



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยเรื่อง

“การสังเคราะห์โมลิบดีนัมออกไซด์โครงสร้างนาโนเพื่อประยุกต์ใช้ในลิเทียม
ไอออนแบตเตอรี่และเป็นตัวตรวจจับแก๊ส”

“Synthesis of nanostructured molybdenum oxide for application in
lithium ion batteries and gas detectors”

จัดทำโดย

๑. รองศาสตราจารย์ ธิติพันธุ์ ทองเต็ม
๒. ศาสตราจารย์ ดร. สมชาย ทองเต็ม
๓. ดร. สุภาวัลย์ ขาวผ่อง
๔. นายเปรม ทองชัย

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยราชภัฏนครราชสีมา

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากงบประมาณแผ่นดิน

ประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๖



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยเรื่อง

“การสังเคราะห์โมลิบดีนัมออกไซด์โครงสร้างนาโนเพื่อประยุกต์ใช้ในลิเทียม
ไอออนแบตเตอรี่และเป็นตัวตรวจจับแก๊ส”

“Synthesis of nanostructured molybdenum oxide for application in
lithium ion batteries and gas detectors”

จัดทำโดย

๑. รองศาสตราจารย์ ชิตินันท์ ทองเต็ม
๒. ศาสตราจารย์ ดร. สมชาย ทองเต็ม
๓. ดร. สุลาวัลย์ ขาวผ่อง
๔. นายเปรม ทองชัย

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากงบประมาณแผ่นดิน

ประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๖

คำนำ

ในปัจจุบัน การวิจัยวัสดุที่มีโครงสร้างนาโนกำลังเป็นที่สนใจกันมากทั้งในประเทศ และระดับนานาชาติ สำหรับในประเทศไทยได้มีการนำเข้าจากต่างประเทศเป็นจำนวนมากทั้งในลักษณะที่เป็นวัตถุดิบและสำเร็จรูป สำหรับโมลิบดีนัมออกไซด์ (MoO_3) เป็นวัสดุที่น่าสนใจเนื่องจากมีประโยชน์หลายอย่างเช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) มีสมบัติเปลี่ยนสีเมื่อถูกแรงหรือกระแสไฟฟ้า ใช้แพร่หลายในอุตสาหกรรมตัวเร่งปฏิกิริยา, อุปกรณ์แสดงผล (display devices), ตัวตรวจจับ (sensors), สมาร์ทวินโดว์ (smart windows), สารหล่อลื่นลดแรงเสียดทาน (lubricants) และอิเล็กทรอนิกส์ สำหรับแบตเตอรี่ เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้ จึงได้เลือกการสังเคราะห์โมลิบดีนัมออกไซด์ ที่มีโครงสร้างนาโนแบบ ๑ มิติ โดยวิธี hydrothermal ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์โดยกระบวนการทางเคมี ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และลดการใช้พลังงานสูง ประหยัดเวลาในการสังเคราะห์และเป็นการสังเคราะห์สารในขั้นตอนเดียว

ทางคณะผู้วิจัยหวังว่า งานวิจัยนี้จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมเกษตร อุตสาหกรรมเคมีและพลังงาน รวมทั้งเผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการระดับนานาชาติที่มี impact factor สูง ผลิตนักศึกษาระดับปริญญาโทและปริญญาเอก เพื่อเป็นการยกระดับการศึกษาของประเทศให้อยู่ในระดับสากลต่อไป

รศ. ธิติพันธุ์ ทองเต็ม

ศ. ดร. สมชาย ทองเต็ม

ดร. สุลาวัลย์ ขาวฟ่อง

นายเปรม ทองชัย

กุมภาพันธ์ ๒๕๕๗

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่ได้ให้ทุนสนับสนุนการวิจัย ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. ๒๕๕๖ เรื่อง การสังเคราะห์โมลิบดีนัมออกไซด์โครงสร้างนาโนโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพื่อประยุกต์ใช้ในลิเทียมไอออนแบตเตอรี่และเป็นตัวตรวจจับแก๊ส (Synthesis of nanostructured molybdenum oxide by hydrothermal process for application in lithium ion batteries and gas detectors) และคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้ให้การสนับสนุนสถานที่ตลอดจนสิ่งอำนวยความสะดวกต่างๆ รวมทั้งสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ส่งเสริมสนับสนุนการบริหารการวิจัย ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ธิดาพันธุ์ ทองเต็ม

ธิดาพันธุ์ ทองเต็ม
(หัวหน้าโครงการวิจัย)

กุมภาพันธ์ ๒๕๕๓

บทคัดย่อ

สามารถสังเคราะห์โมลิบดีนัมออกไซด์ (α -MoO₃) แถบแบนนาโน โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลได้สำเร็จโดยสองวิธี วิธีแรกใช้สารตั้งต้น (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O วิธีที่สองใช้ MoO₃ ที่ได้จากการค้าเป็นสารตั้งต้น นำผลผลิตที่ได้จากวิธีแรกไปศึกษา XRD, SEM และ TEM ปรากฏว่าผลผลิตที่ได้คือ α -MoO₃ แถบแบนนาโนที่มีความยาว > ๑๐ μ m และความกว้าง < ๒๐๐ nm และเมื่อนำไปศึกษาสมบัติไฟฟ้าเคมี สำหรับปฏิกิริยากำเนดไฮโดรเจน (HER) และสมบัติเชิงแสงของ α -MoO₃ โดย linear sweep voltammetry (LSV) และ Tafel plot พบว่า แถบแบนนาโนแสดงการตอบสนองต่อ HER เป็นอย่างดี จากการวิเคราะห์โดย XRD และ SEM ในผลผลิตที่สองแสดงให้เห็นว่าฟิเชซของสารตั้งต้นมีบทบาทมากต่อเฟส, สิ่งเจือปนและสัณฐานวิทยาของผลผลิตและที่ฟิเชซ = ๐ แถบแบนนาโนของ α -MoO₃ จะมีความยาวประมาณสิบไมครอน จากการวิเคราะห์โดย TEM พบว่า MoO₃ ที่ได้มีโครงสร้างผลึกเป็นออร์โธโรมบิก มีการเติบโตในทิศทาง [๐๐๑] และเมื่อนำไปศึกษาสมบัติไฟฟ้าเคมี พบว่า α -MoO₃ แถบแบนนาโนที่ได้มีค่าความจุจำเพาะของประจุที่มีค่าสูงและมีการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียได้ดี

Abstract

Molybdenum oxide (α -MoO₃) nanoribbons were successfully synthesized by two hydrothermal processes: for process ①, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O as a starting material and for process ②, commercial MoO₃ as a starting material. Products of process ① were studied for XRD, SEM and TEM, and α -MoO₃ nanoribbons with the length of $> 100 \mu\text{m}$ and the width of $< 100 \text{ nm}$ were detected. Upon studying the electrochemical properties for hydrogen evolution (HER) including the optical properties of α -MoO₃ by using linear sweep voltammetry (LSV) and Tafel plot. The nanoribbons showed good response to HER. By studying XRD and SEM of the second products, the pH of the precursors can play the role in the phase, impurities and morphologies of the products. At the pH of ①, nanoribbons of α -MoO₃ have about $100 \mu\text{m}$ long. By the TEM analysis, the orthorhombic structured MoO₃ with the [①①①] growth direction was detected. In this research, α -MoO₃ nanoribbons showed specific charge with high value and showed good response to ammonia.

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
คำนำ	ก
กิตติกรรมประกาศ	ข
บทคัดย่อ	ค
Abstract	ง
๑. บทนำ	๑
๑.๑ ความสำคัญและที่มา	๑
๑.๒ แนวความคิดที่นำมาใช้ในการวิจัย	๔
๑.๓ วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	๖
๑.๔ ขอบเขตของโครงการวิจัย	๖
๑.๕ ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	๖
๒. การทดลองและผลการทดลอง	๘
๒.๑ สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์	๘
๒.๒ เครื่องมือต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์และวิเคราะห์	๙
๒.๒.๑ เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ (XRD)	๙
๒.๒.๒ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	๑๐
๒.๒.๓ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)	๑๑
๒.๒.๔ รามานสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Raman spectrophotometer)	๑๒
๒.๒.๕ ยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible)	๑๓
๒.๒.๖ ลูมิเนสเซนซ์ สเปกโทรมิเตอร์ (Luminescence spectrometer)	๑๔
๒.๒.๗ อุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส (Gas sensor)	๑๔
๒.๒.๘ อุปกรณ์ที่ใช้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในการกำเนิดไฮโดรเจน (Hydrogen evolution reaction, HER)	๑๕
๒.๓ การสังเคราะห์ α -MoO ₃ แถบแบนนาโน โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล	๑๖
๒.๓.๑ วิธีที่ ๑	๑๖
๒.๓.๒ วิธีที่ ๒	๑๓/

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
๒.๔ นำสารที่สังเคราะห์ได้ในข้อที่ ๒.๓ ไปวิเคราะห์โดยเทคนิคต่างๆ	๑๘
๒.๕ ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์การเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในการกำเนิดไฮโดรเจน (HER)	๑๘
๒.๖ นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปศึกษาการนำไปใช้ประโยชน์	๑๘
๓. ผลการทดลอง	๑๙
๓.๑ การหาลักษณะเฉพาะของ α -MoO ₃ แถบแบนนาโนที่สังเคราะห์ได้จากวิธีที่ ๑	๑๙
๓.๑.๑ การวิเคราะห์โดย XRD	๑๙
๓.๑.๒ การวิเคราะห์โดย SEM และ TEM	๒๐
๓.๑.๓ การวิเคราะห์โดย FTIR และรามาน	๒๔
๓.๑.๔ การศึกษากลไกของปฏิกิริยาการเกิด α -MoO ₃	๒๓/
๓.๑.๕ การศึกษาอุณหภูมิ, เวลาและชนิดของกรดที่มีผลต่อการเกิด α -MoO ₃ แถบแบนนาโน	๒๓/
๓.๑.๖ การศึกษาสมบัติทางแสงของ α -MoO ₃ แถบแบนนาโน	๓๒
๓.๒ การหาลักษณะเฉพาะของ α -MoO ₃ แถบแบนนาโนที่สังเคราะห์ได้จากวิธีที่ ๒	๓๕
๓.๒.๑ การวิเคราะห์โดย XRD	๓๕
๓.๒.๒ การวิเคราะห์โดย SEM และ TEM	๓๖
๔. การศึกษาการนำไปใช้ประโยชน์	๓๙
๔.๑ การศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในการกำเนิดไฮโดรเจนของ α -MoO ₃ แถบแบนนาโนที่สังเคราะห์ได้จากวิธีที่ ๑	๓๙
๔.๒ การศึกษาสมบัติไฟฟ้าเคมีของ α -MoO ₃ แถบแบนนาโน ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีที่ ๒ เพื่อนำไปใช้งานเป็นขั้วแคโทดในลิเทียมไฮดรอกไซด์แบตเตอรี่	๔๓
๔.๓ การทดสอบการเป็นตัวตรวจจับแก๊ส (gas sensor) ของ MoO ₃	๔๖
๔.๓.๑ การเตรียมฟิล์มสำหรับใช้ทดสอบ	๔๖
๔.๓.๒ การเตรียมอุปกรณ์สำหรับการทดสอบ	๔๓/

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
๔.๓.๓ การทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียของ MoO_3	๔๘
๕. สรุปผลการทดลอง	๕๓
บรรณานุกรม	๕๘
ภาคผนวก	๖๒

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
ตารางที่ ๓.๑ สภาวะที่สังเคราะห์ α -MoO ₃ โครงสร้างนาโนหนึ่งมิติ (๑D) โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล	๒๐
ตารางที่ ๓.๒ โหมดของการสั่นในรามานของ α -MoO ₃ แถบแบนนาโน	๒๕
ตารางที่ ๔.๑ สมบัติการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในการกำเนิดไฮโดรเจนของ MnO ₃ ในทางการค้าที่มีขนาดในระดับไมโครเมตรและ α -MoO ₃ แผ่นแบนนาโน	๔๒
ตารางที่ ๔.๒ แสดงค่าความชันของกราฟและความต้านทานไฟฟ้าที่สภาวะอากาศที่คำนวณได้ที่อุณหภูมิต่างๆ	๔๘
ตารางที่ ๔.๓ แสดงค่าความชันของกราฟและความต้านทานไฟฟ้าที่สภาวะเจือแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C	๕๓
ตารางที่ ๔.๔ แสดงค่าความชันของกราฟและความต้านทานไฟฟ้าที่สภาวะเจือแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C ของ MoO ₃ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีฟลักซ์ ตามด้วยการเผา	๕๕
ตารางที่ ๔.๕ เปรียบเทียบความไวในการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C ของ MoO ₃ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และ MoO ₃ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีฟลักซ์ ตามด้วยการเผา	๕๖

สารบัญภาพ

รูปภาพ	หน้า
รูปที่ ๑.๑ แผนภาพแสดงโครงสร้าง MoO_3 ออร์โธโรมบิก ($\alpha - \text{MoO}_3$)	๓
รูปที่ ๒.๑ เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (XRD)	๙
รูปที่ ๒.๒ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	๑๐
รูปที่ ๒.๓ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)	๑๑
รูปที่ ๒.๔ รามาน สเปกโทรโฟโตมิเตอร์	๑๒
รูปที่ ๒.๕ ยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์	๑๓
รูปที่ ๒.๖ ลูมิเนสเซนซ์ สเปกโทรมิเตอร์	๑๔
รูปที่ ๒.๗ อุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส	๑๔
รูปที่ ๒.๘ เครื่อง Princeton Applied Research (PAR) voltammeter	๑๕
รูปที่ ๒.๙ แผนภาพการสังเคราะห์ $\alpha\text{-MoO}_3$ แอบบนนาโน	๑๖
โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น	
รูปที่ ๒.๑๐ แผนภาพการสังเคราะห์ $\alpha\text{-MoO}_3$ แอบบนนาโน	๑๗
โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ MoO_3 (จากการค้า) เป็นสารตั้งต้น	
รูปที่ ๓.๑ แพทเทิร์น XRD ของ $\alpha\text{-MoO}_3$ แอบบนนาโนที่สังเคราะห์	๑๙
โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ $๑๘๐\text{ }^\circ\text{C}$, ๒๐ h	
รูปที่ ๓.๒ ภาพ SEM ที่กำลังขยาย (ก) ต่ำ และ (ข) สูง ของ $\alpha\text{-MoO}_3$	๒๑
แอบบนนาโนที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ $๑๘๐\text{ }^\circ\text{C}$, ๒๐ h	
รูปที่ ๓.๓ (ก) ภาพ TEM และแบบจำลองโครงสร้าง (ข้างในรูป) ของ $\alpha\text{-MoO}_3$	๒๓
แอบบนนาโนที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ $๑๘๐\text{ }^\circ\text{C}$, ๒๐ h และ	
(ข – ง) แพทเทิร์น SAED ที่ตำแหน่ง ๑, ๒ และ ๓	
รูปที่ ๓.๔ (ก) สเปกตรัม FTIR (ข) สเปกตรัมรามานของ $\alpha\text{-MoO}_3$	๒๖
แอบบนนาโนที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ $๑๘๐\text{ }^\circ\text{C}$, ๒๐ h	
รูปที่ ๓.๕ แพทเทิร์น XRD ของ MoO_3 แอบบนนาโนภายใต้กระบวนการ	๒๘
ไฮโดรเทอร์มอลที่ (ก – ง) ๑๐๐ , ๑๔๐ , ๑๖๐ และ $๑๘๐\text{ }^\circ\text{C}$, เวลา ๒๐ h ตามลำดับ	

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปภาพ	หน้า
รูปที่ ๓.๖ ภาพ SEM ของ α -MoO ₃ แอปปาโนนาภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ (ก – ง) ๑๐๐, ๑๔๐, ๑๖๐ และ ๑๘๐ °C เวลา ๒๐ h ตามลำดับ	๒๙
รูปที่ ๓.๗ แพทเทิร์น XRD ของ α -MoO ₃ แอปปาโนนาภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ ๑๘๐ °C เวลา (ก – ง) ๒, ๕, ๑๐ และ ๒๐ h ตามลำดับ	๒๙
รูปที่ ๓.๘ ภาพ SEM ของ α -MoO ₃ แอปปาโนนาภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ ๑๘๐ °C เวลา (ก – ง) ๒, ๕, ๑๐ และ ๒๐ h ตามลำดับ	๓๐
รูปที่ ๓.๙ แพทเทิร์น XRD ของ α -MoO ₃ แอปปาโนนาภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ ๑๘๐ °C, ๒๐ h ของสารละลายที่ประกอบด้วย (ก – ค) HNO ₃ , HCl และ H ₂ SO ₄ ตามลำดับ	๓๑
รูปที่ ๓.๑๐ ภาพ SEM ของ α -MoO ₃ แอปปาโนนาภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ ๑๘๐ °C, ๒๐ h ของสารละลายที่ประกอบด้วย (ก – ค) HNO ₃ , HCl และ H ₂ SO ₄ ตามลำดับ	๓๑
รูปที่ ๓.๑๑ (ก) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงยูวี – วิสิเบิลและ (ข) กราฟพล็อตระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ ของ α -MoO ₃ แอปปาโนนา	๓๓
รูปที่ ๓.๑๒ สเปกตรัมการเปล่งแสงของ MoO ₃ แอปปาโนนาที่อุณหภูมิห้อง	๓๔
รูปที่ ๓.๑๓ แพทเทิร์น XRD ของ α - MoO ₃ แอปปาโนนาที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ ๑๘๐ °C, ๒๐ h ของสารละลายที่มีพีเอช (ก) – (ค) ๑, ๐.๕ และ ๐	๓๖
รูปที่ ๓.๑๔ ภาพ SEM ของ α - MoO ₃ แอปปาโนนาที่สังเคราะห์ที่ ๑๘๐ °C, ๒๐ h โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลของสารละลายที่มีพีเอช (ก) ๑, (ข) ๐.๗๕, (ค) ๐.๕, (ง) ๐.๒๕ และ (จ), (ฉ) ๐	๓๗
รูปที่ ๓.๑๕ ภาพ TEM และแพทเทิร์น SAED ของ α - MoO ₃ แอปปาโนนาที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ ๑๘๐ °C, ๒๐ h ของสารละลายที่มีพีเอช = ๐	๓๘

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปภาพ	หน้า
รูปที่ ๔.๑ ภาพ SEM ของ MoO_3 ในทางการค้าที่มีขนาดในระดับไมโครเมตร	๔๐
รูปที่ ๔.๒ กราฟ LSV แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนสำหรับอิเล็กโทรดของคาร์บอนที่บริสุทธิ์ (คล้ายแก้ว) และอิเล็กโทรดของคาร์บอนที่เคลือบด้วย $\alpha\text{-MoO}_3$ แถบแบนนาโน (ล่าง) และ MoO_3 ในทางการค้าที่มีขนาดในระดับไมโครเมตร (กลาง)	๔๑
รูปที่ ๔.๓ Tafel plot ของ $\alpha\text{-MoO}_3$ แถบแบนนาโน (ขวา) และ MoO_3 ในทางการค้าที่มีขนาดในระดับไมโครเมตร (ซ้าย)	๔๒
รูปที่ ๔.๔ ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ $\alpha\text{-MoO}_3$ แถบแบนนาโน ที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180°C , ๒๐ h ของสารละลายที่มีพีเอช = ๐	๔๔
รูปที่ ๔.๕ ไซคลิกเพอฟอร์มแมนซ์หรือการเปลี่ยนแปลงค่าความจุของ $\alpha\text{-MoO}_3$ แถบแบนนาโนตามจำนวนรอบของการประจุ – ปลอยประจุ ที่ความหนาแน่นกระแส ๑๐๐ และ ๔๐๐ mA g^{-1} (vs Li/Li^+)	๔๕
รูปที่ ๔.๖ แสดงการเตรียมขั้วไฟฟ้า	๔๖
รูปที่ ๔.๗ แสดงการเตรียมฟิล์ม	๔๖
รูปที่ ๔.๘ แผนภาพอุปกรณ์สำหรับทดสอบการเป็นตัวตรวจจับแก๊ส	๔๓/
รูปที่ ๔.๙ อุปกรณ์สำหรับทดสอบการเป็นตัวตรวจจับแก๊สที่สร้างขึ้น	๔๓/
รูปที่ ๔.๑๐ กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้า ที่สภาวะอากาศที่อุณหภูมิ 380°C , 400°C และ 420°C	๔๘
รูปที่ ๔.๑๑ กราฟแสดงการตอบสนองต่อแก๊สภายใต้สภาวะแก๊สแอมโมเนียเข้มข้น ๒๐๐๐ ppm ที่อุณหภูมิ 400°C	๔๙
รูปที่ ๔.๑๒ กราฟแสดงการตอบสนองต่อแก๊สภายใต้สภาวะแก๊สแอมโมเนียเข้มข้น ๒๐๐๐ ppm ที่อุณหภูมิ 420°C	๕๐

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปภาพ	หน้า
รูปที่ ๔.๑๓ กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้า ที่สภาวะเจือแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C	๕๒
รูปที่ ๔.๑๔ กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ สภาวะเจือแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C ของ MoO_3 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ ๙๐ °C, ๑ ชั่วโมง ตามด้วยการเผา ที่ ๔๕๐ °C, ๖ ชั่วโมง	๕๔

๑. บทนำ

๑.๑ ความสำคัญและที่มา

ปัจจุบันนักวิจัยและนักวิทยาศาสตร์ได้ให้ความสำคัญเกี่ยวกับการวิจัยและการศึกษาทางด้านนาโนเทคโนโลยีเป็นอย่างมากเนื่องจากพบว่า เมื่อสสารมีขนาดเล็กมาก ๆ จะทำให้มีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงมากขึ้นหลายเท่าตัว ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่าง ๆ ได้เป็นจำนวนมากหรือในเชิงทฤษฎีทางกลศาสตร์ควอนตัม (quantum mechanics) เมื่อสสารมีขนาดเล็กมาก ๆ จะมีผลทำให้ความหนาแน่นสถานะ (density of state) เปลี่ยนแปลงไป โดยถ้าสสารมีขนาดเล็กมาก ๆ ในระดับนาโนเมตรจะทำให้ความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนมีค่าเพียงบางค่าเท่านั้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นสถานะของสารทำให้สมบัติบางอย่างของสารเปลี่ยนแปลงไป เช่น ช่องว่างพลังงาน (energy gap) จุดเดือด ความสามารถในการนำไฟฟ้า เป็นต้น โดยที่สมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปนี้เป็นสิ่งที่น่าสนใจและสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้อย่างแพร่หลาย โดยสามารถนำไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์ต่าง ๆ เช่น อุปกรณ์เซนเซอร์ อุปกรณ์ทางแสง จึงถือเป็นจุดเริ่มต้นที่สำคัญที่จะทำการศึกษาการสังเคราะห์สารโครงสร้างระดับนาโนต่าง ๆ วัสดุที่มีโครงสร้างในระดับนาโน จึงเป็นที่สนใจกันมากทั้งในและต่างประเทศ สำหรับในประเทศไทยมีการนำเข้าจากต่างประเทศเป็นจำนวนมากทั้งในลักษณะที่เป็นวัตถุดิบและสำเร็จรูป

- โมลิบดีนัมออกไซด์ (MoO_3) เป็นสารที่มีสมบัติหลายอย่างที่เป็นที่น่าสนใจทั้งในการค้าและอุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม , อุปกรณ์แสดงผล, ตัวตรวจจับแก๊ส, สมาร์ทวินโดว์, สารหล่อลื่นลดแรงเสียดทาน และอิเล็กทรอนิกส์สำหรับลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ [๑-๒] ฯลฯ ในการสังเคราะห์ โมลิบดีนัมออกไซด์ที่มีโครงสร้างนาโนนั้น สามารถสังเคราะห์ได้ทั้งทางเคมีและฟิสิกส์ เช่นวิธีที่สังเคราะห์ในสถานะของแข็ง (solid - state reaction) และวิธีสังเคราะห์ในรูปสารละลาย (wet chemical method) แต่อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์ในสถานะของแข็ง มีข้อเสีย เช่น สัณฐานวิทยา (morphology) จะไม่สม่ำเสมอ, มีขนาดอนุภาคต่างกันมาก (large particle - size distribution) มีเฟสที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (non - homogeneous phase) และอื่น ๆ ในทางตรงข้าม ถ้าสังเคราะห์ในรูปสารละลาย จะเป็นวิธีที่มีประโยชน์มากกว่าสำหรับการสังเคราะห์โลหะออกไซด์ ที่มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งวิธีดังกล่าวได้แก่ sol - gel method, co-precipitation method, hydrothermal method, reverse micelle soft template method, micro emulsion method, microwave assisted synthesis, sonochemical method และอื่น ๆ โดยวิธีดังกล่าวสามารถทำให้ได้ผลึกที่มีคุณภาพและใช้ต้นทุนต่ำกว่าวิธีสังเคราะห์ในสถานะของแข็ง [๓-๖]

ในงานวิจัยนี้ จึงได้เลือกการสังเคราะห์โมลิบดีนัมออกไซด์ ที่มีโครงสร้างนาโนแบบ ๑ มิติ โดยวิธี hydrothermal ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์โดยกระบวนการทางเคมี ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและลดการใช้พลังงานสูง ประหยัดเวลาในการสังเคราะห์และเป็นการสังเคราะห์สารในขั้นตอนเดียวไม่ต้องนำสารไปเผาต่ออีก

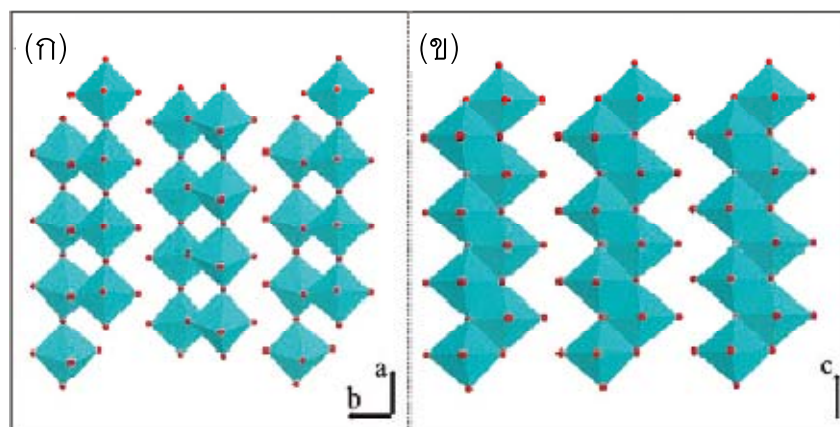
MoO_3 มีโครงสร้างพื้นฐานสองแบบคือ MoO_3 ออร์โธโรมบิก (ชนิด α) ซึ่งมีความเสถียรต่อความร้อนและ MoO_3 มอนอคลินิก (ชนิด β) ที่เป็นอูปีเสถียร มีโครงสร้างคล้าย ReO_3 ลักษณะที่สำคัญที่สุดของ α - MoO_3 คือมีโครงสร้างเป็นแบบแอนไอโซทรอปี (anisotropy) โดยมีโครงสร้างเป็นชั้น ในแต่ละชั้นประกอบด้วยชั้นย่อยสองชั้นที่เกิดจากการใช้มุมร่วมกันของออกตะฮีดรัลตามทิศทาง $[100]$ และมีขอบที่ใช้ร่วมกันของออกตะฮีดรัลตามทิศทาง $[001]$ ในแต่ละชั้นเหล่านี้จะยึดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ในทิศทาง $[010]$ ทำให้เกิดเป็น α - MoO_3 จากการที่ α - MoO_3 มีโครงสร้างเป็นแอนไอโซทรอปี มีการดัดแปลงโครงสร้างที่เป็นชั้นดังกล่าว และมีการแอนนิล (annealing) เพื่อให้มีสมบัติตามที่ต้องการ [๗,๘] ยิ่งกว่านั้น α - MoO_3 ยังมีช่องว่างพลังงานที่กว้าง (๒.๖ eV) และเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n [๗] และอาจใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการกำเนิดไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction, HER) [๑๐]

มีรายงานมากมายที่เกี่ยวกับการสังเคราะห์ MoO_3 วัสดุนาโนที่มีโครงสร้างหนึ่งมิติ (๑D) ที่แสดงสมบัติที่ดีทั้งทางเคมีและฟิสิกส์มากกว่าสัณฐานวิทยาแบบอื่น เช่น โครงสร้างที่เป็นแท่งนาโนใช้เป็นขั้วแคโทดในลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ที่ผันกลับได้ MoO_3 โครงสร้างที่เป็นแผ่นฟิล์มนาโนจะใช้เป็นตัวเปล่งแสง นอกจากนั้น MoO_3 แท่งนาโน ได้พบว่ามีประโยชน์มากสำหรับใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส เนื่องจากไวต่อไนโตรเจนไดออกไซด์และแอนไฮดรัส แอมโมเนีย รวมทั้งคาร์บอนมอนอกไซด์และเมทานอลที่อุณหภูมิในการทำงาน ๒๐๐ °C และความชื้นสัมพัทธ์ ๔๐% [๑๑]

- ลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ มีการใช้อย่างกว้างขวางในอุปกรณ์ไฟฟ้าแบบพกพา ได้แก่ โทรศัพท์เคลื่อนที่, คอมพิวเตอร์ตั้งโต๊ะและกล้องวิดีโอ [๑๒,๑๓] เป็นที่ทราบกันดีว่า สมบัติไฟฟ้าเคมีของลิเทียม - ไอออนแบตเตอรี่จะขึ้นกับสภาวะการสังเคราะห์เป็นอย่างมาก เช่น สารตั้งต้นที่ใช้, อุณหภูมิที่ใช้ทดสอบ, ระยะเวลาและอัตราการเย็นตัว [๑๔] ในการปรับปรุงความจุของแบตเตอรี่เพื่อให้มีความหนาแน่นกำลังสูง (power density) มักจะใช้วัสดุโครงสร้างนาโนที่มีอนุภาคนาโนขนาดเล็กและพื้นที่ผิวมาก เพื่อลดระยะทางการแพร่ของไอออน [๑๒,๑๓] รวมทั้งเพิ่มความสามารถทางด้านเคมีไฟฟ้าและประสิทธิภาพการประจุ/ปล่อยประจุ [๑๕] ได้มีการแสดงให้เห็นว่าอิเล็กโทรดที่ทำจากวัสดุที่มีโครงสร้างนาโนจะมีอัตราของสมรรถนะที่ดีขึ้น เมื่อเทียบกับวัสดุทั้งก้อน ในการปรับปรุงอัตราของสมรรถนะดังกล่าว จะเกี่ยวข้องกับพื้นที่ผิวที่มากและ

ระยะทางการแพร่ที่สั้นในวัสดุโครงสร้างนาโน [๑๒,๑๖] โดยเฉพาะวัสดุโครงสร้างนาโนที่มีหนึ่งมิติจะมีความน่าสนใจมาก เนื่องจากมีสมบัติเด่นทางเคมีฟิสิกส์ ซึ่งเกิดจากการที่มีพื้นที่ผิวมาก และมีผลเนื่องจากขนาดที่เหมาะสม ซึ่งจะไปเพิ่มจลนพลศาสตร์อย่างป็นนัยสำคัญ [๑๗] การที่วัสดุโครงสร้างนาโนแบบหนึ่งมิติมีอัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงและมีพื้นที่ผิวที่มีลักษณะพิเศษ ย่อมเป็นที่น่าสนใจในการพัฒนาการปรับปรุงการกระทำที่เกี่ยวข้องกับไฟฟ้าเคมี สำหรับแหล่งของกำลัง (power sources) ในอนาคต [๑๘]

- โมลิบดีนัมไตรออกไซด์ ออร์โธโรมบิก (α - MoO_3) ประกอบด้วย MoO_6 ออกเตฮีดรัล ที่บิดเบี้ยวติดต่อกันด้วยมุมในทิศทาง [๑๐๐] และใช้ขอบร่วมกันในทิศทาง [๐๐๑] ทำให้เกิดโครงสร้างเป็นสองชั้นที่ขนานกับระนาบ (๐๑๐) [๑๙] สปีชีส์ที่เข้าไปแทรกได้ เช่น H^+ และ Li^+ จะเข้าไปแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างสายโซ่ที่เป็นเส้นคดเคี้ยวและเป็นชั้นๆ ที่เกาะกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ ที่ขนานกับระนาบ (๐๑๐) ของโครงสร้าง α - MoO_3 เกิดเป็นโมลิบเดนัมบรอนซ์ (A_xMoO_3 , $\text{A} = \text{H}, \text{Li}, \text{Mg}$ และอื่นๆ) โดยจะเกิดผ่านปฏิกิริยาเคมีในสถานะของแข็งและปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในตัวกลางที่เป็นสารละลายที่มีน้ำและไม่มีน้ำ [๒๐,๒๑] ในการแทรกของ MoO_3 จะเกิดพร้อมๆ กับการเปลี่ยนแปลงสีและเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับ ออกไซด์ของโลหะจะเป็นที่น่าสนใจมากสำหรับการนำไปใช้ประโยชน์ในแบตเตอรี่ทุติยภูมิและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ [๒๐]



รูปที่ ๑.๑ แผนภาพแสดงโครงสร้าง MoO_3 ออร์โธโรมบิก (α - MoO_3) [๒๑]

๑.๒ แนวความคิดที่นำมาใช้ในการวิจัย

- R. Q. Song และคณะ [๒๒] ได้สังเคราะห์โมลิบดีนัมออกไซด์ ที่มีโครงสร้างนาโนแบบ ๑ มิติ โดยใช้ฟลัก MoO_3 ที่ผลิตในทางการค้า เป็นแหล่งของโมลิบดีนัม และ cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) เป็นตัวกำหนดสัณฐานวิทยา (morphology) โดยกระบวนการ hydrothermal และศึกษาสมบัติของสารโดยใช้เอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) , กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) , กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) , ฟลูเรียร์ ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด (FTIR) และ เทอร์มอล อะนาลิซิส (thermal analysis) โดยใช้ CTAB เป็นตัวกำหนดโครงสร้าง (template) สามารถสังเคราะห์โมลิบดีนัมออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นเส้นขนาดนาโนเมตร (nanofibers) และมีเส้นผ่าศูนย์กลาง ๒๐ – ๑๐๐ nm และความยาวสูงสุดประมาณ ๒๐ nm ได้เป็นผลสำเร็จ การเติบโตของโมลิบดีนัมออกไซด์ดังกล่าวเป็นกระบวนการที่ใช้ร่วมกันระหว่างสารลดแรงตึงผิว (surfactant) และสารอินทรีย์ในปฏิกิริยาทางเคมี
- C. V. S. Reddy และคณะ [๒๓] ได้สังเคราะห์ MoO_3 nanorods เพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดในลิเทียมแบตเตอรี่ โดยใช้ polyvinyl pyrrolidone (PVP) เป็นสารลดแรงตึงผิวและสังเคราะห์โดยวิธี hydrothermal จากการศึกษา SEM แสดงให้เห็นว่า MoO_3 nanorods มีเส้นผ่าศูนย์กลาง ๕๐ – ๒๐๐ nm และความยาว ๑ – ๑๐ μm นอกจากนั้นยังใช้ XRD ในการหาเฟสและ FTIR ศึกษาการสั่นของอะตอมของสาร และใช้ voltammetric measurement ในการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของสาร จากการทดลองพบว่า ค่า charge capacity ของ MoO_3 nanorods มีค่าประมาณ ๑๕๖ mA.h.g^{-1} ในขบวนการเริ่มต้นของการ discharge
- S. R. Dhage และเพื่อนร่วมงาน [๑] ได้สังเคราะห์ MoO_3 nanorod ที่มีรูปร่างแบบ hexagon (h-MoO_3) โดยวิธี sonochemistry โดยใช้ ammonium molybdate urea และ sodium dodecyl sulphate ที่อุณหภูมิ ๗๐°C และเฟสของ h-MoO_3 จะเปลี่ยนเป็นเฟส $\alpha\text{-MoO}_3$ ได้ที่อุณหภูมิ ๔๐๐°C โดยที่รูปร่างของแท่ง hexagon ของ h-MoO_3 จะมีการเปลี่ยนแปลงเป็นอนุภาคที่ยาวขึ้นของ $\alpha\text{-MoO}_3$ ที่อุณหภูมิดังกล่าว นอกจากนั้นยังมีการศึกษาสมบัติของสารโดยเทอร์โมกราวิเมตริก อะนาลิซิส (TGA) , XRD , SEM และ TEM
- L. G. Pereira และคณะ [๒๔] ได้สังเคราะห์ MoO_3 และ dope ด้วย nickel หรือ cobalt โดย polymeric precursor method จากนั้นศึกษา precursors ที่ได้โดยใช้เทคนิค TG/DTA, XRD, FTIR, SEM และ Raman จากการทดลองพบว่า จะเกิด $\alpha\text{-MoO}_3$ เมื่อนำ precursors ไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ ๗๐๐°C

- C. Imawan และคณะ [๒๕] ได้ใช้วิธีใหม่ในการสังเคราะห์ sputtered MoO_3 multilayer thin film สำหรับใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส (gas sensors) ชนิดใหม่ ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงลักษณะความเป็นผลึกและสัณฐานวิทยาของสารที่เตรียมได้ จากลักษณะเดิมที่มีโครงสร้างแบบ whisker และเป็น single layer film พบว่า multilayer film มีความหนาและเรียบ และผลึกมีขนาดเล็ก จากการสังเคราะห์จะพบว่าสารที่ได้ว่องไวต่อ H_2 มากขึ้นและมีความเสถียรมากขึ้นกว่าเดิม และให้สัณฐานวิทยาที่เป็นเส้นตรง ในช่วงความเข้มข้นของ H_2 ๒๐๐๐ – ๙๐๐๐ ppm

- Li Jiao และเพื่อนร่วมงาน [๒๖] ได้สังเคราะห์ $\alpha\text{-MoO}_3$ โดยผ่านกระบวนการ acidification ของ ammonium hepta molybdate tetrahydrate โดยนำสารละลายที่เป็น precursor ดังกล่าวไปทำให้เป็นกรดที่ pH๕ โดยใช้ acetic acid เจือจาง นำสาร intermediate ไปเผาต่อที่อุณหภูมิ ๓๐๐ และ ๖๐๐ $^{\circ}\text{C}$ จะได้ $\alpha\text{-MoO}_3$ จากการศึกษาโดย SEM พบว่ามีโครงสร้างลักษณะเป็นเส้นและมีขนาดในระดับไมครอน

- S. S. Sunu และคณะ [๒๗] ได้ศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) และการเป็นตัวตรวจจับแก๊สของ MoO_3 พบว่า สมบัติการเป็นตัวนำไฟฟ้าจะไม่ขึ้นกับความดันของออกซิเจน ในช่วงอุณหภูมิ ๕๑๐ – ๗๗๓ K ได้มีการศึกษาขบวนการนำไฟฟ้าโดยการทดลองภายใต้บรรยากาศ, ออกซิเจนที่ขึ้นและอาร์กอนที่ขึ้น พบว่า สมบัติการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิในช่วง ๕๑๐ – ๕๗๔ K จะเนื่องมาจาก สปีชีส์ ที่เกิดจากการผันกลับได้ของโมเลกุลของน้ำที่อยู่ใน MoO_3 lattice ขบวนการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง ในช่วง ๕๗๔ – ๗๗๓ K จะเนื่องมาจากการเกิด non – stoichiometry ในสารตัวอย่าง เนื่องจากมีไอออนของ Mo^{5+} ซึ่งตรวจสอบได้โดยเทคนิค EPR และ XPS และได้มีการศึกษาความว่องไวของ MoO_3 ต่อ NH_3 , H_2 และ LPG อีกด้วย จากการทดลองพบว่า กลไกความว่องไวต่อแอมโมเนียของ MoO_3 จะเกี่ยวข้องกับการเกิด molybdenum suboxides และ nitride

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ $\alpha\text{-MoO}_3$ โครงสร้างนาโนโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลอย่างง่าย มีการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ เวลาและชนิดของกรดที่มีผลต่อเฟส, สัณฐานวิทยา และกลไกการเกิด $\alpha\text{-MoO}_3$ โครงสร้างนาโน นอกจากนั้น ยังมีการศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในการกำเนิดไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction, HER) และสมบัติเชิงแสงของผลผลิตที่สังเคราะห์ได้ รวมทั้งศึกษาการนำไปใช้เป็นขั้วแคโทดในลิเทียมไอออนแบตเตอรี่และศึกษาความเป็นไปได้ในการเป็นตัวตรวจจับแก๊ส

๑.๓ วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

๑. เพื่อสังเคราะห์โมลิบดีนัมออกไซด์ที่มีโครงสร้างนาโนแบบ ๑ มิติ (๑D nanomaterial) รวมทั้งวิเคราะห์หาเฟสและสัณฐานวิทยาของสารที่เตรียมได้
๒. ศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของสารโดยเทคนิคทางเคมีและฟิสิกส์
๓. ศึกษาการนำไปใช้ประโยชน์ เช่น ศึกษาสมบัติไฟฟ้าเคมีเพื่อนำไปใช้เป็นขั้วแคโทดของลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ และศึกษาความเป็นไปได้ในการเป็นตัวตรวจจับแก๊ส เป็นต้น

๑.๔ ขอบเขตของโครงการวิจัย

๑. สร้างและติดตั้งเครื่องมือต่างๆ ที่ใช้ในการทดลอง
๒. สังเคราะห์โมลิบดีนัมออกไซด์ที่มีโครงสร้างนาโนแบบ ๑ มิติ โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล
๓. วิเคราะห์สารที่เตรียมได้ โดยหาเฟสโดยใช้เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) ศึกษาสัณฐานวิทยา (morphology) ของสารโดยใช้ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM), ศึกษาการสั่นของโมเลกุลในสารตัวอย่างโดย ฟูเรียร์ ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด (FTIR) และรามาน สเปกโทรสโคปี (Raman) และหาช่องว่างพลังงาน โดยใช้เครื่องยูวี (UV-vis spectrometer) พร้อมทั้งศึกษาการนำไปใช้ประโยชน์ เช่น ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในการทำเอนโดโทรเจน ศึกษาสมบัติไฟฟ้าเคมีเพื่อนำไปใช้เป็นขั้วแคโทดในลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ พร้อมทั้งศึกษาความเป็นไปได้ในการเป็นตัวตรวจจับแก๊ส
๔. วิเคราะห์และสรุปผลการวิจัย

๑.๕ ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถสังเคราะห์โมลิบดีนัมออกไซด์โครงสร้างนาโนแบบ ๑ มิติ ที่มีสมบัติที่เหมาะสมในการเป็นตัวตรวจจับแก๊สและมีสมบัติในการนำไปใช้เป็นขั้วแคโทดในลิเทียมแบตเตอรี่ได้สำเร็จและสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมการเกษตร อุตสาหกรรมเคมี และพลังงานได้สำเร็จ อีกทั้งยังได้เผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารระดับนานาชาติในต่างประเทศ ที่มี impact factor ได้สำเร็จ เป็นการยกระดับทางด้านสังคม อุตสาหกรรม วิทยาศาสตร์และการศึกษาของประเทศได้อีกด้วย รวมทั้งจัดฝึกอบรมและ/หรือเขียนบทความวิจัยลงในวารสารทางวิชาการ หรือสื่อต่างๆ ให้แก่ผู้สนใจและภาคอุตสาหกรรมได้ศึกษา และฝึกฝนนักวิจัยรุ่น

ใหม่ทั้งระดับปริญญาโทและเอกให้มีประสบการณ์ทางด้านการสังเคราะห์สารเพื่อนำไปใช้
ประโยชน์เพิ่มมากขึ้น

๒. วิธีการทดลอง

๒.๑ สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์

๑. แอมโมเนียมโมลิบเดต ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), M.W. = ๑๒๓๕.๘๖, Analytical reagent grade, ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศสหราชอาณาจักร

๒. สารละลายกรดไนตริก (HNO_3), M.W. = ๖๓.๐๑, ความเข้มข้น ๖๕%, Analytical reagent grade, ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศสหราชอาณาจักร

๓. สารละลายกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4), M.W. = ๙๘.๐๘, ความเข้มข้น ๙๖%, Analytical reagent grade, ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศสหราชอาณาจักร

๔. สารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl), M.W. = ๓๖.๔๖, ความเข้มข้น ๓๗%, Analytical reagent grade, ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศ สหราชอาณาจักร

๕. สารละลายเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), M.W. = ๔๖.๐๗, ความเข้มข้น ๙๕%, Analytical reagent grade, ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศสหราชอาณาจักร

๖. ผงโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr), M.W. = ๑๑๙.๐๐๒, Analytical reagent grade, ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศสหราชอาณาจักร

๗. ผงโมลิบดีนัมออกไซด์ (MoO_3), M.W. = ๑๔๓.๙๔, commercial grade, ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศสหราชอาณาจักร

๘. สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2), M.W.= ๓๔.๐๑, ความเข้มข้น ๓๔ %, ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศสหราชอาณาจักร

๒.๒ เครื่องมือต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์และวิเคราะห์

๒.๒.๑ เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) ผลิตโดย บริษัท Philips, Nether lands



รูปที่ ๒.๑ เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (XRD)

๒.๒.๒ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และ energy dispersive X-ray Spectroscopy model JEM-๖๓๓๕ ผลิตโดยบริษัท JEOL, Japan



รูปที่ ๒.๒ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

๒.๒.๓ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM), model JEM-๒๐๑๐ ผลิตโดยบริษัท JEOL, Japan



รูปที่ ๒.๓ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

๒.๒.๔ รามาน สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Raman spectrophotometer), model T๖๔๐๐๐ JY, ผลิตโดยบริษัท Horiba Jobin Yvon, France



รูปที่ ๒.๔ รามาน สเปกโทรโฟโตมิเตอร์

๒.๒.๕ ยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer), model Lambda๑๙, Perkin Elmer



รูปที่ ๒.๕ ยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตมิเตอร์

๒.๒.๖ ลูมิเนสเซนซ์ สเปกโตรมิเตอร์ (Luminescence spectrometer), model LS ๕๐B
ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer



รูปที่ ๒.๖ ลูมิเนสเซนซ์ สเปกโตรมิเตอร์

๒.๒.๗ อุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส (Gas sensor) ใช้ศึกษาสมบัติการเป็นตัวตรวจจับแก๊ส
สร้างและติดตั้งโดยคณะผู้วิจัย



รูปที่ ๒.๗ อุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส

๒.๒.๘ อุปกรณ์ที่ใช้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในการกำเนิดไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction, HER)

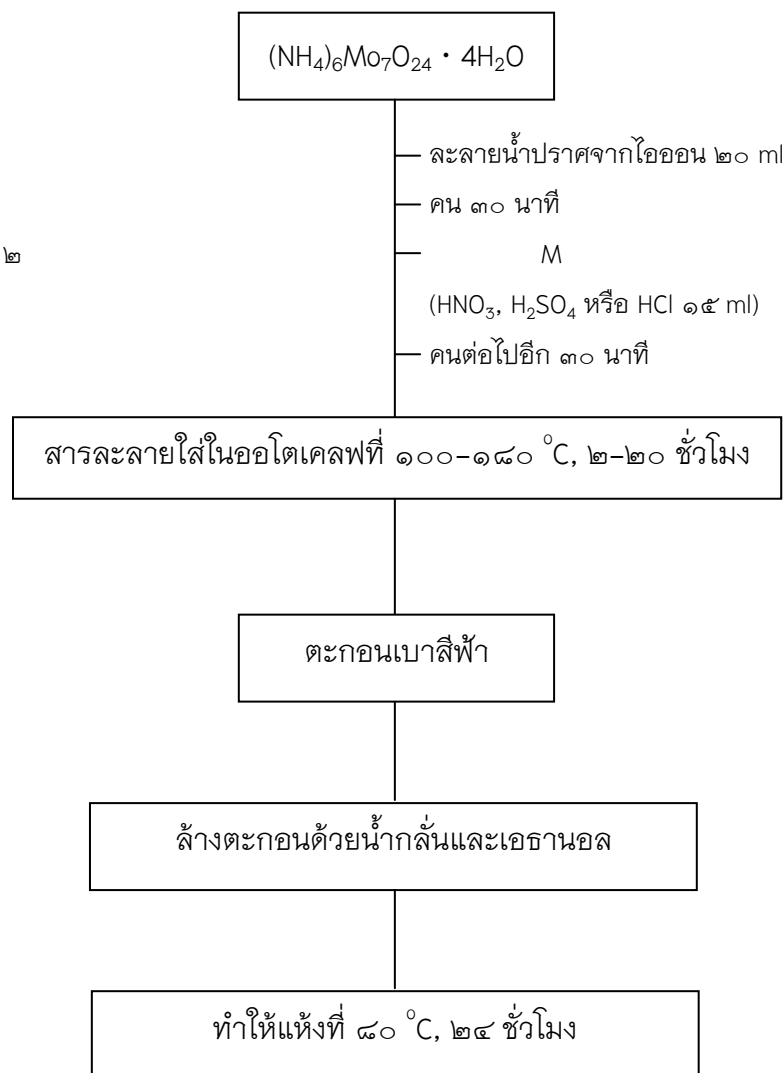


รูปที่ ๒.๘ เครื่อง Princeton Applied Research (PAR) voltammeter

๒.๓ การสังเคราะห์ α -MoO₃ แบบแบนนาโน โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล มี ๒ วิธี ดังนี้

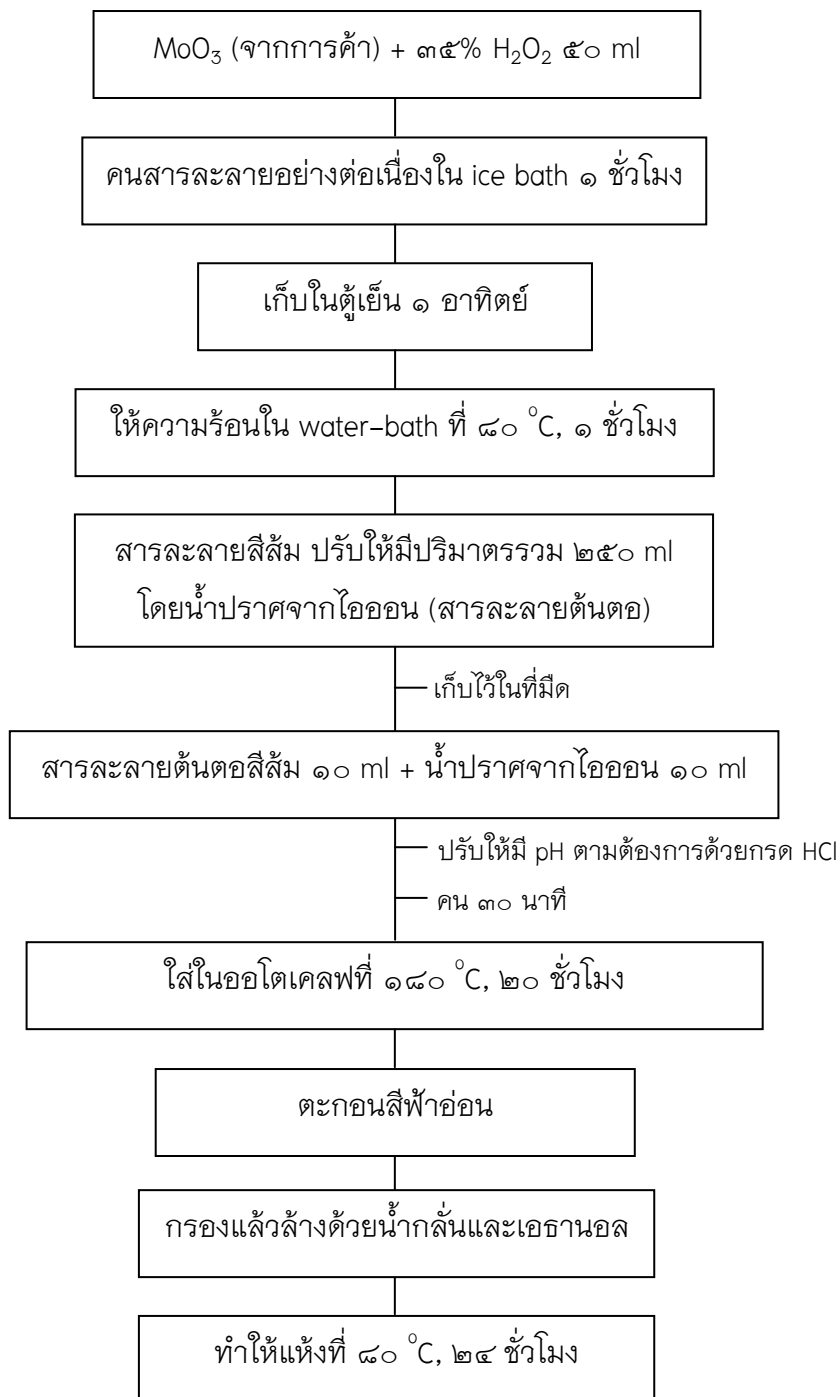
๒.๓.๑ วิธีที่ ๑

เดิมกรด ๒



รูปที่ ๒.๙ แผนภาพการสังเคราะห์ α -MoO₃ แบบแบนนาโน โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O เป็นสารตั้งต้น

๒.๓.๒ วิธีที่ ๒



รูปที่ ๒.๑๐ แผนภาพการสังเคราะห์ α -MoO₃ แถบแบนนาโน โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ MoO₃ (จากการค้า) เป็นสารตั้งต้น

๒.๔ นำสารที่สังเคราะห์ได้ในข้อที่ ๒.๓ ไปวิเคราะห์โดยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ SEM, XRD, TEM, Raman, FTIR

๒.๕ ขั้นตอนการเตรียมขั้วไฟฟ้าสำหรับการวิเคราะห์การเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในการกำเนิดไฮโดรเจน (HER)

๑. ชั่งสารตัวอย่างน้ำหนัก ๒๐ mg (แถบแบนนาโน MoO_3 หรือ MoO_3 ทางการค้า) จากบริษัท Sigma-Aldrich ผสมกับน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร ๑๐๐๐ ไมโครลิตร และสารละลาย ๕ % wt Nafion ปริมาตร ๑๐ ไมโครลิตร จากนั้นนำไปสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา ๓๐ นาทีเพื่อให้สารตัวอย่างเกิดการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ

๒. จากนั้น หยดสารแขวนลอยดังกล่าวบนอิเล็กโทรดของคาร์บอนที่บริสุทธิ์คล้ายแก้ว (glassy carbon electrode) ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางของผิวคาร์บอนขนาด ๑๐ mm จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ ๘๐ °C เพื่อให้สารละลายเกิดการระเหย

๓. หยดสารละลาย ๑๐ % wt Nafion ปริมาตร ๑๐ ไมโครลิตร ที่หน้าผิวของอิเล็กโทรดอีกครั้ง แล้วนำไปอบให้แห้ง และนำไปวิเคราะห์ HER โดยใช้เครื่อง Princeton Applied Research (PAR) voltammeter โดยวิธีในโหมด linear sweep voltammetry (LSV) ที่ศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -๐.๒-๐.๒ V อัตราความเร็ว ๕๐ mV.s^{-1} , ในสารละลาย ๑ M H_2SO_4 เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์และใช้ Pt wire และ Ag/AgCl (๓ M NaCl) ขั้วทำงานและขั้วอ้างอิง

๔. นำข้อมูลที่ได้ไปพล็อตโดยใช้วิธี Tafel plot ต่อไป

๒.๖ นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปศึกษาการนำไปใช้ประโยชน์ ดังนี้

๒.๖.๑ นำสารที่ได้ไปศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในการกำเนิดไฮโดรเจน

๒.๖.๒ นำสารที่ได้ไปศึกษาสมบัติไฟฟ้าเคมี เพื่อนำไปใช้งานเป็นขั้วแคโทดในลิเทียมไอออนแบตเตอรี่

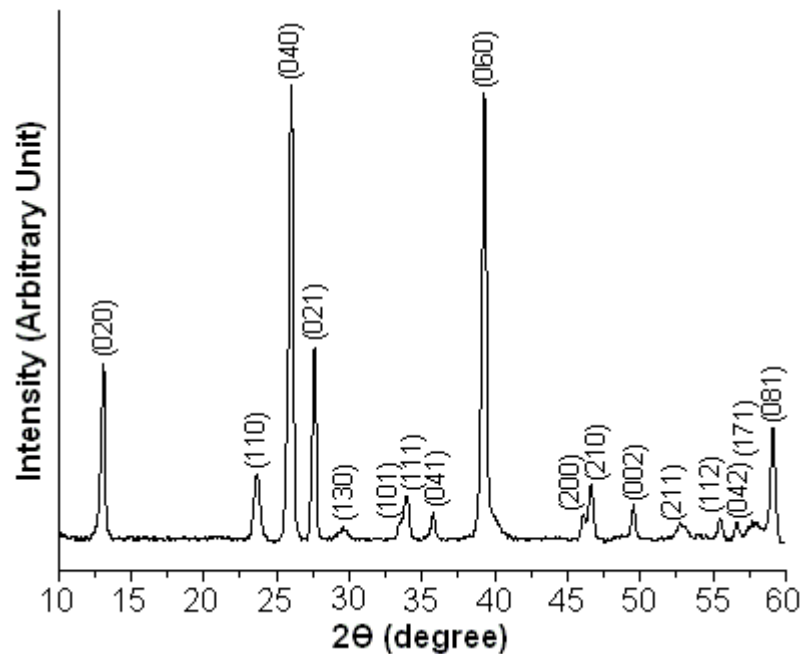
๒.๖.๓ นำสารที่ได้ไปทดสอบการเป็นตัวตรวจจับแก๊ส

๓. ผลการทดลอง

๓.๑ การหาลักษณะเฉพาะของ α - MoO_3 แถบแบนนาโนที่สังเคราะห์ได้จากวิธีที่ ๑

๓.๑.๑ การวิเคราะห์โดย XRD

รูปที่ ๓.๑ แสดง XRD ของผลผลิต MoO_3 ที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 140°C , ๒๐ h โดยใช้ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ เป็นแหล่งของโมลิบดีนัมตามด้วย HNO_3 ๒ M ปริมาตร ๑๕ ml พิกการเลี้ยวเบนทั้งหมดของผลผลิตได้รับการพิสูจน์ว่าสอดคล้องกับ MoO_3 ออร์โธโรมบิก (α - MoO_3) ของ JCPDS รหัส ๐๕-๐๕๐๘ [๒๙] มีข้อน่าสังเกตว่าความเข้มในหมู่ระนาบ (๐๐๐) ที่มีค่า $k = ๒, ๔$ และ ๖ จะสูงกว่าสารมาตรฐาน แสดงถึงโครงสร้างผลึกที่มีลักษณะเป็นชั้นหรือมีการเติบโตแบบแอนไอโซทรอปิกของออกไซด์ [๒๘,๓๐] พิจารณา MoO_3 ที่มีโครงสร้างออร์โธโรมบิก ประกอบด้วย MoO_6 ออกตะฮีดรอลที่มีการบิดเบี้ยว ซึ่งเชื่อมต่อกันด้วยขอบในทิศทาง [๐๐๑] และเชื่อมต่อกันด้วยมุมในทิศทาง [๑๐๐] ทำให้เกิดโครงสร้างเป็นระนาบสองชั้นที่เป็นสายโซ่แบบซิกแซกและเกาะกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ เพื่อให้ผลผลิตมีโครงสร้างเป็นชั้นๆ [๓๑,๓๒] ดังนั้นการที่ความเข้มของระนาบ (๐๒๐), (๐๔๐) และ (๐๖๐) เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าเซลล์หน่วยของโครงสร้างที่เป็นชั้นของผลึก α - MoO_3 จะมีแนวโน้มในการเติบโตแบบแอนไอโซทรอปิตามแกน b



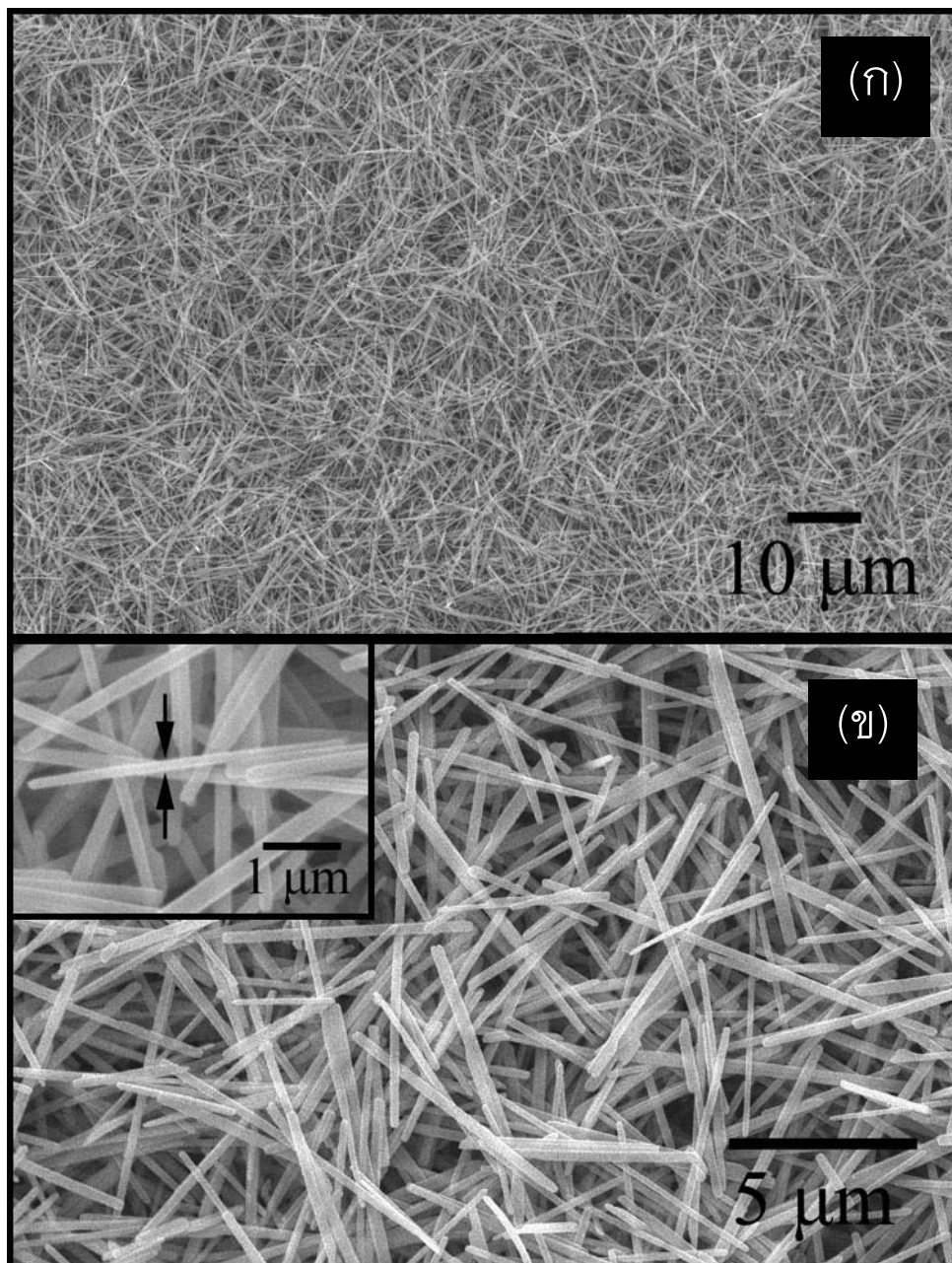
รูปที่ ๓.๑ แพทเทิร์น XRD ของ α - MoO_3 แถบแบนนาโนที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 140°C , ๒๐ h

๓.๑.๒ การวิเคราะห์โดย SEM และ TEM

จากรูปที่ ๓.๒ แสดงภาพ SEM กำลังขยายต่ำและสูงของ α -MoO₃ สำหรับที่กำลังขยายต่ำ (รูปที่ ๓.๒ ก) ผลผลิตจะเป็น α -MoO₃ ที่มีโครงสร้างเป็น แถบแบนนาโนที่มีความสม่ำเสมอและสมบูรณ์ ไม่ปรากฏลักษณะวิหยาแบบอื่นๆ และมีความยาว $> 10 \mu\text{m}$ และความกว้าง $< 200 \text{ nm}$ สำหรับ α -MoO₃ แถบแบนนาโนที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยนักวิจัยอื่นๆ ได้แสดงไว้เพื่อเป็นการเปรียบเทียบในตารางที่ ๓.๑ สำหรับในงานวิจัยนี้จะเป็นการสังเคราะห์ α -MoO₃ แถบแบนนาโนที่ไม่ได้ใช้พอลิเมอร์ใดๆ ในการควบคุมโครงสร้าง สำหรับภาพ SEM ที่มีกำลังขยายสูง (รูปที่ ๓.๒ ข) แสดงพื้นผิวของ α -MoO₃ แถบแบนนาโนที่มีพื้นผิวเรียบมากและสม่ำเสมอ มีความหนาในช่วง $100 - 200 \text{ nm}$

ตารางที่ ๓.๑ สภาวะที่สังเคราะห์ α -MoO₃ โครงสร้างนาโนหนึ่งมิติ (๑D) โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

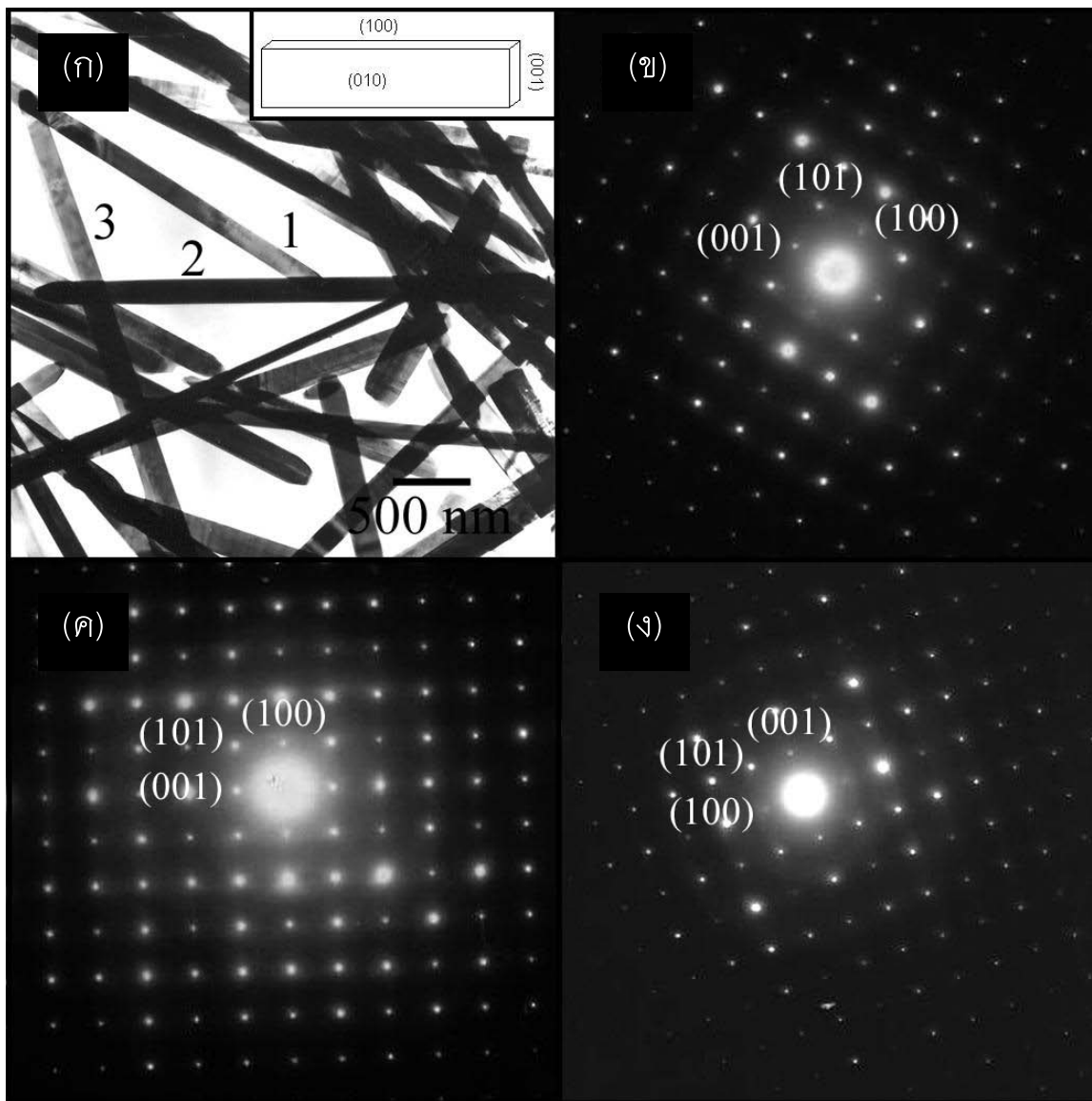
Researchers	Mo Source	Polymer	Temperature (°C)	Time (h)	Morphology	Length (μm)	Width (nm)
Wang et al. [๑๐]	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	CTAB	๑๘๐	๒๐	Nanobelts	> 5	๑๐๐-๒๐๐
Reddy et al. [๑๓]	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	PVP	๑๘๐	๓๖๐	Nanorods	๖	๕-๑๐๐
Reddy et al. [๑๖]	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	PEG	๑๘๐	๙๖	Nanobelts	๑-๕	๑๐๐-๖๐๐
Mohan et al.	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	PEG	๑๘๐	๔๘	Nanobelts	< 0.32	๗๐-๑๘๐
Ours	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	Free	๑๘๐	๒๐	Nanobelts	> 10	< 200



รูปที่ ๓.๒ ภาพ SEM ที่กำลังขยาย (ก) ต่ำ และ (ข) สูง ของ α -MoO₃ แถบแบนนาโนที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ ๑๘๐ °C, ๒๐ h

สำหรับภาพ TEM ในรูปที่ ๓.๓ก แสดง แถบแบนนาโนของ α -MoO₃ ที่มีความสม่ำเสมอโดยมีความกว้าง ๑๐๐ – ๒๐๐ nm และความยาวอยู่ในช่วงไมโครเมตร พื้นผิวจะเรียบมากและมีความสม่ำเสมอ สำหรับแพทเทิร์น SAED ในรูปที่ ๓.๓ข – ง จะบันทึกตั้งฉากกับทิศทางการเติบโตของแถบแบนนาโนสามแผ่นในรูป ๓.๒ก ซึ่งจะปรากฏจุดสว่างของแพทเทิร์นที่มาจากการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน ซึ่งแสดงผลึกเดี่ยวของ แถบแบนนาโนที่มีความเป็นผลึก

สูง สำหรับ แพทเทิร์น SAED ทั้งหมดจะถูกระบุและมีความสอดคล้องกับระนาบ (๐๐๑), (๑๐๑) และ (๑๐๐) ที่มีลัทธิเล็กรอนในทิศทาง [๐๑๐], [๐๑๐] และ [๐-๑๐] ของแต่ละ α - MoO_3 แแถบแบนนาโน เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับ JCPDS มาตรฐานรหัส ๐๕-๐๕๐๘ [๒๙] แสดงให้เห็นว่าผลผลิตของ α - MoO_3 แแถบแบนนาโนมีการเติบโตในทิศทาง [๐๐๑] [๒๘] สำหรับแบบจำลองโครงสร้างของ α - MoO_3 แแถบแบนนาโน (ข้างในรูป ๓.๒ก) มีการเติบโตตามแกน c โดยมี $\pm(๑๐๐)$ ข้างบนและข้างล่าง, ด้านข้างคือ $\pm(๐๑๐)$ และผิวหน้าส่วนปลายคือ $\pm(๐๐๑)$ [๒๘] โดยทั่วไป α - MoO_3 จะประกอบด้วย MoO_6 โครงสร้างออกตะฮีดรอลที่บิดเบี้ยวที่มีการใช้มุมร่วมกันตามทิศทาง [๑๐๐] (แกน a) และขอบที่เป็นแบบซิกแซกตามทิศทาง [๐๐๑] (แกน c) เกิดเป็นชั้นต่างๆ ในแต่ละชั้นจะผูกมัดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ที่อ่อนตามแกน b เพื่อเกิดเป็นวัสดุนาโนที่มีอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่มีขนาดใหญ่ [๓๓,๓๖] ในทางตรงข้าม การกระทำตามแนวแกน c จะเป็นพันธะโคเวเลนต์ที่แข็งแรง แสดงให้เห็นว่ามีการคายพลังงานที่มากพอในช่วงที่มีการเติบโตตามทิศทาง [๐๐๑] พลังงานที่คายออกมาจะช่วยสนับสนุนให้มีการเติบโตของหน่วยเซลล์ α - MoO_3 ตามแนวแกน b สำหรับฟีกของ XRD ของระนาบ (๐๐๐) จะสูงกว่ามาตรฐานที่ใช้อ้างอิงเนื่องจากระนาบ (๐๑๐) จะยังคงอยู่ในผลผลิตสุดท้าย ซึ่งเป็นผลที่เกิดจากอัตราการเติบโตที่รวดเร็วนั่นเอง [๑๐,๒๘]



รูปที่ ๓.๓ (ก) ภาพ TEM และแบบจำลองโครงสร้าง (ข้างในรูป) ของ α - MoO_3 แถบแบนนาโน ที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180°C , ๒๐ h และ (ข – ง) แพทเทิร์น SAED ที่ตำแหน่ง ๑, ๒ และ ๓

๓.๑.๓ การวิเคราะห์โดย FTIR และ Raman

จากการศึกษาโดยสเปกตรัม FTIR (รูปที่ ๓.๔ก) แสดงการสั่นที่เกิดจากการกระทำระหว่างอะตอมของ โมลิบดีนัมกับออกซิเจนของ α -MoO₃ แถบแบนนาโน มีพีกที่คมชัดเกิดที่ ๙๙๖ cm⁻¹ ซึ่งระบุว่าเป็นการสั่นแบบยืด – หด ที่มีสมมาตรของ Mo = O ส่วนปลายของโครงสร้างที่เป็นชั้นของเฟส α -MoO₃ [๓๑,๓๓,๓๔] พีกของการสั่นที่ ๘๘๒ cm⁻¹ สอดคล้องกับการสั่นแบบยืด – หด ชนิดปฏิสมมาตรของสะพานออกซิเจน Mo–O–Mo [๓๐,๓๑,๓๓,๓๔] และที่ ๕๓๐ cm⁻¹ เป็นการสั่นแบบสมมาตรของอะตอมของ O ที่เชื่อมต่อกับอะตอมของ Mo สามอะตอม [๓๐,๓๑,๓๓]

α -MoO₃ มีโครงสร้างเป็นชั้นที่มีการจัดตัวแบบ ABAB ซึ่งประกอบด้วยขอบและมุมเชื่อมต่อกัน เป็นรูปออกตะฮีดรอล โดยมี Mo⁶⁺ ไอออน เข้าไปอยู่ในช่องออกตะฮีดรอลภายในแลตทิซของ O²⁻ ไอออน ชั้นของ α -MoO₃ ประกอบด้วยหนึ่งอะตอมของ Mo และอะตอมของ O สามชนิดที่ไม่สมมูลกัน มีชื่อเรียกว่า O₁, O₂ และ O₃ สำหรับ Mo – O₁ เป็นพันธะสั้นที่สุดที่มีความยาว ๑.๖๗ Å สำหรับในแกน c จะมีสองพันธะที่เท่ากันของ Mo – O₂ ที่มีความยาว ๑.๙๕ Å และพันธะที่สามอยู่ในแนวแกน b มีความยาว ๒.๓๓ Å ในแนวแกน a จะมีพันธะ Mo – O₃ สองพันธะที่มีความยาว ๑.๗๓ และ ๒.๒๓ Å [๓๕] ทฤษฎีกลุ่มทำนายตัวแทนที่ไม่สามารถลดทอนได้ (irreducible representation) ที่ศูนย์กลางของ Brillouin zone (Γ) ของการสั่นของโมลิบดีนัมออกไซด์ (ที่มีกลุ่มปริภูมิ D_{2h}¹⁶(Pbnm)) ดังนี้

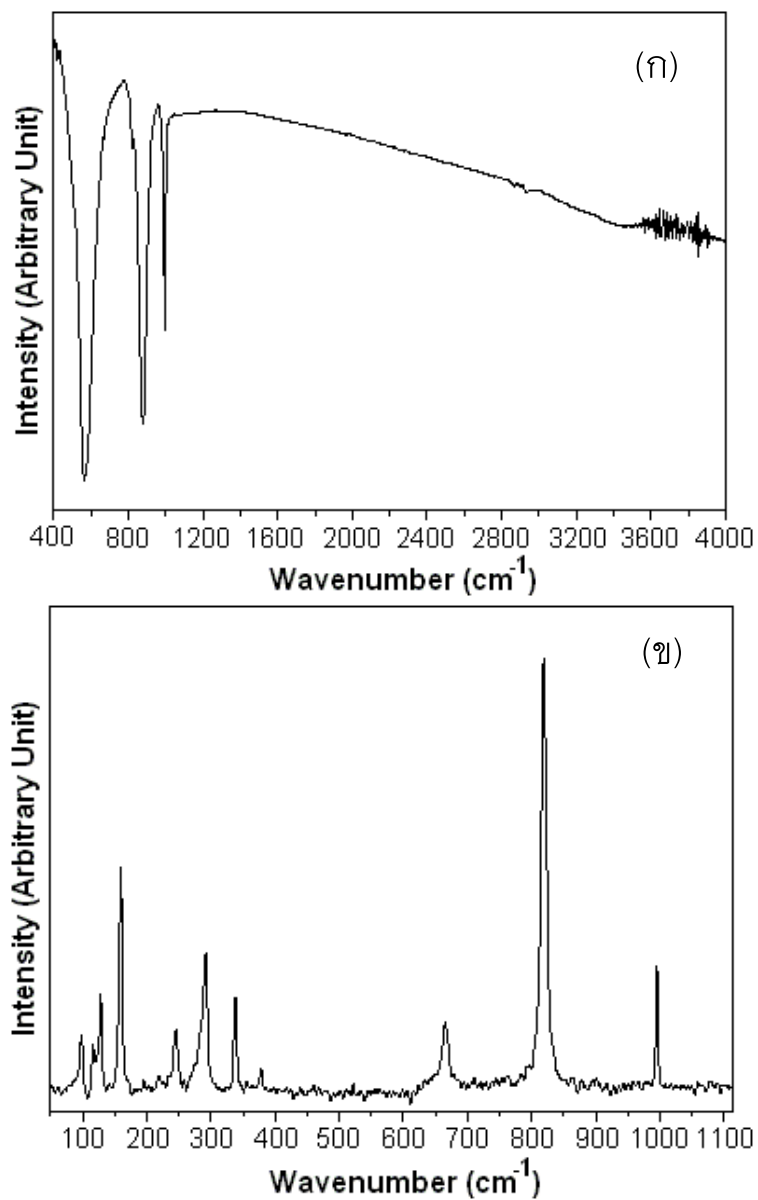
$$\Gamma = 8A_g + 8B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g} + 4A_u + 3B_{1u} + 7B_{2u} + 7B_{3u}$$

โดยที่ A_g, B_{1g}, B_{2g} และ B_{3g} จะว่องไวในรามาน แต่ A_u จะไม่ว่องไวในรามานและ B_{1u}, B_{2u} และ B_{3u} จะว่องไวในอินฟราเรด [๓๕,๓๖] สเปกตรัมรามานของ α -MoO₃ ที่เกิดจากการใช้แสงเลเซอร์ของ He – Ne ความยาวคลื่น ๖๓๒.๘ nm ที่ตำแหน่ง ๕๐ – ๑๑๐๐ cm⁻¹ แสดงในรูปที่ ๓.๓๓ สามารถจัดรามานสเปกตรัมของ α -MoO₃ เป็นการสั่นแบบยืด – หด (stretching), deformation และการสั่นภายในแลตทิซที่ตำแหน่ง ๑๐๐๐ – ๖๐๐, ๔๐๐ – ๒๐๐ และต่ำกว่า ๒๐๐ cm⁻¹ ตามลำดับ [๓๕,๓๗] พีกที่ตำแหน่ง ๑๕๙ cm⁻¹ เป็นโหมดของ Ag/B_{1g} ซึ่งสอดคล้องกับ δ (O₂Mo₂)_n ที่เป็นรูปทรงที่มีหน้าหลายหน้า (polyhedron) ตามแกนของสายโซ่ ความเข้มจะเพิ่มขึ้นอย่างมาก เนื่องจากการเกิดข้อตามแนวแกน c พีกที่ตำแหน่ง ๘๒, ๙๘, ๑๑๖ และ ๑๒๗ cm⁻¹ สามารถระบุเป็น Ag, B_{2g}, B_{2g} และ B_{3g} สอดคล้องกับการเลื่อนที่ (translation) ของ T_g, T_g, T_c และ T_c ของสายโซ่ MoO₄ ตามลำดับ ในช่วงระหว่าง ๔๐๐ และ ๒๐๐ cm⁻¹ จะมีการสั่นของ B_{3g} (δ O₂ – Mo – O₂) ซึ่งเป็นการสั่นแบบโค้งงอในระนาบเดียวกันหรือเรียกว่า

scissoring ที่ตำแหน่ง 245 cm^{-1} , การสั่นของ B_{3g} ($\delta\text{ O}_1 = \text{M} = \text{O}_1$ ซึ่งเป็นการสั่นแบบโค้งงอต่างระนาบหรือ wagging) ที่ตำแหน่ง 292 cm^{-1} , A_g/B_{1g} ($\delta\text{ O}_3 - \text{Mo} - \text{O}_3$ เป็นการสั่นแบบโค้งงอ) ที่ 338 cm^{-1} และ B_{1g} ($\delta\text{ O}_2 = \text{Mo} = \text{O}_2$, scissoring) ที่ตำแหน่ง 379 cm^{-1} สำหรับพิกที่ 471 cm^{-1} เป็นโหมดของ A_g ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นแบบยืด – หดและโค้งงอชนิดปฏิสมมาตรของ $\text{Mo} - \text{O}_2 - \text{Mo}$, พิกที่ตำแหน่ง 664 cm^{-1} เป็นโหมดของ B_{2g}/B_{3g} สอดคล้องกับการสั่นแบบยืด – หดของ $\text{Mo} - \text{O}_2 - \text{Mo}$ ชนิดปฏิสมมาตร และสำหรับที่ 816 และ 992 cm^{-1} เป็นโหมดของ A_g ที่ระบุว่าเป็นการสั่นแบบยืด – หดชนิดที่มีสมมาตรของ $\text{Mo} - \text{O}_3 - \text{Mo}$ ซึ่งเป็นพันธะตามแนวแกน a และการสั่นแบบยืด – หดชนิดปฏิสมมาตรของ $\text{Mo} = \text{O}_1$ ที่เป็นพันธะตามแนวแกน b [๓๕-๔๑] สำหรับโหมดการสั่นของรามานชนิดต่างๆ ใน $\alpha\text{-MoO}_3$ แถบแบนนาโนและที่มีรายงานจากแหล่งอื่นได้นำมาเปรียบเทียบกัน แสดงไว้ในตารางที่ ๓.๒

ตารางที่ ๓.๒ โหมดของการสั่นในรามานของ $\alpha\text{-MoO}_3$ แถบแบนนาโน

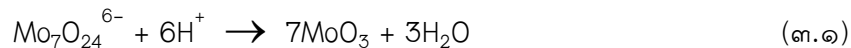
Raman vibration modes	Assignment	Wavenumber (cm^{-1})					
		Ours	Ref. ๑๘	Ref. ๒๑	Ref. ๒๒	Ref. ๒๓	Ref. ๒๔
A_g	T_a Translation of rigid MoO_4 chain (T_a)	๘๒	–	๘๙	๘๒	๘๒	๘๓
B_{2g}	T_a Translation of rigid MoO_4 chain (T_a)	๙๘	–	๑๐๐	–	๙๘	๙๘
B_{2g}	T_c Translation of rigid MoO_4 chain (T_c)	๑๑๖	๑๑๖	๑๑๖	๑๑๕	๑๑๕	๑๑๖
B_{3g}	T_c Translation of rigid MoO_4 chain (T_c)	๑๒	๑๓๐	๑๒๙	๑๒๙	๑๒๘	๑๒๘
A_g/B_{1g}	$\delta\text{ (O}_2\text{Mo}_2)_n$	๑๕	๑๕๓	๑๕๙	๑๕๘	๑๕๓	๑๕๖
B_{2g}	$\delta\text{ O}_2\text{—Mo—O}_2$ scissoring	๑๙๖	๑๙๘	๑๙๓	๑๙๘	๑๙๓	๑๙๘
A_g	$\delta\text{ O}_2\text{—Mo—O}_2$ scissoring	๒๑	๒๑๓	๒๑๖	๒๑๖	๒๑๖	๒๑๘
B_{3g}	$\delta\text{ O}_2\text{—Mo—O}_2$ scissoring	๒๔	๒๔๖	๒๔๓	๒๔๖	๒๔๔	๒๔๖
B_{2g}	$\delta\text{ O}_1\text{=Mo=O}_1$ wagging	๒๘	๒๘๔	๒๘๕	๒๘๔	๒๘๒	๒๘๖
B_{3g}	$\delta\text{ O}_1\text{=Mo=O}_1$ wagging	๒๙	๒๙๑	๒๙๓	–	–	๒๙๑
A_g/B_{1g}	$\delta\text{ O}_3\text{—Mo—O}_3$ bending	๓๓	๓๓๘	๓๓๔	๓๓๖	๓๓๖	๓๓๘
A_g	$\delta\text{ O}_2\text{=Mo=O}_2$ scissoring	๓๖	๓๖๕	๓๖๖	๓๖๕	๓๖๕	๓๖๖
B_{1g}	$\delta\text{ O}_2\text{=Mo=O}_2$ scissoring	๓๗	๓๗๘	๓๗๖	๓๗๙	๓๗๗	๓๘๐
A_g	$\nu_{as}\text{ Mo—O}_2\text{—Mo}$ bending	๔๓	๔๓/๑	๔๓/๓	–	๔๖๙	๔๓/๒
B_{2g}/B_{3g}	$\nu_{as}\text{ Mo—O}_2\text{—Mo}$ stretching	๖๖๔	๖๖๓	๖๖๓	๖๖๖	๖๖๖	๖๖๖
A_g	$\nu_s\text{ Mo—O}_3\text{—Mo}$ stretching	๘๑	๘๑๓	๘๒๓	๘๑๙	๘๑๘	๘๒๐
A_g	$\nu_{as}\text{ Mo=O}_1$ stretching	๙๙	๙๙๖	๙๙๖	๙๙๖	๙๙๔	๙๙๖



รูปที่ ๓.๔ (ก) สเปกตรัม FTIR (ข) สเปกตรัมรามานของ $\alpha\text{-MoO}_3$ แลบบैनนาโนที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 140°C , ๒๐ h

๓.๑.๔ การศึกษากลไกของปฏิกิริยาการเกิด α -MoO₃

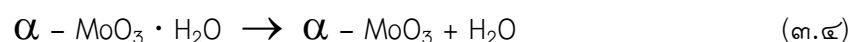
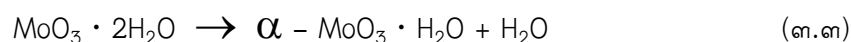
สำหรับกลไกการเกิด α -MoO₃ แถบแบนนาโนจากไอโซโพลีโมลิบเดตแอนไอออน (Mo₇O₂₄)⁶⁻ ภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลได้มีรายงานโดย Lou และ Zeng [๘] ดังต่อไปนี้



แอนไอออน Mo₇O₂₄⁶⁻ ได้จากการละลาย (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในสารละลายที่มีกรด HNO₃ สมดุลทั้งหมดของปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลจะเลื่อนไปทิศทางขวา แม้ว่าจะมีขั้นตอนมัธยันตร์เกิดขึ้นหลายขั้นตอน ดังนั้นสารประกอบอื่นๆ (หรือเฟสอื่นๆ) อาจเกิดขึ้นได้ อย่างไรก็ตาม Xia และคณะ [๔๒] ได้เสนอการเติบโตของ α -MoO₃ โครงสร้างนาโนที่มีหนึ่งมิติโดยปฏิกิริยาการสะเทิน ประจุไฟฟ้าและการขจัดน้ำ ดังนี้



ที่อุณหภูมิสูง จะมีการคายน้ำออกมา ๒ ขั้นตอนดังนี้

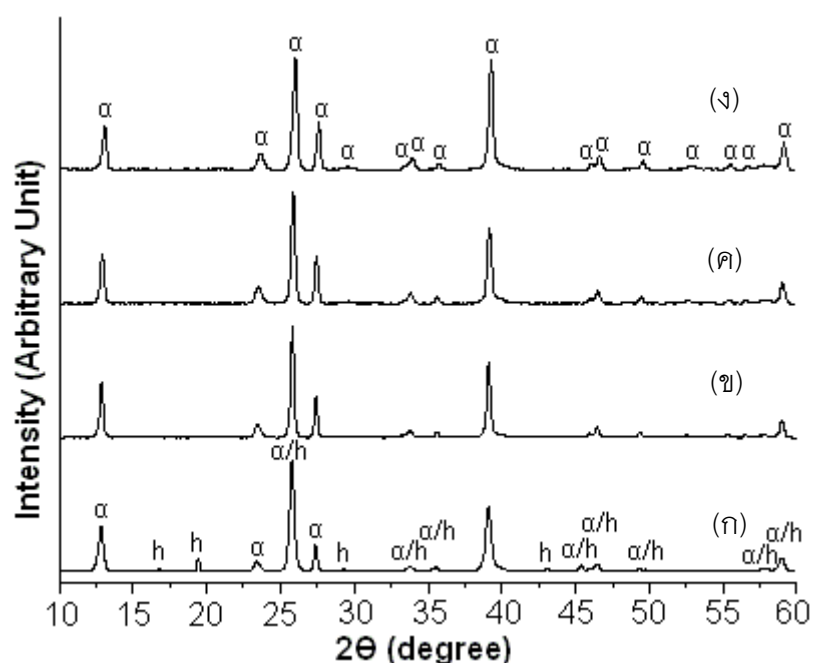


โครงสร้างผลึกของ MoO₃ · 2H₂O จะมีสมมาตรแบบมอนอคลิติกและไม่ได้แสดงโครงสร้างที่เป็นสายโซ่แบบหนึ่งมิติ แต่สำหรับ $\alpha - \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ จะแสดงสายโซ่ของ Mo – O – Mo ตามทิศทาง [๐๐๑] สำหรับ α -MoO₃ จะมีการเติบโตแบบหนึ่งมิติ เนื่องจากมีสายโซ่สองชนิด ตามทิศทางแกน a และ c ของ α -MoO₃ ออร์โธโรมบิก [๔๒]

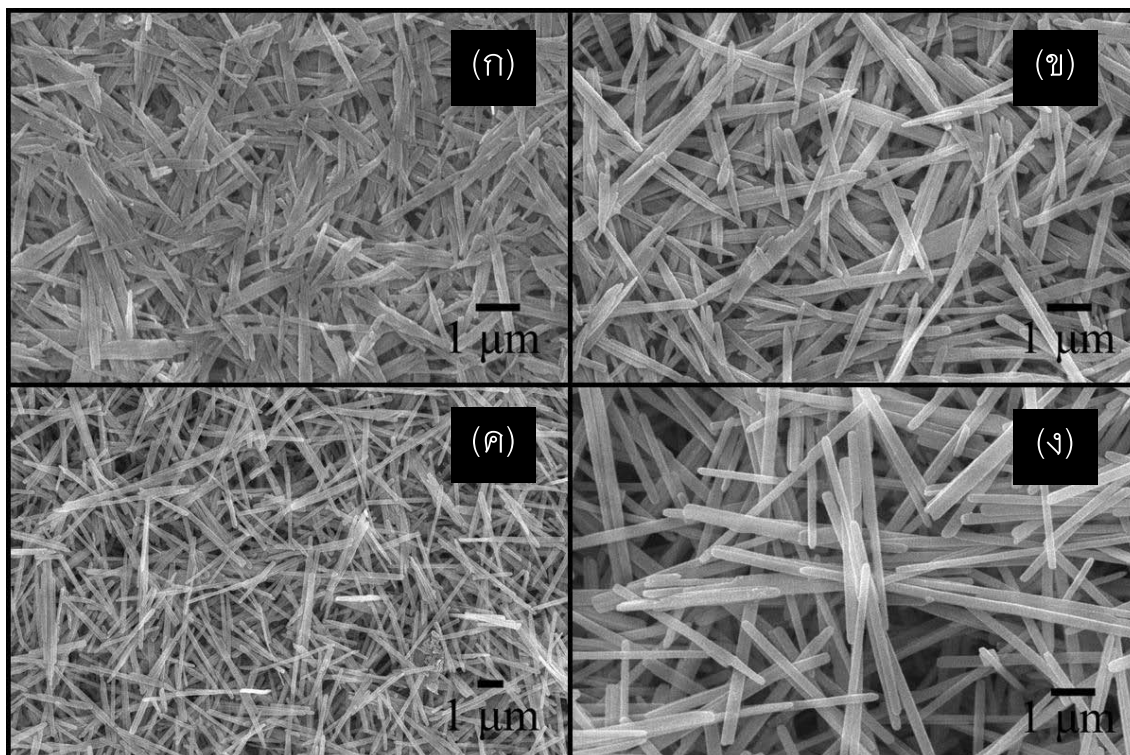
๓.๑.๕ การศึกษาอุณหภูมิ, เวลาและชนิดของกรดที่มีผลต่อการเกิด α -MoO₃ แถบแบนนาโน

สำหรับอุณหภูมิ, เวลาและชนิดของกรดที่มีผลต่อการเกิด α -MoO₃ แถบแบนนาโนได้มีการศึกษาในระหว่างการเกิด α -MoO₃ แถบแบนนาโน โดยในรูปที่ ๓.๕ และ ๓.๖ แสดงแพทเทิร์นของ XRD และภาพ SEM ของ α -MoO₃ แถบแบนนาโน ซึ่งสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่ ๑๐๐ – ๑๘๐ °C, ๒๐ h จากการวิเคราะห์โดย XRD พิสูจน์จากผลผลิตที่ ๑๐๐ °C, ๒๐ h ประกอบด้วยเฟสผสมของ MoO₃ เฮกซะโกนอล (h – MoO₃) และ MoO₃ ออร์โธโรมบิก สอดคล้องกับ JCPDS รหัส ๒๑-๐๕๖๙ สำหรับ h – MoO₃ และ ๐๕-๐๕๐๘ สำหรับ

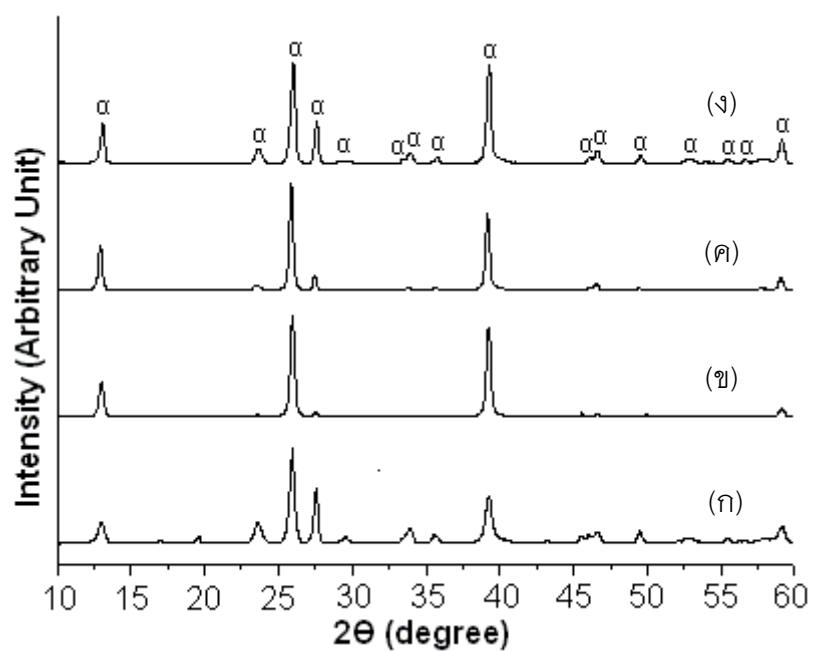
α -MoO₃ ออร์โธโรมบิก [๒๙] เฟสของ h - MoO₃ จะค่อยๆ ลดน้อยลงเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มขึ้นและสามารถสังเคราะห์ α -MoO₃ ที่บริสุทธิ์ได้ที่อุณหภูมิ ๑๔๐ °C หรือสูงกว่า โดยไม่พบสิ่งเจือปนอื่นๆ α -MoO₃ แอปแบนนาโนจะจับกันเป็นกลุ่มรวมกันหนาแน่นที่อุณหภูมิ ๑๐๐ – ๑๖๐ °C, ๒๐ h และจะแยกออกจากกัน เป็นแอปแบนนาโนเดี่ยวๆ ที่มีความสม่ำเสมอที่ ๑๘๐ °C, ๒๐ h สำหรับรูปที่ ๓.๗ และ ๓.๘ แสดงแพทเทิร์นของ XRD และภาพ SEM ของ α -MoO₃ แอปแบนนาโนที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิคงที่ ๑๘๐ °C ในเวลา ๒ – ๒๐ h เมื่อเวลาของปฏิกิริยาลดลงจาก ๒๐ h ไปเป็น ๕ h ผลผลิตจะยังคงเป็นเฟสที่บริสุทธิ์ของ α -MoO₃ แต่เมื่อลดเวลาให้เหลือ ๒ h ผลผลิตจะประกอบด้วยเฟสผสมของ h - MoO₃ (เฟสส่วนน้อย) และ α -MoO₃ (เฟสส่วนใหญ่) ในสภาวะนี้ (๑๘๐ °C, ๒ h) แอปแบนนาโนจะจับกันเป็นกลุ่มรวมกันหนาแน่น เมื่อเพิ่มเวลาให้มากขึ้น (๕ – ๑๐ h) สามารถสังเคราะห์ได้ α -MoO₃ แอปแบนนาโนเดี่ยวๆ แต่เป็นของผสมของ แอปแบนที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรและไมโครเมตรปนกันอยู่และที่อุณหภูมิ ๑๘๐ °C, ๒๐ h จะได้ α -MoO₃ แอปแบนนาโนที่มีความสม่ำเสมอเกิดขึ้น



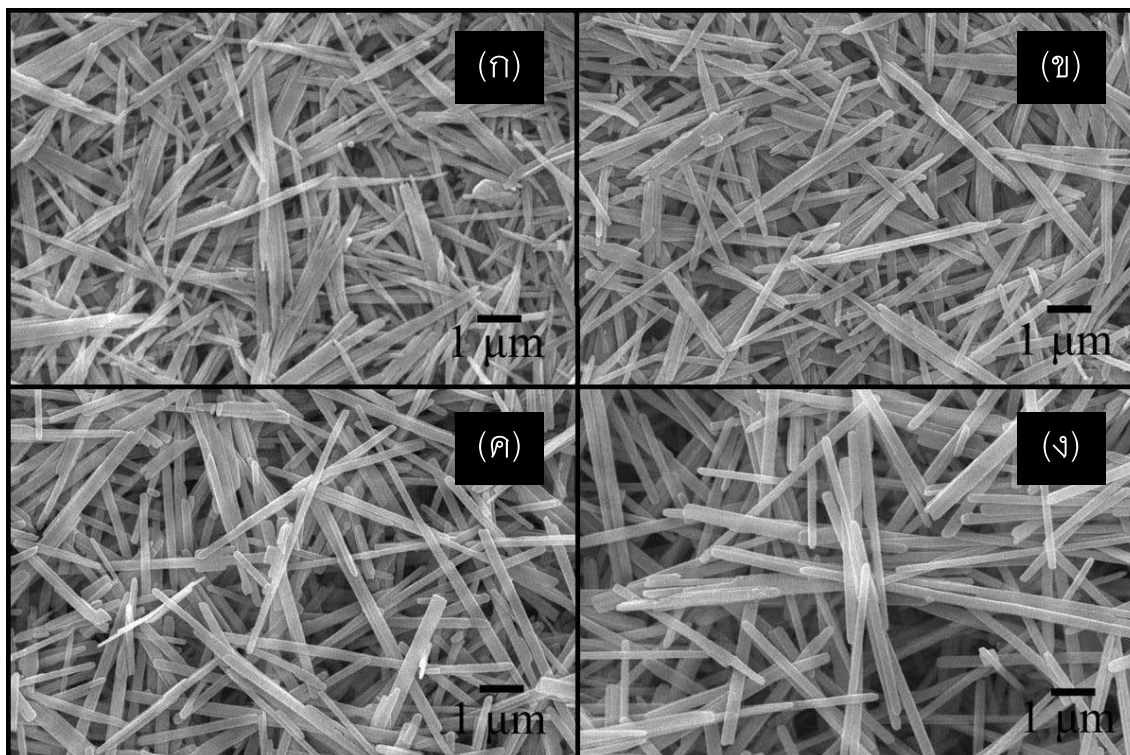
รูปที่ ๓.๕ แพทเทิร์น XRD ของ MoO₃ แอปแบนนาโนภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ (ก – ง) ๑๐๐, ๑๔๐, ๑๖๐ และ ๑๘๐ °C, เวลา ๒๐ h ตามลำดับ



รูปที่ ๓.๖ ภาพ SEM ของ α - MoO_3 แถบแบนนาโนภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ (ก – ง) ๑๐๐, ๑๔๐, ๑๖๐ และ ๑๘๐ °C เวลา ๒๐ h ตามลำดับ

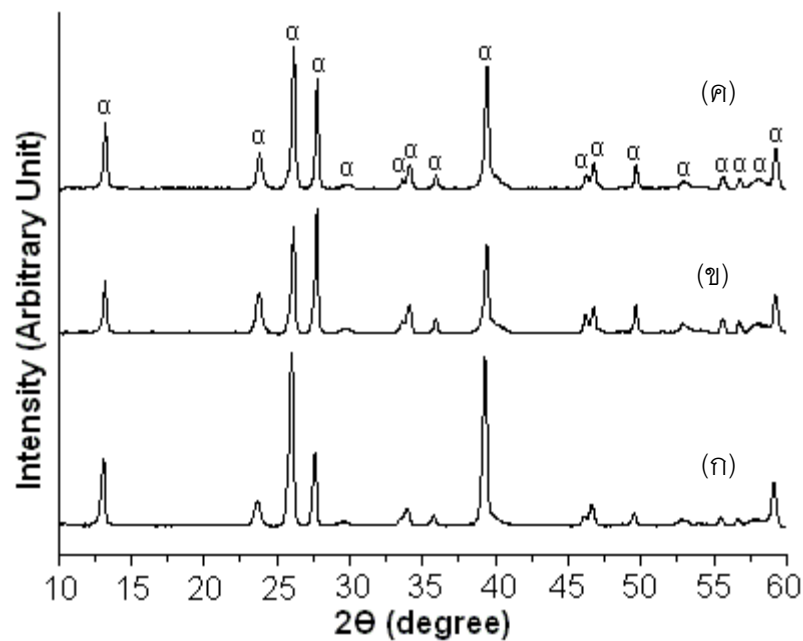


รูปที่ ๓.๗ แพทเทิร์น XRD ของ α - MoO_3 แถบแบนนาโนภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ ๑๘๐ °C เวลา (ก – ง) ๒, ๕, ๑๐ และ ๒๐ h ตามลำดับ

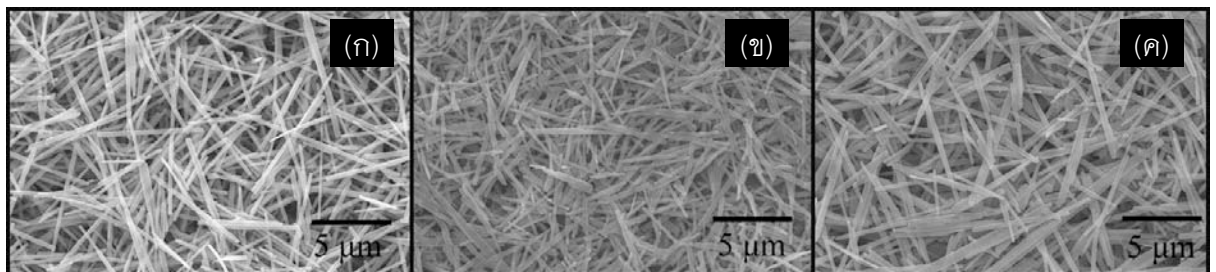


รูปที่ ๓.๘ ภาพ SEM ของ α - MoO_3 แถบแบนนาโนภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180°C เวลา (ก – ง) ๒, ๕, ๑๐ และ ๒๐ h ตามลำดับ

เมื่อใช้กรดชนิดอื่นเช่น HCl หรือ H_2SO_4 แทนที่กรด HNO_3 , แพทเทิร์นของ XRD (รูปที่ ๓.๙) ยังคงเหมือนเดิม ยกเว้นความเข้มของพีคที่เกิดจากการเลี้ยวเบน แพทเทิร์นของ XRD จะสอดคล้องกับเฟสที่บริสุทธิ์ของ α - MoO_3 แต่ความเข้มทั้งหมดของพีคการเลี้ยวเบนของ α - MoO_3 เมื่อใช้ HCl และ H_2SO_4 จะลดลง แสดงถึงความเป็นผลึกที่ลดลงด้วย ผลผลิตที่สังเคราะห์โดยใช้สารละลายกรดของ HCl และ H_2SO_4 ในภาพ SEM (รูปที่ ๓.๑๐) แสดงการจับกันเป็นกลุ่มบ้างเล็กน้อยของ α - MoO_3



รูปที่ ๓.๙ แพทเทิร์น XRD ของ α -MoO₃ แถบแบนนาโนภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ ๑๘๐ °C, ๒๐ h ของสารละลายที่ประกอบด้วย (ก – ค) HNO₃, HCl และ H₂SO₄ ตามลำดับ



รูปที่ ๓.๑๐ ภาพ SEM ของ α -MoO₃ แถบแบนนาโนภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ ๑๘๐ °C, ๒๐ h ของสารละลายที่ประกอบด้วย (ก – ค) HNO₃, HCl และ H₂SO₄ ตามลำดับ

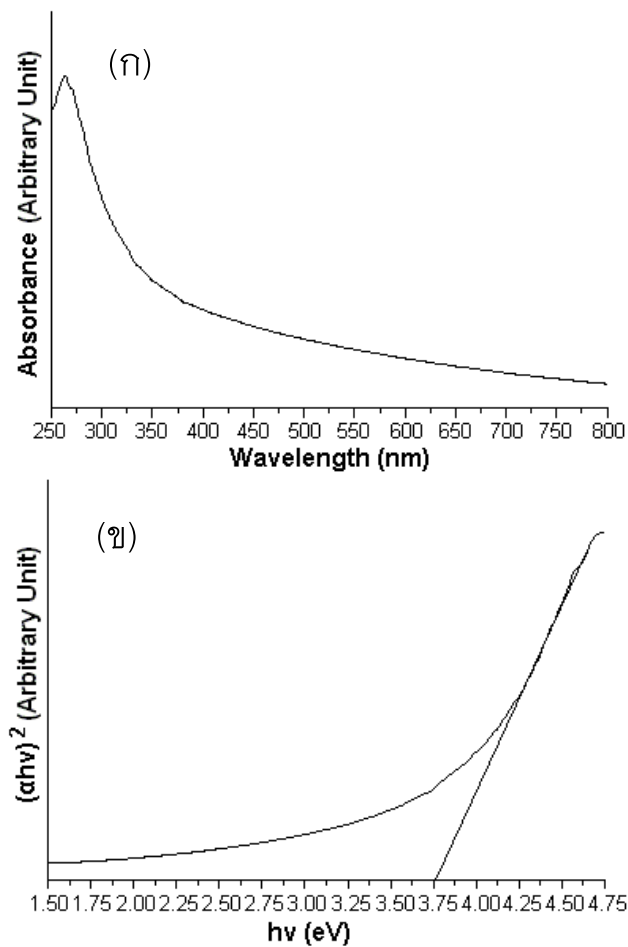
จากข้อมูลข้างต้นเหล่านี้ พิสูจน์ให้เห็นว่าอุณหภูมิ, เวลาและชนิดของกรดจะเป็นแฟกเตอร์ที่ใช้ควบคุมความบริสุทธิ์และความสม่ำเสมอของ α -MoO₃ แถบแบนนาโน โดยทั่วไปวัสดุนาโนที่มีความเป็นผลึกสูงและฐานวิทยาศาสตร์ที่สม่ำเสมอจะมีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าเคมีและสมบัติการเปล่งแสง ดังนั้นสภาวะที่ดีที่สุดที่ควบคุมการสังเคราะห์ α -MoO₃ แถบแบนนาโนให้มีความสม่ำเสมอและความเป็นผลึกสูงในงานวิจัยนี้คือ กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลของสารละลายที่ประกอบด้วย HNO₃ ๒ M ๑๕ ml ที่ ๑๘๐ °C, ๒๐ h

๓.๑.๖ การศึกษาสมบัติทางแสงของ α -MoO₃ แถบแบนนาโน

จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ α -MoO₃ แถบแบนนาโน (รูปที่ ๓.๑๑ก) จะแสดงการดูดกลืนที่มีความเข้มมากและมีศูนย์กลางประมาณ ๒๖๒ nm ในช่วงยูวี เนื่องจากการถ่ายโอนของประจุใน [MoO₆]⁶⁻ ออกตะฮีดรอล [๔๓] สำหรับช่องว่างพลังงานโดยตรง (E_g) สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การดูดกลืนและพลังงานโฟตอน ดังนี้

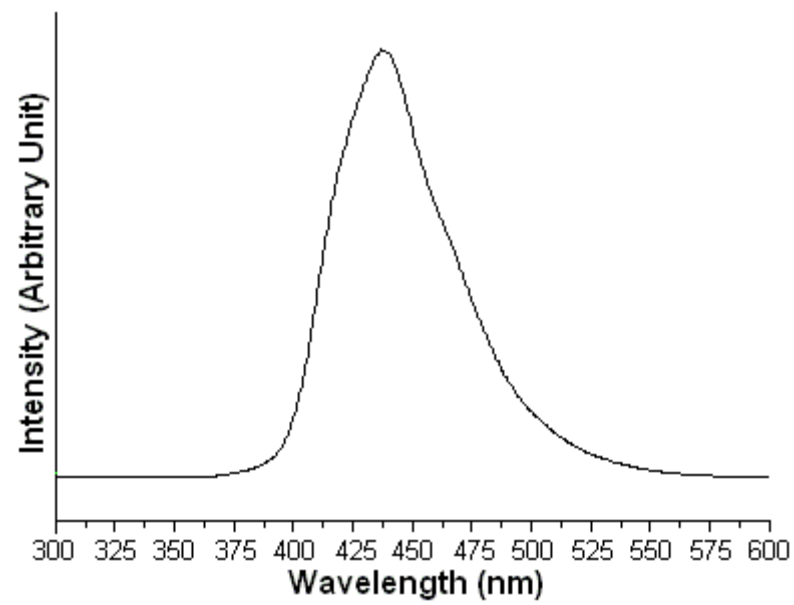
$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n$$

โดย α , h , ν และ E_g คือ ค่าการดูดกลืน, ค่าคงที่ของพลังค์, ความถี่ของโฟตอนและช่องว่างพลังงานของแสง ตามลำดับ ค่าพารามิเตอร์ n จะมีค่าคงที่ ซึ่งเกี่ยวข้องกับชนิดต่างๆ ของการแทนชิชั้นของอิเล็กตรอน : $n = ๑/๒, ๒, ๓/๒$ หรือ ๓ สำหรับแทนชิชั้นที่เป็นแบบอินยอม – ทางตรง, อินยอม – ทางอ้อม, ต้องห้าม – ทางตรง, ต้องห้าม – ทางอ้อม ตามลำดับ [๔๓-๔๕] รูปที่ ๓.๑๑ข แสดงการพล็อตของ $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ โดยการลากเส้นตรงของกราฟไปตัดที่ค่าการดูดกลืนเป็นศูนย์ สามารถหา E_g ทางตรงของ α -MoO₃ แถบแบนนาโนได้เท่ากับ ๓.๓/๕ eV ซึ่งมีค่ามากกว่ากรณีที่อยู่ในสภาวะเป็นก้อน (๒.๙ eV) [๔๖] เนื่องจากผลของขนาดควอนตัม (quantum size effect) [๔๗] ช่องว่างพลังงานจะเพิ่มขึ้นกับการลดลงของขนาดอนุภาคและจะทำให้อัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรเพิ่มขึ้น สันฐานวิทยา, ความเป็นผลึก, ความเป็นระเบียบ – ไม่เป็นระเบียบของโครงสร้าง จะมีบทบาทต่อช่องว่างพลังงาน [๔๘] เช่นเดียวกัน ค่า E_g อินยอมทางตรงสำหรับการดูดกลืนของ α -MoO₃ แถบแบนนาโน จะเกิดจากการ แทนชิชั้นของประจุจากแถบเวเลนซ์สูงสุดของ O_{2p} ไปยังแถบการนำที่มีพลังงานต่ำสุดของ Mo_{4d} (O_{2p} $\rightarrow$ Mo_{4d}) ของ α -MoO₃ [๔๙]



รูปที่ ๓.๑๑ (ก) สเปกตรัมการดูดกลืนแสงยูวี – วิสิเบิลและ (ข) กราฟพล็อตระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ ของ α -MoO₃ แถบแบนนาโน

รูปที่ ๓.๑๒ คือ สเปกตรัมการเปล่งแสงของ α -MoO₃ แถบแบนนาโน กระตุ้นที่ความยาวคลื่น ๓๓๓ nm ที่อุณหภูมิห้อง จะปรากฏฟลักที่กว้างในช่วง ๓๓๕ – ๕๕๐ nm ที่มีพีการเปล่งแสงสูงสุดที่ ๔๓๓ nm สอดคล้องกับรายงานของ Song และคณะ [๕๐] เนื่องจากการแทรกซึมของประจุจากแถบการนำที่มีพลังงานต่ำสุดไปยังแถบเวเลนซ์ที่มีพลังงานสูงสุดของ α -MoO₃ แถบแบนนาโน

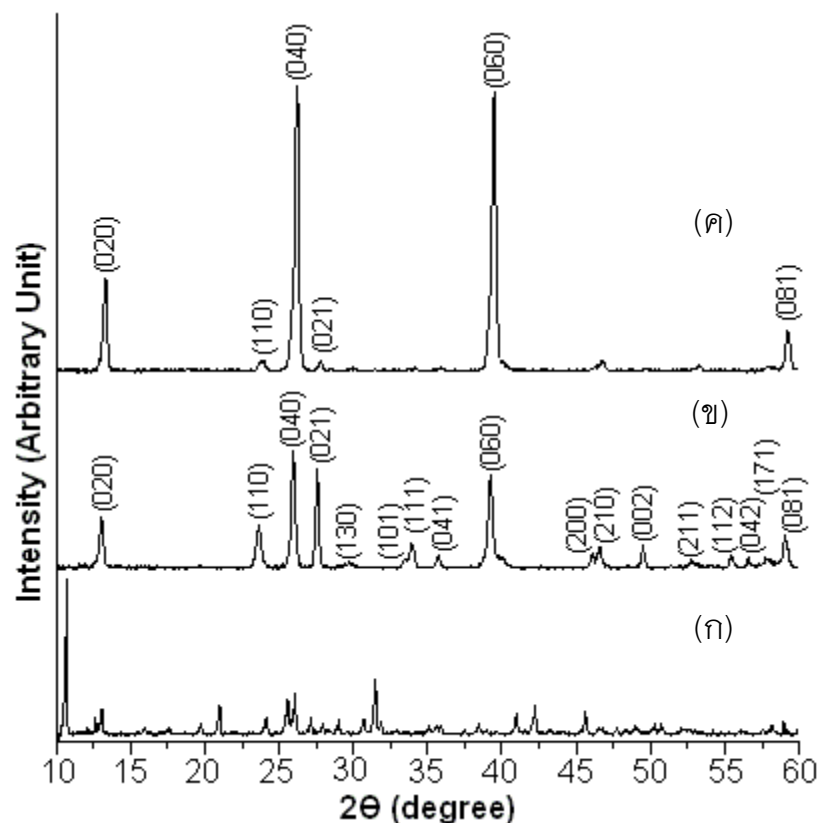


รูปที่ ๓.๑๒ สเปกตรัมการเปล่งแสงของ MoO_3 แถบแบนนาโนที่อุณหภูมิต้อง

๓.๒ การหาลักษณะเฉพาะของ α -MoO₃ แถบแบนนาโนที่สังเคราะห์ได้จากวิธีที่ ๒

๓.๒.๑ การวิเคราะห์โดย XRD

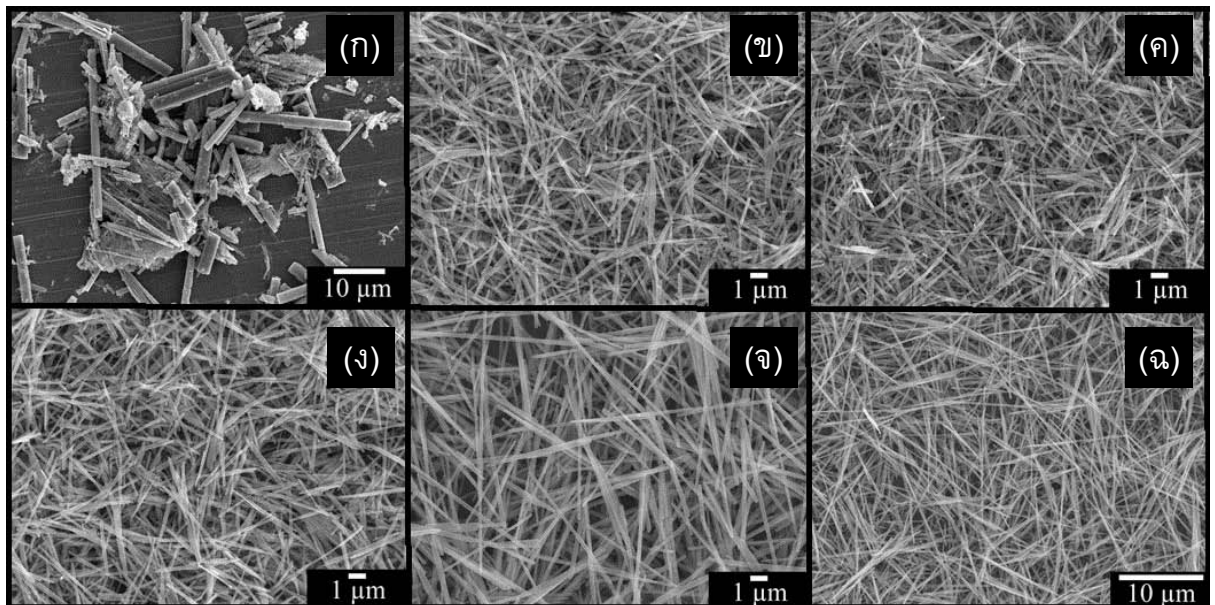
จากแพทเทิร์น XRD ในช่วงของมุม 2θ เท่ากับ $10 - 60$ องศาของสารตัวอย่าง MoO₃ ที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180°C , ๒๐ h ที่พีเอชต่างๆ แสดงในรูปที่ ๓.๑๓ ปรากฏว่าที่พีเอช = ๑ พีกของ XRD ไม่สามารถจะอธิบายเฟสของสารได้ แต่ถ้าความเป็นกรดสูงขึ้นที่พีเอชในช่วง $0 - 0.๗/๕$ พีกของการเลี้ยวเบนทั้งหมดสามารถระบุว่าเป็น α -MoO₃ ออร์โธโรมบิก เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับ JCPDS รหัส ๐๕-๐๕๐๘ [๕๑] โดยไม่ปรากฏสิ่งเจือปนใดๆ เป็นที่น่าสังเกตว่า ความเข้มของ XRD ของ MoO₃ ที่พีเอช = ๐ จะสูงกว่าความเข้มที่สภาวะอื่นๆ ซึ่งแสดงว่าผลผลิตที่พีเอชนี้มีความเป็นผลึกดีที่สุด จากผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าพีเอชของสารละลายจะมีบทบาทมากในการควบคุมความบริสุทธิ์ของเฟสออร์โธโรมบิกของ α -MoO₃ และความเป็นผลึกของสารดังกล่าว พีกที่สูงและคมชัดนอกจากจะแสดงว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีเฟสของ α -MoO₃ แล้วยังชี้ให้เห็นว่าเฟสที่ได้มีความเป็นผลึกที่ดี เมื่อเปรียบเทียบกับแพทเทิร์น XRD มาตรฐาน ความเข้มที่สูงของพีกที่ได้จากการเลี้ยวเบนของ (๐๐๐) ที่มี $k = ๒, ๔, ๖$ ชี้ให้เห็นว่ามีการเติบโตแบบแอนไอโซทรอปิกในแกน b ของเฟส α -MoO₃ ที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ ๓.๑๓ แพทเทิร์น XRD ของ α - MoO_3 แอบบแนนาโนที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ 180°C , ๒๐ h ของสารละลายที่มีพีเอช (ก) - (ค) ๑, ๐.๕ และ ๐

๓.๒.๒ การวิเคราะห์โดย SEM และ TEM

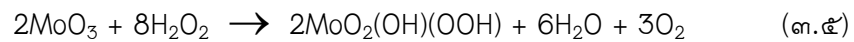
รูปที่ ๓.๑๔ แสดงภาพ SEM ของผลผลิตที่สังเคราะห์ที่ 180°C , ๒๐ h ในช่วงพีเอช ๐-๑ ที่พีเอช = ๑ ผลผลิตประกอบด้วยแท่งนาโนและไมโครของเฟสที่ไม่บริสุทธิ์ อาจมีสิ่งเจือปนหนึ่งเฟสหรือมากกว่า เมื่อพีเอชของสารละลายต้นตอลดลง โดยการเติม HCl จนมีพีเอชในช่วง ๐.๗๕ - ๐ จะสามารถสังเคราะห์ α - MoO_3 แอบบแนนาโนได้ เป็นที่น่าสังเกตว่าความยาวของ α - MoO_3 แอบบแนนาโนจะถูกควบคุมโดยพีเอชของสารละลายต้นตอ โดยจะมีความยาวตั้งแต่ $5\ \mu\text{m}$ ไปจนถึงประมาณ $10\ \mu\text{m}$ โดยการเพิ่มความเข้มข้นกรดของสารละลายต้นตอ จากภาพ SEM ที่มีกำลังขยายต่ำ (รูปที่ ๓.๑๔จ) แสดงให้เห็นผลผลิตที่ประกอบด้วยแอบบแนนาโนในปริมาณมากที่สังเคราะห์ได้ที่พีเอช = ๐ ในงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่า พีเอชของสารละลายต้นตอมีบทบาทต่อเฟส, สิ่งเจือปนและสัณฐานวิทยาของผลผลิตแอบบแนนาโนที่สังเคราะห์ได้



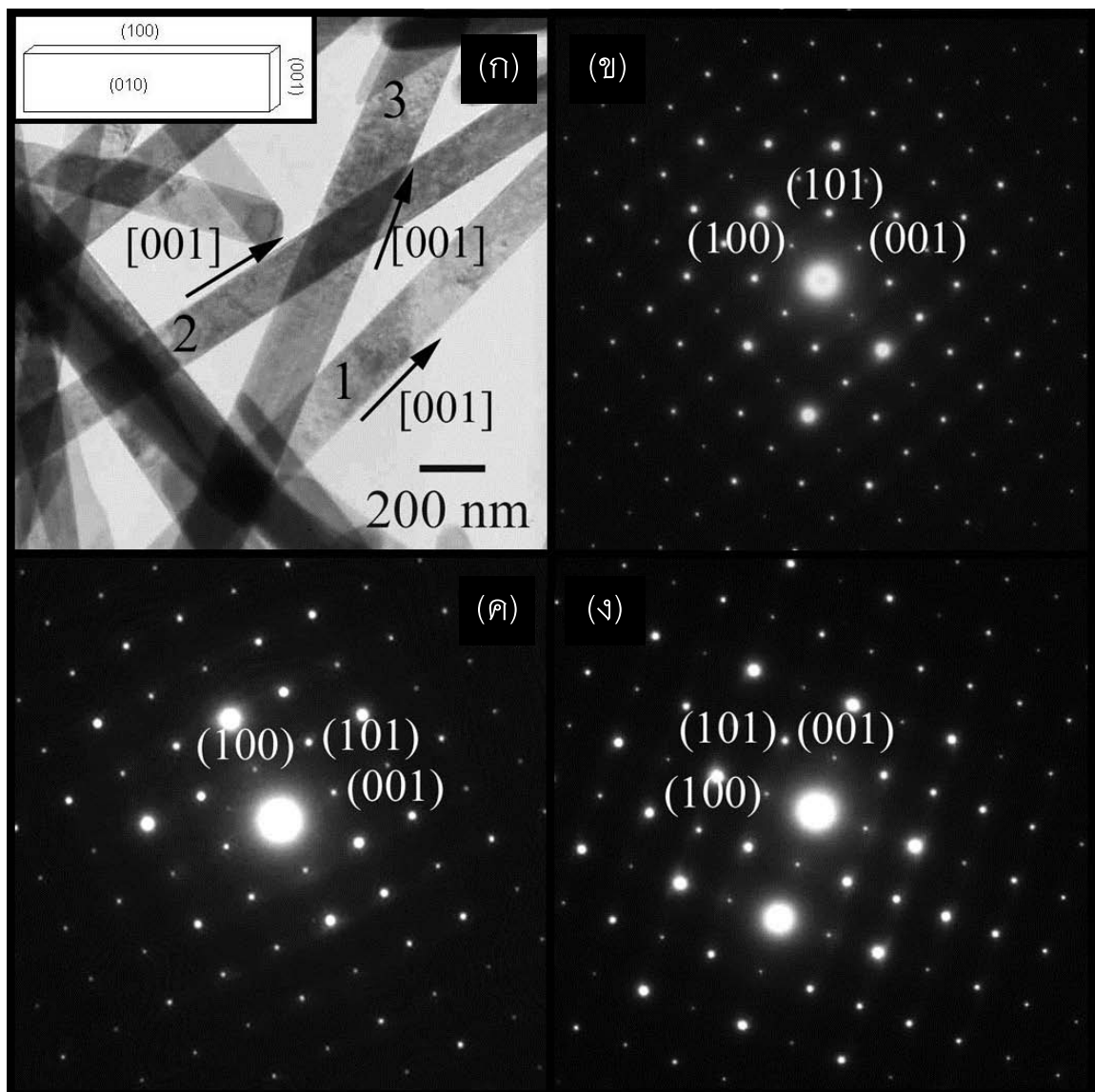
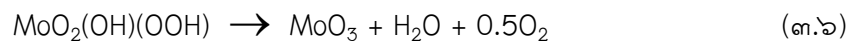
รูปที่ ๓.๑๔ ภาพ SEM ของ α - MoO_3 แถบแบนนาโนที่สังเคราะห์ที่ ๑๘๐°C , ๒๐ h โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลของสารละลายที่มีพีเอช (ก) ๑, (ข) ๐.๗๕, (ค) ๐.๕, (ง) ๐.๒๕ และ (จ), (ฉ) ๐

จากการศึกษา α - MoO_3 แถบแบนนาโน โดย TEM (รูปที่ ๓.๑๕ก) จะเห็นลักษณะ วิทยาที่ชัดเจนของ α - MoO_3 ปรากฏเป็นแถบแบนนาโนที่มีความยาวประมาณ $๑๐\ \mu\text{m}$ และ มีความกว้างในช่วงประมาณ $๑๐๐\ \text{nm}$ โดยแต่ละด้านจะมีพื้นผิวเรียบ มีขอบที่คมชัดและมี ปลายเป็นรูปกลมรี จากแพทเทิร์น SAED (รูปที่ ๓.๑๕ข - ง) จะบันทึกจาก α - MoO_3 แถบ แบนนาโนสามตำแหน่ง ซึ่งสามารถระบุ [๕๓,๕๔] เป็นระนาบของ (๑๐๐), (๑๐๑) และ (๐๐๑) ที่มีแกนโซน [๐-๑๐] สามารถยืนยันได้ว่า แถบแบนนาโนดังกล่าวเป็น MoO_3 ออร์โธโรมบิก [๕๑] ประกอบด้วย MoO_6 ออกตะฮีดรัลที่บิดเบี้ยวเชื่อมต่อกันด้วยมุมร่วมกันในทิศทาง [๑๐๐] (แกน d) และขอบร่วมกันในทิศทาง [๐๐๑] (แกน c) โดยมีโครงสร้างเป็นชั้นที่ขนานกับระนาบ (๐๑๐) [๑๙,๕๒] พันธะตามทิศทาง [๑๐๐] จะแตกต่างจากทิศทาง [๐๐๑] มาก ทำให้มีความ แตกต่างของความไวต่อปฏิกิริยาทางเคมี การกระทำระหว่างชั้นตามทิศทาง [๐๑๐] คือ พันธะ แวนเดอร์วาลส์ที่อ่อน ในทางตรงข้ามการเชื่อมต่อในทิศทาง [๐๐๑] คือ พันธะโคเวเลนต์ที่ แข็งแรง เนื่องจากการปล่อยพลังงานออกมามาก จึงทำให้พันธะโคเวเลนต์ของ แถบนาโนมี ความแข็งแรงตามทิศทาง [๐๐๑] จึงเป็นการส่งเสริมให้มีการเติบโตในทิศทาง [๐๐๑] และ สิ้นสุดในทิศทาง [๑๐๐] และ [๐๑๐] ดังนั้น เมื่อพิจารณาจากพลังงาน พบว่า α - MoO_3 แถบ แบนนาโนจะมีแนวโน้มเติบโตในทิศทางแกน c [๕๒,๕๔] ล้อมรอบด้วยด้านทั้งหมดหกด้าน คือ

(๑๐๐) บนและล่าง, (๐๑๐) ด้านข้างสองด้านและ (๐๐๑) ส่วนปลายทั้งสองข้าง (ข้างในรูปที่ ๓.๑๕ก) สำหรับกลไกที่เป็นไปได้ของ α - MoO_3 แถบแบนนาโน สามารถอธิบายได้คือ เมื่อผง MoO_3 ที่ได้จากการค้าละลายใน H_2O_2 สารละลาย เพอร์ออกซิโมลิบเดต จะถูกสังเคราะห์ขึ้น



ในระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล สารต้นต่อ $\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{OOH})$ จะเกิดการสลายตัวและสูญเสียโมเลกุลน้ำและออกซิเจนเกิดผลึกของ MoO_3

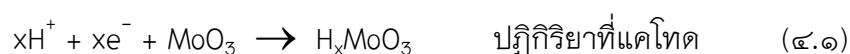


รูปที่ ๓.๑๕ ภาพ TEM และแพทเทิร์น SAED ของ α - MoO_3 แถบแบนนาโนที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ ๑๘๐°C , ๒๐ h ของสารละลายที่มีพีเอช = ๐

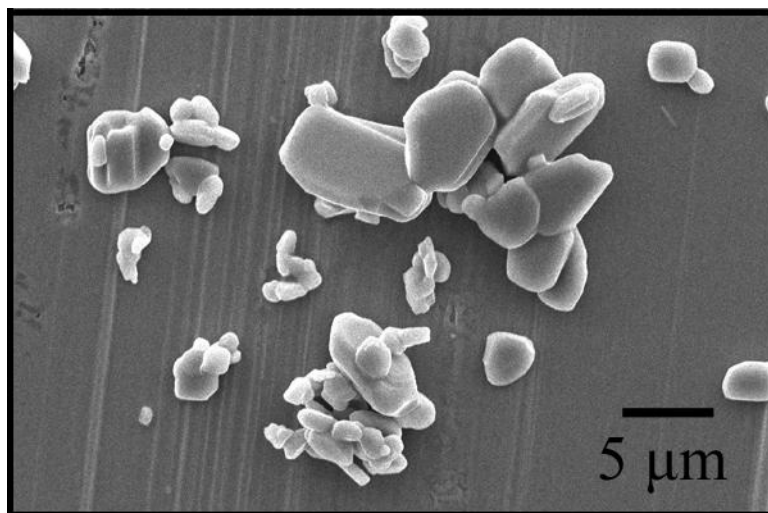
๔. การศึกษาการนำไปใช้ประโยชน์

๔.๑ การศึกษาสมบัติการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในการกำเนิดไฮโดรเจนของ α -MoO₃ แถบแบนนาโนที่สังเคราะห์ได้จากวิธีที่ ๑

จากการที่ α -MoO₃ เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างคล้ายอุโมงค์เหมาะสำหรับใช้ในอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์ มีส่วนประกอบของ [MoO₆]⁶⁻ ออกตะฮีดรอล ที่ใช้มุมและด้านร่วมกัน ทำให้เกิดสายโซ่แบบซิกแซกและมีชั้นต่างๆ ที่ยึดเหนี่ยวกันตามทิศทาง [๐๑๐] ถ้าพิจารณาเฟสทั้งสามของ MoO₃ จะมีมอดูลีนิก (β - MoO₃) ที่เป็นอุปเสถียร สำหรับที่อุณหภูมิ ๑๔๐ °C และสูงกว่านี้ β - MoO₃ (เฮกซะโกนอล) จะเปลี่ยนแปลงเป็น α -MoO₃ ออร์โธโรมบิก ซึ่งเป็นเฟสที่เสถียรที่สุดในทางอุณหพลศาสตร์ [๒๘,๓๑] ไอออนที่มีขนาดเล็กกว่า เช่น H⁺ และ Li⁺ สามารถเข้าไปแทรกในโครงสร้างที่เป็นชั้น [๓๓,๓๔,๕๗,๖๑,๖๒] ปฏิกิริยากำเนิดไฮโดรเจน (hydrogen evolution reaction, HER) ใน H₂SO₄ ๑ M ที่มี α -MoO₃ แถบแบนนาโนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้ [๕๖]

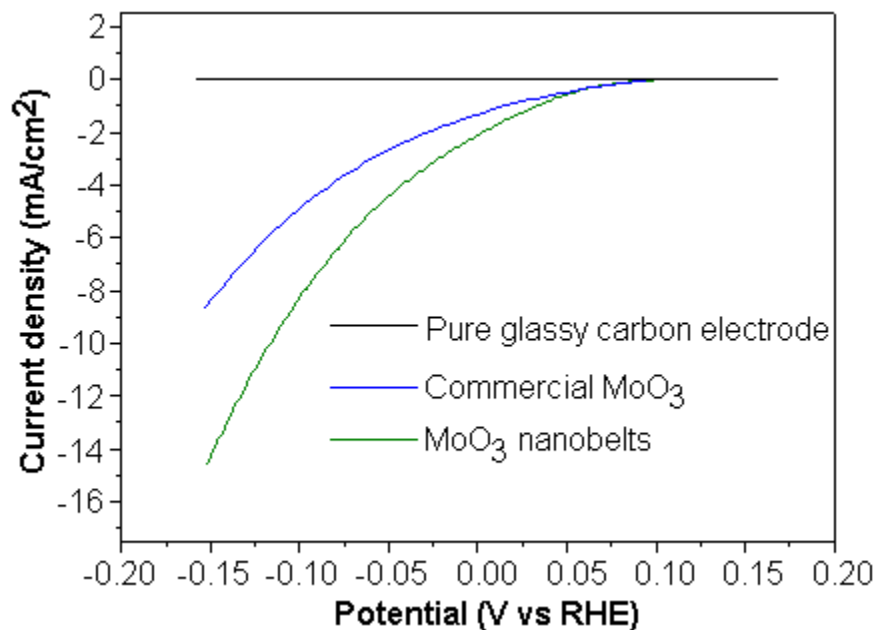


โดย x = เป็นพารามิเตอร์ที่มีปริมาณสัมพันธ์ ซึ่งเปลี่ยนแปลงระหว่าง ๐ และ ๑ เมื่อใส่ความต่างศักย์ (เป็นโวลต์) ที่แคโทด, ไอออนของ H⁺ จะเคลื่อนที่ไปในชั้นของ [MoO₆]⁶⁻ ออกตะฮีดรอล ตามระนาบ (๐๑๐) ของ α -MoO₃ เมื่ออิเล็กตรอนถูกจับโดย Mo⁶⁺ ไอออนบางไอออนจะเกิดเป็น Mo⁵⁺ สี่ที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงประจุซึ่งกันและกันระหว่าง Mo⁶⁺ และ Mo⁵⁺ ที่เพิ่งเกิดขึ้น สำหรับ H_xMoO₃ ที่เกิดขึ้น รู้จักกันในนามของโมลิบดีนัม บรอนซ์ (molybdenum bronze) [๕๗] ปฏิกิริยาที่แอโนด จะทำให้เกิดการออกซิเดชันของ Mo (V) โดยมีการคายแก๊ส H₂ [๑๐,๕๖] ปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน (HER) ของ α -MoO₃ แถบแบนนาโนจะหาได้โดย linear sweep voltammetry (LSV) และ Tafel plot เปรียบเทียบกับ MoO₃ ในทาง การค้าที่อุณหภูมิขนาดในระดับไมโครเมตร โดยขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง ๒ – ๕ μm (รูปที่ ๔.๑) ได้แสดงไว้ในรูปที่ ๔.๒ และ ๔.๓



รูปที่ ๔.๑ ภาพ SEM ของ MoO_3 ในทางการค้าที่มีขนาดในระดับไมโครเมตร

รูปที่ ๔.๒ แสดงกราฟของ LSV (ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน) ของอิเล็กโทรดของคาร์บอนที่บริสุทธิ์ คล้ายแก้ว (บน), อิเล็กโทรดของคาร์บอนที่เคลือบด้วย MoO_3 ในทางการค้าและมีขนาดในระดับไมโครเมตร (กลาง) และที่เคลือบด้วย $\alpha\text{-MoO}_3$ แอบบแนนาโน (ล่าง) สำหรับกรณีของอิเล็กโทรดของคาร์บอนที่บริสุทธิ์คล้ายแก้ว ไม่ได้แสดงปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ว่องไว แต่เมื่อผิวของอิเล็กโทรดของคาร์บอนที่บริสุทธิ์คล้ายแก้วถูกเคลือบโดย MoO_3 ในทางการค้าและมีขนาดในระดับไมโครเมตรและ $\alpha\text{-MoO}_3$ แอบบแนนาโน จะแสดงความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า -2.68 , -4.49 และ -8.33 mA/cm^2 และ -4.54 , -8.25 และ -14.41 mA/cm^2 ที่ -0.05 , -0.10 และ -0.15 V ตามลำดับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีของ $\alpha\text{-MoO}_3$ แอบบแนนาโนจะประมาณ 1.70 เท่า สูงกว่าของ MoO_3 ในทางการค้าที่เป็นอนุภาคที่มีขนาดในระดับไมโครเมตร



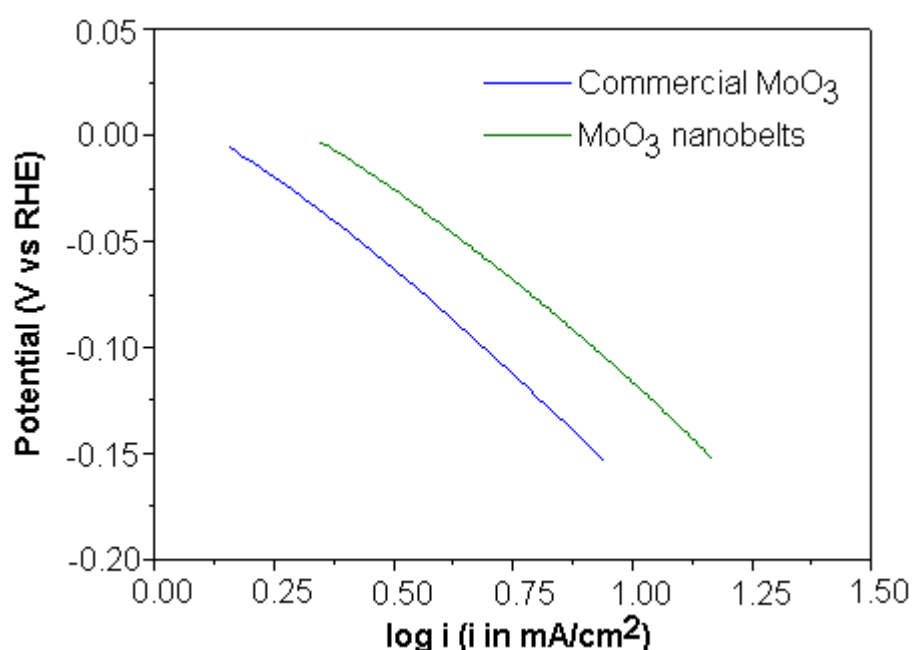
รูปที่ ๔.๒ กราฟ LSV แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจน สำหรับอิเล็กโทรดของคาร์บอนที่บริสุทธิ์ (คล้ายแก้ว) และอิเล็กโทรดของคาร์บอนที่เคลือบด้วย α - MoO_3 แถบแบนนาโน (ล่าง) และ MoO_3 ในทางการค้าที่มีขนาดในระดับไมโครเมตร (กลาง)

สำหรับ Tafel plot แสดงในรูปที่ ๔.๓ คำนวณได้จากข้อมูลของ LSV ที่ศักย์ไฟฟ้าในช่วง -0.005 ถึง -0.035 V (vs RHE) ถ้าเปรียบเทียบ Tafel plot ระหว่าง α - MoO_3 แถบแบนนาโน (ขวามือ) และ MoO_3 ในทางการค้า (ซ้ายมือ) ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (i_0) ของ α - MoO_3 แถบแบนนาโน (2.10 mA/cm^2) จะมีค่าสูงกว่า MoO_3 ในทางการค้า (0.34 mA/cm^2) การที่ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (i_0) ของ α - MoO_3 แถบแบนนาโนมีค่าสูงแสดงถึงความต้านทานไฟฟ้าจากภายในที่เกิดจากเวกเตอร์ของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนตามทิศทางการเติบโตของผลึกมีค่าต่ำลง เหตุการณ์ดังกล่าวสามารถตรวจพบในโครงสร้างนาโนแบบหนึ่งมิติ ซึ่งทำให้สารที่มีค่า aspect ratio มีสมบัติที่เด่น เวกเตอร์ของการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจะทำให้ α - MoO_3 แถบแบนนาโนสามารถจัดหาเส้นทางของอิเล็กตรอนที่สะดวกขึ้นและจะตรวจสอบพบการเพิ่มขึ้นของสมบัติทางไฟฟ้าเคมี ยิ่งกว่านั้นค่า Tafel slope และศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของ α - MoO_3 แถบแบนนาโนมีค่าเท่ากับ -131 mV/dec และ $+0.056 \text{ V vs RHE}$ ตามลำดับ ซึ่งจะมีค่าสูงกว่า -134 mV/dec และ $+0.054 \text{ V vs RHE}$ ของ MoO_3 ในทางการค้า การที่ค่าศักย์ไฟฟ้าเริ่มต้นของ α - MoO_3 แถบแบนนาโนมีค่าบวกมาก จะทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีมากกว่า MoO_3 ในทางการค้าและค่า Tafel slope ที่ลดลง จะมี

ความสัมพันธ์กับอิเล็กตรอนจำนวนมากที่มีส่วนร่วมในปฏิกิริยาการกำเนิดไฮโดรเจน จำนวนอิเล็กตรอนของ α - MoO_3 แถบแบนนาโนและ MoO_3 ในทางการค้าคือ ๐.๙ และ ๐.๘๕ ตามลำดับ สิ่งที่ตามมาของไฟฟ้าเคมีเหล่านี้ จะทำให้ α - MoO_3 แถบแบนนาโนที่มีโครงสร้างหนึ่งมิติ (๑-D) จะทำตัวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีที่ดีกว่าอนุภาคทั่วๆ ไป ที่มีมิติเป็นศูนย์ (๐-D) สำหรับข้อมูลไฟฟ้าเคมี ได้สรุปไว้ในตารางที่ ๔.๑

ตารางที่ ๔.๑ สมบัติการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในการกำเนิดไฮโดรเจน ของ MnO_3 ในทางการค้าที่มีขนาดในระดับไมโครเมตรและ α - MoO_3 แถบแบนนาโน

สารเร่งปฏิกิริยา	Specific activity at - ๐.๐๕ V	Specific activity at -๐.๑๐ V (mA/cm^2)	Specific activity at -๐.๑๕ V (mA/cm^2)	Onset potential (V vs RHE)	Tafel slope ^a (mV/dec)	I_0 (mA/cm^2)
MoO_3 ทางการค้า	-๒.๖๘	-๔.๘๙	-๘.๓๓	+๐.๐๙๔	-๑๓๘	๑.๓๔
α - MoO_3 แถบแบนนาโน	-๔.๕๔	-๘.๒๕	-๑๔.๔๑	+๐.๐๙๖	-๑๓๑	๒.๑๐

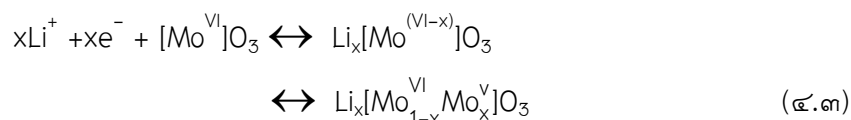


รูปที่ ๔.๓ Tafel plot ของ α - MoO_3 แถบแบนนาโน (ขวา) และ MoO_3 ในทางการค้าที่มีขนาดในระดับไมโครเมตร (ซ้าย)

๔.๒ การศึกษาสมบัติไฟฟ้าเคมีของ α -MoO₃ แถบแบนนาโนที่สังเคราะห์ได้จากวิธีที่ ๒ เพื่อนำไปใช้งานเป็นขั้วแคโทดในลิเทียมไอออนแบตเตอรี่

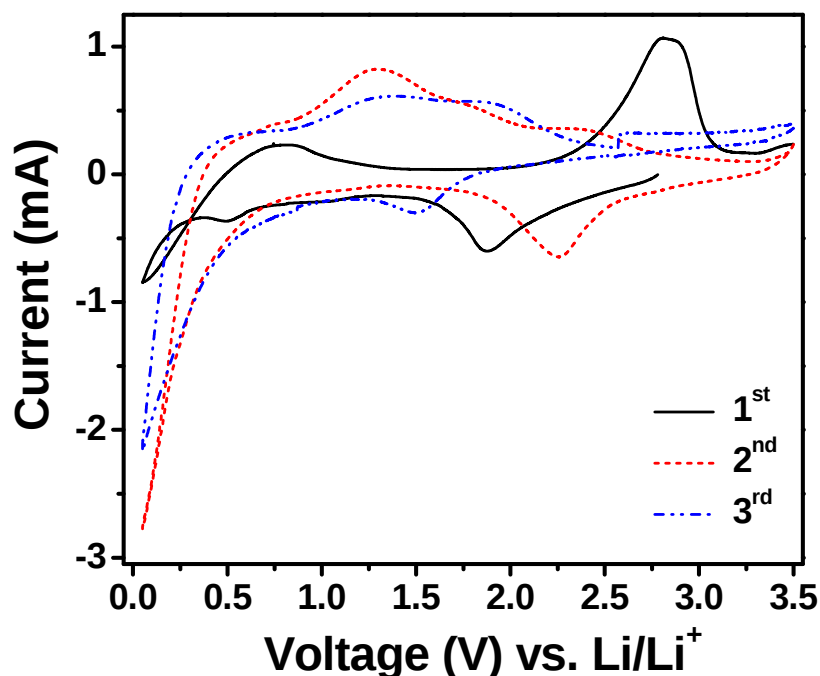
กระบวนการเข้าไปแทรก/กระบวนการไม่เข้าไปแทรกของลิเทียม ทดสอบโดยใช้ อิเล็กโทรด ๒ อิเล็กโทรด ทำด้วยลิเทียมที่บริสุทธิ์ คือ reference electrode และ counter electrode ที่อุณหภูมิห้อง สำหรับ working electrode จะเป็นของผสมของวัสดุที่ว่องไว (α -MoO₃ แถบแบนนาโน) carbon black และ polyvinylidene difluoride (PVDF) ซึ่งเป็นการอินทรีย์ โดยมีอัตราส่วนโดยน้ำหนัก ๓๐:๒๐:๑๐ สำหรับ electrolyte ที่ใช้ทดสอบ ประกอบด้วย LiPF₆ ๑M ในของผสม ๕๐:๕๐ W/W ของ ethylene carbonate และ diethyl carbonate การประกอบเซลล์จะทำใน glove box ที่บรรจุ Ar โดยมีปริมาณความชื้นและออกซิเจนต่ำกว่า ๑ ppm สามารถวัดการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าตามการเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ (ไซคลิกโวลแทมโมแกรม, CV) และสมบัติไฟฟ้าเคมีของการบรรจุ/ปล่อยประจุได้ที่ความหนาแน่นกระแส (current density) ๑๐๐ และ ๔๐๐ mA g⁻¹ ความต่างศักย์คงที่ระหว่าง ๐.๐๕ และ ๓.๕ V

จากการศึกษาสมบัติไฟฟ้าเคมีของ α - MoO₃ ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งแสดงในรูปที่ ๔.๔ โดยแสดงเป็นไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่บันทึกที่อัตรา ๐.๕ mV/s ในช่วง ๐.๐๕ – ๓.๕ V vs Li/Li⁺ พิกของแคโทดิกและแอโนดิกของรอบที่หนึ่ง ปรากฏที่ ๒.๘๕ และ ๑.๘๖ V ตามลำดับ ซึ่งเกิดเนื่องจากลิเทียมไอออนเกิดการเข้าไปแทรก (intercalation) ในอิเล็กโทรดของ α - MoO₃ แถบแบนนาโนและเกิดกระบวนการไม่เข้าไปแทรก (deintercalation) ได้ดังนี้



ทั้งกระบวนการเข้าไปแทรก/กระบวนการไม่เข้าไปแทรกของอิเล็กตรอนและการสมดุลของประจุแคตไอออนของลิเทียม จะนำไปสู่การเกิด $\text{Li}_x[\text{Mo}_{1-x}^{\text{VI}}\text{Mo}_x^{\text{V}}]\text{O}_3$ ทั้งนี้เฟสของ MoO₃ ออร์โธรอมบิกพร้อมจะถูกแทรกโดยแคตไอออนของ Li⁺ เกิดเป็น $\text{Li}_x[\text{Mo}_{1-x}^{\text{VI}}\text{Mo}_x^{\text{V}}]\text{O}_3$ โดยที่ x อาจจะมีค่ามากถึง ๑.๕ และมีการรีดิวซ์ของเลขออกซิเดชันของ Mo จาก Mo^{VI} ไปเป็น Mo^V [๑๙,๒๑] เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นชั้นของ α - MoO₃ แถบแบนนาโน แคตไอออนของ Li⁺ สามารถเกิดกระบวนการเข้าไปแทรก/กระบวนการไม่เข้าไปแทรกของโครงสร้างได้ง่าย เมื่อศักย์ไฟฟ้าของพิกที่เป็นไซคลิกมีการเปลี่ยนแปลง จะทำให้ปริมาณของไอออน Li⁺ ที่แทรกอยู่ลดน้อยลง ในกรณีรอบที่ ๒ และรอบที่ ๓ พิกของแคโทดิกและแอโนดิกจะแตกต่างจากรอบแรก เนื่องจาก

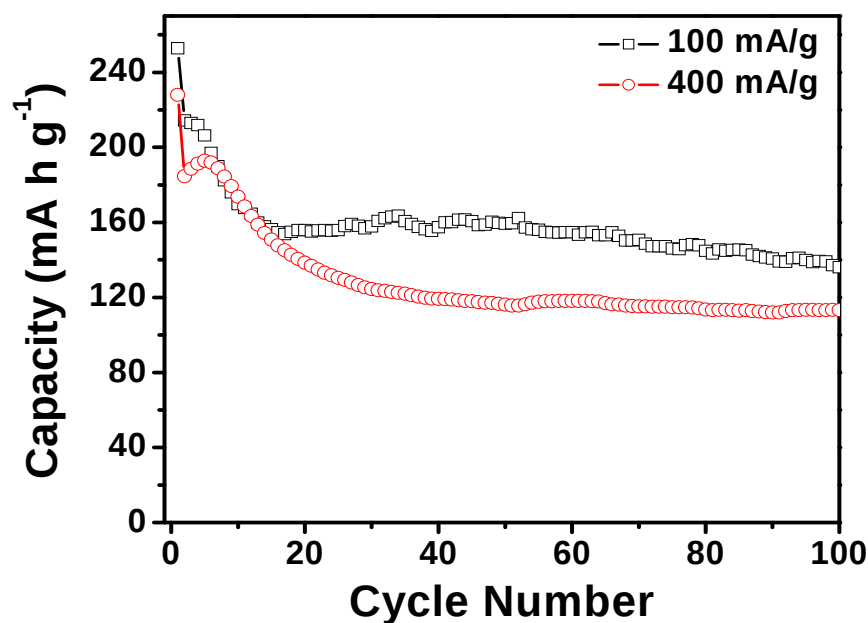
ไอออน Li^+ ที่แทรกไปในผลึกเดี่ยวของ MoO_3 ก่อนหน้านี้ ไปดบังไอออน Li^+ ที่เข้าไปใหม่ ในการเข้าไปแทรกภายใน จึงทำให้เกิดกระบวนการเข้าไปแทรกของไอออนลิเทียมช้าลงและตื้นขึ้น ยิ่งกว่านั้น พิล์มที่เกิดขึ้นบนอิเล็กโทรดที่ใช้งานอาจทำให้เกิดความจุที่ผันกลับ (irreversible capacity) หลังจากไซเคิลแรกผ่านไป อาจเป็นเพราะเกิด Li_2O ระหว่างผิวหน้าของของแข็งและอิเล็กโทรไลต์ (solid – electrolyte interface, SEI) การสลายตัวและการถูกรีดิวซ์ของอิเล็กโทรไลต์, กระบวนการเข้าไปแทรก/กระบวนการไม่เข้าไปแทรกที่เกิดในรอบหลังที่ตามมาและการถูกทำลายของโครงสร้างนาโนของ $\alpha - \text{MoO}_3$ รวมทั้งการเพิ่มขึ้นของความต้านทานไฟฟ้าของอิเล็กโทรดที่ใช้งาน สิ่งเหล่านี้จะมีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงกระบวนการไฟฟ้าเคมีได้ทั้งสิ้น [๑๒,๑๓,๑๔]



รูปที่ ๔.๔ ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของ $\alpha - \text{MoO}_3$ แถบแบนนาโนที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ $๑๘๐\text{ }^{\circ}\text{C}$, ๒๐ h ของสารละลายที่มีพีเอช = ๐

รูปที่ ๔.๕ แสดงความจุ – จำนวนรอบของ $\alpha - \text{MoO}_3$ แถบแบนนาโนที่ใช้เป็นวัสดุขั้วแคโทด สำหรับการประจุ – ปล่อยประจุที่ความหนาแน่นกระแส (current density) ๑๐๐ และ ๔๐๐ mA g^{-1} วัสดุเหล่านี้จะมีค่าความจุจำเพาะ (specific capacity) สูงถึง ๒๕๒ และ ๒๒๓ mAh g^{-1} สำหรับกระบวนการประจุ – ปล่อยประจุ ตามลำดับ ความจุดังกล่าวจะลดลงเป็น ๑๕๘ และ ๑๒๔ mAh g^{-1} หลังจาก ๓๐ รอบผ่านไป เนื่องจากความจุที่ไม่ผันกลับที่เป็นผลมาจากการสลายตัวของสารละลายอิเล็กโทรไลต์และการเกิด Li_2O ระหว่างผิวหน้าของของแข็ง –

อิเล็กโทรไลต์ (SEI) [๕๘-๖๐] หลังจากนั้นจะมีค่าคงที่ที่ ๑๖๐ และ ๑๑๙ mAhg^{-1} ถ้าทดลองไป
ถึง ๑๐๐ รอบ ความจุที่สูญเสีย (capacity loss) จะประมาณ ๑๑.๔ และ ๔.๘% ของค่าที่ ๓๐
รอบ จึงแสดงให้เห็นถึงความมีเสถียรภาพที่ดีพอที่จะนำไปใช้งานได้

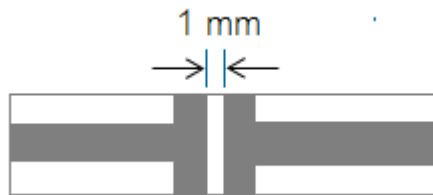


รูปที่ ๔.๕ ซิคคลิกเพอฟอร์มแมนซ์หรือการเปลี่ยนแปลงค่าความจุของ $\alpha - \text{MoO}_3$ แถบแบน
นาโนตามจำนวนรอบของการประจุ - ปลอยประจุที่ความหนาแน่นกระแส ๑๐๐ และ ๔๐๐
 mA g^{-1} (vs Li/Li^+)

๔.๓ การทดสอบการเป็นตัวตรวจจับแก๊ส (gas sensor) ของ MoO_3

๔.๓.๑ การเตรียมฟิล์มสำหรับใช้ทดสอบ

๑. ตัดแผ่นอะลูมินาขนาด ๐.๕ cm x ๒.๐ cm เพื่อใช้เป็นแผ่นรองรับ
๒. เตรียมขั้วไฟฟ้า โดยทาภาวเงินเป็นรูปตัว T (ดังรูปที่ ๔.๖) นำไปให้ความร้อนบน hot plate ที่อุณหภูมิ ๑๕๐–๒๐๐ °C เพื่อให้ภาวเงินแห้ง



รูปที่ ๔.๖ แสดงการเตรียมขั้วไฟฟ้า

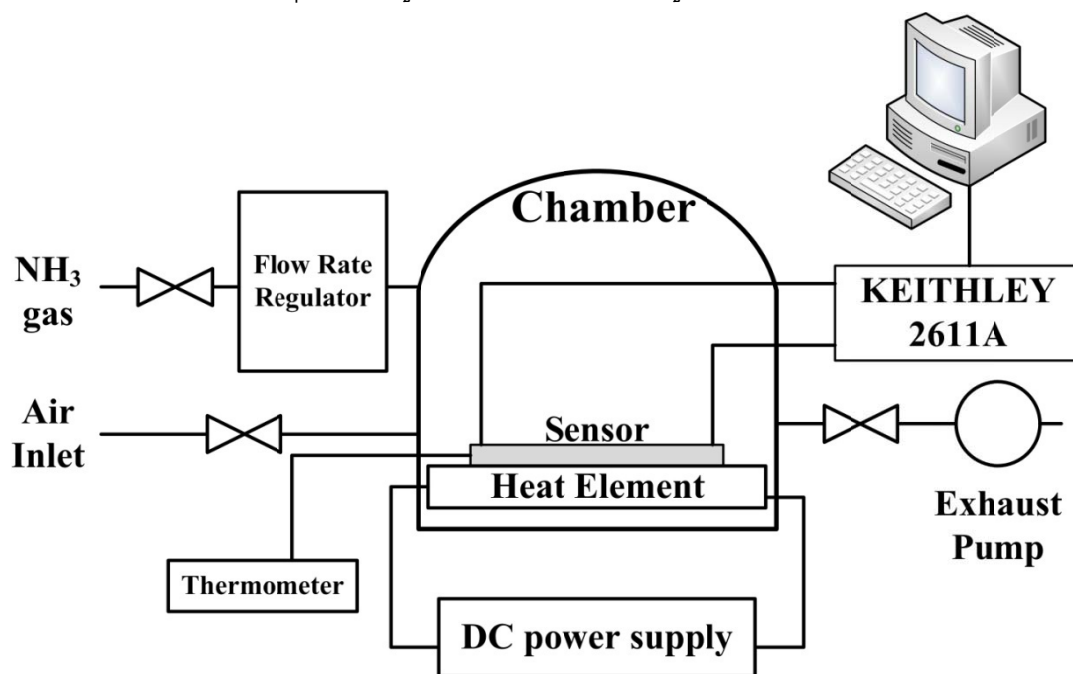
๓. เตรียมฟิล์ม โดยผสมผง MoO_3 ที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่มีฐานฐานวิทยาเป็นแถบแบนนาโนที่สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ ๑๘๐ °C เวลา ๒๐ ชั่วโมงที่พีเอช = ๐ (รูปที่ ๓.๑๔) กับน้ำปราศจากไอออนปริมาณเล็กน้อย เพื่อให้ผง MoO_3 มีการกระจายตัวได้ดี จากนั้นนำสารที่เตรียมไว้ทาตรงกลางของขั้วไฟฟ้า เชื่อมขั้วไฟฟ้าทั้ง ๒ ข้าง (ดังรูปที่ ๔.๗) เพื่อให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้ นำฟิล์มที่เตรียมเสร็จ ไปให้ความร้อนบน hot plate ที่อุณหภูมิ ๑๕๐–๒๐๐ °C เป็นเวลา ๓–๕ ชั่วโมง เพื่อให้ฟิล์มแห้ง



รูปที่ ๔.๗ แสดงการเตรียมฟิล์ม

๔.๓.๒ การเตรียมอุปกรณ์สำหรับการทดสอบ

จัดสร้างอุปกรณ์ (รูปที่ ๔.๙) ดังแผนภาพรูปที่ ๔.๘



รูปที่ ๔.๘ แผนภาพอุปกรณ์สำหรับทดสอบการเป็นตัวตรวจจับแก๊ส

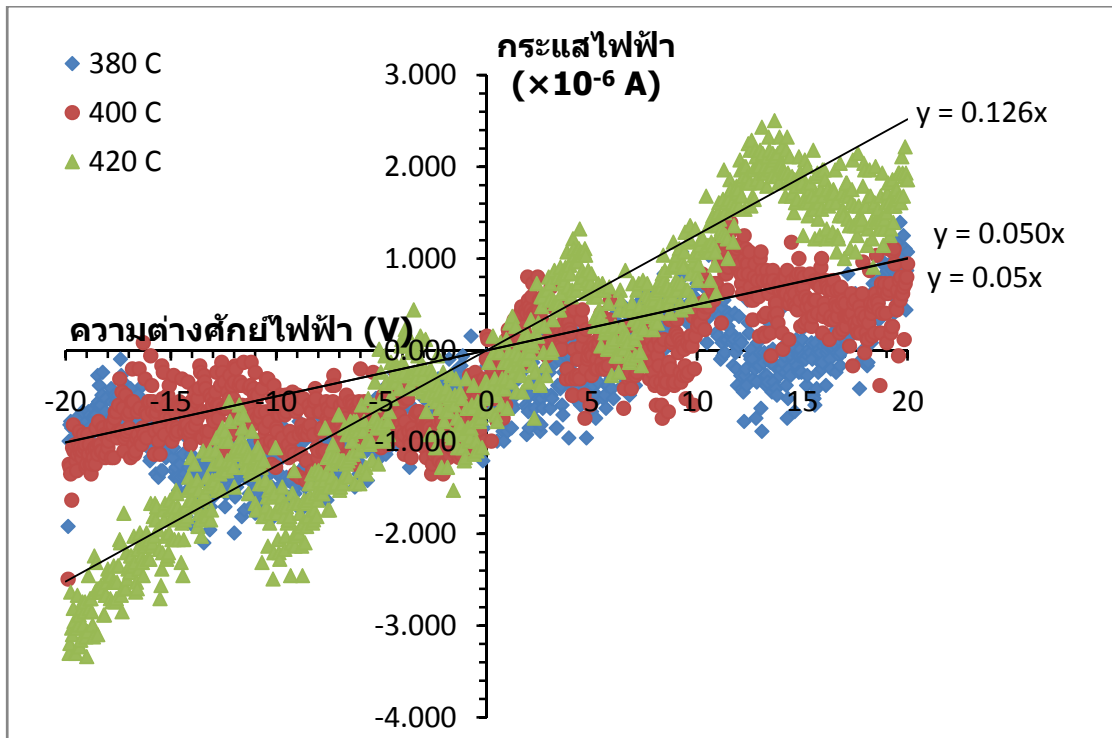


รูปที่ ๔.๙ อุปกรณ์สำหรับทดสอบการเป็นตัวตรวจจับแก๊สที่สร้างขึ้น

๔.๓.๓ การทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียของ MoO_3

หาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการทดสอบ

ก. หาความต้านทาน (R) ที่สภาวะอากาศที่อุณหภูมิ ๓๘๐ °C, ๔๐๐ °C และ ๔๒๐ °C ดังแสดงในรูปที่ ๔.๑๐ และตารางที่ ๔.๒



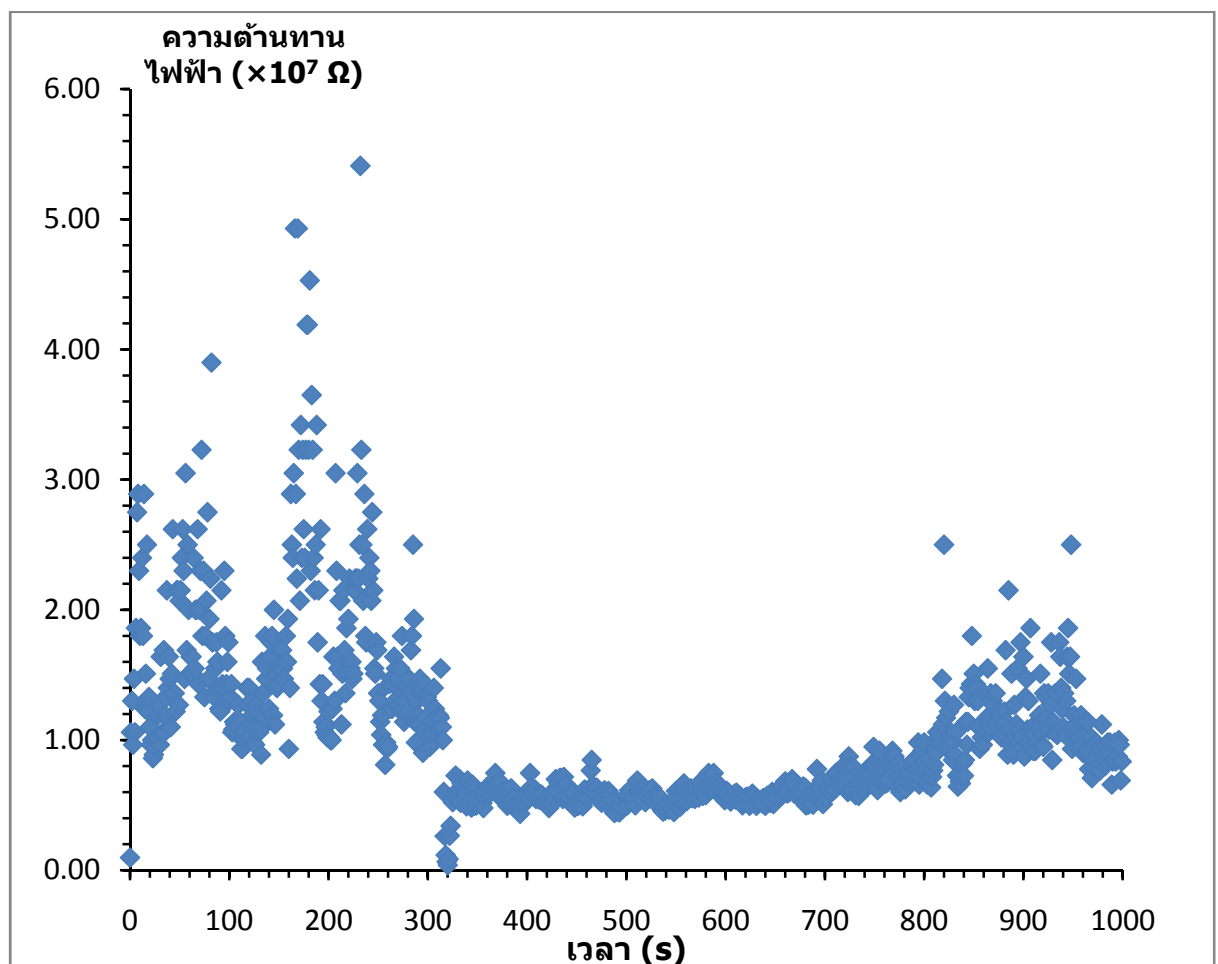
รูปที่ ๔.๑๐ กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าที่สภาวะอากาศที่อุณหภูมิ ๓๘๐ °C, ๔๐๐ °C และ ๔๒๐ °C

ตารางที่ ๔.๒ แสดงค่าความชันของกราฟและความต้านทานไฟฟ้าที่สภาวะอากาศที่คำนวณได้ที่อุณหภูมิต่างๆ

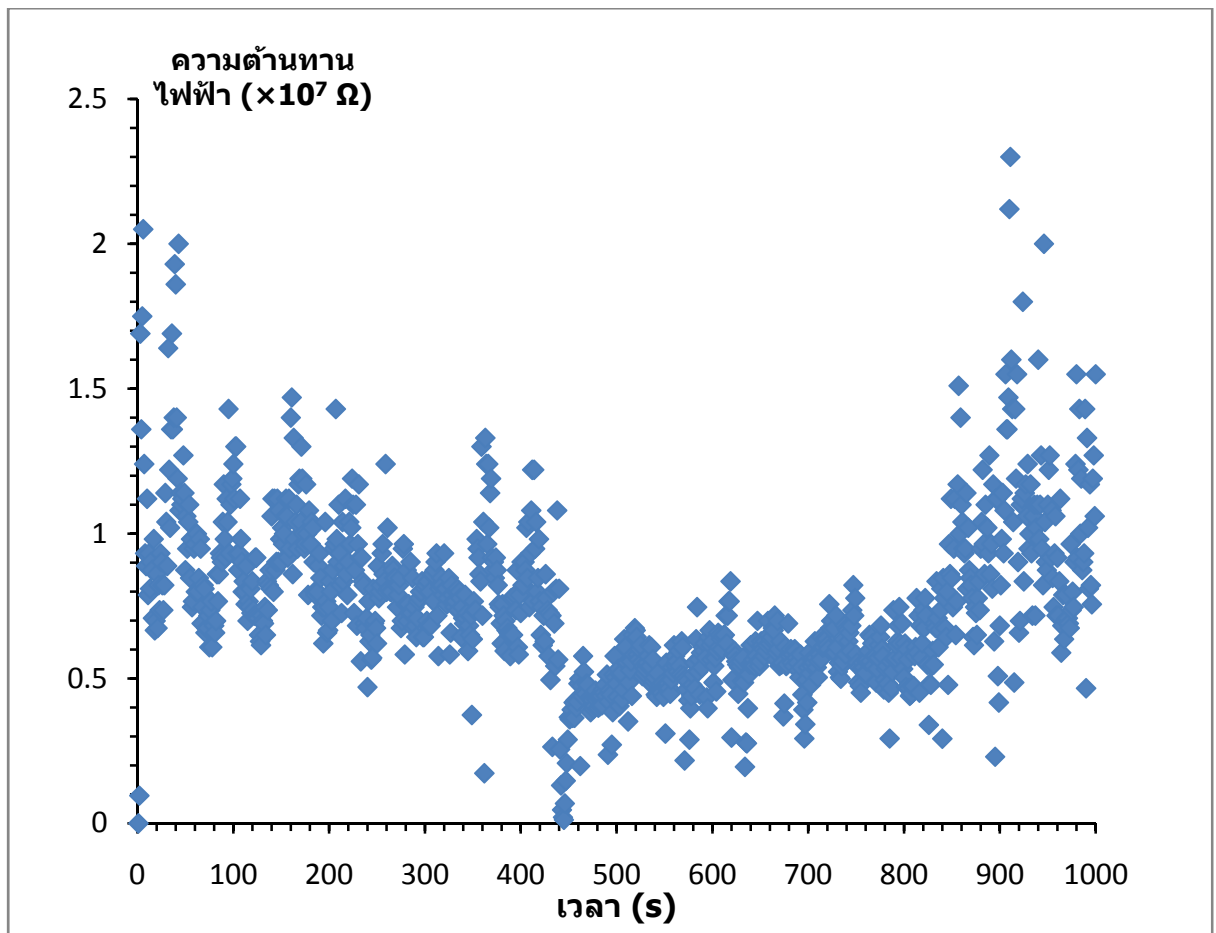
อุณหภูมิ	ความชันของกราฟ ($\times 10^{-6}$)	ความต้านทานไฟฟ้า ($\times 10^{-6} \Omega$)
Air ๓๘๐ °C	๐.๐๕๐๐	๒๐.๐๐
Air ๔๐๐ °C	๐.๐๕๐๒	๑๙.๙๒
Air ๔๒๐ °C	๐.๑๒๖๐	๗.๙๓๖

จากตารางที่ ๔.๒ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์ม MoO_3 มีค่าลดลง เนื่องจาก MoO_3 เป็นสารกึ่งตัวนำ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจึงทำให้กระแสไฟฟ้าไหลได้ดีขึ้น ความต้านทานจึงลดลง

ข. ทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียเข้มข้น ๒๐๐๐ ppm ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C และ ๔๒๐ °C เพื่อเปรียบเทียบความไวในการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนีย โดยจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้า ๒๐ โวลต์เพื่อวัดกระแสไฟฟ้า แล้วคำนวณหาความต้านทานไฟฟ้า นำข้อมูลที่ได้มาพล็อตกราฟระหว่างความต้านทานไฟฟ้ากับเวลา



รูปที่ ๔.๑๑ กราฟแสดงการตอบสนองต่อแก๊สภายใต้สภาวะแก๊สแอมโมเนียเข้มข้น ๒๐๐๐ ppm ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C



รูปที่ ๔.๑๒ กราฟแสดงการตอบสนองต่อแก๊สภายใต้สภาวะแก๊สแอมโมเนียเข้มข้น ๒๐๐๐ ppm ที่อุณหภูมิ ๔๒๐ °C

จากรูปที่ ๔.๑๑ กราฟระหว่างความต้านทานไฟฟ้ากับเวลา พบว่า ช่วงเวลาที่ ๐-๓๐๐ วินาทีเป็นความต้านทานที่สภาวะอากาศอุณหภูมิ ๔๐๐ °C หาความต้านทานเฉลี่ยได้ ๑.๓×๑๐^{-๓} โอห์ม ช่วงเวลาที่ ๓๕๐-๖๕๐ วินาทีเป็นความต้านทานที่ที่สภาวะที่เจือแก๊สแอมโมเนียเข้มข้น ๒๐๐๐ ppm ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C หาความต้านทานเฉลี่ยได้ ๕.๖๖×๑๐^{-๖} โอห์ม โดย

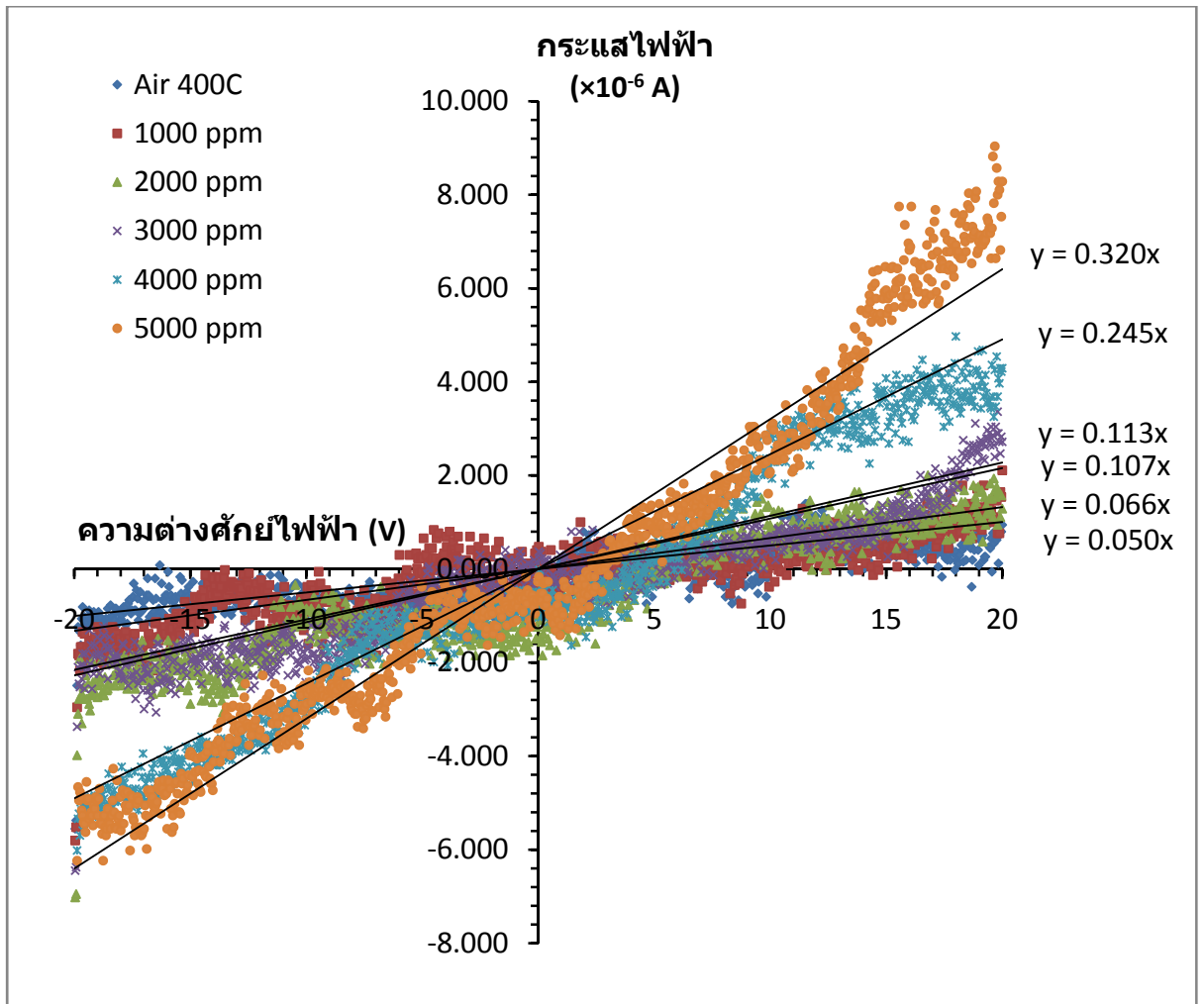
$$\text{ค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊ส} = \frac{\text{ความต้านทานที่สภาวะอากาศ}}{\text{ความต้านทานที่ที่สภาวะที่เจือแก๊สแอมโมเนีย}}$$

จากสมการจะได้ความไวในการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียเข้มข้น ๒๐๐๐ ppm ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C มีค่า ๓.๐๖ เท่า

จากรูปที่ ๔.๑๒ กราฟระหว่างความต้านทานไฟฟ้ากับเวลา พบว่า ช่วงเวลาที่ ๕๐-๓๕๐ วินาทีเป็นความต้านทานที่สภาวะอากาศอุณหภูมิ ๔๒๐ °C หาความต้านทานเฉลี่ยได้ ๘.๖๘×10^{-๖} โอห์ม ช่วงเวลาที่ ๕๐๐-๘๐๐ วินาทีเป็นความต้านทานที่สภาวะที่เจือแก๊สแอมโมเนียเข้มข้น ๒๐๐๐ ppm ที่อุณหภูมิ ๔๒๐ °C หาความต้านทานเฉลี่ยได้ ๕.๕๙×10^{-๖} โอห์ม ดังนั้น ความไวในการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียเข้มข้น ๒๐๐๐ ppm ที่อุณหภูมิ ๔๒๐ °C มีค่า ๑.๕๕ เท่า

พบว่าที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C มีค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊ส (แอมโมเนีย) มากกว่าที่อุณหภูมิ ๔๒๐ °C แสดงว่าที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C มีการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียได้ดีกว่า จึงได้เลือกทดสอบการตอบสนองของแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C

ทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิที่ดีที่สุดคือ ๔๐๐ °C โดยจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าตั้งแต่ -๒๐ โวลต์ถึง ๒๐ โวลต์เพื่อวัดกระแสไฟฟ้านำข้อมูลที่ได้มาพล็อตกราฟระหว่างกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้า แล้วคำนวณหาความต้านทานไฟฟ้า



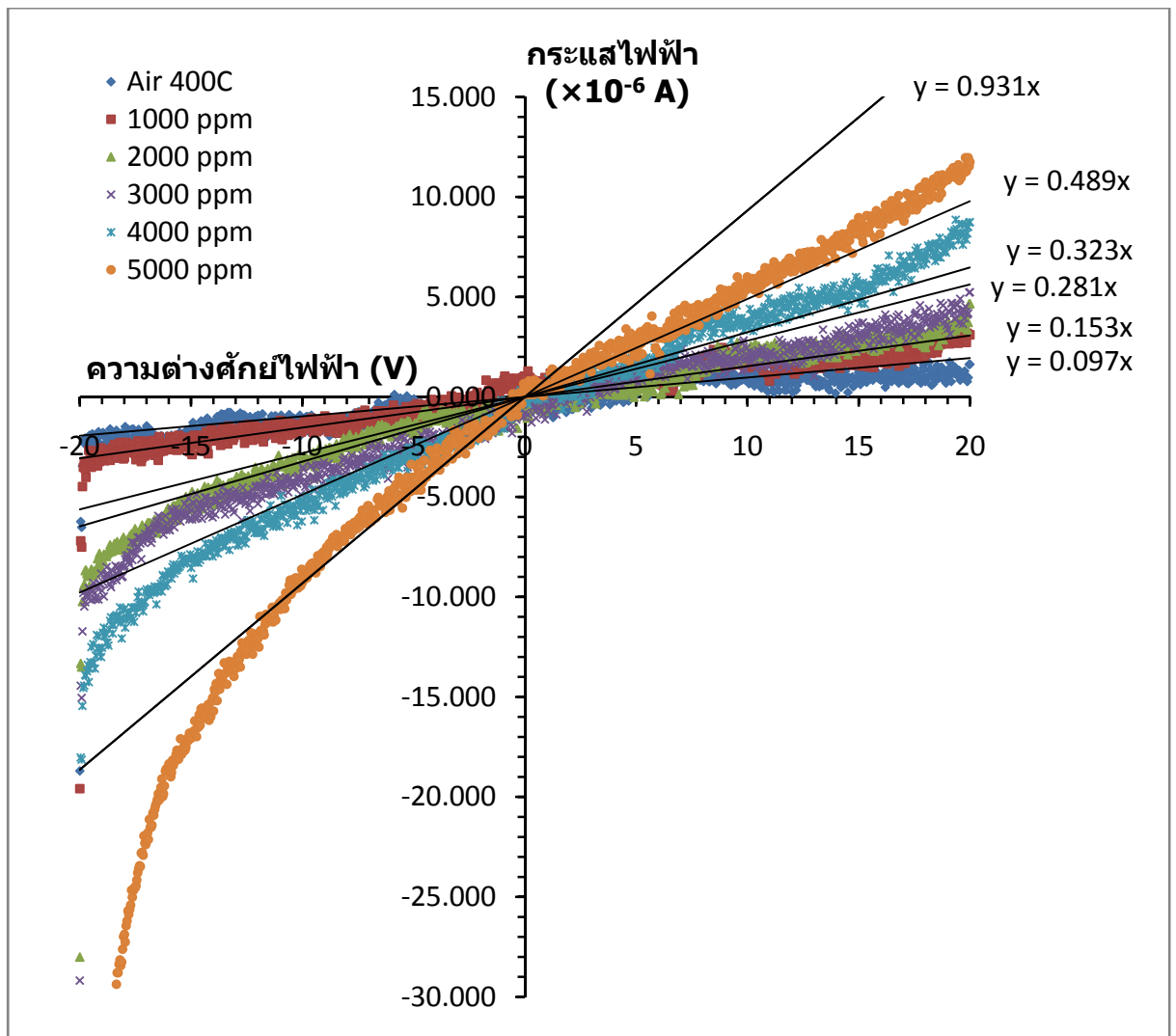
รูปที่ ๔.๑๓ กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าที่สภาวะเชื้อแก๊ส
แอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C

ตารางที่ ๔.๓ แสดงค่าความชื้นของกราฟและความต้านทานไฟฟ้าที่สภาวะเชื้อแก๊สแอมโมเนีย ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C

ความชื้นของแก๊ส แอมโมเนีย	ความชื้นของกราฟ ($\times 10^{-6}$)	ความต้านทานไฟฟ้า ($\times 10^{-6} \Omega$)	ความว่องไวต่อแก๊ส แอมโมเนีย (เท่า)
Air ๔๐๐ °C	๐.๐๕๐๒	๑๙.๙๒	-
๑๐๐๐ ppm	๐.๐๖๖๒	๑๕.๑๐	๑.๓๒
๒๐๐๐ ppm	๐.๑๐๓๘	๙.๒๓๖	๒.๑๕
๓๐๐๐ ppm	๐.๑๑๓๘	๘.๓๘๓	๒.๒๖
๔๐๐๐ ppm	๐.๒๔๕๓	๔.๐๓๓	๔.๘๘
๕๐๐๐ ppm	๐.๓๒๐๓	๓.๑๒๒	๖.๓๘

จากรูปที่ ๔.๑๓ เป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้า นำความชื้นของกราฟมาคำนวณหาความต้านทานไฟฟ้า จากนั้นคำนวณหาความว่องไวในการตอบสนองต่อแก๊ส (แอมโมเนีย) จากความต้านทานไฟฟ้า ได้ข้อมูลดังแสดงในตารางที่ ๔.๓ พบว่าเมื่อความชื้นของแก๊สแอมโมเนียเพิ่มขึ้นจะพบว่าความว่องไวในการตอบสนองต่อแก๊ส จะมีค่าเพิ่มขึ้น แสดงว่าเมื่อความชื้นของแก๊สแอมโมเนียเพิ่มขึ้นฟิล์ม MoO_3 มีการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียได้มากขึ้น เนื่องจากเมื่อมีแก๊สดูดซับอยู่บนผิวของออกไซด์ของสารกึ่งตัวนำ จะทำให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้ดีขึ้น ความต้านทานไฟฟ้าจะลดลง เมื่อมีความชื้นของแก๊สมากขึ้นความต้านทานก็จะลดลงมากขึ้นด้วย

ได้ทำการทดลองโดยเปรียบเทียบความว่องไวในการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนีย โดยใช้สารตัวอย่าง MoO_3 ที่สังเคราะห์ให้มีลักษณะเป็นแผ่นแบนไมโคร (micro plate) ด้วยวิธีรีฟลักซ์ ที่อุณหภูมิ ๙๐ °C เวลา ๑ ชั่วโมง ตามด้วยการเผาที่ ๔๕๐ °C, ๖ ชั่วโมง โดยนำไปเตรียมเป็นฟิล์มเช่นเดียวกับในข้อ ๔.๓.๑ แล้วนำไปทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนีย ผลการทดลองที่ได้แสดงในรูปที่ ๔.๑๔ และตารางที่ ๔.๔ และ ๔.๕ ตามลำดับ

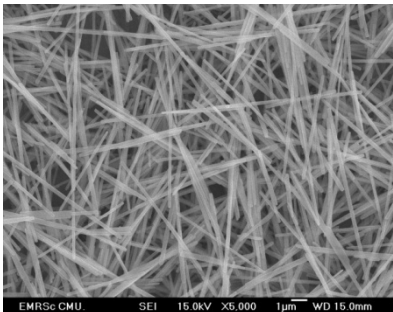
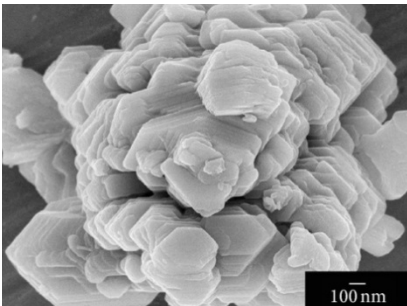


รูปที่ ๔.๑๔ กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้าที่สภาวะเจือแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C ของ MoO_3 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ ๙๐ °C, ๑ ชั่วโมง ตามด้วยการเผาที่ ๔๕๐ °C, ๖ ชั่วโมง

ตารางที่ ๔.๔ แสดงค่าความชันของกราฟและความต้านทานไฟฟ้าที่สภาวะเจือแก๊สแอมโมเนีย ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C ของ MoO₃ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีรีฟลักซ์ ตามด้วยการเผา

ความเข้มข้นของ แก๊สแอมโมเนีย	ความชันของกราฟ ($\times 10^{-3}$)	ความต้านทานไฟฟ้า ($\times 10^{-3} \Omega$)	ความว่องไวต่อแก๊ส แอมโมเนีย (เท่า)
Air ๔๐๐ °C	๐.๐๙๓๒	๑๐.๒๙	—
๑๐๐๐ ppm	๐.๑๕๓๔	๖.๕๑๘	๑.๕๘
๒๐๐๐ ppm	๐.๒๘๑๐	๓.๕๕๙	๒.๘๙
๓๐๐๐ ppm	๐.๓๒๓๖	๓.๐๙๐	๓.๓๓
๔๐๐๐ ppm	๐.๔๘๙๑	๒.๐๔๔	๕.๐๓
๕๐๐๐ ppm	๐.๙๓๑๖	๑.๐๓/๓	๙.๕๙

ตารางที่ ๔.๕ เปรียบเทียบความไวในการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C ของ MoO_3 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลและ MoO_3 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีรีฟลักซ์ ตามด้วยการเผา

วิธีการสังเคราะห์	ไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ ๑๘๐ °C เป็นเวลา ๒๐ ชั่วโมง (pH = ๐)	รีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ ๙๐ °C เป็นเวลา ๑ ชั่วโมง ตามด้วยการเผาที่อุณหภูมิ ๔๕๐ °C เป็นเวลา ๖ ชั่วโมง
โครงสร้าง	ออร์โธโรมบิก $\alpha\text{-MoO}_3$	ออร์โธโรมบิก $\alpha\text{-MoO}_3$
สัณฐานวิทยา	 แถบแบนนาโน	 แผ่นแบนไมโคร
ความไวต่อแก๊สแอมโมเนีย (เท่า)		
๑๐๐๐ ppm	๑.๓๒	๑.๕๘
๒๐๐๐ ppm	๒.๑๕	๒.๘๙
๓๐๐๐ ppm	๒.๒๖	๓.๓๓
๔๐๐๐ ppm	๔.๘๘	๕.๐๓
๕๐๐๐ ppm	๖.๓๘	๙.๕๙

จากตารางที่ ๔.๕ MoO_3 ที่มีสัณฐานต่างกันเมื่อนำมาทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C พบว่าเมื่อความเข้มข้นของแก๊สแอมโมเนียเพิ่มขึ้น พบว่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียจะมีค่าเพิ่มขึ้น แต่ในทำนองเดียวกัน MoO_3 ที่มีสัณฐานเป็นแผ่นแบนไมโครมีการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียได้ดีกว่า MoO_3 ที่มีสัณฐานเป็นแถบแบนนาโนเล็กน้อย

๕. สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองสามารถสังเคราะห์โมลิบดีนัมออกไซด์แถบแบนนาโน โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและศึกษาเฟส, สัณฐานวิทยาโดยเทคนิค XRD, SEM, TEM พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้เป็นผลึกเดี่ยว โครงสร้างเป็นออร์โธโรมบิกและเติบโตในทิศทาง [๐๐๑] และได้ศึกษาการนำไปใช้ประโยชน์โดยศึกษาการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ในการกำเนิดไฮโดรเจน พบว่า α -MoO₃ แถบแบนนาโน เมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคที่มีขนาดในระดับไมครอนของ MoO₃ จะมีการเร่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในการกำเนิดไฮโดรเจนที่ดีกว่า และจากการหาค่า E_g ทางตรงของ α -MoO₃ แถบแบนนาโนจะได้เท่ากับ ๓.๗๕ eV ซึ่งมีค่ามากกว่าในสถานะที่เป็นก้อน โดยมีสเปกตรัมการเปล่งแสงเกิดที่ ๔๓๗ nm สำหรับการศึกษาศสมบัติไฟฟ้าเคมีของ α -MoO₃ แถบแบนนาโนเพื่อนำไปใช้งานเป็นขั้วแคโทดในลิเทียมไอออน แบตเตอรี่ สำหรับกระบวนการประจุ-ปล่อยประจุ พบว่ามีค่าความจุจำเพาะ ๒๕๒ และ ๒๒๗ mAhg⁻¹ ที่ความหนาแน่นประจุ ๑๐๐ และ ๔๐๐ mAg⁻¹ ตามลำดับ พบว่าแถบแบนนาโนแสดงควมมีเสถียรภาพที่จะนำไปใช้งานได้ แม้จะทำการทดลองถึง ๑๐๐ รอบ

จากการศึกษาสมบัติการเป็นตัวตรวจจับแก๊สของสารกึ่งตัวนำโมลิบดีนัมออกไซด์ พบว่า ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ °C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการตรวจสอบการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียและเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สแอมโมเนีย พบว่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนีย จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้น สารกึ่งตัวนำโมลิบดีนัมออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้น จึงมีสมบัติที่ใช้ในการตรวจจับแก๊สแอมโมเนียได้

පරීක්ෂණ

- [෧] S.R. Dhage, M.S. Hassan and O.B. Yang, *Matter. Chem. Phys.*, ෧෧෪ (෨෦෧෪) ෪෪෧-෪෪෪.
- [෨] G. Wei, W. Qin, D. Zhang, G. Wang, R. Kim, K. Zheng and L. Wang, *J. Alloys Compd.*, ෪෪෧ (෨෦෧෪) ෪෪෧-෪෪෪.
- [෩] J. H. Ryu, J.W. Yoon and K.B. Shim, *Solid State Comm.*, ෨෨෨ (෨෦෦෭) ෪෪෪-෪෪෪.
- [෪] S.S. Mahajan, S.H. Mujawar, P.S. Shinde, A.I. Inamdar and P.S. Patil, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, ෨෨෨ (෨෦෦෭) ෪෪෪-෪෪෪.
- [෫] A.P. Alivisatos, *Science*, ෨෨෨ (෨෦෦෭) ෪෪෪.
- [෬] D. Chen, G. Shen, K. Tang, H. Zheng and Y. Qian, *Mater. Res. Bull.*, ෨෨෨ (෨෦෦෭) ෪෪෪-෪෪෪.
- [෭] L. Mai, B. Hu, W. Chen, Y. Qi, Ch. Lao, R. Yang, Y. Dai, Zh.L. Wang, *Adv. Mater.*, ෨෨෨ (෨෦෦෭) ෪෪෪-෪෪෪.
- [෮] X.W. Lou, H.Ch. Zeng, *Chem. Mater.*, ෧෪ (෨෦෦෨) ෪෪෪-෪෪෪.
- [෯] G. Wei, W. Qin, D. Zhang, G. Wang, Ry. Kim, K. Zheng, L. Wang, *J. Alloys Compd.*, ෪෪෧ (෨෦෦෭) ෪෪෪-෪෪෪.
- [෧෦] A. Phuruangrat, D.J. Ham, S. Thongtem, J.S. Lee, *Electrochem. Comm.*, ෧෧ (෨෦෦෭) ෪෪෪-෪෪෪.
- [෧෧] G.S. Zakharova, C. Täschner, V.L. Volkov, I. Hellmann, R. Klingeler, A. Leonhardt, B. Büchner, *Solid State Sci.*, ෨෨෨ (෨෦෦෭) ෪෪෪-෪෪෪.
- [෧෨] L.C. Yang, Q.S. Gao, Y. Tang, Y.P. Wu, R. Holze J. *Power Sources*, ෨෨෨ (෨෦෦෭) ෪෪෪-෪෪෪.
- [෧෩] H. Habazaki, M. Kiriu, H. Konno, *Electrochem. Commun.*, ෪෪ (෨෦෦෭) ෪෪෪-෪෪෪.
- [෧෪] W.T. Jeong, J.H. Joo and K.S. Lee, *J. Alloys Compd.*, ෨෨෨ (෨෦෦෭) ෪෪෪-෪෪෪.
- [෧෫] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, *Mater. Lett.*, ෪෪ (෨෦෦෭) ෪෪෪-෪෪෪.
- [෧෬] M.G. Kim, J. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, ෧෧ (෨෦෦෭) ෪෪෪-෪෪෪.
- [෧෭] Y. Cai, S. Liu, X. Yin, Q. Hao, M. Zhang, T. Wang, *Physica E*, ෪෪ (෨෦෦෭) ෪෪෪-෪෪෪.

- [෧෪] M.S. Park, G.X. Wang, Y.M. Kang, D. Wexler, S.X. Dou, H.K. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, ෫෧ (෨෦෦෨) ෪෦෪෦-෪෦෪෪.
- [෧෫] Ch.V.S. Reddy, E.H. Walker Jr., C. Wen, S. Mho, J. *Power Sources*, ෧෪෨ (෨෦෦෪) ෨෨෦-෨෨෨.
- [෧෬] J.W. Bullard III, R.L. Smith, *Solid State Ionics*, ෧෧෦ (෨෦෦෨) ෨෨෪- ෨෨෪.
- [෧෭] L. Zheng, Y. Xu, D. Jin, Y. Xie, *Chem. Mater.*, ෨෧ (෨෦෦෯) ෪෦෪෧-෪෦෪෦.
- [෧෮] R.Q. Song, A.W. Xu, B. Deng and Y.P. Fang, *J. Phys. Chem. B*, ෧෦෯ (෨෦෦෫) ෨෨෪෪-෨෨෪෪.
- [෧෯] C.V.S. Reddy, E.H. Walker Jr., S.A. Wicker Sr., Q.L. Williams and R.R. Kalluru, *J. Solid State Electrochem*, ෧෨ (෨෦෦෯) ෧෪෪෪-෧෪෪෪.
- [෨෦] L.G. Pereira, L.E.B. Soledade, J.M. Ferreira, S.J.G. Limab, V.J. Fernandes Jr., A.S. Araujo, C.A. Paskocimas, E. Longoe, M.R.C. Santos, A.G. Souza and I.M.G. Santos, *J. Alloys Compd.*, ෪෪෪ (෨෦෦෪) ෨෨෪-෨෪෪.
- [෨෧] C. Imawan, H. Steffes, F. Solzbacher and E. Obermeier, *Sens. Actuator B*, ෪෪෪ (෨෦෦෧) ෧෪෪-෧෪෪.
- [෨෨] L. Jiao, H. Yuan, Y. Si, Y. Wang, M. Zhao and Y. Wang, *Mater. Lett.*, ෪෪෪ (෨෦෦෫) ෨෪෪-෨෪෪.
- [෨෩] S. S. Sunu, E. Prabhu, V. Jayaraman, K. I. Gnanasekar, T. K. Seshagiri and T. Gnanasekaran, *Sens. Actuator B*, ෧෧෧ (෨෦෦෫) ෧෪෪-෧෪෪.
- [෨෪] Sh. Wang, Y. Zhang, X. Ma, W. Wang, X. Li, Z. Zhang, Y. Qian, *Solid State Comm.* ෧෪෪ (෨෦෦෫) ෨෪෪-෨෪෪.
- [෨෫] Powder Diffract. File, JCPDS-ICDD, ෧෨ Campus Boulevard, Newtown Square, PA ෧෯෦෦෨-෨෨෨, U.S.A. ෨෦෦෧.
- [෨෦] Ch.V.S. Reddy, E.H. Walker Jr., S.A. Wicker Sr., Q.L. Williams, R.R. Kalluru, *J. Solid State Electrochem*. ෧෨ (෨෦෦෯) ෧෪෪෪-෧෪෪෪.
- [෨෧] L. Cheng, M. Shao, X. Wang, H. Hu, *Chem. Eur. J.* ෧෪෪ (෨෦෦෯) ෨෪෪-෨෪෪.

- [81] M.B. Rahmani, S.H. Keshmiri, J. Yu, A.Z. Sadek, L. Al-Mashat, A. Moafi, K. Latham, Y.X. Li, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, *Sensors Actuat. B* 180 (2014) 1-10.
- [82] Ch.V.S. Reddy, E.H. Walker Jr., Ch. Wen, S. Mho, *J. Power Sources* 228 (2012) 1-10.
- [83] V.M. Mohan, H. Bin, W. Chen, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 1-10.
- [84] D. Liu, W.W. Lei, J. Hao, D.D. Liu, B.B. Liu, X. Wang, X.H. Chen, Q.L. Cui, G.T. Zou, J. Liu, S. Jiang, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 1-10.
- [85] X. Chen, W. Lei, D. Liu, J. Hao, Q. Cui, G. Zou, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 1-10.
- [86] S. Phadungthithada, P. Mangkorntong, S. Choopun, N. Mangkorntong, *Ceram. Int.* 40 (2014) 1-10.
- [87] M. Dieterle, G. Weinberg, G. Mestl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 1-10.
- [88] T. Siciliano, A. Tepore, E. Filippo, G. Micocci, M. Tepore, *Mater. Chem. Phys.* 148 (2014) 1-10.
- [89] L.G. Pereira, L.E.B. Soledade, J.M. Ferreira, S.J.G. Lima, V.J. Fernandes Jr., A.S. Araújo, C.A. Paskocimas, E. Longo, M.R.C. Santos, A.G. Souza, I.M.G. Santos, *J. Alloys Compd.* 575 (2014) 1-10.
- [90] L. Seguin, M. Figlarz, R. Cavagnat, J.C. Lassègues, *Spectrochim. Acta Part A* 110 (2014) 1-10.
- [91] T. Xia, Q. Li, X. Liu, J. Meng, X. Cao, *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 1-10.
- [92] Y. Keereeta, T. Thongtem, S. Thongtem, *J. Alloys Compd.* 575 (2014) 1-10.
- [93] T. Thongtem, S. Jattukul, Ch. Pilapong, S. Thongtem, *Curr. Appl. Phys.* 14 (2014) 1-10.
- [94] S. Suwanboon, R. Tanattha, R. Tanakorn, Sonklanakarin *J. Sci. Technol.* 36 (2014) 1-10.
- [95] Y. Zhao, J. Liu, Y. Zhou, Z. Zhang, Y. Xu, H. Naramoto, S. Yamamoto, *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (2014) 1-10.

- [෪෩] T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *Appl. Surf. Sci.* ෨෪෪ (෨෦෦෪) ෨෪෪෪-෨෪෪෪.
- [෪෪] T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *Mater. Lett.* ෧෧ (෨෦෦෩) ෨෨෪෪-෨෨෪෪.
- [෪෫] M. Itoh, K. Hayakawa, Sh. Oishi, *J. Phys.: Condens. Matter* ෧෨ (෨෦෦෧) ෧෪෪෪෪-෧෪෪෪෪.
- [෪෬] J. Song, X. Ni, D. Zhang, H. Zheng, *Solid State Sci.* ෪ (෨෦෦෧) ෪෪෪෪-෪෪෪෪.
- [෪෭] Powder Diffract. File, JCPDS-ICDD, ෧෨ Campus Boulevard, Newtown Square, PA ෧෯෦෩/෩-෩෩෩෩, U.S.A. ෨෦෦෧.
- [෪෪෪] S. Wang, Y. Zhang, X. Ma, W. Wang, X. Li, Z. Zhang, Y. Qian, *Solid State Commun.* ෧෨෪ (෨෦෦෪) ෨෪෪෪-෨෪෪෪.
- [෪෪෪] Andrews KW, Dyson DJ, Keown SR. Interpret Electr Diffract Patterns. Plenum Press, NY. ෧෯෯෧.
- [෪෪෪] Y. Keereeta, T. Thongtem, S. Thongtem, *J. Alloys Compd.* ෪෦෦෦ (෨෦෦෦) ෪෪෪෪෪-෪෪෪෪෪.
- [෪෪෪] G. Wei, W. Qin, D. Zhang, G. Wang, R. Kim, K. Zheng, L. Wang, *J. Alloys Compd.* ෪෪෪෪ (෨෦෦෦) ෪෪෪෪-෪෪෪෪.
- [෪෪෪] A. Phuruangrat, D.J. Ham, S.J. Hong, S. Thongtem, J.S. Lee, *J. Mater. Chem.* ෨෦ (෨෦෦෦) ෪෪෪෪෪-෪෪෪෪෪.
- [෪෪෪] J. Chen, H. Yang, L. Chang, W. Fu, Y. Zeng, H. Zhu, G. Zou, *Front. Phys. China*, ෧ (෨෦෦෦) ෪෪෪෪෪.
- [෪෪෪] M.S. Park, Y.M. Kang, G.X. Wang, S.X. Dou, H.K. Liu, *Adv. Funct. Mater.* ෧෪෪ (෨෦෦෪) ෪෪෪෪෪-෪෪෪෪෪.
- [෪෪෪] L. Mai, B. Hu, Y. Qi, Y. Dai, W. Chen, *Int. J. Electrochem. Sci.* ෨ (෨෦෦෪) ෪෪෪෪෪-෪෪෪෪෪.
- [෪෪෪] T.M. McEvoy, K.J. Stevenson, J.T. Hupp, X. Dang, *Langmuir* ෧෯ (෨෦෦෩) ෪෪෪෪෪-෪෪෪෪෪.
- [෪෪෪] X.K. Hu, Y.T. Qian, Z.T. Song, J.R. Huang, R. Cao, J.Q. Xiao, *Chem. Mater.* ෨෦ (෨෦෦෪) ෪෪෪෪෪-෪෪෪෪෪.
- [෪෪෪] L. Zheng, Y. Xu, D. Jin, Y. Xie, *Chem. Mater.* ෨෧ (෨෦෦෦) ෪෪෪෪෪-෪෪෪෪෪.

Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of α -MoO₃ nanobelts used as cathode materials for Li-ion batteries

Anukorn Phuruangrat · Jun Song Chen ·
Xiong Wen Lou · Oranuch Yayapao ·
Somchai Thongtem · Titipun Thongtem

Received: 30 August 2011 / Accepted: 4 January 2012 / Published online: 25 January 2012
© Springer-Verlag 2012

Abstract Uniform α -MoO₃ nanobelts were successfully synthesized by the hydrothermal process at 180°C for 20 h of the acidic solutions with different pH values of 0–0.75, adjusted using HCl (conc.). XRD and SEM results revealed that the pH of the precursor solutions played an important role in the phase, impurities, and morphology of the products. At the pH = 0, the perfect α -MoO₃ nanobelts with a few tens of microns long were synthesized. By the TEM characterization, orthorhombic MoO₃ has a distinctive layered structure along the [010] direction, consisting of distorted MoO₆ octahedrons connected by common corners along the [100] direction and common edges along the [001]

direction. The electrochemical measurement showed that the α -MoO₃ nanobelts have high specific charge capacity.

1 Introduction

Lithium ion batteries are used in a wide range of portable electronic devices, including mobile phones, laptop computers, and video cameras [1, 2]. It is well known that the electrochemical properties of lithium-ion batteries strongly depend on the synthetic conditions, such as starting materials, test temperatures, lengths of times, and cooling rate [3]. To improve the capability of batteries to get high power density, utilization of nanostructured materials with small particle size and large surface area is considered, in order to reduce diffusion distance of ions [1, 2], including to increase electrochemical activity and charge/discharge efficiency [4]. It was demonstrated that the rate capabilities of nanostructured electrodes were improved, comparing to their bulk counterparts. The improvement of rate capability is associated with large surface area and short diffusion path length in the nanostructured materials [1, 5]. Especially, one-dimensional nanomaterials have attracted great interest because of their unique physicochemical properties, arising from their high surface area, novel size effects, and significantly enhanced kinetics [6]. The high surface-to-volume ratio and excellent surface activities of 1D nanostructured materials have showed the great interest in their development for the improvement of electrochemical performance for the next generation of power sources [7].

Orthorhombic molybdenum trioxide (α -MoO₃) is built up of asymmetrical MoO₆ octahedrons, interconnected through corner linking along the [100] direction and edge sharing along the [001] direction to form double layers parallel to the (010) plane [8]. Intercalated species such as H⁺

A. Phuruangrat (✉)
Department of Materials Science and Technology, Faculty
of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla
90112, Thailand
e-mail: phuruangrat@hotmail.com
Fax: +66-74-288395

J.S. Chen · X.W. Lou
Division of Bioengineering, School of Chemical and Biomedical
Engineering, Nanyang Technological University, 70 Nanyang
Drive, Singapore 637457, Singapore

O. Yayapao · T. Thongtem (✉)
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai
University, Chiang Mai 50200, Thailand
e-mail: tpthongtem@yahoo.com
Fax: +66-53-892277

S. Thongtem
Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science,
Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

S. Thongtem · T. Thongtem
Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang
Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

The lithium intercalation/deintercalation test was carried out using two-electrode Swagelok-type cell with pure lithium as the counter and reference electrodes at room temperature. The working electrode was a mixture of active material (α - MoO_3 nanobelts), Super PTM Li carbon black, and polyvinylidene difluoride (PVDF) organic binder with a weight ratio of 70:20:10. The electrolyte used for the test was 1 M LiPF_6 in a 50:50 w/w mixture of ethylene carbonate and diethyl carbonate. A cell was assembled in an Ar-filled glove box with the moisture and oxygen contents maintained below 1 ppm. Cyclic voltammogram (CV) and electrochemical charge/discharge measurement were performed using a CHI 660 C electrochemical workstation and a NEWARE battery tester, respectively. The cell was charged and discharged at 100 and 400 mA g^{-1} current densities, and the voltage window was fixed between 0.05 and 3.5 V.

3 Results and discussion

Typical XRD patterns over the 2θ of 10–60 deg range of the as-synthesized MoO_3 samples by hydrothermal reaction at 180°C for 20 h of solutions with three pH values are shown in Fig. 1. At the pH = 1, the XRD peaks were not able to be identified the product phase. But for higher acidity with the pH of 0–0.75, all the diffraction peaks were indexed as pure orthorhombic $\alpha\text{-MoO}_3$ of the JCPDS No. 05-0508 [11], with no other impurity detection. It should be noted that the XRD intensity of MoO_3 at pH = 0 shows higher intensity than those of others, indicating the best crystalline product.

Phase and morphology of the as-synthesized α - MoO_3 nanobelts were characterized by X-ray diffractometer (XRD) of Philips X'Pert MPD using a 1.5405 Å Cu- K_α radiation at 45 kV and 35 mA with a scanning rate of 0.04 deg/s, ranging from 10 to 60 deg. FTIR spectrum was recorded on Perkin Elmer RX Spectrophotometer with KBr as a diluting agent and operated in the range of 400–4,000 cm^{-1} with the resolution of 4 cm^{-1} . Raman spectroscopy, T64000 HORIBA Jobin Yvon, was operated using 50-mW Ar laser with 514.5-nm wavelength. The morphology of the α - MoO_3 nanobelts was investigated by a field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), JEOL JSM-6445F using LaB_6 as electron gun with sample coating by gold sputtering. Transmission electron microscopy (TEM) and selected area electron diffraction (SAED) were performed on a JEOL JEM-2100F at 200 kV. A sample for TEM analysis was prepared by sonicating of dry α - MoO_3 nanobelts in ethanol for

The present analysis indicated that pH of the solution played an important role in controlling the purity of the orthorhombic α -MoO₃ phase and its crystalline degree. The high and sharp diffraction peaks revealed not only the presence of α -MoO₃ but also an indication of the well-crystallized phase synthesized by the process. Comparing with the standard XRD pattern, the stronger intensity of the diffraction peaks of (0*kl*0) with *k* = 2, 4, 6 indicates an anisotropic growth in the *b* axis of the as-synthesized α -MoO₃ phase [12, 13].

Group theory calculation predicted the following irreducible representation at the center of Brillouin zone optical vibration modes of molybdenum trioxide with D_{3h}¹⁶(Pbnm) space group as follows:

$$\Gamma = 8A_g + 8B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g} + 4A_u + 3B_{1u} + 7B_{2u} + 7B_{3u} \quad (1)$$

where A_g , B_{1g} , B_{2g} , and B_{3g} are Raman-active modes, A_u is an inactive mode, and B_{1u} , B_{2u} , and B_{3u} are infrared-active modes [11, 14–16]. Figure 2a shows a typical Raman spectrum of the MoO₃ nanobelts with the twelve peaks at 99, 129, 160, 198, 220, 246, 292, 339, 377, 666, 815, and 991 cm⁻¹ in the wavenumber range of 50–1100 cm⁻¹. The vibration modes, belonging to a highly ordered structure, were very sharp. The peaks at 99 and 129 cm⁻¹ were assigned as the B_{2g} with T_a , and B_{3g} with T_c vibration modes, respectively [17]. That at 160 cm⁻¹ was the A_g/B_{1g} [17] of the $\delta(O_2Mo_2)_n$ vibration mode [14]. The stronger 198 cm⁻¹ peak was assigned as the B_{2g} mode due to the O=Mo=O twisting. Two other weaker peaks at 220 and 246 cm⁻¹ were as A_g with R_c vibration mode, and B_{3g} with O=Mo=O twisting mode, respectively [17, 18]. Other peak at 292 cm⁻¹ could be assigned as the wagging mode for the double bond O=Mo=O, due to the hydration process [18]. The 339 and 377 cm⁻¹ peaks were assigned to be the A_g/B_{1g} mode with the δ O–Mo–O bending, and B_{1g} mode with the δ O–Mo–O scissoring [17]. The 666 cm⁻¹ peak was assigned as the B_{2g}/B_{3g} mode with the ν_{as} O–Mo–O asymmetric stretching of triply coordinated oxygen due to the edge-sharing oxygen of the common three octahedrons [17, 18]. The 815 cm⁻¹ peak corresponded to the A_g mode with the ν_{as} Mo=O asymmetric stretching [17] for the doubly coordinated oxygen due to the corner-sharing oxygen of the common two octahedrons [18]. The 991 cm⁻¹ peak was specified as the A_g mode with the ν_{as} Mo=O asymmetric stretching [17] for the terminal unshared oxygen [18]. The vibration peaks were in good accordance with those reported in literatures for the orthorhombic α -MoO₃ crystalline phase [17–19].

The FTIR spectrum of the as-synthesized α -MoO₃ made as a pellet by KBr mixing was recorded in the wavenumber range of 400–4000 cm⁻¹ as shown in Fig. 3. The absorption band at 555 cm⁻¹ was attributed to the Mo–O–Mo bending with O shared by three Mo [20] inside octahedrons.

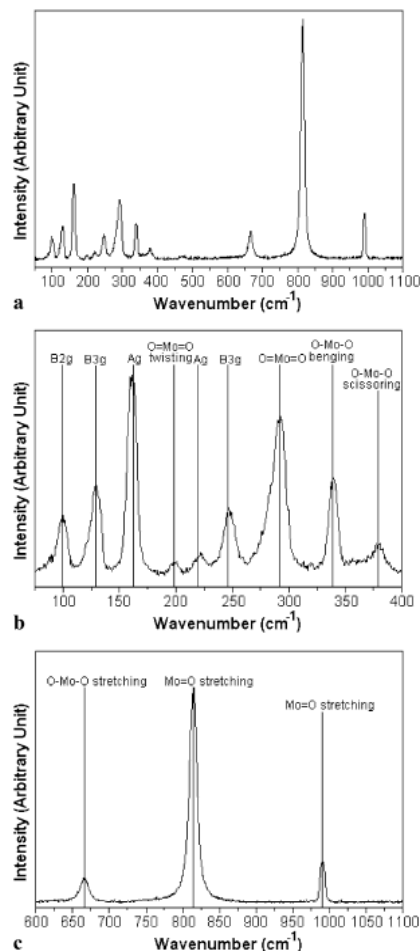


Fig. 2 (a) Raman spectrum of α -MoO₃ nanostructure synthesized by the 180°C and 20 h hydrothermal reaction of the solution with the pH = 0. (b) and (c) are enlarged images of (a)

Those at 818 and 875 cm⁻¹ were attributed to the vibrations of the Mo–O bridging bonds inside the octahedrons [21]. An intensive band at 997 cm⁻¹ was related to the terminal Mo=O bond for crystalline α -MoO₃ [20, 21]. These bands are typical characteristic of crystalline MoO₃, consisting of MoO₆ octahedrons packed as layers [8, 20, 21]. In addition, the bands at 3400 and 1630 cm⁻¹ were the indication of hydroxyl groups adsorbed on the octahedral layer surface [20].

SEM images of the products synthesized at 180°C for 20 h in the pH range of 0–1 are showed in Fig. 4. At pH = 1, the product was composed of both nano- and micro-rods of the impure phases, mixed with one or more impuri-

ties. When the pH of the precursor solution was further reduced by HCl adding to 0.75–0, the α -MoO₃ nanobelts were synthesized. It should be noted that the length of α -MoO₃ nanobelts were controlled by the pH of precursor solutions. Their lengths were from 5 μ m to a few tens of microns by increasing the acidity of the precursor solutions. Low magnification SEM image (Fig. 4f) revealed that the product was consisted of large quantity of uniform nanobelts, synthesized at pH = 0. In the present research, it can be concluded that pH of the precursor solutions played the key role in the phase, impurities and morphology of the nanostructured products.

Further characterization of the α -MoO₃ nanobelts was performed by TEM as shown in Fig. 5a. Clearly, the morphology of α -MoO₃ appeared as nanobelts. They were a few tens of microns long and several tens of nanometers wide with smooth facets enclosing their surfaces with sharp edges and oval tips/ends. The SAED patterns (Fig. 5b–d), recorded from three different α -MoO₃ nanobelts, were further indexed [22, 23] as the (100), (101), and (001) planes with [0–10] as zone axis. They were confirmed that these nanobelts were orthorhombic MoO₃ [11] consisting of dis-

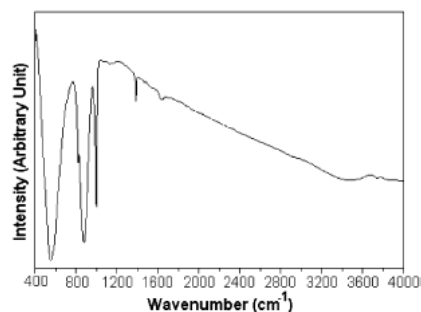
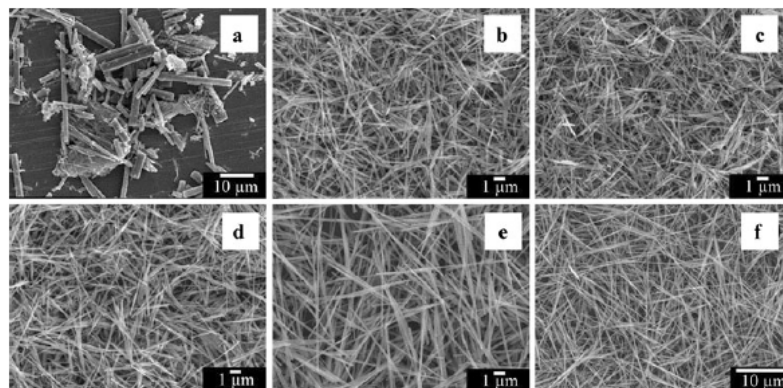


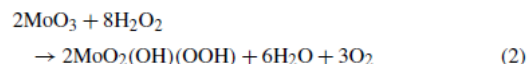
Fig. 3 FTIR spectrum of α -MoO₃ nanostructure synthesized by the 180°C and 20 h hydrothermal reaction of the solution with pH = 0

Fig. 4 SEM images of α -MoO₃ nanostructure synthesized by the 180°C and 20 h hydrothermal reaction of the solutions with the pH of (a) 1, (b) 0.75, (c) 0.5, (d) 0.25, and (e), (f) 0

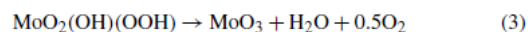


torted MoO₆ octahedrons connected by common corners along the [100] direction (*a*-axis) and common edges along the [001] direction (*c*-axis) with distinctive layered structure parallel to the (010) plane [8, 12]. Bonding along the [100] direction differs greatly from that along the [001] direction, resulting in the difference of chemical reactivity. The interaction of layers along the [010] direction is the weak van der Waals bonding. In contrast, the interconnection along the [001] direction is by strong covalent bonding. Due to the release of more energy to create strong covalent bond of the nanobelts along the [001] direction, these promote their growth along the [001] direction, with the termination along the [100] and [010] directions. In view of energy, the growth of α -MoO₃ nanobelts was preferential along the *c* axis [12, 24], enclosed by six faces of the (100) top and bottom each, two (010) sides, and two (001) ends (inset of Fig. 5a).

Possible formation mechanism of α -MoO₃ nanobelts was proposed and discussed. When commercial MoO₃ powder was dissolved in H₂O₂, the peroxomolybdate solution was synthesized:



During hydrothermal reaction, MoO₂(OH)(OOH) precursors were decomposed by releasing of water and oxygen molecules to form MoO₃ crystal:



At the same time, MoO₆ octahedrons with corner sharing along the [100] direction and edge sharing along the [001] direction including zigzag chains and unique layers parallel to the (010) plane were formed [10, 12].

The electrochemical properties of the as-synthesized α -MoO₃ (Fig. 6) were studied and shown as the cyclic voltammograms recorded at a scanning rate of 0.5 mV/s over the

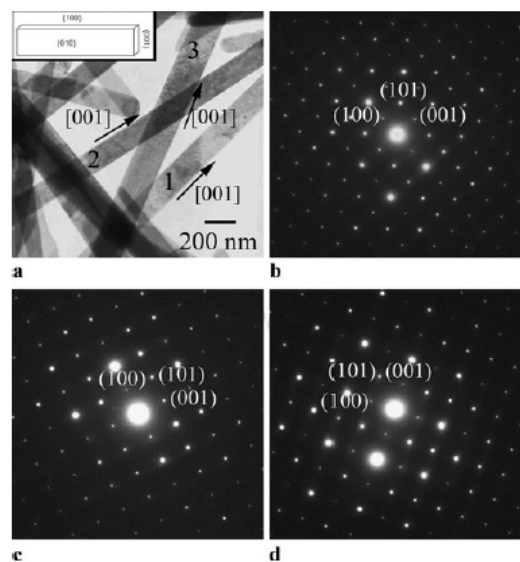


Fig. 5 TEM image and SEAD patterns of α -MoO₃ nanobelts synthesized by the 180°C and 20 h hydrothermal reaction of the solution with pH = 0

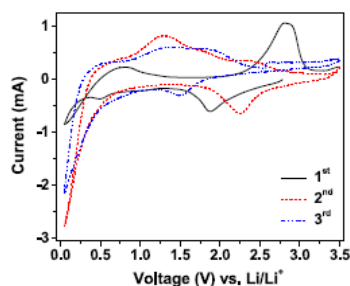
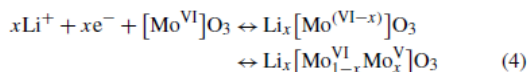


Fig. 6 Three cyclic voltammograms of α -MoO₃ nanobelts synthesized by the 180°C and 20 h hydrothermal reaction of the solution with pH = 0

voltage range of 0.05–3.5 V vs Li/Li⁺. The cathodic and anodic peaks of the 1st cycle respectively appeared at 2.85 and 1.86 V, which were attributed to the lithium-ion intercalation into the α -MoO₃ nanobelt electrode and the deintercalation process, as shown by the following:



Intercalation/deintercalation of electrons and charge balancing lithium cations led to the formation of $\text{Li}_x[\text{Mo}_{1-x}^{\text{VI}}\text{Mo}_x^{\text{V}}]\text{O}_3$. The orthorhombic MoO₃ phase was ready to be intercalated by Li⁺ cations to form

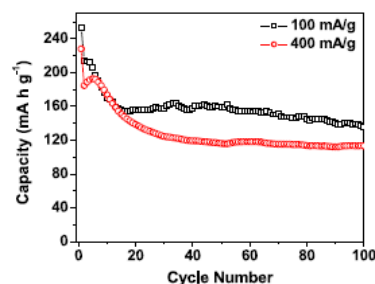


Fig. 7 Cyclic performance of α -MoO₃ nanobelts for charge–discharge current density of 100 and 400 mA g^{−1} (vs Li/Li⁺)

$\text{Li}_x[\text{Mo}_{1-x}^{\text{VI}}\text{Mo}_x^{\text{V}}]\text{O}_3$, where x could be as large as 1.5, with the reduction of oxidation states of Mo from Mo^{VI} to Mo^V [8, 10]. Due to the layered structure of α -MoO₃ nanobelts, Li⁺ cations could be intercalated into/deintercalated out of the structure with easily. Cyclically, the peak potential shifted considerably, and the quantity of inserted Li⁺ ions decreased. For the 2nd and 3rd cycles, the cathodic and anodic peaks were different from those of the first, because the prior inserted Li⁺ ions of single-crystalline MoO₃ nanobelts played an important role in hindering the new Li⁺ ions from being inserted into their interiors, which led to a slow and shallow lithiation/intercalation. Furthermore, the passive film formation on the working electrode could result in the irreversible capacity even after the first cycle. Possible formation of Li₂O at the solid-electrolyte interface (SEI) and electrolytic decomposition/reduction, the intercalation/deintercalation process through the subsequent cycles, and the destruction of α -MoO₃ nanostructure as well as the increase in electrical resistance of working electrode influenced the change of the performance of the irreversible capacity of the cyclic process [1, 6, 7].

Figure 7 shows the capacity–cycle number of α -MoO₃ nanobelts as a cathode material for charge–discharge current density of 100 and 400 mA g^{−1}. The present material has high specific capacities of 252 and 227 mA h g^{−1} for the initiation of charge–discharge process, respectively. Its capacities were decreased to 158 and 124 mA h g^{−1} after 30 cycles due to the irreversible capacity associated with the decomposition of the electrolytic solution and the solid-electrolyte interface (SEI) formation [25–27]. They were constant at 160 and 119 mA h g^{−1} afterwards. Upon further processing to 100 cycles, the capacity losses were 11.4 and 4.8% of the corresponding values at 30 cycles, demonstrating a good cyclic stability.

4 Conclusions

In summary, α -MoO₃ nanobelts with the width up to several tens of nanometers and a few tens of microns long

were synthesized by hydrothermal method without the use of templates or catalysts. XRD, SEM, and TEM analyses show orthorhombic single-crystalline structure with preferential growing along the [001] direction. At the initiation of charge–discharge process, the electrochemical measurement showed high specific capacities of 252 and 227 mA h g⁻¹ for the current densities of 100 and 400 mA g⁻¹. The nanobelts showed a good stability although the process achieved at 100 cycles.

Acknowledgements We wish to thank the National Nanotechnology Center (NANOTEC), National Science and Technology Development Agency for providing financial support through the project P-10-11345, the Thailand's Office of the Higher Education Commission through the National Research University (NRU) Project, and the Thailand Research Fund through the TRF Research Grant.

References

1. L.C. Yang, Q.S. Gao, Y. Tang, Y.P. Wu, R. Holze, *J. Power Sources* **179**, 357–360 (2008)
2. H. Habazaki, M. Kiriu, H. Konno, *Electrochem. Commun.* **8**, 1275–1279 (2006)
3. W.T. Jeong, J.H. Joo, K.S. Lee, *J. Alloys Compd.* **358**, 294–301 (2003)
4. A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, *Mater. Lett.* **61**, 3805–3808 (2007)
5. M.G. Kim, J. Cho, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1497–1514 (2009)
6. Y. Cai, S. Liu, X. Yin, Q. Hao, M. Zhang, T. Wang, *Physica E* **43**, 70–75 (2010)
7. M.S. Park, G.X. Wang, Y.M. Kang, D. Wexler, S.X. Dou, H.K. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 750–753 (2007)
8. Ch.V.S. Reddy, E.H. Walker Jr., C. Wen, S. Mho, *J. Power Sources* **183**, 330–333 (2008)
9. J.W. Bullard III, R.L. Smith, *Solid State Ion.* **160**, 335–349 (2003)
10. L. Zheng, Y. Xu, D. Jin, Y. Xie, *Chem. Mater.* **21**, 5681–5690 (2009)
11. Powder Diffraction File, JCPDS-ICDD, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3273, USA (2001)
12. S. Wang, Y. Zhang, X. Ma, W. Wang, X. Li, Z. Zhang, Y. Qian, *Solid State Commun.* **136**, 283–287 (2005)
13. Q.P. Ding, H.B. Huang, J.H. Duan, J.F. Gong, S.G. Yang, X.N. Zhao, Y.W. Du, *J. Cryst. Growth* **294**, 304–308 (2006)
14. D. Liu, W.W. Lei, J. Hao, D.D. Liu, B.B. Liu, X. Wang, X.H. Chen, Q.L. Cui, G.T. Zou, J. Liu, S. Jiang, *J. Appl. Phys.* **105**, 023513 (2009)
15. X. Chen, W. Lei, D. Liu, J. Hao, Q. Cui, G. Zou, *J. Phys. Chem. C* **113**, 21582–21585 (2009)
16. S. Phadungthitidhada, P. Mangkornong, S. Choopun, N. Mangkornong, *Ceram. Int.* **34**, 1121–1125 (2008)
17. T. Siciliano, A. Tepore, E. Filippo, G. Micocci, M. Tepore, *Mater. Chem. Phys.* **114**, 687–691 (2009)
18. K. Kalantar-zadeh, J. Tang, M. Wang, K.L. Wang, A. Shailos, K. Galatsis, R. Kojima, V. Strong, A. Lech, W. Wlodarski, R.B. Kaner, *Nanoscale* **2**, 429–433 (2010)
19. J.V. Silveira, J.A. Batista, G.D. Saraiva, J.M. Filho, A.G.S. Filho, S. Hue, X. Wang, *Vib. Spectrosc.* **54**, 179–183 (2010)
20. T. Xia, Q. Li, X. Liu, J. Meng, X. Cao, *J. Phys. Chem. B* **110**, 2006–2012 (2006)
21. I.B. Troitskaia, T.A. Gavrilova, S.A. Gromilov, D.V. Sherglov, V.V. Atuchin, R.S. Vemuri, C.V. Ramana, *Mater. Sci. Eng. B* **174**, 159–163 (2010)
22. K.W. Andrews, D.J. Dyson, S.R. Keown, *Interpretation of Electron Diffraction Patterns* (Plenum, New York, 1971)
23. Y. Keereeta, T. Thongtem, S. Thongtem, *J. Alloys Compd.* **509**, 6689–6695 (2011)
24. G. Wei, W. Qin, D. Zhang, G. Wang, R. Kim, K. Zheng, L. Wang, *J. Alloys Compd.* **481**, 417–421 (2009)
25. M.S. Park, Y.M. Kang, G.X. Wang, S.X. Dou, H.K. Liu, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 455–461 (2008)
26. L. Mai, B. Hu, Y. Qi, Y. Dai, W. Chen, *Int. J. Electrochem. Sci.* **3**, 216–222 (2008)
27. T.M. McEvoy, K.J. Stevenson, J.T. Hupp, X. Dang, *Langmuir* **19**, 4316–4326 (2003)



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jallcom

Free-polymer controlling morphology of α -MoO₃ nanobelts by a facile hydrothermal synthesis, their electrochemistry for hydrogen evolution reactions and optical properties

Hathai Sinaim^a, Dong Jin Ham^b, Jae Sung Lee^b, Anukorn Phuruangrat^{c,*}, Somchai Thongtem^{d,e}, Titipun Thongtem^{a,e,**}

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^b Eco-friendly Catalysis and Energy Laboratory (NRL), Department of Chemical Engineering, School of Environmental Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology, San 31, Hyoja-dong, Pohang 790-784, Republic of Korea

^c Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

^d Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^e Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 January 2011

Received in revised form 4 December 2011

Accepted 11 December 2011

Available online 19 December 2011

Keywords:

Hydrothermal synthesis

α -MoO₃ nanobelts

Hydrogen evolution reactions

Optical properties

ABSTRACT

Orthorhombic molybdenum oxide (α -MoO₃) nanobelts were successfully synthesized by the 100–180 °C and 2–20 h hydrothermal reactions of (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O solutions containing 15 ml 2 M acid (HNO₃, H₂SO₄ or HCl) with no surfactant and template adding. These products were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy, and electron microscopy (EM). In the present research, the product synthesized by the 180 °C and 20 h hydrothermal reaction of the solution containing HNO₃ was α -MoO₃ nanobelts with > 10 μ m long and <200 nm wide. Electrochemistry for hydrogen evolution reactions (HER) and optical properties of the as-synthesized α -MoO₃ nanobelts were characterized by linear sweep voltammetry (LSV) and Tafel plot, including UV–vis and photoluminescence (PL) spectroscopy. These imply that α -MoO₃ nanobelts show satisfied performance for HER, with the 3.75 eV direct allowed band gap (E_g) due to the charged transition of O_{2p} → Mo_{4d}, including the emission of 437 nm wavelength at room temperature.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Over the past decades, scientists and engineers have focused on the fabrication of one-dimensional (1-D) inorganic nanomaterials such as nanowires, nanobelts and nanotubes because these materials exhibit novel chemical and physical properties comparing to their corresponding bulks, owing to the reduced size and large surface area to volume ratio [1].

Among layer inorganic materials, molybdenum oxide (MoO₃) with very interesting catalytic, photochromic and electrochromic properties has been widely used as catalytic material, sensors, smart windows, lubricants and electrochemical storages [1–3]. MoO₃ has two basic structures: the thermodynamically stable

orthorhombic MoO₃ (α -type), and the metastable monoclinic MoO₃ (β -type) with ReO₃-type structure. The most important characteristic of α -MoO₃ is its structural anisotropy, considered as a layered structure. Each layer is composed of two sub-layers, formed by corner sharing of octahedrons along the [100] direction, with edge sharing of octahedrons along the [001] direction. Alternating stacks of these layered sheets, bound by the van der Waals interaction along the [010] direction, lead to the formation of α -MoO₃. One might take the benefit of an intrinsic structural anisotropy of α -MoO₃ for tuning its properties by interlayer structural modification and annealing [3,4]. Moreover, α -MoO₃ is a wide band gap (2.6 eV) n-type semiconductor [5], and has been used as a catalyst for hydrogen evolution reaction (HER) [6].

There are a number of reports on the synthesis of 1D MoO₃ nanomaterial which shows a better of both chemical and physical properties than other morphologies. Among them, α -MoO₃ nanorods are promising cathodes in reversible lithium ion batteries. MoO₃ nanobelt films are excellent field emitters. MoO₃ nanorods have been found to be a valuable candidate for use as gas sensors owing to its sensitivity to nitrogen dioxide and anhydrous

* Corresponding author. Tel.: +66 074 288 374; fax: +66 074 288 395.

** Corresponding author at: Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand. Tel. +66 053 943 344; fax +66 053 892 277.

E-mail addresses: phuruangrat@hotmail.com (A. Phuruangrat), ttthongtem@yahoo.com (T. Thongtem).

ammonia, including carbon monoxide and methanol at a working temperature of 200 °C and 40% relative humidity [7].

Nanostructured materials can be synthesized by both physical and chemical methods: solid-state reaction and wet chemical method. Nevertheless, the products obtained from solid-state reactions are irregular morphologies, large particle-sized distribution and non-homogeneous phase. On the other hand, advanced wet chemical method has been succeeded in synthesizing highly purified metal oxides and superconductors with multiple cationic compositions [8]. They include sonochemistry [2], microwave-assisted hydrothermal synthesis [6], spray pyrolysis [9], and hydrothermal reaction [10]. These methods are able to synthesize better crystal quality at lower growth temperature than the solid state route.

In the present research, α -MoO₃ nanostructure was synthesized using a facile hydrothermal process. The influences of different reaction temperatures, holding reaction time and type of acids on phase, morphology and formation mechanism of α -MoO₃ nanostructures were studied. The electrochemistry for hydrogen evolution reaction (HER) and optical properties of the products were also investigated.

2. Experimental

2.1. Synthesis of α -MoO₃ nanobelts

All chemicals with analytical grade, purchased from Fisher Scientific Inc., were used without further purification. First, 0.005 mole ammonium heptamolybdate tetrahydrate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) was dissolved in 20 ml deionized water with 30 min continuous stirring at room temperature. Second, 15 ml 2 M acid (HNO₃, H₂SO₄ or HCl) was added to this colorless solution, and followed by 30 min stirring. Third, these three mixtures were independently transferred into three lab-made Teflon-lined stainless steel autoclaves to 50 ml capacity. The autoclaves were tightly closed and heated at 100–180 °C for 2–20 h in an electric oven. Finally, light-blue precipitates were synthesized, separated by filtration, washed with distilled water for removal of ionic remains in the final products and followed with ethanol to facilitate water evaporation, and dried at 80 °C in an electric oven for 24 h. Phase, morphology and vibration modes, including electrochemical and optical properties of the products were characterized by a variety of techniques.

2.2. Physical, electrochemical and optical properties of α -MoO₃ nanobelts

The as-synthesized α -MoO₃ nanobelts were characterized by X-ray diffractometer (XRD) on Philips X'Pert MPD using a CuK α radiation at 45 kV and 35 mA with a scanning rate of 0.04°/s ranging from 10 to 60°. The XRD raw data were interpreted using X'Pert HighScore software. The morphology of the α -MoO₃ nanobelts was investigated by a low vacuum scanning electron microscopy (LV-SEM), JEOL JSM-5910LV with W as an electron gun. The samples used for LV-SEM were sonicated in ethanol, each of which was subsequently dropped on stubs. Leave them dried in an ambient atmosphere for 24 h, and coat them by gold sputtering. Transmission electron microscopy (TEM) and selected area electron diffraction (SAED) were performed by a JEOL JEM-2100F at 200 kV. The samples used for TEM analysis were prepared by sonicating of dried products in ethanol for 15 min and depositing 3–5 drops of the suspensions onto carbon foils supported on copper grids. FTIR spectra were recorded on Perkin Elmer Spectrum RX FTIR spectrophotometer with KBr as a diluting agent and operated in the range of 400–4000 cm⁻¹ with the resolution of 4 cm⁻¹. Raman spectroscopy, T64000 HORIBA JOBIN YVON, was operated using 30 mW He-Ne laser with 632.8 nm wavelength.

The hydrogen evolution reaction (HER) was tested by a Princeton Applied Research (PAR) for linear sweep potential from -0.20 to 0.20 V (vs RHE) with a scanning rate of 50 mV s⁻¹, using a glassy carbon, Pt wire and Ag/AgCl (3 M NaCl) as working, counter and reference electrodes, respectively, in 1 M H₂SO₄ solution as electrolyte. Working electrode was prepared as explained in the previous reports [6,11].

Absorption property of the as-synthesized α -MoO₃ nanobelts was studied in colloid solutions on Perkin Elmer, Lambda-25 UV–visible (UV–vis) spectrometer in 250–800 nm wavelength range. Photoluminescent (PL) property was investigated by LS50B Perkin Elmer fluorescence spectrophotometer using 337 nm excitation wavelength at room temperature. Each sample for photonic testing was prepared by dissolving 0.02 g product in 100 ml ethanol and followed by 10 min sonication.

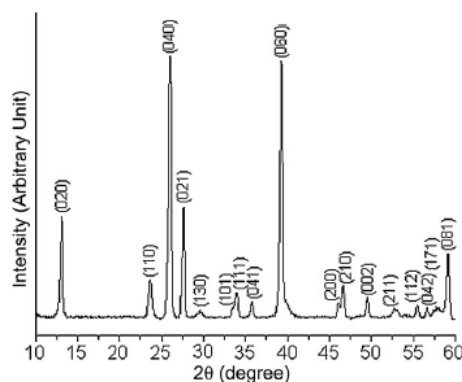


Fig. 1. XRD pattern of α -MoO₃ nanostructure synthesized by hydrothermal reaction at 180 °C for 20 h.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of α -MoO₃ nanobelts

The as-synthesized MoO₃ product was characterized by XRD in order to identify the phase and structure of the product. Fig. 1 shows XRD pattern of the MoO₃ product synthesized by hydrothermal method under 180 °C for 20 h using (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O as molybdenum source and followed by 15 ml 2 M HNO₃ addition. All the diffraction peaks of the product were identified to correspond with orthorhombic MoO₃ (α -MoO₃) of the JCPDS No. 05-0508 [12]. It should be noted that the intensities in the family (0*k*0) planes with *k* = 2, 4, and 6 were higher than those of the standard which revealed a layered crystal structure or a highly anisotropic growth of the oxide [10,13]. Considering MoO₃, it is an orthorhombic structure, composed of highly distorted MoO₆ octahedrons which are interconnected with the edges in the [001] direction and interlinked with the corners in the [100] direction, leading to a so called double-layer planar structure. Each of these double layers is zigzag bonded together by the van der Waals force to make the product appear as stratified structure [14,15]. Therefore, the increasing in the intensities of the (020), (040) and (060) planes implies that the unit cells of layer-structured α -MoO₃ crystal are highly anisotropic growth along the *b* axis.

Fig. 2 shows the low and high magnification SEM images of α -MoO₃. At low magnification (Fig. 2a), the product is completely uniform α -MoO₃ nanobelts with no detection of any other morphologies. Their lengths are >10 μ m, and their widths are <200 nm. The α -MoO₃ nanobelts hydrothermally synthesized by other researchers are compared in Table 1. The present research is at an advantage in synthesizing these α -MoO₃ nanobelts without using any polymers in controlling the structure. The high magnification SEM image (Fig. 2b) shows that the surfaces of α -MoO₃ nanobelts are smooth and even. A typical nanobelt is 100–120 nm thick.

FTIR spectrum (Fig. 3a) shows the vibrational interaction between molybdenum and oxygen atoms of α -MoO₃ nanobelts. The sharp band at 996 cm⁻¹ is assigned as the terminal oxygen symmetric stretching vibration of Mo=O belonging to the layered structured α -MoO₃ phase [14,16,17]. The vibration band at 882 cm⁻¹ corresponds to the bridge oxygen asymmetric stretching vibration of Mo–O–Mo [13,14,16,17], and at 570 cm⁻¹ to the symmetric stretching vibration of O atoms linked to three Mo atoms [13,14,16].

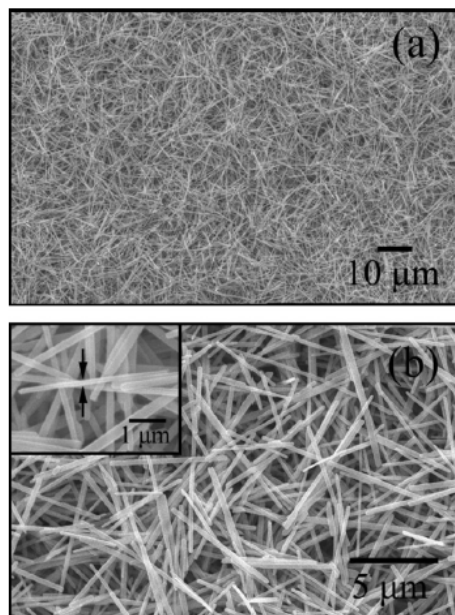


Fig. 2. SEM images at (a) low and (b) high magnifications of α -MoO₃ nanobelts synthesized by hydrothermal reaction at 180 °C for 20 h.

The α -MoO₃ is a layer structure with ABA stacking, which contains edge- and corner-linked octahedrons. The Mo⁶⁺ ions occupy in octahedral interstices within the lattice of O²⁻ ions. Layered α -MoO₃ structure is composed of one Mo atom and three nonequivalent types of O atoms, namely, O₁, O₂, and O₃. The Mo–O₁ is the shortest bond with 1.67 Å apart. In the *c* axis, there are two equal Mo–O₂ bonds with 1.95 Å long, and the third bond is in the *b* axis with 2.33 Å long. Along the *a* axis, there are two Mo–O₃ bonds with 1.73 and 2.23 Å long [18]. Group theory predicted the following irreducible representation at the center (Γ) of Brillouin zone. Optical vibrational modes of molybdenum oxide with D_{2h}¹⁶ (Pbnm) space group are given as follows.

$$\Gamma = 8A_g + 8B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g} + 4A_u + 3B_{1u} + 7B_{2u} + 7B_{3u} \quad (1)$$

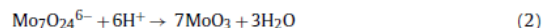
where A_g , B_{1g} , B_{2g} , and B_{3g} are Raman-active modes. A_u is an inactive mode, and B_{1u} , B_{2u} and B_{3u} are infrared-active modes [18,19]. The Raman spectrum of α -MoO₃ operated using 632.8 nm wavelength of He–Ne laser at 50–1100 cm^{−1} is shown in Fig. 3b. Roughly speaking, the Raman spectrum of α -MoO₃ was classified into stretching, deformation and lattice modes at 1000–600, 400–200, and below 200 cm^{−1}, respectively [18,20]. The peak at 159 cm^{−1} is the A_g/B_{1g} mode, corresponding to the δ (O₂Mo₂)_n polyhedrons along with the chain axis. Its intensity was strongly increased by the polarization along the *c* axis. The peaks at 82, 98,

116, and 127 cm^{−1} were specified as the A_g , B_{2g} , B_{2g} and B_{3g} , corresponding to the T_a, T_a, T_c and T_c translation of rigid MoO₄ chain modes, respectively. Between 400 and 200 cm^{−1} vibrations are the 245 (B_{3g} , δ O₂–Mo–O₂ scissoring), 292 (B_{3g} , δ O₁–Mo–O₁ wagging), 338 (A_g/B_{1g} , δ O₃–Mo–O₃ bending), and 379 cm^{−1} (B_{1g} , δ O₂–Mo–O₂ scissoring) peaks. The peak at 471 cm^{−1} is the A_g mode which corresponds to the ν_{as} Mo–O₂–Mo stretching and bending vibration. The 664 cm^{−1} peak is the B_{2g}/B_{3g} mode, corresponding to the ν_{as} Mo–O₂–Mo stretching. Those at 816 and 992 cm^{−1} are the A_g modes. They are specified as the ν_s Mo–O₃–Mo stretching of which bonding aligns along the *a* axis, and ν_{as} Mo–O₁ stretching of which bonding aligns along the *b* axis [18–24]. Different Raman vibration modes of the present α -MoO₃ nanobelts and those of other reports are compared in Table 2.

TEM image of α -MoO₃ (Fig. 4a) shows uniform nanobelts with 100–200 nm wide and several μ m long. Their surfaces are very smooth and even. The selected area electron diffraction (SAED) patterns (Fig. 4b–d) were recorded perpendicular to the growth direction of the three nanobelts of Fig. 4a. They appear as bright spots of electron diffraction patterns which indicate the single crystalline nanobelts with high crystallinity. All SAED patterns were indexed to correspond with the (001), (101) and (100) planes with the electron beams in the [010], [010], and [010] directions of the individual α -MoO₃ nanobelts as compared to those of the JCPDS standard No. 05-0508 [12]. They were suggested that the product was α -MoO₃ nanobelts growing along the [001] direction [10]. The α -MoO₃ nanobelt structure model (inset of Fig. 4a) grows along the *c* axis, with the $\pm(100)$ top and bottom, $\pm(010)$ side, and $\pm(001)$ end surfaces [10]. In general, α -MoO₃ is composed of distorted MoO₆ octahedrons with sharing corners along the [100] direction (*a*-axis), and zigzag edges along the [001] direction (*c*-axis) to form layers. Each of the layers is bound together by the weak van der Waals attraction along the *b*-axis to form the pronounced nanomaterial with large surface area to volume ratio [16,19].

In contrast, the interaction along the *c* axis is strong covalent bond, implying that more energy was released during their growth along the [001] direction. The energy release was in favor with the growth of α -MoO₃ unit cells along the *b* axis. The XRD peaks of the (001) planes were higher than those of the corresponding standard, since the (010) plane retained in the final product, as the consequence of fast growing rate [6,10].

The formation mechanism of α -MoO₃ nanobelts from isopoly-molybdate (Mo₇O₂₄)^{6−} anions under hydrothermal treatment was reported by Lou and Zeng [4] as follows.



The Mo₇O₂₄^{6−} anions were obtained by dissolving of (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O as starting material in a solution containing HNO₃. The overall equilibrium would shift the hydrothermal reaction to the right, although several intermediate steps may proceed. Thus other compounds/phases may exist. However, Xia et al. [25] suggested the growth of 1-D α -MoO₃ nanostructure by electroneutral and dehydration reactions as follows.

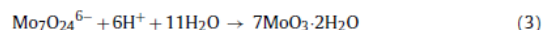


Table 1
The 1D α -MoO₃ nanostructure synthesized by hydrothermal reactions.

Researchers	Mo source	Polymer	Temperature (°C)	Time (h)	Morphology	Length (μ m)	Width (nm)
Wang et al. [10]	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	CTAB	180	20	Nanobelts	>5	100–200
Reddy et al. [13]	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	PVP	180	360	Nanorods	6	5–100
Reddy et al. [16]	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	PEG	180	96	Nanobelts	1–5	100–600
Mohan et al. [17]	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	PEG	180	48	Nanobelts	<0.32	70–180
Ours	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	Free	180	20	Nanobelts	>10	<200

CTAB, cetyltrimethyl ammonium bromide; PVP, polyvinylpyrrolidone; PEG, polyethylene glycol.

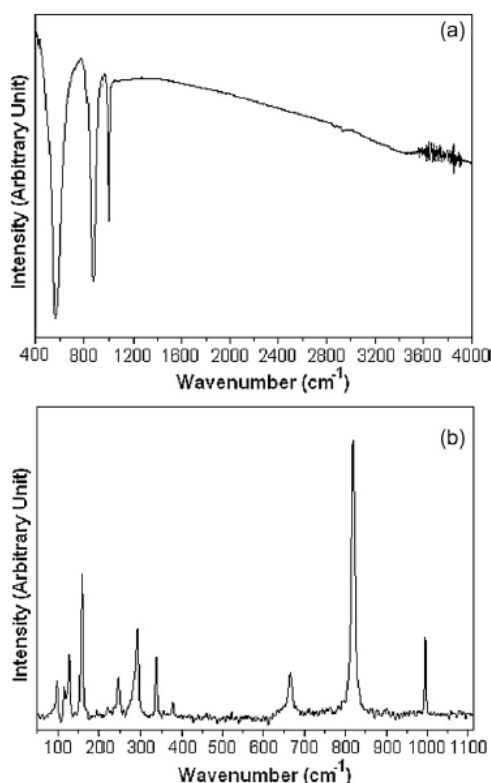
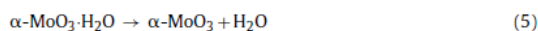


Fig. 3. (a) FTIR and (b) Raman spectra of α - MoO_3 nanobelts synthesized by hydrothermal reaction at 180°C for 20 h.

At high temperature, water was released by two steps as follows.



The crystal structure of $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is monoclinic symmetry and does not display any one-dimensional chain structure.

$\alpha\text{-MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ exhibits $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ chains running along the $[001]$ direction. There is the maximum intensity of one-dimensional growth due to the presence of two different sorts of chains along the a and c axes of orthorhombic $\alpha\text{-MoO}_3$ [25].

3.2. The effect of reaction temperature, holding time and type of acids on the formation of $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts

The effect of reaction temperature, holding time and type of acids was studied during the formation of $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts. Figs. S1 and S2 of the Supporting Information show the XRD patterns and SEM images of $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts, which were synthesized by hydrothermal reactions at $100\text{--}180^\circ\text{C}$ for 20 h. XRD analysis proved that the product at 100°C for 20 h was composed of mixed phase of hexagonal MoO_3 ($h\text{-MoO}_3$) and orthorhombic $\alpha\text{-MoO}_3$, corresponding to the JCPDS No. 21-0569 for $h\text{-MoO}_3$, and 05-0508 for orthorhombic $\alpha\text{-MoO}_3$ [12]. The $h\text{-MoO}_3$ phase became lessened when the reaction hydrothermal temperature was increased. Pure $\alpha\text{-MoO}_3$ was synthesized at 140°C and above, with no detection of any other impurities. The $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts were agglomerated as nanobelt bundles at $100\text{--}160^\circ\text{C}$ for 20 h. They were separated into individual uniform nanobelts at 180°C for 20 h. Figs. S3 and S4 of the Supporting Information show the XRD patterns and SEM images of $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts synthesized by the hydrothermal reactions at a constant temperature of 180°C for 2–20 h. When the reaction time was decreased from 20 h to 5 h, the product remained as pure $\alpha\text{-MoO}_3$ phase. Upon reducing the length of time to 2 h, the mixture of $h\text{-MoO}_3$ and $\alpha\text{-MoO}_3$ as minor and major phases was detected. At this stage (180°C , 2 h), the agglomerated bundle of nanobelts was synthesized. For longer time (5–10 h), individual of $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts was synthesized, but composed of a mixture of nano- and micro-belts. At 180°C for 20 h, uniform $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts were synthesized and detected.

When either HCl or H_2SO_4 instead of HNO_3 was used, the XRD patterns (Fig. S5 of the Supporting Information) remained the same, excluding intensities of the diffraction peaks. The XRD patterns also corresponded to the pure phase of $\alpha\text{-MoO}_3$, but all intensities of the diffraction peaks of $\alpha\text{-MoO}_3$ for using of HCl and H_2SO_4 became lessened – lowering the degree of crystallinity. The products synthesized in the HCl and H_2SO_4 acidic solutions, shown by SEM images (Fig. S6 of the Supporting Information), are short agglomerated $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts. These proved that the reaction hydrothermal temperature, holding reaction time and type of acids are the key factors used to control pure phase and uniform $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts. In general, the nanomaterials with high crystallinity

Table 2
Raman vibration modes of $\alpha\text{-MoO}_3$ nanostructures.

Raman vibration modes	Assignment	Wavenumber (cm^{-1})					
		Ours	Ref. [18]	Ref. [21]	Ref. [22]	Ref. [23]	Ref. [24]
A_g	T_a Translation of rigid MoO_4 chain (T_a)	82	–	89	82	82	83
B_{2g}	T_a Translation of rigid MoO_4 chain (T_a)	98	–	100	–	98	98
B_{2g}	T_c Translation of rigid MoO_4 chain (T_c)	116	116	116	115	114	116
B_{3g}	T_c Translation of rigid MoO_4 chain (T_c)	127	130	129	129	128	128
A_g/B_{1g}	$\delta(\text{O}_2\text{Mo}_2)_h$	159	157	159	158	157	156
B_{2g}	$\delta \text{O}_2\text{--Mo--O}_2$ scissoring	196	198	197	198	197	198
A_g	$\delta \text{O}_2\text{--Mo--O}_2$ scissoring	218	217	216	216	216	218
B_{3g}	$\delta \text{O}_2\text{--Mo--O}_2$ scissoring	245	246	247	246	244	246
B_{2g}	$\delta \text{O}_1\text{=Mo=O}_1$ wagging	283	284	285	284	282	286
B_{3g}	$\delta \text{O}_1\text{=Mo=O}_1$ wagging	292	291	293	–	–	291
A_g/B_{1g}	$\delta \text{O}_3\text{--Mo--O}_3$ bending	338	338	334	336	336	338
A_g	$\delta \text{O}_2\text{=Mo=O}_2$ scissoring	365	365	366	365	365	366
B_{1g}	$\delta \text{O}_2\text{=Mo=O}_2$ scissoring	379	378	376	379	377	380
A_g	$\nu_{24} \text{ Mo--O}_2\text{--Mo}$ bending	471	471	473	–	469	472
B_{2g}/B_{3g}	$\nu_{24} \text{ Mo--O}_2\text{--Mo}$ stretching	664	667	667	666	666	666
A_g	$\nu_{15} \text{ Mo--O}_3\text{--Mo}$ stretching	816	817	823	819	818	820
A_g	$\nu_{25} \text{ Mo=O}_1$ stretching	992	996	996	996	994	996

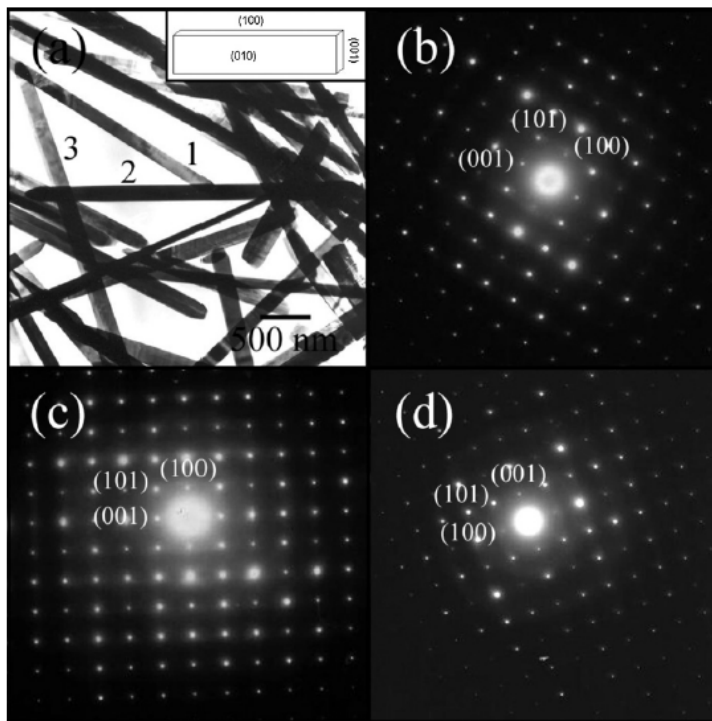
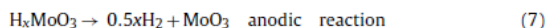
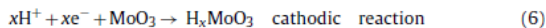


Fig. 4. (a) TEM image and structure model (inset) of α - MoO_3 nanobelts synthesized by hydrothermal reaction at 180°C for 20 h, and (b–d) SAED patterns on the 1, 2 and 3 nanobelts of (a).

and uniform morphology have the potential to improve the electrochemical and photoluminescent properties. Therefore, the best condition for the synthesis of uniform α - MoO_3 nanobelts with high crystallinity in this research is the 180°C and 20 h hydrothermal processing of the solution containing 15 ml 2 M HNO_3 .

3.3. Electrochemical property of α - MoO_3 nanobelts

α - MoO_3 is a material with tunnel structure for using in electrochromic applications, constituted by $[\text{MoO}_6]^{6-}$ octahedrons with sharing edges and corners, resulting in zigzag chains and unique layers binding along the $[010]$ direction. Consider three phases of MoO_3 , monoclinic (β - MoO_3) is metastable. At 140°C and above, h-MoO_3 (hexagonal) would transformed into orthorhombic α - MoO_3 – the most thermodynamically stable phase [10,14]. Smaller ions such as H^+ and Li^+ can be intercalated in its layer structure [16,17,26–28]. The hydrogen evolution reaction (HER) in 1 M H_2SO_4 with α - MoO_3 nanobelts as a catalyst can be explained as follows [11].



where x is the stoichiometric parameter which varied between 0 and 1. When a voltage (cathodic reaction) was applied, H^+ ions migrated in the layered $[\text{MoO}_6]^{6-}$ octahedrons along the (010) plane of α - MoO_3 , with electron trapping on some Mo^{6+} , forming Mo^{5+} . Coloration was attributed to the intervalence charged transition between Mo^{6+} and the newly formed Mo^{5+} . The intercalated

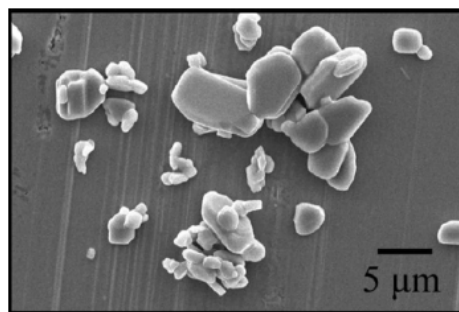


Fig. 5. SEM image of commercial MoO_3 microparticles.

H_xMoO_3 is known as the molybdenum bronze [28]. At the anodic reaction, it led to the oxidation of Mo(V) with the evolution of H_2 gas [6,11]. The HER of α - MoO_3 nanobelts was investigated by linear sweep voltammetry (LSV) and Tafel plot comparing to the commercial MoO_3 microparticles with the particle size of 2–5 μm (Fig. 5).

Fig. 6 shows the LSV curves of pure glassy carbon electrode (black/top), commercial MoO_3 microparticles (blue/middle), and α - MoO_3 nanobelts (green/bottom). The pure glassy carbon electrode shows no actively electrochemical reaction. When the surfaces of glassy carbon electrodes were coated by commercial MoO_3 microparticles

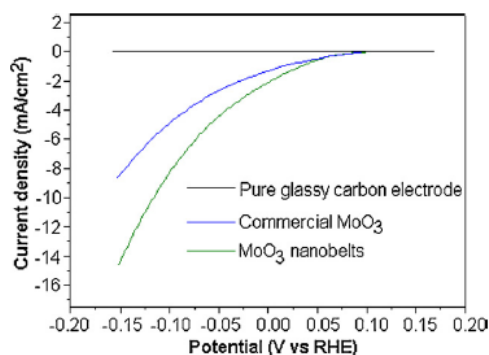


Fig. 6. LSV curves of HER testing for pure glassy carbon, and carbon electrodes coated with α -MoO₃ nanobelts and commercial MoO₃ microparticles.

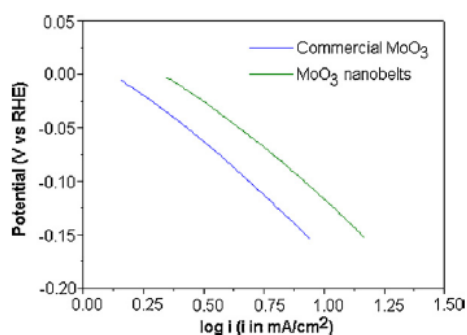


Fig. 7. Tafel plots of α -MoO₃ nanobelts and commercial MoO₃ microparticles.

and α -MoO₃ nanobelts, they showed the current density of -2.68 , -4.89 and -8.33 mA/cm², and -4.54 , -8.25 and -14.41 mA/cm² at -0.05 , -0.10 and -0.15 V, respectively. The electrocatalytic activity of α -MoO₃ nanobelts is ~ 1.70 times higher than that of the commercial MoO₃ microparticles. (For interpretation of the references to color in this text, the reader is referred to the web version of this article.)

Tafel plots as shown in Fig. 7 were calculated from LSV data at low over-potential region from -0.005 to -0.035 V (vs RHE). Comparing Tafel plots between α -MoO₃ nanobelts (green/right) and commercial MoO₃ microparticles (blue/left), the exchange current density (I_0) of α -MoO₃ nanobelts (2.10 mA/cm²) was higher than that of the commercial MoO₃ microparticles (1.34 mA/cm²). The high exchange current density (I_0) of α -MoO₃ nanobelts implied that lower intrinsic electric resistance originated from the vectorial electron transfer along the crystal growth direction. This phenomenon has been apparently detected in 1-D nanostructure which preserved the high aspect ratio to their unique textural properties. Owing to the vectorial electron transfer, α -MoO₃ nanobelts could provide facile electron pathway, and the enhanced electrochemical activity was detected. Furthermore, the Tafel slope and onset potential of α -MoO₃ nanobelts were -131 mV/dec and $+0.096$ V vs RHE, respectively. They were higher than the -138 mV/dec and $+0.094$ V vs RHE of the commercial MoO₃ microparticles. More positive onset potential of α -MoO₃ nanobelts could turn out to be a more active electrocatalyst than the commercial MoO₃ microparticles. Lower Tafel slope has been related with the large number of electrons participating in HER. The number of electrons of α -MoO₃

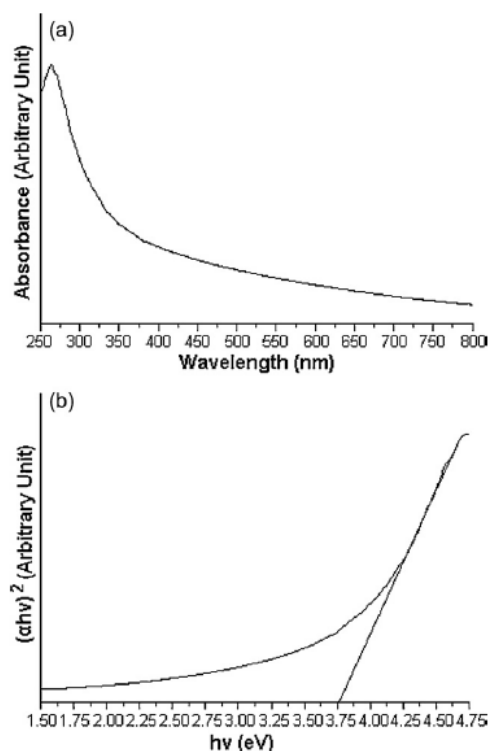


Fig. 8. (a) UV-vis absorbance, and (b) the $(\alpha hv)^2$ vs $h\nu$ plot of α -MoO₃ nanobelts.

nanobelts and commercial MoO₃ microparticles was 0.9 and 0.85, respectively. Consequently, these electrochemical results have provided that 1-D structured α -MoO₃ nanobelts as electrocatalyst could be a better performance than general 0-D particles for HER. The electrochemical data for HER was also summarized in Table 3. (For interpretation of the references to color in this text, the reader is referred to the web version of this article.)

3.4. Optical property of α -MoO₃ nanobelts

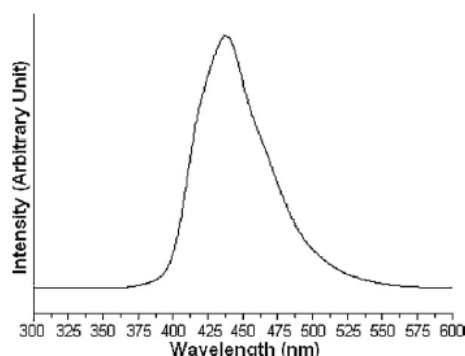
The optical absorption spectrum of α -MoO₃ nanobelts (Fig. 8a) exhibited the strong absorption centered at ~ 262 nm in the UV region, due to the charged transfer in the [MoO₆]⁶⁻ octahedrons [29]. The direct band gap (E_g) was calculated from the relation between the absorption coefficient and photon energy given by

$$\alpha hv = (hv - E_g)^n \quad (8)$$

where α , h , ν , and E_g are the absorbance, Planck constant, photon frequency, and photonic band gap, respectively. The parameter n is a constant associated with the different types of electronic transition: $n = 1/2$, 2 , $3/2$ or 3 for direct allowed, indirect allowed, direct forbidden and indirect forbidden transitions, respectively [29–31]. Fig. 8b shows the plot of $(\alpha hv)^2$ vs $h\nu$. By extrapolating the linear portion of the curve to zero absorbance, the direct E_g of α -MoO₃ nanobelts was determined to be 3.75 eV, larger than that of its bulk state (2.9 eV) [32], due to the quantum size effect [33]. The gap is increased with the decrease in the particle sizes and increase in the surface area to volume ratios. Morphologies, crystalline degree and structural order-disorder can play the role in the gap [34] as

Table 3Electrocatalytic HER properties of commercial MoO_3 microparticles and $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts.

Electrocatalyst	Specific activity at -0.05 V (mA/cm^2)	Specific activity at -0.10 V (mA/cm^2)	Specific activity at -0.15 V (mA/cm^2)	Onset potential (V vs RHE)	Tafel slope ^a (mV/dec)	I_0 (mA/cm^2)
MoO_3 microparticles	−2.68	−4.89	−8.33	+0.094	−138	1.34
$\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts	−4.54	−8.25	−14.41	+0.096	−131	2.10

^a In the low overpotential region from -0.005 V to -0.035 V (vs RHE).**Fig. 9.** PL emission of $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts at room temperature.

well. The direct allowed E_g for the absorbance of $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts was caused by the charged transition from the uppermost valence band of O_{2p} to the lowest conduction band of Mo_{4d} ($\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Mo}_{4d}$) of $\alpha\text{-MoO}_3$ [35].

Fig. 9 is a photoluminescence spectrum of $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts excited by 337 nm wavelength at room temperature. It shows a broad peak at 375–550 nm with the maximum emission peak at 437 nm, corresponding to the report of Song et al. [36], due to the charged transition from the lowest conduction band to the uppermost valence band of $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts.

4. Conclusions

In summary, $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts with $>10\text{ }\mu\text{m}$ long and $<200\text{ nm}$ wide were successfully synthesized under hydrothermal reaction at 180°C for 20 h in controlling agent solution. In the present research, $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts grew along the c axis, with the $\pm(100)$ top and bottom and $\pm(010)$ side surfaces. Comparing HER of $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelts and that of the commercial MoO_3 microparticles, the first showed the better performance electrochemical HER activity, including the 3.75 eV energy gap caused by the $\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Mo}_{4d}$ charged transition, and the 437 nm emission peak excited by 337 nm wavelength at room temperature.

Acknowledgements

We wish to thank the National Nanotechnology Center (NAN-OTEC), National Science and Technology Development Agency, for providing financial support through the project code: P-10-11345, the Thailand's Office of the Higher Education Commission through the National Research University (NRU) Project, and the Thailand Research Fund (TRF) through the TRF Research Grant, including Graduate School of Chiang Mai University through the general support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jallcom.2011.12.024.

References

- [1] R.Q. Song, A.W. Xu, B. Deng, Y.P. Fang, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 22758–22766.
- [2] S.R. Dhage, M.S. Hassan, O.B. Yang, Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 511–514.
- [3] L. Mai, B. Hu, W. Chen, Y. Qi, Ch. Lao, R. Yang, Y. Dai, Zh.L. Wang, Adv. Mater. 19 (2007) 3712–3716.
- [4] X.W. Lou, H.Ch. Zeng, Chem. Mater. 14 (2002) 4781–4789.
- [5] G. Wei, W. Qin, D. Zhang, G. Wang, R.Y. Kim, K. Zheng, L. Wang, J. Alloys Compd. 481 (2009) 417–421.
- [6] A. Phuruangrat, D.J. Ham, S. Thongtem, J.S. Lee, Electrochem. Commun. 11 (2009) 1740–1743.
- [7] G.S. Zakharova, C. Täschner, V.L. Volkov, I. Hellmann, R. Klingeler, A. Leonhardt, B. Büchner, Solid State Sci. 9 (2007) 1028–1032.
- [8] J.H. Ryu, J.W. Yoon, K.B. Shim, Solid State Commun. 133 (2005) 657–661.
- [9] S.S. Mahajan, S.H. Mujawar, P.S. Shinde, A.I. Inamdar, P.S. Patil, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 (2009) 183–187.
- [10] Sh. Wang, Y. Zhang, X. Ma, W. Wang, X. Li, Z. Zhang, Y. Qian, Solid State Commun. 136 (2005) 283–287.
- [11] A. Phuruangrat, D.J. Ham, S.J. Hong, S. Thongtem, J.S. Lee, J. Mater. Chem. 20 (2010) 1683–1690.
- [12] Powder Diffraction File, JCPDS-ICDD, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3273, U.S.A., 2001.
- [13] Ch.V.S. Reddy, E.H. Walker Jr., S.A. Wicker Sr., Q.L. Williams, R.R. Kalluru, J. Solid State Electrochem. 13 (2009) 1945–1949.
- [14] L. Cheng, M. Shao, X. Wang, H. Hu, Chem. Eur. J. 15 (2009) 2310–2316.
- [15] M.B. Rahmani, S.H. Keshmiri, J. Yu, A.Z. Sadek, L. Al-Mashat, A. Moafi, K. Latham, Y.X. Li, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, Sens. Actuators B 145 (2010) 13–19.
- [16] Ch.V.S. Reddy, E.H. Walker Jr., Ch. Wen, S. Mho, J. Power Sources 183 (2008) 330–333.
- [17] V.M. Mohan, H. Bin, W. Chen, J. Solid State Electrochem. 14 (2010) 1769–1775.
- [18] D. Liu, W.W. Lei, J. Hao, D.D. Liu, B.B. Liu, X. Wang, X.H. Chen, Q.L. Cui, G.T. Zou, J. Liu, S. Jiang, J. Appl. Phys. 105 (2009) 023513-1–023513-7.
- [19] X. Chen, W. Lei, D. Liu, J. Hao, Q. Cui, G. Zou, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 21582–21585.
- [20] S. Phadungditidhada, P. Mangkornong, S. Chooon, N. Mangkornong, Ceram. Int. 34 (2008) 1121–1125.
- [21] M. Dieterle, G. Weinberg, G. Mestl, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 812–821.
- [22] T. Siciliano, A. Tepore, E. Filippo, G. Micocci, M. Tepore, Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 687–691.
- [23] L.G. Pereira, L.E.B. Soledade, J.M. Ferreira, S.J.G. Lima, V.J. Fernandes Jr., A.S. Araújo, C.A. Paskocimas, E. Longo, M.R.C. Santos, A.G. Souza, I.M.G. Santos, J. Alloys Compd. 459 (2008) 377–385.
- [24] L. Seguin, M. Figlarz, R. Cavagnat, J.C. Lassègues, Spectrochim. Acta Part A 51 (1995) 1323–1344.
- [25] T. Xia, Q. Li, X. Liu, J. Meng, X. Cao, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 2006–2012.
- [26] X.K. Hu, Y.T. Qian, Z.T. Song, J.R. Huang, R. Cao, J.Q. Xiao, Chem. Mater. 20 (2008) 1527–1533.
- [27] L. Zheng, Y. Xu, D. Jin, Y. Xie, Chem. Mater. 21 (2009) 5681–5690.
- [28] J. Chen, H. Yang, L. Chang, W. Fu, Y. Zeng, H. Zhu, G. Zou, Front. Phys. China 1 (2007) 92–95.
- [29] Y. Keereeta, T. Thongtem, S. Thongtem, J. Alloys Compd. 509 (2011) 6689–6695.
- [30] T. Thongtem, S. Jattukul, Ch. Pilapong, S. Thongtem, Curr. Appl. Phys. 12 (2012) 23–30.
- [31] S. Suwanboon, R. Tanattha, R. Tanakorn, Songklanakarin J. Sci. Technol. 30 (2008) 65–69.
- [32] Y. Zhao, J. Liu, Y. Zhou, Z. Zhang, Y. Xu, H. Naramoto, S. Yamamoto, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) L547–L552.
- [33] T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 7581–7585.
- [34] T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, Mater. Lett. 61 (2007) 3235–3238.
- [35] M. Itoh, K. Hayakawa, Sh. Oishi, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 6853–6864.
- [36] J. Song, X. Ni, D. Zhang, H. Zheng, Solid State Sci. 8 (2006) 1164–1167.