

โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การเติมโลหะในเลเยอร์ไอรอนเวเนเดท: การสังเคราะห์ และการพิสูจน์ เอกลักษณ์ Metal-doped layered iron vanadate: Synthesis and characterization

ชื่อนิสิต

นายนนทวัชร์ กิมาวะหา **เลขประจำตัว** 6033047723

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2563

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การเติมโลหะในเลเยอร์ไอรอนเวเนเดท: การสังเคราะห์ และการพิสูจน์ เอกลักษณ์

Metal-doped layered iron vanadate: Synthesis and

characterization

โดย นายนนทวัชร์ กิมาวะหา

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร ปริญญาวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562 โครงการ การเติมโลหะในเลเยอร์ไอรอนเวเนเดท: การสังเคราะห์ และการพิสูจน์เอกลักษณ์
 โดย นาย นนทวัชร์ กิมาวะหา

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสตรปริญญาวิทยาศษตร์บัณฑิต สาขาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

- 1. รองศาสตราจารย์ ดร. สุรชัย พรภคกุล
- 2. ศาสตราจารย์ ดร. ศิริรัตน์ กักผล
- 3. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิปกา สุขภิรมย์

ประธานกรรมการ กรรมการ

อาจารย์ที่ปรึกษา

รายงานฉบับนี้ได้รับการเห็นชอบโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

Nipalea S.

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิปกา สุขภิรมย์) อาจารย์ที่ปรึกษา

| 628 |
|------|
| ~~~~ |

(รองศาสตราจารย์ ดร. วรวีร์ โฮเว่น)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ 25 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2564

| ชื่อโครงการ | การเติมโลหะในเลเยอร์ไอรอนเวเน | เดท: การสังเคราะห์ และการพิสูจน์เอกลักษณ์ | | |
|--|----------------------------------|---|--|--|
| ชื่อนิสิตในโครงการ | นายนนทวัชร์ กิมาวะหา | เลขประจำตัว 6033047723 | | |
| ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา | ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิปกา สุข | ກີ່รมย์ | | |
| ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2563 | | | | |

บทคัดย่อ

ในปัจจุบันวัสดุ Pseudocapacitive เป็นวัสดุที่มีแนวโน้มที่จะสามารถพัฒนาการจัดเก็บประจุมีให้มี ประสิทธิภาพสูงได้ ทั้งด้านการจัดเก็บพลังงานและความจำเพาะ ซึ่งสามารถเห็นได้จากวัสดุแอโนด pseudocapacitive บางชนิดที่แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพที่ดี ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าไอรอนวานาเดทเป็นสิ่งที่มี อยู่ในธรรมชาติมากที่สุด (เทียบกับAg, Cu, Ca) และมีอยู่มากมาย เช่น Fervanite (Fe₄V₄O₁₆•5H₂O), Navajoite (FeV₉O₂₄•12H₂O), Kazakhstanite (Fe₅V₁₅O₃₉ (OH)₉•9H₂O) เป็นต้น Fe₅V₁₅O₃₉ (OH)₉•9H₂O ความหนาของ ชั้นเพียง 10 nm ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากต่อการจัดเก็บ Li⁺ [4] และพบว่าไอรอนวานาเดทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยแสงได้มีประสิทธิภาพมากขึ้นเพื่อผ่านการเติมโลหะ [2]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการสังเคราะห์เลเยอร์ไอรอนวานาเดทที่มีการเติมโลหะแมงกานีส สังกะสี และ อะลูมิเนียมด้วยวิธี wet-chemical ตกตะกอนร่วม ที่ซึ่งทำได้ง่ายและได้ผลผลิตสูง โดยปรับสัดส่วนในการเติม โลหะเป็น 2, 5 และ 7% โดยโมลของเลเยอร์ไอรอนวานาเดท จากการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยการใช้เทคนิค เอ็กซเรย์ ดิฟแฟรกชัน (XRD) พบว่าโครงสร้างของเลเยอร์ไอรอนวานาเดทยังไม่ถูกทำลายแม้จะมีการเติมโลหะในปริมาณสูง ถึง 7% แต่ความเป็นผลึกลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมโลหะ

| Project Title | Metal-doped layered iron vanadate: | Synthesis and | characterization | | |
|---|--|---------------|------------------|--|--|
| Student Name | Mr Nontawat Kimawaha | Student ID | 6033047723 | | |
| Advisor Name | Assistant Professor Dr. Nipaka Sukpiro | om | | | |
| Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2020 | | | | | |

Abstract

Current material Pseudocapacitive is a material that tends to be able to develop highly efficient capacitors. Both in terms of energy storage and specificity, this can be seen from the anode material. pseudocapacitive Some of the types that showed good performance. It is known that iron vanadate is the most abundant in nature (compared to Ag, Cu, Ca) and there are many such as Fervanite ($Fe_4V_4O_{16}\cdot 5H_2O$), Navajoite ($FeV_9O_{24}\cdot 12H_2O$), Kazakhstanite ($Fe_5V_{15}O_{39}$ (OH)₉·9H₂O), etc. $Fe_5V_{15}O_{39}$ (OH)₉·9H₂O, the layer thickness of only 10 nm, which is very useful for Li⁺ storage [4], and layered iron vanadate was found to be a photocatalyst. It is more efficient to pass metal additions [2].

This research was synthesized layered iron vanadates doped with manganese, zinc and aluminum by coprecipitation method. The method is simple and results to high yield. The doping amounts were varied to 2, 5 and 7% by mol of layered iron vanadates. X-ray diffusion (XRD) found that the structure of layered iron vanadates was still intact even at the high doping of 7%, but the crystallinity decreases as the number of doping increases.

กิตติกรรมประกาศ

ในการจัดทำโครงการนี้ ต้องขอขอบพระคุณอาจารย์ นิปกา สุขภิรมย์ ผู้ให้คำแนะนำในการทำงานวิจัย เพื่อปรับปรุงต่อยอดความรู้ และให้ความช่วยเหลือในช่วงที่ยากลำบาก ขอขอบคุณพี่แลปจากห้องปฏิบัติการชั้น 13 อาคารมหามกุฎ ที่คอยให้การช่วยเหลือ แนะนำหลายๆด้าน ไม่ว่าจะเป็นการใช้เครื่องมือ XRD ให้ใช้งานได้อย่า ถูกต้อง และขอขอบคุณโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่มีส่วนในการทดสอบนิสิตก่อนจบการศึกษา ช่วยเพิ่มความรู้, ความสามารถ, ความ มั่นใจและประสบการณ์ในการนำไปประยุกต์ใช้กับผู้วิจัยในอนาคต

| บทคัดย่อค | í |
|--|---|
| Abstract | Í |
| กิตติกรรมประกาศจ | I |
| สารบัญฉ | ļ |
| สารบัญรูปภาพซ | í |
| 1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ1 | |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ1 | |
| 1.3 ขอบเขตโครงการ1 | |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ1 | |
| 1.5 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง2 | , |
| 1.5.1 แบตเตอรี่ลิเธียม2 | , |
| 1.5.2 Pseudocapacitive2 | , |
| 1.5.3 เลเยอร์ไอรอนเวเนเดท | , |
| 1.5.4 การวิเคราะห์เลเยอร์ไอรอนเวเนเดทด้วยเทคนิค XRD | |
| 1.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง |) |
| บทที่ 27 | , |
| 2.1 อุปกรณ์7 | , |
| 2.2 สารเคมี7 | , |
| 2.3 การเตรียมสารตัวอย่าง7 | , |
| 2.3.1 การเตรียมสารตัวอย่างไอรอน (III) ในเตรดโนนาไฮเดด7 | , |
| 2.3.2 สารละลายแอมโมเนียมเมตาวานาเดด ความเข้มข้น 0.3 M7 | , |

| 2.3.3 การเตรียมโลหะ 2% โดยโมลของไอรอน(III) ไนเตรดโนนาไฮเดด | 8 |
|---|----|
| 2.4 การสังเคราะห์เลเยอร์ไอรอนเวเนเดท | 8 |
| บทที่ 3 | 9 |
| 3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของเลเยอร์ไอรอนเวเนเดทที่ผ่านการเติมโลหะ | 9 |
| 3.1.1 เทคนิคเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD) | 9 |
| บทที่ 4 | 12 |
| 4.1 สรุปผลการทดลอง | 12 |
| 4.2 ข้อเสนอแนะ | 12 |
| บรรณานุกรม | 13 |
| ภาคผนวก | 15 |
| ประวัติผู้วิจัย | 19 |

สารบัญรูปภาพ

| ภาพที่ 2: โครงสร้างชั้นอิเล็กโทรด | .3 |
|---|----|
| ภาพที่ 3: โครงสร้างทรงแปดหน้าบิดเบี้ยวของโมเมกุลไอรอนเวเนเดท | .4 |
| ภาพที่ 4: โครงสร้างพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยมบิดเบี้ยวของโมเมกุลไอรอนวานาเดท | .4 |
| ภาพที่ 5: เอ็กซเรย์ดิฟเฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 10-60 องศาของ (a) FeVO4 | |
| (b) 2% Mn ²⁺ (C) 5% Mn ²⁺ (D) 7% Mn ²⁺ | 10 |
| ภาพที่ 6: เอ็กซเรย์ดิฟเฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 10-60 องศาของ (a) FeVO4 | |
| (b) 2% Zn ²⁺ (C) 5% Zn ²⁺ (D) 7% Zn ²⁺ | 10 |
| ภาพที่ 7: เอ็กซเรย์ดิฟเฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (2θ) เท่ากับ 10-60 องศาของ (a) FeVO4 | |
| (b) 2% Al ³⁺ (C) 5% Al ³⁺ (D) 7% Al ³⁺ | 11 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ

เลเยอร์ไอรอนวานาเดทเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งถูกใช้เพื่อพัฒนาลิเทียมแบตเตอร์รื่อย่าง แพร่หลาย เนื่องจากมีขนาดของเลเยอร์บางเพียง 10 nm จึงเป็นวัสดุที่สามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้ดีเยี่ยม มี การศึกษาอย่างเป็นระบบเกี่ยวกับคุณสมบัติทางโครงสร้างสัณฐานวิทยา และแม่เหล็กของวัสดุไอรอนวานาเดท ค่าคงที่ของแลตทิชของโครงสร้างไตคลินิก FeVO₄ ซึ่งคำนวนจากเทคนิคเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) มีขนาดเฉลี่ย อยู่ที่ 35 nm ซึ่งจะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มอุณหภูมิในการเผา การสั่นสะเทือนแบบยืดกับแบบหดของ Fe-O [1] และ ค้นพบว่าการเติมโลหะทรานซิชันลงในเลเยอร์ไอรอนวานาเดทมีผลต่อค่าคงที่แลตทิช

เมื่อไม่นานมานี้มีงานวิจัยที่ได้ศึกษาค้นคว้าเกี่ยวกับการเติมโลหะทรานซิชันลงในเลเยอร์ไอรอนวานาเดท เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของไอรอนวานาเดท [2] และยังมีการพัฒนาคุณสมบัติการ ขนส่งประจุของเลเยอร์ไอรอนวานาเดทโดยการเติมโลหะที่เหมาะสม [3]

งานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะสังเคราะห์เลเยอร์ไอรอนวานาเดทที่เจือด้วยโลหะต่าง ๆ ซึ่งในที่นี้คือ Mn²⁺, Zn²⁺ และ Al³⁺ หลังจากนั้นนำมาตรวจสอบเอกลักษณ์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิคเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD)

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1. เพื่อสังเคราะห์เลเยอร์ไอรอนเวเนเดทที่เจือด้วยโลหะชนิดต่าง ๆ
- 2. เพื่อหาขอเขตของปริมาณโลหะที่สามารถเจือลงในไอรอนเวเนเดทโดยไม่ทำลายโครงสร้างดั้งเดิม

1.3 ขอบเขตโครงการ

- 1. สังเคราะห์เลเยอร์ไอรอนเวเนเดทที่เจือด้วยโลหะ 3 ชนิด คือ แมงกานีส สังกะสี และอะลูมิเนียม
- 2. ปรับปริมาณโลหะที่นำมาเจือที่ช่วง 2–7%
- 3. ตรวจสอบเอกลักษณ์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้เลเยอร์ไอรอนเวเนเดท ที่เจือด้วยโลหะแมงกานีส สังกะสี และอะลูมิเนียม ซึ่งสามารถพัฒนาเป็นสาร สำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้า

1.5 ทฤษฎีและความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวข้อง

1.5.1 แบตเตอรี่ลิเธียม

แบตเตอรี่ลิเธียมประกอบด้วยส่วนประกอบหลัก 4 ส่วน ได้แก่ แคโทด, แอโนด, อิเล็กโทรไลต์ และเซป พาเรเตอร์ ซึ่งกลไกการชาร์จและการคายประจุของแบตเตอรี่เกิดจากการเคลื่อนที่ของลิเธียมไอออนระหว่าง แคโทดและแอโนด เมื่อชาร์จแบตเตอรี่แล้ว ลิเธียมไอออนและอิเล็กตรอนจะเคลื่อนออกจากแคโทด ในทางตรงกัน ข้าม. เมื่อคายประจุ ลิเธียมไอออนและอิเล็กตรอนจะเคลื่อนออกจากแอโนด ดังนั้นประเภทของแคโทดและแอโนด จึงส่งผลโดยตรงต่อคุณภาพของแบตเตอรี่ ซึ่งกระบวนการแพร่กระจายที่เกิดอย่างช้าๆนั้น ทำให้ใช้เวลาในการ ชาร์จนานและจำกัดอัตราความสามารถ

เมื่อเร็ว ๆ นี้แนวคิดเรื่องความสามารถในการแลกเปลี่ยนระหว่างกัน (intercalation pseudocapacitance) แสดงให้เห็นข้อดีที่ว่าไม่เพียงแต่พื้นผิวเท่านั้น แต่ยังมีการนำทั้งวัสดุไปใช้ให้เกิดประโยชน์ ทำให้มีความหนาแน่นของพลังงานและกำลังงานสูงขึ้น ความสามารถในการแลกเปลี่ยนระหว่างกัน (intercalation pseudocapacitance) นี้ พบส่วนใหญ่ในวัสดุที่เป็นเลเยอร์ ซึ่งช่วยให้ Li⁺ แพร่กระจายระหว่างชั้น อย่างรวดเร็ว และในหลายๆงานวิจัยได้แสดงให้เห็นว่าสัณฐานวิทยา (morphology) ขนาดนาโนที่มีระยะการ แพร่กระจายที่สั้นลงจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า [4]

1.5.2 Pseudocapacitive

Pseudocapacitive หรือ ความจุเทียม คือ ตัวเก็บประจุไฟฟ้าโดยผ่านกระบวนการโอนประจุอิเล็กตรอน ระหว่าง อิเล็กโทรด และอิเล็กโทรไลต์ ผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ซึ่งเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้อย่างรวดเร็วโดยมีการโอน อิเล็กตรอนโดยไม่มีการเปลี่ยนเฟสของโมเลกุลอิเล็กโทรดไม่เกี่ยวข้องกับการสร้างหรือทำลายพันธะเคมี อะตอม หรือไอออน de-solvated ที่ก่อให้เกิดความจุเทียมเพียงแค่ยึดติดกับโครงสร้างอะตอมของอิเล็กโทรดและประจุจะ กระจายบนพื้นผิวโดยกระบวนการดูดซับ ทางกายภาพ เมื่อเทียบกับแบตเตอรี่กระบวนการ supercapacitor faradaic นั้นเร็วกว่าและเสถียรมากกว่า โดยมีชั้นอิเล็กโทรดดังภาพที่ 1 กำหนดให้หมายเลข 1 คือ Inner Helmholtz, หมายเลข 2 คือ Outer Helmholtz, หมายเลข 3 คือ Diffuse layer, หมายเลข 4 คือไอออนบวก, หมายเลข 5 คือไอออนดูดซับ และหมายเลข 6 คือโมเลกุลของตัวทำละลาย



1.5.3 เลเยอร์ไอรอนเวเนเดท

เลเยอร์ไอรอนเวเนเดท (Fe₅V₁₅O₃₉(OH)₉•9H₂O หรือเรียกว่า kazakhstanite) มีขนาดของขั้นบางน้อย กว่า 10 นาโนเมตร ทำให้สามารถเพิ่มพื้นที่จัดเก็บลิเทียมไอออน สามารถสังเคราะห์ด้วยวิธี wet-chemical ที่ทำ ได้ง่ายและได้ผลผลิตสูง เป็นวัสดุ pseudocapacitive ที่สามารถชาร์จได้อย่างรวดเร็ว มีความหนาแน่นของกำลัง งานและพลังงานสูง มีอายุการใช้งานยาวนานกว่าหลายพันรอบ [5]

1.5.3.1 โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของเลเยอร์ไอรอนเวเนเดท

โครงสร้างของ เลเยอร์ไอรอนเวเนเดทจะประกอบไปด้วยช่องว่างแลตทิชของ Fe³⁺ จะมีความไม่สมมาตร ของโครงสร้างผลึกสูงเนื่องจากเป็นช่องว่างที่เกิดจากโครงสร้างทรงแปดหน้าบิดเบี้ยวของโมเมกุล FeO₆ และ โครงสร้างพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยมบิดเบี้ยวของโมเมกุล FeO₅ โดยช่องว่างนี้แคตไอออนของ V³⁺ จาก VO₅ (V⁵⁺) โครงสร้างทรงสี่หน้า จะเข้ามาอยู่ภายในช่องว่าง ดังภาพที่ 2 ส่วนโครงสร้างพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยมบิดเบี้ยว แคต ไอออนของ V³⁺ จะเข้ามาในช่องว่างดังภาพที่ 3 [6]



ภาพที่ 2: โครงสร้างทรงแปดหน้าบิดเบี้ยวของโมเมกุลไอรอนเวเนเดท



ภาพที่ 3: โครงสร้างพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยมบิดเบี้ยวของโมเมกุลไอรอนวานาเดท

1.5.3.2 การสังเคราะห์เลเยอร์ไอรอนเวเนเดท

หลายงานวิจัย [20-22] มุ่งเน้นไปที่การสังเคราะห์วานาเดทโดยใช้แนวทางต่างๆตั้งแต่กระบวนการ ceramic แบบดั้งเดิมไปจนถึงกระบวนการของ chimie douce processes ต่อมามีงานวิจัยที่ได้ตรวจสอบ อิทธิพลของปริมาณน้ำในวานาเดทการแสดงทางเคมืไฟฟ้า จึงได้มีการเตรียมออร์โธวานาเดตที่ตกผลึกและไฮเดรต ไอออน (FeVO4 · nH2O) โดยการตกตะกอนร่วมกัน [23] วิธีนี้นำไปสู่การสังเคราะห์แบบตกผลึกร่วมที่ประสบ ความสำเร็จ ซึ่งเลเยอร์ไอรอนเวเนเดท (Fe5V15O39(OH)9·9H2O) สามารถสังเคราะห์ได้ง่ายด้วยเทคนิค wetchemical ที่ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์สูง

1.5.4 การวิเคราะห์เลเยอร์ไอรอนเวเนเดทด้วยเทคนิค XRD

1.5.4.1 ทฤษฎีพื้นฐานของเทคนิค XRD

เครื่องมือเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ เป็นเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เพื่อศึกษาโครงสร้าง ผลึกจากวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของมุมตกกระทบที่ออกจากสาร ทำให้ทราบโครงสร้างจริงของสารว่ามีการ เบี่ยงเบนไปจากวัสดุอุดมคติอย่างไร แต่มีข้อจำกัดคือโครงสร้างที่นำมาวิเคราะห์ต้องมีลักษณะสารเป็นผลึก โดย เมื่อรังสีเอ็กซ์เข้าไปตกกระทบบนสารจะทำให้อิเล็กตรอนวงในสุดหลุดออกมา ทำให้เกิดช่องว่างของอิเล็กตรอนทำ ให้อิเล็กตรอนวงนอกเปลี่ยนระดับพลังงานลงมาแทนอิเล็กตรอนวงใน ซึ่งระหว่างการเปลี่ยนระดับพลังงานจะเกิด การคายรังสีเอ็กซ์ออกมา จำสามารถตรวจวัดโครงสร้างผลึกจากสังสีเอ็กซ์ที่ถูกเบียนเบนได้ [7] ซึ่งรูปแบบการ เลี้ยวเบนจะเป็นไปตามกฎของแบรกก์คือ 2dsinθ = nλ

กำหนดให้ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก

n คือ เลขจำนวนเต็ม

θ คือ มุมที่รังสีตกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบของผลึก

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

1.5.4.2 การเตรียมสารสำหรับวิเคราะห์ตัวอย่าง

ลักษณะสารตัวอย่างก่อนเข้าเครื่องมือเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ต้องมีลักษณะเป็นผงหรือของแข็งที่เรียบ เป็นระนาบเดียวกัน สามารถเตรียมได้โดยผ่านการอัดแรงกระทำที่สม่ำเสมอทุกทิศทางเพื่อผิวหน้าของตัวอย่างมี ลักษณะเรียบสม่ำเสมอ ในกรณีที่สารอยู่ในรูปของของแข็งสามารถเตรียมได้ด้วยการทำสารมีลักษณะที่มีพื้นผิวหน้า เรียบเท่ากัน หรือผ่านการทำให้สารในรูปแบบผง โดยไม่ควรให้สารบดละเอียดมากเกินไปหรือใช้แรงอัดสาร ตัวอย่างมากเกินไปเนื่องจากจะเป็นการทำลายโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้ [9]

1.5.4.3 ประโยชน์ของเทคนิค XRD

เทคนิคเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชัน เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอ็กซ์ (X-RAY) มาใช้วิเคราะห์และระบุชนิด สารประกอบ โครงสร้างผลึกของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ทั้งในเชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณ สามารถ นำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างได้ นอกจากนั้นแล้วยังสามารถศึกษาและ วิเคราะห์ ขนาดของผลึก ปริมาณความเป็นผลึกได้อีกด้วย [8]

1.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โลหะทรานซิชันกับวานาเดทเป็นกลุ่มวัสดุที่มีความทนทานและมีศักยภาพในการใช้งานในสาขาต่าง ๆ จนถึงขณะนี้ โลหะวานาเดทที่แตกต่างกัน เช่น BiVO₄, CeVO₄, LaVO₄, PrVO₄, GdVO₄ และ NDVO₄ [9-14] ได้ ถูกสังเคราะห์และตรวจสอบลักษณะเฉพาะ สารเหล่านี้ถูกใช้เป็นวัสดุแคโทดในแบตเตอร์รี่ลิเทียมไอออน ในบรรดา โลหะวานาเดท FeVO₄ เป็นวัสดุแคโทดที่มีความเสถียรสูง และมีความจำเพาะสูง ซึ่งพบว่ามีการใช้งานมากมาย FeVO₄ มีโครงสร้างที่แตกต่างกัน 4 รูปแบบ ได้แก่ FeVO₄-I, FeVO₄-II, FeVO₄-III และ FeVO₄-IV ซึ่ง FeVO₄-I เป็นเฟสที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้องได้ ในขณะที่เฟสอื่น ๆ จะเกิดขึ้นที่ความดันสูงและอุณหภูมิสูง [15]

การสลายตัวด้วยแสงของสีย้อมอินทรีย์ทั่วไป เช่น เมทิลีนบูล (MB) และมาลาไคท์ กรีน (MG) ได้ก่อมลพิษ ซึ่งเป็นข้อเท็จจริงว่าสารเหล่านี้ใช้เป็นสีในอุตสาหกรรมสิ่งทอและอุตสาหกรรมอาหาร ซึ่งเป็นพิษต่อระบบประสาท และเป็นสารก่อมะเร็ง ต่อมาได้ค้นพบว่าผลของการเติมไอออน Ti⁴⁺, Mn²⁺ และ Zn²⁺ มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาด้วย แสงของไอรอนวานาเดท [2]

FeVO₄ สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เมื่อไม่นานมานี้ เพื่อที่จะระบุอิทธิพลของเวเนเดตต่อน้ำ ใน การศึกษาการนำไฟฟ้าจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ได้มีการเตรียมผลึกเฉพาะและ hydrated iron orthovanadate (FeVO₄ · n H2O) ด้วยวิธีการตกตะกอน [16] อย่างไรก็ดีในขั้นตอนการเตรียม ผลึกนั้นยังมีสาร ปนเปื้อนอยู่มาก จึงได้ค้นหาวิธีการเตรียมที่ดียิ่งขึ้น ต่อมาพบว่าเลเยอร์ไอรอนเวเนเดท (Fe₅V₁₅O₃₉(OH)₉·9H₂O) สามารถสังเคราะห์ได้ง่ายด้วยเทคนิค wet-chemical ซึ่งให้ปริมาณผลิตภัณฑ์สูง โดยเลเยอร์ไอรอนเวเนเดท แคโทดเป็น pseudocapacitive ด้วยกระบวนการที่ไม่เปลี่ยนเฟส และให้ความจุสูง มีประสิทธิภาพสูง และมีความ เสถียรสำหรับการเก็บลิเทียม [17] ซึ่งในงานวิจัยนี้จะทำการเติมโลหะในปริมาณที่ต่างกันในเลเยอร์ไอรอนเวเนเดท เพื่อติดตามว่าเอกลักษณ์จะเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญอย่างไร และหาปริมาณโลหะที่เหมาะสมในการเติม

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

2.1 อุปกรณ์

- เครื่องชั่งไฟฟ้าทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- 2. Magnetic Stirred/ Hot Plate
- 3. เครื่องอบสุญญากาศ (Vacuum filtration)
- 4. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer/ XRD) รุ่น Rigaku RINT2200
- 5. เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge)

2.2 สารเคมี

- 1. ไอรอน(III) ไนเตรดโนนาไฮเดด/ Iron(III) nitrate nonahydrate หรือ $FeNO_3 \cdot 9H_2O$
- 2. แอมโมเนียมเมตาวานาเดด/ Ammonium meta-vanadate หรือ NH₄VO₃
- 3. แมงกานีส(II) ในเตรดเตดตะไฮเดรด/ Manganese(II) nitrate tetrahydrate หรือ Mn(NO₃)₂ 4H₂O
- 4. โครเมียม(III) ในเตรดโนนาไฮเดด/ Chromium(III) nitrate nonahydrate หรือ Cr(NO₃)₃ 9H₂O
- 5. ซึ่งค์(II) ในเตรดเฮกซะไฮเดรด/ Zine(II) nitrate hexahydrate หรือ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
- 6. อะลูมิเนียม(III) ในเตรดโนนาไฮเดรด/ Aluminium(III) nitrate nonahydrate หรือ Al(NO₃) 9 H_2O
- 7. Deionized water หรือ น้ำ DI

2.3 การเตรียมสารตัวอย่าง

2.3.1 การเตรียมสารตัวอย่างไอรอน (III) ในเตรดโนนาไฮเดด

- 1. ชั่งไอรอน(III) ไนเตรดโนนาไฮเดด 4.0400 g ด้วยเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง
- 2. แล้วละลายด้วยน้ำ DI ปริมาตร 10 ml ในปีกเกอร์
- กวนที่อุณหภูมิ 80 ℃ จนสารตัวอย่างละลายหมด

2.3.2 สารละลายแอมโมเนียมเมตาวานาเดด ความเข้มข้น 0.3 M

- 1. ชั่ง แอมโมเนียมเมตาวานาเดด 3.5090 g ด้วยเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง
- 2. แล้วละลายด้วยน้ำ DI ปริมาตร 100 ml ในปีกเกอร์
- 3.กวนที่อุณหภูมิ 80 °C จนสารตัวอย่างละลายหมด

2.3.3 การเตรียมโลหะ 2% โดยโมลของไอรอน(III) ไนเตรดโนนาไฮเดด

- 1. ชั่ง แมงกานีส(II) ในเตรดเตดตะไฮเดรด 0.0502 g ด้วยเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง
- 2. ชั่ง ซิงค์(II) ในเตรดเฮกซะไฮเดรด 0.0595 g ด้วยเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง
- 3. ชั่ง อะลูมิเนียม(III) ในเตรดโนนาไฮเดรด 0.0750 g ด้วยเครื่องชั่ง 4 ตัวแหน่ง

2.4 การสังเคราะห์เลเยอร์ไอรอนเวเนเดท

1.นำสารละลายไอรอน(III) ในเตรดโนนาไฮเดดเทลงในสารละลาย Ammonium vanadate ที่กำลังถูกให้ ความร้อน 90 ℃

 2. เมื่อสารละลายเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีน้ำตาลเข้มจึงเติมโลหะตัวอย่าง แล้วกวนต่อที่อุณหภูมิ 80 ℃ เป็น เวลา 1 ชั่วโมง

 นำไปล้างผลึกด้วย น้ำ DI 3 ครั้ง และ ethanol 3 ครั้ง โดยแยกตัวทำละลายกับของแข็งด้วยเครื่องหมุน เหวี่ยง

4.อบแห้งที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของเลเยอร์ไอรอนเวเนเดทที่ผ่านการเติมโลหะ

3.1.1 เทคนิคเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD)

การปรับปรุงคุณภาพของ FeVO4 ด้วยการเติมโลหะ 2, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์ ถูกปรับปรุงตามวิธีของ Dutta และคณะ [18] เมื่อพิจารณาเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของ FeVO4, FeVO4-Mn, FeVO4-Zn และ FeVO₄-Al ในช่วงมุมการเลี้ยวเบน (20) เท่ากับ 10.0-60.0 องศา พบว่าเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของ FeVO₄-Mn (รูปที่ 5 (b, c, d)), FeVO₄-Zn (รูปที่ 6 (e, f, g)) และ FeVO₄-Al (รูปที่ 7 (h, l, j)) มีความคล้าย ้กับเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของ FeVO₄ (รูปที่ 5-7 (a)) หมายความว่าการปรับปรุงคุณภาพของ FeVO₄ ้ด้วยการเติมโลหะ 2, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์ไม่ได้ทำให้โครงสร้างของ FeVO₄ ถกทำลาย แต่จะเห็นว่าเอ็กซเรย์ ้ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของ FeVO₄-Mn, FeVO₄-Zn และ FeVO₄-Al มีค่าสัญญาณที่ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการ เติม (2, 5, 7 %) ซึ่งคาดว่าโลหะ Mn²⁺, Zn²⁺ และ Al³⁺ จะเข้าไปอยู่ในโพรงของ FeVO₄ จึงทำให้ความเป็น ผลึกน้อยลง โดยที่ FeVO₄ จะให้ดิฟแฟรกชันพีคที่ตำแหน่งมุม 20 เท่ากับ 25.57 FeVO₄-Mn 2, 5 และ 7% จะให้ดิฟแฟรกชันพีคที่ตำแหน่งมุม 20 เท่ากับ 25.97, 25.95 และ 25.98 ตามลำดับ FeVO4-Zn 2, 5 และ 7% จะให้ดิฟแฟรกชันพีคที่ตำแหน่งมุม 2θ เท่ากับ 25.78, 26.16 และ 26.00 ตามลำดับ และ FeVO₄-Al 2, 5 และ 7% จะให้ดิฟแฟรกชันพีคที่ตำแหน่งมุม 20 เท่ากับ 25.84, 25.93 และ 25.92 ตามลำดับ เนื่องจาก ้โครงสร้างผลึกของ FeVO₄ มีความสมมาตรต่ำและมีตำแหน่งของ Fe³⁺ ที่แตกต่างกันสามแห่งในแลคทิช [10] โดยมี FeO6 ทรงแปดเหลี่ยมบิดเบี้ยวสองโครงสร้างและมี FeO5 พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยมบิดเบี้ยวอีกหนึ่ง ้โครงสร้าง ในขณะที่ V ใน VO₄ โครงสร้างทรงสี่หน้า [19] จะเข้าไปแทนที่ไอออน Fe³⁺ ในช่องแลคทิช และ เนื่องจากรัศมีไอออนของ Mn²⁺ (83 pm) และ Zn²⁺ (73 pm) มีขนาดใหญ่กว่า Fe³⁺ (65 pm) เล็กน้อย พีค ของเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันจะเปลี่ยนไปเป็นมุมที่มากขึ้น อย่างไรก็ตาม แม้ว่า Al³⁺ จะมีรัศมีน้อยกว่า (53 pm) Fe³⁺ แต่พีคของเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันจะเปลี่ยนไปเป็นมุมที่มากขึ้นในกรณีที่ใช้ Al ในการเติมลงในสารตัวอย่าง



ภาพที่ 4: เอ็กซเรย์ดิฟเฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (20) เท่ากับ 10-60 องศาของ (a) FeVO₄ (b) 2% Mn²⁺ (C) 5% Mn²⁺ (D) 7% Mn²⁺



ภาพที่ 5: เอ็กซเรย์ดิฟเฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (20) เท่ากับ 10-60 องศาของ (a) FeVO₄ (b) 2% Zn²⁺ (C) 5% Zn²⁺ (D) 7% Zn²⁺



ภาพที่ 6: เอ็กซเรย์ดิฟเฟรกชันแพทเทิร์นในช่วงมุมของการเลี้ยวเบน (20) เท่ากับ 10-60 องศาของ (a) FeVO₄ (b) 2% Al³⁺ (C) 5% Al³⁺ (D) 7% Al³⁺

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี่เป็นการศึกษาการเติมโลหะ ได้แก่ Mn²⁺, Zn²⁺ และ Al³⁺ ลงในเลเยอร์ไอรอนเวเนเดท เมื่อนำ FeVO₄, FeVO₄-Mn, FeVO₄-Zn และ FeVO₄-Al มาพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction, XRD) พบว่าเลเยอร์ไอรอนเวเนเดทที่เติมโลหะทั้งสามชนิด มีความคล้ายกับเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันแพ ทเทิร์นของ FeVO₄ ก่อนเติมโลหะ ซึ่งหมายความว่าการปรับปรุงคุณภาพของ FeVO₄ ด้วยการเติมโลหะ 2, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์ไม่ได้ทำให้โครงสร้างของ FeVO₄ ถูกทำลาย แต่จะเห็นว่าเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชันแพทเทิร์นของ FeVO₄-Mn, FeVO₄-Zn และ FeVO₄-Al มีค่าสัญญาณที่ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเติม (2, 5, 7 %) ซึ่งคาดว่าโลหะ Mn²⁺, Zn²⁺ และ Al³⁺ จะเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Fe3+ บางส่วน ทำให้โครงสร้างบางส่วนเกิดการบิดเบี้ยว ส่งผลให้ ความเป็นผลึกของ FeVO₄ มีค่าลดลง

4.2 ข้อเสนอแนะ

ควรเพิ่มเทคนิคในการหาเอกลักษณ์ของสาร เช่นเทคนิควิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี(SEM-EDS) เพื่อ ยืนยันว่าเลเยอร์ไอรอนวานาเดทมีโลหะเจืออยู่จริง และควรทดสอบสมบัติทางไฟฟ้าและทางเคมีไฟฟเของไอ รอนวานาเดทที่มีการเติมโลหะทั้งสามชนิด

บรรณานุกรม

[1] V.D. Nithy, R.Kalai Selvan, Sanjeeviraja, D. Mohan Radheep, S. Arumugam, Synthesis and characterization of FeVO4nanoparticles, Materials Research Bulletin, 2011, 46(4), 1654-1658

[2] Dimple P. Dutta, Maithreyi Ramakrishnan, Mainak Roy, Asheesh Kumar, Effect of transition metal doping on the photocatalytic properties of FeVO4 nanoparticles, Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 2017, 335(4), 102-111

[3] Nguyen, Thi Hiep Zhang, Mengyuan Septina, Wilman Ahmed, Mahmoud Gamal Tay, Ying Fan Abdi, Fatwa F. Wong, Lydia Helena, High throughput discovery of effective metal doping in FeVO4 for photoelectrochemical water splitting, Solar RRL, 2020, 4(12), 12-31

[4] Qiulong Wei, Qinqin Wang, Qidong Li, Qinyou An, Yunlong Zhao, Zhuo Peng, Yalong Jiang, Shuangshuang Tan, Mengyu Yan, Liqiang Mai., Pseudocapacitive layered iron vanadate nanosheets cathode for ultrahighrate lithium ion storage, Nano Energy, 2018, 47, 294-300

[5] Qi Liu, Zhe-Fei Li, Yadong Liu, Hangyu Zhang, Yang Ren, Cheng-Jun Sun, Wenquan Lu, Yun Zhou, Lia Stanciu, Eric A. Stach & Jian Xie, Graphene-modified nanostructured vanadium

pentoxide hybrids with extraordinary electrochemical performance for Li-ion batteries, nature communications, 2015, 3(1), 1-10

[6] นักวิทยาศาสตร์ปฏิบัติการ สำนักเทคโนโลยีปฏิบัติการ สำนักเทคโนโลยีชุมชน, ประโยชน์จากเอกซเรย์ดิฟเฟรก ชัน (XRD) ในงานทดสอบวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์, กรมวิทยาศาสตร์บริการ, 2558, 63(197), 1-3

 [7] ต้นกล้า อินสว่าง, ส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์, จดหมายข่าวศูนย์เครื่องมือวิจัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น, 2558, 2(4), 1-4

[8] Dimple P. Dutta, Effect of transition metal doping on the photocatalytic properties of FeVO4 nanoparticles, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 335(2017), 102-111

[9] H.M. Zhang, J.B. Liu, H. Wang, W.X. Zhang, H. Yan, J. Nanopart. Res. 10 (2008) 767–774

[10] F. Luo, C.J. Jia, W. Song, L.P. You, C.H. Yan, Cryst. Growth Des. 5 (2005) 137-142

[11] Y. Sun, C. Li, W. Zheng, Cryst. Growth Des. 10 (2010) 262-267

[12] S. Mahapatra, G. Madras, T.N. Gururao, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 1013–1017.

[13] X. Wu, Y. Tao, L. Dong, J. Zhu, Z. Hu, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 11544–11547

[14] R.K. Selvan, A. Gedanken, P.A. Kumar, G. Manikandan, C. Karunakaran, J. Clust. Sci.20 (2009) 291–305.

[15] J. Muller, J.C. Joubert, J. Solid State Chem. 14 (1975) 8

[16] P.Poizot, E.Baudrin, S.Laruelle, L.Dupont, M.Touboul, J.M Tarascon. Solid State Ionics, 138(2000), p. 31-40

[17] Q.Wei, Q.Wang, Q.Li, Q An, Y.Zhao, Z.Peng, Y.Jiang, S.Tan, M.Yan, L.Mai. Nano Energy, 47 (2018), 294-300

[18] A. Daoud-Aladine, B. Kundys, C. Martin, P. G. Radaelli, P. J. Brown, C. Simon, and L. C. Chapon Phys. Rev., Multiferroicity and spiral magnetism in FeVO4 with quenched Fe orbital moments, 2009, 80(22), 1-8

[19] Zhang An-Min, Liu Kai, Ji Jian-Ting, He Chang-Zhen, Tian Yong, Jin Feng, Zhang Qing-Ming, Raman phonons in multiferroic FeVO4 crystals, RAPID COMMUNICATION, 2015, 24(12)

[20] S. Denis, E. Baudrin, M. Touboul, J.-M. Tarascon, J. Electro-chem. Soc. 144 (1997) 119.

[21] F. Orsini, E. Baudrin, S. Denis, L. Dupont, M. Touboul, D. Guyomard, Y. Piffard, J.-M.
Tarascon, Solid State Ionics107 (1998) 123.[10] E. Baudrin, S. Laruelle, S. Denis, M. Touboul, J.-M.
M. Tarascon, Solid State Ionics 123 (1999) 139.

[22] S. Denis, E. Baudrin, F. Orsini, G. Ouvrard, M. Touboul, J.-M. Tarascon, J. Power Sources 81–82 (1999) 79.

[23] P. Poizot, E. Baudrin, S. Laruelle, L. Dupont, M. Touboul, J.-M. Tarascon, Solid State Ionics 138 (2000) 31.

ภาคผนวก ก

การสังเคราะห์ไอรอนวานาเดท



ภาพ ก-1: การสังเคราะห์ไอรอนวานาเดทก่อนให้อุณหภูมิ



ภาพ ก-2: การสังเคราะห์ไอรอนวานาเดทหลังให้อุณหภูมิที่ 80 °C

ภาคผนวก ข

ลักษณะสารตัวอย่างที่ผ่านการเติมโลหะ



ภาพ ข-1 เติม Mn²⁺ 2%



ภาพ ข-2 เติม Mn²⁺ 5%



ภาพ ข-3 เติม Mn²⁺ 7%



ภาพ ข-4 เติม Zn²⁺ 2%



ภาพ ข-5 เติม Zn²⁺ 5%

ภาพ ข-6 เติม Zn²⁺ 7%

ภาพ ข-8 เติม Al³⁺ 5%



ภาพ ข-9 เติม Al³⁺ 7%



ภาพ ข-7 เติม Al³⁺ 2%



ประวัติผู้วิจัย

นายนนทวัชร์ กิมาวะหา เกิดเมื่อวันที่ 27 กรกฎาคม พ.ศ. 2541 ที่จังหวัดสุรินทร์ สำเร็จการศึกษาชั้น มัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียน... จังหวัดสุรินทร์ เมื่อปีการศึกษา 2559 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตร์ บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2560 ที่อยู่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 132 หมู่ 14 ถนน สุรินทร์-ท่าสว่าง ตำบล นอกเมือง อำเภอเมืองสุรินทร์ จังหวัด สุรินทร์ รหัสไปรษณีย์ 32000 อีเมล godslayer159@gmail.com