



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรของแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต ( $MnPO_4 \cdot H_2O$ )

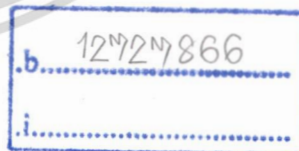
ด้วยวิธีเคมี

Chemical synthesis of manganese phosphate hydrate ( $MnPO_4 \cdot H_2O$ )  
nanoparticles

นายบรรจง บุญชม

พช  
บ 1A67  
8556

สาขา.....  
เลขทะเบียน 139823  
วันเดือนปี 18 พ.ย. 2558



ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจาก เงินรายได้คณะฯ ประจำปีงบประมาณ 2556  
คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรของแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

ด้วยวิธีเคมี

Chemical synthesis of manganese phosphate hydrate ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )  
nanoparticles

นายบรรจง บุญชม

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2556  
คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรของแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต ( $MnPO_4 \cdot H_2O$ )  
ด้วยวิธีเคมี

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

ได้สังเคราะห์แมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรตด้วยวิธีการทางเคมีแบบตกตะกอนแบบง่าย รวดเร็ว เป็นมิตรปลอดภัยและประหยัดต้นทุน ระหว่างแมงกานีสไฮดรอกไซด์กับกรดฟอสฟอริกในสภาพตัวกลางชนิดต่าง ๆ ได้แก่ อะซิโตน เมทานอล เอทานอล โพรพานอลและกรดไนตริก โดยใช้สารทั้งหมดจำนวน 5 ตัวอย่าง พบว่าร้อยละการผลผลิตของการเตรียมแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรตทั้ง 5 ตัวอย่างอยู่ในช่วง 87-95 จากนั้นได้ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนจากสารไฮเดรตนี้ ด้วยการวิเคราะห์เชิงความร้อน (TGA) พบว่ามีร้อยละการสูญเสีย น้ำของสารทุกตัวอย่างที่เตรียมได้อยู่ในช่วง 16-17 ได้ตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารที่เตรียมขึ้นได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ คือ ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่า โครงสร้างของ แมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรตทุกตัว เป็นผลึกแบบโมโนคลินิกที่มีระบบผลึก C2/c ตรวจสอบรูปแบบการสั่นพื้นฐานด้วยเทคนิค FTIR พบว่ามี การสั่นของหน่วยย่อยของ  $PO_4^{3-}$  และ  $H_2O$  และสุดท้ายได้ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วย SEM พบว่าสารที่เตรียมได้มีรูปร่างและขนาดอนุภาคแตกต่างกันขึ้นอยู่กับตัวกลางที่ใช้เตรียมอย่างชัดเจน

คำสำคัญ : แมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต โครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา การเตรียมด้วยวิธีเคมี

Research Title: Chemical synthesis of manganese phosphate hydrate ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) nanoparticles

Researcher: Banjong Boonchom

Faculty: Science Department: Chemistry

### ABSTRACT

Manganese orthophosphate hydrates have been synthesized by a simple, rapid, safety and low cost precipitation between manganese nitrate and phosphoric acid in different media agents as acetone, methanol, ethanol propanol and nitric acid. 5 Prepared samples were obtained and found percent yields in the range of 87-95. Thermal transformations manganese orthophosphate hydrates were studied by thermal analysis (TGA), which show total mass loss in the range of 16-17 % for all prepared samples. All prepared samples were indentified by characteristic methods. XRD technique has been studied structural compounds, which found to be monoclinic phase with space group C2/c. Fundamental vibrations of  $\text{PO}_4^{3-}$  anions and  $\text{H}_2\text{O}$  in structures have been determined by FTIR spectroscopy. Finally, morphologies of all samples were analyzed by SEM, which indicate that there are clearly different shapes and particle sizes depend on media agents.

Keywords : Manganese orthophosphate hydrate; Crystal structure; Morphology; Chemical precipitation

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้เรื่อง “ การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรของแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) ด้วยวิธีเคมี Chemical synthesis of manganese phosphate hydrate( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) nanoparticles” สำเร็จ ลุล่วงและราบรื่นเป็นอย่างดี ด้วยการได้รับการสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2556 ของคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง งบประมาณ 50,000 บาท คณะผู้ทำวิจัยต้องขอขอบพระคุณสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ที่เอื้ออำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ ตรวจวิเคราะห์เอกลักษณ์ของสาร ด้วยเทคนิค FTIR XRD, TGA และ SEM ขอบพระคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี สำหรับความอนุเคราะห์ใช้เครื่องตรวจวิเคราะห์โครงสร้าง XRD ขอขอบคุณนักศึกษาทั้งระดับปริญญาตรี โทและเอก ที่ช่วยประสานงาน และทำการทดลองและทำการ วิเคราะห์เครื่องมือสำหรับตรวจสอบเอกลักษณ์ที่ทำการวิจัยนี้ และต้องขอขอบพระคุณบุคคลที่ช่วยให้ คำปรึกษา ชี้แนะ ประสานงาน และเพื่อร่วมงานวิจัยท่านอื่น ทุกคน คือ อาจารย์ประจำสาขาวิชาเคมี คณะ วิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ วรณทิพย์ ฉัตรจุฑามณี อาจารย์ประจำสาขาเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏวชิรเวศน์ วิทยาเขตขอนแก่น และ อาจารย์ ทรงพร จึงมั่นคง อาจารย์ประจำคณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี และสุดท้ายขอขอบประธาน สาขาเคมีและท่านคณบดี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่มี นโยบายสนับสนุนการทำวิจัยด้วยดีตลอดมา เป็นแรงบันดาลใจให้นักวิจัยมุ่งทำงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วง ตาม วัตถุประสงค์ที่วางไว้

นายบรรจง บุญชม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VI
สารบัญภาพ	VII
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 พัฒนาการศึกษเกี่ยวกับเตรียมสาร แมงกานีสอโรโทรฟอสเฟต ( $Mn(III)PO_4 \cdot H_2O$ )	9
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	10
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ	10
3.2 สารเคมี	11
3.3 วิธีการสังเคราะห์	11
3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่ศึกษา	13
บทที่ 4 ผลการวิจัย	15
4.1 ผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)	15
4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่าง ๆ (Characteristic materials and Identification method)	17
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	27
5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ (Synthetic results)	27
5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่าง ๆ (Characteristic materials and Identification method)	28
5.3 ข้อเสนอแนะ	29
บรรณานุกรม/เอกสารอ้างอิง	31
ประวัตินักวิจัย	33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ข้อมูลมาตรฐานทางโครงสร้างสาร แมงกานีสออร์โทฟอสเฟต ( $\text{Mn(III)PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	9
4.1 ร้อยละผลผลิตของสาร $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ที่เตรียมได้ด้วยสารตัวตั้งต้น $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ กับ $\text{H}_3\text{PO}_4$ ในสภาพตัวกลางต่าง ๆ พร้อมจำนวนโมลของน้ำในโครงผลึก จากข้อมูล TGA	17
4.2 ขนาดผลึกและแลตติสพารามิเตอร์ ที่คำนวณได้จากรูปแบบการสะท้อนรังสี X-ray สารแมงกานีสออร์โทฟอสเฟต ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ที่เตรียมขึ้นได้จากสารตั้งต้น เป็นแมงกานีสไนเตรดกับกรดฟอสฟอริกในสภาพตัวกลางที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนชนิดที่ต่างกัน	22
4.3 การอธิบายรูปแบบการสั่นของสารแมงกานีสออร์โทฟอสเฟต ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ที่เตรียมขึ้นได้จากสารตั้งต้น เป็นแมงกานีสไนเตรดกับกรดฟอสฟอริกในสภาพตัวกลางที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนชนิดที่ต่างกัน	24

## สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 โครงสร้างของ (a) ไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) (b) ไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) (c) ฟอสเฟต ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) (d) ไพโรฟอสเฟต ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) และ (e) ไซโคลเตตระฟอสเฟต ( $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ )	3
2.1 สปกตรัมการสั่นแบบอินฟราเรดของ $\text{Mn(III)PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aranda and Brugue, 1990)	6
2.2 เทอร์โมแกรม TGA-DTA ของการสลายตัวทางความร้อนของ $\text{Mn(III)PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aranda and Brugue, 1990)	7
2.3 ลักษณะทางโครงสร้างสามมิติวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เรย์แบบผงผลึก $\text{Mn(III)PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Lightfoot และคณะ, 1987)	7
2.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แบบผงผลึก $\text{Mn(III)PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Lightfoot และคณะ, 1987)	8
2.5 รูปแบบการสะท้อนรังสียูวีแบบสถานะของแข็ง ของผลึก $\text{Mn(III)PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aranda and Brugue, 1990)	8
4.1 เทอร์โมแกรม TGA ของ $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เตรียมได้จาก $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated acetone ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ในแก๊ส $\text{O}_2$	17
4.2 เทอร์โมแกรม TGA ของ $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เตรียมได้จาก $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated methanol ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ในแก๊ส $\text{O}_2$	18
4.3 เทอร์โมแกรม TGA ของ $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เตรียมได้จาก $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated ethanol ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ในแก๊ส $\text{O}_2$	18
4.4 เทอร์โมแกรม TGA ของ $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เตรียมได้จาก $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated propanol ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ในแก๊ส $\text{O}_2$	19
4.5 เทอร์โมแกรม TGA ของ $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เตรียมได้จาก $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated nitric acid ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ในแก๊ส $\text{O}_2$	16
4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD patterns) ของ $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เตรียมได้จาก $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated acetone, $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated methanol, $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated ethanol, $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated nitric acid	22
4.7 สเปกโทรสโกปีการสั่น (FTIR spectra) ของ $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เตรียมได้จาก $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated acetone, $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated methanol, $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated ethanol, $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated nitric acid	23
4.8 รูปร่างทางสัณฐานวิทยาจากเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM micrographs) ของ $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เตรียมได้จาก (a) $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated acetone, (b) $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated methanol, (c) $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated ethanol, (d) $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated nitric acid	25

## บทที่ 1 บทนำ

จากงานวิจัยภายใต้หัวข้อเรื่อง “การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรของแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต ( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) ด้วยวิธีเคมี (Chemical synthesis of manganese phosphate hydrate ( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) nanoparticles)” ผู้ทำวิจัยได้แบ่งรายละเอียดของเนื้อหาเพื่อนำเสนอจัดทำเป็นรูปเล่มสมบูรณ์ประกอบด้วยเนื้อหา 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

สารประกอบแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต ( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) เป็นสารที่น่าสนใจอย่างมากในอุตสาหกรรมปัจจุบันนี้ โดยถูกใช้กันอย่างแพร่หลาย เช่น การเป็นสารที่ใช้เป็นแหล่งของเลเซอร์ (laser host) ใช้ในด้านเซรามิก ไดอิเล็กทริก ไฟฟ้าเคมี สารแม่เหล็ก และตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างการใช้ในด้านเซรามิกที่มีการรายงานอยู่ในปัจจุบันนี้ คือการใช้เป็นสารเคลือบผิวเซรามิก ทางด้านเคมีไฟฟ้า มีรายงานในวารสารจำนวนมากว่าถูกใช้เพื่อเป็นสารที่ใช้ในเซลล์ไฟฟ้าเคมี หรือเซลล์แบตเตอรี่ ที่มีสูตรคือ  $LiMnPO_4$  และถูกใช้เพื่อเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเซลล์ไฟฟ้าเคมีอื่น อีกด้านที่สำคัญด้านหนึ่ง ก็คือการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสารตัวนี้ จะมีลักษณะทางโครงสร้างเหมือนกับสาร  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$  ซึ่งสารนี้จะมีลักษณะทางโครงสร้างของ  $SiO_4$  ที่ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไปอยู่แล้วตั้งแต่อดีต ถึงปัจจุบัน ดังนั้นในความเหมือนกันด้านโครงสร้าง จึงมีรายงานในวารสารที่เผยแพร่มามากได้มีการศึกษาประสิทธิภาพการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารที่กล่าวมาข้างบน สุดท้ายความสำคัญที่จะกล่าวถึงอีกประเด็น คือ แม้จะไม่มีกรงานทางวิชาการ แต่ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวโลหะ เกือบทุกโรงงาน จะมีการจัดซื้อสาร แมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต ( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) เพื่อนำไปใช้เพื่อเป็นสารสำหรับการเคลือบผิวโลหะ ป้องกันการกัดกร่อน และทนสภาพอุณหภูมิสูง ๆ ได้ จากที่กล่าวมา สารดังกล่าวมาจากการสังเคราะห์ขึ้นมา แต่ถ้าหากสารนี้เกิดขึ้นในธรรมชาติ โดยขั้นตอน และสภาพแวดล้อมที่เหมาะสม เช่น ความเป็นกรด-เบส อุณหภูมิและแสงจากดวงอาทิตย์ โดยกระบวนการที่เกิดขึ้น เรียกว่า Mangnolisis และสารที่เกิดขึ้นนี้ เรียกว่า “เซอร์บรานไคต์ (Serrabrancaite)”

สารประกอบแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต ( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) เคยถูกเตรียมได้ทั้งหลักการเตรียม ไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) หรือ เตรียมที่สภาวะอุณหภูมิสูง โดยถูกเตรียมขึ้นครั้งแรกโดย Christensen จากปฏิกิริยาของ แมงกานีสไนเตรตและกรดฟอสฟอริก โดยใช้ กรดไนตริก เป็นสารออกซิไดส์ หลักการเตรียมอื่น ๆ คือ การเตรียมด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของแมงกานีสคาร์บอเนต ด้วยกรดไนตริก ในกรดฟอสฟอริก จากการเตรียมที่ผ่านมา จะเห็นว่า หากไม่ใช้อุณหภูมิสูง และเวลานานแล้ว ปฏิกิริยาการเตรียมที่เกิดขึ้น จะมีการ

ปลดปล่อยแก๊ส เช่น  $\text{NO}_2$  หรือ/และ  $\text{CO}_2$  ซึ่งเป็นแก๊สพิษ ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ในเร็ว ๆ นี้ จึงได้มีการศึกษาการเตรียมสารนี้ ด้วยกระบวนการที่มีความอ่อนนุ่ม โดยเตรียมที่สารที่ไม่อันตราย ระยะเวลาสั้น ๆ พร้อมอุณหภูมิต่ำ โดยเรียกกันว่า เป็นวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม พร้อมผลลัพธ์ที่ได้ ทำให้ได้สารที่มีต้องการมีความบริสุทธิ์สูง มีขนาดอนุภาคเล็ก ถึงระดับนาโนเมตร พร้อมมีการกระจายตัวทางอนุภาคที่สม่ำเสมอ ตัวอย่างการเตรียมที่ได้เผยแพร่ไปแล้ว คือ เตรียมจาก แมงกานีส ไนเตรด กับกรดฟอสฟอริกในสภาพที่มีอะซิโตน และในสภาพที่มีเอทานอล ซึ่งจากการเตรียมในสภาพตัวกล้ำที่แตกต่างกันนี้ ทำให้สารที่เตรียมได้คือ  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  มีรูปร่างสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคต่างกัน คือ มีรูปร่างทรงกลม และรูปร่างคล้ายใบหญ้า

จากความสำคัญของสาร  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  และการศึกษาการเตรียมที่ค่อนข้างมีน้อยมาก พร้อมกันนั้น คำว่าอนุภาคนาโนเมตร เป็นสิ่งที่น่าสนใจในปัจจุบันอย่างยิ่ง เพราะสมมุติฐาน ที่น่าจะเป็นไปได้มากที่สุด คือ การนำสารนี้ไปใช้ไม่ว่า จะเป็นเซลล์ไฟฟ้าเคมีและตัวเร่งปฏิกิริยา การที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตร ย่อมมีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพด้านนั้น ๆ อย่างแน่นอน ด้วยเหตุผลดังกล่าว จึงน่าสนใจยิ่งที่จะ มุ่งศึกษาการเตรียมสารนี้ ด้วยเทคนิคที่ประหยัดและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เพื่อให้ได้สารที่มีคุณสมบัติที่เหมาะสมต่อการใช้งานในแต่ละด้าน โดยสิ่งที่น่าสนใจ คือ การเตรียมสารด้วยระบบสารตั้งต้นต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็น แหล่งแมงกานีส เช่น โลหะแมงกานีส แมงกานีสซัลเฟต แมงกานีสออกไซด์ เป็นต้น แหล่งของฟอสฟอรัส เช่น กรดฟอสฟอริก เกลือฟอสเฟตต่างๆ และแหล่งของสารออกไซด์ หรือตัวรีดิวซ์ ไม่ว่าจะเป็น กลุ่มที่เป็นกรด หรือกลุ่มแอลกอฮอล์ โดยสารตั้งต้นที่แตกต่างกันนั้น ก็จะส่งผลต่อราคาของสารที่จะนำไปสังเคราะห์ด้วย มีผลต่อราคาสารตัวนี้ที่สังเคราะห์ขึ้น เพื่อจะใช้เปรียบเทียบ ราคาต้นทุนการผลิตได้ ด้วยเหตุนี้ จึงคาดว่าข้อมูลที่จะได้รับในการศึกษานี้ จะเป็นประโยชน์และใช้ได้จริงในสำหรับภาคอุตสาหกรรมในอนาคตอย่างแน่นอน

แมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต มีสูตรทั่วไป  $\text{MnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  เมื่อ  $n = 1.0-1.7$  โมล แมงกานีสมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 3 มีระบบผลึกแบบโมโนคลินิก มีจำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลล์เท่ากับ 4 มีสมมาตรโมเลกุลเป็น  $C2/c$  เป็นสารเคมีที่ไม่เป็นอันตราย โดยมีวิธีการเตรียมหลายวิธีไม่ว่า จะเป็นการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มัล วิธีโซล-เจล วิธีสภาวะของแข็ง หรือวิธีสภาวะอุณหภูมิสูง และเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ สารนี้ถูกเตรียมขึ้นครั้งแรก โดย Christensen เตรียมได้จากระบบ กรดฟอสฟอริก-แมงกานีสไนเตรด ในสภาพะตัวออกไซด์เป็นกรดไนตริก Goloschapov & Martinenko (1976) ได้ศึกษาจำนวนโมลของน้ำผลึกพบว่ามีค่าเท่ากับ 1.5 โมล และมีกลุ่มที่ศึกษาจำนวนโมลของน้ำผลึกโดยรายงานว่ามีค่าอยู่ระหว่าง 1.13-1.70 คือ Selevich & Lyutsko (1984), Teterevkov & Chubarov (1982) and Boyle & Lindsay (1985 and 1986). Narita & Okabe (1983) และ Cudennec et al. (1989) ด้านโครงสร้างนั้น Lightfoot et al. (1987) ได้ศึกษาด้วย synchrotron X-ray powder diffraction พบว่าสารนี้มีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก  $C2/c$  แลตติสพารามิเตอร์ คือ  $a = 6.912 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.470 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.357 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112.3^\circ$ , and  $Z = 4$ . Aranda et al. (1993) ได้ศึกษา  $\text{MnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1.0-1.5$ ) ด้วยเทคนิค electron microscopy, density measurements, thermal analysis and X-ray powder diffraction พบว่าสารนี้มีกลไกการสลายตัวทางความร้อนที่ซับซ้อน Aleksovskaja et al. (1997) ได้รายงานรูปแบบการสั่นของโมเลกุลของสารจำพวก  $\text{Mn(III)AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{Mn(III)PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Witzke et al. (2000) ได้ค้นพบสารนี้ในธรรมชาติและได้เรียกชื่อว่า serrabrancaite ส่วนด้านการเตรียมแบบนั้น ได้มีรายงานการเตรียมด้วยระบบสารตั้งต้นเป็น แมงกานีสคาร์บอเนต-กรดฟอสฟอริก

ในสภาพกรดไนตริก Boonchom ได้เตรียมด้วยสารตั้งต้นระบบ แมงกานีสไนเตรต-กรดฟอสฟอริกในสภาพตัวกลางเมทานอล (2007) และ ได้เตรียมจากระบบ แมงกานีสซัลเฟต-กรดฟอสฟอริก ที่สภาพ pH 7 (2011)

จากงานวิจัยที่ผ่านมา มีการศึกษาวิธีการเตรียมสารนี้ให้ได้ขนาดอนุภาคนาโนเมตรค่อนข้างจะน้อยมาก โดยมีกลุ่มของผู้ซอทุนสนับสนุนเท่านั้นภายในประเทศ ส่วนที่ต่างประเทศก็มีนักวิจัยจากญี่ปุ่นและจากจีน ที่ศึกษาการเตรียมสารนี้ให้ได้ขนาดอนุภาคนาโนเมตร โดยการเตรียมแบบไฮโดรเทอร์มอลและแบบรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิสูง ...จึงน่าจะเป็นโอกาสที่ดี หากงานวิจัยนี้จะมุ่งศึกษาราคาเตรียมสารนี้ด้วยระบบสารตั้งต้น สภาวะการเตรียม และอิทธิพลต่างๆ ที่น่าจะทำได้ข้อมูลที่มีคุณค่าในอนาคต

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาการเตรียม สารประกอบแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต ( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) อนุภาคนาโนเมตร ด้วยระบบสารตั้งต้นต่าง ๆ
- 1.2.2 ศึกษาสภาวะการเตรียม เช่นอุณหภูมิ, เวลา, ความเป็นกรด-เบส และตัวกลางที่ส่งผลต่ออนุภาคของต่อ สารประกอบแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต ( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) อนุภาคนาโนเมตร และมีผลต่อร้อยละผลผลิต
- 1.2.3 ศึกษาตรวจสอบคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพของสารที่ถูกเตรียมขึ้น เพื่อเปรียบเทียบผลที่แตกต่างกันได้

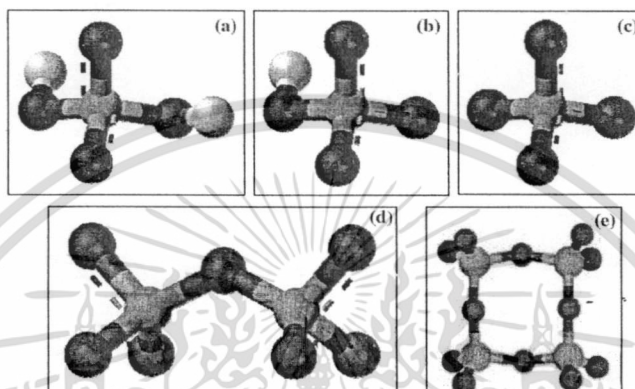
## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาหาระบบสารตั้งต้นที่ราคาถูกลงและเปรียบเทียบความประหยัดและต้นทุนการผลิตสาร  $MnPO_4 \cdot H_2O$
- 1.3.2 ศึกษาผลของสภาวะต่าง ๆ ที่ถูกใช้ในการเตรียมสารนี้
- 1.3.3 ศึกษาเปรียบเทียบคุณสมบัติทั้งทางกายภาพและทางเคมีของสารที่ถูกเตรียมได้ทั้งหมด โดยมุ่งไปที่ขนาดอนุภาคนาโนเมตรเป็นสำคัญ

## 1.4 สมมุติฐานงานวิจัย และกรอบแนวคิดในการวิจัย

สารประกอบแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต โดยทั่วไป สามารถเกิดขึ้นเองได้ตามธรรมชาติและเกิดจากการสังเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ โดยมีหน่วยย่อยของฟอสเฟต ได้แก่ ออร์โทฟอสเฟต ( $PO_4^{3-}$ ) [2] ดังภาพที่ 1.1 สำหรับสารประกอบอนินทรีย์แมงกานีสออร์โทฟอสเฟต  $MnPO_4 \cdot H_2O$  หากค้นพบในธรรมชาติ เรียงกว่าเป็นสินแร่ ชื่อ เซอร์ราบรานไซต์ (Serrabraincite) แต่หากเตรียมขึ้นในห้องทดลอง จะสามารถเตรียมได้หลากหลายวิธี เช่น การเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน (precipitation) การตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) โซล-เจล (sol-gel) ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) และอื่น ๆ พบว่าหากใช้เทคนิคการเตรียมที่แตกต่างกัน มีผลอย่างยิ่งต่อสมบัติต่างๆ ทั้งทางกายภาพและทางเคมีของสารที่ศึกษานี้ อาทิ เช่น สมบัติความเสถียรทางความร้อน ลักษณะทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยา สมบัติการดูดกลืนแสง และสมบัติความเป็นแม่เหล็ก เป็นต้น ด้วยเหตุนี้เอง งานวิจัยนี้ จึงมุ่งเป้า วิจัยเพื่อให้ได้สารที่มีสมบัติต่างๆ ที่เหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้งานตามความต้องการ ไม่ว่าจะใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาเคมี ใช้

เป็นสารตั้งต้นของเซลล์ไฟฟ้าเคมี เซลล์แบตเตอรี่ต่าง ๆ ใช้เป็นสารเคลือบผิวโลหะ ซึ่งล้วนต้องการสมบัติบางอย่างที่เหมาะสม เช่น ขนาดอนุภาคที่สม่ำเสมอ ความบริสุทธิ์ และลักษณะเจดสีที่ปรากฏ หรือแม้แต่ขนาดผลิตรระดับนาโนเมตร ล้วนแต่งานวิจัยในอดีตยังขาดรายละเอียดดังที่กล่าวมานี้



ภาพที่ 1.1 โครงสร้างของ (a) ไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) (b) ไฮโดรเจนฟอสเฟต ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) (c) ฟอสเฟต ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) (d) ไพโรฟอสเฟต ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) และ (e) ไทโคลเตตระฟอสเฟต ( $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ )

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 ได้ทราบข้อมูลการสังเคราะห์สาร  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ระบบสารตั้งต้นระบบต่าง ๆ พร้อมทราบข้อมูลด้านต้นทุนการผลิต
- 1.5.2 ได้ทราบสภาวะการเตรียมที่เหมาะสมที่สุดที่ก่อให้เกิดร้อยละผลผลิตสูงสุด และคุณสมบัติที่ดีและเป็นแบบให้เลือกใช้ในการเตรียม เพื่อนำสารนี้ไปใช้ในด้านที่เฉพาะเจาะจง
- 1.5.3 ได้ทราบข้อมูลเปรียบเทียบคุณสมบัติทั้งกายภาพและทางเคมี และได้ใช้ผลงานทั้งหมดนี้ไปเผยแพร่ในวารสารระดับนานาชาติ และรวมทั้งการเสนอผลงานวิจัยทั้งในและต่างประเทศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

### แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

#### 2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

สารประกอบกลุ่มแมงกานีสฟอสเฟตเป็นสารที่มีความเสถียรที่สุดคือ แมงกานีสออกโทรฟอสเฟตไฮเดรต  $MnPO_4 \cdot nH_2O$  ถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรก โดย Cristensen (1883) จากสารตั้งต้นคือ แมงกานีส (III) อะซิเทรตและกรดฟอสฟอริก และอีกระบบสารตั้งต้นคือแมงกานีส(II) ไนเทรต ถูกออกซิไดซ์ด้วยกรดไนตริกเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดฟอสฟอริก มีรายงานการวิจัยหลาย ๆ งาน ที่ทำการศึกษาเกี่ยวกับน้ำในโครงสร้างของ  $MnPO_4 \cdot nH_2O$  ซึ่งนับถึงปัจจุบันยังเป็นเรื่องที่ไม่ชัดเจน ในจำนวนโมลของน้ำในโครงสร้างของสารแมงกานีสฟอสเฟตชนิดนี้ Goloschapov และ Martinenko (1976) เสนอว่าจำนวนโมลของน้ำผลึก คือ 1.5 โมล ซึ่งเป็นจำนวนที่คล้ายกับรายงานของ Selevich & Lyutsko (1984), Teterevkov & Chubarov (1982) and Boyle & Lindsay (1985 and 1986) แต่ Narita & Okabe (1983) ได้ศึกษาการวิเคราะห์เชิงความร้อนพบว่า มีจำนวนโมลน้ำผลึกเท่ากับ 1.13 Cudennec และคณะ (1989) ได้ทดลองพิสูจน์จำนวนโมลน้ำผลึกพบว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วง 1-1.7

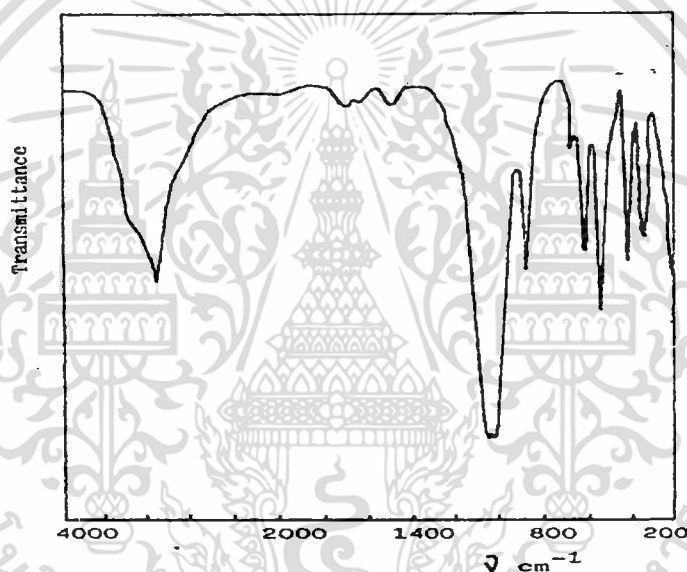
สำหรับโครงสร้างของแมงกานีสฟอสเฟตนี้ ได้ถูกวิเคราะห์ครั้งแรกด้วยคณะ Lightfoot . (1987) โดยเทคนิคเอกซเรย์ซินโครตรอน ได้รายงานระบบผลึกแบบโมโนคลินิก สมมาตรระบบผลึกแบบ  $C2/c$  แลตทิซพารามิเตอร์ เป็น  $a = 6.912 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.470 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.357 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112.3^\circ$ , และมีจำนวนโมเลกุลต่อหนึ่งหน่วยเซลล์(Z) เท่ากับ 4. ลักษณะทางโครงสร้าง ประมาณว่า น้ำผลึกหนึ่งโมเลกุลต่อสูตร โครงสร้างจะเป็น  $MnO_6$  ออกทระฮีดรอนที่บิดเบี้ยว จับกับออกซิเจนของโมเลกุลน้ำ ตั้งตรงกับสายโซ่ซิกแซกของ Mn-O-Mn และสายโซ่นี้จะเชื่อมต่อกันกับ เตตระฮีดรอนของ  $PO_4$  เป็นระบบสามมิติแบบโครงสร้างตาข่าย โดยจะอยู่ในแกน c เชื่อมกับอะตอมไฮโดรเจนของน้ำผลึก

ถัดมาปี 1990 Aranda and Brugue ได้มีการศึกษา  $MnPO_4 \cdot 1.3H_2O$  โดยศึกษาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อน อินฟราเรด และสเปกตรากการสะท้อนแสงเพื่อวิเคราะห์โครงสร้างและธรรมชาติของโมเลกุลของน้ำผลึก โดยสารนี้ เตรียมขึ้นได้จากเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล จากสารตั้งต้นเป็น แมงกานีสออกไซด์และผงผลึกกรดฟอสฟอริกบริสุทธิ์ มีสัดส่วนของ P ต่อ Mn เท่ากับ 3 ต่อ 2 ควบคุมอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน สเปกตรานอินฟราเรดและเส้นกราฟเทอร์โมแกรม TGA-DTA ระบุให้ทราบว่าสารนี้มีโมเลกุลของน้ำมีการแตกพันธะเปลี่ยนรูปทางโครงสร้าง เป็น  $Mn(OH)(HPO_4) \cdot 0.3H_2O$  และอนุพันธ์ทางความร้อนตัวสุดท้ายกลายเป็นแมงกานีสไพโรฟอสเฟต  $Mn_2P_2O_7$  การวิเคราะห์สเปกตรัมทาง การสะท้อนแสงพบว่า มีโครงสร้างที่เป็นอิทธิพลของ Jahn-Teller และงานนี้ยังได้รายงานผลการอธิบายรูปแบบการสั่นของพันธะบางพันธะ

Aranda และ (1993) ได้ทำการศึกษา  $MnPO_4 \cdot nH_2O$  ( $n = 1.0-1.5$ ) ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์เลกตรอน เครื่องมือวิเคราะห์ความหนาแน่น การวิเคราะห์เชิงความร้อน และการวิเคราะห์ผงผลึกเอกซเรย์ รายละเอียดผลการวิเคราะห์ ระบุว่า สารนี้มีความเสถียรมากในการสลายตัวทางความร้อนโดยจะมีปฏิกิริยา

รีดักชันเมื่อสภาวะอุณหภูมิสูง แบ่งกลไกการสลายตัวออกเป็น 2 ชั้น ภายใต้ปฏิกิริยารีดักชันของ Mn(III) กลายเป็น Mn(II) ก่อนที่โมเลกุลของน้ำจะหลุดออกไปหมด

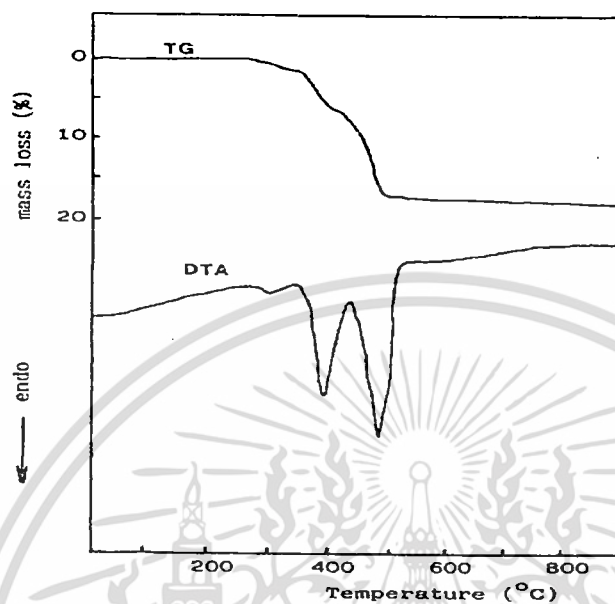
Aleksovskaya และคณะ (1997) ได้รายงานเกี่ยวกับสเปกตรอินฟราเรดของ  $Mn(III)PO_4 \cdot H_2O$  และสารที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกัน คือ  $Mn(III)AsO_4 \cdot H_2O$  แล้วได้เสนอว่า สารนี้มีพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงมาก และหากเปรียบเทียบกันสาร 2 ตัวนี้ ตัวหลังจะมีความแรงของพันธะไฮโดรเจนมากกว่า อีกอย่างยังพบว่าสารสองชนิดนี้มีลักษณะสเปกตรของการสั่นที่คล้ายคลึงกันมาก และยังไปคล้ายคลึงกับสารในกลุ่มซีเซอร์ไรต์ ( $M(II)RO_4 \cdot H_2O$ , M (II) = Mg, Mn, Fe, Co, Ni or Zn, and R = S or Se) จึงถูกสรุปว่า สารที่มีสูตรคล้ายกันนี้ จะมีลักษณะสมบัติบางอย่างคล้ายกัน เช่น ระบบผลึก ลักษณะการสั่นของพันธะในโครงสร้าง รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จึงเรียกสารที่มีลักษณะคล้ายกันแบบนี้ว่า สารที่มีโครงสร้างเหมือน (Isostructural)



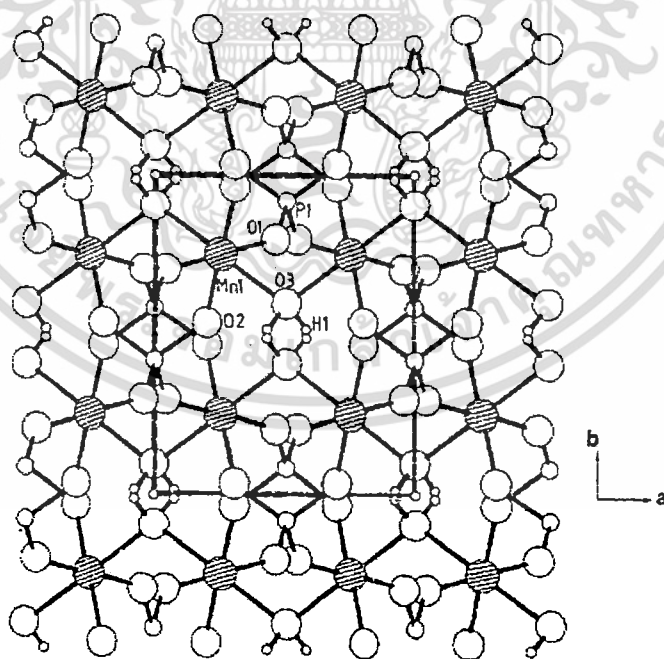
ภาพที่ 2.1 สเปกตรัมการสั่นแบบอินฟราเรดของ  $Mn(III)PO_4 \cdot H_2O$  (Aranda and Brugue, 1990)

Witzke และคณะ (2000) ได้ค้นพบสาร  $Mn(III)PO_4 \cdot H_2O$  ในธรรมชาติ จึงได้เรียกสารนี้ว่า เซอร์ราแบรนไคต์ (Serrabrncite) ตามชื่อท้องถิ่นที่ค้นพบ และยังได้ศึกษาทั้งสมบัติกายภาพและทางเคมีของสารนี้อย่างละเอียด

สำหรับที่ผ่านมา จนถึงปัจจุบัน แสดงข้อมูลทางโครงสร้างสาร  $Mn(III)PO_4 \cdot H_2O$  ดังตารางที่ 2.1 และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ แสดงในภาพที่ 2.1-2.5 และนับจากปี 2000 เป็นต้นมา ก็เริ่มมีการศึกษาการเตรียมสารดังกล่าวนี้ให้มีรูปร่างทางสัณฐานวิทยาที่แปลกใหม่ และให้มีขนาดอนุภาคนาโนเมตร และมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอที่มีความบริสุทธิ์สูง ๆ ดังรายละเอียดต่อไปนี้

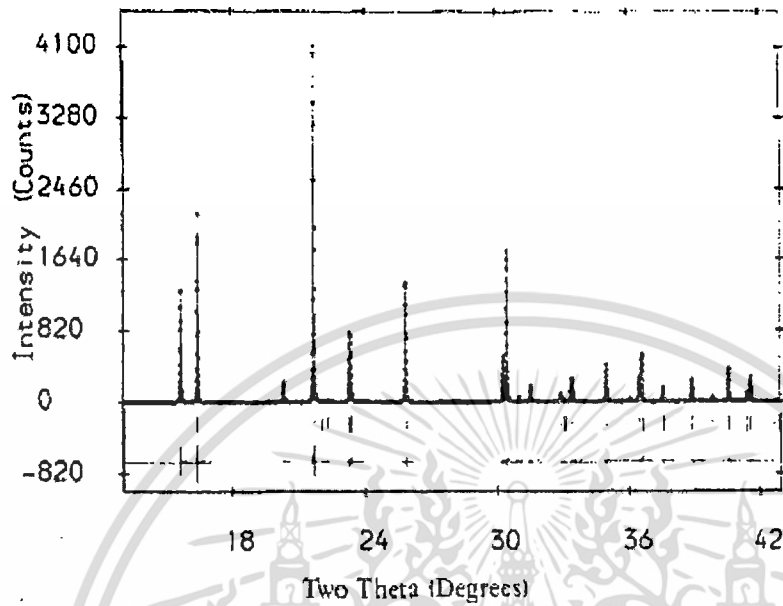


ภาพที่ 2.2 เทอร์โมแกรม TGA-DTA ของการสลายตัวทางความร้อนของ  $\text{Mn(III)PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Aranda and Brugue, 1990)

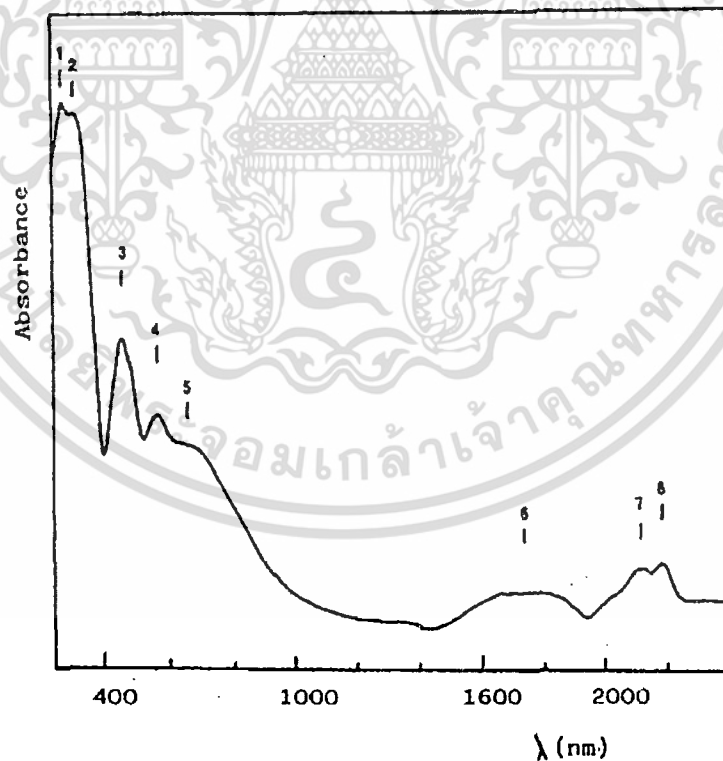


ภาพที่ 2.3 ลักษณะทางโครงสร้างสามมิติวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เรย์แบบผงผลึก  $\text{Mn(III)PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Lightfoot และคณะ, 1987)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แบบผงผลึก  $\text{Mn(III)PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Lightfoot และคณะ, 1987)



ภาพที่ 2.5 รูปแบบการสะท้อนรังสียูวีแบบสถานะของแข็ง ของผลึก  $\text{Mn(III)PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Aranda and Brugue, 1990)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 ข้อมูลมาตรฐานทางโครงสร้างสาร แมงกานีสอโรโทรฟอสเฟต ( $\text{Mn(III)PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

สาร	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta^*$	ระบบผลึก	PDF no.
$\text{Mn(III)PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6.91	7.47	7.36	112.30	Monoclinic	51-1548
$\text{Mn(III)PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6.92	7.48	7.37	112.30	Monoclinic	44-0071
$\text{Mn(III)PO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-	32-0650

## 2.2 พัฒนาการศึกษเกี่ยวกับเตรียมสาร แมงกานีสอโรโทรฟอสเฟต ( $\text{Mn(III)PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

การเตรียมสารแมงกานีสอโรโทรฟอสเฟตนั้น เริ่มได้รับความสนใจตั้งปี 2000 เป็นต้นมา โดยมีนักวิจัย 2 กลุ่ม คือ กลุ่มของ Zhang และ กลุ่มของ Boonchom ได้ค้นคว้าหาวิธีการเตรียมสารชนิดนี้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ คือ เทคนิครีฟลักซ์ที่ควบคุมอุณหภูมิประมาณ 40-100 °C เป็นเวลาหลายชั่วโมง และเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล และยังมีเทคนิคการเตรียมแบบอยู่ในสภาวะตัวกลางที่ควบคุมอุณหภูมิสูง ๆ อีกด้วย

แต่ถึงอย่างไร การเตรียมสารชนิดนี้ที่กล่าวมาแล้ว ยังเป็นเทคนิคที่ยุ่งยากและซับซ้อน อันตราย งานวิจัยนี้จึงได้คิดค้นเทคนิคการเตรียม โดยพยายามคิดค้นดัดแปลงเทคนิคที่มีก่อนให้ง่ายและสะดวกรวดเร็วและประหยัดค่าใช้จ่าย โดยจะได้กล่าวถึงในบทถัดไป

### บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารด้วยเทคนิคที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว พร้อมไม่ก่อให้เกิดอันตรายในขณะการเตรียม ด้วยเทคนิคการตกตะกอนแบบการแทนที่ ซึ่งได้ทดลองเปรียบเทียบกับเทคนิคอื่น ๆ พบว่าเป็นเทคนิคนี้ ดีกว่า เทคนิคอื่น ๆ เช่น การเตรียมแบบไอโซเทอร์มอล หรือเทคนิคโซโนเคมีที่สภาวะปกติ หรือเทคนิคไมโครเวฟ สำหรับสารแมงกานีสฟอสเฟตโมโนไฮดรต  $Mn(III)PO_4 \cdot H_2O$  มีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย ด้วยระบบสารตั้งต้น ตัวแปรสภาวะและเทคนิคการเตรียมที่หลากหลาย แต่งานวิจัยนี้ สนใจการเตรียมด้วยสารตั้งต้นแหล่งของแมงกานีส เป็นแมงกานีสไนเตรด  $(Mn(II)(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$  และแหล่งของฟอสฟอรัสเป็นกรดฟอสฟอริก ด้วยเทคนิคการเตรียมการตกตะกอนแบบแทนที่ ในตัวกลางที่เป็นสารกลุ่มอินทรีย์เคมี ได้แก่ อะซิโตน เอทานอล เมทานอล และโพรพานอล และในสภาพความเป็นกรด คือกรดไนตริก โดยได้มีการศึกษาก่อนหน้านี้พบว่า การเตรียมด้วยในตัวกลาง จะส่งเสริมปฏิกิริยารีดอกซ์การตกตะกอน เพราะ เลขออกซิเดชันของแมงกานีส  $2+ (Mn(II))$  จะถูกออกซิไดซ์ไปเป็นเลขออกซิเดชัน  $3+ (Mn(III))$  ได้ในสภาวะอุณหภูมิของจุดเดือดของสารละลายที่เป็นตัวกลาง ด้วยเหตุนี้การทดลองภายใต้งานวิจัยนี้จึงออกแบบวิธีการดำเนินงานวิจัยดังรายละเอียดต่อไปนี้

งานวิจัยนี้ได้คัดเลือกสารที่เตรียมขึ้นได้ คือ แมงกานีสฟอสเฟตโมโนไฮดรต  $Mn(III)PO_4 \cdot H_2O$  จำนวน 5 ตัวอย่าง จาก 5 ระบบสารตัวกลาง โดยคัดเลือกเทคนิคการเตรียมที่ดีที่สุด ที่ให้ผลด้านคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารที่เตรียมได้นี้ดีที่สุด และแตกต่างจากงานที่ได้มีการศึกษามาในอดีต โดยสมบัติทางกายภาพและทางเคมี ได้มีการตรวจสอบด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของสารทั้งหมด คือ ตรวจสอบปริมาณน้ำในโครงสร้าง ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อนที่กล่าวมาข้างต้น ตรวจสอบปริมาณโลหะ ด้วยเทคนิค Atomic absorption spectrophotometer (AAS) ตรวจสอบปริมาณฟอสฟอรัส โดยการวิเคราะห์เทียบสี (Colorimetric analysis) ของเทคนิคสารประกอบเชิงซ้อนโมลิบโดฟอสเฟต (Molybdophosphate complex) ตรวจสอบเอกลักษณ์รูปแบบการสั่นของพันธะภายในโมเลกุลของสารกลุ่มนี้ จะมีรูปแบบการสั่นพันธะของหน่วยย่อย  $PO_4$ ,  $MnO_4$  or  $MnO_6$  และ  $H_2O$  ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการสั่นแบบฟูเรียร์แทรนสฟอร์ม อินฟราเรด (Vibrational spectroscopy; Fourier transform infrared, FTIR) ตรวจสอบเอกลักษณ์ทางโครงสร้างและขนาดผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) และตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.5 pH meter (Metrom)

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

### 3.2 สารเคมี

3.2.1 Acetone,  $C_3H_6O$ , 99.8%, CARLO ERBA

3.2.2 Phosphoric acid,  $H_3PO_4$ , 86.4%, J.T.Baker

3.2.3 Ethanol 95%, Riedel-deHaen

3.2.4 Methanol >95%, Fluka

3.2.5 Propanol, 98.99%, Aldrich

3.2.6 Manganese (II) nitrate tetrahydrate,  $(Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ , 98%, Aldrich

3.2.7 Potassium bromide, KBr, spectroscopy grade, Jasco

3.2.8 Water (Deionized water, DI)

3.2.9 Methanol,  $CH_3OH$ , Carlo Erba reagent.

3.2.10 Silica gel, Merck.

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

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

3.2.13 Nitric acid,  $HNO_3$ , 65 %, Riedel – deHaen.

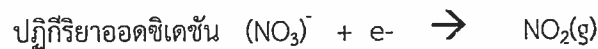
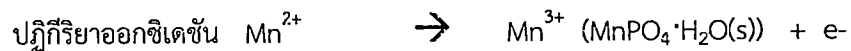
### 3.3 วิธีการสังเคราะห์

เทคนิคการสังเคราะห์ของสารแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรตได้ทดลองการเตรียมหลายรูปแบบสุดท้ายได้คัดเลือกเทคนิคที่เน้นกระบวนการที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว และไม่ก่อให้เกิดอันตราย โดยเลือกวิธีการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนแบบการแทนที่ โดยใช้สารตั้งต้น คือ แหล่งสารตั้งต้น แมงกานีส (Mn) เป็น  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  และแหล่งสารตั้งต้นฟอสฟอรัส (P) ได้แก่ กรดฟอสฟอริก  $H_3PO_4$  โดยจะถูกผสมในตัวกลางที่เป็นอะซิโตน เอทานอล เมทานอล โพรพานอล และกรดไนตริก จะอธิบายวิธีดังต่อไปนี้

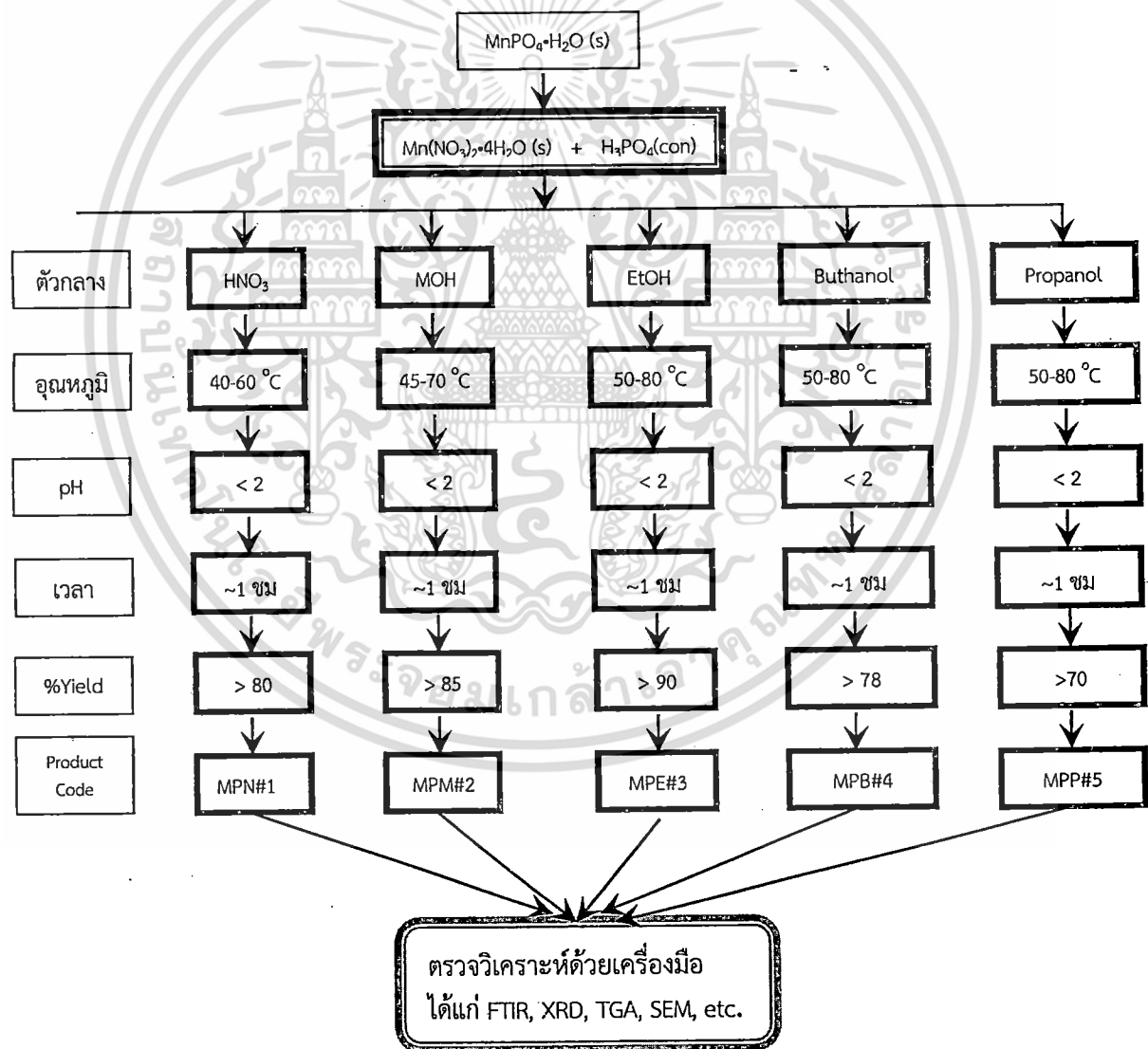
ปฏิกิริยาทั่วไปของการเตรียม ดังนี้



จากปฏิกิริยารีดอกซ์รวม สามารถแสดงออกเป็นปฏิกิริยาย่อยได้ คือ



จากผลที่ได้ จึงนำไปศึกษาสภาวะการเตรียมต่าง ๆ คือ อุณหภูมิ, เวลา, ความเป็นกรด-เบส และ ตัวกลางที่ส่งผลต่ออนุภาคของ  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  และมีผลต่อร้อยละผลผลิต โดยแสดงเป็นแผนภาพดังต่อไปนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## วิธีการเตรียม

1. ชั่งสาร  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (s) 24.9107 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ 50 มิลลิลิตร
2. ค่อย ๆ เติมกรดฟอสฟอริกเข้มข้น 85% w/v 13.40 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ข้อ 1) ละลาย  
จะได้สารละลายสีชมพูอ่อน คนอย่างสม่ำเสมอด้วย hot plate stirrer หรือด้วยแท่งแก้วคนสารปั่นกววน  
จากนั้นค่อยเติม คือ อะซิโตน ประมาณ 44.64 มิลลิลิตรคนให้สารละลายกลายเป็นเนื้อเดียวกัน
3. นำสารในข้อ 2) ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิไม่เกิน 50 องศาเซลเซียส พร้อมปั่นกววน  
ตลอดเวลา จนกระทั่งปฏิกิริยาสิ้นสุด โดยสังเกตแก๊ส  $\text{NO}_2(\text{g})$  ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาจะถูกปลดปล่อยออกไป  
หมดแล้ว (30 นาที) จะได้ตะกอนสีเทาเขียว (green grey solid) และของเหลวใส
4. นำไปกรองแยกตะกอนออกจากของเหลวและล้างด้วยอะซิโตนแล้วนำไปอบไล่ความชื้นที่  
อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส
5. ทดสอบคุณสมบัติทางความร้อนของสารด้วยเทคนิค TG/DTG
6. แบ่งตะกอนออกเป็นสองส่วน นำส่วนหนึ่งไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน  
3 ชั่วโมง
7. พิสูจน์เอกลักษณ์สารทั้งสอง (ก่อนเผาและหลังเผา) ด้วยเทคนิค FTIR, XRD และ SEM

## ร้อยละผลผลิต

จากนั้นทำการเตรียมแบบเดียวกันนี้ แต่เปลี่ยนตัวกลางเป็น เมทานอล เอทานอล โพรพานอล หรือไน  
ตริก ก็จะได้สาร  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$  ได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเตรียม 5 รูปแบบ 5 ตัวด้วยกัน และได้นำไป  
ตรวจสอบวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือต่าง ๆ

### 3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่ศึกษา

#### 3.4.1 การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อน

นำสารกลุ่ม  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  มาศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อน เพื่อให้เข้าใจถึงกลไกการ  
สลายตัวของสารและอุณหภูมิสูงสุดที่สารสลายตัวอย่างสมบูรณ์ ด้วยเครื่อง Thermogravimetric/Differential  
Thermal Analyzer ,Pyris Dimond TG/DTA ,Perkin Elmer โดยใส่สารตัวอย่างที่บดละเอียดและสารอ้างอิง  
(Aluminum oxide,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ลงใน Alumina pan โดยแต่ละ pan ต้องมีน้ำหนักผลรวมใกล้เคียงกัน ซึ่งน้ำหนักของ  
สารตัวอย่างที่ใส่อยู่ในช่วง 5-6 mg กำหนดสถานะของการวิเคราะห์ คือ ความดันของแก๊ส 3 bar ช่วงอุณหภูมิใน  
การวิเคราะห์ 30-1000 °C อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 °C min<sup>-1</sup> และอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจน 100 mL  
min<sup>-1</sup> ข้อมูลที่ได้นำไปวิเคราะห์ปริมาณน้ำในโครงสร้าง วิเคราะห์จากเทอร์โมแกรมของ TG

#### 3.4.2 การวิเคราะห์รูปแบบการสั่นขององค์ประกอบย่อยภายในโมเลกุล

นำสารทั้ง  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ที่ได้ไปบันทึกสเปกตรัมการสั่นด้วยเครื่อง FTIR spectrum GX Perkin-  
Elmer Spectrophotometer โดยใช้เทคนิค KBr-pellet มีขั้นตอนดังนี้ ใส่สารตัวอย่างลงในโถงบดให้  
ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกันกับ KBr ในอัตราส่วน sample : KBr เป็น 1 :10 แล้วอัดให้เป็นแผ่นบางๆ ด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Hand press จากนั้นใส่ลงใน disc holder และทำการบันทึกสเปกตรัมการสั่น โดยกำหนดสถานะของการวิเคราะห์ คือบันทึกความยาวคลื่น(Wavenumber) ในช่วง  $4000-370\text{ cm}^{-1}$  จำนวนครั้งการการรัน (Scan Number) เท่ากับ 4 และ Resolution :  $4\text{ cm}^{-1}$

### 3.4.3 การวิเคราะห์ทางโครงสร้าง

นำสารที่ได้ทั้ง 20 ตัวอย่าง มาตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a, b, c และมุม  $\beta$ ) และคำนวณขนาดผลึกด้วยสมการ Scherrer จากการเปรียบเทียบ XRD patterns ของสารตัวอย่างกับสารมาตรฐาน ด้วยเครื่อง X-Ray powder diffractometer โดยบดสารให้ละเอียดแล้วใส่ลงใน sample holder และทำการวิเคราะห์ต่อไป โดยกำหนดสถานะของการวิเคราะห์ ดังนี้ Voltage : 40 kV; Current : 35 mA

#### Identity

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

### 3.4.4 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา

นำสารที่ได้ทั้ง 20 ตัวอย่าง ที่สังเคราะห์ขึ้นได้นี้ มาตรวจวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยการเตรียมตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ด้วยการเคลือบทองแล้วค่อยวิเคราะห์ด้วย SEM using LEO SEM VP1450 และ LEO SEM VP1455

## บทที่ 4 ผลการวิจัย

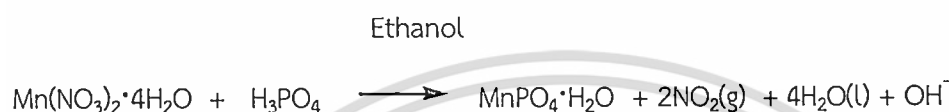
ผลการวิจัยการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรของแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) ด้วยวิธีเคมี ได้ค้นคว้าและออกแบบการสังเคราะห์สารโดยการค้นหาเทคนิคการเตรียมที่สะดวกรวดเร็ว ต้นทุนต่ำ ทำได้แบบง่าย ๆ ปลอดภัย พบว่าค้นพบวิธีที่เตรียมด้วยเงื่อนไขดังกล่าว คือการเตรียมสารนี้ด้วยเทคนิคทางเคมี โดยใช้สารตั้งต้นเป็นแมงกานีสไนเตรดกับกรดฟอสฟอริก ทำปฏิกิริยากัน ในตัวกลางที่แตกต่างกัน 5 ชนิด ได้แก่ อะซิโตน เมทานอล เอทานอล โพรพานอล และกรดไนตริก ตัวกลางทั้ง 5 ชนิด มีหน้าที่ในการก่อให้เกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดยไปรีดิวซ์ไอออนจากแมงกานีส ในสารประกอบแมงกานีส (II) ไนเตรด ให้เปลี่ยนเลขออกซิเดชันเป็น แมงกานีส 3+ (Mn(III)) ซึ่งก็คือทำหน้าที่เป็นตัวให้ออกซิไดซ์นั่นเอง เมื่อแมงกานีสถูกออกซิไดซ์ ก็จะกลายเป็นแมงกานีสออกไซด์ฟอสเฟตไฮเดรต เกิดเป็นตะกอนสารประกอบที่มีสีปรากฏเป็นสีเขียวขี้ม้า (Green Gray) พบว่าการที่ใช้ตัวกลางที่แตกต่างกันนั้น จะส่งผลต่ออุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันนี้ คือ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นตามอุณหภูมิของจุดเดือดของตัวกลางที่ใช้ ดังนั้น จึงต้องมีการควบคุมอุณหภูมิตามตัวกลางต่าง ๆ ดังนี้ อะซิโตน ควบคุมอุณหภูมิที่  $56^\circ C$  เมทานอล ควบคุมอุณหภูมิที่  $65^\circ C$  เอทานอล ควบคุมอุณหภูมิที่  $78^\circ C$  โพรพานอล ควบคุมอุณหภูมิที่  $97^\circ C$  และกรดไนตริก ควบคุมอุณหภูมิที่  $40^\circ C$  ระยะเวลาที่ใช้ถูกควบคุมให้เท่ากันคือประมาณ 1 ชั่วโมง ตัวอย่างที่ถูกเตรียมได้ทั้ง 5 ตัวอย่าง ได้ถูกนำไปวิเคราะห์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ประกอบด้วย การตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิครังสีเอกซ์ (XRD) ตรวจสอบรูปแบบการสั่นของหน่วยย่อยภายในโมเลกุล ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการสั่น (FTIR) สูดทำยารวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ซึ่งผลการวิจัยในหัวข้อที่กล่าวมาข้างบนนี้ จะกล่าวอย่างละเอียดดังต่อไปนี้

### 4.1 ผลการสังเคราะห์ (Synthesis results)

สังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรของแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) ด้วยวิธีเคมี ได้เลือกสารตั้งต้น คือ  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  และแหล่งสารตั้งต้นฟอสฟอรัส (P)  $H_3PO_4$  พบว่าเป็นเทคนิคที่ง่าย สะดวก และรวดเร็ว โดยขั้นตอนการเตรียมง่ายแค่ผสมสารที่เป็นแหล่งของฟอสฟอรัสและแหล่งของแมงกานีสเข้าด้วยกันแล้วเติมตัวกลางเพื่อไปทำหน้าที่รีดิวซ์ไอออน ซึ่งก็คือตัวกลางชนิดต่าง ๆ ปั่นกวนอย่างสม่ำเสมอ พร้อมควบคุมอุณหภูมิที่สอดคล้องกับจุดเดือดของตัวกลางที่ได้เลือก โดยสารที่เตรียมได้รวมทั้งสิ้น 5 ตัวอย่าง ซึ่งวิธีการเตรียมด้วยสารตัวกลางที่แตกต่างกันจะถูกเปรียบเทียบผลที่ได้ ซึ่งน่าจะเป็นข้อมูลที่เป็นประโยชน์และเหมาะที่จะนำเทคนิคนี้ไปใช้เตรียมสารข้างต้น ในระดับอุตสาหกรรมในอนาคต จากตัวอย่างที่เตรียมขึ้นได้นั้น นำมาคำนวณหาร้อยละผลผลิตที่ได้ ตัวอย่างการคำนวณดังด้านล่างนี้ และผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.1 โดยจะเห็นว่า มีร้อยละการผลิตประมาณ 90-96 ซึ่งถือบางวิธีให้ค่าสูงมาก ถือว่าเป็นระบบที่น่านำไปใช้ในการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรมได้จริง

### ตัวอย่างการคำนวณหาร้อยละผลผลิตที่ได้

จากการเตรียมสารด้วยตัวกลาง 5 ชนิด น้ำหนักของแมงกานีสไนเตรตจะถูกจำกัดให้คงที่ คือประมาณ 24.9107 กรัม และจะใช้กรดฟอสฟอริกเข้มข้น 85% w/v 13.40 มิลลิลิตร ซึ่งมากเกินไป ดังนั้น สารแมงกานีสจึงเป็นสารควบคุมปริมาณ การคำนวณร้อยละผลผลิต จึงสามารถคำนวณได้ดังนี้ ตัวอย่างการคำนวณจากการเตรียมด้วยตัวกลางเป็นเอทานอล พบว่าจากการเตรียมสามซ้ำ ได้น้ำหนักตะกอนที่ถูกเตรียมได้มีเฉลี่ยเท่ากับ 15.4951 กรัม



จากสมการ 1 โมล 1 โมล จะเกิด 1 โมล .....

ดังนั้น:

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลสมมูลของ } \text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} &= \text{จำนวนโมลสมมูลของ } \text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \\ \text{น้ำหนักของ } \text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} &= \text{น้ำหนักของ } \text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \\ \text{มวลโมเลกุลของ } \text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} &= \text{มวลโมเลกุลของ } \text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \\ \text{น้ำหนักของ } \text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O (Cal.)} &= \frac{\text{น้ำหนักของ } \text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \times \text{มวลโมเลกุลของ } \text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{มวลโมเลกุลของ } \text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \\ &= \frac{24.9107 \text{ g} \times 167.92 \text{ g/mol}}{251.01 \text{ g/mol}} \\ &= 16.6647 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลผลิต (\% yield)} &= \frac{\text{น้ำหนักของ } \text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O (Obs.)}}{\text{น้ำหนักของ } \text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O (Cal.)}} \times 100 \% \\ &= \frac{15.4951}{16.6647} \times 100 \% \\ &= 92.89 \% \end{aligned}$$

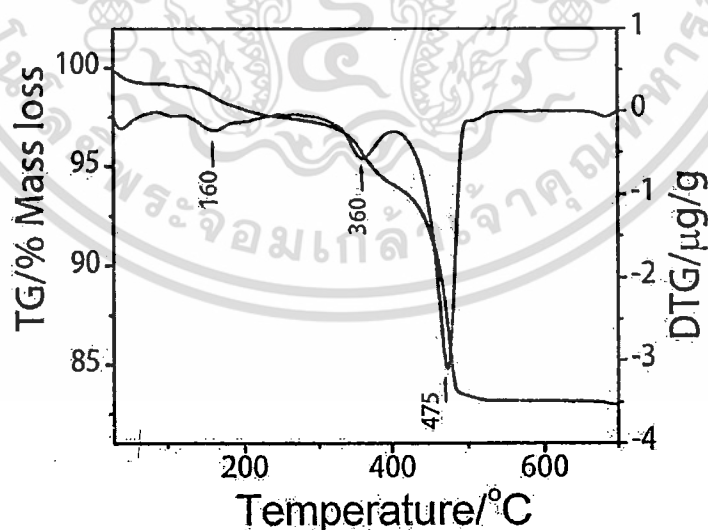
สำหรับการคำนวณร้อยละผลผลิตของแมงกานีสอโรโทรฟอสเฟตที่เตรียมขึ้นได้จากตัวกลางอีก 4 ชนิดคือ อะซิโตน เมทานอล โพรพานอล และกรดไนตริก สามารถคำนวณได้แบบวิธีเดียวกันนี้ ผลที่ได้แสดงไว้ตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลผลิตของสาร  $MnPO_4 \cdot H_2O$  ที่เตรียมได้ด้วยสารตัวตั้งต้น  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  กับ  $H_3PO_4$  ในสภาพตัวกลางต่าง ๆ พร้อมจำนวนโมลของน้ำในโครงสร้าง จากข้อมูล TGA

ลำดับ	ตัวกลาง	ร้อยละผลผลิต (%Yield)	จำนวนโมลน้ำในโครงสร้าง
1	อะซิโตน	94.25	0.93
2	เมทานอล	90.58	1.03
3	เอทานอล	92.89	1.12
4	โพรพานอล	89.86	0.98
5	กรดไนตริก	94.14	1.15

#### 4.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่าง ๆ (Characteristic materials and Identification method)

ลำดับการตรวจสอบเอกลักษณ์ของแมงกานีสออร์โทฟอสเฟต ( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) ที่เตรียมขึ้นได้จากตัวกลาง 5 ชนิด จะเริ่ม การตรวจวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA ตรวจสอบโครงสร้างสารด้วยเทคนิค XRD ตรวจสอบรูปแบบการสั่นของโมเลกุลหรือไอออนที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้าง ด้วยเทคนิค FTIR และสุดท้าย ตรวจสอบสัณฐานวิทยา เพื่อดูขนาดอนุภาค ด้วยเทคนิค SEM

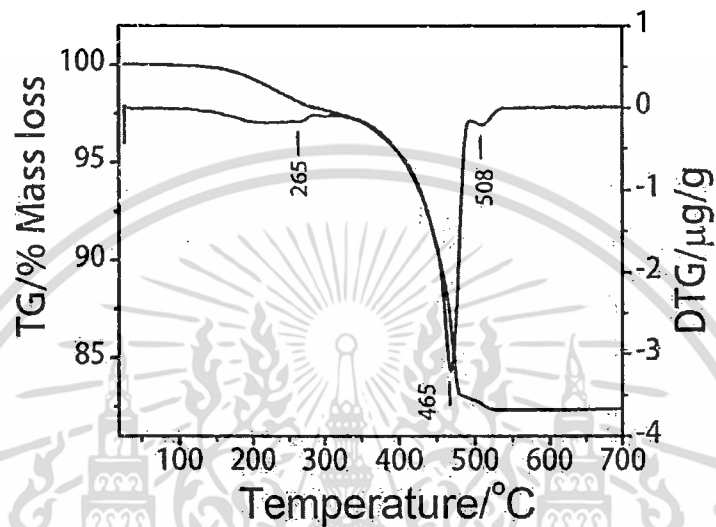


ภาพที่ 4.1 เทอร์โมแกรม TGA ของ  $MnPO_4 \cdot H_2O$  เตรียมได้จาก  $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O - H_3PO_4$ -mediated acetone ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$  ในแก๊ส  $O_2$

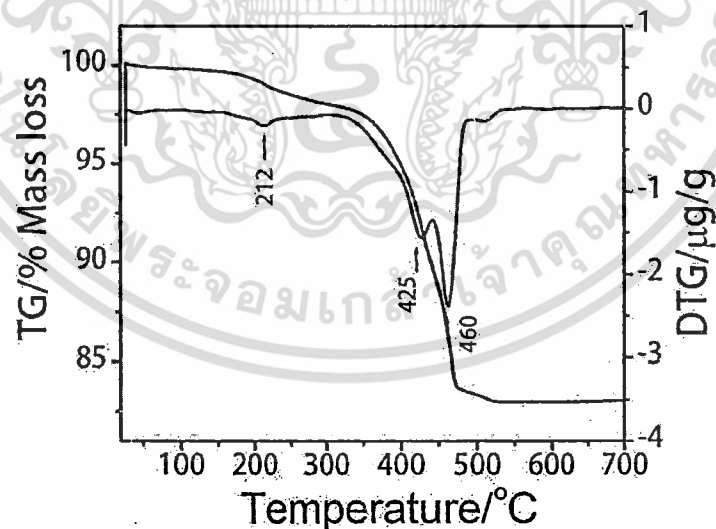
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร

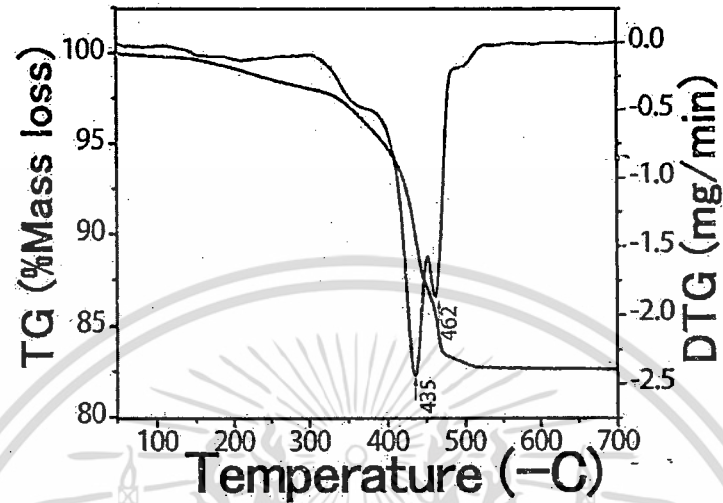
เทอร์โมแกรมของการสลายตัวทางความร้อนของสาร แมงกานีสออร์โทฟอสเฟต( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ที่ถูกเตรียมขึ้นได้นี้มีตัวอย่างทั้งสิ้น 5 ตัวอย่าง ผลที่ได้แสดงไว้ในภาพที่ 4.1-4.5



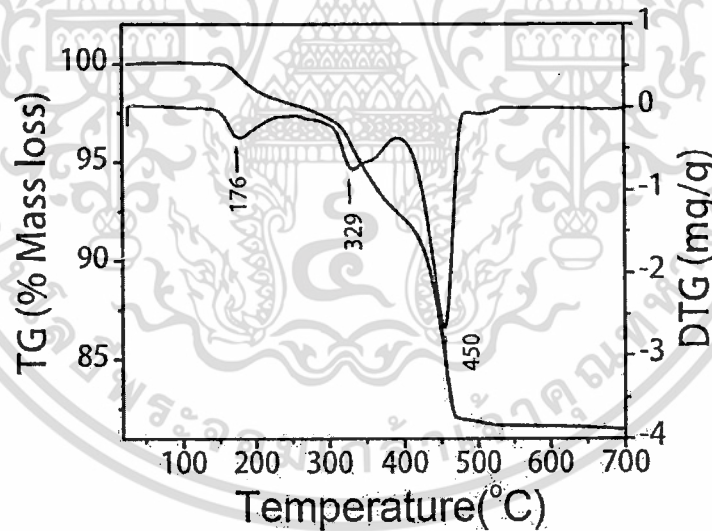
ภาพที่ 4.2 เทอร์โมแกรม TGA ของ  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  เตรียมได้จาก  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated methanol ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  ในแก๊ส  $\text{O}_2$



ภาพที่ 4.3 เทอร์โมแกรม TGA ของ  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  เตรียมได้จาก  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated ethanol ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  ในแก๊ส  $\text{O}_2$



ภาพที่ 4.4 เทอร์โมแกรม TGA ของ  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  เตรียมได้จาก  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated propanol ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  ในแก๊ส  $\text{O}_2$



ภาพที่ 4.5 เทอร์โมแกรม TGA ของ  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  เตรียมได้จาก  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated nitric acid ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  ในแก๊ส  $\text{O}_2$

จากภาพที่ 4.1-4.5 สามารถสรุปกลไกการสลายตัวทางความร้อนของสาร แมงกานีสออร์โทฟอสเฟต ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ที่เตรียมขึ้นได้จากสารตั้งต้น เป็นแมงกานีสไนเตรดกับกรดฟอสฟอริกในสภาพตัวกลางที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนชนิดที่ต่างกัน สามารถนำเสนอกลไกการสลายตัวทางความร้อนได้ โดยทั่วไป คือ



จากกลไกที่นำเสนอทั้งสองกลไกนี้ สารที่ถูกเตรียมขึ้นได้บางตัวเกิดการสลายตัวเพียงหลายกลไกที่ซับซ้อนมากกว่านี้ บางตัวสลายตัวผ่าน สามกลไก และสารบางตัวสลายตัวผ่านสี่กลไกย่อย จำนวนน้ำผลึกภายในโมเลกุลถึงจะสลายตัวออกไปจนหมดแล้วเหลือสารเป็นแอนไฮดรัส  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  เป็นผลิตภัณฑ์ โดยจะขอสรุปกลไกการสลายตัวทางความร้อนของแต่ละระบบดังนี้

ระบบสารตั้งต้น  $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated acetone (ภาพที่ 4.1) จะเกิดผ่านกลไก 3 ขั้นตอน ในช่วงอุณหภูมิ 80-200 350-400 และ 450-480 °C เกิดที่พีค DTG ที่ 160, 360 และ 475 °C โดยใส่องลไกแรกจะมีการสลายตัวด้วยการสูญเสียมวลเพียงเล็กน้อย เกิดจากสภาพการจัดเรียงตัวใหม่ของโมเลกุลน้ำในโครงผลึก และในกลไกสุดท้ายจะมีการสูญเสียมวลอย่างรวดเร็วพร้อมเกิดการปฏิกิริยารีดักชัน พบว่ามีมวลสูญหายไปทั้งสิ้น 15.95 % คิดเป็นจำนวนโมลของน้ำผลึกเท่ากับ 0.93

ระบบสารตั้งต้น  $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated methanol (ภาพที่ 4.2) จะเกิดผ่านกลไก 3 ขั้นตอน ในช่วงอุณหภูมิ 200-300, 450-470 และ 500-510 °C เกิดที่พีค DTG ที่ 365, 465, และ 508 °C โดยกลไกแรกและกลไกสุดท้ายจะมีการสูญเสียมวลเพียงเล็กน้อย จะมีเพียงกลไกที่สองที่มีการสูญเสียมวลอย่างรวดเร็ว ซึ่งน่าจะเป็นกลไกรวมของสารที่เตรียมขึ้นได้จากรอบตัวกลางนี้ พบว่า มีมวลสูญหายไปทั้งสิ้น 16.65 % คิดเป็นจำนวนโมลของน้ำผลึกเท่ากับ 1.03

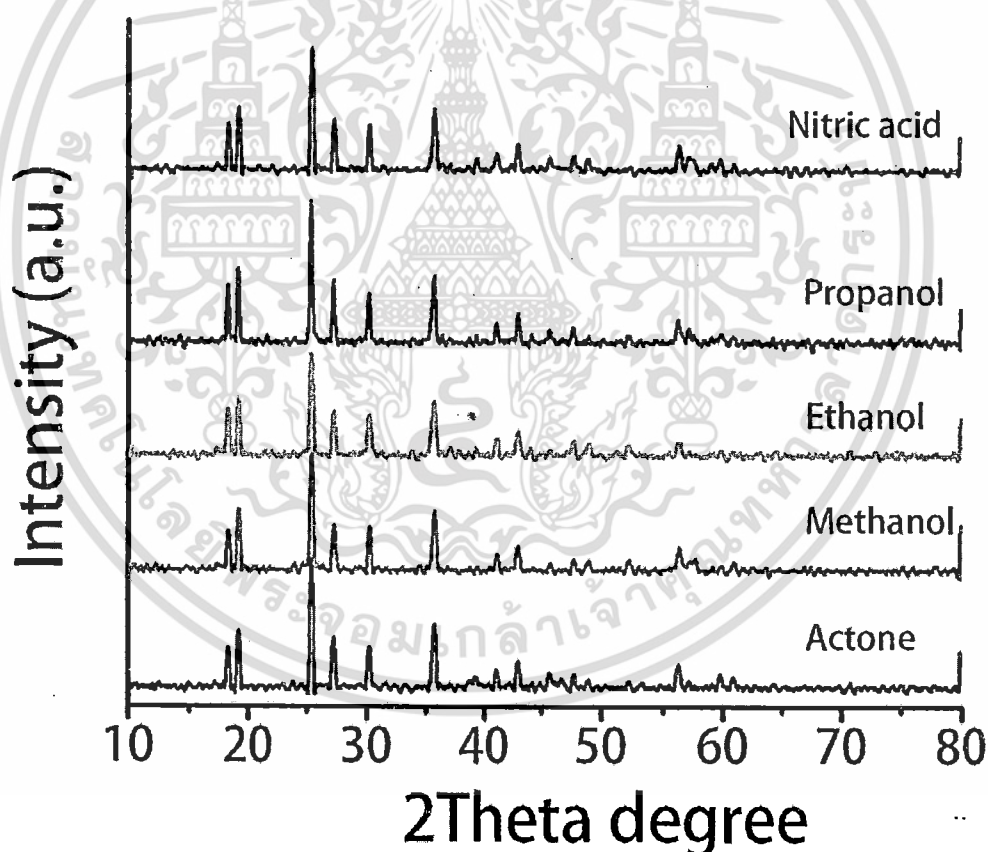
ระบบสารตั้งต้น  $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated ethanol (ภาพที่ 4.3) จะเกิดผ่านกลไก 3 ขั้นตอน ในช่วงอุณหภูมิ 200-220, 400-430 และ 450-470 °C เกิดที่พีค DTG ที่ 212, 425, และ 460 °C พบว่าการสูญเสียมวลในกลไกแรกจะสูญเสียเล็กน้อยเหมือนกับการจัดเรียงตัวใหม่ของโครงสร้างถัดมาการสลายตัวจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในกลไกที่สองและเกิดต่อเนื่องด้วยกลไกที่สามอย่างรวดเร็ว พบว่า มีมวลสูญหายไปทั้งสิ้น 16.85 % คิดเป็นจำนวนโมลของน้ำผลึกเท่ากับ 1.12

ระบบสารตั้งต้น  $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated propanol (ภาพที่ 4.4) จะเกิดผ่านกลไก 2 ขั้นตอนอย่างต่อเนื่องกัน ในช่วงอุณหภูมิ 420-440 และ 450-470 °C เกิดที่พีค DTG ที่ 435 และ 462 °C พบว่า มีมวลสูญหายไปทั้งสิ้น 16.25 % คิดเป็นจำนวนโมลของน้ำผลึกเท่ากับ 0.98

ระบบสารตั้งต้น  $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated nitric acid (ภาพที่ 4.5) จะเกิดผ่านกลไก 3 ขั้นตอนที่แตกต่างกันชัดเจน ในช่วงอุณหภูมิ 160-190, 310-340 และ 450-500 °C เกิดที่พีค DTG ที่ 176, 329 และ 450 °C พบว่าการสลายตัวทั้งสามกลไกเกิดขึ้นในระยะอุณหภูมิที่ห่างกัน เป็นกลไกที่แยกให้เห็นชัดว่า การหลุดออกของโมเลกุลของไฮเดรตมีสิ่งแวดล้อมที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน จึงใช้พลังงานที่แตกต่างกัน คือพลังงานความร้อนที่อุณหภูมิต่างกันเป็นช่วง ๆ พบว่า มีมวลสูญหายไปทั้งสิ้น 17.05 % คิดเป็นจำนวนโมลของน้ำผลึกเท่ากับ 1.15

#### 4.2.2 ผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของสาร

การตรวจวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสี X-Ray ได้รูปแบบการสะท้อนรังสี X-Ray แสดงในภาพที่ 4.6 สำหรับสาร แมงกานีสออร์โทฟอสเฟต( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ที่เตรียมขึ้นได้จากสารตั้งต้นเป็นแมงกานีสไนเตรดกับกรดฟอสฟอริกในสภาพตัวกลางที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนชนิดที่ต่างกัน จากผลกราฟที่ได้นำไปคำนวณแลตติสพารามิเตอร์และขนาดผลึกได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.2 จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD รูปแบบที่ได้ สอดคล้องกับ รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มาตรฐาน (PDF no. 51-1548 และ 44-0071) ของ  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก โดยมีน้ำหนักเทียบพื้นที่ตำแหน่งหลักที่ตรงกัน จำนวน 7 พีค ได้แก่ (18.216), (19.083), (25.346), (27.224), (30.157), (35.626) และ (42.865) ° แล้วจากนั้น ค่อยนำไปคำนวณหาค่าแลตติสพารามิเตอร์ของสารที่เตรียมได้ สรุปไว้ตารางที่ 4.2 นอกจากนี้ยังพบว่า ผลึกที่ทำการสังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากไม่ตรวจพบเฟสแปลกปลอมอื่นใด



ภาพที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD patterns) ของ  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  เตรียมได้จาก  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated acetone,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated methanol,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated ethanol,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated nitric acid

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกและแลตติสพารามิเตอร์ ที่คำนวณได้จากรูปแบบการสะท้อนรังสี X-ray สารแมงกานีสอโรโทรฟอสเฟต ( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) ที่เตรียมขึ้นได้จากสารตั้งต้น เป็นแมงกานีสไนเทรตกับกรดฟอสฟอริกในสภาพตัวกลางที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนชนิดที่ต่างกัน

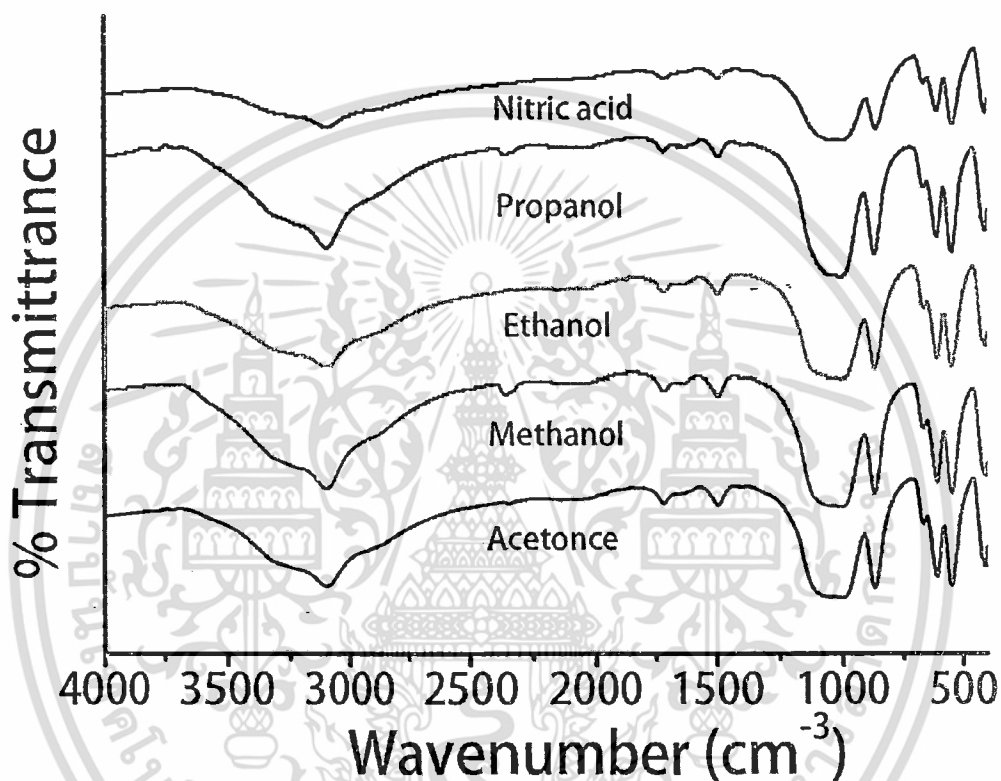
ลำดับ	ตัวกลาง	a (Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm)
1	อะซิโตน	6.85	7.43	7.32	112.28	44±18
2	เมทานอล	6.79	7.46	7.35	112.40	56±16
3	เอทานอล	6.88	7.47	7.36	112.30	49±15
4	โพรพานอล	6.77	7.56	7.44	112.54	57±23
5	กรดไนตริก	6.73	7.45	7.38	112.29	54±15

#### 4.2.3 ผลการตรวจเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร

ผลการบันทึกสเปกตรัม FTIR แสดงในภาพที่ 4.7 สำหรับสารแมงกานีสอโรโทรฟอสเฟต ( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) ที่เตรียมขึ้นได้จากสารตั้งต้น เป็นแมงกานีสไนเทรตกับกรดฟอสฟอริกในสภาพตัวกลางที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนชนิดที่ต่างกัน และตารางที่ 4.3 สรุปรูปแบบการสั่นของหน่วยย่อยที่เป็นองค์ประกอบทางโครงสร้าง ประกอบไปด้วย  $PO_4^{3-}$ ,  $MnO_6$ , และ  $H_2O$  สำหรับสารที่เป็นไฮเดรตนี้ มีน้ำผลึกที่มีพื้นฐานของการสั่นภายในโมเลกุล 3 แบบ คือ H-O-H bending band ( $\nu_2$ ) ตรวจพบที่  $1630\text{ cm}^{-1}$ , O-H symmetric stretching vibration ( $\nu_1$ ) ตรวจพบในช่วง  $3000\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  และ O-H asymmetric stretching vibration ( $\nu_3$ ) ตรวจพบในช่วง  $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  จากสารที่เตรียมขึ้นได้ทั้ง 5 ตัวอย่าง จะมีรูปแบบการสั่นของโมเลกุลของน้ำที่ใกล้เคียงกันทั้งหมด คือ  $\nu_2 = 1638\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1 = 3100\text{ cm}^{-1}$  และ  $\nu_3 = 3300\text{ cm}^{-1}$  ในขณะที่หน่วยย่อยเป็นฟอสเฟต  $PO_4^{3-}$  มีรูปร่างเป็นแบบเตตระฮีดรอล มีรูปแบบการสั่น 4 แบบ คือ การสั่นยืดหดแบบไม่สมมาตร คือ ( $\nu_3$ ) การสั่นยืดหดแบบสมมาตร ( $\nu_1$ ) การสั่นโค้งงอแบบไม่สมมาตร ( $\nu_4$ ) และสุดท้ายการสั่นโค้งงอแบบสมมาตร ( $\nu_2$ ) โดยทั้ง 4 รูปแบบการสั่น จะมีการซ้อนสภาวะพลังงานการสั่น คือ  $\nu_3$  และ  $\nu_4$  มี 3 การซ้อนสภาวะ ส่วน  $\nu_2$  มี 2 การซ้อนสภาวะ และ  $\nu_1$  ไม่มีการซ้อนสภาวะ โดยจากการศึกษามีก่อนหน้านี้ พบว่าการสั่นของฟอสเฟตอิสระนั้น จะมีแถบการสั่น คือ  $\nu_1 = 938\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 1017\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 420\text{ cm}^{-1}$  และ  $\nu_4 = 567\text{ cm}^{-1}$  แต่เมื่อฟอสเฟตไอออนนี้เข้าไปอยู่ในโครงผลึกของสารที่เป็นของแข็ง จะเกิดการแยกออกของสภาวะการซ้อนระดับพลังงานของรูปแบบการสั่น โดยจะสอดคล้องกับระบบผลึก สมมาตรโมเลกุล จำนวนโมเลกุลในหนึ่งหน่วยเซลล์ และที่สำคัญตำแหน่งสมมาตรของฟอสเฟตไอออนที่อยู่ในโครงผลึก จะก่อให้เกิดการแยกรูปแบบการสั่นอย่างชัดเจน ถ้าฟอสเฟตมีสมมาตรที่ลดลงจากรูปร่างเดิม คือ เตตระฮีดรอล ( $T_d$ )

สำหรับฟอสเฟตในสารประกอบแมงกานีสอโรโทรฟอสเฟตไฮเดรต ( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) ที่ถูกเตรียมขึ้นได้ 5 ตัวอย่างนี้ ก็พบว่า พิกัดการสั่นในตำแหน่งที่มีการซ้อนสภาวะมีการแยกออกอย่างชัดเจน คือ  $\nu_3$  พบพิกัดที่  $1048$  และ  $1007\text{ cm}^{-1}$  แล้วยังมีโหล่พิกัดตำแหน่งที่  $1086\text{ cm}^{-1}$   $\nu_1$  พบ  $988\text{ cm}^{-1}$   $\nu_4$  พบ 3 พิกัด ตรงตำแหน่ง

670,606 และ  $570\text{ cm}^{-3}$  และ  $\nu_2$  จะพบในตำแหน่งที่ซ้อนทับกับรูปแบบการสั่นของ  $\text{MnO}_6$  ในช่วง  $370\text{-}430\text{ cm}^{-3}$  โดยพบว่าพีคตรงตำแหน่งนี้จะกว้าง เนื่องจากการสั่นของสั่นที่ใกล้เคียงกันจำนวนมากเลยทำให้พีคกว้าง



ภาพที่ 4.7 สเปกโทรสโกปีการสั่น (FTIR spectra) ของ  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  เตรียมได้จาก  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated acetone,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated methanol,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated ethanol,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated nitric acid

#### 4.2.4 ผลการตรวจลักษณะสัณฐานวิทยาของสาร

การตรวจสอบพฤติกรรมทางสัณฐานวิทยาของสารสารแมงกานีสออร์โทฟอสเฟต ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ที่เตรียมขึ้นได้จากสารตั้งต้น เป็นแมงกานีสไนเตรดกับกรดฟอสฟอริกในสภาพตัวกลางที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนชนิดที่ต่างกัน ของสารทั้งหมดแสดงดังภาพในภาพที่ 4.8 สำหรับสาร  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  จากรูป SEM ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าสารที่เตรียมขึ้นแม้จะเป็นสารชนิดเดียวกัน มีโครงสร้างอันเดียวกัน และมีรูปแบบการสั่นของหน่วยย่อยเหมือนกัน แต่ หากเตรียมจากสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน จะส่งผลให้รูปร่างทางสัณฐานวิทยา มีความแตกต่างกันไปด้วย

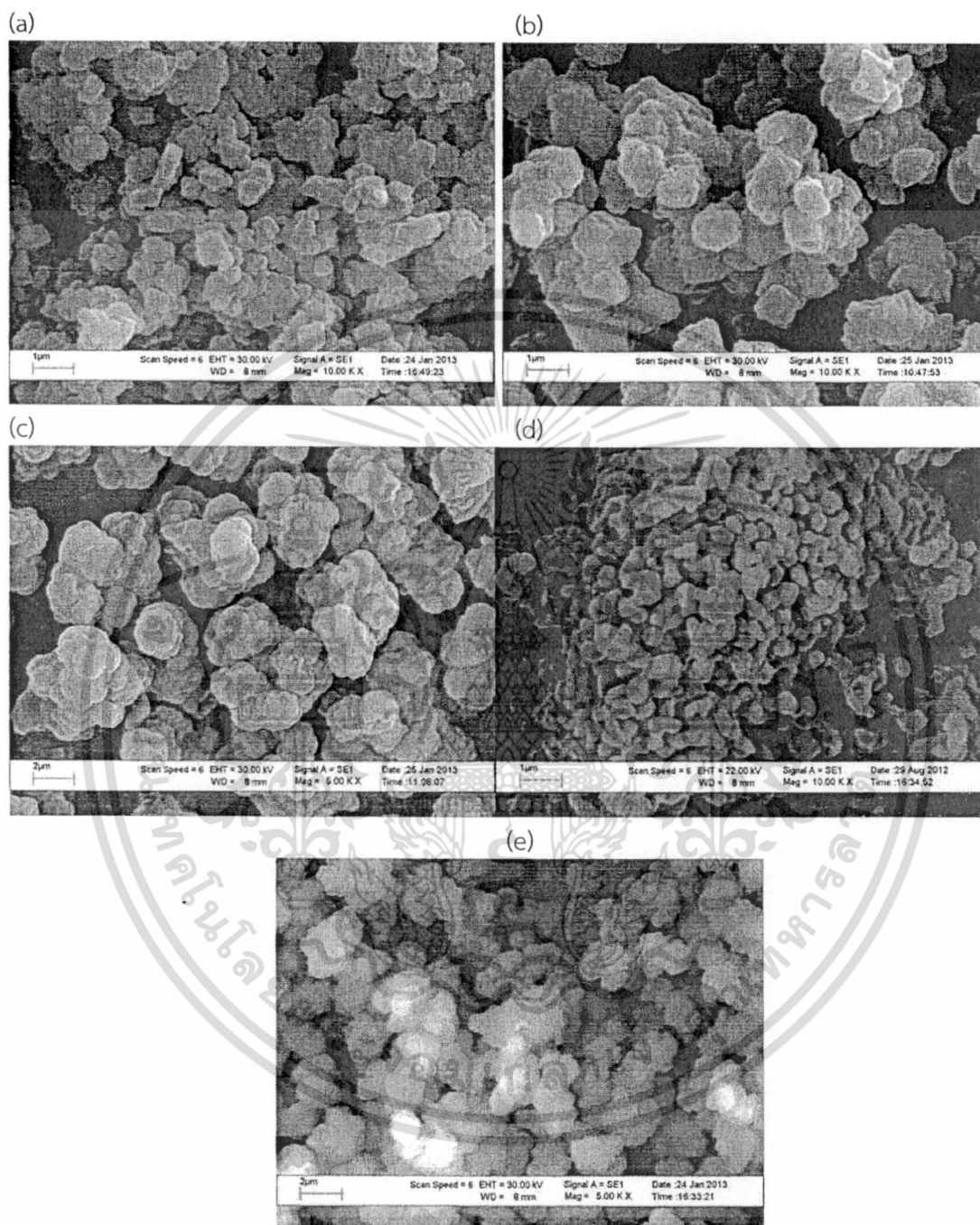
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 การอธิบายรูปแบบการสั่นของสารแมงกานีสอโรโทรฟอสเฟต ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ที่เตรียมขึ้นได้จากสารตั้งต้น เป็นแมงกานีสไนเตรดกับกรดฟอสฟอริกในสภาพตัวกลางที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนชนิดที่ต่างกัน

ตำแหน่งการสั่น ( $\text{cm}^{-1}$ ) ของ $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ที่เตรียมจากตัวกลางต่าง ๆ					การจำแนกรูปแบบการสั่น
อะซิโตน	เมทานอล	เอทานอล	โพรพานอล	กรดไนตริก	
3334 sh	3395 w	3334 sh	3395 w	3380w	$\nu_3(\text{B}_2)\text{H}_2\text{O}$
3236 sh	3212 sh	3203 sh	3201 w	3200 sh	$\nu_1(\text{A}_1)\text{H}_2\text{O}$
3100 s	3089 v sh	3090 s	3089 sh	3100s	$\nu(\text{PO}-\text{H})$
1714 w	1748 w	1714 w	1715w	1730w	$\nu(\text{H}_3\text{O}^+)$
1630s	1630s	1635 s	1648s	1640s	$\nu_2(\text{A}_1)\text{H}_2\text{O}$ or 1048 + 606 = 1654,
1491 w	1495w	1494 w	1498w	1495w	$\nu_2(\text{A}_1)\text{H}_2\text{O}$
1124s	1124 s	1124s	1124 w	1124s	$\nu_3(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
1086 sh	1086 sh	1086 sh	1086 sh	1086 sh	$\nu_3(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
1048 s	1033 w	1048 s	1037 w	1035w	$\nu_3(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
1007 s	1000s	1007 s	1000s	1001s	$\nu_1(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
988 s	988 s	988 s	988 s	988 s	$\nu_1(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
973 s	973 s	973 s	971 s	973 s	$\nu(\text{P}-\text{O}-\text{P})$
	634 w	625 sh	634 vw		$\nu_4(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
606 s	606 s	608 s	605 s	605 s	$\nu_4(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
542 s	568 s	534 s	572 s	577s	$\nu_4(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
510sh	506sh	514 sh	511sh	518sh	$\nu_4(\text{F}_2)\text{PO}_4^{3-}$
	486 vw		486 vw		$\nu_2(\text{E})\text{PO}_4^{3-}$
478 w	478 w	478 w	478 w	478 w	Librational mode or $\delta^-(\text{D}-\text{O}-\text{Mn})$
405 s	405 s	405 s	405 s	405 s	$\nu_{(\text{Mn}-\text{OP})}$

Remarks: s, strong; sh, shoulder; w, weak; vw, very weak; str., stretching.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.8 รูปร่างทางสัณฐานวิทยาจากเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM micrographs) ของ  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  เตรียมได้จาก (a)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated acetone, (b)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated methanol, (c)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated ethanol, (d)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated nitric acid

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากภาพที่ 4.8 รูปร่างสัณฐานวิทยาของ สารแมงกานีสออร์โทฟอสเฟต ( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) ที่เตรียมขึ้นได้จากสารตั้งต้น เป็นแมงกานีสไนเตรดกับกรดฟอสฟอริกในสภาพตัวกลางที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน ชนิดที่ต่างกัน จำแนกรูปร่างได้ตามตัวกลางที่ใช้เตรียม ไม่ว่าจะใช้ตัวกลางชนิดใด ลักษณะทางสัณฐานของผลึกแมงกานีสฟอสเฟต จะมีการจับกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคเล็ก ๆ โดยอนุภาคเล็กของสารตัวนี้ ที่เตรียมขึ้นจากตัวกลางต่างกัน จะมีรูปร่างอนุภาคต่างๆ กัน คือ เมื่อเตรียมจากตัวกลางที่เป็นอะซิโตน อนุภาคขนาดเล็ก ๆ จะมีรูปร่างหลายเหลี่ยม ที่ไม่มีเอกลักษณ์ชัดเจนว่าจะเป็นรูปร่างเหลี่ยมชนิดไหนแน่นอน ในขณะที่เตรียมจากเมทานอลเป็นตัวกลางนั้น ก็มีลักษณะคล้าย ๆ กัน แต่ไม่ค่อยปรากฏเหลี่ยมให้เห็น มีแต่ขอบเกรน ส่วนเตรียมด้วยตัวกลางเป็นเอทานอล พบว่ารูปร่างคล้ายจะเป็นทรงกลมที่ขรุขระ ประกอบด้วยทรงกลมขนาดเล็ก-ใหญ่ประปรายกันอยู่ คล้ายกันกับที่เตรียมด้วยตัวกลางที่เป็นโพพานอลที่ลักษณะทรงกลมเล็ก ๆ จับตัวกันอยู่ และมีรูพรุนระหว่างอนุภาค สำหรับรูปร่างสัณฐานวิทยาของสารที่เตรียมด้วยกรดไนตริกนั้น อนุภาคจะมีรูปร่างคล้ายทรงเหลี่ยมสี่เหลี่ยม ห้าเหลี่ยม จับตัวกันเป็นก้อนใหญ่ขึ้น และมีรูพรุนระหว่างอนุภาค แต่ทุกตัวกลางที่ใช้เตรียมพบว่าอนุภาคของสารแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรตนี้ มีขนาดอนุภาคเล็กระดับนาโนเมตรและมีการกระจายตัวสม่ำเสมอพอประมาณ ซึ่งลักษณะทางสัณฐานที่ได้นี้ น่าจะมีประโยชน์ในการเลือกใช้สารนี้ไปประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรมในอนาคต

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรของแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) ด้วยวิธีเคมี ได้ค้นคว้าและออกแบบการสังเคราะห์สารชนิดนี้ หลายเทคนิคและหลากหลายสารตั้งต้น พบว่าเทคนิคที่ออกแบบและนำเสนอนี้เป็นเทคนิคที่ดี ในแง่ ความสะดวก รวดเร็ว ง่าย ประหยัด และเป็นมิตรไม่อันตรายในระหว่างการเตรียม โดยสารตั้งต้นเป็น แมงกานีสไนเตรดและกรดฟอสฟอริก โดยทำปฏิกิริยาในตัวกลางที่แตกต่างกัน โดยตัวกลางทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ ไปรีดิวซ์กรดจากแมงกานีส (II) ไนเตรด เปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ แมงกานีส(III) ออโทรฟอสเฟต ตัวกลางที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้ เป็นกลุ่มสารไฮโดรคาร์บอน กลุ่มแอลกอฮอล์และอะซิโตน และมีกรดไนตริกอีกตัวที่แสดงการเกิดปฏิกิริยาในสภาพที่เป็นกรด ข้อดีของตัวกลาง คือ หาง่าย ราคาถูกและไม่อันตรายเมื่อเทียบกับตัวกลางชนิดอื่น ๆ และยังทำให้ทำการเตรียมที่สภาวะอุณหภูมิที่ไม่สูง ทำให้ประหยัดต้นทุนด้วย จากการเตรียมในงานวิจัยนี้ เตรียมสาร แมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) ได้จำนวน 5 ตัวอย่าง จึงได้นำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ในลำดับถัดไป คือ การตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิคคริสตัลโลกราฟี (XRD) ตรวจสอบรูปแบบการสั่นของหน่วยย่อยภายในโมเลกุล ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการสั่น (FTIR) สดท้ายการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ซึ่งผลการวิจัยในรายละเอียดที่กล่าวมานั้น จะอธิบายผลที่ได้รับดังต่อไปนี้

#### 5.1 สรุปผลการสังเคราะห์ (Synthetic results)

จากการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรของแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) ด้วยวิธีเคมี ด้วยระบบสารตั้งต้น แมงกานีสไนเตรดกับกรดฟอสฟอริก ในสภาพตัวกลาง ต่าง ๆ ได้แก่ อะซิโตน เมทานอล เอทานอล โพรพานอล และกรดไนตริก พบว่าสารที่เตรียมได้สารไฮเดรตมีร้อยละของการสังเคราะห์อยู่ในช่วง 89-95 % โดยสามารถเรียงลำดับร้อยละการผลิตของการเตรียมสารแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรตจากตัวกลางที่ต่างกันจากน้อยไปมากได้ดังนี้ โพรพานอล เมทานอล เอทานอล กรดไนตริก และอะซิโตน ตามลำดับ พบว่าการเตรียมโดยใช้อะซิโตนจะให้ร้อยละผลผลิตมากที่สุด ส่วนอุณหภูมิของการเตรียม กรดไนตริกจะควบคุมอุณหภูมิต่ำสุด รองลงไปที่อะซิโตน สูงสุดเป็นโพรพานอล และจากการตรวจสอบปริมาณโมลของน้ำในโครงสร้างผลึก พบว่า การเตรียมด้วยตัวกลางต่าง ๆ สารที่เตรียมขึ้นได้จะมีจำนวนโมลน้ำในโครงสร้างผลึกที่ใกล้เคียงกัน โดยอยู่ในช่วง 0.93-1.15 โมลของน้ำ จากตัวอย่างที่เตรียมขึ้นได้ในงานวิจัย การคำนวณหาร้อยละผลผลิตที่ได้จากการเตรียมสารนี้ จะเป็นข้อมูลที่เป็นประโยชน์ในการจะเลือกสารตัวกลางเพื่อใช้ในการเตรียมกลุ่มโลหะฟอสเฟต เพราะตัวกลางจะเป็นสารระบุดัวแปรในการเตรียมเตรียม อาทิเช่น สภาพที่เป็นกรด อุณหภูมิสูงต่ำ ในการเตรียม เหล่านี้ล้วนจะส่งถึงความคุ้มทุนในการจะผลิตขึ้นมาใช้ในระดับอุตสาหกรรม จะเป็นตัวควบคุมราคาของผลิตภัณฑ์ที่จะถูกนำไปใช้ในท้องตลาด อีกทั้งเทคนิคการผลิตด้วยทางเคมีของสารในระบบที่ได้รายงานนี้ ยังเป็นเทคนิคที่ง่าย และใช้สารตั้งต้นเพียงสองชนิดเท่านั้น และแค่ผสมและเติมตัวกลางควบคุมอุณหภูมิก็เกิดเป็นตะกอนของแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรตแล้ว คาดว่างานวิจัยนี้จะถูกใช้ได้จริงในอนาคตอันใกล้ ภายในประเทศไทย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 5.2 สรุปผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคต่าง ๆ (Characteristic materials and Identification method)

ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารหกชนิดที่เตรียมขึ้นได้เรียงลำดับการวิเคราะห์ คือ เริ่มต้นด้วยการวิเคราะห์เชิงความร้อน TGA จากนั้นนำสารไปตรวจสอบเอกลักษณ์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แล้วตรวจสอบรูปแบบการสั่นภายในโมเลกุล และสุดท้ายตรวจสอบรูปร่างสัณฐานวิทยา ผลที่ได้สามารถสรุปได้ดังนี้

### 5.2.1 สรุปผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร

สารแมงกานีสอโรโทรฟอสเฟตไฮเดรตที่เตรียมขึ้นได้นี้ จากสารตั้งต้นระบบ คือ  $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O - H_3PO_4$ -mediated acetone,  $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O - H_3PO_4$ -mediated methanol,  $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O - H_3PO_4$ -mediated ethanol,  $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O - H_3PO_4$ -mediated nitric acid จะได้สารชนิดนี้ จำนวน 5 ตัวอย่าง พบว่ากลไกการสลายตัวทางความร้อนของสารทั้ง 5 ตัวอย่าง มีกลไกการสลายตัวหลัก ๆ เป็น 2 กลไก คือ กลไกการสลายตัวน้ำในโครงสร้างที่เรียกว่า ดีไฮเดรชัน (Dehydration reaction) มีน้ำจำนวน 1 โมลหลุดออกไป และกลไกการเกิดกระบวนการรีดักชัน (Reduction reaction) โดยกลไกนี้ จะเกิดการสูญเสียโมเลกุลของออกซิเจนและไฮดรอกซีแอนไอออน แต่สำหรับสารที่เตรียมขึ้นได้ทั้ง 5 ตัวอย่าง นั้น จะเกิดกลไกการสลายตัวประกอบด้วย การสูญเสียมวลเล็กน้อยแบบค่อยสลายตัว และการสูญเสียมวลอย่างรวดเร็ว ที่เป็นกลไกหลัก โดยประกอบด้วยการเกิดดีไฮเดรชันและรีดักชันพร้อมกัน และจากการสลายตัวพบว่า สารนี้มีการสูญเสียมวลอยู่ในช่วง 15-17% คิดเป็นจำนวนโมลของน้ำ 1 โมล และพบว่าอุณหภูมิสุดท้ายของสารนี้กลายเป็นแมงกานีสไพโรฟอสเฟต ( $Mn_2P_2O_7$ ) โดยอุณหภูมิสูงสุดของการสลายตัวไปเป็นสารนี้ คือมากกว่า  $500^\circ C$

### 5.2.2 สรุปผลการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของสาร

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ทำให้ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีของสารทั้งหมดที่เตรียมขึ้นได้ทั้ง 5 ตัวอย่าง ซึ่งนำมาวิเคราะห์โครงสร้าง โดยการเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มาตรฐาน (PDF no. 51-1548 และ 44-0071) ของ  $MnPO_4 \cdot H_2O$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก โดยมีน้ำหนักเทียบพีคที่ตำแหน่งหลักที่ตรงกัน จำนวน 7 พีค ได้แก่ (18.216), (19.083), (25.346), (27.224), (30.157), (35.626) และ (42.865)  $^\circ$  แล้วจากนั้น ค่อยนำไปคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของสารที่เตรียมได้ สรุปไว้ตารางที่ 4.2 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จะมีลักษณะที่คล้าย ๆ กัน และเมื่อนำไปเทียบกับไฟล์มาตรฐานของ XRD จึงสามารถสรุปได้ว่าสารที่เตรียมได้นี้ มีโครงสร้างแบบ แบบโมโนคลินิก (Monoclinic) ใกล้เคียงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มาตรฐาน และยังสามารถคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameters) ได้ใกล้เคียงกับไฟล์มาตรฐานเป็นอย่างดี จากข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์บ่งบอกให้ทราบว่าสารที่เตรียมขึ้นได้มีความบริสุทธิ์สูงมาก มีเฟสของสารอื่นเจือปนน้อยมาก

### 5.2.3 สรุปผลการตรวจเอกลักษณ์พื้นฐานของการสั่นของสาร

จากสารที่เตรียม สารแมงกานีสอโรโทรฟอสเฟตไฮเดรตที่เตรียมขึ้นได้นี้ จากสารตั้งต้นระบบ คือ  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated acetone,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated methanol,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated ethanol,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated nitric acid จะได้สารชนิดนี้ จำนวน 5 ตัวอย่าง พบว่าสารมีรูปแบบการสั่นคล้ายคลึงกันมาก เพราะเนื่องมีรูปแบบการสั่นที่เป็นเอกลักษณ์ของ หน่วยย่อย คือ  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{MnO}_6$ , และ  $\text{H}_2\text{O}$  เหมือนกันนั่นเอง โดย ผลของ FTIR วิเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้ คล้ายกันอย่างมากกับงานวิจัยอื่น ๆ ที่เคยศึกษาสารตัวนี้มาก่อน โดยสเปกตราบ่งบอกให้ทราบว่าไม่มีรูปแบบการสั่นของสิ่งเจือปนอื่นปรากฏให้เห็น และไม่มีสารตั้งต้นหรือตัวกลางหลงเหลือในผงผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ โดยหลัก ๆ สารนี้จะมีพีค น้ำที่ตำแหน่ง 1630, 3100 และ 3300  $\text{cm}^{-1}$  มีพีคการสั่นของฟอสเฟตที่ตำแหน่ง รอบ 1100, 970, 630 และ 450  $\text{cm}^{-1}$  สำหรับรูปแบบการสั่นของโลหะแมงกานีสกับออกซิเจน จะปรากฏแถบการสั่นที่ช่วงคลื่นต่ำกว่า 400  $\text{cm}^{-1}$  จึงไม่ค่อยจะสังเกตเห็นได้ในเทคนิคการวิเคราะห์ด้วย FTIR

### 5.2.4 สรุปผลการตรวจลักษณะพื้นฐานวิทยาของสาร

สำหรับผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยาด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าสารที่เตรียม สารแมงกานีสอโรโทรฟอสเฟตไฮเดรตที่เตรียมขึ้นได้นี้ จากสารตั้งต้นระบบ คือ  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated acetone,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated methanol,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated ethanol,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ -mediated nitric acid ได้ทั้งหมดมีขนาดอนุภาคกระจายตัวสม่ำเสมอ และมีอนุภาคแตกต่างกันในรูปร่างที่ปรากฏ คือ รูปหลายเหลี่ยม ไม่มีเหลี่ยม รูปคล้ายทรงกลมหลายตัวหอน และรูปสี่เหลี่ยม และห้าเหลี่ยมผสมกัน แต่ที่เหมือนกัน คือ ปรากฏรูพรุนระหว่างการจัดกันเป็นกลุ่มก้อน มีพื้นผิวขรุขระ ของอนุภาครูปร่างขนาดเล็กดังที่กล่าวมา และที่สำคัญอนุภาคที่ปรากฏวิเคราะห์จากเครื่องมือ มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร ไม่มีรูปแบบสัณฐานที่แน่นอน และจากการเตรียมด้วยสารตั้งต้นที่ต่างกัน ก็ส่งผลให้เห็นชัดเจนว่า สัณฐานวิทยา รูปร่าง ขนาดอนุภาคแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด จากข้อมูลที่ได้ จะเป็นแนวทางที่จะนำเอาระบบสารตั้งต้นเหล่านี้ไปประยุกต์ใช้ในการเตรียม เพื่อให้ได้สารกลุ่มนี้ให้มีระดับอนุภาคและขนาดตามที่ต้องการได้ในอนาคต

### 5.3 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยในหัวข้อ “การสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรของแมงกานีสฟอสเฟตไฮเดรต( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ด้วยวิธีเคมี Chemical synthesis of manganese phosphate hydrate( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) nanoparticles” ได้ออกแบบการเตรียมด้วยเทคนิคการเตรียมทางเคมี ด้วยสารตั้งต้น คือ แมงกานีสไนเตรดกับกรดฟอสฟอริก ในตัวกลาง 5 ตัว ได้แก่ อะซิโตน เมทานอล เอทานอล โพรพานอล และกรดไนตริก ซึ่งเป็นเทคนิคที่ง่าย รวดเร็ว ประหยัดเวลาและต้นทุน ไม่ต้องมีความรู้ความเชี่ยวชาญ ก็สามารถทำได้ และยังได้สารแมงกานีสที่มีความบริสุทธิ์สูง ปราศจากสารอื่นเจือปน ยังพบอีกว่า การใช้สารตั้งต้นเพียงสองชนิดในการทำปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ถือได้ว่าเป็นข้อดีในหลาย ๆ แ่ง คือประหยัดสารตั้งต้น แต่ในด้านของคุณสมบัติทางกายภาพที่ต้องการ อาทิ เช่น ขนาดอนุภาค การสลายตัวที่อุณหภูมิสูง หรือค่า หรือการคงสภาพ นั้น ยังเป็นสิ่งที่ต้องศึกษา

ต่อในอนาคต ตัวอย่างเช่น อาจจะมีการเปลี่ยนแปลงเทคนิคการเตรียมเป็นการเตรียมด้วยวิธีทางโซโนเคมี หรือ การเตรียมด้วยเทคนิคไมโครเวฟ โดยจุดหมายเพื่อให้ได้สารแมงกานีสออร์โธฟอสเฟตไฮเดรตที่มีขนาดอนุภาคนาโนเมตรและมีรูปร่างทางสัณฐานวิทยาแปลกใหม่ เพื่อให้เหมาะที่จะไปประยุกต์ใช้ในอนาคต อีกทั้งที่ควรจะดำเนินการวิจัยต่อ คือการผสมโลหะชนิดอื่น ๆ เช่น Ca, Mg, Mn, Cu, Fe, Ni, หรือ อื่น ๆ ลงไปในโครงสร้างทั้งตัวไฮเดรต ซึ่งกำลังเป็นที่สนใจศึกษากันอยู่ในปัจจุบัน ด้วยเหตุผลเพื่อให้ได้สารตัวใหม่ที่มีโครงสร้างเดิม แต่ให้สมบัติทางกายภาพที่เหมาะสมที่จะถูกเลือกไปใช้ในงานด้านต่าง ๆ ในอนาคต และที่ต้องทำต่อไป คือ การใช้ข้อมูลจากงานวิจัยนี้เขียนตีพิมพ์ในวารสารทั้งระดับชาติและระดับนานาชาติต่อไป

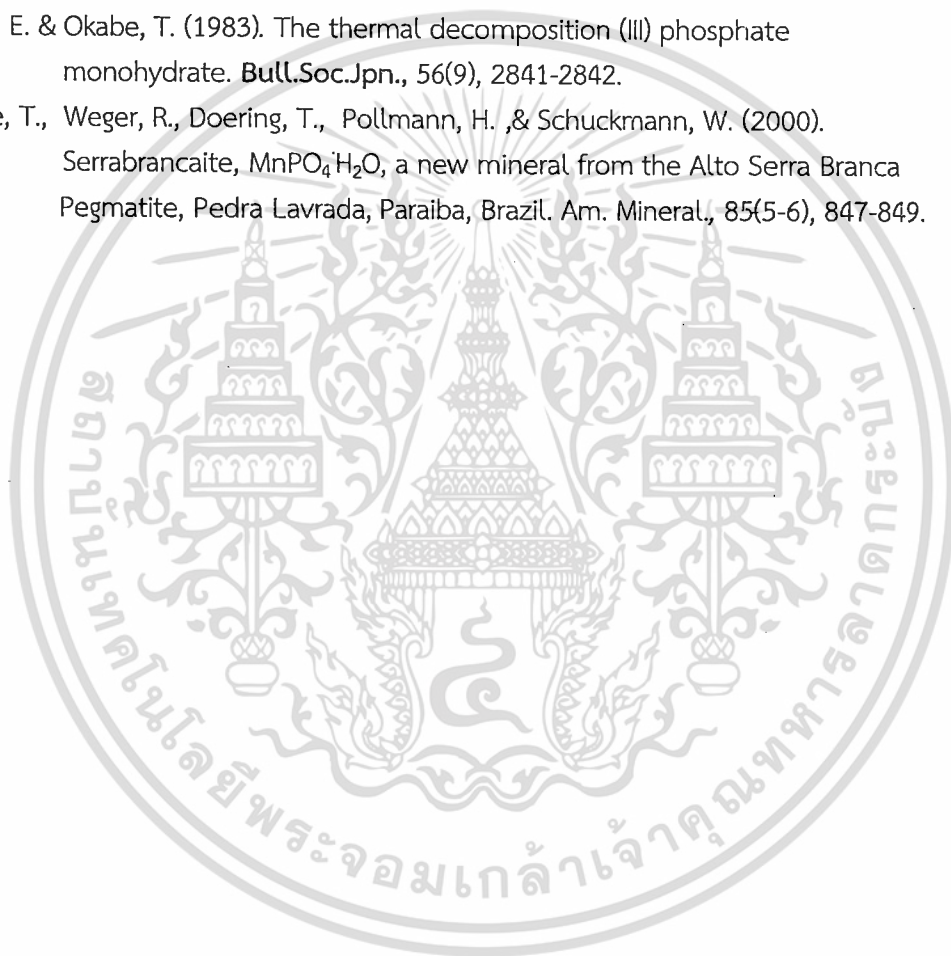


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บรรณานุกรม/เอกสารอ้างอิง

- Aleksovskaja, S., Petrusevski, V. M. & Soptrjanov, B. (1997). Infrared spectra of the monohydrates of manganese(III) phosphate and manganese(III) arsenate: relation to the compounds of the kieserite family. *J. Mol. Struct.*, 408/ 409, 413-416.
- Antraptseva, N.M., Ryabtseva, N.V. & Belyi, N.M. (1991). Vibrational spectra and crystallochemical features of manganese(II) monohydrogen phosphate Trihydrate. *USSR. Koord. Khim.*, 17(5), 682-685.
- Antraptseva, N.M., Shchegrov, L.N., Ponomareva, I.G. (2006). Thermolysis features of manganese(II) and zinc dihydrogen phosphate solid solution. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 51, 1493.
- Aranda, M. A. G. Attfield, J. P. & Bruque, S. (1993) A Study of  $MnXO_4 \cdot nH_2O$  (X=P, As) systems leading to the synthesis of a novel simple salt,  $MnAsO_4$ . *Inorg. Chem.*, 32, 1925-1930.
- Aranda, M.A.G. & Bruque, S. (1990) Characterization of manganese(III) orthophosphate hydrate. *Inorg. Chem.*, 29, 1334-1338.
- Boonchom, B., Youngme, S., Maensiri, S. & Danvirutai, C. (2008) Nanocrystalline serratbrancaite ( $MnPO_4 \cdot nH_2O$ ) prepared by a simple precipitation route at low temperature, *J. Alloys Compd.* 454, 78-82.
- Boonchom, B., Baitahe, R., Joungmunkong, Z., Vittayakorn, N. (2011). Grass blade-like microparticle  $MnPO_4 \cdot H_2O$  prepared by a simple precipitation at room temperature, *Powder Technol.* 203(2), 310-314.
- Boyle, F.W. JR. & Lindsay, W. L. (1985). Diffraction patterns and solubility products of several divalent manganese phosphate compounds. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49, 761.
- Boyle, F.W. JR. & Lindsay, W.L. (1986). Manganese phosphate equilibrium relationships in soils. *Soil Sci. Am. J.*, 50(3), 588-593.
- Christensen, O.T. (1883). Beiträge zur kenntniss der oxyde des mangans. *J. Prakt. Chem.*, 28, 1.
- Cudennec, Y., Riou, A., & Gerault, Y. (1989). Manganese(II) hydrogen phosphate trihydrate. *Acta Cryst.*, C45(9), 1411-12.

- Goloschapov, M.V. & Martinenko, B.V. (1976). Zh. Neorg. Khim., 21, 1357; Russ. J. Inorg. Chem., (Engl. Transl.) 1976, 21, 742.
- Kaplanova, M., Trojan, M., Brandova, D. & Navratil, J. (1984). On the luminescence of manganese(II) phosphates. Journal of Luminescence., 29, 199-204
- Lightfoot, P., Cheetham, A.K., & Sleight, A.W. (1987). Structure of manganese (3+) phosphate monohydrate by synchrotron X-ray powder diffraction. Inorg. Chem., 26(21), 3544-3547.
- Narita, E. & Okabe, T. (1983). The thermal decomposition (III) phosphate monohydrate. Bull.Soc.Jpn., 56(9), 2841-2842.
- Witzke, T., Weger, R., Doering, T., Pollmann, H., & Schuckmann, W. (2000). Serrabrancaite,  $MnPO_4 \cdot H_2O$ , a new mineral from the Alto Serra Branca Pegmatite, Pedra Lavrada, Paraiba, Brazil. Am. Mineral., 85(5-6), 847-849.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย (ปรับได้ตามความเหมาะสม)

#### ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล นายบรรจง บุญชม

ตำแหน่งปัจจุบัน พนักงานมหาวิทยาลัย (ผู้ช่วยศาสตราจารย์)

#### ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีจบ
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, เทอร์โมไดนามิกส์ของการสลายตัวทางความร้อน, 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	สมาคมเคมีแห่งประเทศไทยในพระอุปถัมภ์สมเด็จพระเจ้าฟ้าหญิงจุฬาภรณ์วลัยลักษณ์
2555	รางวัลศิษย์เก่าด้านวิชาการและการวิจัย	บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น
2555	รางวัลผู้ทำคุณประโยชน์ให้แก่ชุมชน	สมาคมสื่อมวลชนจังหวัดชุมพร
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	สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
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  $FePO_4 \cdot 3H_2O$  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  $Mn_{0.5}Co_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . 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  $AlPO_4 \cdot H_2O$  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 and characterization of manganese dihydrogen phosphate dihydrate  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  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  $Mn_{0.5}Cu_{0.5}(H_2PO_4)_2 \cdot 1.5H_2O$ . Ind. Eng. Chem. Res. 2008; 47(9): 2941-2947.
8. Boonchom B, Danvirutai C. A simple route to synthesize manganese hydrogen phosphate monohydrate  $MnHPO_4 \cdot H_2O$  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 manganese hypophosphite monohydrate. Solid State

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Sciences. 2008;10:1598-1604.
10. Boonchom B, Danvirutai C. Synthesis of  $\text{MnNiP}_2\text{O}_7$  by nonisothermal decomposition kinetics of a new binary  $\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  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  $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47:7642-7647.
  14. Noisong P, Danvirutai C, Boonchom B. Thermodynamic and kinetic properties of the formation of  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  by thermal decomposition of  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *J. Chem. Eng. Data.* 2009;54(3): 871-875.
  15. Boonchom B. Synthesis of  $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  porous structure and non- isothermal decomposition kinetics of  $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  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 ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 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  $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *J. Chem. Eng. Data.* 2009;54(4): 1225-1230.
  18. Boonchom B. Parallelogram-like microparticles of calcium dihydrogen phosphate monohydrate ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 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  $\text{CoFeP}_2\text{O}_7$ . *Mater. Lett.* 2009;63(20): 1709-1711.
  21. Boonchom B, Danvirutai C, Thongkam M. Non-isothermal decomposition kinetics of synthetic serratbrancaite ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) precursor in  $\text{N}_2$  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  $\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010;99(2):531-538.
  23. Boonchom B, Danvirutai C. Kinetics and thermodynamics of thermal decomposition of synthetic  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009;98(3): 771-777.

24. Boonchom B. Kinetics and thermodynamics studies of  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009;98(3):717-723.
26. Boonchom B, Maensiri S. Non-isothermal decomposition kinetics of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  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,  $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$  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  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . *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  $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  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  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$  ceramics. *J. Apply Physics.* 2009;106:064104.
31. Boonchom B, Thongkam M. Kinetics and thermodynamics of the formation of  $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ . *J. Chem. Eng. Data.* 2010;55 (1):211-216.
32. Boonchom B, Vittayakorn N. One-step thermal synthesis of binary manganese iron cyclotetraphosphate  $\text{MnFeP}_4\text{O}_{12}$ . *J. Mater. Sci.* 2010;45 (6): 1459-1463.
33. Boonchom B. Kinetics and thermal transformation of  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Int. J. Thermophys.* 2010;31(2):416-429.
34. Chaiyo N, Boonchom B, Vittayakorn N. Solid-state reaction synthesis of sodium niobate ( $\text{NaNbO}_3$ ) 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  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Physica B : Condensed Matter.* 2010;45(9): 2350-2355.
38. Boonchom B, Vittayakorn N. Synthesis and ferromagnetic property of new binary copper

- iron pyrophosphate  $\text{CuFeP}_2\text{O}_7$ . *Mater. Lett.* 2010;64(3):275-277.
39. Charoonsuk P, Wirunchit S, Muanghlua R, Niemcharoen S, Boonchom B, Vittayakorn N. The phase evolution with temperature in  $0.9\text{PbZrO}_3\text{-}0.06\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$  antiferroelectric ceramic. *J. Alloys. Compd.* 2010;506:313-316.
40. Boonchom B, Baitahe R, Joungmunkong Z, Vittayakorn N. Grass blade-like microparticle  $\text{MnPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  prepared by a simple precipitation at room temperature. *Powder Technol.* 2010;203:310-314.
41. Boonchom B, Vittayakorn N. Dehydration behavior of synthetic  $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ . *J. Chem. Eng. Data.* 2010;55:3307-3311.
42. Sukkha U, Muanghlua R, Niemcharoen S, Boonchom B, Vittayakorn N. Antiferroelectric-ferroelectric phase transition in lead zinc niobate modified lead zirconate ceramics: crystal studies, microstructure, thermal and electrical properties. *Applied Physics A.* 2010;100:551-559.
43. Boonchom, B, Danvirutai, C, Vittayakorn, N. A simple synthesis and characterization of binary  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and its final decomposition product  $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ . *Solid State Sciences*, 2010; 13(1):77-81.44.
44. Chaiyo, N, Muanghlua, R, Niemcharoen, S, Boonchom, B, Vittayakorn, N. Synthesis of potassium niobate ( $\text{KNbO}_3$ ) nano-powder by a modified solid-state reaction. *J. Mater. Sciences.* 2011; 46(6): 1585-1590.
- 45 Vittayakorn, N., Boonchom, B. Effect of  $\text{BiAlO}_3$  modification on the stability of antiferroelectric phase in  $\text{PbZrO}_3$  ceramics prepared by conventional solid state reaction. *J. Alloys and Compounds*. 2011; 509(5): 2445-2449.
46. Chaiyo, N., Muanghlua, R., Niemcharoen, S., Boonchom, B., Vittayakorn, N. Solution combustion synthesis and characterization of lead-free piezoelectric sodium niobate ( $\text{NaNbO}_3$ ) powders. *J. Alloys and Compounds.* 2011; 509(5): 2304-2310.
47. Muanghlua R, Niemcharoen S, Sutapun, M, Boonchom B, Vittayakorn N. Phase transition behaviour and electrical properties of lead-free  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3\text{-LiSbO}_3$  piezoelectric ceramics. *Current Applied Physics* 2011; 11(3) 434-437.
48. Boonchom, B., Vittayakorn, N. Soft synthesis route and characterization of  $\text{Mn}_1$  superparamagnetic  $_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and its decomposed product. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011;50(4) 2021-2030.
49. Chaiyo, N., Muanghlua, R., Niemcharoen, S., Boonchom, B., Seeharaj, P., Vittayakorn, N. Non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of sodium oxalate  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . *J. Therm. Anal. Calor.* 2012;107(3):1023-1029.

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  $Cu_{1/2}Zn_{1/2}HPO_4 \cdot H_2O$  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  $CuHPO_4 \cdot H_2O$  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

#### การประชุมวิชาการใน National Conferences

1. Banjong Boonchom, Sujittra Youngme and Chanaiporn Danvirutai. Synthesis, Vibrational Spectroscopy and Non-Isothermal Kinetic Decomposition of  $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . 18 Jan 2008, Oral presented at Postgraduate KCU Conference 2007. Khon Kaen.
2. Banjong Boonchom, Chanaiporn Danvirutai, and Sujittra Youngme, Non- isothermal dehydration kinetics of  $AlPO_4 \cdot H_2O$  in air, The PERCH-CIC Congress. Jhom Tien Resort Pattaya, Chonburi 12-15 May 2007.

3. **Banjong Boonchom**, Sujitra Youngme, Chanaiporn Danvirutai, Vibrational spectroscopic study of  $\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  by deuterium isotopic dilution technique. Poster presented at the 32<sup>nd</sup> Congress on Science and Technology of Thailand, C4\_0258, 196 Oct. (2006).
4. **Banjong Boonchom**, Sujitra 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 31<sup>st</sup> Congress on Science and Technology of Thailand, Oct. (2005).
5. **Banjong Boonchom**, Sujitra 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 31<sup>st</sup> Congress on Science and Technology of Thailand, C0248, 187 20-22 Oct 2005.
6. Chanaiporn Danvirutai, Paiboon Danvirutai, and **Banjong Boonchom**, Physico-Chemical Characterization of Sato Loong Pang by Vibrational Spectroscopy (STT-29). 29th Congress on Science and Technology of Thailand. 20-22 Oct 2003.
7. **Banjong Boonchom**, Chanaiporn Danvirutai, and Sujitra Youngme. Vibrational Spectroscopic Study of Hydrogen Bonding Interactions and Correlation Field Splitting in  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and Deuterated Analogues, (STT-29). 29th Congress on Science and Technology of Thailand 20-22 Oct. 2003.
8. **Banjong Boonchom**, Chanaiporn Danvirutai, and Sujitra Youngme. Vibrational Spectroscopic Study of Hydrogen Bonding Interactions and Correlation Field Splitting in  $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and Deuterated analogues, ,p.64, The Second PERCH Annual Science Conference. Jhom Toeing Resort Pattaya, Chonburi. 12-15 May 2003.
9. **Banjong Boonchom**, Chanaiporn Danvirutai, and Sujitra 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 Sujitra Youngme. Vibrational Spectroscopic Study of Hydrogen Bonding Interactions and Correlation Field Splitting in Some Metal (III) Phosphate Hydrates :Part I Manganese Phosphate Monohydrate ( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Serrabrancaite): Preparation and Vibrational . Spectra, p.209 The First PERCH Annual Science Conference. Garden Sea View Report Pattaya, Chonburi. 12-15 May 2002.

#### การประชุมวิชาการใน International Conferences

1. Nopsiri Chaiyo, **Banjong Boonchom** and Naratip Vittayakorn "A modified solid-state reaction synthesis and characterization of sodium niobate ( $\text{NaNbO}_3$ ) powders " The 3rd

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- International Symposium on Functional Materials (ISFM2009) 15-18 June 2009, Jinju, KOREA
2. Usa Sukkha, Wanwimon Banlue, **Banjong Boonchom** and Naratip Vittayakorn "Antiferroelectric-ferroelectric phase transition in lead zinc niobate modified lead zirconate ceramics: Crystal studies, Raman spectroscopy, Thermal expansion and electrical properties" The 3rd International Symposium on Functional Materials (ISFM2009) 15-18 June 2009, Jinju, KOREA
  3. Manoon Sutapun, Rangson Muanghlua, Surasak Niemcharoen, **Banjong Boonchom** and Naratip Vittayakorn "Phase transition and dielectric properties of lead – free  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - LiNbO_3 - LiSbO_3$  piezoelectric ceramics" The 3rd International Symposium on Functional Materials (ISFM2009) 15-18 June 2009, Jinju, KOREA.
  4. U. Sukkha, W. Vittayakorn, R. Muanghlua, S. Niemcharoen, B. Boonchom and N. Vittayakorn. Effect of A-site and B-site Ion Replacement with Small Ions on the Stability of Ferroelectric Phase in  $PbZrO_3$  Ceramic. The 8<sup>th</sup> Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-8) 1-5 July 2012. Penang, Malaysia.
  5. Nopsiri Chaiyo, Wanwilai C. Vittayakorn, Rangson Muanghlua, **Banjong Boonchom** and Naratip Vittayakorn. Phase formation and Characterization of Lead-free Piezoelectric Potassium Niobate  $(KNbO_3)$  Powders Prepared via Solution Combustion. The 8<sup>th</sup> Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-8) 1-5 July 2012. Penang, Malaysia.
  6. P. Charoonsuk, W. Vittayakorn, R. Muanghlua, B. Boonchom and N. Vittayakorn. Aqueous Co-precipitated Spherical Shape  $PbZrO_3$  Nanopowders : Perovskite Phase Formation. The 8<sup>th</sup> Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-8) 1-5 July 2012. Penang, Malaysia.
  7. B. Boonchom and N. Vittayakorn. A Rapid Synthesis of Cobalt Cyclotetraphosphate  $Co_2P_4O_{12}$  at Low Temperature. The 8<sup>th</sup> Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-8) 1-5 July 2012. Penang, Malaysia.
  8. Panpailin Seeharaj, **Banjong Boonchom** and Naratip Vittayakorn. Nanocrystalline Barium Zirconium Titanate Synthesized by Sonochemical Method. The 8<sup>th</sup> Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-8) 1-5 July 2012. Penang, Malaysia.
  9. Nopsiri Chaiyo, Wanwilai C. Vittayakorn, Rangson Muanghlua, **Banjong Boonchom** and Naratip Vittayakorn Rapid Synthesis of Potassium Sodium Niobate  $(K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3)$  Lead-

free Piezoelectric Powder using Combustion Method. The 8<sup>th</sup> Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-8)

1-5 July 2012. Penang, Malaysia.

**ผลงานสิทธิบัตร/สิ่งประดิษฐ์/งานสร้างสรรค์ (ศิลปะ หรือ อื่นๆ)**

1. กรรมวิธีการผลิตไดแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) จากเปลือกหอยแครง และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรรมวิธีดังกล่าว เลขที่คำขอ 120100726 (กำลังอยู่ระหว่างการพิจารณา)
2. กรรมวิธีการผลิตไดแคลเซียมฟอสเฟต แอนไฮไดรต ( $\text{CaHPO}_4$ ) จากเปลือกหอยแครง และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรรมวิธีดังกล่าว เลขที่คำขอ 120100727 (กำลังอยู่ระหว่างการพิจารณา)
3. กรรมวิธีการผลิตโมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรต ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) จากเปลือกหอยแครง และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรรมวิธีดังกล่าว เลขที่คำขอ 120100728 (กำลังอยู่ระหว่างการพิจารณา)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้