สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์โลหะไพโรฟอสเฟต ($M_2P_2O_7$ M(II)= Mg, Ca, Mn. Co, Cu, Ni) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง

Solid state synthesis of metal pyrophosphate ($M_2P_2O_7$ M(II)= Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Ni)

นายบรรจง บุญชม

RCH
ว146ก
2556

.b 12ม2ม933
.i

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 139826
วัน.เดือน.ปี 18 ม.ค. 2558

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจาก เงินรายได้คณะฯ ประจำปีงบประมาณ 2556

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์โลหะไพโรฟอสเฟต ($M_2P_2O_7$ M(II)= Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Ni) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง

Solid state synthesis of metal pyrophosphate ($M_2P_2O_7$ M(II)= Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Ni)

นายบรรจง บุญชม

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2556
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) **การสังเคราะห์โลหะไพโรฟอสเฟต ($M_2P_2O_7$ M(II)= Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Ni) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง**

แหล่งเงิน คณะวิทยาศาสตร์
ประจำปีงบประมาณ 2556 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 50,000 บาท
ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2555 ถึง 30 กันยายน 2556

1. หัวหน้าโครงการ ดร. บรรจง บุญชม ตำแหน่ง ผู้ช่วยศาสตราจารย์
สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520
โทรศัพท์ 02-3298400-8411 E-mail : kbbanjon@kmitl.ac.th

บทคัดย่อ

ได้สังเคราะห์ประกอบโลหะไพโรฟอสเฟต $M_2P_2O_7$ M(II)= Mg, Ca, Mn, Co, Cu Ni) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็งระหว่างสารตั้งต้นระบบ ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟตกับโลหะคาร์บอเนตสำหรับ Mg, Ca, Mn, Co, Cu, และโลหะออกไซด์สำหรับ Ni โดยควบคุมปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800-1000 $^{\circ}$C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้สารประกอบนี้จำนวน 6 ตัวอย่าง พบว่าร้อยละการผลผลิตของการเตรียมทุกตัวอย่างอยู่ในช่วง 97-99 จากนั้นได้นำสารที่เตรียมได้ทั้งหมดไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคศึกษาด้วยเทคนิคต่าง ๆ โดยตรวจสอบโครงผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่า โครงสร้างของสารประกอบโลหะไพโรฟอสเฟตทุกตัวอย่าง เป็นผงผลึกแบบโมโนคลีนิค ที่ปราศจากสารอื่นเจือปน และมีขนาดผลึกเล็กกว่า 100 นาโนเมตร ได้ตรวจสอบรูปแบบการสั่นพื้นฐานของหน่วยย่อยภายในโมเลกุลด้วยเทคนิคสปกโทรสโกปีการสั่นแบบ FTIR พบว่ามีสารกลุ่มนี้มีรูปแบบการสั่นหลักของหน่วยย่อยของ $P_2O_7^{4-}$ และ MO_4 หรือ MO_6 จากรูปแบบการสั่นระบุให้ทราบว่าไม่มีรูปแบบการสั่นของสิ่งปนเปือนในสเปกตราของการสั่นของตัวอย่างที่เตรียมขึ้นได้ทุกตัว และสุดท้ายได้ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศอิเลคตรอนแบบส่งกราด (SEM) พบว่าสารที่เตรียมได้มีรูปร่างและขนาดอนุภาคแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ

คำสำคัญ : โลหะไพโรฟอสเฟต โครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา ปฏิกิริยาของแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research Title: **Solid state synthesis of metal pyrophosphate ($M_2P_2O_7$ M(II)= Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Ni)**
Researcher: Banjong Boonchom
Faculty: Science **Department:** Chemistry

ABSTRACT

Pyorophosphate compounds have been synthesized by solid state reaction with starting reagents as diammonium dihydrogen phosphate and metal carbonate for Mg, Ca, Mn, Co and Cu and metal oxide for Ni with control temperature at 800-1000 $^{\circ}$C for 3 hrs and then 6 prepared samples were obtained. All prepared pyrophosphates found percent yields in the range of 97-99. Additionally, all samples were identified by characterization methods. XRD technique has been studied structural compounds, which found to be monoclinic phase without phase impurities. Main fundamental vibrations of $P_2O_7^{4-}$ and MO_4 or MO_6 units in metal pyrophosphate structures have been determined by vibrational spectroscopy of FTIR. The results indicate that spectra of vibrations have not vibration modes of impurities in all prepared samples. Finally, morphologies of all prepared samples were analyzed by scanning electron microscope (SEM), which indicates that there are clearly different shapes and particle sizes depend on metal in the structure of pyrophosphate compounds.

Keywords : Pyrophosphate; Crystal structure; Morphology; Solid state reaction

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	V
สารบัญภาพ	VI
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	3
1.4 สมมุติฐานงานวิจัย และกรอบแนวความคิดในการวิจัย	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม	5
2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม	5
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวกับสารประกอบ $M(II)_2P_2O_7$	7
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	13
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ	13
3.2 สารเคมี	14
3.3 วิธีการสังเคราะห์	14
3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่ศึกษา	16
บทที่ 4 ผลการวิจัย	17
4.1 ผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)	17
4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่าง ๆ (Characteristic materials and Identification method)	18
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	24
5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ (Synthetic results)	24
5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่าง ๆ (Characteristic materials and Identification method)	25
5.3 ข้อเสนอแนะ	26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บรรณานุกรม/เอกสารอ้างอิง	27
ประวัตินักวิจัย บรรจง บุญชม	30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติทางโครงสร้างผลึกของสารโลหะฟอสเฟตต่าง ๆ	7
3.1 ปฏิกิริยาการเตรียมซิงค์ฟอสเฟตด้วยตั้งต้นต่าง ๆ	23
4.1 ร้อยละผลผลิตของสาร $M_2P_2O_7$ที่เตรียมได้จากระบบสารตั้งต้นและอุณหภูมิต่าง ๆ	19
4.2 แสดงรูปแบบการสั่นของโมเลกุลไพโรฟอสเฟต	19
4.3 แสดงแถบการสั่นและจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร $M_2P_2O_7$ เมื่อ M=Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Ni	20
4.4 ขนาดผลึกและแลตตีสพารมมิเตอร์ ที่คำนวณได้จากรูปแบบการสะท้อนรังสี X-ray สำหรับสารประกอบโลหะไพโรฟอสเฟต $Mg_2P_2O_7$, $Ca_2P_2O_7$, $Mn_2P_2O_7$, $Co_2P_2O_7$, $Cu_2P_2O_7$ และ $Ni_2P_2O_7$	22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1.1	โครงสร้างของ (a) ไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ($H_2PO_4^-$) (b)ไฮโดรเจนฟอสเฟต (HPO_4^{2-}) (c) ฟอสเฟต (PO_4^{3-}) (d) ไพโรฟอสเฟต ($P_2O_7^{4-}$) และ(e)ไซโคลเตตระฟอสเฟต ($P_4O_{12}^{4-}$)	4
2.1	วัสดุที่ใช้ทำ Autoclaves[14]	10
2.2	แสดงภาพSEM ของ PCPH ที่กำลังขยาย 100 และ 20 ไมโครเมตร[16]	11
2.3	การเกิดโซล-เจล[19]	12
4.1	สเปกตราการสั่นของ $M_2P_2O_7$ M= Mg, Ca, Mn, Co, Cu และ Ni บันทึกด้วยเทคนิคเกร็ด KBr	20
4.2	รูปแบบ XRD ของสาร $M_2P_2O_7$ M= Mg, Ca, Mn, Co, Cu และ Ni	21
4.3	สัณฐานวิทยา SEM ของสาร $M_2P_2O_7$ M= Mg, Ca, Mn, Co, Cu และ Ni	23

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

จากงานวิจัยภายใต้หัวข้อเรื่อง "การสังเคราะห์โลหะไพโรฟอสเฟต ($M_2P_2O_7$ M (II) = Mg, Ca, Mn, Co, Ni) ด้วยวิธีด้วยปฏิกิริยาของแข็ง (Solid state synthesis of metal pyrophosphate ($M_2P_2O_7$ M (II) = Mg, Ca,)" ผู้ทำวิจัยได้แบ่งรายละเอียดของเนื้อเพื่อนำเสนอจัดทำเป็นรูปเล่มสมบูรณ์ประกอบด้วย เนื้อหา 5 บท ได้แก่ บทที่ 1 บทนำ บทที่ 2 แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย บทที่ 4 ผลการวิจัย และสุดท้าย บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ รายละเอียดในแต่ละบทจะประกอบด้วยหัวข้อย่อยที่เกี่ยวข้อง และในส่วนของบทที่ 1 ประกอบด้วยรายละเอียดต่าง ๆ คือ ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา วัตถุประสงค์ของการวิจัย ขอบเขตของการวิจัย สมมุติฐานงานวิจัย กรอบแนวความคิดในการวิจัย คำสำคัญของการวิจัย ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ นิยามศัพท์เฉพาะ โดยเนื้อเหล่านี้จะถูกกล่าวถึงดังต่อไปนี้

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

สารประกอบโลหะไพโรฟอสเฟต มีสูตรทั่วไป คือ $M_2P_2O_7$ M (II) = Mg, Ca, Mn, Co, Ni เป็นสารที่น่าสนใจอย่างมากในอุตสาหกรรมปัจจุบันนี้ ผลึกและอสัณฐานของโลหะ (II) ไพโรฟอสเฟตเป็นสารที่มีบทบาทสำคัญในหลาย ๆ สาขา เช่น เป็นสารที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ เป็นสารที่ใช้เป็นตัวดูดซับสารพิษ จำพวกโลหะหนัก หรือสารอินทรีย์ เพื่อทำน้ำให้บริสุทธิ์ เป็นสารที่มีสมบัติเฟอโรอิเลคทริก เป็นสารที่เป็นองค์ประกอบของเซลล์ไฟฟ้าของลิเทียมแบตเตอรี เป็นสารที่ใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวโหละเหล็กหรือแก้ว สารประกอบโลหะ (II) ไพโรฟอสเฟต ประกอบด้วยแอนไอออน คือ ไดฟอสเฟต (diphosphate, $P_2O_7^{4-}$ เรียกว่า PPi) เป็นโครงสร้างที่คล้ายกันหรือที่มีอยู่ในระบบวงจรการผลิตพลังงานของสิ่งมีชีวิต และการสังเคราะห์ DNA สารไพโรฟอสเฟตเป็นสารประกอบที่ไม่ละลายน้ำ บทบาทที่สำคัญและมีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย ณ ปัจจุบัน คือ การนำสารโลหะไพโรฟอสเฟต ไปผสมกับ ลิเทียม กลายเป็นสูตร $LiMP_2O_7$ (Fe, Co, Cu, Ni, Mn) ซึ่งเป็นสารที่ให้ประสิทธิภาพการให้พลังงานไฟฟ้าอย่างดี เหมาะสำหรับทำอิเลคโทรดในเซลล์แบตเตอรี ส่วนการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ก็มีการศึกษาว่าสารไพโรฟอสเฟตนี้ ถูกนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา บ้างแล้ว อาทิเช่น $Co_2P_2O_7$, $Ni_2P_2O_7$ ในปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน และ ไฮโดรจีเนชัน ของสารตั้งต้นกลุ่มแอลกอฮอล์ เพื่อผลิตพลังงานทางเลือกอื่น เช่น ไดเมทิลอีเทอร์

ในอดีตที่ผ่านมาโลหะไพโรฟอสเฟตสารเตรียมได้หลายวิธี แต่ส่วนใหญ่มักจะถูกเตรียมที่สภาวะอุณหภูมิสูง เช่น การเตรียมโดยสารตั้งต้นที่เป็นสารกลุ่ม โลหะไฮโดรเจนฟอสเฟต ไฮเดรต ($MHPO_4.nH_2O$, M= Ca, Mg, Mn, Co, Cu, Ni, Zn) ที่ถูกนำมาเผาที่อุณหภูมิประมาณมากกว่า 500 °C อีกวิธีหนึ่ง คือการเตรียมด้วยระบบสารตั้งเป็นสารโลหะแฮไลด์ เช่น $FeCl_2$, $CaCl_2$, $MnCl_2$ เป็นต้น ด้วยการตกตะกอนกับโซเดียมไพโรฟอสเฟต ($Na_4P_2O_7$) โดยใช้อุณหภูมิไม่สูงนัก แต่ใช้เวลาค่อนข้างนานหลายวัน อีกวิธีหนึ่งที่มีนักวิจัยให้ความสนใจมาก คือ การเตรียมด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยการผสมระหว่างสารโลหะออกไซด์ เช่น MnO, FeO, CaO กับแห่งฟอสฟอรัส ที่อาจจะใช้ ไพโรฟอสเฟต เป็น ($M_4P_2O_7$ M= K or Na) หรือเป็นสารแอมโมเนียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฮโดรเจนฟอสเฟต ($NH_4H_2PO_4$) บดผสมแล้วเผาร่วมกันที่อุณหภูมิไม่ต่ำกว่า 800 ^{0}C เป็นเวลา 3 ชม แต่จากงานวิจัยที่ผ่านมุ่งส่งใจการเตรียมค่อนข้างมากขึ้น แต่เนื่องจากสารกลุ่มนี้มีโครงสร้างที่มีความซับซ้อน โดยมีโครงสร่งแบบร่างตาข่ายที่ให้ความแข็งแรงทั้งสภาพอุณหภูมิสูง สภาพความเป็นกรด-เบส ทำให้หาสภาวะของการเตรียมที่เหมาะสมยาก จึงต้องเตรียมที่สภาวะอุณหภูมิสูงมากจนถึงรายงาน ณ ปัจจุบัน อีกทั่งยังขาดความหลากหลายในสารตั้งต้นที่สามารถจะถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์สารกลุ่มนี้ด้วย พูดอีกนัยหนึ่งก็ คือ ไม่เสมอไปที่สารตั้งต้นที่เป็นแหล่งฟอสฟอรัส เช่น กรดฟอสฟอริก เกลือกฟอสเฟตรูปต่าง ๆ และ แหล่งโลหะ เช่น โลหะออกไซด์ โลหะคาร์บอเนต โลหะไนเทรต โลหะซัลเฟต หรืออื่น ๆ จะถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารกลุ่มโลหะไฟโรฟอสเฟตนี้ได้ทุกตัว มันมีความเฉพาะเจาะจงของสารตั้งต้น จึงส่งผลมาจนถึงทุกวันนี้ว่า การสังเคราะห์สารกลุ่มนี้มีความยากลำบากยิ่ง แม้ว่าสารกลุ่มนี้จะมีความสำคัญและบทบาทที่จะถูกนำไปใช้ในทางอุตสาหกรรมเพียงใดก็ตาม

จากความสำคัญของสาร โลหะ (II) ไฟโรฟอสเฟตและการศึกษาการเตรียมที่มีอยู่อย่างจำกัด ณ ปัจจุบัน จึงเป็นความท้าทายให้เกิดสมมุติฐานที่ตั้งขึ้น เพื่อพัฒนาระบบ วิธีการเตรียมสารกลุ่มนี้ ด้วยปฏิกิริยาสภาวะของแข็ง โดยมุ่งสนใจสภาวะการเตรียม ไม่ว่าจะเป็น อุณหภูมิ และเวลา ที่สำคัญสารตั้งต้นที่ใช้ โดยมุ่งเป้าให้ได้สารโลหะ (II) ไฟโรฟอสเฟตนี้มีขนาดอนุภาคเล็ก และมีการกระจายตัวของอนุภาคอย่างสำ่เสมอ โดยเทคนิคที่จะใช้ต้องมีความแตกต่างกับงานที่เคยศึกษามาในอดีตพร้อมกับมีเป้าหมายเพื่อให้เกิดความสามารถที่จะนำหลักการ หรือวิธีการเตรียมจากงานที่ศึกษานี้ไปใช้ประโยชน์ได้จริงในอนาคต ดังนั้น งานวิจัยนี้ มุ่งสังเคราะห์สารโลหะ (II) ไฟโรฟอสเฟตด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยสนใจสารตั้งต้นที่ราคาถูก เตรียมที่อุณหภูมิต่ำ ระยะเวลาสั้น จึงคาดว่าผลที่ได้จากงานวิจัยนี้ จะมีต้นทุนต่ำ ประหยัดค่าใช้จ่าย จึงคาดว่าข้อมูลที่จะได้รับในการศึกษานี้จะเป็นประโยชน์และใช้ได้จริงในอนาคตอย่างแน่นอน

สารประกอบโลหะไฟโรฟอสเฟต มีสูตรทั่วไป $M_2P_2O_7$ เมื่อ M(II) = Mg, Ca, Mn, Co, Ni โลหะมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 2 สารทั้งหมดที่จะศึกษามีระบบผลึกแบบโมโนคลินิก มีโครงสร้างคล้ายกันที่เรียกว่า เป็น Isostructural structure เป็นสารเคมีที่ไม่เป็นอันตราย โดยมีวิธีการเตรียมหลายวิธี ไม่ว่าจะเป็นการเตรียมแบบ ไฮโดรเทอร์มัล วิธีโซล-เจล วิธีสภาวะของแข็ง หรือวิธีสภาวะอุณหภูมิสูง สารนี้ถูกเตรียมขึ้นครั้งแรกตั้งปี ค.ศ. 1960 ไล่มาตั้งแต่การค้นพบ $Mn_2P_2O_7$, $Mg_2P_2O_7$, $Co_2P_2O_7$ และ $Ni_2P_2O_7$ ซึ่งช่วงแรกก็จะมีเฉพาะการศึกษาอธิบายเกี่ยวกับโครงสร้าง จนกระทั่งผ่านมาอีกสองทศวรรษ สารกลุ่มนี้จึงได้มีการสังเคราะห์ขึ้นมาเพื่อนำไปใช้ในด้านต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน หรือไฮโดรจีเนชัน โดยสารที่มีความพยายามเตรียมขึ้นเพื่อใช้งานนี้ ก็คือ $Mg_2P_2O_7$, $Co_2P_2O_7$ และ $Ni_2P_2O_7$ โดยการเตรียมก็คือ การเตรียมผ่านการเผาสารตั้งต้นที่เป็น โลหะไฮโดรเจนฟอสเฟต ไฮเดรต คือ $MgHPO_4.3H_2O$, $CoHPO_4.H_2O$, และ $NiHPO_4.3H_2O$ และในช่วงเวลาใกล้ ๆ กันนั้น ก็มีการพัฒนาการเตรียมด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ด้วยการบดสารตั้งต้นผสมกันระหว่าง โลหะออดไซด์ หรือโลหะคาร์บอเนตกับสารฟอสเฟต คือ โซเดียมหรือโปแตสเซียมไพโรฟอสเฟต หรือแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 800 ^{0}C เป็นเวลาประมาณ 3-10 ชม.

ในช่วงเร็ว ๆ นี้ สารกลุ่มนี้ได้ถูกนำไปใช้หลากหลายขึ้น ทั้งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารต่างๆ นำไปดูดซับโลหะหนัก หรือสารอินทรีย์ที่ถูกทิ้งในโรงงานอุตสาหกรรม และน่าสนใจยิ่งและมีรายงานจำนวนมากมายมหาศาลในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมาคือ การผสมกับลิเทียม สังเคราะห์สารที่ถูกใช้เป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมี คือ $LiMP_2O_7$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จึงทำให้นักวิจัยได้มุ่งสนใจการเตรียมสารกลุ่มเพิ่มมากขึ้น ไม่ว่า จะเตรียมด้วยสารตั้งต้นระบบต่าง ๆ Metal Oxide-$K_4P_2O_7$ หรือ $Na_4P_2O_7$ ด้วยการกระจายให้เกิดอนุภาคที่สำเสมอด้วยสารกลุ่มโพลิเมอร์ เช่น PVC ที่เผาร่วม 800 ^{o}C เป็นเวลาหลายชั่วโมง หรือแม้แต่การเผาร่วมกันระหว่างสาร Metal Oxide- $(NH_4)_2HPO_4$ ที่อุณหภูมิส่งกว่า 600 ^{o}C จากทั้งหมดนี้ การพัฒนาเรื่องการสังเคราะห์สารกลุ่มนี้ ยังเป็นเรื่องที่ยุ่งยาก วุ่นวาย และสิ้นเปลื้อง จึงเป็นเหตุผลให้งานวิจัยนี้ มีความต้องการแก้โจทย์นี้ให้ง่าย เพื่อจะเป็นประโยชน์ในการผลิตสารนี้ใช้จริงในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 ศึกษาการเตรียม การสังเคราะห์โลหะไพโรฟอสเฟต ($M_2P_2O_7$ M = Mg, Ca, Mn, Co, Ni) ด้วยวิธีด้วยปฏิกิริยาของแข็ง จากระบบระบบสารตั้งต้นต่าง ๆ

1.2.2 ศึกษาสภาวะการเตรียม เช่นอุณหภูมิ, เวลา, และตัวกลางที่ส่งผลต่อการเตรียมสารโลหะไพโรฟอสเฟต ให้มีความบริสุทธิ์สูง มีการกระจายตัวของอนุภาคสม่ำเสมอ

1.2.3 ศึกษาตรวจสอบคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพของสารที่ถูกเตรียมขึ้น เพื่อเปรียบเทียบผลที่แตกต่างกัน

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาหาระบบสารตั้งต้นที่ราคาถูกสุดและเปรียบเทียบความประหยัดและต้นทุนการสังเคราะห์โลหะไพโรฟอสเฟต ($M_2P_2O_7$ M = Mg, Ca, Mn, Co, Ni)

1.3.2 ศึกษาผลของสภาวะการเตรียมต่าง ๆ ที่ถูกใช้ในการเตรียมสาร $M_2P_2O_7$ M = Mg, Ca, Mn, Co, Ni

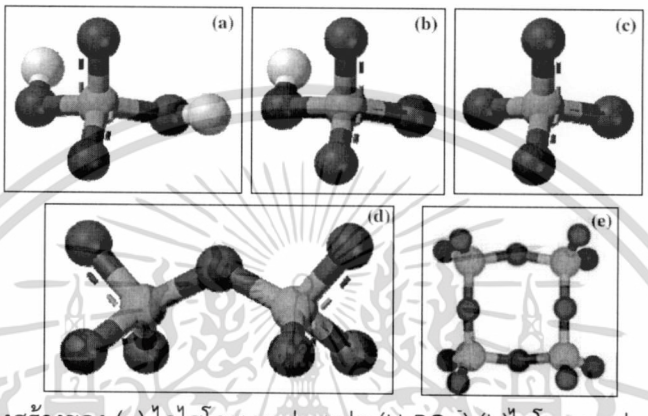
1.3.3 ศึกษาเปรียบเทียบคุณสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีของสารที่ถูกเตรียมได้ทั้งหมด โดยมุ่งไปที่ขนาดอนุภาคนาโนเมตรเป็นสำคัญ

1.4 สมมุติฐานงานวิจัย และกรอบแนวความคิดในการวิจัย

สารประกอบโลหะไพโรฟอสเฟต โดยทั่วไปจะถูกสังเคราะห์ได้ที่สภาวะอุณหภูมิสูง โดยจะสลายตัวมาจากหน่วยย่อยของฟอสเฟต คือ ออร์โทรฟอสเฟต (PO_4^{3-}) [2] และ ไฮโดรเจนฟอสเฟต (HPO_4^{2-}) หน่วยย่อยฟอสฌฟตต่าง ๆ แสดงดัง**ภาพที่ 1.1** สำหรับสารประกอบอนินทรีย์โลหะไพโรฟอสเฟต มีอยู่หลายชนิดด้วยกันขึ้นกับชนิดโลหะ ได้แก่ $M_2P_2O_7$ M = Mg, Ca, Mn, Co, Ni ความสำคัญของสารโลหะไพโรฟอสเฟต แต่ละชนิดก็จะมีความแตกต่างกันในการใช้งาน ส่วนการเตรียมสารกลุ่มนี้ ที่กล่าวไปก่อนหน้า คือ การเปลี่ยนแปลงหน่วยย่อยของเฟตเฟตที่เสถียรในสภาวะอุณหภูมิปกติ คือ ออร์โทรฟอสเฟตและไฮโดรเจนฟอสเฟต ที่สภาวะอุณหภูมิสูง ด้วยเหตุนี้ เทคนิคที่มักถูกเตรียมสารกลุ่มนี้ จึงอาศัยการเผา เช่น ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) โซล-เจล (sol-gel) ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เป็น โดยความแตกต่างของการเตรียม ก็จะมุ่งเป้าไปที่ระบบสารตั้งต้นในการเตรียม โดยมุ่งค้นหาสารตั้งต้นที่ราคาถูก และประหยัด ที่จะนำมาใช้เตรียม เพื่อเป็นการลดต้นทุน และแข่งขันในเรื่องการตลาด ด้วยเหตุนี้เอง ผู้วิจัยมีความถนัดในการศึกษากระบวนการเตรียมสารกลุ่มโลหะฟอสเฟต จึงได้วางแผนที่จะศึกษาการเตรียมสารกลุ่มนี้ โดย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มุ่งค้นหาระบบที่ประหยัด รวดเร็ว และง่ายในการสังเคราะห์ เพื่อให้ได้สารกลุ่มนี้ ให้ได้สมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมี ของสารที่ศึกษานี้ อาทิ เช่น สมบัติความเสถียรทางความร้อน ลักษณะทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยาและสมบัติการดูดกลืนแสง ที่เทียบเท่าหรือดีกว่า งานวิจัยเก่า ๆ ที่มีการศึกษามา เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งานที่เฉพาะเจะจง



ภาพที่ 1.1 โครงสร้างของ (a) ไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ($H_2PO_4^-$) (b)ไฮโดรเจนฟอสเฟต (HPO_4^{2-}) (c) ฟอสเฟต (PO_4^{3-}) (d) ไพโรฟอสเฟต ($P_2O_7^{4-}$) และ(e)ไซโคลเตตระฟอสเฟต ($P_4O_{12}^{4-}$)

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้ทราบข้อมูลการสังเคราะห์ $M_2P_2O_7$ M = Mg, Ca, Mn, Co, Ni ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งจากระบบสารตั้งต้นระบบต่าง ๆ พร้อมทราบข้อมูลด้านต้นทุนการผลิต

1.5.2 ได้ทราบสภาวะการเตรียมที่เหมาะสมที่สุดที่ก่อให้ได้ร้อยละผลผลิตสูงสุด และการกระจายตัวของอนุภาคที่สำเสมอ คุณสมบัติที่ดีและเป็นแบบให้เลือกใช้ในการเตรียม เพื่อนำสารนี้ไปใช้ในด้านที่เฉพาะเจาะจง

1.5.3 ได้ทราบข้อมูลเปรียบเทียบคุณสมบัติทั้งกายภาพและทางเคมี และได้ใช้ผลงานทั้งผลนี้ไปเผยแพร่ในวารสารระดับนานาชาติ และรวมทั้งการเสนอผลงานวิจัยทั้งในและต่างประเทศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2
แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

สารในกลุ่มโลหะฟอสเฟต เป็นสารที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลาย เช่น เป็นสีเคลือบเซรามิกส์, ตัวเร่งปฏิกิริยา, สารเคลือบผิวโลหะกันการกัดกร่อน และเป็นปุ๋ยที่มีความสามารถในการปลดปล่อยธาตุอาหารอย่างช้าๆ จึงนับได้ว่าเป็นสารที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม[1,2,3] ซึ่งสารโลหะฟอสเฟตมีแหล่งที่มาสำคัญ 2 แหล่ง คือ เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ จะเรียกว่า แร่ฟอสเฟต และเกิดขึ้นจากฝีมือมนุษย์ด้วยการสังเคราะห์ขึ้น โดยหน่วยย่อยของฟอสเฟตที่มักพบ คือ Orthophosphate (PO_4^{3-}), Hydrogenphosphate (HPO_4^{2-}), Dihydrogenphosphate ($H_2PO_4^-$), Pyrophosphate ($P_2O_7^{4-}$) และ Cyclotetraphosphate ($P_4O_{12}^{4-}$) เป็นต้น สำหรับสารแร่ฟอสเฟตที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติจะเกิดผ่านกลไกที่เรียกว่า กระบวนการเฟอร์โรลิซิส (Ferrolysis process) โดยเกิดผ่านปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction reaction) ด้วยสภาวะความเป็นกรดเบส ระยะเวลา และอุณหภูมิที่เหมาะสม ส่วนใหญ่เกิดตะกอนโลหะฟอสเฟตที่มีความสามารถละลายน้ำได้น้อยมาก เช่น $MnPO_4 \cdot H_2O$, $FePO_4 \cdot 2H_2O$, $AlPO_4 \cdot 2H_2O$, $MgHPO_4 \cdot 2H_2O$, $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ และ/หรือ $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Mn_2P_2O_7.7H_2O$, $Ca_2P_2O_7.5H_2O$ โดยจะเกิดจากการตกตะกอนระหว่างปุ๋ยฟอสเฟตที่มาจากการใส่ปุ๋ยของเกษตรกร และแร่ธาตุโลหะที่เป็นองค์ประกอบภายในดินเองที่สภาวะที่เป็นกรดหรือเบสที่เหมาะสม เมื่อเกิดตะกอนแล้วทำให้ดินแข็ง เกิดภาวะเสื่อมโทรม ส่งผลให้พืชไม่สามารถดูดซับธาตุอาหารดังกล่าวไปใช้ประโยชน์ได้

สำหรับสารโลหะฟอสเฟตที่เกิดจากการสังเคราะห์ขึ้นจากฝีมือมนุษย์นั้น ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ ซึ่งเป็นที่นิยมมากในปัจจุบัน เพราะสามารถกำหนดให้เกิดโลหะฟอสเฟตในรูปแบบที่ต้องการได้ ซึ่งมีผู้ที่สนใจสังเคราะห์สารในกลุ่มโลหะฟอสเฟตรูปแบบต่างๆมากมาย เช่น ในปีคริสต์ศักราช 1995 A. Bensalem และ G. Iyer [4] ได้ทำการสังเคราะห์และหาลักษณะของสารแมกนีเซียม(II) ไฮโดรเจนฟอสเฟตไฮเดรต ($MgHPO_4 \cdot 0.78H_2O$) โดยทำการเตรียมตัวอย่าง ด้วยการทำปฏิกิริยาระหว่าง แมกนีเซียมคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) และกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ที่อุณหภูมิห้องโดยผสมสารทั้ง 2 ตัว ในอัตราส่วนที่ต้องการในน้ำกลั่น หลังจากนั้นทำการปั่นกวนอย่างรวดเร็ว และปรับค่า pH = 6.0 โดยการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ลงไป ก็จะมีตะกอนเกิดขึ้น แล้วนำสารละลายที่ได้ไปกรองด้วยเครื่องกรองแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อน และนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 3 ชม. จะได้ตะกอนที่มีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด ซึ่งเป็นสารโลหะฟอสเฟตที่ต้องการ แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD และ เครื่อง FTIR ก็จะสามารถตรวจสอบลักษณะของสารที่สังเคราะห์ขึ้นได้ ซึ่งตะกอนที่ได้มีลักษณะคล้ายวุ้น และเมื่อตรวจสอบแล้วพบว่า สารมีระบบผลึกเป็นแบบ orthorhombic (ออโทรอมบิค) มีแลคทิซพารามิเตอร์ a = 9.295 Å, b = 8.038 Å, c = 10.482 Å ต่อมาในปีคริสต์ศักราช 2008 Mhamed Sadiq และคณะ [5] ได้ทำการศึกษาธรรมชาติการตกตะกอนของสารช่วยในการตกตะกอนซึ่งมีอิทธิพลต่อการสังเคราะห์แมกนีเซียมฟอสเฟต ทำได้โดยการเตรียมสารละลายแมกนีเซียมไนเตรด เฮกซะไฮเดรต ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) เข้มข้น 0.1 โมล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เข้มข้น 0.15 โมล ผสมกันแล้วเติมน้ำกลั่น 100 cm^3 นำสารละลายที่ได้ไปปั่นกวน และปรับค่า pH ให้ได้เท่ากับ 9 ด้วย โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ก็จะได้ตะกอนออกมา แล้วทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชม. หลังจากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 353 K ก็จะได้ Magnesium orthophosphate (MgP) หรือ Magnesium pyrophosphate (MgPP) ตามลำดับ และในปีเดียวกัน บรรจง บุญชม และคณะ [6] ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของ Manganese hydrogen phosphate monohydrate ($MnHPO_4{\cdot}H_2O$) โดยการตกตะกอนอย่างรวดเร็ว ซึ่งใช้ Mn(c) 0.5 กรัม ละลายในกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เข้มข้น 1 M จำนวน 5 mL แล้วนำไปปั่นกวนจนได้ตะกอน ทำการกรองและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น ทิ้งให้แห้งในอากาศ ก็จะได้เป็น $MnHPO_4{\cdot}H_2O$ แล้วนำสารที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 773 K จะได้เป็น Manganese pyrophosphate ($Mn_2P_2O_7$)

ใน 1983 C.E. Bamberger et al.[7] ได้ทำการสังเคราะห์ผลึกของ ทอเรียมฟอสเฟต, ยูเรเนียมฟอสเฟต และ เนปเทียมฟอสเฟต ต่อมาในปี 2007 M.J. Mahesh et al [8]ได้ทำการสังเคราะห์ผลึก $Na_2CuP_2O_7$ ซึ่งโลหะฟอสเฟตดังกล่าวนี้ยังไม่มีการสังเคราะห์ขึ้นมาก่อน โดยใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล ที่ภายใต้ความดันและอุณหภูมิปานกลางโดยในขั้นตอนแรกได้ทำการสังเคราะห์โซเดียมฟอสเฟต(Na_2HPO_4) และ คอปเปอร์ฟอสเฟต ($CuHPO_4$) โดยการนำโซเดียมไฮดรอกไซด์(NaOH) และกรดฟอสฟอริก(H_3PO_4) มาผสมกันซึ่งในส่วนของคอปเปอร์ฟอสเฟต ($CuHPO_4$) ก็เช่นเดียวกันซึ่งสารตั้งต้นของคอปเปอร์ฟอสเฟต($CuHPO_4$) คือคอปเปอร์คลอไรด์ ($CuCl_2$)โดยปรับค่าพีเอช (pH)เป็น 3.86-4.16 และอุณหภูมิในการสังเคราะห์คือ 260 °C และความดัน 40-100 bar ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นเวลา 15 วัน คือ

$$2NaOH + H_3PO_4 \longrightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O \quad (2.1)$$

$$3CuCl_2 + 2H3PO4 \longrightarrow Cu_3(PO_4)_2 + 6HCl \quad (2.2)$$

$$Cu_3(PO_4)_2 + H3PO4 \longrightarrow 3CuHPO_4 \quad (2.3)$$

$$Na_2HPO_4 + CuHPO_4 \longrightarrow Na_2CuP_2O_7 + H_2O \quad (2.4)$$

มาถึงปี 2008 G.S Gopalakrishna และคณะ[9] ได้ทำการสังเคราะห์ $Li_2CuP_2O_7$ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล(Hydrothermal) โดยให้ค่าพีเอช (pH) อยู่ที่ 4.06–4.32 และมีอุณหภูมิ 260 °C แล้วปรับความดันเป็น 60–80 bar โดยให้

อัตราส่วนความเข้มข้นเป็นดังนี้

$LiOH : CuCl_2 : H_3PO_4$ :: 2:0-2:5 : 1:2-2:0 : 10-12

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการสังเคราะห์คือ

$$2LiOH + H_3PO_4 \longrightarrow HLi_2PO_4 + 2H_2O \quad (2.5)$$

$$CuCl_2 + H_3PO_4 \longrightarrow HCuPO_4 + 2HCl \quad (2.6)$$

$$Li_2HPO_4 + CuHPO_4 \longrightarrow Li_2CuP_2O_7 + H_2O \quad (2.7)$$

สำหรับสารประกอบกลุ่มไพโรฟอสเฟตที่งานวิจัยนี้มุ่งศึกษานั่น แบ่งออกตามเลขออกซิเดชันของโลหะได้ 2 กลุ่ม คือ โลหะ 2+ ได้แก่ Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn เป็นต้น และกลุ่มโลหะ 4+ ได้แก่ V, Ta, Ti,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Tc, Pb เป็นต้น ส่วนใหญ่สารกลุ่มนี้จะถูกนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้าน สีเคลือบผิว ป้องกันการกัดกร่อน เป็นสารเชื้อเพลิงแบตเตอรี ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปัจจุบันมีการใช้กันอย่างแพร่หลาย ปกติแล้วสารกลุ่มนี้มีหน่วยย่อยของฟอสเฟต ที่เรียกชื่อว่า ไพโรฟอสเฟต (Pyrophosphate ($P_2O_7^{4-}$)) โดยจัดว่าเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สภาวะอุณหภูมิสูง กระบวนการผลิตที่จะได้มาจึงมักต้องใช้อุณหภูมิในการผลิตที่ค่อนข้างสูง และจากการที่สารกลุ่มนี้มีหน่วยย่อยฟอสเฟตอันเดียวกัน จึงแสดงลักษณะทางโครงสร้างที่เหมือนกัน ตารางระบบผลึกและแลทนิสพารามิเตอร์ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางโครงสร้างผลึกของสารโลหะฟอสเฟตต่าง ๆ

สารกลุ่ม $M(II)_2P_2O_7$	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β*	z	SG	ระบบผลึก	PDF no.
α-$Mg_2P_2O_7$	8.91	8.29	6.95	111.70	4	$P2_1/n$	Monoclinic	32-0626
β-$Mg_2P_2O_7$	6.49	8.28	4.52	103.80	4	C2/m	Monoclinic	73-0535
α-$Ca_2P_2O_7$	12.66	8.54	5.13	90.30	4	$P2_1/n$	Monoclinic	73-0440
β-$Ca_2P_2O_7$	8.07	14.76	6.35	103.0	4	-	Monoclinic	41-0489
$Mn_2P_2O_7$	6.33	8.58	4.65	102.67	4	C2/m	Monoclinic	77-1234
α-$Co_2P_2O_7$	8.92	8.37	9.01	134.01	4	$P2_1/c$	Monoclinic	49-1091
β-$Co_2P_2O_7$	4.52	8.53	6.64	102.59	4	A2/m	Monoclinic	82-0521
α-$Cu_2P_2O_7$	6.89	8.11	9.16	109.62	4	C2/c	Monoclinic	79-2075
α-$Ni_2P_2O_7$	13.09	8.28	8.97	104.94	4	$B2_1/c$	Monoclinic	74-1604
α-$Zn_2P_4O_{12}$	20.06	8.26	9.10	106.35	4	I2/c	Monoclinic	72-1702
β-$Zn_2P_2O_7$	6.61	8.29	4.51	105.40	4	C2/m	Monoclinic	34-1275

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวกับสารประกอบ $M(II)_2P_2O_7$

จากอดีตนับตั้งแต่เริ่มการสังเคราะห์สารโลหะฟอสเฟตตั้ง ค.ศ. 1950s เป็นต้นมา สารกลุ่มมนี้จะถูกอธิบายเทคนิคการเตรียมด้วยสภาวะควบคุมอุณหภูมิ โดยสารตั้งต้นและระบบวิธีการเตรียมสรุปไว้ปกิกิริยาเคมีต่อไปนี้

$$2MCO_3\,(s) + 2(NH_4)_2HPO_4\,(s) \xrightarrow{900\ ^{\circ}C\ (6\text{-}12\ \text{ชม.})} M_2P_2O_7\,(s) + 2CO_2(g) + 4NH_3 + 3H_2O \quad (2.8)$$

เมื่อ M= (M= Ca, Ba, Mg, Mn, Co, Cu, Ni, Zn)

$$2MO\,(s) + 2(NH_4)_2HPO_4\,(s) \xrightarrow{900\ ^{\circ}C\ (6\text{-}12\ \text{ชม.})} M_2P_2O_7\,(s) + 4NH_3 + 3H_2O \quad (2.9)$$

เมื่อ M= (M= Ca, Ba, Mg, Mn, Co, Cu, Ni, Zn)

$$2\,MgCl_2{\cdot}xH_2O\ (s) + 2(NH_4)_2HPO_4\,(s) \xrightarrow{900\ ^{\circ}C\ (6\text{-}12\ \text{ชม.})} M_2P_2O_7\,(s) + 2Cl_2(g) + 4NH_3 + (1+x)H_2O + 2H_2(g) \quad (2.10)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ M= (M= Ca, Ba, Mg, Mn, Co, Cu, Ni, Zn)

$$2\ MSO_4 \cdot xH_2O\ (s) + 2(NH_4)_2HPO_4\ (s) \xrightarrow{900\ ^{\circ}C\ (6\text{-}12\ \text{ชม.})} M_2P_2O_7\ (s) + 2SO_2(g) + 4NH_3 + (3+x)H_2O + O_2(g) \quad (2.11)$$

เมื่อ M= (M= Ca, Ba, Mg, Mn, Co, Cu, Ni, Zn)

$$2M(NO_3)_2 \cdot xH_2O(s) + 2(NH_4)_2HPO_4\ (s) \xrightarrow{900\ ^{\circ}C\ (6\text{-}12\ \text{ชม.})} M_2P_2O_7\ (s) + 4NO_2(g) + 4NH_3 + (3+x)H_2O + O_2(g) \quad (2.12)$$

$$2Zn(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O(s) + 2(NH_4)_2HPO_4\ (s) \xrightarrow{900\ ^{\circ}C\ (6\text{-}12\ \text{ชม.})} M_2P_2O_7\ (s) + 8CO(g) + 4NH_3 + (1+x)H_2O + 8H_2(g) \quad (2.13)$$

และหากยังมีงานวัจยที่เปลี่ยนแปลงสารตั้นต้นที่เป็นแหล่งของฟอสฟอรัส คือ เปลี่ยนเป็น K_2HPO_4, Na_2HPO_4, $Na_4P_2O_7$ และ $Na_4P_2O_7$ เป็น โดยสภาวะอุณหภูมิของการเผาเพื่อให้สารตั้งต้นหลอมรวมกัน ก็จะขึ้นกับอุณหภูมิของสารตั้งที่ต้นที่เลือกใช้นั้น ๆ สำหรับเทคนิคการเตรียมสารกลุ่มนี้ก็มีมากมายหลายเทคนิค อาทิเช่น หลักการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method) หลักการเตรียมแบบสภาวะของแข็ง (Solid state method) หลักการเตรียมแบบโซล-เจล (Sol-Gel method) หลักการเตรียมด้วยตัวกลาง(Media method) หลักการเตรียมแบบการตกตะกอน (precipitation method) และ หลักการเตรียมแบบการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation method) จากหลักการเตรียมที่ต่างกันนั้น พบว่าก่อให้เกิดสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีของสารที่ต้องการตัวหนึ่ง ๆ นั้นมีความแตกต่างกัน และยังพบว่าสภาวะตัวแปรการเตรียม เช่น อุณหภูมิ เวลา ความเป็นกรดและเบส และสารตั้งต้น จะแตกต่างกันขึ้นกับเทคนิคของการเตรียม

2.2.1 เทคนิคการตกตะกอน[10]

การเตรียมแบบตกตะกอน (Precipitation) เป็นกระบวนการที่ง่าย คือเตรียมสารตั้งต้นให้เป็นสารละลายความเข้มข้นตามที่ต้องการ จากนั้นหาสารที่ทำให้เกิดตะกอน ส่วนใหญ่ สารโลหะฟอสเฟตจะตกตะกอนในสภาพความกรด หรือเบสต่างกัน ดังนั้นตัวทำให้เกิดตะกอนจึงมัก เป็นสารที่เป็นกรดแก่หรือ เบสแก่ เช่น การเตรียม $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$ จากระบบสารตั้งต้น 0.1 M $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ + 0.1 MH_3PO_4 ที่ pH =7 ด้วย 0.1 M NaOH

ตัวอย่าง การสังเคราะห์ $MnHPO_4 \cdot H_2O$ โดยวิธีการตกตะกอน[11] ทำการสังเคราะห์โดยใช้ Mn (c;complexometric), 99.99 %, Merck) 0.5 g. ละลายใน1M กรดฟอสฟอริก (86.4%w/w H_3PO_4, Merck) 5 mL. จากนั้นปั่นกวนประมาณ 10 นาที จะได้ตะกอนสีเขียวเทา กรองตะกอนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำแล้วอบในอากาศ

ตัวอย่าง การสังเคราะห์ Nanocrystalline Manganese Pyrophosphate ($Mn_2P_2O_7$)โดยใช้วิธีตกตะกอน[12] ทำการสังเคราะห์โดยใช้ $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck, AR) 5 g. จากนั้นเติม HNO_3 3 mL. (Merck, AR)นำไปปั่นกวนบน Hot Plate ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จะได้ตะกอนสีเทาเขียว กรองด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เครื่องกรองสุญญากาศ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 เคลวิน เป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำไปตรวจสอบลักษณะทางกายภาพด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy ,SEM (LEO SEM VP1450) จะเป็นแบบโพลีฮีดรอน (Polyhedral grains) และมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งมีผลึกขนาดนาโนขนาดเล็ก (100–200 นาโนเมตร) และขนาดใหญ่ (200–500 นาโนเมตร) รวมกันอยู่

กระบวนการแยกเกิดขึ้นได้เมื่อมีการแพร่กระจายของสารที่สนใจระหว่างเฟสสองเฟส (Phase) ถ้ามีสาร 2 ชนิด ที่มีอัตราส่วนการแพร่กระจายระหว่างเฟสสองเฟสต่างกัน จะทำให้ สามารถแยกสารทั้งสองชนิดออกจากกันโดยง่าย โดยเฉพาะถ้าอัตราส่วนของการแพร่กระจายของ 103 เท่าจะสามารถแยกสารทั้งสองออกจากกันได้โดยทำการแยกเพียง ครั้งเดียว เช่น การตกตะกอนคลอไรด์ด้วยเงินไอออนสามารถแยกคลอไรด์ไอออน (Cl^-) ออกจาก สารละลายที่มีไอออนอื่นๆ ปนอยู่ เช่น ไนเตรตไอออน(NO_3^-) เปอร์คลอเรตไอออน (ClO_4^-) ทั้งนี้ เพราะว่าอัตราส่วนที่เกิดจากการแพร่กระจายของคลอไรด์ในเฟสที่เป็นของแข็ง (AgCl) ต่อเฟสที่เป็นของเหลว (สารละลายคลอไรด์) มีค่ามากกว่า ในขณะที่ไอออนอื่นมีค่าน้อยมากเข้าใกล้ศูนย์ การ แยกที่ทำได้อย่างสมบูรณ์โดยใช้การแยกเพียงครั้งเดียว เรียกว่า Single-Stage Process ถ้า สารละลายแต่ละตัวมีค่าอัตราส่วนของการแพร่กระจายแตกต่างกันไม่มาก การแยกให้สมบูรณ์ สามารถทำได้โดยใช้กระบวนการแยกหลายๆ ครั้ง เรียกว่า Multi-Stage Process กลไกที่เกิดขึ้น ในกระบวนการแยกคือเกิดการแบ่งส่วนของสารที่สนใจระหว่างเฟสสองเฟส ดังนั้น เทคนิคการแยก นี้จึงมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า Fractionation Technique ซึ่งสามารถแบ่งได้อีกหลายแบบแล้วแต่ ชนิดของเฟสว่าเป็นของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซ การแยกโดยวิธีตกตะกอนต้องอาศัยหลักของความแตกต่างกันระหว่างค่าผลคูณของการ ละลายของตะกอนที่ต้องการแยกออกจากกัน ตะกอนที่มีค่าผลคูณของการละลายต่ำสามารถ ตกตะกอนแยกออกมาได้ก่อนตะกอนที่มีค่าผลคูณของการละลายสูง สามารถพิจารณาได้ว่าการ ตกตะกอนคือเทคนิคของการแยกเพราะไอออนที่สนใจซึ่งอยู่ในเฟสของเหลวจะถูก ทำให้กระจายมา อยู่ในเฟสของแข็งหรือตะกอนได้ โดยเพิ่มสารที่มีคุณสมบัติเหมาะสมสำหรับเป็นตัวตกตะกอน การ แยกสามารถกระทำได้บริสุทธิ์มากน้อยแค่ไหนนั้นขึ้นอยู่กับความแตกต่างระหว่างผลคูณของการ ละลายของตะกอนแต่ละชนิดที่จะเกิดขึ้นและความเข้มข้นของไอออนที่ตกตะกอน วิธีการแยกโดย การตกตะกอนเป็นวิธีที่ง่าย สะดวกและนิยมใช้กันอย่างกว้างขวางสำหรับการแยกที่มีปริมาณมากๆ แต่มีข้อเสีย คือมักเกิดปรากฏการณ์การปนเปื้อน (Contamination) ของตะกอนแบบตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) ถึงแม้ว่าไอออนที่รบกวน (Interference ion) จะมีปริมาณน้อยๆ ก็ตาม ทำให้ ตะกอนที่ได้ไม่บริสุทธิ์ การตกตะกอนเพื่อแยกสารโดยตรงอาจทำให้ได้ตะกอนที่ไม่บริสุทธิ์ จำเป็นต้องมีวิธีการ ช่วยทำให้ตะกอนที่ได้บริสุทธิ์ ซึ่งสามารถทำได้โดยควบคุม pH ของสารละลาย และเลือกตัว ตกตะกอนที่เฉพาะเจาะจง

การตกตะกอนออกซาเลต ฟอสเฟต และคาร์บอเนต

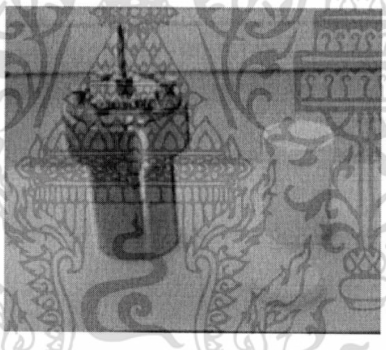
แอนไอออนทั้งสามตัวนี้สามารถตกตะกอนกับแคทไอออนได้หลายตัว แต่เนื่องจากค่า ผลคูณของการละลายของตะกอนที่เกิดจากแอนไอออนเหล่านี้มีค่าไม่ต่างกันมากนัก ทำให้การ ควบคุม pH เพื่อให้มีความเข้มข้นของแอนไอออนเหล่านี้ต่างๆ กันนั้นยังไม่เพียงพอที่จะทำให้การ แยกเกิดได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้น การตกตะกอนจึงต้องมีการแยกด้วยวิธีอื่นมาขั้นหนึ่งก่อน ตัวอย่างเช่น การแยกแคลเซียมออกจากแมกนีเซียมและโลหะอัลคาไลน์ เมื่อในสารละลายมีโลหะ หนักปนอยู่ด้วย ขั้นตอนในการแยก คือ ต้องทำการแยกโลหะหนักด้วยวิธีอื่นออกไปก่อน จากนั้น จึงควบคุม pH ให้เหมาะสมที่จะ ทำให้สามารถแยกแคลเซียมออกจาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แมกนีเซียม และโลหะ อัลคาไลน์ด้วยแอนไอออนออกซาเลต ในกรณีของฟอสเฟสก็เช่นกัน ต้องแยกโลหะหนักออกก่อน จากนั้นจึงจะทำการตกตกตะกอนแยกแมกเนเซียมออกจากอัลคาไลแคทไอออนได้โดยตกตะกอนเป็น $MgNH_4PO_4$ แล้วนำไปเผาให้ตะกอน $Mg_2P_2O_7$ จากนั้นจึงนำไปชั่ง สำหรับการตกตะกอน คาร์บอเนตนิยมทำการตกตะกอนในสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous Solution) โดย นำกรดไตรคลอโรอะซิติกผสมกับสารละลายของแคทไอออนที่มี pH สูงแล้วนำไปอุ่น จะทำให้เกิด แอนไอออนคาร์บอเนตที่ตกตะกอนแคทไอออนได้

2.2.2 การเผาสารละลายที่อุณหภูมิและความดันสูง (Hydrothermal)[13]

การเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method) มีหลักการง่าย ๆ คือ การผสมสารตั้งต้นที่ประกอบไปด้วยสารโลหะ ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารในกลุ่มโลหะออกไซด์ (Metal Oxide) สารแหล่งของฟอสเฟต ได้แก่ H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , $NH_4H_2PO_4$ และ $(NH_4)_2HPO_4$และสารสุดท้าย คือน้ำ โดยผสมตามสัดส่วนโมลของสาร ขึ้นอยู่กับสารโลหะฟอสเฟตที่ต้องการ จากนั้นบรรจุในอุปกรณ์ Autoclaves ที่ปิดสนิท นำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิสูงค่าที่เหมาะสม พร้อมกำหนดระยะเวลา ผนังของ Autoclaves จะหนามีฝาปิดสนิทซึ่งต้องทนของอุณหภูมิและความดันสูง นอกจากนี้วัสดุที่ใช้ทำ Autoclaves จะต้องมีความเฉื่อยคือไม่ทำปฏิกิริยากับสารละลายของเรา การปิดผนึก Autoclaves มีความสำคัญมากที่สุด คือต้องปิดให้สนิท[14]

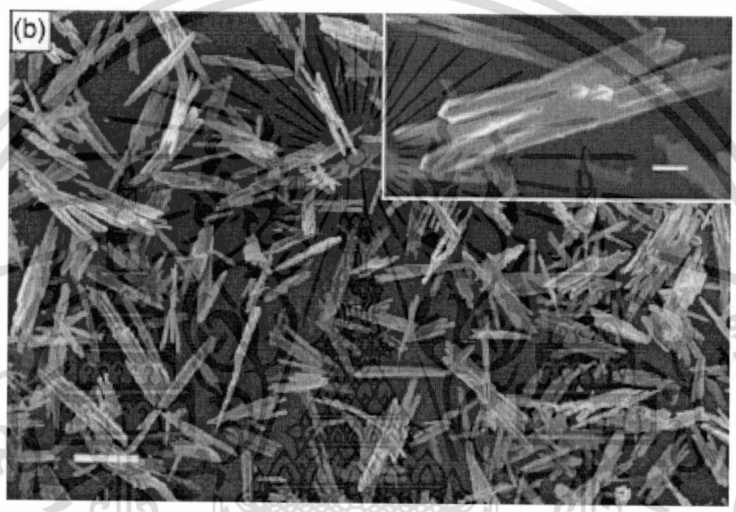


ภาพที่ 2.1 วัสดุที่ใช้ทำ Autoclaves[14]

การเตรียมวิธีนี้ต่างจากวิธีอื่นๆ คือ ใช้ความดันสูงมาก (ความดันสูงถึง 15 เมกกะปาสคาล หรือประมาณ 150 เท่าของความดันบรรยากาศปกติ) อุณหภูมิที่ใช้อยู่ในช่วง 100-350 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่ากรรมวิธีการตกตะกอนและโซล-เจล และส่วนใหญ่ไม่จำเป็นต้องนำผลิตภัณฑ์ไปเผาเพื่อให้ได้ออกไซด์ที่ต้องการ การตกตะกอนวิธีนี้มีลักษณะเด่นพิเศษ คือ ส่วนใหญ่เป็นอนุภาคของผลึกเชิงเดี่ยว มีความบริสุทธิ์สูง และเป็นเนื้อเดียวกัน แต่ข้อเสียของวิธีนี้คือเครื่อง Autoclaves มีราคาแพง จึงทำให้การวิเคราะห์นี้มีค่าใช้จ่ายในการเตรียมสูง ตัวอย่างการสังเคราะห์สารโลหะฟอสเฟตด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล เช่น การสังเคราะห์ $CuHPO_4{\bullet}H_2O$ [15]เตรียมจาก $CuSO_4{\bullet}H_2O$ ผสมกับ KH_2PO_4 และน้ำลงใน Autoclaves โดยผสมตามสัดส่วนโมลของสาร จากนั้นนำเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิสูงพร้อมกำหนดระยะเวลาที่เหมาะสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล คือการสังเคราะห์ผลึกขนาดเล็กของ Potassium Copper Phosphate Hydrate (PCPH)[16] โดยการไทเทรต $Cu(CH_3COO_2)_2$ 0.25 M กับ K_3PO_4 1 M ภายใต้การปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำเข้าเครื่อง Ultrasonic เป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้สารละลายผสมกันได้ดีขึ้น จะเกิดของผสมสีฟ้าข้น เทของผสมใส่ลงไปใน Teflon line stainless steel ที่มีความจุ 60 mL. เติมลงไป 80% ของความจุของ Teflon line stainless steel (โดยใช้ปริมาณ เอทานอล ต่อน้ำ เป็น 3 ต่อ 1) จากนั้นปิดผนึก Teflon line stainless steel จากนั้นนำเข้าเตาอบไฟฟ้า ให้ความร้อนที่ 180 องศา เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยผลึก PCPH ที่ได้ นำไปตรวจสอบลักษณะทางกายภาพด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy ,SEM จะเห็นว่าผลึกจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ มีรูปร่างคล้ายไม้ขีดไฟ แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงภาพSEM ของ PCPH ที่กำลังขยาย 100 และ 20 ไมโครเมตร[16]

2.2.3 เทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method)[17]

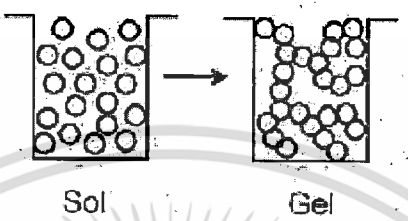
เป็นการนำสารโลหะมากกว่าสองชนิด เข้าไปอยู่ในตำแหน่งแลตติสภายในโครงสร้างสารโลหะฟอสเฟต ทำให้เกิดสารประกอบตัวใหม่ที่เรียกว่า ทวิโลหะฟอสเฟต (Binary Metal Phosphates) หลักการเหมือนกับการตกตะกอนแบบธรรมดา คือ เตรียมสารละลายโลหะ สองชนิด แล้วนำไปผสมกับแหล่งฟอสเฟต แล้วปรับความเป็นกรดหรือเบสให้เหมาะสม เพื่อให้เกิดตะกอนขึ้น ตัวอย่างเช่น การเตรียม $Mn_{1-x}Mg_xHPO_4 \cdot 3H_2O$[18] จากระบบสารตั้งต้น 0.1 M $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ + 0.1 M $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 0.1 MH_3PO_4 ที่ pH=7 ด้วย 0.1 M NaOH โดยสัดส่วน x เปลี่ยนแปลงตามสูตรสารทวิโลหะฟอสเฟตตามที่ต้องการ

2.2.4 การเตรียมโดยวิธีโซล-เจล (Sol-Gel Process)[19]

การเตรียมโดยวิธีโซล-เจลเป็นกระบวนการผลิตที่มีประโยชน์หลายอย่างในการผลิตเซรามิกส์และแก้ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจล เป็นกระบวนการเปลี่ยน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สถานะจากของเหลวที่เรียกว่า โซล ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน เป็นของแข็งที่เรียกว่า เจล



รูปที่ 2.3 การเกิดโซล-เจล[19]

ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการโซล-เจล มี 3 ปฏิกิริยา คือ ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis), Water condensation, และ Alcohol condensation มีปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ pH ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโมลของน้ำและโลหะ และอุณหภูมิ การควบคุมปัจจัยเหล่านี้ในสภาวะที่ต่างกันจะทำให้โซลและเจลที่ได้มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน ในกระบวนการผลิตทั้งจากสภาวะที่เป็นโซลและเจล เมื่อเข้าสู่กระบวนการทำให้แห้ง จะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น Fiber, Aerogel, Xerogel, Powder และ Coating film เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมอื่นๆต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3
วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารด้วยเทคนิคที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว พร้อมไม่ก่อให้เกิดอันตรายในขณะการเตรียม ด้วยเทคนิคสถานะของแข็ง (Solid State) ซึ่งได้ทดลองเปรียบเทียบกับเทคนิคอื่น ๆ พบว่าเป็นเทคนิคที่ ดีกว่า เทคนิคอื่น ๆ เช่น การเตรียมแบบไอโซเทอร์มอล หรือเทคนิคโซโนเคมีที่สภาวะปกติ หรือเทคนิคไมโครเวฟ สำหรับสารโลหะไพโรฟอสเฟต ที่มีโลหะเขลออกซเดชัน 2+ ต่าง ๆ คือ Ca, Mg, Mn, Co, Cu, และ Ni โดยสารกลุ่มไพโรฟอสเฟตนี้ มีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย ด้วยระบบสารตั้งต้น ตัวแปรสภาวะและเทคนิคการเตรียมที่หลากหลาย แต่งานวิจัยนี้ สนใจการเตรียมด้วยสารตั้งต้นที่แหล่งของโลหะที่ราคาถูกจากธรรมชาติ หรือเกรดการค้า เกรดอุตสาหกรรม หรือเกรดเกษตรกรรม โดยการเตรียมจะอาศัยการผสมสารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของโลหะ และแหล่งของฟอสฟอรัส ซึ่งใช้ฟอสฟอรัส เกรดที่ใช้ทางการเกษตร ที่เรียกว่าแม่ปุ๋ย คือ ไดแอมโมเนียม ไฮโดรเจนฟอสเฟต บดผสมให้เข้ากันเป็นอย่างดี แล้ว ค่อยนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง ที่เหมาะสมค่าหนึ่ง ซึ่งนับว่าขั้นตอนการเตรียมที่ได้ออกแบบนี้ จะมีความแตกต่าง กับงานวิจัยที่เคยศึกษามาให้อดีต อีกทั้งยังเป็นวิธีที่ใช้อุณหภูมิและเวลาในการเตรียมสั้นกว่าเทคนิคอื่น ๆ ซึ่งจะอธิบายขั้นตอนวิธีการเตรียมอย่างละเอียดให้ทราบในเนื้อหาถัดไป

งานวิจัยนี้ได้คัดเลือกสารที่เตรียมขึ้นได้ คือ โลหะไพโรฟอสเฟต $M_2P_2O_7$ ประกอบด้วยโลหะ Ca, Mg, Mn, Co, Cu และ Ni ร่วมทั้งสิ้นจำนวน 6 ตัวอย่าง โดยจากการคัดเลือกเทคนิคการเตรียมที่ดีที่สุด ที่ให้ผลด้านคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารที่เตรียมได้นี้ดีที่สุด และแตกต่างจากงานที่ได้มีการศึกษามาในอดีต โดยสมบัติทางกายภาพและทางเคมี ได้มีการตรวจสอบด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของสารทั้งหมด คือ ตรวจสอบปริมาณโลหะ ด้วยเทคนิค Atomic absorption spectrophotometer (AAS) ตรวจสอบปริมาณฟอสฟอรัส โดยการวิเคราะห์เทียบสี (Colorimetric analysis) ของเทคนิคสารประกอบเชิงซ้อนโมลิบโดฟอสเฟต (Molybdophosphate complex) ตรวจสอบเอกลักษณ์รูปแบบการสั่นของพันธะภายในโมเลกุล ของสารกลุ่มนี้ จะมีรูปแบบการสั่นพันธะของหน่วยย่อย $P_2O_7^{4-}$, และ MnO_4 or MnO_6 ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการสั่นแบบฟูเรียร์แทรนสฟอร์ม อินฟราเรด (Vibrational spectroscopy; Fourier transform infrared, FTIR) ตรวจสอบเอกลักษณ์ทางโครงสร้างและขนาดผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) และตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

3.1.1 ชุดเครื่องแก้ว

3.1.2 โถดูดความชื้น (Desicator)

3.1.3 Hot plate stirrer, Heidolph MR 3001

3.1.4 เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง (Sartorius), Scaltec SBC -31

3.1.5 pH meter (Metrom)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.6 ชุดเครื่องกรองสุญญากาศ (Suction pump), B'U'CHI Type B – 169

3.1.7 Oven (Fisher Scientific)

3.1.8 เตาเผา (Furnace), Isotemp Muffle furnace, Fisher Scientific

3.1. 9 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR), Spectrum GX, Perkin-Elmer

3.1.10 Thermogravimetric/differential thermal analyzer (TG-DTA), Pyris Diamond TG/DTA, Perkin Elmer apparatus และ Alumina pan

3.1.11 X-Ray powder diffractometer (XRD), Bruker AXS, D8 Advance, Germany

3.1.12 Differential scanning calorimetry (DSC), A Perkin Elmer Diamond

3.1.13 Scanning electron microscope (SEM), LEO SEM VPI450

3.1.14 ถ้วยกระเบื้อง (Crucible)

3.2 สารเคมี

3.2.1 Acetone, C_3H_6O, 99.8%, CARLO ERBA

3.2.2 Ammonum hygrogen phosphate, $(NH_4)_2H_2PO_4$, 99.8%, Merck

3.2.3 Ethanol 95%, Riedel-deHaen

3.2.4 Calcium Cabonate, $CaCO_3$ >95%, Fluka

3.2.5 Magnesium Sulphate, $MgSO_4$ 98.99%, Aldrich

3.2.6 Manganese (II) cabonate hydrate, ($MnCO_3 \cdot xH_2O$), 98%, Aldrich

3.2.7 Coblat (II) cabonate hydrate, ($CoCO_3 \cdot xH_2O$), 98%, Aldrich

3.2.8 Cupper (II) cabonate hydrate, ($CuCO_3 \cdot xH_2O$), 98%, Aldrich

3.2.9 Nikle (II) choride hydrate, ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), 98%, Aldrich

3.2.10 Water (Deionized water, DI)

3.2.11 Methanol, CH_3OH, Carlo Erba reagenti.

3.2.12 Silica gel, Merck.

3.2.13 Sodium hydroxide, NaOH, 98%, Carlo Erba reagent.

3.2.14 Hydrochloric acid 38 %, J.T.Baker.

3.2.15 Potassium bromide, KBr, spectroscopy grade, Jasco

3.3 วิธีการสังเคราะห์

งานวิจัยได้ศึกษาการเตรียมโลหะไพโรฟอสเฟต ($M_2P_2O_7$ M(II)= Mg, Ca, Mn, Co, Ni) ด้วยระบบสารตั้งต้นต่างๆ โดยแบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม คือ สารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของโลหะ (M(II)) ประกอบด้วย MCl_2, MCO_3, และสารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของฟอสฟอรัส (P) ได้แก่ $(NH_4)_2HPO_4$ พบว่าปฏิกิริยาเคมีการเกิด $M_2P_2O_7$ จะเกิดที่สภาวะของอุณหภูมิสูงคือสูงกว่า 900 $^{\circ}C$ และสารตั้งต้นที่เตรียมได้ง่ายและสะดวกที่สุดในปฏิกิริยาแบบของแข็งนั้น คือ สารตั้งต้นระหว่าง MCO_3 กับ $(NH_4)_2HPO_4$ โดยมีปฏิกิริยาเคมีดังแสดงด้านล่าง

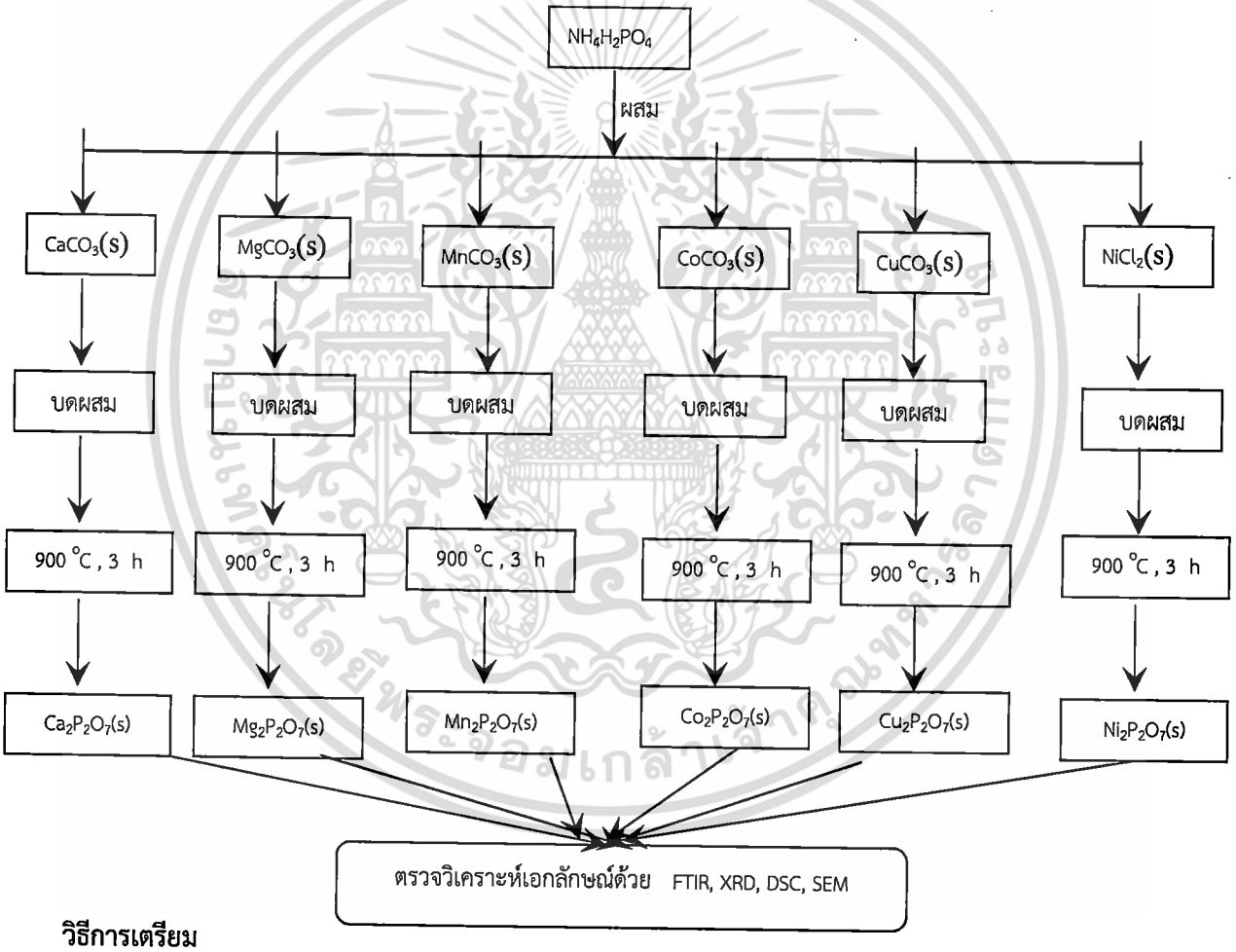
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. $2MCO_3$ (s) + $2(NH_4)_2HPO_4$(s) → $M_2P_2O_7$(s) + $2CO_2$(g) + $4NH_3$(g) + $2H_2O$(g) ที่ 800-900 °C

เมื่อ M= Ca, Mg, Mn, Co, และ Cu

2. $2NiCl_2$ (s) + $2(NH_4)_2HPO_4$(s) → $Ni_2P_2O_7$(s) + $4NH_3$(g) + $2H_2O$(g) ที่ 800-1000 °C

การดำเนินการวิจัย ผู้ทำวิจัยจึงเลือกปฏิกิริยาในการเตรียมสารกลุ่ม $M_2P_2O_7$(s) ที่สะดวกรวดเร็วและง่ายในการเตรียมมากที่สุด โดยคัดกรองนำเสนอดังแผนภาพ โดยแผนภาพของการเตรียมสารโลหะแต่ละชนิดแสดงให้เห็นดังนี้



วิธีการเตรียม

1. ผสมสาร MCO_3 (s) หรือ $NiCl_2$ (s) กับ $(NH_4)_2HPO_4$(s) สัดส่วนโมล 1 ต่อ 1 ใส่ลงในบีกเกอร์ 100 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ถ่ายสารผสมในบีกเกอร์ข้อ 1 ลงในถ้วยกระเบื้องขนาด 100 มิลลิลิตร บดผสมให้เข้ากันเป็นอย่างดี

3. นำสารในข้อ 2) ไปให้เผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4. จากข้อ 3) จะได้ผงละเอียดของสารโลหะไพโรฟอสเฟต นำล้างด้วยน้ำกลั่น และล้างด้วยเอทานอลให้สะอาด แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส

5. พิสูจน์เอกลักษณ์สาร ด้วยเทคนิค FTIR, XRD และ SEM คำนวณร้อยละผลผลิต

สำหระบการเตรียมสารโลหะฟอสเฟตทุกตัวอย่าง จะทำการเตรียมตัวอย่างละ 3 ซ้ำ ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารกลุ่ม $M_2P_2O_7$ จำนวน 6 ตัวอย่าง คือโลหะ Mg, Ca, Mn, Co, Cu และ Ni และได้นำไปตรวจสอบวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือต่าง ๆ

3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่ศึกษา

3.4.1 การวิเคราะห์รูปแบบการสั่นขององค์ประกอบย่อยภายในโมเลกุล

นำสารทั้ง $M_2P_2O_7$ (M=Mg, Ca, Mn, Co, Cu และ Ni) ที่ได้ไปบันทึกสเปกตรัมการสั่นด้วยเครื่อง FTIR spectrum GX Perkin-Elmer Spectrophotometer โดยใช้เทคนิค KBr-pellet มีขั้นตอนดังนี้ ใส่สารตัวอย่างลงในโกร่งบดให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกันกับ KBr ในอัตราส่วน sample : KBr เป็น 1 :10 แล้วอัดให้เป็นแผ่นบางๆ ด้วย Hand press จากนั้นใส่ลงใน disc holder และทำการบันทึกสเปกตรัมการสั่น โดยกำหนดสภาวะของการวิเคราะห์ คือบันทึกความความยาวคลื่น(Wavenumber) ในช่วง 4000-370 cm^{-1} จำนวนครั้งการการรัน (Scan Number) เท่ากับ 4 และ Resolution : 4 cm^{-1}

3.4.2 การวิเคราะห์ทางโครงสร้าง

นำสารที่ได้ทั้ง 6 ตัวอย่าง คือ $M_2P_2O_7$ (M=Mg, Ca, Mn, Co, Cu และ Ni) มาตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a, b, c และมุม β) และคำนวณขนาดผลึกด้วยสมการ Scherrer จากการเปรียบเทียบ XRD patterns ของสารตัวอย่างกับสารมาตรฐาน ด้วยเครื่อง X-Ray powder diffractometer โดยบดสารให้ละเอียดแล้วใส่ลงใน sample holder และทำการวิเคราะห์ต่อไป โดยกำหนดสภาวะของการวิเคราะห์ ดังนี้ Voltage : 40 kV; Current : 35 ml

Identity

Type of scan : Continuous; Scan mode: Normal θ / 2θ; Step size (^{o}2θ) : 0.020; Start angle (^{o}2θ): 10; End angle (^{o}2θ): 60; Scan time (h:m:s) : 30 min; Time / Step : 0.50 sec

3.4.4 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา

นำสารที่ได้ทั้ง 6 ตัวอย่าง คือ $M_2P_2O_7$ (M=Mg, Ca, Mn, Co, Cu และ Ni) ที่สังเคราะห์ขึ้นได้นี้ มาตรวจวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเครื่องจุลทรรศ์อิเลคตรอนแบบส่องกราด โดยการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ด้วยการเคลือบทองแล้วค่อยวิเคราะห์ด้วย SEM using LEO SEM VP1450 และ LEO SEM VP1455

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

บทที่ 4
ผลการวิจัย

ผลการวิจัยการสังเคราะห์โลหะไพโรฟอสเฟต ($M_2P_2O_7$ M(II)= Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Ni) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง ได้ค้นคว้าและออกแบบการสังเคราะห์สารกลุ่มนี้ มากมายหลายวิธี หลายสารตั้งต้น หลายระบบ หลายตัวแปรควบคุม คือ อุณหภูมิ เวลา สภาพมีอากาศและไร้อากาศ สุดท้ายได้ค้นพบเทคนิควิธีที่ง่ายและสะดวกรวดเร็ว ประหยัดต้นทุนในการสังเคราะห์ จึงได้เลือกเทคนิควิธีปกิกิริยาของสถานะของแข็ง โดยระยะเวลาการเตรียม เพียงใช้เวลาไม่เกิน 3 ชั่วโมง โดยสารตั้งต้นที่ใช้ประกอบด้วย MCl_2, MCO_3, และสารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของฟอสฟอรัส (P) ได้แก่ $(NH_4)_2HPO_4$ จะเกิดที่สภาวะของอุณหภูมิสูงคือสูงกว่า 900 °C เมื่อถึงอุณหภุมิที่กำหนดสารตั้งต้นจะมีการสลายตัวและหลอมรวมกัน เปลี่ยนแปลงไปเป็นโลหะไพโรฟอสเฟต $M_2P_2O_7$ จากโลหะที่แตกต่างกัน จำนวน 6 ชนิด ซึ่งก็เป็นเทคนิคการเตรียหาวิธีการเตรียมสารกลุ่มนี้ได้ 6 ตัวอย่าง ประกอบด้วย $Mg_2P_2O_7$, $Ca_2P_2O_7$, $Mn_2P_2O_7$, $Co_2P_2O_7$, $Cu_2P_2O_7$ และ $Ni_2P_2O_7$ แล้วจากสารที่เตรียมขึ้นได้ทั้งหมด ที่ต้องนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ เริ่มด้วยการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิครังสีเอกส์ (XRD) ตรวจสอบรูปแบบการสั่นของหน่วยย่อยภาคในโมเลกุล ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการสั่น (FTIR) สุดท้ายการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศ์อิเลคตรอนแบบส่องกราด (SEM) ซึ่งผลการวิจัยในหัวข้อที่กล่าวมาข้างบนนี้ จะกล่าวอย่างละเอียดดังต่อไปนี้

4.1 ผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)

สังเคราะห์โลหะไพโรฟอสเฟต ($M_2P_2O_7$ M(II)= Mg, Ca, Mn, Co, Cu Ni) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง จะเลือกสารตั้งต้น คือ แหล่งสารโลหะตั้งต้น MCl_2, MCO_3, และสารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของฟอสฟอรัส (P) ได้แก่ $(NH_4)_2HPO_4$ จะเกิดที่สภาวะของอุณหภูมิสูงคือสูงกว่า 900 °C พบว่าเป็นเทคนิคที่ง่าย สะดวก และรวดเร็ว โดยขั้นตอนการเตรียมง่ายแค่ผสมสารที่เป็นของแข็งให้ผสมเข้ากันอย่างดี ค่อยนำเข้าไปเผาที่อุณหภูมิสูงคือสูงกว่า 900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งวิธีการเตรียมด้วยสารตั้งต้นที่ได้รายงานนี้ พบว่าเป็นสารตั้งต้นกลุ่มโลหะที่เลือกนี้จะสลายตัวที่อุณหภูมิไม่เกิน 1000 °C นับว่าต่ำกว่าอุณหภูมิของสารตั้งต้นชนิดอื่น อีกทั้งการสลายตัวของสารกลุ่มนี้ ยังมีแก๊สพิษที่เป็นอันตรายน้อยกว่าการเลือกใช้สารตั้งต้นชนิดอื่น และจากการเปรียบเทียบกับระบบอื่น ๆ ที่ถูกใช้เตรียมในงานวิจัยในอดีตที่ผ่านมา น่าจะเป็นข้อมูลที่เป็นประโยชน์และเหมาะที่จะนำเทคนิคนี้ไปใช้เตรียมสารข้างต้น ในระดับอุตสาหกรรมในอนาคต จากตัวอย่างสารกลุ่มนี้ทั้ง 6 ตัวอย่าง เตรียมขึ้นได้นี้ สามารถคำนวณหาร้อยละผลผลิตที่ได้จากการเตรียมสารกลุ่มนี้ ตัวอย่างการคำนวณดังด้านล่างนี้ และผลที่ได้แสดงดัง**ตารางที่** 4.1 โดยจะเห็นว่า มีร้อยละการผลิตประมาณ 80-99 ซึ่งถือบางวิธีให้ค่าสูงมาก ถือว่าเป็นระบบที่น่านำไปใช้ในการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรมได้จริง

ตัวอย่างการคำนวณหาร้อยละผลผลิตที่ได้

การคำนวณหาร้อยละผลผลิตของสาร $Ca_2P_2O_7$ จากสารตั้งต้นระบบ $CaCO_3$ - $(NH_4)_2HPO_4$ โดยใช้สารตั้งต้นโลหะ แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นสารกำหนดปริมาณ โดยจากการเตรียม 3 ซ้ำ ปริมาณน้ำหนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

139826

แคลเซียมคาร์บอเนตเฉลี่ยเท่ากับ 5.3119 กรัม และผลิตสาร $Ca_2P_2O_7$ ได้น้ำหนักเฉลี่ยเท่ากับ 5.1850 กรัม

$2CaCO_3(s) + 2(NH_4)_2HPO_4(s) \rightarrow Ca_2P_2O_7(s) + 2CO_2(g) + 4NH_3(g) + 2H_2O(g)$ ที่ 800-900 °C

จากสมการ

2 โมล 2 โมล 1 โมล .....

จำนวนโมลสมมุลของ $CaCO_3$ x 2 = จำนวนโมลสมมุลของ $Ca_2P_2O_7$

$$\frac{\text{น้ำหนักของ } Ca(CO_3}{\text{มวลโมเลกุลของ } CaCO_3} = \frac{\text{น้ำหนักของ } Ca_2P_2O_7}{\text{มวลโมเลกุลของ } Ca_2P_2O_7}$$

น้ำหนักของ $Ca_2P_2O_7$ (Cal.) = $\frac{\text{น้ำหนักของ } CaCO_3 \times \text{มวลโมเลกุลของ } Ca_2P_2O_7}{\text{มวลโมเลกุลของ } CaCO_3}$

$$= \frac{2.0915\ g \times 254.00\ g/mol}{100.01\ g/mol}$$

$$= 5.3119\ g.$$

ร้อยละผลผลิต (% yield) = $\frac{\text{น้ำหนักของ } Ca_2P_2O_7 \text{ (Obs.)}}{\text{น้ำหันกของ } Ca_2P_2O_7\text{(Cal.)}} \times 100\ \%$

$$= \frac{5.1850}{5.3119} \times 100\ \%$$

$$= 97.61\ \%$$

สำหรับการคำนวณร้อยละผลผลิตของโลหะไพโรฟอสเฟตตัวอย่างอื่น ๆ คือ $Mg_2P_2O_7$, $Mn_2P_2O_7$, $Co_2P_2O_7$, $Cu_2P_2O_7$ และ $Ni_2P_2O_7$ สามารถคำนวณได้แบบวิธีเดียวกันนี้ ผลที่ได้แสดงไว้ตารางที่ 4.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลผลิตของสาร $M_2P_2O_7$ที่เตรียมได้จากระบบสารตั้งต้นและอุณหภูมิต่าง ๆ

ลำดับ	ระบบสารตั้งต้น	อุณหภูมิที่เผา /°C	ผลิตภัณฑ์ที่ได้ $M_2P_2O_7$	ร้อยละผลผลิต $M_2P_2O_7$
1	$MgCO_3 + (NH_4)_2HPO_4$	800	$Mg_2P_2O_7$	98.25
2	$CaCO_3 + (NH_4)_2HPO_4$	800	$Ca_2P_2O_7$	97.61
3	$MnCO_3 + (NH_4)_2HPO_4$	900	$Mn_2P_2O_7$	97.54
4	$CoCO_3 + (NH_4)_2HPO_4$	900	$Co_2P_2O_7$	98.21
5	$CuCO_3 + (NH_4)_2HPO_4$	800	$Cu_2P_2O_7$	97.41
6	$NiCl_2 + (NH_4)_2HPO_4$	900	$Ni_2P_2O_7$	96.23

4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่าง ๆ (Characteristic materials and Identification method)

ลำดับการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารกลุ่มโลหะไพโรฟอสเฟตทั้ง 6 ตัวอย่างที่เตรียมได้ คือ จะเริ่มตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลหรือไอออนที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้าง ด้วยเทคนิค FTIR ตรวจสอบโครงสร้างสารด้วยเทคนิค XRD และสุดท้ายตรวจสอบสัณฐานวิทยา เพื่อดูขนาดอนุภาค ด้วยเทคนิค SEM

4.2.1 ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของสารด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการสั่น

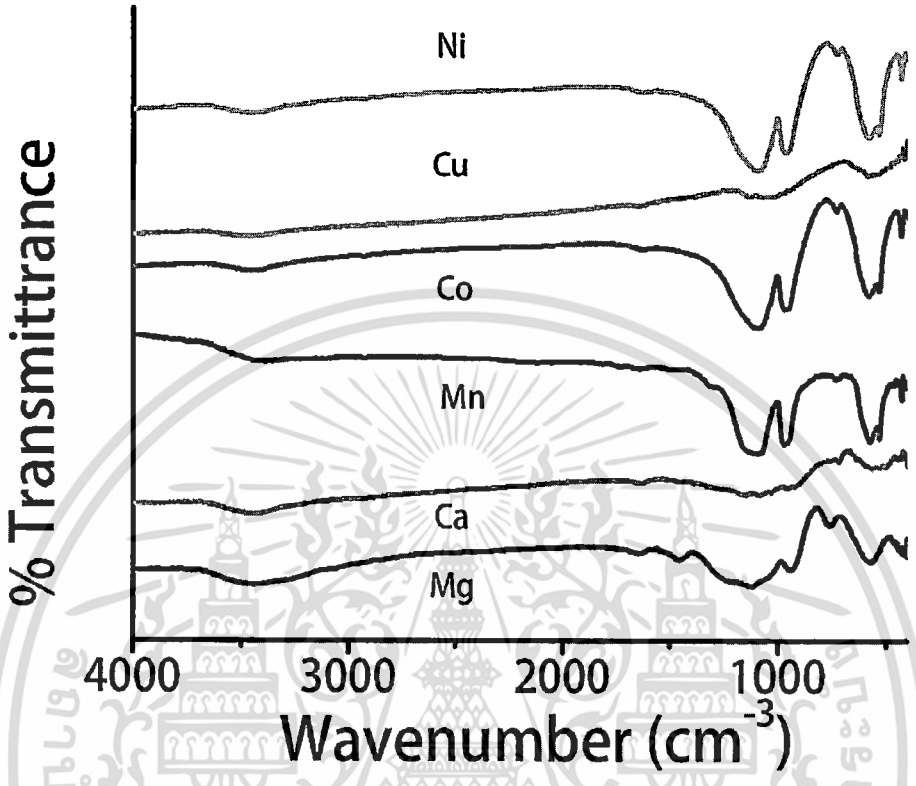
สารประกอบโลหะไพโรฟอสเฟต $M_2P_2O_7$ M(II)=Mg, Ca, Mn, Co, Co, Ni สารกลุ่มนี้จะมีเอกลักษณ์รูปแบบการสั่นภายในโมเลกุลของหน่วยย่อย คือ $P_2O_7^{4-}$ แอนไอออนและมีรูปแบบการสั่นของพันธะโลหะกับออกซิเจน ที่มีโครงสร้างแบบออกตระฮีดรอล(MnO_6) และเตตระฮีดรอล (MnO_4) โดยรูปแบบของการสั่น $P_2O_7^{4-}$ แอนไอออน เมื่อคำนวณตามทฤษฎีจะมีรูปแบบการสั่นทั้งหมด 3(9) - 6 = 21 รูปแบบและเกิดการซ้อนทับเช่นกัน ทำให้สังเกตแถบการสั่นหลักๆได้ 6 รูปแบบแสดงดังตารางที่ 4.2 สำหรับสเปกตราการสั่นของสารประกอบโลหะไพโรฟอสเฟต $M_2P_2O_7$ M(II)=Mg, Ca, Mn, Co, Co, Ni แสดงไว้ใน**ภาพที่ 4.1** และตารางอธิบายรูปแบบการสั่นของสารทั้งหมดสรุปไว้ในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงรูปแบบการสั่นของโมเลกุลไพโรฟอสเฟต

รูปแบบการสั่น	แถบการสั่น (cm-1)
νas (PO_3)	1108 s
νs (PO_3)	1050 s
νas (POP)	970 vs
νs (POP)	763 m
δ (PO_3)	580 s
δ (POP)	557 vs

โดยที่ vs คือ very strong as คือ asymmetry s คือ strong s คือ symmetry m คือ medium

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

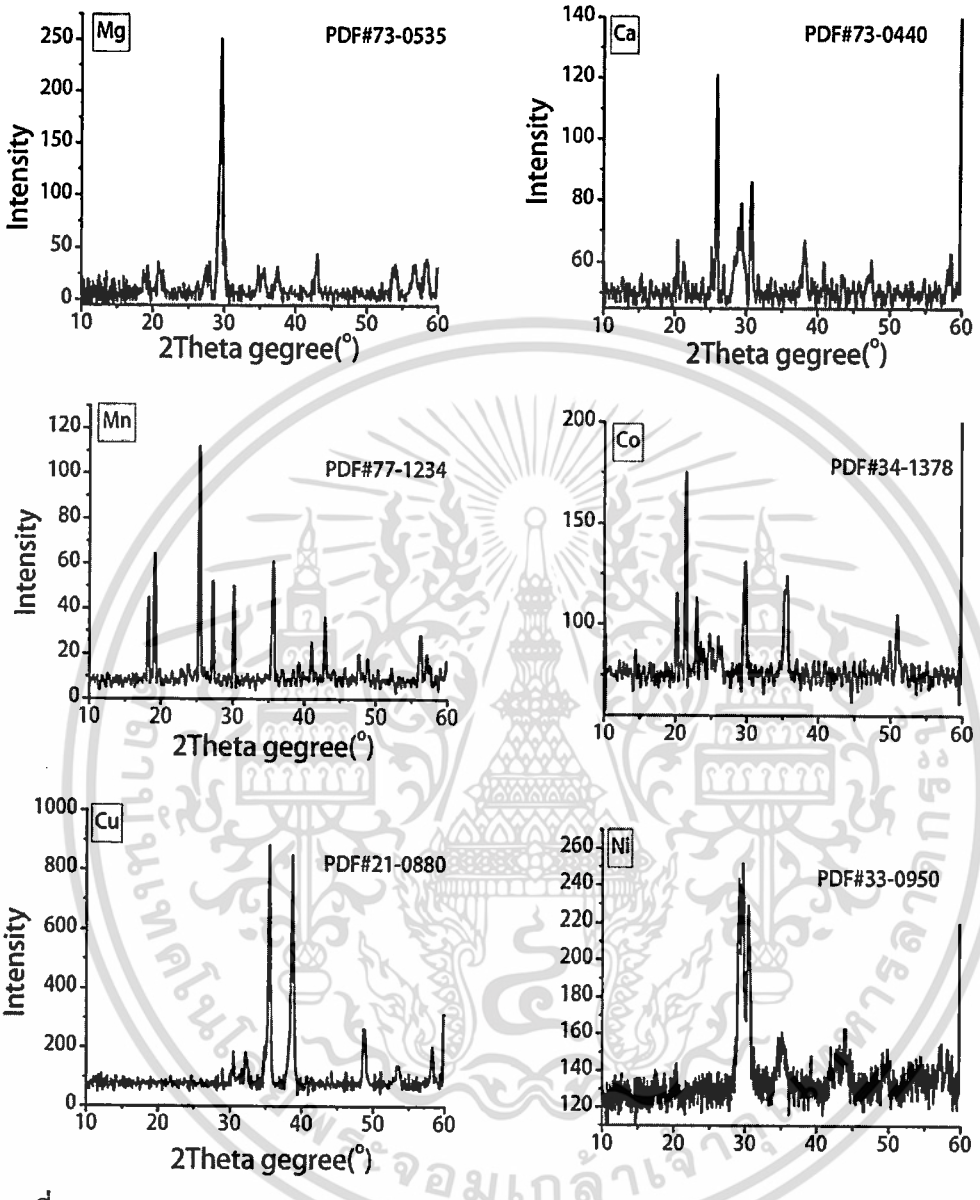


ภาพที่ 4.1 สเปกตราการสั่นของ $M_2P_2O_7$ M= Mg, Ca, Mn, Co, Cu และ Ni บันทึกด้วยเทคนิคเกร็ด KBr

ตารางที่4.13 แสดงแถบการสั่นและจำแนกรูปแบบการสั่นของสาร $M_2P_2O_7$ เมื่อM=Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Ni)

แถบการสั่น (cm^{-1}) ของสาร $M_2P_2O_7$						Possible assignment
$Mg_2P_2O_7$	$Ca_2P_2O_7$	$Mn_2P_2O_7$	$Co_2P_2O_7$	$Cu_2P_2O_7$	$Ni_2P_2O_7$	
1153	1152	1152	1153	1052	1052	$\nu_{asym}PO_3$
1061	1055	1055	1042	1012	1012	$\nu_{asym}PO_3$
996	995	983	996	961	961	$\nu_{asym}PO_3$
921	923	917	913	900	920	$\nu_{asym}PO_3$
717	720	720	717	608	608	ν_s P-O-P
633	644	632	633	558	558	δPO_3 & ρ PO_3
599	560	560	559	456	507	δPO_3 & ρ PO_3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของสาร $M_2P_2O_7$ M= Mg, Ca, Mn, Co, Cu และ Ni

4.2.2 ผลการตรวจเอกลักษณ์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกส์

การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสี X-Ray ได้รูปแบบการสะท้อนรังสี X-Ray แสดงใน**ภาพที่ 4.2** สำหรับสารประกอบโลหะไพโรฟอสเฟต จำนวน 6 ตัวอย่าง คือ $Mg_2P_2O_7$, $Ca_2P_2O_7$, $Mn_2P_2O_7$, $Co_2P_2O_7$, $Cu_2P_2O_7$ และ $Ni_2P_2O_7$ จากผลกราฟที่ได้นำไปเทียบกับไฟล์มาตราฐานของ XRD และได้คำนวณแลตตีสพารามิเตอร์และขนาดผลึกได้ โดยผลที่ได้ทั้งหมดสรุปไว้ใน**ตารางที่ 4.3** โดยมีลักษณะโครงสร้างของสรางกลุ่มนี้เป็นแบบมอนอคลินิก ค่าแลททิซพารามิเตอร์คำนวณได้มีค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ใกล้เคียงกับค่ามาตราฐานอย่างมาก และผงผลึกที่ได้มีลักษณะที่มีความบริสุทธิ์สูง สังเกตจากการไม่มีพีคของสิ่งเจือปนอื่น ๆ ในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกส์เลย

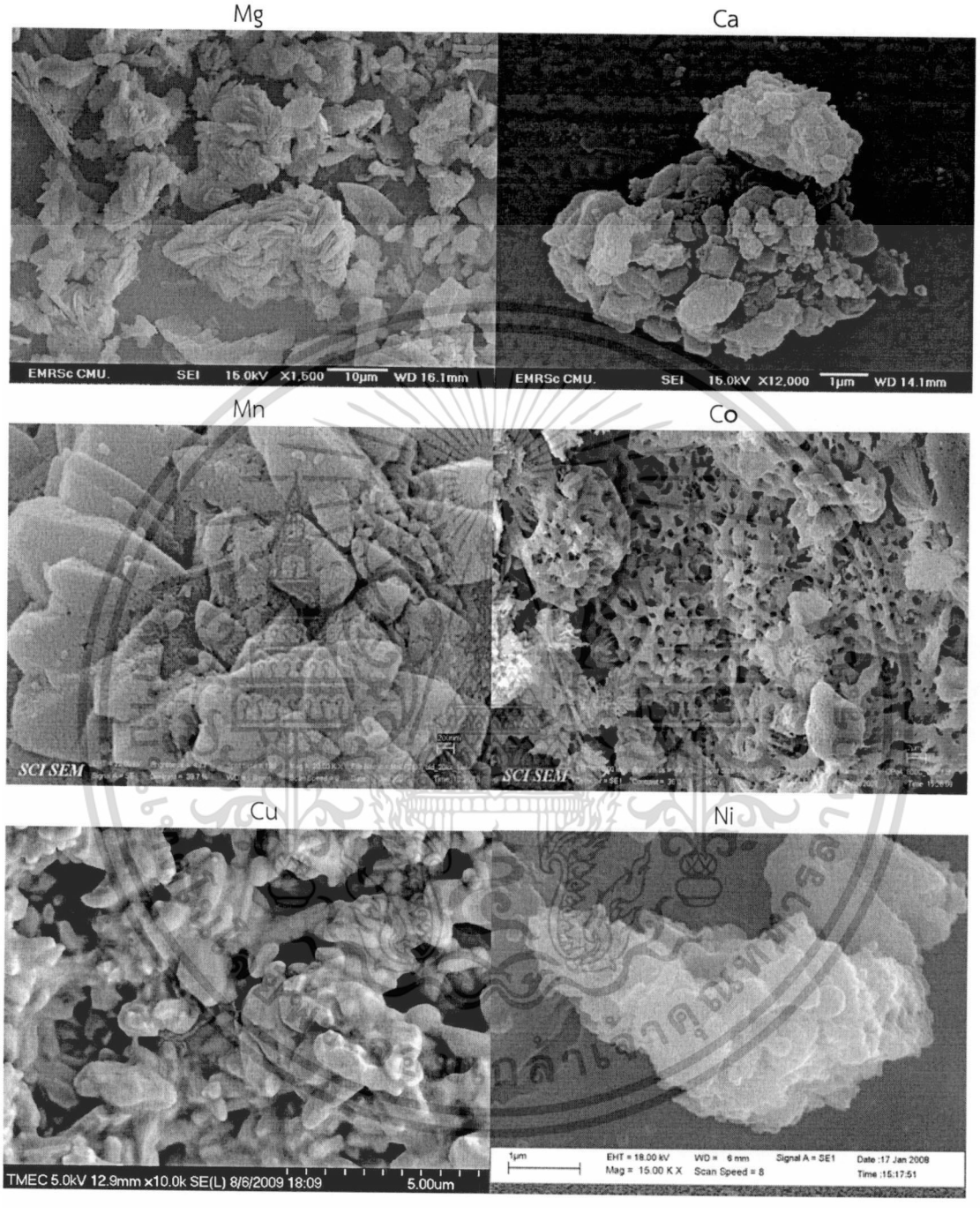
ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึกและแลตตีสพารมมิเตอร์ ที่คำนวณได้จากรูปแบบการสะท้อนรังสี X-ray สำหรับสารประกอบโลหะไพโรฟอสเฟต $Mg_2P_2O_7$, $Ca_2P_2O_7$, $Mn_2P_2O_7$, $Co_2P_2O_7$, $Cu_2P_2O_7$ และ $Ni_2P_2O_7$

ลำดับ	สารประกอบ $M_2P_2O_7$	a (Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)
1	$Mg_2P_2O_7$(ไฟล์ PDF#73-0535)	6.49	8.28	4.52	103.80	
2	$Mg_2P_2O_7$ (ทดลอง)	6.37	8.25	4.76	102.88	76±16
3	$Ca_2P_2O_7$(ไฟล์ PDF#73-0440)	12.66	8.54	5.32	90.30	
4	$Ca_2P_2O_7$ (ทดลอง)	12.56	8.46	5.11	89.55	77±23
5	$Mn_2P_2O_7$(ไฟล์ PDF#77-1234)	6.63	8.58	4.65	102.67	
6	$Mn_2P_2O_7$ (ทดลอง)	6.78	8.67	4.33	101.98	70±16
7	$Co_2P_2O_7$(ไฟล์ PDF#34-1378)	13.24	8.34	9.00	104.60	
8	$Co_2P_2O_7$ (ทดลอง)	13.11	8.22	8.91	105.20	76±16
9	$Cu_2P_2O_7$(ไฟล์ PDF#21-0880)	6.88	8.11	9.16	109.54	
10	$Cu_2P_2O_7$ (ทดลอง)	6.59	8.01	9.35	109.11	80±14
11	$Ni_2P_2O_7$(ไฟล์ PDF#33-0950)	5.21	9.91	4.48	97.97	
12	$Ni_2P_2O_7$ (ทดลอง)	5.11	9.54	4.36	96.89	88±17

4.2.4 ผลการตรวจลักษณะสัณฐานวิทยาของสาร

การตรวจสอบพฤติกรรมทางสัณฐานวิทยาของสารประกอบโลหะไพโรฟอสเฟตทั้ง 6 ตัวอย่าง คือ $Mg_2P_2O_7$, $Ca_2P_2O_7$, $Mn_2P_2O_7$, $Co_2P_2O_7$, $Cu_2P_2O_7$ และ $Ni_2P_2O_7$ แสดงดังภาพใน**ภาพที่ 4.3** จะเห็นว่าสารดังกล่าว ถึงแม้จะมีลักษณ์ทางโครงสร้างที่คล้ายคลึงกันมาก แต่มีลักษณะทางสัณฐานวิทยา รูปร่างอนุภาคจะแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะ โดย สารประกอบไพโรฟอสเฟต ที่มีโลหะเป็น Mg จะมีรูปร่างเป็นแผ่น ๆ เหลี่ยม ที่มีขนาดเล็กใหญ่จับกันเป็นกลุ่มก้อน โลหะ Ca จะมีรูปร่างกลม ผิวขรุขระขนาดต่าง ๆ กัน จับกันเป็นกลุ่มก้อนรวมกันขนาดใหญ่ขึ้น โลหะ Mn จะมีลักษณะเป็นเหลี่ยม เป็นแท่ง ๆ ขนาดสม่ำเสมอกัน โลหะ Co จะมีลักษระที่ต่างออกไป คือ การมีรูพรุนในโครงสร้าง และมีผิวขรุขระ ส่วนโลหะ Cu จะปรากฏเป็นแท่งหลอดกลมยาว และมีผิวขรุขระ และสุดท้ายโลหะ Ni จะมีลักษณะไม่มีรูปร่างชัดเจน มีการจักกันเป็นก้อมกลม ขนาดใหญ่ มีผิวขรุขระ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.3 สัณฐานวิทยา SEM ของสาร $M_2P_2O_7$ M= Mg, Ca, Mn, Co, Cu และ Ni

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยการสังเคราะห์โลหะไพโรฟอสเฟต ($M_2P_2O_7$ M(II)= Mg, Ca, Mn, Co, Ni) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง ได้ค้นคว้าและออกแบบการสังเคราะห์สารประกอบกลุ่มนี้ หลายเทคนิคและหลากหลายสารตั้งต้น พบว่าเทคนิคที่ออกแบบและนำเสนอนี้เป็นเทคนิคที่ดี ในแง่ ความสะดวก รวดเร็ว ง่าย ประหยัด และเป็นมิตรไม่อันตรายในระหว่างการเตรียม โดยสารตั้งต้นที่แหล่งของโลหะใช้กลุ่มโลหะคาร์บอเนตสำหรับ Mg, Ca, Mn, Co, Cu และใช้แหล่งคลอไรด์ สำหรับ Ni ส่วนแหล่งของฟอสฟอรัสใช้สารที่แหล่งอุตสาหกรรมเกษตร คือใช้เป็นปุ๋ยที่มีราคาถูก คือ แม่ปุ๋ย ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต $(NH_4)_2HPO_4$ โดยระบบสารตั้งต้นนี้ทำให้ใช้สภาวะอุณหภูมิที่ไม่สูงคือประมาณ 800-1000 $^{\circ}$c ทำให้ประหยัดต้นทุนด้วย จากการเตรียมในงานวิจัยนี้เตรียมสารประกอบกลุ่มโลหะไพโรฟอสเฟต ได้จำนวน 6 ตัวอย่าง ประกอบด้วย $Mg_2P_2O_7$, $Ca_2P_2O_7$, $Mn_2P_2O_7$, $Co_2P_2O_7$, $Cu_2P_2O_7$ และ $Ni_2P_2O_7$ จึงได้นำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ในลำดับถัดไป คือ ตรวจสอบรูปแบบการสั่นของหน่วยย่อยภาคในโมเลกุล ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการสั่น (FTIR) การตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิครังสีเอกส์ (XRD) สุดท้ายการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศ์อิเลคตรอนแบบส่องกราด (SEM) ซึ่งผลการวิจัยในรายละเอียดที่กล่าวมานั้น จะอธิบายผลที่ได้รับดังต่อไปนี้

5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ (Synthetic results)

จากการสังเคราะห์โลหะไพโรฟอสเฟต ($M_2P_2O_7$ M(II)= Mg, Ca, Mn, Co, Ni) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง ด้วยระบบโดยสารตั้งต้นที่แหล่งของโลหะใช้กลุ่มโลหะคาร์บอเนตสำหรับ Mg, Ca, Mn, Co, Cu และใช้แหล่งคลอไรด์ สำหรับ Ni ส่วนแหล่งของฟอสฟอรัสใช้สารที่แหล่งอุตสาหกรรมเกษตร คือใช้เป็นปุ๋ยที่มีราคาถูก คือ แม่ปุ๋ย ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต $(NH_4)_2HPO_4$ พบว่าสารที่เตรียมได้สารไฮเดรตมีร้อยละของการสังเคราะห์มากว่า97 % นับได้ว่าเป็นเทคนิคที่ให้ร้อยละผลผลตสูงเมื่อเทียบกับเทคนิคการเตรียมด้วยวิธีอื่นๆ ที่เคยมีการรายงานมาก่อนนี้ จากตัวอย่างวิธีการเตรียมของสารกลุ่มโลหะไพโรฟอสเฟตกลุ่มนี้ น่าจะเป็นข้อมูลที่เป็นประโยชน์ในกาช้เทคนิคนี้ในการเตรียมกลุ่มโลหะฟอสเฟตที่มีความจำเป็นในภาคอุตสาหกรรม เพราะเป็นเทคนิคที่ง่าย สะดวกรวดเร็ว ไม่จำเป็นต้องมีความเชี่ยวชาญ ก็สามารถที่จะเตรียมได้ อีกทั้งระบบสารตัวอย่างนี้ ยังปลดสารพิษในระหว่างการเตรียมน้อยกว่าสารตั้งต้นกลุ่มอื่น ๆ อาทิเช่น กลุ่มโลหะไนเทรต กลุ่มโลหะซัลเฟต เป็นต้น จึงเหมาะสมที่จะใช้ในการผลิตขึ้นมาใช้ในระดับอุตสาหกรรม อีกทั้งสารกลุ่มนี้ยังมีราคาถูกหาได้ง่ายอีกด้วย จึงสามารถควบบคุมราคาของผลิตภัณฑ์ที่จะถูกนำไปใช้ในท้องตลาด อีกทั้งเทคนิคการผลิตด้วยทางเคมีของสารในระบบที่ได้รายงานนี้ ยังเป็นเทคนิคที่ง่าย และใช้สารตั้งต้นเพียงสองชนิดเท่านั้น และแค่ผสมสารตั้งต้นและนำเข้าเตาเผาตามอุณหภูมิที่พาะเจาะจงเพียงเท่านั้น คาดว่างานวิจัยนี้จะถูกใช้ได้จริงในอนาคตอันใกล้ ภายในประเทศไทย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่าง ๆ (Characteristic materials and Identification method)

5.2.1 สรุปผลการตรวจเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร

จากสารที่เตรียม โลหะไพโรฟอสเฟต ($M_2P_2O_7$ M(II)= Mg, Ca, Mn, Co, Ni) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง จะได้สารชนิดนี้ จำนวน 6 ตัวอย่าง ประกอบด้วย $Mg_2P_2O_7$, $Ca_2P_2O_7$, $Mn_2P_2O_7$, $Co_2P_2O_7$, $Cu_2P_2O_7$ และ $Ni_2P_2O_7$ พบว่าสารมีรูปแบบการสั่นคล้ายคลึงกันมาก เพราะเนื่องมีรูปแบบการสั่นที่เป็นเอกลักษณ์ของ หน่วยย่อย คือ $P_2O_7^{4-}$, MO_6, หรือ MO_4 เหมือนกันนั่นแอง โดย ผลของ FTIR วิเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้ คล้ายกันอย่างมากกับงานวิจัยอื่น ๆ ที่เคยศึกษาสารตัวนี้มาก่อน โดยสเปกตราบ่งบอกให้ทราบว่าไม่มีรูปแบบการสั่นของสิ่งเจือปนอื่นปรากฏให้เห็น และไม่มีสารตั้งต้นหลงเหลือในผงผลึกที่เตรียมได้ โดยหลัก ๆ สารนี้จะมีพีคการสั่นของไพโรฟอสเฟตแอนไอออน($P_2O_7^{4-}$) νas (PO_3) 1108 cm^{-3} , νs (PO_3) 1050 cm^{-3} , νas (POP) 970 cm^{-3}, νs (POP) 763 cm^{-3}, δ (PO_3) 580 cm^{-3}, δ (POP) 557 cm^{-3} เปรียบเสมือนกับเอกลักษณ์การสั่นของหน่วยย่อยนี้เลย แม้โลหะจะมีขนาดเล็กใหญ่หรือมีเลขออกซิเดชั่นต่างกัน แต่ลักษณะการสั่นที่เปรียบเสมือนลายนิ้วมือจะปรากฏในสเปกตราการสั่นเสมอ ส่วนสำหรับรูปแบบการสั่นของโลหะต่างๆกับออกซิเจน จะปรากฏแถบการสั่นที่ช่วงคลื่นต่ำกว่า 400 cm^{-3} จึงไม่ค่อยจะสังเกตเห็นได้ในเทคนิคกการวิเคราะห์ด้วย FTIR

5.2.2 สรุปผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของสาร

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ทำให้ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีของโลหะไพโรฟอสเฟต ($M_2P_2O_7$ M(II)= Mg, Ca, Mn, Co, Ni) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง จะได้สารชนิดนี้ จำนวน 6 ตัวอย่าง ประกอบด้วย $Mg_2P_2O_7$, $Ca_2P_2O_7$, $Mn_2P_2O_7$, $Co_2P_2O_7$, $Cu_2P_2O_7$ และ $Ni_2P_2O_7$ ซึงนำมาวิเคราะห์โครงสร้าง โดยการเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มาตรฐานดังตารางที่ 4.3 ในบทที่ 4 ระบุให้ทราบว่าสารทั้ง 6 ตัวอย่างมีระบบผลึกเปปน็โมโนคลีนิก มีโครงสร้างที่เป็นไอโซสตรัสเจอร์ (Isostructure) คือสารที่มีโครงสร้างเหมือนกัน และจากการคำนวณแลตติสพารามิเตอร์ จากรูปแบบการเลี้ยวเบนได้ค่าที่ใกล้เคียงกันข้อมูลมาตราฐานอย่างงมาอกและจากข้อมูลมาตราฐานเทียบกับข้อมูลที่ได้บันทึกจากรังสีเอกส์ บ่งบอกให้ทราบว่า สารที่เตรียมได้ทั้งหมดนี้ ไม่มีสิ่งปนเปื้อนหรือสารตั้งต้นตกค้างในการขั้นตอนการเตรียม จึงไม่ปรากกพีกรบกวนในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังเอกส์ที่บันทึกได้

5.2.3 สรุปผลการตรวจลักษณะสัณฐานวิทยาของสาร

สำหรับผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องอิเลคตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าโลหะไพโรฟอสเฟต ($M_2P_2O_7$ M(II)= Mg, Ca, Mn, Co, Ni) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง จะได้สารชนิดนี้ จำนวน 6 ตัวอย่าง ประกอบด้วย $Mg_2P_2O_7$, $Ca_2P_2O_7$, $Mn_2P_2O_7$, $Co_2P_2O_7$, $Cu_2P_2O_7$ และ $Ni_2P_2O_7$ ได้ทั้งหมดมีขนาดอนุภาคกระจายตัวสำ่เสมอพอประมาณ และมีอนุภาคแตกต่างกันในรูปร่างที่ปรากฏ คือ รูปหลายเหลี่ยม ไม่มีเหลี่ยม รูปคล้ายทรงกลม หลายตัวหนอน และรูปสีเหลี่ยม และห้าเหลี่ยมผสมกัน มีรูพรุน แต่ที่เหมือนกัน คือ ปรากฏการจับกันเป็นกลุ่มก้อน มีพื้นผิวขรุขระ ของอนุภาครูปร่างขนาดเล็กดังที่กล่าวมา และที่สำคัญอนุภาคที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปรากฏวิเคราะห์จากเครื่องมือ มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร ไม่มีรูปแบบสัณฐานที่แน่นอน และจากการเตรียมด้วยสารตั้งต้นที่ต่างกัน ก็ส่งผลให้เห็นชัดเจนว่า สัณฐานวิทยา รูปร่าง ขนาดอนุภาคแตกต่างกันอย่างเห็นได้ ชัด จากข้อมูลที่ได้ จะเป็นแนวทางที่จะนำเอาระบบสารตั้งต้นเหล่านี้ไปประยุกต์ในการเตรียม เพื่อให้ได้สารกลุ่มนี้ให้มีระดับอนุภาคและขนาดตามที่ต้องการได้ในอนาคต

5.3 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยในหัวข้อ "การสังเคราะห์โลหะไพโรฟอสเฟต ($M_2P_2O_7$ M(II)= Mg, Ca, Mn, Co, Ni) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Solid state synthesis of metal pyrophosphate ($M_2P_2O_7$ M(II)= Mg, Ca, Mn, Co, Ni)) " ได้ออกแบบการเตรียมด้วยเทคนิคการเตรียมแบบสถานะของแข็ง ด้วยสารตั้งต้น โดยสารตั้งต้นที่แหล่งของโลหะใช้กลุ่มโลหะคาร์บอเนตสำหรับ Mg, Ca,Mn, Co, Cu และใช้แหล่งคลอไรด์ สำหรับ Ni ส่วนแหล่งของฟอสฟอรัสใช้สารที่แหล่งอุตสาหกรรมเกษตร คือใช้เป็นปุ๋ยที่มีราคาถูก คือ แม่ปุ๋ย ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ($(NH_4)_2HPO_4$) โดยระบบสารตั้งต้นนี้ทำให้ใช้สภาวะอุณหภูมิที่ไม่สูงคือประมมาณ 800-1000 ^{o}c ซึ่งเป็นเทคนิคที่ง่าย รวดเร็ว ประหยัดเวลาและตุนทุน ไม่ต้องมีความรู้ความเชี่ยวชาญ ก็สามารถทำได้ และยังได้สารประกอบโลหะไพโรฟอสเฟตที่มีความบริสุทธิ์สูง ปราศจากสารอื่นเจือปน ยังพบอีกว่า การใช้สารตั้งต้นเพียงสองชนิดในการทำปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ถือได้ว่าเป็นข้อดีในหลาย ๆ แง่ คือประหยัดสารตั้งต้น แต่ในด้านของคุณสมบัติทางกายภาพที่ต้องการอาทิ เช่น ขนาดอนุภาค การสลายตัวที่อุณหภูมิสูง หรือต่ำ หรือการคงสภาพ นั้น ยังเป็นสิ่งที่ต้องศึกษาต่อในอนาคต ตัวอย่างเช่น อาจจะมีการเปลี่ยนแปลงเทคนิคการเตรียมเป็นการเตรียมด้วยวิธีทางโซโนเคมี หรือการเตรียมด้วยเทคนิคไมโครเวฟ โดยจุดหมายเพื่อให้ได้สารประกอบโลหะไพโรฟอสเฟตนี้มีขนาดอนุภาคนาโนเมตรและมีรูปร่างทางสัณฐานวิทยาแปลกใหม่ เพื่อให้เหมาะที่จะไปประยุกต์ใช้ในอนาคต อีกทั้งที่ควรจะดำเนินการวิจัยต่อ คือการผสมโลหะชนิดอื่น ๆ เช่น Ca, Mg, Mn, Cu, Fe, Ni, หรือ อื่น ๆ ลงไปในโครงสร้างกลุ่มโลหะเดี่ยว ซึ่งกำลังเป็นที่สนใจศึกษากันอยู่ในปัจจุบัน ด้วยเหตุผลเพื่อให้ได้สารตัวใหม่ที่มีโครงสร้างเดิม แต่ให้สมบัติทางกายภาพที่เหมาะสมที่จะถูกเลือกไปใช้ในงานด้านต่าง ๆ ในอนาคต และที่ต้องทำต่อไป คือ **การใช้ข้อมูลจากงานวิจัยนี้เขียนตีพิมพ์ในวารสารทั้งระดับชาติและระดับนานาชาติต่อไป**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม/เอกสารอ้างอิง

[1] Hiroaki Onoda, Kei Yokouchi, Kazuo Kojima & Hiroyuki Nariai. "Addition of rare earth cation on formation and properties of various cobalt phosphates." Materials Science and Engineering B., vol.116, 2005. pp189-195.

[2] Banjong Boonchom. "Cyclotetraphosphate for ceramic coating"

[3] Available from: http://www.regionnews.org/social/536-2010-08-04-15-02-40.html

[4] Sahar Mousa. "Study on synthesis of Magnesium Phosphate Materials." Inorganic Chem. Dept., 24, 2010. 16-21.

[5] G. Alberti, M. G. Bernasconi, M. Casciola and U. Costantino "Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals—XXXIV Hydrogen-ammonium ion exchange on γ-titanium phosphate",Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry Vol. 42, 1980.1637-1640

[6] Abdelhamid Boudjada . "Structure cristalline de l'orthophosphate monoacide de cuivre monohydrate $CuHPO_4,H_2O$" Materials Research Bulletin,Vol.15, Issue 8, 1980.1083-1090

[7] C. E. Bamberger, R. G. Haire, G. M. Begun and L. C. " EllingboeSynthesis and characterization of phosphates containing alkali metals and plutonium or lanthanides" Inorganica Chimica Acta,Vol. 95, 1984. 49-56

[8] M.J. Mahesh, G.S. Gopalakrishna and K.G. Ashamanjari " Morphological evolution and characterization of hydrothermal synthesized $Na_2CuP_2O_7$ crystals" ,Materials Science and Engineering: A,Vol.452-453, 2007.751-757

[9] G.S. Gopalakrishna, M.J. Mahesh, K.G. Ashamanjari and J. Shashidharaprasad "Hydrothermal synthesis, morphological evolution and characterization of $Na_2CoP_2O_7$ crystals"Journal of Crystal Growth,Vol. 281, 2005.604-61

[10] S. van der Gijp, M.H.J.E., A. J. A. Winnubst and H. Verweij. "Preparation of BaTiO3 byHomogeneous Precipitation". Journal of the European Ceramic Society., 19,1683-1690

[11] Boonchom, B., Danvirutai, C. " simple synthesis and thermal decomposition kinetics of $MnHPO_4•H_2O$ rod-like microparticles obtained by spontaneous precipitation route" JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS Vol. 10, No. 3, March 2008, p. 492 – 499

[12] Banjong Boonchom,and Rattanai Baitahe "Synthesis and characterization of nanocrystalline manganese pyrophosphate $Mn_2P_2O_7$"Materials Letters,Vol. 63, Issue,2009. 2218-2220

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[13] Michael Z.-C. Hu , V.K., E. Andrew Payzant , Claudia J. Rawn ,Rodney D. Hunt "Size-controlledsynthesis of BaTiO3 nanocrystals via a hydrothermal route". Materials Letters. 62, 3666-3669.

[14] Avialablefrom: http://www.dermildshop.com/index.php?lay=show&ac=article&Id=576371

[15] Silvia Rosa, and Hans E. Lundager Madsen "Influence of some foreign metal ions on crystal growth kinetics of brushite ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$)" Journal of Crystal Growth,Vol.312,2010.2983-2988

[16] Cory C. Pye and Margaretha R. Michels. "An ab Lnitio Lnvestiqation of Hydrogen Phosphate ion Hydration".Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy., 2004

[17] Avialable from : http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/gwprimer/group01/Precip.html

[18] Wetchemical.Xiao Wei, G.X., Zhaohui Ren, Yonggang Wang, Ge Shen, and Gaorong Han. "Synthesis of monodispersed barium titanate particles hydrothermal conversion of TiO2 microspheres to nanocrystalline BaTiO". Powder Technology., 110, 2-14

[19] Wei Li, Z.X., Ruiqing Chu, Peng Fu, Jigong Hao. "Structure and electrical properties of BaTiO3 prepared by sol–gel process". Journal of Alloys and Compounds., 482,137–140

[20] Hans E.& Lundager Madsen."Crystal growth kinetics of copper phosphate from acid solution at 37 °C". Journal of Crystal Growth., vol. 275, 2005. pp191-196.

[21] Available Online: http://www.siint.com/en/products/thermal/EXSTAR6000_DSC.html

[22] Available from : http://www.merck-chemicals.co.th/the-analytical principle/thai/ c_K2eb.s1OFCYAAAEdye1RbT2M

[23] Available from : http://www.chemguide.co.uk/analysis/uvvisible/beerlambert.html

[24] Available from : http:// www .atom.rmutphysics.com/charud/scibook/nanotech/Page/ Unit4-5.html

[25] ดร.บรรจง บุญชม. โครงการ การสังเคราะห์, จลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อนสารโลหะฟอสเฟตไฮเดรต. รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ (สกว.), (2554

[26] Available from: http://psc.pbru.ac.th/CHEM/FTIR.htm

[27] Available from: http://docs.google.com

[28] Xu, J., Gilson, D.F.R., & Butler, I.S. (1998). "FT-Raman and high-pressure FT-infrared spectroscopic investigation of monocalcium phosphate monohydrate, $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$". Spectrochim. Acta., 54A, 1869-1878

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[29] ธีรยุทธ วิไลวัลย์ และ วรวรรณ พันธุมนาวิน "เอกสารประกอบการสอนภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย" 2548

[30] Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy

[31] Available from: http://www.atom.rmutphysics.com/charud/scibook/nanotech/Page/Unit4-5.html

[32] J. G. Rabatin, R. H. Gale and A. E. Neerik. "The Mechanism and kinetics of the dehydration of calcium hydrogen phosphate dihydrate". Dehydration of calcium hydroden phosphate dehydrate, 1960.491-493

[33] Hans E.and Lundager Madsen, "Crystallization of heavy-metal phosphates in solution—IV: growth of $Cd_5H_2(PO_4)_4,4H_2O$ in magnetic field",Journal of Crystal Growth,Vol. 263,2004.564-569

[34] J. Kalous, D. Brádova and K. Vytas "Microdetermination of sulphate and organic sulphur: potentiometric back-titration using simple coated-wire electrodes"Analytica Chimica Acta,Vol.283, 1993. 645-649

[35] Chanaiporn Danvirutai, Banjong Boonchom and Sujittra Youngme,"Nanocrystalline manganese dihydrogen phosphate dehydrate $Mn(H_2PO_4)_2.2H_2O$ and its decomposition product ($Mn_2P_4O_{12}$) obtained by simple precipitation rout",Journal of Alloys and Compounds ,Vol.457 ,2008 75–80

[36] Banjong Boonchom, Chanaiporn Danvirutai and Santi Maensiri "Soft solution synthesis, non-isothermal decomposition kinetics and characterization of manganese dihydrogen phosphate dehydrate $Mn(H_2PO_4)_2.2H_2O$ and its thermal transformation products",Materials Chemistry and Physics ,Vol.109, 2008. 404–410

[37] Banjong Boonchom et.al ,"Nanocrystalline serrabrancaite ($MnPO_4.H_2O$) prepared by a simple precipitation route at low temperature",Journal of Alloys and Compounds,vol.454 2008. 78–82

[38] Jiasheng Xu, Jie Zhang and Jianhua Qian, Journal of Alloys and Compounds, vol.494, 2010, 319

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย (ปรับได้ตามความเหมาะสม)

ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล นายบรรจง บุญชม

ตำแหน่งปัจจุบัน พนักงานมหาวิทยาลัย (ผู้ช่วยศาสตราจารย์)

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท.บ.	**เคมี**	**มหาวิทยาลัยขอนแก่น**	**2541**
วท.ม.	**เคมี(เคมีเชิงฟิสิกส์)**	**มหาวิทยาลัยขอนแก่น**	**2546**
ปร.ด.	**เคมี(เคมีเชิงฟิสิกส์)**	**มหาวิทยาลัยขอนแก่น**	**2551**

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) จลนพลศาสตร์การสลายตัวทางความร้อนของ Solid state แบบ Non-isothermal, เทอรโมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อน, การสังเคราะห์สารกลุ่มโลหะฟอสเฟตอนุภาคไมโครหรือนาโนเมตรด้วยการตกตะกอนแบบง่ายและประหยัด, การวิเคราะห์รูปแบบการสั่นของพันธะด้วยเทคนิค FTIR และ FT-Raman, การวิเคราะห์เชิงความร้อน ด้วย TG/DTG/DTA เทคนิค

รางวัลด้านวิชาการ/ด้านวิจัย/งานสร้างสรรค์ (ด้านศิลปะ หรืออื่นๆ) ที่ได้รับ

ปี พ.ศ.	ชื่อรางวัล	สถาบันที่ให้
2553	นักวิทยาศาสตร์รุ่นใหม่ (เคมี)	มูลนิธิส่งเสริมวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีในพระบรมราชูปถัมภ์
2553	บุคคลสร้างชื่อเสียงให้สถาบันฯ (ด้านงานวิจัย)	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
2555	นักเคมีรุ่นใหม่	สมาคมเคมีแห่งประเทศไทยในพระอุปถัมภ์สมเด็จเจ้าฟ้าหญิงจุฬาภรณ์วลัยลักษณ์
2555	รางวัลศิษย์เก่าด้านวิชาการและการวิจัย	บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น
2555	รางวัลผู้ทำคุณประโยชน์ให้แก่ชุมชน	สมาคสื่อมวลชนจังหวัดชุมพร
2556	บุคคลสร้างชื่อเสียงให้สถาบันฯ (ด้านงานวิจัย)	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ทุนการศึกษาและทุนวิจัยที่เคยได้รับ

ปี พ.ศ.	ทุนการศึกษาและทุนวิจัย	สถาบันที่ให้
2543-46	ทุนการศึกษาระดับปริญญาโท	The Center Innovation of Chemistry : (PERCH-CIC)
2548-51	ทุนการศึกษาระดับปริญญาเอก	The Center Innovation of Chemistry : (PERCH-CIC)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2548	งบประมาณแผ่นดิน	สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
2552-53	ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่	สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
2553-55	ทุนพัฒนากลุ่มและเครือข่ายวิจัย	กองทุนวิจัยสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
2555-57	ทุนพัฒนานักวิจัย	กองทุนวิจัยสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
2555-57	ทุนวิจัยเพื่อสร้าง Nanotechnology Platform	ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

1. Danvirutai C, **Boonchom B**, Youngme S. Nanocrystalline manganese dihydrogen phosphate dihydrate $Mn(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$ and its decomposition product ($Mn_2P_4O_{12}$) obtained by simple precipitation route. J. Alloys Compd. 2008;457:75-80.
2. **Boonchom B**, Danvirutai C. The thermal decomposition kinetics of $FePO_4{\bullet}3H_2O$ precursor to synthesize spherical nanoparticles $FePO_4$. Ind. Eng. Chem. Res. 2007;46(26): 9071-9076.
3. **Boonchom B**, Danvirutai C, Youngme S. A rapid co-precipitation and non-isothermal decomposition kinetics of new binary $Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}2H_2O$. Solid State Sciences. 2008;10: 129-136.
4. **Boonchom B**, Youngme S, Srithanratana T, Danvirutai C. Synthesis of $AlPO_4$ and Kinetics of thermal decomposition of $AlPO_4{\bullet}H_2O$-H4 precursor. J.Therm. Anal. Calorim. 2008; 91: 511-516.
5. Maensiri S, Masingboon C, **Boonchom B,** Seraphin S. A simple route to synthesize nickel ferrite ($NiFe_2O_4$) nanoparticles using egg white. Scripta Materialia. 2007;56:797-80.
6. **Boonchom B**, Maensiri S, Danvirutai C. Soft solution synthesis, non-isothermal decomposition kinetics an characterization of manganese dihydrogen phosphate dihydrate $Mn(H_2PO_4)_2{\bullet}2H_2O$ and its thermal transformation products. Mater. Chem. Physics. 2008;109: 404-410.
7. **Boonchom B,** Danvirutai C. Rapid coprecipitation and nonisothermal Decomposition kinetics of new binary $Mn_{0.5}Cu_{0.5}(H_2PO_4)_2{\bullet}1.5H_2O$. Ind. Eng. Chem.Res. 2008; 47(9): 2941-2947.
8. **Boonchom** B, Danvirutai C. A simple route to synthesize manganese hydrogen phosphate monohydrate $MnHPO_4{\bullet}H_2O$ rod-like microparticles J. Optoelec. Adv.Mater. 2008;10: 492-499.
9. Noisong P, Danvirutai C, Srithanratana T, **Boonchom B**. Synthesis, characterization and non-isothermal decomposition kinetics of manganesehypophosphite monohydrate. Solid State

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Sciences. 2008;10:1598-1604.

10. **Boonchom B,** Danvirutai C. Synthesis of $MnNiP_2O_7$ by nonisothermal decomposition kinetics of a new binary $Mn_{0.5}Ni_{0.5}HPO_4•H_2O$ precursor obtained from a rapid coprecipitation at ambient temperature. Ind. Eng. Chem. Res. 2008;47(9): 2941-2947.
11. **Boonchom B.** Kinetics and Thermodynamic Properties of the Thermal Decomposition of Manganese Dihydrogenphosphate Dihydrate. J. Chem. Eng. Data. 2008;53(7):1533-1538.
12. **Boonchom** B, Maensiri S, Youngme S, Danvirutai C. A simple synthesis and room temperature magnetic properties of new binary $Mn_{0.5}Fe_{0.5}(H_2PO_4)_2•2H_2O$ obtained from a rapid co-precipitation at ambient temperature. Solid State Sciences. 2009;11(2): 485-490.
13. **Boonchom** B, Maensiri S, Youngme, S, Danvirutai C. Simple synthesis, magnetic properties and non-isothermal decomposition kinetics of $Fe(H_2PO_4)_2•2H_2O$. Ind. Eng. Chem. Res.2008;47:7642-7647.
14. Noisong P, Danvirutai C, **Boonchom** B. Thermodynamic and kinetic properties of the formation of $Mn_2P_2O_7$ by thermal decomposition of $Mn(H_2PO_2)_2•H_2O$. J. Chem. Eng. Data. 2009;54(3): 871-875.
15. **Boonchom B.** Synthesis of $Co_2P_4O_{12}$ porous structure and non- isothermal decomposition kinetics of $Co(H_2PO_4)_2.2H_2O$ precursor in air atmosphere. J. Optoelec. Biomed.Mater.2009;1:103-114.
16. **Boonchom B,** Danvirutai C. The morphology and thermal behaviour of calcium dihydrogen phosphate Monohydrate ($Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$) obtained by a rapid at precipitation route ambient temperature in different media J. Optoelec.Biomed.Mater. 2009;1:115-123.
17. **Boonchom B,** Danvirutai C. Study of the Dehydration of $Co(H_2PO_4)_2•2H_2O$.J. Chem. Eng. Data. 2009;54(4): 1225-1230.
18. **Boonchom B**. Parallelogram-like microparticles of calcium dihydrogen phosphate monohydrate ($Ca(H_2PO_4)_2•H_2O$) obtained by a rapid precipitation route in aqueous and acetone media J. Alloys Compd, 2009;482(1-2):199-202.
20. **Boonchom B,** Phuvongpha N. Synthesis of new binary cobalt iron pyrophosphate $CoFeP_2O_7$. Mater. Lett. 2009;63(20): 1709-1711.
21. **Boonchom B,** Danvirutai C, Thongkam M. Non-isothermal decomposition kinetics of synthetic serrabrancaite ($MnPO_4•H_2O$) precursor in N_2 atmosphere. J.Therm. Anal.Calorim. 2010;99(1):357-362.
22. **Boonchom B,** Kongtaweelert S. Study of kinetics and thermodynamics of the dehydration reaction of $AlPO_4•H_2O$. J.Therm. Anal.Calorim. 2010;99(2):531-538.
23. **Boonchom B,** Danvirutai C. Kinetics and thermodynamics of thermal decomposition of synthetic $AlPO_4•2H_2O$. J.Therm. Anal.Calorim. 2009;98(3): 771-777.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

24. **Boonchom B.** Kinetics and thermodynamics studies of $MgHPO_4 3H_2O$ by Non-isothermal decomposition data. J.Therm. Anal.Calorim. 2009;98(3): 863-871.
25. **Boonchom B,** Danvirutai C. Rapid synthesis, kinetics and thermodynamics of binary $Mn_{0.5}Ca_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. J.Therm. Anal.Calorim. 2009;98(3):717-723.
26. **Boonchom B,** Maensiri S. Non-isothermal decomposition kinetics of $NiFe_2O_4$ nanoparticles synthesized using egg white solution route. J.Therm. Anal.Calor. 2009;97(3):879-884.
27. **Boonchom B**, Thongkam M, Vittayakorn N, Kongtaweelert S. A simple route to synthesize new binary cobalt iron cyclotetraphosphate, $CoFeP_4O_{12}$ synthesized by aqueous and acetone media. J. Alloys Compd. 2009;486(1-2):689-692.
28. **Boonchom B,** Baitahe R. Synthesis and characterization of nanocrystalline manganese pyrophosphate $Mn_2P_2O_7$. Mater. Lett. 2009;63(26):2218.
29. **Boonchom B,** Thongkam M, Vittayakorn N, Kongtaweelert S. Flower-like microparticles and novel superparamagnetic properties of new binary $Co_{1/2}Fe_{1/2}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ obtained by a rapid solid state route at ambient temperature. Mater. Res.Bull. 2009;44(12):2206-2210.
30. Vittayakorn N, Charoonsuk P, Kasiansin P, Wirunchit S, **Boonchom B.** Dielectric properties and phase transitions behaviors in$(1-x)PbZrO_3$-$xPb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ ceramics. J. Apply Physics. 2009;106:064104.
31. **Boonchom B,** Thongkam M. Kinetics and thermodynamics of the formation of $MnFeP_4O_{12}$ J. Chem. Eng. Data. 2010;*55* (1):211–216.
32. **Boonchom B,** Vittayakorn N. One-step thermal synthesis of binary manganese iron cyclotetraphosphate $MnFeP_4O_{12}$. J. Mater. Sci. 2010;45 (6): 1459-1463.
33. **Boonchom B.** Kinetics and thermal transformation of $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ to $Mg_3(PO_4)_2$. Int. J. Thermophys. 2010;31(2):416-429.
34. Chaiyo N, **Boonchom B,** Vittayakorn N. Solid-state reaction synthesis of sodium niobate ($NaNbO_3$) powder at low temperature. J. Mater. Sci. 2010;45(6):1443-1447.
35. **Boonchom B**, Baitahe R, Kongtaweelert S, Vittayakorn N. Kinetics and thermodynamics of zinc phosphate hydrate synthesized by a simple route in aqueous and acetone media. Ind. Eng. Chem. Res.2010;49(8): 3571-3576.
36. **Boonchom B,** Vittayakorn N. Floral-like microarchitectures of cobalt iron cyclotetraphosphate obtained by solid state synthesis. Powder Technol. 2010;198(1): 25-28.
37. **Boonchom B,** Puttawong S. Thermodynamics and kinetics of the dehydration reaction of $FePO_4 \cdot 2H_2O$. Physica B : Condensed Matter. 2010;45(9): 2350-2355.
38. **Boonchom B,** Vittayakorn N. Synthesis and ferromagnetic property of new binary copper

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

50. Sukkha U, Muanghlua R, Niemcharoen S, **Boonchom B,** Vittayakorn N. Effect of $Pb(Y_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ additions on thermal and electrical properties of $PbZrO_3$ ceramics. *Ferroelectrics* 2011;416(1) 8-15.

51. Chaiyo, N., Ruangphanit, A., **Boonchom, B.**, Vittayakorn, N. Facile synthesis of lead-free piezoelectric sodium niobate ($NaNbO_3$) Powders via the solution combustion method. *Ferroelectrics* 2011;415(1) 75-82.

52. Boonchom, B. Vittayakorn, V. Simple fabrication of polyhedral grain-like microparticle $Cu_{1/2}Zn_{1/2}HPO_4•H_2O$ and porous structure $CuZnP_2O_7$. Ceramics International. 2012;38(1):411-415.

53. Baitahe, R., Vittayakorn, N., Boonchom, B. Study on thermal transformation of $CuHPO_4·H_2O$ obtained by acetone-mediated synthesis at ambient temperature. J.Therm. Anal.Calor. (In Press)

54. Sukkha U, Muanghlua R, Niemcharoen S, **Boonchom B,** Vittayakorn W. Vittayakorn N.

Effect of Pb $(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ on phase transition and thermal and electrical properties of PZ-PYbN solid solution on PZ-rich side. J. Mater. Sci. 2012;47(3):1452-1459.

55. Sukkha U, Muanghlua R, Niemcharoen S, **Boonchom B,** Vittayakorn N. Influence of $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ on the phase transitions, electrical, and thermal properties of a $PbZrO_3$ ceramic .J. Amer. Ceram. Soc. 2011; 94(10) 2297-3404.

การเสนอผลงานวิชาการ

<u>การประชุมวิชาการใน National Conferences</u>

1. **Banjong Boonchom**, Sujittra Youngme and Chanaiporn Danvirutai.Synthesis, Vibrational Spectroscopy and Non-Isothermal Kinetic Decomposition of $Fe(H_2PO_4)_2•2H_2O$. 18 Jan 2008,Oral

presented at Postgraduate KKU Conference 2007. Khon Kaen.

2. **Banjong Boonchom,** Chanaiporn Danvirutai, and Sujittra Youngme, Non- isothermal dehydration kinetics of $AlPO_4•H_2O$-H4 in air, The PERCH-CIC Congress. Jhom Tien Resort Pattaya, Chonburi 12-15 May 2007.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. **Banjong Boonchom**,Sujittra Youngme, Chanaiporn Danvirutai,Vibrational spectroscopic study of $AlPO_4 \cdot H_2O$ by deuterium isotopic dilution technique. Poster presented at the 32nd Congress on Science and Technology of Thailand, C4_0258,196 Oct. (2006).
4. **Banjong Boonchom**,Sujittra Youngme, Chanaiporn Danvirutai,FTIR and FT-Raman Spectroscopic Study of Manganese Phosphate Hydrate by Deuterated Isotope Dilution and some Thermal Properties. Poster presented at the 31st Congress on Science and Technology of Thailand, Oct. (2005).
5. **Banjong Boonchom**, Sujittra Youngme and Chanaiporn Danvirutai, FTIR and FT-Raman Spectroscopic Study of Manganese Phosphate Hydrate by Deuterated Isotope Dilution and some Thermal Properties. Poster presented at the 31st Congress on Science and Technology of Thailand, C0248,187 20-22 Oct 2005.
6. Chanaiporn Danvirutai, Paiboon Danvirutai, and **Banjong Boonchom**, Physico-Chemical Charaterization of Sato Loong Pang by Vibrational Spectroscopy (STT-29). 29th Congress on Sicence and Technology of Thailand. 20-22 Oct 2003.
7. **Banjong Boonchom**, Chanaiporn Danvirutai, and Sujiitra Youngme. Vibrational Spectroscopic Study of Hydrogen Bonding Interactions and Correlation Field Splitting in $Mn_3(PO_4)_2.3H_2O$, $Fe_3(PO_4)_2.3H_2O$, $FePO_4.4H_2O$ and Deuterated Analogues, *(STT-29).* 29th Congress on Sicence and Technology of Thailand 20-22 Oct. 2003.
8. **Banjong Boonchom**, Chanaiporn Danvirutai, and Sujiitra Youngme. Vibrational Spectroscopic Study of Hydrogen Bonding Interactions and Correlation Field Splitting in $MnHPO_4.3H_2O$, $Mn_3(PO_4)_2.3H_2O$ and Deuterated analoques, ,p.64,The Second PERCH Annual Science Conference.Jhom Toeing Resort Pattaya, Chonburi. 12-15 May 2003.
9. **Banjong Boonchom**, Chanaiporn Danvirutai, and Sujiitra Youngme. Vibrational Spectroscopic Study of Hydrogen Bonding Interactions and Correlation Field Splitting in Same M (III) Phosphate Hydrates. (STT-28).,p.81. 28th Congress on Science and Technology of Thailand, Bangkok. 22-25 Oct. 2002.
10. **Banjong Boonchom**, Chanaiporn Danvirutai, and Sujiitra Youngme. Vibrational Spectroscopic Study of Hydrogen Bonding Interactions and Correlation Field Splitting in Some Metal (III) Phosphate Hydrates :Part I Manganese Phosphate Monohydtrate ($MnPO_4.H_2O$, Serrabrancaite): Preparation and Vibrational . Spectra, p.209 The First PERCH Annual Science Conference.Garden Sea View Report Pattaya, Chonburi. 12-15 May 2002.

<u>การประชุมวิชาการใน International Conferences</u>

1. Nopsiri Chaiyo, **Banjong Boonchom** and Naratip Vittayakorn "A modified solid-state reaction synthesis and characterization of sodium niobate ($NaNbO_3$) powders " The 3rd

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

free Piezoelectric Powder using Combustion Method. The 8th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-8)
1-5 July 2012. Penang, Malaysia.

ผลงานสิทธิบัตร/สิ่งประดิษฐ์/งานสร้างสรรค์ (ศิลปะ หรือ อื่นๆ)

1. กรรมวิธีการผลิตไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต ($CaHPO_4.2H_2O$) จากเปลือกหอยแครง และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรรมวิธีดังกล่าว เลขที่คำขอ 120100726 (กำลังอยู่ระหว่างการพิจารณา)
2. กรรมวิธีการผลิตไดแคลเซียมฟอสเฟต แอนไฮดรัส ($CaHPO_4$) จากเปลือกหอยแครง และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรรมวิธีดังกล่าว เลขที่คำขอ 120100727 (กำลังอยู่ระหว่างการพิจารณา)
3. กรรมวิธีการผลิตโมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรต ($Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$) จากเปลือกหอยแครง และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรรมวิธีดังกล่าว เลขที่คำขอ 120100728 (กำลังอยู่ระหว่างการพิจารณา)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้