



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ทุนวิจัย
กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานวิจัย

การคำนวณโครงสร้างของแมงกานีสออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นแผ่น

สถาบันวิทยบริการ
โดย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

นิปกา สุขภิมรย์

เมษายน ๒๕๔๗

จพ
วท 15
012362



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัย
กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย
การดำโครงสร้างของแมงกานีสออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นแผ่น

โดย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ดร. นิปกา สุขภิรมย์

เมษายน 2547

กิตติกรรมประกาศ

โครงการนี้ล่วงไปได้ด้วยความร่วมมือจาก นางสาววิญญา ก้องเสนาะ นางสาวนันทนิจ ชีววิชญกุล นายชนะวัฒน์ กาญจนบุญมาเลิศ และบุคลากรในหน่วยปฏิบัติการวิจัยเคมีวัสดุและการเร่งปฏิกิริยา และการได้รับความอนุเคราะห์ทุนอุดหนุนโครงการวิจัยจากกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เลขหมู่	คพ
	คท 15
เลขทะเบียน	012362
วัน, เดือน, ปี	3 ต.ค. 48

ชื่อโครงการวิจัย การค้าโครงสร้างของแมงกานีสออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นแผ่น
ชื่อผู้วิจัย นิปกา สุขภิรมย์
 ขวัญนภา ก้องเสนาะ
เดือนและปีที่ทำวิจัยเสร็จ เมษายน 2547

บทคัดย่อ

แมงกานีสออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นแผ่นหรือเบอร์เนสไซต์ (birnessite) มีคุณสมบัติในการแลกเปลี่ยนแคตไอออนได้ดีแต่มีเสถียรภาพของโครงสร้างต่อการแลกเปลี่ยนไอออนช้าต่ำ การค้าโครงสร้าง (pillaring) ของเบอร์เนสไซต์ด้วยเหล็กออกไซด์ จะได้สาร iron oxide-pillared birnessite หรือ IPB ซึ่งน่าจะเพิ่มเสถียรภาพของแผ่นเบอร์เนสไซต์ โครงการนี้จึงพยายามสังเคราะห์เบอร์เนสไซต์ที่ฟิลลาร์ด้วยเหล็กออกไซด์ด้วย 3 วิธี ประกอบด้วย วิธีการสอดแทรกโดยตรง การสอดแทรกสองขั้นตอน และการกระจายแผ่นโครงสร้างและดูดซับ จากการตรวจสอบลักษณะด้วยเทคนิค XRD พบว่า สองวิธีแรกไม่ได้ผล ในขณะที่วิธีการกระจายแผ่นโครงสร้างและดูดซับ ให้ผลิตภัณฑ์ IPB ที่มีความเป็นผลึกต่ำ เมื่อตรวจสอบลักษณะด้วยเทคนิค XRF พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีอัตราส่วนของเหล็กต่อแมงกานีสประมาณ 1.93-2.77 ภาพ TEM แสดงโครงสร้างของ IPB ที่ได้ว่ามีลักษณะเป็นแผ่นเบอร์เนสไซต์ที่เชื่อมต่อกันด้วยเหล็กออกไซด์อย่างไม่เป็นระเบียบ ทำให้มีรูพรุนสูง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Project Title	Synthesis of metal oxide-pillared birnessite
Name of the Investigators	Nipaka Sukpirom Kwannapa
Year	April 2004

Abstract

Layered manganese oxide (Birnessite) possesses good cation-exchange ability; however, its structure is unstable to repeating cation-exchange. In order to increase its stability, iron oxide was chosen as a pillaring agent for the layers of birnessite. Three methods, including direct intercalation, stepwise intercalation, and exfoliation/adsorption, were conducted in order to synthesize iron oxide-pillared birnessite (IPB). From XRD results, the first two methods were failed, while the exfoliation-adsorption method gave low-crystalline IPB. The products were further characterized using XRF and TEM. XRF reveals the Fe/Mn ratio of 1.93-2.77. TEM shows that the structure of the product contains birnessite layers linking with iron oxide in highly-disordered fashion, resulting to highly porous product.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทนำ	1
การสำรวจแนวความคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
วิธีการวิจัย	5
ตอนที่ 1 การสังเคราะห์เบอร์เนสไฮท์	5
ตอนที่ 2 การสังเคราะห์ IPB โดยวิธีสอดแทรกโดยตรง	5
ตอนที่ 3 การสังเคราะห์ IPB โดยวิธีสอดแทรกหลายชั้น	7
ตอนที่ 4 การสังเคราะห์ IPB โดยวิธีกระจายผ่านโครงสร้าง/การดูดซับ	7
ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	11
ตอนที่ 1 การสังเคราะห์เบอร์เนสไฮท์	11
ตอนที่ 2 การสังเคราะห์ IPB โดยวิธีสอดแทรกโดยตรง	13
ตอนที่ 3 การสังเคราะห์ IPB โดยวิธีสอดแทรกหลายชั้น	16
ตอนที่ 4 การสังเคราะห์ IPB โดยวิธีกระจายผ่านโครงสร้าง/การดูดซับ	17
ข้อสรุป	32
ข้อเสนอแนะ	33
ส่วนอ้างอิง	34
บรรณานุกรม	35

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการตารางประกอบ

		หน้า
ตารางที่ 2-1	ค่า $d_{\text{basal spacing}}$ ของ K-Bir และ H-Bir	12
ตารางที่ 2-2	ค่า $d_{\text{basal spacing}}$ ของ H-Bir และสารตัวอย่างที่ใช้สภาวะ H-Bir ult60m , TBAOH/H-Bir5 ult60m และ TBAOH/H-Bir10 stir10d	19
ตารางที่ 2-3	ค่า $d_{\text{basal spacing}}$ ของสารตัวอย่างที่ใช้สภาวะ TBAOH/H-Bir5 ult60m TBAOH/H-Bir5 ult400m และ TBAOH/H-Bir10 ult60m	21
ตารางที่ 2-4	ค่า $d_{\text{basal spacing}}$ ของสารตัวอย่างที่ใช้สภาวะ TBAOH/H-Bir10 ult60m TBAOH/H-Bir25 ult60m และ TBAOH/H-Bir10 ult120m	22
ตารางที่ 2-5	ปริมาณธาตุในสารตัวอย่างจากเทคนิค XRF	28
ตารางที่ 2-6	ปริมาณธาตุในสารตัวอย่างจากเทคนิค XRF	29

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการภาพประกอบ

	หน้า
รูปที่ 1-1	โครงสร้างของเบอร์เนสไซต์
รูปที่ 1-2	ภาพอย่างง่ายของสารฟิลลาร์
รูปที่ 2-1	แพทเทิร์น XRD ของ (A) K-Bir และ (B) H-Bir
รูปที่ 2-2	การล้อมรอบแคทไอออนของชั้นน้ำใน K-Bir และ H-Bir
รูปที่ 2-3	SEM ของ (A) K-Bir และ (B) H-Bir
รูปที่ 2-4	แพทเทิร์น XRD ของ (A) H-Bir และ (B) H-Bir + FeSO ₄
รูปที่ 2-5	แพทเทิร์น XRD ของ (A) H-Bir, (B) H-Bir+FeSO ₄ รีฟลักซ์ 24 ชั่วโมง, และ (C) H-Bir+FeSO ₄ รีฟลักซ์ 36 ชั่วโมง
รูปที่ 2-6	แพทเทิร์น XRD ของ (A) H-Bir และ (B) H-Bir+butylamine
รูปที่ 2-7	แพทเทิร์น XRD ของ (A) H-Bir และ (B) H-Bir+ethylene glycol
รูปที่ 2-8	แพทเทิร์น XRD ของ (A) H-Bir (B)H-Bir ult60m (C) TBAOH/H-Bir5 ult60m และ (D)TBAOH/H-Bir10 stir10d
รูปที่ 2-9	แพทเทิร์น XRD ของ (A) TBAOH/H-Bir5 ult60m (B) TBAOH/H-Bir5 ult400m และ (C) TBAOH/H-Bir10 ult60m
รูปที่ 2-10	แพทเทิร์น XRD ของ (A) TBAOH/H-Bir10 ult60m (B)TBAOH/H-Bir25 ult60m และ (C) TBAOH/H-Bir10 ult120m
รูปที่ 2-11	แพทเทิร์น TGA ของ Birnessite
รูปที่ 2-12	แพทเทิร์น TGA ของ TBAOH/H-Bir10 ult60m
รูปที่ 2-13	แพทเทิร์น XRD ของ (A) FeCl ₃ /Na ₂ CO ₃ + exfoliated H-Bir และ (B) H-Bir
รูปที่ 2-14	แพทเทิร์น XRD ของ (A) Bir-Fe-Cen (B) Bir-Fe-Oven และ (C)Bir-Fe-Cen เผาที่ 300°C 5 ชั่วโมง
รูปที่ 2-15	SEM ของ (A) H-Bir (B) Bir-Fe-Cen (C) Bir-Fe-Oven และ (D) Bir-Fe-Cen ที่เผาที่ 300°C 5 ชั่วโมง
รูปที่ 2-16	TEM ของ (A) K-Bir (B) Bir-Fe-RT-Cen และ (C) Bir-Fe-RT-Cen ที่เผาที่ 300 °C

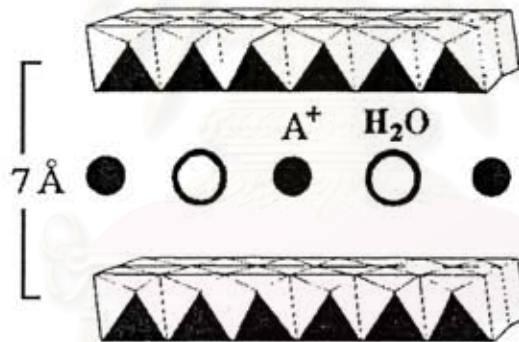
รายการสัญลักษณ์

สัญลักษณ์	ความหมาย
TBAOH	Tetrabutylammonium hydroxide
TMAOH	Tetramethylammonium hydroxide
IPB	Iron oxide-pillared birnessite
XRD	X-ray diffraction
XRF	X-ray florescence
TEM	Transmission electron microscopy
$d_{\text{basal spacing}}$	Basal spacing distance
K-Bir	Potassium-intercalated birnessite
H-Bir	Proton-intercalated birnessite
TBAOH/H-Bir10 ult60m stir10d	อัตราส่วนโมลของ TBAOH ต่อ Proton ใน H-Bir เท่ากับ 10 สารตัวอย่างผ่านการอัลตราซาวด์เป็นเวลา 60 นาที สารตัวอย่างผ่านการกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 10 วัน
Bir-Fe-Cen	ตะกอนที่ได้จากการเซ็นทรีฟิวจันของผสมระหว่าง exfoliated birnessite กับ สารฟิลลาร์ของ Fe
Bir-Fe-Oven	ตะกอนที่ได้จากการอบแห้งของผสมระหว่าง exfoliated birnessite กับ สารฟิล ลาร์ของ Fe

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทนำ

โครงการนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อหาสารใหม่ที่มีสมบัติเหมาะสมแก่การใช้เป็นขั้วบวกในรีชาร์จเจอร์ เบิลลิเทียมแบตเตอรี่ โดยต้องมีความสามารถในการนำไฟฟ้าและนำอออนได้ดี มีความเสถียรทางโครงสร้างต่อการสอดแทรกและสูญเสียอออน มีต้นทุนในการผลิตต่ำ และมีความปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม เมื่อหมดอายุการใช้งาน แร่กานีสออกไซด์ที่เป็นแผ่น หรือ เบอร์เนสไซต์ (birnessite) เป็นตัวเลือกที่น่าสนใจเนื่องจากมีสมบัตินำไฟฟ้า และ เกิดการเข้า-ออกของประจุบวกในโครงสร้างได้ โครงสร้างของเบอร์เนสไซต์แสดงในรูป 1-1 โดยจะประกอบไปด้วยออกตราระฆีตราของ MnO_6 ที่ใช้ด้านร่วมกัน กับอออนบวกของโลหะหมู่ 1 (A^+) และโมเลกุลของน้ำระหว่างแผ่นแร่กานีสออกไซด์ ได้มีผู้สังเคราะห์เบอร์เนสไซต์ด้วยวิธีต่างๆและศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเคมี และพบว่าสารชนิดนี้เมื่อผ่านขบวนการให้ประจุ (การออกของลิเทียม) และอัดประจุ (การเข้าแทรกลิเทียม) ประมาณ 5-10 รอบ เบอร์เนสไซต์ส่วนหนึ่งจะเปลี่ยนเฟสไปเป็นแร่กานีสออกไซด์ที่มีโครงสร้างสามมิติสไปเนล (Spinel) ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการเนื่องจากโครงสร้างชนิดนี้จะยึดเหนี่ยวลิเทียมแน่นกว่าโครงสร้างแบบแผ่น ส่งผลให้การถ่ายเทประจุเกิดขึ้นได้ช้า¹⁻³



รูปที่ 1-1 โครงสร้างของเบอร์เนสไซต์¹

ในโครงการนี้ต้องการนำเทคนิคการฟิลลาร์ (pillaring) ซึ่งคือการสร้างเสาเพื่อค้ำโครงสร้างที่เป็นชั้นไว้ มาใช้กับเบอร์เนสไซต์เพื่อรักษาโครงสร้างเป็นชั้นไว้ ภาพอย่างง่ายของสารฟิลลาร์แสดงดังรูปที่ 1-2 การฟิลลาร์จึงจะทำให้โครงสร้างเป็นแผ่นของเบอร์เนสไซต์ไม่ถูกทำลายไป เมื่อมีการเข้า-ออกของอออนบวกหรือโมเลกุลของตัวทำละลายระหว่างชั้น นอกจากนี้แล้วยังโครงสร้างยังอาจมีเสถียรภาพมากขึ้นต่ออุณหภูมิ ซึ่งเป็นประโยชน์ในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น



รูปที่ 1-2 แสดงภาพอย่างง่ายของสารฟิลลาร์

ในปีค.ศ. 1995 Bach และคณะได้ศึกษาผลของการโด๊ปแมงกานีสออกไซด์ที่เป็นแผ่นด้วยบิสมัท ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขบวนการเข้า-ออกของลิเทียมเกิดได้มากกว่า 25-30 รอบ โดยตั้งสันนิษฐานว่าแผ่นแมงกานีสออกไซด์เสถียรขึ้นโดยการฟิลลาร์ด้วยบิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) การสังเคราะห์ประกอบไปด้วยการทำปฏิกิริยารีดักชันแก่สารละลายโปแตสเซียมเปอร์แมงกานेटอย่างช้าๆ โดยในสารละลายจะมีบิสมัทไนเตรตรวมอยู่ด้วย⁴ ในปี 2000 Zhang และคณะได้สังเคราะห์วาเนเดตฟิลลาร์แมงกานีสออกไซด์โดยการสอดแทรกวาเนเดียมออกไซด์ไอออนระหว่างแผ่นของแมงกานีสออกไซด์ด้วยวิธีแลกเปลี่ยนประจุ (ion-exchange) กับโปแตสเซียมไอออนที่สมดุลประจุลบของแผ่นแมงกานีสออกไซด์⁵

ผู้ทำวิจัยจึงต้องการสังเคราะห์สารฟิลลาร์ของเบอร์เนสไซต์ชนิดใหม่ โดยมุ่งความสนใจไปที่โลหะออกไซด์ที่นำมาใช้เป็นตัวค้ำชนิดอื่นๆ เช่น เหล็กออกไซด์ เป็นต้น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสำรวจแนวความคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เทคนิคการฟิลลาร์ได้มีการศึกษาอย่างแพร่หลาย โดยใช้โลหะทรานซิชันออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นชั้นเป็นโฮสต์เลเยอร์ (host layer) เช่น เคลย์ (Clays)⁶ ไททานเนทที่มีโครงสร้างเป็นชั้น (layered titanate)⁷ เซอร์โคเนียมฟอสเฟต (ZrP)^{8,9} และอื่น ๆ โดยได้มีการศึกษาทั้งในด้านวิธีการสังเคราะห์ สมบัติ และการนำไปประยุกต์ใช้ โดยโลหะออกไซด์ที่ใช้สำหรับฟิลลาร์ เช่น โครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) และ วาเนเดียมออกไซด์ (V_2O_5) จะได้รับความสนใจเป็นพิเศษเนื่องจากโลหะออกไซด์เหล่านี้มักถูกนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน (dehydrogenation) ไฮโดรแครกกิง (hydrocracking) ไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) ดิสพรอพพ-พอกิเนชัน (disproportionation)⁹ เหล็กออกไซด์เป็นโลหะออกไซด์ตัวหนึ่งที่น่าสนใจเนื่องจากมีสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีและมีราคาถูก โดยมีการฟิลลาร์ลงบนโฮสต์เลเยอร์ เช่น เทตระไททานเนท ($\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) และ clay^{10,11}

จากการรวบรวมผลงานวิจัยต่าง ๆ พบว่ามีการฟิลลาร์เหล็กออกไซด์ในโฮสต์เลเยอร์ต่าง ๆ ที่น่าสนใจ เช่น Yanagisawa และ Sato (2001) ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติในการเป็น photocatalytic ของไททานเนทที่ฟิลลาร์ด้วยเหล็กออกไซด์ ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) ของไฮโดรเจนเทตระไททานเนทกับสารละลายเฟอร์รัสซัลเฟต (FeSO_4) ตามด้วยการเผา และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค XRD โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้มีขนาดของเหล็กออกไซด์ในชั้นของเทตระไททานเนท (tetra titanate) สูงน้อยกว่า 1 nm¹⁰

Miyoshi และคณะ (1991) ได้ทำการสังเคราะห์ iron oxide microcrystallites บนพื้นผิวเคลย์ (Clays) โดยทำการแลกเปลี่ยนโซเดียมไอออนใน Sodium montmorillonite ซึ่งเป็นเคลย์ชนิดหนึ่งกับเกลือของเหล็ก (trinuclear iron(III) acetate) ซึ่งจะให้ได้คอลลอยด์และตะกอนในที่สุด แล้วจึงให้ความร้อนแก่สารละลายที่ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง จะได้ iron oxide /clay film ซึ่งสามารถสังเกตได้ด้วย Transmission Electron Microscope¹²

Heylen และคณะ (1995) ได้สังเคราะห์ iron oxide pillared clay เปรียบเทียบกัน 2 วิธี เพื่อดูความแตกต่างในด้านคุณสมบัติของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีแรกเตรียมโดยเติม Sodium montmorillonite ลงในสารละลาย iron-pillaring ที่เตรียมโดยการไฮโดรไลซิส (hydrolysis) สารละลาย iron(III) nitrate ด้วยโซเดียมคาร์บอเนต ต่อจากนั้นจึงให้ความร้อนเพื่อเปลี่ยนโพลีแคทไอออนที่สอดแทรกเข้าไปให้กลายเป็นออกไซด์ ส่วนวิธีที่สองเป็นการสังเคราะห์ที่คล้ายกับวิธีแรกเพียงแต่เคลย์ที่เติมลงไปจะมีการสอดแทรก butylamine ลงไปก่อน เพื่อกันพื้นที่ผิวบางส่วน of เคลย์เอาไว้ แล้วจึงสอดแทรกด้วยโพลีแคทไอออน เมื่อนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 400 °C ก็จะทำให้ได้ iron oxide pillared clay และเอมีนก็จะถูกกำจัดออกไป เมื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็พบว่า การสังเคราะห์ด้วยวิธีที่สองทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาตรของโพรงขนาดเล็กมากกว่าและพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นจากวิธีแรกประมาณ 2.5 เท่าขึ้นไป โดยขึ้นอยู่กับปริมาณของการดูดซับเอมีน¹³

ในโครงการนี้มุ่งศึกษาการใช้เหล็กออกไซด์เป็นสารที่ใช่ในการฟิลลาร์โครงสร้างของเบอร์เนส
ไซท์ ซึ่งประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้ก็คือ จะทำให้ได้แมงกานีสออกไซด์ที่มี
โครงสร้างเป็นชั้น ซึ่งมีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าที่มีเสถียรภาพต่อความร้อน และยอมให้อิออนเข้า-ออก
ในโครงสร้างได้ดีขึ้น สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมแบตเตอรี่และตัวเร่งปฏิกิริยาได้



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิธีการวิจัย

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์เบอร์เนสไซต์

การสังเคราะห์เบอร์เนสไซต์ใช้วิธีสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) ที่รายงานโดย Suib และคณะ¹⁴ ซึ่งให้เบอร์เนสไซต์ที่มีปริมาณน้ำในโครงสร้างสูงทำให้ง่ายต่อการนำไปดัดแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ นอกจากนี้แล้วยังเป็นวิธีที่ทำได้ค่อนข้างสะดวกและหาสารเคมีได้ง่าย

1. ชั่ง KMnO_4 18.97 กรัม ละลายน้ำจนมีปริมาตรเป็น 300 มิลลิลิตร ในขวดที่มีฝาปิดปริมาตร 1 ลิตร แล้วคนสารละลายอย่างแรงด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง
2. เตรียม KOH 67.2 กรัม ผสมกับเอทานอล 184 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้สารละลายมีปริมาตรรวมเป็น 400 มิลลิลิตร เทสารละลายที่ได้อย่างช้า ๆ ลงในสารละลาย KMnO_4 ในข้อ 1 แล้วคนสารละลายต่อไปอีกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
3. นำสารละลายไปอุ่นในระบบปิดที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
4. กรองตะกอนที่ได้และล้างด้วยน้ำกลั่นจนมี $\text{pH} < 9$ ซึ่งจะเรียกผลิตภัณฑ์ในส่วนนี้ว่า K-Bir แบ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ไว้บางส่วนเพื่อไปตรวจสอบลักษณะด้วยเทคนิค XRD
5. ทำการแลกเปลี่ยนโปรตอนกับโพแทสเซียมไอออนในโครงสร้างเบอร์เนสไซต์ โดยนำตะกอน K-Bir ที่เหลือถ่ายใส่ในบีกเกอร์ซึ่ง บรรจุ 1 M HNO_3 คนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการแลกเปลี่ยนโปรตอนซ้ำอีกครั้งหนึ่ง
6. กรองและล้างตะกอนที่ได้จนมี $\text{pH} \geq 6$ โดยจะเรียกผลิตภัณฑ์ในส่วนนี้ว่า H-Bir
7. แบ่งตะกอนในข้อ 6 มาเล็กน้อยเจือจางสลักด้วยน้ำกลั่นจนมีความเข้มข้นพอเหมาะหยดลงบนกระดาษกลิตซ์ ทิ้งไว้ให้แห้ง นำไปตรวจสอบลักษณะด้วยเทคนิค XRD
8. นำตะกอนสีน้ำตาลเข้ม H-Bir ที่ได้เก็บไว้ในเดซิเคเตอร์ที่อ้อมตัวด้วยน้ำเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในขั้นต่อไป

ตอนที่ 2 การสังเคราะห์ IPB โดยวิธีสอดแทรกโดยตรง

การสังเคราะห์ในขั้นตอนนี้ได้ดัดแปลงมาจากวิธีของ Yanagisawa และ Sato⁷ ซึ่งได้สังเคราะห์ iron oxide-pillared tetratitanate โดยใช้อัตราส่วนโมลระหว่าง $\text{FeSO}_4 / \text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ เท่ากับ 10 ให้ความร้อนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จึงน่าจะมีความเป็นไปได้ที่สารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กจะถูกสอดแทรกเข้าไปในชั้นของเบอร์เนสไซต์ด้วยวิธีเดียวกัน โดยสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนโดยตรงกับโปรตอน ตอนนีจึงแบ่งการทดลองออกเป็น 2 วิธี ได้แก่

วิธี A: การให้ความร้อนในระบบปิด ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง วิธีนี้เป็นทำให้ทั้งความร้อนและความดันแก่ระบบ โดยคาดหวังว่าจะทำให้เกิดการสอดแทรกสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กเข้าสู่โครงสร้างเบอร์เนสไซต์

วิธี B: การรีฟลักซ์ระบบ ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 12 - 48 ชั่วโมง เป็นการทดลองการสอดแทรกสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กเข้าสู่โครงสร้างเบอร์เนสไซต์โดยใช้สภาวะที่ไม่รุนแรงเท่า วิธี A ข้างต้น โดยมีข้อดีคือโครงสร้างของเบอร์เนสไซต์ไม่ถูกทำลาย

A. การให้ความร้อนในระบบปิด

1. ชั่ง FeSO_4 6.92 กรัม ละลายน้ำจนมีปริมาตรเป็น 150 มิลลิลิตร คนสารละลายจนกระทั่งเห็นว่า FeSO_4 ละลายหมด ถ้าเกิดตะกอนของเหล็กออกไซด์ขึ้นก็หยดกรด H_2SO_4 1 M ลงไปเล็กน้อย
2. ชั่ง H-Bir 2.79 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ของสารละลายข้อ 1 คนสารละลายต่อไปอีกประมาณ 30 นาที
3. เริ่มให้ความร้อนแก่สารละลายที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง โดยทำในขวดที่มีฝาปิด
4. หยดสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ลงบนกระดาษ นำไปตรวจสอบลักษณะด้วยเทคนิค XRD

B. การรีฟลักซ์

วิธีนี้ดัดแปลงจากวิธีข้างต้นเพื่อควบคุมปริมาตรของสารละลายในระบบ จึงมีการเปลี่ยนมาทำรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส โดยขั้นตอนการทดลองจะคล้ายกับข้อ A

1. เตรียมของผสมของ FeSO_4 และ H-Bir โดยใช้อัตราส่วนโมล $\text{FeSO}_4 / \text{H}^+$ ของ H-Bir เท่ากับ 10 แล้วจึงตั้งรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 วัน โดยทำการ sampling สารทุก ๆ 12 ชั่วโมง เพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงด้วยเทคนิค XRD
2. กรองและล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย H_2SO_4 1 M เพื่อล้างเอาเหล็กออกไซด์ที่เกาะอยู่ภายนอกเบอร์เนสไซต์ออก โดยทดสอบสารละลายที่ได้จากการกรองด้วยสารละลาย NH_3 (ถ้ายังมี iron oxide อยู่จะพบว่าสารละลายจะมีสีน้ำเงินเข้มและมีตะกอนสีเหลืองเข้มลอยอยู่ด้านบน)
3. ต่อจากนั้นจึงล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยน้ำกลั่นจนผลิตภัณฑ์มี $\text{pH} > 6$
4. หยดสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ลงบนกระดาษ แล้วนำไปตรวจสอบลักษณะด้วยเทคนิค XRD

ตอนที่ 3 การสังเคราะห์ IPB โดยวิธีสอดแทรกหลายชั้น

เนื่องจากวิธีการสอดแทรกโดยตรงอาจทำให้เกิดการสลายของโครงสร้างเบอร์เนสไซต์ หรือ ไม่เกิดการสอดแทรกเลย วิธีนี้ต้องการขยายขนาดช่องว่างระหว่างแผ่นเบอร์เนสไซต์ด้วยโมเลกุลขนาดเล็ก ก่อน เช่น butylamine หรือ ethylene glycol แล้วจึงสอดแทรกสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กซึ่งมีโครงสร้างขนาดใหญ่กว่าเข้าไปในโครงสร้างต่อไป

A. การสังเคราะห์ Butylamine- intercalated birnessite

ผสม butylamine กับ H-Bir ในอัตราส่วนโมล butylamine/ H⁺ ใน H-Bir เท่ากับ 5 คน สารละลายทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 10 วัน กรองผลิตภัณฑ์ที่ได้ ล้างด้วยน้ำกลั่น ต่อจากนั้นจึง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจสอบลักษณะด้วยเทคนิค XRD

หากผล XRD แสดงการสอดแทรกของ butylamine บ้าง จึงจะทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วน โมล butylamine/ H⁺ ใน H-Bir ต่อไป รวมทั้งการใช้แอลคิลเอมีนที่มีสายแอลคิลยาวขึ้นต่อไป

B. การสังเคราะห์ Ethylene glycol-intercalated birnessite

ใช้อัตราส่วนระหว่าง ethylene glycol/ H⁺ ใน H-Bir เท่ากับ 5 และทำการทดลองเช่นเดียวกับ ข้อ A.

ตอนที่ 4 การสังเคราะห์ IPB โดยวิธีกระจายแผ่นโครงสร้าง/การดูดซับ

วิธีกระจายแผ่นโครงสร้าง/การดูดซับ (Exfoliation/Adsorption) อาศัยหลักการแยกโครงสร้างที่เป็นชั้นของเบอร์เนสไซต์ออกเป็นแผ่นเดี่ยวๆ ในสารละลายน้ำของสารช่วยการกระจาย เพื่อให้ได้สารแขวนลอยเบอร์เนสไซต์ ซึ่งในโครงการนี้ได้ใช้ tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) เป็นสารช่วยกระจายตัว แล้วจึงให้สารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กดูดซับบนผิวหน้าของแต่ละแผ่นเบอร์เนสไซต์ที่กระจายตัวแล้วโดยตรง และตกตะกอนร่วมกัน

วิธีนี้จะแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่

ส่วนที่ 4.1 การหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระจายแผ่นโครงสร้างของเบอร์เนสไซต์เพื่อให้ได้สารแขวนลอยของเบอร์เนสไซต์ ซึ่งได้เปรียบเทียบผลการสอดแทรกไอออน TBA เข้าสู่โครงสร้างเบอร์เนสไซต์ที่ได้จากการกวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก และการใช้อัลตราซาวด์ การปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโมล TBAOH ต่อ H⁺ ใน H-Bir และเวลาที่ใช้ในการอัลตราซาวด์ เพื่อหาวิธีที่ประหยัดเวลา ใช้สารช่วยกระจายตัว TBA ปริมาณน้อย และไม่ทำลายโครงสร้างเบอร์เนสไซต์

ส่วนที่ 4.2 การสังเคราะห์ IPB โดยใช้สารแขวนลอยของเบอร์เนสไซต์ และสารละลายเหล็กที่ไฮโดรไลซิสด้วยเบสต่างๆ เมื่อได้สารแขวนลอยของเบอร์เนสไซต์จากส่วนที่ 4.1 แล้ว จึงนำไปตกตะกอนร่วมกับสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กที่ได้จากการไฮโดรไลซิสสารละลายน้ำของเหล็กด้วยเบส 2 ชนิด คือ อินอ็อกคาร์บอเนต Na_2CO_3 และ ออร์แกนิกเบส เตตระเมทิลไฮดรอกไซด์ (TMAOH)

4.1 การหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระจายแผ่นโครงสร้างของ H-Bir

A. การศึกษาหาวิธีที่เหมาะสมเปรียบเทียบกันระหว่างการคั่นกับการอัลตราซาวน์ในการกระจายแผ่นโครงสร้างเบอร์เนสไซต์ด้วย TBAOH

กรณีที่ 1 ใช้วิธีการคั่นของผสมเป็นเวลา 10 วัน

ขั้นตอนในการสังเคราะห์ คือ ผสม TBAOH กับ H-Bir โดยใช้อัตราส่วนโมล TBAOH ต่อ H^+ ใน H-Bir เท่ากับ 10 กวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 10 วัน ต่อจากนั้นจึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจสอบลักษณะด้วยเทคนิค XRD

กรณีที่ 2 ใช้วิธีการอัลตราซาวน์ของผสมเป็นเวลา 60 นาที

ในส่วนของการทดลองนี้จะใช้อัตราส่วนโมล TBAOH/ H^+ ใน H-Bir เท่ากับ 5 เมื่อกวนของผสมด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 5 นาที จนเข้ากันดีแล้ว จึงนำสารละลายที่ได้ไปอัลตราซาวน์เป็นระยะเวลา 60 นาที แล้วนำไปตรวจสอบลักษณะด้วยเทคนิค XRD

B. การหาเวลาและอัตราส่วนโมล TBAOH/ H^+ ใน H-Bir ที่เหมาะสมในการกระจายแผ่นโครงสร้างเบอร์เนสไซต์ โดยใช้วิธี อัลตราซาวน์

B-1 การหาเวลาที่เหมาะสมในการทำอัลตราซาวน์

ทำการสังเคราะห์เหมือนกรณีที่ 2 ในข้อ A คือใช้อัตราส่วนโมล TBAOH/ H^+ ใน H-Bir เท่ากับ 5 ในขั้นตอนของการอัลตราซาวน์ ให้แบ่งสารมาเช่นตริฟิวท์ทุก ๆ 50 นาที และตรวจสอบลักษณะด้วยเทคนิค XRD ส่วนสารที่เหลือทำการอัลตราซาวน์ต่อไปจนถึง 400 นาที

B-2 การหาอัตราส่วนโมล TBAOH/ H^+ ใน H-Bir ที่เหมาะสม

เพื่อให้เกิดการกระจายแผ่นโครงสร้างเบอร์เนสไซต์อย่างสมบูรณ์ จึงทำการทดลองเช่นเดียวกับ B-1 โดยเลือกเวลาที่เหมาะสมในการอัลตราซาวน์ และทดลองโดยใช้อัตราส่วนโมล TBAOH/ H^+ ใน H-Bir เท่ากับ 10 และ 25

4.2 สังเคราะห์ IPB โดยใช้สารแขวนลอยเบอร์เนสไซต์และสารตั้งต้นสำหรับการฟิลลาร์แบบต่าง ๆ

A. การเตรียมสารฟิลลาร์ IPB โดยการไฮโดรไลซิส $FeCl_3$ ด้วย Na_2CO_3

การสังเคราะห์ในขั้นตอนนี้ได้ดัดแปลงมาจากวิธีการสังเคราะห์ iron oxide pillared clay ของ Heylen และคณะ¹⁴ โดยได้นำวิธีการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กมาประยุกต์ใช้และมีการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนที่ใช้ตามความเหมาะสม

1. ชั่ง $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.70 กรัม ละลายน้ำจนมีปริมาตรรวมเป็น 50 มิลลิลิตร คนจนสารละลายหมด
2. ชั่ง Na_2CO_3 1.29 กรัม ละลายน้ำให้น้อยที่สุดแล้วค่อย ๆ หยดสารละลายที่ได้ลงในบีกเกอร์ข้อ 1 เมื่อสังเกตเห็นว่าเริ่มมีตะกอนสีน้ำตาลแดงลอยอยู่ในสารละลาย ก็ให้หยุดหยดก่อนจนกว่าตะกอนนั้นจะละลายหมดจึงเริ่มหยดต่อ ทำเช่นนี้ต่อไปเรื่อย ๆ จนเต็มสารละลายลงไปจนหมด
3. คนสารละลายที่ได้ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 18-20 ชั่วโมง
4. ผสม TBAOH กับ H-Bir ในอัตราส่วน TBAOH/ H^+ ใน H-Bir เท่ากับ 10 คนสารละลายประมาณ 30 นาที ต่อจากนั้นนำของผสมไปอัลตราซาวนด์เป็นระยะเวลา 60 นาที เพื่อให้ได้สารแขวนลอยของเบอร์เนสไซต์
5. ค่อย ๆ เติมสารแขวนลอยของเบอร์เนสไซต์ที่ได้จากข้อ 4 ลงในบีกเกอร์ของสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กจากข้อ 3
6. คนสารละลายต่อที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ต่อจากนั้นจึงเซ็นทรีฟิวส์ตะกอนผลิตภัณฑ์ที่ได้
7. นำผลิตภัณฑ์มาล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดคลอไรด์ไอออนออก โดยทดสอบด้วยสารละลาย AgNO_3 0.1 M ในสภาวะที่เป็นกรดเล็กน้อย นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ตรวจสอบลักษณะด้วยเทคนิค XRD

B. การเตรียมสารฟิลลาร์ IPB โดยการไฮโดรไลซิส FeCl_3 ด้วย tetramethylammonium hydroxide (TMAOH)

การสังเคราะห์ได้ดัดแปลงมาจากวิธีการสังเคราะห์ alumina-pillared titanate ของ Sasaki, T. และคณะ¹⁵ ซึ่งนำวิธีในการสังเคราะห์ Al_3 cation มาประยุกต์ใช้และมีการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนที่ใช้ในการสังเคราะห์ตามความเหมาะสม

กรณีที่ 1 เตรียมที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

1. เตรียมสารฟิลลาร์โดยการไฮโดรไลซิสสารละลาย FeCl_3 เข้มข้น 0.2 M ด้วยสารละลาย TMAOH เข้มข้น 0.2 M โดยใช้อัตราส่วนโมล Fe/OH เป็น 2.5 คนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 18-20 ชั่วโมง
2. เตรียมสารแขวนลอยเบอร์เนสไซต์ด้วยสารละลาย TBAOH โดยใช้อัตราส่วนโมล TBAOH / H^+ ใน H-Bir เป็น 10 อัลตราซาวนด์ สารละลายเป็นระยะเวลา 60 นาที เซ็นทรีฟิวส์แยกส่วนที่ไม่ตกตะกอนซึ่งจัดว่าเป็นส่วนที่เกิดการกระจายแผ่นโครงสร้าง
3. ผสมสารละลายฟิลลาร์กับสารแขวนลอยเบอร์เนสไซต์โดยใช้อัตราส่วน $\text{Fe}(\text{mmol}) / \text{H-Bir}(\text{g})$ เท่ากับ 16 คนสารละลายที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง

4. เซ็นตรีฟิวส์แยกสารผลิตภัณฑ์ส่วนที่ตกตะกอนออกมา ล้างด้วยน้ำกลั่น ส่วนที่ไม่ตกตะกอนนำไประเหยน้ำออก นำทั้งสองส่วนไปตรวจสอบลักษณะต่อไป

กรณีที่ 2 เตรียมที่อุณหภูมิห้อง

ทำเช่นเดียวกับกรณีที่ 1 โดยเมื่อผสมสารละลายฟิลลาร์กับสารแขวนลอยเบอร์เนสไฮท์แล้ว คนสารละลายและทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง ต่อจากนั้นตั้งสารละลายที่ได้ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเพื่อให้เกิดการตกตะกอนเป็นระยะเวลา 4 วัน เซ็นตรีฟิวส์แยกส่วนที่ตกตะกอนออกมา นำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้วิเคราะห์หาลักษณะต่อไป

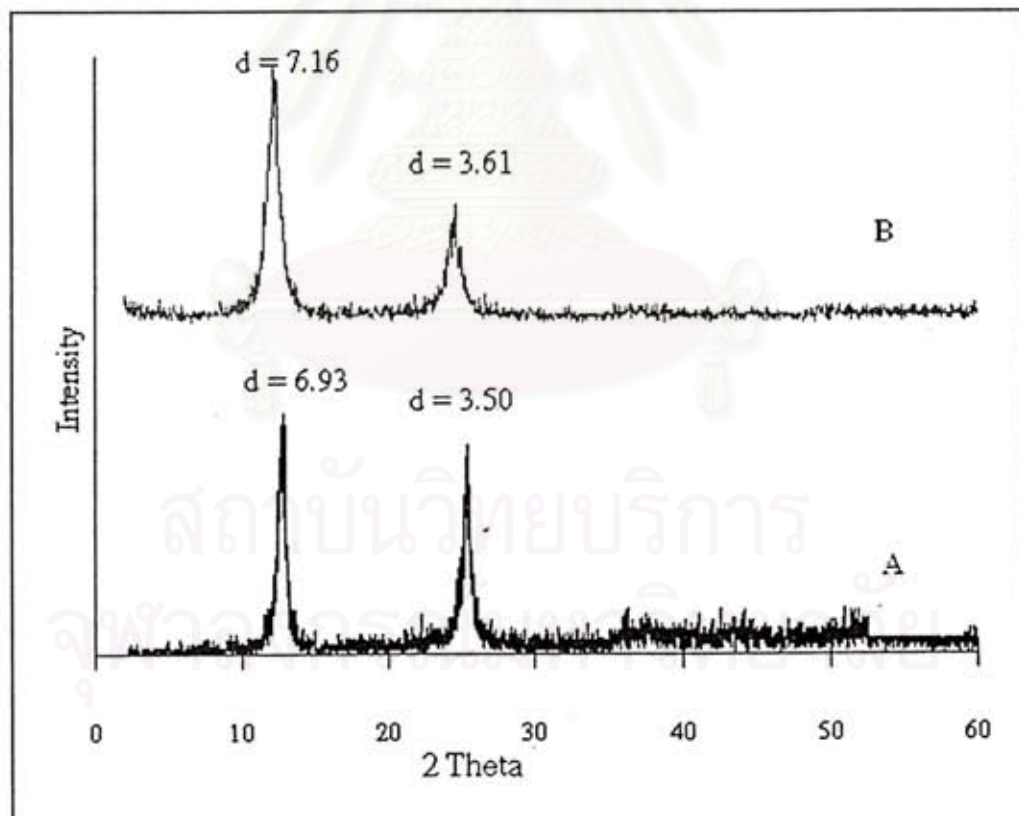


สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์เบอร์เนสไซต์

เบอร์เนสไซต์ที่ใช้ในโครงการนี้ได้จากการรีดักชันของ KMnO_4 ด้วย KOH โดยเติมสารละลายเบส KOH ลงในสารละลาย KMnO_4 อย่างช้า ๆ ระบบจะเปลี่ยนเป็นสีเขียวและจะเริ่มเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้มในเวลาต่อมา คนสารละลายทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง และนำไปเข้าตูบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เพื่อให้ปฏิกิริยารีดักชันและโพลีเมอไรเซชันของ KMnO_4 เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มากรองและล้างเบสออกด้วยน้ำกลั่นจนมี $\text{pH} < 9$ จะได้ตะกอนสีน้ำตาลดำของโปแตสเซียมเบอร์เนสไซด์ (K-Bir) ต่อจากนั้นจึงนำตะกอนที่ได้มาทำการแลกเปลี่ยนโปรตอนในสารละลาย HNO_3 เข้มข้น 1 M กรองตะกอนที่ได้และล้างกรดที่มากเกินไปออกจนสารละลายมี $\text{pH} > 6$ ซึ่งจะเรียกผลิตภัณฑ์หลังจากทำการแลกเปลี่ยนโปรตอนแล้วว่า โปรตอนเบอร์เนสไซต์ (H-Bir) ผลิตภัณฑ์ทั้งสองชนิดถูกยืนยันได้ด้วยเทคนิค XRD ดังแพทเทิร์นแสดงในรูปที่ 2-1



รูปที่ 2-1 แพทเทิร์น XRD ของ (A) K-Bir และ (B) H-Bir

แพทเทิร์นของสารที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแผ่นแสดงลักษณะเด่นที่คือพีคของระนาบ 001 ซึ่งเป็นระนาบที่ตั้งฉากกับ z-direction ของแลตทิซโครงสร้าง ทำให้สามารถคำนวณระยะระหว่างแผ่นโครงสร้างได้โดยง่าย จากแพทเทิร์น XRD นำค่า 2θ มาคำนวณหาค่าระยะซ้ำของระนาบ hkl (d_{hkl} , basal spacing) ได้ ตามสมการของ Bragg

$$\text{จาก } n\lambda = 2d\sin\theta$$

$$\text{เมื่อ } n = 1 \text{ และ } \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$$

$$\text{ที่ } 2\theta \text{ ใด ๆ จะได้ว่า } d = \frac{1.5406}{2(\sin\theta)} \text{ \AA}$$

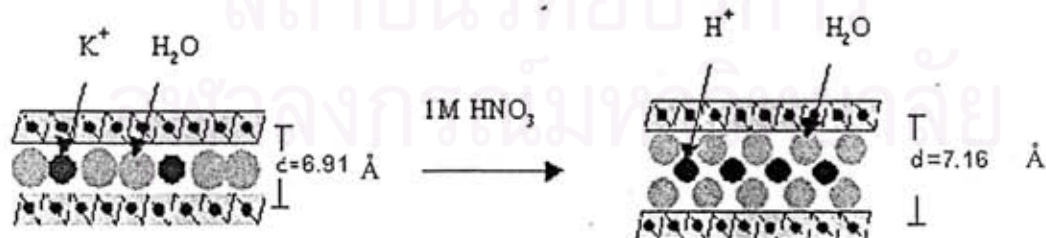
$$d_{\text{basal spacing}} = l \cdot d_{001}$$

โดยสามารถคำนวณหาค่า d ของสารผลิตภัณฑ์ได้ดังตารางที่ 2-1

ตารางที่ 2-1 ค่า $d_{\text{basal spacing}}$ ของ K-Bir และ H-Bir

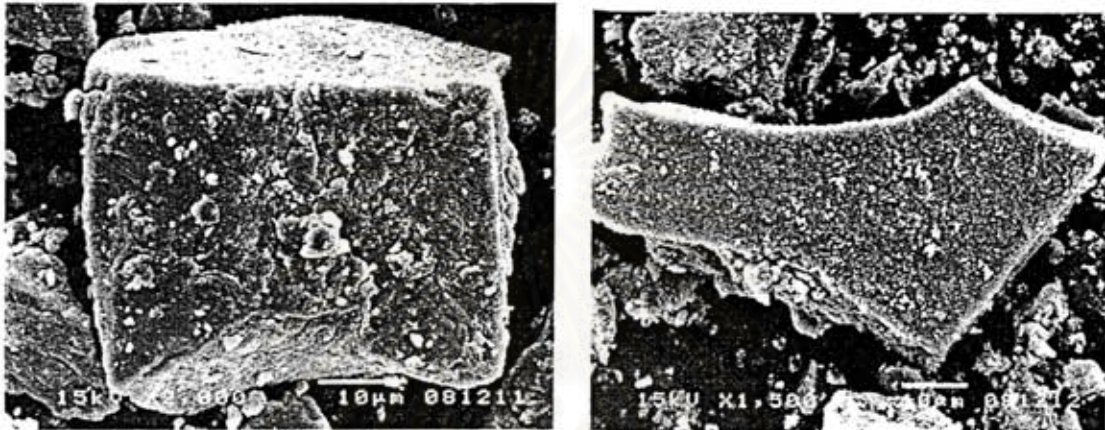
สาร	$d_{(001)}$	$d_{(002)}$	$d_{\text{basal spacing}}$
K-Bir	6.93 \AA	3.50 \AA	6.96 \AA
H-Bir	7.16 \AA	3.61 \AA	7.19 \AA

จากการเปรียบเทียบค่า $d_{\text{basal spacing}}$ ที่ได้จะเห็นว่าชั้นของ H-Bir มีขนาดความกว้างของชั้นมากกว่า K-Bir เล็กน้อย ทั้งที่ K^+ มีขนาดของไอออนใหญ่กว่า H^+ (เส้นผ่านศูนย์กลางของ K^+ และ H^+ มีค่าเท่ากับ 138 และ ประมาณ 1 pm ตามลำดับ)²² ทั้งนี้เนื่องจาก solvation enthalpy ($\Delta H_{\text{solvation}}$) ของน้ำที่ล้อมรอบ H^+ มีค่ามากกว่า K^+ ในระหว่างชั้นของ H-Bir จึงมีโมเลกุลของน้ำมากกว่า K-Bir ทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นของโครงสร้างเบอร์เนสไซต์มีค่าเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 2-2 นอกจากนี้แล้วลักษณะของพีคที่กว้างแสดงว่าผลึกของสารทั้งสองชนิดที่ได้มีขนาดเล็กมาก



รูปที่ 2-2 การล้อมรอบแคตไอออนของชั้นน้ำใน K-Bir และ H-Bir

จาก SEM ซึ่งเป็นเทคนิคในการศึกษาลักษณะและขนาดอนุภาคของสารตัวอย่าง พบว่าอนุภาคของเบอร์เนสไซต์ประกอบไปด้วยผลึกขนาดเล็กที่มีโครงสร้างเป็นชั้นมาคคตะกอนร่วมกัน ทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดไม่สม่ำเสมอ โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 1-50 μm

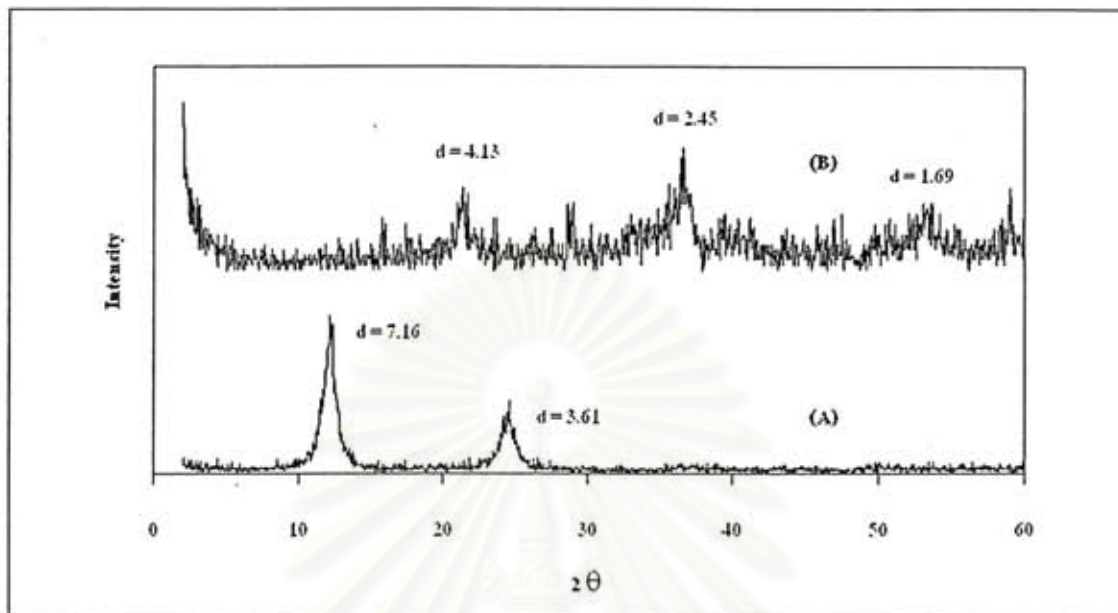


รูปที่ 2-3 SEM ของ (A) K-Bir และ (B) H-Bir

ตอนที่ 2 การการสังเคราะห์ IPB โดยวิธีสอดแทรกโดยตรง

วิธีนี้มุ่งหวังให้เกิดการแลกเปลี่ยนประจุวาระหว่างชั้นของเบอร์เนสไซต์จากโปรตอนเป็นหลัก และคาดว่าเหล็กสามารถถูกไฮโดรไลซ์ได้และเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กที่มีขนาดเหมาะสมในการฟิลลาร์ จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารละลาย 1 M FeSO_4 กับ H-Bir ในอัตราส่วนระหว่าง FeSO_4/H^+ ใน H-Bir เท่ากับ 10 โดยอาศัยการให้ความร้อนโดยตรงที่อุณหภูมิประมาณ 100 $^{\circ}\text{C}$ ในระบบปิด เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง แพทเทิร์น XRD ของผลิตภัณฑ์แสดงดังรูปที่ 2-4B

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

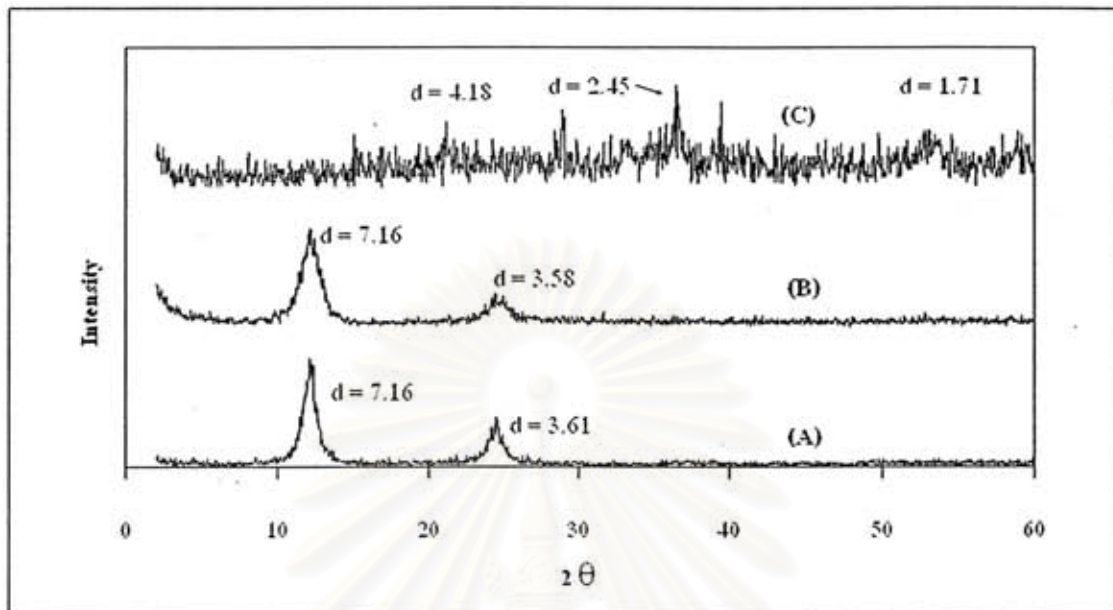


รูปที่ 2-4 แพทเทิร์น XRD ของ (A) H-Bir และ (B) H-Bir + FeSO_4

จากแพทเทิร์นพบว่าไม่มีพีคของเบอร์เนสไซต์หลังจากการทำปฏิกิริยา และไม่พบพีคที่ค่า d มากขึ้น แสดงว่าวิธีนี้ไม่สามารถแลกเปลี่ยนประจุบวกของเหล็กกับโปรตอน หรือ สอดแทรกสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กเข้าไปในระหว่างชั้นของเบอร์เนสไซต์ได้ เนื่องจากเกิดการสลายตัวของโครงสร้างเบอร์เนสไซต์ก่อน เบอร์เนสไซต์อาจเปลี่ยนเป็นแมงกานีสออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นอสัณฐานที่อุณหภูมิต่ำและความดันสูง ส่วนพีคที่ปรากฏโครงสร้างผลึกขนาดเล็กของแมงกานีสออกไซด์ ที่เหลืออยู่และเหล็กออกไซด์

เพื่อลดความรุนแรงของระบบโดยลดอุณหภูมิเป็น $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ และความดันบรรยากาศ จึงเปลี่ยนมาใช้วิธีการฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสแทน ซึ่งได้ผลการวิเคราะห์ทาง XRD ดังรูปที่ 2-5

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

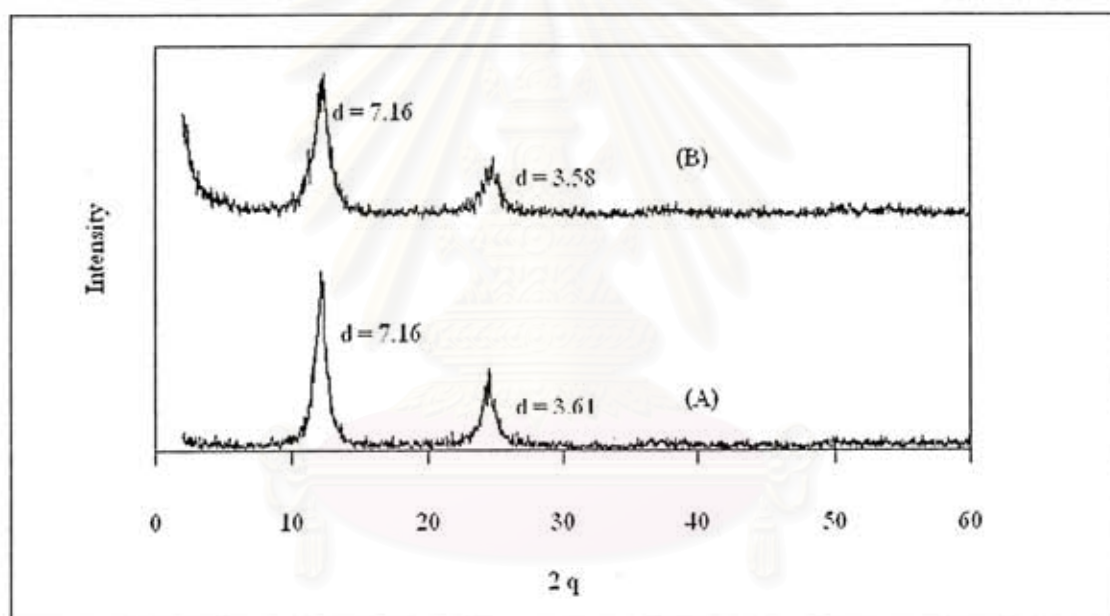


รูปที่ 2-5 แพทเทิร์น XRD ของ (A) H-Bir, (B) H-Bir+FeSO₄ รีฟลักซ์ 24 ชั่วโมง, และ (C) H-Bir+FeSO₄ รีฟลักซ์ 36 ชั่วโมง

จากแพทเทิร์น XRD ที่ได้แสดงให้เห็นว่าเมื่อรีฟลักซ์สารตั้งต้นเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง แพทเทิร์น XRD (รูปที่ 2-5B) มีลักษณะเดียวกับแพทเทิร์นของ H-Bir (รูปที่ 2-5A) สรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังเป็น H-Bir อยู่โดยแทบจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงไปเลย เมื่อรีฟลักซ์สารตั้งต้นครบ 36 ชั่วโมง จะสังเกตได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะใกล้เคียงกับวิธีการให้ความร้อนโดยตรง (รูปที่ 2-5C และ 2-4B) คือ เบอร์เนสไซต์ที่มีลักษณะเป็นชั้นจะเกิดการสลายตัวไปเป็นแมงกานีสออกไซด์ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นอสัณฐานเนื่องจากความร้อนที่ได้รับ ซึ่งอาจสรุปได้ว่าถึงแม้จะใช้วิธีการรีฟลักซ์เพื่อรักษาความดันและอุณหภูมิของระบบให้คงที่ก็ไม่สามารถทำให้เกิดการสอดแทรกของประจุบวกของเหล็ก หรือสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กเข้าไปในโครงสร้างของเบอร์เนสไซต์ได้ ทั้งนี้อาจเนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างแผ่นของเบอร์เนสไซต์มีค่าสูงมาก สารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กซึ่งมีขนาดใหญ่จึงไม่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับโปรตอนได้โดยตรง ในขณะที่ประจุบวกของเหล็ก (II หรือ III) อาจเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้บางส่วน แต่ด้วยความเป็นประจุสูงของไอออนเหล่านั้นจึงไปเพิ่มแรงยึดเหนี่ยวระหว่างแผ่นของเบอร์เนสไซต์ไว้และกันบริเวณทางเข้าของระหว่างแผ่นเบอร์เนสไซต์ไว้ จึงไม่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนประจุบวกที่สมบูรณ์ได้ก่อนที่เบอร์เนสไซต์จะสลายตัวไป

ตอนที่ 3 การสังเคราะห์ IPB โดยวิธีสอดแทรกหลายชั้น

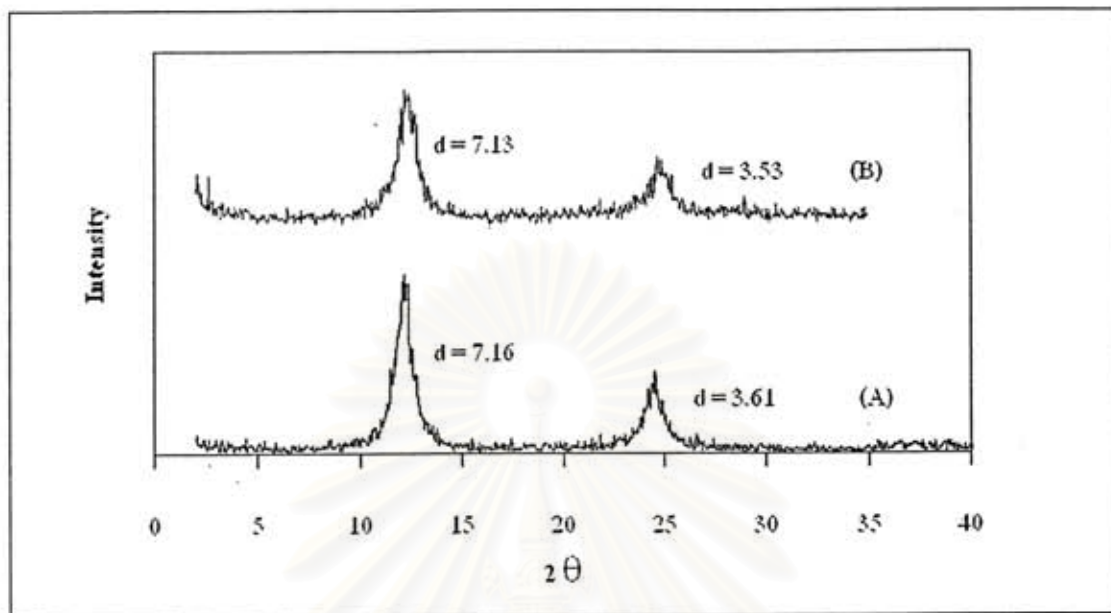
เมื่อพบว่าการใช้วิธีแลกเปลี่ยนแคทไอออนโดยตรงระหว่าง H^+ ในชั้นของ H-Bir กับสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กไม่ได้ผล จึงเปลี่ยนมาใช้วิธี stepwise โดยในวิธีนี้ขั้นตอนแรกจะต้องขยายขนาดของช่องว่างระหว่างชั้นของ H-Bir ก่อน ในที่นี้ได้เลือกใช้ butylamine เนื่องจากว่าเป็น amine ที่มีสายโซ่ตรงขนาดเล็ก และอยู่ในรูปของ butylammonium ion ในน้ำ ซึ่งคาดว่าสามารถแลกเปลี่ยนแคทไอออนกับโปรตอนระหว่างชั้นของเบอร์เนสไซต์ได้ แล้วจึงนำไปสอดแทรกกับสารตั้งต้นของเหล็กต่อไป โดยได้ทำปฏิกิริยาระหว่าง H-Bir กับ butylamine ในอัตราส่วนโมล butylamine/ H^+ ใน H-Bir เท่ากับ 5 คนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 10 วัน เมื่อนำผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์พบว่าได้แพทเทิร์น XRD ดังรูปที่ 2-6B



รูปที่ 2-6 แพทเทิร์น XRD ของ (A) H-Bir และ (B) H-Bir+butylamine

จากแพทเทิร์น XRD สามารถคำนวณค่า $d_{\text{basal spacing}}$ ของเบอร์เนสไซต์ ได้เท่ากับ 7.2 Å แสดงว่า butylamine ไม่สามารถแทนที่โปรตอนระหว่างชั้นของเบอร์เนสไซต์ได้

เนื่องจากไม่สามารถแลกเปลี่ยนแคทไอออนขนาดใหญ่กับโปรตอนระหว่างชั้นของเบอร์เนสไซต์ จึงเปลี่ยนวิธีการขยายขนาดช่องว่างของชั้นเป็นวิธีการแลกเปลี่ยนโมเลกุลที่ล้อมรอบแคทไอออน ซึ่งในการทดลองนี้ได้ใช้ ethylene glycol มาแทนที่น้ำ โดยใช้อัตราส่วนโมล ethylene glycol/ H^+ ใน H-Bir เท่ากับ 5 ซึ่งได้แพทเทิร์น XRD ดังรูปที่ 2-7B



รูปที่ 2-7 แพทเทิร์น XRD ของ (A) H-Bir และ (B) H-Bir+ethylene glycol

จากแพทเทิร์น XRD สามารถคำนวณค่า $d_{\text{basal spacing}}$ ได้เท่ากับ 7.10 Å แสดงว่า ethylene glycol ไม่สามารถแทรกสอดเข้าไปแทนที่โมเลกุลน้ำที่ล้อมรอบโปรตอนในบริเวณช่องว่างระหว่างชั้นของ H-Bir แสดงว่า ethylene glycol อาจจะมีค่า $\Delta H_{\text{solvation}}$ ต่อโปรตอนน้อยกว่าน้ำ

ตอนที่ 4 การสังเคราะห์ IPB โดยวิธีกระจายแผ่นโครงสร้าง/การดูดซับ

วิธีกระจายแผ่นโครงสร้าง/การดูดซับ (Exfoliation/Adsorption) อาศัยหลักการแยกโครงสร้างที่เป็นชั้นของเบอร์เนสไซต์ออกเป็นแผ่นเดี่ยวๆ ในสารละลายน้ำของสารช่วยกระจายตัว (exfoliated birnessite) กลายเป็นสารแขวนลอยเบอร์เนสไซต์ ซึ่งในโครงการนี้ได้ใช้ tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) เป็นสารช่วยกระจายตัว แล้วจึงให้สารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กดูดซับบนผิวหน้าของแต่ละแผ่นเบอร์เนสไซต์โดยตรง วิธีนี้จะแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ 4.1 การหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระจายแผ่นโครงสร้างของ H-Bir และ 4.2 การสังเคราะห์ IPB โดยใช้สารแขวนลอยเบอร์เนสไซต์และสารตั้งต้นสำหรับการฟิลลาร์ แบบต่าง ๆ

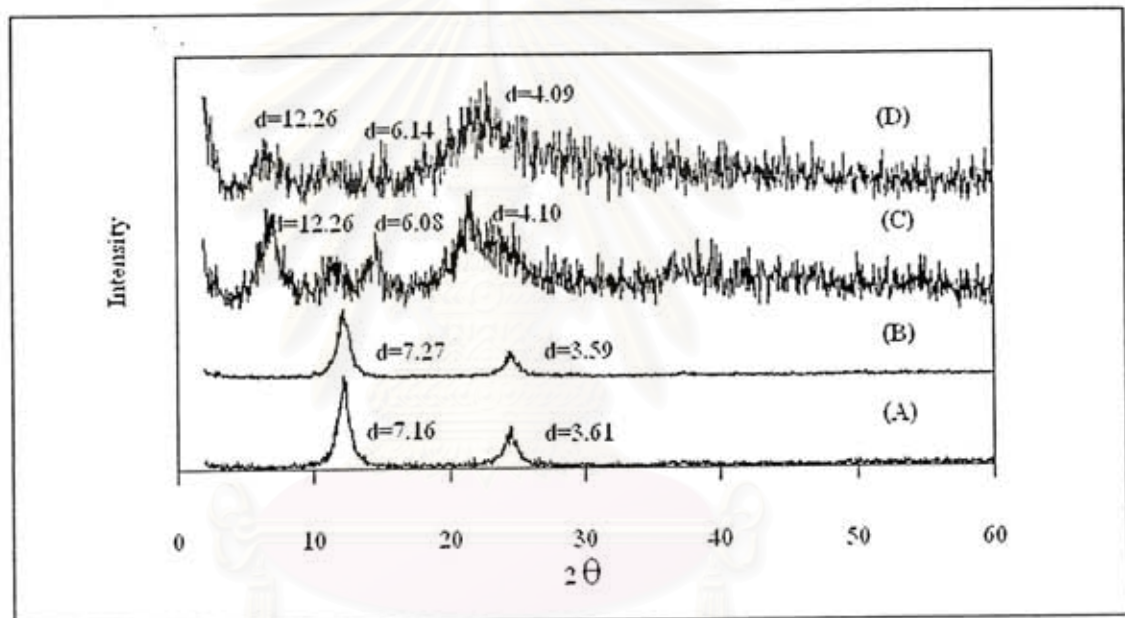
4.1 การหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระจายแผ่นโครงสร้างของ H-Bir

A. การหาวิธีที่เหมาะสมเปรียบเทียบกันระหว่างการคนกับการอัลตราซาวนด์
กรณีที่ 1 ใช้วิธีการคนโดยใช้ระยะเวลา 10 วัน

ขั้นตอนในการสังเคราะห์ คือ ผสม TBAOH กับ H-Bir โดยใช้อัตราส่วนโมล TBAOH ต่อโปรตอนใน H-Bir เท่ากับ 10 (ย่อว่า TBAOH/H-Bir10) คนสารละลายทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 10 วัน (ย่อว่า stir10d) ต่อจากนั้นจึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจสอบลักษณะด้วยเทคนิค XRD

กรณีที่ 2 ใช้วิธีอัลตราซาวนด์เป็นระยะเวลา 60 นาที

ในส่วนของการทดลองนี้จะใช้อัตราส่วนโมล TBAOH/ H⁺ ใน H-Bir เท่ากับ 5 (ย่อว่า TBAOH/H-Bir5) เมื่อคน ของผสมจนเข้ากันดีแล้วจึงนำสารละลายที่ได้ไปอัลตราซาวนด์เป็นระยะเวลา 60 นาที (ult60m) ต่อจากนั้นจึงเซ็นทรีฟิวจ์สารละลายที่ได้ แยกส่วนที่ไม่ตกตะกอนเก็บไว้แล้วนำไปตรวจสอบลักษณะด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 2-8 แพทเทิร์น XRD ของ (A) H-Bir (B)H-Bir ult60m (C) TBAOH/H-Bir5 ult60m และ (D)TBAOH/H-Bir10 stir10d

จากแพทเทิร์น XRD ที่ได้สามารถคำนวณหาค่า d ได้ดังตารางที่ 2-2

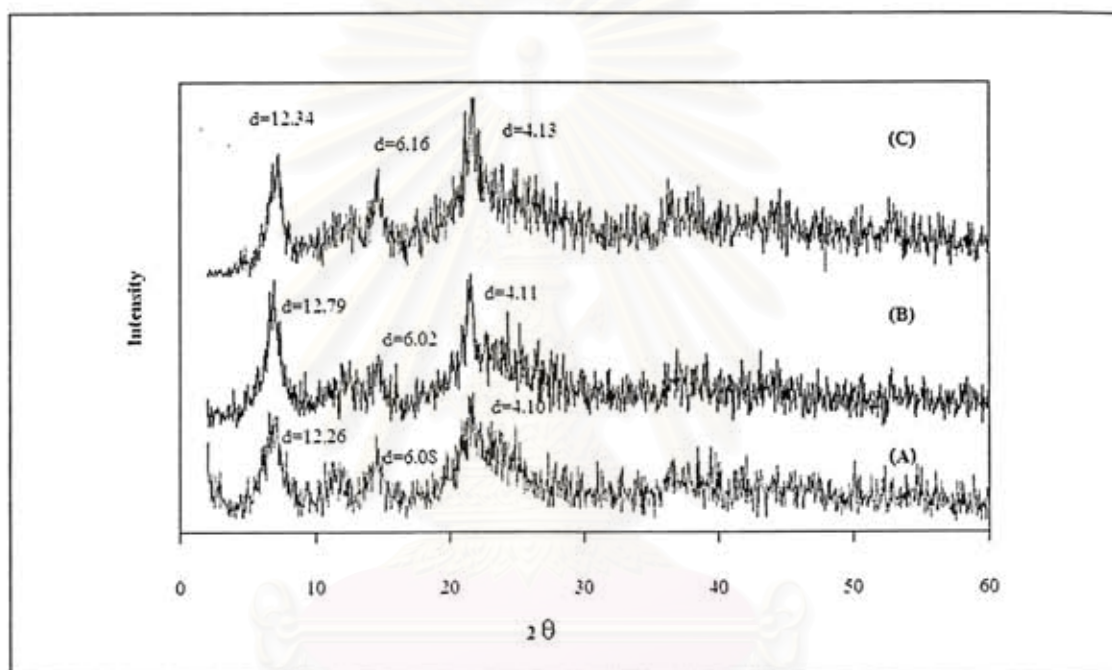
ตารางที่ 2-2 ค่า $d_{\text{basal spacing}}$ ของ H-Bir และสารตัวอย่างที่ใช้สภาวะ H-Bir ult60m , TBAOH/H-Bir10 ult60m และ TBAOH/H-Bir5 stir10d

สาร	$d_{(001)}$	$d_{(002)}$	$d_{(003)}$	$d_{\text{basal spacing}}$
H-Bir	7.16 Å	3.61 Å	-	7.19 Å
สารตัวอย่างที่ใช้สภาวะ H-Bir ult60m	7.27 Å	3.59 Å	-	7.22 Å
สารตัวอย่างที่ใช้สภาวะ TBAOH/H-Bir10 ult60m	12.26 Å	6.08 Å	4.10 Å	12.24 Å
สารตัวอย่างที่ใช้สภาวะ TBAOH/H-Bir5 stir10d	12.26 Å	6.14 Å	4.09 Å	12.27 Å

จากแพทเทิร์น XRD 2-8B ซึ่งเป็นการอัลตราซาว์น H-Bir เป็นระยะเวลา 60 นาที เพื่อศึกษาผลกระทบของอัลตราซาว์นต่อโครงสร้างของ H-Bir พบว่าแพทเทิร์นที่ได้เหมือนแพทเทิร์น 2-8A ของ H-Bir จึงบ่งชี้ได้ว่าการอัลตราซาว์นที่ระยะเวลา 60 นาที ไม่สามารถที่จะทำลายความเป็นผลึกของ H-Bir ได้ สำหรับสารตัวอย่าง H-Bir ในสารละลาย TBAOH ที่ผ่านการอัลตราซาว์น หรือ การคนเพื่อให้เกิดการ exfoliation หรือ swelling นั้น เนื่องจากการตรวจสอบการเกิด exfoliation และ swelling ของ H-Bir โดยตรงไม่สามารถทำได้เนื่องจากไม่มีเครื่องมือที่เหมาะสม ได้แก่ Light scattering photometer เป็นต้น อย่างไรก็ตามการเกิด exfoliation หรือ swelling ของชั้นเบอร์เนสไซต์ต้องผ่านกระบวนการสอดแทรก butylammonium cation (TBA) ก่อน แล้วจึงเกิดการออสโมซิสของน้ำเข้าไประหว่างชั้น จนแผ่นเบอร์เนสไซต์บวมตัว และอาจแยกจากกันที่สุด ดังนั้นจึงได้พยายามเซนตริฟิวจ์สารตัวอย่างทั้งสองชนิดที่ความเร็วรอบ 4000 rpm เป็นเวลา 30 นาที แล้วจึงนำตะกอนที่ได้ไปล้างด้วยน้ำกลั่น และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD เมื่อสังเกตแพทเทิร์น 2-8D ของสารตัวอย่างที่ได้จากการคน จะพบว่ามี การเลื่อนของพีคไปยังตำแหน่งที่มีค่า 2θ ต่ำลง ซึ่งหมายถึงการที่สารผลึกภคณ์มีค่า d เพิ่มขึ้น และมีค่า d เพิ่มขึ้นเป็น 12.27 Å โดยจะสอดคล้องกับการมี TBA เข้าไปในชั้นของเบอร์เนสไซต์เป็นจำนวนหนึ่งชั้นโดยที่ไม่มีชั้นของน้ำเข้าไปด้วย แต่อาจจะมีโมเลกุลของน้ำเข้าไปแทรกอยู่กับชั้นของ TBA และเมื่อสังเกตแพทเทิร์น 2-8C ของการอัลตราซาว์นจะพบว่าให้แพทเทิร์นเดียวกับการคนสารละลาย นั่นคือมีการสอดแทรกของ TBA เข้าไปในชั้นของเบอร์เนสไซต์ แต่พีคที่ได้จะมีความเข้มมากกว่าเล็กน้อย นอกจากนี้แล้วเมื่อตั้งสารตัวอย่างทั้งสองชนิดไว้โดยไม่มีการรบกวนเป็นเวลา 2 วัน สารตัวอย่างทั้งสองชนิดยังคงสภาพเป็นสารแขวนลอย (colloidal suspension) ไว้ได้ แสดงว่าแต่ละแผ่นโครงสร้างของเบอร์เนสไซต์แยกจากกันพอสมควร หรือ ปริมาณความเป็นผลึกซึ่งชี้ถึงการลดลงของจำนวนแผ่นเบอร์เนสไซต์ต่อผลึกมีค่าน้อยมาก จึงทำให้เบอร์เนสไซต์ไม่ตกตะกอนลงมา ดังนั้นในการทดลองต่อไปจึงเลือกใช้วิธีการอัลตราซาว์นเพื่อให้ได้สารแขวนลอยของเบอร์เนสไซต์ เนื่องจากใช้ระยะเวลาน้อยการคน และยังใช้ปริมาณของสารลดแรงตึงผิวน้อยลงอีก

B. การหาระยะเวลาที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมสารแขวนลอยของเบอร์เนสไซต์ โดยใช้วิธีอัลตราซาวนด์

เนื่องจากถ้าสังเกตแพทเทิร์น XRD ของฟีกที่ได้ในรูปที่ 2-8C จะพบว่าที่ตำแหน่ง $d_{001} = 7.27 \text{ \AA}$ คือตำแหน่งของสารตั้งต้น H-Bir เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ถ้าเพิ่มระยะเวลาในการ อัลตราซาวนด์มากขึ้น TBA อาจจะไปได้มากขึ้น จึงได้ทำการทดลองจนถึงระยะเวลา 400 นาที ซึ่งได้ผลของ XRD ดังรูปที่ 2-9



รูปที่ 2-9 แพทเทิร์น XRD ของ (A) TBAOH/H-Bir5 ult60m (B) TBAOH/H-Bir5 ult400m และ (C) TBAOH/H-Bir10 ult60m

จาก XRD แพทเทิร์น ที่ได้สามารถคำนวณค่า $d_{\text{basal spacing}}$ ของสารผลิตภัณฑ์ได้ดังตารางที่ 2-3

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

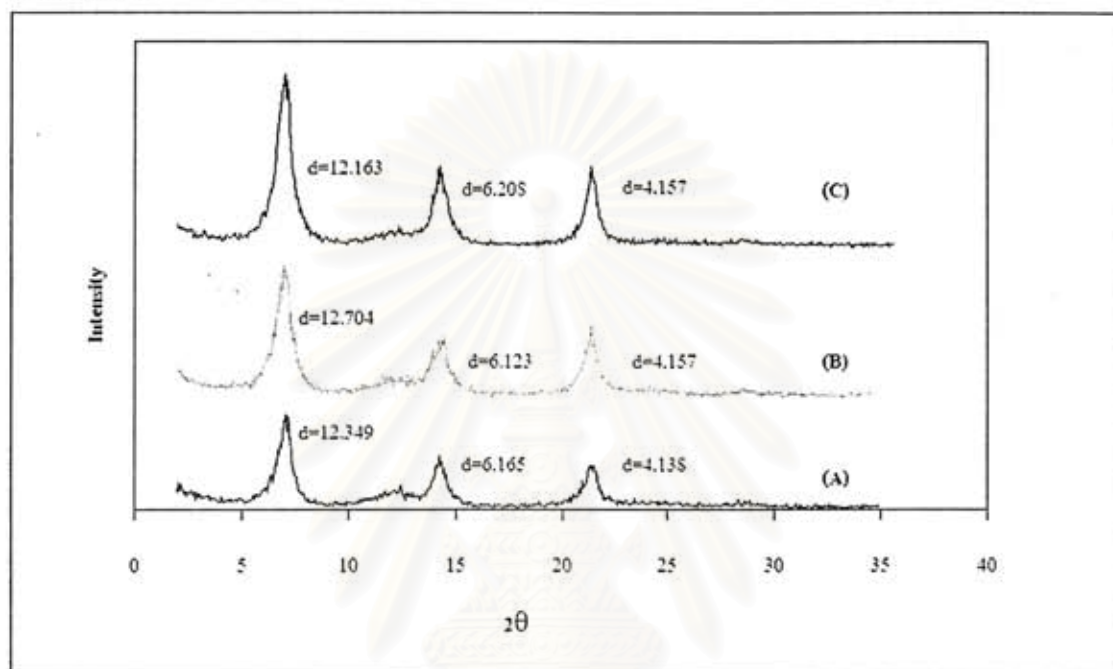
ตารางที่ 2-3 ค่า $d_{\text{basal spacing}}$ ของสารตัวอย่างที่ใช้สภาวะ TBAOH/H-Bir5 ult60m TBAOH/H-Bir5 ult400m และ TBAOH/H-Bir10 ult60m

สาร	$d_{(001)}$	$d_{(002)}$	$d_{(003)}$	$d_{\text{basal spacing}}$
สารตัวอย่างที่ใช้สภาวะ TBAOH/H-Bir5 ult60m	12.26 Å	6.08 Å	4.10 Å	12.24 Å
สารตัวอย่างที่ใช้สภาวะ TBAOH/H-Bir5 ult400m	12.79 Å	6.02 Å	4.11 Å	12.38 Å
สารตัวอย่างที่ใช้สภาวะ TBAOH/H-Bir10 ult60m	12.34 Å	6.16 Å	4.13 Å	12.35 Å

จากแพทเทิร์น XRD 2-9A และ 2-9B ซึ่งใช้อัตราส่วน TBAOH/ H⁺ ใน H-Bir เท่ากับ 5 และเปรียบเทียบเวลาที่ใช้ในการอัลตราซาวด์ 60 และ 400 นาที พบว่าสามารถสอดแทรก TBA เข้าไปในบริเวณช่องว่างระหว่างชั้นของเบอร์เนสไซต์ได้ และลักษณะของพีคที่ได้และค่า $d_{\text{basal spacing}}$ ของระนาบต่าง ๆ จะมีความแตกต่างกันน้อยมาก อย่างไรก็ตาม ในแพทเทิร์น 2-9B พีคที่แสดง H-Bir ที่เหลืออยู่ ($d_{001} = 7.27$ Å) มีลักษณะกว้างขึ้นมากและมีความเข้มลดลงแสดงถึงความไม่เป็นระเบียบของ H-Bir ที่ได้มาจากการรวมตัวใหม่ของแผ่นเบอร์เนสไซต์ที่แยกออกจากกันแล้วโดยการเซ็นทรีฟิวจ์ ในขณะที่แพทเทิร์น 2-9A พีคเดียวกันนี้มีลักษณะแคบและมีความเข้มสูงกว่า แสดงถึงการคงเหลืออยู่ของ H-Bir ตั้งต้น จากนั้นเป็นการเปรียบเทียบกันระหว่างอัตราส่วน TBAOH/ H⁺ ใน H-Bir ที่ใช้ในการทดลองที่ระยะเวลา 60 นาที ซึ่งทำเปรียบเทียบกันระหว่างที่อัตราส่วนโมลเท่ากับ 5 และ 10 (แพทเทิร์น 2-9A และ 2-9C ตามลำดับ) จากแพทเทิร์น 2-9C ให้ผลเหมือน 2-9B แสดงว่าปริมาณของ TBAOH ที่เพิ่มขึ้นมีส่วนช่วยให้การสอดแทรก TBA เข้าไปในชั้นของ H-Bir ได้มากขึ้นเมื่อใช้ระยะเวลาในการอัลตราซาวด์เท่ากัน ดังนั้นจึง จึงสรุปได้ว่าแผ่นเบอร์เนสไซต์ของ H-Bir สามารถแยกตัวจากกัน (Exfoliation หรือ swelling) ได้ที่สภาวะ TBAOH/ H⁺ = 5 ใน H-Bir โดยผ่านการอัลตราซาวด์ 400 นาที หรือ ที่สภาวะ TBAOH/ H⁺ = 10 ใน H-Bir โดยผ่านการอัลตราซาวด์ 60 นาที ซึ่งได้เลือกวิธีหลังในการทดลองขั้นต่อไปเนื่องจากการอัลตราซาวด์เป็นเวลานานจะเพิ่มความร้อนให้แก่ระบบ อาจทำให้เกิดการสลายตัวของสารตั้งต้น หรือ การระเหยของตัวทำละลายได้

เพื่อเป็นการยืนยันว่าที่สภาวะ TBAOH/H-Bir10 ult60m เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการกระจายตัวของแผ่นเบอร์เนสไซต์ จึงทำการทดลองเพิ่มเติมโดยเพิ่มอัตราส่วนโมลของ TBAOH / H⁺ ใน H-Bir เพิ่มมากขึ้นเป็น 25 เท่า ผลลัพธ์ที่ได้จากการเซ็นทรีฟิวจ์พบว่าให้แพทเทิร์น XRD (รูปที่ 2-10B) เหมือนกับแพทเทิร์นของสารตัวอย่างที่ใช้ TBAOH/ H⁺ ใน H-Birเท่ากับ 10 (รูปที่ 2-10A) จึงได้เพิ่มระยะเวลาที่ใช้อัลตราซาวด์ เป็น 120 นาที สำหรับสารตัวอย่างที่ใช้ TBAOH/ H⁺ ใน H-Birเท่ากับ 10 จะพบว่าถึงแพทเทิร์น XRD ที่ได้ (รูปที่ 2-10C) มีลักษณะคล้ายกับรูปที่ 2-10B เพียงแต่ให้พีคที่มีความเข้มสูงกว่า จึงสรุปได้ว่าการเพิ่มอัตราส่วนโมลมากกว่า TBAOH/ H⁺ ใน H-Bir = 10 จะไม่ทำให้เกิดการ

สอดแทรกของสาร TBA เข้าสู่ระหว่างชั้นของเบอร์เนไซต์มากขึ้น ในขณะที่ระยะเวลาที่ใช้ในการ อัลตราซาวด์มากกว่า 60 นาทียังคงมีผลต่อการสอดแทรก TBA เล็กน้อย อย่างไรก็ตามการอัลตราซาวด์เป็นระยะเวลานานขึ้นจะทำให้เกิดความร้อนสะสมเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เสี่ยงต่อการสลายตัวของโครงสร้างของเบอร์เนไซต์

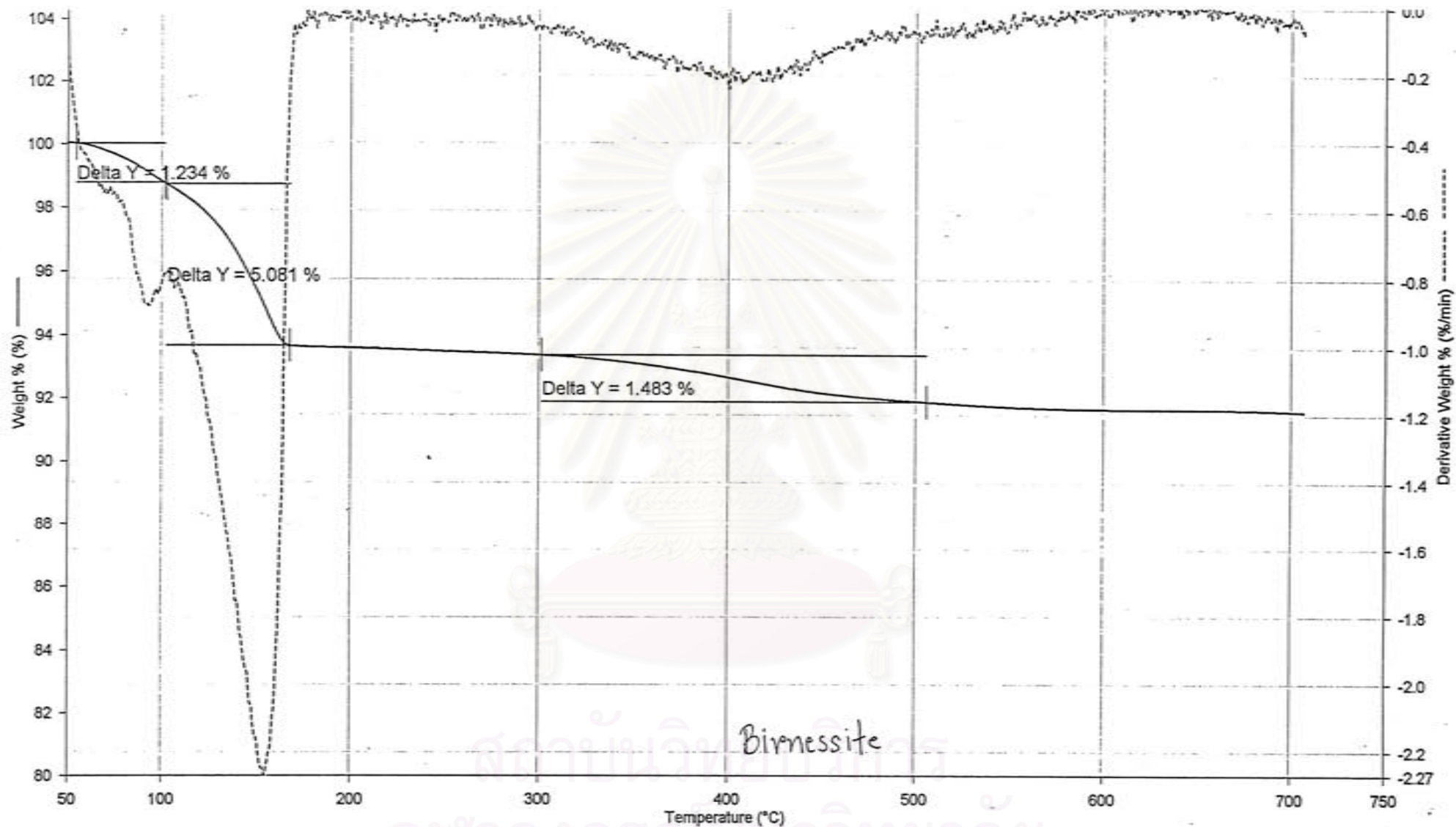


รูปที่ 2-10 แพทเทิร์น XRD ของ (A) TBAOH/H-Bir10 ult60m (B)TBAOH/H-Bir25 ult60m และ (C) TBAOH/H-Bir10 ult120m

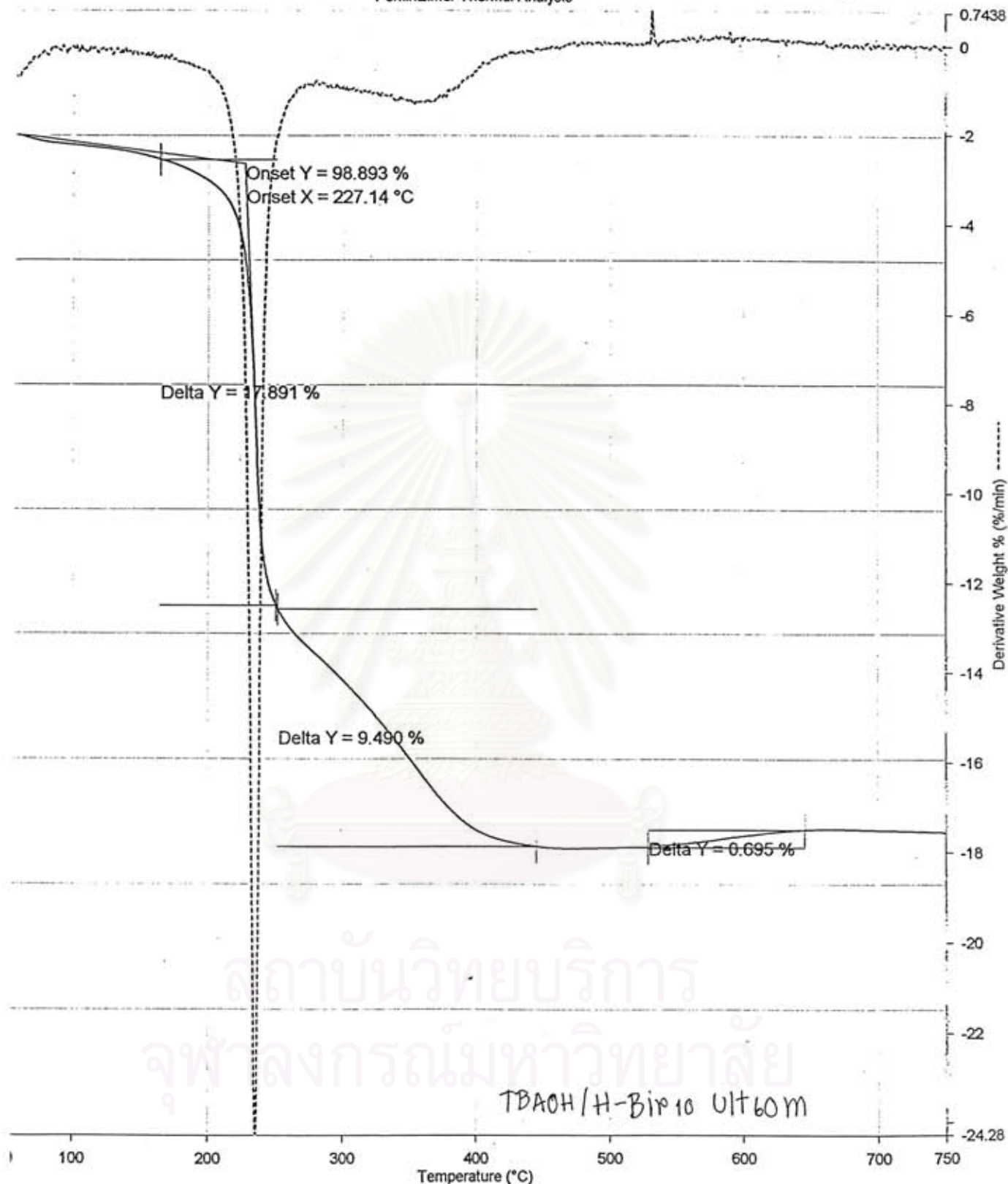
จากแพทเทิร์น XRD ที่ได้สามารถคำนวณค่า $d_{\text{basal spacing}}$ ของสารผลิตภัณฑ์ได้ดังตารางที่ 2-4

ตารางที่ 2-4 ค่า $d_{\text{basal spacing}}$ ของสารตัวอย่างที่ใช้สภาวะ TBAOH/H-Bir10 ult60m TBAOH/H-Bir25 ult60m และ TBAOH/H-Bir10 ult120m

สาร	$d_{(001)}$	$d_{(002)}$	$d_{(003)}$	$d_{\text{basal spacing}}$
สารตัวอย่างที่ใช้สภาวะ TBAOH/H-Bir10 ult60m	12.35 Å	6.16 Å	4.14 Å	12.36 Å
สารตัวอย่างที่ใช้สภาวะ TBAOH/H-Bir25 ult60m	12.70 Å	6.12 Å	4.16 Å	12.47 Å
สารตัวอย่างที่ใช้สภาวะ TBAOH/H-Bir10 ult120m	12.16 Å	6.21 Å	4.16 Å	12.34 Å



รูปที่ 2-11 แพทเทิร์น TGA ของ Birnessite



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
TBAOH/H-Bir10 ult60m

รูปที่ 2-12 แพทเทิร์น TGA ของ TBAOH/H-Bir10 ult60m

เมื่อพิจารณาแพทเทิร์น TGA ของเบอร์เนสไซต์ดังรูปที่ 2-11 โดยเส้นที่บแสดงน้ำหนักเป็นเปอร์เซ็นต์ของสารตัวอย่าง และเส้นประแสดงค่า derivative weight percent เพื่อเห็นการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน พบว่า น้ำหนักที่หายไประหว่าง 50 – 105 °C ประมาณ 1.2 % แสดงถึงปริมาณน้ำที่ผิวนอกของเบอร์เนสไซต์ และที่ 105 – 150 °C ประมาณ 5.1% แสดงถึงปริมาณน้ำในโครงสร้างของเบอร์เนสไซต์ ส่วนน้ำหนักที่หายไปปริมาณเล็กน้อยประมาณ 1.5 % ที่ระหว่าง 300 – 500 °C แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเบอร์เนสไซต์ไปเป็น Mn_2O_3 ส่วนแพทเทิร์น TGA ของ TBAOH/H-Bir10 ult60m ปรากฏการสูญเสียน้ำที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 °C ประมาณ 1% แสดงถึงน้ำที่ผิวนอกโครงสร้าง น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยระหว่าง 105 – 150 °C แสดงว่าไม่มีน้ำในโครงสร้างของเบอร์เนสไซต์ในสาร TBAOH/H-Bir10 ult60m โดยน้ำถูกแทนที่ด้วยไอออน TBA ซึ่งสลายตั้งแต่ 150 - 300 °C ประมาณ 17.9 % โดยมีการสลายมากที่สุดที่ 250 °C ที่อุณหภูมิประมาณ 300 - 450 °C น้ำหนักที่หายไปเกิดจากการสลายของสารออกาณิกโมเลกุลเล็กๆและคาร์บอนที่เหลืออยู่จากการสลายของTBA ที่ 250 °C และส่วนน้อยมาจากการเปลี่ยนโครงสร้างของเบอร์เนสไซต์

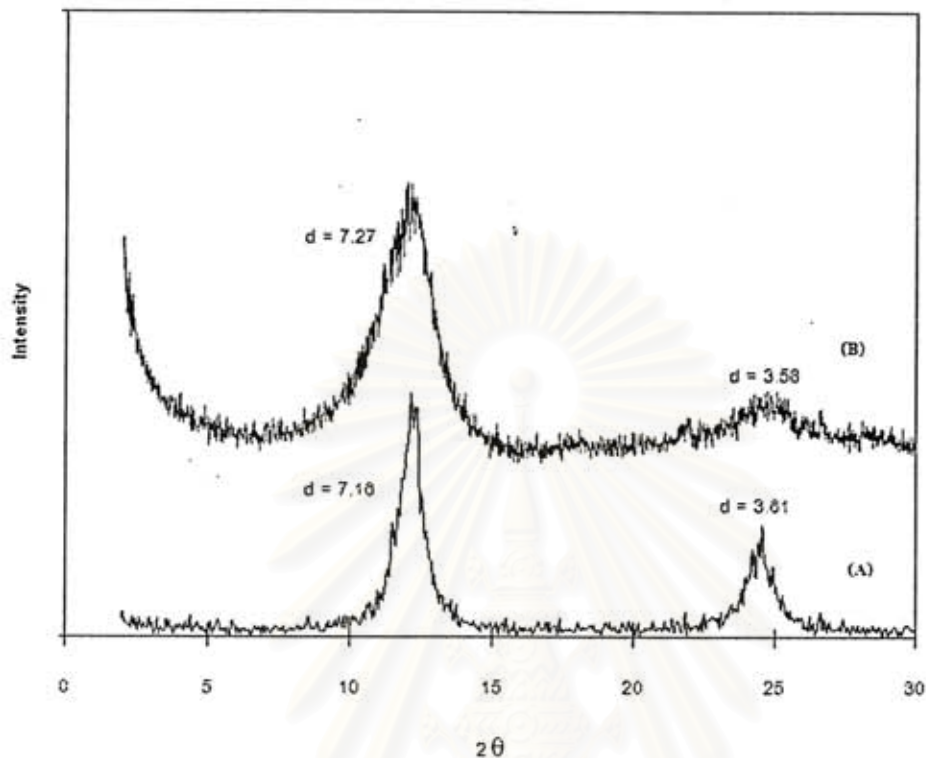
4.2 การสังเคราะห์ IPB โดยใช้สารแขวนลอยเบอร์เนสไซต์และสารตั้งต้นสำหรับการฟิลลาร์แบบต่าง ๆ

A. การเตรียมสารฟิลลาร์โดยการไฮโดรไลซิส $FeCl_3$ ด้วย Na_2CO_3

ในขั้นตอนการสังเคราะห์ Fe-polycation นี้ จำเป็นต้องปรับ pH ของสารละลายผสมระหว่าง Na_2CO_3 กับ $FeCl_3$ ให้มีความเป็นเบสมากที่สุด เพื่อไม่ให้มีโปรตอนอิสระจำนวนมากมาดูดซับบนผิวของแผ่นเบอร์เนสไซต์และตกตะกอนสารตั้งต้น H-Bir กลับมา นั่นคือจะได้สารละลายสีแดงอมส้ม ที่มีค่า pH = 2.24 ที่ pH สูงกว่านี้จะเกิดตะกอนเหล็กออกไซด์อย่างรวดเร็ว จึงไม่สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการฟิลลาร์ได้

เมื่อผสมสารละลาย Fe-polycation ที่สังเคราะห์ได้กับสารแขวนลอยเบอร์เนสไซต์ที่เตรียมไว้ในขั้น 4.1 จะพบว่า มีตะกอนสีน้ำตาลเกิดขึ้น นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์ได้แพทเทิร์น XRD ดังรูปที่ 2-11

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



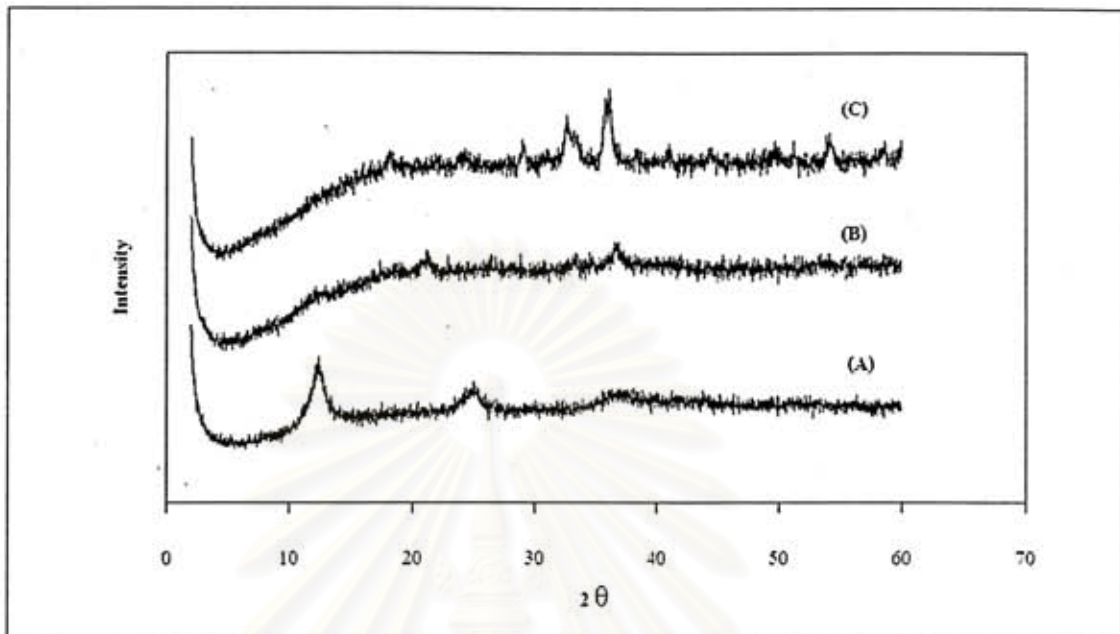
รูปที่ 2-13 แพทเทิร์น XRD ของ (A) $\text{FeCl}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{exfoliated H-Bir}$ และ (B) H-Bir

จากแพทเทิร์น XRD ที่คล้ายคลึงกับสารตั้งต้น H-Bir จึงคาดว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ H-Bir หรือ Na-Bir ที่มีค่า $d_{\text{basal spacing}}$ ใกล้เคียงกัน โดยการตกตะกอนของ exfoliated birnessite เกิดจากการดูดซับโปรตอนเนื่องจากระบบมีสภาวะเป็นกรด และ/หรือ โซเดียมไอออนที่มีมากเกิดพอกจาก Na_2CO_3 ที่ใช้ในการไฮโดรไลซ์

B. การเตรียมสารฟิลลาร์โดยการไฮโดรไลซิส FeCl_3 ด้วย tetramethylammonium hydroxide (TMAOH)

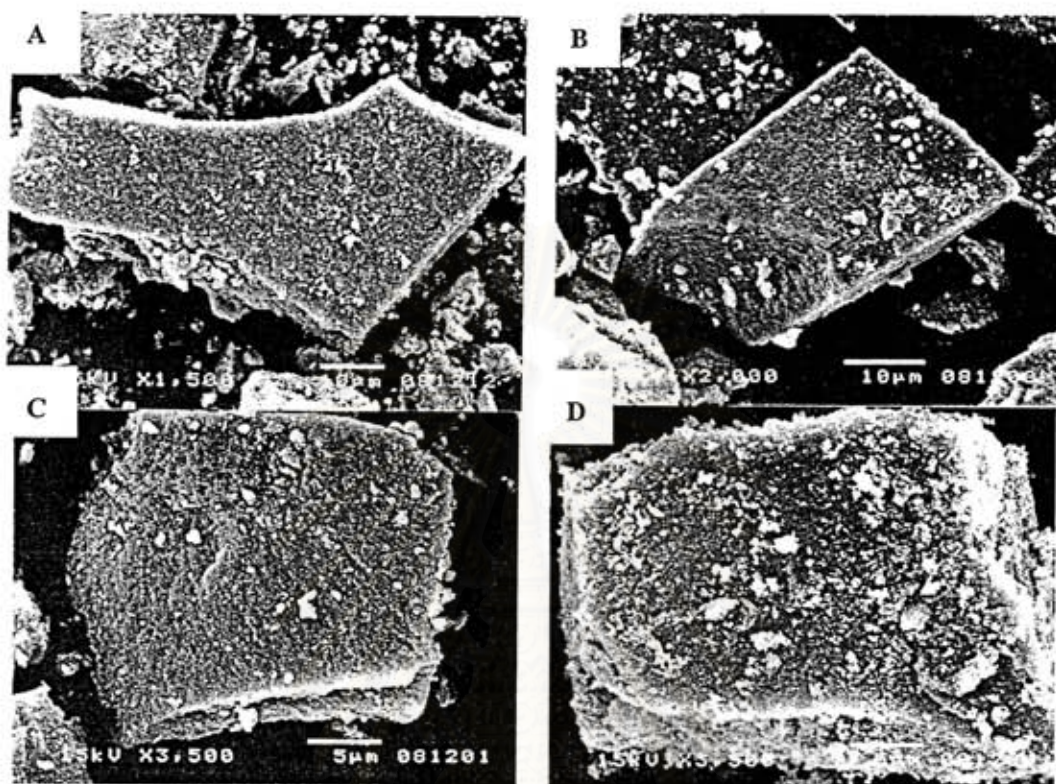
ในการทดลองนี้สารละลายเหล็กจะถูกไฮโดรไลซิสด้วย TMAOH และนำไปผสมกับสารแขวนลอยเบอร์เนสไซต์ที่อุณหภูมิ 80°C โดยใช้ไอออนบวก TMA เพื่อลดหรือป้องกันการตกตะกอน H-Bir และ Na-bir เนื่องจากมีโปรตอนและโซเดียมไอออนมากในระบบ

จากการผสมระหว่างสารแขวนลอยเบอร์เนสไซต์และสารฟิลลาร์ พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ 2 ส่วนคือ ส่วนที่ตกตะกอนหลังจากนำของผสมไปเซ็นทริฟิวส์ซึ่งจะเรียกว่า Bir-Fe-Cen และส่วนที่ยังคงเป็นสารแขวนลอยอยู่ซึ่งจะนำไประเหยไล่น้ำออกในตู้อบที่อุณหภูมิ 80°C จะเรียกว่า Bir-Fe-Oven



รูปที่ 2-14 แพทเทิร์น XRD ของ (A) Bir-Fe-Cen (B) Bir-Fe-Oven และ (C) Bir-Fe-Cen เเผาที่ 300 °C 5 ชั่วโมง

จากแพทเทิร์น XRD ที่ได้จะพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ตกตะกอนลงมามีลักษณะคล้ายคลึงกับแพทเทิร์นของ H-Bir เนื่องจากมีค่า $d_{\text{basal spacing}}$ เป็น 7.1 Å เมื่อเทียบภาพ SEM ของ H-Bir (รูป 2-13A) กับ Bir-Fe-Cen (รูป 2-13B) พบว่าโครงสร้างทั้งสองชนิดเป็นชั้นๆเหมือนกัน อย่างไรก็ตามเมื่อเทียบผล XRF ตามตารางที่ 2-5 Bir-Fe-Cen มีอัตราส่วนของ Fe/Mn เท่ากับ 0.77 จึงคาดว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจเป็นเบอร์เนสไซต์ที่มีเหล็กไอออนอิสระแทรกสอดอยู่ระหว่างชั้น (Fe-Bir) เมื่อเผา Bir-Fe-Cen ที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง พิก XRD ของเบอร์เนสไซต์หายไป ดังในแพทเทิร์น 2-12C แต่จากภาพ SEM จะเห็นว่าโครงสร้างยังมีลักษณะเป็นชั้นๆ ที่ไม่ค่อยเป็นระเบียบและพบนุภาคขนาดเล็กจำนวนมากมาเกาะที่ผิวของอนุภาคที่เป็นชั้นๆ อธิบายได้ว่า เมื่อเผา Bir-Fe-Cen ที่อุณหภูมิ 300 °C โครงสร้างของเบอร์เนสไซต์เริ่มสลายตัวไปเป็นแมงกานีสออกไซด์ที่โครงสร้าง 3 มิติ ซึ่งเสถียรที่อุณหภูมิสูง โดยขับไอออนของเหล็กที่อยู่ระหว่างชั้นเบอร์เนสไซต์ออกมา เหล็กไอออนจะกลายเป็นเหล็กออกไซด์ที่เมื่อเผาในบรรยากาศ เนื่องจากไอออนของเหล็กกระจายไปทั่วโครงสร้างเบอร์เนสไซต์ เมื่อเผาแล้วจึงเห็นเป็นอนุภาคขนาดนาโน (nanoparticles) เคลือบที่ผิวแมงกานีสออกไซด์ ส่วนแพทเทิร์น XRD ของ Bir-Fe-Oven (รูป 2-12B) ไม่แสดงพีคใดๆให้เห็นชัดเจน และ ภาพ SEM (รูป 2-13C) แสดงให้เห็นว่าอนุภาคมีลักษณะคล้าย Bir-Fe-Cen แต่ขนาดอนุภาคเล็กกว่ามาก และลักษณะอนุภาคเกิดจากผลึกมารวมตัวกันแบบ aggregation ในขณะที่ภาพ SEM (รูป 2-13B) จะเห็นความเป็นระเบียบของชั้นเบอร์เนสไซต์ จึงเกิดจากผลึกมารวมตัวกันแบบ self-assembly



รูปที่ 2-15 SEM ของ (A) H-Bir (B) Bir-Fe-Cen (C) Bir-Fe-Oven และ (D) Bir-Fe-Cen ที่เผาที่ 300°C 5 ชั่วโมง

ตารางที่ 2-5 ปริมาณธาตุในสารตัวอย่างจากเทคนิค XRF

สารตัวอย่าง	ปริมาณร้อยละ	
	Mn	Fe
K-Bir	99.14	0.86
Bir-Fe-Cen	56.64	43.36

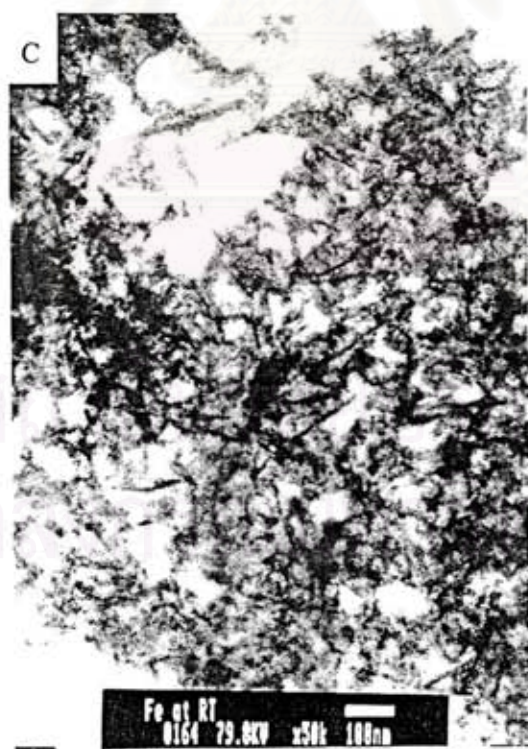
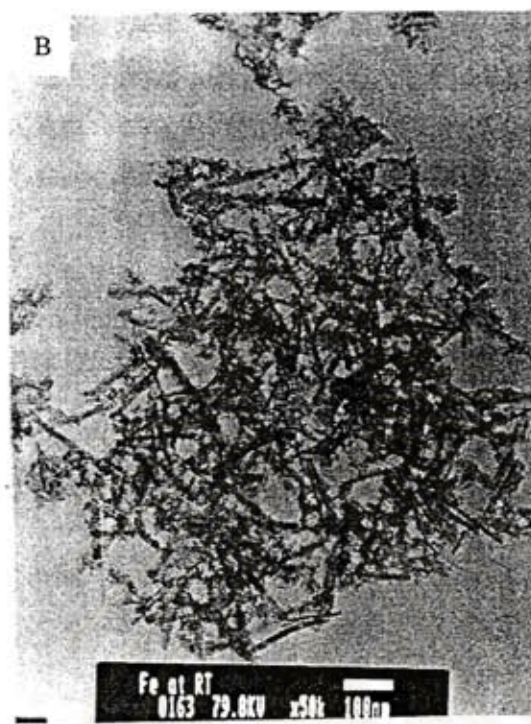
จากผลข้างต้นจึงได้ทำการทดลองซ้ำโดยปรับการทดลองที่อุณหภูมิห้อง และเพิ่มระยะเวลาในการผสมสารฟิลลาร์กับสารแขวนลอยเบอร์เนสไซต์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และตั้งทิ้งไว้อีก 4 วันเพื่อให้เกิดตะกอนแบบ self assembly แพทเทิร์นของตะกอนที่ได้จากการเซ็นทรีฟิวจ์ (Bir-Fe-RT-Cen) ไม่ให้พืดใดๆ แสดงถึงความเป็นอัสติฐานของผลิตภัณฑ์ อาจแสดงว่า สารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กสอดแทรกอยู่ในชั้นของเบอร์เนสไซต์ เป็นจำนวนมากและทำลายความความเป็นผลึกของโครงสร้างเบอร์เนสไซต์ลง จากการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุในสารตัวอย่างด้วยเทคนิค XRF พบว่าได้ผลดังตารางที่ 2-6 แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นเบอร์เนสไซต์ที่มีสารประกอบเหล็ก(เชิงซ้อนและไอออนอิสระ)สอดแทรกอยู่จำนวนมาก

ตารางที่ 2-6 ปริมาณธาตุในสารตัวอย่างจากเทคนิค XRF

สารตัวอย่าง	ปริมาณร้อยละ	
	Mn	Fe
K-Bir	99.14	0.86
Bir-Fe-RT-Cen	34.08	65.92
Bir-Fe-RT-Cen เผาที่ 300°C	28.77	71.23

ภาพ TEM ของสารตั้งต้น K-Bir Bir-Fe-RT-Cen และ Bir-Fe-RT-Cen ที่เผาแล้ว แสดงในรูปที่ 2-14A แสดง K-Bir ซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่น (สังเกตส่วนอนุภาคจางๆของรูป 2-14A) โดยแผ่นเบอร์เนสไซต์ส่วนใหญ่จะต่อกันเป็นชั้นที่บดก่อนข้างมีระเบียบเมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ของมัน ดังนั้นภาพ TEM ส่วนใหญ่จึงมีลักษณะเป็นอนุภาคทึบ รูป 2-14B แสดง Bir-Fe-RT-Cen แสดงแผ่นเบอร์เนสไซต์ที่มีลักษณะเป็นแท่งยาวนั้นแยกกระจายออกจากกันและคาดว่าเชื่อมต่อกันด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็ก ณ จุดที่มีสีเข้ม ส่วนรูป 4C คือเมื่อนำไปเผาสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กจะเปลี่ยนรูปเป็นเหล็กออกไซด์ นอกจากนี้แล้วรูป 4B และ 4C ยังแสดงให้เห็นได้ชัดว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีพื้นที่ผิวสูงเมื่อเทียบกับ K-Bir





ภาพที่ 2-16 TEM ของ (A) K-Bir (B) Bir-Fe-RT-Cen และ (C) Bir-Fe-RT-Cen ที่เผาที่ 300 °C

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ Bir-Fe-RT-Cen ที่เผาที่ 300 °C ไปทดสอบการกระจายตัวในน้ำ พบว่าหลังจากคนผลิตภัณฑ์ ในน้ำเป็นเวลา 1 ชั่วโมงและตั้งทิ้งไว้ ผลิตภัณฑ์จะตกตะกอนทันทีและสารละลายใสไม่มีสีและไม่มีสารแขวนลอย เมื่อเทียบกับสารตั้งต้น H-Bir ซึ่งให้ผลการกระจายในน้ำโดยมีส่วนอนุภาคแขวนลอยฟุ้งกระจายในน้ำบางส่วนและตะกอนของผลิตภัณฑ์ขนาดใหญ่บางส่วน แสดงว่าเหล็กออกไซด์สามารถเชื่อมแผ่นเบอร์เนสไซต์ได้ดี



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ข้อสรุป

โครงการนี้สามารถสังเคราะห์ iron oxide-pillared birnessite ได้ด้วยวิธี Exfoliation/Adsorption ผลจาก XRD บ่งชี้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความเป็นระเบียบต่ำ XRF แสดงอัตราส่วนของเหล็กต่อแมงกานีสสูงถึง 2.77 เท่า ภาพ TEM แสดงแผ่นโครงสร้างเบอร์เนสไซต์ที่เชื่อมต่อกันด้วยเหล็กออกไซด์อย่างไม่เป็นระเบียบส่งผลให้มีรูพรุนสูง และการเชื่อมต่อกันของแผ่นเบอร์เนสไซต์ทำให้ผลิตภัณฑ์ไม่ฟุ้งกระจายในน้ำ

การสังเคราะห์ iron oxide-pillared birnessite ได้ด้วยวิธี Exfoliation/Adsorption แบ่งเป็น 2 ขั้นตอนใหญ่ คือ การกระจายแผ่นโครงสร้างของเบอร์เนสไซต์ และการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กบนพื้นผิวเบอร์เนสไซต์ การกระจายแผ่นโครงสร้างของเบอร์เนสไซต์ทำได้โดยอัลตราซาวด์ โปรตอน-เบอร์เนสไซต์ในสารละลาย TBAOH ที่อัตราส่วน TBA ต่อ โปรตอนในเบอร์เนสไซต์เท่ากับ 10 เท่า เป็นเวลา 60 นาที การเตรียมสารละลายเหล็กเชิงซ้อนทำได้โดยไฮโดรไลซิสสารละลาย $FeCl_3$ ในน้ำด้วย TMAOH แล้วจึงผสมเบอร์เนสไซต์ที่เตรียมไว้กับสารละลายเหล็กเชิงซ้อนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และตั้งทิ้งไว้อีก 4 วัน จึงเซนตริฟิวจ์ผลิตภัณฑ์ที่ได้

การสอดแทรกสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กเข้าสู่โครงสร้างของเบอร์เนสไซต์ด้วยวิธีสอดแทรกโดยตรง หรือสอดแทรกหลายขั้นไม่ประสบความสำเร็จ อาจเนื่องมาจากพื้นผิวของเบอร์เนสไซต์มีความหนาแน่นของประจุสูงจึงมีพลังงานแลตทิซสูงด้วย

ข้อเสนอแนะ

1. โดยปกติแล้วสารที่มีการฟิลลาร์จะมีความเป็นระเบียบต่ำซึ่งยากต่อการตรวจสอบลักษณะของสาร ความไม่เป็นระเบียบจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้น ขนาดผลึกของสารตั้งต้น และวิธีที่ใช้ในการฟิลลาร์ ทำให้มีปัญหาในการตรวจสอบเบื้องต้นด้วยวิธี XRD ดังนั้นจึงมีแนวทางแก้ปัญหา ดังนี้
 - ใช้ X-ray diffractometer ที่มีคุณภาพสูง และสามารถดัดแปลง XRD sample holder ให้เหมาะสมกับชนิดของสารที่สังเคราะห์ได้ในชั้นต่างๆ
 - สังเคราะห์สารตั้งต้นเบอร์เนสไซต์ด้วยวิธีอื่นที่ให้ขนาดผลึกใหญ่ขึ้น อย่างไรก็ตามวิธีนี้จะทำให้การฟิลลาร์เบอร์เนสไซต์ยากขึ้นไปด้วย
2. ควรตรวจสอบปริมาณเหล็กและแมงกานีสในผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค ICP เพื่อเทียบกับผล XRF ที่ได้
3. iron oxide-pillared birnessite ที่ได้มีปริมาณเหล็กออกไซด์สูงและมีโครงสร้างที่โปร่งเป็นรูพรุน ควรตรวจสอบพื้นที่ผิวต่อปริมาณสาร เพื่อใช้พิจารณาถึงความเหมาะสมสำหรับนำไปใช้ในการดูดซับ โลหะหนักในน้ำทิ้ง หรือการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะทำการศึกษาต่อไป

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ส่วนอ้างอิง

1. Ching, S.; Welch, E. J.; Hughes, S. M.; Bahadoor, A. B. F. *Chem. Mater* **2002**, *14*, 1292-1299.
2. Renuka, R.; Ramamurthy, S. *J. Power Sources* **2000**, *87*, 144-152.
3. Lu, Y.; Wei, M.; Wang, Z.; Evans, D. G.; Duan, X. *Electrochem. Acta* **2004**, *49*, 2361-2367.
4. Bach, S.; Pereira-Ramos, J. P.; Cachet, C.; Bode, M.; Yu, L. T. *Electrochem. Acta* **1995**, *40*, 785-789.
5. Zhang, F.; Ngala, K.; Whittingham, M. S. *Electrochem. Comm.* **2000**, *2*, 455-457.
6. Bodman, S. D.; McWhinnie, W. R.; Begon, V.; Suelves, I.; Lazaro, M. J.; Morgan, T. J.; Herod, A. A.; Kandiyoti, R. *Fuel* **2002**, *81*, 449-459.
7. Yanagisawa, M. ; Sato, T. *Solid State Ionics* **2001**, *141-142*, 575-581.
8. Olivera-Pastor, P.; Maireles-Torres, P.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. *Chem. Mater* **1996**, *8*, 1758-1769.
9. Hernández-Huesca, R.; Braos-García, P.; Mérida-Robles, J.; Maireles-Torres, P.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. *Chemosphere*, **2002**, *48*, 467-474.
10. Cheng, L. S.; Yang, R. T.; Chen, N. *J. Catalysis* **1996**, *164*, 70-81.
11. Letaïef, S.; Casal, B.; Aranda, P.; Martín-Luengo, M. A.; Ruiz-Hitzky, E. *Appl. Clay Sci.* **2003**, *22*, 263-277.
12. Miyoshi, H.; Mori, H.; Yoneyama, H. *Langmuir* **1991**, *7*, 503-507.
13. Heylen, I.; Vanhoof, C.; Vansant, E. F. *Microporous Materials* **1995**, *5*, 53-60.
14. Gao, Q.; Giralso, O.; Tong, W.; Suib, S. L. *Chem, Mater.* **2001**, *13*, 778-786.
15. Kooli, F.; Sasaki, T.; Watanabe, M. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *28*, 495-503.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**บรรณานุกรม**

- Bach, S.; Pereira-Ramos, J. P.; Cachet, C.; Bode, M.; Yu, L. T. *Electrochem. Acta* **1995**, *40*, 785-789.
- Bodman, S. D.; McWhinnie, W. R.; Begon, V.; Suelves, I.; Lazaro, M. J.; Morgan, T. J.; Herod, A. A.; Kandiyoti, R. *Fuel* **2002**, *81*, 449-459.
- Cheng, L. S.; Yang, R. T.; Chen, N. J. *Catalysis* **1996**, *164*, 70-81.
- Ching, S.; Welch, E. J.; Hughes, S. M.; Bahadoor, A. B. F. *Chem. Mater* **2002**, *14*, 1292-1299.
- Gao, Q.; Giralso, O.; Tong, W.; Suib, S. L. *Chem, Mater.* **2001**, *13*, 778-786.
- Hernández-Huesca, R.; Braos-García, P.; Mérida-Robles, J.; Maireles-Torres, P.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. *Chemosphere*, **2002**, *48*, 467-474.
- Heylen, I.; Vanhoof, C.; Vansant, E. F. *Microporous Materials* **1995**, *5*, 53-60.
- Kooli, F.; Sasaki, T.; Watanabe, M. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *28*, 495-503.
- Letaïef, S.; Casal, B.; Aranda, P.; Martín-Luengo, M. A.; Ruiz-Hitzky, E. *Appl. Clay Sci.* **2003**, *22*, 263-277.
- Lu, Y.; Wei, M.; Wang, Z.; Evans, D. G.; Duan, X. *Electrochem. Acta* **2004**, *49*, 2361-2367.
- Miyoshi, H.; Mori, H.; Yoneyama, H. *Langmuir* **1991**, *7*, 503-507.
- Olivera-Pastor, P.; Maireles-Torres, P.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. *Chem. Mater* **1996**, *8*, 1758-1769.
- Renuka, R.; Ramamurthy, S. *J. Power Sources* **2000**, *87*, 144-152.
- Yanagisawa, M. ; Sato, T. *Solid State Ionics* **2001**, *141-142*, 575-581.
- Zhang, F.; Ngala, K.; Whittingham, M. S. *Electrochem. Comm.* **2000**, *2*, 455-457.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

