

## บทที่ 2

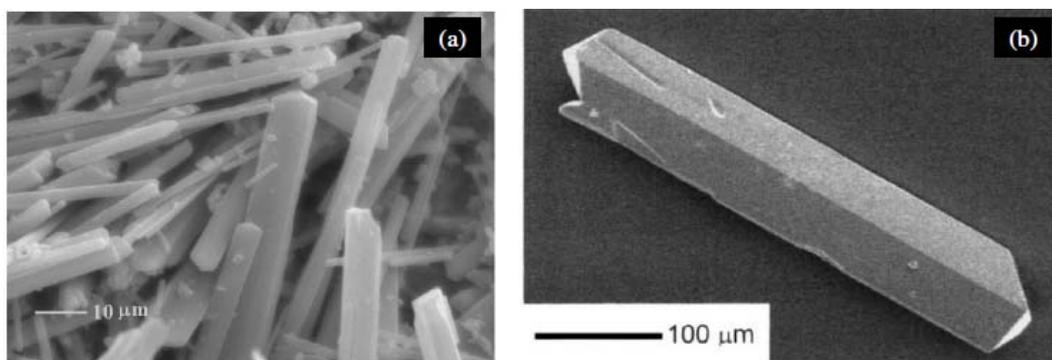
### แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

#### 2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

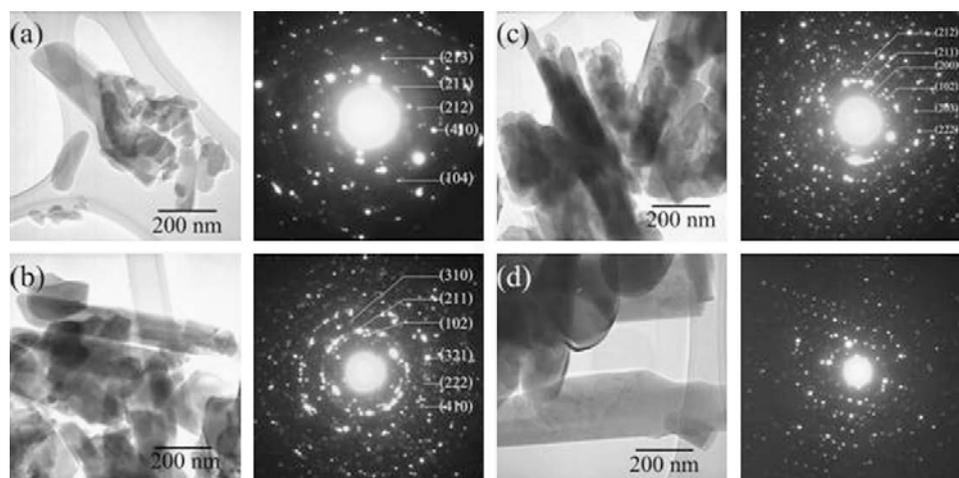
สำหรับสารประกอบกลุ่มของซิงค์ฟอสเฟต และที่มีซิงค์ฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบ ก็สารประกอบโลหะฟอสเฟตชนิดหนึ่งที่ได้รับคามสนใจอย่างยิ่ง เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลายดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า สามารถเตรียมสารประกอบซิงค์ฟอสเฟตเหล่านี้ได้หลายวิธี อาทิ เช่น งานวิจัยของ Lapshin (2005) สามารถเตรียมผลึกของ  $Zn_3(PO_4)_2$  ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งได้ ซึ่งเป็นวิธีที่สามารถเตรียมสารได้ทีละปริมาณมากๆ วิธีการไม่ยุ่งยาก สารตั้งต้นราคาค่อนข้างถูก อย่างไรก็ตาม การเตรียมด้วยวิธีนี้ยังมีข้อด้อยอยู่ คือ มีการใช้อุณหภูมิค่อนข้างสูง ทำให้สิ้นเปลืองพลังงาน อนุภาคที่ได้มีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันกลายเป็นอนุภาคใหญ่และไม่สม่ำเสมอ ทำให้ต้องมีการบดย่อยอยู่เสมอ ส่งผลให้มีโอกาสปนเปื้อนได้ง่าย ทำให้ความบริสุทธิ์ของสารค่อนข้างต่ำ ทำให้ประสิทธิภาพของสารด้อยลงไป ยิ่งไปกว่านั้น สารตั้งต้นที่ใช้นั้นมักจะเป็นกลุ่มของโลหะคาร์บอเนต ในกระบวนการสังเคราะห์จึงมีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมตามมา และเนื่องจากอนุภาคที่ได้มีขนาดใหญ่และไม่สม่ำเสมอจึงส่งผลให้เมื่อนำไปประยุกต์ใช้ เช่น การเคลือบผิว ทำให้ชิ้นงานที่ได้มีคุณภาพต่ำ เช่น ความหนาไม่สม่ำเสมอ ผิวไม่เรียบ การเกาะกับผิววัสดุรองรับไม่ดี เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีนักวิจัยหลายกลุ่มที่สามารถเตรียมผลึกเชิงเดี่ยว (single crystal) ของสารกลุ่มนี้ได้ เช่น งานวิจัยของ Echavarría และคณะ (2003) สามารถทำการสังเคราะห์ผลึกเชิงเดี่ยวของ  $KZn_2(PO_4)(HPO_4)$  ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลได้ แสดงดังภาพที่ 2.1 (a) ต่อมา Logar และคณะ (2005) ก็สามารถเตรียมผลึกเชิงเดี่ยวของ  $[H_3NCH(CH_3)CH_2NH_3]^{2+} \cdot 0.75[COOH(CH_2)COOH] \cdot 0.25(Zn_3P_3O_{11}OH)^{2-} \cdot 0.5NH_4^+$  (ZPAM) ด้วยเทคนิคเดียวกัน แสดงดังภาพที่ 2.1(b)

นอกจากนี้ยังมีนักวิจัยหลายกลุ่มที่สามารถเตรียมสารในกลุ่มนี้ ให้มีอนุภาคนาโนเมตรได้ด้วย เช่น งานวิจัยของ Ding และคณะ (2008) ได้ทำการเตรียมผลึกของ  $CaZn_2(PO_4)_2$  ด้วยเทคนิคการตกตะกอน พบว่าผลึกที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูงและมีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร (45 – 55 นาโนเมตร) แต่อย่างไรก็ตาม ผลึกที่ได้มักเกิดการเกาะกลุ่มกัน (agglomerate) ทำให้การกระจายตัวของอนุภาคไม่สม่ำเสมอ นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ Chung (2005) สามารถทำการเตรียมผลึกระดับนาโนเมตรของ Hydroxyapatite ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , HAp) ด้วยกระบวนการโซล-เจล ได้เช่นเดียวกัน โดยพบว่า วิธีดังกล่าวสามารถเตรียมสารกลุ่มนี้ได้ดี โดยได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง บางเทคนิคสามารถเตรียมผลึกได้ขนาดเล็ก

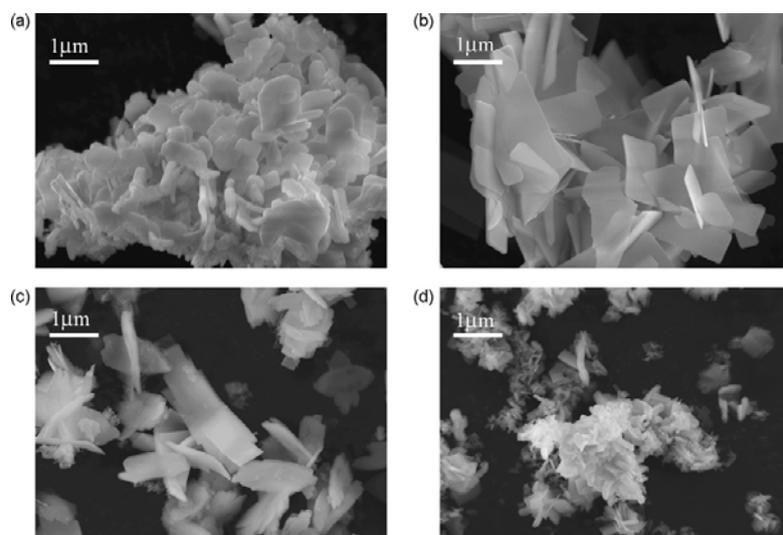
ถึงระดับนาโนเมตรและมีขนาดสม่ำเสมอ อย่างก็ตาม ในการเตรียมสารด้วยวิธีนี้ยังมีข้อด้อย คือ สามารถเตรียมสารได้ในปริมาณที่น้อย สารตั้งต้นราคาค่อนข้างสูง มีกระบวนการค่อนข้างซับซ้อนและมีตัวแปรควบคุมหลายตัว ทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายมาก ไม่เหมาะสมที่นำไปเตรียมสารในระดับภาคอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตามเมื่อไม่นานมานี้ มีนักวิจัยได้ทำการศึกษาการเตรียมสารในกลุ่มของโลหะฟอสเฟตด้วยเทคนิคการตกตะกอนโดยผ่านตัวกลางชนิดต่างๆ อาทิ เช่น เอทานอล อะซิโตน ไช้ขาว ว่านหางจระเข้และจุลชีพ เป็นต้น ซึ่งพบว่า สารที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์สูงและสามารถควบคุมสมบัติทางกายภาพของสารได้โดยการควบคุมตัวแปรต่างๆ ในการเตรียมสาร เมื่อพิจารณาจากงานวิจัยที่ผ่านมา เช่น งานวิจัยของ Tas (2009) สามารถเตรียมผลึกให้มีขนาดต่างๆ รวมไปถึงระดับนาโนเมตร ของ  $\text{CaHPO}_4$  ได้ โดยการเตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนโดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลางในสถานะที่อุณหภูมิห้อง งานวิจัยของ Klinkaewnarong และคณะ (2010) ได้ทำการเตรียม Hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAp) (ภาพที่ 2.2) ด้วยเทคนิคการตกตะกอนโดยใช้ว่านหางจระเข้เป็นตัวกลางและนำไปทำการเผาแคลไซน์ที่ 400-800 องศาเซลเซียส พบว่า ผลึกที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง อีกทั้งยังมีขนาดของอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรอีกด้วย (43-171 นาโนเมตร) หรือจะเป็นงานวิจัยของ Yan และคณะ (2009) ได้ทำการเตรียมสารซิงค์ฟอสเฟต โดยใช้ยีสเป็นตัวช่วยการกระจายตัวของสารตั้งต้นที่เป็นซิงค์ซัลเฟต ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) และปรับทิศทางการเข้าทำปฏิกิริยากับโซเดียมฟอสเฟต ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) ได้อย่างเหมาะสม ทั้งเป็นตัวขัดขวางการเจริญของเกรน ทำให้ผลึกที่ได้มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรได้



ภาพที่ 2.1 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผลึกเชิงเดี่ยวของ (a)  $\text{KZn}_2(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)$  และ (b) ZPAM ที่เตรียมด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล ที่มา: Echavarría และคณะ (2003)



ภาพที่ 2.2 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผลึก  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  ที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอนโดยใช้วุ้นหางจรเข้เป็นตัวกลาง  
ที่มา : Chung (2005)



ภาพที่ 2.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  โดยใช้สารตั้งต้นที่เป็นฟอสเฟตที่ต่างกัน คือ (a)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (b)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (c)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  และ (d)  $\text{K}_2\text{HPO}_4$   
ที่มา : Yan และคณะ (2009)

นอกจากนี้ ยังมีนักวิจัยหลายกลุ่มที่ให้ความสนใจเกี่ยวกับผลของชนิดของสารตั้งต้นที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพของผลึกที่ได้ อาทิ เช่น งานวิจัยของ Boonchom และคณะ (2008) ได้ทำการศึกษาการเตรียมผลึกของ  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  โดยใช้สารตั้งต้นที่ต่างชนิดกัน คือ แมงกานีสคาบอเนต ( $\text{MnCO}_3$ ) และโลหะแมงกานีส (Mn) พบว่า ผลึกที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคที่ต่างกันอย่างเด่นชัด หรือจะเป็นงานวิจัยของ Pawlig และคณะ (2007) ได้ทำการเตรียมผลึก  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  โดยใช้สารตั้งต้นที่เป็นฟอสเฟตที่แตกต่างกัน 4 ชนิด คือ  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  และ  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  พบว่า ผลึกที่เตรียมได้มีลักษณะทางกายภาพของผลึกแตกต่างกันอย่างชัดเจน ดังภาพที่ 2.3

จากตัวอย่างที่กล่าวมาข้างบนนั้น ได้อธิบายสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารที่ศึกษานี้บางส่วนเท่านั้น โดยคุณสมบัติจะแปรเปลี่ยนไปตามขั้นตอน กระบวน เทคนิค สารตั้งต้น สภาวะต่าง ๆ ของการเตรียม ด้วยเหตุนี้เอง การเตรียมสารชนิดนี้ จึงมีการศึกษาค้นคว้ากันอย่างแพร่หลาย โดยในรายละเอียดบทนี้ จึงขออธิบายวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง ซึ่ง ที่ประกอบด้วย การเตรียมสารนี้ด้วยวิธีการที่ศึกษามาก่อน และการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารนี้ โดยแบ่งออกเป็น การเตรียมเอกลักษณ์ทางด้วยความร้อน การตรวจสอบเอกลักษณ์ทางด้านโครงสร้าง การตรวจสอบเอกลักษณ์ทางด้านรูปแบบการสั่นพื้นฐานภายในหน่วยย่อยของโมเลกุล การตรวจสอบเอกลักษณ์ทางสัณฐานวิทยา และสุดท้ายการตรวจสอบทางทฤษฎีจลนพลศาสตร์และเทอร์โมไดนามิกส์การสลายตัวทางความร้อนของสารนี้ ที่มีมาก่อนในอดีต

## 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับการเตรียม

Pawlig และ Trettin (1999) ได้เตรียม Orthorhombic  $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-hopeite}$ , จากสารละลาย zinc acetate และ orthophosphoric acid. ด้วยเทคนิคการตกตะกอน จากการปรับค่า pH 4.0 ด้วย 1M KOH แล้วนำไปปั่นกวนด้วย magnetic stirring ที่  $50^\circ\text{C}$  ประมาณ 2 h แล้วกรอง ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น แล้วนำไปอบที่  $30^\circ\text{C}$  ประมาณ 4 h

Yuan et al (2006) ได้เตรียม Nanoparticle zinc phosphate dihydrate ด้วยเทคนิค solid-state reaction ด้วยสาร  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  สัดส่วน 1 :1.5 บดผสมด้วยกับ non-ionsurfactant OP-10 เป็นเวลา 60 นาที แล้วค่อย ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 24 h ที่สภาวะอุณหภูมิของระบบ จากนั้นกรอง ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น จากนั้นค่อยล้างด้วยเอทานอลหลายครั้ง แล้วทำให้แห้งที่  $175^\circ\text{C}$

Herschke et al. (2006) ได้ทำการเตรียม  $\alpha$  และ  $\beta\text{-hopeite}$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ด้วยเทคนิค ไฮโดรเทอร์มัล ขั้นตอน คือ ผสมสารละลาย 100 mL ของ  $0.114 \text{ mol L}^{-1}$  Zinc acetate กับ 5.5 mL ของสื่อทำการเจือจางของกรดฟอสฟอริกเข้มข้น 85 wt% solution สัดส่วนโมลคือ  $\text{Zn} : \text{PO}_4 = 1:1.05$  ใช้เวลาอย่างน้อย

2 ชม. ที่ pH 4 พร้อมคนเบาๆ ที่อุณหภูมิ 90.0 และ 20.0 °C จะได้  $\alpha$  และ  $\beta$ -hopeite,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ตามลำดับ

Ai-Qun et al (2007) ได้เตรียม  $\alpha$ - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ด้วยการบดผสมระหว่าง  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  สัดส่วน 1 : 1.5 ประมาณ 60 นาที โดยบดผสมไปกับ nonionic surfactant OP-10 ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชม จากนั้นกรองแล้วล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนไม่มีสารตั้งต้นตกค้าง แล้วล้างอีกครั้งด้วย เอทานอล ค่อยนำไปอบที่ 80 °C

Grzmil et al (2007) ได้เตรียม  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  ผ่าน  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  วิธี 2 วิธี คือ

วิธีแรก การผสมสารละลาย ซิงค์ไนเตรดกับไดแอมโมเนียมฟอสเฟต โดยตกตะกอนที่อุณหภูมิ 0-100 °C แล้วนำไปไล่น้ำออกที่อุณหภูมิ 200-300 °C ประมาณ 1-2 h

วิธีที่สอง ผสมสารละลายระหว่าง ซิงค์ไนเตรดกับไดแอมโมเนียมฟอสเฟต และสารประกอบเชิงซ้อน ซิตรีค รักษาอุณหภูมิ 348-353 K ประมาณ 3 h แล้วค่อยนำไปเผาที่ 453 K ประมาณ 5-120 นาที ถัดมาค่อยเผาที่ 873-1023K เป็นเวลา 30-120 นาที

Purnendu Parhi et al (2008) ได้เตรียม  $\alpha$ -hopeite,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ด้วยเทคนิค the metathetic pathway โดยปฏิกิริยาระหว่างแหล่งของฟอสฟอรัสต่าง ๆ ได้แก่  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , and  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  กับ  $\text{ZnCl}_2$  ขั้นตอนคือ การบดผสมระหว่าง  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  กับ  $\text{ZnCl}_2$  สัดส่วนโมล 1 : 1.5 เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นล้างผงที่ได้ด้วย 50 mL ของน้ำกลั่นและอะซิโตน ขณะที่แหล่งของฟอสฟอรัสชนิดอื่น ๆ ก็เตรียมด้วยขั้นตอนด้วยกันนี้

Roming et al (2008) ได้เตรียม Zinc phosphate nanoparticles ผ่าน a polyol-mediated synthesis. โดย polyol คือ glycerine, ethylene glycol, or diethylene glycol (DEG), ขั้นตอนคือ การผสมระหว่าง  $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ใน diethylene glycol (DEG) and  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$  in water. ทำการระเหยที่อุณหภูมิ 50 °C แล้วค่อยถ่ายไปรีฟลักซ์ที่ 230 °C 45 นาที

He et al (2009) ได้เตรียม zinc phosphate crystals with mesoporous structure by chemical precipitation using yeasts as a template. ชั่ง dry yeasts 2 g ใส่น้ำในสารละลายกลูโคส 2 wt% 150 mL ที่ 36 °C ประมาณ 30 นาที จากนั้นเติมลงไปนซิงค์ซัลเฟต 4.31 g คนอย่างต่อเนื่อง ที่ 36 °C ประมาณ 2 h แล้วค่อยเติมหยดสารละลาย 0.1 M, 100 mL ของ  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  แล้วใช้ 0.05 M NaOH ปรับค่า pH 8-10 คนไปพร้อมกันประมาณ 2 h ตั้งทิ้งไว้ที่ 25 °C ประมาณ 48 h แล้วค่อยทำการปั่นแห้งแยกตะกอนออก ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล ในที่สุดทำให้แห้งด้วยการอบ 80 °C ประมาณ 24h นำไปเผาไล่ surfactant ที่ 500 และ 750 °C ประมาณ 2h

Jung et al (2009) ได้ทำการเตรียม Amorphous zinc phosphate nanospheres ด้วยเทคนิค Sonochemical ขึ้นตอน คือ ชั่ง 0.4582 g zinc phosphate tetrahydrate ละลายในสารผสม 15 mL ของ สารละลายแอมโมเนีย (28-30 % wt) และ 85 mL ของน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง โดยให้ สารละลายซิงค์ ฟอสเฟต และแอมโมเนียมีความเข้มข้น 0.01 และ 2.36 M ตามลำดับ รักษาสภาพ pH 12.3 จากถ่ายลงใน เครื่อง a sonochemical apparatus (frequency of 20 kHz) ให้มีคลื่นอัลตราโซนิกความเข้ม  $39.5 \text{ W/cm}^2$  เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นกรอง ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น และทำให้แห้งด้วยตู้อบ

Yan et al.(2009) ได้ทำการเตรียม zinc phosphate nanoparticles by chemical precipitation using yeast cells. ขึ้นแรก คือ ชั่ง dry yeasts ใส่ในสารละลายกลูโคส 2 wt% 50 mL ที่  $36^\circ\text{C}$  ประมาณ 30 นาที จากนั้นเติมลงไป สารละลายซิงค์ซัลเฟต 0.1 M, 150 mL คนเป็นเวลา 24 h ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้น ค่อยหยดสารละลาย 0.1 M, 100 mL ของ  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  คนไปพร้อมกันประมาณ 2 h ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 48 h การเตรียมนี้ใช้ 0.05 M NaOH ปรับค่า pH 8-10 ของสารผสมเพื่อให้ตกตะกอน แล้วค่อยทำการปั่น แห้งแยกตะกอนออก ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอล ในที่สุด

Liang and Li (2011) ได้ทำการเตรียม Novel  $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  hierarchical sphere structures ด้วย เทคนิค a simple chemical method ผ่านปฏิกิริยาระหว่าง zinc acetate and orthophosphoric acid by using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as capping reagent at room temperature. ขึ้นตอนการเตรียม คือ ละลาย 0.218 g CTAB ใน 30 mL น้ำกลั่น โดยปั่นแห้งแรงๆ หลังจากนั้น เติม zinc acetate ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ที่เหมาะสมลงไป สุกท้ายค่อยหยด 0.07 mol/L กรดฟอสฟอริก ลงให้มีสัดส่วนโมล Zn/P 3/2 พร้อมปั่นแห้งอย่างรุนแรง โดยตะกอนจะเกิดขึ้น ต้องปรับ pH 7.0 ด้วย NaOH ใช้เวลาปั่น แห้ง 10 นาที ที่อุณหภูมิห้อง เสร็จแล้ว กรอง ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและ เอทานอลแห้ง แล้วอบตะกอนให้ แห้งที่  $50^\circ\text{C}$

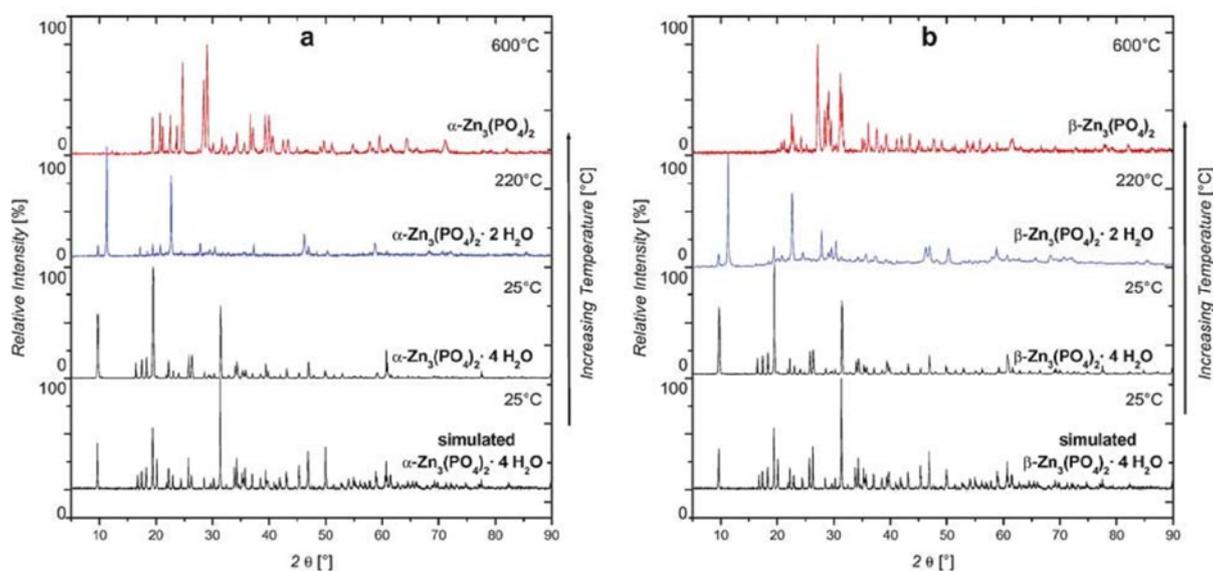
Wondee et al (2011) ได้ทำการเตรียม  $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ด้วยเทคนิคการตกตะกอนอย่างรวดเร็ว ระหว่างปฏิกิริยา  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (AR grade) ในสัดส่วนโมล Zn:P 3:2.ปั่นแห้งเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นล้างตะกอนสีขาวด้วยน้ำกลั่นและอะซิโตน อบแห้งตะกอนที่  $110^\circ\text{C}$  ประมาณ 2 h

Xie et al (2012) ได้เตรียมสาร ซิงค์ฟอสเฟตที่สามารถควบคุมอนุภาคให้ขนาดเล็กได้ ด้วยเทคนิค สารละลาย ณ อุณหภูมิห้อง สารตั้งต้นที่ใช้เป็น  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NaCl-Zn}(\text{NO}_3)_2$  โดยเมื่อเตรียมสารตั้งต้นที่ความเข้มข้นที่เหมาะสม สองส่วน คือ สารละลายผสมระหว่าง  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NaCl}$  และ สารละลาย  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  จากนั้นค่อยผสมสารละลาย  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ลงใน สารละลายผสมระหว่าง  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NaCl}$  ปั่นกวนด้วยเครื่อง Magnetic stirring จนกลายเป็นเนื้อเดียวกัน และค่อยปรับ pH ด้วย NaOH เพื่อให้ตกตะกอนปั่นกวน

ประมาณ 10 นาที แล้วต่อต้้งทิ้งไว้ประมาณ 5 วัน ก็จะเกิดตะกอน ทำการแยกตะกอนด้วยการปั่นเหวี่ยง แล้วตะกอนด้วยน้ำและเอทานอล แล้วทำให้แห้งที่ 60 °C 60 นาที

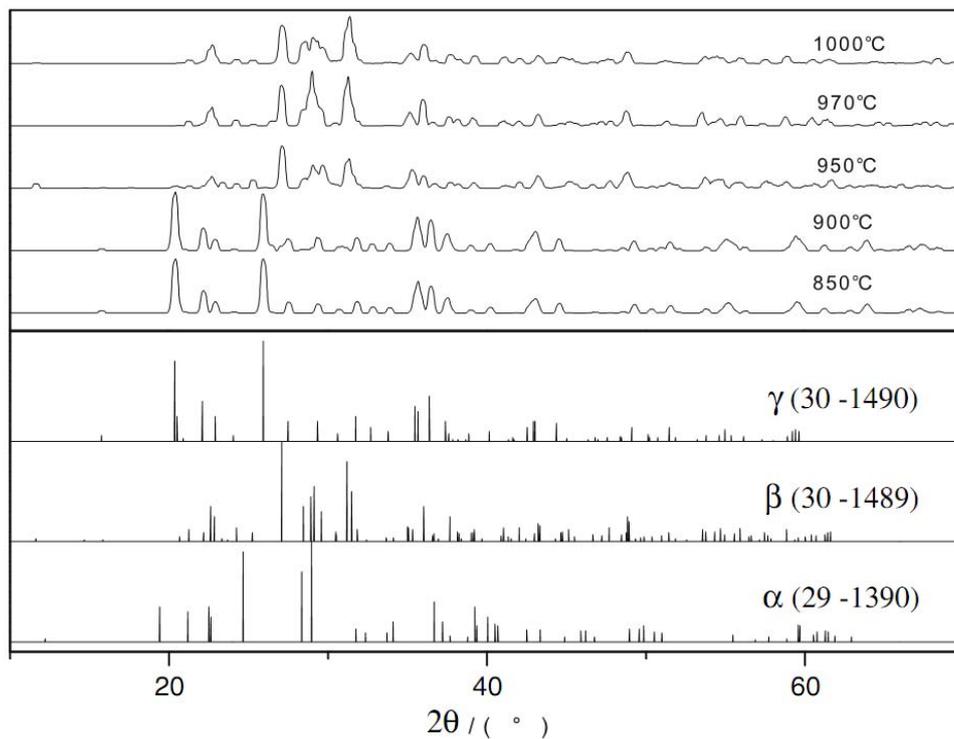
### 2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวกับการตรวจสอบเอกลักษณ์ทางโครงสร้าง

สารที่ทำการศึกษาวิจัยนี้ มุ่งศึกษาสารซิงค์ฟอสเฟต คือ  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  และ  $Zn_3(PO_4)_2$  โดยสารทั้งสองชนิดนี้ ก็จะมีโครงสร้างแตกต่างกันในตัวของตัวเอง คือ สาร  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  จะมีโครงสร้าง 2 แบบ ได้แก่ แอลฟา ( $\alpha$ ) และเบต้า ( $\beta$ ) ในขณะที่ สาร  $Zn_3(PO_4)_2$  มีโครงสร้าง 3 แบบ ได้แก่ แอลฟา ( $\alpha$ ) เบต้า ( $\beta$ ) และแกมมา ( $\gamma$ ) ลักษณะของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD patterns) ของสารเหล่านี้ ดังแสดงในภาพที่ 2.4 และภาพที่ 2.5 ส่วนโครงสร้างแบบสามมิติ แสดงไว้ในภาพที่ 2.6 และตารางที่ 2.1 แสดงสรุปพารามิเตอร์ของสารเหล่านี้ ที่ศึกษามาในอดีต

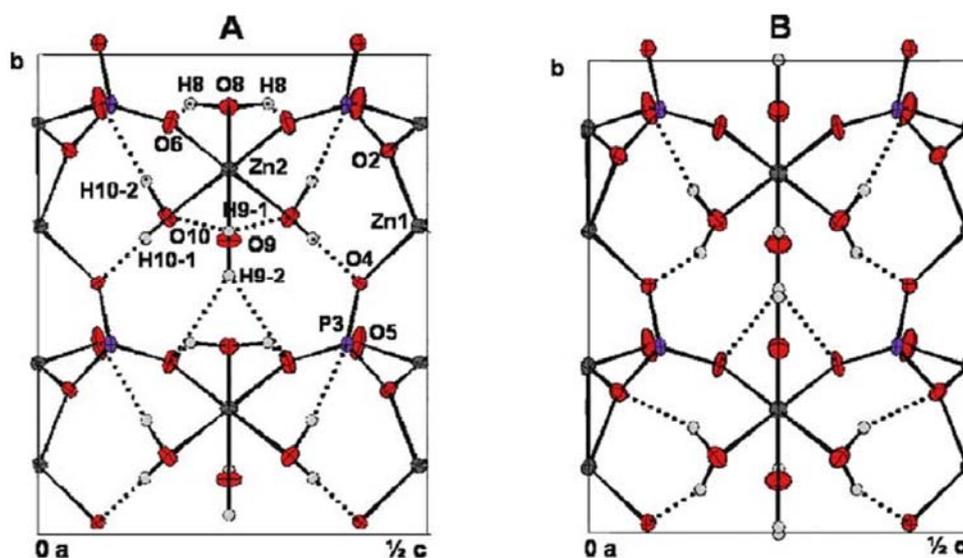


ภาพที่ 2.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ(a)  $\alpha$ - $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  และ  $\alpha$ - $Zn_3(PO_4)_2$  และ (b)  $\beta$ - $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  และ  $\beta$ - $Zn_3(PO_4)_2$

ที่มา : Herschke et al., 2006



ภาพที่ 2.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ (a)  $\alpha$ - $Zn_3(PO_4)_2$ ,  $\beta$ - $Zn_3(PO_4)_2$  และ  $\gamma$ - $Zn_3(PO_4)_2$   
ที่มา : Song et al., 2007



ภาพที่ 2.6 แสดงรูปร่างโครงสร้างสามมิติของครึ่งหน่วยเซลล์ของ (A)  $\alpha$ - $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  และ (B)  $\beta$ - $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

ที่มา : Herschke et al., 2006

ตารางที่ 2.1 ข้อมูลมาตรฐานทางโครงสร้างสารกลุ่ม ซิงค์ฟอสเฟตโครงสร้างต่าง ๆ

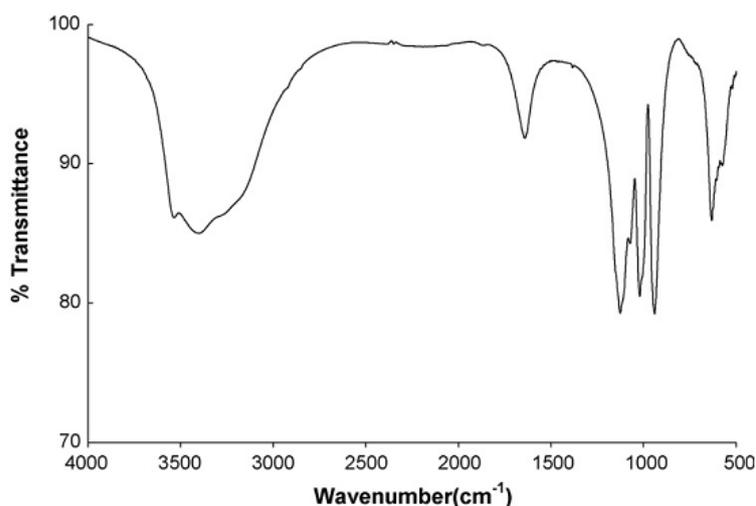
ลำดับ	สาร	PDF no.	a/ nm	b/ nm	c/ nm	$\alpha$ / °	$\beta$ / °	$\gamma$ / °	d/ gmL <sup>-1</sup>	ระบบผลึก	Space group
1	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O	80-0561	8.70	4.89	16.70		94.43		3.791	Monoclinic	P2 <sub>1</sub> /c(14)
2	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	77-1297	10.64	18.35	5.04				3.092	Orthorhombic	Pnma (62)
3	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	76-0896	10.59	18.31	5.03				3.116	Orthorhombic	Pnma (62)
4	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	74-2275	10.64	18.36	5.04				3.091	Orthorhombic	Pnma (62)
5	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	72-1450	5.757	7.534	5.63	93.53	91.30	91.55	3.126	Anorthic	P $\bar{1}$ (2)
6	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	70-1908	5.768	7.550	5.28	93.42	91.18	91.37	3.319	Anorthic	P $\bar{1}$ (2)
7	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	70-1907	10.55	18.19	5.03				3.149	Orthorhombic	Pnma (62)
8	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	70-0900	10.62	18.33	5.04				3.097	Orthorhombic	Pnma (62)
9	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	41-0493	10.45	5.036	31.44		92.46		3.392	Monoclinic	P2 <sub>1</sub> /c(14)
10	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	39-1352	5.767	7.544	5.28	93.44	91.20	91.40	3.320	Anorthic	P $\bar{1}$ (2)
11	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	37-0465	10.60	18.30	5.03				3.118	Orthorhombic	Pnma (62)
12	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O	37-0316	8.696	4.891	16.70		94.94		3.794	Monoclinic	P2 <sub>1</sub> /c(14)
13	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	33-1474	10.61	18.31	5.03					Orthorhombic	Pnma (62)
14	$\gamma$ -Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	76-0604	5.074	8.496	8.77		120.85		3.965	Monoclinic	P2 <sub>1</sub> /c(14)
15	$\alpha$ -Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	76-0518	8.140	5.630	15.04		105.13		3.854	Monoclinic	C2/c(15)
16	$\beta$ -Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	73-1683	9.393	9.170	8.686		125.73		4.222	Monoclinic	C2/c(15)
17	$\alpha$ -Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	72-1702	20.06	8.259	9.099		106.35		4.196	Monoclinic	I2/c
18	$\gamma$ -Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	49-1240	4.950	13.33	16.48				3.720	Orthorhombic	Pbcm (57)
19	$\beta$ -Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	34-1275	6.610	8.290	4.51		105.40			Monoclinic	C2/m(12)
20	$\gamma$ -Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	30-1490	7.549	8.499	5.05		95.03		3.973	Monoclinic	P2 <sub>1</sub> /n(14)
21	$\beta$ -Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	30-1489	8.685	9.179	8.27		112.80		4.222	Monoclinic	P2 <sub>1</sub> /a(14)
22	$\alpha$ -Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	29-1390	15.00	5.635	8.18		105.0		3.837	Monoclinic	A2/a(15)

จากข้อมูลทางโครงสร้างของสารจะเห็นว่า  $\alpha$ -Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O  $\beta$ -Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O  $\alpha$ -Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,  $\beta$ -Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> และ  $\gamma$ -Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> จะมีลักษณะรูปแบบการเรียงเบนริงส์อิเล็กส์ที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนดังรูปที่ 2.4 และ 2.5 จึงสามารถนำเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครังสีเอกส์มาตรวจสอบเอกลักษณ์ทางโครงสร้างของสารที่เตรียมขึ้นได้ในงานวิจัยนี้ได้ อีกทั้งจากข้อมูลทางการเรียงเบนริงส์อิเล็กส์ ก็สามารถนำมาคำนวณหา

พารามิเตอร์ ของหน่วยเซลล์ของผลึกดังที่แสดงไว้ในตารางที่ 2.1 ได้เปรียบเสมือนการยืนยันข้อมูลของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ว่ามีความน่าเชื่อถือและเป็นไปได้มากที่สุด

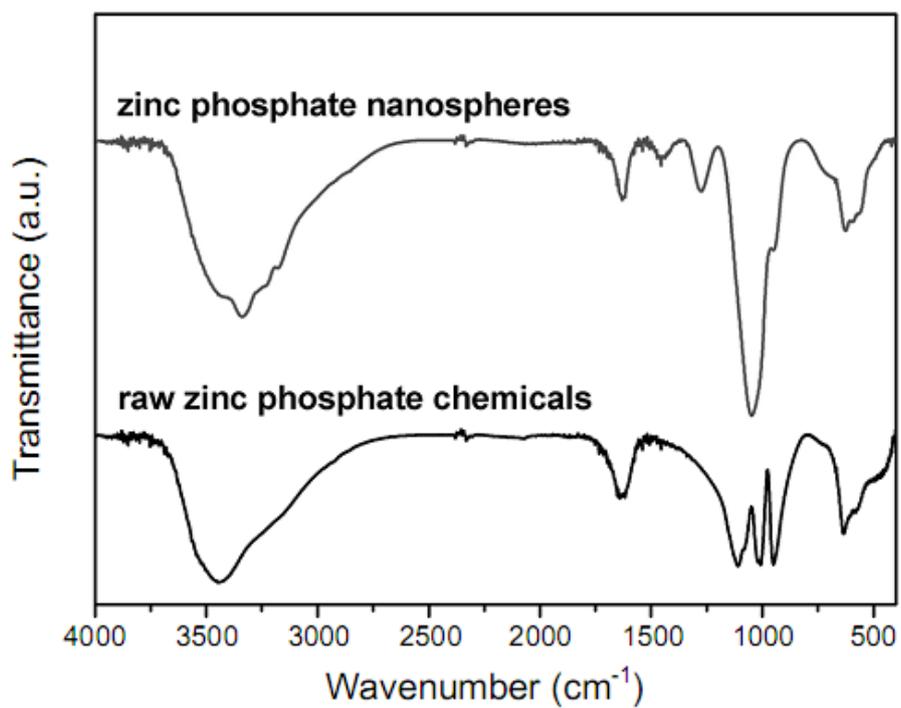
#### 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเอกลักษณ์รูปแบบการสั่นของหน่วยย่อยภายในโครงสร้างโมเลกุล

จากงานวิจัยที่เคยศึกษามาแล้วมีรายงานผลการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของการสั่นภายในหน่วยย่อยของโมเลกุล คือ การสั่นของ  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  และ  $Zn_3(PO_4)_2$  ที่มีหน่วยย่อยที่เป็นองค์ประกอบทางโครงสร้างประกอบไปด้วย  $PO_4^{3-}$ ,  $ZnO_6$  และ  $H_2O$  สำหรับสารไฮเดรต และ  $PO_4^{3-}$  และ  $ZnO_6$  สำหรับสารที่เปป็นไฮเดรตนั้น มีน้ำผลึกที่มีพื้นฐานของการสั่นภายในโมเลกุล 3 แบบ คือ H-O-H bending band ( $\nu_1$ ) ตรวจพบที่  $1630\text{ cm}^{-1}$ , O-H symmetric stretching vibration ( $\nu_1$ ) ตรวจพบในช่วง  $3000-3300\text{ cm}^{-1}$  และ O-H asymmetric stretching vibration ( $\nu_3$ ) ตรวจพบในช่วง  $3300-3500\text{ cm}^{-1}$  และ หน่วยย่อยฟอสเฟต  $PO_4^{3-}$  จะตรวจพบโหมดการสั่นอยู่สี่โหมด คือ P-O symmetric stretching vibration band ( $\nu_1$ ) ตรวจพบที่  $930$  และ  $950\text{ cm}^{-1}$  (ในช่วง  $900-1000\text{ cm}^{-1}$ ) จะเป็นการสั่นที่ไม่มีการซ้อนสภาวะ O-P-O symmetric bending band ( $\nu_2$ ) ตรวจพบที่  $\sim 385$ ,  $410$ ,  $428$ ,  $455$  และ  $470\text{ cm}^{-1}$  (ในช่วง  $370-480\text{ cm}^{-1}$ ) เป็นการสั่นที่มีการซ้อนสภาวะพลังงาน 2 สภาวะ P-O antisymmetric stretching vibration band ( $\nu_3$ ) ตรวจพบที่  $1000$ ,  $1025$ ,  $1066$ ,  $1105$ ,  $1130$  และ  $1156\text{ cm}^{-1}$  (ในช่วง  $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ ) เป็นการสั่นที่มีการซ้อนสภาวะพลังงาน 3 สภาวะ และ O-P-O antisymmetric bending band ( $\nu_4$ ) ตรวจพบที่  $500$ ,  $524$ ,  $561$ ,  $576$ ,  $600$  และ  $635\text{ cm}^{-1}$  (ในช่วง  $500-650\text{ cm}^{-1}$ ) เป็นการสั่นที่มีการซ้อนสภาวะพลังงาน 3 สภาวะ ตามทฤษฎี จึงคำนวณหาพลังงานการสั่นของฟอสเฟตนี้ได้ทั้งสิ้น 9 แถบการสั่น โดยรูปแบบการสั่นของงานที่ได้ศึกษามาก่อนแสดงไว้ในภาพที่ 2.7-2.10



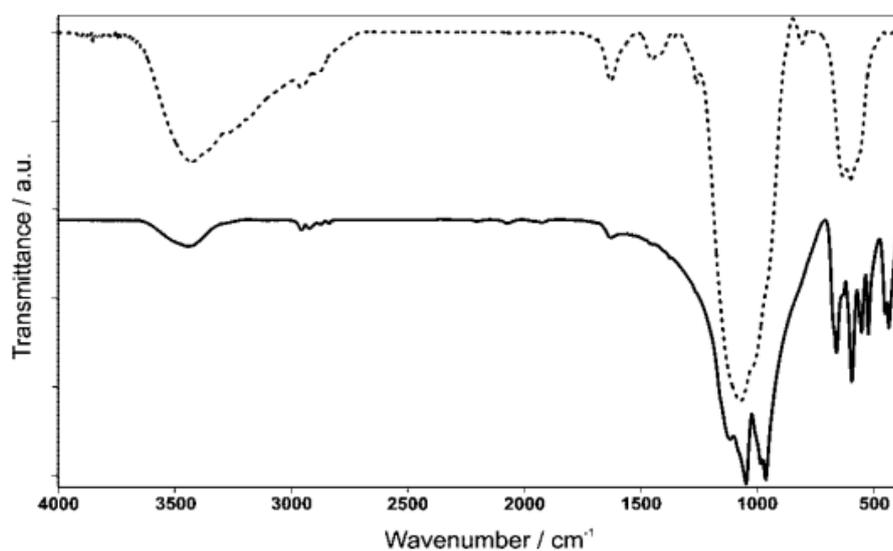
ภาพที่ 2.7 สเปกตรัมการสั่นของ  $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

ที่มา : Pardi et al., 2008



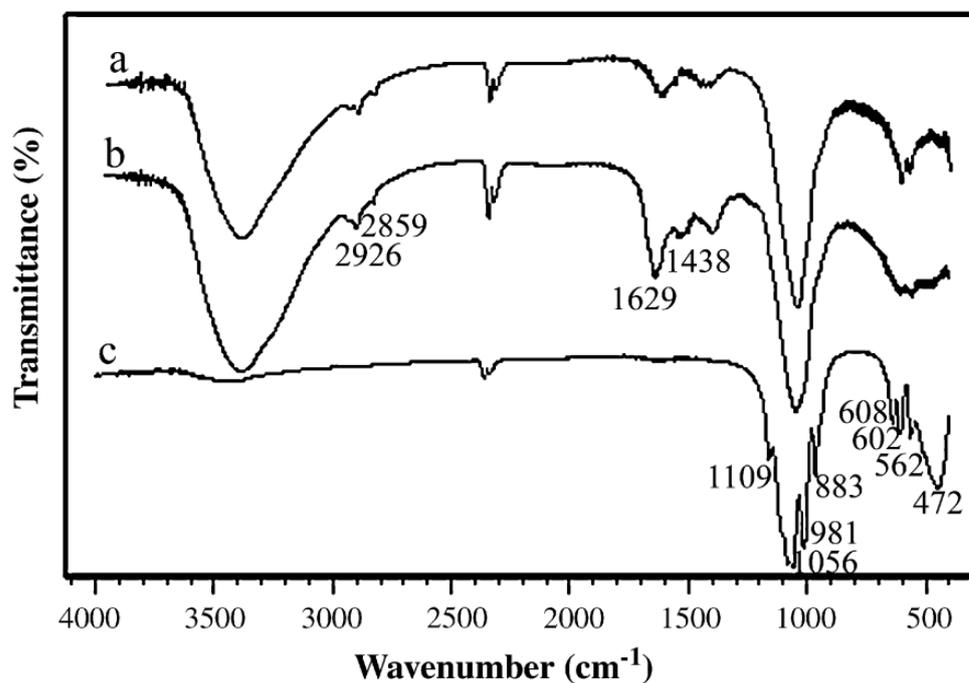
ภาพที่ 2.8 สเปกตรัมการสั่นของ  $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

ที่มา: Jung et al., 2009



ภาพที่ 2.9 สเปกตรัมการสั่นของ  $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

ที่มา: Roming et al., 2008

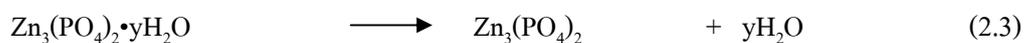
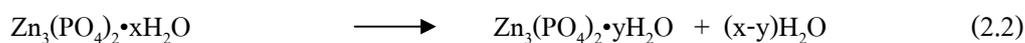
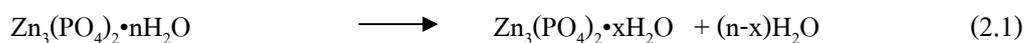


ภาพที่ 2.10 สเปกตรัมการสั่นของ  $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  (c)

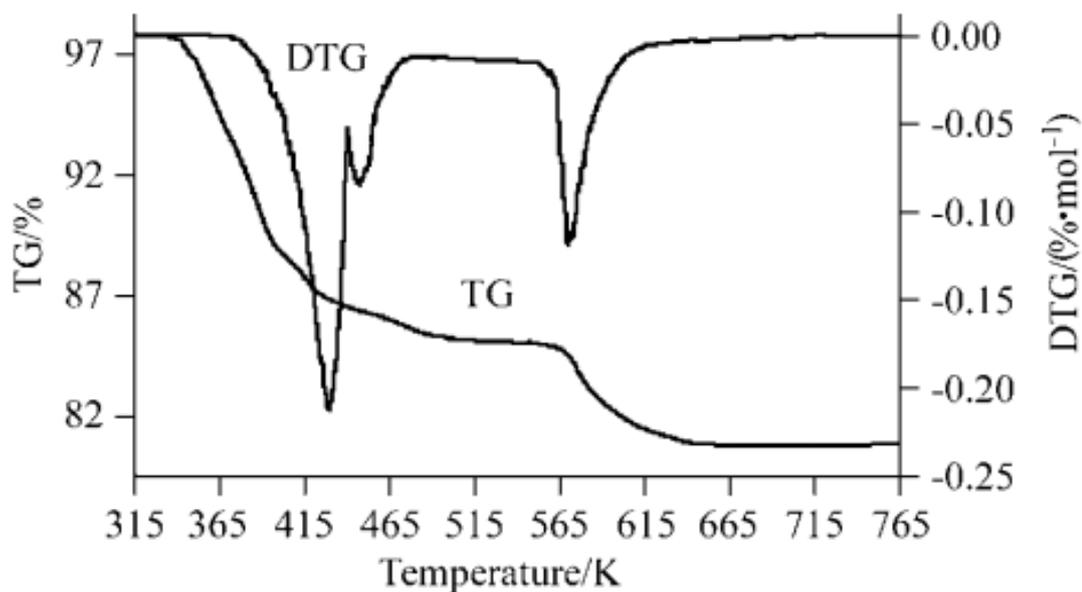
ที่มา: Yan et al., 2009

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเอกลักษณ์ทางความร้อนของสารซิงค์ฟอสเฟต

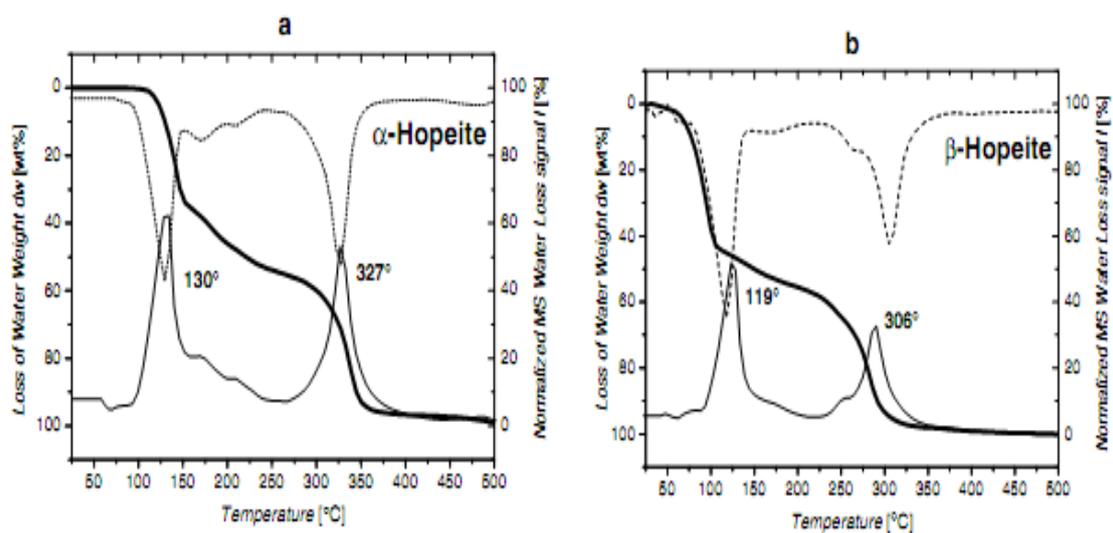
ผลการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของสาร  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ที่มีมาก่อน ดังภาพที่ 2.11 และ 2.12 จากเทอร์โมแกรม จะเห็นว่า กลไกการสลายตัวทางความร้อนของสารตัวนี้ สามารถสรุปได้ดังสมการ



จากกลไกดังสมการ และสัมพันธ์กับภาพที่ 2.11 และ 2.12 จะมีกลไกที่ต่างกันไป คือ รูปแรก จะสลายตัวผ่าน สามกลไก ส่วนภาพที่ถัดไป จะมีการสลายตัวทางความร้อนเพียง สองกลไก แต่ผลรวมของการสลายตัวไปจะมีค่าเท่ากับ 4 โมลของน้ำผลึก



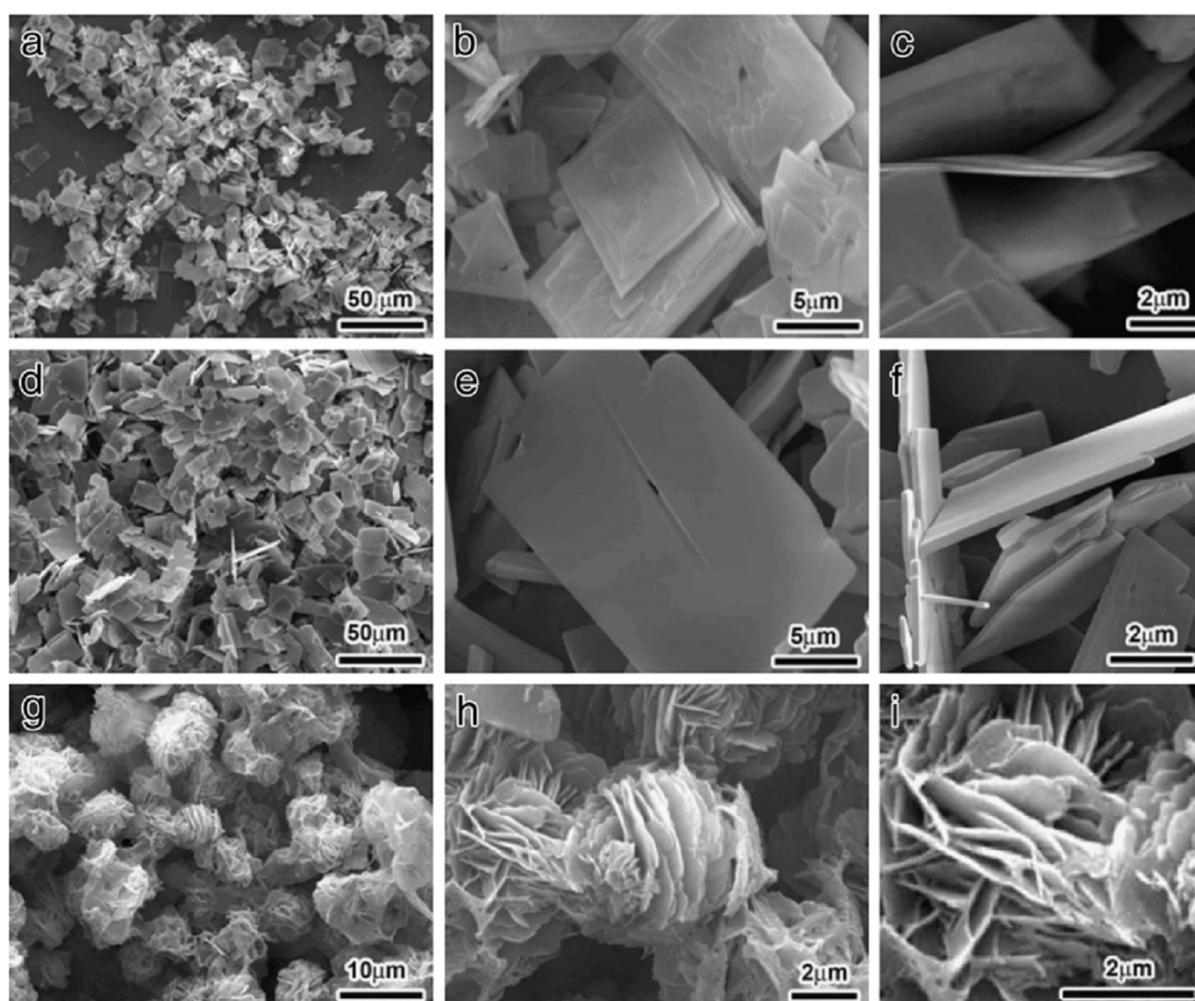
ภาพที่ 2.11 เทอร์โมแกรมของการสลายตัวทางความร้อนของ (a)  $\alpha$ - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
ที่มา: Ai-Qun et al., 2007



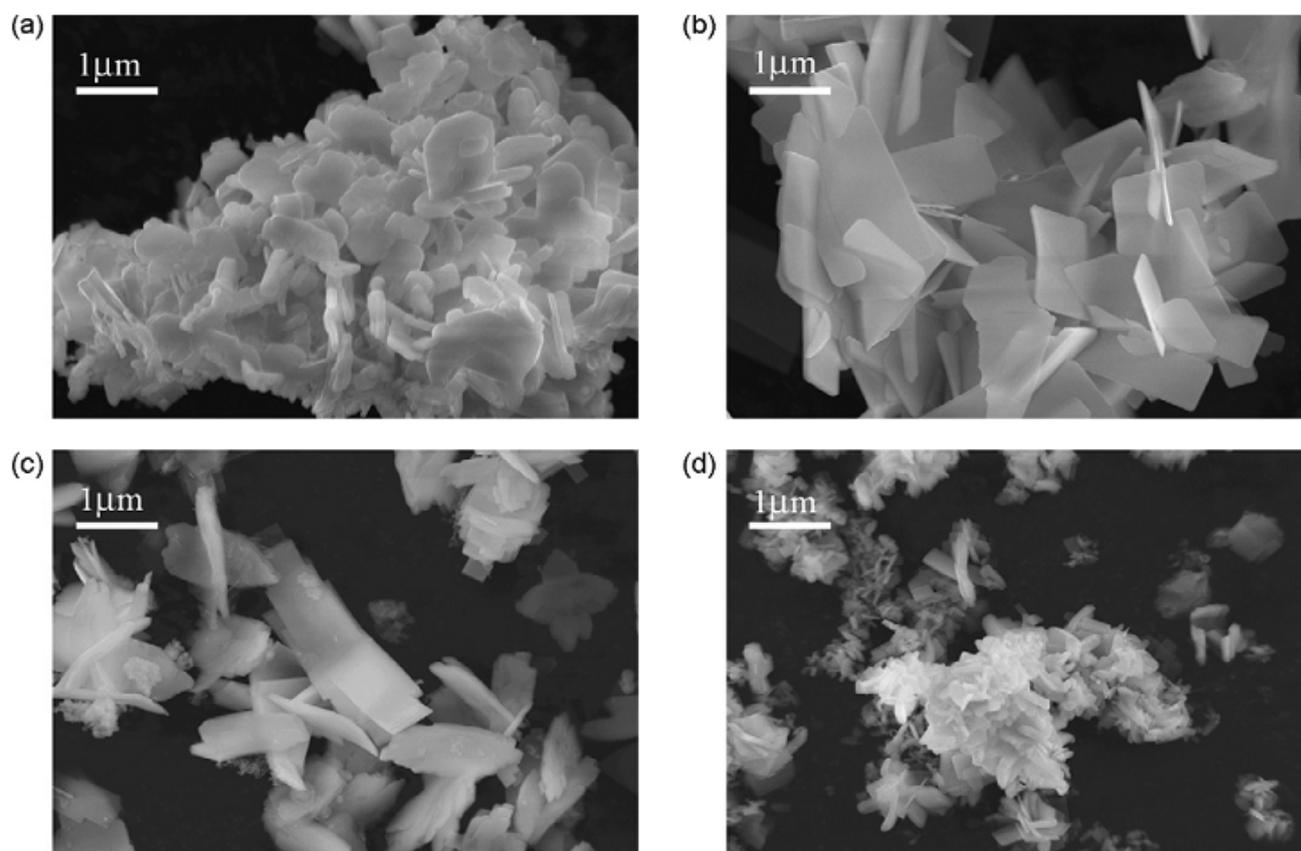
ภาพที่ 2.12 เทอร์โมแกรมของการสลายตัวทางความร้อนของ (a)  $\alpha$ - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  และ (b)  $\beta$ - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
ที่มา: Herschke et al., 2006

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเอกลักษณ์ทางสัณฐานวิทยาสารซิงค์ฟอสเฟต

จากรูปร่างทางสัณฐานวิทยาที่เคยมีศึกษามาในเร็วนี้ จากงานวิจัยของ Xie et al.,2012 และ Parhi et al.,2008 แสดงไว้ในภาพที่ 2.13 และ 2.14 จากรูปภาพจะเห็นว่า สารที่ถูกเตรียมจะมีรูปร่าง ต่าง ๆ ที่น่าสนใจ ทั้งที่มีรูปเป็นแผ่นบางๆ ทรงกลม ทรงเหลี่ยม และเป็นคล้ายกลีบดอกไม้ ก็เป็นผลจากการสารตั้งต้นและกระบวนการเตรียมที่แตกต่างกัน จะเห็นได้ดัง ภาพที่ 2.13 และ 2.14 ที่ได้ระบสารตั้งต้นในการเตรียมไว้



ภาพที่ 2.13 สัณฐานวิทยาของ  $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ที่เตรียมการตกตะกอนจากสารตั้งต้นต่างกัน คือ (a)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NaCl-Zn}(\text{NO}_3)_2$   
ที่มา: Xie et al.,2012



ภาพที่ 2.14 สัณฐานวิทยาของ  $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ที่เตรียมโดยสารตั้งต้นต่างกัน คือ (a)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-ZnCl}_2$   
 (b)  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-ZnCl}_2$  (c)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-ZnCl}_2$  (d)  $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{-ZnCl}_2$   
 ที่มา: Parhi et al., 2008