายพอลิเมอร์โพสิโตเมทิลไซลอคเซน ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi}$)n ปริมาณ 10 ml และซิลิโคน อีลาสโตเมอร์ เคียวริงเอเจนท์ปริมาณ 1 ml เพื่อช่วยให้วัสดุผสมแข็งตัว ทำการกวนส่วนผสมทั้งหมดให้เป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 20 นาที จากนั้นเทของผสมที่ผ่านการกวนลงในแม่พิมพ์ โดยแม่พิมพ์ที่เตรียมไว้เป็นแม่พิมพ์สี่เหลี่ยมด้านเท่ามีด้านกว้าง \times ยาว เท่ากับ 3×3 ตารางเซนติเมตร โดยข้อควรระวังคือ ในระหว่างการเทของผสมลงแม่พิมพ์ ควรทำการเทอย่างช้า ๆ เพื่อให้ของผสมมีความหนาสม่ำเสมอทุกบริเวณ เมื่อเทของผสมลงแม่พิมพ์แล้ว ให้ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้วัสดุประกอบแห้งตัว จากนั้นทำการลอกชิ้นงานออกจากแม่พิมพ์ จะได้ชิ้นงานเป็นแผ่นคอมโพสิตที่มีด้านกว้างและยาวเท่ากับ 3×3 เซนติเมตร และมีความหนาเท่ากับ 5 มิลลิเมตร สม่ำเสมอกันทั้งแผ่นและมีความยืดหยุ่น ทำเช่นเดียวกันกับ BT-coreshell และแท่งนาโน BT

3.4 กระบวนการเตรียมเส้นใยนาโน BT และวัสดุประกอบของอนุภาคและเส้นใยนาโน BT

3.4.1 การเตรียมเส้นใยนาโน BT ด้วยวิธีโซลเจล

การเตรียมเส้นใยนาโน BT เริ่มจากการชั่งสารตั้งต้นแบเรียมอะซิเตต และไททานเนียมบิวทอกไซด์ ในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1:1 ชั่งแบเรียมอะซิเตต 2.5542 g ละลายด้วยกรดอะซิติกเข้มข้น 5 ml ปั่นกวนพร้อมให้ความร้อนที่ 70°C เมื่อแบเรียมอะซิเตต ละลายหมด (30 นาที) จึงค่อย ๆ หยดไททานเนียมบิวทอกไซด์ 3.4034 g ลงในแบเรียมอะซิเตต ที่ละลายในกรดอะซิติก พร้อมปั่นกวน และให้ความร้อนที่ 70°C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นทำการปรับปริมาตรโดยเอทานอลบริสุทธิ์ในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 ml จากนั้นชั่งพอลิเอทิลีนออกไซด์ 0.0733 g ละลายในเอทานอลบริสุทธิ์ ปั่นกวนพร้อมให้ความร้อนที่ 70°C เป็นเวลา 30 นาที จนได้สารละลายใส จึงนำไปผสมเข้ากับสารละลายผสมสีเหลือง ระหว่าง BT และไททานเนียมบิวทอกไซด์ปั่นกวนพร้อมให้ความร้อนที่ 70°C เป็นเวลา 30 นาที จะได้สารละลายสีเหลืองขุ่นเพื่อใช้ในการฉีดยา ฉีดสารละลายด้วยเครื่องผลิตเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต โดยใช้อัตราการฉีดเท่ากับ 0.5 ml/hr ใช้แรงดันไฟฟ้า 10 kV และปลายเข็มอยู่ห่างจากแผ่นโลหะรองรับ 15 cm จากนั้นนำเส้นใยที่ได้จากการฉีดยา มาที่อุณหภูมิ 500°C โดยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ คงไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพิ่มอุณหภูมิเป็น 1050°C อัตราการเพิ่มเท่ากับ $5^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ คงไว้เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นลดอุณหภูมิลงโดยอัตราการลดอุณหภูมิลงอยู่ที่ $10^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ แสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงอุณหภูมิ ระยะเวลา และอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิในการสังเคราะห์

3.4.2 การเตรียมวัสดุประกอบของอนุภาคและเส้นใยนาโน BT

นำสารประกอบ BT ที่มีฐานนาโนเป็นเส้นใยนาโน และอนุภาคนาโนไปสั่นในเครื่องอัลตราโซนิก โดยปรับอัตราส่วนระหว่างเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT โดย 0.01 g เท่ากับ 100% ดังแสดงในตารางที่ 3.1 แล้วนำไปใส่ขวดแก้ว เต็มเอทานอล ปิดฝาจากนั้นนำไปสั่นที่เครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 15 นาที นำขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดีทิจที่ทำการต่อขั้วแล้วมาวางบนเครื่องให้ความร้อนแล้วทำการหยดสารที่อยู่ในขวดแก้วลงบนขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดีทิจที่ทำการต่อขั้วแล้ว จากนั้นนำ PDMS มาหล่อทับบนขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดีทิจที่มี BT ที่ระเหยเอทานอลออกจนหมด

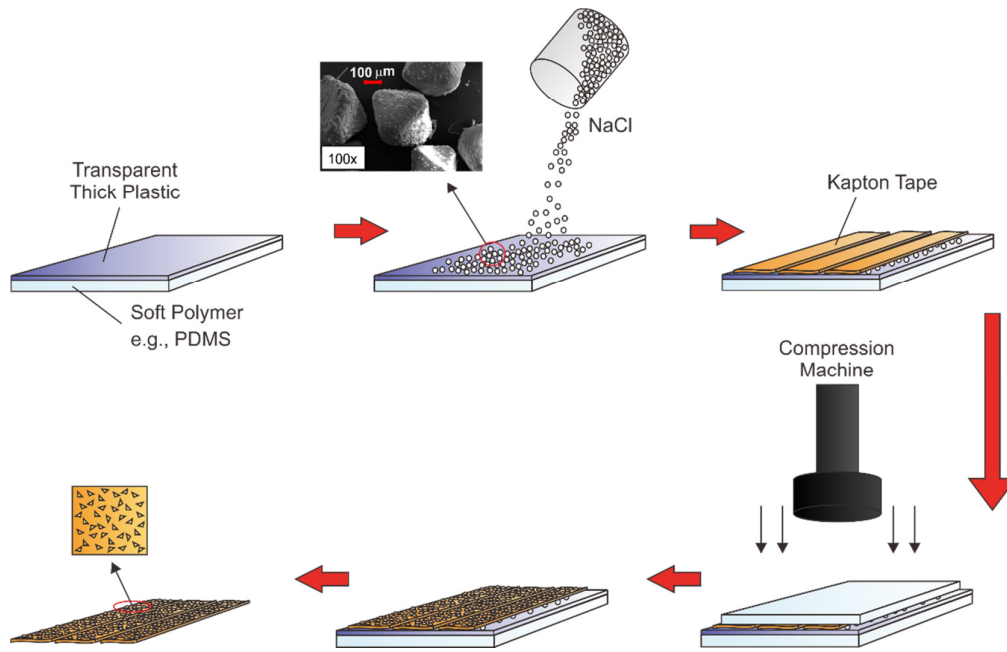
ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนระหว่างเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT

| | | | | | | | |
|-------------------|-----|----|----|----|----|----|-----|
| เส้นใยนาโน BT (%) | 100 | 90 | 70 | 50 | 30 | 10 | 0 |
| อนุภาคนาโน BT (%) | 0 | 10 | 30 | 50 | 70 | 90 | 100 |

3.5 กระบวนการสร้างลวดลายความขรุขระบนพื้นผิว และสร้างตัวเก็บเกี่ยวพลังงานไทรโบอิเล็กทริก

3.5.1 การสร้างลวดลายความขรุขระด้วยการกดแบบเย็น

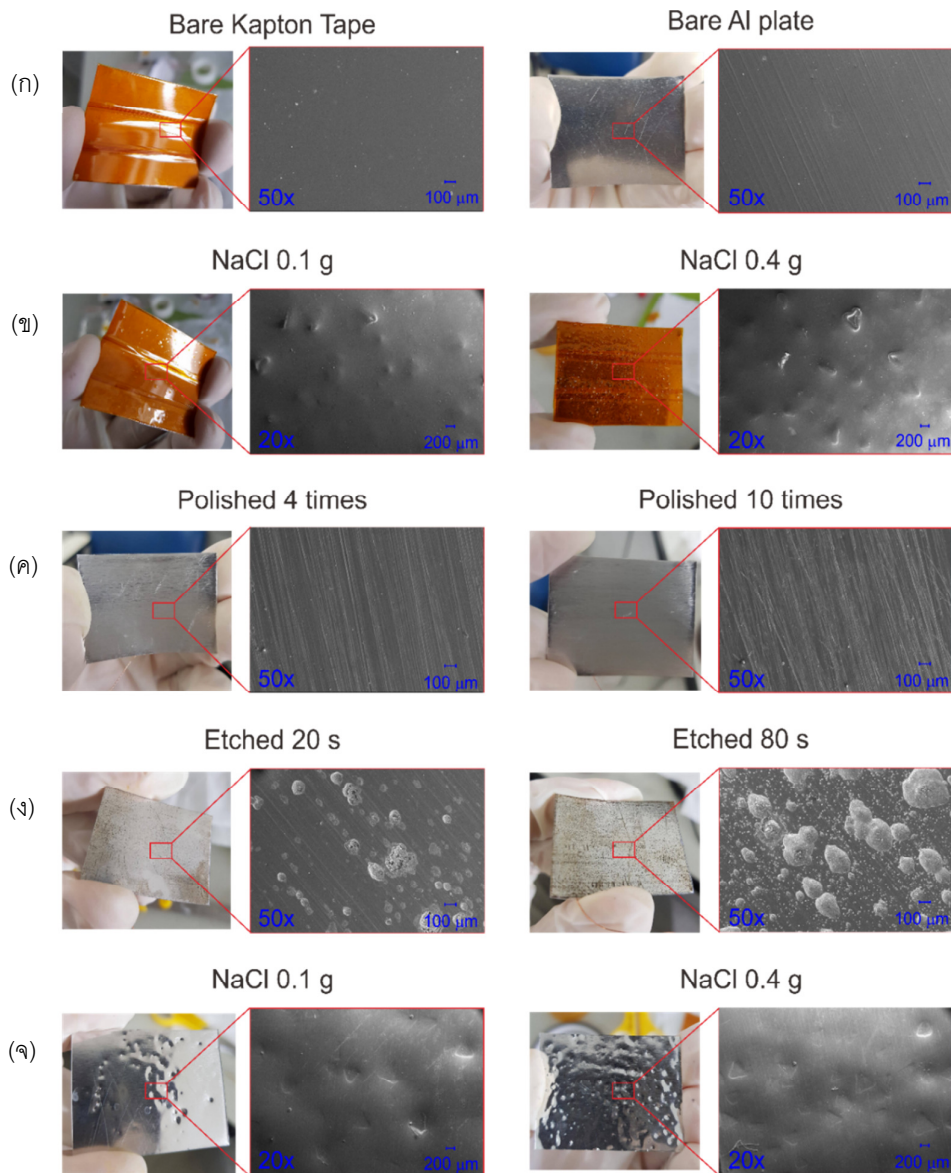
ลวดลายความขรุขระบนพื้นผิววัสดุไทรโบอิเล็กทริกสามารถถูกสร้างได้ด้วยการกดโดยตรงกับเม็ดเกลือ วิธีการสร้างลวดลายนี้มีชื่อว่า การกดแบบเย็น (Cold compression, CC) ในกระบวนการ CC นี้มีส่วนประกอบที่สำคัญ คือ PDMS พลาสติกแผ่นหนา และเม็ดเกลือ ดังรูปที่ 3.3 กรณีนี้แผ่น PDMS จะทำหน้าที่เป็นตัวรับแรงกดเชิงกลหลัก ส่วนแผ่นพลาสติกจะเป็นส่วนหนึ่งของตัวรับแรงกด และเม็ดเกลือจะทำหน้าที่เป็นวัสดุกระทำ ในงานวิจัยนี้ ผงโซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride, NaCl) จะถูกเลือกเป็นเม็ดเกลือ เนื่องจากมันสามารถถูกกำจัดออกบนพื้นผิววัสดุได้ง่ายด้วยน้ำเปล่า



รูปที่ 3.3 กระบวนการสร้างความขรุขระบนพื้นผิววัสดุโพรไบโอเล็กทริกด้วยเทคนิค CC

ตามกระบวนการสร้างลวดลายความขรุขระด้วยเทคนิค CC เกลือ NaCl ในปริมาณต่าง ๆ จะถูกโรยกระจายตัวทั่วแผ่นพลาสติกหนาที่วางอยู่ด้านบนบนแผ่น PDMS หลังจากนั้นแผ่นฟิล์มแคปตอน (รูปที่ 3.4(ก)) ดังที่เป็นแผ่นวัสดุโพรไบโอเล็กทริก จะถูกติดอยู่บนเม็ดเกลือเหล่านั้น และตามด้วยแผ่น PDMS เครื่องอัดขึ้นรูปจะทำการป้อนแรงกดเชิงกลลงบริเวณด้านบนของตัวโครงสร้าง เม็ดเกลือ NaCl จะกดเข้าไปในแผ่นแคปตอน ทำให้เกิดเป็นลวดลายความขรุขระทรงกลมบนพื้นผิว (รูปที่ 3.4(ข)) แรงกดจะใช้ขนาดของแรงประมาณ 1 MPa โดยทำการกดลงบนโครงสร้างหลายครั้ง หลังจากนั้นแผ่นแคปตอนจะถูกลอกออกมา ล้างด้วยน้ำเปล่าหลายครั้งจนสะอาด และนำไปเข้าเตาอบ ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) ให้แห้ง เป็นเวลา 1 วัน ตัวอย่างแคปตอนที่สร้างลวดลายความขรุขระบนพื้นผิวด้วยเทคนิค CC จะถูกเรียกว่า (T)แคปตอน

นอกจากนี้ เทคนิค CC ยังถูกนำไปใช้กับแผ่นอะลูมิเนียมอีกด้วย โดยจะเรียกตัวอย่างนี้ว่า (T3)อะลูมิเนียม อย่างไรก็ตามแผ่นอะลูมิเนียมที่ถูกทำลวดลายจะนำมาทำความสะอาดด้วยเอทานอล รูปร่างของความขรุขระที่ได้จะเหมือนกับของ (T)แคปตอน และความขรุขระจะมีแนวโน้มเพิ่มมากยิ่งขึ้นเมื่อปริมาณของเกลือมากยิ่งขึ้น (รูปที่ 3.4(จ)) ในการใช้งานนั้น แผ่น (T3)อะลูมิเนียม จะถูกนำไปใช้งานอีกด้านหนึ่งของแผ่น



รูปที่ 3.4 ภาพ SEM ของ (ก) แผ่นเปลือยแคปตอน และแผ่นเปลือยอะลูมิเนียม (ข) แผ่นแคปตอนเมื่อสร้าง ความขรุขระด้วยเทคนิค CC โดยการโรยเกลือ NaCl จำนวน 0.1 และ 0.4 กรัม (ค) แผ่นอะลูมิเนียมเมื่อ สร้างความขรุขระด้วยเทคนิคการขัดถูด้วยกระดาษทราย จำนวน 4 และ 10 ครั้ง (ง) แผ่นอะลูมิเนียมเมื่อ สร้างความขรุขระด้วยเทคนิคการกัดกร่อนโลหะด้วยกรด $FeCl_3$ ด้วยเวลา 20 และ 80 วินาที และ (จ) แผ่น อะลูมิเนียมเมื่อสร้าง ความขรุขระด้วยเทคนิค CC โดยการโรยเกลือ NaCl จำนวน 0.1 และ 0.4 กรัม

3.5.2 การสร้างลวดลายความขรุขระด้วยการขัดถูกับกระดาษทราย

กระบวนการหนึ่งที่สามารถสร้างความขรุขระบนพื้นผิววัสดุได้ นั่นคือ การขัดวัสดุด้วยกระดาษ ทราย (Sandpaper polishing) ตามผลการทดลองของ Zhao และคณะ [29] สมรรถนะของอุปกรณ์ FTEH เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อวัสดุถูกขัดถูด้วยกระดาษทรายเบอร์ละเอียด ลวดลายความขรุขระที่ได้

จะมีลักษณะเป็นเส้นตรงที่มีขนาดระดับไมครอน ซึ่งความหนาแน่นความขรุขระสามารถเพิ่มได้โดยง่ายด้วยการนำวัสดุมาขัดถูกับกระดาษทรายหลายครั้ง

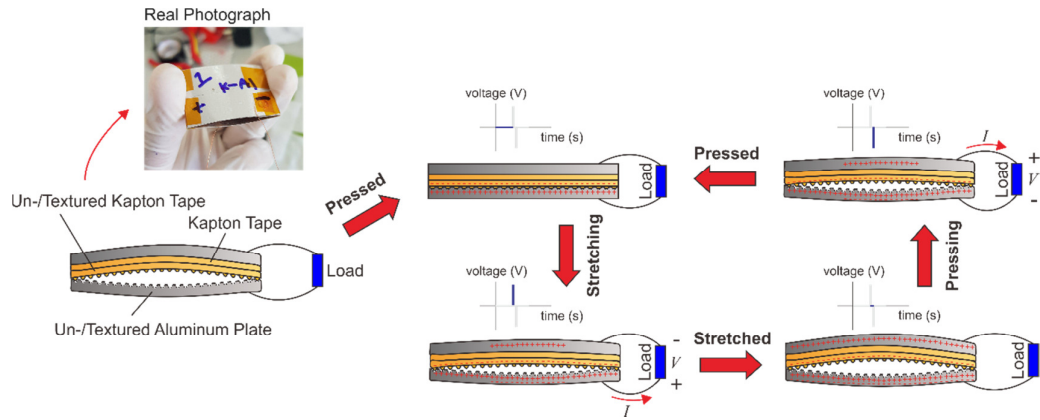
ในงานวิจัยนี้ เพื่อเตรียมลวดลายความขรุขระแบบเชิงเส้น จึงได้นำกระดาษทรายมาขัดถูกับแผ่นอะลูมิเนียม โดยที่จะถูกเรียกว่า (T1)อะลูมิเนียม กระดาษทราย เบอร์ #2000 จะนำมาขัดถูกับแผ่นอะลูมิเนียมในทิศทางที่แน่นอน และปรับเปลี่ยนจำนวนครั้งการขัดถู (4 ถึง 10 ครั้ง) แผ่นอะลูมิเนียมที่ทำลวดลายแล้วจะถูกทำความสะอาดด้วยเอทานอล และนำไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน การเปลี่ยนแปลงของพื้นผิวอะลูมิเนียมสามารถสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจน เมื่อเกิดการขัดถูกับกระดาษทราย (รูปที่ 3.4(ก) และ (ค)) เมื่อเพิ่มจำนวนครั้งการขัดถูมากขึ้น พบว่าความหนาแน่นของความขรุขระเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน อย่างไรก็ตามความหนาแน่นที่ได้ มีแนวโน้มที่จะอิ่มตัว เมื่อเกิดการขัดถูกับกระดาษทรายไปแล้วประมาณ 10 ครั้ง

3.5.3 การสร้างลวดลายความขรุขระด้วยการกัดกร่อนโลหะด้วยกรด

โดยทั่วไปแล้ว $FeCl_3$ สามารถเตรียมได้จากวิธีการทางเคมี และการรีไซเคิลจากของเหลวที่ได้รับมาจากอุตสาหกรรมผลิตเหล็ก ซึ่งมีการนำ $FeCl_3$ ไปใช้ประโยชน์อย่างมากมาย เช่น การบำบัดน้ำเสีย [30,31] การตรวจจับฟีนอล [32] เป็นคาตาลิสต์ในเซลล์เชื้อเพลิง [33,34] และนำไปกัดกร่อนโลหะ [35,36] จากความสามารถในการกัดกร่อน จึงเป็นไปได้ที่จะนำ $FeCl_3$ สร้างลวดลายความขรุขระบนพื้นผิววัสดุไทโรโบอีเล็กทริก ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ได้นำสารละลาย $FeCl_3$ มากัดกร่อนแผ่นอะลูมิเนียม โดยจะเรียกว่า (T2)อะลูมิเนียม โดยที่กระบวนการกัดกร่อนนั้น จะนำด้านหนึ่งของแผ่นอะลูมิเนียมจุ่มลงใน $FeCl_3$ ที่ถูกเตรียมไว้ในบีกเกอร์ ระยะเวลาการจุ่มจะควบคุมอย่างระมัดระวัง เพื่อป้องกันการสลายตัวของโลหะ เวลาการจุ่มจะอยู่ในช่วง 20 ถึง 80 วินาที จากการทดลองพบว่าลวดลายความขรุขระที่ได้จะเป็นลักษณะผสมระหว่างจุดกับเส้นตรง (รูปที่ 3.4(ง)) หลังจากจุ่มแล้วแผ่นอะลูมิเนียมจะถูกนำไปทำความสะอาดด้วยเอทานอล และนำไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน

3.5.4 การสร้างตัวเก็บเกี่ยวพลังงานไทโรโบอีเล็กทริกแบบยึดหยุ่น

โดยปกติแล้วอุปกรณ์ FTEH รูปแบบสัมผัส (Contact-mode) จะประกอบด้วยการขัดถูโดยตรงระหว่างวัสดุไทโรโบอีเล็กทริกสองชนิด [37,38] ในงานวิจัยนี้ได้ออกแบบโครงสร้างของ FTEH อย่างง่าย ดังรูปที่ 3.5 โดยจะนำแผ่นวัสดุแคปตอน (มี/ไม่มีลวดลาย) ขัดถูกับแผ่นอะลูมิเนียม (มี/ไม่มีลวดลาย) จากโครงสร้างพบว่าแผ่นแคปตอนจะอยู่บริเวณส่วนบนของโครงสร้าง ซึ่งถูกเรียกว่า วัสดุขัดถู 1 ส่วนแผ่นอะลูมิเนียมที่อยู่ส่วนล่างของโครงสร้าง จะถูกเรียกว่า วัสดุขัดถู 2 โดยที่แผ่นแคปตอน (มี/ไม่มีลวดลาย) จะนำไปติดกับแผ่นแคปตอนเปลือย เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการยึดเกาะ หลังจากนั้นจะนำไปติดกับแผ่นอะลูมิเนียมเพื่อใช้เป็นฐานรอง และเป็นขั้วทางไฟฟ้า วัสดุขัดถู 1 และ 2 จะมีการต่อสายไฟทองแดง และนำมาเชื่อมต่อกันด้วยเทปกาว เพื่อสร้างเป็นตัว FTEH

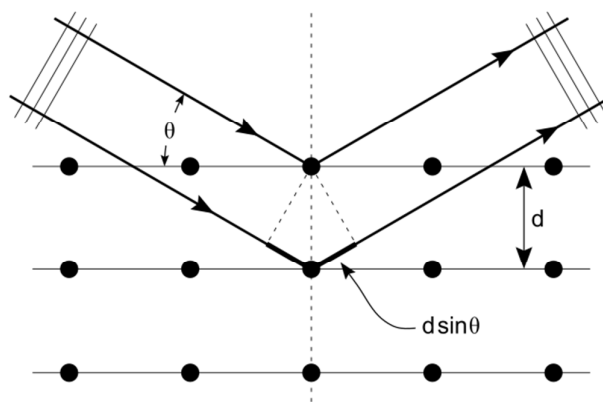


รูปที่ 3.5 โครงสร้าง FTEH ที่ใช้ในงานวิจัยนี้

3.6 เทคนิคในการวิเคราะห์เอกลักษณ์

3.6.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction, XRD) เป็นเทคนิคพื้นฐานของการวิเคราะห์ทดสอบวัสดุ โดยอาศัย หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสี สะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบและทำการวัดค่าความเข้มของรังสี ที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิด มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกัน และระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอม ที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบก็แตกต่างกันไปด้วย ขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอม สารประกอบแต่ละชนิด จะมีรูปแบบเฉพาะตัวหรือก็คือ รูปแบบ XRD (XRD pattern)



รูปที่ 3.6 แบบจำลองการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

จากกฎของแบร็ก (Bragg's law) จะสามารถคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ โดยปกติแล้วของแข็งที่เป็นผลึกจะมีโครงสร้างที่แน่นอน โดยผลึกจะประกอบด้วยอะตอม ไอออน หรือโมเลกุล ที่เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบมีการซ้ำกันเกิดขึ้นในทิศทางระยะไกลในทุกทิศทาง มีมุมและระยะห่างระหว่างอะตอมที่แน่นอน ดังรูปที่ 3.6 โดยจะศึกษาในรูปแบบโครงข่าย (Lattice) ที่มีรูปร่างที่แน่นอน โดยงานวิจัยนี้จะนำผลตัวอย่างที่ได้จากการเตรียมได้ ไปทำการศึกษาพฤติกรรม XRD เพื่อหาเฟสของโครงสร้างผลึก (Crystal phase identification) ซึ่งจะอาศัยการบังคับคลื่นเอ็กซ์เรย์ที่มีความยาวคลื่นเดียวตกกระทบบตัวอย่าง เพื่อศึกษาชั้น (Layer) หรือระนาบ (Plane) ของอะตอมในผลึกที่มุมต่าง ๆ กัน นำผลการวิเคราะห์เทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เพื่อระบุวิฤภาคของสารตัวอย่างการกระเจิงของรังสีเอกซ์ โดยเป็นไปตามกฎของแบร็ก ซึ่งสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ ดังสมการที่ 3.2

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

- เมื่อ
- d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก hkl
 - θ คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์
 - n คือ เลขจำนวนเต็มใดๆ ($n = 1, 2, 3, \dots$)
 - λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากเป้าทองแดงมีค่า 1.54056 Å

สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ คือ

| | | |
|-----------------------------------|---------|--------------|
| อุณหภูมิ | 25 | องศาเซลเซียส |
| มุม 2 θ เริ่มต้น – สิ้นสุด | 10 – 80 | องศา |
| Step size | 0.02 | องศา |
| Time step | 1 | วินาที |

ซึ่งรูปแบบ XRD ที่ได้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุม 2 θ และความเข้มของรังสีเอ็กซ์ จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง และสามารถคำนวณหาขนาดผลึกจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ได้จากสมการที่ 3.3

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.3)$$

- เมื่อ
- D คือ ขนาดของผลึก (Å)
 - k คือ ค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 0.89
 - λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากเป้าทองแดงมีค่า 1.54056 Å

θ คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Degree)

β คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Radian)

3.6.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

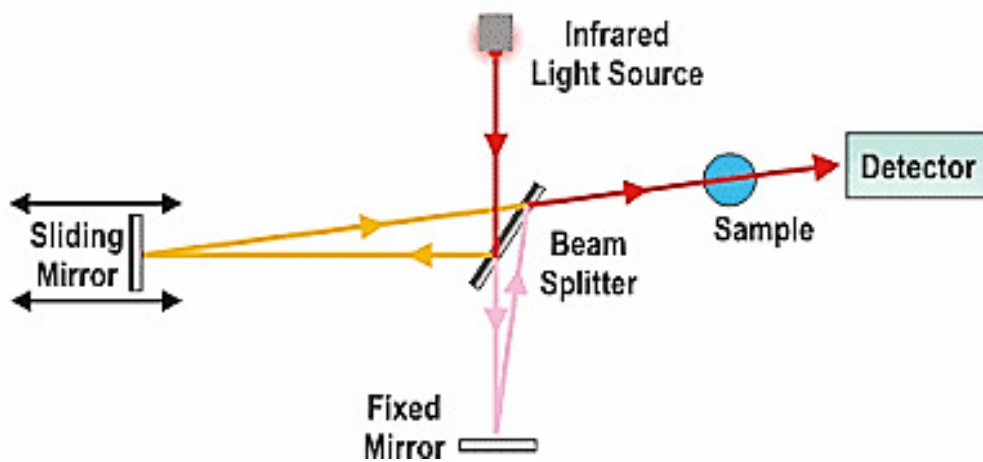
โดยทั่วไปรังสีอินฟราเรด มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.7 - 1000 μm หรือมี Wave Number ที่ $12,500\text{ cm}^{-1}$ - 5 cm^{-1} ซึ่งโดยทั่วไปรังสีอินฟราเรดจะแบ่งช่วงสเปกตรัมของรังสีออกเป็น 3 ช่วง ซึ่งที่ความยาวคลื่นแต่ละช่วงเมื่อนำมาวิเคราะห์ทาง สเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) จะให้ผลการวิเคราะห์ที่ได้ต่างกัน คือ

1. Near Infrared Region Wavenumber (NIR) $12,500 - 4,000\text{ cm}^{-1}$ เป็นสเปกตรัมที่เป็นช่วงของ โอเวอร์โทน (Overtone band)

2. Middle Infrared Region Wavenumber (MIR) $4,000 - 400\text{ cm}^{-1}$ เป็นช่วงที่มีความสามารถในการวิเคราะห์และมีประสิทธิภาพที่สูงในการวิเคราะห์

3. Far Infrared Region Wavenumber (FIR) $400 - 5\text{ cm}^{-1}$ เป็นช่วงสเปกตรัมที่ได้จากการสั่นทั้งแกนของโครงสร้างโมเลกุลหรือ เรียกว่าช่วงที่บ่งบอกเอกลักษณ์เฉพาะตัวของสาร (Fingerprint region) ซึ่งมีประโยชน์ในการเปรียบเทียบสาร เนื่องจากถ้าเป็นสารเดียวกันจะให้สเปกตรัมที่เหมือนกัน

IR spectroscopy เป็นเทคนิคที่สามารถจำแนกประเภทของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ทั้งที่เป็นของแข็ง ของเหลว และแก๊ส โดยเทคนิคนี้ใช้วิธีการวิเคราะห์โดยอาศัยการส่งรังสีอินฟราเรดที่มีความยาวคลื่นหลากหลายจากแหล่งกำเนิดผ่านลงบนสารตัวอย่างและเกิดการกระจาย ออกของรังสีในช่วงความยาวคลื่นต่าง ๆ ด้วยโมโนโครเมเตอร์ โดยค่าความยาวคลื่นที่ได้เป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัวของวัสดุ หลังจากนั้นลำรังสีจะตกลงบนเครื่องตรวจจับและแปลงสัญญาณที่ได้มาเป็นสัญญาณไฟฟ้า แล้วบันทึกสัญญาณ ดังแสดงในรูปที่ 3.7



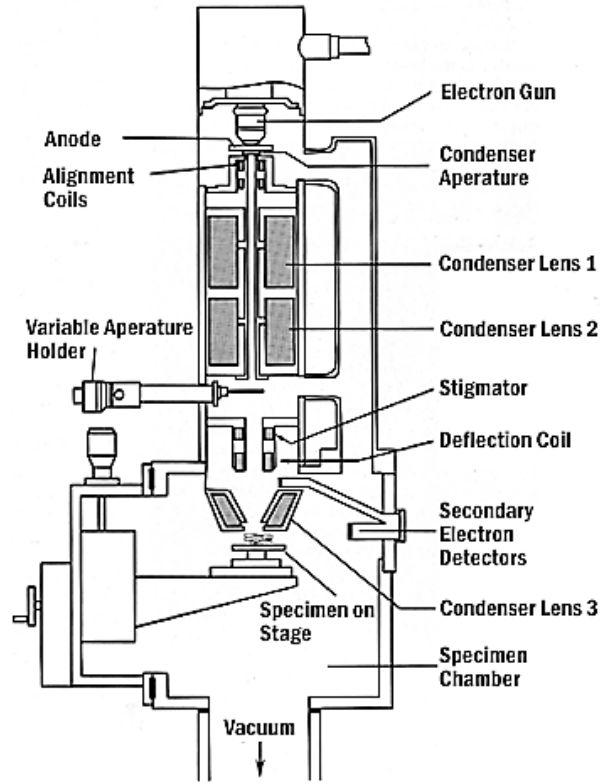
รูปที่ 3.7 แสดงส่วนประกอบของเครื่อง FT - IR

โดยในการตรวจสอบจะเริ่มจากการนำสารตัวอย่างมาบดผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ที่ปราศจากความชื้น จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ผสมนำมาเตรียมใส่ลงในแม่พิมพ์เพื่อทำการอัดขึ้นรูป แล้วจึงนำสารตัวอย่างที่ผสมได้เข้าเครื่องอัดขึ้นรูปเม็ด โดนอยู่ภายใต้สภาวะที่ความดัน 10^4 กิโลกรัมต่อ-ตารางเมตร เป็นเวลา 2 นาที เมื่อครบกำหนดแล้วจึงนำสารตัวอย่างผสมที่อัดเม็ดออกจากแม่พิมพ์ จะได้เม็ดสารตัวอย่างที่มีความโปร่งแสง จากนั้นนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์โดยใช้เครื่อง FT-IR

3.6.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) เป็นเครื่องมือที่มีความสามารถในการตรวจวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา (Morphology) โครงสร้างระดับจุลผลึก (Microstructure) และพื้นผิวของวัสดุตัวอย่างได้ ซึ่งมีความละเอียดสูงมาก และมีกำลังขยายภาพที่สูง โดยได้รับสัญญาณจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดและอะตอมของวัสดุตัวอย่างเพื่อนำมาใช้ในการสร้างภาพ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนจะใช้ระบบเลนส์ที่เป็นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) ในการรวมและโฟกัสลำอิเล็กตรอนเพื่อใช้ในการสร้างภาพ ดังรูปที่ 3.8 แสดงส่วนประกอบของ SEM โดยลำอิเล็กตรอนมีความยาวคลื่นที่สั้นมากกว่าความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น โดยสัญญาณที่ตรวจวัดได้มีอยู่ 5 ประเภท

1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากอะตอม เนื่องจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electrons) มาชนทำให้เกิดการหลุดออกจากวงโคจร ซึ่งอิเล็กตรอนทุติยภูมิ มีค่าพลังงานต่ำ และเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมค่อนข้างต่ำ
2. อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattering electrons) เกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิไม่ชนกับอิเล็กตรอนในวงโคจร แต่เกิดการสูญเสียพลังงานบางส่วนให้กับอะตอมแล้วเกิดการกระเจิงกลับออกมา เกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง
3. อิเล็กตรอนทะลุผ่าน (Transmitted electrons) อิเล็กตรอนปฐมภูมิที่ไม่เกิดอันตรกิริยาใดๆกับอะตอมและอิเล็กตรอนในวงโคจร ทำให้อิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านออกมาได้
4. รังสีเอ็กซ์ (X-rays) เกิดจากอิเล็กตรอนในวงโคจรถูกชนหลุดออกโดยอิเล็กตรอนปฐมภูมิ แล้วเกิดการแทนที่ของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรที่สูงกว่าทำให้เกิดการปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมาค่านึง ซึ่งเป็นค่าจำเพาะขึ้นกับชนิดวัสดุ
5. อิเล็กตรอนที่ถูกดูดกลืนในชิ้นงานตัวอย่าง (Absorbed electrons) เป็นอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานตัวอย่างหมด



รูปที่ 3.8 แสดงส่วนประกอบของ SEM

ในงานวิจัยนี้จะทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยใช้ SEM โดยเลือกการตรวจวัดสัญญาณ 2 ประเภท คือ 1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons) โดยสัญญาณที่ได้จากอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะให้ภาพบริเวณพื้นผิวระดับนาโนเมตร ซึ่งต่างจาก 2. อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattering electrons) โดยสัญญาณที่ได้จากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ จะได้พื้นผิวของชิ้นงานที่มีความลึกกว่าซึ่งเหมาะในการดูองค์ประกอบ และชนิดของธาตุที่ต่างกัน ดังนั้นจึงได้ทำการศึกษาลักษณะรูปร่างและขนาดของผงตัวอย่างคอลลอยด์ของสารตัวอย่างและวัสดุประกอบที่เตรียมได้ นำมาอธิบายความสัมพันธ์ที่มีต่อเงื่อนไขต่างๆ เริ่มจากตีผงตัวอย่างและวัสดุประกอบลงบนคาร์บอนเทป และหยดคอลลอยด์ของสารตัวอย่างลงบนเทปทองแดงที่ให้ความร้อน แล้วจึงนำแผ่นคาร์บอนและแผ่นเทปทองแดงที่มีสารตัวอย่างติดอยู่นั้นไปติดลงบนแผ่นอะลูมิเนียม (Stub) จากนั้นเคลือบผิวหน้าชิ้นงานที่เตรียมได้ด้วยทองคำบริสุทธิ์ โดยใช้เทคนิคสปัตเตอร์ริง (Sputtering) เป็นเวลา 1 นาที แล้วนำไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วย SEM

3.6.4 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก

งานวิจัยนี้ทำการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก โดยทำการตรวจวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant, ϵ_r) ของเซรามิกที่เตรียมได้เทียบกับการเปลี่ยนแปลง ความถี่และสัดส่วนองค์ประกอบ แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มาคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกได้จาก สมการที่ 3.4

$$\epsilon_r = \frac{C_p d}{\epsilon_0 A} \quad (3.4)$$

- เมื่อ ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง
 C_p คือ ค่าความจุไฟฟ้าของสารตัวอย่าง
 d คือ ความหนาของสารตัวอย่าง (cm)
 A คือ พื้นที่ของขั้วไฟฟ้าของสารตัวอย่าง (cm²)
 ϵ_0 คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสุญญากาศ มีค่า 8.85×10^{-12} ฟารัด/เมตร

ค่าความสามารถเก็บประจุของสารสามารถวัดได้ที่ความถี่ต่างๆ แต่โดยทั่วไปจะวัดที่ความถี่ 1 kHz ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีค่าไม่คงที่ ขึ้นกับอุณหภูมิ (T) ของเนื้อสาร

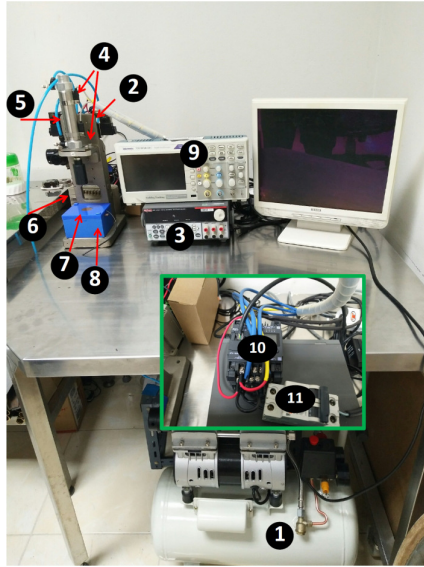
3.6.5 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่องวัดประจุบนพื้นผิวสำหรับ FPEH และ FTEH

ในปัจจุบันเครื่องมือที่ใช้ในการวัดสมบัติทางไฟฟ้าต่าง ๆ สำหรับวัสดุในกลุ่มของพอลิเมอร์และวัสดุผสมนั้นมีค่อนข้างน้อย โดยเฉพาะวัสดุผสมเพียงโซอิเล็กทริกที่สามารถสร้างประจุไฟฟ้าได้จากการให้แรงเชิงกลต่อวัสดุผสม ทางหน่วยวิจัยได้เล็งเห็นความสำคัญในเรื่องนี้ จึงได้ทำการสร้างเครื่องวัดประจุไฟฟ้าขึ้น โดยคาดหวังว่าการสร้างเครื่องมือนี้จะสามารถนำไปใช้ร่วมกับการทำงานวิจัยที่เกี่ยวข้องได้อย่างมีประสิทธิภาพและสามารถผลิตงานวิจัยที่มีคุณภาพได้สำเร็จ โดยงานวิจัยในส่วนนี้ได้ทำการปรับปรุงระบบของเครื่องมือวัดให้มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้นโดยใช้หลักการการทำงานของระบบที่ควบคุมด้วยโปรแกรมเมเบิลโลจิกคอนโทรลเลอร์ (Programmable logic controller, PLC) แทนการใช้โซลินอยด์วาล์ว (Solenoid valve) ในการควบคุมเพียงอย่างเดียว การใช้ PLC สำหรับควบคุมการทำงานของเครื่องจักรหรืออุปกรณ์ต่าง ๆ จะมีข้อได้เปรียบกว่าการใช้ระบบเก่า ซึ่งจำเป็นต้องเดินสายไฟ ดังนั้นเมื่อจำเป็นต้องเปลี่ยนระบบการผลิตหรือลำดับการทำงานใหม่ จะต้องทำการเดินสายไฟใหม่ ซึ่งเสียเวลา เมื่อเปรียบเทียบกับ PLC แล้วการเปลี่ยนระบบหรือลำดับการทำงานใหม่ ทำได้โดยการเปลี่ยนโปรแกรมเท่านั้น นอกจากนี้แล้ว PLC ในปัจจุบันได้หันมาใช้ระบบโซลิตสเตท ซึ่งน่าเชื่อถือกว่าระบบเดิม การกินกระแสน้อยกว่าและสะดวกกว่าเมื่อต้องการขยายขั้นตอนการทำงานของอุปกรณ์ อีกทั้ง PLC ยังสามารถใช้งานร่วมกับอุปกรณ์อื่น ๆ เช่น เครื่องตรวจนับ เครื่องพิมพ์ เป็นต้น ซึ่งในปัจจุบันนอกจาก PLC จะใช้งานแบบเดี่ยวแล้วยังสามารถต่อ PLC หลาย ๆ ตัวเข้าด้วยกันเพื่อควบคุมการทำงานของระบบให้มีประสิทธิภาพมากขึ้นอีกด้วย จะเห็นได้ว่าการใช้งาน PLC มีความยืดหยุ่นมากกว่าระบบแบบเก่าที่ใช้เพียงโซลินอยด์วาล์วในการควบคุมเพียงอย่างเดียว โดย PLC ในงานวิจัยนี้สามารถควบคุมงานได้โดยการทำงานของระบบรีเลย์ (Relay output) โดยเอาท์พุทประเภทนี้ค่อนข้างได้รับความนิยมสูง เนื่องจากการใช้งานง่ายและสามารถควบคุมโหลดทั้ง DC และ AC ได้ และยังเป็นเอาท์พุทที่สามารถจ่ายกระแสโหลดได้สูงสุดเมื่อเทียบกับเอาท์พุทประเภทอื่น

3.6.5.1 ส่วนประกอบและหน้าที่การทำงานของเครื่อง

สำหรับส่วนประกอบของเครื่องได้มีการเพิ่มเติมอุปกรณ์บางอย่างขึ้นมาจากรุ่นที่แล้ว เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานของเครื่อง ดังรูปที่ 3.9 แสดงองค์ประกอบของเครื่องและตำแหน่ง โดยอุปกรณ์ที่สำคัญที่เพิ่มเข้ามา คือ ชุดควบคุมด้วย PLC โดยหน้าที่การทำงานของชิ้นส่วนประกอบมีรายละเอียดตามหมายเลขดังนี้

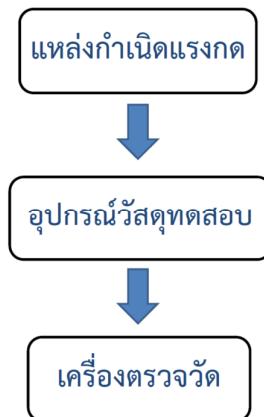
1. บั้มลม มีหน้าที่ให้ความดันลมกับกระบอกสูบเพื่อให้เกิดการเลื่อนขึ้น/ลง ของกระบอกสูบ
2. Solenoid valve ชนิดควบคุมด้วยไฟฟ้าสองทาง มีหน้าที่ในการเปิด/ปิด วาล์วของท่อลม โดยวาล์วนี้จะถูกควบคุมโดย PLC ซึ่งมีทั้งหมดสองวาล์ว โดยวาล์วที่ 1 จะต่อกับท่อกระบอกสูบด้านบนเพื่อทำหน้าที่เลื่อนกระบอกสูบลง วาล์วที่สองจะต่อกับกระบอกสูบด้านล่างเพื่อทำหน้าที่เลื่อนกระบอกสูบขึ้น
3. DC power supply มีหน้าที่จ่ายไฟฟ้าขนาด 24 V ให้กับ PLC
4. Magnetic sensor มีหน้าที่ตรวจจับตำแหน่งของกระบอกสูบ มีทั้งหมดสองตัว โดยเซนเซอร์จะส่งสัญญาณไปที่ PLC เป็นตัวสัญญาณเพื่อให้ PLC สั่งการให้เกิดการปิด/เปิดวาล์ว Solenoid ตามโปรแกรมที่ตั้งเอาไว้
5. กระบอกสูบ มีหน้าที่ในการเลื่อนขึ้น/ลงของลูกตุ้มเหล็กเพื่อใช้สำหรับกระแทกกับวัสดุทดสอบ
6. ตั้มเหล็ก โดยตั้มเหล็กนี้จะติดกับกระบอกสูบมีหน้าที่ในการกระแทกกับวัสดุทดสอบ
7. แผ่นทองแดง 2 แผ่น จะประกบแต่ละด้านวัสดุทดสอบ มีหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้า
8. แผ่นยางมีหน้าที่สำหรับรองรับแรงกระแทก
9. เครื่อง Oscilloscope มีหน้าที่วัดกระแสไฟฟ้า หรือความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นจากวัสดุทดสอบเมื่อได้รับแรงกระแทก โดยจะต่อสายไฟไปที่ขั้วแผ่นทองแดงที่อยู่ระหว่างวัสดุทดสอบ
10. PLC ทำหน้าที่ควบคุมการทำงานของระบบโดยรับสัญญาณมาจากเซนเซอร์และสั่งการไปยัง Solenoid valve เพื่อให้เปิด/ปิดท่อลม
11. สวิตช์



รูปที่ 3.9 แสดงส่วนประกอบสำคัญของเครื่องวัดประจุไฟฟ้า

3.6.5.2 หลักการทำงานของเครื่องวัดประจุไฟฟ้า

สำหรับส่วนประกอบการทำงานของเครื่องสามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ ส่วนแรกเป็นส่วนของแหล่งกำเนิดแรงกดต่อวัสดุทดสอบ ส่วนที่สอง คือ ส่วนของบริเวณที่อุปกรณ์วัสดุทดสอบ (Sample holder) และสุดท้าย คือ ส่วนของเครื่องตรวจวัด (Detector) แสดงดังรูปที่ 3.10 ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

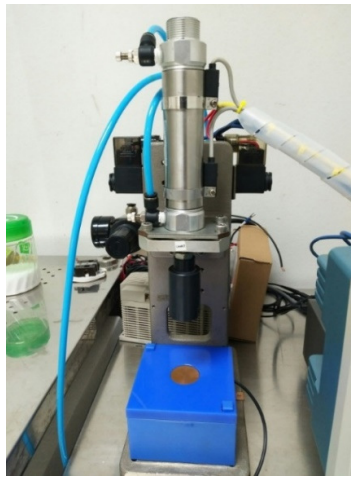


รูปที่ 3.10 แสดงส่วนประกอบสำคัญและลำดับการทำงานของเครื่องวัดประจุไฟฟ้า

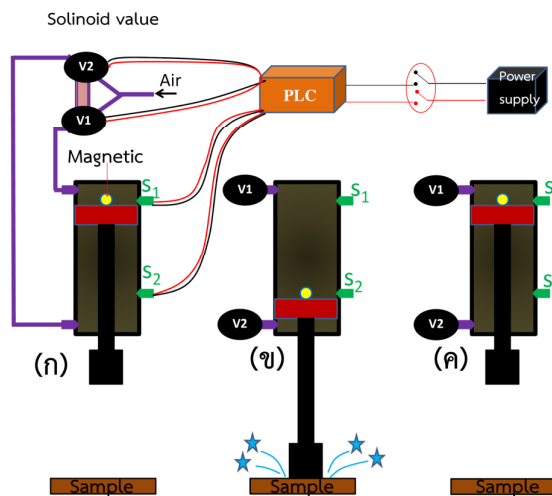
3.6.5.3 แหล่งกำเนิดแรงกด

แหล่งแรงกดที่ได้จากเครื่องนี้มาจากการเคลื่อนที่ของลูกสูบในแนวตั้ง โดยการเคลื่อนที่ของลูกสูบนั้นเกิดจากความดันลมที่ได้จากปั๊ม โดยเครื่องรุ่นนี้มี PLC ควบคุมการทำงาน ผู้สามารถควบคุมการทำงาน

ด้วยคอมพิวเตอร์ได้ นอกจากนี้ยังสามารถกำหนดจำนวนรอบและความถี่ในการทดสอบได้ โดยส่วนประกอบสำคัญแสดงรูปที่ 3.11 สำหรับลำดับและหลักการทำงานของอุปกรณ์ส่วนนี้แสดงดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 แสดงส่วนประกอบสำคัญของแหล่งกำเนิดแรงกด



รูปที่ 3.12 แสดงลำดับการทำงานของแหล่งกำเนิดแรงกด

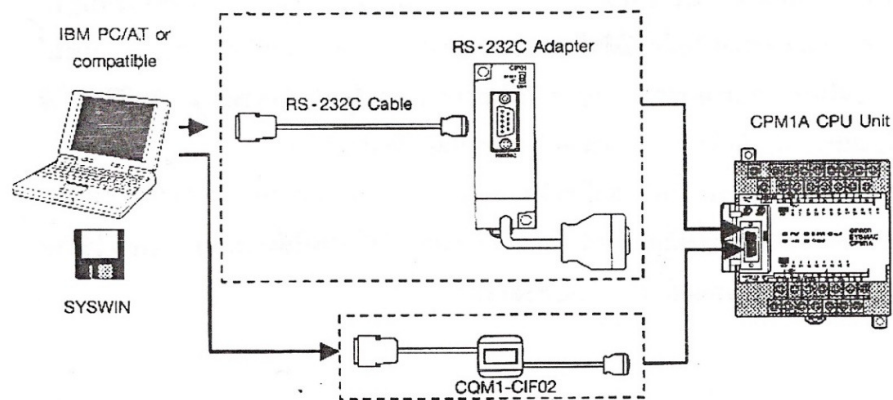
ลำดับการทำงานของแหล่งกำเนิดแรงกด (แสดงขั้นตอนดังรูปที่ 3.12)

1. ในสภาวะเริ่มต้น ความดันอากาศที่เกิดจากปั๊มลมจะไหลมาตามท่อสีม่วง (แสดงดังรูปที่ 3.12(ก)) แต่ยังไม่ผ่านเข้ากระบอกสูบเนื่องจากมีวาล์วที่ 1 (V1) และ 2 (V2) ปิดกั้นอยู่
2. เมื่อเริ่มการทำงาน PLC จะเริ่มทำงานตามที่เขียนโปรแกรมไว้ และแมกนีติกเซนเซอร์ทั้งสองตัว คือ S1 และ S2 ทำงานเช่นเดียวกัน

3. ในสภาวะเริ่มต้น ลูกสูบจะอยู่ตำแหน่งด้านบนของกระบอกสูบทำให้ ทำให้แมกนีติกเซนเซอร์ตัว S1 ตรวจจับแม่เหล็กที่ติดอยู่กับกระบอกสูบได้ ทำให้การส่งสัญญาณไปที่ PLC เพื่อสั่งการให้ Solenoid valve เพื่อทำการเปิดวาล์วที่ 1 (V1) ทำให้ V1 เปิด ความดันอากาศไหลผ่านท่อ ด้านบนเข้าสู่กระบอกสูบ สุดท้ายทำให้ลูกสูบเริ่มเลื่อนลงในแนวตั้ง แสดงดังรูปที่ 3.12(ก)
4. เมื่อลูกสูบเลื่อนลงสู่จุดต่ำสุดจะทำให้ตุ้มโลหะที่อยู่ด้านล่างเกิดแรงกดกับวาล์วทดสอบพอดี แสดง ดังรูปที่ 3.12(ข) ในขณะเดียวกัน แมกนีติกเซนเซอร์ตัว S2 ตรวจจับแม่เหล็กที่ติดอยู่กับกระบอก สูบได้พอดี จึงส่งสัญญาณให้ PLC เพื่อสั่งการให้ Solenoid valve เพื่อทำการสลับการเปิด/ปิด จากตัวควบคุมวาล์วที่ 1 (V1) ไปสู่ตัวควบคุมวาล์วที่ 2 (V2) ทำให้ V2 เปิดและ V1 ปิด ความดัน อากาศไหลผ่านท่อด้านล่างเข้าสู่กระบอกสูบ สุดท้ายทำให้ลูกสูบเริ่มเลื่อนขึ้นในแนวตั้ง
5. หลังจากลูกสูบเลื่อนขึ้นจนสุด แมกนีติกเซนเซอร์ตัว S1 ตรวจจับแม่เหล็กที่ติดอยู่กับกระบอกสูบได้ พอดี จึงส่งสัญญาณให้ PLC สั่งการให้ Solenoid valve เพื่อทำการสลับการเปิด/ปิดวาล์ว จากตัวควบคุมวาล์วที่ 2 (V2) ไปสู่ตัวควบคุมวาล์วที่ 1 (V1) ทำให้ V1 เปิดและ V2 ปิด ความดัน อากาศไหลผ่านท่อด้านบนเข้าสู่กระบอกสูบ สุดท้ายทำให้ลูกสูบเริ่มเลื่อนลงอีกครั้งในแนวตั้ง สุดท้ายจะเห็นได้ว่าลูกสูบจะเกิดการเคลื่อนที่ขึ้นลงได้และเกิดแรงกระทำต่อวาล์วตัวอย่างเป็น จังหวะและด้วยแรงที่สม่ำเสมอไปเรื่อย ๆ จนกว่าจะครบรอบการทำงานตามที่ตั้งโปรแกรมไว้ เครื่องก็จะหยุดทำงาน

3.6.5.4 การจัดทำโปรแกรมสำหรับควบคุมเครื่อง

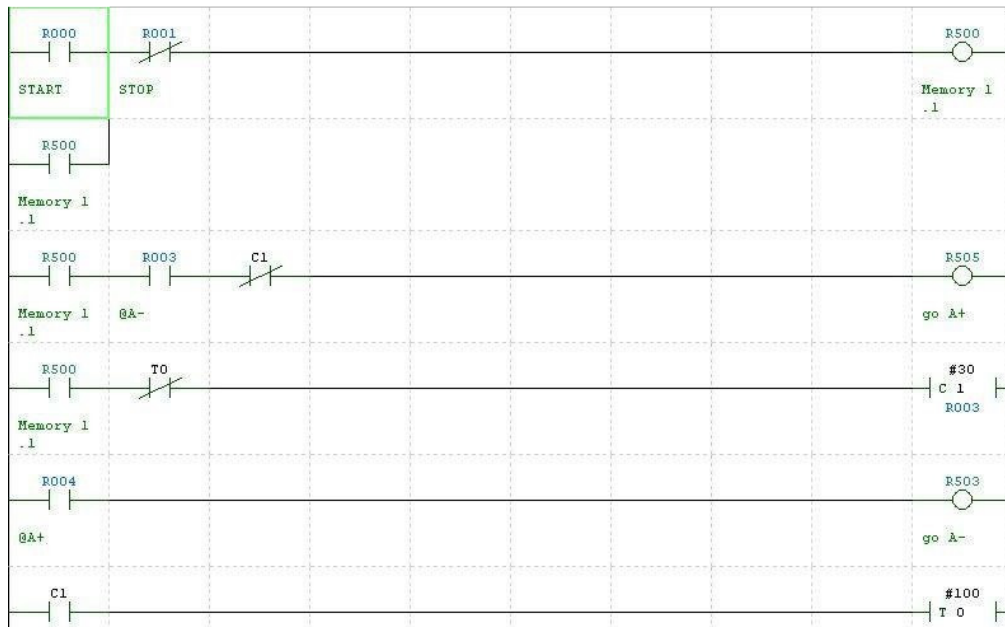
การสั่งการให้ PLC ทำงานจะต้องป้อนโปรแกรมให้ PLC ก่อน ซึ่งอุปกรณ์ที่ใช้ในการป้อน โปรแกรมให้ นั้น สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ตัวป้อนโปรแกรมแบบมือถือ (Hand held programmer) และคอมพิวเตอร์ส่วนตัว (Personal computer, PC) ในงานวิจัยนี้จะใช้ PC เป็นตัวป้อน โปรแกรม โดยภาษาที่ใช้เขียนคือภาษาแลดเดอร์ (Ladder logic, LAD) เนื่องจากการใช้ PC จะง่ายกว่า การใช้ตัวป้อนโปรแกรมแบบมือถือ



รูปที่ 3.13 แสดงวิธีการต่อ PC กับ PLC

ขั้นตอนการทำงานของอุปกรณ์ PLC

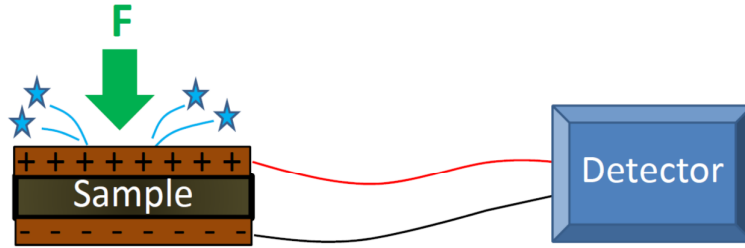
1. กำหนดขั้นตอนการทำงานของอุปกรณ์
2. กำหนดอินพุตและเอาต์พุตคือการกำหนดแอดเดรสของสวิตช์ปุ่มกด หรือแมกเนติก (Magnetic) ว่าอยู่ในแอดเดรสใด โดยสวิตช์ปุ่มกดจะต่อเข้ากับขั้วสาย Terminal 1 ก็คือบิต 00
3. เดินสายไฟจากอินพุตเข้ากับขั้วสายด้านอินพุต (Input terminal) และจากขั้วต่อสายด้านเอาต์พุต (Output terminal) เข้าที่โหลดหรือรีเลย์
4. เขียนโปรแกรมลงในซีพียูของ PLC ตามขั้นตอนการทำงานของเครื่อง ในรูปของแผนภาพแลดเดอร์ (Ladder diagram) ดังรูปที่ 3.14
5. เมื่อเขียนแลดเดอร์ และต่อวงจรแล้ว ทำการดาวโหลดโปรแกรมแลดเดอร์ลงไปใน PLC แล้วตรวจสอบผลการทำงาน
6. การให้ PLC ทำงานตามโปรแกรม และการมอนิเตอร์ (Monitor) โปรแกรม หลังจากเขียนโปรแกรมจบแล้ว สั่งรัน (Run) คือให้อุปกรณ์ทำงานตามขั้นตอนที่เขียนไว้ในโปรแกรมตามต้องการ และดูสถานะการทำงานที่หน้าจอ



รูปที่ 3.14 วงจรแลดเดอร์สำหรับเป็นชุดคำสั่งควบคุมเครื่องวัดประจุบนพื้นผิว

3.6.5.5 อุปกรณ์และวัสดุทดสอบ

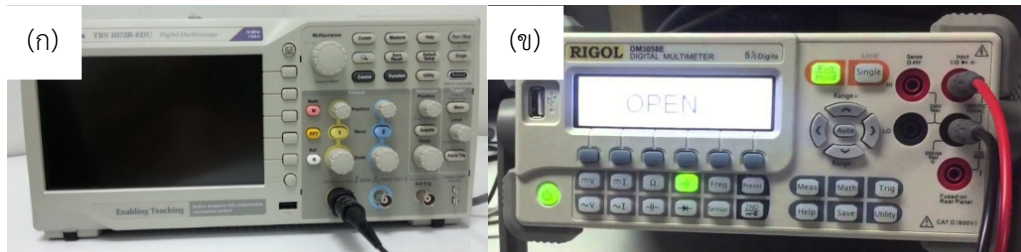
โดยอุปกรณ์ส่วนนี้จะประกอบด้วยแผ่นโลหะทองแดงสองแผ่นที่ทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าต่อกับสายไฟ เพื่อต่อเชื่อมเข้ากับเครื่องตรวจวัด แสดงดังรูปที่ 3.15 โดยขณะที่วัสดุทดสอบถูกแรงกดจะทำให้เกิดประจุไฟฟ้าขึ้นที่พื้นผิววัสดุที่มีขั้วแตกต่างกันในแต่ละด้าน จากนั้นประจุจะถูกถ่ายเทให้กับแผ่นทองแดงที่เป็นขั้วไฟฟ้าและไหลเข้าสู่เครื่องตรวจวัดในที่สุด



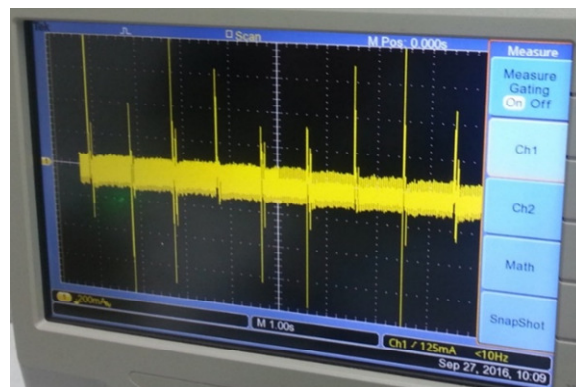
รูปที่ 3.15 แสดงอุปกรณ์และการวางวัสดุทดสอบ

3.6.5.6 เครื่องตรวจวัด

อุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณประจุไฟฟ้าที่เกิดขึ้นบนพื้นผิว หรือ ความต่างศักย์ที่วัสดุผสมสร้างขึ้นบนพื้นผิวใช้ออสซิลโลสโคป (รูป 3.16(ก)) และมัลติมิเตอร์แบบดิจิตอล (รูป 3.16(ข)) โดยสามารถเลือกได้ 2 โหมด คือ โหมดในหน่วยของกระแสไฟฟ้า และโหมดของความต่างศักย์ โดยจะเป็นการวัดอย่างต่อเนื่อง (Real time) ทำให้เห็นการเกิดฟลิกเกิดขึ้นจากกระแสหรือความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นชั่วขณะที่มีการให้แรงแก่วัสดุทดสอบ ดังรูปที่ 3.17



รูปที่ 3.16 (ก) ออกซิลโลสโคป และ (ข) มัลติมิเตอร์แบบดิจิตอลที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 3.17 แสดงกราฟที่ได้โดยแกน x เป็นเวลาที่ผ่านไป แกน y คือกระแสไฟฟ้าหรือความต่างศักย์ที่วัดได้

บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 การศึกษาการเตรียมวัสดุกระจายตัวของวัสดุประกอบ BT/CNT/PDMS

4.1.1 ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุกระจายตัว BT

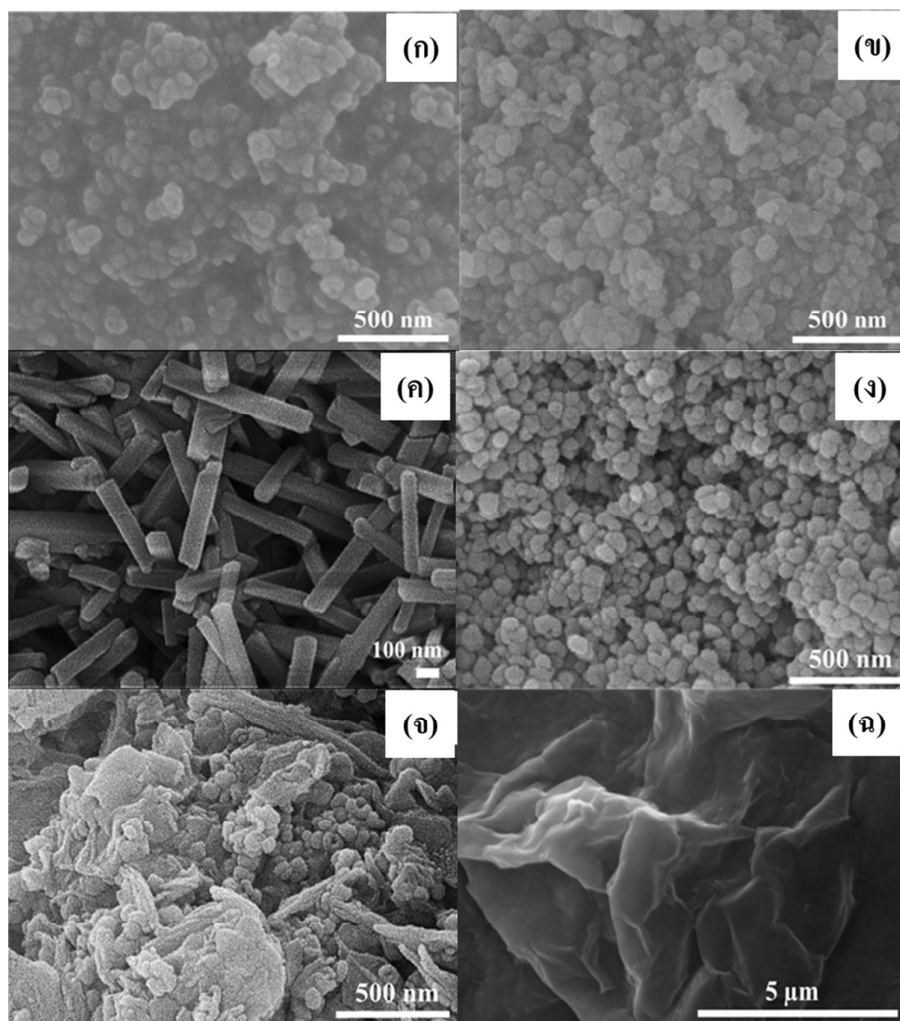
4.1.1.1 ผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แห่งนาโน BT และอนุภาคคอร์เชลล์ BT ด้วย SEM

จากการตรวจวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วย SEM ของ BT ที่สัณฐานวิทยาต่างกัน โดยผลจากการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย H_2O_2 และเปรียบเทียบกับลักษณะทางสัณฐานวิทยาระหว่าง BT เกรดการค้าและอนุภาค BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวแล้ว ดังแสดงในรูปที่ 4.1(ก) – (ข) จากรูปแสดงให้เห็นว่าอนุภาค BT ที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิว ดังแสดงในรูป 4.1(ก) มีการกระจายตัวของอนุภาคที่ไม่ดีนัก อนุภาคเกิดการเชื่อมต่อกันเกาะกลุ่มกัน โดยมีขนาดของกลุ่มอนุภาค (Cluster) เฉลี่ยเท่ากับ 428.4 ± 95.4 นาโนเมตร และมีขนาดอนุภาค (Particle) เฉลี่ย 80.9 ± 15.1 นาโนเมตร เมื่อทำการเปรียบเทียบกับอนุภาคนาโน BT ที่มีการปรับปรุงพื้นผิว พบว่าอนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมีการกระจายตัวได้ดีกว่า มีอนุภาคที่เกิดการเกาะกลุ่มกันที่น้อยกว่าอนุภาคนาโน BT ที่ไม่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว โดยมีขนาดกลุ่มอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 267.9 ± 62.2 นาโนเมตร และมีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยที่ 0.9 ± 15.0 นาโนเมตร ดังแสดงในรูป 4.1(ข) ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงพื้นผิวทำให้กลุ่มอนุภาคมีขนาดลดลง และช่วยในการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอมากขึ้น

ผลการตรวจวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแห่งนาโน BT ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีเกลือหลอมเหลว เพื่อยืนยันรูปร่างของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ จากรูปที่ 4.1(ค) โดยเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับอนุภาค และคอร์เชลล์ BT จะพบว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาเป็นแห่งระดับนาโน โดยที่แห่งระดับนาโน มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง (Diameter) เฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 94.0 ± 20.0 นาโนเมตร และความยาวของแห่งเฉลี่ยเท่ากับ 412.9 ± 149.3 นาโนเมตร ซึ่งแห่งนาโน BT นี้มีขนาดและการกระจายตัวที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ และมีค่าอัตราส่วนความกว้างต่อความยาว (Aspect ratio) เท่ากับ 4.5 ± 1.9

จากผลการตรวจวิเคราะห์อนุภาคคอร์เชลล์ของ BT กับแผ่นนาโนไททาเนต ดังรูปที่ 4.1(ง) – (ฉ) จากรูปจะเห็นว่าที่อัตราส่วนของ BT กับแผ่นนาโนไททาเนตต่างกัน ส่งผลให้ลักษณะสัณฐานวิทยาต่างกัน โดยพบว่าที่อัตราส่วน 50:1 (BT rich) แสดงให้เห็นถึงอนุภาคของ BT ที่มีการกระจายตัวที่ดีกว่าอนุภาค BT เกรดการค้า ซึ่งเป็นผลมาจากการถูกหุ้มด้วยฟิล์มบางระดับนาโนของแผ่นนาโนไททาเนต ส่งผลให้การเกาะกลุ่มของอนุภาค BT ลดน้อยลง โดยเมื่อนำขนาดอนุภาคของคอร์เชลล์ BT มาเปรียบเทียบกับอนุภาค BT พบว่าอนุภาคเฉลี่ยของอนุภาค BT และอนุภาคคอร์เชลล์ BT เท่ากับ 80.9 ± 15.0 และ 90.5 ± 11.1 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าอนุภาคคอร์เชลล์มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการถูกหุ้มด้วยฟิล์มของแผ่นนาโนไททาเนต เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของแผ่นนาโนไททาเนตเป็น 1:1 พบว่ามีชั้นของแผ่นนา

โนไททาเนตปคคลุมอนุภาคนาโน BT อย่างเห็นได้ชัด ดังรูปที่ 4.1(จ) และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของแผ่นนาโนไททาเนตเป็น 1:50 จะพบชั้นของแผ่นนาโนไททาเนตที่ปกคลุมอนุภาค BT จนหมด (TiO_2 rich) ดังรูปที่ 4.1(ฉ) ซึ่งจากภาพแสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วนของอนุภาคนาโน BT ต่อแผ่นนาโนไททาเนตที่ 50:1 (BT rich) มีลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่สมบูรณ์ที่สุด โดยแสดงการกระจายตัวของอนุภาค BT ที่ดี

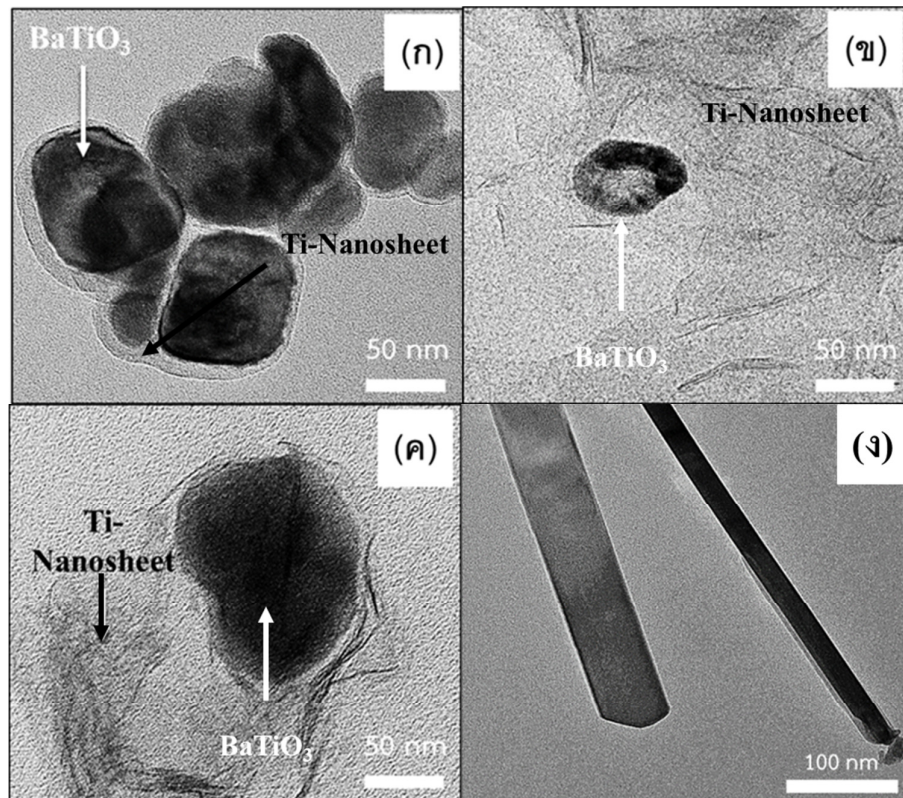


รูปที่ 4.1 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ (ก) อนุภาคนาโน BT เกรดการค้า (ข) อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (ค) แท่งนาโน BT (ง - ฉ) อนุภาคคอร์เชลล์ BT ที่อัตราส่วน BT ต่อแผ่นนาโนไททาเนต 50:1 1:1 และ 1:50 ตามลำดับ

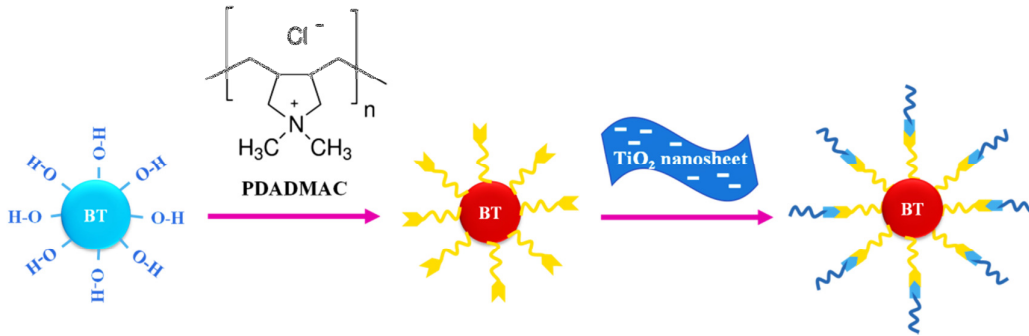
4.1.1.2 ผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแท่งนาโน BT และอนุภาคคอร์เชลล์ BT ด้วยเทคนิค TEM

จากการนำอนุภาคคอร์เชลล์ของ BT กับแผ่นนาโนไททาเนตที่เตรียมได้ไปตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วย TEM ดังรูปที่ 4.2 พบว่าที่อัตราส่วน 50:1 (BT rich) โดยน้ำหนัก แสดงให้เห็นถึงอนุภาค

นาโน BT ที่ถูกหุ้มด้วยฟิล์มบางของแผ่นนาโนไททาเนตเกิดเป็นอนุภาคคอร์เชลที่สมบูรณ์กว่า ดังรูปที่ 4.2(ก) เมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคคอร์เชลที่อัตราส่วนอื่น โดยที่อัตราส่วน 1:1 และที่อัตราส่วน 1:50 (TiO_2 rich) มีปริมาณของแผ่นนาโนไททาเนตที่มากเกินไป ส่งผลให้ BT ไม่ถูกหุ้มด้วยฟิล์มบาง เกิดเป็นรูปร่างคอร์เชลที่ไม่สมบูรณ์ จากผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM และ TEM จึงสรุปได้ว่าอัตราส่วนของอนุภาคนาโน BT ต่อแผ่นนาโนไททาเนตที่เหมาะสมคือที่ 50:1 หรือที่ปริมาณอนุภาคนาโน BT ที่มากเกินไป (BT rich) โดยเกิดจากการนำสารละลายคอลลอยด์ที่มี BT ส่วนคอร์ที่ผ่านการโซโนเคมีกับแผ่นนาโนไททาเนตส่งผลให้เกิดลักษณะเป็นเชลล์ เนื่องจากพื้นผิวของแผ่นนาโนไททาเนตมีความเป็นลบสูง จึงสามารถไปยึดกับอนุภาค BT ส่วนคอร์ได้โดยผ่านการยึดเกาะกับประจุตรงข้ามของ PDADMAC cation เกิดเป็นไททาเนตเชลล์ ดังรูปที่ 4.3 แสดงถึงแบบจำลองแสดงขั้นตอนการเกิด BT คอร์เชลล์ และพบว่าความหนาของแผ่นฟิล์มนาโนไททาเนตเฉลี่ยของอนุภาคคอร์เชลล์ของ BT อัตราส่วน 50:1 (BT rich) โดยน้ำหนัก เท่ากับ 8.994 ± 3.056 นาโนเมตร และจากการนำแท่งนาโน BT ที่เตรียมได้ไปตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค TEM ดังรูป 4.2(ง) ที่แสดงให้เห็นถึงรูปร่างที่มีลักษณะเป็นแท่งของสารตัวอย่าง มีเส้นผ่าศูนย์กลางอยู่ในระดับนาโนเมตร หรือเรียกได้ว่าเป็นแท่งนาโน



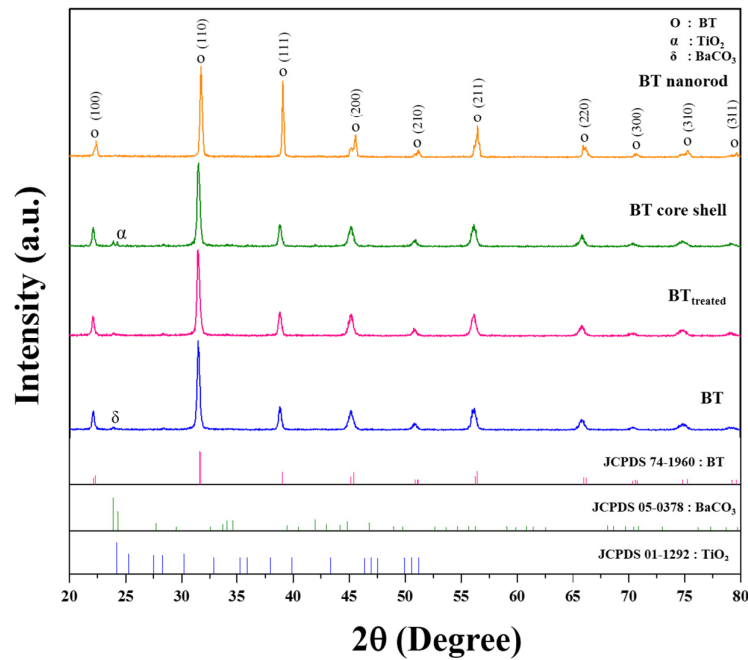
รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคคอร์เชลล์ BT ที่มีอัตราส่วน BT ต่อแผ่นนาโนไททาเนตเป็น (ก) 50:1 (ข) 1:1 และ (ค) 1:50 โดยน้ำหนัก (ง) ลักษณะทางสัณฐานวิทยา TEM ของแท่งนาโน BT



รูปที่ 4.3 แบบจำลองแสดงขั้นตอนการเกิดอนุภาคคอร์เชล BT

4.1.1.3 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แท่งนาโน BT และอนุภาคคอร์เชล BT ด้วยเทคนิค XRD

จากการศึกษาเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT แท่งนาโน BT และอนุภาคคอร์เชล BT ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.4 ในการวิเคราะห์เบื้องต้น ได้นำผลของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังกล่าวมาทำการเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากข้อมูลมาตรฐาน โดยในงานวิจัยนี้ใช้ข้อมูลมาตรฐานชุด JCPDS หมายเลข 31-0174 ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ BT ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แท่งนาโน BT และอนุภาคคอร์เชล BT ที่ได้ มีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ BT โดยพบพีค 2θ ขึ้นที่มุม 22.261 31.645 38.886 45.375 51.097 56.249 66.118 70.657 75.158 และ 79.466° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (100) (110) (111) (200) (210) (211) (220) (300) (310) และ (311) มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์แบบเตตระโกนอล โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว และอนุภาคคอร์เชล BT ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสแปลกปลอมอื่น โดยพบพีค 2θ ขึ้นที่มุม 23.9 เมื่อทำการตรวจสอบพบว่า พีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังกล่าวสอดคล้องกับพีคเอกลักษณ์ของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระนาบ (111) ซึ่งตรงกับข้อมูลมาตรฐานชุด JCPDs หมายเลข 05-0378 ของสารประกอบ BaCO₃ โดยคาดว่าเป็นสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนตที่เจือปนอยู่ในอนุภาค BT เกรดการค้า



รูปที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แท่งนาโน BT และอนุภาคคอร์เชลล์ BT

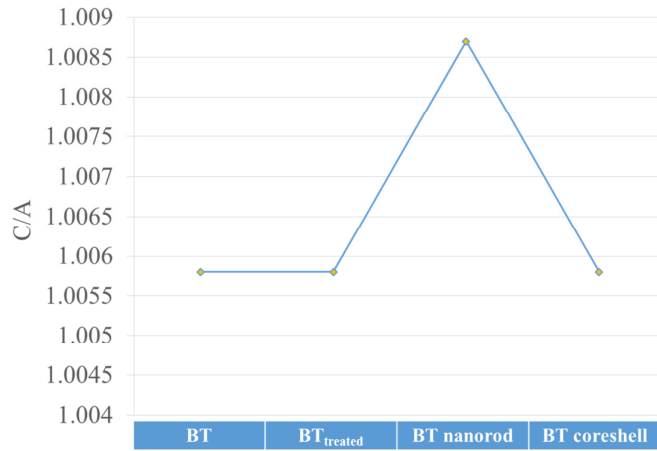
เมื่อคำนวณหาปริมาณวัฏภาคเพอโรฟสไกต์พบว่า อนุภาคนาโน BT เกรดการค้ามีวัฏภาคเพอโรฟสไกต์ร้อยละ 96.57 และแบเรียมคาร์บอเนตร้อยละ 3.43 และพบพีค 2 θ ที่มุม 24.87 โดยสอดคล้องกับระนาบ (111) ซึ่งตรงกับข้อมูลมาตรฐานชุด JCPDS หมายเลข 01-1292 ที่แสดงถึงเฟสอานาเทส (Anatase) ของสารประกอบไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) เป็นการบ่งบอกถึงการมีแผ่นนาโนไททานเนียมอยู่ในอนุภาคคอร์เชลล์ นอกจากนี้พบว่า รูปแบบ XRD ของ BT ที่มีการปรับปรุงพื้นผิว และการเตรียมเป็นอนุภาคคอร์เชลล์ BT ไม่ส่งผลให้พีค XRD เกิดการเคลื่อน (Shift) หรือมีความเข้มของพีค (Intensity) เปลี่ยนแปลงไป แต่ในรูปแบบ XRD ของแท่งนาโน BT แม้ว่าจะไม่เกิดการเคลื่อนของพีค แต่มีความเข้มของพีคเปลี่ยนแปลงไปที่ตำแหน่ง 2 θ ที่มุม 31.645 โดยมีความเข้มพีคเพิ่มขึ้นร้อยละ 83.57 จึงมีความเป็นไปได้ว่า โครงสร้างแท่งนาโน BT ที่สังเคราะห์ขึ้น มีความชอบในการเติบโตไปในทิศทางของระนาบ (111) แต่อย่างไรก็ตามผลการวิเคราะห์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD เบื้องต้น พบว่าอนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเพอโรกไซด์ การสังเคราะห์แท่งนาโน BT ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลว และการเตรียมอนุภาคคอร์เชลล์ BT ด้วยวิธีโซโนเคมี ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหรือมีเฟสแปลกปลอมอื่นเกิดขึ้น

จากรูปแบบ XRD โดยรวมที่ได้มานั้น ต่อมาได้ทำการศึกษาและวิเคราะห์ข้อมูลทางโครงสร้างเชิงลึกของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แท่งนาโน BT และอนุภาคคอร์เชลล์ BT ด้วยวิธีการวิเคราะห์แบบริทเวลด (Rietveld analysis method) โดยการเทียบกับข้อมูลมาตรฐานจากฐานข้อมูลมาตรฐาน Crystallographic Information หมายเลข 96-210-0860 กับข้อมูลทางโครงสร้าง

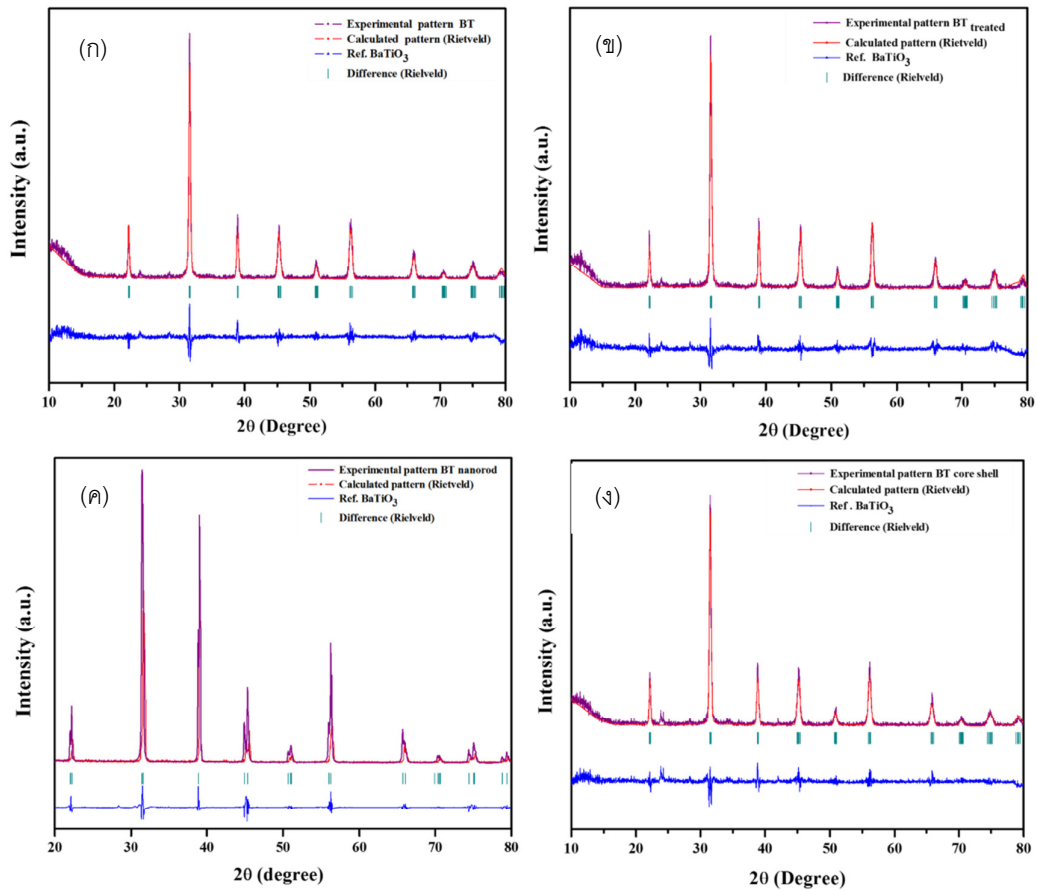
เชิงลึกของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว และอนุภาคคอร์เชลล์ BT และการเทียบกับข้อมูลมาตรฐานจากฐานข้อมูลมาตรฐาน Crystallographic Information หมายเลข 73643 กับแท่งนาโน BT ด้วยซอฟต์แวร์ชื่อ JANA เพื่อยืนยันโครงสร้างผลึกที่ได้ ดังรูปที่ 4.5 โดยเส้นสีม่วงแสดงรูปแบบ XRD ที่ได้จากเครื่องมือ เส้นสีแดงแสดงถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากการคำนวณด้วยซอฟต์แวร์ เส้นในแนวตั้งสีเขียวแสดงระนาบ ($h k l$) และเส้นสีน้ำเงินแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของรูปแบบ XRD ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือและจากการคำนวณด้วยซอฟต์แวร์ ผลที่ได้พบว่ารูปแบบ XRD ของอนุภาค BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แท่งนาโน BT และอนุภาคคอร์เชลล์ BT สอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ BT ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล ซึ่งตรงตามไฟล์ข้อมูลมาตรฐาน Crystallographic Information ดังกล่าว ซึ่งพบว่าผลึกของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แท่งนาโน BT และอนุภาคคอร์เชลล์ BT ดังกล่าว มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ($a = b \neq c$) ใกล้เคียง (ภายใต้ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ ± 0.001) กับค่าแลตทิซพารามิเตอร์จากข้อมูลมาตรฐาน ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลของตัวแปรที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกด้วยวิธีทเวด

| | BT | BT _{treated} | BT nanorod | BT coreshell |
|-------------------|-------------|-----------------------|-------------|--------------|
| Crystal structure | tetragonal | tetragonal | tetragonal | tetragonal |
| Space group | <i>P4mm</i> | <i>P4mm</i> | <i>P4mm</i> | <i>P4mm</i> |
| a (Å) | 3.9902 | 4.0054 | 3.9959 | 4.0054 |
| c (Å) | 4.0131 | 4.0285 | 4.0305 | 4.0285 |
| c/a | 1.0058 | 1.0058 | 1.0087 | 1.0058 |
| R_p | 26.0 | 26.0 | 7.83 | 26.7 |
| R_{wp} | 42.7 | 42.7 | 10.60 | 43.0 |
| R_{exp} | 25.23 | 25.23 | 7.79 | 24.45 |



รูปที่ 4.4 แสดงอัตราส่วนระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์ c ต่อ a



รูปที่ 4.5 รูปแบบ XRD หลังผ่านการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีทเวลของ (ก) อนุภาคนาโน BT (ข) อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (ค) แท่งนาโน BT และ (ง) อนุภาคคอร์เชลล์ BT

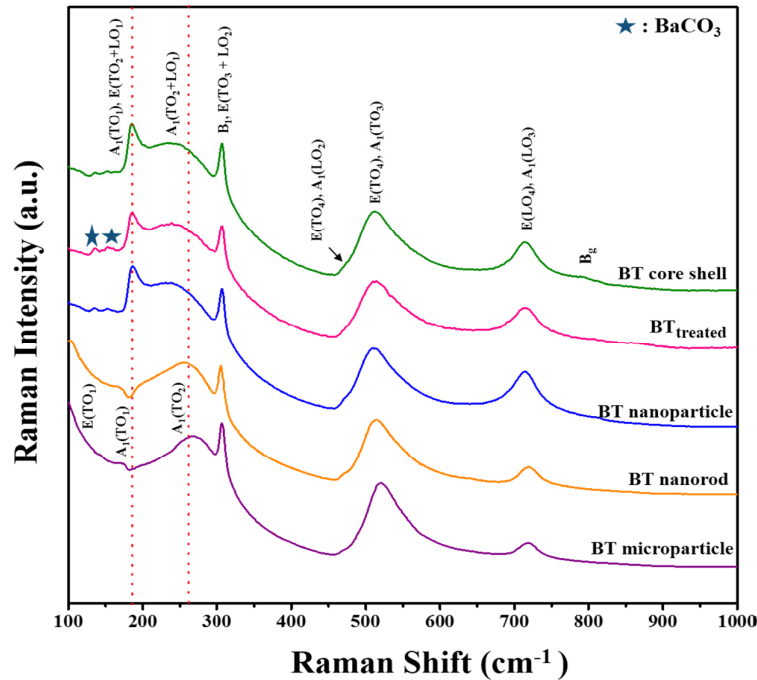
4.1.1.4 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แทนนาโน BT และอนุภาคคอร์เชลล์ BT ด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี

จากรูปแบบรามานสเปกตรัมของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แทนนาโน BT และอนุภาคคอร์เชลล์ BT ดังแสดงในรูปที่ 4.6 โดยการวิเคราะห์เชิงลึกจะอาศัยหลักการวิเคราะห์โดยพิจารณาจากทฤษฎีระบบสมมาตร (Point group theory) ของผลึก ซึ่งสำหรับผลึก BT นั้น ในระบบสมมาตรของโครงสร้างแบบคิวบิก ($Pm3m; Oh^1$) จะตอบสนองต่อการกระตุ้นด้วยความยาวคลื่นย่านอินฟราเรด หรือเรียกว่า IR-active ($3F_{1u} (IR) + F_2$) แต่ไม่สามารถตอบสนองต่อการกระตุ้นด้วยเลเซอร์ในเทคนิครามาน หรือที่เรียกว่า รามานอินแอคทีฟ (Raman inactive) ดังนั้นหากโครงสร้างผลึกของ BT ที่สังเคราะห์ได้เป็นแบบคิวบิก ก็จะไม่ปรากฏพิการามานสเปกตรัมใด ๆ แต่ในขณะที่ BT ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล ($P4mm; C4_v$) ซึ่งมีการเลื่อนออกจากตำแหน่งสมมาตรของอะตอม Ti ในตำแหน่งออกตรเซอีตรอลของออกซิเจน (TiO_6) ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสภาพขั้ว (Polarization) จึงเกิดการตอบสนองต่อเทคนิครามานแบ่งออกเป็น 8 โหมด คือ $4[E(TO) + E(LO)] (IR \& R) + 3[A_1(TO) + A_1(LO)] (IR \& R) + B_1 (R)$ ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบรามานสเปกตรัมของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แทนนาโน BT และอนุภาคคอร์เชลล์ BT โดยพีกที่บริเวณ $28-150\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับโหมดการสั่นแบบไม่แข็งแรงของโหมด $E(TO_1)$ พีกที่บริเวณ 180 cm^{-1} สอดคล้องกับโหมดการสั่น $A_1(TO_1)$ ซึ่งพีกที่ตำแหน่งนี้เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของวัสดุที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิด ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบ anti-resonance และเมื่อเปรียบรูปแบบรามานสเปกตรัมของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แทนนาโน BT และอนุภาคคอร์เชลล์ BT ที่ตำแหน่งพีกบริเวณ 180 cm^{-1} พบว่าของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว และอนุภาคคอร์เชลล์ BT เกิดเป็นพีกแบบชี้ขึ้น (Positive peak) แต่ในรามานสเปกตรัมของแทนนาโน BT กลับเป็นพีกแบบหัวทิ่ม (Dip) ซึ่งมีลักษณะพีกคล้ายกับรามานสเปกตรัมของอนุภาค BT ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า 100 นาโนเมตร

โดยมีงานวิจัยของ Y. Shiratori และคณะ [37] ที่ได้ทำการศึกษาการกระเจิงรามาน (Raman scattering) ของอนุภาคนาโน BT พบว่าอนุภาค BT ที่มีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร จะมีพีกแบบชี้ขึ้น และอนุภาค BT ที่มีอนุภาคขนาดใหญ่กว่า 100 นาโนเมตร จะมีพีกแบบหัวทิ่ม โดยอธิบายถึงการเปลี่ยนแปลงของพีกบริเวณ 180 cm^{-1} ที่เปลี่ยนจากพีกแบบชี้ขึ้นเป็นพีกหัวทิ่มที่อาจเป็นผลมาจากหลายสาเหตุ เช่น การหดตัวของโหมด $A_1(TO_1)$ ซึ่งเกิดจากข้อบกพร่องแลคติขรวมทั้งการเกิดโครงสร้างแบบออโรโรรมบิกที่ทำให้เกิดพีกบริเวณ $193 - 196\text{ cm}^{-1}$ หรือการเปลี่ยนแปลงความเค้นภายในอนุภาคละเอียดที่เปลี่ยนพฤติกรรมการเข้าคู่ (Coupling) แต่อย่างไรก็ตามไม่พบพีกที่บริเวณ $193-196\text{ cm}^{-1}$ ของโครงสร้างแบบออโรโรรมบิก และยืนยันด้วยพีกเอกลักษณ์ของโครงสร้างแบบเตตระโกนอลที่ขึ้นบริเวณ 306 cm^{-1} ดังนั้นพีกแบบหัวทิ่ม ที่ 180 cm^{-1} ของรามานสเปกตรัมแทนนาโน BT จึงมีสาเหตุมาจากความแตกต่างของรูปร่าง และขนาดของโครงสร้างนาโนที่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความเค้นภายในของอนุภาค เนื่องจากแทนนาโน BT มีขนาดของความยาวในระดับไมโครเมตร โดยมีขนาดความยาวเฉลี่ยเท่ากับ 4.13 ± 1.494 ไมโครเมตร และยังพบพีกฐานกว้าง (Broad peak) ที่บริเวณช่วง 260 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบ

transverse ของโหมด $A_1(\text{TO}_2)$ และพบพีกที่ตำแหน่ง $306\ 515$ และ $715\ \text{cm}^{-1}$ ที่สอดคล้องกับการสั่นของโหมด $[B_1, E(\text{TO}_3+\text{LO}_2)] [E(\text{TO}_4), A_1(\text{TO}_3)]$ และ $[E(\text{LO}_4) + A_1(\text{LO}_3)]$ ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงการเป็นสารประกอบ BT ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลที่จะพบแถบการกระเจิงของรามานสเปคตรัมที่บริเวณประมาณ $250\ 520$ และ $720\ \text{cm}^{-1}$ และโดยเฉพาะพีกที่ตำแหน่ง $306\ \text{cm}^{-1}$ ซึ่งถือเป็นพีกเอกลักษณ์เฉพาะของโครงสร้างแบบเตตระโกนอล ที่เกิดจากการสั่นในระดับอะตอมแบบไม่สมมาตร (Asymmetric vibration) ของพันธะระหว่าง Ti-O ในตำแหน่งออกตะฮีดรอล (TiO_6) ซึ่งพีกเหล่านี้จะไม่ปรากฏเมื่อ BT มีโครงสร้างเป็นคิวบิกหรือเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นแบบคิวบิกเมื่อถูกให้ความร้อนจนเกินกว่าอุณหภูมิคูรี และไม่พบโหมดการสั่นแบบ $E(\text{TO}_4)$ บริเวณพีก $487\ \text{cm}^{-1}$ ที่ขึ้นเฉพาะโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล และออโรรมบิก จึงยืนยันได้ว่าอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แทนนาโน BT และอนุภาคคอร์เชลล์ BT มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล นอกจากนี้สเปคตรัมรามาน ของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว และอนุภาคคอร์เชลล์ BT แต่พบวิฎภาคแปลงปลอมอื่น โดยพบพีกที่บริเวณ 136 และ $152\ \text{cm}^{-1}$ ที่แสดงถึงการมีอยู่ของสารประกอบอนุภาค BaCO_3 ที่คาดว่ามาจากการปนเปื้อนของแบเรียมคาร์บอเนตในกระบวนการสังเคราะห์ BT เกรดการค้า และสามารถยืนยันได้จากการตรวจเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิค XRD และพบว่าสเปคตรัมรามานของอนุภาคคอร์เชลล์ BT นั้นสอดคล้องกับรูปแบบ Raman active ของชั้นออกตะฮีดรอลของสารประกอบไททาเนต (TiO_6) ชนิดเลปีโดโครไซต์แบบสองมิติ ที่มีโครงสร้างแบบออโรรมบิก ที่มีการตอบสนองต่อเทคนิครามานในโหมด $3[A_g + B_{1g} + B_{3g}]$ โดยชั้นออกตะฮีดรอลของสารประกอบไททาเนต ชนิดเลปีโดโครไซต์แบบสองมิติที่มีพีกเอกลักษณ์ที่บริเวณ $270\ 499$ และ $704\ \text{cm}^{-1}$ แต่อาจเกิดการซ้อนทับกับพีกของ BT ที่บริเวณดังกล่าว แต่อย่างไรก็ตามยังพบไหล่พีกขนาดเล็กที่บริเวณ $803\ \text{cm}^{-1}$ ที่สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ Ti-O ที่ติดอยู่ในพื้นที่ว่างระหว่างชั้นของสารประกอบไททาเนต ชนิดเลปีโดโครไซต์แบบสองมิติ ซึ่งยืนยันถึงการมีอยู่ของแผ่นนาโนไททาเนตในอนุภาคคอร์เชลล์ BT

จากผลการตรวจเอกลักษณ์เฉพาะของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แทนนาโน BT และอนุภาคคอร์เชลล์ BT ด้วยเทคนิค XRD และเทคนิครามาน สามารถยืนยันได้ว่าอนุภาค BT ที่มีการปรับปรุงพื้นผิว การเตรียมอนุภาคคอร์เชลล์ด้วยวิธีโซโนเคมี และการสังเคราะห์แทนนาโน BT ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลว ไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและมีวิฎภาคแปลงปลอมอื่นอื่น โดยมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล

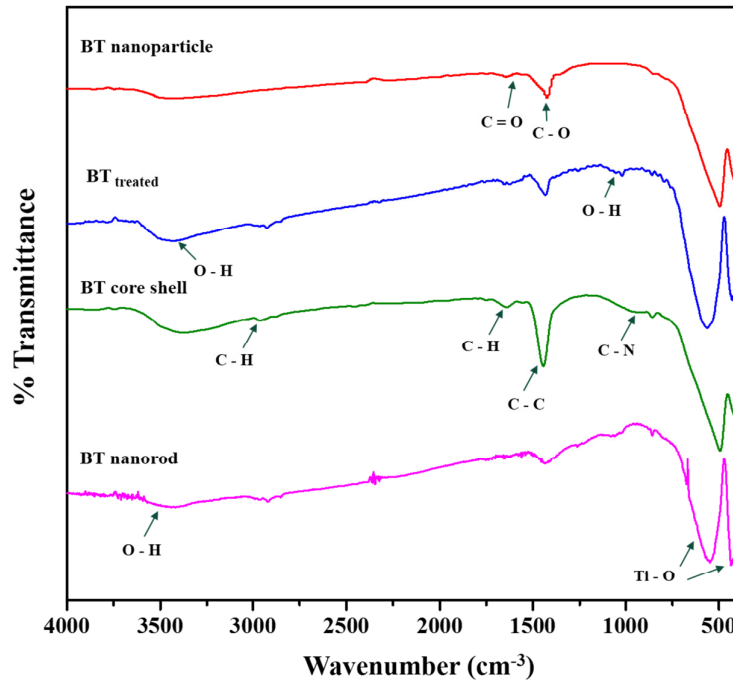


รูปที่ 4.6 รูปแบบรามานสเปกตรัมของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แท่งนาโน BT และอนุภาคคอร์เชล BT

4.1.1.5 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แท่งนาโน BT และอนุภาคคอร์เชล BT ด้วยเครื่อง FT-IR

จากการตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปี ในช่วงความยาวคลื่น 500 – 4000 cm^{-1} เพื่อตรวจวิเคราะห์หาเอกลักษณ์ของ BT ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวและที่ลักษณะสัณฐานวิทยาที่ต่างกัน ดังรูปที่ 4.7 เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่าง BT เกรดการค้า กับอนุภาค BT แท่งนาโน BT และคอร์เชล BT ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวโดยจะพบ พีกในช่วงการดูดกลืนที่ 3200-3600 cm^{-1} ที่มีความเข้มสูงชันกว่า BT เกรดการค้า ซึ่งพีกในช่วงนี้มีความสอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H (Stretching vibration) และพบพีกการดูดกลืนที่ 925 cm^{-1} ที่สอดคล้องกับการสั่นแบบงอของพันธะ O-H (Bending vibration) ซึ่งเป็นการยืนยันถึงการมีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ไปเกาะบริเวณพื้นผิวของ BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว จากการทำปฏิกิริยาการเติมหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxylation reaction) เข้าไปในอนุภาค BT แท่งนาโน BT และคอร์เชล BT ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และพบพีกการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ti-O ที่ประมาณ 539 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการมีอยู่ของ BT นอกจากนี้ยังพบพีกการดูดกลืนที่ 1650 และ 1450 cm^{-1} ที่แสดงถึงการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C=O และ C-O ตามลำดับ ของหมู่คาร์บอกซิเลต (CO_3) ในสารประกอบ BaCO_3 ที่พบในอนุภาคนาโน BT เกรดการค้า ซึ่งช่วยยืนยันการพบเฟส BaCO_3 ในผลการวิเคราะห์ XRD จากผลการตรวจวิเคราะห์จะเห็นว่า BT ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวมีการเพิ่มขึ้นของพีก ซึ่งเป็นการยืนยันว่ามีหมู่ไฮดรอกซิลไปเกาะที่พื้นผิวจริงและไม่ทำให้เอกลักษณ์ของ BT เปลี่ยนแปลงไป

ต่อมาได้ทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ของคอร์เชลล์ BT พบพีคการดูดกลืนที่ 1650 1450 และ 1130 cm^{-1} ที่แสดงถึงการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C=C C=N และ C-N ตามลำดับ โดยเป็นผลมาจากการเติมพอลิเมอร์ PDACMAC ในขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคคอร์เชลล์ BT โดยในคอร์เชลล์ BT จะพบพีคที่มีช่วงการดูดกลืนประมาณ 1650 cm^{-1} 1450 cm^{-1} ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับกราฟของ BT ที่มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาต่างกันพบว่าพีคเหล่านี้มีความเข้มสูงกว่า เป็นผลมาจากการเกิดการซ้อนทับกันของ การสั่นแบบยืดหดของพันธะ C=C C=N จากการเติมพอลิเมอร์ PDACMAC กับ (COO^-) ของ BaCO_3 จึงทำให้มีความเข้มของพีคที่สูงกว่า



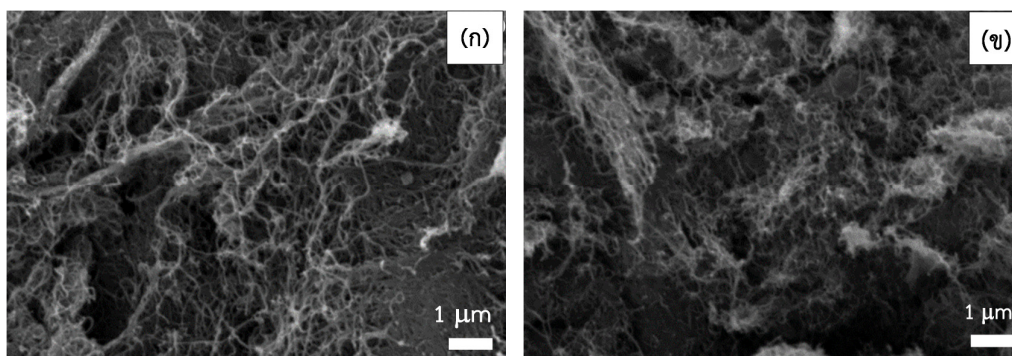
รูปที่ 4.7 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาคนาโน BT อนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แท่งนาโน BT และอนุภาคคอร์เชลล์ BT

ซึ่งในงานวิจัยของ Isaac W Mwangi และคณะ [40] ได้ทำการวิจัยค้นคว้าเกี่ยวกับพอลิเมอร์ PDACMAC และได้ทำการตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ PDACMAC ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโกปี โดยผลที่ได้พบพีคการดูดกลืนที่ 1650 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-H ที่มีคอนจูเกตเป็นวง และพบพีคช่วงการดูดกลืนประมาณ 1450 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นของสายโซ่คาร์บอน และ 1130 cm^{-1} ที่แสดงถึงการสั่นแบบยืดหด C-N ซึ่งมีความสอดคล้องกันกับในงานวิจัยดังกล่าว

4.1.2 ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุภาคกระจายตัว CNT

4.1.2.1 ผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของ CNT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ด้วย SEM

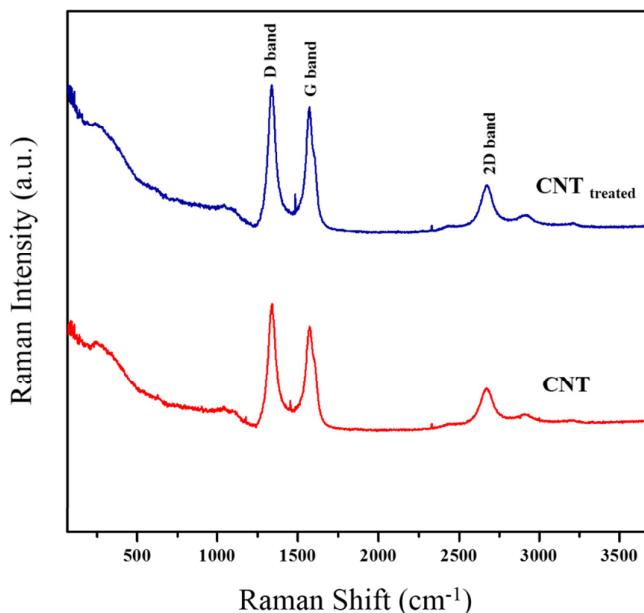
หลังจากทำการปรับปรุงพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนด้วยสารละลาย HNO_3 และทำการตรวจวัดลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ CNT และ CNT ที่มีการปรับปรุงพื้นผิว ด้วย SEM ดังแสดงในรูปที่ 4.8 ซึ่งเส้นใยสีขาวแสดงถึงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ CNT โดยรูป 4.8(ก) แสดงถึงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ CNT ที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิว โดยจะเห็นถึงการเกาะกลุ่มและการเกี่ยวพันกันของ CNT และรูป 4.8(ข) แสดงถึงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ CNT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว มีการกระจายตัวที่ไม่แตกต่างจากเดิม และ CNT ไม่มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างลักษณะทางสัณฐานวิทยาหรือมีเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นภายหลังจากการปรับปรุงพื้นผิว ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงพื้นผิวไม่ส่งผลให้เกิดวัฏภาคแปลกปลอมขึ้น จากที่กล่าวมาข้างต้นในการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วย SEM ยังไม่สามารถบอกความเปลี่ยนแปลงได้อย่างชัดเจนระหว่าง CNT และ CNT ที่มีการปรับปรุงพื้นผิว



รูปที่ 4.8 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ (ก) CNT (ข) CNT ที่ผ่านปรับปรุงพื้นผิว

4.1.2.2 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของ CNT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ด้วยเทคนิครามาน

จากรูปแบบรามานสเปกตรัมของ CNT ที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิวและมีการปรับปรุงพื้นผิว ดังรูปที่ 4.9 พบว่าพีคที่ปรากฏทั้งหมดสอดคล้องกับรูปแบบรามานสเปกตรัมของ MWCNT โดยพบพีคประมาณ 1330 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับแถบ D (Disorder band) และพีคที่ประมาณ 1600 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับแถบ G (Graphite band) และพบพีคที่ประมาณ 2700 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับแถบ 2D โดยแถบ D เกี่ยวข้องกับพันธะของกราฟไฟต์ที่ไม่เป็นระเบียบหรือมีข้อบกพร่อง (Defect) ภายในโครงสร้าง ซึ่งแสดงถึงความเป็นอสัณฐานของคาร์บอนหรือความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างผลึกคาร์บอน ถ้าพบแถบ D band ที่มีความเข้มมากแสดงว่ามี CNT มีความเป็นอสัณฐานสูงและแถบ G แสดงถึงรูปแบบ TM - tangential หรือแถบของกราฟไฟต์



รูปที่ 4.9 รามานสเปกตรัมของ CNT และ CNT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว

จากนั้นทำการวิเคราะห์ผล โดยพบว่าหลังจากทำการปรับปรุงพื้นผิว CNT มีค่าการดูดกลืนของแถบ D เพิ่มขึ้นร้อยละ 16.68 ซึ่งแสดงว่าไม่เป็นระเบียบหรือข้อบกพร่องของพันธะที่เพิ่มขึ้นจากการมีหมู่คาร์บอนซิลิกเกาะบริเวณพื้นผิวของ CNT โดยที่อัตราส่วนระหว่างความเข้มของพีค G กับความเข้มของพีค D หรือ I_G/I_D จะแสดงถึงความสมบูรณ์และความบริสุทธิ์ของผลึก ถ้ามีอัตราส่วน I_G/I_D สูงแสดงว่ามีความบริสุทธิ์ของผลึกมากขึ้น นอกจากนี้อัตราส่วนระหว่าง I_G/I_D ยังสามารถบอกถึงความแตกต่างของกราฟีนกับ CNT ได้ ซึ่งถ้าเป็นกราฟีนจะเกิดอัตราส่วนระหว่าง I_G/I_D ที่กว้าง แต่ใน CNT จะมีอัตราส่วนระหว่าง I_G/I_D ที่แคบ และในทางเพิ่มเติมยังสามารถยืนยันความแตกต่างระหว่างกราฟีนกับท่อนาโนคาร์บอนได้จากช่วงความกว้างพีคทั้งแถบ G และ D ซึ่งจะพบว่า กราฟีนจะมีช่วงพีคที่กว้างกว่า CNT อย่างมีนัยสำคัญ

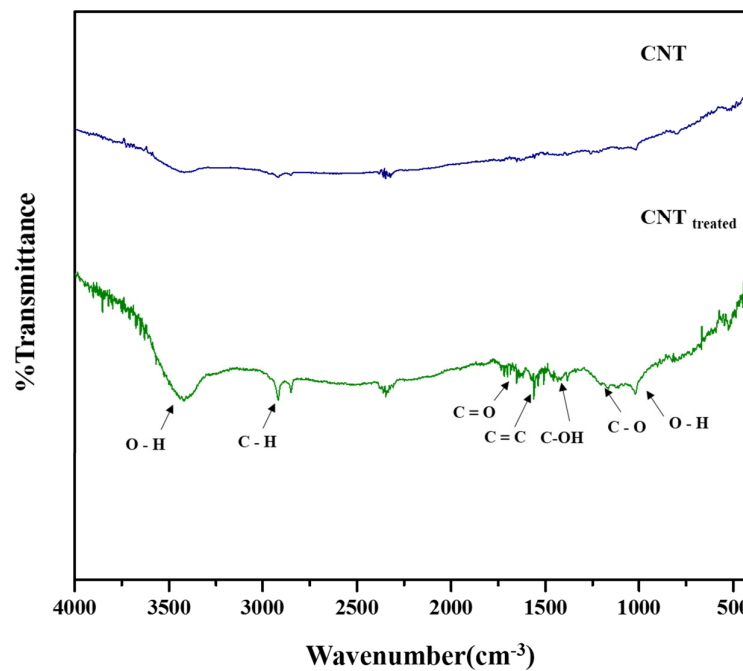
ซึ่งจากผลการตรวจสอบพบว่า CNT ที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิวมีค่า I_G/I_D เท่ากับ 0.8018 และ CNT ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวมีค่า I_G/I_D เท่ากับ 0.8274 และไม่พบการเคลื่อนของพีค ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานแสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิวทำให้เกิดหมู่คาร์บอนซิลิกเกาะบริเวณพื้นผิวเท่านั้น และไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของ CNT

4.1.2.3 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ CNT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ด้วย FT-IR

เมื่อนำ CNT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมาทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่อง FT-IR ในช่วงความยาวคลื่นระหว่าง $500-4000\text{ cm}^{-1}$ เพื่อตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นหลังจากการปรับปรุงพื้นผิว CNT ด้วยกรดไนตริก จากรูปที่ 4.10 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ CNT และ CNT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว โดยตรวจพบช่วงการดูดกลืนที่ $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งมีความสอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของ

พันธะ O-H และพีคการดูดกลืนที่ 925 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นแบบงอของพันธะ OH^- ซึ่งคาดว่าทั้งสองพีคแสดงถึงการมีอยู่ของหมู่ไฮดรอกซิล (OH^-) ในหมู่คาร์บอกซิลิก ($-\text{COOH}$) ที่เกิดจากการปรับปรุงพื้นผิว และพบพีคการดูดกลืนที่ 1650 1415 และ 1240 cm^{-1} ที่สอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของพันธะ $\text{C}=\text{O}$ $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ และ $\text{C}-\text{O}$ ที่เกิดจากพันธะระหว่างหมู่คาร์บอกซิลิกกับอะตอมคาร์บอนใน CNT โดยผลอินฟราเรดสเปกตรัมได้แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิว CNT ส่งผลให้มีหมู่คาร์บอกซิลิก ($-\text{COOH}$) มาเกาะที่พื้นผิวของ CNT โดยเมื่อเปรียบเทียบกับ CNT ที่ไม่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว จะไม่พบพีคเกิดขึ้นในช่วงความยาวคลื่นดังกล่าว

โดยในงานวิจัยของ U. J. Kim และคณะ [41] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการปรับปรุงพื้นผิว CNT ซึ่งพบว่าข้อมูลช่วงการดูดกลืนมีความสอดคล้องกับในงานวิจัย โดยจะพบพีคช่วงการดูดกลืนที่กว้างในช่วง $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H นอกจากนี้ยังพบพีคการดูดกลืนขึ้นที่ 1750 และ 1650 cm^{-1} ที่สอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของพันธะ $\text{C}=\text{C}$ และ $\text{C}=\text{O}$ ตามลำดับ

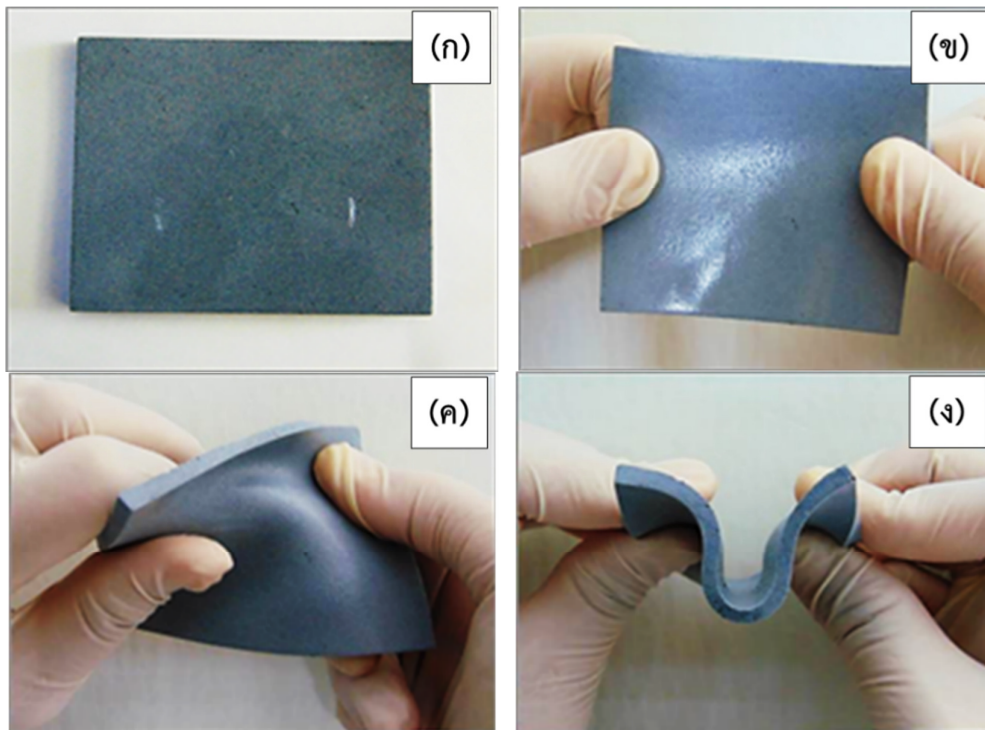


รูปที่ 4.10 อินฟราเรดสเปกตรัมของ CNT และ CNT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว

4.2 การศึกษาการเตรียมวัสดุประกอบ BT/CNT/PDMS เพื่อสร้างอุปกรณ์ FPEH

จากการเตรียมวัสดุประกอบในระบบอนุภาค CNT กับ PDMS โดยปรับปรุงสมบัติด้วย CNT (BT/CNT/PDMS) ดังรูปที่ 4.11 ซึ่งมีวิถุภาคกระจายตัว ได้แก่ อนุภาค BT อนุภาค BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว แท่งนาโน และอนุภาคคอร์เซล BT จะเห็นว่าวัสดุประกอบสามารถขึ้นรูป โดยมีขนาด กว้าง×ยาว 3×3 ตารางเซนติเมตรได้ ต่อมาเมื่อให้แรงเชิงกล แรงดึง ระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งพบว่าวัสดุประกอบที่เตรียมได้มี

ความยืดหยุ่นสูง สามารถดึงยืด และบิดงอได้ และเมื่อปล่อยแรงที่ให้กับวัสดุประกอบ วัสดุสามารถกลับคืนสู่รูปร่างเดิมได้โดยที่ไม่มีการสูญเสียรูปร่างหรือสูญเสียลักษณะทางกายภาพของวัสดุประกอบ



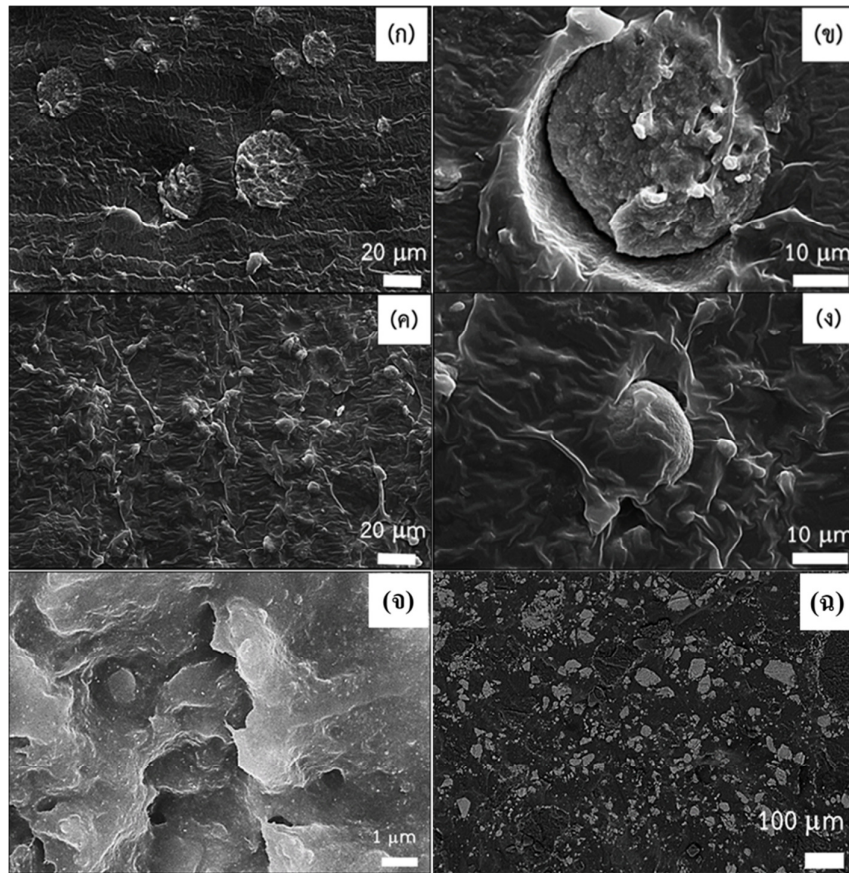
รูปที่ 4.11 ลักษณะทางกายภาพของวัสดุผสมที่ (ก) สภาวะปกติ และเมื่อให้แรงเชิงกลด้วยการ (ข) ดึง (ค) บิด และ (ง) โค้งงอ

4.2.1 ผลการศึกษาเอกลักษณ์เฉพาะของวัสดุประกอบ BT/CNT/PDMS

4.2.1.1 ผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของวัสดุประกอบ BT/CNT/PDMS

หลังจากการเตรียมวัสดุประกอบในระบบ BT/CNT/PDMS จากนั้นนำวัสดุที่เตรียมได้ ได้แก่ วัสดุประกอบที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิวของวัฏภาคกระจายตัว (BT-CNT-PDMS) วัสดุประกอบที่มีการปรับปรุงพื้นผิวของวัฏภาคกระจายตัว ($BT_{treated}$ - $CNT_{treated}$ -PDMS) วัสดุประกอบที่ใช้แท่งนาโน BT เป็นวัฏภาคกระจายตัว ($BT_{nanorod}$ - $CNT_{treated}$ -PDMS) และวัสดุประกอบที่ใช้อนุภาคคอร์เชลล์เป็นวัฏภาคกระจายตัว ($BT_{coreshell}$ - $CNT_{treated}$ -PDMS) ที่อัตราส่วนระหว่างอนุภาคนาโน BT กับแผ่นนาโนไททานตเท่ากับ 50:1 (BT rich) โดยน้ำหนัก ไปหักไนโตรเจนเหลวและทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วย SEM ที่บริเวณรอยหักของวัสดุประกอบ ดังแสดงในรูปที่ 4.12 จากนั้นนำวัสดุประกอบทั้งหมดที่ได้ไปทำการตรวจวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาด้วย SEM โดยเมื่อเปรียบเทียบระหว่าง รูป 4.12(ก) และ (ข) แสดงการกระจายตัวของวัสดุประกอบที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิวของวัฏภาคกระจายตัว และรูปที่ 4.12(ค) และ (ง) แสดงการกระจายตัวของวัสดุประกอบที่มีการปรับปรุงพื้นผิวของวัฏภาคกระจายตัว จะเห็นได้ว่าวัสดุประกอบที่มีการปรับปรุงพื้นผิวของเฟสกระจายตัวมีการกระจายตัวในวัฏภาคหลักที่ดีกว่าวัสดุประกอบที่ไม่มีการปรับปรุง

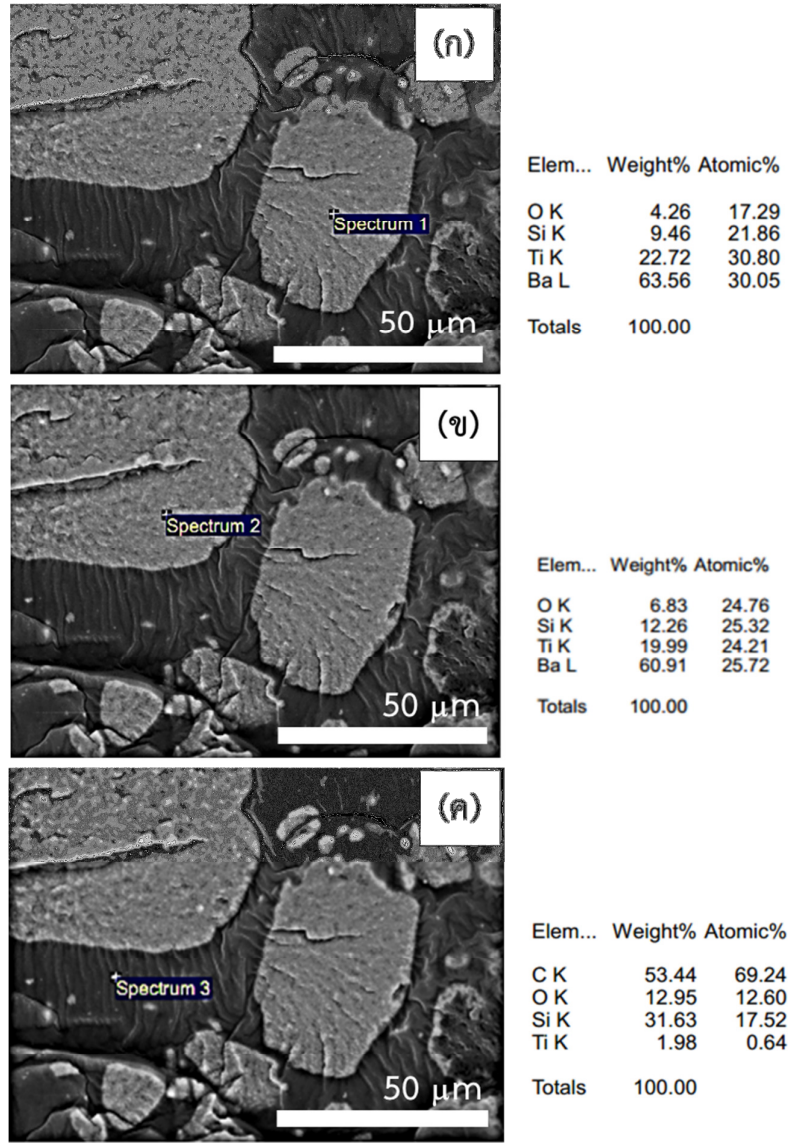
พื้นผิวของเฟสกระจายตัว ดังรูปที่ 4.12(ก) และ (ค) ทั้งนี้เป็นผลมาจากการมีพันธะไฮโดรเจนเกิดขึ้นระหว่างอนุภาค BT กับ CNT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวส่งผลให้ CNT เกิดการเกี่ยวพันกันกับอนุภาค BT ทั้งทางกายภาพ (Physical bonding) และเกิดการยึดเกาะกันทางพันธะเคมี (Chemical bonding) ร่วมด้วย ดังรูปที่ 4.14 นอกจากนี้ยังพบว่าวัสดุประกอบที่มีการปรับปรุงพื้นผิวของเฟสกระจายตัวมีความเข้ากันได้กับพอลิเมอร์มากกว่าวัสดุประกอบที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิวของเฟสกระจายตัว จึงส่งผลให้เฟสกระจายตัวมีการกระจายตัวภายในเฟสเนื้อหลักได้ดีขึ้น สังเกตได้จากรอยต่อระหว่างกลุ่มอนุภาคของ BT กับพอลิเมอร์เมทริกซ์ ดังรูปที่ 4.12(ข) และ (ง) ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่าง BT/CNT/PDMS ดังรูปที่ 4.15 แสดงให้เห็นว่าการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของ BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวกับหมู่ออกซิเจนใน PDMS และหมู่คาร์บอกซิลิกบนพื้นผิวของ CNT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างภูมิภาคจากแรงยึดเหนี่ยวทางกายภาพไปเป็นแรงยึดเหนี่ยวทางเคมี ส่งผลให้เกิดการกระจายตัวและการเข้ากันได้ดีขึ้น



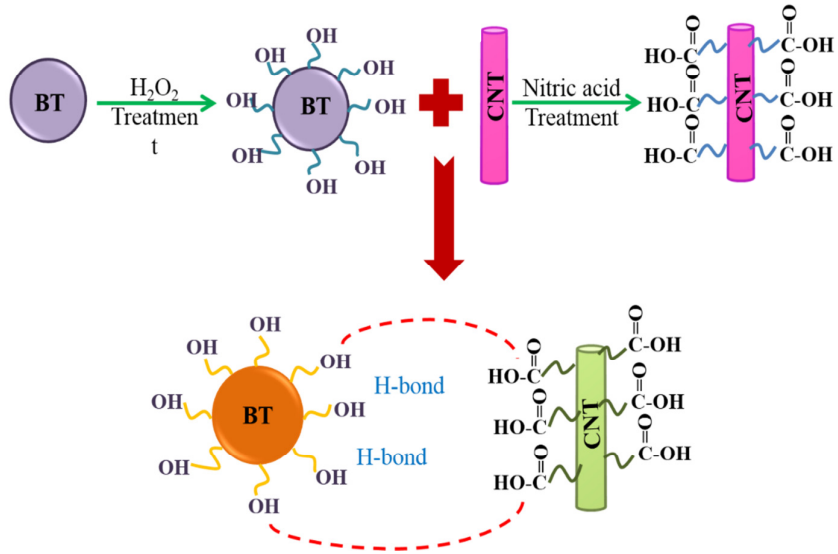
รูปที่ 4.12 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุประกอบของ (ก-ข) วัสดุประกอบ BT-CNT-PDMS และ (ค-ง) วัสดุประกอบ (BT_{treated}-CNT_{treated}-PDMS) (จ) วัสดุประกอบ (BT_{nanorod}-CNT_{treated}-PDMS) (ฉ) วัสดุประกอบ (BT_{coreshell}-CNT_{treated}-PDMS)

นอกจากนี้ในกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคคอร์เชลล์ BT กับแผ่นนาโนไททานิต ด้วยกระบวนการโซโนเคมี โดยทำการโซโนเคมีกับ PDADMAC เพื่อให้มีสภาพเป็นสารละลายคอลลอยด์ ดังรูปที่ 4.16 โดยจะเห็นได้ว่าอนุภาค BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวจะเกิดเป็นสารละลายขุ่นซึ่งต่างกับอนุภาค BT ที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิวที่มีลักษณะเป็นสารละลายใสและตกตะกอน เป็นผลมาจาก PDADMAC ที่ทำหน้าที่เป็น cationic เกิดการเชื่อมกับหมู่ไฮดรอกซิลที่ทำหน้าที่เป็น anionic บนพื้นผิวของอนุภาค BT ที่มีการปรับปรุงพื้นผิว โดยการเชื่อมระหว่างประจุนี้ส่งผลให้สารละลายมีสภาพเป็นคอลลอยด์ ซึ่งช่วยยืนยันถึงการเกิดหมู่ไฮดรอกซิลที่เกาะบริเวณพื้นผิวของ BT และต่อมาเมื่อวิเคราะห์ SEM ของวัสดุประกอบที่ใช้แท่งนาโน BT เป็นวัฏภาคกระจายตัว ดังรูปที่ 4.12(จ) ที่แสดงให้เห็นถึงจุดสีสว่างขาวแสดงถึงเฟสของแท่งนาโน BT และส่วนสีเทาดำแสดงเฟสของพอลิเมอร์ PDMS พบว่าแท่งนาโน BT มีการกระจายตัวได้ค่อนข้างดีในเฟสเนื้อหลัก และวัสดุประกอบที่ใช้อนุภาคคอร์เชลล์ BT เป็นวัฏภาคกระจายตัว ดังแสดงในรูปที่ 4.12(ฉ) จะเห็นถึงการกระจายตัวที่ดีและสม่ำเสมอของอนุภาคคอร์เชลล์ BT ในเนื้อพอลิเมอร์

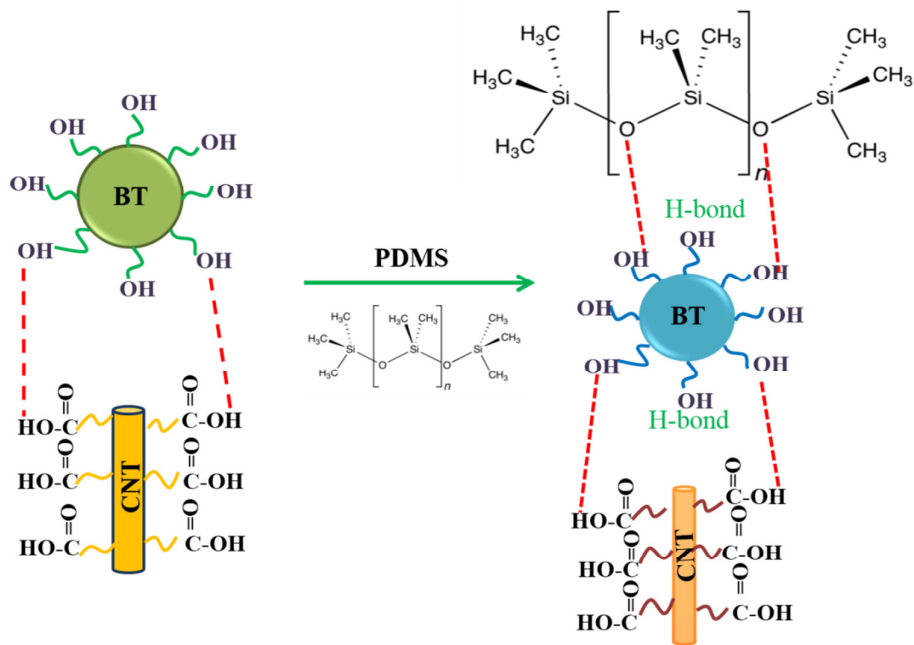
เพื่อเป็นการยืนยันองค์ประกอบของวัสดุประกอบคอร์เชลล์ BT/PDMS ที่ปรับปรุงสมบัติด้วย CNT จึงได้ทำการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ (Energy dispersive X-ray spectrometer, EDX) ในสามบริเวณ ดังรูปที่ 4.13 โดยบริเวณวัฏภาคกระจายตัวที่ใช้อนุภาคคอร์เชลล์ ดังรูปที่ 4.13(ก) และ (ข) พบธาตุแบเรียมและไทเทเนียมซึ่งเป็นองค์ประกอบหลัก นอกจากนั้นยังพบธาตุออกซิเจนและซิลิกอนซึ่งเป็นองค์ประกอบของ PDMS และในบริเวณวัฏภาคเนื้อหลักคือ PDMS ดังรูปที่ 4.13(ค) พบธาตุคาร์บอน ซิลิกอน และออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลัก นอกจากนี้ยังพบธาตุไทเทเนียมในทุก ๆ บริเวณ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวที่ดีของแผ่นนาโนไททานิตและอนุภาค BT ในวัสดุประกอบ $BT_{\text{coreshell}}-CNT_{\text{treated}}-PDMS$



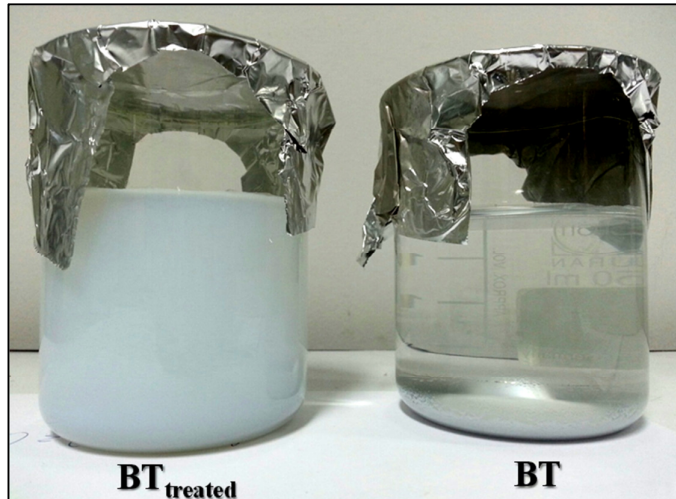
รูปที่ 4.13 ภาพถ่ายแสดงธาตุองค์ประกอบ EDX ของวัสดุประกอบ $BT_{\text{coreshell}}-CNT_{\text{treated}}-PDMS$



รูปที่ 4.14 แบบจำลองการเกิดพันธะระหว่างวัสดุภาค BT กับ CNT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว



รูปที่ 4.15 แบบจำลองการเกิดพันธะระหว่างวัสดุประกอบ BT_{coreshell}-CNT_{treated}-PDMS



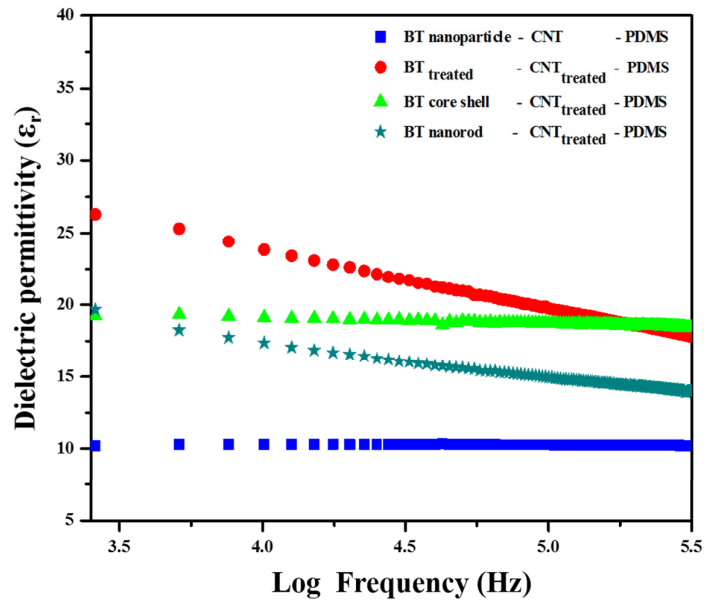
รูปที่ 4.16 รูปแสดงการการโซโนเคมีกับ PDADMAC ของอนุภาค BT ที่มีการปรับปรุงพื้นผิว และอนุภาค BT ที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิว

4.2.2 ผลการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุประกอบ BT/CNT/PDMS

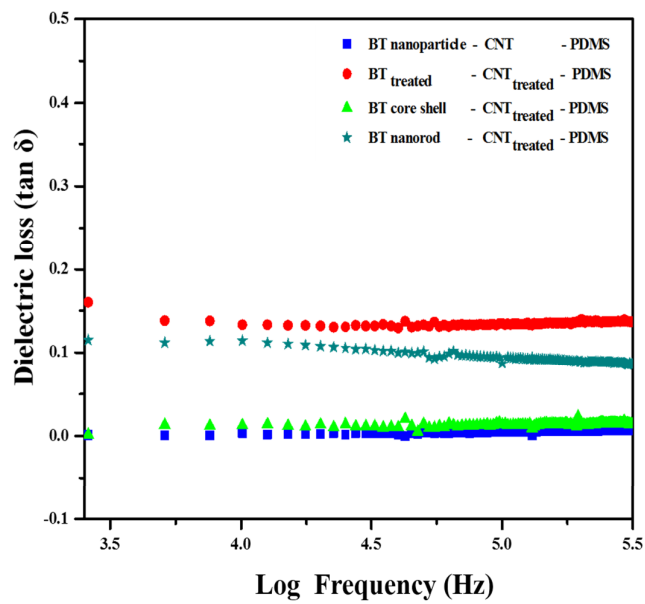
4.2.2.1 ผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของของวัสดุวัสดุประกอบ BT/CNT/PDMS

จากผลการตรวจสอบอิทธิพลของค่าความถี่ของสัญญาณไฟฟ้าที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุประกอบโดยวัดที่อุณหภูมิคงที่ ดังรูปที่ 4.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับค่าความถี่ของสัญญาณไฟฟ้าของวัสดุประกอบในระบบ BT/CNT/PDMS ในช่วงความถี่ 1 KHz – 2 MHz พบว่าวัสดุประกอบ BT-CNT-PDMS ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วง 10.32 - 9.64 วัสดุประกอบ $BT_{treated}$ - $CNT_{treated}$ - PDMS มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วง 26.2 - 9.64 วัสดุประกอบ $BT_{nanorod}$ - $CNT_{treated}$ -PDMS ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วง 19.8 - 14.26 และวัสดุประกอบ $BT_{coreshell}$ - $CNT_{treated}$ -PDMS ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วง 19.33 - 18.53

นอกจากนี้เมื่อทำการวัดค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ดังรูปที่ 4.18 พบว่าวัสดุประกอบ BT-CNT-PDMS มีค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วง 0.160 - 0.088 วัสดุประกอบ $BT_{treated}$ - $CNT_{treated}$ -PDMS มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วง 0.16-0.14 วัสดุประกอบ $BT_{nanorod}$ - $CNT_{treated}$ -PDMS มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วง 0.115 - 0.044 และวัสดุประกอบ $BT_{coreshell}$ - $CNT_{treated}$ -PDMS ที่มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วง 0.014 - 0.003



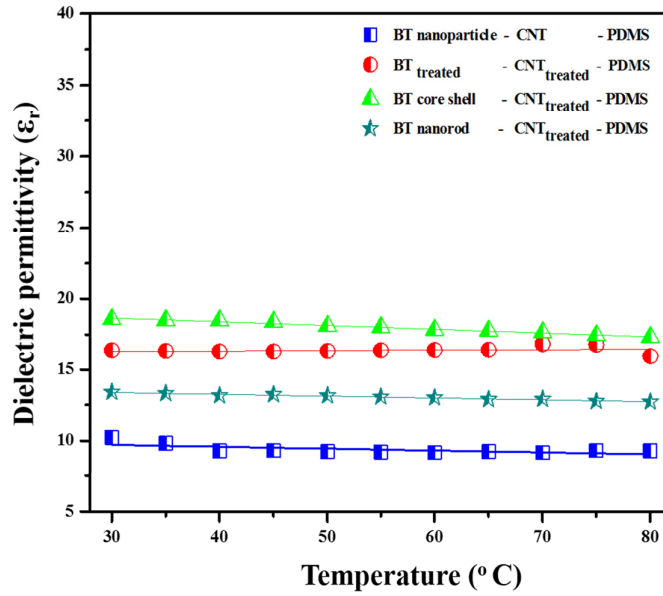
รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับค่าความถี่ของวัสดุประกอบ BT - CNT - PDMS วัสดุประกอบ $BT_{treated}-CNT_{treated}-PDMS$ วัสดุประกอบ $BT_{nanorod}-CNT_{treated}-PDMS$ และวัสดุประกอบ $BT_{coreshell}-CNT_{treated}-PDMS$



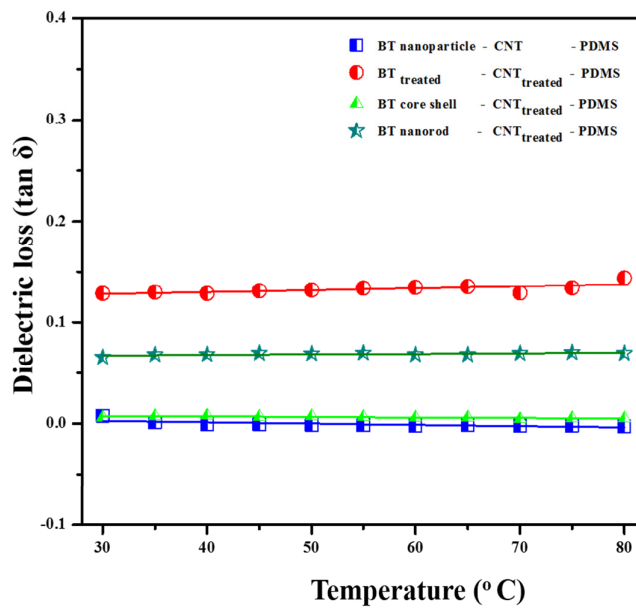
รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับค่าความถี่ของวัสดุประกอบ BT - CNT - PDMS วัสดุประกอบ $BT_{treated}-CNT_{treated}-PDMS$ วัสดุประกอบ $BT_{nanorod}-CNT_{treated}-PDMS$ และวัสดุประกอบ $BT_{coreshell}-CNT_{treated}-PDMS$

จากผลที่ตรวจวัดได้ พบว่าวัสดุประกอบที่มีการปรับปรุงพื้นผิวของภูมิภาคกระจายตัวส่งผลให้มีความต้านทานที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่าวัสดุประกอบในระบบอื่น ๆ คาดว่าเป็นผลมาจากการอันตรกิริยาระหว่างภูมิภาคกระจายตัวและภูมิภาคเนื้อหลักที่เปลี่ยนจากการยึดเกาะกันทางกายภาพ เป็นการยึดเกาะกันทางพันธะเคมี โดยเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิว BT และหมู่คาร์บอกซิลิกบนพื้นผิวของ CNT กับอะตอมออกซิเจนของพอลิเมอร์ ส่งผลให้มีการกระจายตัวที่ดีขึ้นของภูมิภาคกระจายตัวภายในภูมิภาคเนื้อหลัก แต่อย่างไรก็ตามวัสดุที่มีการปรับปรุงพื้นผิวของภูมิภาคกระจายตัว มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลงในเมื่อความถี่เพิ่มสูงขึ้น ส่วนในวัสดุประกอบที่ใช้อนุภาคคอร์เชลล์ BT เป็นภูมิภาคกระจายตัวนั้น ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงกว่าระบบที่ใช้แท่งนาโนและอนุภาคนาโน และยังมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ค่อนข้างต่ำ ทั้งนี้เนื่องมาจากวัสดุประกอบที่ใช้อนุภาคคอร์เชลล์เป็นภูมิภาคกระจายตัว มีการกระจายตัวในภูมิภาคเนื้อหลักได้ดีกว่า ซึ่งเป็นผลมาจากกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคคอร์เชลล์ BT ที่ใช้ PDADMAC เป็นตัวเชื่อมระหว่างอนุภาค BT และแผ่นนาโนไททานเนต ซึ่งพอลิเมอร์จะไปแยกอนุภาคของ BT ที่จับตัวเป็นกลุ่มก้อนให้เกิดการกระจายตัวออก เพื่อให้แผ่นไททานเนตเกิดการหุ้มเป็นฟิล์มบางเกิดเป็นรูปร่างแบบคอร์เชลล์สังเกตได้จากภายหลังที่เติม PDADMAC ลงไปส่งผลให้อนุภาค BT เกิดเป็นสารคอลลอยด์จึงมีการกระจายตัวได้ดีและมีการเกาะกลุ่มที่ลดน้อยลง อนุภาค BT จึงมีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจึงเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังเป็นผลมาจากแผ่นนาโนไททานเนตที่เคลือบอนุภาค BT ยังทำให้วัสดุผสมมีความเสถียรมากยิ่งขึ้น ซึ่งส่งผลให้วัสดุประกอบดังกล่าวมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ต่ำ

ส่วนในระบบวัสดุประกอบที่ใช้แท่งนาโน BT เป็นภูมิภาคกระจายตัวนั้น มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ต่ำกว่าระบบที่ใช้อนุภาคคอร์เชล BT ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการกระจายตัวที่ไม่ค่อยสม่ำเสมอ และมีบางส่วนที่ไม่เป็นแท่งนาโนคาร์บอน แต่อย่างไรก็ตามพบว่า วัสดุประกอบที่ใช้แท่งนาโน BT เป็นภูมิภาคกระจายตัวให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงกว่าวัสดุประกอบในระบบที่ใช้อนุภาคนาโน BT ทั้งนี้เนื่องมาจากแท่งนาโน BT มีพื้นที่ผิวที่มากกว่าอนุภาคนาโน BT อีกทั้งการใช้ BT ในรูปแบบแท่งระดับนาโนยังเหนี่ยวนำให้เกิดการเกี่ยวพันกับ CNT ได้มากขึ้น ส่งผลให้วัสดุประกอบมีการกระจายตัวในภูมิภาคกระจายตัวได้ดีขึ้น วัสดุประกอบที่ใช้แท่งนาโน BT เป็นภูมิภาคกระจายตัวจึงมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของวัสดุประกอบ BT - CNT - PDMS วัสดุประกอบ BT_{treated}-CNT_{treated}-PDMS วัสดุประกอบ BT_{nanorod}-CNT_{treated}-PDMS และวัสดุประกอบ BT_{coreshell}-CNT_{treated}-PDMS



รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิของวัสดุประกอบ BT - CNT - PDMS วัสดุประกอบ BT_{treated}-CNT_{treated}-PDMS วัสดุประกอบ BT_{nanorod}-CNT_{treated}-PDMS และวัสดุประกอบ BT_{coreshell}-CNT_{treated}-PDMS

นอกจากนี้ผลการตรวจสอบอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุประกอบ ดังรูปที่ 4.19 พบว่าที่ความถี่ 2MHz วัสดุประกอบ BT_{coreshell}-CNT_{treated}-PDMS ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงกว่าวัสดุประกอบ BT_{treated}-CNT_{treated}-PDMS วัสดุประกอบ BT_{nanorod}-CNT_{treated}-PDMS วัสดุประกอบ BT-CNT-PDMS ตามลำดับ โดยอนุภาคคอร์เชลล์ BT ให้ค่าไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วง 18.6 – 17.2 และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วง 0.16-0.14 และนอกจากนี้พบว่าวัสดุประกอบทั้งสี่ระบบให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ค่อนข้างคงที่ในช่วงอุณหภูมิ 35-80 °C ดังรูปที่ 4.19 และ 4.20 ซึ่งแสดงถึงความสามารถในการนำไปใช้งานในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวได้โดยยังคงมีเสถียรภาพและไม่มีการสูญเสียรูปร่างของวัสดุประกอบ

4.2.2.2 ผลการตรวจสอบค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกของของวัสดุประกอบ BT/CNT/PDMS ที่มีรูปร่างของ BT ที่แตกต่างกัน

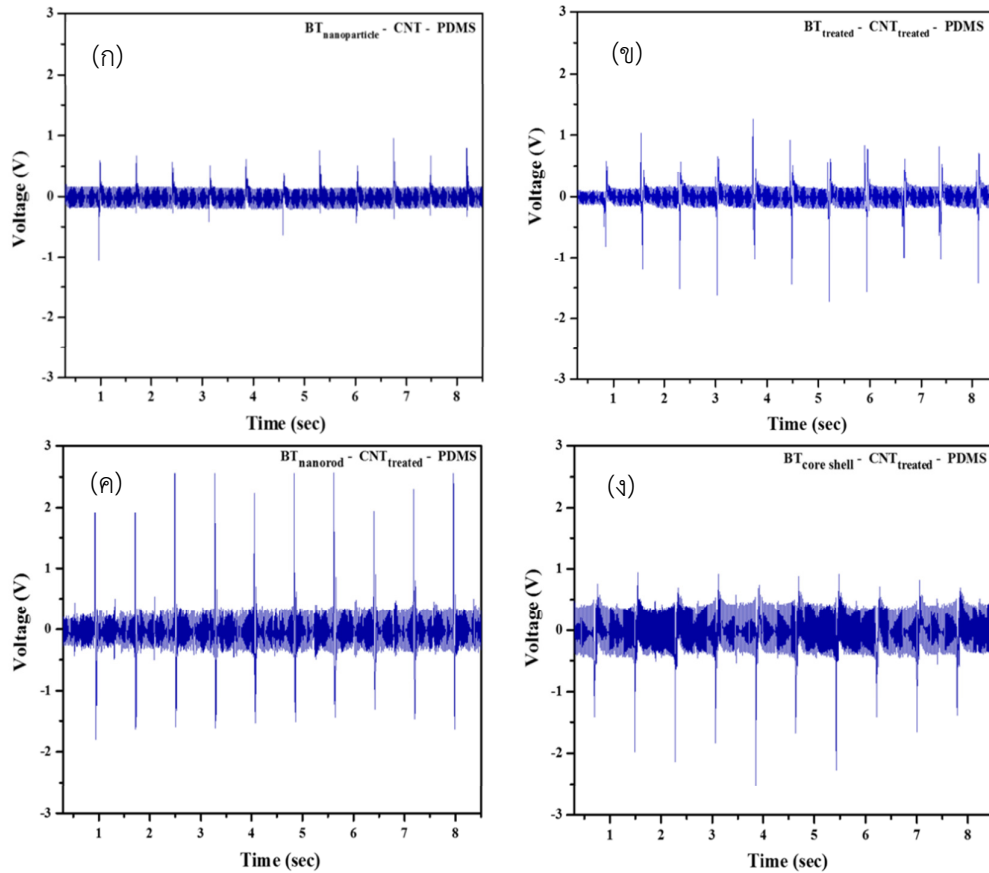
จากการนำวัสดุผสมไปทำการตรวจวัดค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกภายใต้แรงเชิงกล ดังรูปที่ 4.21 พบว่าวัสดุประกอบ BT-CNT-PDMS มีค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกเฉลี่ยที่ 0.55 ± 0.21 โวลต์และศักย์ไฟฟ้าส่งออกสูงสุดที่ 1.1 โวลต์ วัสดุประกอบ BT_{treated}-CNT_{treated}-PDMS มีค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกเฉลี่ยอยู่ที่ 1.02 ± 0.4 โวลต์ และค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกสูงสุดที่ 1.75 โวลต์ วัสดุประกอบ BT_{nanorod}-CNT_{treated}-PDMS ให้ค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกเฉลี่ย 1.99 ± 0.48 โวลต์ ค่าการส่งออกไฟฟ้าสูงสุดที่ 2.56 โวลต์ และวัสดุประกอบ BT_{coreshell}-CNT_{treated}-PDMS มีศักย์ไฟฟ้าส่งออกเฉลี่ย 1.29 ± 0.58 โวลต์ และมีค่าการส่งออกไฟฟ้าสูงสุดที่ 2.28 โวลต์ ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลการตรวจวัดค่าการส่งออกไฟฟ้าของวัสดุประกอบ BT/CNT/PDMS ที่มีรูปร่างของ BT ที่แตกต่างกัน

| ชนิดวัสดุประกอบ | Average Voltage (V) | Maximum Voltage (V) |
|--|---------------------|---------------------|
| BT - CNT - PDMS | 0.55 ± 0.21 | 1.06 |
| BT _{treated} - CNT _{treated} - PDMS | 1.02 ± 0.4 | 1.64 |
| BT _{nanorod} - CNT _{treated} - PDMS | 1.99 ± 0.48 | 2.56 |
| BT _{core shell} - CNT _{treated} - PDMS | 1.29 ± 0.58 | 2.28 |

จากผลการตรวจวัดพบว่า วัสดุประกอบ BT_{treated}-CNT_{treated}-PDMS ให้ค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกมากกว่าวัสดุประกอบ BT-CNT-PDMS เพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 75 ซึ่งเป็นผลมาจากการกระจายตัวที่ดีและสม่ำเสมอของอนุภาคกระจายตัวนั้นคืออนุภาคนาโน BT และ CNT โดยเกิดการเกี่ยวพันกันของอนุภาคนาโน

โน BT และ CNT [41] และการยึดเกาะกันทางพันธะเคมีของทั้งสองอนุภาค ส่งผลให้เกิดการส่งผ่านพลังงานไฟฟ้าจากแต่ละอนุภาคเพียโซอิเล็กทริกผ่าน CNT ซึ่งเปรียบเสมือนเส้นทางเหนี่ยวนำไฟฟ้า (Conduction path) ได้ดีขึ้นเมื่อรับแรงเชิงกล



รูปที่ 4.21 ค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกของวัสดุประกอบ (ก) BT – CNT – PDMS ที่มีรูปร่างของ BT เป็น (ข) อนุภาคนาโน (ค) แท่งนาโน (ง) คอร์เชลล์

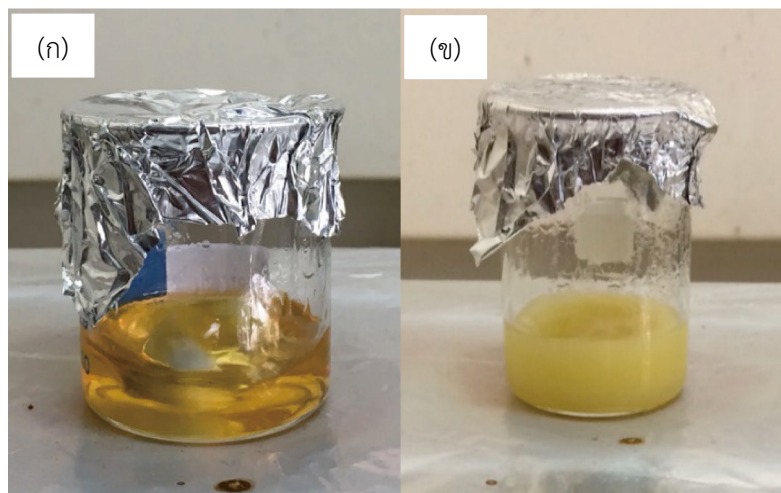
ส่วน FPEH ที่สร้างจากวัสดุประกอบที่ใช้แท่งนาโน BT เป็นวัสดุกระจายตัวให้ค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกสูงที่สุดเมื่อเทียบกับวัสดุประกอบในระบบอื่น ๆ โดยค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกเพิ่มขึ้นจากวัสดุประกอบ BT-CNT-PDMS ถึงร้อยละ 236.36 และกราฟที่ได้ค่อนข้างสม่ำเสมอ เป็นผลมาจากการเตรียมวัสดุในรูปของแท่งระดับนาโน ทำให้วัสดุมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น จึงมีความไวในการเกิดอันตรกิริยาและการส่งออกพลังงานเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นแล้วลักษณะที่เป็นแท่งทำให้เกิดการเกี่ยวพันกับ CNT ซึ่งทำหน้าที่เป็นเส้นทางการเหนี่ยวนำไฟฟ้า ส่งผลให้เกิดการกระจายตัวได้ดี วัสดุจึงมีประสิทธิภาพในการส่งออกพลังงานได้ดีขึ้น และค่าศักย์ไฟฟ้าของวัสดุประกอบที่ใช้อนุภาคคอร์เชลล์ BT เป็นวัสดุกระจายตัว มีค่าสูงสุดที่ 2.5 โวลต์ แม้ว่าจะต่ำกว่าวัสดุประกอบที่ใช้แท่งนาโน BT เป็นวัสดุกระจายตัว แต่ยังคงสูงกว่าวัสดุประกอบ BT-CNT-PDMS วัสดุประกอบ $BT_{treated}-CNT_{treated}-PDMS$ ซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 227.27

เมื่อเทียบกับวัสดุประกอบ BT-CNT-PDMS ซึ่งใกล้เคียงกับค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกของวัสดุประกอบ BT nanorod เป็นวัฏภาคกระจายตัว ซึ่งเป็นผลมาจากการกระจายตัวที่ดีและไม่เกาะกลุ่มกันของอนุภาค BT จากการเกิดเป็นสารคอลลอยด์กับ PDADMAC ดังที่อธิบายไว้เบื้องต้น อีกทั้งแผ่นฟิล์มไททานตที่ทำหน้าที่เป็นเซลล์ยังมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ซึ่งช่วยในการส่งผ่านพลังงานไฟฟ้าของแต่ละอนุภาคภายหลังได้รับแรงเชิงกลไปยัง CNT จึงส่งผลให้วัสดุประกอบมีค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกที่สูง แต่อย่างไรก็ตามวัสดุประกอบที่ใช้ CNT เป็นวัฏภาคกระจายตัว ให้ค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกที่ค่อนข้างเสถียรกว่า ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากแท่งนาโนมีพื้นผิวที่มากกว่า จึงมีความว่องไวในการเกิดอันตรกิริยาต่อแรงเชิงกลที่ได้รับ และเกิดการส่งออกพลังงานได้อย่างสม่ำเสมอ จึงสรุปได้ว่าการปรับปรุงพื้นผิวของวัฏภาคกระจายตัวและรูปร่างของ BT ที่เปลี่ยนแปลงไปส่งผลต่อสมบัติไฟฟ้าของวัสดุประกอบ BT-CNT-PDMS

4.3 การศึกษาการเตรียมวัฏภาคกระจายตัวของวัสดุประกอบอนุภาคนาโน BT และเส้นใยนาโน BT

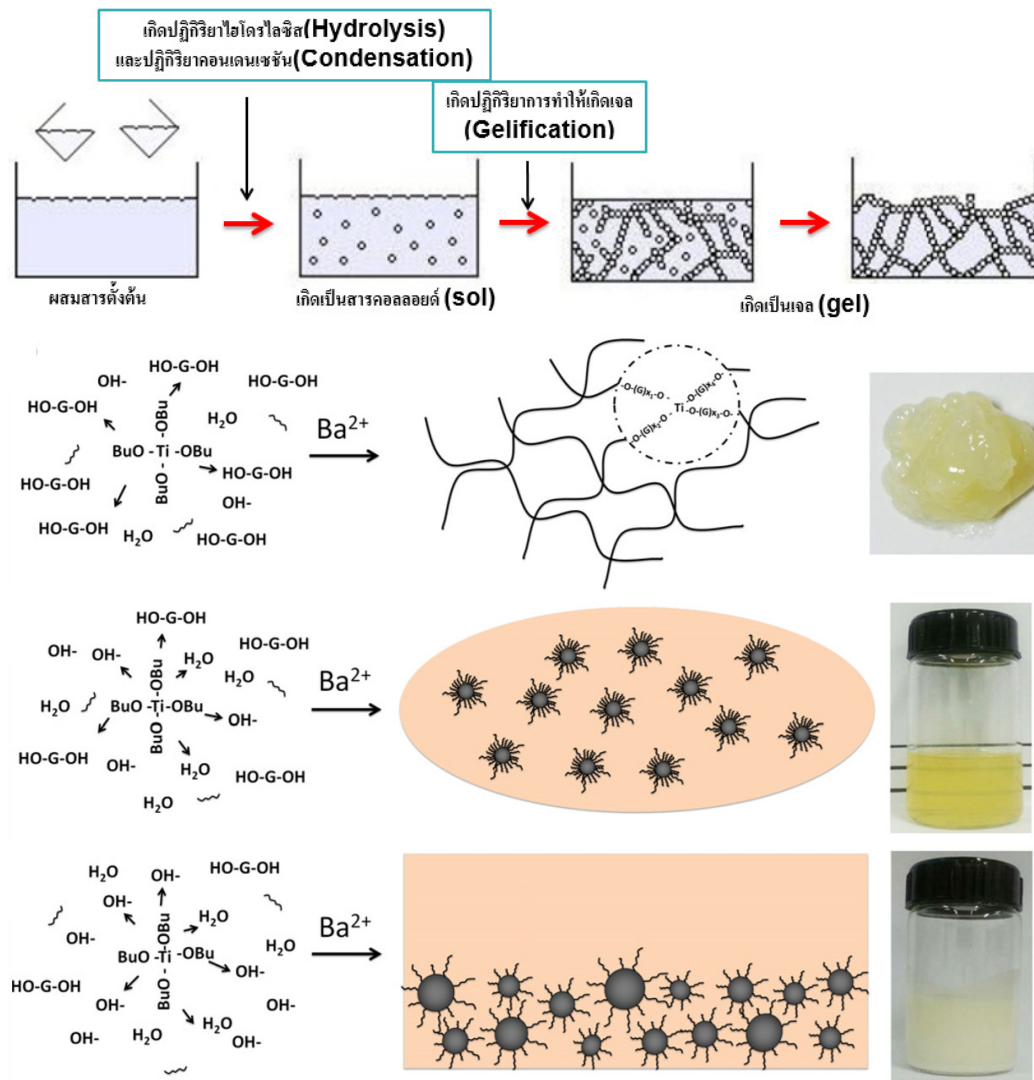
4.3.1 ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาของวัฏภาคกระจายตัว เส้นใยนาโน BT ก่อนเผา หลังเผา และอนุภาคนาโน BT ด้วย SEM

จากการตรวจวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วย SEM ของเส้นใยนาโน BT ก่อนเผา หลังเผา และอนุภาคนาโน BT โดยศึกษาการเตรียมเส้นใยนาโน BT ด้วยเทคนิคการผลิตเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต (Electrospinning method) ซึ่งทำการเตรียมสารด้วยวิธีโซลเจลจากการนำแบเรียมอะซิเตทที่ละลายในกรดอะซิติกผสมด้วยไททานเนียมบิวทอกไซด์จะได้สารละลายสีเหลืองใส ดังแสดงในรูปที่ 4.22(ก) จากนั้นผสมกับพอลิเอทิลีนออกไซด์ที่ละลายในเอทานอลจะได้สารละลายสีเหลืองขุ่น ดังแสดงในรูปที่ 4.22(ข)



รูปที่ 4.22 สารที่เตรียมได้ด้วยวิธีโซลเจล (ก) สารละลายผสมระหว่างแบเรียมอะซิเตท และไททานเนียมบิวทอกไซด์ (ข) สารละลายผสมระหว่างแบเรียมอะซิเตท ไททานเนียมบิวทอกไซด์ และพอลิเอทิลีนออกไซด์

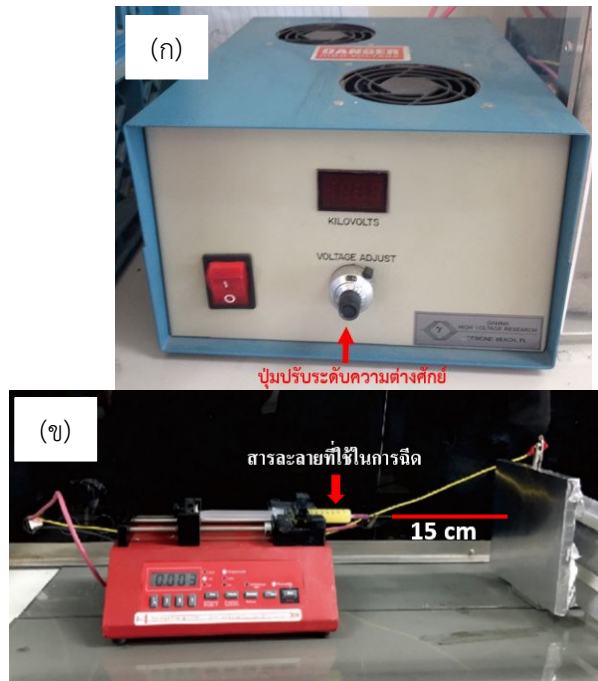
ซึ่งเกิดพันธะเคมีตามแบบจำลองโซลเจลโดยเมื่อนำสารตั้งต้นมาผสมกันแล้วจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) คือ ปฏิกิริยาที่มีน้ำเข้าไปสลายพันธะ ทำให้สารโมเลกุลใหญ่ แตกตัวเป็นสารที่มีโมเลกุลเล็ก และเกิดปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation) เป็นปฏิกิริยารวมตัวของมอนอเมอร์ที่มีการกำจัดบางส่วนของมอนอเมอร์ออกไป โดยเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเมอร์ และสารอื่นๆ ที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก จนเกิดเป็นสารประกอบคอลลอยด์ จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาการทำให้เป็นเจล (Gelification) เนื่องจากสารประกอบที่เกิดขึ้นจะทำให้ปฏิกิริยาควบแน่น-เซชันต่อไปจนเกิดเป็นร่างแหอยู่ในสถานะที่เรียกว่าเจล (Gel) ดังแสดงในรูปที่ 4.23



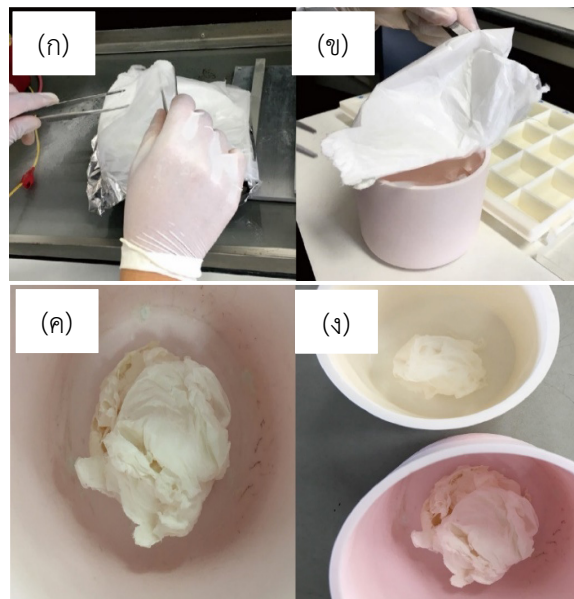
รูปที่ 4.13 แบบจำลองการเกิดพันธะเคมีด้วยวิธีโซลเจล (ดัดแปลงมาจาก [42])

เมื่อสารพร้อมสำหรับกระบวนการผลิตเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิตจะใช้สารละลายในการฉีด 10 ml อัตราในการฉีดเป็น 0.5 ml/hr ความต่างศักย์ 10 kV และระยะห่างของปลายเข็มฉีด และแท่นรองรับห่าง

ประมาณ 15 cm โดยมีสายสีชมพูหนีบบริเวณเข็มฉีดยาทำหน้าที่เป็นขั้วลบ และสายสีเหลืองหนีบที่แผ่นรองรับเส้นใยทำหน้าที่เป็นขั้วบวก ซึ่งทั้งสองสายนั้นต่อมาจากเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า ดังแสดงในรูป 4.24

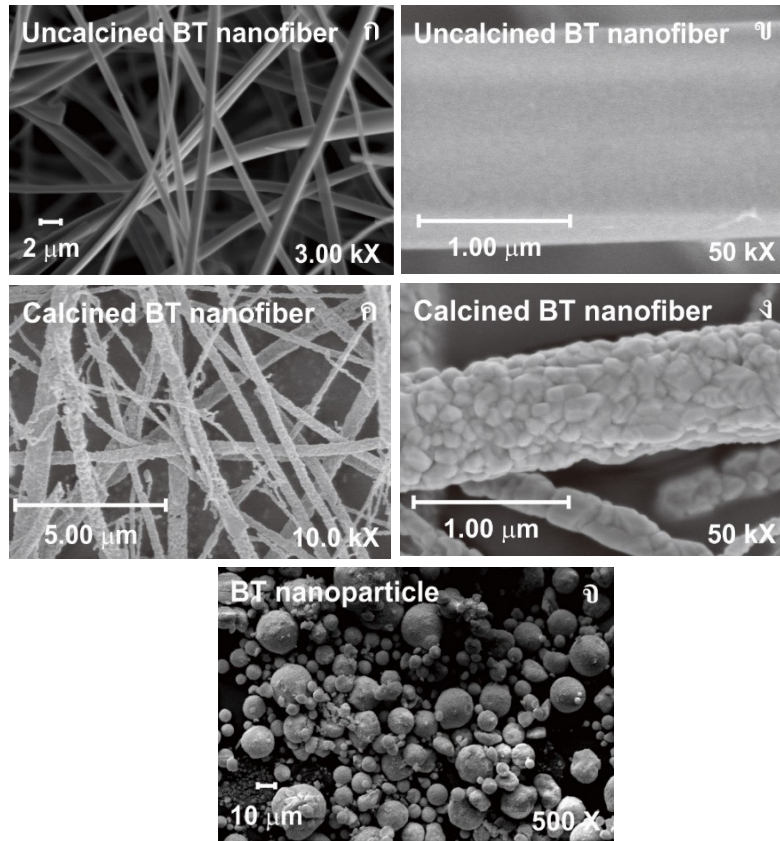


รูปที่ 4.24 ชุดการผลิตเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต (ก) เครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้า (ข) ตำแหน่งของการติดตั้งเครื่องมือในการผลิตเส้นใย



รูปที่ 4.25 ลักษณะของ (ก) และ (ข) เส้นใยนาโน BT ก่อนเผา (ค) และ (ง) เส้นใยนาโน BT หลังเผา

ลักษณะของเส้นใยนาโน BT ที่ได้ก่อนเผา ดังแสดงในรูปที่ 4.25(ก) และ (ข) มีลักษณะเป็นแผ่นสีขาว บางเบา ฉีกขาดง่ายคล้ายทิชชู เมื่อนำไปเผาแล้ว ลักษณะของเส้นใยนาโน BT ที่ได้หลังเผา ดังแสดงในรูปที่ 4.25(ค) และ (ง) มีลักษณะเป็นแผ่นที่หดลงเป็นก้อน เมื่อโดนกระทบจะทำให้แตกออกเป็นผงได้ง่าย



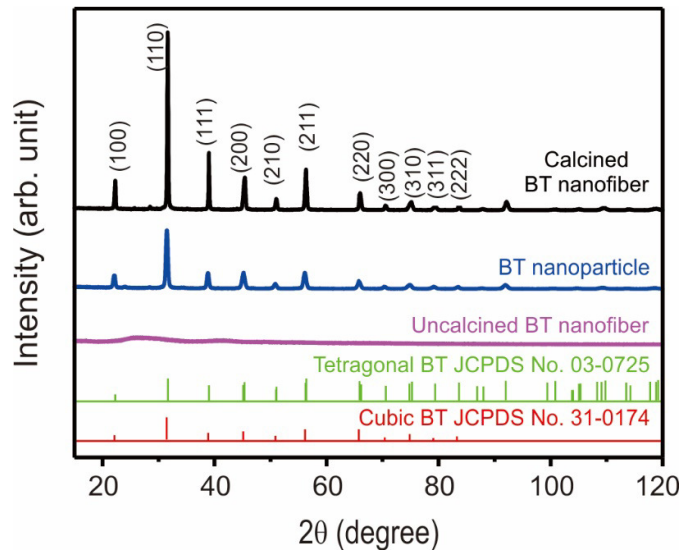
รูปที่ 4.26 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ (ก) และ (ข) เส้นใยนาโน BT ก่อนเผา (ค) และ (ง) เส้นใยนาโน BT หลังเผา และ (จ) ลักษณะอนุภาคนาโน BT เกรตการค้ำ

จากนั้นจึงทำการศึกษาลักษณะของเส้นใยนาโน BT ก่อนเผา หลังเผา และอนุภาคนาโน BT ด้วย SEM พบว่าเส้นใยนาโน BT ก่อนเผา ดังแสดงในรูปที่ 4.26(ก) และ (ข) มีลักษณะเป็นเส้นใยที่เป็นเส้นยาวต่อเนื่องกัน พื้นผิวมีความเรียบ เนื่องจากถูกผสมด้วยพอลิเอทิลีนออกไซด์ซึ่งเคลือบบนพื้นผิว โดยมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ $1.59 \pm 0.018 \mu\text{m}$ เมื่อทำการเปรียบเทียบกับเส้นใยนาโน BT หลังเผา ดังรูปที่ 4.26(ค) และ (ง) พบว่าเส้นใยมีลักษณะเป็นเส้นแตกหักเล็กน้อย มีพื้นผิวที่ขรุขระ เนื่องจากการเกิดการจัดเรียงตัวผลึกของ BT ในขั้นตอนของการเผาเส้นใยที่อุณหภูมิสูง โดยมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ $895 \pm 18.18 \text{ nm}$ ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ที่ผสมเพื่อใช้ในการสังเคราะห์ให้เป็นเส้นใยถูกสลายตัวในขั้นตอนของการเผา โดยในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ มีการสลายตัวของความชื้นและตัวทำละลายต่าง ๆ ที่ถูกขังในเส้นใย ในช่วงอุณหภูมิ $400 - 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ มีการสลายตัวของพอลิเอทิลีนออกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิ $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ เกิดเกรนของ BT ขึ้นจึงทำให้พื้นผิวมีความขรุขระ ผลการตรวจวิเคราะห์

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วย SEM ของอนุภาคนาโน BT เกรดการค้า ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 50 nm ดังรูป 4.26(จ) อนุภาคนาโน BT ไม่ได้เป็นขนาดนาโนอย่างแท้จริง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ $9.67 \pm 4.77 \mu\text{m}$ เนื่องจากเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโน BT

4.3.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเส้นใยนาโน BT ก่อนเผา หลังเผา และอนุภาคนาโน BT ด้วยเทคนิค XRD

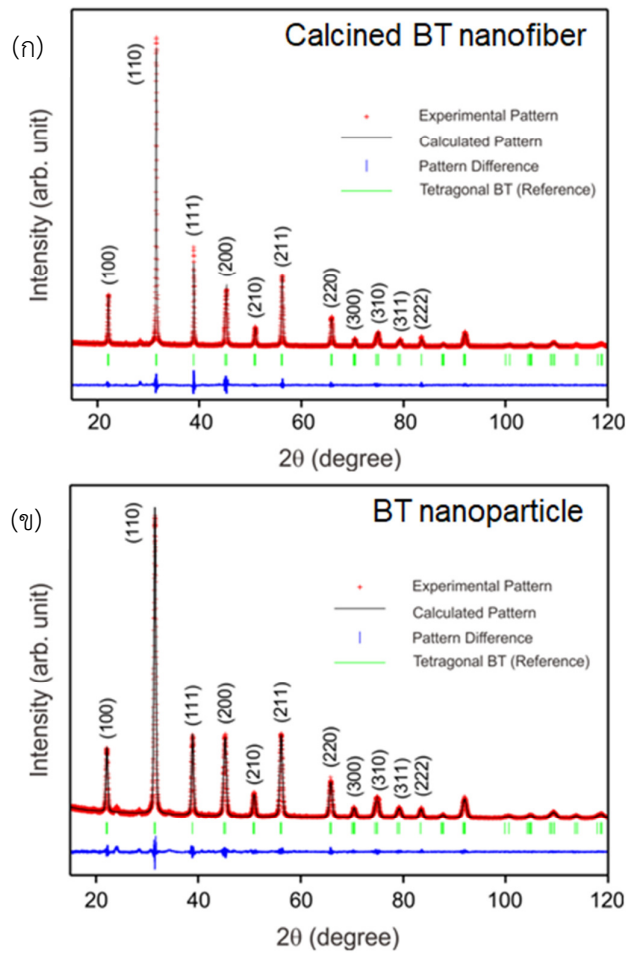
จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของเส้นใยนาโน BT ก่อนเผา หลังเผา และอนุภาคนาโน BT ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.27 จากการวิเคราะห์ในเบื้องต้น โดยนำรูปแบบ XRD ที่ได้มาทำการเปรียบเทียบกับรูปแบบ XRD จากข้อมูลมาตรฐาน ในงานวิจัยนี้ใช้ข้อมูลมาตรฐานชุด JCPDS หมายเลข 31-0174 รูปที่ 4.27 เส้นสีแดง ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานของสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์ BT ที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก พบว่าเส้นใยนาโน BT ก่อนเผาไม่ปรากฏพีคของรูปแบบ XRD ดังรูปที่ 4.27 เส้นสีชมพู เนื่องจากการตรวจสอบโดยใช้รังสีเอ็กซ์เพื่อหาโครงสร้างผลึกของวัสดุต้องอาศัยหลักการเลี้ยวเบนผ่านระนาบผลึกของวัสดุในทางผลึกศาสตร์ (Crystallography) ใช้รังสีเอ็กซ์ในการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของวัสดุ โดยอาศัยการเลี้ยวเบนผ่านระนาบของผลึกของวัสดุด้วยกฎของแบรกก์ ซึ่งแผนภาพที่ได้จาก XRD จะมีลักษณะที่จำเพาะเจาะจงสำหรับวัสดุแต่ละชนิด จะเห็นได้ว่าเส้นใยนาโน BT ก่อนเผานั้นยังไม่มีความเป็นผลึกจึงไม่ปรากฏพีคของรูปแบบ XRD เนื่องจากเส้นใยนาโน BT ก่อนเผายังไม่มีความเป็นผลึกยังเป็นเพียงแค่ว่า BT ที่แขวนลอยอยู่ในเนื้อพอลิเมอร์เพื่อทำการขึ้นรูปให้เป็นเส้นใยได้ ซึ่งแตกต่างกับอนุภาคนาโน BT และเส้นใยนาโน BT หลังจากการเผาที่อุณหภูมิสูง ที่ปรากฏพีคของรูปแบบ XRD ดังรูปที่ 4.27 เส้นสีน้ำเงิน และเส้นสีดำตามลำดับ และมีความสอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของสารประกอบ BT โดยพบพีคขึ้นที่มุม 21.047 31.659 38.718 44.930 50.790 55.968 65.381 69.688 74.442 78.549 และ 82.748° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (100) (110) (111) (200) (210) (211) (220) (300) (310) (311) และ (222) ตามลำดับ ซึ่งมีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบคิวบิก แต่เนื่องจากมีพีคที่ไม่มีความสมมาตร อาจเป็นพีคที่มีการซ้อนทับกับอยู่จึงทำการขยายพีคที่ตรงกับระนาบ (200) (211) (220) ดังรูปที่ 4.27 พบว่าเป็นพีคที่ไม่สมมาตรกัน จึงทำการเปรียบเทียบกับรูปแบบ XRD จากข้อมูลมาตรฐานชุด JCPDS หมายเลข 03-0725 เส้นสีเขียว ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานของสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์ BT ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล พบว่ามีความสอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของสารประกอบ BT โดยพบพีคขึ้นที่มุม 22.208 31.610 38.900 45.310 51.017 56.241 66.012 70.588 75.0381 79.351 และ 83.513° ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (100) (110) (111) (200) (210) (211) (220) (300) (310) (311) และ (222) ตามลำดับ มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบเตตระโกนอล อย่างไรก็ตามผลการวิเคราะห์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD เบื้องต้น พบว่าอนุภาคนาโน BT เกรดการค้า และเส้นใยนาโน BT หลังเผาที่ได้จากการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการโซลเจล และทำการฉีดยกด้วยกระบวนการสังเคราะห์เส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต ไม่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง หรือมีเฟสแปลกปลอมอื่น ๆ เกิดขึ้น จากรูปแบบ XRD โดยรวมที่ได้



รูปที่ 4.27 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเส้นใยนาโน BT ก่อนเผา หลังเผา และอนุภาคนาโน BT

ต่อมาได้ทำการศึกษาและวิเคราะห์ข้อมูลทางโครงสร้างเชิงลึกของเส้นใยนาโน BT หลังเผา และอนุภาคนาโน BT เกรดการค้า เนื่องจากกระบวนการวิเคราะห์โครงสร้างทางผลึกวิทยาด้วยเทคนิค XRD ข้างต้นนั้นมีความสำคัญโดยเฉพาะวัสดุพหุผลึกซึ่งมีความซับซ้อนของโครงสร้างมากกว่าผลึกเดี่ยว อันเนื่องมาจากการที่พหุผลึกนั้นมีการเรียงโครงสร้างแบบสุ่ม (Random orientation) ส่งผลให้พีคของรูปแบบ XRD ที่ได้เกิดการซ้อนทับกัน (Overlap) ของข้อมูล ดังนั้นชุดข้อมูลดิบที่ได้จึงยากแก่การทำการวิเคราะห์ และอาจทำให้ไม่สามารถสรุปผลของโครงสร้างของผลึกได้อย่างถูกต้อง และแม่นยำเพื่อเป็นการยืนยันว่าสารที่ทำการสังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นแบบเรียมไททาเนตแบบคิวบิก หรือเตตระโกนอล ด้วยกระบวนการวิเคราะห์โครงสร้างรีตเวลดต์ โดยการใช้ซอฟต์แวร์ JANA 2006 (Rietveld Refinement Analysis by JANA 2006) แสดงดังรูปที่ 4.28 ซึ่งเป็นการวิเคราะห์โครงสร้างที่มีคุณภาพ และเป็นที่ยอมรับในกลุ่มงานวิจัยในปัจจุบัน โดยจำลองรูปแบบ XRD สำหรับโครงสร้างแบบต่าง ๆ เพื่อนำมาเทียบกับรูปแบบ XRD ของเส้นใยนาโน BT หลังเผา และอนุภาคนาโน BT เกรดการค้าที่ได้จากการตรวจวัดด้วยเครื่องมือให้ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนที่ใกล้เคียงกันมากที่สุดเพื่อยืนยันโครงสร้างที่แม่นยำ โดยในการจำลองรูปแบบการเลี้ยวเบนโครงสร้าง นั้นอาศัยหลักการประมาณค่าจากตัวแปรทางคณิตศาสตร์ด้วยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด แล้วนำตัวแปรทางคณิตศาสตร์เขียนออกมาในรูปแบบสมการเส้นโค้งก่อนนำมาเปรียบเทียบ หรือที่เรียกว่า ฟิต เข้ากับของมูลดิบที่ได้ ตัวอย่างของตัวแปรทางคณิตศาสตร์ที่ใช้คำนวณ ได้แก่ รูปร่างพีค ความกว้างพีค และการจัดเรียงของเซลล์หน่วย เป็นต้นจากนั้นนำแต่ละสมการทางคณิตศาสตร์ของแต่ละตัวแปรมาทำการฟิตเข้ากับข้อมูลดิบแล้วทำการเปรียบเทียบรูปแบบที่ได้จากการทดลองจริง กับรูปแบบที่ได้จากการจำลองโครงสร้างที่คำนวณได้ โดยอาศัยสมการทางคณิตศาสตร์เพื่อให้ได้ค่าที่น้อยที่สุด ในงานวิจัยนี้ทำการเทียบกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐานของโครงสร้างผลึก จากแหล่งข้อมูลคือ เว็บไซต์ Inorganic crystal database หมายเลข ICSD - 67520 แสดงดังรูปที่ 4.28 โดยเครื่องหมายบวกสีแดงในรูปแบบ XRD ที่ได้จาก

เครื่องมือ เส้นสีดำในรูปแสดงรูปแบบ XRD ที่ได้จากการคำนวณด้วยซอฟต์แวร์ เส้นแนวตั้งสีเขียวในรูปแสดงระนาบ h k l และเส้นสีน้ำเงินในรูป แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของรูปแบบ XRD ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ และจากการคำนวณด้วยซอฟต์แวร์ ผลที่ได้พบว่ารูปแบบ XRD ของเส้นใยนาโน BT หลังเผา และอนุภาคนาโน BT เกรดการค้า สอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของสารประกอบ BT โครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอลตรงกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐานของโครงสร้างผลึกหมายเลข ICSD - 67520 ดังกล่าว พบว่าอนุภาคนาโน BT เกรดการค้า และเส้นใยนาโน BT มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ($a=b \neq c$) ใกล้เคียงกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์จากข้อมูลมาตรฐาน ดังแสดงในตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.28 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์หลังผ่านการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีรีตเวลด์โดยการใช้ซอฟต์แวร์ JANA 2006 (ก) เส้นใยนาโน BT (ข) อนุภาคนาโน BT

โดยการยืนยันผลการวิเคราะห์ที่มีความน่าเชื่อถือที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกเชิงลึกด้วยวิธีรีตเวลด์โดยการใช้ซอฟต์แวร์ JANA 2006 นั้นจะขึ้นอยู่กับกลุ่มค่าวัดความถูกต้องที่เรียกว่า R-factors อันประกอบด้วย R_p (Profile R-factor) คือค่าที่น้อยที่สุดที่ได้จากสมการกำลังสองน้อยที่สุด R_{wp} (Weighted

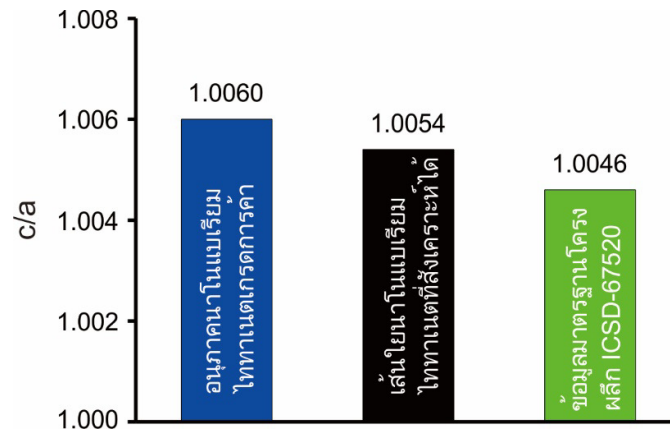
profile R-factor) คือค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักที่ได้จากความเข้มของพีค R_{exp} (Expected R-factor) คือค่าประมาณที่ดีที่สุดของค่า R_{wp} และ R_{obs} (Observed R-factor) คือค่า R ที่เป็นไปตามลักษณะเฉพาะของโครงสร้าง และวิภูภาคที่เป็นโดยค่า R เหล่านี้ควรจะมีค่าน้อยกว่า 10 จึงจะถือว่าผลของการวิเคราะห์โครงสร้างมีความน่าเชื่อถือ ซึ่งในงานวิจัยนี้พบว่าค่า R เหล่านี้มีค่าต่ำกว่า 10 ส่วนคุณภาพความละเอียดของการทำโดยเฉลี่ยจะบอกด้วยค่าความเข้ากันของการฟิต (Goodness-of-fit : GOF) ซึ่งควรมีค่าน้อยกว่า 1 จึงจะถือว่าผลการวิเคราะห์โครงสร้างมีความน่าเชื่อถือ ในงานวิจัยนี้มีค่า GOF อยู่ที่ 1.11 และ 1.50 ดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ตัวแปรที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีรีตเวลด์โดยการใช้ซอฟต์แวร์ JANA 2006

| | อนุภาคนาโน BT | เส้นใยนาโน BT | ข้อมูลมาตรฐานของ โครงผลึก ICSD - 67520 |
|------------------------------|-----------------|-----------------|--|
| โครงสร้างผลึก | เตตระโกนอล | เตตระโกนอล | เตตระโกนอล |
| กรุปปริภูมิ (space group) | P4mm | P4mm | P4mm |
| a (Å) | 4.0027 ± 0.0003 | 3.9997 ± 0.0002 | 3.9998 |
| c (Å) | 4.0269 ± 0.0005 | 4.0212 ± 0.0002 | 4.0180 |
| c/a | 1.0060 ± 0.0004 | 1.0054 ± 0.0002 | 1.0046 |
| R_p | 6.55 | 7.49 | |
| R_{wp} | 9.72 | 10.79 | |
| GOF | 1.11 | 1.5 | |

อัตราส่วนระหว่างค่าความเป็นเตตระโกนอล (c/a) ของวิภูภาคกระจายตัวของอนุภาคนาโน BT เกรดการค้า และเส้นใยนาโน BT ซึ่งมีค่ามากกว่าของข้อมูลมาตรฐานโครงผลึก ICSD - 67520

โดยที่อนุภาคนาโน BT เกรดการค้า มีค่าความเป็นเตตระโกนอลมากกว่าเส้นใยนาโน BT ที่สังเคราะห์ขึ้นเล็กน้อยดังรูปที่ 4.29



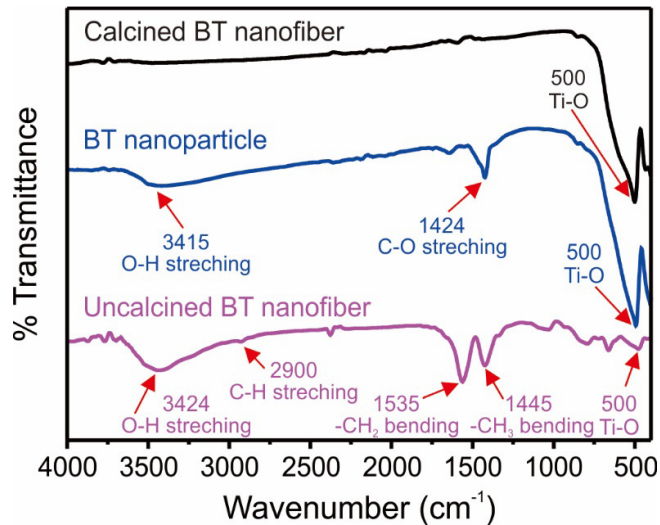
รูปที่ 4.29 อัตราส่วนระหว่างค่าความเป็นเตตระโกนอลของวัฏภาคกระจายตัวของอนุภาคนาโน BT และเส้นใยนาโน BT

ค่าความเป็นเตตระโกนอลของ BT จากไฟล์ข้อมูลมาตรฐานของโครงผลึก ICSD - 67520 เท่ากับ 1.0046 เส้นใยนาโน BT เท่ากับ 1.0054 ± 0.0002 และอนุภาคนาโน BT เท่ากับ 1.0060 ± 0.0004 จากรูปที่ 4.29 จะเห็นว่าเส้นใยนาโน BT ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีค่าความเป็นเตตระโกนอลมากกว่าไฟล์ข้อมูลมาตรฐานที่เป็น BT โครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบเตตระโกนอล ซึ่งโครงสร้างแบบเตตระโกนอลจะมีแกน $a = b \neq c$ แกน c จะยืดยาวกว่า และ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ค่าความเป็นเตตระโกนอลขึ้นอยู่กับ ค่า c/a ยิ่งมีค่ามากจะทำให้มีค่าความเป็นเตตระโกนอลมาก ซึ่งส่งผลกับสมบัติเพียโซอิเล็กทริกทำให้มีสมบัติสูงขึ้นเนื่องจากเกิดความไม่สมมาตรขึ้นในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เป็นผลมาจากแกน c ที่ยืดยาวขึ้น เมื่อโครงสร้างเตตระโกนอลใดมีแกน c ยาวกว่าจะมีความเป็นเพียโซอิเล็กทริกมากกว่า ดังนั้นเส้นใยนาโน BT ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีค่าความเป็นเตตระโกนอลแต่น้อยกว่าอนุภาคนาโน BT ต่ เนื่องจากปัจจัยต่าง ๆ ในการสังเคราะห์รวมถึงขนาดของอนุภาค และเส้นใยซึ่งความเป็นเส้นใย BT จะช่วยเพิ่มความเชื่อมโยงให้สารเพียโซอิเล็กทริกแบบอนุภาคนาโน BT ซึ่งมีความเป็นเตตระโกนอลที่มากกว่า และเส้นใยนาโน BT ที่มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกอยู่ด้วยจะช่วยทั้งในเรื่องการกระจายตัวของเฟสกระจาย และมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกด้วยจากโครงสร้างที่ไม่สมมาตรของเพอโรฟสไกต์แบบเตตระโกนอล อัตราส่วนที่เหมาะสมของเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT ที่จะทำให้เกิดการเชื่อมต่อกันของสารเพียโซอิเล็กทริก และเพิ่มการกระจายตัวของสารเพียโซอิเล็กทริกซึ่งเป็นเฟสกระจายที่อยู่บนขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดิคิตที่อยู่ในวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ จะส่งผลให้วัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีประสิทธิภาพในการผลิตแรงดันไฟฟ้าส่งออกมากขึ้น ทั้งนี้จะรวมถึงองค์ประกอบหลาย ๆ อย่างที่นอกเหนือจากองค์ประกอบหลักอย่างอิทธิพลของเฟสกระจายแล้ว ที่จะเป็นปัจจัยในการที่จะทำให้แรงดันไฟฟ้าส่งออกสูงของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้สูงขึ้น อย่างเช่นขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการวัดสมบัติของวัสดุประกอบ

วัสดุพอลิเมอร์ที่ช่วยในเรื่องความยืดหยุ่นและการรับแรงกระแทก การเตรียมชั้นของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ และรวมถึงการควบคุมอัตราส่วนขณะซึ่งดวง และหยดลงบนขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดิิจิทำให้มีความแม่นยำ ซึ่งจะมีโอกาสเกิดความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้นได้สูง ทั้งหมดนี้จะส่งผลต่อแรงดันไฟฟ้าส่งออกของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้

4.3.3 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเส้นใยนาโน BT ก่อนเผา หลังเผา และอนุภาคนาโน BT ด้วยเครื่อง FT-IR

จากการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีในช่วงความยาวคลื่น $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ เพื่อวิเคราะห์เอกลักษณ์ หมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ของอนุภาคนาโน BT เส้นใยนาโน BT ก่อนเผา และหลังเผา โดยการสังเคราะห์เส้นใยนาโน BT จะใช้เทคนิคการผลิตเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต ซึ่งใช้กระบวนการโซลเจลในการสังเคราะห์สารตั้งต้นที่ใช้ในการฉีดยาเส้นใยนาโน BT โดยเส้นใยนาโน BT ก่อนเผ่าจะพบการดูดกลืนความยาวคลื่นที่หลากหลายเนื่องจากการสั่นแบบยืดหดของพันธะ และการสั่นแบบงอของพันธะ โดยการดูดกลืนในช่วงความยาวคลื่นที่ $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ ของเส้นใยนาโน BT ก่อนเผา สอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H ซึ่งมาจากเอทานอลที่ใช้ในการสังเคราะห์เส้นใยและความชื้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าภายในเส้นใย BT ยังคงมีเอทานอล และความชื้น พีคการดูดกลืนที่ 2900 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-H ของพอลิเอทิลีนออกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์เส้นใย BT พีคการดูดกลืนที่ 1535 cm^{-1} และ 1455 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบงอของพันธะ $-\text{CH}_2$ และ $-\text{CH}_3$ ตามลำดับซึ่งเกิดจากสายโซ่ของพอลิเอทิลีนออกไซด์ที่ใช้ พีคการดูดกลืนที่ 1030 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของ C-O จากพอลิเอทิลีนออกไซด์ ความชื้น และการสั่นแบบโยกของพันธะ CH_3 และพีคการดูดกลืนที่ $450 - 800 \text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ Ti-O หลังจากทำการเผาเส้นใยนาโน BT ที่ $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ จะพบว่าพีคการดูดกลืนส่วนมากหายไป เนื่องจากสารอินทรีย์ และความชื้นที่อยู่ภายในเส้นใยสลายไปที่อุณหภูมิในการเผา และจะปรากฏพีคการดูดกลืนที่ 500 cm^{-1} ที่ชัดเจนมากขึ้นซึ่งสอดคล้องกับการสั่นของพันธะ M-O ของอนุภาคนาโน BT และเส้นใยนาโน BT โดยการสั่นของพันธะ Ba-O จะอยู่ต่ำกว่า 400 cm^{-1} จึงไม่สามารถเห็นการสั่นของพันธะนี้ได้ อนุภาคนาโน BT เกรดการค้าที่ใช้จะพบการดูดกลืนในช่วง 3415 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H และการดูดกลืนช่วง 1424 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-O ซึ่งเกิดจากความชื้น ดังรูปที่ 4.30 โดยเส้นสีชมพูแสดงถึงเส้นใยนาโน BT ก่อนเผา เส้นสีน้ำเงินแสดงถึงอนุภาคนาโน BT เกรดการค้า และเส้นสีดำคือเส้นใยนาโน BT หลังเผา



รูปที่ 4.30 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของเส้นใยนาโน BT อนุภาคนาโน BT เกรดการค้า และเส้นใยนาโน BT หลังเผา ด้วยเทคนิค FT-IR

โดยงานวิจัยของ Chanisa Nawani และคณะ [43] ได้ศึกษาการเตรียมเส้นใยนาโนเลดเซอร์โคเนตโดยกระบวนการผลิตเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต และใช้กระบวนการโซลเจลในการสังเคราะห์สารตั้งต้น จากนั้นนำเส้นใยที่สังเคราะห์นำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR โดยเส้นใยที่ฉีดออกมาเพื่อนำไปเผาจะพบการดูดกลืนในช่วง 3400 cm^{-1} ถึง 1600 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหด และการสั่นแบบงอของพันธะ O-H ตามลำดับ การดูดกลืนในช่วง 2900 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-H การดูดกลืนในช่วง 1450 cm^{-1} ถึง 1337 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบงอของพันธะ -CH_2 และ -CH_3 ตามลำดับ ซึ่งมาจากพอลิเมอร์ที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์สารตั้งต้นในการฉีดเส้นใยนาโนเลดเซอร์โคเนต การดูดกลืนในช่วง 1020 cm^{-1} และ 1048 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของ C-O และการสั่นแบบโยกของ -CH_3 ตามลำดับ หลังจากนำเส้นใยที่ได้ออกมาไปเผาแล้วจะพบการดูดกลืนในช่วง 548 cm^{-1} สอดคล้องกับการดูดกลืนของพันธะ M-O

4.4 การศึกษาการเตรียมวัสดุประกอบของเส้นใยนาโน BT อนุภาคนาโน BT และ PDMS เพื่อสร้างอุปกรณ์ FPEH

4.4.1 ผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกมีวัฏภาคกระจายคือเส้นใยนาโน BT อนุภาคนาโน BT และวัฏภาคหลักคือ PDMS

จากการเตรียมวัสดุประกอบเส้นใยนาโน BT อนุภาคนาโน BT กับ PDMS โดยมีแบบจำลอง ดังรูปที่ 4.31(ก) โดยมีวัฏภาคกระจายตัว ได้แก่ เส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT ในอัตราส่วน 100%:0% 90%:10% 70%:30% 50%:50% 30%:70% 10%:90% และ 0%:100% ตามลำดับ กระจายตัวอยู่บนขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดิจิท แล้วคลุมด้วย PDMS โดยลักษณะของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ที่

สังเคราะห์ขึ้นมาแสดงดังรูปที่ 4.31(ข) โดยมีเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT กระจายตัวอยู่บน ขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดีจิท แล้วถูกคลุมทั้งชิ้นงานด้วย PDMS ตามแบบจำลอง วัสดุเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ที่ เตรียมขึ้นมาจะมีเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT กระจายตัวอยู่บนขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดีจิทที่ทำการต่อ ขั้วด้วยลวดทองแดง ที่ต่อจากขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดีจิทกับลวดทองแดงเพื่อที่จะให้ลวดทองแดงเป็นตัวช่วยใน การวัสดุผสม BT ส่งผ่านแรงดันไฟฟ้าส่งออกได้ ซึ่งชิ้นงานจะถูกคลุมด้วย PDMS โดยขนาด ความยาว x ความกว้าง ของวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่นเท่ากับ $3.3 \times 2.1 \text{ cm}^2$ ดังรูปที่ 4.31(ค) และ (ง) เมื่อ ทดลองให้แรงเชิงกล เช่น แรงบิด การโค้งงอ การตัด แก้ววัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่นได้พบว่า วัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ที่เตรียมได้นั้นมีความยืดหยุ่นบางส่วน ดังรูปที่ 4.31(จ) และ (ฉ) เนื่องจากขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดีจิทที่ใช้มีความแข็งบิดตัวหรือโค้งงอได้ยาก ทำให้มีความยืดหยุ่นตัวต่ำ แต่ PDMS ที่ถูกใช้ในการคลุมขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดีจิทมีความยืดหยุ่นตัวสูง จึงเป็นตัวช่วยให้วัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่นได้สามารถรับแรงเชิงกลได้เพิ่มขึ้น เช่น การยืดหยุ่นตัว บิดงอ โค้งงอ หรือการตัด วัสดุ ประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ที่เตรียมได้จึงมีความยืดหยุ่นตัว บิดตัว หรือโค้งงอได้บางส่วน แต่เมื่อ วัสดุประกอบ BT ถูกใช้งานอย่างต่อเนื่องหรือเป็นเวลานาน PDMS ที่คลุมบนขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดีจิทอาจเกิด ความเสียหายหรือเสื่อมสภาพ เนื้อของ PDMS ภายในชิ้นงานฉีกขาดหรือแตกออก ทำให้ประสิทธิภาพของ วัสดุประกอบ BT ในการส่งออกแรงดันไฟฟ้าต่ำลง และมีขีดจำกัดในการใช้งาน

4.4.2 ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ ที่มีวัฏภาคกระจายคือ เส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT ด้วย SEM

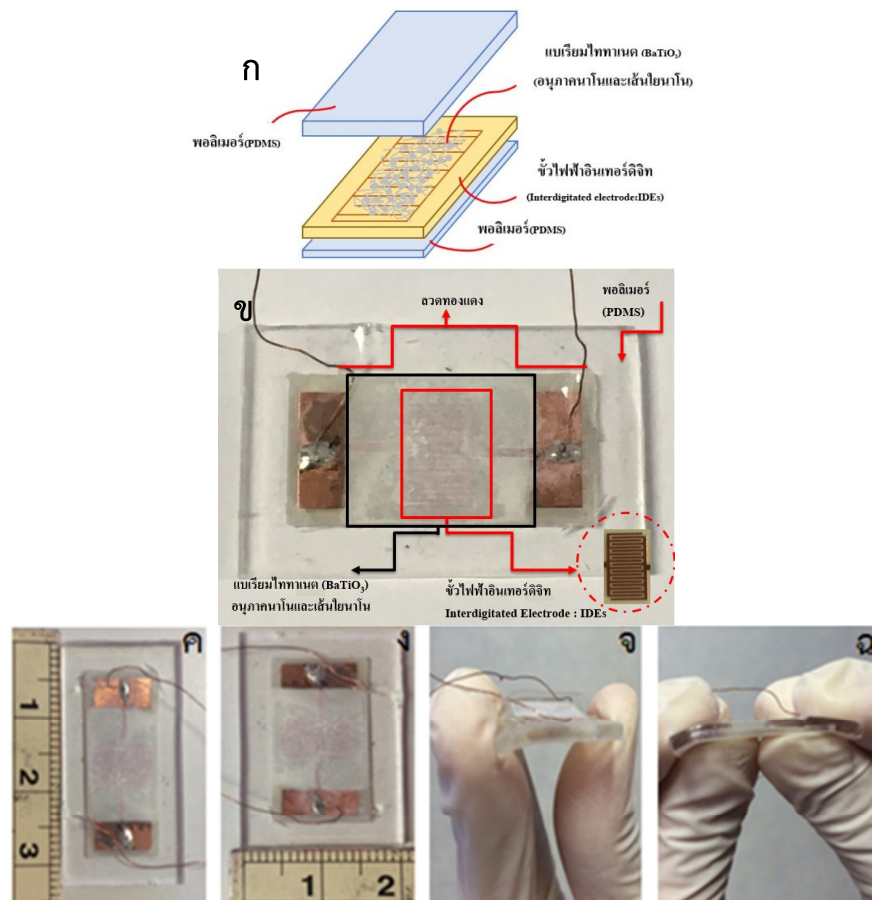
หลังจากการเตรียมวัสดุประกอบระหว่างเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT กับ PDMS จากนั้น นำวัสดุที่เตรียมได้ ได้แก่ วัสดุประกอบระหว่างเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT กับ PDMS ใน อัตราส่วนดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 อัตราส่วนระหว่างเส้นใยนาโนแบเรียมไททาเนต และอนุภาคนาโนแบเรียมไททาเนต

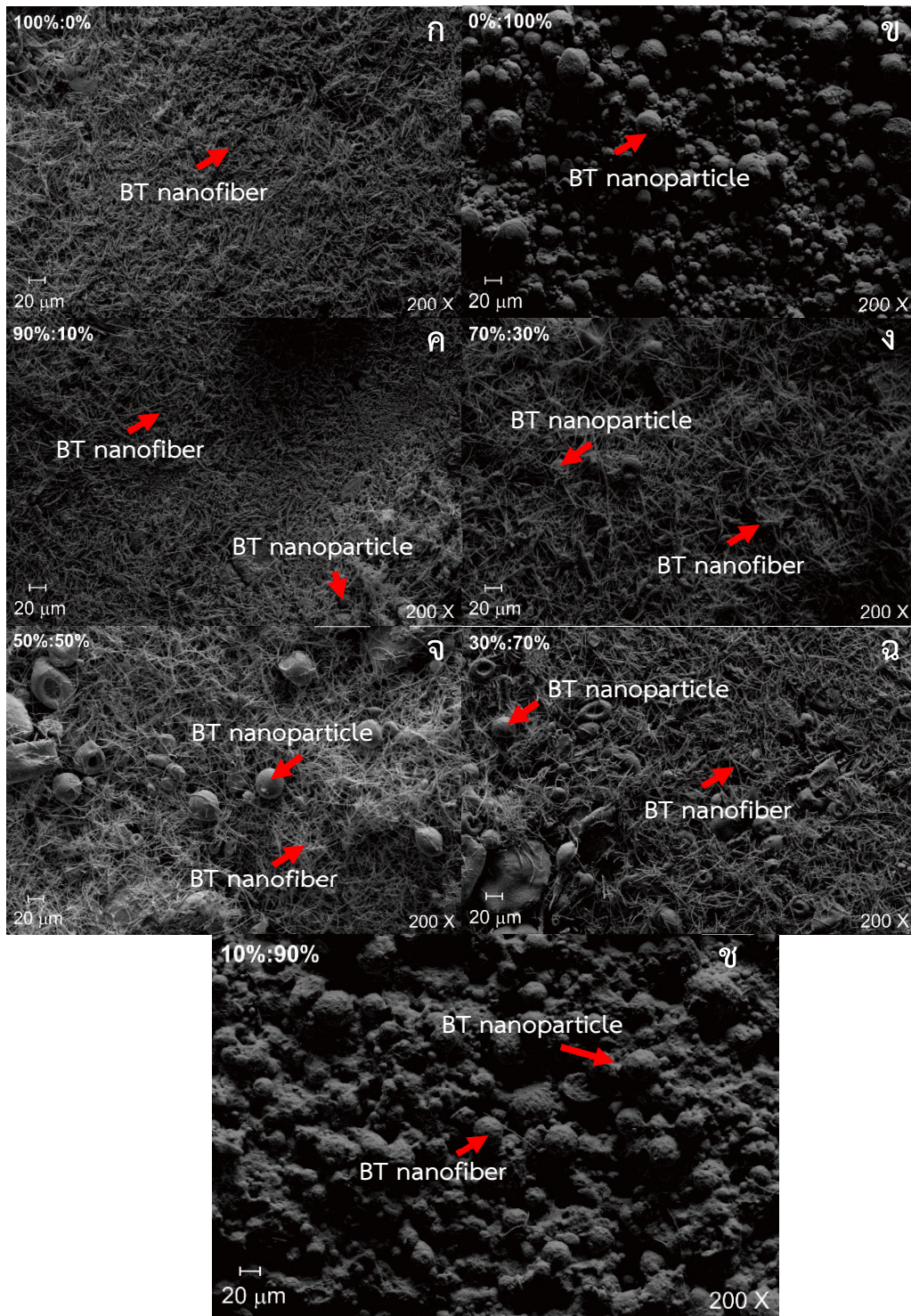
| | | | | | | | |
|------------------------------|-----|----|----|----|----|----|-----|
| เส้นใยนาโนแบเรียมไททาเนต (%) | 100 | 90 | 70 | 50 | 30 | 10 | 0 |
| อนุภาคนาโนแบเรียมไททาเนต (%) | 0 | 10 | 30 | 50 | 70 | 90 | 100 |

จากนั้นนำวัสดุผสมทั้งหมดที่ได้ไปทำการตรวจวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาด้วย SEM โดยเมื่อ เปรียบเทียบระหว่างรูป 4.32(ก) แสดงการกระจายตัวของวัสดุประกอบที่มีแต่เส้นใยนาโน BT เพียงชนิด เดียว จะพบว่ามี การกระจายตัวของเส้นใยนาโน BT อย่างสม่ำเสมอ ในขณะที่รูป 4.32(ข) แสดงการ กระจายตัวของวัสดุประกอบที่มีแต่อนุภาคนาโน BT เพียงชนิดเดียวมีการกระจายตัวของอนุภาคนาโน BT

ต่ำ เนื่องจากเกิดการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคนาโน BT และรูปที่ 4.32(ค) - (ข) แสดงการกระจายตัวของวัสดุประกอบระหว่างเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT ในอัตราส่วน 90%:10% 70%:30% 50%:50% 30%:70% และ 10%:90% ตามลำดับ พบว่าในรูปที่ 4.32 (ค) การกระจายตัวของอนุภาคนาโน BT บางส่วนจนแทบไม่เห็นในขณะที่เส้นใยนาโน BT บางส่วนเกิดการแตกหักและมีการทับถมกัน เนื่องจากมีปริมาณของเส้นใยมากกว่า ในรูปที่ 4.32(ง) มีการกระจายตัวของอนุภาคนาโน BT เพิ่มขึ้นบางส่วนในขณะที่เส้นใยนาโน BT บางส่วนเกิดการแตกหัก และมีการทับถมกัน เนื่องจากมีปริมาณของเส้นใยมากกว่า ในรูปที่ 4.32(จ) มีการกระจายตัวของอนุภาคนาโน BT ใกล้เคียงกับการกระจายตัวของเส้นใยนาโน BT บางส่วนเกิดการแตกหักแต่อนุภาคนาโน BT บางส่วนเริ่มเกิดการเกาะกลุ่มกัน ในรูปที่ 4.32(ฉ) มีการกระจายตัวของเส้นใยนาโน BT ที่เกิดการแตกหักบางส่วนในอนุภาคนาโน BT บางส่วนที่เกิดการเกาะกลุ่มกันและเส้นใยนาโน BT จะเป็นตัวช่วยให้อนุภาคนาโน BT กระจายตัวได้ดีขึ้น ในรูปที่ 4.32(ช) มีการกระจายตัวของเส้นใยนาโน BT ที่เกิดการแตกหักส่วนน้อยจนแทบมองไม่เห็นในอนุภาคนาโน BT บางส่วนที่เกิดการเกาะกลุ่มกัน



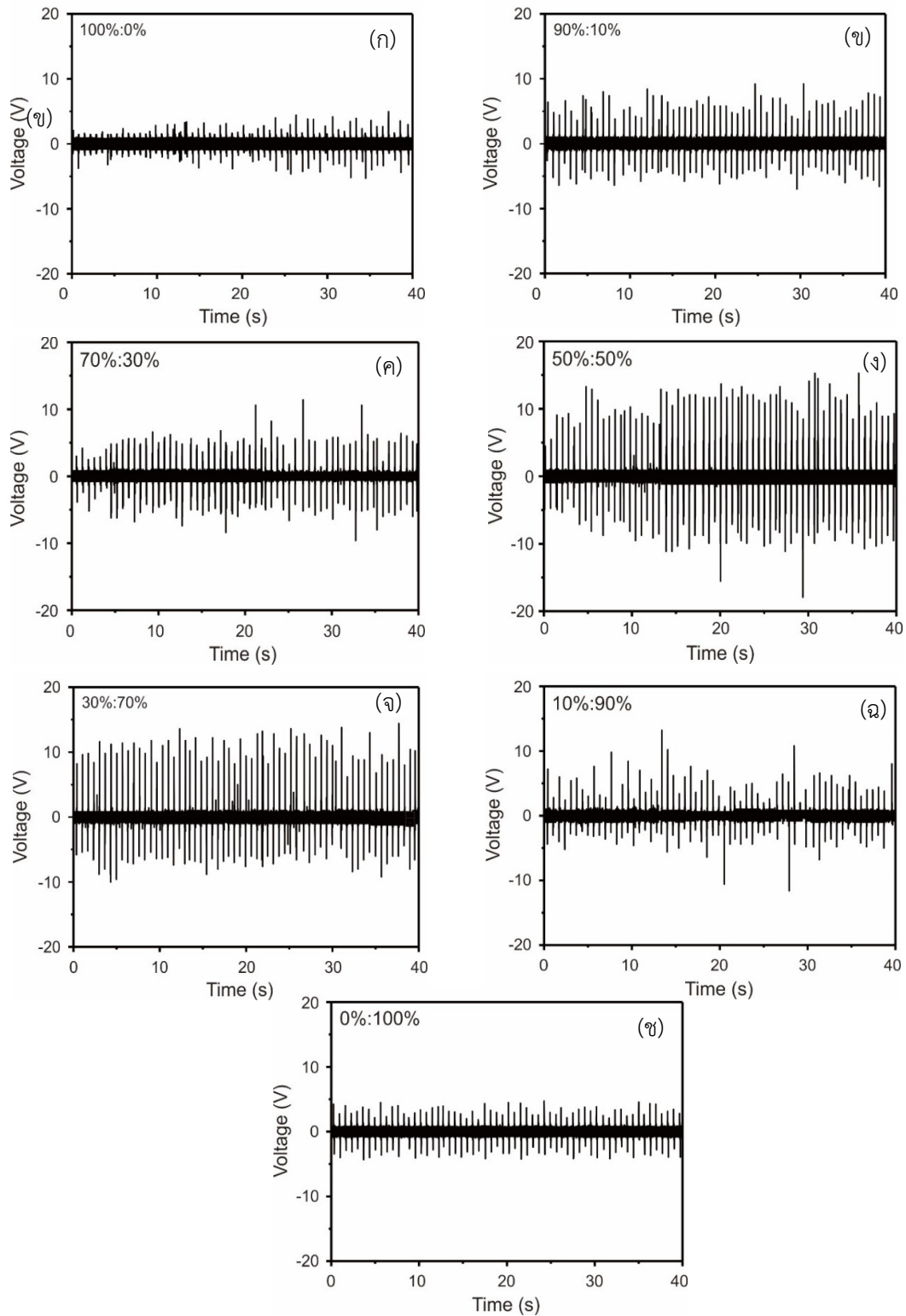
รูปที่ 4.31 (ก) แบบจำลองภายในของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ (ข) ลักษณะทางกายภาพของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ (ค) และ (ง) ขนาดความยาว และความกว้างของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ (จ) และ (ฉ) การโค้งงอของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้



รูปที่ 4.32 ภาพ SEM ของ (ก) การกระจายตัวของวัสดุประกอบที่มีเพียงเส้นใยนาโน BT ชนิดเดี่ยว (ข) การกระจายตัวของวัสดุประกอบที่มีเพียงอนุภาคนาโน BT ชนิดเดี่ยว (ค) - (ช) การกระจายตัวของวัสดุประกอบระหว่างเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT ในอัตราส่วน 90%:10% 70%:30% 50%:50% 30%:70% และ 10%:90% ตามลำดับ

4.4.3 ผลการตรวจสอบแรงดันไฟฟ้าส่งออกของ FPEH ที่มีอัตราส่วนเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT แตกต่างกัน

จากการนำวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ ที่มีอัตราส่วนของวัฏภาคกระจายแตกต่างกัน คือ อัตราส่วนเส้นใยนาโน BT ต่ออนุภาคนาโน BT เท่ากับ 100%:0% 90%:10% 70%:30% 50%:50% 30%:70% 10%:90% และ 0%:100% โดยนำไปทำการตรวจวัดค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกของวัสดุภายใต้การให้แรงเชิงกล โดยใช้ชุดการทดสอบแรงดันไฟฟ้าจากแรงกด แสดงผลดังรูปที่ 4.33 จากตรวจสอบพบว่าวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ที่มีการผสมวัฏภาคกระจายตัวระหว่างเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT จะมีค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกที่เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของอนุภาคนาโน BT เนื่องจากอนุภาคนาโน BT ที่ใช้มีความเป็นเตตระโกนอลที่มากกว่า แต่เมื่อมีปริมาณของวัฏภาคกระจายตัวที่เป็นอนุภาคนาโน BT เพียงชนิดเดียวจะส่งผลให้แรงดันไฟฟ้าส่งออกที่วัดได้มีค่าลดลงเป็นอย่างมากเนื่องจากอนุภาคนาโน BT รวมตัวและเกาะกลุ่มกัน แต่เมื่อทำการเพิ่มปริมาณของอนุภาคนาโน BT และเส้นใยนาโน BT ไปจนถึงที่อัตราส่วน 50%:50% เส้นใยนาโน BT จะทำให้มีความเชื่อมโยงกันของสารเพียโซอิเล็กทริก และเพิ่มการกระจายตัวของสารเพียโซอิเล็กทริกในเฟสกระจายของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ ซึ่งจะให้ค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกสูงที่สุด เนื่องจากผลจากการวิเคราะห์ XRD พบว่าอนุภาคนาโน BT และเส้นใยนาโน BT มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์แบบเตตระโกนอล ซึ่งมีค่าความเป็นเตตระโกนอลใกล้เคียงกัน คือ 1.0060 และ 1.0054 ตามลำดับ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของอนุภาคนาโน BT ให้มากกว่า 50% จะส่งผลให้ปริมาณของเส้นใยนาโน BT ลดลง ทำให้วัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ให้ค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกที่ลดลง เนื่องจากอนุภาคนาโน BT มีการเกาะกลุ่มกันมากขึ้น การเชื่อมโยงกันของสารเพียโซอิเล็กทริกบนขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดิจิทน้อยลง และจากผลของภาพถ่ายจาก SEM แสดงการกระจายตัวของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ที่มีวัฏภาคกระจาย คือ อนุภาคนาโน BT และเส้นใยนาโน BT พบว่าอนุภาคนาโน BT มีการเกาะกลุ่มกัน และเส้นใยนาโน BT มีการกระจายตัวที่ดี ซึ่งในแต่ละอัตราส่วนที่มีปริมาณอนุภาคนาโน BT และเส้นใยนาโน BT ต่างกันจะเห็นจากภาพถ่าย SEM ว่ามีการกระจายของอนุภาค BT น้อยมากจนบางภาพแทบมองไม่เห็นการกระจายตัวของเฟสกระจายที่เป็นอนุภาคนาโน BT ซึ่งส่วนมากจะพบวัฏภาคกระจายตัวเป็นเพียงการกระจายตัวของเส้นใยนาโน BT บนขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดิจิท เมื่อให้แรงเชิงกลโดยการกดลงบนวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ที่มีวัฏภาคกระจายตัวคือเส้นใยและอนุภาคนาโน BT ที่มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์แบบเตตระโกนอล โดยมีความไม่สมมาตรเกิดขึ้นในโครงสร้างเมื่อให้แรงกดลงไปจะส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ของอะตอมของไททานเนียม และเกิดแรงดันไฟฟ้าส่งออกขึ้น ซึ่งนั่นคือสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของวัสดุ



รูปที่ 4.33 แรงดันไฟฟ้าส่งออกของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ โดยมีอัตราส่วนของเส้นใยนาโน BT ต่ออนุภาคนาโน BT คือ (ก) 100%:0% (ข) 90%:10% (ค) 70%:30% (ง) 50%:50% (จ) 30%:70% (ฉ) 10%:90% และ (ช) 0%:100%

จากการตรวจสอบแรงดันไฟฟ้าส่งออกของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ตั้งอัตราส่วนข้างต้นแสดงผลของค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกเฉลี่ย และแรงดันไฟฟ้าส่งออกสูงสุด ดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงผลค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ ซึ่งมีอัตราส่วนเส้นใยนาโน BT ต่ออนุภาคนาโน BT เท่ากับ 100%:0% 90%:10% 70%:30% 50%:50% 30%:70% 10%:90% และ 0%:100%

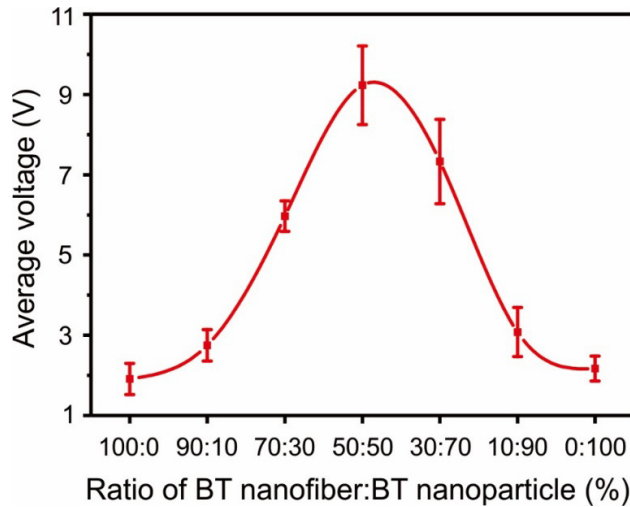
| อัตราส่วนระหว่างเส้นใยนาโน BT และอนุภาค BT ในวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ | ค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกเฉลี่ย (V) | ค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกสูงสุด (V) |
|---|--------------------------------|--------------------------------|
| 100%:0% | 1.91 ± 0.39 | 4.72 |
| 90%:10% | 2.75 ± 0.39 | 9.20 |
| 70%:30% | 5.97 ± 0.38 | 11.40 |
| 50%:50% | 9.23 ± 0.98 | 19.20 |
| 30%:70% | 7.33 ± 1.05 | 14.10 |
| 10%:90% | 3.08 ± 0.61 | 13.20 |
| 0%:100% | 2.17 ± 0.31 | 5.04 |

เมื่อเปรียบเทียบกับค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกของงานวิจัยก่อนหน้า ดังตารางที่ 4.6 พบว่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกเฉลี่ยจากงานวิจัยนี้มีค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกที่มากกว่า

ตารางที่ 4.6 ค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกชนิดอื่น

| วัสดุเพียโซอิเล็กทริก | แรงดันไฟฟ้าส่งออก (V) | อ้างอิง |
|--|-----------------------|---------|
| PDMS/BaTiO ₃ (10)/MWCNT(2.0) | 0.69 | [44] |
| PDMS/BaTiO ₃ (20)/MWCNT(2.0) | 2.04 | [44] |
| PDMS/BaTiO ₃ (30)/MWCNT(2.0) | 3.00 | [44] |
| PDMS/BaTiO ₃ (40)/MWCNT(2.0) | 3.73 | [44] |
| PDMS/BaTiO ₃ (50)/MWCNT(2.0) | 0.91 | [44] |
| เพียโซอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่นเส้นใยนาโน BT | 0.45 | [45] |

จากนั้นจึงนำค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกที่ได้มาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการให้แรงกับแรงดันไฟฟ้าส่งออกดังรูปที่ 4.34 จากกราฟจะเห็นว่าค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกเฉลี่ยที่สูงที่สุดอยู่ที่อัตราส่วนของเส้นใยนาโน BT ต่อนอนุภาคนาโน BT เท่ากับ 50%:50% ซึ่งมีค่าเท่ากับ 9.23 ± 0.98 V



รูปที่ 4.34 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT (%) กับค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกเฉลี่ย (Average voltage) (V)

วัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ที่มีอัตราส่วนระหว่างเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT พบว่าค่าความเป็นเตตระโกนอลมีค่าใกล้เคียงกันทำให้ทั้งเส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT แสดงสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติไพลาโรเซชันแบบเกิดขึ้นเองได้ซึ่งสมบัติเหล่านี้สัมพันธ์กับสมบัติทางไฟฟ้า การเตรียมเส้นใยนาโน BT เป็นสายยาวทำให้เกิดการเกี่ยวพันกับอนุภาคนาโน BT ที่ทำหน้าที่เป็นเส้นทางเหนี่ยวนำทางไฟฟ้า ส่งผลให้เกิดการกระจายตัวได้ดี ลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโน BT วัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นจึงมีประสิทธิภาพของแรงดันไฟฟ้าส่งออกมากขึ้น วัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกที่มีเส้นใยนาโน BT เพียงชนิดเดียวจะให้ค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกที่ต่ำ วัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกที่มีอนุภาคนาโน BT เพียงชนิดเดียวจะให้ค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกที่สูงแต่จะเกิดการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคทำให้แรงดันไฟฟ้าส่งออกมีค่าลดลง ทั้งนี้วิฤภาคกระจายถูกกระจายตัวบนอินเทอร์ดิฟิที่มีความแข็ง และยืดหยุ่นตัวได้เพียงเล็กน้อยอาจทำให้ค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกที่ได้ลดลง จึงสรุปได้ว่าวิฤภาคกระจายตัว โครงสร้าง และรูปร่างของ BT ที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกแบบยืดหยุ่น และอุปกรณ์ FPEH

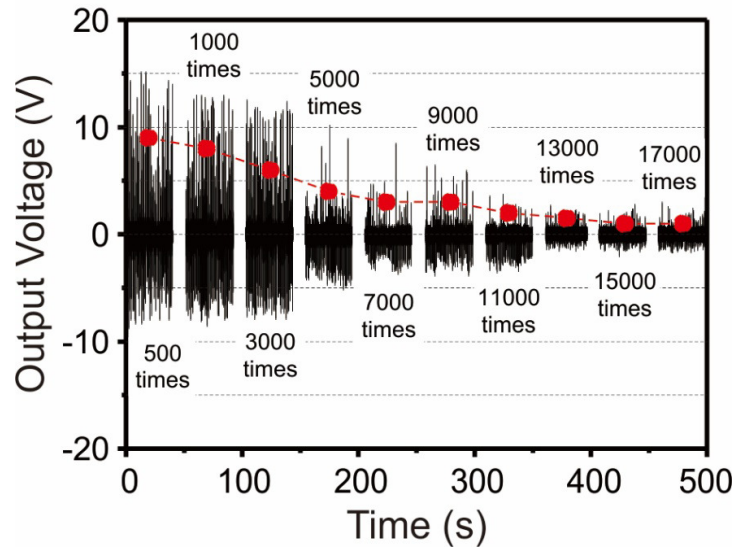
4.4.4 อิทธิพลของความถี่ที่ส่งผลต่อแรงดันไฟฟ้าส่งออกของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ที่อัตราส่วนเส้นใยนาโน BT ต่ออนุภาคนาโน BT ที่ให้แรงดันไฟฟ้าส่งออกสูงที่สุด

จากผลการตรวจสอบแรงดันไฟฟ้าส่งออกของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ของเส้นใยนาโน BT อนุภาคนาโน BT และ PDMS ที่มีอัตราส่วนเส้นใยนาโน BT ต่ออนุภาคนาโน BT เท่ากับ 100%:0% 90%:10% 70%:30% 50%:50% 30%:70% 10%:90% และ 0%:100% จากการทดลองพบว่าอัตราส่วนที่ให้แรงดันไฟฟ้าส่งออกที่สูงที่สุดคือ 50%:50% ให้แรงดันไฟฟ้าส่งออกเฉลี่ยเท่ากับ 9.23 ± 0.98 V จากนั้นได้ศึกษาอิทธิพลของความถี่ที่ส่งผลต่อแรงดันไฟฟ้าส่งออกของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ที่มีวัฏภาคกระจายตัว คือ เส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT ที่อัตราส่วนที่ให้แรงดันไฟฟ้าส่งออกสูงที่สุด คือ 50%:50% โดยการทดสอบโดยการเริ่มให้แรงเชิงกลโดยการกระแทกแทนกดลงบนตัวอย่าง FPEH จากนั้นจะได้แรงดันทางไฟฟ้า โดยค่าแรงดันทางไฟฟ้าที่ได้จะแสดงที่เครื่องออสซิลโลสโคป โดยทำการให้แรงเชิงกลอย่างต่อเนื่องทั้งหมด 10 รอบ และทำการบันทึกข้อมูลแรงดันไฟฟ้าส่งออกของทุกรอบ แสดงดังรูปที่ 4.35 รอบแรกทำการกด 500 ครั้ง รอบที่ 2 ทำการกดอีก 500 ครั้ง รวมเป็น 1000 ครั้ง จากนั้นทำการกดต่อโดยทำการกดรอบละ 2000 ครั้ง เมื่อครบ 10 รอบ ตัวอย่างเพียโซอิเล็กทริกแบบยึดหยุ่นที่มีอัตราส่วนของเฟสกระจาย คือ เส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT อัตราส่วน 50%:50% จะได้รับแรงเชิงกลทั้งหมด 17000 ครั้ง ดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกเฉลี่ยของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ที่มีวัฏภาคกระจายตัวคือ เส้นใยนาโน BT และอนุภาคนาโน BT ที่อัตราส่วนที่ให้แรงดันไฟฟ้าส่งออกสูงที่สุดคือ 50%:50% โดยให้แรงเชิงกลอย่างต่อเนื่องทั้งหมด 10 รอบ 17000 ครั้ง

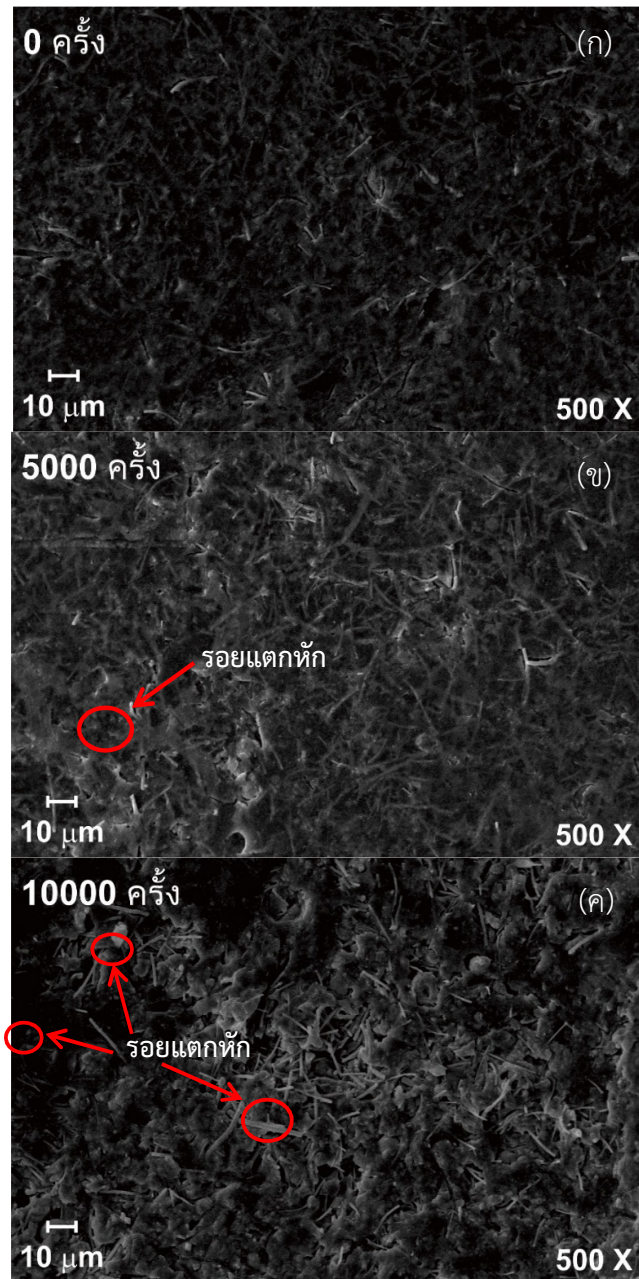
| รอบของการให้แรงเชิงกล | จำนวนครั้งของการกด (ครั้ง) | ค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออก (V) |
|-----------------------|----------------------------|--------------------------|
| 1 | 500 | 9.23 |
| 2 | 1000 | 7.05 |
| 3 | 3000 | 6.10 |
| 4 | 5000 | 4.05 |
| 5 | 7000 | 2.95 |
| 6 | 9000 | 2.95 |
| 7 | 11000 | 1.95 |
| 8 | 13000 | 1.50 |
| 9 | 15000 | 1.00 |
| 10 | 17000 | 1.00 |

จะเห็นได้ว่ามีแนวโน้มของแรงดันไฟฟ้าส่งออกเฉลี่ยลดลง จนมีค่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกคงที่ประมาณ 1.00 V คาดว่าเป็นผลมาจาก การล้าของเฟสกระจายเนื่องจากแรงกระทบ (Impact fatigue) เกิดขึ้นเมื่อวัสดุเพียโซอิเล็กทริกอยู่ภายใต้การรับแรงกระทบแบบซ้ำ ๆ เฉพาะที่ (Localized impact) ซึ่งทำให้เกิดการแตกหักของเส้นใยนาโน BT ที่เป็นสายยาวทำให้เกิดการเกี่ยวพันกับอนุภาคโดยเส้นใยทำหน้าที่เป็นเส้นทางเหนี่ยวนำทางไฟฟ้าส่งผลให้อนุภาค BT เกิดการกระจายตัวได้ดี ลดการเกาะกลุ่มกัน



รูปที่ 4.35 แรงดันไฟฟ้าส่งออกของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ที่มีวัฏภาคกระจายตัว คือ อนุภาคนาโน BT และเส้นใยนาโน BT ที่อัตราส่วนที่ให้แรงดันไฟฟ้าส่งออกสูงที่สุดคือ 50%:50% โดยให้แรงเชิงกลอย่างต่อเนื่องทั้งหมด 10 รอบ 17000 ครั้ง

ที่แนวโน้มของแรงดันไฟฟ้าส่งออกเฉลี่ยลดลงเป็นผลมาจากการถูกแรงเชิงกลลดลงซ้ำ ๆ จากรูปที่ 4.36(ก) เป็นรูปที่ยังไม่ได้รับการกดจะเห็นว่าเส้นใยนาโน BT ยังคงมีเส้นยาวอยู่ เมื่อเริ่มทำการกดผ่านไปที 5000 ครั้งพบว่าเส้นใยนาโน BT เริ่มมีการแตกหัก แสดงดังรูปที่ 4.36(ข) เป็นผลให้แรงดันไฟฟ้าลดลง และเมื่อทำการกดต่อไปจนถึง 10000 ครั้ง จะพบว่าเส้นใยนาโน BT มีการแตกหักเพิ่มมากขึ้นจนเป็นเพียงแค่เส้นใยสั้น ๆ ที่กระจายตัวอยู่แสดงดังรูปที่ 4.36(ค)



รูปที่ 4.36 ภาพ SEM แสดงเฟสกระจายที่ติดอยู่บน PDMS หลังจากผ่านการให้แรงเชิงกลโดยการกระทบ (ก) ผ่านการให้แรง 0 ครั้ง (ข) ผ่านการให้แรง 5000 ครั้ง (ค) ผ่านการให้แรง 10000 ครั้ง

4.5 สมรรถนะทางไฟฟ้าของอุปกรณ์ FTEH

4.5.1 ผลการผลิตไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างจากวัสดุขั้วตูด (T) แคปตอน และอะลูมิเนียม

ในงานวิจัยนี้ โครงสร้างแรกของอุปกรณ์เก็บเกี่ยวพลังงาน ดังรูปที่ 4.37(ก) จะเป็นโครงสร้างที่เกิดการขัดถูระหว่าง (T) แคปตอน และแผ่นอะลูมิเนียม (อุปกรณ์ 1) แผ่นแคปตอนจะถูกสร้างลงด้วยเทคนิค CC ผลทางไฟฟ้าขาออก (ค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออก) ของอุปกรณ์ตัวนี้ สำหรับการ

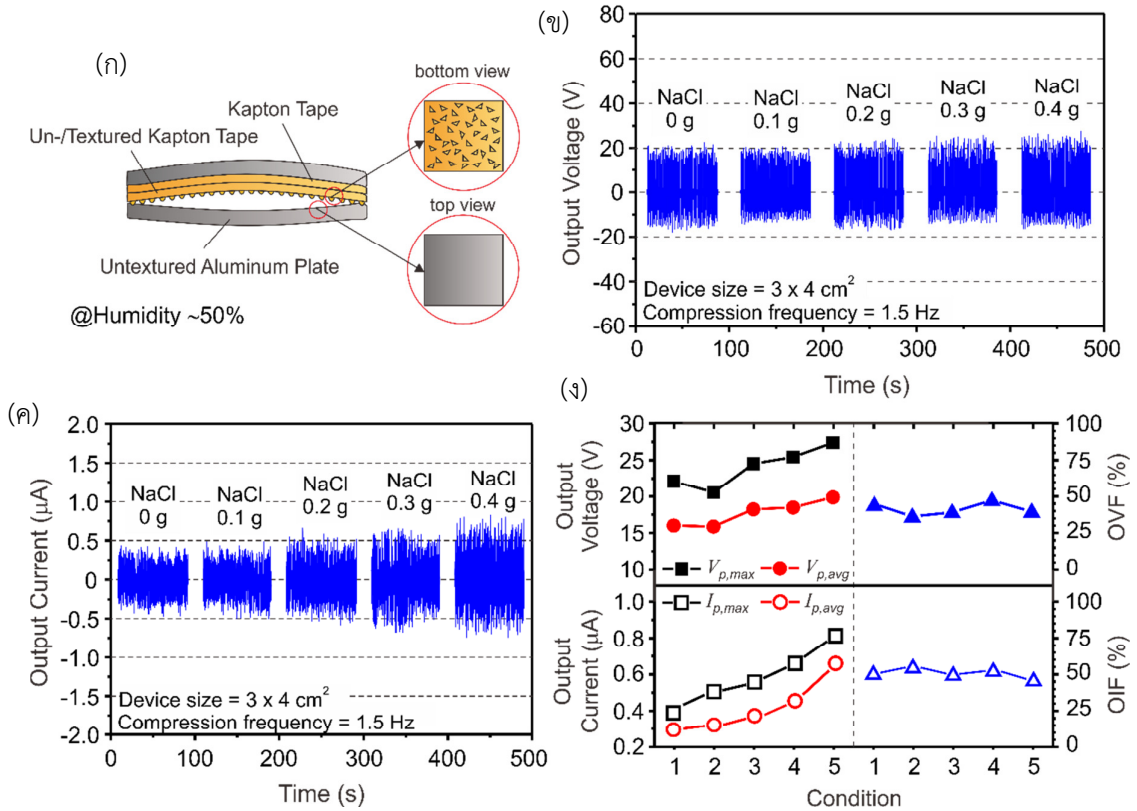
ปรับเปลี่ยนอัตราส่วนการโรย NaCl บนพื้นผิวแคปตอน (0 ถึง 0.4 g) แสดงดังรูปที่ 4.37(ข) และ (ค) จะพบว่าค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าที่ได้สอดคล้องกับค่า V_{oc} และ I_{sc} ตามลำดับ เพื่อทดสอบผลการผลิตไฟฟ้าของอุปกรณ์ จะทำการป้อนแรงกดเชิงกลอย่างต่อเนื่องลงบนตัวอุปกรณ์ FTEH ที่มีความถี่ประมาณ 1.5 Hz ด้วยความชื้นบรรยากาศประมาณ 50% ช่วงการวัดผลทางไฟฟ้าขาออกของแต่ละอุปกรณ์ จะถูกเก็บในช่วง 75 วินาที จากรูปที่ 4.37(ข) ค่าแรงดันทางไฟฟ้าขาออกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณการโรย NaCl บนพื้นผิวแคปตอนเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลค่ากระแสไฟฟ้าขาออก (รูปที่ 4.37(ค)) การเพิ่มขึ้นของผลทางไฟฟ้าขาออกนี้เนื่องมาจากความขรุขระที่หนาแน่นขึ้นบนพื้นผิวแคปตอน รูปที่ 4.37(ง) แสดงผลสรุปของผลทางไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ 1 เราจะพบว่าในขนาดอุปกรณ์ประมาณ $3 \times 4 \text{ cm}^2$ ค่าแรงดันไฟฟ้าขาบวกเฉลี่ยสูงสุด (Averaged maximum of positive output voltage, $V_{p,max}$) มีการเพิ่มขึ้นจาก 21 ถึง 27 V ส่วนค่าแรงดันไฟฟ้าขาบวกเฉลี่ย (Averaged positive output voltage, $V_{p,avg}$) มีค่าค่อนข้างคงที่ ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 17 ถึง 19 V นอกจากนี้ ค่ากระแสไฟฟ้าขาบวกเฉลี่ยสูงสุด (Averaged maximum of positive output current, $I_{p,max}$) และค่ากระแสไฟฟ้าขาบวกเฉลี่ย (Averaged positive output current, $I_{p,avg}$) ได้ถูกวัดอีกด้วย ซึ่งพบว่าค่า $I_{p,max}$ และ $I_{p,avg}$ มีการเพิ่มขึ้นประมาณ 2 เท่า เมื่อเทียบกับอุปกรณ์ 1 ที่ไม่มีการโรยเกลือ NaCl บนแผ่นแคปตอน ดังนั้น ในอุปกรณ์นี้ เงื่อนไขที่ดีที่สุดที่ทำให้อุปกรณ์สามารถผลิตไฟฟ้าได้มากที่สุดอยู่ที่เงื่อนไขการโรย NaCl 0.4 g ค่าความผันผวนของแรงดันไฟฟ้าขาออก (Output voltage fluctuation, OVf) ได้ถูกคำนวณอีกด้วย เพื่อแสดงเสถียรภาพของอุปกรณ์ ดังส่วนขวาของรูปที่ 4.37(ง) ตัวแปรนี้สามารถคำนวณได้จากค่าเฉลี่ยของความผันผวนของแรงดันไฟฟ้าขาบวก (Positive output voltage fluctuation, POVF) และความผันผวนของแรงดันไฟฟ้าลบขาออก (Negative output voltage fluctuation, NOVF) ดังสมการที่ 4.1 และ 4.2

$$POVF(\%) = 100 \left(\frac{V_{p,max} - V_{p,min}}{V_{p,max}} \right) \quad (4.1)$$

$$NOVF(\%) = 100 \left| \frac{V_{n,max} - V_{n,min}}{V_{n,max}} \right| \quad (4.2)$$

เมื่อ $V_{n,max}$ และ $V_{n,min}$ คือ แรงดันไฟฟ้าลบเฉลี่ยในค่าสูงสุดและต่ำสุด ตามลำดับ ผลการคำนวณพบว่าค่า OVf ของอุปกรณ์ 1 มีค่าค่อนข้างคงที่ประมาณ 45% จากสมการที่ 4.1 และ 4.2 เรายังสามารถคำนวณค่าความผันผวนของกระแสไฟฟ้าขาออก (Output current fluctuation, OIF), ความผันผวนของกระแสไฟฟ้าบวกขาออก (Positive output current fluctuation, POIF) และความผันผวนของกระแสไฟฟ้าลบขาออก (Negative output current fluctuation, NOIF) ได้อีกด้วย โดยการเปลี่ยนค่าแรงดัน V เป็นกระแสไฟฟ้า I จากผลการคำนวณจะพบว่าอุปกรณ์ 1 ให้ค่า OIF ประมาณ 50% ซึ่งมากกว่า OVf เล็กน้อย แต่มีลักษณะความเป็นเชิงเส้นในแต่ละเงื่อนไขความขรุขระเหมือนกัน

จึงสรุปได้ว่า ถึงแม้ว่าอัตราการเพิ่มขึ้นของผลทางไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ 1 มีค่าค่อนข้างน้อย อย่างไรก็ตามผลการเพิ่มขึ้นของปริมาณการผลิตไฟฟ้าก็ยังสามารถสังเกตเห็นได้เมื่อปริมาณความขรุขระเพิ่มมากขึ้น (รูปที่ 4.37(ง)) ทำให้เห็นได้อย่างชัดเจนว่าปัจจัยความขรุขระ ทำให้เพิ่มสมรรถนะการผลิตไฟฟ้าของ FTEH ได้ นอกจากนี้ การทดลองนี้ยังพบว่าเมื่อปริมาณ NaCl เพิ่มขึ้นถึงระดับหนึ่ง (0.3 g และ 0.4 g) ผลทางไฟฟ้าขาออกมีแนวโน้มคงที่ เนื่องจากความหนาแน่นของความขรุขระไม่สามารถเพิ่มขึ้นได้อีก จึงเป็นข้อจำกัดของการสร้างลวดลายด้วยเทคนิค CC

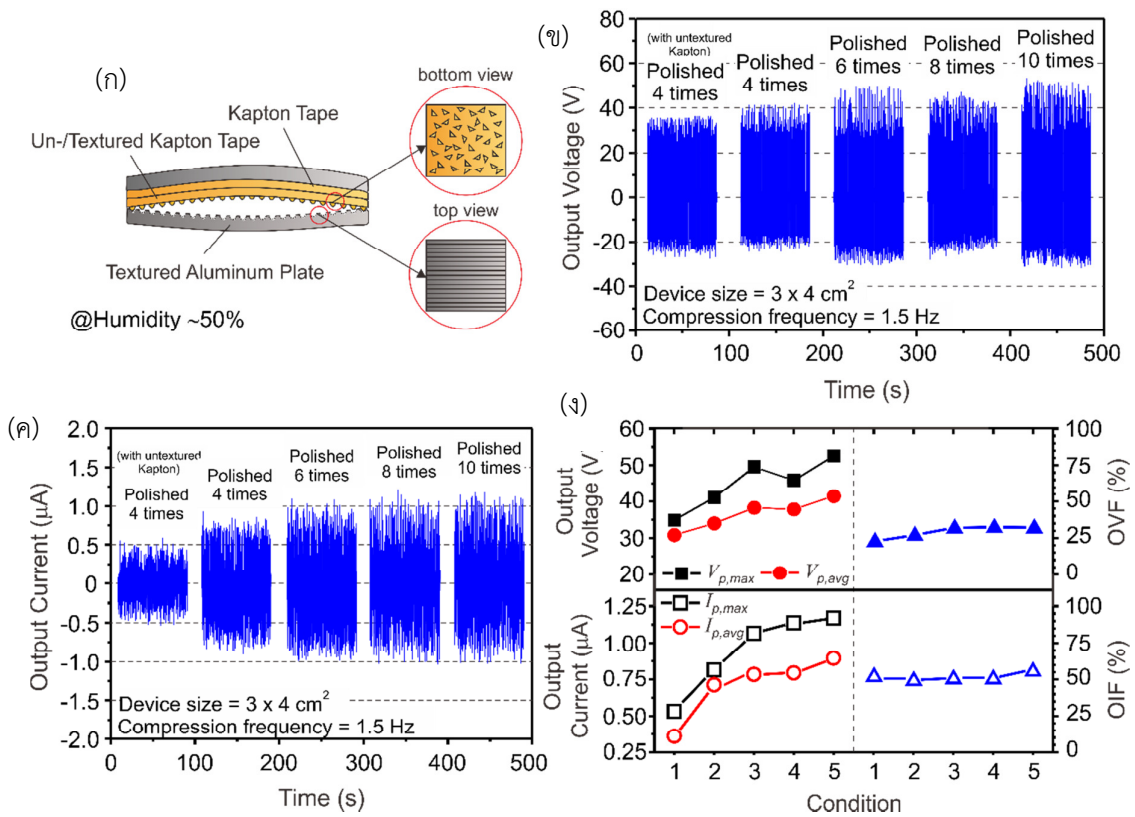


รูปที่ 4.37 (ก) โครงสร้างของอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างจากการขัดถูระหว่าง (T)แคปตอน และแผ่นอะลูมิเนียมเปลือย โดย (T)แคปตอน ที่สร้างจากเทคนิค CC มีการปรับเปลี่ยนปริมาณเกลือ NaCl (ข) ค่าแรงดัน (ค) ค่ากระแสไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ ที่มีการปรับเปลี่ยนปริมาณการโรย NaCl ที่แตกต่างกัน บนพื้นผิวแคปตอน และ (ง) ผลสรุปค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ที่สร้างได้

4.5.2 ผลการผลิตไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างจากวัสดุขูด (T)แคปตอน และ (T1)อะลูมิเนียม

เพื่อที่จะเพิ่มผลของปรากฏการณ์ไทรโบอิเล็กทริกและปริมาณของประจุไฟฟ้าไทรโบอิเล็กทริกที่ผลิตได้ แผ่นอะลูมิเนียมจึงถูกนำมาทำลวดลายความขรุขระอีกด้วย โดยนำกระดาษมาขัดถูบนพื้นผิว

เพราะฉะนั้น อุปกรณ์ FTEH ที่สร้างได้ในหัวนี้จะสอดคล้องกับการขัดถูระหว่าง (T)แคปตอน และ (T1)อะลูมิเนียม ซึ่งเรียกว่า อุปกรณ์ 2



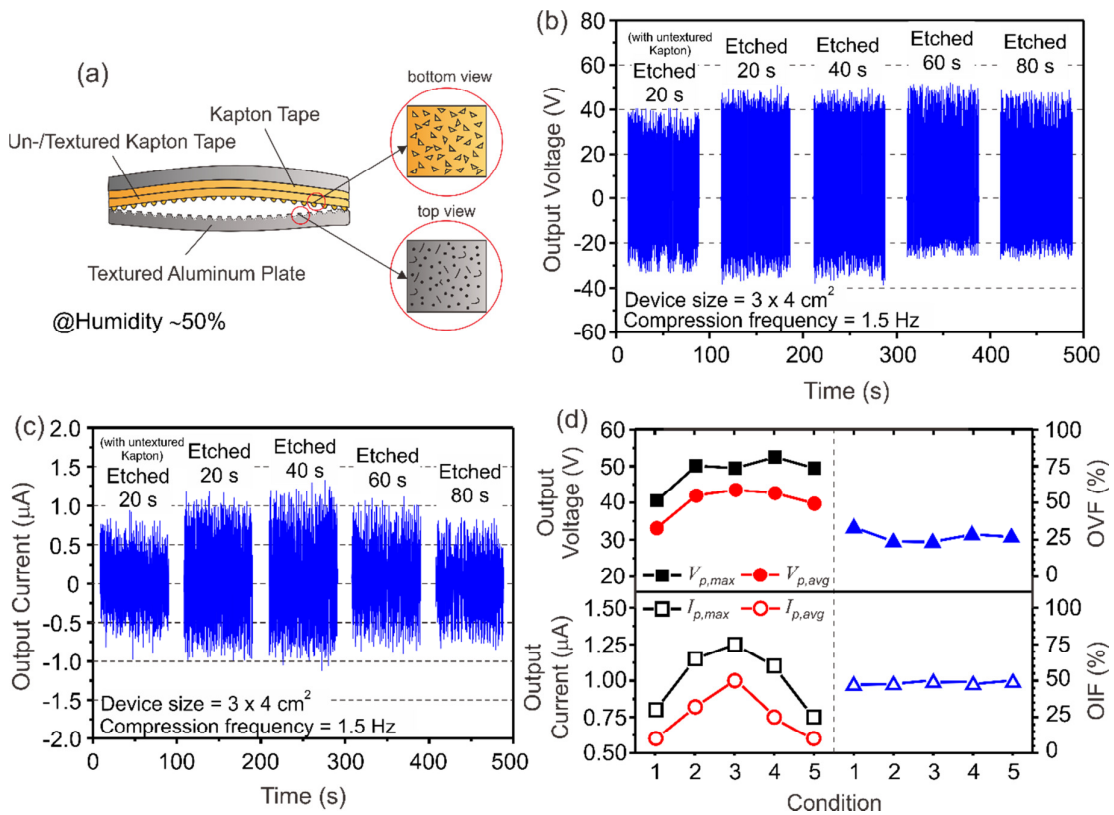
รูปที่ 4.38 (ก) โครงสร้างของอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างจากการขัดถูระหว่าง (T)แคปตอน และ (T1)อะลูมิเนียม โดย (T1)อะลูมิเนียม ที่สร้างจากเทคนิคการขัดถูด้วยกระดาษทราย โดยปรับเปลี่ยนจำนวนครั้งการขัดถู (ข) ค่าแรงดัน (ค) ค่ากระแสไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ ที่มีการปรับเปลี่ยนจำนวนครั้งขัดถูที่แตกต่างกัน บนพื้นผิวอะลูมิเนียม และ (ง) ผลสรุปค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ที่สร้างได้

รูปที่ 4.38(ก) แสดงความแตกต่างของโครงสร้างระหว่างอุปกรณ์ 1 และอุปกรณ์ 2 ซึ่งวัสดุขัดถูที่ 2 ของอุปกรณ์ 2 จะมีลวดลายความขรุขระเป็นลักษณะเชิงเส้น การทดลองในหัวข้อนี้จะคงที่ลวดลายความขรุขระที่ดีที่สุดของแคปตอน (ปริมาณ NaCl 0.4 g ด้วยเทคนิค CC) และปรับเปลี่ยนจำนวนครั้งการขัดถูกับกระดาษทรายของแผ่นอะลูมิเนียมจาก 4 ถึง 10 ครั้ง เราจะพบว่า การขัดถูจำนวน 10 ครั้ง (เงื่อนไขที่ 5) แสดงผลทางไฟฟ้าขาออกที่ดีที่สุด ทั้งค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออก (รูปที่ 4.38(ข) และ (ค)) ผลสรุปดังรูปที่ 4.38(ง) บ่งชี้ว่าค่า $V_{p,max}$ และ $V_{p,avg}$ จากเงื่อนไขที่ 5 มีค่ามากกว่าเงื่อนไขที่ 1 ประมาณ 10 V ส่วน $I_{p,max}$ และ $I_{p,avg}$ จากเงื่อนไขที่ 5 มีค่ามากกว่าเงื่อนไขที่ 1 ประมาณ 2 และ 2.5 เท่าตามลำดับ มีสิ่งที่น่าสนใจคือ สำหรับการขัดถูของแผ่นอะลูมิเนียมกับกระดาษทรายในช่วงระหว่าง 6 ถึง 10 ครั้ง แสดงการอิ่มตัวของค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออก (รูปที่ 4.38(ข) และ (ค)) โดยที่

สอดคล้องกับผลของอุปกรณ์ 1 ซึ่งบ่งชี้ถึงข้อจำกัดของการทำลายความขรุขระด้วยกระดาษทราย [11] เมื่อนำผลทางไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ 2 เปรียบเทียบกับอุปกรณ์ 1 จะพบว่าผลทางไฟฟ้าขาออกของทั้งแรงดันและกระแสไฟฟ้ามักจะมากกว่าประมาณ 2 เท่า จึงสรุปได้ว่า การเพิ่มความขรุขระของวัสดุขั้วที่ 2 เป็นปัจจัยที่สำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าของอุปกรณ์ FTEH นอกจากนี้ อุปกรณ์ 2 มีค่า OVF น้อยกว่า (~35%) และ OIF มีค่าใกล้เคียง (~50%) กับอุปกรณ์ 1 ซึ่งบ่งชี้ถึงสมรรถนะเชิงอุปกรณ์ที่ดีขึ้น

4.5.3 ผลการผลิตไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างจากวัสดุขั้ว (T) แคปตอน และ (T2) อะลูมิเนียม

เพื่อที่จะสร้างลดความขรุขระบนพื้นผิวอะลูมิเนียมที่เป็นลักษณะผสมระหว่างจุดวงกลมกับเส้นตรงเชิงเส้น (รูปที่ 4.39(ก)) ในการทดลองนี้จึงนำแผ่นอะลูมิเนียมไปจุ่มลงในกรด $FeCl_3$ ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 100% โดยอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างได้จะเรียกว่าอุปกรณ์ 3 ซึ่งสอดคล้องกับการขัดถูระหว่าง (T) แคปตอน และ (T2) อะลูมิเนียม



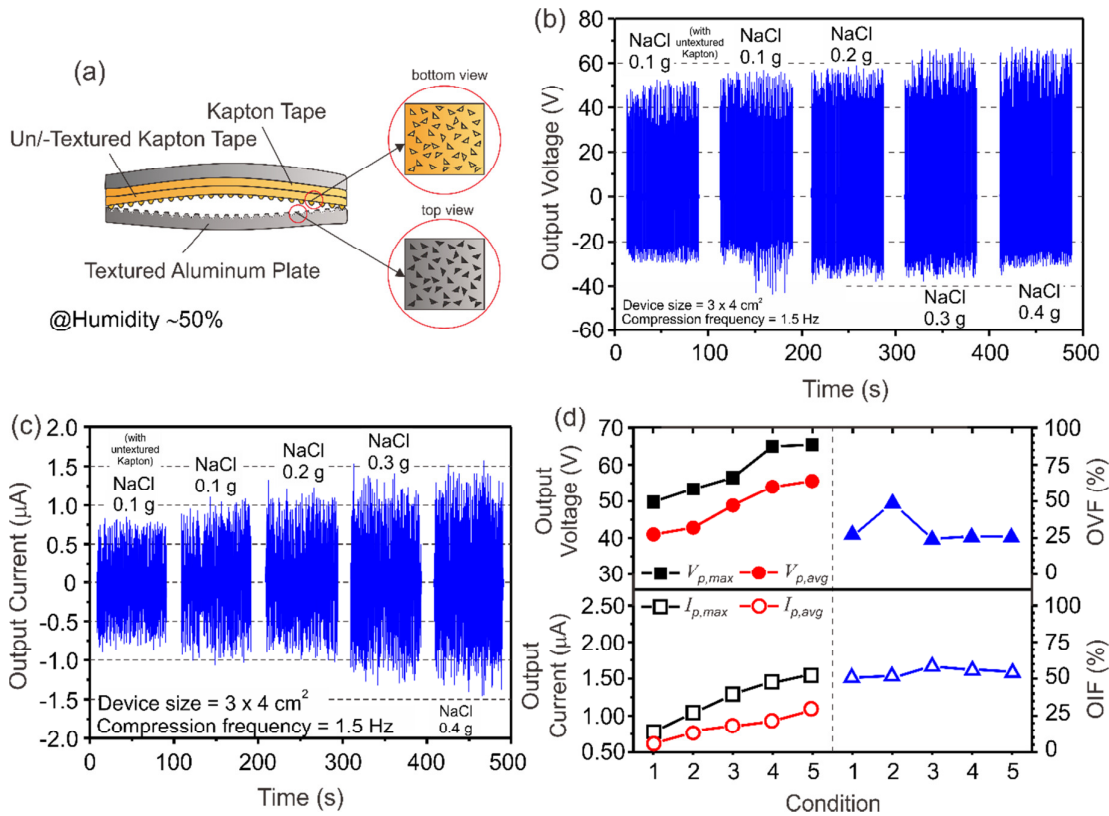
รูปที่ 4.39 (ก) โครงสร้างของอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างจากการขัดถูระหว่าง (T) แคปตอน และ (T2) อะลูมิเนียม โดย (T2) อะลูมิเนียม ที่สร้างจากเทคนิคการกัดกร่อนด้วยกรด $FeCl_3$ โดยปรับเปลี่ยนเวลาการกัดกร่อน (ข) ค่าแรงดัน (ค) ค่ากระแสไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ ที่มีการปรับเปลี่ยนเวลาการกัดกร่อนที่แตกต่างกัน บนพื้นผิวอะลูมิเนียม และ (ง) ผลสรุปค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ที่สร้างได้

การทดลองนี้พบว่า ผลทางไฟฟ้าขาออกของทั้งแรงดันและกระแสไฟฟ้ามักลดลงอย่างชัดเจน เมื่อแผ่นอะลูมิเนียมจุ่มลงใน FeCl_3 นานเกิน 40 วินาที (รูปที่ 4.39(ข) และ (ค)) เนื่องจากการเสื่อมสภาพของคุณสมบัติอะลูมิเนียมจากการกัดกร่อนมากเกินไป ถึงแม้ว่าลวดลายความขรุขระที่สร้างได้จะมากขึ้นก็ตาม ดังนั้น การนำ FeCl_3 มากัดกร่อนแผ่นโลหะเพื่อสร้างลวดลายความขรุขระ จึงจำเป็นต้องควบคุมเงื่อนไขการกัดกร่อนอย่างระมัดระวัง

รูปที่ 4.39(ง) แสดงให้เห็นถึงแนวโน้มของผลทางไฟฟ้าขาออกที่มีลักษณะเป็นครึ่งวงกลม (Semi-circular shape) เพราะฉะนั้น เงื่อนไขที่ดีที่สุดในการสร้างลวดลายความขรุขระบนแผ่นอะลูมิเนียมด้วยการกัดกร่อนด้วยกรด FeCl_3 จะอยู่ที่เงื่อนไขที่ 3 (เวลาการกัดกร่อน 40 วินาที) ค่า $V_{p,max}$ และ $V_{p,avg}$ ที่ได้มีค่าประมาณ 50 และ 42 โวลต์ และค่า $I_{p,max}$ และ $I_{p,avg}$ มีค่าประมาณ 1.25 และ 1 ไมโครแอมป์ ตามลำดับ ซึ่งผลที่ได้มีค่ามากกว่าอุปกรณ์ 2 เล็กน้อย นอกจากนี้ ค่า OVF ประมาณ 25% และ OIF ประมาณ 50% ยังถูกพบอีกด้วย (รูปที่ 4.39(ง)) บ่งบอกถึงสมรรถภาพของอุปกรณ์ 3 ที่ดีขึ้น การเพิ่มขึ้นของผลการผลิตไฟฟ้าของอุปกรณ์ FTEH ที่ได้นี้ น่าจะเกี่ยวข้องกับลวดลายความขรุขระที่ใกล้เคียงกันระหว่างแคปตอน และอะลูมิเนียม ดังนั้นในการทดลองส่วนต่อไป จะทดลองทำการสร้างลวดลายที่มีความใกล้เคียงกันมากขึ้น ด้วยการสร้างความขรุขระบนแผ่นอะลูมิเนียมด้วยเทคนิค CC

4.5.4 ผลการผลิตไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างจากวัสดุขี้ด (T)แคปตอน และ (T3)อะลูมิเนียม

อุปกรณ์ 4 แสดงดังรูปที่ 4.40(ก) ซึ่งโครงสร้างของมันสอดคล้องกับการขี้ดระหว่าง (T)แคปตอน และ (T3) อะลูมิเนียม ในการทดลองนี้มีวิธีการทำลวดลายบนแผ่นอะลูมิเนียมเหมือนกับการทำลวดลายบนแผ่นแคปตอน (อุปกรณ์ 1) แต่ต่างกันตรงที่ผ่านอะลูมิเนียมจะพลิกใช้พื้นผิวอีกด้านหนึ่งที่มีลักษณะเป็นหลุม เพื่อให้จะให้ลวดลายความขรุขระของแคปตอนและอะลูมิเนียมมีความเข้ากันได้ จากผลการผลิตไฟฟ้าของอุปกรณ์จะพบว่าการเพิ่มขึ้นของผลทางไฟฟ้าขาออกอย่างชัดเจน (รูปที่ 4.40(ข) และ (ค)) ในอุปกรณ์ 4 นี้สามารถให้ $V_{p,max}$ และ $V_{p,avg}$ ประมาณ 50 และ 40 โวลต์ ตามลำดับ ค่าทั้งสองนี้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นประมาณ 15 โวลต์ เมื่อเปรียบเทียบกับการสร้างความขรุขระในเงื่อนไขที่ 1 ในทางเดียวกันกับค่า $I_{p,max}$ และ $I_{p,avg}$ ที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นประมาณ 2 เท่า (รูปที่ 4.40(ค)) ค่าผลทางไฟฟ้าขาออกที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณการโรยเกลือ NaCl บนพื้นผิวอะลูมิเนียมมากกว่า 0.2 g ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับอุปกรณ์ 1 และอุปกรณ์ 2 ดังนั้นสำหรับอุปกรณ์ 4 เงื่อนไขการสร้างลวดลายความขรุขระที่ดีที่สุดอยู่ที่เงื่อนไขที่ 5 เมื่อทำการเปรียบเทียบกับอุปกรณ์ 1 จะพบว่าค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้ามักเพิ่มขึ้นประมาณ 3 และ 2 เท่า ตามลำดับ การทดลองนี้สามารถบ่งชี้ได้อย่างชัดเจนถึงข้อสมมติฐานเกี่ยวกับลวดลายความขรุขระที่เข้ากันได้ของวัสดุไทโรโบอิเล็กทริก รูปที่ 4.40(ง) แสดงให้อุปกรณ์ FTEG มีอัตราการเพิ่มขึ้นของผลทางไฟฟ้าสูงมาก ในอุปกรณ์ 4 ให้ค่า OVF และ OIF ประมาณ 25% และ 50% ตามลำดับ บ่งบอกถึงประสิทธิภาพที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจนในอุปกรณ์ชนิดนี้



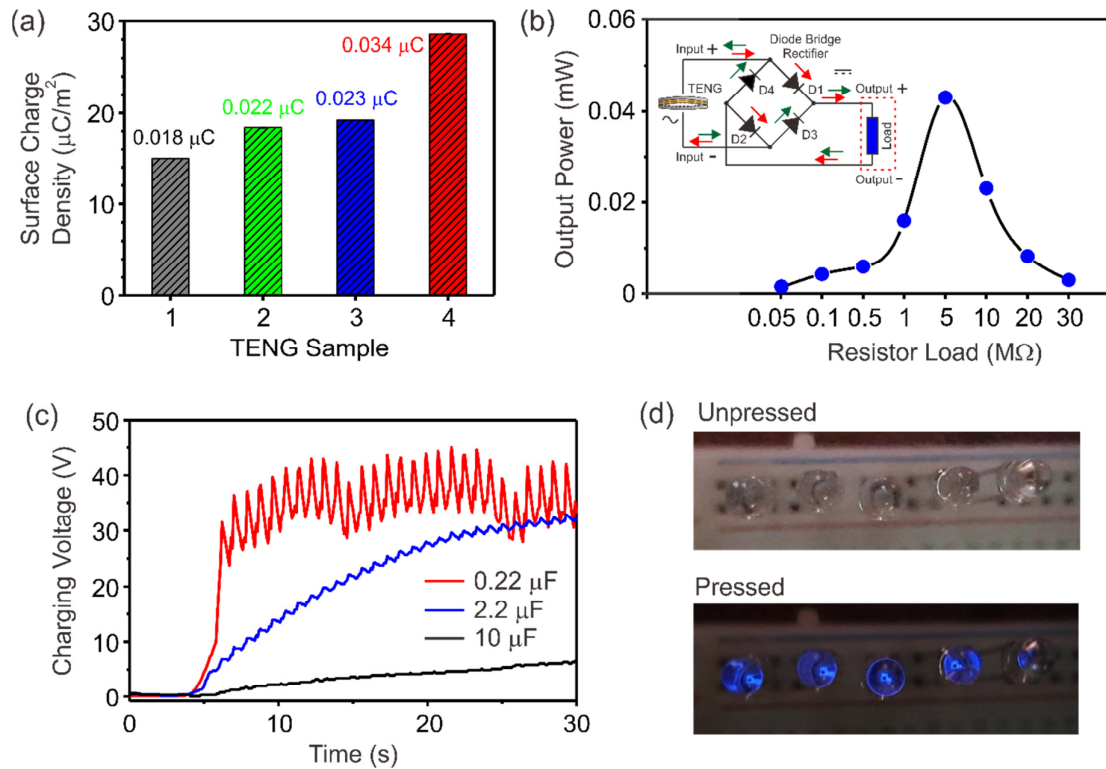
รูปที่ 4.40 (ก) โครงสร้างของอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างจากการขัดถูระหว่าง (T)แคปตอน และ (T3)อะลูมิเนียม โดย (T3)อะลูมิเนียม ที่สร้างจากเทคนิค CC มีการปรับเปลี่ยนปริมาณเกลือ NaCl (ข) ค่าแรงดัน (ค) ค่ากระแสไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ ที่มีการปรับเปลี่ยนปริมาณเกลือ NaCl ที่แตกต่างกัน บนพื้นผิวอะลูมิเนียม และ (ง) ผลสรุปค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ที่สร้างได้

4.6 ทดสอบสมรรถนะของอุปกรณ์ FTEH ในเชิงปฏิบัติ

ผลสเปกตรัมของกระแสไฟฟ้าขาออกจาก 4 อุปกรณ์ FTEH ที่ได้สร้างขึ้น สามารถนำมาคำนวณหา ค่าปริมาณประจุไฟฟ้าเฉลี่ยที่ FTEG สามารถผลิตได้ โดยการหาค่าพื้นที่ภายใต้เส้นโค้งของกระแสไฟฟ้า จากผลการคำนวณจะพบว่าอุปกรณ์ 4 แสดงปริมาณประจุไฟฟ้าเฉลี่ยสูงสุด (ประมาณ $0.034 \mu\text{C}$) ซึ่งมากกว่าอุปกรณ์ 1 ประมาณ $0.016 \mu\text{C}$ นอกจากนี้ ค่าความหนาแน่นของประจุบนพื้นผิว สามารถคำนวณได้เช่นกัน โดยการนำปริมาณประจุไฟฟ้าเฉลี่ยหารด้วยขนาดของอุปกรณ์ FTEH โดยจะพบว่า อุปกรณ์ 4 ให้ค่าประมาณ $29 \mu\text{C}/\text{m}^2$ มีค่ามากกว่าอุปกรณ์ 1 ถึงประมาณ 192% ดังรูปที่ 4.41(ก)

เพื่อจะทดลองนำ FTEH ที่สร้างได้ไปใช้งานจริงในทางปฏิบัติ อุปกรณ์ FTEH ในเงื่อนไขที่ดีที่สุดใ้ใน อุปกรณ์ 4 ได้นำมาต่อกับวงจรเรียงกระแสแบบบริดจ์ (Bridge rectifier circuit) เพื่อใช้แปลงสัญญาณทาง ไฟฟ้าของ FTEH ที่ปกติเป็นไฟฟ้ากระแสสลับให้กลายเป็นกระแสตรง (รูปย่อยของรูปที่ 4.41(ข)) ค่า กำลังไฟฟ้าขาออกที่ได้ แสดงดังรูปที่ 4.41(ข) จะพบว่ามีค่าสูงสุดประมาณ 0.04 mW ที่ความต้านทาน 5

$M\Omega$ ซึ่งบ่งบอกได้ถึงปริมาณค่าความต้านทานภายในของ FTEH ในงานวิจัยนี้ ตามทฤษฎีการส่งผ่านกำลังไฟฟ้าสูงสุด รูปที่ 4.41(ค) แสดงประสิทธิภาพการอัดประจุ (Charging) ของอุปกรณ์ FTEH ซึ่งจะพบว่าอุปกรณ์ที่สร้างได้จากงานวิจัยครั้งนี้ สามารถอัดประจุขนาด $0.22 \mu\text{F}$ ให้มีค่าแรงดันประมาณ 30 โวลต์ ในเวลาแค่ 10 วินาที ทำให้แสดงถึงความสามารถของ FTEH ในการใช้งานเป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน นอกจากนี้ได้นำ FTEH ที่สร้างได้ไปขับตัวไดโอดเปล่งแสงสีน้ำเงิน จำนวน 5 ตัว (รูปที่ 4.41(ง)) จะพบว่าอุปกรณ์ FTEH สามารถขับตัวไดโอดให้สามารถเปล่งแสงได้



รูปที่ 4.41 (ก) ปริมาณประจุไฟฟ้าเฉลี่ยที่คำนวณได้ในแต่ละอุปกรณ์ (ข) ค่ากำลังไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์ 4 ที่สอดคล้องกับค่าความต้านทานที่แตกต่างกัน ส่วนภาพย่อยแสดงวงจรเรียงกระแสแบบบริดจ์ ที่ใช้แปลงค่าสัญญาณไฟฟ้ากระแสสลับ เป็นไฟฟ้ากระแสตรง (ค) ผลของการอัดประจุของ FTEH สำหรับตัวเก็บประจุที่มีค่าแตกต่างกัน และ (ง) ผลของการขับตัวไดโอดเปล่งจำนวน 5 ตัว

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ดำเนินการพัฒนาวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกแบบยึดหยุ่นร่วมกันพอลิเมอร์ เพื่อสร้างเป็นอุปกรณ์ FPEH และนอกจากนั้นได้มีการศึกษาการพัฒนา FTEH อีกด้วย เพื่อในโครงการต่อไป จะนำโครงสร้าง FPEH และ FTEH มารวมกัน สร้างตัวเก็บเกี่ยวพลังงานให้มีประสิทธิภาพสูงในการใช้งานจริง ในเชิงปฏิบัติมากยิ่งขึ้น โดยผลการทดลองทั้งหมดสามารถสรุปเป็น 3 ส่วนหลัก นั่นคือ 1) ปรับปรุงเฟสในวัสดุประกอบ โดยการเลือกปรับเปลี่ยนเฟส BT ที่มีลักษณะสัณฐานวิทยาที่ต่างกัน ได้แก่ อนุภาคนาโน คอรัเซลล์นาโน และแท่งนาโน และเพิ่มคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยแท่งนาโนคาร์บอน 2) ปรับปรุงเฟสในวัสดุประกอบ และแก้ปัญหาข้อจำกัดทางไฟฟ้า โดยการเลือกใช้เส้นใยนาโน BT แทนแท่งนาโน BT เพื่อเพิ่มคุณสมบัติการนำไฟฟ้า และใช้อิเล็กโทรดอินเทอร์ดิจิทเป็นขั้วทางไฟฟ้าของอุปกรณ์ และ 3) ศึกษาปัจจัยการเพิ่มประสิทธิภาพของ FTEH ที่สามารถเก็บเกี่ยวพลังงานได้จากการขัดถูกันของวัสดุ 2 ชนิด

5.1 สรุปผลการทดลองสำหรับการปรับปรุงเฟสในวัสดุประกอบ โดยการเลือกปรับเปลี่ยนเฟส BT ที่มีลักษณะสัณฐานวิทยาที่ต่างกัน ได้แก่ อนุภาคนาโน คอรัเซลล์นาโน และแท่งนาโน โดยเพิ่มคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยแท่งนาโนคาร์บอน

5.1.1 ผลการปรับปรุงพื้นผิว BT และ CNT

1. จากการศึกษาการปรับปรุงพื้นผิว BT และตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาค BT ด้วย SEM พบว่าอนุภาค BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมีขนาดของกลุ่มอนุภาคที่ลดลง และการกระจายตัวที่ดีกว่า BT ที่ไม่ได้ทำการปรับปรุงพื้นผิว

2. จากการศึกษาการปรับปรุงพื้นผิว CNT และตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วย SEM ไม่สามารถบอกความแตกต่างทางลักษณะสัณฐานวิทยาได้อย่างชัดเจน

5.1.2 การศึกษาเอกลักษณ์ที่ต่างกันของ BT 3 รูปแบบ

1. จากผล FT-IR พบว่า BT สามารถเตรียมวัสดุภาคกระจายตัวที่ปรับปรุงพื้นผิวได้ ซึ่งยืนยันจากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของอนุภาคนาโน BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว พบพีกในช่วงการดูดกลืนที่ 3200-3600 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H และพีกการดูดกลืนที่ 925 cm^{-1} ที่สอดคล้องกับการสั่นแบบงอของพันธะ O-H

2. จากผล Raman ของอนุภาคนาโน BT เกรดการค้า และอนุภาค BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว ($\text{BT}_{\text{treated}}$) พบว่าพีกที่ตรวจพบทั้งหมดนั้นสอดคล้องกับรูปแบบรามานสเปกตรัมของสารประกอบ BT ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล นอกจากนี้ในคอรัเซลล์ BT สามารถพบพีกสเปกตรัมรามานที่

ตำแหน่ง 305 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคการสั่นในระดับอะตอมแบบไม่สมมาตร ของพันธะระหว่าง Ti-O ในตำแหน่งออกตระฮิโตรอล (TiO_6) ซึ่งพีคที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของโครงสร้างแบบเตตระโกนอล

3. จากการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโน BT ด้วย SEM พบว่ามีขนาดกลุ่มก้อนอนุภาคโดยเฉลี่ยที่เล็กลงประมาณ $267.9 \pm 62.1 \text{ nm}$ และมีการกระจายตัวได้ดีมากกว่า BT ที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวซึ่งมีกลุ่มอนุภาคโดยเฉลี่ยอยู่ที่ $428.43 \pm 95.43 \text{ nm}$ ส่วน BT ที่มีลักษณะเป็นแท่งระดับนาโน มีขนาดศูนย์กลางเฉลี่ย $87.7 \pm 17.7 \text{ nm}$ ซึ่งพบว่าแท่งนาโน BT มีขนาดและการกระจายตัวที่ค่อนข้างสม่ำเสมอและมีค่าอัตราส่วนความกว้างต่อความยาว ประมาณ 4.5 ที่อัตราส่วน 50:1 (BT rich) เป็นสัดส่วนที่ดีที่สุดจากทั้งหมด ซึ่งมีการกระจายตัวที่ดีไม่เกาะตัวเป็นก้อนอนุภาคคอร์เชล BT เท่ากับ $90.5 \pm 11.1 \text{ นาโนเมตร}$

4. จากการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแท่งนาโน BT ด้วย TEM แสดงรูปร่างที่มีลักษณะเป็นแท่งของสารตัวอย่าง มีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับระนาบ (001) (110) และ (111) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแบบเตตระโกนอลของ BT จากการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคคอร์เชล BT ด้วย TEM พบว่าที่อัตราส่วน 50:1 (BT rich) เป็นสัดส่วนที่ดีที่สุด โดยมีความหนาของฟิล์มเฉลี่ยของอนุภาคคอร์เชลของ BT อัตราส่วน 50:1 โดยน้ำหนัก เท่ากับ $8.9 \pm 3.0 \text{ nm}$

5. จากผล XRD เพื่อวิเคราะห์เอกลักษณ์อนุภาคนาโน BT ด้วย XRD ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว พบว่า BT ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหรือมีเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นหลังจากทำการปรับปรุงพื้นผิว ในแท่งนาโนแบบเรียบไททานเตมีรูปแบบการเลี้ยวเบน พีคที่ระนาบ (111) มีความเข้มเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคนาโน BT และคอร์เชล BT อนุภาคคอร์เชล BT กับแผ่นนาโนไททานเต พบพีค 2θ ที่มุม 23.87 ที่สอดคล้องกับระนาบ (111) ซึ่งแสดงถึงวัฏภาคอนาเทส และมุม 24.26 ที่สอดคล้องกับระนาบ (101) ซึ่งแสดงถึงวัฏภาครูไทล์ ซึ่งเป็นของสารประกอบไททานเตเนียมไดออกไซด์

5.1.3 การศึกษาเอกลักษณ์และผลทางไฟฟ้าของวัสดุประกอบ

1. จากการตรวจวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุประกอบ ด้วย SEM เพื่อศึกษาสมบัติความเข้ากันได้ พบว่า BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวซึ่งเป็นวัฏภาคกระจายตัวมีการเชื่อมต่อกันกับวัฏภาคเนื้อหลักได้ดีกว่า BT ที่ไม่ได้ทำการปรับปรุงพื้นผิว นอกจากนี้ BT ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวมีการกระจายตัวในวัฏภาคหลักที่ดีกว่า BT ที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิวในวัสดุประกอบ นอกจากนี้การตรวจวิเคราะห์วัฏภาคกระจายตัวที่มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาต่างกันทั้ง 3 รูปแบบ คือ อนุภาค BT แท่งนาโน BT และคอร์เชล BT พบว่าวัฏภาค BT ที่มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาทั้ง อนุภาคนาโน แท่งนาโน และคอร์เชล มีการกระจายตัวที่ดีในวัสดุประกอบไม่เกาะกลุ่มกัน จากการตรวจวิเคราะห์วัสดุประกอบ ($\text{BT}_{\text{coreshell}} - \text{CNT}_{\text{treated}} - \text{PDMS}$) พบว่ามีแผ่นนาโนไททานเตกระจายตัวอย่างทั่วถึงทั้งวัสดุประกอบ

2. จากการศึกษสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่าวัสดุประกอบ $\text{BT}_{\text{coreshell}} - \text{CNT}_{\text{treated}} - \text{PDMS}$ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงที่สุด ซึ่งอยู่ในช่วง $19.33 - 18.53$ ที่มีค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำลงอีกด้วย

3. จากการตรวจวัดสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุประกอบเพื่อสร้างเป็น FPEH พบว่าวัสดุประกอบที่ใช้แท่งนาโน BT เป็นวัสดุภาควัสดุกระจายตัวให้ค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกสูงสุดที่ 2.6 โวลต์ โดยค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 236.36 และกราฟที่ได้ค่อนข้างสม่ำเสมอ รองลงมาเป็นวัสดุประกอบที่ใช้อนุภาคคอร์เซลล์ BT เป็นวัสดุภาควัสดุกระจายตัว มีค่าสูงสุดที่ 2.5 โวลต์ ซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 227.27 และวัสดุประกอบที่ใช้อนุภาคนาโน BT เป็นวัสดุภาควัสดุกระจายตัว จะให้ค่าศักย์ไฟฟ้าส่งออกสูงสุดที่ 1.1 โวลต์ ซึ่งน้อยที่สุด

5.2 สรุปผลการทดลองสำหรับการปรับปรุงเฟสในวัสดุประกอบ และแก้ปัญหาข้อทางไฟฟ้า โดยการเลือกใช้เส้นใยนาโน BT แทนแท่งนาโน BT เพื่อเพิ่มคุณสมบัติการนำไฟฟ้า และใช้ไอเล็กทรอนิกส์เป็นช่องทางไฟฟ้าของอุปกรณ์

5.2.1 การศึกษาการเตรียมวัสดุภาควัสดุกระจายตัว อนุภาคนาโน BT และเส้นใยนาโน BT

1. ผลจากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโน BT เส้นใยนาโน BT ก่อนเผา และหลังเผา ด้วย SEM พบว่าอนุภาคนาโน BT เกรดการค้าซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 50 nm มีการกระจายตัวที่ไม่ดี เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค เส้นใยนาโน BT ก่อนเผามีลักษณะเป็นเส้นยาวพื้นผิวเรียบ มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเท่ากับ $1.59 \pm 0.018 \mu\text{m}$ และเส้นใยนาโน BT หลังเผามีลักษณะเป็นเส้นยาวเกิดการแตกหักเล็กน้อยพื้นผิวขรุขระเนื่องจากการเกิดเกรน มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย $895 \pm 18.18 \text{ nm}$ ซึ่งพบว่าเส้นใยนาโน BT มีการกระจายตัวที่ดี

2. ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของ BT แบบอนุภาคนาโน และเส้นใยนาโน หลังเผาด้วยการวิเคราะห์ XRD พบว่าอนุภาคนาโน BT เกรดการค้า และเส้นใยนาโน BT หลังเผาที่ได้จากการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการโซลเจล และทำการฉีดยกด้วยกระบวนการสังเคราะห์เส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต เป็น BT ที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบเตตระโกนอล ซึ่งไม่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง หรือมีเฟสแปลกปลอมอื่น ๆ เกิดขึ้น และเส้นใยนาโน BT ก่อนเผาไม่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เนื่องจากยังไม่เกิดเป็นผลึกของ BT

3. ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของ BT ด้วยเทคนิควิเคราะห์เอกลักษณ์ด้วย FT-IR พบว่าเส้นใยก่อนเผาพบจะพบการดูดกลืนความยาวคลื่นที่หลากหลาย เช่น การดูดกลืนในช่วงความยาวคลื่นที่ $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ ของ O-H เนื่องจากความชื้น และแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการสังเคราะห์เส้นใย และพบการดูดกลืนในช่วงความยาวคลื่นที่ 2900 cm^{-1} เป็น C-H ของพอลิเมอร์ หลังจากนั้นนำเส้นใยที่สังเคราะห์ได้ไปเผาแล้วพบว่า การดูดกลืนความยาวคลื่นในช่วงที่กล่าวมาข้างต้นหายไป เหลือเพียงการดูดกลืนในช่วง 500 cm^{-1} นั้นคือการสั่นของพันธะ Ti-O ของเส้นใยนาโน BT

5.2.1 การศึกษาการเตรียมวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยึดหยุ่นได้ และผลทางไฟฟ้าของ FPEH

1. ผลจากการให้แรงเชิงกล (โดยการบิดงอ) พบว่าวัสดุประกอบที่เตรียมได้มีความยืดหยุ่นบางส่วน เนื่องจากใช้ไฟฟ้าอินทรีย์ดิวไทป์ที่มีความแข็ง ทำให้บิดตัวหรือโค้งงอ

2. ผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกมีวัฏภาคกระจายคือ อนุภาคนาโน BT และเส้นใยนาโน BT ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ด้วย SEM พบว่าอนุภาคนาโน BT มีการกระจายตัวต่ำ การเกิดเกาะกลุ่มกันมากในทุก ๆ อัตราส่วนที่มีการใส่อนุภาค BT และพบว่าเส้นใยนาโน BT มีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ เกิดการแตกหักบ้างเป็นบางส่วน

3. ผลการตรวจสอบแรงดันไฟฟ้าส่งออกของวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ ที่มีอัตราส่วน อนุภาคนาโน BT และเส้นใยนาโน BT แตกต่างกันโดยการทดสอบแรงดันไฟฟ้าจากแรงกด พบว่าที่ อัตราส่วน 50%:50% เป็นวัฏภาคที่ให้แรงดันไฟฟ้าส่งออกเฉลี่ยสูงที่สุดที่ประมาณ 9.23 ± 0.98 V

4. อิทธิพลของความถี่ที่ส่งผลต่อแรงดันไฟฟ้าส่งออกของวัสดุประกอบเพียโซอิเล็กทริกยืดหยุ่นได้ ที่สร้างเป็น FPEH ที่อัตราส่วนอนุภาคนาโน BT ต่อเส้นใยนาโน BT 50%:50% ที่ให้แรงดันไฟฟ้าส่งออกเฉลี่ยสูงที่สุดเท่ากับ 9.23 ± 0.98 V โดยเมื่อให้แรงเชิงกลเป็นรอบ ๆ พบว่ามีแรงดันไฟฟ้าที่ลดลง จนรอบที่ 10 ผ่านการให้แรงเชิงกลมาทั้งหมด 17000 ครั้ง พบว่าแรงดันไฟฟ้าส่งออกเหลือเพียงประมาณ 1.00 V

5.3 สรุปผลการทดลองสำหรับการศึกษาปัจจัยการเพิ่มประสิทธิภาพของ FTEH ที่สามารถเก็บเกี่ยวพลังงานได้จากการขัดถูกันของวัสดุ 2 ชนิด

5.3.1 การศึกษาการสร้างลวดลายความขรุขระอย่างง่ายบนพื้นผิววัสดุ

งานวิจัยนี้ได้เสนอกระบวนการสร้างความขรุขระอย่างง่ายบนวัสดุโพรเซสเซอร์แคปตอน และ อะลูมิเนียม จำนวน 3 วิธี นั่นคือ 1) การกัดแบบเย็น 2) การขัดถูด้วยกระดาษทราย และ 3) การกัดกร่อนด้วยกรด จากการทดลองพบว่าทั้ง 3 วิธีสามารถสร้างลวดลายความขรุขระที่เป็นลวดลายเฉพาะได้ โดยที่ การกัดแบบเย็นจะสร้างลวดลายความขรุขระแบบหลุม (จุด) วงกลม ขนาดประมาณ $100 - 200 \mu\text{m}$ ซึ่งเท่ากับขนาดของเกลือ NaCl ที่ใช้กดบนพื้นผิว ส่วนการขัดถูแผ่นวัสดุด้วยกระดาษทรายจะสามารถสร้าง ลวดลักษณะเส้นตรงตามทิศทางการขัดถู และการกัดกร่อนด้วยกรด FeCl_3 จะสามารถให้ลวดลายความ ขรุขระแบบผสมระหว่างจุดและเส้นตรง ทั้งสามวิธีนี้สามารถควบคุมปริมาณความหนาแน่นของความขรุขระ ได้โดยง่ายด้วยการสร้างเงื่อนไขการสร้างความขรุขระ

5.3.2 การศึกษาการสร้าง FTEH ผลทางไฟฟ้า และการใช้งานจริงในเชิงปฏิบัติของอุปกรณ์

1. งานวิจัยนี้ได้สร้างลวดลายความขรุขระแบบเดียว นั่นคือ การกัดแบบเย็น บนแผ่นแคปตอน หลังจากนั้นจะทำการสร้างลวดลายความขรุขระที่แตกต่างกันอีก 3 แบบบนพื้นผิวอะลูมิเนียม เพื่อค้นหา ลวดลายความขรุขระที่ดีที่สุดที่สามารถนำมาจับคู่ขัดถูกับวัสดุแคปตอนเพื่อสร้างเป็นอุปกรณ์ FTEH อย่าง ง่าย ให้ได้ผลการผลิตไฟฟ้าในเชิงอุปกรณ์ได้มากที่สุด

2. สำหรับอุปกรณ์ 1 ที่สร้าง FTEH จากโครงสร้างการขัดถูระหว่างแคปตอนที่มีการทำลวดลาย ความขรุขระด้วยวิธีการกัดแบบเย็น และแผ่นอะลูมิเนียมเปลือย ผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณเกลือ NaCl จาก 0 ถึง 0.4 g มีปริมาณความหนาแน่นของความขรุขระเพิ่มมากขึ้น ผลทางไฟฟ้าขาออกทั้งค่า แรงดันและกระแสไฟฟ้า มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยมีค่าแรงดันและกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยสูงสุดเป็น 19 โวลต์ และ

0.5 μA ตามลำดับ ด้วยค่า OVF และ OIF ประมาณ 45% และ 50% จึงเป็นการยืนยันถึงผลของความชรัชระที่ส่งผลต่อการผลิตไฟฟ้าของ FTEH

3. สำหรับอุปกรณ์ 2 ที่สร้าง FTEH จากโครงสร้างการขัดถูระหว่างแคปตอนที่มีการทำลวดลายความชรัชระด้วยวิธีการกดแบบเย็นในเงื่อนไขที่ดีที่สุด ด้วยการโรย NaCl 0.4 g และแผ่นอะลูมิเนียมที่มีการทำลวดลายความชรัชระด้วยการขัดถูกับกระดาษทราย ในเงื่อนไขการขัดถู 4 ถึง 10 ครั้ง จากผลของความชรัชระที่เพิ่มเข้ามาบนแผ่นอะลูมิเนียม ทำให้ผลทางไฟฟ้าขาออกมีค่าเพิ่มมากขึ้นกว่าอุปกรณ์ 1 ถึง 2 เท่า กับค่า OVF และ OIF ประมาณ 35% และ 50% เป็นการบ่งบอกถึงสมรรถนะที่ดีขึ้นของอุปกรณ์ FTEH

4. สำหรับอุปกรณ์ 3 ที่สร้าง FTEH จากโครงสร้างการขัดถูระหว่างแคปตอนที่มีการทำลวดลายความชรัชระด้วยวิธีการกดแบบเย็นในเงื่อนไขที่ดีที่สุด ด้วยการโรย NaCl 0.4 g และแผ่นอะลูมิเนียมที่มีการทำลวดลายความชรัชระด้วยกระบวนการกัดกร่อนโลหะด้วยกรด ในเงื่อนไขเวลาการแช่จาก 20 ถึง 80 วินาที ผลการทดลองพบว่าอุปกรณ์ FTEH ที่สร้างได้มีผลทางไฟฟ้าขาออกมากกว่าอุปกรณ์ 2 เล็กน้อย การเพิ่มขึ้นของผลทางไฟฟ้าเนื่องจากลวดลายความชรัชระมีรูปร่างใกล้เคียงกับลวดลายความชรัชระบนพื้นผิวแคปตอน แต่มีขนาดเล็กกว่า เพราะฉะนั้น จึงสันนิษฐานว่าถ้าลวดลายความชรัชระของแผ่นวัสดุขัดถูทั้ง 2 ชนิดมีความเข้ากันได้มากขึ้น จะสามารถทำให้ประจุไฟฟ้ากำเนิดได้มากขึ้น และผลทางไฟฟ้าขาออกจะเพิ่มขึ้นได้อีกด้วย

5. เพื่อทดสอบสมมติฐานจึงทำการสร้างอุปกรณ์ 4 ที่สร้าง FTEH จากโครงสร้างการขัดถูระหว่างแคปตอนที่มีการทำลวดลายความชรัชระด้วยวิธีการกดแบบเย็นในเงื่อนไขที่ดีที่สุด ด้วยการโรย NaCl 0.4 g และแผ่นอะลูมิเนียมที่มีการทำลวดลายความชรัชระด้วยกระบวนการกดเย็นในเงื่อนไขเดียวกับแผ่นแคปตอน แต่ในการสร้างเป็นอุปกรณ์จะใช้ด้านการขัดถูอีกด้านของแผ่นอะลูมิเนียม เพื่อสร้างความเข้ากันได้ของความชรัชระระหว่างแผ่นวัสดุขัดถู ผลการทดลองพบว่าผลทางไฟฟ้าขาออกของอุปกรณ์นี้มากกว่าอุปกรณ์ 1 ถึง 3 เท่า ด้วยการลดลงของค่า OVF ที่เหลือค่าประมาณ 25% เป็นการบ่งชี้ได้อย่างชัดเจนถึงประสิทธิภาพของ FTEH ที่เพิ่มมากขึ้นในการสร้างลวดลายความชรัชระลักษณะนี้

6. เมื่อนำ FTEH จากอุปกรณ์ 3 ในเงื่อนไขที่ดีที่สุดไปทดลองวัดค่าความหนาแน่นของประจุไฟฟ้าบนพื้นผิว พบว่าได้ค่าประมาณ $29 \mu\text{C}/\text{m}^2$ นอกจากนั้นได้มีการทดลองนำไปอัดประจุขนาด 0.22 μF ผลการทดลองพบว่าสามารถประจุแรงดันได้ถึง 30 โวลต์ในช่วงเวลา 10 วินาที จึงทำให้อุปกรณ์สามารถใช้เป็นตัวกักเก็บพลังงานได้ และได้มีการนำไปขับตัวไดโอดเปล่งแสงสีน้ำเงินจำนวน 5 ตัว อีกด้วย ซึ่งสามารถทำให้ตัวไดโอดเปล่งแสงส่องสว่างได้

5.4 ปัญหาและข้อเสนอแนะ

5.4.1 วัสดุประกอบที่เตรียมได้เกิดรูพรุนภายในทำให้ส่งผลต่อการส่งออกของศักย์ไฟฟ้า

5.4.2 ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าและเทคนิคการวัดสมบัติที่เหมาะสม

5.4.3 ศึกษาเทคนิคอื่น ๆ ที่สามารถเตรียมวัสดุประกอบให้มีการกระจายตัวที่ดี และสามารถลดการเกิดรูพรุนได้

5.4.4 ขั้วไฟฟ้าอินเทอร์ดีจีทมีความหนา และแข็งทำให้ยึดหยุ่นตัวได้น้อยจึงส่งผลต่อแรงดันไฟฟ้าส่งออกควรวหาขั้วไฟฟ้าที่มีความยืดหยุ่นสูง

5.4.5 ศึกษาเทคนิคการเตรียมวัสดุประกอบที่จะทำเส้นใยนาโน BT เกิดการแตกหักน้อยที่สุด

5.4.6 ศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้า และเทคนิคการวัดสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสม

5.4.7 พบข้อจำกัดของการทำลวดลายความขรุขระด้วยการกดแบบเย็น นั่นคือ ปริมาณความหนาแน่นของความขรุขระไม่สามารถเพิ่มขึ้นได้อีกเมื่อเพิ่มปริมาณ NaCl มากขึ้น การใช้วัสดุอื่นเพื่อทดแทน NaCl ที่มีขนาดเล็กกว่า จึงเป็นสิ่งที่ควรศึกษาเพิ่มเติม

5.4.8 ผลทางไฟฟ้าขาออกทั้งแรงดันและกระแสไฟฟ้าของ FTEH มีสัญญาณรบกวน และมีเสถียรภาพต่ำ ดังนั้น จึงควรมีการปรับปรุงระบบวัดให้ดีขึ้น

OUTPUT โครงการ

1. นำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 5 เรื่อง

1. Chanisa Nawani, Worawut Makcharoen, Tosapol Maluangnont, Wanwilai Vittayakorn, Don Isarakorn, and Naratip Vittayakorn, “Electrical and Dielectric Properties of Barium Titanate – Polydimethylsiloxane Nanocomposite with 0-3 Connectivity Modified with Carbon Nanotube (CNT)”, The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference), The Empress Convention Center, Chiangmai, Thailand, October 31 – November 3, 2017.การนำเสนอแบบบรรยาย (oral presentation)
2. Chanisa Nawani, Parinya Panprom, Tosapol Maluangnont, Wanwilai Vittayakorn, and Naratip Vittayakorn, “Synthesis of BaTiO₃@TiO₂-Sheet Core-Shell Structured Nanocomposites”, The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference), The Empress Convention Center, Chiangmai, Thailand, October 31 – November 3, 2017.การนำเสนอแบบโปสเตอร์ (poster presentation)
3. Chanisa Nawani, Parinya Panprom, Krittanat Khaosa-ard, Worawut Makcharoen and Naratip Vittayakorn “Effect of Surface Treatment on Electrical Properties of BT/CNT/PDMS nanocomposites” ในการประชุมวิชาการ The Second International Conference on Science and Technology of Emerging Materials 2018 (2nd STEMa 2018) วันที่ 18 – 20 กรกฎาคม พ.ศ. 2561 ที่เมืองพัทยา จังหวัดชลบุรี ประเทศไทย (oral presentation)
4. Saichon Sriphan, Chanisa Nawani, Naratip Vittayakorn “Effect of Barium Titanate Fibers Added into Polydimethylsiloxane Matrix with Interdigital Electrode on the Capacitive Property for Flexible Piezoelectric Devices ในการประชุมวิชาการ 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP 2018) วันที่ 27 พฤษภาคม – 1 มิถุนายน พ.ศ. 2561 ที่จังหวัดอิโรซิมะ ประเทศญี่ปุ่น (poster presentation)
5. Saichon Sriphan, Naratip Vittayakorn Facile Surface Roughness Fabrication for Voltage Enhancement of Triboelectric Generator ในการประชุมวิชาการ ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference 2018 (IFAAP 2018) วันที่ 27 พฤษภาคม – 1 มิถุนายน พ.ศ. 2561 ที่จังหวัดอิโรซิมะ ประเทศญี่ปุ่น (oral presentation)
6. Saichon Sriphan, Chanisa Nawani, Naratip Vittayakorn “Electrical Fatigue Behavior of the Lead-Free BaTiO₃ Powders and Fibers Added into Polydimethylsiloxane Matrix for

the Flexible Nanogenerator” ในการประชุมวิชาการ The Second International Conference on Science and Technology of Emerging Materials 2018 (2nd STEMa 2018) วันที่ 18 – 20 กรกฎาคม พ.ศ. 2561 ที่เมืองพัทยา จังหวัดชลบุรี ประเทศไทย (oral presentation)

2. ตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 4 บทความ ตันฉบับสำหรับส่งวารสารวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 1 บทความ

1. Saichon Sriphan and Naratip Vittayakorn “Facile roughness fabrications and their roughness effects on electrical outputs of the triboelectric nanogenerator” Smart Materials and Structures, Accepted Manuscript online 20 August 2018, IF = 2.963; Q1
2. Saichon Sriphan, Chanisa Nawani, Naratip Vittayakorn “Influence of Dispersed Phase Morphology on Electrical and Fatigue Properties of BaTiO₃/PDMS Nanogenerator” Ceramics International, In press, Accepted Manuscript, Available online 23 August 2018, IF = 3.057 ; Q1
3. Chanisa Nawani, Worawut Makcharoen, Tosapol Maluangnont, Wanwilai Vittayakorn, Don Isarakorn, and Naratip Vittayakorn, “Electrical and Dielectric Properties of Barium Titanate – Polydimethylsiloxane Nanocomposite with 0-3 Connectivity Modified with Carbon Nanotube (CNT)”, Integrated Ferroelectrics (accepted) IF = 0.367; Q3
4. Chanisa Nawani, Parinya Panprom, Tosapol Maluangnont, Wanwilai Vittayakorn, and Naratip Vittayakorn, “Synthesis of BaTiO₃@TiO₂-Sheet Core-Shell Structured Nanocomposites”, Integrated Ferroelectrics (accepted) IF = 0.367; Q3
5. C. Nawani, K. Khaosa-ard, W. Makcharoen, T. Maluangnont, W.C. Vittayakorn, and N. Vittayakorn “Active phase morphological effects on the electrical properties of flexible piezoelectric composite materials” Submitted Journal of American ceramics Society

3. รางวัลที่ได้รับจากงานวิจัยจำนวน 3 เรื่อง

1. นักวิจัยได้รับรางวัล “Poster Awards” จากงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference), The Empress Convention Center, Chiangmai, Thailand, October 31 – November 3, 2017. เรื่อง “Synthesis of

BaTiO₃@TiO₂-Sheet Core-Shell Structured Nanocomposites” 18-20 July 2018 | Pattaya, Thailand

2. นักวิจัยได้รับรางวัล “Paper Awards” “Effect of Surface Treatment on Electrical Properties of BT/CNT/PDMS nanocomposites” จากงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ 2nd International Conference on Science and Technology of Emerging Materials 2018 18-20 July 2018 | Pattaya, Thailand
3. นักวิจัยได้รับรางวัล “Best Oral Presentation Award” เรื่อง Electrical Fatigue Behavior of the Lead-Free BaTiO₃ Powders and Fibers Added into Polydimethylsiloxane Matrix for the Flexible Nanogenerator จากงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ 2nd International Conference on Science and Technology of Emerging Materials 2018. 18-20 July 2018 | Pattaya, Thailand

เอกสารอ้างอิง

- [1] A. J. Moulson, J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2003.
- [2] J. F. Shackelford, W. Alexander, *Materials Science and Engineering Handbook*, 3rd ed., CRC Press, 2000.
- [3] F. Xu, Y. Zhu, Highly conductive and stretchable silver nanowire conductors, *Advanced Materials* 24(37) (2012) 5117-5122.
- [4] G. K. Schalau II, A. Bobenrieth, R. O. Huber, L. Nartker, X. Thomas, *Silicone Adhesives in Medical Applications*, In book: *Applied Adhesive Bonding in Science and Technology*, 2018.
- [5] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, Carbon nanotubes – the route toward applications, *Science* 297 (2002) 787-792.
- [6] Soumya ranjan Mishra, K. T. Kumaran, R. Sivakumaran, S. P. Pandian, S. Kundu, Synthesis of PVDF/CNT and their functionalized composites for studying their electrical properties to analyze their applicability in actuation & sensing, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 509 (2016) 684-696.
- [7] B. Arash, Q. Wang, V. K. Varadan, Mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites, *Scientific Reports* 4 (2014) 6479.
- [8] J. Salzbrenner, *Mechanical and Electrical Properties of Carbon Nanotubes Surface-Stamped on Polydimethylsiloxane for Microvalve Actuation*, Master Degree of Science Thesis, The University of New Mexico Albuquerque, 2012.
- [9] L. F. Nielsen, L. Fuglsang, *Composite Materials: Properties as Influenced by Phase Geometry*, Springer, 2005.
- [10] L. Xie, X. Huang, Y. Huang, K. Yang, P. Jiang, Core-shell structured hyperbranched aromatic polyamide/BaTiO₃ hybrid filler for poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) nanocomposites with the dielectric constant comparable to that of percolative composites, *ACS Applied Materials and Interfaces* 5(5) (2013) 1747-1756.
- [11] Y. Feng, W. L. Li, Y. F. Hou, Y. Yu, W. P. Cao, T. D. Zhang, W. D. Fei, Enhanced dielectric properties of PVDF-HFP/BaTiO₃-nanowires composites induced by interfacial polarization and wire-shape, *Journal of Materials Chemistry C* 3 (2015) 1250-1260.

- [12] A. F. Diaz, R. M. Felix-Navarro, A semi-quantitative tribo-electric series for polymeric materials: the influence of chemical structure and properties. *Journal of Electrostatics* 62 (2004) 277-290.
- [13] Z. L. Wang, Triboelectric nanogenerators as new energy technology for self-powered systems and as active mechanical and chemical sensors. *ACS Nano* 7 (2013) 9533-9557.
- [14] S. Niu, Z. L. Wang, Theoretical systems of triboelectric nanogenerators. *Nano Energy* 14 (2015) 161-192.
- [15] S. Niu, S. Wang, L. Lin, Y. Liu, Y. S. Zhou, Y. Hu, Z. L. Wang, Theoretical study of contact-mode triboelectric nanogenerators as an effective power source. *Energy & Environmental Science* 6 (2013) 3576-3583.
- [16] G. Zhu, C. Pan, W. Guo, C. -Y. Chen, Y. Zhou, R. Yu, Z. L. Wang, Triboelectric-generator-driven pulse electrodeposition for micropatterning. *Nano Letters* 9 (2012) 4960-4965.
- [17] Y. Wang, Y. Yang, Z. L. Wang, Triboelectric nanogenerators as flexible power sources. *Npj Flexible Electronics* 1 (2017) 1-10.
- [18] T. Zhou, J. -W. Zha, R. -Y. Cui, B. -H. Fan, J. -K. Yuan, Z. -M Dang, Improving dielectric properties of BaTiO₃/Ferroelectric polymer composites by employing surface hydroxylated BaTiO₃ nanoparticles. *ACS Applied Materials and Interfaces* 3(7) (2011) 2181-2188.
- [19] S. Siddiqui, H. B. Lee, D. -I. Kim, L. T. Duy, A. Hanif, N. -E. Lee, An omnidirectionally stretchable piezoelectric nanogenerator based on hybrid nanofibers and carbon electrodes for multimodal straining and human kinematics energy harvesting. *Advanced Energy Materials* (2017) 1701520.
- [20] K. -I. Park, M. Lee, Y. Liu, S. Moon, G. -T. Hwang, G. Zhu, J. E. Kim, S. O. Kim, D. K. Kim, Z. L. Wang, K. J. Lee, Flexible nanocomposite generator made of BaTiO₃ nanoparticles and graphitic carbons. *Advanced Materials* 24 (2012) 2999-3004.
- [21] C. K. Jeong, K. -I. Park, J. Ryu, G. -T. Hwang, K. J. Lee, Large-area and flexible lead-free nanocomposite generator using alkaline niobite particles and metal nanorod filler. *Advanced Functional Materials* 24(18) (2014) 2620-2629.
- [22] J. -F. Capsal, C. Pousserot, E. Dantras, J. Dandurand, C. Lacabanne, Dynamic mechanical behavior of polyamide 11/Barium titanate ferroelectric composites. *Polymer* 51 (2010) 5207-5211.

- [23] M. Zhang, T. Gao, J. Wang, J. Liao, Y. Qiu, Q. Yang, H. Xue, Z. Shi, Y. Zhao, Z. Xiong, L. Chen, A hybrid fibers based wearable fabric piezoelectric nanogenerator for energy harvesting application. *Nano Energy* 13 (2015) 298-305.
- [24] F. R. Fan, Z. Q. Tian, Z. L. Wang, Flexible triboelectric generator. *Nano Energy* 1 (2012) 328-334.
- [25] F. R. Fan, L. Lin, G. Zhu, W. Wu, R. Zhang, Z. L. Wang, Transparent triboelectric nanogenerators and self-powered pressure sensors based on micropatterned plastic films. *Nano Letters* 12 (2012) 3109-3114.
- [26] Y. H. Ko, G. Nagaraju, J. S. Yu, Multi-stacked PDMS-based triboelectric generators with conductive textile for efficient energy harvesting. *RSC Advances* 5 (2015), 6437-6442.
- [27] H. -J. Choi, J. H. Lee, J. Jun, T. Y. Kim, S. -W. Kim, H. Lee, High-performance triboelectric nanogenerators with artificially well-tailored interlocked interfaces. *Nano Energy* 27 (2016) 595-601.
- [28] Z. Fang, K. H. Chan, X. Lu, C. F. Tan, G. W. Ho, Surface texturing and dielectric property tuning toward boosting of triboelectric nanogenerator performance. *Journal of Materials Chemistry A* 6 (2018) 52-57.
- [29] L. Zhao, Q. Zheng, H. Ouyang, H. Li, L. Yan, L. Shi, Z. Li, A sized-unlimited surface microstructure modification method for achieving high performance triboelectric nanogenerator. *Nano Energy* 28 (2016) 172-178.
- [30] H. Hussein, H. H. Baghdadi, M. F. El-Saka, Comparison between biological and chemical treatment of wastewater containing nitrogen and phosphorus. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 32 (2005) 195-203.
- [31] S. I. Abo-El Ela, S. I. Nawar, Treatment of wastewater from an oil and soap factory via dissolved air flotation. *Environmental International* 4 (1980) 47-52.
- [32] H. D. Gibbs, Phenol Tests. I. A classification of the tests and a review of the literature. *Chemical Reviews* 3 (1926) 291-319.
- [33] F. Xu, H. Li, Y. Liu, Q. Jing, Advanced redox flow fuel cell using chloride as main catalyst for complete conversion from carbohydrates to electricity. *Scientific Reports* 7 (2017) 5142.
- [34] A. K. Manohar, K. M. Kim, E. Plichta, M. Hendrickson, S. Rawlings, S. R. Narayanan, A high efficiency iron-chloride redox flow battery for large-scale energy storage. *Journal of the Electrochemical Society* 163 (2016) A5118-A5125.

- [35] M. Yu, X. Zeng, Q. Song, L. Liu, J. Li, Examining regeneration technologies for etching solutions: a critical analysis of the characteristics and potentials. *Journal of Cleaner Production* 113 (2016) 973-978.
- [36] L. W. Turner, *Electronics Engineer's Reference Book*, 6th ed., Butterworths, 1989.
- [37] G. Zhu, B. Peng, J. Chen, Q. Jing, Z. L. Wang, Triboelectric nanogenerators as a new energy technology: from fundamental, devices, to applications. *Nano Energy* 14 (2015) 126-138.
- [38] M. Zhou, M. S. H. Al-Furjan, J. Zou, W. Liu, A review on heat and mechanical energy harvesting from human – principles, prototypes and perspectives. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 3582-3609.
- [39] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer, R. Waser, Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO₃ Part II – consolidated polycrystalline ceramics. *Journal of Raman Spectroscopy* 38 (2007) 1300-1306.
- [40] I. W. Mwangi, J. C. Ngila, P. Ndungu, T. A. M. Msagati, Method development for the determination of diallyldimethylammonium chloride at trace levels by epoxidation process. *Water, Air, and Soil Pollution* 224(9) (2013) 1638.
- [41] U. J. Kim, C. A. Furtado, X. Liu, G. Chen, P. C. Eklund, Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* 127(44) (2005) 15437-15445.
- [42] Y. Hao, X. Wang, J. Kim, L. Li, Rapid formation of nanocrystalline BaTiO₃ and its highly stable sol. *Journal of the American Ceramic Society* 97(11) (2014) 3434-3441.
- [43] C. Nawani, B. Boomchom, P. Jutarat, W. Vittayakorn, N. Vittayakorn, Synthesis and phase evolution of electrospun antiferroelectric lead zirconate (PbZrO₃) nanofibers. *Materials Science and Engineering B* 177 (2012) 1009-1016.
- [44] J. Yan, Y. G. Jeong, Roles of carbon nanotube and BaTiO₃ nanofiber in the electrical, dielectric and piezoelectric properties of flexible nanocomposite generators. *Composites Science and Technology* 144 (2017) 144-150.
- [45] W. Feifei, M. Yiu-Wing, W. Danyang, D. Rui, High quality barium titanate nanofibers for flexible piezoelectric device applications. *Sensors and Actuators A* 233 (2015) 195-201.

OUTPUT

ผลงานการนำเสนอในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference)

PROGRAM BOOK



**Convention Center, The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand
October 31st - November 3rd, 2017**

Organized by :



Co - Organized by :



| | |
|-----------|---|
| 1700-1715 | <p>S10-O1:</p> <p>Blood Absorption Improvement of a Naturally-derived Hemostatic Agent by Atmospheric Pressure Plasma Jet</p> <p><u>Jureeporn Jaifu</u>, Dheerawan Boonyawan, Wassanai Wattanutchariya</p> |
|-----------|---|

| Thursday, 2 November 2017 | | Empress Grand Hall |
|---------------------------|--|--------------------|
| | <p>Symposium 5: (Empress Grand Hall) Dielectrics, Piezoelectrics, Ferroelectrics, Superconductors and Energy Harvesting Materials</p> | |
| | <p>Chair: Prof. Dr. Tawee Tunkasiri Co-chair: Prof. Dr. Gobwuit Rujijanagul</p> | |
| 1030-1115 | <p>Keynote:</p> <p>Energy scavenging with low dimensional materials</p> <p>Assoc. Prof. Dr. Nantakan Muensit (Prince of Songkla University)</p> | |
| 1115-1130 | <p>S5-O3:</p> <p>Fabrication and Characterization of Flexible Piezoelectric Composites with Natural Rubber Matrix</p> <p><u>Methee Promsawat</u>, Napatporn Promsawat, Ekwipoo Kalkornsurapranee, Soodkhet Pojprapai</p> | |
| 1130-1145 | <p>S5-O20:</p> <p>Electrical and dielectric properties of barium titanate – polydimethylsiloxanenano composite with 0-3 connectivity modified with carbon nanotube (CNT)</p> <p><u>Chanisa Nawani</u>, Worawut Makcharoen, Tosapol Maluangnont, Wanwilai Vittayakorn, Don Isarakorn and Naratip Vittayakorn</p> | |
| 1145-1200 | <p>S5-O8:</p> <p>Study of piezoelectric properties of polymer-PZT composite materials</p> <p><u>Thita Sonklin</u>, N. Promsawat, P. Janphuang and S. Pojprapai</p> | |
| 1200-1215 | <p>S5-O4:</p> <p>Investigation of Electromechanical with Different Volume Fraction of PZT in PZT/PDMS/CNTs Flexible Piezoelectric Composite</p> <p><u>Natthawadi Buatip</u>, Napatporn Promsawat, Pattanaphong Janphuang, Soodkhet Projprapai</p> | |

Oral Session, 2 Nov 2017

The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference)

PROGRAM BOOK



**Convention Center, The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand
October 31st - November 3rd, 2017**

Organized by :



Co - Organized by :



| | |
|--------|---|
| S5-P56 | Phonons and Thermodynamic properties of Mg-IV-N₂ <u>Chaiyawat Kaewmeechai</u> , Yongyut Laosiritaworn, Atchara Punya Jaroenjittichai |
| S5-P57 | Electrical conductivity of carbon black (CB) filled polymer composites for energy harvesting application <u>Woratat Punsawat</u> , Krittanat Khaosaard, Worawut Makcharoen |
| S5-P58 | Synthesis and Characterization of Barium Strontium Titanate (Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃) Ceramics Prepared by the Hybrid Method Pawinee Budkhod, <u>Nanthicha Srivichai</u> , Sarawut Thountom |
| S5-P59 | Sintering effects on microstructural and electrical properties of Ca-modified Ba(Ti, Sn)O₃ lead-free ceramics N. Kongthong, <u>P. Bomlai</u> |
| S5-P60 | Electrical properties of bismuth germanate (Bi₂GeO₅) ferroelectric glass-ceramics prepared by different method <u>Surapong Panyata</u> , Sukum Eitssayeam, Gobwute Rujijanagul, Tawee Tunkasiri, Denis Sweatman, Kamonpan Pengpat |
| S5-P61 | Synthesis of BaTiO₃@TiO₂-sheet core-shell structured nanocomposites <u>Chanisa Nawani</u> , Parinya Panprom, Tosapol Maluangnont, Wanwilai Vittayakorn and Naratip Vittayakorn |
| S5-P62 | Design and simulation electrical generator cell protect piezoelectric materials for energy harvesting application Woratat Punsawat, <u>Krittanat Khaosa-ard</u> , Worawut Makcharoen |
| S5-P63 | Dielectric properties and diffuse phase transition of Mn-doped Ba_{0.9}Ca_{0.1}Sn_{0.06}Ti_{0.94}O₃ perovskite ceramics <u>Puripat Kantha</u> , Panupong Jaiban, Pichitchai Butnoi, Kamonpan Pengpat, Tawee Tunkasiri, Nuttapon Pisitpipathsin |
| S5-P64 | The effect of ZnO nanorods Morphology to performance of Piezoelectric Nanogenerator <u>Nandang Mufti</u> , Yani Anggraeni, Abdulloh Fuad, Ahmad Taufik, Arif Hidayat |
| S5-P65 | Dielectric and ferromagnetic properties of CZFMO ceramics fabricated by the solid state combustion technique. <u>Pichitra Thawong</u> , Nontawat Punleka, Supree Pinitsoontorn, Theerachai Bongkarn |
| S5-P66 | Dielectric and Ferroelectric Properties of BNKT Ceramic Modified by KNbO₃ <u>Suchitra Inthong</u> , Wuttikrai Thanomsiang, Jeerapong Faruandee, Chatchai Kruea-In, Denis Sweatman, Sukum Eitssayeam |



The First Materials Research Society of Thailand International Conference

Certificate of Poster Presentation

presented to

Chanisa Nawaniil

Synthesis of BaTiO₃@TiO₂-sheet core-shell structured nanocomposites

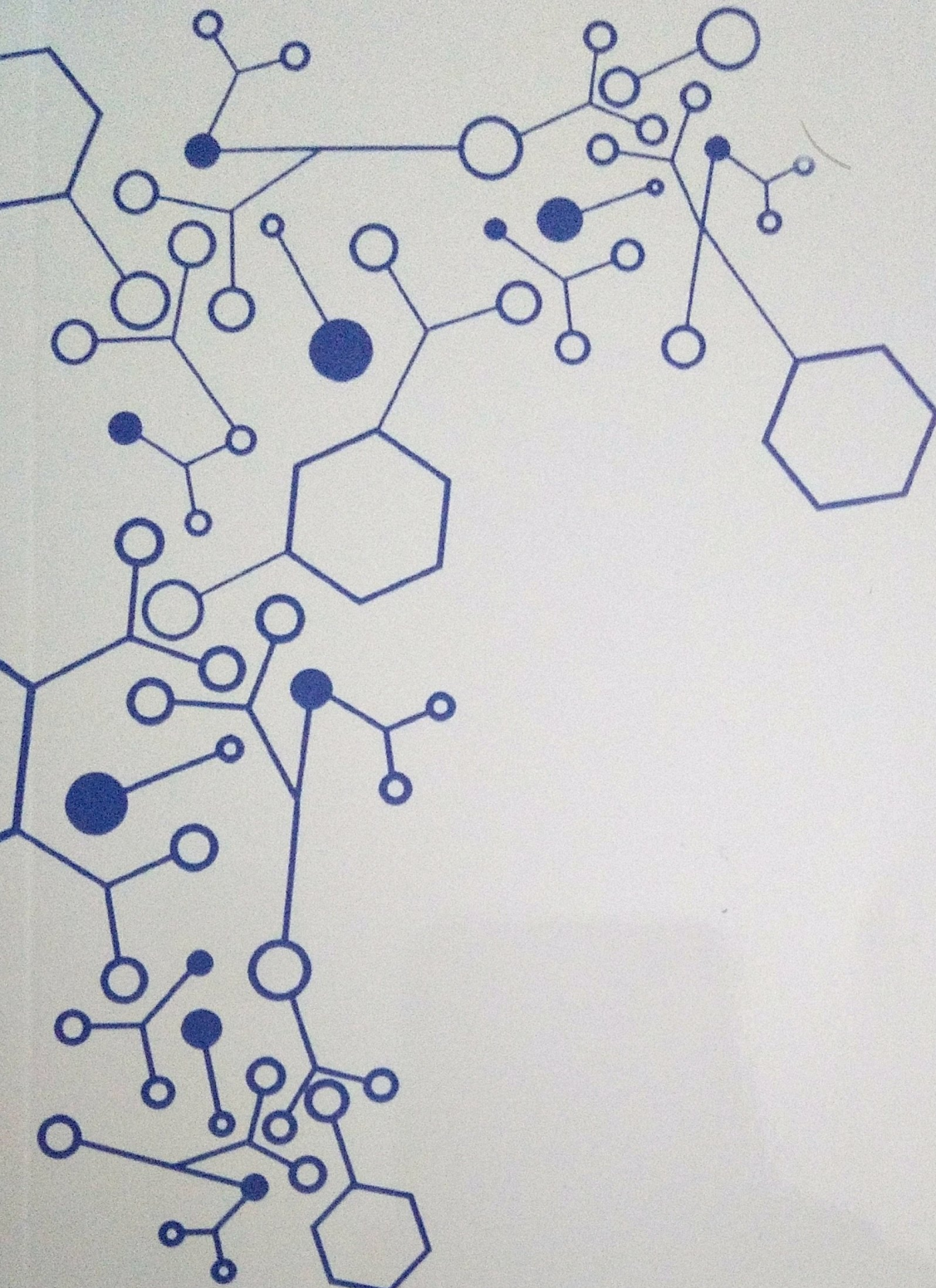
31st October - 3rd November 2017, The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'S. Maensiri'.

(Prof. Dr. Santi Maensiri)

President

Materials Research Society of Thailand



Book of Abstracts



STEMa 2018

International Conference on Science
and Technology of Emerging Materials

July 18-20, 2018 Pattaya, Thailand

<http://www.nano.kmitl.ac.th/stema2018>

Effect of Surface Treatment on Electrical Properties of Barium Titanate / Carbon Nanotube / Polydimethylsiloxane Nanocomposites

Chanisa Nawani^{1,2,*}, Parinya Panprom¹, Krittanat Khaosa-ard³, Worawut Makcharoen³ and Naratip Vittayakorn^{2,4,5}

¹Department of Physics, Faculty of Science, Udon Thani Rajabhat University, Udon Thani 41000, Thailand

²Advanced Materials Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

³College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

⁴Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

⁵Nano-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

*corresponding author, E-mail: c.nawani@gmail.com

Abstract

Piezoelectric-based polymer composite for flexible self-powered materials have been of interest. In this research, the effect of surface treatment on electrical properties of barium titanate/carbon nanotube/polydimethylsiloxane (BT/CNT/PDMS) composites has been studied for acquiring high performance materials. In the preparation of BT/CNT/PDMS nanocomposite, the surface of CNT and BT disperse phases were modified to introduce a functional groups. These chemical treatments devoted to improve the interfacial interactions and dispersion by introduce the strong interaction between BT, CNT and PDMS. The measured electrical outputs of the modified BT based nanocomposites showed higher output voltage than the normal composite. It is indicates that the strong interaction between fillers and polymer matrix is the important factor to improved electrical properties of the composites. Furthermore, the results also shown an enhancement of relative permittivity and maintaining a low loss of polymer nanocomposites, which indicates that the dielectric properties of composites are influenced not only by relative permittivity of the components, but also dependence on interactions between ceramics and polymers.

Keywords: Barium titanate, Polydimethylsiloxane, Carbon nanotube, Nanocomposite, Surface treatment



**2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM
Joint Conference (IFAAP 2018)
May 27 - June 1, 2018 , Hiroshima**



February 6th, 2018

Dear Dr. Saichon Sriphan

We are pleased to invite you to the ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP) to be held during May 27 - June 1, 2018 at the International Convention Center Hiroshima, Japan.

The IFAAP is the first joint conference between IEEE-International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF), Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications (FMA), Asian Meetings on Ferroelectrics (AMF), Asian Meetings on Electroceramics (AMEC) and Piezoresponse Force Microscopy Workshop (PFM). This international conference aims to bring together leaders from academia, national laboratories and industrial research and development sectors, to discuss the most recent advancements in the science and technology of ferroelectric and dielectric materials, spanning a broad range of topics from the theory and modeling of the materials, to processing and characterization thereof, as well as development of new applications and devices.

On behalf of the Technical Program Committee of IFAAP, I hereby officially inform that your presentation entitled 'Facile Surface Roughness Fabrication for Voltage Enhancement of Triboelectric Generator' is accepted as an oral presentation.

It will be a matter of immense pleasure for us to have your presence at IFAAP Hiroshima 2018. We are looking forwards to seeing you at Hiroshima.

Best regards,

Prof. Takaaki Tsurumi,
General Chair of IFAAP,
Professor of Tokyo Institute of Technology



**2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM
Joint Conference (IFAAP 2018)
May 27 - June 1, 2018 , Hiroshima**



February 6th, 2018

Dear Dr. Saichon Sriphan

We are pleased to invite you to the ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP) to be held during May 27 - June 1, 2018 at the International Convention Center Hiroshima, Japan.

The IFAAP is the first joint conference between IEEE-International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF), Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications (FMA), Asian Meetings on Ferroelectrics (AMF), Asian Meetings on Electroceramics (AMEC) and Piezoresponse Force Microscopy Workshop (PFM). This international conference aims to bring together leaders from academia, national laboratories and industrial research and development sectors, to discuss the most recent advancements in the science and technology of ferroelectric and dielectric materials, spanning a broad range of topics from the theory and modeling of the materials, to processing and characterization thereof, as well as development of new applications and devices.

On behalf of the Technical Program Committee of IFAAP, I hereby officially inform that your presentation entitled 'Effect of barium titanate fibers added into polydimethylsiloxane matrix with interdigital electrode on the capacitive property for flexible piezoelectric devices' is accepted as a poster presentation.

It will be a matter of immense pleasure for us to have your presence at IFAAP Hiroshima 2018. We are looking forwards to seeing you at Hiroshima.

Best regards,

Prof. Takaaki Tsurumi,
General Chair of IFAAP,
Professor of Tokyo Institute of Technology

Wednesday, 18 July 2018

| Time | Activity |
|-------------|--------------|
| 14.00-18.30 | Registration |

Thursday, 19 July 2018

| Time | Activity at Ballroom 1 and 2 |
|-------------|--|
| 08:00-09:00 | Registration |
| 09:00-09:30 | Welcome and Conference Opening/ Group photo |
| 09:30-9:50 | Coffee Break |
| 09:50-10:30 | Keynote Presentation I by Prof. Dr. Takeshi YANAGIDA (Kyushu University, Japan) “Metal Oxide Nanowire Meets Internet of Things (IoT)” |
| 10:30-11:10 | Keynote Presentation II by Prof. Dr. Supon Ananta (Chiang Mai University, Thailand) “The Role of Gold Nanometallics on Dielectric, Microstructure and Domain Switching Characteristics of Barium Titanate Ceramics” |
| 11:10-12:10 | Technical Talks |
| 12:10-13:00 | Lunch |

Thursday, 19 July 2018 (P.1)

| Time | Ballroom 1 | Ballroom 2 | Meeting room 1 | Meeting room 2 | Meeting room 3 |
|-------------|---|---|---|---|---|
| 13:00-13:15 | <u>Optics & Electronics I</u> Invited I : Prof. Dr. C.K. Jayasankar <i>"Optical and Photoluminescence Dynamics of Ln³⁺:B₂O₃+Li₂O/LiF Glasses"</i> | <u>Nanomaterials I</u> Invited I: Prof. Dr. Sanong Ekgasit <i>"Hydrogen Peroxide: A Key Ingredient for the Fabrication of Unique Gold and Silver Micro/Nanostructure"</i> | <u>Materials for Health Science</u> Invited I : Assoc. Prof. Dr. Siwarutt Boonyarattanakalin <i>"Polymers as Vaccine Adjuvants and Vaccine Agents against Tuberculosis"</i> | <u>Energy & Environment I</u> Invited I: Prof. Dr. Tawatchai Charinpanitkul <i>"Conversion of Graphite powder to Graphene via Ozonation Treatment in Deionized Water"</i> | <u>Metals&Alloys&Comp</u> Invited I : Prof. Dr. Rattikorn Yimnirun <i>"Local Structure Investigation in Some Magnetic Materials Studied by Synchrotron X-Ray Absorption Spectroscopy"</i> |
| 13:15-13:30 | | | | | |
| 13:30-13:45 | <u>Invited II :</u> Dr. Eakgapon Kaewnuam <i>"Study of LaBMO₆:Ln³⁺ Phosphors (Ln = Dy, Sm, Tb) for Photonic Material Applications"</i> | <u>Invited II:</u> Dr. Sakon Rahong <i>"Nanowires Electrophoresis Chips for Biomolecule Analysis"</i> | <u>Invited II :</u> Assoc. Prof. Dr. Takao Yasui <i>"Oxide Nanowires for Urinary Extracellular Vesicle Analysis"</i> | <u>Invited II:</u> Assoc. Prof. Dr. Kazuki Nagashima <i>"Functional Inorganic and Organic Nanofiber Materials from Earth-Abundant Resources and Their Application"</i> | <u>Invited II:</u> Assoc. Prof. Dr. Theerachai Bongkarn <i>"Structural Phase, Phase Transitions and Electrical Behaviors of KNLNTS-based Ceramics Prepared via the Solid State Combustion Technique"</i> |
| 13:45-14:00 | | | | | |
| 14:00-14:15 | OR-OEM01 (Ab-ID012): <i>"Sm³⁺ doped Molybdenum Gadolinium Borate Glasses for Orange Emission Laser Active Medium"</i> | OR-NAM01 (Ab-ID111): <i>"PM2.5 Collection and Detection Device for Analysis in Liquid Phase"</i> | OR-MHS01 (Ab-ID034): <i>"Self-assembling Iron-tannic Nanocomplex Developing as a New Emerging Agent for Healthcare"</i> | OR-EEM01 (Ab-ID018): <i>"Development and Testing on Polyurethane Resin/Carbon Black/Lead Zirconate Titanate composites for Energy Harvesting Application"</i> | OR-MAC01 (Ab-ID013): <i>"Photocatalytic Repeatability of CPC Photoreactor in Presence of Anatase/Rutile TiO₂ under Solar Irradiation"</i> |
| 14:15-14:30 | OR-OEM02 (Ab-ID081): <i>"White Light Emission of Gadolinium Calcium Phosphate Oxide and Oxyfluoride Glasses Doped with Dy³⁺"</i> | OR-NAM02 (Ab-ID233): <i>"Cost-effective Fabrication Process for SERS-Active Substrates from Metallic Nano-Templates by Laser Engraving Machine"</i> | OR-MHS02 (Ab-ID174): <i>"Fabrication of Multifunctional Lipid-based Nanocarrier of Herbal Medicine for Dermal Delivery System"</i> | OR-EEM02 (Ab-ID235): <i>"Fully Printable Hole Transport-free Perovskite Solar Cells with Guanidinium-based Additive"</i> | OR-MAC02 (Ab-ID074): <i>"The Effect of Cu²⁺ Substituting on Phase Formation, Microstructure and Electrical Properties of BNKLT Lead-free Ceramics Fabricated by the Solid-state Combustion Technique"</i> |

Thursday, 19 July 2018 (P.2)

| Time | Ballroom 1 | Ballroom 2 | Meeting room 1 | Meeting room 2 | Meeting room 3 |
|-------------|--|--|---|---|---|
| 14:30-14:45 | OR-OEM03 (Ab-ID153): <i>"Physical and Optical Properties of Zinc Barium Borotellurite Glasses Doped with CeF₃"</i> | OR-NAM03 (Ab-ID110): <i>"Detection of Cell-Free Circulating Methylated DNA for Early Diagnosis of Cancer by Microheater-Nanowires"</i> | OR-MHS03 (Ab-ID192): <i>"Investigation and Characterization of Nano-transethosomes as Vesicular Carriers for Enhanced Topical Administration"</i> | OR-EEM03 (Ab-ID163): <i>"Trends and Emerging Materials in Fuel cell and Water Electrolysis Researches Analyzed by Computational Method"</i> | OR-MAC03 (Ab-ID102): <i>"Electrical Fatigue Behavior of the Lead-Free BaTiO₃ Powders and Fibers Added into Polydimethylsiloxane Matrix for the Flexible Nanogenerator"</i> |
| 14:45-15:00 | OR-OEM05 (Ab-ID166): <i>"Comparative Study of Er³⁺ ions Doped Phosphate Based Oxide and Oxy-Fluoride Glasses For Lasers Applications"</i> | OR-NAM04 (Ab-ID155): <i>"Shape-controlled Synthesis of Tungsten Oxide Nanostructures and Characterization"</i> | OR-MHS04 (Ab-ID195): <i>"Effect of Plasma Jet on Shear Bond Strength of Self-adhesive Resin Cement to Dentin"</i> | OR-EEM04 (Ab-ID068): <i>"Study of Property Basic and Moisture Content of the Roselle Seeds per Oil Extraction Volume and Moisture Relations Analyzer for Used as Raw Material Production of Biodiesel Renewable Fuel"</i> | |
| 15:00-15:15 | OR-OEM06 (Ab-ID194): <i>"Development of Bi₂O₃-Na₂O-B₂O₃ Glasses for Radiation Shielding Material"</i> | OR-NAM05 (Ab-ID214): <i>"Control of Morphological and Optical Properties of Well-aligned ZnO Nanowires Synthesized through AZO Seeding Template"</i> | OR-MHS05 (Ab-ID245): <i>"Rapid Synthesis of Mycobacterial Glycan Components Conjugated with Alkyne Terminated Linker"</i> | Invited III: Prof. Dr. Kandalam V. Ramanujachary | |
| 15:15-15:30 | | | | <i>"Novel Electro-catalytic Materials for Hydrogen Generation"</i> | |
| 15:00-15:30 | Coffee break | | | | |

Thursday, 19 July 2018 (P.3)

| Time | Ballroom 1 | Ballroom 2 | Meeting room 1 | Meeting room 2 | Meeting room 3 |
|-------------|--|---|--|---|---|
| 15:30-15:45 | <u>Optics & Electronics II</u> Invited III : Prof. Dr. Mitra Djamal <i>"Development of Optical Material Based on Glass Doped Rare Earth for Photonic Devices"</i> | <u>Material process and manufacturing I</u> Invited I: Prof. Dr. Yuji Noguchi <i>"Gap-state Engineering of Visible-light-active Photoferroelectrics"</i> | <u>Biomaterials and carbon I</u> Invited I: Dr. Adisorn Tuantranont <i>"Graphene/NanoCarbon Materials and Its Applications"</i> | | <u>Computational & Characterization</u> Invited I : Prof. Dr. Chul-Hong Park <i>"Formation of Compensating Defects Through Many-body Interaction"</i> |
| 15:45-16:00 | | | | | |
| 16:00-16:15 | Invited IV : Asst. Prof. Dr. Ken Albrecht <i>"Solution-Processable Thermally-Activated Delayed-Fluorescence Dendrimer for OLED Application"</i> | OR-MPM01 (Ab-ID050): <i>"Effect of Nitrogen Plasma Treatment on Crystal Structure, Chemical Bonding Structure, and Contact Angle of Titanium Dioxide (TiO₂) Nanotubes Fabricated by Electrochemical Anodization"</i> | Invited II: Asst. Prof. Dr. Sommai Pivsa-art <i>"Biodegradable Polymers for Green Composites"</i> | Haydale company workshop "Graphene in Asia Market" 16:00-17:45 | Invited II: Assoc. Prof. Dr. Siriporn Jungsuttiwong <i>"A Theoretical Study of Platinum Decorated Carbon Nanocones on Hydrogen Storage Reactions: Effect of Spillover Mechanism"</i> |
| 16:15-16:30 | | OR-MPM02 (Ab-ID053): <i>"Synthesis of BaTiO₃-(Bi^{1/2}A^{1/2})TiO₃(A=K, Na) Solid Solution Semiconducting Ceramics by Alkali-earth Oxide Addition"</i> | | | |
| 16:30-16:45 | OR-OEM07 (Ab-ID182): <i>"The Near-Infrared Fluorescence of Nd³⁺-doped Tungsten Gadolinium Borate Glasses"</i> | OR-MPM03 (Ab-ID084): <i>"Cold Sintering Process: Low-Temperature Ceramic Processing Applied for Ceria"</i> | Invited III: Assoc. Prof. Dr. Somsak Dangtip <i>"Contemporary Plasma Science and Technology for Biomaterials in Thailand"</i> | | Invited III: Assoc. Prof. Dr. Sirichok Jungthawan <i>"Modelling in Materials Science by First-Principles Calculations: From Two-Dimensional Materials to Bulks"</i> |
| 16:45-17:00 | OR-OEM08 (Ab-ID197): <i>"Radio and Photo Luminescence Studies of MgO-BaO-P₂O₅ Glasses Doped with Eu³⁺ Ion for Reddish Orange Emission Material Application"</i> | OR-MPM04 (Ab-ID143): <i>"Porcelain Body Preparation and Characterization for Dipping Former Usage in Latex Glove Manufacturing"</i> | | | |

Thursday, 19 July 2018 (P.4)

| Time | Ballroom 1 | Ballroom 2 | Meeting room 1 | Meeting room 2 | Meeting room 3 |
|-------------|--|---|---|--|---|
| 17:00-17:15 | OR-OEM09 (Ab-ID225): "Studies of Luminescence Properties of Praseodymium Ions in Gadolinium Barium Borate Based Glasses for Reddish-Orange Lighting Applications" | OR-MPM05 (Ab-ID230): "Fabrication of $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ Mayenite Structure by Spark Plasma Sintering" | OR-BIO01 (Ab-ID038): "Characterization of starch granules derived from <i>Tacca leontopetaloides</i> by green synthesis" | Haydale company workshop "Graphene in Asia Market" | OR-CCM01 (Ab-ID029): "3D EMFIT Numerical Simulations of Electromagnetic Wave Absorbing Materials for RF Applications" |
| 17:15-17:30 | OR-OEM10 (Ab-ID167): "Fabrication of Potassium Aluminium Barium Phosphate Glasses Doped with Sm^{3+} and Their Judd-Ofelt Analysis for Orange Lasing Material Application" | OR-MPM06 (Ab-ID241): " SnO_2 Coatings on Porous $LiAl_5O_8$ by Simple Thermal Evaporation Process" | OR-BIO02 (Ab-ID132): "Characterization of Gelatin/CMC Scaffold Fabricated by Salt Leaching Method" | | OR-CCM02 (Ab-ID119): "Modelling of Concrete Materials for 3D-EFIT Numerical Computations of Ultrasonic Nondestructive Evaluation" |
| 17:30-17:45 | OR-OEM20 (Ab-ID246): "The effect of doping with tungsten trioxide on thermochromic properties of vanadium dioxide synthesized by hydrothermal method" | | OR-BIO03 (Ab-ID037): "Extraction and Characterization of Nanocellulose from Sugarcane Bagasse by Ball-milling-assisted Acid Hydrolysis" | | |
| 17:15-18:45 | Poster session I (Posters from Optical and electronic materials, Nanomaterial and applications and Sensors, sensing materials and related devices session) | | | | |
| 19:00-21:00 | Banquet | | | | |

Friday, 20 July 2018

| Time | Ballroom 1 | Ballroom 2 | Meeting room 1 | Meeting room 2 | Meeting room 3 |
|-------------|--|---|--|--|---|
| 09:20-10:00 | <p>Keynote Presentation III by Prof. Dr. B.V.R. CHOWDARI (Nanyang Technological University, Singapore) “Energy Storage Aspects-Lithium Ion Batteries” at Ballroom 2</p> | | | | |
| 10:15-10:30 | <p>Optics & Electronics III</p> <p>Invited V: Asst. Prof. Dr. Prasit Thongbai <i>“Interfacial Polarizations in High-Permittivity TiO₂-based Ceramics”</i></p> | <p>Nanomaterials II</p> <p>Invited III: Asst. Prof. Dr. Phimphaka Harding <i>“Fe(III) Spin Crossover thin films and nanoparticles”</i></p> | <p>Sensor&Sensing Materials I</p> <p>Invited I: Asst. Prof. Dr. Chatchawal Wongchoosuk <i>“Smart Nanosensor Watch for Saving Life from Toxic Gases”</i></p> | <p>Energy & Environment I</p> <p>Invited IV: Prof. Dr. Hajime Nagata <i>“Mechanical Bending Strength of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics”</i></p> | <p>Material process and manufacturing II</p> <p>Invited II: Prof. Dr. Hidenori Mimura <i>“Highly aligned P(VDF/TrFE) nanofiber webs fabricated by electrospinning”</i></p> |
| 10:30-10:45 | | | | | |
| 10:45-11:00 | <p>OR-OEM11 (Ab-ID011): <i>“Modifying the Hydrophobicity and Transmittance of Spin-coated Poly(methyl methacrylate) Films by Adding Polyvinylpyrrolidone and Quenching”</i></p> | <p>OR-NAM06 (Ab-ID149): <i>“Mechanical Property of Gelatin/CMC Nanofibrous Scaffold Fabricated by Electrospinning Method”</i></p> | <p>OR-SSM01 (Ab-ID085): <i>“Development of CdTe-based Nuclear Radiation Sensors and Related Devices”</i></p> | <p>Invited V: Asst. Prof. Dr. Surawut Chuangchote <i>“One-dimensional Catalysts for Photocatalytic Conversions of Bioresources to High Value Chemicals and Fuels”</i></p> | <p>OR-MPM07 (Ab-ID067): <i>“Porosity Investigation of Bricks by Gamma-ray Transmission Measurement”</i></p> |
| 11:00-11:15 | <p>OR-OEM12 (Ab-ID175): <i>“Synthesis and Radiation Properties of Li₂O-BaO-Bi₂O₃-P₂O₅ Glasses”</i></p> | <p>OR-NAM07 (Ab-ID039): <i>“Transparent Cellulose Nanofibers Reinforced Composites for Electronic Devices”</i></p> | <p>OR-SSM02 (Ab-ID206): <i>“Molecularly Imprinted Polymer Coated ZnO Nanowires Chemiresistor for Aromatic Compounds Vapor Detection”</i></p> | | <p>OR-MPM08 (Ab-ID091): <i>“Study on Physical and Optical Properties Sun Guard HP Clima Guard Neutral 70 and Clear Vision Glasses”</i></p> |

Friday, 20 July 2018 (P.1)

| Time | Ballroom 1 | Ballroom 2 | Meeting room 1 | Meeting room 2 | Meeting room 3 |
|-------------|---|--|--|--|---|
| 11:15-11:30 | OR-OEM13 (Ab-ID176): "Study Properties OF Zinc Barium Borate Glasses Doped with Sm_2O_3 " | OR-NAM08 (Ab-ID036): "PDMS-silver Nanocomposite for Flexible Conductive Stripes and its applications as Flexible Substrates for Organic Solar Cells" | OR-SSM03 (Ab-ID209): "Development of Reversible On-off Control Nanovalve" | OR-EEM05 (Ab-ID015): "Characterization and Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Deposited on Stainless Steel by Pulsed-Pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition" | OR-MPM09 (Ab-ID139): "Effect of Additional Laser-Sensitive Pigment on Marking Contrast and Physical Property of Polypropylene Plastic" |
| 11:30-11:45 | OR-OEM14 (Ab-ID188): "Exposure Buildup Factor Investigation of Tungsten Gadolinium Borate System" | OR-NAM09 (Ab-ID008): "CaCO ₃ @TiO ₂ Core-Shell and TiO ₂ Hollow Nanospheres by a Sol-Gel Method" | OR-SSM04 (Ab-ID232): "External Electric Field Induced Metal Insulator Transition in VO ₂ Thin Films for Thermal Switch Application" | OR-EEM06 (Ab-ID236): "Lithium Metal Composites Prepared by Lithium Melt Infusion as Highly Stable Anode for Lithium-sulfur Batteries" | OR-MPM10 (Ab-ID142): "The Effect of Thickness of Spring Wire on the Strength and Deformation Characteristics of a Spring Steel Conduit" |
| 11:45-12:00 | OR-OEM15 (Ab-ID193): "Fabrication of Mn ²⁺ Doped Al ₂ O ₃ Bulk Crystal by Flame Fusion Technique and Their Properties" | OR-NAM10 (Ab-ID020): "The Effect of Calcination Temperatures on Physical and Electrochemical Properties of Manganese Dioxide Nanoparticles Synthesized by Co-precipitation Method" | | OR-EEM07 (Ab-ID237): "High-rate Symmetric Supercapacitor Using Water-soluble Sulfonated-poly(aniline-co-p-phenylenediamine) Nanofiber-Decorated Nitrogen-doped Reduced Graphene Oxide and Ferri/Ferrocyanide Redox-Active Electrolyte" | OR-MPM11 (Ab-ID189): "Improvement of Welding Repair Aluminium Alloy 6082T6 by MIG Welding Process with Pulse Current" |
| 12:00-13:15 | Lunch | | | | |

Friday, 20 July 2018 (P.2)

| Time | Ballroom 1 | Ballroom 2 | Meeting room 1 |
|-------------|--|--|---|
| 13:00-14:30 | Poster session II <i>(Posters from Biomaterials and carbon-based materials, Energy and environment materials, Theoretical and computational science of materials, Materials for health science, Metal alloys and composite materials and Material process and manufacturing session)</i> | | |
| 13:15-13:30 | <u>Optics & Electronics IV</u> Invited VI: Dr. Taras Kolodiazhn | <u>Nanomaterials III</u> Invited IV: Dr. Pongkarn Chakthranont | <u>Sensor&Sensing Materials II</u> Invited II: Assoc. Prof. Dr. Apinpus Rujiwatra |
| 13:30-13:45 | <i>"Competing f-electron Localization Mechanisms in Rare Earth Cubic Fluorites"</i> | <i>"Highly Dispersed Ni-Cu Nanoparticles on SBA-15 for Catalytic Production of γ-Valerolactone"</i> | <i>"Lanthanide Coordination Polymers in Luminescence-based Thermometry"</i> |
| 13:45-14:00 | OR-OEM16 (Ab-ID082): "Synchrotron Radiation X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of CdTe-In Structures Formed by Laser-Induced Doping Technique" | OR-NAM11 (Ab-ID004): <i>"The Sol-hydrothermal Synthesis of $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT) Nano-particles"</i> | OR-SSM06 (Ab-ID144): <i>"Recent Advances in Micro-nanoscale Thermal Management for Metal Oxide Nanowires Assembly and Gas Molecules Detections"</i> |
| 14:00-14:15 | OR-OEM17 (Ab-ID033): "Fabrication of High Magnification Microscope Lens for Smartphone and SPR Sensor Chip using Confined Sessile Drop Technique" | OR-NAM12 (Ab-ID160): <i>"Temperature dependence of crystal growth of highly oriented columnar ZnO nano-rod by hydrothermal method"</i> | OR-SSM07 (Ab-ID190): <i>"A Portable USB-Powered Potentiostat System Design for Salty Detection"</i> |
| 14:15-14:30 | OR-OEM18 (Ab-ID099): "Improvement of Optical and Electrical Properties of Cu-Doped SnO ₂ Thin Films by O ₂ Plasma Treatment" | | OR-SSM08 (Ab-ID211): <i>"The Selective Electrochemical Determination of Casein Based on Magnetic Molecularly Imprinted Nanoparticles"</i> |
| 14:30-14:45 | OR-OEM19 (Ab-ID123): "Transparent Conductive Nanocolumnar AZO Film Coating by GLAD" | | OR-SSM09 (Ab-ID062): <i>"Invention of Flexible Graphene-carbon Nanotube Network Electroluminescent Gas Sensor"</i> |
| 14.45-15.00 | Coffee break | | |
| 15.00-15.30 | Closing Ceremony and Award | | |

March 20, 2018

Dear Authors,

On behalf of organizing committee, we would like to thank for submitting your current research work to the Second International Conference on Science and Technology of Emerging Materials 2018 (STEMa2018). We are pleased to inform you that your submitted abstract referred below has been accepted for presentation in STEMa2018 that will be held at Holiday Inn Pattaya during July 18-20, 2018.

Abstract Number: ID102

Title: Electrical Fatigue Behavior of the Lead-Free BaTiO₃ Powders and Fibers Added into Polydimethylsiloxane Matrix for the Flexible Nanogenerator

Authors: Saichon Sriphan, Chanisa Nawani and Naratip Vittayakorn

Session: Sensors, sensing materials and related devices

Type of Presentation: Oral Presentation

Thank you for your contribution to STEMa2018 and you are invited to submit your corresponding full manuscript to the conference proceeding/journals as special issues of the conference by **April 30, 2018**. The details of full paper submission can be found in the conference website:

<http://www.nano.kmitl.ac.th/stema2018>.

We are looking forward to seeing you at Pattaya in this July.



Assoc. Prof. Dr. Wisanu Pecharapa
STEMa2018 Chair person

Email: stemaconference@kmitl.ac.th

2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP2018)
Technical Program

May 28 **May 29** **May 30** **May 31**
 Mon. Tue. Wed. Thu.

Monday, May 28, 2018

A B C D E F G H I J P 

[Previous Page](#) [Top Page](#)

08:45 - 9:15 Opening Hall A

Plenary session

Hall A 09:15 - 10:45

Session chair: Ronald G. Polcawich & Alexei Gruverman

| | | | | |
|-------|--|------------------------|--------------|------|
| 09:15 | Plenary1 | Jürgen Rödel | Plenary Talk | ISAF |
| | Lead-Free Piezoceramics: From Basic Science to Application | | | |
| | J. Rödel Department of Materials Science, Technische Universität Darmstadt, Germany | | | |
| 10:00 | Plenary2 | Patrycja Paruch | Plenary Talk | PFM |
| | Pushing at the Walls: PFM Insights into the Fundamental and Functional Properties of Ferroelectric Domain Boundaries | | | |
| | P. Paruch DQMP, University of Geneva, Switzerland | | | |

Oral session: Quantum beam science

Hall A 11:00 - 12:30

Session chair: Kenji Ohwada

| | | | | |
|-------|--|--------------------------|--------------|-------|
| 11:00 | 28am-A01 | Sergey Vakhrushev | Invited Talk | IFAAP |
| | Mode Coupling and Incommensurate Phases in Zr-rich $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ | | | |
| | S. B. Vakhrushev ^{1,2*} , D.A. Andronikova ^{1,2} , A. A. Bosak ³ , Y. A. Bronwald ^{1,2} , D. Y. Chernyshov ⁴ , and I. Leontiev ⁵ | | | |
| | ¹ Ioffe Institute, Russia | | | |
| | ² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia | | | |

14:30 **30pm-H03** **Yaowapa Howold** AMEC

[Modified TiO₂ Semiconductive Photocatalyst for Water Splitting Application](#)

Y. Howold^{1,2*}, M. Schieda³, D. Lehmann⁴, M. V. Vidaller^{3,4} and T. Klassen^{3,4}

¹Department of Physics, Khon Kaen University, Thailand

²Integrated Nanotechnology Research Center, Khon Kaen University, Thailand

³Helmholtz Zentrum Geesthacht, Germany

⁴Helmut-Schmidt-Universität, Germany

Oral session: Triboelectric generator

Room H 14:45 - 15:15

Session chair: Susan Trolier-McKinstry

14:45 **30pm-H04** **Viyada Harnchana** AMEC

[Polydimethylsiloxane Modified with Graphene Oxide for Triboelectric Nanogenerator](#)

V. Harnchana^{1*}, V. Amornkitbamrung¹ and D.J. Kang²

¹Department of Physics, Khon Kaen University, Thailand

²Department of Physics, Sungkyunkwan University, Republic of Korea

15:00 **30pm-H05** **Saichon Sriphan** AMEC

[Facile Surface Roughness Fabrication for Voltage Enhancement of Triboelectric Generator](#)

S. Sriphan^{1*} and N. Vittayakorn^{1,2,3}

¹Advanced Material Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand

²Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand

³Nano-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand

Oral session: Energy storage

Room H 15:30 - 16:30

Session chair: Takashi Teranishi

15:30 **30pm-H06** **Yang Zhou** AMEC

[High Capacity and Stable Cyclability of Pristine Amorphous Vanadium Oxide Thin Films as Cathodes for Lithium and Sodium Ion Batteries](#)

Y. Zhou^{*}, S. Petnikota and M. Srinivasan

School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore

15:45 **30pm-H07** **Yi-Hung Wang** AMEC

[The Application of the Heat-treatment and Fenton's Reagent-Treatment Graphite Felt on the Vanadium Redox Flow Battery](#)

Y.-H. Wang^{1*}, I.-M. Hung¹ and C.-Y. Wu²

¹Department of Chemical Engineering and Materials Science, Yuan Ze University, Taiwan

| | | |
|--|----------------------------|------|
| 28pm-P139 | Kaoru Yamashita | ISAF |
| <u>Piezoelectric Resonating Force Sensor in the Second Vibration Mode</u> | | |
| K. Yamashita ^{1,2*} and P. Muralt ¹ | | |
| ¹ Electroceramics Thin Films Group, EPFL, Switzerland | | |
| ² Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, Japan | | |
| 28pm-P140 | Kaoru Yamashita | ISAF |
| <u>Piezoelectric Ultrasonic Microsensors on Buckled Diaphragms Using Sol-Gel Derived PZT Films</u> | | |
| K. Yamashita*, S. Nakajima, J. Shiomi and M. Noda | | |
| Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, Japan | | |
| 28pm-P141 | Yusuke Takei | FMA |
| <u>Mechanomyogram Measurement by PZT-Based AE Sensor</u> | | |
| Y. Takei* and T. Kobayashi | | |
| National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan | | |
| 28pm-P142 | Muangjai Unruan | AMF |
| <u>Effect of Electric Field Frequency on Energy Density of PMN-PT Ceramics</u> | | |
| M. Unruan ^{1*} , S. Unruan ² and R. Yimnirun ³ | | |
| ¹ Department of Applied Physics, Faculty of Sciences and Liberal Arts, Rajamangala University of Technology Isan, Thailand | | |
| ² Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering and Architecture, Rajamangala University of Technology Isan, Thailand | | |
| ³ School of Energy Science and Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology, Thailand | | |
| 28pm-P143 | Saichon Sriphan | AMEC |
| <u>Effect of Barium Titanate Fibers Added into Polydimethylsiloxane Matrix with Interdigital Electrode on the Capacitive Property for Flexible Piezoelectric Devices</u> | | |
| S. Sriphan ¹ , C. Nawani ^{1,2} and N. Vittayakorn ^{1,3,4} | | |
| ¹ Advanced Material Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand | | |
| ² Department of Physics, Faculty of Science, Udon Thani Rajabhat University, Thailand | | |
| ³ Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand | | |
| ⁴ Nano-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand | | |
| 28pm-P144 | Kamal Asadi | ISAF |
| <u>Revisiting Ferroelectricity in Nylons</u> | | |
| S. Anwars and K. Asadi* | | |
| Max-Planck Institute for Polymer Research, Germany | | |
| 28pm-P145 | Vladimir Pashchenko | ISAF |
| <u>AlScN and AlN - Based Hybrid BAW/SAW Resonator with Enhanced Q-Factor and Electromechanical Coupling</u> | | |
| V. Pashchenko ^{1*} , F. Parsapour ¹ , H.-P. Zinn ² and P. Muralt ¹ | | |
| ¹ Electroceramics Group, Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne, Switzerland | | |

รางวัลที่ได้รับ



The First Materials Research Society of Thailand International Conference

Best Poster Presentation Award

presented to

**Chanisa Nawanil, Parinya Panprom, Tosapol Maluangnont, Wanwilai Vittayakorn
and Naratip Vittayakorn**

Synthesis of $\text{BaTiO}_3@ \text{TiO}_2$ -sheet core-shell structured nanocomposites

31st October – 3rd November 2017, The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'S. Maensiri'.

(Prof. Dr. Santi Maensiri)

President

Materials Research Society of Thailand

STEMa2018



CERTIFICATE OF
PAPER AWARD

*"Effect of Surface Treatment on Electrical
Properties of Barium Titanate/Carbon
Nanotube/Polydimethylsiloxane*
present to

C. Nawaril, P. Panprom, K. Khaosa-ard, W. Makcharoen
and N. Vittayakorn

Asst. Prof. Dr. Anuchit Jaruvanawat
Dean of College of Nanotechnology

Assoc. Prof. Dr. Wisanu Pecharapa
General Chair of STEMa2018 organizing committee



College of Nanotechnology
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang



STEMa
2018
International Conference on Science
and Technology of Emerging Materials

STEMa2018



CERTIFICATE OF
BEST

ORAL PRESENTATION AWARD

*“Electrical Fatigue Behavior of the Lead-Free
BaTiO₃ Powders and Fibers Added into
Polydimethylsiloxane Matrix for the
Flexible Nanogenerator”*

present to

Saichon Sriphan

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Anuchit Jaruvanawat".

Asst.Prof.Dr. Anuchit Jaruvanawat
Dean of College of Nanotechnology

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "W. Pecharapa".

Assoc.Prof.Dr. Wisanu Pecharapa
General Chair of STEMa2018



STEMa2018
International Conference on Science
and Technology of Emerging Materials

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ



Chanisa Nawaniil <c.nawaniil@gmail.com>

Editor Decision on Your Submission and Copyright License

2 messages

Wanwilai Vittayakorn <wanwilai.vi@kmitl.ac.th>
To: c.nawaniil@gmail.com

Tue, Jul 10, 2018 at 3:04 PM

Dear authors,

We have reached a decision regarding your submission to STEMa2018 - AIP conference proceedings, "Effect of Surface Treatment on Electrical Properties of Barium Titanate / Carbon Nanotube / Polydimethylsiloxane Nanocomposites".

Our decision is: **Accepted**


To avoid exclusion of your publication in the journal, you are also recommended to make a registration payment for the conference and one of authors must make a presentation at the STEMa2018 conference.


Upon acceptance, you are requested to fill out and sign the license to publish agreement that can be found as attachment together license checklist (with example of signed license). Please sign and name your license as "**AIPCP license agreement-abstractID...**" and put your abstract ID.

Please return your signed license to me via this email by **July 13, 2018** to avoid delay of publication.

With regards,
STEMa2018 publishing committee

2 attachments

 **AIPCP License Agreement.pdf**
322K

 **Copyright License Checklist.pdf**
126K

Chanisa Nawaniil <c.nawaniil@gmail.com>
To: Wanwilai Vittayakorn <wanwilai.vi@kmitl.ac.th>

Thu, Jul 12, 2018 at 1:24 PM

Dear whom it may concern,

Please see attached file for AIPCP license agreement-abstractID213

Best regards
Chanisa Nawaniil
[Quoted text hidden]

 **AIPCP license agreement-abstractID213.pdf**
5274K

Effect of Surface Treatment on Electrical Properties of Barium Titanate / Carbon Nanotube / Polydimethylsiloxane Nanocomposites

C. Nawani^{1,2,a)}, P. Panprom¹, K. Khaosa-ard³, W. Makcharoen³
and N. Vittayakorn^{2,4,5}

¹Department of Physics, Faculty of Science, Udon Thani Rajabhat University, Udon Thani 41000, Thailand

²Advanced Materials Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

³College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

⁴Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

⁵Nano-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^{a)}corresponding author, E-mail: c.nawani@gmail.com

Abstract. Piezoelectric-based polymer composite for flexible self-powered materials have been of interest. In this research, the effect of surface treatment on electrical properties of barium titanate/carbon nanotube/polydimethylsiloxane (BT/CNT/PDMS) composites has been studied for acquiring high performance materials. In the preparation of BT/CNT/PDMS nanocomposite, the surface of CNT and BT disperse phases were modified to introduce a functional groups. These chemical treatments devoted to improve the interfacial interactions and dispersion by introduce the strong interaction between BT, CNT and PDMS. The measured electrical outputs of the modified BT based nanocomposites showed higher output voltage than the normal composite. It is indicates that the strong interaction between fillers and polymer matrix is the important factor to improved electrical properties of the composites. Furthermore, the results also shown an enhancement of relative permittivity and maintaining a low loss of polymer nanocomposites, which indicates that the dielectric properties of composites are influenced not only by relative permittivity of the components, but also dependence on interactions between ceramics and polymers.

Keywords: Barium titanate; Polydimethylsiloxane; Carbon nanotube; Nanocomposite; Surface treatment

INTRODUCTION

Currently, energy shortage and natural disasters are become more serious problems. Accidents due to the damage of infrastructure including highways, buildings and bridges from extreme events such as earthquakes, hurricanes, and other natural disasters frequently occur. These not only damage to life and property, but also result in damage to the national economy. To prevent the damage of critical infrastructures, it is essential to visualize the state of the structure and identify any initiation of damage in real time [1]. Piezoelectric materials have the ability to convert mechanical energy into electrical energy and have long been used for strain sensing [2-4]. When a piezoelectric material is squeezed, twisted, or bent, electric charges collect on its surfaces. Conversely, when a piezoelectric material is subjected a voltage drop, it mechanically deforms [5]. Therefore, this material is widely used as an indicator for measuring different quantities, such as stress, torque, pressure and vibration, then converse to electrical signal. Among other types of sensors, piezoelectric sensors have the lowest power requirements [1]. However,

conventional piezoelectric strain sensors show some limitations such as low sensitivity and difficulties to be embedded in material structures. These limitations have increased the demands for using novel smart materials. Therefore, there is a need to develop simple, scalable, inexpensive, and mechanically flexible sensors that can be embedded into a material or form fitted easily onto an existing structure. Flexible piezoelectric composites are considered as a solution to the problem. It consists of a ceramic material embedded in a flexible polymer matrix. Other applications, for example energy harvesting using such piezoelectric materials, have also been studied. Piezoelectric-based polymer composite generators could be scalable power sources applicable in various electrical devices and systems by scavenging mechanical energy from the environment [6-8].

In this research, avoiding lead-based products is also eco-friendly and essential for use in next-generation clean technology. Barium titanate is a common piezoelectric material that is commercially used for piezoelectric actuators and sensors. This material is very attractive in the field of electroceramics and microelectronics, due to its good characteristics [9,10]. In this study, polymer-ceramic nanocomposites were prepared using PDMS elastomer as a base matrix, and BT nanoparticles as filler. PDMS has been used extensively as the organic host matrix for nanocomposites, due to its excellent elasticity, transparency, and excellent relaxation properties [11,12].

Among these novel sensitive materials, the carbon nanotube (CNT) has been chosen as an excellent candidate for acquiring high performance materials because of their exceptional mechanical, electrical, thermal and chemical properties [13]. However, its nanometer-scale dimension makes it naturally form bundles, which makes it difficult to use. Several efforts and methods have been devoted to improve the interfacial interactions and overall dispersion, as chemical modification of CNT [14]. Lidong Shao et al. [15] have reported modified multiwalled carbon nanotubes using the standard nitric acid treatment. They observed that, the presence of sidewall functionalisation of carbon nanotubes increases the solubility of the CNTs in water and organic solvents, opening the possibility of further modifications and coupling of molecules through subsequent solution-based chemistry. Therefore, the functionalisation of carbon nanotubes (CNTs) is an increasing area of research since it leads to a higher solubility, processability and biocompatibility [15].

Little research focuses on the effect of the interface between fillers and polymer matrix on the electric performance of the nanocomposites. In fact, the interface could significantly influence the electric performance of the composites. Tao Zhou et al [16] have reported the improving dielectric properties of BaTiO₃/ferroelectric polymer composites by employing surface hydroxylated BaTiO₃ nanoparticles. In this letter, the surface of BT particles was chemically modified by H₂O₂ to introduce plenty of hydroxyl groups. Compared with the normal BT/PVDF nanocomposites, the dielectric properties of the surface hydroxylated BT/PVDF nanocomposites show weaker temperature dependence and frequency dependence, and it also exhibits higher dielectric breakdown strength. The hydrogen bond which leads stronger interaction between the h-BT filler and the PVDF matrix might be the reason.

In this research, we investigate the influence of surface treatment on electrical properties of a three-phase (BT-CNT)/PDMS nanocomposite. The surface of barium titanate (BT) nanoparticles was chemically modified by hydrogen peroxide (H₂O₂) to create hydroxyl groups, and the surface of carbon nanotubes (CNT) was modified by nitric acid to introduce carboxyl groups. These chemical treatments devoted to improve the interfacial interactions and dispersion by introduce the strong interaction between BT and CNT, and between BT and PDMS.

EXPERIMENTAL

The BT nanoparticles (commercial grade; Advanced Materials; USA) were used as the functional fillers. To prepare the surface hydroxylated BaTiO₃, 15g of BT particles were refluxed in an aqueous solution of hydrogen peroxide (H₂O₂; 30%, 350 mL) at 100 °C for 6 h, and then filtered and baked the solution in an oven at 80 °C for 24 h.

In the preparation of the sidewall functionalisation of carbon nanotubes (CNT), as-made CNT (Chiangmai University) was refluxed in 3 M nitric acid for 24 h, followed by filtration and rinsing with distilled water up to neutralization and dried.

The nanocomposites were prepared by employing a solvent casting method. Firstly, the BT/CNT/PDMS three-phase composites were prepared by suspending the appropriate amount of modified CNT and BT powders in ethanol with mechanical stirring at room temperature for 30 min. Then, the mixture was ultrasonically dispersed in ethanol for 15 min and dried at 80°C. After subsequent drying, the mixture was grinded and mixed well. Next, the mixture of BT and CNT was dispersed in PDMS solution by mechanical agitation in order to produce piezoelectric

nanocomposites. Then, the mixture was cast on clean plastic substrates and kept under room temperature for 24 h. Finally, the prepared nanocomposites loaded with normal and modified fillers and thickness of 3-5 mm were collected for test. Fourier transform infrared (FTIR) spectra (Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR/FT-Raman spectrometer) was used to check the effect of surface hydroxylation of the BT particles and chemical treatment of CNT. X-ray diffraction (XRD; Siemens-D8 Advance) using $\text{CuK}\alpha$ radiation was used to determine the phases formed. Scanning electron microscope (SEM, Zeiss EVO MA1) was used to observe the microstructure of nanocomposites. The dielectric properties of the samples were measured using an impedance analyzer (Agilent E4980A) in the frequency range of 10^2 - 10^6 Hz at room temperature. In addition, the output voltage and current were recorded by an oscilloscope during the periodic knocking with a Teflon stack under an impulsive loading at 300 N.

RESULTS AND DISCUSSION

FTIR is used to verify the effect of the H_2O_2 treatment on the surface of the BT nanoparticles as shown in Figure 1(a). The spectrum shows an absorption peak at $\sim 570\text{ cm}^{-1}$, which is attributed to Ti-O stretching vibration of polycrystalline BT nanoparticles [17]. A broad peak of around $3,400\text{ cm}^{-1}$ is assigned to the stretching mode of O-H from the hydroxylation of BT nanoparticles by the H_2O_2 [16]. Peaks of around $1,400\text{ cm}^{-1}$ correspond to the bending vibration of -OH group [15]. These results indicate that the surface treatment introduce the functional hydroxyl (OH) groups onto the surface of BT nanoparticles. The introduction of the OH surface groups made the surface more accessible to the aqueous solution of the metal precursors or deposits.

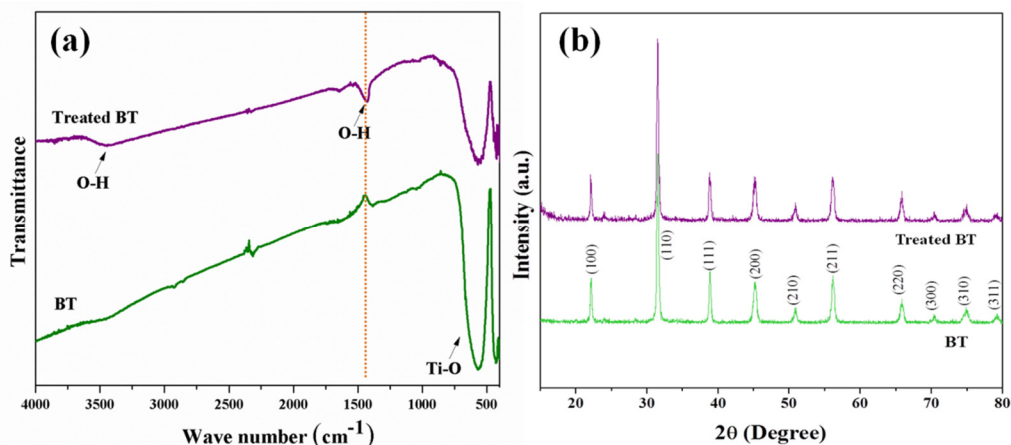


FIGURE 1. (a) FT-IR spectra and (b) XRD patterns of the BT nanoparticles before and after surface treatment.

The crystalline phases of the BT/PDMS nanocomposites were revealed by X-ray diffraction spectra, as shown in Figure 1(b). Strong diffraction peaks were at 2θ values of $21.98, 31.38, 38.75, 45.03, 50.93, 55.92, 66.04, 70.28, 74.91$ and 79.14° corresponding to (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (310) and (311) crystal planes respectively. According to JCPDS card no. 05-0626; all diffraction peaks can be assigned to the BT crystalline phase. From the figure showed an unchanged spectrum of BT nanoparticles after refluxed with H_2O_2 for 6 h, which indicated that crystallization of the BT nanoparticles remained. The other crystalline byproducts were not observed after surface treatment.

In another set of experiments, as-made CNT were treated with nitric acid in order to introduce the functional groups. Figure 2 shows the IR spectrum of CNT. After nitric acid treatment a small broad peak appear at 1600 cm^{-1} , which indicates a stretching vibration of C=O of carboxyl (-COOH) functional groups [15]. A broad peak of around $3,400\text{ cm}^{-1}$ corresponds to the O-H stretching vibration of moisture [18] and the peak at 1200 cm^{-1} could also be assigned to O-H bending [15]. The presence of carboxylic acid groups on the surface of carbon nanotubes increases the solubility of the CNTs in water and organic solvents, which creates an opportunity to make a modifications and coupling of molecules through subsequent solution-based chemistry [15].

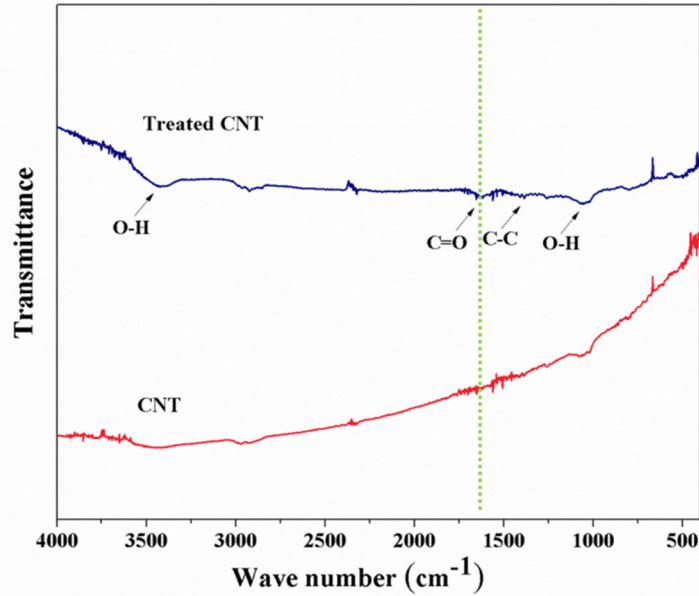


FIGURE 2. FT-IR spectra of the CNT before and after surface treatment.

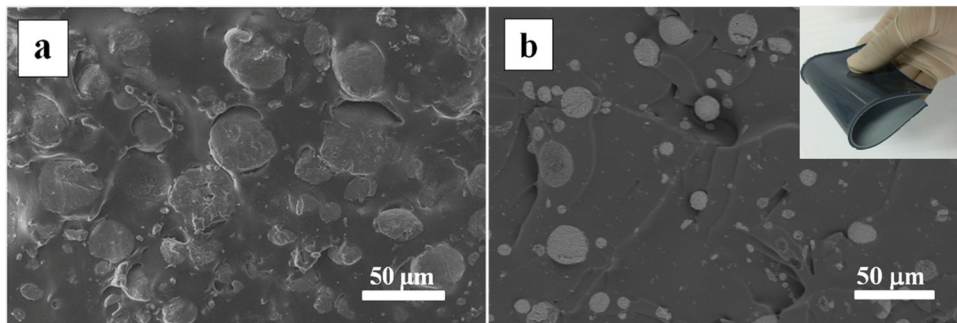


FIGURE 3. SEM image of Cross sectional (a) normal BT-CNT/PDMS nanocomposite and (b) modified BT-CNT/PDMS nanocomposites; a corner show the digital image of the nanocomposites.

In the preparation of BT-CNT/PDMS nanocomposite, from a digital camera found that the nanocomposites is uniform and have a smooth surface, with no buckling or folding over, as seen in Figure 3 (top right corner). The Figure shows the photograph of the nanocomposites bended by hand. This image reveals that the nanocomposites are very flexible and bendable. Morphology of the nanocomposites was revealed by scanning electron microscopy (SEM). Figure 3(a) shows the secondary electron SEM image of the nanocomposites, which represents the imbedded BT nanoparticle and CNT in the polymer matrix phase, in which the BT and CNT phase is visible with a bright-white contrast, and the PDMS phase is identifiable as the darker-gray region. The figure reveals that the nanocomposite represents poor distribution and dispersion of the BT disperse phase in the polymer matrix phase. The agglomeration of BT nanoparticles was observed. Zeng et al [19] reported that, poor dispersion of fillers in the matrix can lead to the formation of agglomerates, significantly raises the percolation threshold. According to the principles of composite materials, percolation level, and interfacial properties can play a role in the composite properties [20]. Therefore, the dispersion of nanocomposite was improved by modify the surface of disperse phases to introduce a functional groups. Figure 3(b) shows the SEM photograph of modified BT-CNT/PDMS nanocomposite. From the Figure reveals that distribution and dispersion of BT in the PDMS matrix phase were improved. As the duration of solvent casting process in the preparation of BT-CNT/PDMS nanocomposite, BT nanoparticles are attached to the nanotubes by formed H-bond between OH groups of the surface hydroxylated BT and COOH groups of the acid treated CNT, as show in Figure 4(a-c). Moreover, the OH groups of the surface

hydroxylated BT also formed H-bond with O atom in the PDMS polymer chains, as show in Figure (d). Therefore, BT nanoparticles are dispersed more homogeneously and the agglomerated of BT nanoparticles were reduced, as seen in Figure 4.

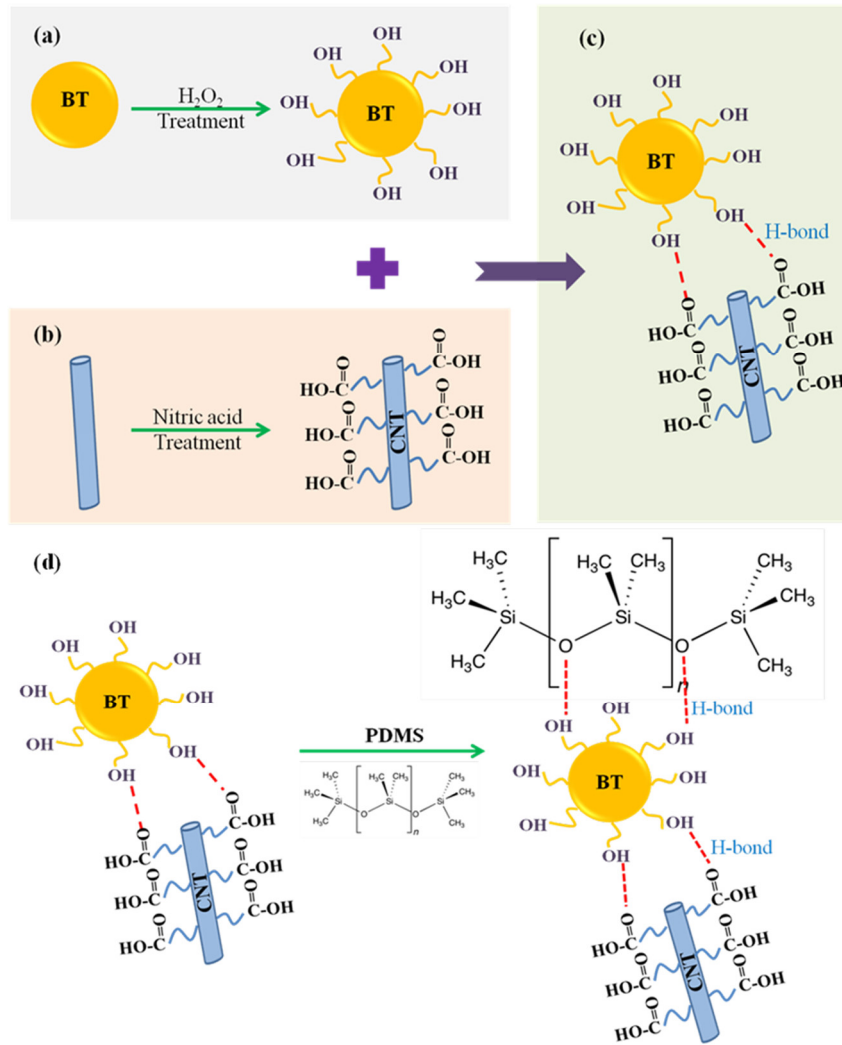


FIGURE 4. Schematic diagram of the effect of surface treatment. (a) The surface of BT nanoparticles was modified by H₂O₂ to create hydroxyl groups, (b) the surface of CNT was modified by nitric acid to introduce carboxyl groups, (c) the interaction between BT and CNT, and (d) the interaction between BT and PDMS.

Dielectric properties of the BT-CNT/PDMS nanocomposites were characterized by an LCR meter in the frequency range of 10²-10⁶ Hz at room temperature. Figure 5 presents frequency dependence of the dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss of the normal BT-CNT/PDMS nanocomposite compared with the modified BT-CNT/PDMS nanocomposite. According to Figure 5(a), the dielectric constant of the modified BT-CNT/PDMS nanocomposites was found to be in the range of 8.4-9.7, while the dielectric constant of the normal BT-CNT/PDMS nanocomposites was in the range of 2.8-4.3 in the measurement frequency. It can be seen that the dielectric constant of nanocomposites increases significantly after modify the surface of BT and CNT, because modified BT particles form a strong interfacial interaction with modified CNT and PDMS, as suggested in Figure 4. These results agree well with the theoretical dielectric models of Modified Lichtnecker [20], which indicates that the dielectric properties of composites are influenced not only by relative permittivity of the components, but also dependence on interactions between ceramics and polymers. Moreover, Q. Lu et al [12] reported that morphology and phase separation are important factors in organic-inorganic hybrid nanocomposites. The microstructure and properties of

the nanocomposite materials are controlled by the interfacial strength between organic and inorganic components. From the results indicated that the surface treatment can improved the interfacial strength between components. Therefore, a high dielectric constant is generated. Additionally, it is noticeable that a low dielectric loss of the modified BT-CNT/PDMS nanocomposites was obtained [Figure 5(b)], the maximum value of loss was less than 0.1, which is attractive for practical applications.

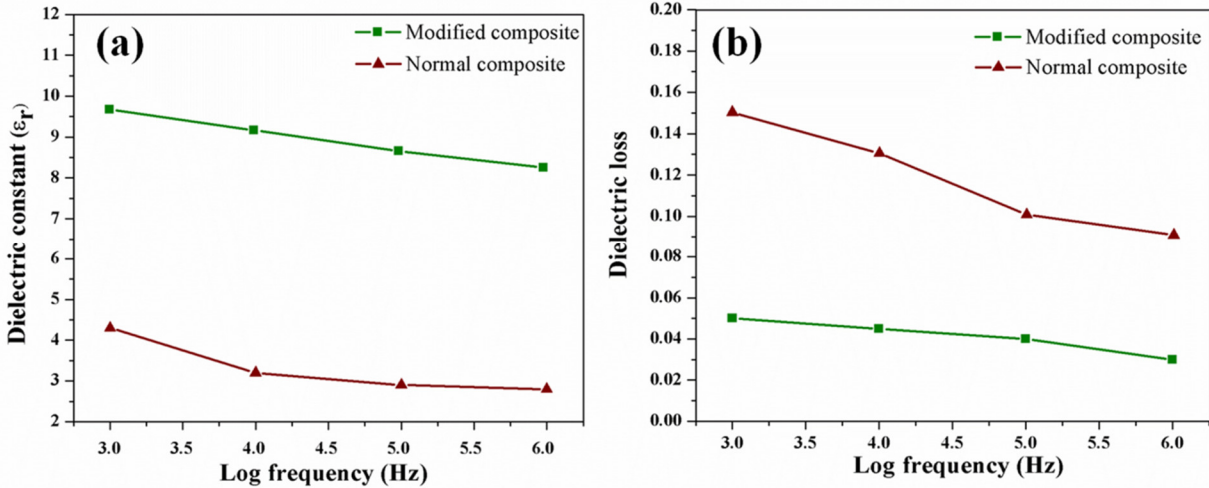


FIGURE 5. Frequency dependence of (a) the dielectric constant (ϵ_r) and (b) the dielectric loss on BT-CNT/PDMS nanocomposites before and after surface treatment.

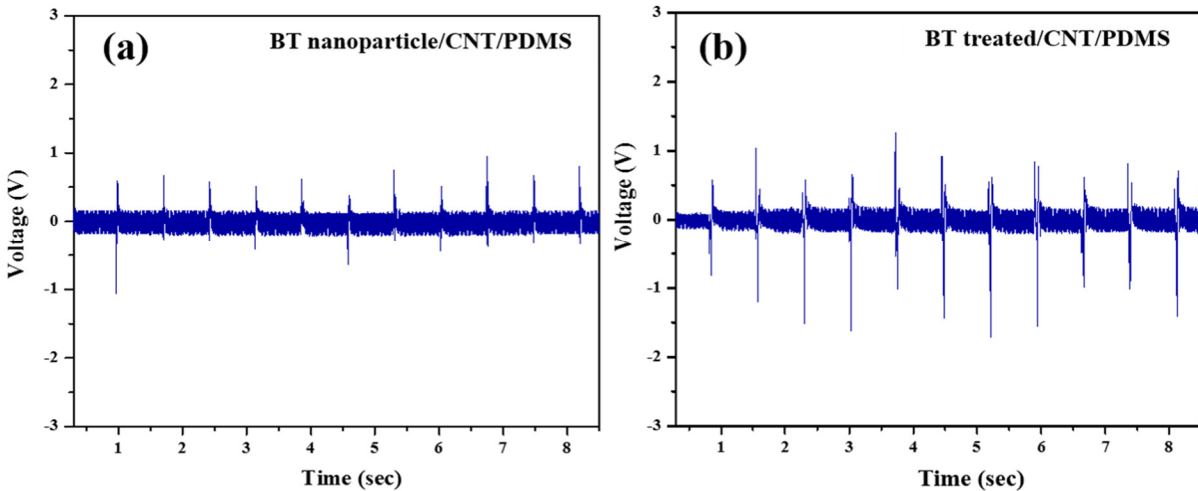


FIGURE 6. Output voltage of (a) normal BT-CNT/PDMS nanocomposite and (b) modified BT-CNT/PDMS nanocomposites measured with respect to time under an impulsive loading.

In addition, we demonstrated the energy harvesting which converts mechanical movement into electrical energy. The nanocomposite pad is driven by the periodic knocking with a Teflon stack, as seen in Figure 6 (top right corner). When the substrate was pressed and released repeatedly, voltage output can be recorded with an oscilloscope, during which the positive and negative voltage outputs were observed, see Figure 6. The negative voltage distribution was generated due to the reverse-flowing carriers when the external load was removed and the piezopotential vanished [21]. The output voltage signals from the modified BT generator under an impulsive loading was in the range of 3-10 V [Figure 6(a)] which is more than the output voltage of normal BT generator [Figure 6(b)]. However, the different values of voltage between press and release were observed due to the difference in

straining rate when applying and releasing the strain [8]. Moreover, the damping effect of the soft polymer matrix on the resonant frequency was also observed during the energy harvesting process.

CONCLUSION

In this research, the effect of surface treatment on electrical properties of barium titanate/polydimethylsiloxane/carbon nanotube composites has been studied. In the preparation of BT-CNT/PDMS nanocomposite, the dispersion of nanocomposite was improved by modify the surface of disperse phases to introduce a functional groups. The measured electrical outputs of the modified BT based nanocomposites showed higher output voltage than the normal composite. It indicates that the strong interaction between ceramics and polymers is the important factor to improved electrical properties of the composites.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang under grant number KREF145908 and 2561-01-05-77. National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network, and National Research Council of Thailand (NRCT).

REFERENCES

1. H. Gullapalli, V.S.M. Vemuru, A. Kumar, A. Botello-Mendez, R. Vajtai, M. Terrones, S. Nagarajaiah and P.M. Ajayan, *small*, 6[15], 1641–1646 (2010).
2. J. Sirohi and I. Chopra, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 11, 246-257 (2000).
3. S. Kon, K. Oldham and R. Horowitz, *Proc. of SPIE* 6529, 65292V-1-11.
4. T. Yamashita, H. Okada, T. Itoh and T. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54, 10ND08-1-4 (2015).
5. Z.L. Wang, *Adv. Mater.* 19, 889–892 (2007).
6. C. Chang, V.H. Tran, J. Wang, Y.K. Fuh and L. Lin, *Nano Lett.* 10, 726-731 (2010).
7. K.I Park, M. Lee, Y. Liu, S. Moon, G.T. Hwang, G. Zhu, J.E. Kim, S.O. Kim, D.K. Kim, Z.L. Wang and K.J. Lee, *Adv. Mater.* 1-6 (2012).
8. J.H. Jung, M. Lee, J.I. Hong, Y. Ding, C.Y. Chen, L.J. Chou and Z.L. Wang, *Am. Chem. Soc.* 5[12], 10041–10046 (2011)
9. M. M. Vijatovic, J. D. Bobic, B. D. Stojanovic, *Sci. Sinter*, 40, 155-165 (2008)
10. M. M. Vijatovic, J. D. Bobic, B. D. Stojanovic, *Science of Sintering*, 40, 235-244 (2008)
11. A.C.M. Kuo, "Poly(dimethylsiloxane)," in *Polymer Data Handbook*, edited by J.E. Mark JE (Oxford University Press Inc, New York, 1999), pp. 411-435.
12. Q. Lu, "Synthesis of PDMS-metal oxide hybrid nanocomposites using an in situ sol-gel route," Dissertation, Michigan, Technological University, 2012.
13. O. Kanoun, C. Muller, A. Benchirouf, A. Sanli, T.N. Dinh, A. Al-Hamry, L. Bu, C. Gerlach and A. Bouhamed, *Sensors* 14, 10042-10071 (2014).
14. Z.M. Dang, S.H. Yao, J.K. Yuan and J. Bai, *J. Phys. Chem. C* 114, 13204–13209 (2010)
15. L. Shao, G. Tobias, C.G. Salzmann, B. Ballesteros, S.Y. Hong, A. Crossley, B.G. Davis and M.L.H. Green, *Chem. Commun.* 5090–5092 (2007)
16. T. Zhou, J.W. Zha, R.Y. Cui, B.H. Fan, J.K. Yuan and Z.M. Dang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011
17. A. Pratap, N.J. Joshi, P.B. Rakshit, G.S. Grewal, V. Shrinet, *Int. J. Mod. Phys.: Conference Series* 22, 1–10 (2013)
18. A. Petchsuk, W. Supmak, A. Thanaboonsombut, *J. Appl. Polym. Sci.* 114, 1048 (2009)
19. X. Zeng, X. Xu, P.M. Shenai, E. Kovalev, C. Baudot, N. Mathews and Y. Zhao, *J. Phys. Chem. C* 115[44], 21685–21690 (2011)
20. M.T. Sebastian and H. Jantunen, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 7 [4], 415–434 (2010)



Ms. Ref. No.: S5-O20 (from MRS Thailand 2017)

Title: Electrical and dielectric properties of barium titanate – polydimethylsiloxane nanocomposite with 0-3 connectivity modified with carbon nanotube (CNT)

Dear Dr. Chanisa Nawani

Thank you for submitting your manuscript to the First MRS Thailand International Conference 2017. After the peer review process, reviewers are satisfied with your manuscript. And we are glad to inform you that it is a pleasure to accept your manuscript entitled "Electrical and dielectric properties of barium titanate – polydimethylsiloxane nanocomposite with 0-3 connectivity modified with carbon nanotube (CNT)" in its current form for publication in *Integrated Ferroelectrics*.

Finally, we would like to thank you for your submission to the First MRS Thailand International Conference 2017.

Yours sincerely,

A handwritten signature in blue ink that reads 'Rattikorn Yimnirun'.

Assoc. Prof. Dr. Rattikorn Yimnirun
Chairman of Academic Committee, MRS-Thailand 2017

Electrical and dielectric properties of barium titanate – polydimethylsiloxane nanocomposite with 0-3 connectivity modified with carbon nanotube (CNT)

Chanisa Nawani^{a,*}, Worawut Makcharoen^b, Krittanat Khaosa-ard^b, Tosapol Maluangnont^c,
Wanwilai Vittayakorn^c, Don Isarakorn^e and Naratip Vittayakorn^{a,c,d,f}

^a *Advanced Materials Research Unit, Department of Chemistry Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology
Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand*

^b *College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520,
Thailand*

^c *College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

^d *Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520,
Thailand*

^e *Department of Instrumentation and Control Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

^f *Nano-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology
Ladkrabang, Bangkok 10520, THAILAND*

**Email: c.nawani@gmail.com*

Abstract

This study explored the preparation and electrical properties of 0–3 barium titanate/polydimethylsiloxane nanocomposites by dispersing barium titanate nanoparticles (BaTiO₃; BT) into the polydimethylsiloxane (PDMS) matrix phase. The effect of barium titanate nanoparticles on electrical properties has been investigated systematically, and the relative permittivity of nanocomposites was found to increase significantly with increasing barium titanate content. Different theoretical models were used to predict the dielectric constant of these composites and compare their experimental value with the theoretical value in order to find an appropriate equation. The result indicated that the dielectric properties of composites are influenced not only by relative permittivity of the components but also dependence on interactions between ceramics and polymers. Furthermore, the preparation and dielectric properties of BT/PDMS nanocomposites modified with carbon nanotube (CNT) were also studied. The dielectric results demonstrate that adding CNT can enhance the

relative permittivity of the BT/PDMS composite via improvement of dispersion and distribution of the BT nanoparticles in the PDMS matrix phase. Moreover, the electrical outputs from the BT/PDMS/CNT nanocomposites generator were measured under periodic knocking. The nanocomposites innovatively expand the feasibility of self-powered energy systems for smart sensor and energy harvesting applications.

Keywords: Barium titanate, Polydimethylsiloxane, 0-3 Composite, Dielectric properties, Carbon nanotube

Introduction

Polymer–piezoelectric ceramic composites have been investigated extensively for piezoelectric and pyroelectric transducer application [1, 2]. Although many piezoelectric ceramic materials exhibit good piezoelectric and pyroelectric properties [3, 4, 5], nevertheless they represent a large leakage current, low dielectric strength and brittle nature [6]. Besides, relatively high density, high acoustic impedance, and mechanical stiffness limit their applications. On the other hand, polymeric materials exhibit very high dielectric strength and low leakage current [6, 7], and polymers have acoustic impedance well matched to water and biological tissues [8]. However, polymeric materials normally exhibit small dielectric constants [6]. Flexible piezoelectric composites are considered as a solution of problems. These elements offer several advantages over single-phase piezoelectric materials and consist of a ceramic material embedded in a flexible polymer matrix, with a certain connectivity pattern. They exhibit good piezoelectric and pyroelectric properties, low densities, low leakage current, high breakdown strength and mechanical flexibility [3, 7, 9].

The properties of ceramic-polymer composites are determined by the number of and connectivity between phases in composite materials [2, 3]. Additionally, the filler particle

size, interfacial properties, percolation level, and effects of porosity also play an important role in composite properties [10].

Barium titanate (BaTiO_3 ; BT) with perovskite structure, is a common ferroelectric material with a high dielectric constant and low characteristic loss [11]. BT-based materials are attractive in the field of electroceramics and microelectronics, due to its good characteristics [4, 11]. It is utilized widely to manufacture electronic components such as multilayer capacitors (MLCs), PTC thermistors, piezoelectric transducers, and a variety of electro-optic devices [4]. This study reported the dielectric properties of BT/polydimethylsiloxane (PDMS) nanocomposites with 0-3 connectivity. A composite with 0-3 connectivity consists of particles connected in zero dimensions and a three-dimensionally interconnected polymer matrix [12]. These materials have remarkable electrical and mechanical properties [13]. The piezoelectric nanocomposites with 0-3 connectivity enable flexible forms and very different shapes. These composites have drawn great interest for applications in the field of electronic materials such as integrated decoupling capacitors, acoustic emission sensors and electronic packaging materials [13].

In this study, polymer-ceramic nanocomposites were prepared using PDMS elastomer as a base matrix, and BT nanoparticles as filler. PDMS has been used extensively as the organic host matrix for nanocomposites, due to its excellent elasticity, transparency, and excellent relaxation properties [14, 15]. Different dielectric properties of these composites were studied at various filler concentrations. Additionally, the dielectric constants for the BT/PDMS nanocomposites were calculated by comparing the difference between theoretical models and the experimental value. Moreover, this research also reports the preparation and dielectric properties of BT/PDMS nanocomposites modified with carbon nanotube (CNT). From the authors' knowledge, carbon nanotubes (CNTs) have remarkable electrical and mechanical properties [16]. They are found to be attractive on account of their potential for

applications in nanoscale devices [17]. Thus, adding CNT may improve the properties of nanocomposite materials.

Experimental procedure

Two-phase nanocomposites were prepared by dispersing the dispersed phase into the matrix phase. This study used a BT nanoparticle (commercial grade; Advanced Materials; USA) and PDMS (PDMS; Sylgard 184; Down-Corning; USA) as the dispersed and matrix phase, respectively. Firstly, the BT nanopowder was dispersed in PDMS solution by mechanical agitation to produce piezoelectric nanocomposites. Then, the mixture was cast onto plastic substrates and kept at room temperature for 24 h. Also, CNT was used to improve dielectric properties of the BT/PDMS nanocomposites. The BT/CNT/PDMS three-phase composites were prepared by suspending the appropriate amount of CNT and BT powders in ethanol with mechanical stirring at room temperature for 30 min. Then, the mixture was dried at 80°C. After subsequent drying, the nanomaterials were mixed well and poured into a PDMS matrix for the final piezoelectric nanocomposite product. The mixture solution was stirred by magnetic stirring for 30 min before pouring onto a plastic plate. Then, the sample was kept at room temperature for 24 h. The microstructure of the BT/PDMS nanocomposites was characterized by scanning electron microscopy (SEM, Zeiss EVO MA1). X-ray diffraction (XRD; Siemens-D8 Advance) using CuK_α radiation was used to determine the phases formed. The Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR) spectrum, ranging 4,000–370 cm^{-1} , was recorded by a Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR/FT-Raman spectrometer, with 8 scans and a resolution of 4 cm^{-1} using KBr pellets. Room temperature Raman spectra were obtained in a spectral range from 100 to 800 cm^{-1} . The electrode was applied for dielectric measurements, by attaching Cu tape to both sides using the Oxygen plasma technique [Plasma Cleaner PDC-001 (115V); PDC-002 (230V); Harrick Plasma].

Relative permittivity and dielectric loss of the samples were measured using a precision LCR meter (Agilent E4980A) in the frequency range of 10^2 - 10^6 Hz at room temperature. Also, the output voltage and current were recorded by an oscilloscope during the periodic knocking with a Teflon stack. The output value was measured under an automatic impulsive loading.

Results and discussion

Figure 1(a) shows a photograph of the nanocomposites stretched by hand. This image reveals that the nanocomposites are very flexible and bendable. Morphology of the nanocomposites was also revealed by scanning electron microscopy (SEM). The SEM image reveals that the composite exhibited 0–3 connectivity indicating by Newnham's convention [2, 3]. The disperse phase (BT) was not connected to each other in any dimensions while connecting between polymer matrix phase in three dimensions was seen clearly in the composite. Figure 1(b) displays the secondary electron SEM image of the nanocomposites, which represents the embedded BT nanoparticle in the polymer matrix phase, in which the BT phase is visible with a bright-white contrast, and the PDMS phase is identifiable as the darker-gray region. However, the agglomeration of BT nanoparticles and poor distribution of the BT nanoparticles in the matrix phase are shown in Figure 1(c). Poor distribution in the composite is caused mainly by the low chemical bonding between the nanoparticle and the matrix phase. Figure 2(a) shows X-ray diffraction pattern of the PDMS, BT and BT/PDMS nanocomposites. The XRD spectra of PDMS exhibit a broad diffuse scattering peak at around 11.8° which corresponds to the amorphous structure of PDMS. Strong diffraction peaks of BT particles were evidenced clearly at 2θ values of 22.23° , 31.47° , 38.82° , 45.12° , 50.89° , 56.10° , 65.88° , 70.43° , 74.85° and 79.13° corresponding to (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (310) and (311) crystal planes, respectively. According to JCPDS card no. 05-0626; all diffraction peaks can be assigned to the cubic BaTiO_3 phase without indication of another crystalline of byproducts/precursors

uch as barium carbonate or titanium dioxide.

Raman spectroscopy is capable of measuring the lattice vibrational spectra when investigating the tetragonal-cubic symmetry of BaTiO₃ samples. Therefore, while XRD measurement can clarify the average and static symmetries, Raman scattering can clarify local and dynamic symmetries. The frequency-covered range is from 100 cm⁻¹ to 3,000 cm⁻¹. Figure 2(b) shows a small shoulder peak at around 303 cm⁻¹ and a very broad peak at 720 cm⁻¹ at room temperature, and they are characteristic of structural tetragonality (4mm symmetry) [16]. Based on crystallography, Raman-active modes for tetragonal BaTiO₃ (P4mm) are 4E(TO + LO) + 3A₁(TO + LO) + B₁(TO + LO) [19]. Frequencies at 190cm⁻¹ correspond to E(TO) modes. The 140, 303 and 640 cm⁻¹ peaks constitute the E(LO) modes [19]. The 280 cm⁻¹ is assigned to the A₁(TO) mode and E(TO) modes [19]. The asymmetric band around 520 cm⁻¹ is attributed to the E(TO) and A₁(TO) modes [20]. The frequency band around 720 cm⁻¹ is attributed to the A₁(LO) + E(LO) phonon modes [20]. The intensity of the peak around 303 cm⁻¹ is assigned to the overlap of E(3TO)+E(2LO)+B₁ [19]. In addition, Raman-active modes for the PDMS phase were observed at 2,888 cm⁻¹ and 2,940 cm⁻¹ [21]. Figure 2(b) showed an unchanged spectrum of BT nanoparticles after mixing with PDMS, which indicated that crystallization of the BT nanoparticles remained, as suggested in the XRD results.

Formation of the composite material was supported further by FT-IR spectra, as shown in Figure 2(c). The spectrum shows an absorption peak at ~570 cm⁻¹, which is assigned to TiO₆ stretching vibration that connected to the barium ion, which confirms that TiO₆ octahedral has been formed [22]. Furthermore, the spectrum shows multiple absorption bands in the region of 1,000 to 4,000 cm⁻¹, which corresponds to the stretching and bending vibrations of PDMS and moisture. A broad peak of around 3,400 cm⁻¹ corresponds to the O-H stretching vibration of moisture [1]. Peaks of around 1,400 cm⁻¹ and 1,240 correspond to

the $-\text{CH}_3$ deformation vibration in PDMS [23]. The wave number corresponds to the bending motion of Si-OH at $\sim 1,600 \text{ cm}^{-1}$ [14], and the symmetric and asymmetric $-\text{CH}_3$ stretching vibration in $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ was detected at $2,950 \text{ cm}^{-1}$ [23]. The absorption band at $800, 1250 \text{ cm}^{-1}$ corresponds to the stretching vibration of Si-CH₃, whereas the peak at 875 cm^{-1} indicates a stretching vibration of Si-OH [14]. The Si-O-Si stretching multicomponent peaks for PDMS were evidenced in a range between 930 and $1,200 \text{ cm}^{-1}$ [23]. Peaks of around $1,100 \text{ cm}^{-1}$ correspond to the stretching vibration of Si-O, and the absorption band corresponds to the Si-O-Si bending motion at 475 cm^{-1} [14]. The Si-C bands and Si(CH₃)₂ rocking peaks appear in the region of $825-865 \text{ cm}^{-1}$ and $785-815 \text{ cm}^{-1}$, respectively [23]. This result guarantees that the sample consists of two phases, including barium titanate and PDMS polymer phases.

Dielectric properties of the BT/PDMS nanocomposites were characterized by an LCR meter in the frequency range of 10^2-10^6 Hz at room temperature. Figure 6 presents frequency dependence of the dielectric constant (ϵ_r) of the BT/PDMS nanocomposites at different compositions. It can be seen that the dielectric constant of the BT/PDMS nanocomposites was found to be in the range of 3.7-10.6. According to Figure 3(a), the dielectric constant of nanocomposites increased significantly with increasing BTO concentration, because BT particles exhibit much higher permittivity than the polymer matrix. Moreover, increasing the volume fraction of nanoparticles increases the interfacial area of the composite [24], which is more pronounced in a low-frequency region. A significant increase in dielectric constant, especially in the low-frequency region, is due mainly to increase in interfacial polarization [13]. Additionally, it is noticeable that a low dielectric loss was obtained [Figure 3(b)]. The minimum value of loss was 0.04, with the maximum value still less than 0.1, which is attractive for practical applications. Furthermore, different theoretical models were used, such as the following equations, from the appropriate one was found by predicting the dielectric constant of these composites.

1. Jayasundere–Smith equation [10]

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{\epsilon_m(1 - v_f) + \epsilon_i v_f \left[\frac{3\epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \right] \left[\frac{1 + 3v_f(\epsilon_i - \epsilon_m)}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \right]}{1 - v_f + v_f \left[\frac{3\epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \right] \left[\frac{1 + 3v_f(\epsilon_i - \epsilon_m)}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \right]}$$

2. Modified Lichtnecker equation [10]

$$\log \epsilon_{\text{eff}} = \log \epsilon_m + v_f(1 - n) \log \frac{\epsilon_i}{\epsilon_m}$$

3. Series mixing formula [10]

$$\frac{1}{\epsilon_{\text{eff}}} = \frac{v_f}{\epsilon_i} + \frac{(1 - v_f)}{\epsilon_m}$$

4. Maxwell–Wagner equation [5, 10]

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_m \frac{2\epsilon_m + \epsilon_i + 2v_f(\epsilon_i - \epsilon_m)}{2\epsilon_m + \epsilon_i - v_f(\epsilon_i - \epsilon_m)}$$

5. Effective medium theory (EMT) [10]

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_m \left[1 + \frac{v_f(\epsilon_i - \epsilon_m)}{\epsilon_m + n(1 - v_f)(\epsilon_i - \epsilon_m)} \right]$$

where ϵ_{eff} , ϵ_i , and ϵ_m are the permittivity of the composites, filler, and matrix, respectively; n is the fitting parameter or the morphology factor; v_f is the volume fraction of the ceramic; and the following equation is used to calculate the v_f of the composites [12].

$$m_c = m_p \times \frac{\rho_c}{\rho_p} \times \frac{v_f}{1 - v_f}$$

Where m_c and m_p are the mass of ceramic and polymer, respectively, and ρ_c and ρ_p are the density of ceramic and polymer, respectively.

The impedance analyzer is used to measure the capacitance of the materials for calculating the dielectric constant. By using this measurement technique, the ceramic needs to be compacted into a dense green body. In the case of polymer/ceramic composites, the perovskite-type barium titanate is in powder instead of sintered form. The dielectric behavior

in the case of ferroelectric powder may be different from that of the bulk. Elimination of constrained forces from neighboring grains, and a drop in domain density due to decreased particle size reduces the dielectric constant of BT powders owing to the removal of grain boundaries [24]. Furthermore, ϵ_r also varies in ferroelectric BaTiO₃ powders in particle or grain sizes [25]. In 1962, W. Kinase [26] reported the theory of dielectric constant of BT. The dielectric constant can be estimated based upon the molecular model. In this method, the dielectric constants do not include the effect of pores, space charge and so on. The reported dielectric constant of BT crystal in tetragonal phase was 1247.36. Therefore, this study used this value to estimate the dielectric constant for the BT/PDMS composites by different theoretical equations.

Figure 4 shows the calculated values from different theoretical models when compared with experimental values, which only fit well with the Modified Lichtnecker equation. This model includes a fitting factor of n , which represents the interaction between the filler and matrix [10], and indicates that the dielectric properties of composites are influenced not only by relative permittivity of the components but also dependence on interactions between ceramics and polymers. These results agree well with the research of Q. Lu et al. [15], who reported that morphology and phase separation are important factors in organic-inorganic hybrid nanocomposites. The microstructure and properties of these nanocomposite materials are controlled mainly by the interfacial strength between organic and inorganic components. Nevertheless, the Modified Lichtnecker equation does not completely agree with experimental results at a higher volume fraction. This may be due to the poor dispersion of ceramic in the polymer at higher volume fractions, and also porosity or air entrapment in the composite. It can be concluded for all theoretical models that large volume fractions of high permittivity nanoparticles are desirable for increasing effective permittivity of nanocomposites.

Furthermore, CNT was used to improve the dispersion and dielectric properties of BT/PDMS nanocomposites. Figure 5 shows cross-sectional images in Backscattered electron mode of the BT/PDMS nanocomposites with 50%wt BT compared with BT/PDMS nanocomposites, and consequently, 50%wt BT modified with 1%, 2%, 3%, 4% and 5% CNT by weight. Figure 5(a) represents the embedded BT nanoparticles in the polymer matrix phase (without CNT), in which the BT phase is visible with a bright-white contrast, and the PDMS phase identifiable as the darker-gray region. This Figure represents poor distribution and dispersion of the BT phase in the PDMS matrix phase. The agglomeration of BT nanoparticles was observed. After adding 1%wt CNT [Figure 5(b)], distribution and dispersion of BT in the PDMS matrix phase were improved and enhanced when increasing the amount of CNT to 2%, 3%, 4% and 5% by weight [Figure 5(c)-(f)]. Furthermore, CNT also reduced the agglomeration size of BT nanoparticles in the polymer matrix phase from 60 (without CNT) to 10 microns (with 5%wt CNT). These results are due to BT particles being entangled with CNT networks in the polymer matrix and causing the formation of long-range connectivity in random systems. Thus increasing CNT content may induce more entanglement of CNT and BT nanoparticles.

Dielectric properties of the BT/CNT/PDMS nanocomposites were characterized by the LCR meter. Figure 6(a) presents frequency dependence of the dielectric constant (ϵ_r) of the BT/CNT/PDMS nanocomposites at different compositions. It was found that the dielectric constant of the BT/CNT/PDMS nanocomposites was in the range of 6.3-9.7 and within the measurement frequencies of 1 kHz - 2MHz at room temperature, which is higher than the dielectric constant of BT/PDMS nanocomposites without CNT (0%wt CNT), as shown in Figure 6(a). Additionally, the dielectric constant of nanocomposites increases significantly with increased CNT content, which corresponds to the research of Sui-Lin Shi et al. [28]. This result may be due to good distribution and dispersion of BT in the polymer

matrix by entanglement with CNT networks, as revealed in SEM results (Figure 5). Furthermore, CNT can act to conduct functional material, because CNT fillers produce percolation (a conducting network) easily at a lower volume fraction and these conduction paths can reduce the internal resistance of nanocomposite material. Therefore, a high dielectric constant is generated. Additionally, it is noticeable that a low dielectric loss was obtained [Figure 6(b)], which is lower than the dielectric loss of nanocomposites without CNT. The minimum value of the dielectric loss is 0.01 and the maximum value less than 0.07.

Furthermore, we demonstrated the energy harvesting which converts mechanical movement into electrical energy. The nanocomposite pad is driven by the periodic knocking with a Teflon stack. When the substrate is stretched and released repeatedly, the voltage output was measured with a digital oscilloscope (Figure 7). The negative voltage distribution was generated due to the reverse-flowing carriers when the external load was removed and the piezopotential vanished [29]. The output voltage signals from the BT generator under an impulsive loading was in the range of 1.5-2.5 V [Figure 7]. These output values are produced from an activation area of 3 cm x 3 cm with applying force. The different values of voltage and current between press and release are due to the difference in straining rate when applying and releasing the strain [30]. Moreover, the damping effect of the soft polymer matrix on the resonant frequency was also observed during the energy harvesting process.

Conclusion

In this study, polymer-ceramic nanocomposites, with 0-3 connectivity, were prepared successfully using the polydimethylsiloxane (PDMS) elastomer as the base matrix, and barium titanate (BaTiO_3 ; BT) nanoparticles as filler. Different dielectric properties of these composites were studied at various filler concentrations. The dielectric constant of the

BT/PDMS nanocomposites was found to be in the range of 3.7-10.6, and it increased with increasing filler content. Besides, different theoretical models were used to predict the dielectric constant of the composites. The Modified Lichtnecker equation is seen as more reliable in predicting the relative permittivity of composite for the low volume fraction of filler ceramics. Finally, the modification of BT/PDMS composites with carbon nanotube (CNT) reveals an interesting result. The addition of CNT can improve the distribution and dispersion of the BT phase in the PDMS matrix phase. Thus, the dielectric property of BT/PDMS composites was improved as well. Moreover, the electrical outputs from the nanocomposites generator were measured under periodic stress. The highest output voltage recorded during the test was 2.5 V. The nanogenerator demonstrated could be the basis for self-powered energy systems for application in nano-scale devices, sensor network, and portable electronics.

Acknowledgments

This research was supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang under grant number KREF145908 and 2561-01-05-77.

References

- [1] Petchsuk A, Supmak W, Thanaboonsombut A (2009) A series of 0-3 composites of lead zirconate titanate and ferroelectric nylon77: preparation and electrical properties. *J Appl Polym Sci* 114:1048
- [2] Safari A (1994) Development of piezoelectric composites for transducers. *J Phys III Fiance* 4:1129-1149
- [3] Tresslert JF, Alkoy S, Newnham RE (1998) Piezoelectric sensors and sensor materials. *J Electroceram* 2[4]:257-272
- [4] Vijatovic MM, Bobic JD, Stojanovic BD (2008) History and challenges of barium titanate: part II. *Sci Sinter* 40:235-244
- [5] Guggilla P, Batra AK (2011) Novel electroceramic: polymer composites-preparation, properties, and applications. In: Cuppoletti J (ed) *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*. InTech, Croatia, pp 287-308
- [6] Patsidis A, Psarras GC (2008) Dielectric behavior and functionality of polymer matrix–ceramic BaTiO₃ composites. *Express Polym Lett* 2[10]:718–726
- [7] Barber P, Balasubramanian S, Anguchamy Y et al. (2009) Polymer composite and nanocomposite dielectric materials for pulse power energy storage. *Mater* 2:1697-1733
- [8] Xiaofang L, Chuanxi X, Huajun S, Lijie D, Rui L, Yang L (2005) Characterization of PZT/PVC composites added with carbon black. *J Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed* 20[4]:60

- [9] Safari A, Janas VF, Bandyopadhyay A, Panda RK, Agarwala M, Danforth SC (1998) Ceramic composites and methods for producing same. United States Patent; No. 5,818,149
- [10] Sebastian MT, Jantunen H (2010) Polymer-ceramic composites of 0–3 connectivity for circuits in electronics: A Review. *Int J Appl Ceram Technol* 7[4]:415–434
- [11] Miller CA (1967) Hysteresis loss and a dielectric constant in barium titanate. *Brit J Appl Phys* 18:1689-1697
- [12] Hajeesaeh S, Muensit S (2007) Theory and measurements for 0-3 BaTiO₃/PVDF composites. *Songklanakarin J Sci Technol: Grad Res* 29[2]:413-418
- [13] Nayak S, Chaki TK, Khastgir D (2013) Development of poly(dimethylsiloxane)/BaTiO₃ nanocomposites as a dielectric material. *Adv Mater Res* 622-623:897-900
- [14] Kuo ACM (1999) Poly(dimethylsiloxane). In: Mark JE (ed) *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press Inc, New York, pp 411-435
- [15] Lu Q (2012) Synthesis of PDMS-metal oxide hybrid nanocomposites using an in situ sol-gel routes. Dissertation, Michigan Technological University
- [16] Zeng X, Xu X, Shenai PM et al. (2011) Characteristics of the electrical percolation in carbon nanotubes/polymer nanocomposites. *J Phys Chem C* 115(44):21685–21690
- [17] Ramesh BP, Blau WJ, Tyagi PK et al. (2006) Thermogravimetric analysis of cobalt-filled carbon nanotubes deposited by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* 494:128–132
- [18] Huang L, Chen Z, Wilson JD et al. (2006) Barium titanate nanocrystals and nanocrystal thin films: synthesis, ferroelectricity, and dielectric properties. *J Appl Phys* 100:034316

- [19] Lazarevic Z, Romcevic N, Vijatovic M et al. (2009) Characterization of barium titanate ceramic powders by Raman spectroscopy. *Acta Phys Pol A* 115[4]:808-810
- [20] Huang TC, Wang MT, Sheu HS, Hsieh WF (2007) Size-dependent lattice dynamics of barium titanate nanoparticles. *J Phys: Condens Matter* 19:12
- [21] Dambrine J, Geraud B, Salmon JB (2009) Interdiffusion of liquids of different viscosities in a microchannel. *New J Phys* 11:075015
- [22] Aala AA, Hammada TR, Zawrahb M, Battishac IK, Hammad ABA (2014) FTIR study of nanostructure perovskite BaTiO₃ Doped with Both Fe³⁺ and Ni²⁺ ions prepared by sol-gel technique. *Acta Physica Polonica A* 126[6]: 1318-1321
- [23] Nour M, Berean K, Balendhran S et al. (2013) CNT/PDMS composite membranes for H₂ and CH₄ gas separation. *Int J Hydrogen Energy* 38:10494-10501
- [24] Joshi NJ (2012) Studies of nano-sized high dielectric constant materials. Thesis submitted to the Maharaja Sayajirao University of Baroda Vadodara, Gujarat India
- [25] Ohno T, Suzuk D, Ida T, Suzuki H (2004) Size effect for barium titanate nanoparticles. *Kona* 22:195-201
- [26] Kinase W (1962) Theory of the Dielectric Constants of Barium Titanate, *J. Phys. Soc. Jpn.* 17: 70-84
- [27] Ko PJ, Takahashi H, Koide S et al. (2013) Simple method to transfer graphene from metallic catalytic substrates to flexible surfaces without chemical etching. *J Phys: Conference Series* 433:012002
- [28] Shi SL, Zhang LZ, Li JS (2009) Electrical and dielectric properties of multiwall carbon nanotube/polyaniline composites. *J Polym Res* 16 [4]:395-399

- [29] Xi Chen, Shiyou Xu, Nan Yao, Yong Shi (2010) 1.6 V Nanogenerator for mechanical energy harvesting using PZT nanofibers. *Nano Lett.* 10: 2133–2137
- [30] Jong Hoon Jung, Minbaek Lee, Jung-Il Hong, Yong Ding, Chih-Yen Chen, Li-Jen Chou, and Zhong Lin Wang (2011) Lead-free NaNbO₃ nanowires for a high output piezoelectric nanogenerator. *American Chemical Society* 5[12]:10041–10046

Figure Legends

Figure 1 (a) Digital image of the nanocomposites stretched by hand, (b) secondary electron SEM image of the BT/PDMS nanocomposites, and (c) SEM photographs of agglomerated BT in the PDMS matrix.

Figure 2 (a) XRD patterns (b) Raman spectra and (c) FT-IR spectra of the BT/PDMS nanocomposites.

Figure 3 Frequency dependence of (a) the dielectric constant (ϵ_r) and (b) the dielectric loss on BT/PDMS nanocomposites in different compositions.

Figure 4 Volume fraction dependence of the dielectric constant on the BT/PDMS nanocomposites from different theoretical models, when compared with experimental values.

Figure 5 Backscattering electron SEM image of Cross sectional BT/PDMS nanocomposite (a); and BT/PDMS nanocomposites modified with (b) 1%wt CNT (c) 2%wt CNT (d) 3%wt CNT (e) 4%wt CNT and (f) 5%wt CNT.

Figure 6 Frequency dependence of (a) the dielectric constant (ϵ_r) and (b) the dielectric loss on BT/PDMS nanocomposites modified with CNT.

Figure 7 Output voltage measured with respect to time under an applied force at 300 N.

Figure 1

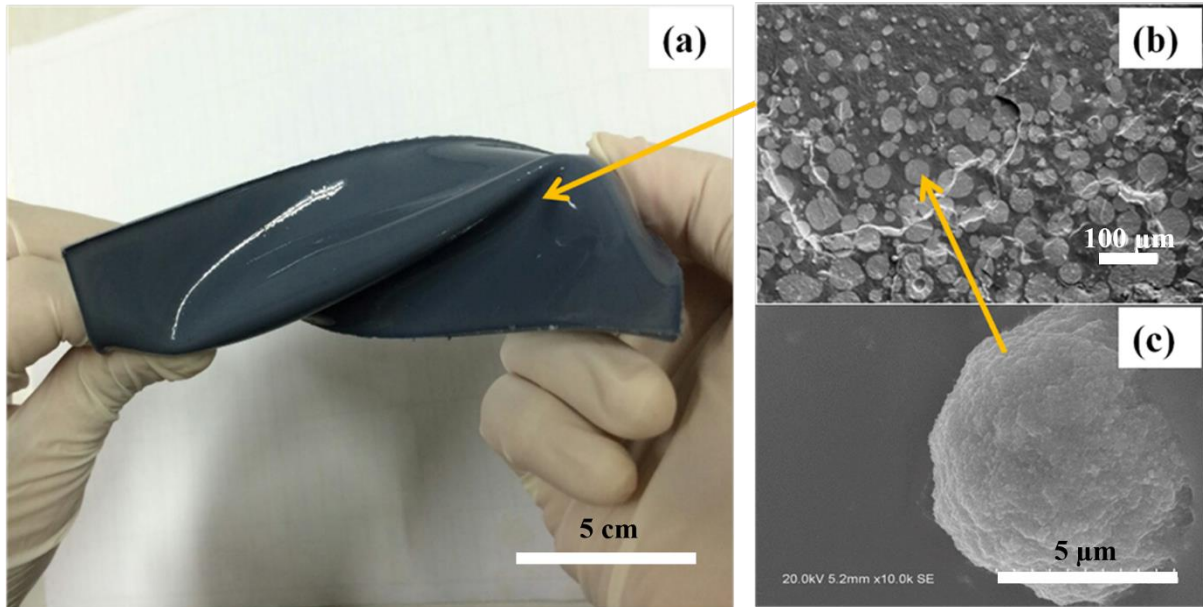


Figure 2

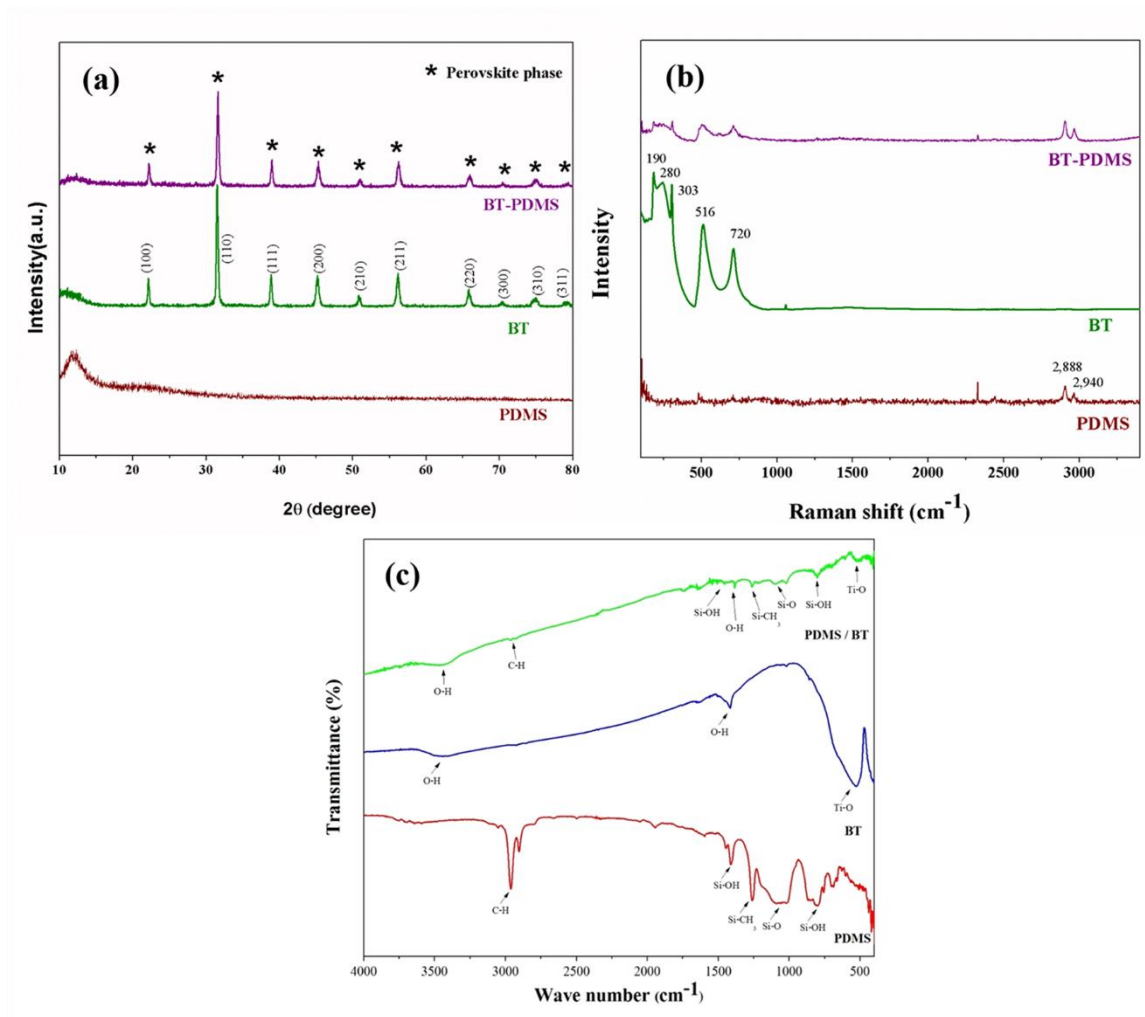


Figure 3

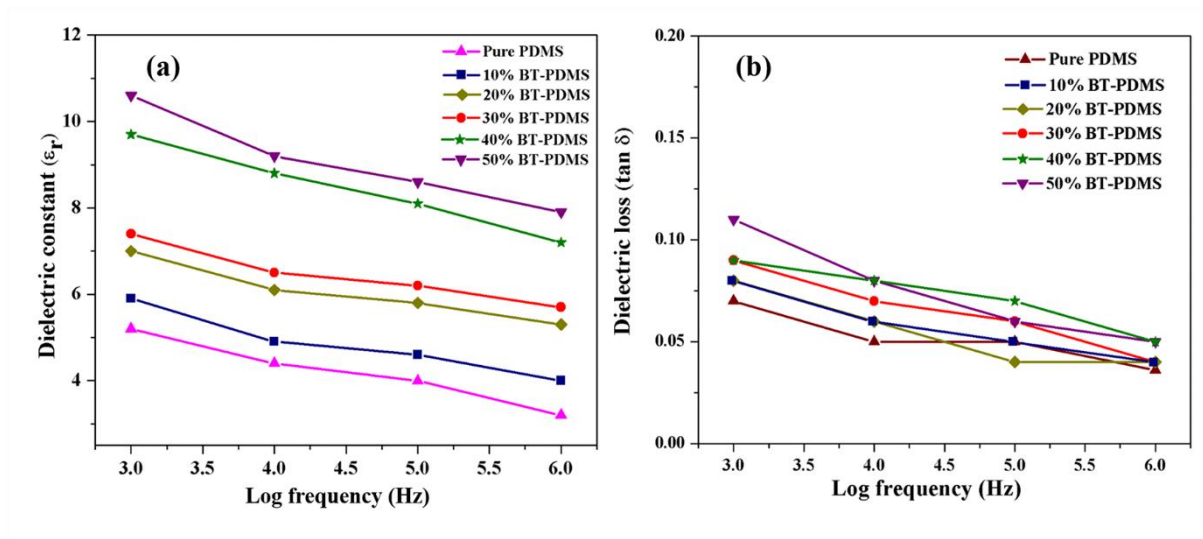


Figure 4

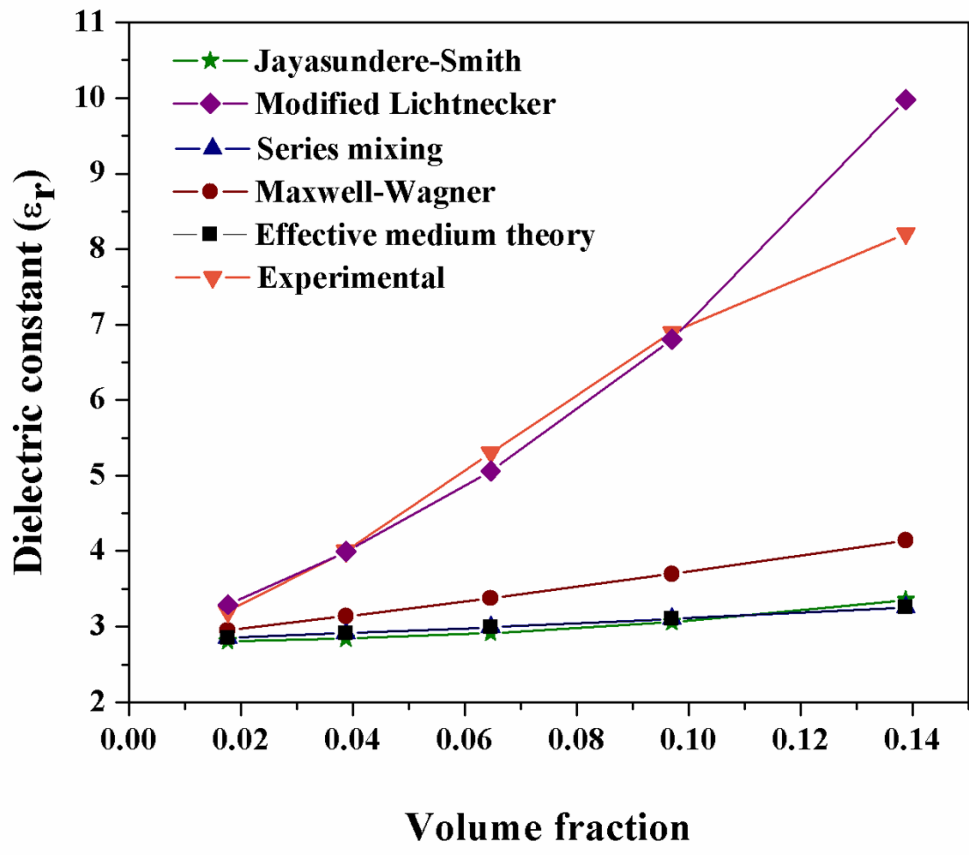


Figure 5

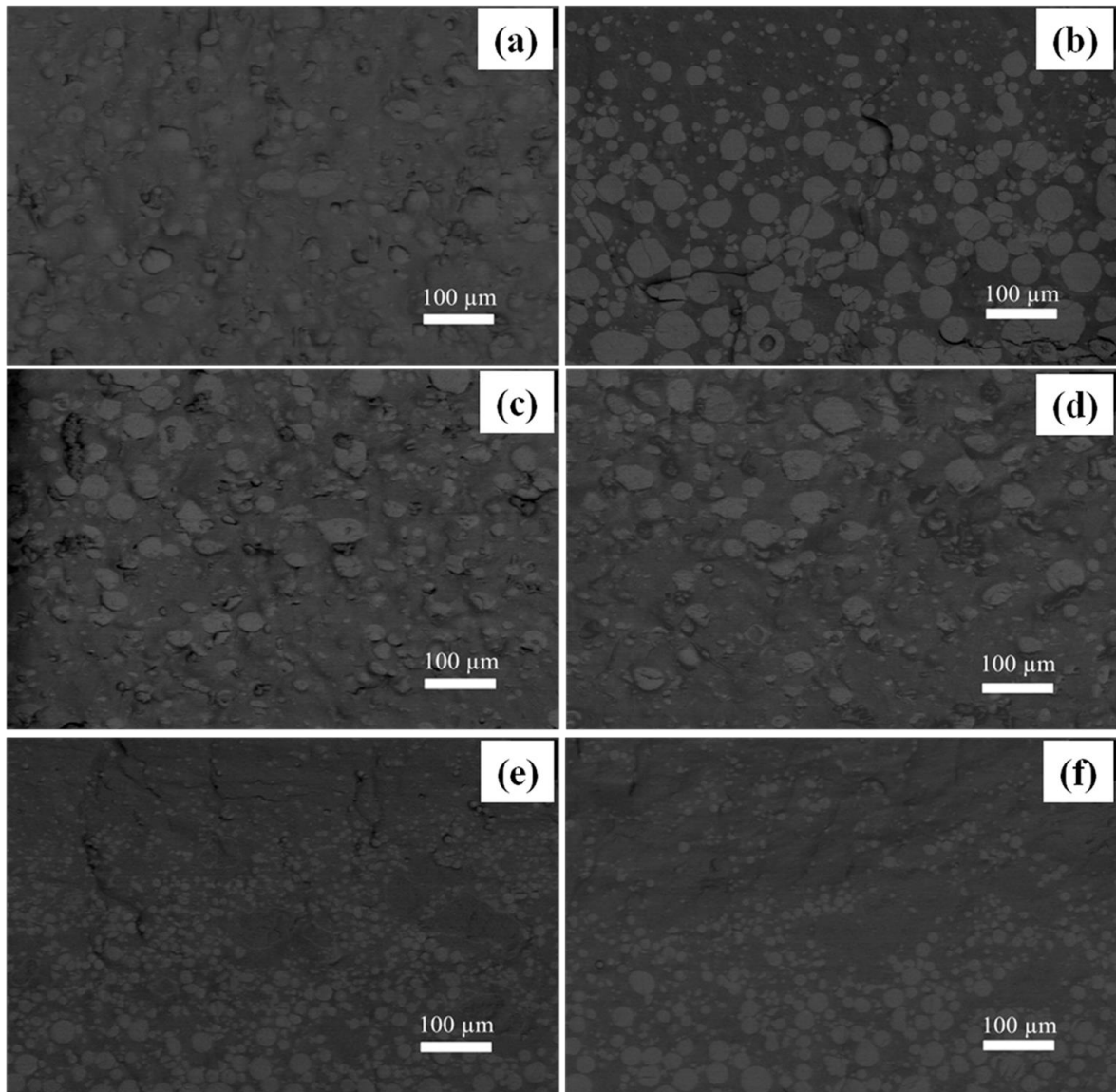


Figure 6

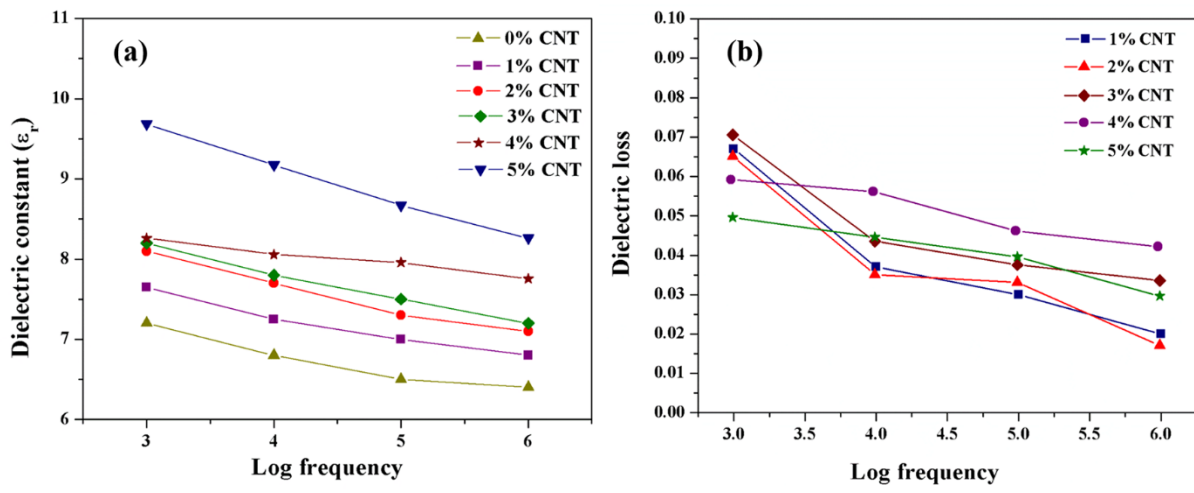
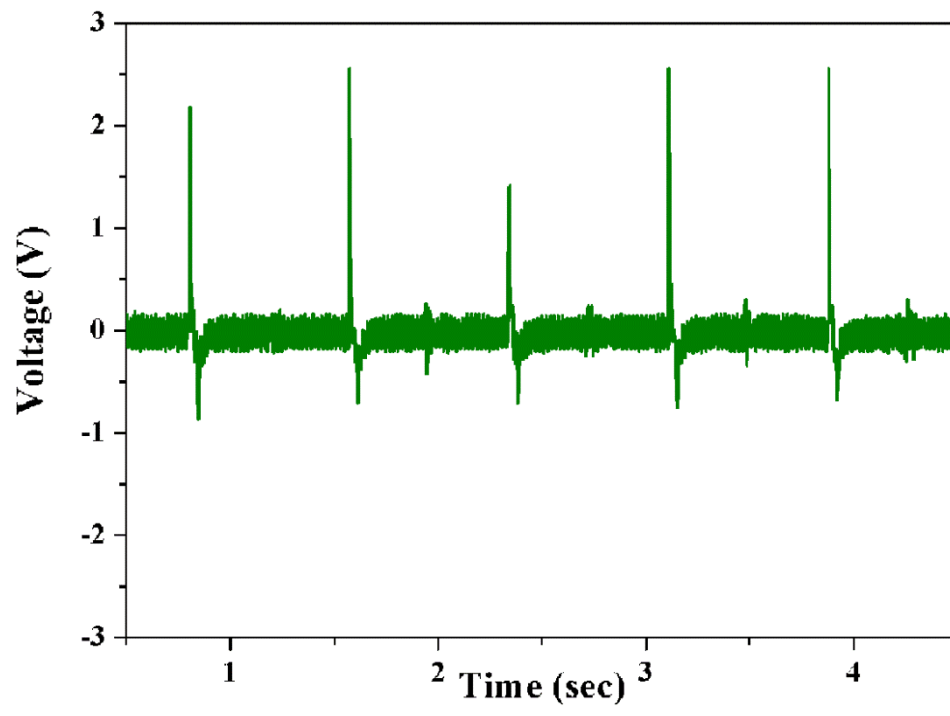


Figure 7





Ms. Ref. No.: S5-P61 (from MRS Thailand 2017)

Title: Synthesis of BaTiO₃@TiO₂-sheet core-shell structured nanocomposites

Dear Dr. Chanisa Nawani

Thank you for submitting your manuscript to the First MRS Thailand International Conference 2017. After the peer review process, reviewers are satisfied with your manuscript. And we would like to inform you that it is a pleasure to accept your manuscript entitled "Synthesis of BaTiO₃@TiO₂-sheet core-shell structured nanocomposites" in its current form for publication in *Integrated Ferroelectrics*.

Finally, we would like to thank you for your submission to the First MRS Thailand International Conference 2017.

Yours sincerely,

A handwritten signature in blue ink that reads 'Rattikorn Yimnirun'.

Assoc. Prof. Dr. Rattikorn Yimnirun

Chairman of Academic Committee, MRS-Thailand 2017

Synthesis of BaTiO₃@TiO₂-sheet core-shell structured nanocomposites

Chanisa Nawani^{a,d*}, Parinya Panprom^a, Worawut Makcharoen^b, Krittanat Khaosa-ard^b,
Tosapol Maluangnont^c, Wanwilai Vittayakorn^c and Naratip Vittayakorn^{c,d,e}

^aDepartment of Physics, Faculty of Science, Udon Thani Rajabhat University, Udon Thani 41000, Thailand
^bCollege of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok
10520, Thailand

^cCollege of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^dAdvance Materials Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Bangkok 10520, Thailand

^eNano-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of
Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, THAILAND

*Corresponding Author's E-mail: c.nawani@gmail.com

Abstract

Core-shell structure nanocomposites have been of interest, as they can exhibit unique properties arising from the combination of peculiar characteristics of each component. In this research, core-shell structured nanocomposites, comprising barium titanate (BaTiO₃; BT) nanoparticles as the core and titanate (TiO₂) nanosheets as the shell, were prepared. The surface of barium titanate (BT) nanoparticles was modified chemically by hydrogen peroxide (H₂O₂) to create hydroxyl groups. TiO₂ nanosheets were deposited on the surface of the functionalized BT core, via alternate adsorption with oppositely charged polyelectrolyte poly(diallyl dimethylammonium) (PDDA) cations to produce an ultrathin TiO₂ shell layer that encapsulates BaTiO₃ nanoparticles. The structure of the core-shell particles was investigated in order to illustrate their formation mechanisms. Furthermore, this work reported the advance in utilizing a core-shell nanostructure to enhance relative permittivity and maintaining a low loss of polymer nanocomposites. A significant improvement in relative permittivity is attributed to the TiO₂ shell, which acts as polarizable dipoles and consequently enhances interfacial polarization. The results indicated that the structure of core-shell nanocomposites is attractive as a novel structural building block for fabricating novel materials and electronic devices.

Keywords: Barium titanate, Titanate nanosheets, Core-shell structure, Nanocomposites

1. Introduction

Piezoelectric materials have initiated interesting applications in modern electric power systems such as environmental monitoring and energy harvesting devices [1]. Although, piezoelectric materials have long been used for sensor and transducer applications [2, 3], the need for functioning under varied conditions, in wider operation ranges, is still required and this would lead to the development of new piezoelectric materials and processing technologies. Applied piezoelectric materials, including multilayer ceramics and composite, have been of interest as they can exhibit unique properties arising from a combination of peculiar characteristics in each component. The synthesis of a bulk core-shell material has been one of the recent approaches for improving electromechanical response, due to the combination of different properties in one particle, based on different compositions of the core and shell. The core often shows the relevant property, while the shell can alter some properties of the core such as thermal stability [4], functionality, and reactivity [5, 6]. Core-shell systems offer many advantages when compared to their bulk material, of which the more notable include; ability to regulate surface impurities and surface states, which are normally found in the vast majority of nanoscale structures [7]. Piezoelectric field enhancement in core-shell nanowires (CSNWS) is most notable [5, 8], as it can alter the dispersion characteristics of particles by surface modification, so that blending the core-shell particles into the polymer matrices is possible [6, 9].

In this research, avoiding lead-based products is eco-friendly and essential for next-generation clean technology. Barium titanate (BT) is a well-known piezoelectric material that is

very attractive in the field of electroceramics and microelectronics, due to its ferroelectric response and high dielectric constant, which are regarded as useful for further development in the electronics industry [10, 11]. This study aspired to develop a versatile, cost-effective, environmentally friendly and easy-to-scale up method for synthesizing BaTiO₃-based nanoparticles with a core-shell structure.

Piezoelectricity in semiconductor materials is a well-known phenomenon that recently gained strong interest in the field of piezotronics [12]. The fundamental paradigm of this recent field of research is the exploitation of strain induced piezoelectric polarization in semiconductor nanostructures to develop unique electronic devices [1, 13]. Titanium dioxide is an n-type semiconductor and one of the most important oxides, attracting much attention from both fundamental and practical viewpoints [14]. Its powders are used for industrial applications such as pigments, cosmetics, and so on, due to their versatility in connection with high chemical stability, tinting strength, hiding power, and UV ray shielding capability [15]. Furthermore, TiO₂ nanomaterials also have been used as sensors for various gases and humidity, due to their electrical or optical properties [16]. Many researches have revealed that titanium dioxides of varied nature were synthesized in order to optimize them toward a particular purpose.

Recently, anatase titanium dioxide (TiO₂) has been synthesized successfully in the form of nanosheets [17-19]. Their thickness is in the range of molecular dimensions at mostly around 1 nm [17]. The nanosheet structure was stable up to a temperature of 800°C, which is much higher than the normal crystallization temperature of anatase [17]. Semiconductor titanate nanosheets provide many advantages. In addition to favorable optical properties [18], they also possess electrical properties and a piezoelectric response that would be sufficiently large to allow the use of these materials in piezotronic devices and nanogenerators [19]. These colloidal nanosheets can

be deposited via alternate adsorption with some oppositely charged polyelectrolytes, such as poly(diallyldimethylammonium) (PDDA) cations, to produce multilayer ultrathin film with a controlled nanoarchitecture [20]. Colloidal single sheet suspensions of these compounds may be used as sources for synthesizing novel materials. They have inspired the authors of this study to design core-shell materials in order to fabricate an attractive piezoelectric nanocomposite for high-efficiency self-powered materials.

The structure of the BT@TiO₂ core-shell was investigated in this study in order to illustrate its formation mechanisms. This study also focused on the preparation of homogeneous polymer-based nanocomposites by incorporating synthesized core-shell nanoparticles for developing energy conversion. The influence of core-shell nanoparticles on direct piezoelectric properties, and dielectric properties of composites, was investigated.

2. Experimental procedure

2.1 Preparation of Titanate Nanosheet

2.1.1 Solid state reaction

A mixture of KHCO₃, CoO, and TiO₂, which corresponds to the K_{0.8}Co_{0.4}Ti_{1.6}O₄ stoichiometry, was prepared by solid state reaction. A slurry of powder mixture in alcohol was milled in a vibrational mill for 2 hours. After milling, the slurry was dried at 90°C overnight in a drying furnace. The dried powder was then crushed in an agate mortar. Next, the mixture was placed in an alumina crucible and heated at 800°C for one hour, followed by grinding. Then, the mixture was calcined in an alumina crucible at 800°C for 20 hours, with a heating rate of 10°C/min.

2.1.2 Proton exchange

Potassium ions in $K_{0.8}Co_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ were replaced with protons by ion exchange. The $K_{0.8}Co_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ powder was stirred magnetically with 1 M CH_3COOH for 3 days (solid-to-solution ratio of 1 g to 100 mL). During this proton exchange reaction, the acid solution was replaced daily with fresh solution. After that, the powder was filtered and washed multiple times with deionized water until free from excess acid. Then, the powder was dried at room temperature, and finally a protonated form of lepidocrocite titanate, with a theoretical composition of $H_{0.8}Co_{0.4}Ti_{1.6}O_4$, was obtained.

2.1.3 Exfoliation

The protonated form of the lepidocrocite titanate (0.4g) was dissolved in an aqueous solution of tetrabutylammonium hydroxide $[(C_4H_9)_4NOH; TBAOH]$, with the molar ratio of TBA^+ cations in the solution to the proton in the solid equaling 1. This ratio corresponded to that for the dilution of 4.10 mL of commercially available 1 M TBAOH to the total volume of 100 mL in deionized water. Therefore, the solid-to-solution ratio of the mixture was kept at 0.4 g/100 mL. Then, the mixture was shaken mechanically at 180 rpm for 14 days. After that, the milky suspension obtained was centrifuged at 3,000 rpm for 5 minutes. The aggregates at the bottom of the tube were discarded, and only liquid in the top-part was used further in the preparation of core-shell materials.

2.2 Preparation of $BT@TiO_2$ Core-Shell Nanoparticles

The $BT@TiO_2$ core-shell nanoparticles were prepared by employing a sonochemical method. Firstly, BT nanoparticles (15 g commercial grade) were refluxed in an aqueous solution of H_2O_2 (35%, 350 mL) at $100^\circ C$ for 6 hours. After that, the hydroxylated powder was filtered and washed with deionized water followed by drying at $80^\circ C$ for 24 hours. Next, the hydroxylated BT particles were dispersed sonochemically in distilled water, with the addition of

1%wt poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC), for 30 minutes to form a colloidal solution. Then, titanate nanosheet solution was added in varied amounts to the colloidal solution and sonochemically dispersed for 30 minutes again. Finally, the mixture was centrifuged and dried at 80°C for 24 hours in an oven.

Fourier transform infrared (FT-IR) spectra (Perkin Elmer Spectrum GX) were used to check the functional group of each phase. X-ray diffraction (XRD; Siemens-D8 Advance) using CuK_α radiation was used to determine the phases formed. Scanning electron microscope (SEM; Zeiss JSM-6700F) and transmission electron microscope (TEM;) were used to observe the morphology of the core-shell.

2.3 Preparation of Nanocomposite

The nanocomposite of the BT@TiO₂ core-shell was prepared by mechanically dispersing the BT@TiO₂ core-shell and CNT in ethanol for 10 minutes. After that, the mixture was dried at 90°C for 24 hours and ground to achieve homogeneous particles. Next, the mixture was added into 10 ml of PDMS solution and stirred for 15 minutes. Silicone elastomer curing agent was added to the solution and stirred for 10 minutes. Then, the mixture was poured into a plastic mold and kept at room temperature for 24 hours. Finally, the dried sample, with a thickness of 55-70 μm , was removed from the mold and collected for testing.

Scanning electron microscope (SEM) (Zeiss JSM-6700F) was used to observe the fractured cross-surface of nanocomposites. An impedance analyzer (Agilent E4980A) was employed to measure the dielectric properties of the nanocomposites. The output voltage was recorded by an oscilloscope (Trextronics, TBS1072B-EDU) during periodic knocking with a metal stack.

3. Results and Discussion

According to Figure 1, the formation mechanism of the TiO₂ shell on functionalized BT can be described as follows. Step I: BT particles were created with the functional group in preparation of the BT core. Figure 1 shows that when the surface of BT particles is functionalized with OH functional groups, the electrokinetic behavior of the BT surface is dominated by BT-OH species, as already noted [21]. The introduction of OH surface groups made the surface more accessible to deposits, which are ready to apply for forming stabilization of functional colloidal solution. Step II: the surface charge of the nanoparticles is an essential factor in colloidal systems when preparing colloidal BT solution. Poly(diallyldimethylammonium chloride) is a linear positively charged polyelectrolyte, which readily interacts with various solid materials that have negative surface charges [14, 22]. After sonochemical dispersion in distilled water, PDADMAC is seen to have excellent binding capability with BT-OH powder. The digital camera in Figure 1 shows the mixture comprising initially of solids and a clear, colorless liquid (left) that gradually transforms into a milky suspension, indicating the transformation of BT solids into colloidal solution (right). Therefore, it was suggested that an electrostatic attraction between the negatively charged BT-OH surface and positively charged PDADMAC occurred, which can induce BT-OH nanoparticles suspended throughout the distilled water. Accordingly, functionalizing BT-OH with PDADMAC could be an effective method for preparing dispersive colloidal particles in the liquid phase. Step III: the poly(diallyldimethylammonium) cations act as a cationic coating on the BT-OH surface when preparing the shell. On the other hand, the surfaces of TiO₂ nanosheets have a highly negative charge [17]. Therefore, TiO₂ nanosheets can be deposited on the surface of the functionalized BT

core, via alternate adsorption with oppositely charged polyelectrolytes. Finally, a successful TiO₂ shell was performed (schematically depicted in Figure 1).

The BT@TiO₂ core-shell was prepared by using a BT nanoparticle as the core and TiO₂ nanosheet as the shell at different weight ratios of BT nanoparticles to TiO₂ nanosheets of 1:40, 1:1 and 50:1. Morphology of the powders obtained was revealed by scanning electron microscopy (SEM). Figures 2(a-d) show a typical SEM image of the prepared BT core-shells compared with commercial BT nanoparticles. Particles of the commercial BT powder [Figure 2(a)] are spherical and exhibited a large degree of agglomeration. BT particles agglomerated into a cluster with an average cluster and mean particle size of 428.43 ± 95.43 nm and 80.98 ± 15.03 nm, respectively. Figure 2(b) shows the morphology of prepared powder with a BT nanoparticles to TiO₂ nanosheets weight ratio of 1:40 (TiO₂-rich system). This figure shows that a relatively large aggregated surface is seen without any texture. The SEM image presents the entire covering of BT powder with multilayer TiO₂ nanosheets. This may be due to excess TiO₂ nanosheets in the system. When the weight ratio of BT nanoparticles to TiO₂ nanosheets was increased from 1:40 to 1:1 [Figure 2(c)], two different morphologies of the prepared powder were observed. A large number of the aggregated sheets (in the range of a few hundred nanometers to a few micrometers) were found to be present on the BT nanoparticles. Figure 2(d) shows the morphology of BT core-shells with a BT nanoparticle to TiO₂ nanosheet weight ratio of 50:1 (BT rich system). This Figure reveals that the particles are spherical and larger than commercial BT particles, with a mean particle size 90.51 ± 11.14 nm. This result indicates that a successful TiO₂ shell was performed. In addition, the BT core-shell particles showed a smaller degree of agglomeration, and distribution in a relatively narrow size range. This effect may result from preparation of the BT colloidal solution stage, in which hydroxylated BT coordinates with

PDADMA⁺ cations to form a stable colloidal solution, and induce high dispersion of BT particles, as presented in the digital image of Figure 1. Therefore, the prepared powder exhibits a monodispersive particle size distribution.

More insight into the structure of the core-shell nanoparticles is given by transmission electron microscope (TEM) analysis. Figures 2(e-h) show TEM images of a BT core-shell, which can distinguish between a darker core and brighter shell, due to the difference of transmission intensities for the BT nanoparticle and TiO₂ nanosheet. Figure 2(f) shows a TEM image of BT nanoparticles after addition of TiO₂ nanosheets, with a final BT nanoparticles to TiO₂ nanosheets weight ratio of 1:40. This Figure reveals a large amount of TiO₂ sheets present on the surface of the BT particle. It was expected that the negatively charged TiO₂ nanosheets were deposited easily on the positively charged support surface because of electrostatic interaction. When the weight ratio of BT/TiO₂ increased from 1:40 to 1:1, it still presented the formation of core-shell structures with a Ti enriched surface, as seen in Figure 2(g). There was some agglomeration of the TiO₂ nanosheets on the surface of the BT particle. This phenomenon occurred because the TiO₂ nanosheets had a high specific surface area and were liable to agglomerate [19]. When the concentration of TiO₂ nanosheets decreased, and the weight ratio of BT/TiO₂ increased to 50:1 [Figure 2(h)], nanoparticles that had a core-shell structure with light contrast TiO₂ shells and dark contrast cores of BT could be seen. The outer region of the sphere was composed of very thin nanosheets, while the inner core was more densely packed, implying that a TiO₂ shell successfully coated the BT nanoparticles. The interface between these two phases was seen clearly in TEM images, which also demonstrated that most of the TiO₂ were polymerized on the functionalized BT particle surface. However, small BT-free TiO₂ particles were formed as well. TiO₂ shells were formed finally with a homogeneous thickness that

averaged an estimated ~ 10 nm. Figures 4(a-c), reveal that the TiO_2 layer thickness decreased dramatically upon a BT/ TiO_2 weight ratio increase from 1:40 to 1:1 and 50:1, consequently.

The crystalline phases for both the pure BT powder and the BT@ TiO_2 core-shell powder were revealed by X-ray diffraction spectra, as shown in Figure 3. According to JCPDS card no. 31-0174, a well crystallized BT with tetragonal structure was detected. Strong diffraction peaks were at 2θ values of 21.98, 31.38, 38.75, 45.03, 50.93, 55.92, 66.04, 70.28, 74.91 and 79.14° corresponding to (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (310) and (311) crystal planes respectively. Both barium titanate and TiO_2 were observed for the core-shell powders. After modifying with a TiO_2 shell layer, the characteristic peaks of samples were still in accordance with the tetragonal perovskite phase of BT, indicating that the TiO_2 does not influence the crystalline structure of the core. Diffraction peaks characteristic of TiO_2 appeared at $2\theta = 25^\circ$, which can be indexed as the anatase phase (JCPDS card no.78-2486). The XRD patterns of the core-shell powder clearly demonstrated that both BT and TiO_2 remained in the powder obtained. However, spectra of BaCO_3 at $2\theta = 35.6^\circ$ (JCPDS card no.05-0378) from starting materials remained the same as in the XRD pattern of commercial BT.

FT-IR spectra for both commercial BT nanoparticles and the BT@ TiO_2 core-shell are shown in Figure 4(a). This figure shows absorption bands in the range 450–700 cm^{-1} that are attributed to the different types of Ti-O vibrations [23], which are related to tetrahedrally and octahedrally coordinated titanium ions [13]. The prominent absorption band is assigned in all samples to the stretching vibration of the adsorbed water molecules at 3400 cm^{-1} [23]. Furthermore, the set of characteristic bands was observed clearly at 1700 cm^{-1} (C=O) [23] and 1400 cm^{-1} (C–OH) [23, 24], and attributed to CO_3^{2-} groups from the BaCO_3 byproduct in IR spectra for both the commercial BT particles and BT core-shell. It was found that the BT@ TiO_2 core-shell exhibited a new se

t of peaks at 2923 cm^{-1} and $1,150\text{ cm}^{-1}$. The band was assigned to the C–N at 1150 cm^{-1} [14] and the stretch and signal to C–H stretch at 2900 [14] in the polyelectrolyte PDADMAC. In addition, the absorption bands indicated a long carbon chain with a high degree of regularity for the linear backbone structure of the polyelectrolyte at 1460 cm^{-1} [14]. Furthermore, the peak was typical for a one-dimensional structure at around 900 cm^{-1} [13]. This peak corresponds to the vibration of Ti-O nonbridging oxygen bonds [13]. The increased intensity of this band could imply the formation of Ti-O-N bonds. It also can infer that TiO_2 shells coordinating with PDADMAC were coated successfully onto the BT surface.

Furthermore, the local and dynamic symmetry of the BT@TiO_2 core-shell was monitored by Raman spectroscopy [Figure 4(b)]. Based on crystallography, Raman-active modes for tetragonal BaTiO_3 ($P4mm$) were $4E(\text{TO} + \text{LO}) + 3A_1(\text{TO} + \text{LO}) + B_1(\text{TO} + \text{LO})$ [25]. Frequencies were assigned to the three $E(\text{TO})$ modes at $140, 470$ and 520 cm^{-1} [25]; the 180 cm^{-1} peak constituted the $E(\text{LO})$ modes [26]; and the intensity of the peak was assigned to the overlap of $E(\text{TO})+E(\text{LO})+B_1$ [26] at around 303 cm^{-1} . The frequency band was attributed to the $A_1(\text{LO}) + E(\text{LO})$ phonon modes at around 720 cm^{-1} [25, 26]. The Raman result shows an unchanged spectrum of BT nanoparticles after being deposited on the titanate nanosheet, indicating that crystallization of the BT nanoparticles remained. According to characteristic vibrational modes, 2D lepidocrocite-type TiO_6 octahedral host layers are $(3A_g + 3B_{1g} + 3B_{3g})$ with an orthorhombic structure ($Immm$) [27]. A typical Raman scattering spectrum of the 2D TiO_6 octahedral host layers contributed mainly at $\sim 180, 280, 450,$ and 700 cm^{-1} [27], which was presented in the same area of the BT spectrum. However, a small shoulder peak of the BT@TiO_2 core-shell sample was observed at 803 cm^{-1} . This correlated to the stretching vibrations of the

short Ti-O bonds (B_g mode) that protrude into the interlayer spaces for the 2D lepidocrocite-type titanate [27], which confirms existence of the TiO_2 nanosheet in the core-shell structure.

In addition, this study also focused on the preparation of polymer-based nanocomposites by incorporating synthesized $BT@TiO_2$ core-shell nanoparticles into the polydimethylsiloxane polymer matrix. Figure 5(a) shows a digital image of a $BT_{core-shell}$ -CNT-PDMS nanocomposite pad, which has a uniform and smooth surface. Furthermore, the photograph shows that the nanocomposite pad was bent by hand, indicating its flexibility, bendability, and even stretchability without deformation. Dielectric properties of the BT-CNT-PDMS nanocomposites were characterized by an LCR meter in the frequency range of 100 Hz - 2 MHz at room temperature. According to Figure 5(c), the dielectric constant of nanocomposites increases significantly after modifying with a TiO_2 shell layer. It can be seen that the dielectric constant of the $BT_{core-shell}$ -CNT-PDMS nanocomposites was found to be in the range of 35.81 – 33.11, which is 2 times higher than that of a normal BT-CNT-PDMS composite. A significant increase in dielectric constant is due mainly to the TiO_2 shell acting as polarizable dipoles and consequently enhancing interfacial polarization [28]. In addition, it is noticeable that a low dielectric loss was obtained [Figure 5(d)]. The maximum value of loss was 0.03. Furthermore, the dielectric loss of the nanocomposites was almost stable with increasing frequency, which revealed that this nanostructured core-shell system is efficient in decreasing the dielectric losses of the final $BaTiO_3$ -based composites.

In addition, this study researched the influence of core-shell nanoparticles on the direct piezoelectric properties of the nanocomposite, and voltage outputs were recorded with an oscilloscope under impulsive loading. The positive and negative voltage outputs were observed under continual pressing and releasing cycles. The average output voltage signal from the nanocomposite was 1.29 ± 0.58 V under impulsive loading. However, the output voltage signals

obtained were not stable, and this may be due to the damping effect of the soft polymer matrix. These results are ideal for achieving high electrical performance together with energy harvesting ability.

Conclusion

Core-shell structured nanocomposites were prepared successfully in this research using barium titanate (BaTiO_3 ; BT) nanoparticles as the core and titanate (TiO_2) nanosheets as the shell. TiO_2 nanosheets were deposited on the surface of the functionalized BT core by using poly(diallyl dimethylammonium chloride) (PDADMAC) as an intermediate linker. The formation mechanisms of the core-shell particles were reported. It is obvious that the modification of a BT nanoparticle with a TiO_2 shell results in an increase of relative permittivity and decrease in loss. A significant improvement in relative permittivity is attributed to the TiO_2 shell acting as polarizable dipoles and consequently enhancing interfacial polarization. The influence of core-shell nanoparticles on direct piezoelectric properties has been studied. The average output voltage signal from the nanocomposite was 1.29 ± 0.58 V under impulsive loading. These results indicated that the barium titanate nanoparticle core-shell system, with a semiconductor titanate nanosheet shell, provides an attractive way to explore the effect of piezoelectrics in the energy harvesting system. This material innovatively expands the feasibility of self-powered energy systems for application in medical instrumentation, industrial process control, and environmental monitoring.

Acknowledgments

This research was supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang under grant number KREF145908 and 2561-01-05-77.

Reference

- [1] Babu, I. (2013). Piezoelectric composites: design, fabrication and performance analysis Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven DOI: 10.6100/IR760468]
- [2] Kon S, Oldham K, Horowitz R (2007) Piezoresistive and piezoelectric MEMS strain sensors for vibration detection, Proc SPIE 6529:1-11.
- [3] Karpelson M, Wei G-Y, Wood R J (2012) Driving high voltage piezoelectric actuators in microrobotic applications, Sens. Actuators A: Phys., doi:10.1016/j.sna.2011.11.035
- [4] Hu S, Kawamura Y, Huang KCY, Li Y, Marshall AF, Itoh KM, Brongersma ML, McIntyre PC (2012) Thermal Stability and Surface Passivation of Ge Nanowires Coated by Epitaxial SiGe Shells, Nano Lett., 12, 1385–1391
- [5] Zhang F, Ding Y, Zhang Y, Zhang X, Wang ZL (2012) Piezo-phototronic effect enhanced visible and ultraviolet photodetection using a ZnO–CdS core–shell micro/nanowire, Acs Nano 6:9229-9236
- [6] Yanling Gao (2015) Synthesis of core-shell high-K nanoparticles, Faculty of Engineering Dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy, Institute for Material Science, University of Duisburg-Essen
- [7] Tang J, Huo Z, Brittman S, Gao H, Yang P (2011) Solution-processed core-shell nanowires for efficient photovoltaic cells, Nat Nanotechnol 6:568-572.

- [8] Rai SC, Wang K, Ding Y, Marmon JK, Bhatt M, Zhang Y, Zhou W, Wang ZL. Piezophototronic effect enhanced UV/visible photodetector based on fully wide band gap type-II ZnO/ZnS core/shell nanowire array, ACS nano. 2015 Jun 9;9(6):6419-6427.
- [9] Guo Y, Wang M, Zhang H, Liu G, Zhang L, Qu X, The surface modification of nanosilica, preparation of nanosilica/acrylic core-shell composite latex, and its application in toughening PVC matrix
- [10] Vijatović MM, Bobić JD, Stojanović BD (2008) History and challenges of barium titanate: Part I, Sci Sinter 40:155-165.
- [11] Miller CA (1967) Hysteresis loss and dielectric constant in barium titanate. Brit J Appl Phys 18:1689-1697
- [12] Wang ZL (2007) Nanopiezotronics. Adv Mater 19:889-892.
- [13] Milanović M, Stijepović I, Nikolić LM (2010) Preparation and photocatalytic activity of the layered titanates, Processing and Application of Ceramics 4 [2]; 69–73
- [14] Mwangi IW, Ngila1 JC, Ndungu P (2012) A new spectrophotometric method for determination of residual polydiallyldimethylammonium chloride flocculant in treated water based on a diazotization-coupled ion pair, Water SA 38[5]
- [15] Bavykin DV, Friedrich JM, Walsh FC (2006) Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications, Adv. Mater., 18, 2807–2824
- [16] Bavykin DV, Friedrich JM, Walsh FC (2006) Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications, Adv Mater 18:2807-2824.
- [17] Chen JS and Lou XW (2011) Unusual rutileTiO₂ nanosheets with exposed (001) facets, J Chem Sci 2:2219-2223.

- [18] Sajan CP, Wageh S, Al-Ghamdi AA, Yu J, Cao S (2015) TiO_2 nanosheets with exposed {001} facets for photocatalytic application, *Nano Res.*, DOI: 10.1007/s12274-015-0919-3
- [19] Gateshki M, Hwang SJ, Park DH, Ren Y, Petkov V (2004) Structure of exfoliated titanate nanosheets determined by atomic pair distribution function analysis, *Chem Mater* 16:5153-5157.
- [20] Fukuda K, Ebina Y, Shibata T, Aizawa T, Nakai I, Sasaki T (2007) Unusual crystallization behaviors of anatase nanocrystallites from a molecularly thin titania nanosheet and its stacked forms: increase in nucleation temperature and oriented growth, *J Am Chem Soc* 129:202-209.
- [21] Zhou T, Zha JW, Cui RY, Fan BH, Yuan JK, Dang ZM () Improving Dielectric Properties of BaTiO_3 /Ferroelectric Polymer Composites by Employing Surface Hydroxylated BaTiO_3 Nanoparticles
- [22] Liu K, Zhang J, Yang G, Wang C, Zhu JJ (2010) Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin based on poly(diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene sheets/room temperature ionic liquid composite film *Electrochemistry Communications* 12, 402–405
- [23] López MD, Fournalis G, Rand B, Riley FL (1999) Characterization of barium titanate powders: barium carbonate identification, *J Am Ceram Soc* 82:1777-1786.
- [24] Cernea M (2005) Sol-gel synthesis and characterization of BaTiO_3 powder, *J. Optoelectronics and Advanced Materials* 7[6]; 3015 - 3022
- [25] Huang TC, Wang MT, Sheu HS, Hsieh WF (2007) Size-dependent lattice dynamics of barium titanate nanoparticles, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 476212 (12pp)

- [26] Lazarevic Z, Romcevi N, Vijatovic M, Paunovic N, Romcevi M, Stojanovic B and Dohcevi Z (2009) Characterization of Barium Titanate Ceramic Powders by Raman Spectroscopy, ACTA PHYSICA POLONICA A 115[4]; 808-810
- [27] Gao T, Fjellvåg H, Norby P (2008) Raman Scattering Properties of a Protonic Titanate $H_x Ti_{2-x/4} O_{x/4} \cdot H_2O$ with Lepidocrocite-Type Layered Structure J. Phys. Chem. B, 112, 9400–9405
- [28] Wang B, Zhao X (2005) Core/Shell Nanocomposite Based on the Local Polarization and Its Electrorheological Behavior, Langmuir, 21 (14); 6553–6559
- [29] Lin X, Hu P, Jia Z, Gao S (2016) Enhanced electric displacement induces large energy density in polymer nanocomposites containing core-shell structured $BaTiO_3@TiO_2$ nanofibers, J. Mater. Chem. A 4; 2314-2320

Figure Legends

Figure 1 Formation mechanism of BT@TiO₂ core-shell nanoparticles.

Figure 2 (a-d) SEM and (e-h) TEM images of (a,e) commercial BT nanoparticles, compared with the BT@TiO₂ core-shell at different weight ratios of BT nanoparticles to TiO₂ nanosheets of (b,f) 1:40, (c,g) 1:1 and (d,h) 50:1.

Figure 3 X-ray diffraction patterns of commercial BT particles and BT core shells.

Figure 4 (a) FT-IR and (b) Raman spectra of commercial BT nanoparticles and the BT@TiO₂ core-shell.

Figure 5 (a) Digital image of the BT_{core-shell}-CNT-PDMS nanocomposite, (b) output voltage of BT_{core-shell}-CNT-PDMS nanocomposites under impulsive loading, and frequency dependence of (c) dielectric constant and (d) dielectric loss of BT_{core-shell}-CNT-PDMS nanocomposites.

Figure 1

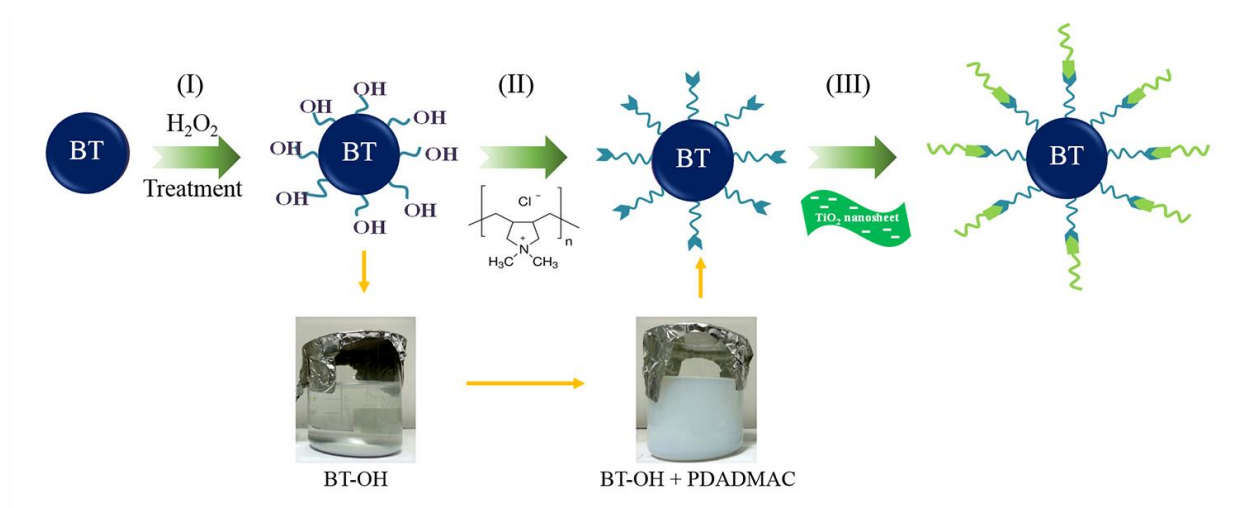


Figure 2

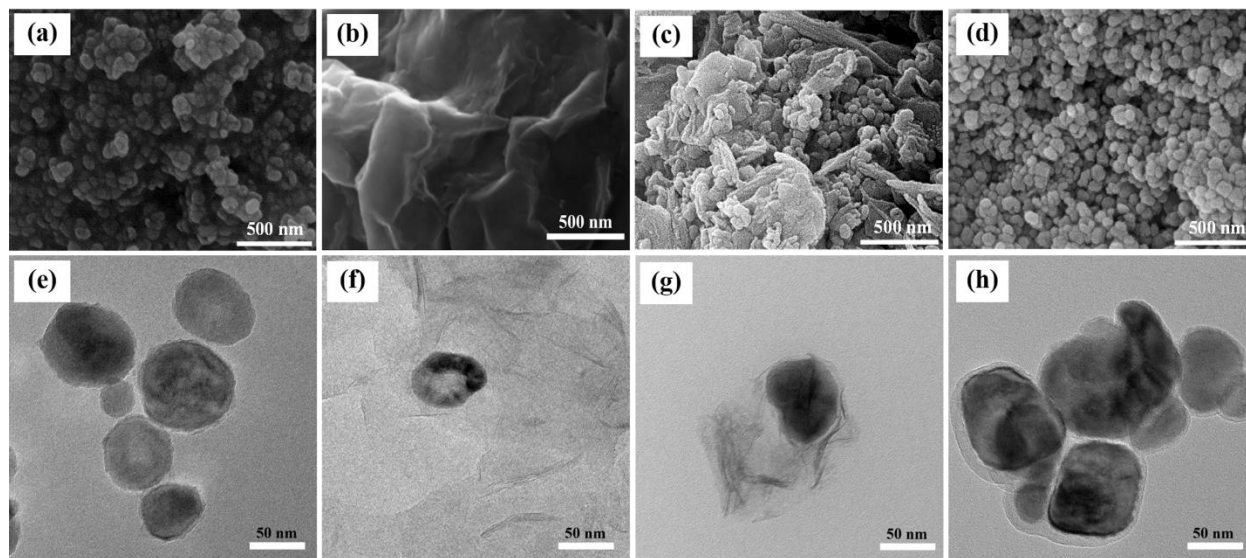


Figure 3

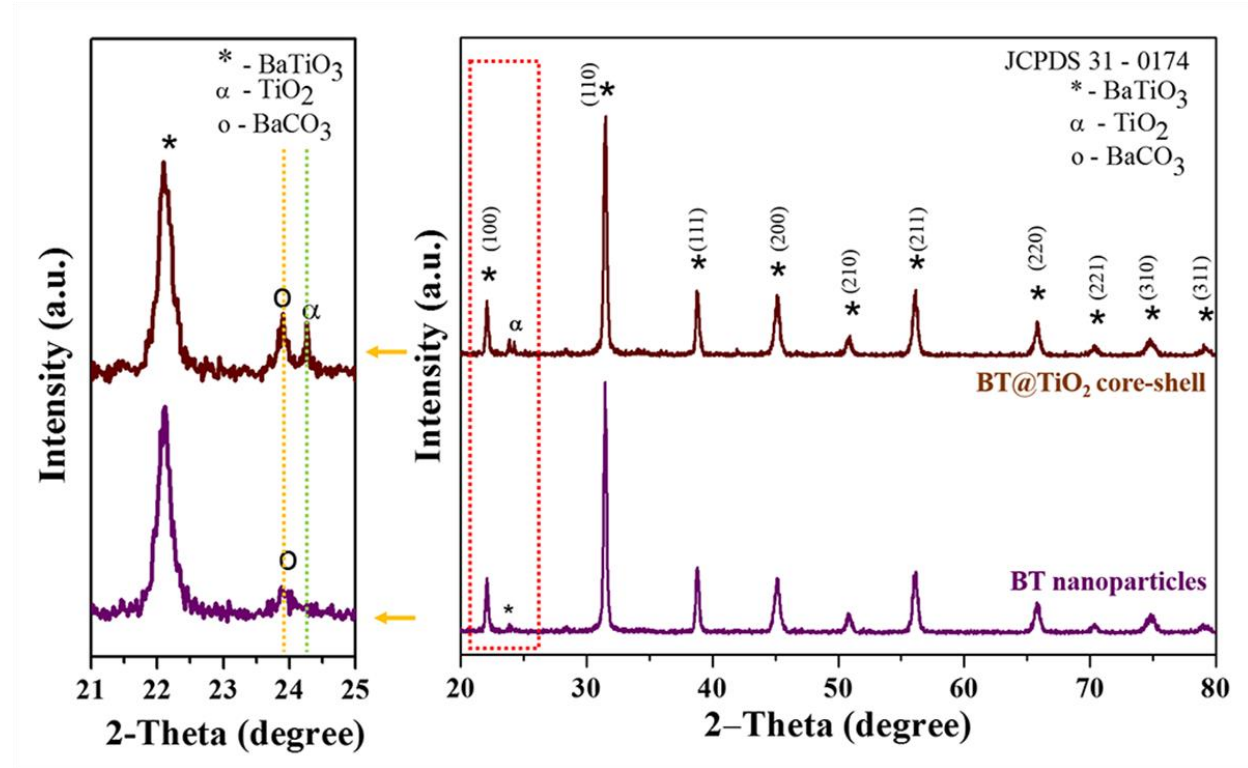


Figure 4

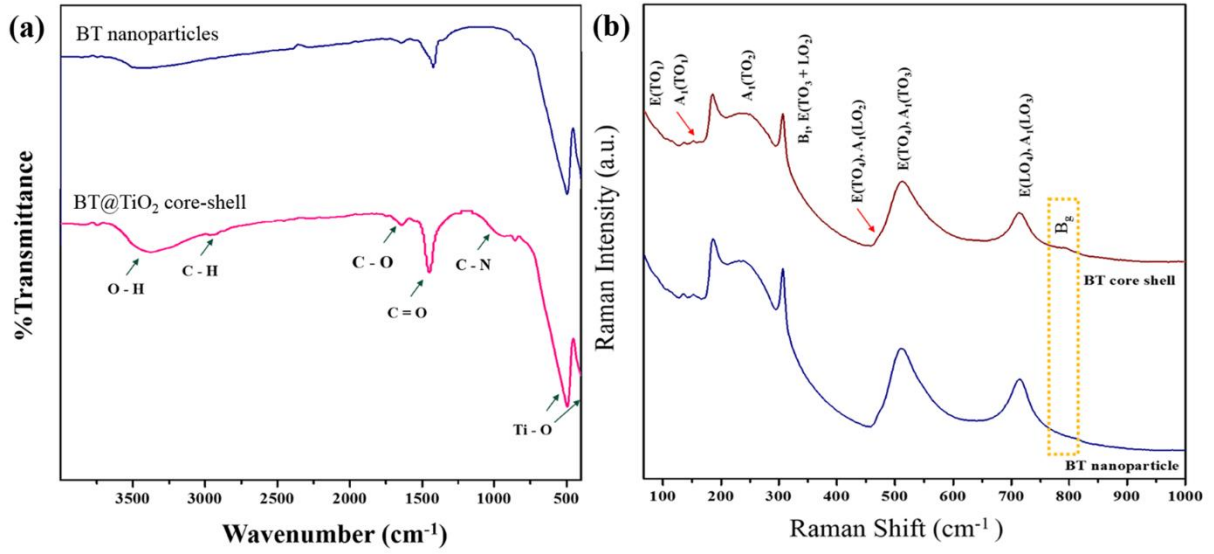
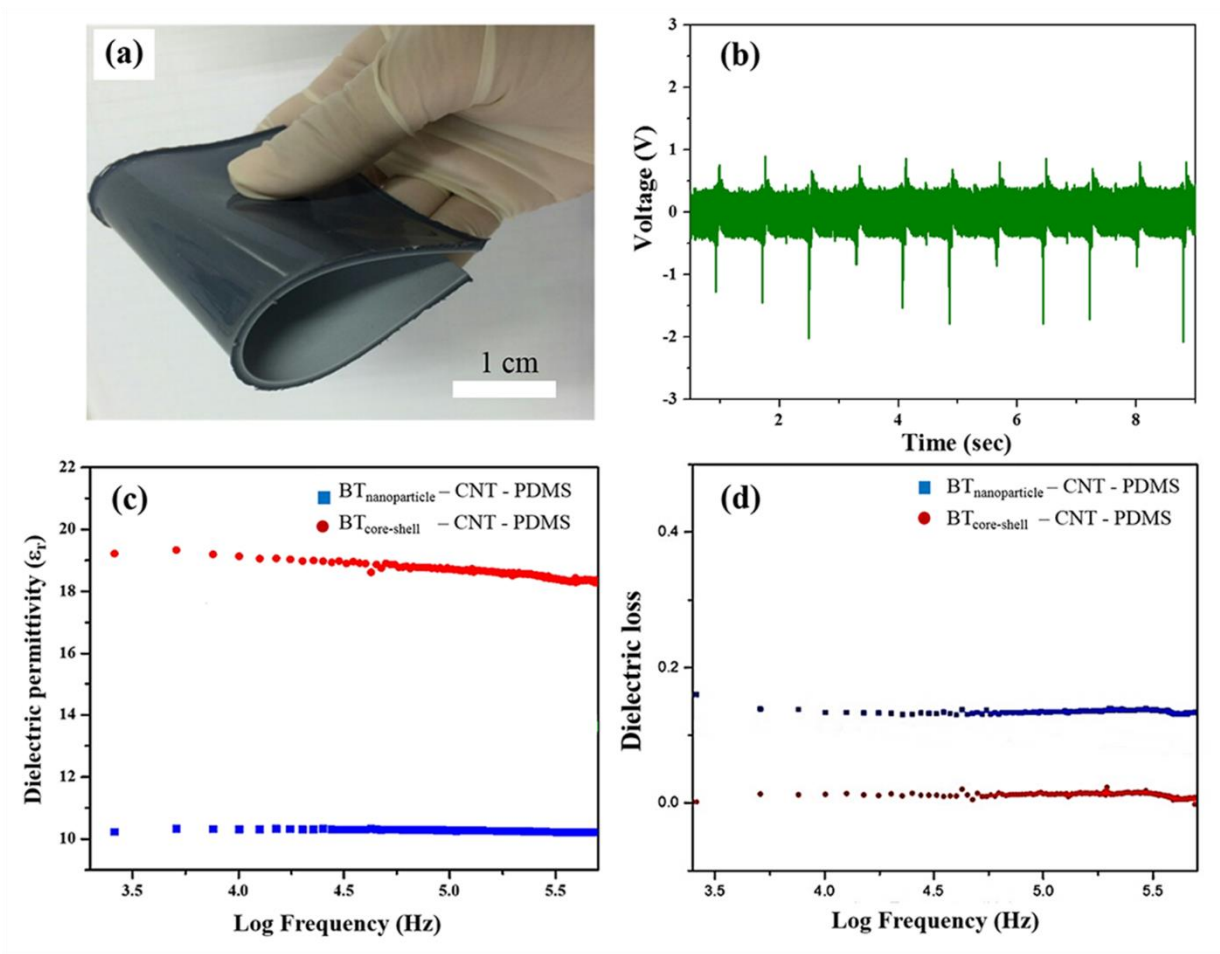


Figure 5



Active phase morphological effects on the electrical properties of flexible piezoelectric composite materials

C. Nawani¹, K. Khaosa-ard², W. Makcharoen², T. Maluangnont³, W.C. Vittayakorn³,
and N. Vittayakorn^{1,3,4,*}

¹*Advanced Materials Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

²*College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

³*Electroceramic Research Unit, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

⁴*Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

*Email: naratip.vi@kmitl.ac.th

Abstract

Lead-free piezoelectric nanocomposite made with barium titanate (BaTiO₃: BT) offer an attractive self-powered materials. In this study, polydimethylsiloxane (PDMS)-based flexible composites including BaTiO₃ with different morphology and carbon nanotubes (CNT) were manufactured and their electrical performance was examined. This research investigated the influence of the modified disperse phase in three forms: 1) surface hydroxylated BT nanoparticles, 2) BT/Ti core-shell nanoparticles and 3) BT nanorods, on electrical properties of a three-phase BT-CNT-PDMS nanocomposite. The results indicated that dielectric properties of composites are influenced not only by relative permittivity of the components, but also dependence on interactions between ceramics and polymers. It was revealed that fillers with different particle shapes result in varied outputs of electrical nanocomposite. In response to the periodic impacts using a metal bar, the output voltage of BT nanorod composite reached the amplitude of 2.5 V, which was 4 times that of the normal BT composite. Furthermore, the interfacial polarization in PDMS-BT/Ti core-shell composite plays an important role to enhance the dielectric properties of the composites.

Keywords: Barium titanate, Core-shell, Nanorod, Hydroxylation, Nanocomposite

1. Introduction

Problems of energy shortage and natural disasters are becoming increasingly serious. Accidents frequently occur because of damage to infrastructure caused by natural disasters such as earthquakes and hurricanes that not only ruin life and property, but also the national economy. In order to prevent damage to crucial infrastructures, such as highways, buildings and bridges, it is essential to visualize the state of the structure and identify any initial damage in real time [1]. Piezoelectric materials have the ability to convert mechanical energy into electrical energy and have long been used for strain sensing [2-4]. When a piezoelectric material is squeezed, twisted or bent, electric charges collect on its surfaces. Conversely, when it is subjected to a voltage drop, it deforms mechanically [5]. Therefore, this material is used widely for measuring different quantities as an indicator, such as stress, torque, pressure and vibration, before converting to an electrical signal. Piezoelectric sensors have the lowest power requirements when compared to other types of sensors [1]. However, conventional piezoelectric strain sensors show some limitations such as low sensitivity and difficulties when being embedded into material structures. These limitations have increased the demands for novel smart materials. In consequence, there is a need to develop simple, scalable, inexpensive, and mechanically flexible sensors that can be embedded into a material or fitted easily into an existing structure. Flexible piezoelectric composites are considered as a solution to the problem. They consist of a ceramic material embedded in a flexible polymer matrix [6]. Other applications, for example, energy harvesting that uses these piezoelectric materials, also have been studied. Piezoelectric-based polymer composite generators could be scalable power sources that are applicable in various electrical devices and systems by scavenging mechanical energy from the environment [7-9]. Barium titanate (BaTiO_3 ; BT) is a

common piezoelectric material. It is very attractive in the field of electroceramics and microelectronics, due to its ferroelectric response and high dielectric constant, which are regarded as useful for further development of the electronics industry [10]. However, poor dispersion of filler and low electrical properties of composite become major problems in achieving a high performance material. The investigation of a modified disperse phase has been a recent approach for improving electrical performance.

Little research has focused on the effect of interface between fillers and the polymer matrix on the electrical performance of nanocomposites. In fact, the interface could influence electric performance of the composites significantly. Liu et al [11] revealed that the dielectric properties of surface hydroxylated BST/PVDF nanocomposites show a higher dielectric constant, and they also exhibit higher dielectric breakdown strength. The surface of BT nanoparticles in this research was modified chemically by hydrogen peroxide (H_2O_2) in order to create hydroxyl groups. This chemical treatment was devoted to the improvement of interfacial interactions and dispersion by introducing strong interaction between BT-OH and PDMS. In addition, the functional BT nanoparticles obtained may be used as sources for the syntheses of novel materials.

Many researches have revealed that core-shell systems offer many advantages when compared to their bulk material [12-14]. The more notable advantages include; the ability to regulate surface impurities and surface states, which are found normally in the vast majority of nanoscale structures [12] and, most notably, piezoelectric field enhancement in core-shell nanowires [13, 14]. Based on the authors' knowledge, titanium dioxides of a varied nature have been synthesized in order to optimize them toward a particular purpose. These materials have been used as sensors for various gases and humidity, due to their electrical or optical properties [15]. Recently, anatase titanium dioxide (TiO_2) has been synthesized successfully in forming nanosheets [16]. These colloidal nanosheets can be deposited via alternate

adsorption with some oppositely charged polyelectrolytes, such as poly(diallyldimethylammonium) (PDDA) cations, to produce multilayer ultrathin films with a controlled nanoarchitecture [17]. Titanate nanosheets provide many advantages. In addition to favorable optical properties, they also possess electrical properties and a piezoelectric response [18]. These provide inspiration in designing BT/Ti core-shell materials that can fabricate an attractive piezoelectric nanocomposite for highly efficient self-powered devices.

In addition to modifying BT nanoparticles, this study also focused on synthesizing one-dimensional BT nanorods in order to improve the desired properties. Due to the high surface-to-volume ratio, and promising applications shown as building blocks for energy-harvester systems and sensors [19, 20], nanorod-based devices may advance state-of-the-art BaTiO₃ nanotechnologies significantly. Zagar et.al [21] tested BaTiO₃ nanorods as proof-of-concept humidity sensors, and showed a large and reversible response. They can be integrated easily into simple circuit architecture, which is characterized electrically in a controllable manner. These results significantly demonstrate that nanorod-based devices can advance the state of BaTiO₃ for energy-harvester systems and sensors.

This research investigated the influence of modified disperse phase in three forms: 1) surface hydroxylated BT nanoparticles, 2) BT/Ti core-shell nanoparticles and 3) BT nanorods, on electrical properties of a three-phase BT/CNT/PDMS nanocomposite. This investigation is thought to enhance the efficiency of nanocomposite materials for an energy harvesting system. Furthermore, the dielectric properties of composites also have been researched.

2. Experimental procedure

2.1 Preparation of Hydroxylated Barium Titanate

In preparing hydroxylated barium titanate (BT treated), BT nanoparticles (15 g commercial grade) were refluxed in an aqueous solution of H₂O₂ (35%, 350 mL) at 100 °C for 6 h [22]. After that, the hydroxylated powder was filtered and washed with deionized water followed by drying at 80 °C for 24 h.

2.2 Preparation of BT core-shells

BT cores-hells were prepared by employing a sonochemical method. The BT treated particles were sonochemically dispersed in distilled water, with the addition of 1%wt poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC), for 30 min to form a colloidal solution. Then, titanate nanosheet solution was added to the colloidal solution and sonochemically dispersed for another 30 min. Finally, the mixture was centrifuged and dried in an oven at 80 °C for 24 h (see supporting information for the preparation of titanate nanosheets).

2.3 Preparation of the BT nanorod

Reagent grade BaCO₃, TiO₂, NaCl, and KCl were used as precursor materials. The stoichiometric amount of BaCO₃ and TiO₂ powders was mixed with NaCl and KCl in an agate mortar for 15 min at a molar ratio of (1:1:20). The mixture was then put into an alumina crucible and heat treated at 800 °C for 3 h. Then, calcined powders were washed with hot deionized water until Cl⁻ was not detected in AgNO₃ solution. The powders were dried in an oven at 90 °C for 24 h.

2.4 Preparation of nanocomposites

Nanocomposites were prepared by employing a solvent casting method. Firstly, BT/CNT/PDMS three-phase composites were prepared by suspending the appropriate amount of prepared BT and CNT powders in ethanol, with mechanical stirring at room temperature for 30 min. Then, the mixture was dispersed ultrasonically in ethanol for 15 min and dried at 80 °C. After subsequent drying, the mixture was ground and mixed thoroughly. Next, the mixture of BT and CNT was dispersed in PDMS solution by mechanical agitation in order to produce piezoelectric nanocomposites. Then, the mixture was cast on clean plastic substrates and kept under room temperature for 24 h. Finally, the prepared nanocomposites of 3-5 mm thickness were loaded with normal and modified fillers and collected for testing.

Fourier transform infrared (FT-IR) spectra (Perkin Elmer Spectrum GX) were used to check the functional group of each phase. X-ray diffraction (XRD; Siemens-D8 Advance) using CuK_α radiation was applied to determine the phases formed. A scanning electron microscope (SEM; JEOL JSM-6335F) and transmission electron microscope (TEM; JEOL JEM-2010) were used to observe the microstructure of the nanocomposites. An impedance analyzer (Agilent E4980A) was employed to measure the dielectric properties of the nanocomposites. The output voltage was recorded by an oscilloscope (Trextronics, TBS1072B-EDU) during periodic knocking with a metal stack.

3. Results and discussion

The formation mechanism of all samples can be described by using the schematic diagram in Figure 1. Figure 1(a) shows the formation mechanism of hydroxylation processes and surface modification of BaTiO_3 nanoparticles (BT treated). Figure 1(b) presents a schematic diagram of the TiO_2 shell on the hydroxylated BT core by using PDADMAC as an intermediate linker, and Figure 1(c) illustrates the growth mechanism of the BT nanorod via the molten salt method. Morphology of the powders obtained was revealed by scanning

electron microscopy (SEM). Particles for the commercial BT powder [Figure 2(a)] are spherical in shape and show a large degree of agglomeration. BT particles agglomerate into a cluster with an average cluster and mean particle size of 428.43 ± 95.43 nm and 80.98 ± 15.03 nm, respectively. Figure 2(b) shows a typical SEM image of the prepared BT treated nanoparticles, whose morphology did not change after surface treatment, and they showed better dispersion and a smaller degree of agglomeration when compared with commercial BT. The average cluster size of the BT treated particles was 267.96 ± 62.18 nm. As illustrated in Figure 1(a), this result may be due to the introduction of the OH group on the BT surface [22], which induced the separation of each particle.

Figure 2(c) shows an SEM image of a BT core-shell. The figure reveals that particles are spherical in shape and larger than commercial BT particles (80.98 ± 15.03), with a mean particle size of 90.51 ± 11.14 nm. This result indicated that a successful TiO_2 shell was performed. Furthermore, the BT core-shell particles showed a smaller degree of agglomeration and were distributed in a relatively narrow size range. This was due to the electrostatic attraction between hydroxylated BT and PDADMA⁺ cations [17, 23] in the preparation stage, as presented in Figure 1(b). BT-OH particles became colloidal solution at this stage, which induced high dispersion of the BT particles, as seen in the inset of Figure 1(b). Therefore, the prepared powder exhibits a monodispersive particle size distribution. More insight into the structure of the core-shell nanoparticles is given by transmission electron microscope (TEM) analysis. The inset in Figure 2(c) shows TEM images of the BT core shell, and can distinguish between a darker core and brighter shell, due to the difference of transmission intensities of BT nanoparticles and TiO_2 nanosheets. It can be observed from the figure that the nanoparticles have a core-shell structure with a light and dark contrast of TiO_2 shells and BT cores, respectively. The outer region of the sphere is composed of very

thin nanosheets, while the inner core is packed more densely, thus implying that the BT nanoparticles were coated successfully by a TiO₂ shell.

Figure 2(d) shows an SEM image of the BT nanorods, as prepared by the molten salt method. This figure reveals that the prepared BT nanorods have relative uniformity and a smooth surface. The average diameter of BT nanorods was 87.78 ± 17.73 nm with an aspect ratio ~ 4.55 . The growth mechanism of BT nanorods can be described by using the schematic diagram in Figure 1(c), which shows that when NaCl and KCl have melted thoroughly, free volumes with single axial dislocation are distributed in the structure of chlorine molten-salt. These free volumes can act spontaneously as long channels, which are the template for oriented growth of BaTiO₃ nanoparticles [24]. The BaTiO₃ nanoparticles were aggregation-based oriented on epitaxial growth and then recrystallized further to nanorods along the channel [24].

FT-IR spectroscopy was employed to investigate the functionalization and assembly process. According to Figure 3, all spectra show bands in the range of 450–700 cm⁻¹, which is attributed to the Ti-O stretching vibration of polycrystalline BT nanoparticles [25]. A prominent absorption band was assigned to the stretching vibration of adsorbed water molecules at 3,400 cm⁻¹ in all samples [25]. In addition, the set of characteristic bands were attributed to the CO₃²⁻ groups from the BaCO₃ byproduct at 1,730 cm⁻¹ (C=O) and 1,365 cm⁻¹ (C-OH) [26], and observed in the IR spectra of all BT samples. FT-IR spectra for hydroxylated barium titanate (BT-OH) show increasing peak intensity at around 3,400 cm⁻¹ and 1,400 cm⁻¹, which is assigned to more adsorption of the OH group on the BaTiO₃ surface via hydroxylation of BT nanoparticles with H₂O₂ [22]. These results indicate that treatment on the surface introduces functional hydroxyl (OH) groups to the surface of BT nanoparticles, as demonstrated in Figure 1(a). Introduction of the OH surface groups made the surface more accessible to the aqueous solution of metal precursors or deposits [22].

The FT-IR spectra also show absorption bands in the range of 450–700 cm^{-1} for the BT core-shell and BT nanorod samples. The characteristic bands in this range are due to the different types of Ti-O-Ti vibrations [27]. According to FT-IR spectra, it was found that the BT core-shell exhibits a new set of peaks that belong to C-H and C-N at 2,923 cm^{-1} and 1,200 cm^{-1} , respectively, which indicates the presence of PDADMAC [28]. In addition, absorption bands at 1,633 cm^{-1} (C=C) and 1,460 cm^{-1} (C-H) [28, 29] are located in the same area of CO_3^{2-} groups, and also correspond to the characteristic bands of PDADMAC. Furthermore, the spectra also show a broad peak of around 3,400 cm^{-1} and peak of around 1,400 cm^{-1} , which are assigned to the stretching and bending mode, respectively, of O-H from the hydroxylation of BT nanoparticles [22]. A peak of around 900 cm^{-1} corresponds to the vibration of Ti-O nonbridging oxygen bonds [27], and could imply the formation of Ti-O-N bonds between the TiO_2 nanosheet and PDADMAC. The increased intensity of this band can infer that the coordination of TiO_2 shells with PDADMAC was coated successfully onto the BT surface, because the use of polymer PDADMAC, as an intermediate linker, induced adherence of the TiO_2 nanosheet shell to the BT-OH surface, as shown in Figure 1(b).

The crystalline phases for all BT powder were revealed by X-ray diffraction spectra, as shown in Figure 4. According to JCPDS card no. 74-1960, a well crystallized BT with tetragonal structure was detected. Strong diffraction peaks were at 2θ values of 21.98, 31.38, 38.75, 45.03, 50.93, 55.92, 66.04, 70.28, 74.91 and 79.14° corresponding to (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (310) and (311) crystal planes, respectively. All XRD patterns in these cases also reveal a spectra of BaCO_3 at $2\theta = 35.6^\circ$ (JCPDS card no. 050378), which is in the starting material of commercial BT. All diffraction peaks from the XRD pattern of hydroxylated barium titanate (BT-OH) can be assigned to the BT crystalline phase. The figure shows an unchanged spectrum of BT nanoparticles after refluxing with H_2O_2 for 6 h, which indicates crystallization of the remaining BT nanoparticles. Other crystalline

byproducts were not observed after surface treatment. Both BT and TiO₂ were observed in the core-shell powders. Characteristic peaks of the samples were still in accordance with the tetragonal perovskite phase of BT, after modifying with a TiO₂ shell layer, thus indicating that TiO₂ does not influence the crystalline structure of the core. Diffraction peaks that were characteristic of TiO₂ appeared at $2\theta = 25^\circ$ (JCPDS card no. 011292), which can be indexed as an anatase phase. The XRD patterns of the core-shell powder clearly demonstrated that both BT and TiO₂ remained in the powder obtained. According to the BT nanorod sample, the XRD pattern also shows diffraction peaks that relate to the crystallization of perovskite BaTiO₃. However, it was revealed that intensity of the [111] peak increased, which indicated the growth of crystal in the [111] direction.

The XRD analysis gave average and static symmetry, while Raman spectroscopy monitored the local and dynamic symmetry of barium titanate. Raman-active modes based on crystallography for tetragonal BaTiO₃ (P4mm) are $4E(\text{TO} + \text{LO}) + 3A_1(\text{TO} + \text{LO}) + B_1(\text{TO} + \text{LO})$ [30]. Figure 5 shows the Raman spectrum for all prepared samples, and presents a spectral dip of around 180 cm^{-1} for nanorod samples that are assigned to the $A_1(\text{TO})$ phonon mode. This is consistent with micrometer-size particles [30], while this figure shows a spectral peak of around 180 cm^{-1} for all nanoparticles. Huang et al [30] reported that weakened coupling of two low-frequency modes among three $A_1(\text{TO})$ phonons leads to a change in the lowest one from a spectral dip at 180 cm^{-1} to a peak at the same position, with decreasing particle size. Intensity of the peak is assigned to the overlap of $E(\text{TO})+E(\text{LO})+B_1$ at around 303 cm^{-1} [30], and a broad band is attributed to the $A_1(\text{TO})$ mode at around 280 cm^{-1} [30]. A small shoulder peak is assigned to vibration of the $E(\text{TO})$ and $A_1(\text{LO})$ mode at 473 cm^{-1} [32]. The asymmetric and frequency band are attributed to the $E(\text{TO})$ and $A_1(\text{TO})$ modes at around 520 cm^{-1} [31] and $A_1(\text{LO}) + E(\text{LO})$ phonon modes at around 720 cm^{-1} , respectively [31]. This figure shows an unchanged spectrum of BT nanoparticles after the

hydroxylation process, which indicates that crystallization of the BT remained, as the XRD results suggested.

According to the BT core-shell, this figure also shows Raman-active modes for tetragonal BaTiO₃. Based on crystallography, Raman-active modes for the 2D lepidocrocite-type TiO₆ octahedral host layers, with orthorhombic structure (space group Immm), are (3A_g + 3B_{1g} + 3B_{3g}) [33]. Three A_g symmetric modes in the D_{2h}²⁵ spectroscopic space group have been recognized at 270, 449, and 704 cm⁻¹, which is indicative of a well-developed 2D lepidocrocite-type layered structure [33]. This information indicated that significant Raman-active modes for the titanate nanosheet also appeared in the same area of the BT core. However, a small shoulder peak of the BT core shell sample was observed at 803 cm⁻¹. This correlated to stretching vibrations of the short Ti-O bonds that protrude into the interlayer spaces for 2D lepidocrocite-type titanate [33], which confirms the existence of a TiO₂ nanosheet in the core-shell structure. Furthermore, the Raman spectrum also shows BaCO₃ peaks located in a spectral range of below 200 cm⁻¹ [31], as revealed in the XRD and FT-IR results.

In preparing the BT/CNT/PDMS nanocomposite, a digital camera found uniform nanocomposites with a smooth surface and no buckling or folding over, as seen in Figure 6. This figure shows a photograph of nanocomposites that have been bent by hand, and reveals that they are very flexible and bendable. Their morphology was revealed by scanning electron microscopy (SEM). Figure 7 shows an SEM image of a secondary electron and a fractured cross-section of all prepared nanocomposites, with 50%wt BT filler. This figure presents an imbedded BT nanoparticle in the polymer matrix phase, in which the BT phase is visible by its bright-white contrast, and the PDMS phase identifiable by a darker-gray region. Figure 7(a) shows an SEM image of a normal nanocomposite with unmodified filler, and reveals that it presents poor distribution and dispersion of the BT disperse phase in the polymer matrix

phase. The agglomeration of BT nanoparticles was observed. Zeng et al [34] reported that poor dispersion of fillers in the matrix can lead to the formation of agglomerates, and significantly raise the percolation threshold. According to the principles of composite materials, the percolation level and interfacial properties can play a role in composite properties [35]. Therefore, the dispersion of nanocomposites was improved by modifying the surface of disperse phases and introducing functional groups. Figure 7(b) shows an SEM photograph of a nanocomposite with a surface of hydroxylated BT filler (BT treated/CNT/PDMS). This reveals that the distribution and dispersion of BT in the PDMS matrix phase were improved. The OH groups of the hydroxylated BT surface formed an H-bond with the O atom in the PDMS polymer chains, due to duration of the solvent casting process in preparing the BT/CNT/PDMS nanocomposite, as shown in Figure 8(c). This chemical bonding can promote strong dipole interplay between components. Thus, the ceramic-polymer interfacial connection, which is essential for achieving excellent electrical properties, was improved, as shown in Figure 8. In contrast, the SEM image of the BT core-shell nanocomposite [Figure 7(C)] reveals that the BT core-shell tends to form agglomerates. Although BT core-shell particles formed clusters in the polymer matrix, they present good interfacial connection between polymer and ceramic. This result may be due to remaining BT treated particles that do not form a core-shell structure, and potentially could cause a hydrogen bond with the O atom in PDMS polymer chains. Therefore, interfacial connection of the nanocomposites would improve greatly, as shown in the figure. Figure 7(d) shows the surface morphology of BT nanocomposites containing BT nanorods. The figure clearly shows well-dispersed, individual BT nanorods within the PDMS matrix. This result may be due to the morphology of nanorods causing easy entanglement with CNT networks. Since BT nanorods were entangled with CNT networks in the PDMS matrix, their good distribution and dispersion occurred inside the composite.

Dielectric properties of the BT/CNT/PDMS nanocomposites were characterized by an LCR meter in the frequency range of 100 Hz-2 MHz at room temperature. Figure 9 presents frequency dependence of the dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss of the normal BT-CNT/PDMS nanocomposite, when compared with that of a modified one with various types of BT filler. According to Figure 9(a), the dielectric constant of normal BT/CNT/PDMS nanocomposites was in the range of 8.43-9.71, while that of the modified ones, with BT treated, BT core-shell and BT nanorod fillers, was found in the range of 18.73-26.54, 18.53-19.33 and 14.54-19.73, respectively, in measurement frequency. It can be seen that the dielectric constant of nanocomposites increases significantly after modification of the BT surface, because modified BT particles form a strong interfacial interaction with PDMS, as suggested in Figure 8. These results agree well with the theoretical dielectric models of Modified Lichtnecker [35], which indicate that the dielectric properties of composites are influenced not only by relative permittivity of the components, but also dependence on interactions between ceramics and polymers. Furthermore, Lu et al [36] reported that morphology and phase separation are important factors in nanocomposites. Properties of nanocomposite materials are controlled by the interfacial strength between components. Results indicated that surface treatment can improve the interfacial strength between components. Therefore, a high dielectric constant is generated. However, the dielectric constant of BT treated composite was not stable in the measurement frequency and presented relatively high dielectric loss, as shown in Figure 9(b), with the minimum value of loss being 0.13.

The BT core-shell/CNT/PDMS nanocomposites presented a dielectric constant with relatively high and stable measurement frequency. Their dielectric constant was 94% higher than that of the normal BT/CNT/PDMS nanocomposite. A significant increase in dielectric constant may be due to the TiO_2 shell acting as polarizable dipoles and consequently

enhancing interfacial polarization. In addition, it is noticeable that a low dielectric loss was obtained [Figure 9(b)]. The minimum value of loss was 0.04, which is attractive for practical applications. This result may be due to charge trapping by TiO₂ nanosheets that minimized possible charge conduction pathways in the composites, thus reducing the leakage of currents. Furthermore, the dielectric loss of the BT/CNT/PDMS composites was almost stable with increasing frequency. The results suggest that the dielectric properties of the BT core-shell composites possess better frequency stability than BT nanorod and BT treated composites. The above results reveal that the nanostructured core-shell system is efficient in decreasing the dielectric losses of the final BaTiO₃-based composites. It is obvious that over the entire measured frequency range, modification of the BT nanoparticle with a TiO₂ shell results in an increase of relative permittivity and decrease of loss. In addition, temperature dependences of the composite samples on dielectric characteristics are shown in Figures 9(c-d). It is evident that the values of dielectric permittivity [Figure 9(c)] and dielectric loss [Figure 9(d)] remain almost constant with increased temperature at 1 MHz in the temperature range from 35 to 80 °C.

Furthermore, harvesting energy that converts mechanical movement into electrical energy was demonstrated. The nanocomposite pad was driven by periodic knocking, with the composite size controlled carefully at 5 cm x 5 cm x 0.5 cm in order to fit potential *in vivo* applications. The contact area was only 3 cm x 3 cm, which subsequently affected the output performance of the composite. When the substrate was pressed and released repeatedly, voltage output could be recorded with an oscilloscope, during which time the positive and negative voltage outputs were observed (Figure 10). A negative voltage distribution was generated due to reverse-flowing carriers, when the external load was removed and the piezopotential vanished [37]. The average voltage output value from the normal BT generator was 0.55 ± 0.21 V under impulsive loading [Figure 10(a)], and less than that from the

modified BT generator with BT-OH (1.02 ± 0.41 V) [Figure 10(b)], BT core-shell (1.29 ± 0.58 V) [Figure 10(c)], and BT nanorod filler (1.99 ± 0.48 V) [Figure 10(d)]. These results revealed that the increment of voltage output in the BT-OH composites is due to an improved interface between organic and inorganic phases. The BT core-shell composite showed a higher voltage output. This result may be due to the effect of the TiO_2 nanosheet that is located on the BT filler surface, thus leading to different interfacial polarizations and results in different electrical properties. In addition, it was observed that the microstructure of ceramic filler plays an important role in improving the voltage signals of polymer nanocomposites. According to the signals for all samples, different values of voltage between press and release were observed, due to the difference in straining rate when applying and releasing the strain [38]; and the damping effect of the soft polymer matrix on the resonant frequency also was observed during the energy harvesting process. However, Figure 10 reveals that the nanocomposite with BT nanorod filler presented a relatively high and stable voltage output. This result may be due to good distribution and dispersion of BT nanorods inside the composite by forming an entanglement with CNT networks, thus leading to formation of short conduction pathways between each nanorod throughout the entire system. Therefore, voltage signals were improved and uniformly generated.

Conclusion

Flexible piezoelectric composite materials were prepared successfully in this research using the polydimethylsiloxane (PDMS) elastomer as the base matrix, and barium titanate (BaTiO_3 ; BT) nanoparticles as filler. Morphological effects of the disperse phase on the electrical properties of polymer-ceramic nanocomposites were studied. The results indicated that the dielectric properties of composites are influenced not only by relative permittivity of the components, but also dependence on interactions between ceramics and polymers.

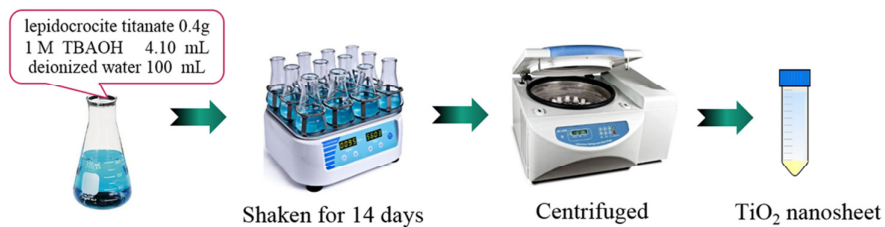
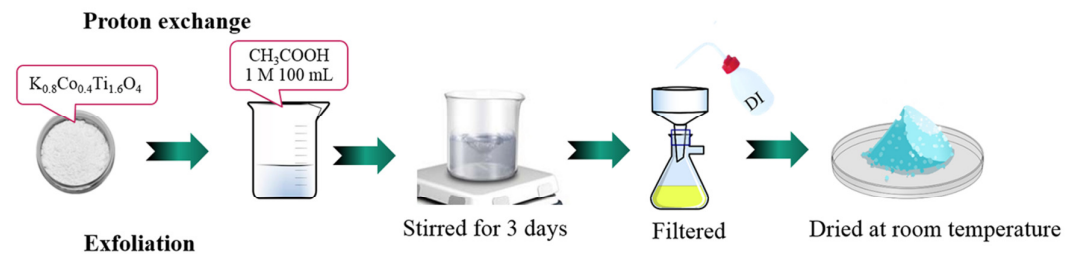
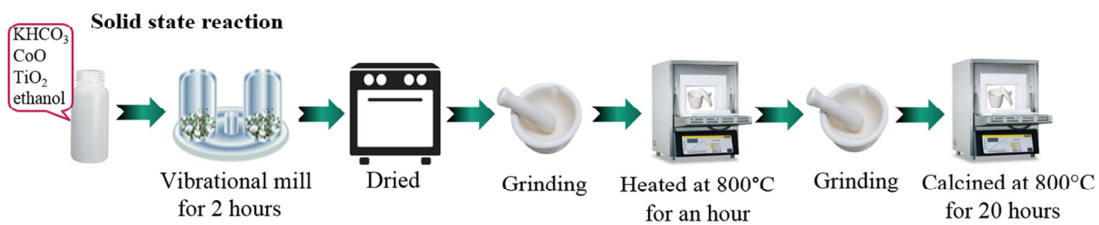
Furthermore, electrical outputs from BT/CNT/PDMS nanocomposite generators were measured under periodic knocking. The average voltage output value from a normal BT generator under impulsive loading was less than that of a modified BT generator with BT treated, BT core-shell and BT nanorod filler. This indicates that fillers with different particle shapes result in different electrical properties of nanocomposites. This investigation provides an attractive way to enhance the efficiency of nanocomposite materials for smart sensor and energy harvesting systems.

Acknowledgments

This work was supported financially by faculty of science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang under grand no 2561-01-05-77. The work of C. Nawani was supported by KMITL Grant No. KREF145908.

Supporting information

Preparation of TiO₂ nanosheet



References

- [1] Gullapalli H, Vemuru VS, Kumar A, Botello-Mendez A, Vajtai R, Terrones M, Ajayan PM (2010). Flexible piezoelectric ZnO–paper nanocomposite strain sensor, *small* 6:1641-1646.
- [2] Sirohi J and Chopra I (2000) Fundamental understanding of piezoelectric strain sensors, *J Intell Mater Syst Struct* 11:246-257.
- [3] Kon S, Oldham K, Horowitz R (2007) Piezoresistive and piezoelectric MEMS strain sensors for vibration detection, *Proc SPIE* 6529:1-11.
- [4] Yamashita T, Okada H, Itoh T, Kobayashi T (2015) Manufacturing process for piezoelectric strain sensor sheet involving transfer printing methods, *Jpn. J. Appl. Phys* 54:1-4.
- [5] Wang ZL (2007) Nanopiezotronics. *Adv Mater* 19:889-892.
- [6] Nawani C, Vittayakorn W, Prachayawarakorn J, Vittayakorn N (2013) Preparation and Dielectric Properties of 3-3 Lead Zirconate/Polyvinylidene Fluoride Nanocomposite, *Ferroelectrics Letters Section*, 40:94–100.
- [7] Chang C, Tran VH, Wang J, Fuh YK, Lin L (2010) Direct-write piezoelectric polymeric nanogenerator with high energy conversion efficiency, *Nano lett* 10:726-731.
- [8] Park KI, Lee M, Liu Y, Moon S, Hwang GT, Zhu G, Lee KJ et al (2012) Flexible nanocomposite generator made of BaTiO₃ nanoparticles and graphitic carbons, *Adv Mater* 24:2999-3004.
- [9] Jung JH, Lee M, Hong JI, Ding Y, Chen CY, Chou LJ, Wang ZL (2011) Lead-free NaNbO₃ nanowires for a high output piezoelectric nanogenerator, *ACS nano* 5:10041-10046.
- [10] Vijatović MM, Bobić JD, Stojanović BD (2008) History and challenges of barium titanate: Part I, *Sci Sinter* 40:155-165.

- [11] Shaohui L, Jiwei Z, Jinwen W, Shuangxi X, Wenqin Z (2014) Enhanced energy storage density in poly (vinylidene fluoride) nanocomposites by a small loading of surface-hydroxylated $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ nanofibers, *ACS App Mater Interfaces* 6:1533-1540.
- [12] Tang J, Huo Z, Britzman S, Gao H, Yang P (2011) Solution-processed core-shell nanowires for efficient photovoltaic cells, *Nat Nanotechnol* 6:568-572.
- [13] Rai SC, Wang K, Ding Y, Marmon JK, Bhatt M, Zhang Y, Zhou W, Wang ZL. Piezo-phototronic effect enhanced UV/visible photodetector based on fully wide band gap type-II ZnO/ZnS core/shell nanowire array, *ACS nano*. 2015 Jun 9;9(6):6419-6427.
- [14] Zhang F, Ding Y, Zhang Y, Zhang X, Wang ZL (2012) Piezo-phototronic effect enhanced visible and ultraviolet photodetection using a ZnO–CdS core–shell micro/nanowire, *Acs Nano* 6:9229-9236.
- [15] Bavykin DV, Friedrich JM, Walsh FC (2006) Protonated titanates and TiO_2 nanostructured materials: synthesis, properties, and applications, *Adv Mater* 18:2807-2824.
- [16] Chen JS and Lou XW (2011) Unusual rutile TiO_2 nanosheets with exposed (001) facets, *J Chem Sci* 2:2219-2223.
- [17] Fukuda K, Ebina Y, Shibata T, Aizawa T, Nakai I, Sasaki T (2007) Unusual crystallization behaviors of anatase nanocrystallites from a molecularly thin titania nanosheet and its stacked forms: increase in nucleation temperature and oriented growth, *J Am Chem Soc* 129:202-209.
- [18] Gateshki M, Hwang SJ, Park DH, Ren Y, Petkov V (2004) Structure of exfoliated titanate nanosheets determined by atomic pair distribution function analysis, *Chem Mater* 16:5153-5157.

- [19] Wang M, Li WL, Feng Y, Hou YF, Zhang TD, Fei WD, Yin JH (2015) Effect of BaTiO₃ nanowires on dielectric properties and energy storage density of polyimide composite films, *Ceram Int* 41:13582-13588.
- [20] Koka A, Zhou Z, Tang H, Sodano HA (2014) Controlled synthesis of ultra-long vertically aligned BaTiO₃ nanowire arrays for sensing and energy harvesting applications, *Nanotechnol* 25:375603.
- [21] Žagar K, Hernandez-Ramirez F, Prades JD, Morante JR, Rečnik A, Čeh M (2011) Characterization of individual barium titanate nanorods and their assessment as building blocks of new circuit architectures, *Nanotechnol* 22:385501.
- [22] Zhou T, Zha JW, Cui RY, Fan BH, Yuan JK, Dang ZM (2011) Improving dielectric properties of BaTiO₃/ferroelectric polymer composites by employing surface hydroxylated BaTiO₃ nanoparticles, *ACS Appl Mater Interfaces* 3:2184-2188.
- [23] Bose A, Sen M, Das JK, Das N (2014) Sonication mediated hydrothermal process—an efficient method for the rapid synthesis of DDR zeolite membranes. *RSC Adv* 4:19043-19052.
- [24] Einarsrud MA, Grande T (2014) 1D oxide nanostructures from chemical solutions. *Chem Soc Rev* 43:2187-99.
- [25] Pratap A, Joshi NJ, Rakshit PB, Grewal GS, Shrinet V (2013) Dielectric behavior of nano barium titanate filled polymeric composites, *Int J Mod Phys Conf Ser* 22:1–10.
- [26] López MD, Fourlaris G, Rand B, Riley FL (1999) Characterization of barium titanate powders: barium carbonate identification, *J Am Ceram Soc* 82:1777-1786.
- [27] Milanović M, Stijepović I, Nikolić LM (2010) Preparation and photocatalytic activity of the layered titanates, *Process Appl Ceram* 4:69-73.

- [28] Mwangi IW, Ngila JC, Ndungu P (2012) A new spectrophotometric method for determination of residual polydiallyldimethylammonium chloride flocculant in treated water based on a diazotization-coupled ion pair, *Water SA* 38:707-14.
- [29] Liu K, Zhang J, Yang G, Wang C, Zhu JJ (2010) Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin based on poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene sheets/room temperature ionic liquid composite film, *Electrochem Commun* 12:402-405.
- [30] Lazarevica Z, Romcevic N, Vijatovic M, Paunovic N, Romcevic M, Stojanovic B, Dohcevic-Mitrovica Z (2009) Characterization of barium titanate ceramic powders by Raman spectroscopy. *Acta Phys Pol A* 115:808-810.
- [31] Huang TC, Wang MT, Sheu HS, Hsieh WF (2007) Size-dependent lattice dynamics of barium titanate nanoparticles. *J Phys Condens Matter* 19:476212.
- [32] Yun S (2011) Double Hysteresis Loop in BaTiO₃-Based Ferroelectric Ceramics, *Ferroelectrics - Characterization and Modeling*, Dr. Micka Lallart (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/16502.
- [33] Gao T, Fjellvåg H, Norby P (2008) Raman Scattering Properties of a Protonic Titanate H_xTi_{2-x/4}O_{x/4}O₄·H₂O (0, vacancy; x= 0.7) with Lepidocrocite-Type Layered Structure, *J Phys Chem B* 112:9400-9405.
- [34] Zeng X, Xu X, Shenai PM, Kovalev E, Baudot C, Mathews N, Zhao Y (2011) Characteristics of the electrical percolation in carbon nanotubes/polymer nanocomposites, *J Phys Chem C* 115:21685-21690.
- [35] Sebastian MT and Jantunen H (2010) Polymer–ceramic composites of 0–3 connectivity for circuits in electronics: a review, *Int J Appl Ceram Technol* 7:415-34.
- [36] Lu Q (2012) Synthesis of PDMS-metal oxide hybrid nanocomposites using an in situ sol-gel route, Michigan Technological University.

- [37] Chen X, Xu S, Yao N, Shi Y (2010) 1.6 V nanogenerator for mechanical energy harvesting using PZT nanofibers. *Nano Lett* 10:2133-2137.
- [38] Jung JH, Lee M, Hong JI, Ding Y, Chen CY, Chou LJ, Wang ZL (2011) Lead-free NaNbO_3 nanowires for a high output piezoelectric nanogenerator. *ACS nano* 5:10041-10046.

Figure Legends

Figure 1 Formation mechanism of (a) hydroxylated BT, (b) the BT/Ti core-shell (inset shows a digital image of the transformation of BT solids into colloidal solution) and (c) the BT nanorod.

Figure 2 SEM image of (a) commercial BT nanoparticles, (b) hydroxylated BT (BT treated) nanoparticles, (c) BT core-shells (inset shows a TEM image of BT core-shells) and (d) BT nanorods.

Figure 3 FT-IR spectra of all BT samples.

Figure 4 X-ray diffraction patterns of all BT samples.

Figure 5 Raman spectrum of all BT samples.

Figure 6 Digital image of the nanocomposites in (a) normal state, (b) stretching state and (c) bending state.

Figure 7 SEM image of a fractured cross-section of (a) BT nanoparticle composite, (b) BT treated composite, (c) BT core-shell composite and (d) BT nanorod composite.

Figure 8 SEM images presenting interfacial comparisons between components of (a) the BT nanoparticle composite and (b) BT treated composite; and (c) shows a schematic diagram of interaction between BT and PDMS.

Figure 9 Frequency dependence of the (a) dielectric constant (ϵ_r) and (b) dielectric loss, and temperature dependences of the (c) dielectric constant (ϵ_r) and (d) dielectric loss of the composite samples with various types of BT fillers.

Figure 10 Voltage output of (a) BT nanoparticle/CNT/PDMS, (b) BT treated/CNT/PDMS, (c) BT core-shell/CNT/PDMS, and (d) BT nanorod/CNT/PDMS nanocomposites under impulsive loading.

AMEC 28pm-P143

森分博紀 <hiroki.moriwake@gmail.com>

๑๗ 1/7/2018, 5:49

ถึง:saichon_sriphan@hotmail.com <saichon_sriphan@hotmail.com>

This manuscript has been reviewed by our referee and here are comments for your consideration.

Decision: Accept

Yours sincerely,

Hiroki MORIWAKE,
Guest Editor
AMEC special issue on Ceramics International

Report of the Referee –

Title

Influence of Dispersed Phase Morphology on Electrical and Fatigue Properties of BaTiO₃/PDMS Nanogenerator

Author

Saichon Sriphan, Chanisa Nawani, Naratip Vittayakorn

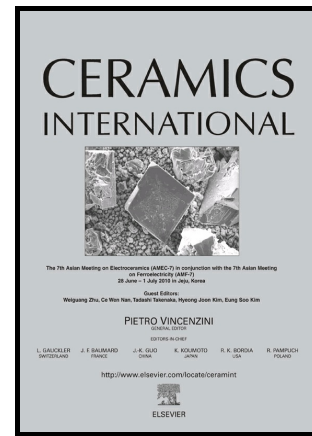
Comments

The paper is well-written, the figures are high quality.

Author's Accepted Manuscript

Influence of Dispersed Phase Morphology on Electrical and Fatigue Properties of BaTiO₃/PDMS Nanogenerator

Saichon Sriphan, Chanisa Nawani, Naratip Vittayakorn



www.elsevier.com/locate/ceri

PII: S0272-8842(18)32346-0

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.264>

Reference: CER119299

To appear in: *Ceramics International*

Cite this article as: Saichon Sriphan, Chanisa Nawani and Naratip Vittayakorn, Influence of Dispersed Phase Morphology on Electrical and Fatigue Properties of BaTiO₃/PDMS Nanogenerator, *Ceramics International*, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.264>

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting galley proof before it is published in its final citable form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

Header will be provided by the publisher

Influence of Dispersed Phase Morphology on Electrical and Fatigue Properties of BaTiO₃/PDMS Nanogenerator

Saichon Sriphan^{a,*}, Chanisa Nawani^{a,b}, Naratip Vittayakorn^{a,c}

^aAdvanced Material Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^bDepartment of Physics, Faculty of Science, Udon Thani Rajabhat University, Udon Thani 41000, Thailand

^cDepartment of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

*Corresponding author. Tel.: +66(9)-4621-7621. E-mail address: saichon_sriphan@hotmail.com (S. Sriphan)

Abstract

A flexible piezoelectric nanogenerator (FPENG) was fabricated by incorporating barium titanate (BT) fibers and BT powders into polydimethylsiloxane (PDMS) matrix phase, also with an interdigital electrodes (IDEs). The electrospinning method was used to prepare BT fibers. Phase structure was carried out by the x-ray diffraction (XRD) technique. By using the Rietveld refinement method, a tetragonal structure of BT fiber could be confirmed. The scanning electron microscopy results showed a non-smooth surface of BT fibers, indicating the polymeric and organic precursors have been removed. The fabricated FPENG with 50% ratio of BT fibers was capable to generate an open-circuit voltage of ≈ 12 V and a short-circuit current of ≈ 1 μ A. The effect of dispersed phases inside FPENG becomes the role to improve the output performance. This FPENG device can operate up to 5k times before degeneration. By continuously pressing up to 40k times, the output voltage tended to decrease reaching to a null value. The mechanical fatigue effect has been found that it related to the damage produced at the interface between IDEs and PDMS during pressing. The present results can be guided to further design the material and the device structure to obtain high-performance and stability of the FPENG devices.

Keywords: Electrospinning, BT fiber, Flexible, Nanogenerator, Fatigue

1. Introduction

Ceramic-based piezoelectric generators have been widely developed due to high piezoelectric properties, high stability and possible to materially engineer. However, because of the brittle and inflexible of ceramic, many technological applications are thus limited. For this reason, the flexible piezoelectric nanogenerator (FPENG) has been invented, and has rapidly received a great interest for the few decades [1].

Among various FPENG types, the decoration of piezoelectric nanofibers on interdigital electrodes (IDEs) with polymer host is one of the most research attention nowadays [2,3]. This is due to the facile device fabrication by using a few of steps. However, very low output performance is generally obtained because of the material type and the uncontrollable of piezo-potential distribution (PPD). To improve the PPD, the idea to mix the ceramic nanopowders with the one-dimensional metal nanowires (NWs) inside the composite-based FPENG has been proposed [4,5]. The output performance of this device was enhanced. However, using NWs as the dispersed phase has found some drawback that the PPD improvement was still low. This is because of the short-length and rigidness of NWs, resulting the generation and transport of charges are not much. Hence, nanofibers, as longer-length and more flexible, become a choice to solve this issue.

In this study, we demonstrated a high-performance IDEs-based FPENG by incorporating BaTiO₃ (BT) powders and BT fibers on IDEs to achieve the enhancement of PPD and electrical outputs. The BT fiber was synthesized using the sol-gel route with the electrospinning method [2,6]. Phase structure and fiber morphology were investigated. The ratio of BT fibers/powders was optimized. The generated outputs were evaluated by automatic mechanical pressing. Results provides

S. Sriphan *et al.*

the excellence electrical outputs of ~ 12 V and ~ 1 μ A. Furthermore, the present work also investigated the mechanical fatigue effect, which largely affects the device performance.

2. Experimental Procedure

BT fiber was prepared by the sol-gel method. Barium acetate ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 99%, Sigma-Aldrich) and titanium (IV) butoxide ($\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4$, 97%, Sigma-Aldrich) were weighted in their stoichiometric proportion. A 2.554 g of barium acetate was dissolved with 5 ml of acetic acid (Mallinckrodt Chemicals). The mixed solution was stirred at 70°C for 30 minutes. After

barium acetate was completely dissolved, a 3.444 g of titanium (IV) butoxide was slowly dropped into the mixed solution, and the stirring with heating was applied in the same time, until the yellow solution was obtained. After that, a 0.073 g of poly(ethylene oxide) (PEO, $M_v = 300000$, Sigma-Aldrich) was dissolved (5 wt.%) in absolute ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Merck-Chemicals) until the clear solution (dissolved PEO) was obtained. This clear solution was then mixed with the yellow solution. The mixed solution was loaded, and sprayed out to produce the nanofibers by using the electrospinning setup. The structure and working mechanism of the setup were shown in Fig. S1.

The obtained BT fiber was fired at 500°C for 2 h to remove the organic substances inside the fiber, then calcined at 1050°C for 6 h, and cooled down to room temperature. The calcined BT fiber was mixed with the BT powder (99.95%, ~ 100 nm, Inframat Advanced Materials) at various ratios. The ratios depend on the BT fiber addition, which are 0%, 30%, 50%, 70% and 100%. The ultrasonic cleaner was applied to disperse the agglomerated particles in ethanol. After dispersion, the compound was dropped onto the middle of IDEs. The size of IDEs is 1.3×2.5 cm^2 . To fabricate the FPENG, the copper wires were wired out for both copper side ends of IDEs. The PDMS, which was prepared by the mixing of silicone elastomer and silicone elastomer curing agent (Sylgard 184 silicone elastomer kit, Dow Corning) in a ratio of 1:10, was used to cast the IDEs. The cast IDEs sample was then dried in the air for 24 h. The preparation details of BT fiber and FPENG were described in Fig. S2.

Phases structures of BT powder and BT fiber were analyzed by X-ray diffraction (XRD, Bruker – AXS D8 Advance). The XRD patterns were recorded in the 2θ range of $10 - 120^\circ$. The lattice parameters were extracted by Rietveld refinement method via Jana2006 software [7]. The fiber morphology were conducted using field-emission scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi – S4700). The particle distribution was observed by SEM (ZEISS - EVO®MA10). Electrical outputs were collected by a digital multimeter (DM3058E, Rigol) installed with a home-made automatic pressing machine.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD spectra for investigating the crystalline phases of BT fiber, as well as BT powder and uncalcined BT fiber. In Fig. 1(a), the perovskite peaks could not be observed for the uncalcined BT fiber (green solid line). This is due to the existence of the amorphous phases from the polymeric and organic precursors [2,6]. The crystallization of the perovskite phase was successfully formed after fiber calcination. High intensity and narrower perovskite peaks of BT fiber were clearly observed (blue solid line), indicating that a high purity of nanofiber was obtained without the additional impurity peaks. The occurrence peaks of BT fiber are consistent with the pattern of a commercial BT powder (red solid line). Interestingly, the XRD peak intensity of BT fiber was higher than BT powder, which implies a high crystallization of the BT fiber.

The recorded diffraction patterns of BT fiber and BT powder matched with the standard patterns of tetragonal(T) BT (JCPDS, No. 03-0725) and cubic(C) BT ((JCPDS, No. 31-0174)). However, we cannot specify the explicit material structure of these samples by observing a long range 2θ of XRD pattern. To further identify the phase structure, therefore, the magnified XRD patterns of BT fiber, BT powder and uncalcined BT fiber are analyzed, as shown in Fig. 1(b)-(e). By comparing with the JCPDS databases, the diffraction patterns of BT fiber and BT powder matched well with the standard (T)BT structure, while the uncalcined BT fiber could not be indexed. Hence, both BT fiber and BT powder have a tetragonal structure. The calculated lattice parameters of BT fiber and BT powder were $a = b = 4.0027$ \AA , $c = 4.0269$ \AA and $a = b = 3.9997$ \AA , $c = 4.0212$ \AA , respectively (Fig. S3 and Table S1), which are close to the result from 100 nm size of BT powder reported from another group [7].

Figure 2 shows the surface morphology observed via FE-SEM for the uncalcined BT fiber and the BT fiber. Generally, the formation of fiber has three stages, i.e., polymer phase evaporation, growth of oxide crystal and mass transport of oxide crystal along as-synthesized fiber direction [8]. Due to the existence of organics, the smooth surface with large fiber size was observed for the uncalcined BT fiber (Fig. 2(a)). The fibers had the cylinder shape, and the alignment of these fibers was not directional. The average fiber diameter was 16.83 ± 4.30 μm . The roughness surface with oxide crystal of nanofibers was prominent after calcination. In Fig. 2(b), it has been seen that the fiber diameter

dramatically reduced approximately three times to $5.74 \pm 2.90 \mu\text{m}$. The remarkable size reduction and surface change should be attributed to the loss of polymer and organics, and the crystallization of BT phase [2,6,9], that is consistent with the previous XRD result.

Figure 3(a) presents the top surface of IDEs, where the BT fiber and BT powder were added. Normally, the structure of IDEs consists of thin polymer plate decorated on the top surface with comb-shaped arrays of copper electrodes. Because of the active area of IDEs locating at the middle, the BT fibers and BT powders are deposited only on this area. The fiber ratio was varied from 0% to 100%. We set weight by weight that 100% equals to 1 g. To investigate the dispersion of fibers/powders on IDEs, the SEM images are carried out in Fig. 3(b)-(f). High density of dispersion for all conditions was clearly observed due to the small active area size of IDEs ($0.5 \times 1 \text{ cm}^2$). From the surface morphology, the BT fiber could not be found on IDEs with BT powder 100%. By adding fiber 30%, the fiber was observable. Higher density of fiber was found for the fiber ratio of 50%. The IDEs surface was covered with fiber for the ratio of 70%, and there was the plenty of BT fiber when the amount of fiber reached to 100%.

To fabricate the FPENG device, the PDMS was used to cover the IDEs. Here, the PDMS acts as a mechanical supporter and a flexibility aid. Figure 4(a) shows the FPENG structure used in this work. To maximize the output performance of the device, the generated output open-circuit voltage (V_{oc}) and the short-circuit current (I_{sc}) for FPENG at various fiber ratios are recorded, as shown in Fig. 4(b). The occurrence of output signals implies the effect of piezoelectricity from the tetragonal BT fiber and BT powder. It has been found that the electrical output was low, $< 3 \text{ V}$ and $0.5 \mu\text{A}$, for the full containing of powder and fiber (fiber 0% and 100%). The output increased significantly if there was the fiber containing inside a device (fiber 30% and 70%). The cross-link with each other between fiber and powder plays an important role to enhance the device performance. The maximum electrical outputs, i.e., $V_{oc} \approx 12 \text{ V}$ and $I_{sc} \approx 1 \mu\text{A}$, was found by adding the fiber 50% into FPENG. The obtained values of the device are in the same trend as [K,Na]NbO₃-LiNbO₃/Cu nanorods-based [4] and [Ba,Ca]TiO₃-Ba(Zr,Ti)O₃/Ag NWSs-based [5], and higher about 4 times than the BT powder/multi-walled carbon nanotubes-based [9]. This indicates the most well and stable dispersion of BT fiber/powder at this condition, which leads to the highest PPD.

For investigating the robustness of the FPENG, the mechanical fatigue behavior is measured in Fig. 5(a). During pressing up to 40k times, the observed output voltage in each pressing time (data) was non-linear. There was the increase (S1), then stable (S2), and the decrease (S3 and S4) of voltage, comparing to the beginning. Due to agglomerated particles (fibers/powders) (Fig. 3(b)-(f)), the pressing will more improve the phase dispersion inside PDMS. The position realignment of BT fiber and BT powder during pressing should be also happened at this stage. We found that the output voltage at S2 region showed the highest value of $\sim 20 \text{ V}$ because the dispersion reached to the equilibrium. However, with pressing more than 7k times, the FPENG tended to degrade, affecting the output voltage continuously decreased. To investigate the device degradation, SEM images were used to observe the surface at the interface between IDEs and PDMS (Fig. 5(b)). The PDMS surface as a function of pressing times were shown in Fig. 5(c)-(g). There was the mixing of fiber and powder phases inside PDMS. The smooth surface could be seen from the unpressed device. However, the damaged PDMS surfaces were clearly observed when pressing for a long time. Some PDMS pieces, powders and fibers were removed out, damaged and cracked during pressing. The material dispersion and PPD thus reduced. This is the reason that the output voltage decreased in the S3 and S4 regions.

4. Conclusion

BT fibers were fabricated using the electrospinning method. High quality fibers were obtained in which confirmed by XRD and FE-SEM results. Non-aligned BT fibers and BT powders were deposited on IDEs, and then were covered by PDMS to fabricate IDEs-based FPENG. The maximum electrical outputs of $\approx 12 \text{ V}$ and $\approx 1 \mu\text{A}$ were obtained by adding fiber 50% on IDEs, indicating the effect of fiber/powder phase dispersion on the enhancement of PPD. The fabricated FPENG exhibited a non-linear fatigue behavior, which related to the damage of PDMS and fiber/powder at the interface between IDEs and PDMS. The proposed results can be expected to further design a high-performance and a robust flexible piezoelectric nanogenerator.

S. Sriphan *et al.*

Acknowledgements

This work was supported by Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang under Grant no. 2561-01-05-77. The work of Saichon Sriphan and Chanisa Nawani was supported by KMITL under Grant No. KREF145908.

References

- [1] F. R. Fan, W. Tang, Z. L. Wang, Flexible nanogenerators for energy harvesting and self-powered electronics, Springer, Adv. Mater. 28 (2016) 4283-4305.
- [2] F. Wang, Y. -W. Mai, D. Wang, R. Ding, W. Shi, High quality barium titanate nanofibers for flexible piezoelectric device applications, Sens. Actuators A Phys. 233 (2015) 195-201.
- [3] X. Chen, S. Xu, N. Yao, Y. Shi, 1.6 V nanogenerator for mechanical harvesting using PZT nanofibers, Nano Lett. 10 (2010) 2133-2137.
- [4] C. K. Jeong, K. -I. Park, J. Ryu, G. -T. Hwang, K. J. Lee, Large-area and flexible lead-free nanocomposite generator using alkaline niobite particles and metal nanorod filler, Adv. Funct. Mater. 24 (2014) 2620-2629.
- [5] C. Baek, J. H. Yun, J. E. Wang, C. K. Jeong, K. J. Lee, K. -I. Park, D. K. Kim, Flexible energy harvester based on lead-free and piezoelectric BCTZ nanoparticle – polymer composite, Nanoscale 8 (2016) 17632-17638.
- [6] Y. Zhuang, X. Wei, Y. Zhao, J. Li, X. Fu, Q. Hu, Y. Cui, F. Li, Z. Xu, Microstructure and elastic properties of BaTiO₃ nanofibers sintered in various atmospheres, Ceram. Int. 44 (2018) 2426-2431.
- [7] V. Petricek, V. Eigner, M. Dusek, A. Cejchan, Crystallographic computing system JANA2006: General features, Z. Kristallogr. 229 (2014) 345-352.
- [8] Y. Dai, W. Liu, E. Formo, Y. Sun, Y. Xia, Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology, Polym. Adv. Technol. 22 (2011) 326-338.
- [9] K. -I. Park, M. Lee, Y. Liu, S. Moon, G. -T. Hwang, G. Zhu, J. E. Kim, S. O. Kim, D. K. Kim, Z. L. Wang, K. J. Lee, Flexible nanocomposite generator made of BaTiO₃ nanoparticles and graphitic carbons, Adv. Mater. 24 (2012) 2999-3004.

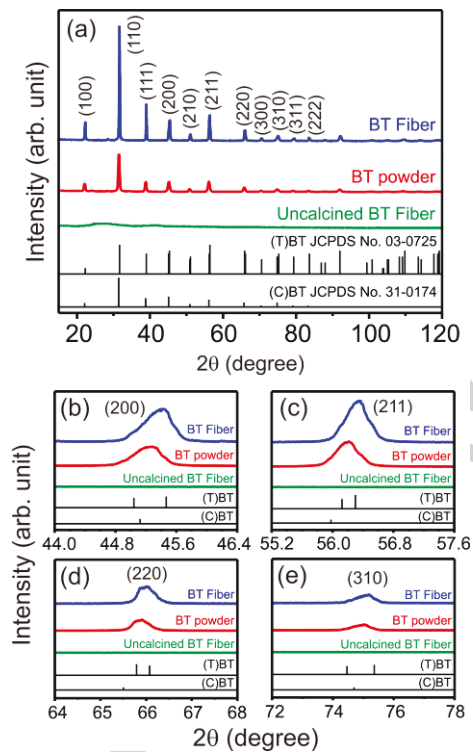


Fig. 1. (a) Room temperature XRD patterns of BT fiber, BT powder and uncalcined BT fiber. The enlarged XRD patterns are in the range 2θ of (b) $44.0 - 46.4^\circ$, (c) $55.2 - 57.6^\circ$, (d) $64 - 68^\circ$ and (e) $72 - 78^\circ$.

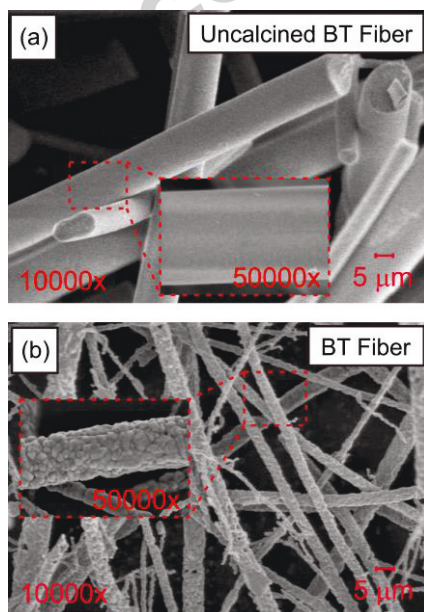
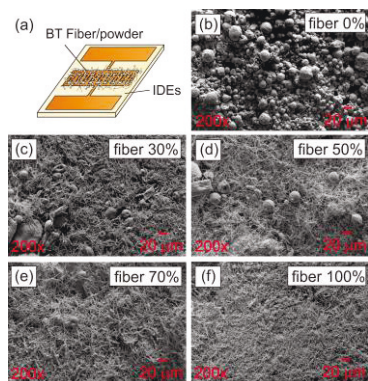


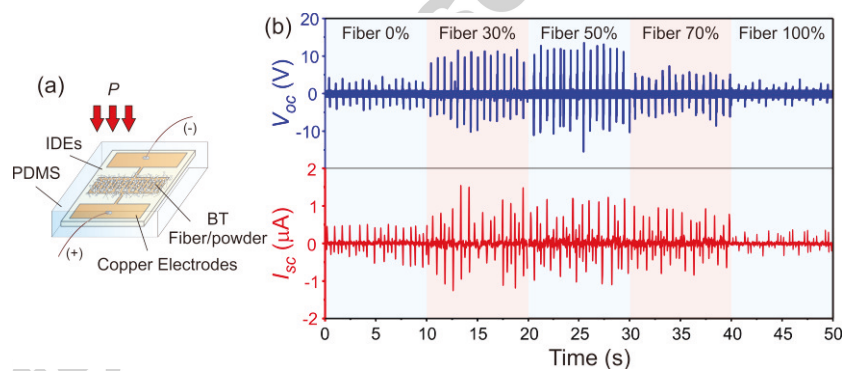
Fig. 2. FE-SEM images of the (a) uncalcined BT fiber and (b) BT fiber with the magnifications of 10000x and 50000x.

Fig. 3. (a) Structure of IDEs before fabricating a FPENG. SEM images of fibers/powders distribution on IDEs at various fiber ratios: (b) 0%, (c) 30%, (d) 50%, (e) 70% and (f) 100%.



Accepted manuscript

Fig. 4. (a) Structure of IDEs-based FPENG. The uniaxial pressing was applied on the top of device. (b) The output V_{oc} and I_{sc} of FPENG in the conditions of fiber 0%, 30%, 50%, 70% and 100%.



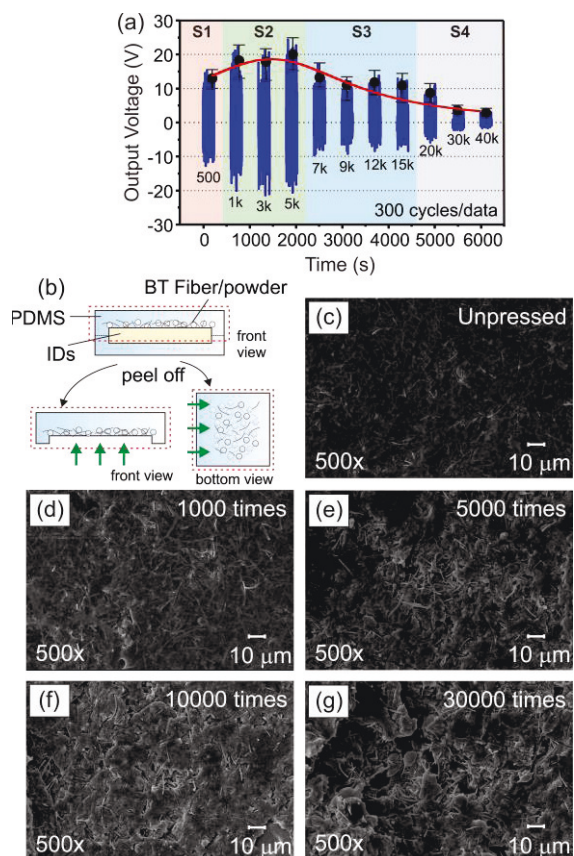


Fig. 5. (a) Fatigue test on the FPENG. (b) The surface position to observe the fatigue effect. The damaged surface when pressing (c) 0, (d) 1k, (e) 5k, (f) 10k and (g) 30k times.

Your Paper has now been accepted for publication

Smart Materials and Structures <onbehalf@manuscriptcentral.com>

a. 20/8/2018, 19:24

✉:saichon_sriphan@hotmail.com <saichon_sriphan@hotmail.com>;naratipcmu@yahoo.com <naratipcmu@yahoo.com>

Dear Dr Sriphan,

Re: "Facile roughness fabrications and their roughness effects on electrical outputs of the triboelectric nanogenerator" by Sriphan, Saichon; Vittayakorn, Naratip
Article reference: SMS-106776.R1

We are pleased to tell you that we have now formally accepted your Paper. We have everything we need to proceed to publish your Paper in Smart Materials and Structures. Unless you opted out during the submission process, the accepted manuscript (<https://nam01.safelinks.protection.outlook.com/?url=http%3A%2F%2Fiopscience.iop.org%2Fpage%2Facceptedmanuscripts&data=02%7C01%7C%7C8e0b1a32dd724d11bd1408d60697cf8e%7C84df9e7fe9f640a>) will be made available online within the next 24 hours. You will receive an email to confirm this, which will also include the permanent DOI to use to cite your work.

If you have chosen to publish your Paper on an open access basis, or if there are other charges related to your Paper you will receive an email with details on how to pay within the next few days.

We will contact you again soon when proofs of your article are ready for final approval. Please return your article proofs by the date given to enable us to publish the final version of record as soon as possible.

All articles published by IOP Publishing are available online to readers at <https://nam01.safelinks.protection.outlook.com/?url=http%3A%2F%2Fiopscience.org%2F&data=02%7C01%7C%7C8e0b1a32dd724d11bd1408d60697cf8e%7C84df9e7fe9f640afb435aaaaaaaaaaaa%7C1%7C0%7>
For more information, please contact our Customer Services department at custserv@iop.org. For advice on complying with US funder requirements, please go to <https://nam01.safelinks.protection.outlook.com/?url=http%3A%2F%2Fiopscience.iop.org%2Finfo%2Fpage%2Fchorus&data=02%7C01%7C%7C8e0b1a32dd724d11bd1408d60697cf8e%7C84df9e7fe9f640afb435>

Thank you for choosing to publish in Smart Materials and Structures. We look forward to publishing your Paper.

Yours sincerely

Sarah Hunter

On behalf of the IOP Peer Review Team

Editor - Natasha Leeper

Associate Editors - Antonia Pingree and Graham Stinton

Editorial Assistant - Sarah Hunter

Want to find out what is happening to your submission right now? Track your article here: https://nam01.safelinks.protection.outlook.com/?url=https%3A%2F%2Fpublishingsupport.iopscience.iop.org%2Ftrack-my-article%2F%3Futm_source%3DTrack%2520my%2520article%26utm_medium%3DEmail&data=02%7C01%7C%7C8e0b1a32dd724d11bd1408d60697cf8e%7C84df

sms@iop.org

Editor-in-Chief: Professor Christopher Lynch

Publisher: Alex Wotherspoon

IOP Publishing

Temple Circus, Temple Way, Bristol

BS1 6HG, UK

<https://nam01.safelinks.protection.outlook.com/?url=www.iopscience.org%2Fsms&data=02%7C01%7C%7C8e0b1a32dd724d11bd1408d60697cf8e%7C84df9e7fe9f640afb435aaaaaaaaaaaa%7C1%7C0%7C63670>

2017 Impact Factor: 2.963

Letter reference: DRWA03

ACCEPTED MANUSCRIPT

Facile roughness fabrications and their roughness effects on electrical outputs of the triboelectric nanogenerator

To cite this article before publication: Saichon Sriphan *et al* 2018 *Smart Mater. Struct.* in press <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aadb65>

Manuscript version: Accepted Manuscript

Accepted Manuscript is “the version of the article accepted for publication including all changes made as a result of the peer review process, and which may also include the addition to the article by IOP Publishing of a header, an article ID, a cover sheet and/or an ‘Accepted Manuscript’ watermark, but excluding any other editing, typesetting or other changes made by IOP Publishing and/or its licensors”

This Accepted Manuscript is © 2018 IOP Publishing Ltd.

During the embargo period (the 12 month period from the publication of the Version of Record of this article), the Accepted Manuscript is fully protected by copyright and cannot be reused or reposted elsewhere.

As the Version of Record of this article is going to be / has been published on a subscription basis, this Accepted Manuscript is available for reuse under a CC BY-NC-ND 3.0 licence after the 12 month embargo period.

After the embargo period, everyone is permitted to use copy and redistribute this article for non-commercial purposes only, provided that they adhere to all the terms of the licence <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0>

Although reasonable endeavours have been taken to obtain all necessary permissions from third parties to include their copyrighted content within this article, their full citation and copyright line may not be present in this Accepted Manuscript version. Before using any content from this article, please refer to the Version of Record on IOPscience once published for full citation and copyright details, as permissions will likely be required. All third party content is fully copyright protected, unless specifically stated otherwise in the figure caption in the Version of Record.

View the [article online](#) for updates and enhancements.

Facile Roughness Fabrications and Their Roughness Effects on Electrical Outputs of the Triboelectric Nanogenerator

SAICHON SRIPHAN^{1,*}, and NARATIP VITTAYAKORN^{1,2}

¹*Advanced Material Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand.*

²*Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand.*

*Corresponding Author: Saichon_Sriphan@hotmail.com

ABSTRACT

This study introduced a new facile roughness fabrication method for the triboelectric nanogenerator (TENG). Solid salt was applied to induce the macroscopic triangle-like roughness on material surface in which the density could be controlled. Additionally, the roughness effect on the electrical property of TENG was investigated. Three roughness fabrication techniques were designed to make textures for TENG materials by producing certain roughness formations. The highest electrical outputs (voltage and current) were found in the device designed for matching the roughness textures. Both output voltage and current increased by about 3 times when compared with the non-textured device. The increase of electrical outputs of TENG was due to the increase of roughness area, leading to more triboelectric charge generation. This work presented a new feasible fabrication technique and suggested a scheme to engineer the roughness for enhancing the TENG performance, which is crucial for TENG-based device development and practical use in the future.

Keywords: TENG; cold compressing; sandpaper polishing; FeCl₃ etching; surface roughness engineering

1. Introduction

Renewable energy has gained much attention in its bid to replace fossil fuels, which are unsustainable, harmful, and an important factor in global warming. Energy harvesters for ambient mechanical force have become attractive, due to their being more approachable than other environmental energies [1-3]. The triboelectric nanogenerator (TENG) was invented recently by Wang *et al.* [4]. The operational concept and structural device of the TENG are rather simple, and based on the coupling of triboelectrification and electrostatic induction [5-7]. Two tribo-materials, which are commonly insulators, rub together repeatedly and separate from each other during the application of external compressive force, in order to generate electrical alternative current (AC) signals. Due to high performance and flexibility, TENG is able to apply in broad applications with creative structural designs [5, 7-10]. In general, the TENG provides very high output voltage with very small current output, which leads to limitations for use as generators. Hence, TENG development is crucial, as the progress of this device should be appropriate in certain applications.

Surface roughness modification has been studied widely from various protocols to enhance the electrical outputs (voltage and current) of the TENG, due to significant enhancement of output power [11-17]. Several methods have been used to produce roughness, e. g., photolithographic mold-based [12,13], sandpaper treatment [11], electrospun polymer fiber deposition [14,17], nano/micro particle decoration [15], and polymer foam [16]. However, these processes are rather difficult, highly expensive and time-consuming. These issues became a drawback for development and industrial fabrication.

This study proposed a facile procedure to fabricate a roughness texture on the tribo-material surface. The proposed procedure is called cold compression (CC), which is fast, reproducible, and inexpensive technique. A systematical study of the amount of solid salt pressed onto the tribo-material surface for the CC technique was optimized. This technique

1
2
3 51 produced a triangle-like shape of roughness. Furthermore, this study investigated the role of
4
5 52 obtaining a high-output TENG by engineering the roughness texture. To investigate the effect
6
7 53 of roughness, TENGs with different contacts were fabricated. The TENG was presented with
8
9
10 54 a simple design and structure rubbing between the Kapton tape and aluminum (Al) plate, in
11
12 55 which two materials were far away from each other in the tribo-electric series [18,19]. The
13
14 56 textures of roughness were produced on the Al plate surface using various roughness
15
16
17 57 fabrication techniques, while the Kapton tape surface was fixed in only one roughness texture.
18
19 58 Three texturing processes were used to fabricate certain textures on the Al plate surface. Four
20
21 59 TENG devices were prepared at various surface roughness. The output voltage and current
22
23 60 results for each TENG were measured and analyzed. Lastly, the optimum TENG was used to
24
25
26 61 test practically by charging and driving commercial capacitors and light-emitting diodes
27
28 62 (LEDs), respectively. This work presented the facile roughness fabrication, and systematically
29
30 63 investigated the electrical outputs enhancement of TENG by roughness engineering.
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

65 2. Experimental Details

66 2.1. Fabrication of the surface-textured Kapton tape and Al plate

67 In order to prepare tribo-materials for the TENGs, a large Al plate was cut into a piece
68 with smaller dimensions of $4\text{ cm} \times 3\text{ cm} \times 250\text{ }\mu\text{m}$ for making the rubbing material and metal
69 electrode. The Kapton tape ($12\text{ mm} \times 33\text{ m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$) also was cut to the same size. Both the
70 prepared Al plate and Kapton tape were cleaned with ethanol before modifying the texture.

71 Three procedures were proposed in this experiment to make roughness texture on the
72 tribo-material surface, with those being (1) pressing with solid salt, (2) polishing with
73 sandpaper and (3) dipping into metal corrosive agent. The experimental details are described
74 below:

2.1.1. Surface texturing by pressing with solid salt

Roughness on the surface was fabricated by pressing the material with solid salt, namely the cold compression (CC) technique, as used in this section. The CC technique setup mainly consisted of a polydimethylsiloxane (PDMS), as a soft polymer, thick transparent plastic, as a supporting layer, and solid salt, as active material, as shown in Figure 1. NaCl powder was chosen as solid salt because it can be removed easily with water from the material surface. This study found that NaCl salt had an octahedron-like shape with averaged particle size of around 200 μm (Figure 1 (inset)).

The texturing process of the CC technique spread different amounts of NaCl salt onto thick transparent plastic. The Kapton film was taped onto the spread of salts, and then another PDMS film was placed on the top of the setup. In this case, two soft polymer films acted as compressive force receivers. When the external force was applied to the setup, the receivers protected the salts from damage by making the setup flexible. This study found that the thickness at the top of the PDMS needed to be thin enough ($\sim 0.2 - 0.3$ cm for NaCl). This was to assure that the applied force fully compressed the salts without loss. The setup was pressed several times with a compression machine (~ 1 MPa). After pressing, the random microstructure of triangular roughness was created thoroughly on the Kapton surface. The fabricated knobby texture was similar in size and shape to the active salt. The textured (T)Kapton tape was peeled off, finally, washed many times with water, and dried in an electric oven ($\sim 100^\circ\text{C}$) for 24 h.

With increasing amount of spread NaCl salts, from 0 g (bare Kapton tape) to 0.4 g, the density of the roughness increased systematically (Figures 2(a) and 2(b)). The density of roughness could saturate if the quantity of salt reached a certain level [11], and the limitation of roughness density might affect the TENG performance. Hence, the described demonstration of the experiment was investigated, and presented in the results of this work.

99 In addition, the random microstructure of triangular roughness of the textured (T3)Al
100 plate also was fabricated in the same procedure as that for the Kapton tape. However, the
101 (T3)Al plate was not cleaned with water, but with ethanol. The occurrence of roughness was
102 consistent with the (T)Kapton tape, which was found to be similar to the (T3)Al plate in the
103 increasing trend of roughness density (Figures 2(a) and 2(e)). The (T3)Al plate was flipped in
104 use as a tribo-material for the TENG, and used only in the pitted side for rubbing the surface.

105 *2.1.2. Surface texturing by polishing with sandpaper*

106 The roughness texture can be fabricated easily by polishing with sandpaper. Based on
107 the research presented by Zhao *et al.* [11], the electrical outputs of the TENG increased
108 significantly when the surface of the tribo-material was treated many times with fine sandpaper.
109 Through this technique, the linear microstructure of the surface roughness was obtained. High
110 density and narrower roughness were achieved by increasing the polishing time and grit size
111 of the sandpaper.

112 This study applied this method to prepare a microstructure of linear-shaped textured
113 (T1)Al plate. The Al plate for the experiment was polished with 2000# sandpaper in a certain
114 direction and various polishing times (4 to 10 times). The treated Al plate was then cleaned
115 with ethanol and dried in an electric oven (~60°C) for 24 h. A change in the surface of the bare
116 Al plate was observed when polishing with sandpaper (Figures 2(a) and 2(c)). The linear-like
117 roughness of the texture was seen clearly as the polishing time increased. However, the density
118 of roughness tended to saturate when the polishing time reached its limit. This result
119 corresponded to that reported by Zhao and coworkers [11], and from the CC technique as
120 described previously (section 2.1.1).

121 *2.1.3. Surface texturing by dipping into a metal corrosive agent*

1
2
3 122 Ferric chloride (FeCl_3) solution was used as a metal corrosive agent to treat the Al plate
4
5 123 surface. In general, FeCl_3 solution can be prepared by the chemical route and recycled from
6
7 124 the liquid left in the steel-making industry. It can be used widely for applications such as water
8
9 125 treatment [20,21], phenol detection [22], and catalysts in a fuel cell [23,24], as well as metal
10
11 126 etching [25,26]. Since FeCl_3 is acidic and corrosive, it could be used in this study to etch Al
12
13 127 plate and make roughness for tribo-material. Only one side of the Al plate was dipped into a
14
15 128 FeCl_3 -filled beaker for the etching process. The duration of dipping was controlled carefully in
16
17 129 order to make the texture of roughness without immoderate erosion on the metal surface. The
18
19 130 surface roughness was produced by increasing the duration of dipping from 20 to 80 s. It has
20
21 131 been found that this texturing process gives rise to a random microstructure of line- and dot-
22
23 132 shaped textured (T2)Al plate (Figure 2(d)). Nevertheless, this study found that when the
24
25 133 duration of dipping was more than 80 s, the Al plate dissolved due to over corrosion. The
26
27 134 treated Al plate was washed finally with ethanol, cleaned with ultrasonic cleaner, and dried in
28
29 135 an electric oven ($\sim 60^\circ\text{C}$) for 24 h.

36 136 *2.2. Fabrication of the TENG device*

37
38
39 137 Contact-mode TENG normally consists of two tribo-materials rubbing against each
40
41 138 other [5-7]. Here, the un- and textured Kapton tape rubs against the un- and textured Al plate
42
43 139 (Figure 3(a)). The Kapton tape located at the top of the device structure is the first rubbing
44
45 140 material, and the Al plate at the bottom is the second. The Al plate attached to a bare Kapton
46
47 141 tape was also prepared at the top of the device. The effective use of a bare Kapton, as a pre-
48
49 142 substrate, improved adhesion to the (T)Kapton tape. The dried (T)Kapton film was taped onto
50
51 143 this substrate to form a layer of rubbing material. The TENG device in this study was
52
53 144 constructed by rubbing between the Kapton film and the Al plate, with two rubbing materials
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 145 having the same metal electrode. This structure is generally called the conductor-to-dielectric
4
5 146 contact-mode TENG [6,7]. Real photograph of the TENG is shown in the inset of Figure 3(a).

8 147 2.3. Characterization

10
11 148 The surface morphologies of the Kapton tape and Al plate were observed by using a
12
13 149 scanning electron microscope (SEM) (EVO® HD, Carl Zeiss). The output voltage and current
14
15 150 waveforms were recorded using a digital oscilloscope (TBS 1072B-EDU, Tektronix) and a
16
17 151 digital multimeter (DM3058E, Rigol), respectively. This setup was installed with a home-made
18
19 152 automatic pressing machine (Figure S1 (measurement setup)).
20
21
22
23
24 153

26 154 3. Basic Mechanism of the TENG

28
29 155 Figure 3(b) describes the mechanism of AC cycle generation of the TENG used in this
30
31 156 experiment. The device had a gap (~1.5 mm of maximum width) between two rubbing
32
33 157 materials. When an external compressive force was applied to the device, two insulating
34
35 158 materials were deformed. The surfaces of these materials touched and rubbed against each
36
37 159 other. The triboelectric process performed, and the triboelectric charges generated.
38
39 160 Theoretically, the working mechanism of the TENG is based on the coupling of electrification
40
41 161 contact and electrostatic induction. The triboelectric effect relates to the generation of
42
43 162 electrostatic charges after two different materials are in frictional contact [5-7]. One material,
44
45 163 which has stronger triboelectric affinity for a negative charge, steals an electron from the
46
47 164 surface of other materials. This leads to electric polarity occurring after two tribo-materials are
48
49 165 separated. As described previously, the first rubbing material is the Kapton tape and the second
50
51 166 one is the Al plate. The surface roughness of the two rubbing materials are enhanced by surface
52
53 167 texturing. Based on the triboelectric table [18,19], the Kapton tape has a tendency to gain
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 168 electrons (negative) and the Al tends to lose them (positive). After pressing, electrons are
4
5 169 injected from the Al to the Kapton surfaces, resulting in the Kapton film and Al plate surfaces
6
7 170 containing negative and positive charges, respectively (Figure 3(b)). When the TENG is
8
9 171 stretching naturally to its original position, the tribo-materials tend to maintain the equipoise.
10
11 172 The electrostatic induction effect takes place by inducing the opposite charges of the generated
12
13 173 triboelectric charges to the other end of the material [6-7,11,18,27]. This causes the current to
14
15 174 flow out through the connected load with a triboelectric potential. The current produced
16
17 175 increases continuously with voltage until reaching the maximum values. If one probes the
18
19 176 electrical meter associated with the current direction, the positive current and voltage values
20
21 177 are collected. Transfer of the positive and negative triboelectric charges generated may stop at
22
23 178 equilibrium, due to neutrality. No current flow is observed at this stage, also causing null
24
25 179 voltage. After that, when the device is pressed instantly, the induced triboelectric charges flow
26
27 180 back. This leads the current to flow to the contrary, resulting in potential triboelectric changes.
28
29 181 Both negative current and voltage can be observed. If the mechanical compression is applied
30
31 182 automatically, the cyclic process generates the AC formations of the output voltage and current.
32
33
34
35
36
37
38
39
40

41 184 **4. Experimental Results and Discussion**

42
43
44 185 To investigate the effect of surface texturing on the electrical outputs of TENG, varied
45
46 186 surface roughness of tribo-materials was fabricated. The series of surface rubbing between the
47
48 187 triangular-shaped roughness of the Kapton tape and varied roughness of the Al plate, i. e.,
49
50 188 linear-, linear mixed with dotted-, and triangular-shapes, were investigated. Pairs of un-
51
52 189 / textured rubbing materials were rubbed. Four TENG samples were fabricated in this
53
54 190 experiment, and the results were analyzed as follows:
55
56
57
58

59 191 *4.1. Device 1: Rubbing between the (T)Kapton tape and untextured Al plate*

1
2
3 192 The structure of the first sample is shown in Figure 4(a). The first device, which is
4
5
6 193 called *device 1*, related to rubbing between the (T)Kapton tape and untextured Al plate. The
7
8 194 Kapton tape was textured by using the CC technique, as seen in section 2.1.1. Figure 4(b) and
9
10 195 (c) show the results of output voltage and current with varied amounts of spread NaCl salts. In
11
12 196 this case, the measured output voltage and current had the same meaning as open-circuit
13
14 197 voltage and short-circuit current, respectively. External compressive force was applied
15
16 198 constantly at the frequency of ~ 1.5 Hz, and an environmental humidity of $\sim 50\%$. Each
17
18 199 condition as the amount of NaCl was recorded for 75 s in order to obtain 100 cycles of both
19
20 200 AC voltage and current. The output voltage (Figure 4(b)) tended to increase gradually with
21
22 201 increasing amount of NaCl salt, which was in the same way as the output current (Figure 4(c)).
23
24 202 These were due to the role of surface roughness on the Kapton film. Figure 4(d) shows
25
26 203 conclusion of the electrical outputs from *device 1*. With a device size of 3×4 cm², the averaged
27
28 204 maximum of positive output voltage ($V_{p,max}$) was observed from the AC waveforms in each
29
30 205 condition, and it increased from approximately 21 to 27 V. A linear-like trend was found for
31
32 206 the averaged positive output voltage ($V_{p,avg}$). The $V_{p,avg}$ can be calculated from the average of
33
34 207 the $V_{p,max}$ and the averaged minimum positive output voltage ($V_{p,min}$). The obtained $V_{p,avg}$
35
36 208 increased from approximately 17 to 19 V. In addition, the averaged maximum of positive
37
38 209 output current ($I_{p,max}$) and the averaged positive output current ($I_{p,avg}$) were recorded. The $I_{p,avg}$
39
40 210 can be calculated in the same manner as $V_{p,avg}$. The obtained $I_{p,max}$ and $I_{p,avg}$ were found that
41
42 211 they increased approximately 2 times when comparing in the same values with their first spread
43
44 212 NaCl conditions (0 g of NaCl). Therefore, the optimum condition for texturing the Kapton film
45
46 213 was with 0.4 g of NaCl (condition 5). The output voltage fluctuation (OVF) was also presented,
47
48 214 which showed the output stability of the TENG device (Figure 4(d) right-hand side). This
49
50 215 factor can be calculated from the average of the positive output voltage fluctuation (POVF)
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

216 and the negative output voltage fluctuation (NOVF) in the percentage unit, as $OVF(\%) =$
 217 $(POVF(\%) + NOVf(\%))/2$. The POVF and NOVf values are described as:

$$218 \quad POVF(\%) = 100 \left(\frac{V_{p,max} - V_{p,min}}{V_{p,max}} \right), \quad (1)$$

$$219 \quad NOVf(\%) = 100 \left| \frac{V_{n,max} - V_{n,min}}{V_{n,max}} \right|, \quad (2)$$

220 where $V_{n,max}$ and $V_{n,min}$ are the averaged negative output voltage for the maximum and minimum
 221 values, respectively. The calculated OVF factors for all conditions in *device 1* were almost
 222 stable at approximately 45%. From the obtained output current waveform (Figure 4(c)), we
 223 can effectively use Equation (1) and (2), as the same meaning as the output voltage, to calculate
 224 the output current fluctuation (OIF), the average of the positive output current fluctuation
 225 (POIF) and the negative output current fluctuation (NOIF) in the percentage unit. This achieves
 226 by replacing I into V , and then the $I_{p,max}$, the averaged minimum positive output current ($I_{p,min}$),
 227 the averaged maximum negative output current ($I_{n,max}$) and the averaged minimum negative
 228 output current ($I_{n,min}$) are occurred through the equation. The calculated OIF (~50%) was a little
 229 higher than the obtained OVF with the linear-like trend. The obtained OVF and OIF are rather
 230 high when compared with general TENGs [16, 28-30]. Even though the increasing rate of both
 231 output voltage and current were rather small, the electrical outputs enhancement of TENG was
 232 still observed (Figure 4(d)). It was worth noting that the roughness density of the Kapton
 233 surface elevated with increasing amounts of NaCl spread on the plastic film. The triboelectric
 234 charges were not generated by much if a small degree of friction existed. Therefore, the
 235 produced roughness texture acted as the key factor to increase the degree of friction and, hence,
 236 improve the TENG performance [11, 31-33].

237 *4.2. Device 2: The rubbing between the (T)Kapton tape and (T1)Al plate*

1
2
3 238 The Al plate also was textured in order to increase the triboelectric charges. As
4
5 239 mentioned in section 2.1.2, polishing tribo-material with sandpaper is effective because it is a
6
7 240 cheap, fast, and simple method. This process can produce microgroove roughness on the
8
9 241 surface of material. The occurrence of roughness tends to be linear shape along the direction
10
11 242 of polishing. This study applied this treatment method to produce a certain texture on the
12
13 243 surface of the Al plate for the TENG sample.
14
15
16

17 244 The TENG in this section related to the rubbing between the (T)Kapton tape and (T1)Al
18
19 245 plate, which is called *device 2*. Figure 5(a) shows the structural difference between *device 1*
20
21 246 and *device 2*, in that the second rubbing material of *device 2* treated the surface roughness to
22
23 247 linear shape. The experiment of this study was set by the Al plate being polished at various
24
25 248 polishing times from 4 to 10 times. It was found that the surface polished 10 times (condition
26
27 249 5) showed the highest outputs for both voltage and current (Figure 5(b) and 5(c)). The summary
28
29 250 of Figure 5(d) indicated that the highest $V_{p,max}$ and $V_{p,avg}$ obtained from condition 5 were higher
30
31 251 at about 10 V than rubbing with untextured Kapton film (condition 1). In the same trend as the
32
33 252 output voltage data, the highest $I_{p,max}$ and $I_{p,avg}$ from the condition 5 were higher than the
34
35 253 condition 1 of about 2 and 2.5 times, respectively. Of interest, the output voltage and current
36
37 254 waveforms (Figure 5(b) and 5(c)) demonstrated the tendency of saturation in between 6 and 10
38
39 255 times of polishing. This meant that the limitation of polishing in this experiment caused the
40
41 256 generated electrical outputs which would not increase further. This result is in agreement with
42
43 257 that reported by Zhao *et al.* [11]. Additionally, this optimum *device 2* had both output voltage
44
45 258 and current values of about two times higher than the optimum *device 1*. The lower OVF factor
46
47 259 (~35%) can be found and the OIF factor (~50%) shows a same trend as *device 1*. The
48
49 260 enhancement of electrical outputs from this device were due to the effect of additional
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

261 roughness on the second rubbing material, which can increase the triboelectric charges after
262 rubbing.

263 4.3. Device 3: Rubbing between the (T)Kapton tape and (T2)Al plate

264 In this section, another formation of roughness texture that occurred on the Al plate
265 surface was created by etching with a metal corrosive agent. There are various types of agent.
266 FeCl₃ solution has been utilized widely in industry and laboratory work for a long time. FeCl₃
267 agent is used mostly in the laboratory to eliminate copper surfaces in making circuit diagrams
268 on printing boards, due to its corrosive property. Furthermore, etching with FeCl₃ can produce
269 roughness on metal surfaces [34,35].

270 In this study, 100% FeCl₃ solution was applied to etch the Al plate surface at various
271 etching times. The (T2) Al plate was rubbed with (T) Kapton tape (Figure 6(a)), in
272 correspondence with *device 3*. The texture of roughness appearing on the Al plate surface was
273 a mixture of micron size linear- and dotted-shapes, as shown in Figure 2(d). This was because
274 of the corrosive effect from FeCl₃ on the tribo-material surface. The density of roughness
275 tended to increase with increasing etching time (Figure 2(d)). However, the metal surface
276 dissolved when the etching time reached more than 80 s. The reduction of output voltage and
277 current patterns were seen clearly after etching for 40 s (Figure 6(b) and 6(c)). Even though a
278 higher density of roughness was obtained during increase of etching time, over etching might
279 cause simultaneous damage to the metal surface. In this case, the property of metal would be
280 degraded. This implies that the metal property largely influences on the electrical outputs of
281 TENG, apart from the roughness on the material surface. When etching with FeCl₃ and other
282 corrosive agents, etching conditions must be controlled carefully.

283 Semi-circular shapes of both output voltage and current curves are observed on the left-
284 hand side of Figure 6(d). The optimum condition for etching was found at condition 3 because

1
2
3 285 it showed the largest output waveforms for both voltage and current. The obtained $V_{p,max}$ and
4
5 286 $V_{p,avg}$ were approximately 50 and 42 V. Moreover, the obtained $I_{p,max}$ and $I_{p,avg}$ were
6
7 287 approximately 1.25 and 1 μ A. These values were a little higher than the polishing with
8
9 288 sandpaper. Lower values of the OVC factor (\sim 25%) with the same trend of the OIF factor
10
11 289 (\sim 50%), when comparing with the *device 2*, are shown on the right-hand side of Figure 6(d).
12
13 290 The electrical outputs of *device 3* was found to have improved. This enhancement might be
14
15 291 related to the increase of roughness area by incorporating the dotted-roughness onto the
16
17 292 surface. The pitted, i.e., dotted-shaped roughness, was rubbed in an interlock with knobby
18
19 293 roughness on the (T)Kapton tape. More triboelectric charges were produced. Thus, the possible
20
21 294 assumption for increasing TENG performance is matching the roughness texture. To prove this
22
23 295 assumption, another TENG device was designed as shown in *device 4*.
24
25
26
27
28
29

30 296 4.4. Device 4: Rubbing between the (T)Kapton tape and (T3)Al plate

31
32 297 *Device 4* is shown schematically in Figure 7(a), with its skeleton associated with
33
34 298 rubbing between the (T)Kapton tape and (T3)Al plate. Texturing on the Al plate surface has
35
36 299 the same process as that for Kapton film in achieving the same roughness texture. However,
37
38 300 the rubbing side on the Al plate for this device is switched from the bulge to dimple surface
39
40 301 (Figure 2(b) and 2(e)). The design in this study was for increasing the triboelectric charges by
41
42 302 matching the roughness textures.
43
44
45
46

47 303 It has been found that the systematic enhancement of output voltage and current values
48
49 304 were obtained. As shown in Figure 7(b), when rubbing with un-textured Kapton tape (condition
50
51 305 1), the $V_{p,max}$ and $V_{p,avg}$ were approximately 50 and 40 V, respectively. Both values increased
52
53 306 by about 15 V when the (T)Kapton tape was rubbed against the (T3)Al plate, which spread 0.4
54
55 307 g of NaCl salt on the Al plate (condition 5). In the same way, the $I_{p,max}$ and $I_{p,avg}$ increased
56
57 308 about 2 times at the condition 5 when comparing with the condition 1 (Figure 7(c)).
58
59
60

1
2
3 309 Interestingly, when spreading more than 0.2 g of NaCl, a small increase of electrical outputs
4
5 310 occurred. This is due to the limitation of roughness density, as in *device 1* and 2. Condition 5
6
7 311 is the optimum condition for this TENG. In comparison with *device 1*, the recorded output
8
9 312 voltage and current significantly increased by about 3 and 2 times, respectively. The output
10
11 313 current could be further increased up to 3 times when compared with the non-textured device
12
13 314 (condition 1 of *device 1*). Figure 7(d) shows the electrical outputs improvement of TENG with
14
15 315 a very high increasing rate. The calculated OVC factors were approximately 25%, and even
16
17 316 abnormal peaks were observed clearly in condition 2. The OIF factor still does not change
18
19 317 (~50%) as the comparison with other devices. From the result of this study, matching the
20
21 318 roughness texture can increase the area of surface roughness. This also increases the surface
22
23 319 charge density of TENG after friction [36,37]. The more the triboelectric charges were
24
25 320 produced, the higher the electrical outputs of TENG obtained. This result confirms the previous
26
27 321 assumption in this study.
28
29
30
31
32
33

34 322 Figure 8(a) shows the conclusion of the output voltage and current for the optimum
35
36 323 TENG devices in each series. Optimum TENGs are the device in the final condition, except
37
38 324 for *device 3*, which is the third condition. When considering this figure, the electrical outputs
39
40 325 could be seen clearly to increase as the roughness textures on the Al plate surface changed. The
41
42 326 inset pictures presented the difference of roughness texture between two tribo- material
43
44 327 surfaces. The texture on the first rubbing material (Kapton tape) did not change in any of the
45
46 328 devices, while the second one (Al plate) was varied. The roughness in this study was designed
47
48 329 to achieve a TENG device with higher electrical outputs. Rubbing without roughness on the Al
49
50 330 plate generated $V_{p,max}$ and $V_{p,avg}$ that were about 27 and 19 V, respectively. These values
51
52 331 increased by about 2 times when the roughness texture was added on the Al plate surface, as
53
54 332 seen in *device 2* and 3. The increase by 2 times was also seen for the output current result
55
56
57
58
59
60

1
2
3 333 (lower side of figure), which $I_{p,avg}$ data enhanced from $\sim 0.5 \mu\text{A}$ in *device 1* to $\sim 1 \mu\text{A}$ in *device*
4
5 334 *2 and 3*. It could be seen that the second and third devices have output voltage and current
6
7 335 values that were close together. This might be because *device 2* had a rather similar roughness
8
9 336 area to *device 3*, resulting in a similar quantity of generated triboelectric charges. The size of
10
11 337 the triangular-shaped roughness on the Kapton surface was approximately $200 \mu\text{m}$, as shown
12
13 338 in Figure 2(b), and equal to the real size of NaCl particles. The roughness that occurred on the
14
15 339 Al plate surfaces in *device 2* and *3* (Figure 2(c) and 2(d)) was smaller in size than the knobby
16
17 340 roughness on the Kapton film. The roughness texture was a mismatch, and the triboelectric
18
19 341 charges did not generate much. When the roughness of the Al plate was changed to match the
20
21 342 Kapton film, the output voltage and current thus significantly increased. This is the reason why
22
23 343 that the highest electrical outputs were seen in *device 4*. The increase by about 3 and 2 times
24
25 344 of output voltage and current was achieved when compared with *device 1*. The result of this
26
27 345 study proved very well that interlocked surface roughness can effectively enhance the TENG
28
29 346 performance [12]. Figure 8(b) and 8(c) show the cross-sectional SEM images of *device 4* at
30
31 347 50x and 100x magnifications. The size of the Kapton tape and that of the Al plate are consistent
32
33 348 with a previous report in this study (section 2.1). The similar size of the bulge and dimple
34
35 349 roughness textures could be observed inside the device. Engineering the roughness texture
36
37 350 from the TENG in *device 4* to be matched for tribo-material pair becomes the key factor in
38
39 351 improving the electrical outputs of TENG device.
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50

51 353 5. Device Performance Testing

52
53 354 As our knowledge, the transferred electric charge Q_t and the transferred current I_t have
54
55 355 the relationship with the specific time T :
56
57
58
59
60

$$I_t = \frac{dQ_t}{dT}. \quad (3)$$

By carefully integrating to Eq. (3), the amount of electric charge can be calculated. Hence, the current waveforms obtained from the optimum TENGs of each roughness condition (Figure 8(a)) can be used to calculate the amount of electric charge produced during pressing, by finding the area inside of half cycle. Herein, we considered in the positive half cycle, and the obtained area in each half cycle was averaged to determine the averaged charge. The averaged charge from different series of TENGs is shown in inset of Figure 9(a). The maximum amount of averaged charge ($\sim 0.034 \mu\text{C}$) was observed in *device 4*, which was higher than that *device 1* by about $0.016 \mu\text{C}$. As the TENG having a size of $4 \times 3 \text{ cm}^2$, the estimated surface charge density (SCD) in the $\mu\text{C}/\text{m}^2$ unit is able to calculate by easily divided the averaged charge by the device size. The SCD data from each TENG is shown in Figure 9(a). The highest SCD of $\sim 29 \mu\text{C}/\text{m}^2$ was found in *device 4*. This value was approximately 192% higher than the first device. Based on Zi *et al.* [38], the SCD factor is one of the reference point to indicate the TENG performance. From our SCD result, it has been implied that the performance improvement of *device 4* was achieved.

Practical usage of the TENG in *device 4* was investigated for real-life applications. In general, the TENG generates the AC signals of voltage and current. Direct current (DC) inputs are needed for driving semiconductor devices, e. g., a diode, photovoltaic cell, light-emitting diode (LED), etc. An AC to DC converter is essential for the TENG. The diode bridge rectifier (DBR) is a well-known converter, as shown in inset of Figure 9(b). The main part of the circuit basically consists of four diodes connected in a bridge formation [39]. The TENG device is connected to the Diode Bridge and load. The working mechanism of the DBR corresponds to the incoming positive and negative AC cycles from the TENG. After the positive half cycle is

1
2
3 379 applied to the circuit, the positive output current (red arrow) flows through diode D1, load, and
4
5 380 diode D2, consecutively. In this case, diode D3 and D4 are reverse biased when switching off.
6
7 381 There are only two diodes conducting a current in each half cycle. On the contrary, during the
8
9 382 negative half cycle, diode D3 and D4 are forward biased, and they permit the negative output
10
11 383 current (green arrow) to pass through them. The AC input signal is rectified because of the
12
13 384 effective diodes, and the DC signal is produced. This circuit was used in this study to convert
14
15 385 the electrical signal from the TENG in order to drive a certain load. In Figure 9(b), the
16
17 386 generated output power of *device 4* was measured at various resistor loads for investigating the
18
19 387 capability of the device. The output power can be calculated easily by multiplying the DC
20
21 388 current passing through a load by the DC voltage across a load. The trend of the curve was
22
23 389 rather similar to Gaussian distribution. The highest output power was about 0.04 mW at a load
24
25 390 resistance of 5 M Ω . The result in this study implied that the range of intrinsic TENG impedance
26
27 391 value of the device related to this resistance, in accordance with the impedance matching
28
29 392 scheme from the concept of the maximum power transfer theory [40]. Figure 9(c) shows the
30
31 393 charging characteristics of *device 4* with three commercial capacitors to investigate the
32
33 394 potential for self-powered system. The TENG was able to charge a 0.22 μ F capacitor to 30 V
34
35 395 within 10 s, while 2.2 and 10 μ F capacitors were able to store the energy less than 15 V. This
36
37 396 indicates the capability of *device 4* to be applied in the energy storage application. We also
38
39 397 used the TENG in *device 4* for driving commercial blue LEDs (Figure 9(d)). The TENG was
40
41 398 able to lead five LEDs to brightness (Video S1). This demonstrated the original potential of
42
43 399 the TENG design, which drives other electronic components and small electronic devices, as
44
45 400 well as charges portable batteries.
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

403 **Conclusion**

404 In summary, the facile roughness fabrication technique, which can be used for not only
405 small- but also large-scale production, was proposed. This technique is called cold compression
406 (CC) by using the concept of tribo-material pressing with solid salt. This study also introduced
407 roughness texture engineering to achieve more electrical outputs of the TENG device. Three
408 procedures were used to prepare the textures on the tribo-material surfaces, including the CC
409 technique, polishing with sandpaper, and dipping into corrosive agent. In using these
410 techniques, this study could produce various roughness forms that are linear-, linear- mixing
411 with dotted-, and triangular-shapes. Herein, the TENG device was fabricated from rubbing
412 between the Kapton tape and Al plate. Various surface texturing schemes were applied on the
413 surface of the Al plate, while texturing of the Kapton tape was fixed by only one method: the
414 CC technique. The designed TENG was divided into four devices by following the occurrence
415 of roughness produced on the Al plate. It was found that the TENG device, which uses rubbing
416 for the same roughness texture on tribo-material surfaces, showed the highest electrical outputs
417 (voltage and current). The increase by 3 times for both output voltage and current was achieved
418 as the comparison with the non-textured TENG. Additionally, a more stable operation of output
419 voltage for the TENG device was observed in the *device 4*. This is due to the increase in
420 roughness area from matching the texture of roughness. This TENG also demonstrated
421 effective use in real-life applications by charging capacitors, and driving four commercial
422 LEDs to brightness. This work extended the concept of developing a highly efficient TENG
423 and providing potential advantage by fabricating widespread, facile, low-cost and fast devices
424 for industry.

425

426

427 **Acknowledgements**

428 This work was supported financially by Faculty of Science, King Mongkut's Institute
429 of Technology Ladkrabang under Grant no. 2561-01-05-77. The work of S. SRIPHAN was
430 supported by KMITL Grant No. KREF145908.

432 **References**

- 433 [1] Zheng Q, Shi B, Li Z and Wang Z L 2017 Recent progress on piezoelectric and
434 triboelectric energy harvesters in biomedical systems *Adv. Sci.* **4** 1700029
- 435 [2] Dresselhaus M S and Thomas I L 2001 Alternative energy technologies *Nature* **414**
436 332-337
- 437 [3] Newnham R E, Bowen L J, Klicker K A and Cross L E 1980 Composite piezoelectric
438 transducers *Mater. Des.* **2** 93-106
- 439 [4] Fan F -R, Tian Z -Q and Wang Z L 2012 Flexible triboelectric generator *Nano Energy*
440 **1** 328-334
- 441 [5] Zhu G, Peng B, Chen J, Jing Q and Wang Z L 2015 Triboelectric nanogenerators as a
442 new energy technology: from fundamentals, devices, to applications *Nano Energy* **14** 126-138
- 443 [6] Niu S and Wang Z L 2015 Theoretical systems of triboelectric nanogenerators *Nano*
444 *Energy* **14** 161-192
- 445 [7] Zhou M, Al-Furjan M S H, Zou J and Liu W 2018 A review on heat and mechanical
446 energy harvesting from human - principles, prototypes and perspectives *Renew. Sust. Energ.*
447 *Rev.* **82** 3582-3609

- 1
2
3 448 [8] Feng L, Liu G, Guo H, Tang Q, Pu X, Chen J, Wang X, Xi Y and Hu C 2018 Hybridized
4
5 449 nanogenerator based on honeycomb-like three electrodes for efficient ocean wave energy
6
7 450 harvesting *Nano Energy* **47** 217-223
8
9
10 451 [9] Tang Q, Yeh M -H, Liu G, Li S, Chen J, Bai Y, Feng L, Lai M, Ho K -C, Guo H and
11
12 452 Hu C 2018 Whirligig-inspired triboelectric nanogenerator with ultrahigh specific output as
13
14 453 reliable portable instant power supply for personal health monitoring devices *Nano Energy* **47**
15
16 454 74-80
17
18
19
20 455 [10] Pu X, Guo H, Chen J, Wang X, Xi Y, Hu C and Wang Z L 2017 Eye motion triggered
21
22 456 self-powered mechnosensational communication system using triboelectric nanogenerator *Sci.*
23
24 457 *Adv.* **3** e1700694
25
26
27
28 458 [11] Zhao L, Zheng Q, Ouyang H, Li H, Yan L, Shi L and Li Z 2016 A sized-unlimited
29
30 459 surface microstructure modification method for achieving high performance triboelectric
31
32 460 nanogenerator *Nano Energy* **28** 172-178
33
34
35
36 461 [12] Choi H -J, Lee J H, Jun J, Kim T Y, Kim S -W and Lee H 2016 High-performance
37
38 462 triboelectric nanogenerators with artificially well-tailored interlocked interfaces *Nano Energy*
39
40 463 **27** 595-601
41
42
43 464 [13] Seol M -L, Lee S -H, Han J -W, Kim D, Cho G -H and Choi Y -K 2015 Impact of
44
45 465 contact pressure on output voltage of triboelectric nanogenerator based on deformation of
46
47 466 interfacial structures *Nano Energy* **17** 63-71
48
49
50
51 467 [14] Zhang F, Li B, Zheng J and Xu C 2015 Facile fabrication of micro-nano structured
52
53 468 triboelectric nanogenerator with high electric output *Nanoscale Res. Lett.* **10** 298
54
55
56 469 [15] Nafari A and Sodano H A 2018 Surface morphology effects in a vibration based
57
58 470 triboelectric energy harvester *Smart Mater. Struct.* **27** 015029
59
60

- 1
2
3 471 [16] Chen J, Guo H, He X, Liu G, Xi Y, Shi H and Hu C 2016 Enhancing performance of
4
5 472 triboelectric nanogenerator by filling high dielectric nanoparticles into sponge PDMS film *ACS*
6
7 473 *Appl. Mater. Interfaces.* **8** 736-744
- 8
9
10 474 [17] Pan R, Xuan W, Chen J, Dong S, Jin H, Wang X, Li H and Luo J 2018 Fully
11
12 475 biodegradable triboelectric nanogenerators based on electrospun polylactic acid and
13
14 476 nanostructured gelatin films *Nano Energy* **45** 193-20
- 15
16
17 477 [18] Wang Z L 2013 Triboelectric nanogenerators as new energy technology for self-
18
19 478 powered systems and as active mechanical and chemical sensors *ACS Nano* **7** 9533-9557
- 20
21
22 479 [19] Diaz A F and Felix-Navarro R M 2004 A semi-quantitative tribo-electric series for
23
24 480 polymeric materials: the influence of chemical structure and properties *J. Electrostat.* **62** 277-
25
26 481 290
- 27
28
29 482 [20] Hussein H, Baghdadi H H and El-Saka M F 2005 Comparison between biological and
30
31 483 chemical treatment of wastewater containing nitrogen and phosphorus *J. Ind. Microbiol.*
32
33 484 *Biotechnol.* **32** 195-203
- 34
35
36 485 [21] Abo-El Ela S I and Nawar S I 1980 Treatment of wastewater from an oil and soap
37
38 486 factory via dissolved air flotation *Environ. Int.* **4** 47-52
- 39
40
41 487 [22] Gibbs H D 1926 Phenol Tests. I. A classification of the tests and a review of the
42
43 488 literature *Chem. Rev.* **3** 291-319
- 44
45
46 489 [23] Xu F, Li H, Liu Y and Jing Q 2017 Advanced redox flow fuel cell using ferric chloride
47
48 490 as main catalyst for complete conversion from carbohydrates to electricity *Sci. Rep.* **7** 5142
- 49
50
51 491 [24] Manohar A K, Kim K M, Plichta E, Hendrickson M, Rawlings S and Narayanan S R
52
53 492 2016 A high efficiency iron-chloride redox flow battery for large-scale energy storage *J.*
54
55 493 *Electrochem. Soc.* **163** A5118-A5125

- 1
2
3 494 [25] Yu M, Zeng X, Song Q, Liu L and Li J 2016 Examining regeneration technologies for
4
5 495 etching solutions: a critical analysis of the characteristics and potentials *J. Clean. Prod.* **113**
6
7 496 973-98
8
9
10
11 497 [26] Turner L W 1989 *Electronics engineer's reference book*, 6th ed. (London: Butterworths)
12
13
14 498 [27] Wang Z L, Chen J and Lin L 2015 Progress in triboelectric nanogenerators as a new
15
16 499 energy technology and self-powered sensors *Energy Environ. Sci.* **8** 2250-228
17
18
19 500 [28] Chen J, Guo H, Ding P, Pan R, Wang W, Xuan W, Wang X, Jin H, Dong S and Luo J
20
21 501 2016 Transparent triboelectric generators based on glass and polydimethylsiloxane *Nano*
22
23 502 *Energy* **30** 235-241
24
25
26 503 [29] Zhang X -S, Brugger J and Kim B 2016 A silk-fibroin-based transparent triboelectric
27
28 504 generator suitable for autonomous sensor network *Nano Energy* **20** 37-47
29
30
31 505 [30] Chen X, Parida K, Wang J, Xiong J, Lin M -F, Shao J and Lee P S 2017 A stretchable
32
33 506 and transparent nanocomposite nanogenerator for self-powered physiological monitoring *ACS*
34
35 507 *Appl. Mater. Interfaces.* **9** 42200-42209
36
37
38
39 508 [31] Kim W -G, Tcho I -W, Kim D, Jeon S -B, Park S -J, Seol M -L and Choi Y -K 2016
40
41 509 Performance-enhanced triboelectric nanogenerator using the glass transition of polystyrene
42
43 510 *Nano Energy* **27** 306-312
44
45
46 511 [32] Tcho I -W, Kim W -G, Jeon S -B, Park S -J, Lee B J, Bae H -K, Kim D and Choi Y -K
47
48 512 2017 Surface structural analysis of a friction layer for a triboelectric nanogenerator *Nano*
49
50 513 *Energy* **42** 34-42
51
52
53
54 514 [33] Rasel M S U and Park J - Y 2017 A sandpaper assisted micro-structured
55
56 515 polydimethylsiloxane fabrication for human skin based triboelectric energy harvesting
57
58 516 application *Appl. Energy* **206** 150-158
59
60

- 1
2
3 517 [34] Liu Y, Bai Y, Jin J, Tian J, Han Z and Ren L 2015 Facile fabrication of biomimetic
4
5 518 superhydrophobic surface with anti-frosting on stainless steel substrate *Appl. Surf. Sci.* **355**
6
7 519 1238-1244
8
9
10 520 [35] Cakir O 2008 Study of etch rate and surface roughness in chemical etching of stainless
11
12 521 steel *Key Eng. Mater.* **364-366** 837-842
13
14
15
16 522 [36] Chen B D, Tang W, Zhang C, Xu L, Zhu L P, Yang L J, He C, Chen J, Liu L, Zhou T
17
18 523 and Wang Z L 2018 Au nanocomposite enhanced electret film for triboelectric nanogenerator
19
20 524 *Nano Res.* **11** 3096-3105
21
22
23 525 [37] Zhou T, Zhang L, Xue F, Tang W, Zhang C and Wang Z L 2016 Multilayered electret
24
25 526 films based triboelectric nanogenerator *Nano Res.* **9** 1442-1451
26
27
28 527 [38] Zi Y, Niu S, Wang J, Wen Z, Tang W and Wang Z L 2015 Standards and figure-of-
29
30 528 merits for quantifying the performance of triboelectric nanogenerators *Nat. Commun.* **6** 8376
31
32
33 529 [39] Godse A P and Bakshi U A 2012 *Basic electronics engineering*, 4th ed. (India: Technical
34
35 530 Publications Pune)
36
37
38 531 [40] Alexander C K and Sadiku M N O 2016 *Fundamentals of electric circuits*, 6th ed. (New
39
40 532 York: McGraw-Hill)
41
42
43 533
44
45 534
46
47
48 535
49
50 536
51
52
53 537
54
55
56
57
58
59
60

538

Figure Legends

539 **Figure 1.** Schematic diagram of the cold compression (CC) technique for fabricating the
540 texture of roughness on the material surface. Solid salt (NaCl), which has an averaged particle
541 size of around 200 μm , was used to create the texture.

542 **Figure 2.** SEM images of (a) bare Kapton tape and bare Al plate surfaces, (b) Kapton tape
543 surfaces spread with 0.1 g and 0.4 g of NaCl, (c) Al plate surfaces polished with sandpaper 4
544 and 10 times, (d) Al plate surfaces etched with FeCl_3 agent for 20 and 80 s, and (e) Al plate
545 surfaces spread with 0.1 g and 0.4 g of NaCl. SEM was used to observe Kapton tape and Al
546 plate surfaces spread with NaCl salts at 20x magnification, while others were at 50x.

547 **Figure 3.** (a) General structure of the TENG used in this work (left-hand side of the figure).
548 The Kapton tape is rubbing directly against the Al plate. Here, the Al plates located on the top
549 and bottom structures act as device electrodes. (b) Basic working mechanism of the TENG
550 (right-hand side figure) with a single-rubbing pair contact mode. The TENG generates the
551 triboelectric current I and triboelectric potential V .

552 **Figure 4.** (a) Structure of the TENG device with rubbing between the textured Kapton tape
553 and bare Al plate with various spreads of NaCl content. The insets show the shape of roughness
554 generated on the material surfaces. (b) Output voltage and (c) output current waveforms of the
555 TENGs with varied amounts of NaCl from 0 g to 0.4 g on the Kapton film. (c) The averaged
556 maximum positive output voltage ($V_{p,max}$), the averaged positive output voltage ($V_{p,avg}$), the
557 averaged maximum positive output current ($I_{p,max}$) and the averaged positive output current
558 ($I_{p,avg}$) in each condition (left-hand side figure). The graph on the right-hand side shows the
559 calculated output voltage fluctuation (OVF) and the calculated output current fluctuation (OIF)
560 of the TENGs.

1
2
3 **Figure 5.** (a) Structure of the TENG device with rubbing between the textured Kapton tape
4 and textured Al plate polished with sandpaper at various polishing times. The insets show the
5 shape of roughness generated on the material surfaces. (b) Output voltage and (c) output current
6 waveforms of the TENGs at various polishing times from 4 to 10 times. (d) The averaged
7 maximum positive output voltage ($V_{p,max}$), the averaged positive output voltage ($V_{p,avg}$), the
8 averaged maximum positive output current ($I_{p,max}$) and the averaged positive output current
9 ($I_{p,avg}$) in each condition (left-hand side figure). The graph on the right-hand side shows the
10 calculated output voltage fluctuation (OVF) and the calculated output current fluctuation (OIF)
11 of the TENGs.
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24

25 **Figure 6.** (a) Structure of the TENG device with rubbing between the textured Kapton tape
26 and textured Al plate etched with $FeCl_3$ at various etching times. The insets show the shape of
27 roughness generated on the material surfaces. (b) Output voltage and (c) output current
28 waveforms of the TENGs at various etching times from 20 s to 80 s. (d) The averaged
29 maximum positive output voltage ($V_{p,max}$), the averaged positive output voltage ($V_{p,avg}$), the
30 averaged maximum positive output current ($I_{p,max}$) and the averaged positive output current
31 ($I_{p,avg}$) in each condition (left-hand side figure). The graph on the right-hand side shows the
32 calculated output voltage fluctuation (OVF) and the calculated output current fluctuation (OIF)
33 of the TENGs.
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45

46 **Figure 7.** (a) Structure of the TENG device with rubbing between the textured Kapton tape
47 and textured Al plate with various spreads of NaCl content. The insets show the shape of
48 roughness generated on the material surfaces. (b) Output voltage and (c) output current
49 waveforms of the TENGs with varied amounts of NaCl from 0 g to 0.4 g on the Al plate. (d)
50 The averaged maximum positive output voltage ($V_{p,max}$), the averaged positive output voltage
51 ($V_{p,avg}$), the averaged maximum positive output current ($I_{p,max}$) and the averaged positive output
52 current ($I_{p,avg}$) in each condition (left-hand side figure). The graph on the right-hand side shows the
53 calculated output voltage fluctuation (OVF) and the calculated output current fluctuation (OIF)
54 of the TENGs.
55
56
57
58
59
60

1
2
3 585 current ($I_{p,avg}$) in each condition (left-hand side figure). The graph on the right-hand side shows
4
5 586 the calculated output voltage fluctuation (OVF) and the calculated output current fluctuation
6
7 587 (OIF) of the TENGs.
8
9

10 588 **Figure 8.** (a) Summation of the output voltage and current results obtained from four optimum
11
12 589 TENGs. Cross-sectional SEM images of *device 4* with magnifications of (b) 50x and (c) 100x.
13
14
15

16 590 **Figure 9.** (a) The surface charge density results obtained from four optimum TENGs. (b)
17
18 591 Output power of *device 4* corresponding to the function of variable resistance. Inset shows the
19
20 592 diode bridge rectifier circuit for converting AC to DC signals from the TENG. (c) The charging
21
22 593 voltage recorded within 30 s from the charging of three commercial capacitors with *device 4*.
23
24 594 (d) Series of five commercial blue LEDs that can be driven from *device 4* by the TENG without
25
26 595 the addition of an external power source.
27
28
29

30 596
31
32

33 597
34
35

36 598
37
38

39 599
40
41

42 600
43
44

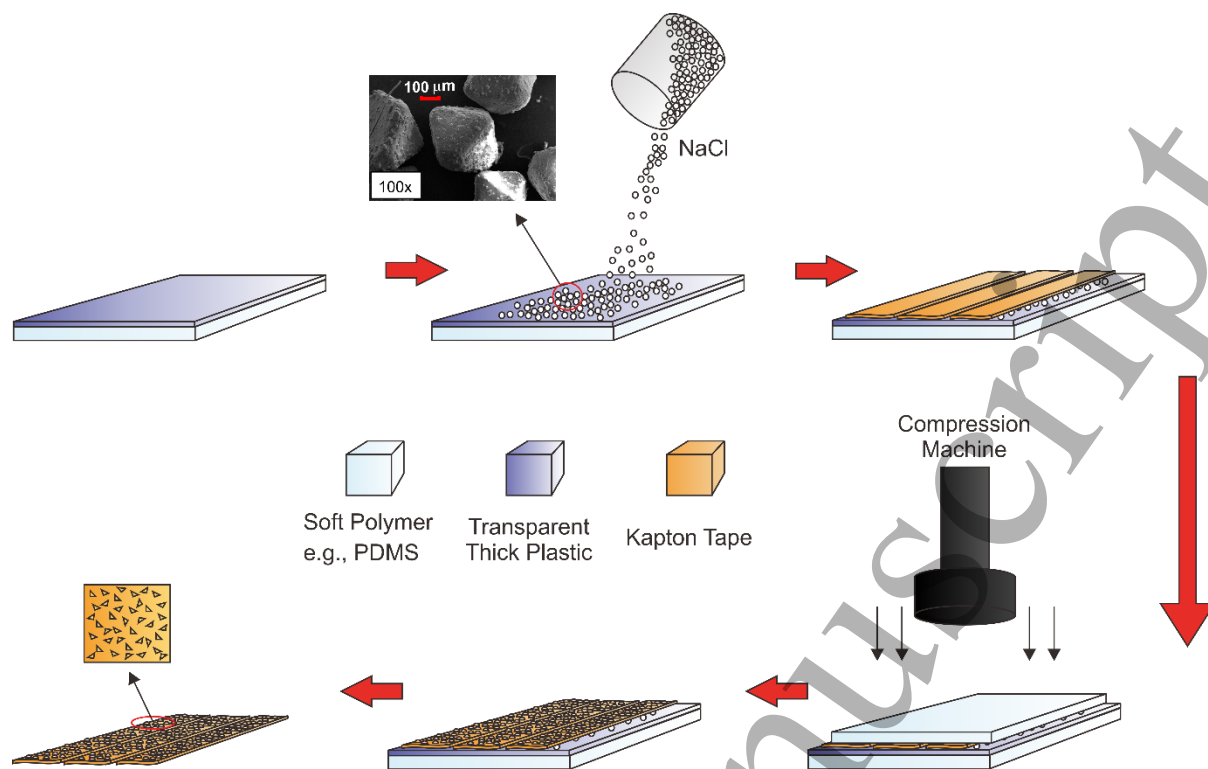
45 601
46
47

48 602
49
50

51 603
52
53

54 604
55
56

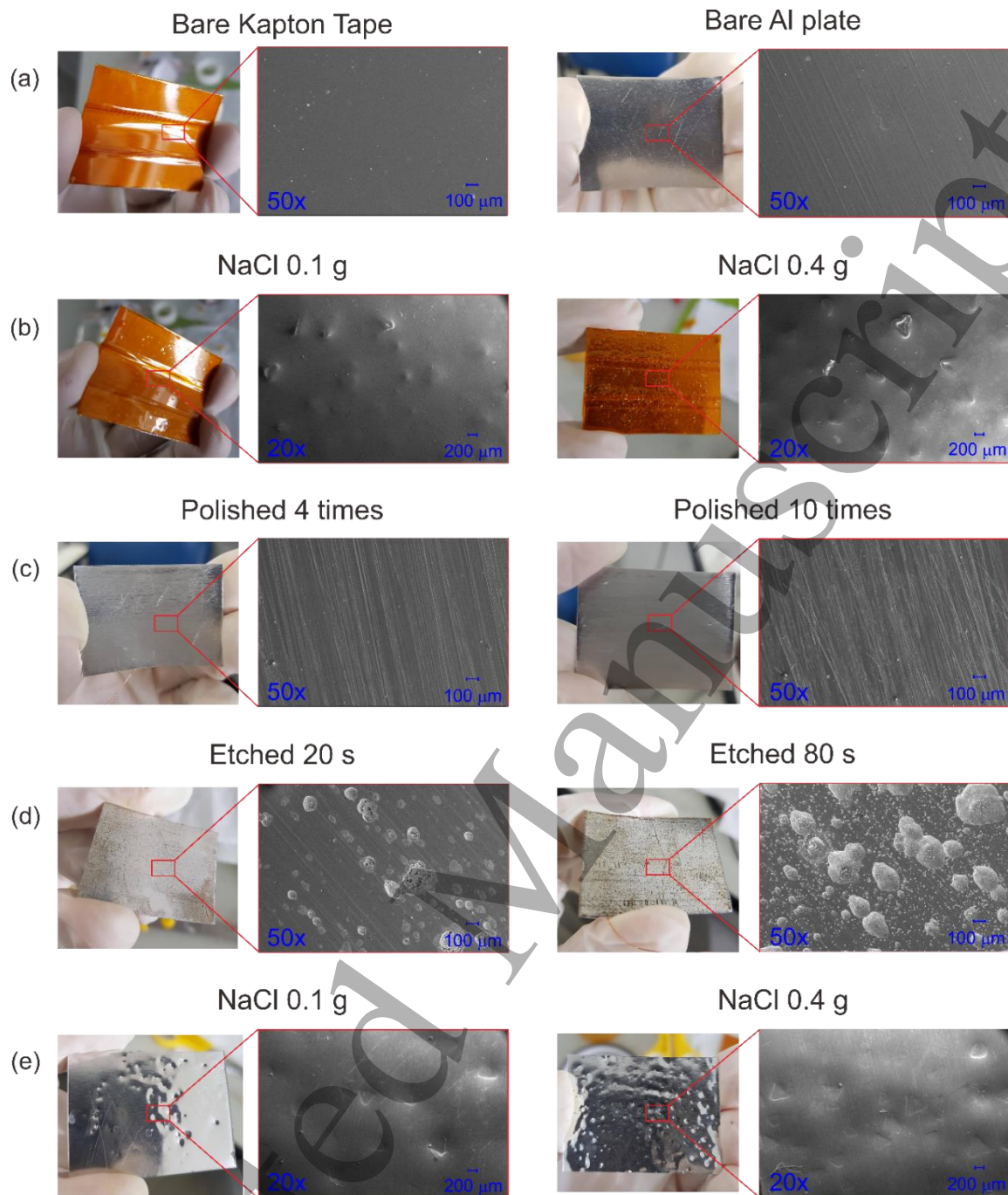
57 605
58
59
60



606

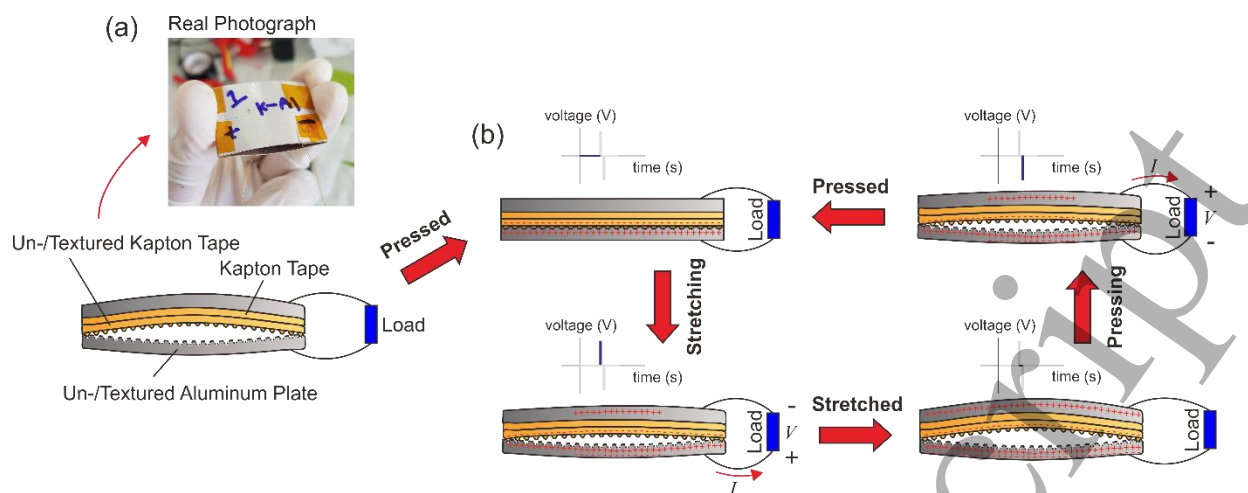
607 **Figure 1.** Schematic diagram of the cold compression (CC) technique for fabricating the
 608 texture of roughness on the material surface. Solid salt (NaCl), which has an averaged particle
 609 size of around 200 μm, was used to create the texture.

610



611

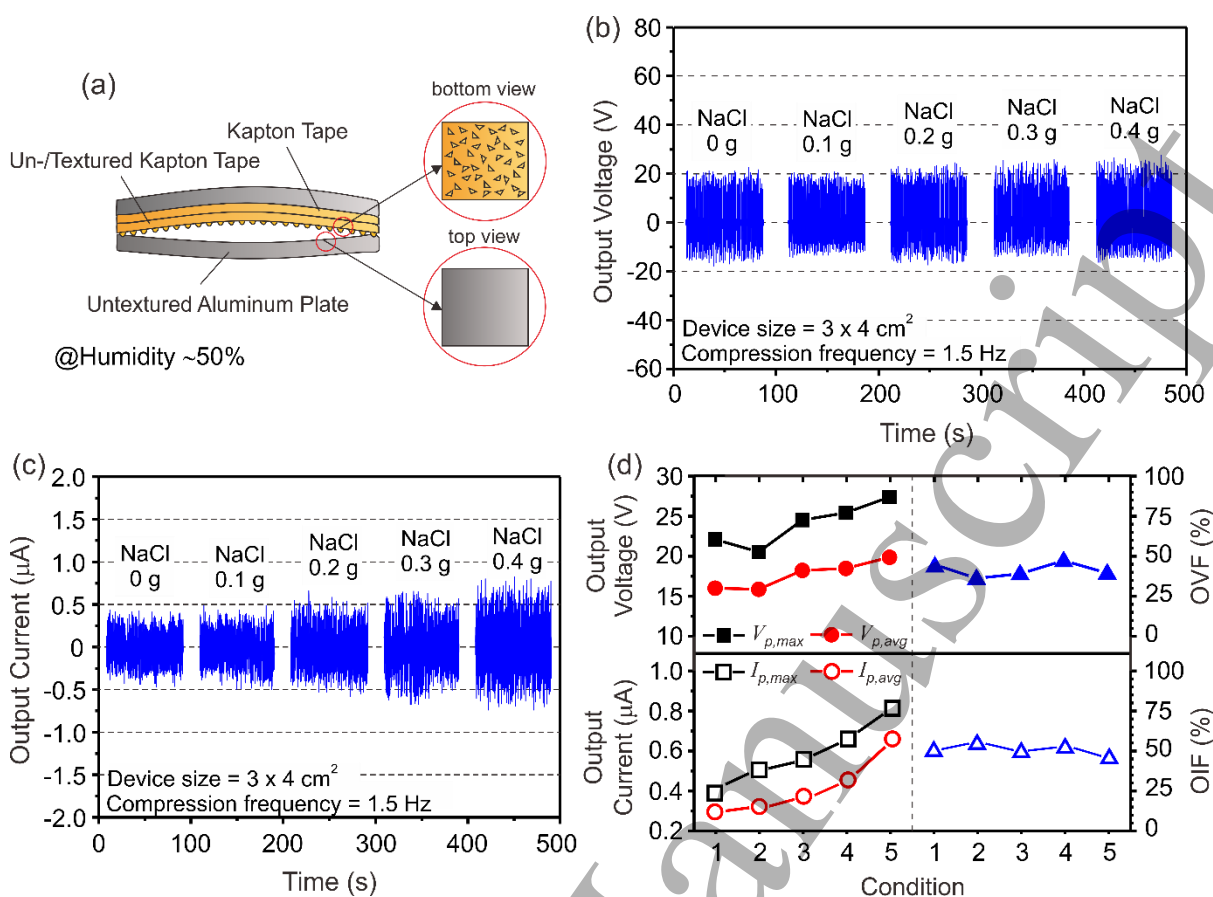
612 **Figure 2.** SEM images of (a) bare Kapton tape and bare Al plate surfaces, (b) Kapton tape
 613 surfaces spread with 0.1 g and 0.4 g of NaCl, (c) Al plate surfaces polished with sandpaper 4
 614 and 10 times, (d) Al plate surfaces etched with FeCl_3 agent for 20 s and 80 s, and (e) Al plate
 615 surfaces spread with 0.1 g and 0.4 g of NaCl. SEM was used to observe Kapton tape and Al
 616 plate surfaces spread with NaCl salts at 20x magnification, while others were at 50x.



617

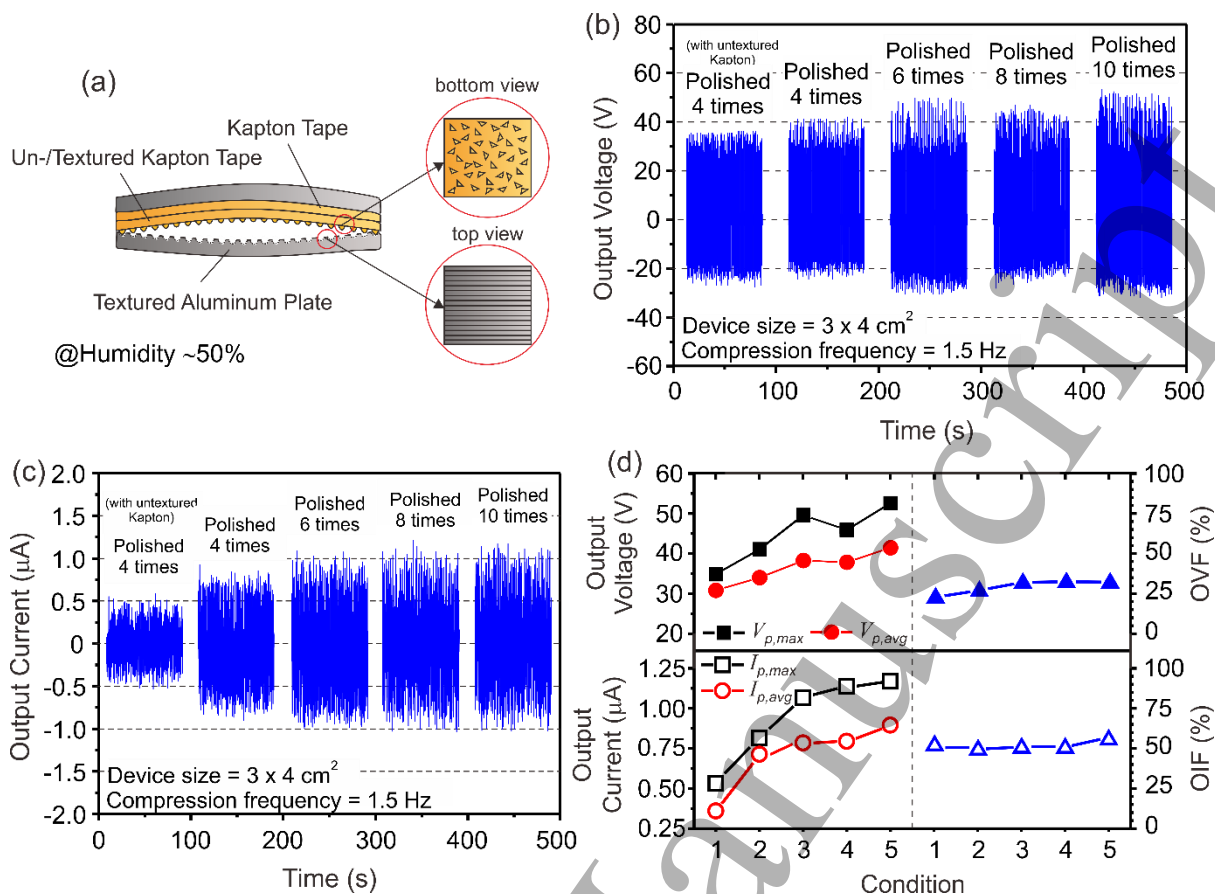
618 **Figure 3.** (a) General structure of the TENG used in this work (left-hand side of figure). The
 619 Kapton tape is rubbing directly against the Al plate. Here, the Al plates located on the top and
 620 bottom structures act as device electrodes. (b) Basic working mechanism of the TENG (right-
 621 hand side figure) with a single-rubbing pair contact mode. The TENG generates the
 622 triboelectric current I and triboelectric potential V .

623



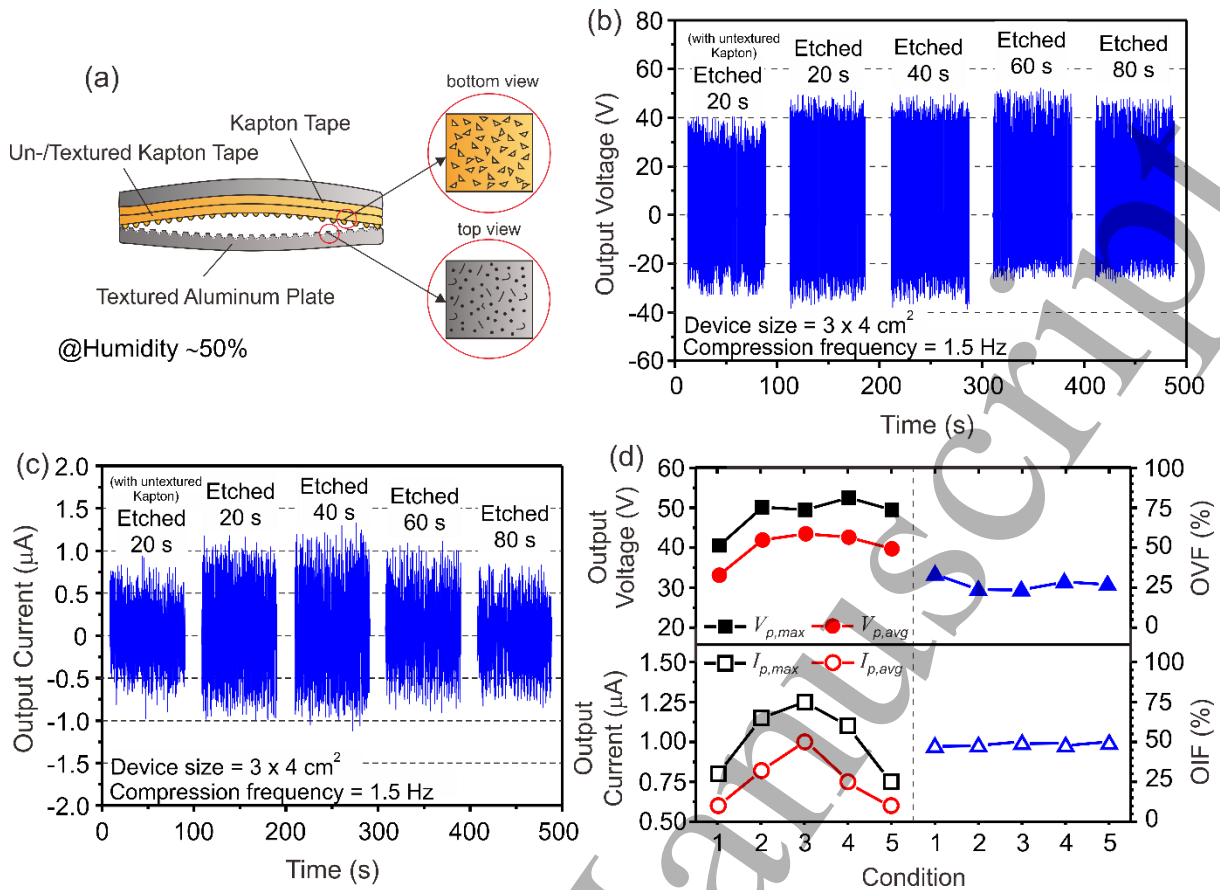
624

625 **Figure 4.** (a) Structure of the TENG device with rubbing between the textured Kapton tape
 626 and bare Al plate with various spreads of NaCl content. The insets show the shape of roughness
 627 generated on the material surfaces. (b) Output voltage and (c) output current waveforms of the
 628 TENGs with varied amounts of NaCl from 0 g to 0.4 g on the Kapton film. (c) The averaged
 629 maximum positive output voltage ($V_{p,max}$), the averaged positive output voltage ($V_{p,avg}$), the
 630 averaged maximum positive output current ($I_{p,max}$) and the averaged positive output current
 631 ($I_{p,avg}$) in each condition (left-hand side figure). The graph on the right-hand side shows the
 632 calculated output voltage fluctuation (OVF) and the calculated output current fluctuation (OIF)
 633 of the TENGs.



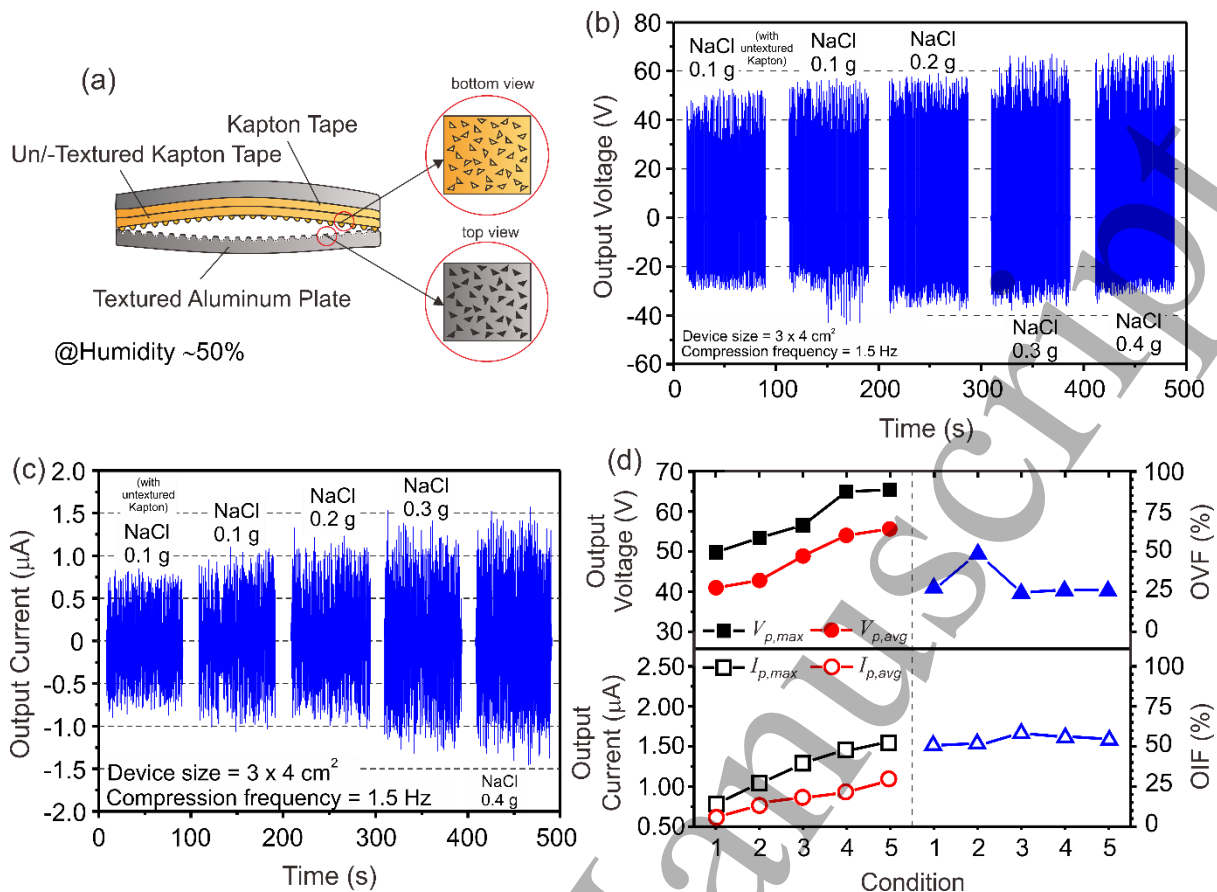
634

635 **Figure 5.** (a) Structure of the TENG device with rubbing between the textured Kapton tape
 636 and textured Al plate polished with sandpaper at various polishing times. The insets show the
 637 shape of roughness generated on the material surfaces. (b) Output voltage and (c) output current
 638 waveforms of the TENGs at various polishing times from 4 to 10 times. (d) The averaged
 639 maximum positive output voltage ($V_{p,max}$), the averaged positive output voltage ($V_{p,avg}$), the
 640 averaged maximum positive output current ($I_{p,max}$) and the averaged positive output current
 641 ($I_{p,avg}$) in each condition (left-hand side figure). The graph on the right-hand side shows the
 642 calculated output voltage fluctuation (OVF) and the calculated output current fluctuation (OIF)
 643 of the TENGs.



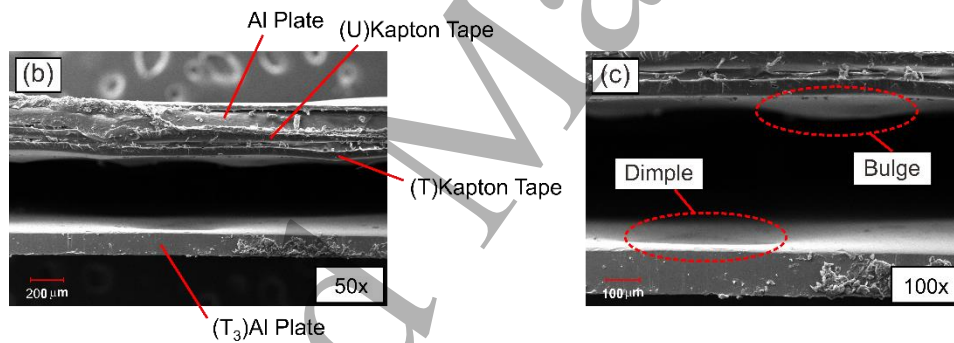
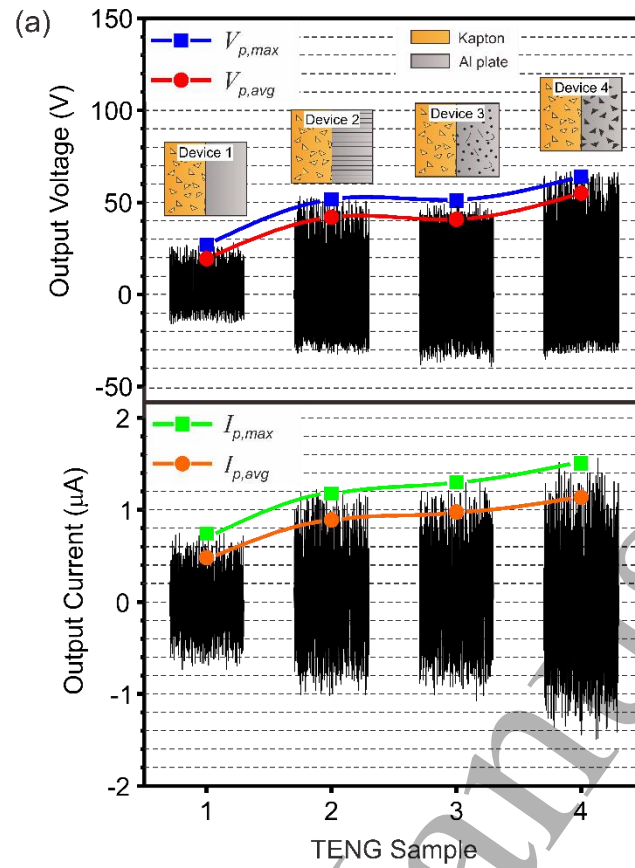
644

645 **Figure 6.** (a) Structure of the TENG device with rubbing between the textured Kapton tape
 646 and textured Al plate etched with FeCl_3 at various etching times. The insets show the shape of
 647 roughness generated on the material surfaces. (b) Output voltage and (c) output current
 648 waveforms of the TENGs at various etching times from 20 s to 80 s. (d) The averaged
 649 maximum positive output voltage ($V_{p,max}$), the averaged positive output voltage ($V_{p,avg}$), the
 650 averaged maximum positive output current ($I_{p,max}$) and the averaged positive output current
 651 ($I_{p,avg}$) in each condition (left-hand side figure). The graph on the right-hand side shows the
 652 calculated output voltage fluctuation (OVF) and the calculated output current fluctuation (OIF)
 653 of the TENGs.



654

655 **Figure 7.** (a) Structure of the TENG device with rubbing between the textured Kapton tape
 656 and textured Al plate with various spreads of NaCl content. The insets show the shape of
 657 roughness generated on the material surfaces. (b) Output voltage and (c) output current
 658 waveforms of the TENGs with varied amounts of NaCl from 0 g to 0.4 g on the Al plate. (d)
 659 The averaged maximum positive output voltage ($V_{p,max}$), the averaged positive output voltage
 660 ($V_{p,avg}$), the averaged maximum positive output current ($I_{p,max}$) and the averaged positive output
 661 current ($I_{p,avg}$) in each condition (left-hand side figure). The graph on the right-hand side shows
 662 the calculated output voltage fluctuation (OVF) and the calculated output current fluctuation
 663 (OIF) of the TENGs.



664

665 **Figure 8.** (a) Summation of the output voltage and current results obtained from four optimum666 TENGs. Cross-sectional SEM images of *device 4* with magnifications of (b) 50x and (c) 100x.

667

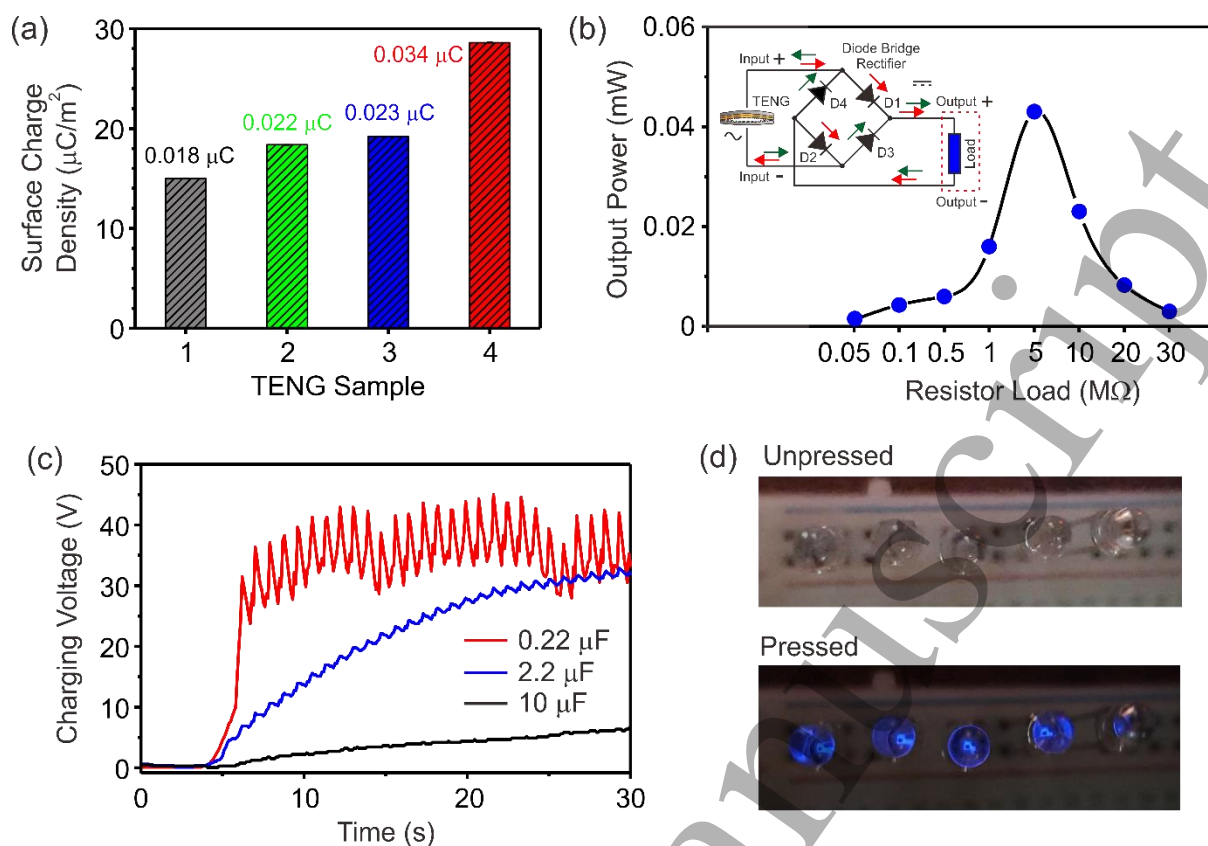


Figure 9. (a) The surface charge density results obtained from four optimum TENGs. (b) Output power of *device 4* corresponding to the function of variable resistance. Inset shows the diode bridge rectifier circuit for converting AC to DC signals from the TENG. (c) The charging voltage recorded within 30 s from the charging of three commercial capacitors with *device 4*. (d) Series of five commercial blue LEDs that can be driven from *device 4* by the TENG without the addition of an external power source.