สันติ ภูมิยิ่ง : การสังเคราะห์และสมบัติทางโครงสร้างของแอมโมเนียมเมททอลฟอสเฟส $NH_4MPO_4 \cdot H_2O$ (M = Mg, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu) (SYNTHESIS AND STRUCTURAL PROPERTIES OF AMMONIUM METAL PHOSPHATE $NH_4MPO_4 \cdot H_2O$ (M=Mg, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu)) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.สันติ แม้นศิริ, 147 หน้า.

วิทยานิพนธ์นี้ศึกษาการสังเคราะห์แอมโมเนียมเมททอลฟอสเฟส ($NH_4MPO_4 \cdot H_2O$,M = Mg, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu) ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างง่าย โดยการทดลองแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ 1) การสังเคราะห์ผง $NH_4MPO_4 \cdot H_2O$ (M = Mg, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu) ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างง่ายที่อุณหภูมิห้องในสารละลายน้ำสำหรับทุกเงื่อนไข 2) การสังเคราะห์ผง $NH_4MPO_4 \cdot H_2O$ (M = Mg, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu) ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างง่ายที่อุณหภูมิห้องในสารลดแรงตึงผิวพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน และได้เสนอกลไกการเกิด $NH_4MPO_4 \cdot H_2O$ (M = Mg, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu) โดยอาศัยหลักของการการก่อนิวเคลียสผลึก (nucleation) และการเพิ่มขนาดของผลึก (crystal growth)

ในส่วนแรกได้ทำการสังเคราะห์ $NH_4MPO_4 \cdot H_2O$ (M = Mg, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu) ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างง่ายที่อุณหภูมิห้องในสารละลายน้ำสำหรับทุกเงื่อนไข ตัวอย่างที่ได้ถูกตรวจสอบโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อีมิสชัน (FESEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) เทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) ตามลำดับ สมบัติเฉพาะทางแม่เหล็กด้วยเทคนิคแมกนีโตมิเตอร์แบบตัวอย่างสั่น (VSM) และสมบัติการปลดปล่อยไอออนถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) เพื่อศึกษาความเป็นไปได้สำหรับการประยุกต์ด้านปุ๋ย ผลการจำแนกลักษณะพบว่าตัวอย่างที่เตรียมด้วยเงื่อนไขน้ำมีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก สำหรับตัวอย่าง M = Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu โดยไม่มีโครงสร้างอื่นเจือในขณะที่ตัวอย่าง M = Mg ไม่พบโครงสร้างออโธรอมบิกแต่พบโครงสร้างมอนอคลินิกและโครงสร้างเฮกซะโกนอล อีกทั้งมีลักษณะสัณฐานวิทยาที่ต่างออกไป เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) และเทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) ถูกนำมาใช้เพื่อทำนายสถานะเลขออกซิเดชันและโครงสร้างพื้นฐานรอบอะตอมในตัวอย่างที่เตรียมไว้ ผลทดลองแสดงสถานะเลขออกซิเดชันของสารตัวอย่างตรงตามสารมาตรฐานในทุกเงื่อนไข การศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของสารตัวอย่างทุกเงื่อนไขพบว่าที่ทุกเงื่อนไขมีสมบัติทางแม่เหล็กชนิดแอนติเฟอร์โรแมกเนติก (antiferromagnetism) สำหรับตัวอย่าง M = Co, Fe, Mn, Ni, Mg และ Cu ในขณะที่ตัวอย่าง M = Zn แสดงสมบัติทางแม่เหล็กชนิดไดอะแมกเนติก

(diamagnetism) การศึกษาสมบัติการปลดปล่อยไอออนเพื่อศึกษาความเป็นไปได้สำหรับการประยุกต์ด้านปุ๋ยพบว่าสารตัวอย่างทุกเงื่อนไขมีการปลดปล่อยไอออนของโลหะในปริมาณที่น้อย ยกเว้นเงื่อนไขของไอออน Co และ Mn ที่ไม่มีการปลดปล่อยไอออนออกมา แต่มีการปลดปล่อยไอออนของ P ออกมาทุกเงื่อนไข จากผลดังกล่าวพบว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้เป็นปุ๋ยละลายช้าหรือปุ๋ยทางใบ

ในส่วนที่สอง ได้ทำการสังเคราะห์ผง $NH_4MPO_4{\cdot}H_2O$ (M = Mg, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu) ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างง่ายที่อุณหภูมิห้องโดยใช้สารลดแรงตึงผิวพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน ได้แก่ โพลิไวนิลไพโรลิโดน โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ ซูโครส และ ซิทิลไตรเมทธิลแอมโมเนียมโบรไมด์ ตามลำดับ การเกิดโครงสร้างองค์ประกอบและสัณฐานวิทยาของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ได้ทุกเงื่อนถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อีมิสชัน ตามลำดับ พบว่าทุกเงื่อนไขมีโครงสร้างแบบออร์โธรอมบิก แต่ไม่พบในตัวอย่าง M = Zn ตัวอย่าง M = Zn มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล จากการทดลองนี้ พบว่าสารละลายที่แตกต่างกันส่งผลต่อโครงสร้างและลักษณะสัณฐานวิทยาของสารตัวอย่าง สถานะเลขออกซิเดชันจากผลการตรวจสอบธาตุและองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ และ เทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอกซ์ พบว่าไอออน P มีสถานะเลขออกซิเดชันเป็น 5+ และไอออน Mg, Co, Ni, Zn และ Cu มีสถานะเลขออกซิเดชันเป็น 2+ ในขณะที่ไอออน Fe และ Mn แสดงสถานะเลขออกซิเดชันเป็น 2+ และ 3+ ผสมกัน

การศึกษาคุณสมบัติการปลดปล่อยไอออนสารตัวอย่างโดยใช้เทคนิค ICP-OES นั้น พบว่า $NH_4MPO_4{\cdot}H_2O$ (M = Mg, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu) แสดงความเป็นปุ๋ยมีการปลดปล่อยไอออนช้าโดยน้อยกว่าร้อยละ 15 ถูกปลดปล่อยออกมาใน 24 ชั่วโมง สำหรับตัวอย่าง M = Mg, Fe, Ni, Zn and Cu ยกเว้นเงื่อนไขของ ไอออน Mn และ Co ไม่พบการปลดปล่อยไอออนโลหะ และพบว่ามีการปลดปล่อยไอออนของ P ในทุกเงื่อนไข ผลจากการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าวิธีการตกตะกอนอย่างง่าย โดยใช้ น้ำ โพลิไวนิลไพโรลิโดน โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ ซูโครส และซิทิลไตรเมทธิลแอมโมเนียมโบรไมด์ เป็นแม่แบบสามารถใช้ในการการสังเคราะห์วัสดุผง $NH_4MPO_4{\cdot}H_2O$ (M = Mg, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu) ได้ นอกจากนี้วิธีการเตรียมอย่างง่ายนี้สามารถนำไปประยุกต์สำหรับเตรียมวัสดุออกไซด์อื่น ๆ ได้

สาขาวิชาฟิสิกส์ ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ปีการศึกษา 2562 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

SANTI PHUMYING : SYNTHESIS AND STRUCTURAL PROPERTIES OF AMMONIUM METAL PHOSPHATE $NH_4MPO_4 \cdot H_2O$ (M=Mg, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu) THESIS ADVISOR : PROF. SANTI MAENSIRI, D.Phil. 147 PP.

SYNTHESIS AND STRUCTURAL PROPERTIES OF AMMONIUM METAL PHOSPHATE $NH_4MPO_4 \cdot H_2O$ (M=Mg, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu)

This dissertation studied the synthesis of $NH_4MPO_4 \cdot H_2O$ (M = Mg, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu) powders prepared by a simple precipitation method. This work consisted of two main parts: 1) the synthesis of $NH_4MPO_4 \cdot H_2O$ powders by a simple precipitation method at room temperature using water solution, and 2) synthesis of $NH_4MPO_4 \cdot H_2O$ powders by a simple precipitation route using various polymeric surfactants including water and polymers sources of Polyvinylpyrrolidone (PVP), polyvinyl alcohol (PVA), Sucrose and Hexadecyl trimethylammonium bromide (CTAB). The possible formation of $NH_4MPO_4 \cdot H_2O$ in different surfactants was proposed based on the two processes of nucleation and crystal growth.

In the first part, the $NH_4MPO_4 \cdot H_2O$ samples prepared in water solutions were characterized by using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-Ray Photoemission spectroscopy (XPS), respectively. The magnetic properties were measured by vibrating sample magnetometer (VSM), while the ion release properties were studied by using inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES). The characterization results showed that all

prepared samples except M = Mg had the orthorhombic structure without impurity phase, whereas the sample with M = Mg showed monoclinic structure and hexagonal, and this sample also had different morphology from the others. The XAS and XPS results exhibited the oxidation states of metal atoms in the samples with M = Mg, Co, Ni, Zn, Cu are 2+, whereas the oxidation states of the samples with M = Fe, Mn are mixed with 2+ and 3+. All samples exhibited antiferromagnetism except M = Zn which is diamagnetism. The results of the ion release properties revealed that all samples released small amounts of P ions which are suitable to be used as slow-release fertilizer or foliar fertilizer application.

In the second part, the phase formation and morphology of the $NH_4MPO_4{\cdot}H_2O$ powders prepared with different surfactants were characterized by using XRD and SEM, respectively. It was found that all the prepared samples had orthorhombic structure, except for the sample with M = Zn which shows hexagonal structure. This result indicated that the different surfactants affected to the phase formation and morphology of the prepared samples. The XAS and XPS results confirmed that the oxidation states of 5+ for P ion and 2+ for Mg, Co, Ni, Zn and Cu ions, whereas the mixed oxidation state of 2+ and 3+ for Fe and Mn ions. The ion release results showed that the prepared $NH_4MPO_4{\cdot}H_2O$ powders released less than 15% of the ions in 24 h implying that all samples can also be considered as slow-release fertilizer. This study shows that simple precipitation method is a promising technique to synthesize $NH_4MPO_4{\cdot}H_2O$ powders, which may be extended for other oxide preparation.

School of Physics Student's Signature

Academic Year 2019 Advisor's Signature