

การสังเคราะห์ไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และการศึกษาคุณลักษณะ

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF TRICOBALT TETRAOXIDE AND CHARACTERIZATION

หนึ่งหทัย ชัยยา¹ วีรินทร์ดา ทะปะละ¹ เพชรลดา กันหาดี¹ ณัฐพล เล่าห์รอดพันธุ์²
ธานินทร์ แดงกาวรัมย์¹ และ รัชดาภรณ์ ปันทะรส^{1*}

Nuenghathai Chaiya¹, Weerinradah Tapala¹, Phetlada Kunthadee¹,

Nattapol Ladrodphan², Tanin Tangkuaram¹, and Ratchadaporn Puntharod^{1*}

¹สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

²สาขาวิชานวัตกรรมเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

¹Applied Chemistry Program, Faculty of Science, Maejo University

²Industrial Chemistry Innovation, Faculty of Science, Maejo University

*corresponding author e-mail: ratchadaporn_p@mju.ac.th

(Received: 19 May 2023; Revised: 19 July 2023; Accepted: 27 July 2023)

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์ (Co_3O_4) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้โคบอลต์ (II) ไนเตรต เฮกซะไฮเดรตเป็นสารตั้งต้น และโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากัน จากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 3 และ 5 ชั่วโมง จากนั้นเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เมื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันของโคบอลต์และออกซิเจนด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) พบที่หน่วยเลขคลื่น 570 และ 665 cm^{-1} เมื่อศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่า อนุภาคของไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์ มีลักษณะคล้ายเมล็ดข้าวขนาดเฉลี่ย 0.5 ไมโครเมตร เกาะกลุ่มกันเป็นก้อน เมื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่า ไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์ มีโครงสร้างผลึกคิวบิก และค่าคงที่แลตทิซ (a) เท่ากับ 8.1100 อังสตรอม จากสมการเชียร์เรอร์ ขนาดผลึกเฉลี่ยเท่ากับ 16.83 19.12 20.84 นาโนเมตร ตามลำดับ ในอนาคตโคบอลต์เตตระออกไซด์ จะถูกนำไปใช้เป็นสารออกฤทธิ์ในการยับยั้งแบคทีเรียและเชื้อราในโรคพืช

คำสำคัญ: โคบอลต์ออกไซด์ โคบอลต์ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ไฮโดรเทอร์มอล

Abstract

Tricobalt tetraoxide (Co_3O_4) was prepared in this work by hydrothermal method using cobalt (II) nitrate hexahydrate as a starting material and sodium hydroxide as a reducing agent in an equimolar ratio. The reaction mixture was heated at 180°C for 1, 3, and 5 hours. Then calcination was heated at 500°C for 5 hours. The functional group of Co–O bond was studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and appeared at 570 and 665 cm^{-1} . The morphology of the Co_3O_4 was studied by Scanning electron microscopy (SEM) which revealed the aggregated shaped like a rice grain in shape with an average particle size of 0.5 micrometers. The crystalline structure was studied by X-ray diffraction (XRD) technique. The Co_3O_4 was a cubic structure with a lattice constant, $a = 8.1100$ angstrom. The crystallite average sizes were 16.83, 19.12 and 20.84 nanometers, respectively. In the future, tricobalt tetraoxide will be utilized as an active ingredient to inhibit bacteria and fungi in plant pathogens.

Keywords: Cobalt oxide, Cobalt (II) nitrate, Hexahydrate, Hydrothermal

บทนำ

โคบอลต์ออกไซด์ เป็นสารประกอบอนินทรีย์ที่มีหลายสูตรโมเลกุล เช่น CoO Co_2O_3 Co_3O_4 สูตรที่มีความเสถียร คือ Co_3O_4 (ไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์) (Thota, Kumar & Kumar, 2009) ประกอบด้วย Co^{2+} และ Co^{3+} มีโครงสร้างผลึกคิวบิก อะตอมของโคบอลต์อยู่ในรูปทรงสี่หน้าและทรงแปดหน้าภายในโครงตาข่าย (Xu et al., 2019) เป็นผลให้เกิดการจัดเรียงที่ซับซ้อนและมีความเป็นระเบียบสูง ไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p สามารถนำไฟฟ้าได้เป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ดีที่นำมาใช้ในอุตสาหกรรมผลิตสีและแบตเตอรี่รวมถึงงานวิจัยด้านการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยานอกจากนี้ยังแสดงคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็ก จึงถูกนำมาใช้งานที่หลากหลาย เช่น วัสดุอิเล็กทรอนิกส์ของลิเทียมไอออนแบตเตอรี่ (Liu et al., 2010) เซนเซอร์แก๊ส (Lin et al., 2015) ตัวเร่งปฏิกิริยา (Fan et al., 2016) และวัสดุเก็บพลังงาน (Shi et al., 2018)

สำหรับการสังเคราะห์ไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์สามารถทำได้หลากหลายวิธี ในปี 2011 มีรายงานการสังเคราะห์โคบอลต์ออกไซด์ด้วยวิธีไมโครเวฟใช้กำลังไฟฟ้าสูงถึง 1,000 วัตต์ ได้อนุภาคนาโนที่มีลักษณะเป็นแผ่นขนาด 125 นาโนเมตร เนื่องจากวิธีนี้เป็นการให้ความร้อน

อย่างรวดเร็ว ส่งผลต่อรูปร่างและขนาดของผลิตภัณฑ์ไม่สม่ำเสมอ (Al-Tuwirqi et al., 2011) ซึ่งต่อมากการสังเคราะห์ไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและสารเติมเชื้อเพลิง (Janjua, 2019) วิธีนี้สามารถควบคุมสัณฐานวิทยาของผลิตภัณฑ์ได้ แต่อย่างไรก็ตามต้องทำการแยกตะกอนออกจากสารละลายโดยการนำไปให้ความร้อน และการแคลไซน์ ซึ่งมักจะทำให้ตะกอนเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน จากนั้นได้มีการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล ซึ่งจะทำให้ได้ไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง แต่มีขั้นตอนการสังเคราะห์ที่ซับซ้อน (Priyadharsini et al., 2020) สำหรับวิธีโซลโวลเทอรัมอลนั้นมีขั้นตอนในการสังเคราะห์เพียงขั้นตอนเดียว ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเป็นผลึกสูง มีการกระจายตัวของอนุภาคใกล้เคียงกัน มีความบริสุทธิ์สูง และใช้อุณหภูมิต่ำในการสังเคราะห์ แต่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย (UmaSudharshini et al., 2020) พบว่า ไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 40 นาโนเมตร ที่สามารถนำไปพัฒนาเป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวดได้ ต่อมาไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการสลายตัวด้วยความร้อน (Das & Saikia, 2023) พบว่า อนุภาคที่สังเคราะห์ขึ้นมีรูปร่างสม่ำเสมอและมีขนาดอยู่ในช่วง 40–60 นาโนเมตร ซึ่งนำถูกนำไปทดสอบฤทธิ์ต้านเชื้อแบคทีเรีย แม้วิธีนี้จะให้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง แต่เป็นวิธีที่มีการใช้พลังงานสูง ซึ่งส่งผลต่อต้นทุน และการสังเคราะห์ไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Lal et al., 2021) และเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่า อนุภาคที่ได้ขนาดเท่ากับ 2 ไมโครเมตร มีลักษณะคล้ายเดนไดรต์ ประสบความสำเร็จในการพัฒนาเป็นเซนเซอร์สำหรับการตรวจวัดหาปริมาณกรดยูริก วิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นการสังเคราะห์คล้ายกับวิธีโซลโวลเทอรัมอล แต่วิธีไฮโดรเทอร์มอลจะใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย อนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กระดับไมโครเมตรและนาโนเมตร

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะทำการสังเคราะห์ไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เนื่องจากเป็นวิธีที่ไม่ยุ่งยากและได้สารขนาดอนุภาคเล็กที่มีความบริสุทธิ์สูง จากการรายงานของ (Lal et al., 2021) ใช้สารตั้งต้นในอัตราส่วนโมล 1 : 1 ระหว่างโคบอลต์ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต และยูเรีย ได้ไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์มีลักษณะรูปร่างคล้ายเดนไดรต์ในระดับนาโนเมตร (Lal et al., 2021) โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นโดยใช้เบสเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์แทน สำหรับการสังเคราะห์ แต่ใช้อุณหภูมิสูงกว่าและใช้เวลาในการให้ความร้อนสั้นกว่างานวิจัยของ (Lal et al., 2021) เพื่อศึกษาคุณลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น จากนั้นทำการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของโคบอลต์และออกซิเจนด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) ลักษณะทางสัณฐานด้วยจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

วิธีดำเนินการวิจัย

1. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

โคบอลต์ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต (Cobalt (II) nitrate hexahydrate; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99.0%) บริษัท QRëC และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH 97.0%) บริษัท Loba chemie

2. การสังเคราะห์ไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

นำโคบอลต์ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต 0.02 โมลาร์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.02 โมลาร์ ผสมกันในอัตราส่วนโมล 1 : 1 ในน้ำกลั่น ปริมาตรโดยรวม 30 มิลลิลิตร คนสารละลายเป็นเวลา 5 นาที (ค่าพีเอชประมาณ 13) จากนั้นเทสารละลายใส่ภาชนะเทฟลอน (Teflon lined stainless steel reactor) และนำบรรจุในชุดไฮโดรเทอร์มอลโดยให้ความร้อนที่ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 13 และ 5 ชั่วโมง จากนั้นปั่นเหวี่ยงสารละลายเพื่อแยกตะกอนด้วยความเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนจนค่าพีเอชเป็นกลาง จากนั้นนำตะกอนไปอบให้แห้งที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้ของแข็งมีลักษณะเป็นผงสีดำ

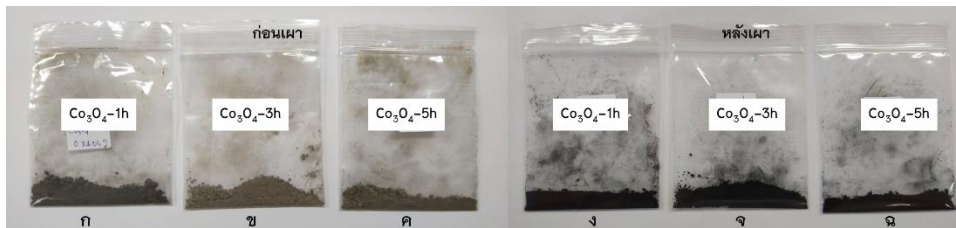
3. การศึกษาลักษณะเฉพาะของไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์

ศึกษาลักษณะเฉพาะของไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) (PerkinElmer รุ่น Spectrum two ประเทศ USA) โดยนำสารที่สังเคราะห์ได้บดผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ ทำการสแกนช่วงความยาวคลื่น 4,000–400 เซนติเมตร⁻¹ สแกน 16 รอบต่อนาที ต่อมาทำการศึกษาลักษณะสัณฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (TESCAN รุ่น VEGA3) โดยนำเคลือบทองคำก่อนการวิเคราะห์ และยืนยันโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) (Bruker รุ่น D8) $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ นาโนเมตร) บันทึกในช่วง $2\theta = 10\text{--}80$ องศา

ผลการวิจัย

1. ลักษณะทางกายภาพและสีของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

จากการสังเคราะห์สารด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่เวลาแตกต่างกันที่ 13 และ 5 ชั่วโมง ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-1h}$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-3h}$ และ $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-5h}$ ตามลำดับ) พบว่า ก่อนแคลไซน์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้ง 3 ตัวอย่าง มีลักษณะเป็นผงสีน้ำตาลเข้ม และหลังการแคลไซน์ผลิตภัณฑ์มีลักษณะเป็นผงสีดำ ดังภาพที่ 1

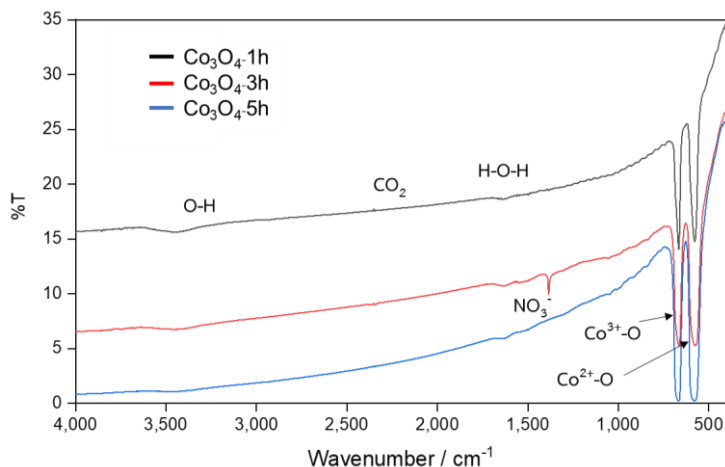


ภาพที่ 1 สีของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยให้ความร้อนเป็นเวลา (ก) 1 (ข) 3 (ค) 5 ชั่วโมง ก่อนแคลไซน์ และ (ง) 1 (จ) 3 (ฉ) 5 ชั่วโมง หลังแคลไซน์

2. การศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

(FTIR)

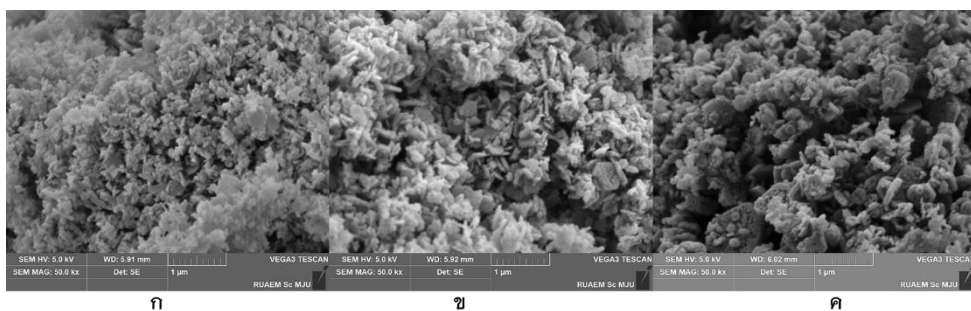
เทคนิค FTIR ถูกนำมาใช้เพื่อตรวจวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและการเกิดพันธะของโคบอลต์และออกซิเจนของผลิตภัณฑ์หลังแคลไซน์ จากสเปกตรัม ดังภาพที่ 2 พบการสั่นที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3,450 และ 1,638 cm^{-1} เป็นการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล และที่ตำแหน่ง 2,340 cm^{-1} เป็นการสั่นของ C-O ของ CO_2 ในบรรยากาศ ส่วนที่ 1,382 cm^{-1} ของ Co_3O_4 -3h พบว่าเป็นการสั่นของหมู่ไนเตรต ซึ่งยังคงเหลืออยู่ในปฏิกิริยา (Bhargava et al., 2018) และการสั่นที่ 665 และ 570 cm^{-1} เป็นการสั่นของพันธะ Co^{2+} -O และ Co^{3+} -O ของ Co_3O_4 ตามลำดับ (Abdallah & Awad, 2020) สอดคล้องกับสูตรเคมีของ Co_3O_4 ที่โคบอลต์มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +2 และ +3



ภาพที่ 2 สเปกตรัม FTIR ของ Co_3O_4 -1h, Co_3O_4 -3h และ Co_3O_4 -5h หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

3. ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

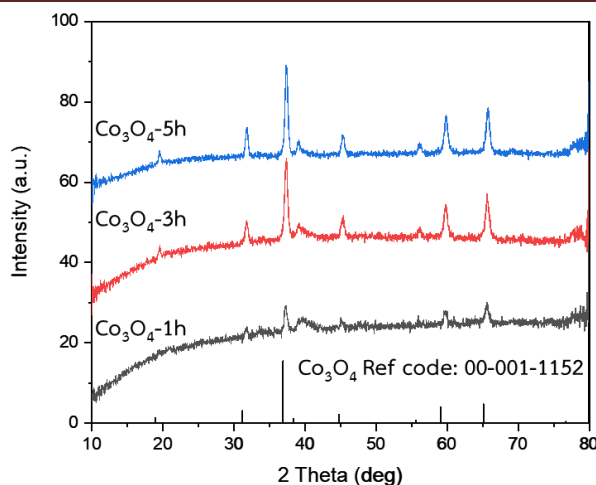
SEM ใช้ในการศึกษาสัณฐานวิทยาของโคบอลต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ที่เวลาแตกต่างกัน ภาพ SEM ในภาพที่ 3(ก) Co_3O_4 -1h พบการยึดเกาะกันเป็นกลุ่มมีขนาดเล็กเกาะกลุ่มกัน ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย 0.2 ไมโครเมตร เมื่อให้ความร้อนเป็นเวลานานขึ้น ทำให้ Co_3O_4 -3h มีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อยและเริ่มมีรูปร่างคล้ายเมล็ดข้าว ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย 0.5 ไมโครเมตร สำหรับ Co_3O_4 -5h อนุภาคมีลักษณะรูปร่างเรียวยาวคล้ายเมล็ดข้าวและบางอนุภาคมีรูปร่างเป็นแผ่นหกเหลี่ยม สอดคล้องกับผลการทดลองของ Grybos et al. (2020) ที่สังเคราะห์ Co_3O_4 อนุภาคขนาด 1 ไมโครเมตร ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้โคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรตและโซเดียมไฮดรอกไซด์ในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1 : 1.5



ภาพที่ 3 ภาพ SEM ของ (ก) Co_3O_4 -1h (ข) Co_3O_4 -3h และ (ค) Co_3O_4 -5h หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

4. การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD)

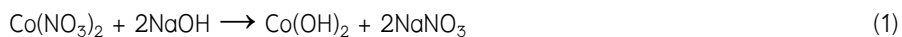
ระบุลักษณะโครงสร้างผลึกของโคบอลต์ออกไซด์โดยใช้เทคนิค XRD ดังภาพที่ 4 ตำแหน่งของพีคสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของ Co_3O_4 Ref code: 00-001-1152 ปรากฏที่ $2\theta = 18.947$ 31.249 36.963 38.439 44.833 55.66 59.179 65.186 76.806 องศา ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกคิวบิกโดยมีค่าคงที่ของเซลล์ $a=8.1100$ อังสตรอม นอกจากนี้พบว่า Co_3O_4 -1h ปรากฏตำแหน่งพีคไม่ชัดเจน เมื่อคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยจากรูปแบบ XRD ของ Co_3O_4 -1h Co_3O_4 -3h และ Co_3O_4 -5h โดยใช้สมการเชียร์เรอร์ $D = 0.94 \frac{\lambda}{B \cos \theta}$ พบว่าขนาดผลึกเท่ากับ 16.83 19.12 และ 20.84 นาโนเมตร ตามลำดับซึ่งเป็นผลมาจากอุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา สำหรับ Co_3O_4 -1h มีขนาดเล็กที่สุด ดังนั้นการให้ความร้อนเป็นเวลานานหนึ่งชั่วโมง เป็นเวลาที่สั้นทำให้ขนาดอนุภาคเล็ก เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นตำแหน่งพีคของไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์ก็ยิ่งปรากฏชัดเจน รูปร่างคมชัด และขนาดผลึกเฉลี่ยเพิ่มขึ้น ดังนั้นเวลาในการสังเคราะห์ที่เหมาะสมคือที่เวลา 3 และ 5 ชั่วโมง



ภาพที่ 4 XRD ของ Co_3O_4 -1h, Co_3O_4 -3h และ Co_3O_4 -5h หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

อภิปรายผล

การเตรียมโคบอลต์เตตระออกไซด์ (Co_3O_4) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ต้องเป็นสภาวะที่เหมาะสมจะได้ตะกอนที่บริสุทธิ์ โดยอุณหภูมิ เวลา และอัตราส่วนของโลหะและเบสมีผลต่อโครงสร้างและรูปร่างของผลิตภัณฑ์ หลังจากการทดลองไฮโดรเทอร์มอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นเนื้อโคลนจึงต้องนำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอน จากนั้นนำไปให้ความร้อนเพื่อให้ตะกอนแห้งและนำไปแคลไซน์ ปฏิกิริยาเริ่มต้นจากการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ลงในสารละลายโคบอลต์ไนเตรด ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) ค่าพีเอชเท่ากับ 13 ที่เป็นเบสแก่ซึ่งจะส่งเสริมการก่อตัวของโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ ($\text{Co}(\text{OH})_2$) และให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น (180 องศาเซลเซียส) และทำให้เกิดการตกตะกอนของ ($\text{Co}(\text{OH})_2$) และเกิดโซเดียมไนเตรด (NaNO_3) ดังสมการที่ 1 จากนั้นล้างโซเดียมไนเตรดออกด้วยน้ำปราศจากไอออน และอบตะกอนได้ตะกอน $\text{Co}(\text{OH})_2$ เมื่อสังเกตรด้วยตาเปล่าจะเห็นสีน้ำตาล เมื่อนำไปเผาแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส จะเกิดโคบอลต์ออกไซด์ (CoO) และน้ำ (H_2O) ดังสมการที่ 2 โดย $\text{Co}(\text{OH})_2$ จะเปลี่ยนรูปเป็น CoO เมื่อให้ความร้อนมากกว่า 180 องศาเซลเซียสและสามารถเปลี่ยนเป็น Co_3O_4 ได้เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 265 องศาเซลเซียส แต่ไม่เกิน 800 องศาเซลเซียส (Dwivedi et al., 2020; Hou et al., 2005) เมื่อเผาแคลไซน์ CoO ในบรรยากาศออกซิเจน จะเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ Co_3O_4 ดังสมการที่ 3 จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องจึงคาดการณ์ว่าการสังเคราะห์ Co_3O_4 จาก $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ และ NaOH มีขั้นตอนการเกิด 3 ขั้นตอน และสรุปได้ ดังสมการที่ 4



สรุปปฏิกิริยา:



ผลิตภัณฑ์ Co_3O_4 เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงจะได้เป็นผงสีดำ จากการศึกษาหุ้ฟงักชั้นพบตำแหน่งของพันธะ Co-O ที่หน่วยเลขคลื่น 665 และ 570 cm^{-1} และพบหมู่ไฮดรอกไซด์เป็นหนึ่งผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา ซึ่งปรากฏในผล FTIR ของ Co_3O_4 -3h ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการตกค้างหลังกระบวนการแคลไซน์ ซึ่งสอดคล้องกับการรายงานของ Grybos et al. (2020) พบฟีกของไฮดรอกไซด์หลังไฮโดรเทอร์มอลก่อนเผา การระบุลักษณะสัณฐานโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ด้วย SEM พบว่า ตัวอย่าง Co_3O_4 -1h ที่เวลาในการความร้อน 1 ชั่วโมง มีขนาดอนุภาคเล็ก และเกิดไฮโดรโคบอลต์เตตระออกไซด์ที่ไม่สมบูรณ์ ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD ในขณะที่ตัวอย่าง Co_3O_4 -3h และ Co_3O_4 -5h ที่เวลาในการความร้อน 3 และ 5 ชั่วโมง ตามลำดับ เริ่มมีรูปร่างคล้ายเมล็ดข้าวและแผ่นหกเหลี่ยม มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 0.5 ไมโครเมตร และผลจากเทคนิค XRD เพื่อยืนยันโครงสร้างของไฮโดรโคบอลต์เตตระออกไซด์ เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน Ref code: 00-001-1152 พบว่า Co_3O_4 -3h และ Co_3O_4 -5h มีความเป็นไฮโดรโคบอลต์เตตระออกไซด์ที่สมบูรณ์และเป็นผลึกสูงกว่า Co_3O_4 -1h จากการคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยจากสมการเชียร์เรอร์ จากผล XRD ของไฮโดรโคบอลต์เตตระออกไซด์ พบว่า ขนาดของผลึกจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เนื่องจากการสังเคราะห์เมื่อให้อุณหภูมิและเวลาที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้สมบูรณ์ ผลึกของสารจะเติบโตได้ มีขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับขนาดอนุภาคที่สังเกตได้จากผล SEM แสดงให้เห็นถึงวิธีการสังเคราะห์ไฮโดรโคบอลต์เตตระออกไซด์ โดยใช้โคบอลต์ไนเตรต เฮกซะไฮเดรตและไฮเดียมไฮดรอกไซด์ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลเป็นวิธีที่ง่ายและใช้ปริมาณสารเคมีน้อยกว่างานวิจัยก่อนหน้านี้ และได้ขนาดผลึกเฉลี่ยในระดับนาโนเมตร

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ไฮโดรโคบอลต์เตตระออกไซด์ (Co_3O_4) ได้สำเร็จโดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ให้ความร้อน 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 และ 5 ชั่วโมง ตามด้วยการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง สเปกตรัม FTIR ของโคบอลต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นปรากฏฟีกที่ 665 และ 570 cm^{-1} แสดงถึงพันธะระหว่างโคบอลต์และออกซิเจน ภาพ SEM แสดงไฮโดรโคบอลต์เตตระออกไซด์ที่ได้มีลักษณะคล้ายเมล็ดข้าว เส้นผ่าน

ศูนย์กลางเฉลี่ย 0.5 ไมโครเมตร และผลการศึกษาด้วย XRD ระบุว่า ไตรโคบอลต์เตตระออกไซด์ที่สังเคราะห์มีโครงสร้างผลึกคิวบิก ที่มีค่าคงที่ของเซลล์ $a=8.1100$ อังสตรอม จากสมการเชียร์เรอร์ ขนาดผลึกเฉลี่ยเท่ากับ 19.12 และ 20.84 นาโนเมตร ตามลำดับ ในอนาคตโคบอลต์เตตระออกไซด์จะถูกนำไปใช้เป็นสารออกฤทธิ์ในการยับยั้งแบคทีเรียและเชื้อราในโรคพืช

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ขอขอบคุณสาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ที่ให้การสนับสนุนเครื่องมืออุปกรณ์ในการวิจัย และศูนย์บริการวิชาการด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

เอกสารอ้างอิง

- Abdallah, A.M., & Awad, R. (2020). Study of the Structural and Physical Properties of Co_3O_4 Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Method. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, **33**, 1395–1404.
- Al-Tuwirqi, R., Al-Ghamdi, A.A., Aal, N.A., Umar, A., & Mahmoud, W.E. (2011). Facile synthesis and optical properties of Co_3O_4 nanostructures by the microwave route. **Superlattices and Microstructures**, **49**(4), 416–421.
- Bhargava, R., Khan, S., Ahmad, N., & Ansari, M.M.N. (2018). Investigation of structural, optical and electrical properties of Co_3O_4 nanoparticles. In **2nd International Conference on Condensed Matter and Applied Physics (ICC 2017)**. 030034. American Institute of Physics. <https://doi.org/10.1063/1.5032369>.
- Das, D., & Saikia, B.J. (2023). Synthesis, characterization and biological applications of cobalt oxide (Co_3O_4) nanoparticles. **Chemical Physics Impact**, **6**, 100137.
- Dwivedi, A., Sharma, B.K., Rajagopalan, N., & Sinha, S. (2020). Hydrothermal Decomposition of Cobalt Hydroxide in Saturated Water Vapor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **59**(1), 491–496.
- Fan, Z., Zhang, Z., Fang, W., Yao, X., Zou, G., & Shangguan, W. (2016). Low-temperature catalytic oxidation of formaldehyde over Co_3O_4 catalysts prepared using various precipitants. **Chinese Journal of Catalysis**, **37**(6), 947–954.
- Grybos, J., Hudy, C., Gryczynska, A., Piskorz, W., & Sojka, Z. (2020). Hydrothermal Synthesis of Euhedral Co_3O_4 Nanocrystals via Nutrient-Assisted Topotactic Transformation of the Layered $\text{Co}(\text{OH})_2$ Precursor under Anoxic Conditions: Insights into Intricate Routes Leading to Spinel Phase Development and Shape Perfection. **Crystal Growth & Design**, **20**(12), 7771–7787.

- Hou, Y., Kondoh, H., Shimojo, M., Kogure, T., & Ohta, T. (2005). High-Yield Preparation of Uniform Cobalt Hydroxide and Oxide Nanoplatelets and Their Characterization. **The Journal of Physical Chemistry B**, 109(41), 19094–19098.
- Janjua, M.R.S.A. (2019). Synthesis of Co_3O_4 Nano Aggregates by Co-precipitation Method and its Catalytic and Fuel Additive Applications. **Open Chemistry**, 17(1), 865–873.
- Lal, R., Bhatia, B.L., Tahira, A., Shaikh, S.F., Alsalmeh, A.M., Al-Othman, A.A., . . . , & Ibupoto, Z.H. (2021). Synthesis of composite material of cobalt oxide (Co_3O_4) with hydroxide functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) for electrochemical determination of uric acid. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 32(15), 20047–20057.
- Lin, Y., Kan, K., Song, W., Zhang, G., Dang, L., Xie, Y., . . . , & Shi, K. (2015). Controllable synthesis of Co_3O_4 /polyethyleneimine-carbon nanotubes nanocomposites for CO and NH_3 gas sensing at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, 639, 187–196.
- Liu, B., Zhang, X., Shioyama, H., Mukai, T., Sakai, T., & Xu, Q. (2010). Converting cobalt oxide subunits in cobalt metal-organic framework into agglomerated Co_3O_4 nanoparticles as an electrode material for lithium ion battery. **Journal of Power Sources**, 195(3), 857–861.
- Priyadharsini, C.I., Marimuthu, G., Pazhanivel, T., Anbarasan, P.M., Aroulmoji, V., Siva, V., & Mohana, L. (2020). Sol-Gel synthesis of Co_3O_4 nanoparticles as an electrode material for supercapacitor applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 96(2), 416–422.
- Shi, Y., Pan, X., Li, B., Zhao, M., & Pang, H. (2018). Co_3O_4 and its composites for high-performance Li-ion batteries. **Chemical Engineering Journal**, 343, 427–446.
- Thota, S., Kumar, A., & Kumar, J. (2009). Optical, electrical and magnetic properties of Co_3O_4 nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol-gel derived oxalates. **Materials Science and Engineering: B**, 164(1), 30–37.
- UmaSudharshini, A., Bououdina, M., Venkateshwarlu, M., Manoharan, C., & Dhamodharan, P. (2020). Low temperature solvothermal synthesis of pristine Co_3O_4 nanoparticles as potential supercapacitor. **Surfaces and Interfaces**, 19, 100535.
- Xu, Y., Zhang, F., Sheng, T., Ye, T., Yi, D., Yang, Y., . . . , & Yao, J. (2019). Clarifying the controversial catalytic active sites of Co_3O_4 for the oxygen evolution reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, 7(40), 23191–23198.