

M/ta 1256334

การเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II)  
และ Zn(II) กับ 8-hydroxyquinoline ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากแกลบข้าว

นางสาวพรพรรณ ทานะ

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม  
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีศึกษา  
มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

พ.ศ. 2563

ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

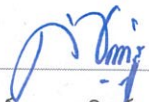



ใบอนุญาตวิทยานิพนธ์  
มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม

เรื่อง : การเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II)  
และZn(II) กับ 8-hydroxyquinoline ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากแกลบข้าว

ผู้วิจัย : นางสาวพรพรรณ ทานะ



ได้รับอนุมัติเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเคมีศึกษา



  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มานิตย อัญญะโพธิ์)  
คณบดีคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล วรคำ)  
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

  
ประธานกรรมการ  
(อาจารย์ ดร.อารีพร เป้าอูพาล)

  
กรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มานุกกรณ์ พิบัติมใส)  
  
กรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล วรคำ)

  
กรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พิชราภรณ์ พิมพ์จันทร์)  
  
กรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เนตรชนก จันทร์สว่าง)

- ชื่อเรื่อง** : การเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8-hydroxyquinoline ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากแกลบข้าว
- ผู้วิจัย** : นางสาวพรพรรณ ทานะ
- ปริญญา** : วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (เคมีศึกษา)  
มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
- อาจารย์ที่ปรึกษา** : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พัทธราภรณ์ พิมพ์จันทร์  
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เนตรชนก จันทร์สว่าง
- ปีการศึกษา** : 2563

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์วัสดุรูพรุนซิลิกาโดยใช้แกลบข้าวและเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8-hydroxyquinoline (8hq) ในวัสดุรูพรุนซิลิกา รวมทั้งการศึกษาสมบัติเชิงแสงของวัสดุผสมที่เตรียมได้ โดยปฏิกิริยาของของแข็งที่แตกต่างกัน 3 วิธี คือ การเรียงลำดับการบด (Step by step Ground) การบดรวม (Mixed Ground) และการดูดซับโลหะก่อนบด (Metal Adsorption) ทำการศึกษาคุณลักษณะองค์ประกอบของวัสดุรูพรุนซิลิกาและวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron-microscope, SEM) เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) เทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) และทดสอบคุณสมบัติเชิงแสงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี (Fluorescence Spectroscopy, PL) จากผลการศึกษาพบว่า วัสดุรูพรุนซิลิกาที่เตรียมได้จากแกลบข้าวมีลักษณะเป็นผงสีขาว จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM มีลักษณะพื้นฐานเป็นทรงรีคล้ายกระบอกสั้น และผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD มีลักษณะเป็นหกเหลี่ยม (Hexagonal Phase) แสดงถึงลักษณะทางพื้นฐานของเมโซพอร์ซิลิกา ผลการศึกษาวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกา ด้วยเทคนิค XRD พบว่า องค์ประกอบของวัสดุผสมจากการเตรียมทั้ง 3 วิธี ไม่พบฟีกของ 8hq ผลการศึกษาด้วยเทคนิค FT-IR พบฟีก 8hq แสดงลักษณะแถบการดูดกลืนที่เลขคลื่น 820, 786, 784 และ 747  $\text{cm}^{-1}$  แสดงการเลื่อนไปตำแหน่งที่พลังงานสูงขึ้นเมื่อเทียบกับของแข็ง 8hq (815, 778 และ 739  $\text{cm}^{-1}$ ) แสดงให้เห็นถึงการเกิดสารเชิงซ้อนของวัสดุผสม จากการทดสอบด้วยเทคนิค AAS พบว่า Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III)/Fe(III) และ Co(II)/Ni(II) มีปริมาณ

เท่ากับ 0.9283, 0.9689, 0.9000, 0.9514, 0.9471, 0.4738/0.4812 และ 0.4701/0.4789 mg/g ตามลำดับ และการทดสอบคุณสมบัติเชิงแสงด้วยเทคนิค PL พบว่า วัสดุผสมของสารเชิงซ้อนสามารถเปล่งแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ 470–539 nm ซึ่งแสดงการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ในช่วงสีฟ้าเขียว และเหลือง รวมทั้งเกิดการเลื่อนไปทางสีฟ้า-แดง (Blue/red-shifted) ของสเปกตรากการเปล่งแสง แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุลระดับนาโนภายในโครงสร้างของวัสดุผสม จากผลการศึกษาแสดงให้เห็นถึงวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านอุปกรณ์เชิงแสงได้ นอกจากนี้วิธีการเตรียมวัสดุผสมที่มีประสิทธิภาพที่สุดเรียงลำดับจาก วิธีการเรียงลำดับการบด วิธีการบดรวม และวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด ตามลำดับ

**คำสำคัญ :** 8-hydroxyquinoline, วัสดุผสม, วัสดุรูพรุนซิลิกา, สารเชิงซ้อน, แกลบข้าว, ปฏิกริยาของของแข็ง



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม  
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY



**Title** : The preparation of hybrid material of Cr(III), Fe(III) Co(II), Ni(II), and Zn(II) with 8-hydroxyquinoline into mesoporous silica from rice husk

**Author** : Miss Pornpan Tana

**Degree** : Master of Science (Chemical Education)  
Rajabhat Maha Sarakham University

**Advisors** : Assistant Professor Dr. Patcharaporn Pimchan  
Assistant Professor Dr. Netchanok Jansawang

**Year** : 2020

## ABSTRACT

A hybrid material of transition metal complexes with 8-hydroxyquinoline, was incorporated into the mesoporous silica. The preparation of mesoporous silica from rice husk and the development of fluorescence efficiency was investigated. The mesoporous silica was prepared by swelling-shrinking mechanism which used the sodium silicate from rice husk as the precursor. The hybrid materials were prepared by solid-state reaction at room temperature with three different ways namely the step by step ground, the mixed ground and the metal adsorption. The hybrid materials were characterized by SEM, XRD, FT-IR, AAS, as well as PL technique.

The mesoporous silica with a white powder and the morphology of particles is a mostly short rod-like cylinder and homogeneous aggregation of the particles. The AAS results illustrate the amount of transition metal ions of Cr(III), Fe(III) Co(II), Ni(II), Zn(II), Cr/Fe(III), and Co/Ni(II) as 0.9283, 0.9689, 0.9000, 0.9514, 0.9471, 0.4738/0.4812 and 0.4701/0.4789 mg/g, respectively. The XRD results show that no peak of 8hq is demonstrated on XRD pattern of hybrid materials. The FT-IR spectra showed the 8hq characteristic at 820, 786, 784, and 747  $\text{cm}^{-1}$  that all the FT-IR spectra shifted to higher frequencies of free 8hq (815, 778, and 739  $\text{cm}^{-1}$ ), confirming the coordination between transition metal ions and 8hq. The photoluminescence spectra of hybrid materials revealed on 470–539 nm. Moreover, the blue/red-shift were observed, indicating that the formation of different nanostructures and/or packing of metal transition complexes were formed into the mesoporous silica.

**Keywords:** 8-hydroxyquinoline, Hybrid material, Mesoporous silica, Metal complex,  
Rice husk, Solid-state reaction



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม  
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ได้รับทุนการศึกษาจากโครงการส่งเสริมการผลิตครู  
ที่มีความสามารถพิเศษทางด้านวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์ (สควค.)  
สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สสวท.)

กระทรวงศึกษาธิการ

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม  
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พัชราภรณ์ พิมพ์จันทร์ ประธานกรรมการที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เนตรชนก จันทร์สว่าง กรรมการที่ปรึกษา ที่กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำ ช่วยเหลือ ในการเรียน การศึกษาค้นคว้าวิจัย รวมทั้งการแก้ปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นตลอด การศึกษา ตลอดจนตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ ขอกราบพระคุณเป็นอย่างสูง ขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร.อารีพร เป้าอุฬาล ผู้ทรงคุณวุฒิ ที่ให้ความกรุณาตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณสถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สสวท.) ที่ให้สนับสนุน ทุนการศึกษาและทุนวิจัย ขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่ได้อบรมสั่งสอน ให้ความรู้ แนวทาง การศึกษาค้นคว้าอันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ และบุคลากรทุกท่านจากสาขาวิชาเคมี และสำนักงานเลขานุการ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม ที่ให้ความช่วยเหลือแนะนำต่าง ๆ ตลอดจนอนุเคราะห์ สถานที่ อุปกรณ์ และเครื่องมือในการดำเนินการทำวิทยานิพนธ์จนสามารถสำเร็จจุลวงด้วยดี ขอขอบคุณ นายภาสกร แสงนิกุล เพื่อนร่วมสาขาเพียงคนเดียวของข้าพเจ้า ที่คอยให้กำลังใจ และแลกเปลี่ยน ความคิดเห็นด้วยดีเสมอ คุณประโยชน์อันใดที่ได้จากวิทยานิพนธ์นี้ ขอมอบแต่ บิดา มารดา และ คณาจารย์ทุกท่าน ที่อบรมสั่งสอนและให้คำแนะนำต่าง ๆ ทำให้ผู้วิจัยประสบผลสำเร็จในการศึกษา สดุด์ทำยนี้ บิดา มารดา และครอบครัว ที่เป็นกำลังใจเสมอมาของข้าพเจ้า และขอขอบคุณครอบครัว ญาติพี่น้อง เพื่อน ๆ ที่คอยให้กำลังใจในการศึกษามาตลอด

นางสาวพรพรรณ ทานะ

## สารบัญ

หัวเรื่อง	หน้า
บทคัดย่อ .....	ค
ABSTRACT .....	จ
กิตติกรรมประกาศ .....	ช
สารบัญ .....	ณ
สารบัญตาราง .....	ม
สารบัญภาพ .....	ม
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ .....	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย .....	4
1.3 ขอบเขตการวิจัย .....	4
1.4 นิยามศัพท์เฉพาะ .....	4
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย .....	5
บทที่ 2 การทบทวนวรรณกรรม .....	6
2.1 วัสดุพูน .....	6
2.2 ซิลิกา .....	9
2.3 แกลบข้าว .....	12
2.4 วัสดุผสม .....	14
2.5 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน .....	15
2.6 โลหะแทรนซิชัน .....	17
2.7 การรวมแสงและการเปล่งแสงของโมเลกุล .....	25
2.8 ไดโอดเปล่งแสงสารอินทรีย์ (OLED) .....	31
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	34

หัวเรื่อง	หน้า
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย .....	39
3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีใช้ในงานวิจัย .....	39
3.2 วิธีการเตรียมตัวอย่าง .....	41
3.2.1 การเตรียมซิลิกาจากแกลบข้าว .....	41
3.2.2 การเตรียมวัสดุรูพรุนซิลิกาเมโซพอร์ด้วยซิลิกาจากแกลบ (MCM) .....	41
3.2.3 การเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะ .....	42
3.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวอย่าง .....	47
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล .....	48
4.1 ผลการเตรียมวัสดุรูพรุนซิลิกาชนิดเมโซพอร์ซิลิกา .....	48
4.2 ผลการเตรียมวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันและ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนใน เมโซพอร์ซิลิกา (Hybrid materials) .....	52
4.2.1 ผลการเตรียมวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันและ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน ในเมโซพอร์ซิลิกา (Hybrid materials) โดยการเรียงลำดับด .....	52
4.2.2 ผลการเตรียมวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันและ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน ในเมโซพอร์ซิลิกา (Hybrid materials) โดยการบดรวม .....	75
4.2.3 ผลการเตรียมวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันและ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน ในเมโซพอร์ซิลิกา (Hybrid materials) โดยการดูดซับโลหะก่อนบด .....	97
บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ .....	122
5.1 สรุปผลการวิจัย .....	122
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	123
บรรณานุกรม .....	125
ภาคผนวก.....	133
ภาคผนวก ก การเตรียมสารเคมีและการคำนวณ .....	134
ภาคผนวก ข ภาพเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย .....	143
ภาคผนวก ค ภาพการดำเนินกิจกรรม .....	147
การเผยแพร่ผลงานวิจัย .....	157
ประวัติผู้วิจัย .....	158



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	องค์ประกอบทางเคมีของแกลบ ..... 13
2.2	องค์ประกอบทางเคมีของซี้ไ้้าแกลบ ..... 14
2.3	คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของ 8hq ..... 16
2.4	สีของไอออนบวกของโลหะแทรนซิชันที่เกิดไอออนกับโมเลกุลของน้ำ ..... 19
2.5	เลขออกซิเดชันและจำนวนอิเล็กตรอนใน $d$ ออร์บิทัลของธาตุนุกรมที่ 1 ..... 20
2.6	สีของสารเชิงซ้อนบางชนิด ..... 22
4.7	องค์ประกอบของโลหะแทรนซิชันจากวิธีการเรียงลำดับด้วยเทคนิค AAS ..... 53
4.8	ความถี่และชนิดการสั่นของพันธะด้วยเทคนิค FT-IR ของวัสดุผสมที่ได้จากวิธีการ เรียงลำดับ ..... 61
4.9	ปริมาณของโลหะแทรนซิชันจากการเตรียมด้วยวิธีการบดรวมด้วยเทคนิค AAS ..... 75
4.10	ความถี่และชนิดการสั่นของพันธะด้วยเทคนิค FT-IR ของวัสดุผสมที่ได้จากวิธีการ บดรวม ..... 83
4.11	ปริมาณของโลหะแทรนซิชันเตรียมจากวิธีการดูดซับโลหะก่อนบดด้วยเทคนิค AAS ..... 97
4.12	ความถี่และชนิดการสั่นของพันธะด้วยเทคนิค FT-IR ของวัสดุผสมที่ได้จากวิธีการ ดูดซับโลหะก่อนบด ..... 105
4.13	ผลการเตรียมวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับวัสดุรูพรุนซิลิกา ..... 120

## สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1	รูปแบบต่าง ๆ ของรูพรุน (a) แบบทรงกระบอก (b) แบบทรงกลม (c) แบบที่เป็นแผ่น และ (d) แบบที่บิดเป็นเกลียว ..... 7
2.2	แผนภาพการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกา MCM-41 ..... 9
2.3	รูปแบบการจัดเรียงโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอลของซิลิเกต ..... 10
2.4	โครงสร้างของซิลิกาผลึก ..... 10
2.5	โครงสร้างของ 8hq ..... 16
2.6	แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาคีเลชันระหว่าง 8hq กับ $Mg^{2+}$ ..... 17
2.7	สารประกอบโคออร์ดิเนชันโลหะ $Zn^{2+}$ กับไบเดนเทติแกนด์ 8hq ..... 21
2.8	ผลของ rigidity ต่อ quantum yield ของสารเชิงซ้อน ..... 26
2.9	ตำแหน่งของอิเล็กตรอนที่ ground singlet state, excited singlet state และ excited triplet state ตามลำดับ ..... 28
2.10	แผนภาพ Jablonski diagram ..... 28
2.11	โครงสร้างไดโอดเปล่งแสงสารอินทรีย์แบบชั้นเดี่ยว (ก) แบบสองชั้น (ข) และ แบบหลายชั้น (ค) ตามลำดับ ..... 31
2.12	กระบวนการทำงานของ OLED ..... 33
3.13	แผนภาพขั้นตอนการเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนในวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเรียงลำดับ (Step by step ground) ..... 43
3.14	แผนภาพขั้นตอนการเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนในวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยการบดรวม (Mixed ground) ..... 45
3.15	แผนภาพขั้นตอนการเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนในวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งวิธีดูดซับโลหะก่อนบด (Metal absorption) ..... 46
4.16	XRD pattern ของวัสดุรูพรุนซิลิกาจากสารละลายโซเดียมซิลิเกต ..... 49
4.17	FT-IR ของวัสดุรูพรุนซิลิกาจากสารละลายโซเดียมซิลิเกต ..... 50
4.18	SEM ของวัสดุรูพรุนซิลิกาจากแอลกอฮอล์ ..... 51
4.19	วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Cr(III), Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกา โดยวิธีเรียงลำดับ ..... 53

ภาพที่	หน้า
4.20 วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Co(II), Ni(II), Zn(II) กับ 8hq ในเมโซพอร์รัส ซิลิกาโดยวิธีเรียงลำดับดัด ..... 54	54
4.21 วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) ในวัสดุรูพรุนซิลิกา โดยวิธีเรียงลำดับดัด ..... 54	54
4.22 FT-IR Spectra ของผลิตภัณฑ์สารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Cr(III) และ Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยเรียงลำดับดัด ..... 56	56
4.23 FT-IR Spectra ของผลิตภัณฑ์สารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออนผสม Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยเรียงลำดับดัด ..... 58	58
4.24 FT-IR Spectra ของผลิตภัณฑ์สารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออนผสม Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยเรียงลำดับ ..... 60	60
4.25 XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์จากสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Cr(III) และ Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยเรียงลำดับดัด ..... 63	63
4.26 XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์จากสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยเรียงลำดับดัด ..... 65	65
4.27 XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์สารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออนผสม Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยเรียงลำดับดัด ..... 67	67
4.28 กลไกการเปล่งแสงของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับวัสดุรูพรุนซิลิกาที่เตรียม จากวิธีการเรียงลำดับดัด ..... 68	68
4.29 Emission spectra ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Cr(III), Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีเรียงลำดับดัด ..... 69	69
4.30 สียภาพใต้แสง UV ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Cr(III), Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีเรียงลำดับดัด ..... 69	69
4.31 Emission spectra ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีเรียงลำดับดัด ..... 71	71
4.32 สียภาพใต้แสง UV ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Co(II), Ni(II), Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีเรียงลำดับดัด ..... 71	71
4.33 Emission spectra วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีเรียงลำดับดัด ..... 73	73

ภาพที่	หน้า
4.34	73
4.35	76
4.36	76
4.37	77
4.38	78
4.39	80
4.40	82
4.41	85
4.42	87
4.43	89
4.44	90
4.45	91
4.46	91
4.47	93

ภาพที่	หน้า
4.48 ภายใต้อสง UV ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุพอรุนซิลิกาโดยวิธีการบดรวม .....	93
4.49 Emission spectra วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุพอรุนซิลิกาโดยวิธีการบดรวมบด .....	95
4.50 วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Cr(III), Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุพอรุนซิลิกาโดยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด .....	98
4.51 วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุพอรุนซิลิกาโดยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด .....	98
4.52 วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุพอรุนซิลิกาโดยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด .....	99
4.53 FT-IR Spectra ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Cr(III) และ Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุพอรุนซิลิกาจากการเตรียมโดยการดูดซับโลหะก่อนบด .....	100
4.54 FT-IR Spectra ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมแทรนซิชันไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุพอรุนซิลิกาจากการเตรียมโดยการดูดซับโลหะก่อนบด .....	102
4.55 FT-IR Spectra ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมแทรนซิชันไอออน Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุพอรุนซิลิกาจากการเตรียมโดยการดูดซับโลหะก่อนบด .....	104
4.56 XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมแทรนซิชันไอออน Cr(III) และ Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุพอรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยการดูดซับโลหะก่อนบด .....	107
4.57 XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมแทรนซิชันไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุพอรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยการดูดซับโลหะก่อนบด .....	109
4.58 XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมแทรนซิชันไอออนผสม Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุพอรุนซิลิกาจากการเตรียมโดยการดูดซับโลหะก่อนบด .....	111
4.59 กลไกการเปล่งแสงของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับวัสดุพอรุนซิลิกาที่เตรียมจากวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด .....	112
4.60 Emission spectra ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Cr(III), Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุพอรุนซิลิกาโดยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด .....	113
4.61 Emission spectra วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุพอรุนซิลิกาโดยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด .....	115

ภาพที่	หน้า
4.62 สียภาพใต้แสง UV ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Zn(II) กับ 8hq ใน วัสดุพอร์ซิวซิลิกาโดยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด .....	115
4.63 Emission spectra วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุพอร์ซิวซิลิกาโดยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด .....	117
ข.1 เครื่อง Spectrofluorometer (PL) .....	144
ข.2 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) .....	144
ข.3 เครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) .....	145
ข.4 เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) .....	145
ข.5 เครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) .....	146
ค.1 แกลบหลังทำความสะอาด .....	148
ค.2 กระบวนการรีฟลักซ์แกลบ.....	148
ค.3 แกลบที่ผ่านการรีฟลักซ์แกลบและเตรียมเผา .....	149
ค.4 ซิลิกาจากแกลบที่ผ่านการเผาที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง .....	149
ค.5 การหลอมโซเดียมไฮดรอกไซด์และซิลิกาจากแกลบ .....	150
ค.6 การกวนเพื่อสังเคราะห์วัสดุพอร์ซิวซิลิกาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง .....	150
ค.7 การระเหยหลังการกวนและตั้งไว้ที่อุณหภูมิ 6 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน .....	151
ค.8 วัสดุพอร์ซิวซิลิกาหลังเผาที่อุณหภูมิ 660 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง .....	151
ค.9 กระบวนการเตรียมสารเชิงซ้อนด้วยปฏิกิริยาของของแข็ง .....	152
ค.10 ปฏิกิริยาของของแข็งโดยเรียงลำดับการบดของ MCM และ ZnCl <sub>2</sub> .....	152
ค.11 ปฏิกิริยาของของแข็งโดยเรียงลำดับการบดของ MCM, ZnCl <sub>2</sub> และ 8hq ตามลำดับ ...	153
ค.12 ปฏิกิริยาของของแข็งโดยการบดของ MCM, ZnCl <sub>2</sub> และ 8hq .....	153
ค.13 กระบวนการดูดซับโลหะของ MCM เป็นเวลา 24 ชั่วโมง .....	154
ค.14 กระบวนการดูดซับโลหะก่อนปฏิกิริยาของของแข็ง.....	154
ค.15 ปฏิกิริยาของของแข็งของกระบวนการดูดซับโลหะก่อนบด .....	155
ค.16 การย่อยสารตัวอย่างด้วยกรด HF, HCl และ HNO <sub>3</sub> .....	155
ค.17 กระบวนการกรองและเจือจางสารตัวอย่างก่อนทดสอบ .....	156
ค.18 กระบวนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS .....	156



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันความก้าวหน้าทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพัฒนาไปอย่างก้าวกระโดดโดยเฉพาะเทคโนโลยีเกี่ยวกับการพัฒนาวัสดุชนิดใหม่ๆ เพื่อการประยุกต์ใช้ประโยชน์ที่หลากหลาย นักวิทยาศาสตร์นิยมให้ความสำคัญกับการพัฒนาในระดับโมเลกุลหรือระดับนาโนมากขึ้น เนื่องจากจะสามารถช่วยเพิ่มผลผลิตได้อย่างรวดเร็ว มีความคงทน และประหยัด (Zou et al., 2016) เช่น การพัฒนาวัสดุผสม (Hybrid Materials) ซึ่งเป็นการผสมระหว่างวัสดุ 2 ชนิดหรือมากกว่าในระดับอะตอมหรือระดับนาโน โดยให้สมบัติแบบใหม่และมีการจัดเรียงอิเล็กทรอนิกส์ในระดับออร์บิทัลรูปแบบใหม่ ส่งผลให้สมบัติทางเคมี (Chemical Properties) สมบัติทางกายภาพ (Physical Properties) และสมบัติเชิงกล (Mechanical Properties) แตกต่างไปจากสารตั้งต้นเดิม ซึ่งนิยมนำมาใช้เป็นวัสดุดูดซับ (Absorbent Materials) วัสดุเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Materials) และวัสดุเชิงแสง (Optical Materials) เป็นต้น ซึ่งวัสดุที่ประยุกต์ใช้เชิงแสง (Optical Materials) เป็นวัสดุอีกหนึ่งชนิดที่นักวิทยาศาสตร์ส่วนใหญ่นิยมศึกษาและพัฒนาวัสดุเชิงแสงชนิดใหม่ๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานให้ดีขึ้นหรือแตกต่างจากเดิม เพื่อสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายมากยิ่งขึ้น ปัจจุบันมีนักวิทยาศาสตร์มากมายสนใจพัฒนาสารเปล่งแสง (Photoluminescence) เนื่องจากเป็นสารที่สามารถประยุกต์ใช้งานเชิงแสงได้หลากหลาย เช่น ด้านอุตสาหกรรม ใช้เป็นไดโอดเปล่งแสง (Light-emitting Diodes; LEDs) สารวาแวแสงในหลอดฟลูออเรสเซนต์ (Fluorescent Tube) หรือใช้เป็นสีย้อมฟลูออเรสเซนต์ (Fluorescent Dye) ใช้เป็นตัวตรวจวัด pH โดยดูการเปลี่ยนแปลงฟลูออเรสเซนต์ต่อค่า pH (Fluorescent pH Sensor) หรือประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดโลหะฟลูออเรสเซนต์ (Fluorescent Metal Sensor) หรือการประยุกต์ใช้ทางด้านชีวเคมีและชีวการแพทย์ เช่น ใช้เป็นตัวตรวจจับฟลูออเรสเซนต์ซึ่งจำเพาะเจาะจงกับโปรตีนหรือดีเอ็นเอ (Fluorescent Protein Probe หรือ Fluorescent DNA Probe) ใช้ในการดูลักษณะของเซลล์ (Fluorescent Cell Imaging) (สุชาติ จันทรพรหมมา, 2558) จะเห็นได้ว่าวัสดุเชิงแสงสามารถประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้อย่างมากมาย

สารประกอบที่ให้ฟลูออเรสเซนต์ส่วนใหญ่เป็นสารกลุ่ม Aromatic Rings Aliphatic และ Alicyclic Carbonyl Compounds บางชนิดโดย เฉพาะอย่างยิ่ง เมื่อสารเหล่านั้นมี Conjugate Double-Bonds สามารถให้ฟลูออเรสเซนต์ได้ซึ่ง Quantum Efficiency จะเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวน

Rings และ Degree Of Condensation เพิ่มขึ้นเมื่อ 8hq ทำปฏิกิริยากับโลหะจะได้ผลิตภัณฑ์ใหม่เป็นตัวคีเลต (Chelate) ซึ่งเกิดการมี Conjugate ระหว่างโลหะกับ 8hq ทำให้เกิดฟลูออเรสเซนซ์ได้ดีจึงเป็นสารประกอบอีกหนึ่งชนิดที่นิยมนำมาพัฒนาขึ้นเป็นสารเปล่งแสง (Photoluminescence) เช่น การสังเคราะห์สารเปล่งแสง Cobalt(II)-bis(8hq) (Li & Li, 2009) การสังเคราะห์สารเปล่งแสง Bis-(8hq)-zinc ( $Znq_2$ ) และ Magnesium ( $Mgq_2$ ) (Tsuboi, Nakai & Torii, 2012) การสังเคราะห์สารเปล่งแสง Tris(8hq)aluminium, Bis(8hq) monohydrate และ Magnesium(II) Bis(8hq) tetrahydrate (Cao, Hu, Wang & Jia, 2017) นอกจากนี้นักวิทยาศาสตร์ยังได้มีการพัฒนาการเปล่งแสงให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น และมีการทำงานที่หลากหลาย ได้แก่ การสังเคราะห์สารเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์มากกว่า 1 ชนิด เช่น การสังเคราะห์สารเปล่งแสงของ 8hq and 4,4'-bipyridine with zinc(II) (Pimchan, Khaorapapong, Sohmiy & Ogawa, 2014) การสังเคราะห์สารเปล่งแสง Ruthenium(II) Complexes ด้วยลิแกนด์ 4-methyl-4'-[methylamino-3-(propyl-triethoxysilyl)]-2,2'-dipyridine รวมทั้ง 4-methyl-4'-[methylamino-3-(propyldimethyl-ethoxysilyl)]-2,2'-dipyridine (Sábio, Gressier, Caiut Menu & Ribeiro, 2016) หรือการสังเคราะห์สารเชิงซ้อนที่มีโลหะมากกว่า 1 ชนิด เช่น การสังเคราะห์ Bis-terbium(III)/europium(II)-(benzoic acid) (He et al., 2018) เป็นต้น สารเหล่านี้มีช่วงการเปล่งแสงสีที่กว้างทำให้สีที่เกิดขึ้นมีความหลากหลาย อาจสามารถนำไปใช้ได้อย่างคุ้มค่ามากยิ่งขึ้น

อย่างไรก็ตามการเปล่งแสงของสารเชิงซ้อนเหล่านี้ยังคงมีความเสถียรต่ำ ไม่ทนความร้อนและให้แสงสีน้อยเมื่อนำไปประยุกต์ใช้งานจริงในอุปกรณ์เชิงแสงต่าง ๆ โดยการแก้ไขข้อบกพร่องนี้คือการนำวัสดุโฮสต์ (Host) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูพรุนเพื่อเสริมความแข็งแรง และป้องกันความร้อนได้ดี โดยวัสดุที่เหมาะสมในการเป็นโฮสต์นั้นมีหลายชนิด เช่น แกรไฟต์ (Graphite) มอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite) เคลย์มิเนอรอล (Clay Mineral) โบรอนไนไตรด์ (Boron Nitride) ซีโอไลต์ (Zeolite) และ ซิลิกา (Silica) เป็นต้น

ซิลิกาหรือซิลิกอนไดออกไซด์ มีสูตรทั่วไปคือ  $SiO_2$  เป็นวัสดุที่มีความเป็นรูพรุนสูง มีความแข็งแรง ไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาและราคาถูก (นัฐยา ประมวลทรัพย์, 2557) ซึ่งจะสามารถช่วยแก้ปัญหาความไม่ทนต่อความร้อน และช่วยจำกัดขอบเขตการเปล่งแสงของสารทำให้การเปล่งแสงคมชัดยิ่งขึ้นจากการจำกัดของขนาดวัสดุรูพรุน จึงเป็นอีกหนึ่งวัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นโฮสต์ในการสังเคราะห์สารเปล่งแสง ปัจจุบันมีการพัฒนารูพรุนซิลิกาในระดับนาโนชนิดเมโซพอร์สซึ่งมีการพัฒนาอย่างแพร่หลาย เนื่องจากช่วยให้เพิ่มปริมาตรพื้นที่ผิวรูพรุนซิลิกาให้สามารถนำสารชนิดต่าง ๆ เข้ามาอาศัยในรูพรุนได้มากขึ้น เป็นอีกหนึ่งวิธีในการเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติต่าง ๆ ตามชนิดหรือลักษณะของสารที่นำมาใส่ในรูพรุนของซิลิกาหรือเป็นเกสต์ (Gest) นั่นเอง จากคุณสมบัติดังกล่าวของซิลิกาขนาดเมโซพอร์ส ผู้วิจัยเห็นว่าเป็นอีกหนึ่งวัสดุที่เหมาะสมในการนำมาเป็นโฮสต์ให้กับสารเชิงซ้อน

เปล่งแสง จึงมีแนวคิดที่จะสังเคราะห์วัสดุรูพรุนซิลิกาชนิดเมโซพอร์สซิลิกาจากแกลบข้าว โดยแกลบข้าวเป็นวัสดุจากธรรมชาติที่ได้จากกระบวนการสีข้าวเปลือกซึ่งประเทศในแถบเอเชียปลูกเป็นพืชเศรษฐกิจหลัก จึงสามารถหาได้ง่ายและราคาถูก สามารถช่วยลดต้นทุนการผลิตได้เป็นอย่างดี แกลบข้าวมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบมากกว่า ร้อยละ 90 (นิทัศน์ ทิพย์โสตนัยนา, 2557) เหมาะสำหรับนำมาสังเคราะห์เมโซพอร์สซิลิกา ซึ่งการปรับขนาดรูพรุนของซิลิกา ส่วนมากนิยมใช้สารกำหนดโครงสร้าง (Structure-directing Agents) เพื่อช่วยในการกำหนดลักษณะขนาดช่องว่างรูพรุน และใช้แหล่งของซิลิกา เช่น เตตระเอทิลอโทซิลิเกต (Tetraethyl หรือ Thosilicate; TEOS) หรือ โซเดียมซิลิเกต (Sodium Silicate หรือ Water Glass) เริ่มด้วยกระบวนการเคมีไมเซลล์ (Micelle Chemistry) เป็นขั้นตอนใช้สารอนินทรีย์ (Inorganic Materials) เป็นโครงสร้างหลักในที่นี้คือ แหล่งซิลิกา โดยใช้สารกำหนดโครงสร้าง เช่น ซิตริลโตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethyl Ammonium Bromide, CTAB) มาละลายในตัวทำละลาย เพื่อกำหนดให้เป็นโครงสร้างหลัก ซึ่งสามารถเกาะกลุ่มกันเป็นรูปร่างกลม กลมรี หรือแท่ง ขึ้นกับความเข้มข้นของสารกำหนดโครงสร้างในตัวทำละลายนั้น ๆ จากนั้นจึงเติมสารอนินทรีย์ เมื่อโครงสร้างหลักไปเกาะกับสารกำหนดโครงสร้าง กระบวนการนี้เริ่มจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส จากนั้นเกิดการรวมตัวกันกลายเป็นโครงข่าย สุดท้ายเป็นกระบวนการอบแห้งและการเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อกำจัดสิ่งเจือปน เช่น สารอินทรีย์ต่าง ๆ เมื่อสารกำหนดโครงสร้างสลายตัวไป เหลือเพียงโครงสร้างของสารที่เราต้องการที่มีรูพรุนขนาดนาโนเมตรหรือเมโซพอร์สซิลิกา (Sakthivel, Dapurkar & Selvam, 2001) ปัจจุบันมีการพัฒนาวัสดุผสม Inorganic/organic Hybrid Materials เป็นการผลิตวัสดุผสมจากสารประกอบอินทรีย์ และกลุ่มซิลิเกตดัดแปลง (Modified Silicate) ถูกขึ้นรูปด้วยเทคนิคโซล-เจล ซึ่งวัสดุผสมดังกล่าวให้คุณสมบัติเชิงกลที่ดีมาก เนื่องจากมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างซิลิกาและโมเลกุลของพอลิเมอร์ มาประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ เช่น การสังเคราะห์ฟิลเลอร์ไฮบริด-อินทรีย์ผสมมัลติคัลเลอร์บนไฮดรอกไซด์สองชั้น (Tang, Feng & Li, 2014) การพัฒนาวัสดุนาโนไฮบริดอินทรีย์-อินทรีย์สำหรับการเปล่งแสงโฟโตอะคูสติกและการเปลี่ยนสีทางชีวภาพของรามาน (Sreejith, Huong, Borah & Zhao, 2015) และนาโนคอมโพสิตอิเล็กทรอนิกส์อินทรีย์/อินทรีย์ที่มีการตอบสนองต่อการประสานต่าง ๆ ที่หลากหลาย (Xiong et al., 2017)

ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนและวัสดุรูพรุนซิลิกาจากแกลบข้าวเพื่อควบคุมขนาดและการกระจายตัวของสารเชิงซ้อนโลหะทรานซิชัน Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), และ Zn(II) กับ 8hq และศึกษาสมบัติเชิงแสงของสารเชิงซ้อนเพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเชิงแสง

## 1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

- 1.2.1 เพื่อสังเคราะห์วัสดุรูพรุนซิลิกาโดยใช้แคลบข้าวเป็นสารตั้งต้น
- 1.2.2 เพื่อเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกา
- 1.2.3 เพื่อศึกษาสมบัติเชิงแสงของวัสดุผสมของโลหะและ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากแคลบ

## 1.3 ขอบเขตการวิจัย

- 1.3.1 ตัวอย่างแคลบข้าวได้จากโรงสีข้าวชัชวาล อำเภอลำดวน จังหวัดมหาสารคาม
- 1.3.2 การเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชันและ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยเทคนิคปฏิกิริยาของของแข็ง โดยการบดระหว่างวัสดุรูพรุนซิลิกา โลหะ และ 8hq ด้วยวิธีการบดที่แตกต่างกัน 3 วิธี คือ การเรียงลำดับการบด (Step by step Ground) การบดรวม (Mixed Ground) และการดูดซับโลหะก่อนบด (Metal Absorption)
- 1.3.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของวัสดุรูพรุนวัสดุรูพรุนซิลิกาและวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชันและ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยเทคนิค SEM, FT-IR, XRD, AAS และ PL

## 1.4 นิยามศัพท์เฉพาะ

MCM	หมายถึง วัสดุรูพรุนซิลิกา
8hq	หมายถึง 8-hydroxquinoline
$M_1/M_2(n)$	หมายถึง โลหะแทรนซิชันผสม
$M(8hq)_n$	หมายถึง สารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชันและ 8hq
8hq_M(n)@MCM	หมายถึง วัสดุผสมของสารเชิงซ้อนในวัสดุรูพรุนซิลิกาที่เตรียมจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเรียงลำดับการบด
$M(8hq)_2$ @MCM	หมายถึง วัสดุผสมของสารเชิงซ้อนในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยเตรียมจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งด้วยวิธีการบดรวม
8hq@M(n)_MCM	หมายถึง วัสดุผสมของสารเชิงซ้อนในวัสดุรูพรุนซิลิกาที่เตรียมจากวิธีการดูดซับไอออนโลหะของซิลิกาเมโซพอร์รัส

## 1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

1.5.1 ได้วิธีการเตรียมวัสดุพอร์ซเซเลน

1.5.2 ได้วัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะ Zn(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), และ Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุพอร์ซเซเลน

1.5.3 ได้วัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะ Zn(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), และ Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุพอร์ซเซเลนที่มีสมบัติเชิงแสง

1.5.4 ได้ข้อสังเกตเอกลักษณ์ทางลักษณะพื้นฐาน วิธีการเตรียม และประสิทธิภาพการเปล่งแสงของวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันในวัสดุพอร์ซเซเลนเพื่อเป็นฐานในการเลือกนำไปใช้ตามความเหมาะสม



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม  
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

## บทที่ 2

### การทบทวนวรรณกรรม

ในการวิจัยเรื่อง การเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากแกลบข้าว ผู้วิจัยได้ดำเนินการศึกษาค้นคว้าเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ดังต่อไปนี้

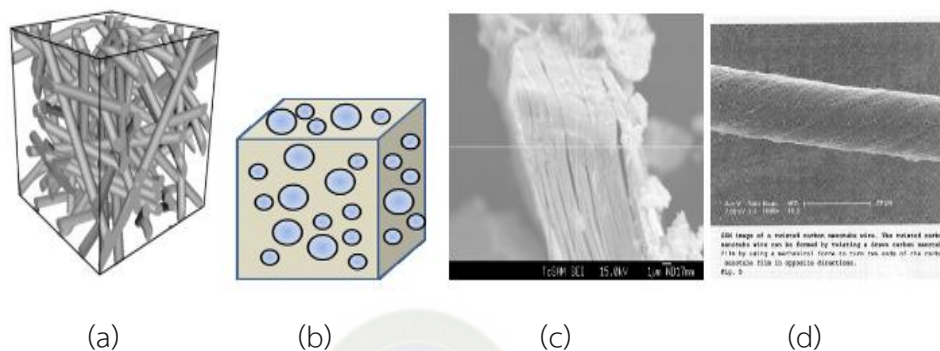
1. วัสดุรูพรุน
2. ซิลิกา
3. แกลบข้าว
4. วัสดุผสม
5. 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน
6. โลหะแทรนซิชัน
7. การรวมแสงและการแปลงแสงของโมเลกุล
8. ไอโอดเปล่งแสงสารอินทรีย์ (OLED)
9. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 วัสดุรูพรุน (Porous Materials)

วัสดุรูพรุน (Porous Materials) หรืออาจเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าตัวคัดแยกโมเลกุล (Molecular Sieve) ได้มีการนำวัสดุรูพรุนมาใช้ประโยชน์มากมายหลายด้าน นอกจากการเป็นตัวคัดขนาดของโมเลกุล เช่น เป็นตัวคะตะลิสต์ สารดูดซับ เซ็นเซอร์หรืออาจนำไปใช้ในเครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์อื่น ๆ เมื่อพิจารณาจากสัดส่วนระหว่างปริมาตรของที่ว่างในรูพรุนต่อปริมาตรของวัสดุ โดยทั่วไปวัสดุรูพรุนจะมีความพรุนอยู่ระหว่าง 0.20–0.95 และรูพรุนนั้นสามารถแบ่งได้เป็นสองแบบ คือเป็นรูพรุนแบบเปิดโดยที่รูพรุนมีการเชื่อมต่อไปที่ผิวของวัสดุ และเป็นรูพรุนแบบปิดซึ่งรูพรุนจะปิดและแยกออกจากภายนอก ดังนั้นในการนำวัสดุรูพรุนไปใช้งานด้านต่าง ๆ เช่น เป็นตัวดูดซับ เป็นคะตะลิสต์ และเซ็นเซอร์ จะสามารถใช้งานได้เฉพาะในวัสดุที่มีรูพรุนเป็นแบบเปิดเท่านั้น ส่วนวัสดุรูพรุนที่เป็นแบบปิดสามารถนำมาใช้งานจำพวกการใช้เป็นวัสดุในการเก็บเสียง การเป็นฉนวนกันความร้อน หรือเป็นวัสดุสำหรับโครงสร้างที่ต้องการน้ำหนักเบา



วัสดุรูพรุนมีโครงสร้างและสัณฐานแบ่งได้หลายแบบ เช่น รูพรุนแบบทรงกระบอกแบบทรงกลมและแบบที่เป็นแผ่น เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีรูพรุนแบบที่เป็นทรงที่ซับซ้อน เช่น รูพรุนแบบหกเหลี่ยม ในรูพรุนอาจเป็นแบบเส้นตรง หรือ โค้ง หรือ เป็นรูพรุนแบบที่บิดเป็นเกลียว ดังแสดงในภาพที่ 2.1 (ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยภพ, 2554, น. 60–69)



**ภาพที่ 2.1** รูปแบบต่าง ๆ ของรูพรุน (a) แบบทรงกระบอก (b) แบบทรงกลม (c) แบบที่เป็นแผ่น และ (d) แบบที่บิดเป็นเกลียว. ปรับปรุงจาก *วัสดุรูพรุนคืออะไร* โดย ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยภพ, 2554, กรุงเทพฯ: สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

การนำวัสดุรูพรุนที่มีขนาดเล็กในระดับโมเลกุลมาใช้เพื่อแก้ปัญหาข้อจำกัดในการใช้งานของสารเชิงซ้อนเปล่งแสง เป็นอีกหนึ่งแนวทางที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากวัสดุรูพรุนดังกล่าวสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น ใช้เป็นตัวดูดซับ เป็นตัวคัดขนาด ต่อมาได้รับความสนใจใช้เป็นวัสดุโฮสต์-เกสต์ เป็นต้น (Sohmiya, Saito & Ogawa, 2015) โดยทั่วไปวัสดุรูพรุนสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มใหญ่ ๆ ตามขนาดของรูพรุน ได้แก่ รูพรุนขนาดไมโครพอร์ (Micropore) เมโซพอร์ (Mesopore) และมาโครพอร์ (Macropore) ซึ่งวัสดุรูพรุนชนิดเมโซพอร์เป็นวัสดุที่รูพรุนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 2–50 nm (ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยภพ, 2554, น. 60–69)

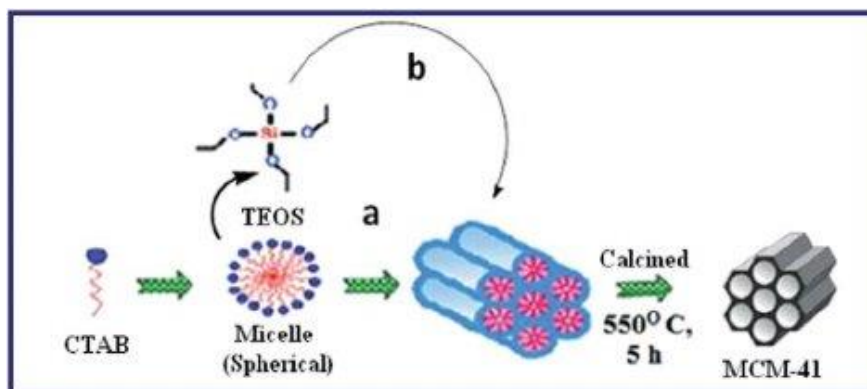
การสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ (Mesopore Silica) มักนิยมใช้สารกำหนดโครงสร้าง (Structure-directing agents) เพื่อช่วยในการกำหนดลักษณะรูพรุนและใช้สารประกอบซิลิกา เช่น เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (Tetraethyl Orthosilicate, TEOS) หรือ โซเดียมซิลิเกต (Sodium Silicate หรือ Water Glass) เป็นวัตถุตั้งต้น โดยกระบวนการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกา “Swelling-shrinking Mechanism” โดยใช้เทคนิคการซินโครตรอน X-ray กระเจิงแบบมุมเล็กที่แก้ไขตามเวลา (SAXS) กลไกนี้เกิดขึ้นได้ดีเมื่อ Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) เพียงอย่างเดียวถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในกรณีที่ไม่มีตัวทำละลายอื่น ๆ เช่น เอทานอล TEOS เป็นมอนอเมอร์คลายน้ำมันแสดงให้เห็นว่า

สภาวะคงตัวของการแยกเฟสแบบคงที่ในขณะที่ภายใต้แรงกวนในขั้นต้น CTAB ก่อตัวเป็นรูปร่างรีมีไมเซลล์รูปไข่กับแกนภายในประกอบด้วยหางที่ไม่ชอบน้ำ เมื่อเติม TEOS มันจะถูกละลายในแกนที่เป็น Hydrophobic ทำให้เกิดการขยายตัวของไมเซลล์และส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของไมเซลล์จากรูปไข่ไปเป็นรูปทรงกลม ในการไฮโดรไลซิสของ TEOS โมโนเมอร์จะกลายเป็น Hydrophilic และถูกปล่อยออกสู่สภาพแวดล้อมที่เป็นน้ำ โมโนเมอร์ที่ถูกไฮโดรไลซ์ที่มีประจุลบของ TEOS จะถูกดูดซับเข้าสู่ CTAB Micelles ที่มีประจุบวกผ่านการดึงดูดด้วยไฟฟ้าสถิตทำให้การไฮโดรไลซิสของโซเดียมซิลิเกตในสภาพแวดล้อมที่เป็นน้ำ จากการใช้ TEOS อย่างสมบูรณ์ภายในแกนกลาง Hydrophobic ไมโครเซลล์จะหดตัวและมีขนาดเล็กลง เมื่อกระบวนการไฮโดรไลซิสและการควบแน่นนี้เกิดขึ้นพร้อมกันไมโครเซลล์จะหดตัวอย่างต่อเนื่องจนกว่า TEOS ทั้งหมดจะถูกไฮโดรไลซ์และก่อตัวเป็นซิลิกา จากนั้นเป็นกระบวนการอบแห้งและการเผาที่อุณหภูมิสูงโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงภายใต้บรรยากาศของออกซิเจน หรืออากาศ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสขึ้นไปเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนเช่นสารอินทรีย์ต่าง ๆ เมื่อสารกำหนดโครงสร้างสลายตัวไปเหลือเพียงโครงสร้างของสารที่เราต้องการที่มีรูพรุนขนาดนาโนเมตร ดังภาพที่ 2.2

องค์ประกอบหลักของการสังเคราะห์อนุภาคเมโซพอร์ซิลิกา ได้แก่

- วัตถุดิบตั้งต้นหลักที่มีองประกอบของซิลิกา เช่น Tetraethyl Orthosilicate-TEOS, Tetramethyl Orthosilicate-TMOS, Sodiummeta-silicate และ Tetrakis-(2-hydroxyethyl)
- สารลดแรงตึงผิว (ไม่มีไอออนหรือสารประจุบวกเป็นสารลดแรงตึงผิว) เป็นสารควบคุมโครงสร้าง (SDA) เช่น ซิติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cettltrimethyl Ammonium Bromide, CTAB) โซเดียมโดเดซิลซัลโฟเนต (Sodium Dodecyl Sulfonate, SDS และพลูโรนิคพี123 (Pluronic, P123)
- ตัวเร่งปฏิกิริยา สารเติมแต่งอื่น ๆ เช่น Cosolvents การประกอบเพื่อป้องกันการรวมตัวอาจรวมเข้าด้วยกันตามความต้องการ

นอกจากนี้การสังเคราะห์ อนุภาคเมโซพอร์ซิลิกา ยังสามารถนำวัสดุธรรมชาติ เช่น หินภูเขาไฟหิน แกลบข้าว และชีวมวลทดแทน นำมาใช้เป็นวัสดุสารตั้งต้นซิลิกาในการสังเคราะห์ได้ด้วย เพื่อให้แน่ใจในคุณภาพของ MSNs ต่อราคาเชิงพาณิชย์ที่เหมาะสม อีกทั้งยังเป็นการเพิ่มคุณค่าของวัสดุธรรมชาติอีกด้วย (Narayan, Nayak, Raichur & Garg, 2018)

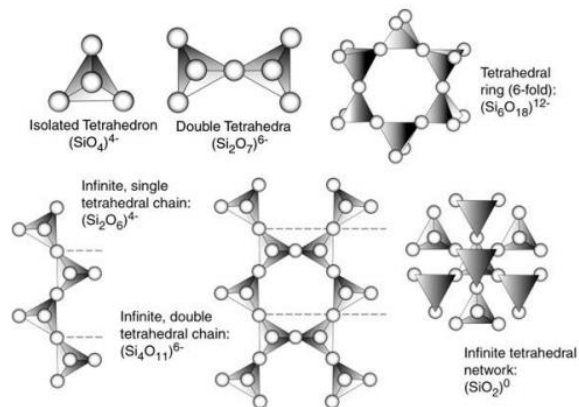


**ภาพที่ 2.2** แผนภาพการสังเคราะห์เมโซพอร์ซิลิกา MCM-41. Adapted from “Organic amine functionalized Silica based Mesoporous Materials: An update of syntheses and catalytic applications,” by Rath, D., Ran, S. & Parida, K., 2014, *Royal society of chemistry*, 4(100), p. 57119.

## 2.2 ซิลิกา (Silica)

ซิลิกาหรือซิลิกอนไดออกไซด์ มีสูตรทั่วไปคือ  $\text{SiO}_2$  เกิดจากการประกอประกอกันระหว่างอะตอมซิลิกอน และอะตอมออกซิเจน มีลักษณะเป็นผลึกไม่มีสี หรือเป็นผลึกมีสีขาว (Free Crystalline Silica) ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส มีความถ่วงจำเพาะในช่วง 2.2 – 2.6 โดยขึ้นอยู่กับรูปแบบของซิลิกา ไม่ละลายน้ำ หรือละลายน้ำได้น้อย ไม่ละลายในกรดทุกชนิด ยกเว้นกรดไฮโดรฟลูออริก แต่สามารถละลายได้ด้วยการหลอมกับด่าง และรวมตัวกับออกไซด์ของโลหะส่วนใหญ่ได้ ไม่ลุกติดไฟ มีจุดเดือดมากกว่า 2,200 องศาเซลเซียส และจุดหลอมเหลว 1,710 องศาเซลเซียส

ซิลิกาเป็นสารประกอบที่ประกอบด้วยธาตุ 2 ธาตุ คือ ซิลิกอน (Si) และออกซิเจน (O) ลักษณะที่พบอาจอยู่ในรูปซิลิเกต โครงสร้างพื้นฐานของซิลิกาและซิลิเกต จะมีการจัดเรียงตัวแบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) ซิลิกามีโครงสร้างเป็นผลึกร่างตาข่าย เชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนต์ (Covalent Bond) อะตอมของซิลิกอนจัดเรียงตัวเหมือนกับคาร์บอนในผลึกเพชร แต่มีออกซิเจนคั่นอยู่ระหว่างอะตอมของซิลิกอนแต่ละคู่ (นัฐยา ประมวลทรัพย์, 2557) โดยโครงสร้างซิลิกามีลักษณะเป็นตาข่าย 3 มิติแบบไม่รู้จบ (Infinite Tree Dimensional Network) (2.3) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงรูปของซิลิกาเกิดขึ้นได้ช้ามาก เนื่องจากมีการเรียงตัวกันของซิลิกาในรูปแบบเตตระฮีดรอล แต่เกิดได้เร็วเมื่อหลอมรวมกับอะคริลิก วานาเดตหรือบอเรต การเปลี่ยนแปลงรูปของซิลิกาไม่ทำให้สมบัติทางกายภาพของซิลิกาเปลี่ยนแปลงไปมากนัก (นิตยา ทวดอาจ, 2550)

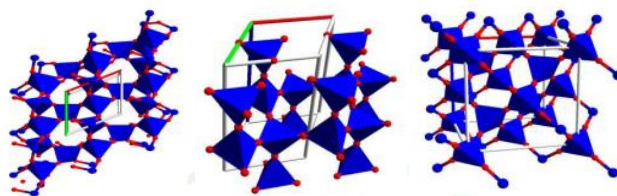


**ภาพที่ 2.3** รูปแบบการจัดเรียงโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอลของซิลิกเกต. Adapted from “CHAPTER 5 MINERALS,” by Bryant, N., 2016, Retrived May 27, 2019, from <https://slideplayer.com/slide/7248984/>.

ซิลิกาแบ่งได้เป็น 2 รูปแบบ ได้แก่ ซิลิลาผลึก (Crystalline Silica) และ ซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous Silica)

ซิลิลาผลึก (Crystalline Silica) เป็นซิลิกาที่พบในรูปสินแร่ มีการจัดเรียงอะตอมโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบและต่อเนื่อง มีรูปร่างเป็นผลึกที่แน่นอนภายใต้ความดันปกติที่พบบ่อย มี 3 รูปแบบ มีสูตรทางเคมีเดียวกันคือ  $\text{SiO}_2$  แตกต่างกันในตำแหน่งการจัดเรียงอะตอมของซิลิกอนและออกซิเจนภายในโครงสร้าง ได้แก่ (นิทส์นั ทิพยโสตนัยนา, 2557)

- ควอร์ตซ์ (Quartz) เป็นผลึกที่พบบ่อยมากที่สุด เกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 870 องศาเซลเซียส
- ทริไดมัท (Tridymite) เกิดได้ที่อุณหภูมิระหว่าง 870–1,470 องศาเซลเซียส
- คริสโตบาไลท์ (Cristobalite) เกิดได้ที่อุณหภูมิระหว่าง 1,470 – 1,170 องศาเซลเซียส



**ภาพที่ 2.4** โครงสร้างของซิลิกาผลึก. Adapted from “The structures of  $\alpha$ -quartz,  $\beta$ -cristobalite and  $\beta$ -tridymite,” Retrived May 27, 2019, from <http://som.web.cmu.edu/structures/S097-alpha-quartz.html>.

ซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous Silica) เป็นซิลิกาที่ได้จากสิ่งมีชีวิต (Biogenic Silica) และสามารถสังเคราะห์ขึ้นได้ เกิดจากการรวมตัวกันระหว่างอะตอมซิลิคอนและออกซิเจนอย่างไม่เป็นระเบียบ ซึ่งเป็นรูปแบบของซิลิกาชนิดไม่มีผลึก (Noncrystalline Silica) ประกอบไปด้วยอนุภาคขนาดเล็กที่มีพื้นที่ผิวสูง อาจอยู่ในรูปของไฮเดรต (Hydrate) แอนไฮเดรต (Anhydrate) ซึ่งมีพันธะอยู่หลายแบบ เช่น Silioxane ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ), Silonal ( $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ ), Silane ( $-\text{Si}-\text{H}$ ), Organic Silicon ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{R}$  หรือ  $-\text{Si}-\text{C}-\text{R}$ ) ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้จากการให้ความร้อนจนมีสถานะเป็นไอ และการตกตะกอนสารละลาย แบ่งเป็น 3 ประเภท ตามลักษณะผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ ได้แก่

- วิเทรียส ซิลิกา (Vitreous Silica) หรือ ซิลิกาแก้ว เป็นของแข็งไม่มีรูพรุน ผลิตได้จากการหลอมเหลวผลึกซิลิกาอสัณฐานและปล่อยให้เย็นตัว

- ซิลิกาเจล (Silica Gel) ประกอบด้วยอนุภาคของซิลิกาที่รวมตัวกัน (Colloidal) เกิดเป็นโครงสร้างสามมิติ มีน้ำภายในโครงสร้างเป็นตัวกลางระหว่างอนุภาค มีลักษณะแข็ง มีรูพรุนสูง มีโครงสร้างรูพรุนแบบเปิด และมีพื้นที่ผิวสูง แบ่งออกเป็น 4 ชนิดคือ 1) อะควาเจล (Aquagel) มีลักษณะเป็นเจลเหลว ภายในมีน้ำมาก เตรียมได้จากสารละลาย 2) อัลโคเจล (Alcogel) มีลักษณะเป็นเจล เตรียมได้จากอัลคอกซี-ไซเลน 3) ซีโรเจล (Xerogel) มีลักษณะเป็นเจลแห้ง จากการกำจัดน้ำออกด้วยการระเหย มีโครงสร้างไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม 4) แอโรเจล (Aerogel) มีลักษณะเป็นเจลแห้ง น้ำหรือตัวทำละลายถูกกำจัดด้วยวิธีสกัดแบบซูเปอร์คริติคัล เตรียมได้จากกระบวนการทำแห้ง ณ อุณหภูมิเหนือจุดวิกฤต

- ซิลิกาผง (Powder silica) เป็นซิลิกาที่เตรียมได้จากสถานะกลายเป็นไอ และการตกตะกอนของสารละลายที่มีลักษณะการฟุ้งกระจายของอนุภาคสูง เมื่อตกตะกอนจะได้ซิลิกาที่มีขนาดเล็กมาก และมีพื้นที่ผิวสูงแบ่งได้เป็น 1) อะควาจีนิก (Aquagenic) เตรียมได้จากการตกตะกอนในสารละลายหรือจากอะควาเจล 2) ไพโรจีนิก (Pyrogenic) เตรียมได้จากการระเหยของซิลิกาโดยใช้เปลวไฟหรือการอาร์ค (Arc) ในสถานะที่ไม่มีก๊าซออกซิเจน และเกิดการรวมตัวกันทางกายภาพ หรือเกิดจากการรวมตัวกันทางเคมีของไอสารประกอบซิลิคอนจากเปลวไฟของไฮโดรเจนกับออกซิเจน 3) ไบโอจีนิก (Biogenic) เป็นประเภทของอะควาจีนิกชนิดพิเศษประเภทหนึ่งที่พบในพืช และไดอะตอม (สยามเคมี, 2562)

ซิลิกาเป็นแหล่งผลิตซิลิคอนและใช้เป็นส่วนประกอบของวัสดุก่อสร้างในปริมาณมาก ส่วนซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous Silica) นิยมใช้เป็นสารดูดความชื้น สารดูดซับ สารเพิ่มความแข็งแรง สารเติมแต่ง และองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา (ธีรศักดิ์ พรหมเทพ, 2548) ในปัจจุบันซิลิกาได้มีการพัฒนาโครงสร้างให้มีลักษณะ และขนาดที่หลายหลายซึ่งสามารถนำซิลิกามาใช้ประโยชน์ได้หลากหลายมากขึ้น ในปี 2554 มีการสังเคราะห์และพัฒนาซิลิกาให้มีขนาดอนุภาคระดับนาโนในกลุ่มซิลิกาเมโซพอร์ ซึ่งให้เป็นวัสดุดูดซับและตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเริ่มจากสังเคราะห์วัสดุดูดซับ



เมโซพอร์แบบรูพรุน 1 ขนาด และพัฒนาการสังเคราะห์ให้ได้ซิลิกา เมโซพอร์ที่มีรูพรุน 2 ขนาด ในโครงสร้าง โดยมีการกระจายตัวของรูพรุนแบบต่าง ๆ (อรนุช จุลพันธ์ และเมตตา เจริญพานิช, 2554) จากนั้นได้มีผู้ศึกษาเกี่ยวกับอนุภาคนาโนของซิลิกาซึ่งสังเคราะห์จากแคลบผ่านกระบวนการแยกโมเลกุลของสารออกจากกันด้วยการสั่นสะเทือนของคลื่นอัลตราโซนิกในช่วงเวลาที่ต่างกันตั้งแต่ 0 ถึง 50 นาที เพื่อปรับคุณสมบัติของอนุภาคนาโน พบว่าอนุภาคนาโนที่ผ่านการสังเคราะห์ขนาดอนุภาคของซิลิกาเพิ่มขึ้นจาก 5 เป็น 40 nm โดยอนุภาคที่ได้จากการทดลองนี้เหมาะสำหรับการใช้งานในระบบนาโนในอนาคต เช่น นาโนไบโอเซนเซอร์และอุปกรณ์ดักจับพลังงาน (Sankar, Kaur, Lee & Kim, 2018) นอกจากนี้ยังได้มีการพัฒนา วัสดุเปล่งแสงคาร์บอนไดออกไซด์ผสมกับวัสดุรูพรุนซิลิกา ทำให้ซิลิกามีพื้นที่ผิว 203 ตารางเมตรต่อกรัม เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนขนาด 6.4 nm และมีปริมาตรรูพรุน 0.33 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม สามารถเตรียมได้โดยการเผาแคลบที่ผ่านการกระตุ้นด้วย กรดไฮโดรคลอริก จากการศึกษาพบว่า กลไกการเปล่งแสงและความเข้มแสงเกิดจากการยึดติดของคาร์บอนในรูพรุนซิลิกา (Liu et al., 2015)

สำหรับกระบวนการสังเคราะห์สารเปล่งแสงที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบนั้น ในการเลือกใช้สารเปล่งแสงของกระบวนการสังเคราะห์สารเปล่งแสงที่ใช้ควรมีขนาดที่เหมาะสมสามารถเข้าอาศัยภายในรูพรุนซิลิกาได้ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสงและความทนความร้อนของสารเปล่งแสงจากองค์ประกอบซิลิกาได้

### 2.3 แกลบข้าว (Rice Husk)

แกลบข้าว เป็นวัสดุเหลือทิ้งที่ได้จากกระบวนการสีข้าวเปลือก ซึ่งทำให้เกิดเศษของเปลือกข้าวออกมา มีลักษณะสีเหลืองทอง สีเหลืองอ่อน สีน้ำตาลแดงขึ้นอยู่กับสายพันธุ์ข้าว แกลบประกอบด้วยสารอินทรีย์ ได้แก่ เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส ประมาณ 68% ลิกนิน 19.2–24.5% และสารอนินทรีย์ 13.2–29.0% ส่วนใหญ่เป็นซิลิกา ซึ่งพบมากบริเวณผิวนอกของแกลบจึงทำให้แกลบมีความแข็งสูง แกลบที่ได้จากการสีข้าวเปลือกจะมีประมาณร้อยละ 22–25 โดยน้ำหนักจากเมล็ดข้าวเปลือก ทำให้การสีข้าวเปลือกแต่ละครั้งจะเกิดแกลบจำนวนมาก

ซีเถ้าแกลบเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผาไหม้ของแกลบมีลักษณะหลายสี ขึ้นอยู่กับกระบวนการเผา แบ่งเป็น 3 ชนิด ได้แก่

– ซีเถ้าแกลบเทา เป็นซีเถ้าแกลบที่มีลักษณะสีเทา เนื้อซีเถ้าแกลบแข็ง และคงรูปมากกว่าแกลบ ชนิดอื่น แต่จะแตกละเอียดหากได้รับแรงกดบีบ เป็นแกลบที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิไม่เกิน



600 องศาเซลเซียส ในสภาวะที่มีออกซิเจนไม่เพียงพอ ทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ ขณะเผาไหม้จะไม่เกิดเปลวไฟ

– ชี้ถั่วแกลบดำ เป็นชี้ถั่วแกลบที่มีลักษณะสีดำ เนื้อชี้ถั่วมีการคงรูปของแกลบบางส่วน เนื้อแกลบแข็งและเปราะง่ายกว่าแกลบสีเทา แต่จะแตกละเอียดหากได้รับแรงกดบีบ เป็นแกลบที่ได้จากการเผาอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิไม่เกิน 1200 องศาเซลเซียส ในสภาวะที่มีออกซิเจนไม่เพียงพอ ทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ โดยไม่เกิดเปลวไฟขณะเผาไหม้

– ชี้ถั่วแกลบขาว เป็นชี้ถั่วแกลบที่มีลักษณะสีขาว เนื้อชี้ถั่วแกลบแตกหักเป็นผงขนาดเล็ก เป็นแกลบที่ได้จากการเผาอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูง ภายใต้สภาวะออกซิเจนที่มีเกินพอทำให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ นอกจากการเผาที่อุณหภูมิสูงแล้วยังสามารถเผาได้จากแกลบดำที่อุณหภูมิต่ำอย่างต่อเนื่องได้อีกวิธี ซึ่งองค์ประกอบส่วนมากจะเป็นซิลิกาเมื่อแกลบเผาไหม้จะทำให้เกิดเถ้าร้อยละ 13–30 ที่ประกอบด้วยซิลิกาไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) ประมาณร้อยละ 85–97 (พีชเกษตร, 2559)

องค์ประกอบทางเคมีของแกลบและถั่วแกลบขาวที่เผาไหม้สมบูรณ์ แสดงดังตารางที่ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ

## ตารางที่ 2.1

องค์ประกอบทางเคมีของแกลบ

ส่วนประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก
ถ่าน	38–42
ไฮโดรเจน	4.9–5.3
ออกซิเจน	30–32
ไนโตรเจน	0.3–2.2
กำมะถัน	0.07–0.12
ความชื้น	< 10
ชี้ถั่ว	16–25

หมายเหตุ. ปรับปรุงจาก นาโนซิลิกาสังเคราะห์จากแกลบข้าวเพื่อเพิ่มคุณภาพการพิมพ์เฟล็กโซกราฟีบนกระดาษคราฟต์ขาว (น. 5), โดย นิทัศน์ ทิพย์โสตนัยนา, 2557, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์เกษตรศาสตร์.

## ตารางที่ 2.2

องค์ประกอบทางเคมีของซีเมนต์

ส่วนประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก
ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO <sub>2</sub> )	91-97
โปแตสเซียมออกไซด์ (K <sub>2</sub> O)	0.6-2.5
นิกเกิลออกไซด์ (Ni <sub>2</sub> O)	< 1.75
แคลเซียมออกไซด์ (CaO)	0.1-1.5
แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)	0.1-2
เหล็กออกไซด์ (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	< 0.5
ฟอสฟอรัส (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0.2-2.85
ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO <sub>2</sub> )	0.1-1.15
คลอไรด์ (Cl <sub>2</sub> )	< 0.4

หมายเหตุ: ปรับปรุงจาก นาโนซิลิกาสังเคราะห์จากแกลบข้าวเพื่อเพิ่มคุณภาพการพิมพ์เฟล็กโซกราฟีบนกระดาษคราฟต์ขาว (น. 5), โดย นิทัศน์ ทิพย์โสตนัยนา, 2557, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์เกษตรศาสตร์.

## 2.4 วัสดุผสม (Composite Materials)

วัสดุผสม (Composite Materials) เป็นของผสมที่ได้จากวัสดุ 2 ชนิดหรือมากกว่า 2 ชนิดมาผสมกันเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติต่าง ๆ โดยมีวัสดุชนิดหนึ่งเป็นหลัก (Matrix) และวัสดุอีกชนิดหนึ่งหรือหลายชนิดกระจายแทรกตัวอยู่ในเนื้อวัสดุหลักหรือที่เรียกว่ามีเฟสตั้งแต่ 2 เฟสขึ้นไป ขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุที่นำมาผสมกันคุณสมบัติ จะเป็นการรวมคุณสมบัติที่ดีของวัสดุแต่ละชนิดที่ใส่เข้าไป เป็นการเพิ่มคุณสมบัติใหม่หรือกำจัดข้อบกพร่องของวัสดุแต่ละชนิดที่ใส่เข้าไป (อัญชลี มาคิน, 2561)

วัสดุผสม (Hybrid Materials) เป็นการพัฒนาต่อยอดแนวคิดมาจาก Composite Materials เป็นการผสมกันของสารอินทรีย์ (Organic Matter) และอนินทรีย์ (Inorganic Matter) ซึ่งหากแปลตามหลักทางภาษาแล้ว Hybrid Materials แปลว่า วัสดุลูกผสม ดังนั้น Hybrid Materials จึงถูกนำมาอธิบายถึงวัสดุต่างชนิดกัน ถูกนำมาผสมกันด้วยกระบวนการทางเคมีในระดับ Sub-micro โดยผสมกันถึงในระดับโครงสร้างโมเลกุลจนได้วัสดุชนิดใหม่ โดยเฉพาะการผสมวัสดุประเภทอินทรีย์และอนินทรีย์ (Inorganic-organic Hybrid Materials) (วิรัช เลิศพรหม, 2553) โดย Makishima ได้นิยามไว้เช่นกันว่า “สารหรือวัสดุแบ่งได้เป็น 3 ประเภทตามลักษณะของพันธะเคมี เช่น โลหะพอลิ

เมอร์และเซรามิก ดังนั้น Hybrid Materials คือวัสดุที่เป็นสารประกอบมากกว่า 2 ชนิดรวมกัน ด้วยการสร้างพันธะใหม่ระหว่างกัน” ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มคือ

- Composite Materials คือวัสดุประกอบที่เกิดจากการผสมกันของวัสดุหลายชนิดโดยมีการกระจายของวัสดุเสริมแรงใน Matrix ของวัสดุแม่และเป็นการผสมกันในระดับ Macro เท่านั้น
- Nano-composite คือวัสดุประกอบที่เกิดการผสมกันระหว่างวัสดุชนิดเดียวกันในระดับนาโนซึ่งจะมีทั้ง Nano-composite และ Nano-matrix ประกอบกันอยู่
- Hybrid Materials คือวัสดุผสมที่เกิดขึ้นในระดับนาโนโดยเป็นการผสมกันระหว่างวัสดุต่างชนิดกัน

Composite Materials และ Hybrid Materials แตกต่างกันเพียงหลักเกณฑ์ในการพิจารณาการผสมรวมกันของวัสดุใหม่เท่านั้น โดยคำสองคำนี้ นิยมใช้กันโดยทั่วไปในด้านวัสดุศาสตร์ เช่น วัสดุกึ่งตัวนำ สารเชิงแสง และพอลิเมอร์ วัสดุนาโนคอมพอสิตของพอลิเมอร์ที่เสริมแรง โดยใช้สารเติมระดับนาโน (Nanofiller) ชนิดต่าง ๆ ได้แก่ เม็ดซิลิกา (Silica Bead) ผงซิลิกา (Precipitated Silica) และซิลิกา-ไททาเนียมออกไซด์ (Silica-titanium Oxide) ปัจจุบัน Composite Materials และ Hybrid Materials ระหว่างสารอินทรีย์กับสารอนินทรีย์ และสารอนินทรีย์กับสารอนินทรีย์ชนิดใหม่ ๆ กำลังได้รับความสนใจในการเตรียมและศึกษากันมาก เพราะเป็นวิธีหนึ่งในการควบคุมโครงสร้างและสมบัติของวัสดุใหม่ ๆ ที่การประดิษฐ์วัสดุอุปกรณ์ให้มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตร และมีประสิทธิภาพสูง มีประโยชน์ที่สำคัญ เช่น ใช้ทำแถบแม่เหล็ก และตัวนำส่งยา เป็นต้น วัสดุไฮบริดมีหลายชนิด ได้แก่ วัสดุไฮบริดของสารเชิงซ้อนกับพอลิเมอร์ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างพอลิเมอร์กับไอออนบวกของสารอนินทรีย์ วัสดุอิเล็กโทรโครมิก (Electrochromic Material) ของทังสเตนออกไซด์ ( $WO_3$ ) ที่มีไอออนบวกของไฮโดรเจน แทรกอยู่ในช่องว่างภายในโครงสร้าง เป็นต้น (นิธิมา เคารพพงศ์, 2556)

## 2.5 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน (8-hydroxyquinoline, Oxine)

8-hydroxyquinoline หรือ สาร Oxine เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่สูตร  $C_9H_7NO$  เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ได้รับความนิยมและหลากหลายที่สุด ประกอบด้วยสองวงคือวงแหวนไพโรลที่ผสมกับวงแหวนไพริดีน เป็นอนุพันธ์ของ Heterocycle Quinoline โดยการจับกลุ่ม OH บนคาร์บอนอะตอมที่ 8 ดังภาพที่ 2.6 สารประกอบสีเหลืองอ่อนนี้จึงถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในเชิงพาณิชย์ เช่น เป็นตัวแทนทางเภสัชวิทยาและเภสัชกรรมไปจนถึงผู้ให้อิเล็กตรอนในไดโอดเปล่งแสงอินทรีย์

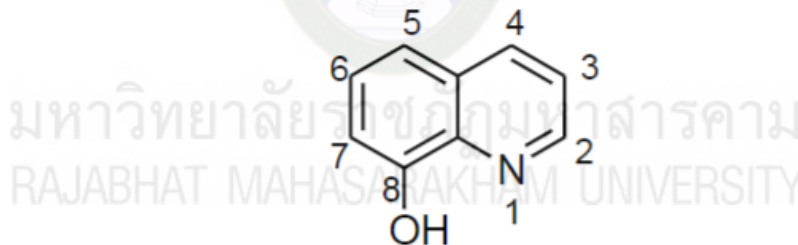
(OLEDs) และสารเคมีเปล่งแสงสำหรับการตรวจจับไอออนของโลหะ คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีแสดงดังตารางที่ 2.3 (Al-Busafi, Suliman & Al-Alawi, 2014)

### ตารางที่ 2.3

คุณสมบัติทางกายภาพของ 8hq

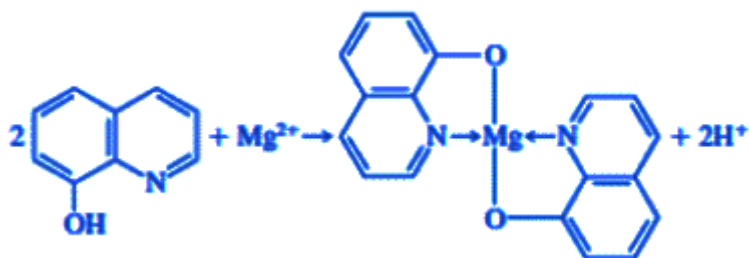
ชื่อ	8-hydroxyquinoline
ลักษณะที่ปรากฏ	ของแข็ง (ผง เหมือนผลึก) สีขาว สีเหลืองซีด
มวลโมเลกุล	145.16 กรัมต่อโมล
ความหนาแน่น	1,034 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว	76 องศาเซลเซียส
จุดเดือด	276 องศาเซลเซียส

หมายเหตุ. ปรับปรุงจาก สารต้านการอักเสบและสารประกอบเชิงซ้อน 8hq . โดย เหวย ริชเคม อินเทอร์เน็ตเนชั่นแนล , 2562 , สืบค้นเมื่อ 22 พฤษภาคม 2562. จาก <http://th.richemperoxide.com/news/ntiinfectantandcomplexingagent8hydroxyquinol-12086066.html>.



**ภาพที่ 2.5** โครงสร้างของ 8hq. Adapted from “8-Hydroxyquinoline and its Derivatives: Synthesis and Applications,” by Al-Busafi, S. N., Suliman, F. E. O., & Al-Alawi, Z. R., 2014, *Journal of Chemistry*, 3(1), p.2.

8hq เป็นสารที่มีโครงสร้างโมเลกุลแข็งแรง (Rigid) จึงทำให้เกิดฟลูออเรสเซนส์ได้ดี เนื่องจากภายในโมเลกุลมีอิเล็กตรอนที่สามารถแทนที่กันได้ง่ายจาก  $\pi$  to  $\pi^*$  และ  $n$  to  $\pi^*$  จึงนิยมนำมาใช้เป็นตัวคีเลต เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนโลหะแล้วได้ผลิตภัณฑ์เป็นคีเลต เรียกว่า ปฏิกิริยาคีเลชัน (Chelation Reaction) โดยสามารถเกิดคีเลตกับไอออนโลหะได้หลายชนิด เพื่อสังเคราะห์สารเชิงซ้อนที่มีสมบัติเชิงแสง จึงมีการศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนของ 8hq กันอย่างแพร่หลาย เช่น ตัวอย่างการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนหรือคีเลตกับ  $Mg^{2+}$  ดังภาพที่ 2.6



**ภาพที่ 2.6** แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาคีเลชันระหว่าง 8hq กับ  $Mg^{2+}$ . ปรับปรุงจาก *เคมีวิเคราะห์* (น. 26), โดย สมศักดิ์ ศิริไชย, 2557, กรุงเทพฯ : มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร.

การใช้ประโยชน์ของ 8hq นิยมนำมาใช้ในด้านต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

- Complex และ Heterocycle มีคุณสมบัติในการฆ่าเชื้อยาฆ่าเชื้อและสารกำจัดศัตรูพืช ทำงานเป็นตัวยับยั้งการถอดรหัส สารละลายในแอลกอฮอล์ใช้ในผ้าพันแผลที่เป็นของเหลว เคยเป็นที่สนใจเป็นยาต้านมะเร็ง

- ปฏิกิริยาของ 8hq กับอลูมิเนียม (III) ส่งผลให้เกิด  $Alq_3$  ซึ่งเป็นส่วนประกอบของ ไดโอดเปล่งแสงอินทรีย์ (Organic Emitting Diodes: OLED) ความผันแปรของสารตัวแทนที่ในวง Quinoline มีผลต่อสมบัติการเปล่งแสง

- รากของพืชชุกูราน Centaurea Diffusa ปลอ่ยสาร 8hq ซึ่งมีผลเสียต่อพืชที่ไม่ได้พัฒนา ร่วมกับมัน

- Hydroxyquinoline ถูกใช้เป็นตัวทำละลายของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในตัวทำละลาย น้ำมันจรวด (T-stoff) สำหรับ German Messerschmittme 163 Komet ในสงครามโลกครั้งที่ 2 (เหวย ริชเคม, 2562)

## 2.6 โลหะแทรนซิชัน (Transition Metal)

มนุษย์ใช้โลหะแทรนซิชันทำเครื่องมือ อุปกรณ์ ของใช้ต่าง ๆ ในชีวิตประจำวัน ที่เห็นได้อย่างชัดเจนคือ การนำไปใช้โดยตรงในรูปของโลหะ เช่น เหล็ก (Fe) เป็นองค์ประกอบของเหล็กกล้าซึ่งใช้ทำวัสดุก่อสร้าง โครเมียม (Cr) ใช้เคลือบบนโลหะอื่น สังกะสี (Zn) ใช้ทำแบตเตอรี่หรือถ่านไฟฉาย โลหะแทรนซิชันเป็นสารที่ทำให้เกิดสีในสีที่ใช้สำหรับทาหรือเขียนหรือแม้แต่ัญมณีต่าง ๆ ได้แก่

ทับทิม (สีแดง) บุษราคัม (สีเหลือง) และไพลิน (สีน้ำเงิน) ก็เกิดจากธาตุให้สีคือ โครเมียม เหล็ก ออกไซด์ และไททาเนียมกับเหล็กออกไซด์ ตามลำดับ เป็นต้น

ธาตุแทรนซิชันหลัก (Main Transition Element) หรือธาตุกลุ่ม  $d$  ธาตุกลุ่มนี้มี 4 อนุกรม ดังนี้

- อนุกรมแทรนซิชันที่ 1 (First Transition Series) ประกอบด้วย 9 ธาตุ ได้แก่ Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni และ Cu ซึ่งอะตอมหรือไอออนมีอิเล็กตรอนใน  $3d$  ออร์บิทัลไม่ครบ

- อนุกรมแทรนซิชันที่ 2 (Second Transition Series) ประกอบด้วย 9 ธาตุ ได้แก่ Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd และ Ag ซึ่งอะตอมหรือไอออนมีอิเล็กตรอนใน  $4d$  ออร์บิทัลไม่ครบ

- อนุกรมแทรนซิชันที่ 3 (Third Transition Series) ประกอบด้วย 9 ธาตุ ได้แก่ La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt และ Au ซึ่งอะตอมหรือไอออนมีอิเล็กตรอนใน  $5d$  ออร์บิทัลไม่ครบ

- อนุกรมแทรนซิชันที่ 4 (Fourth Transition Series) ประกอบด้วย Ac, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, และ Mt ซึ่งอะตอมหรือไอออนมีอิเล็กตรอนใน  $6d$  ออร์บิทัลไม่ครบ ต่อมา ใน ค.ศ. 1996-1997 มีการสังเคราะห์ธาตุ Ds, Rg และ Cn จากเครื่องเร่งอนุภาค

### 2.6.1 สมบัติทั่วไปและแนวโน้มของสมบัติต่าง ๆ ของธาตุแทรนซิชัน

2.6.1.1 สมบัติทางแม่เหล็ก สารทุกชนิดมีอันตรกิริยากับแม่เหล็กเสมอ ซึ่งแบ่งออกเป็น แรงต้าน (Repulsive) แรงดึงดูด (Attractive) และแรงดึงดูดอย่างแรง (Strongly Attractive) อันตรกิริยาแบบแรงดึงดูดอย่างแรงพบในแท่งแม่เหล็กทั่วไปที่เรียกว่า “เฟอร์โรแมกเนติก” (Ferromagnetic) สารที่เกิดแรงต้านหรือแรงผลัสนามแม่เหล็กภายนอก เรียกว่า “ไดอะแมกเนติก” (Diamagnetic) สำหรับสาร อะตอมหรือไอออนของธาตุที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวจะถูกดึงดูดด้วยสนามแม่เหล็กอย่างอ่อนๆ สมบัติทางแม่เหล็กประเภทนี้ เรียกว่า “พาราแมกเนติก” (Paramagnetic) ซึ่งพบในสารประกอบของโลหะแทรนซิชันเป็นส่วนใหญ่

2.6.1.2 สมบัติการเกิดสี สารประกอบของธาตุแทรนซิชันส่วนใหญ่มีสี เพราะไอออนของธาตุแทรนซิชันเหล่านั้นมีสี ดังตารางที่ 2.4 การเกิดสีของสารเนื่องมาจากสารนั้นดูดกลืนแสงที่ตามองเห็นไว้จำนวนหนึ่ง แสงส่วนที่เหลือจากการดูดกลืนจะปรากฏเป็นสีที่ตามองเห็น

## ตารางที่ 2.4

สีของไอออนบวกของโลหะทรานซิชันที่เกิดไอออนกับโมเลกุลของน้ำ

สีที่ปรากฏ	ไอออนบวก	สีที่ถูกดูดกลืน	ความยาวคลื่นของสีที่ถูกดูดกลืน (nm)
ไม่มีสี	$Sc^{3+}(0)$ , $Cu^+(10)$ , $Zn^{2+}(10)$	IR	800–10 <sup>4</sup>
แดง	$Mn^{2+}(5)$ , $Co^{2+}(7)$	น้ำเงินแกมเขียว	490–500
ม่วง	$V^{2+}(3)$ , $Cr^{3+}(3)$ , $Mn^{3+}(4)$	เหลืองแกมเขียว	560–580
น้ำเงิน	$Cr^{2+}(4)$ , $Cr^{3+}(6)$ , $Cu^{2+}(9)$	เหลือง	580–600

หมายเหตุ. ปรับปรุงจาก เคมีอนินทรีย์ II. โดย ลัดดา มีสุข, 2559, กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์ เกษตรศาสตร์.

2.6.1.3 สมบัติทางเคมี สมบัติทางเคมีที่สำคัญที่สุดของโลหะทรานซิชันคือการมีเลขออกซิเดชันได้หลายค่าและเลขออกซิเดชันมีสีแตกต่างกัน หากสารประกอบใดมีธาตุทรานซิชันเป็นองค์ประกอบ และธาตุเหล่านี้อยู่ในสภาพที่มีเลขออกซิเดชันค่าที่ไม่เสถียร สารประกอบนั้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลง คือ เกิดปฏิกิริยาทำให้ธาตุทรานซิชันนั้นมีเลขออกซิเดชันที่เสถียร เช่น Mn ใน  $KMnO_4$  มีเลขออกซิเดชัน +7 แต่เลขออกซิเดชันที่เสถียรของ Mn คือ +2 สารนี้จึงถูกรีดิวซ์ได้ง่าย หรือเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี เพื่อให้มีเลขออกซิเดชันเป็น +2

โครงสร้างอิเล็กตรอนเป็นสิ่งสำคัญในการใช้ศึกษาปฏิกิริยาเคมีของธาตุ เพราะเป็นตัวกำหนดสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีของธาตุ สำหรับธาตุทรานซิชันพวกกลุ่ม  $d$  อิเล็กตรอนในออร์บิทัล  $d$  และ  $s$  ในระดับพลังงานสูงสุดจะมีองค์ประกอบในปฏิกิริยาเคมี ดังนั้น อิเล็กตรอนของธาตุในออร์บิทัล  $d$  และ  $s$  เข้าไปเกี่ยวข้องในปฏิกิริยาเคมีไม่เท่ากันจึงมีสมบัติไม่เหมือนกัน การที่อิเล็กตรอนในออร์บิทัล  $d$  มีส่วนเกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะเคมี จึงทำให้ธาตุทรานซิชันแต่ละธาตุมีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า ดังตารางที่ 2.5 (สุพัฒน์ มุลสิน, 2561)



## ตารางที่ 2.5

เลขออกซิเดชันและจำนวนอิเล็กตรอนใน  $d$  ออร์บิทัลของธาตุอนุกรมที่ 1 ( \_ แสดงถึงเลขออกซิเดชันที่พบบ่อย)

เลขออกซิเดชัน	IIIB	IV	VB	VIB	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	IB	IIB
	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
0	$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^5$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^{10}$	$d^{10}$
+1			$d^3$	$d^5$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^{10}$	
+2		$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$
+3	$d^0$	$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	
+4		$d^0$	$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$		
+5			$d^0$	$d^1$	$d^2$		$d^4$			
+6				$d^0$	$d^1$	$d^2$				
+7					$d^0$					

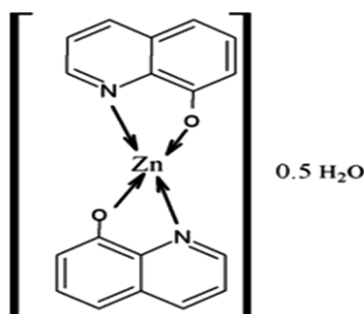
หมายเหตุ. ปรับปรุงจาก เคมีอนินทรีย์. โดย สุพัฒน์ มุลสิน, 2561, กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

2.6.1.4 การเกิดสารเชิงซ้อน (Complex Formation) เมื่อเปรียบเทียบกับธาตุเรฟรีเซนทีฟ (Representative Element; Group A) แล้วธาตุแทรนซิชันสามารถเกิดสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Co-ordination Complexes) ได้มากมายโดยแนวโน้มในการเกิดสารเชิงซ้อนขึ้นอยู่กับปัจจัยที่สำคัญได้แก่

- ธาตุที่มีขนาดเล็กและความหนาแน่นของประจุในนิวเคลียสมีค่าสูง
- ต้องมีออร์บิทัลที่ว่างและอยู่ในระดับพลังงานที่เหมาะสมที่จะสามารถรับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากลิแกนด์

โดยจำนวนของอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวที่ไอออนของธาตุแทรนซิชันรับเรียกว่าเลขโคออร์ดิเนชัน (Co-ordination Number) ของธาตุแทรนซิชัน เช่น  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , และ  $[\text{Fe}(\text{CN})]^{4-}$  เป็นต้น ถ้าลิแกนด์สร้างพันธะกับอะตอมกลางเพียงตำแหน่งเดียวเรียกลิแกนด์นั้นว่า มอนอดেন্টเทตลิแกนด์ (Monodentate Ligand) เช่น  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ , และ  $\text{CO}$  แต่ถ้าลิแกนด์สร้างพันธะกับอะตอมกลางมากกว่า 1 ตำแหน่งจะเรียกลิแกนด์นั้นว่า มัลติเดนเทตลิแกนด์ (Multidentate Ligand) เช่น Ethylenediamine (en), 8-hydroxyquinolene (8hq) เป็นไบเดนเทตลิแกนด์ ดังภาพตัวอย่างที่ 2.7





**ภาพที่ 2.7** สารประกอบโคออร์ดิเนชันโลหะ  $Zn^{2+}$  กับไบเดนเทตลิแกนด์ 8hq. Adapted from “Synthesis, characterization, photophysical, thermal and electrical properties of composite of polyaniline with zinc bis(8-hydroxyquinolate): a potent composite for electronic and optoelectronic use,” by Rafiqi, F. A., & Majid, K., 2016 , *Royal society of chemistry*, 6(26), p. 22022.

2.6.1.5 สีของสารเชิงซ้อน (Colored Complexes) สีของสารประกอบแทรนซิชัน โดยทั่วไปแล้วมีสีทั้งที่อยู่ในสถานะของแข็งและเป็นสารละลาย สีของสารเหล่านี้เกิดขึ้นเนื่องจากการดูดกลืนคลื่นแสงบางคลื่น เพื่อใช้ในการกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จาก  $d$ -orbital หนึ่งไปยัง  $d$ -orbital อื่น ๆ เนื่องจาก  $d$ -orbital ของธาตุแทรนซิชันในสารเชิงซ้อนมีระดับพลังงานไม่เท่ากัน เมื่ออยู่ภายใต้อิทธิพลของลิแกนด์  $d$ -orbital จะแยกออกเป็น 2 กลุ่ม ที่มีระดับพลังงานแตกต่างกัน ในธาตุแทรนซิชันที่มีการบรรจุอิเล็กตรอนใน  $d$ -orbital บางส่วน อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จาก  $d$ -orbital ที่มีพลังงานต่ำกว่าไปสู่  $d$ -orbital ที่มีพลังงานสูงกว่าที่อยู่ในระดับพลังงานย่อยเดียวกัน พลังงานที่ต้องการใช้ในการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนนี้จะอยู่ในช่วงแสงสีขาวย (Visible Region) เมื่อแสงขาวกระทบกับสารเชิงซ้อนจะเกิดการดูดกลืนแสงจำเพาะจากรังสีเพื่อกระตุ้นให้อิเล็กตรอนและปลดปล่อยแสงสีหนึ่งออกมา โดยสีของเชิงซ้อนขึ้นอยู่กับรังสีที่ปลดปล่อยออกมานั้นเอง ในการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวจะมีอิเล็กตรอนอยู่ในออร์บิทัล  $d$  ไม่เต็ม หรือไม่ครบ 10 การที่สีไม่ปรากฏก็แสดงว่าสารไม่ได้ดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น ไปดูดกลืนแสงในช่วงความยาวอื่นที่ตาจับไม่ได้ เช่น แสงอินฟราเรด หรือแสดงว่าสารนั้นมีอิเล็กตรอนอยู่เต็มในออร์บิทัล  $d$  หรือไม่มีเลย โดยสีของสารประกอบของธาตุแทรนซิชันบางชนิดแสดงในตารางที่ 2.6 (สมหมาย ปะติตั้งโช, 2560)

## ตารางที่ 2.6

สีของสารเชิงซ้อนบางชนิด

สารเชิงซ้อน	สี
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	ฟ้า
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	ชมพู
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	เขียว
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	ม่วง
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	ฟ้า

หมายเหตุ. ปรับปรุงจาก เอกสารคำสอนรายวิชาเคมีอนินทรีย์. โดย สมหมาย ปะติตั้งโช, 2560, บุรีรัมย์: มหาวิทยาลัยราชภัฏบุรีรัมย์.

### 2.6.2 โครเมียม (Chromium, Cr)

โครเมียม (Chromium) เป็นธาตุที่ 24 ในตารางธาตุ พบมากในแร่โครไมต์ (Chromite:  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  หรือ  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) บางทีเรียกว่าโครมไอเออร์นออกไซด์ (Chrome Iron Oxide) เป็นออกไซด์ผสมของเหล็กและโครเมียม ถ้านำมารีดิวซ์คาร์บอนจะได้โลหะเจือของเหล็กและโครเมียม ซึ่งใช้เติมลงในเหล็กกล้าโดยตรง เพื่อทำเหล็กกล้าผสมโครเมียม แร่นี้พบมากในประเทศอเมริกา โครเมียมเป็นโลหะที่มีผิวสีเงิน มีความมันวาวและแข็งมาก ตีเป็นแผ่นหรือดึงเป็นเส้นได้ไม่ดัด ไม่ละลายในกรดไนตริกเข้มข้นแต่จะเกิดปฏิกิริยาพาสซีฟ (Passive) หมายถึง จะเกิดปฏิกิริยาเฉพาะที่ผิวเป็นออกไซด์เคลือบที่ผิวแล้วปฏิกิริยาจะหยุดซึ่งเป็นการป้องกันไม่ให้เกิดการกัดกร่อน

ปัจจุบันการประยุกต์ใช้โครเมียมเชิงแสง มีแนวโน้มมากขึ้นในรูปสารเชิงซ้อน เนื่องจากมีเทคนิคการเตรียมที่หลากหลาย และการออกแบบลิแกนด์ขั้นสูง ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่น สารเปล่งแสงอินฟราเรดโครเมียม(III) ในรูปแบบสารละลาย Heteroleptic Cr(III) Complexes สำหรับงานด้านโซลาร์เซลล์ ด้านการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงโฟโตเรด คอมเพล็กซ์ Cr(III) Nitrito สำหรับการเปล่งแสง และคอมเพล็กซ์ Cr(0) Isocyanide สำหรับเป็นตัวเซนเซอร์เชิงแสง เป็นต้น (Buldt & Wenger, 2017)

### 2.6.3 เหล็ก (Iron, Fe)

เหล็ก (Iron) เป็นธาตุเคมีหมายเลขอะตอม 26 ในตารางธาตุ มีสัญลักษณ์ธาตุ Fe เพราะ Fe ย่อมาจาก Ferrum ในภาษาละติน เหล็กเป็นธาตุโลหะทรานซิชันหมู่ 8 และคาบ 4 ประโยชน์ของเหล็กมีมากมาย ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบที่ผสมลงไปและปริมาณคาร์บอนที่มีในเหล็ก เลขออกซิเดชันที่

สำคัญมี 2 ค่า คือ 2+ และ 3+ เกิดสารประกอบได้มากมาย เช่น ออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ ซัลเฟต คาร์บอเนต ซัลไฟด์ ฯลฯ ทั้งเหล็ก 2+ และ 3+ สามารถเกิดสารเชิงซ้อนได้มาก ปัจจุบันเป็นธาตุที่พบเห็นได้ในทุกวัน โดยเฉพาะในการก่อสร้าง ในโรงงานอุตสาหกรรมอีกทั้งยังเป็นสิ่งสำคัญที่ต้องใช้ในการสร้างบ้าน อาคาร ต่าง ๆ เหล็กจึงเป็นธาตุที่มีความสำคัญอย่างยิ่ง นอกจากนี้แล้วยังใช้ในการทำเป็นวัสดุต่าง ๆ ทำเป็นชิ้นส่วนของเครื่องจักร และอื่น ๆ อีกมากมาย

สารเชิงซ้อนเหล็กเป็นวัสดุเปล่งแสงใน OLED เนื่องจากเหล็กมีปริมาณมากบนเปลือกโลก จึงเป็นที่ต้องการอย่างมากในการใช้เป็นองค์ประกอบของสารเปล่งแสงเนื่องจากราคาถูกและหาได้ง่ายกว่าสารที่ราคาแพง เช่น อิริเดียม รูทีเนียม หรือแพลตินัม เป็นต้น อย่างไรก็ตาม ปริมาณสารเชิงซ้อนเหล็กเรืองแสงต่ำอย่างน่าประหลาดใจ ซึ่งโดยทั่วไป การเปล่งแสงจากการถ่ายโอนประจุที่สถานะกระตุ้นและปริมาณของการไม่เปล่งแสงของโลหะอะตอมกลางที่สถานะกระตุ้นของ Iron complexes เป็นปัญหาที่ทราบกันดี ซึ่งได้มีความพยายามที่จะแก้ไขปัญหาล่าช้า เช่น การทำให้ของโลหะอะตอมกลางเพิ่มความเสถียรนำไปสู่ช่วงเวลากระตุ้นสั้นๆ ที่  $^3\text{MLCT}$  ของ Picoseconds ของ Fe(II) Complexes เช่น Photoluminescent Fe(III) Complex แสดงระยะเวลาการถ่ายโอนประจุของ 100 ps ที่อุณหภูมิห้องและเป็น NHC Tris-bidentate ลิแกนด์ทั้งหมด (Bizzarri et al., 2018)

#### 2.6.4 โคบอลต์ (Cobalt, Co)

โคบอลต์ (Cobalt) เป็นธาตุที่มีหมายเลขอะตอม 27 และสัญลักษณ์คือ Co โคบอลต์อยู่ในตารางธาตุหมู่ 27 มีสมบัติแม่เหล็กเหมือนเหล็กและนิกเกิล คือเป็นเฟอร์โรแมกเนติก ถึงอุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เลขออกซิเดชันที่สำคัญของโคบอลต์ คือ 2+ และ 3+ แต่ 2+ เสถียรที่สุด  $\text{Co}^{3+}$  เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี

สารเชิงซ้อนโคบอลต์ที่เป็นวัสดุเปล่งแสงใน OLED โคบอลต์ถือเป็นโลหะที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แต่มีเพียงไม่กี่แอปพลิเคชันที่อธิบายถึงโคบอลต์คอมเพล็กซ์เนื่องจากวัสดุเรืองแสง ซึ่งในปี 2017 มีการรายงานเกี่ยวกับ วัสดุไฮบริดกราฟีนออกไซด์-โคบอลต์ Phthalocyanine (GCoTPP) ใช้เป็นเลเยอร์เปล่งแสงในไดโอดเปล่งแสงอินทรีย์ (OLEDs) อุปกรณ์ที่มีโครงสร้างพื้นฐานถูกประดิษฐ์ขึ้นและพบอิเล็กโตรลูมิเนสเซนซ์ (EL) จากฟิล์มบาง PVK: PBD: CoTPP ที่ 70 nm (Bizzarri et al., 2018)

#### 2.6.5 นิกเกิล (Nickel, Ni)

นิกเกิล (Nickel, Ni) เป็นธาตุที่ 28 ในตารางธาตุ มีสีขาวคล้ายเงิน แม้จะมีความแข็งแรงมากแต่สามารถแตเป็นแผ่นได้ผิวที่ขัดเงาจะแวววาว สวยงาม มีสมบัติเป็นเฟอร์โรแมกเนติก ที่อุณหภูมิน้อยกว่า 353 องศาเซลเซียส นิกเกิลเป็นโลหะที่มีสภาพไฟฟ้า เมื่อเกิดสารประกอบนิกเกิลที่มีเลข

ออกซิเดชัน 2+ กับ 3+ แต่ 2+ เสถียรกว่า สารประกอบนิกเกิลมีทั้ง ออกไซด์ ไดออกไซด์ ซัลไฟด์ คาร์บอเนต ไนเตรต และซัลเฟต

สารเชิงซ้อนนิกเกิลที่เป็นวัสดุเปล่งแสงใน OLED คอมเพล็กซ์นิกเกิล(II)เปล่งแสง มีการศึกษาน้อยกว่ามากเมื่อเปรียบเทียบกับคอมเพล็กซ์โลหะทรานซิชัน  $d^8$  ของแพลเลเดียม(II) และแพลตตินัม(II) อาจเป็นเพราะมีคุณสมบัติการเปล่งแสงปานกลาง ดังนั้นจึงไม่มีรายงานเกี่ยวกับสมบัติเชิงแสงมากนักสำหรับ OLED แต่บทความล่าสุดบางบทความได้พิสูจน์ความสนใจที่เพิ่มขึ้นสำหรับการเปล่งแสงของสารประกอบเชิงซ้อน Ni(II) แม้ว่าจะไม่มีเอกสารอ้างอิงรายงานคุณสมบัติของ Electroluminescent ในขณะที่ได้รับความสนใจอย่างมากของคอมเพล็กซ์นิกเกิล (II) คือการประยุกต์ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามมีการใช้ Phthalocyanines Ni (II) ใน OLEDs เช่น เลเซอร์การขนส่งโฮลด้วยคุณสมบัติเคมีคอนดักเตอร์ชนิด  $p$  และความเสถียรทางเคมีและความร้อนสูง หรือ Nickel(II)acetylacetonate ( $Ni(acac)_2$ ) พบว่าการทำงานเป็นชั้นฉนวนอิเล็กทรอนิกส์ในการสร้าง OLED ด้วยอิเล็กโทรดโปร่งใส (Bizzarri et al., 2018)

### 2.6.6 สังกะสี (Zinc, Zn)

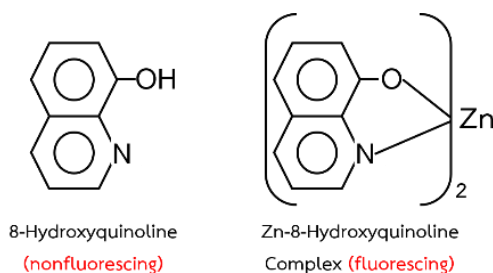
สังกะสี (Zinc) เป็นธาตุที่ 30 ในตารางธาตุ อยู่ในหมู่ 12 หรือ IIB สังกะสีมีเลขออกซิเดชันค่าเดียว คือ 2+ ละลายในกรดเจือจางให้แก๊สไฮโดรเจน เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีกว่าโครเมียม เหล็ก นิกเกิล และทองแดง ใช้ทำโลหะเชื่อมผสมกับตะกั่ว ทองแดง แมงกานีส และดีบุก สารประกอบของสังกะสีเกือบทั้งหมดเป็นสีขาวที่อุณหภูมิห้อง เพราะ  $Zn^{2+}$  มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเต็ม 10 อิเล็กตรอนในออร์บิทัล- $d$  จึงไม่เกิดการทรานซิชันที่ทำให้เกิดสี (ลัดดา มีสุข, 2559)

สำหรับสารเชิงซ้อนสังกะสีเป็นวัสดุเปล่งแสงใน OLED ซึ่ง Zn(II) Complex สามารถใช้เป็นวัสดุทางเลือกใน OLED ส่วนใหญ่เป็นตัวเปล่งแสง ตัวแยกหรือร่วมกับวัสดุเปล่งแสงอื่น เมื่อเร็ว ๆ นี้ มีการศึกษาสารคอมเพล็กซ์ของสังกะสีที่มีแนวโน้มเป็นวัสดุโฮสต์ของสารเปล่งแสงและสารฟลูออเรสเซนต์ นอกจากนี้ยังเป็น ชั้นฉนวนโฮลใน Zinc Phthalocyanines และชั้นถ่ายโอนอิเล็กตรอนอีกด้วย ซึ่งโคออร์ดิเนชันระหว่างโลหะซิงค์ไอออนและอนุพันธ์อื่น ๆ เช่น Salicylidene, 8hq, 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole (btz), 7-azaindole และ 2-(oxazol-20-yl)phenol เป็นต้น มีคุณสมบัติการเปล่งแสง เนื่องจาก MLCT/LMCT Excited States เริ่มจาก Zn(II) ion ที่สถานะเสถียร จึงยากต่อการเกิด Oxidize หรือ Reduce ฟลูออเรสเซนต์เกิดจากการ Transition ของอิเล็กตรอนิกส์ภายในลิแกนด์ ดังนั้นคุณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และลูมิเนสเซนซ์ ของ Zn(II) complexes สามารถปรับเปลี่ยนได้ง่ายจากการเปลี่ยนลิแกนด์ ในขณะที่วงโคจรคอมเพล็กซ์สังกะสี (II) สามารถปรับเปลี่ยน Coordination Numbers ได้อย่างคล่องแคล่ว จาก Three-coordinate ไป Six-coordinate ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของลิแกนด์ (Bizzarri et al., 2018)

## 2.7 การวาวแสงและการเปล่งแสงของโมเลกุล (Molecular Fluorescence and Phosphorescence)

การเปล่งแสง (Luminescence) ของสารบางชนิดจัดว่าเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นก่อนข้างพิเศษ สามารถนำไปใช้ในการตรวจสอบหรือตรวจพิสูจน์ชนิดของสารนั้น ๆ ได้โดยเฉพาะใน ปัจจุบันนี้ ได้กลายเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้อย่างดี Sir G.G. Stokes นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษเป็นผู้ อธิบายถึงกระบวนการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงที่จะนำไปใช้ในเคมีวิเคราะห์ นอกจากนี้ Stokes ยังเป็นผู้บัญญัติคำว่า ฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) ขึ้นมาใช้เมื่อเขาพบว่าแร่ฟลูออโรสปาร์ (Fluorspar) เปล่งแสงสีน้ำเงินขาวได้คุณสมบัติเกี่ยวกับการเปล่งแสงของสารนี้ได้นำมาใช้เป็นวิธีการ วิเคราะห์ทางเคมีเป็นครั้งแรกเมื่อปีค.ศ. 1864 สำหรับฟอสฟอเรสเซนซ์ (Phosphorescence) เป็น คำที่ได้ตั้งขึ้นมาใช้ตั้งแต่ต้น ๆ ปีค.ศ. 1500 หลังจากงานของชาวกรีกที่ได้นำเอาแสงมาใช้บอกทิศทาง ความจริงชื่อธาตุฟอสฟอรัสก็ตั้งขึ้นจากงานของชาวกรีกในป.ศ. 1669 เช่นเดียวกันเพราะฟอสฟอรัส สามารถทำให้เกิดแสงสว่างจ้าในท้องมืดได้ (แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม, 2558)

องค์ประกอบและการเปล่งแสงของสารประกอบที่ให้ฟลูออเรสเซนซ์ส่วนใหญ่มี Aromatic Rings Aliphatic และ Alicyclic Carbonyl Compounds บางชนิด โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีการ Conjugate Double-bonds จะสามารถให้ฟลูออเรสเซนซ์ได้ นอกจากนี้การเกิด Unsubstituted Aromatic Hydrocarbons ในสารละลายก็สามารถเกิดฟลูออเรสเซนซ์ได้อีกด้วย ซึ่งความแข็งแรงแรง ของโครงสร้าง (Effect of Structural Rigidity) เป็นปัจจัยที่ทำให้เกิดฟลูออเรสเซนซ์ โดยหากสาร เปล่งแสงเป็นโมเลกุลที่แข็งแรงแรง (Rigid Molecule) จะสามารถให้ฟลูออเรสเซนซ์ได้ดี เนื่องจาก Rigidity จะลดอัตราการเกิด Nonradiative Relaxation ลงจนถึงจุดที่เกิด Relaxation โดยฟลูออ เรสเซนซ์ เช่น สีย้อมเปล่งแสง (Fluorescing Dyes) ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของของแข็ง จะให้ฟลูออเรส เซนซ์ได้เพิ่มขึ้น เนื่องจากการดูดซับของของแข็งทำให้ Rigidity เพิ่มขึ้น หรือ Zn-(8hq) Complex (หรือ Chelate) ให้ฟลูออเรสเซนซ์ที่มีความเข้ม (Intensity) สูงกว่า 8hq (ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ก่อคีเลต) มาก เนื่องจากคีเลตมี Rigidity สูงกว่า 8hq ดังภาพที่ 2.8 เป็นต้น (สุชาติ จูณวัฒน์กุล, ม.ป.ป.)



**ภาพที่ 2.8** ผลของ rigidity ต่อ quantum yield ของสารเชิงซ้อน. ปรับปรุงจาก *Luminescence Spectroscopy*, โดย สุชาติ จุฑานวัณกุล, ม.ป.ป., กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

### 2.7.1 ชนิดของการเปล่งแสง (Types of Luminescence)

การเปล่งแสงมีด้วยกันหลายชนิด ทั้งนี้แล้วแต่แหล่งของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น (Excited State) เช่น โมเลกุลที่เกิดอันตรกิริยากับโฟตอนของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าทำให้เกิด Luminescent Molecules เรียกว่า Photoluminescence ซึ่งยังแบ่งออกได้เป็นการวาวแสง (Fluorescence) และการเปล่งแสง (Phosphorescence) ทั้งสองปรากฏการณ์นี้แตกต่างกันที่กระบวนการกลับมาสู่สถานะพื้นใหม่ ถ้าโมเลกุลของสารนั้นใช้พลังงานที่ได้จากปฏิกิริยาเคมี เรียกว่า Chemical Luminescence หรือ Chemiluminescence และถ้าโมเลกุลได้รับพลังงานจากอนุภาคที่มีพลังงานสูงไปเป็นโมเลกุลที่สถานะกระตุ้น เรียกว่า Radioluminescence นอกจากนี้ยังมี Bioluminescence หรือ Thermoluminescence เป็นต้น เฉพาะ Photoluminescence เท่านั้นที่นิยมใช้เป็นเทคนิคในการวิเคราะห์ทางเคมีอย่างกว้างขวางซึ่งมีข้อได้เปรียบกว่าวิธีอื่นที่สภาพไวหรือเซนซิวิตี (Sensitivity) มีลักษณะเฉพาะ (Selectivity) และวิเคราะห์ได้ในช่วงความเข้มข้นที่กว้าง

โฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานดูดกลืนโฟตอนเข้าไปจึงเกิดการถูกกระตุ้นขึ้นไปอยู่ในสถานะกระตุ้น และเกิดการกลับสู่สถานะพื้นโดยการปลดปล่อยพลังงานในย่านของแสงที่มองเห็นได้ออกมา โดยปรากฏการณ์โฟโตลูมิเนสเซนซ์ สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท ได้แก่

2.7.1.1 ฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) เป็นการเปล่งแสงชนิดหนึ่งที่สามารถเปล่งแสงออกมาได้ในเวลาสั้นๆ (ระดับ นาโนวินาที) และการเปล่งแสงจะหยุดลง เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนซึ่งอยู่ในสถานะพื้น (Ground State) ที่เป็นซิงเกิลตีสเตต (Singlet State) ได้รับพลังงานก็จะถูกกระตุ้นไปสู่สถานะกระตุ้นที่เป็นซิงเกิลตีสเตตเช่นกัน และจะกลับสู่สถานะพื้นทันที โดยจะทำการคายพลังงานออกมาในรูปของแสง



2.7.1.2 ฟอสฟอเรสเซนซ์ (Phosphorescence) เป็นการเปล่งแสงชนิดหนึ่งที่จะเปล่งแสงหลังจากได้รับแสงไปแล้วช่วงระยะเวลาหนึ่ง (ระดับ มิลลิวินาที ถึง ชั่วโมง) และจะเปล่งแสงได้อย่างต่อเนื่องยาวนาน เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนที่กระโดดไปสู่สถานะกระตุ้นไม่ได้กลับสู่สถานะพื้นในทันที แต่จะย้ายไปสู่ระดับพลังงานที่ต่ำกว่า แต่มีค่าสปินมัลติพลิซิตี (Spin Multiplicity) สูงขึ้น ที่เรียกว่า ทริเปิลต์สเตต (Triplet State) แล้วจึงกลับสู่สถานะพื้นโดยคายพลังงานในรูปของแสงออกมาซึ่งทำให้ใช้เวลาในการตกกลับสู่สถานะพื้นนานขึ้น

## 2.7.2 หลักการของโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Principles of photoluminescence)

โฟโตลูมิเนสเซนซ์ เป็นกระบวนการไปสู่สถานะกระตุ้นและการกลับสู่สถานะพื้น (Excitation–deexcitation Process) โดยมีโฟตอนเข้าไปเกี่ยวข้องคือมีการดูดกลืนโฟตอนและให้โฟตอนออกมาเนื่องจากกระบวนการที่เกิดขึ้นจะต้องแข่งกัน ดังนั้นอัตราการเกิดของกระบวนการเหล่านี้จึงมีความสำคัญ

2.7.2.1 กระบวนการกระตุ้น (Excitation) เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีจากการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าขึ้นไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น (Excitation State) และจะต้องมีกลไกอะไรสักอย่างที่จะต้องลดพลังงานที่มากเกินไปลงมาสู่สถานะพื้น (Deexcitation State)

ถ้าให้มัลติพลิซิตี (Multiplicity) ของโมเลกุลเป็น  $M$  ซึ่งแสดงถึง Orbital Angular Momentum ของแต่ละสถานะ (State) และเกี่ยวข้องกับ Spin ดังสมการ

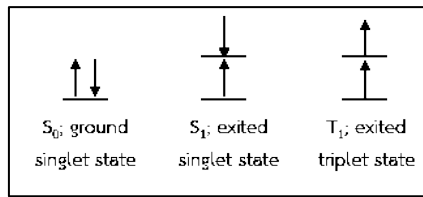
$$M = 2S + 1$$

$S$  = Spin Quantum Number ของโมเลกุลและเป็นผลรวมของ Spin ของอิเล็กตรอนในโมเลกุลสำหรับโมเลกุลของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่  $S = 0$  เพราะโมเลกุลมีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ดังนั้นสถานะที่มีพลังงานต่ำที่สุดซึ่งเรียกว่า สถานะพื้น อิเล็กตรอนจะต้องอยู่เป็นคู่ (Pair)

$$S = (+1/2 - 1/2) = 0$$

$M = 2(0) + 1 = 1$  เรียกว่า Singlet State (Singlet Electronic State) และให้ Singlet State พื้น (Ground Singlet State) เป็น  $S_0$  ถ้าเป็น  $S_1$  และ  $S_2$  จะหมายถึง Singlet State กระตุ้นที่หนึ่งและที่สองตามลำดับ (First and Second Excited Singlet State) ดังภาพที่ 2.9





**ภาพที่ 2.9** ตำแหน่งของอิเล็กตรอนที่ Ground singlet state, Excited singlet state, และ Excited triplet state ตามลำดับ. ปรับปรุงจาก การใช้เทคนิคซินโครตรอนฟลูออเรสเซนซ์ในการตรวจวัดสารอินทรีย์จากน้ำเสียอุตสาหกรรมที่ปนในน้ำผิวดิน, โดย นัตดา โปดำ, 2549, สงขลา: มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

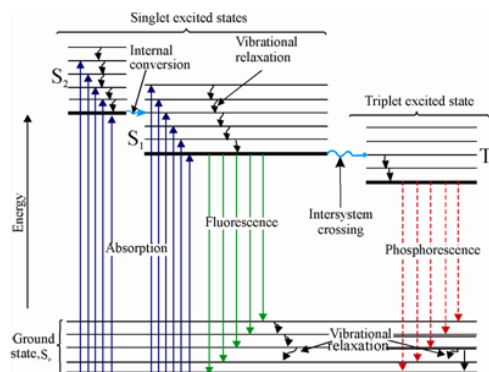
ขณะที่โมเลกุลอยู่ในสถานะกระตุ้นอิเล็กตรอนตัวหนึ่งมีโอกาสที่เปลี่ยน Spin กลับทาง  
ดังนั้น

$$S = +1/2 + 1/2 = 1$$

$$M = (2 \times 1) + 1 = 3 \text{ เรียก Triplet State}$$

และ Triplet state ที่มีพลังงานต่ำที่สุดให้เป็น  $T_1$  ดังนั้นโมเลกุลใดที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่จึงไม่สามารถมี Triplet State พื้น (Ground Triplet State) เพราะอิเล็กตรอนมีพลังงานต่ำที่สุดมี Spin Paired ดังนั้นโมเลกุลที่มีหนึ่ง Unpair อิเล็กตรอน (จำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่) จึงมีสถานะเป็น Doublet State เช่นพวก Free Radicals เป็นต้น

กระบวนการเกิดการกระตุ้นเนื่องจากดูดกลืนพลังงานและกระบวนการแผ่รังสีสามารถแสดงได้ง่าย ๆ โดยใช้แผนภาพแสดงระดับพลังงาน Jablonski ดังภาพที่ 2.10



**ภาพที่ 2.10** แผนภาพ Jablonski diagram. ปรับปรุงจาก การพัฒนาแก้วแบบเรียบโซเดียมบอเรตที่เติม  $Sm^{3+}$  เพื่อใช้เป็นตัวแปลงแสงของแข็งสีส้ม, โดย ณรัล ลีอวศิริกุล, 2560, กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยราชภัฏสวนสุนันทา.

2.7.2.2 กระบวนการกลับสู่สภาวะพื้น (Deactivation Process) การกลับสู่สภาวะพื้น เป็นวิธีหนึ่งที่ลดระดับพลังงานของสถานะกระตุ้น ถ้ากลับสู่สภาวะพื้นโดยการปล่อย Fluorescence เกิดขึ้นรวดเร็วกว่าการคายพลังงานแบบไม่ให้รังสี การเกิดระบบนี้เกี่ยวข้องกับโครงสร้างและสภาพแวดล้อมของสาร ถ้าอัตราเร็วในการคายพลังงานโดยไม่ใช้รังสีมีน้อย ปฏิบัติการเปล่งแสงแบบ Fluorescence จะเกิดขึ้นมาก ซึ่งหากการคายพลังงานเกิดปรากฏการณ์การผ่อนคลายพลังงาน โดยการสั่น (Vibrational Relaxation) จะมีผลทำให้เกิดรังสี Normal Fluorescence ซึ่งรังสีที่ออกมาจะมีความถี่ลดลงหรือความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น สำหรับการคายพลังงานแบบให้ Phosphorescence จะเกิดขึ้นเมื่อการสปินของอิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะกระตุ้นกลับไปมาและมีผลทำให้สมบัติฟิสิกส์ของโมเลกุลเปลี่ยน ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้ดีในการคายพลังงาน ถ้าระดับพลังงานการสั่นของสถานะซิงเกิลต์และทริเพิลต์ตรงกัน (พลังงานเท่ากัน) ภาพที่ 2.10 การแทรกซิ่นจากสถานะซิงเกิลต์ที่มีระดับการสั่นต่ำสุดไปสู่สถานะกระตุ้นทริเพิลต์ที่มีระดับพลังงานการสั่นมาก การแทรกซิ่นแบบนี้มีการเปลี่ยนสถานะการสปินจากการเข้าคู่เป็นสปินไม่เข้าคู่ (Opposite Spin หรือ Parallel Spin) หรือจาก  $S_1 \rightarrow T_1$  โมเลกุลที่อยู่ในสถานะ  $T_1$  หลังจากการลดพลังงานด้วยการเกิด Vibrational Relaxation เป็น  $T_1$  พลังงานต่ำแล้วเกิดการแทรกซิ่นไปอยู่ที่สภาวะ  $S_0$  จะได้ Phosphorescence ออกมา ซึ่งใช้เวลา  $10^4$ – $10$  วินาที หรือนานกว่า ซึ่งความยาวคลื่นของ Phosphorescence จะยาวกว่าของ Fluorescence (แมน อมรสิทธิ์ และคณะ, 2558 )

เนื่องจาก Phosphorescence มี Lifetime ยาว โมเลกุลใน Excited State บางส่วนจึงอาจเกิด Nonradioactive Relaxation ทำให้ประสิทธิภาพของ Phosphorescence Process และ Phosphorescence Intensity ค่อนข้างต่ำ โดยทั่วไปจึงวัด Phosphorescence ที่อุณหภูมิต่ำใน ตัวกลางที่ Rigid เช่น แก้ว เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ เมื่อไม่นานมานี้ Phosphorescence ที่อุณหภูมิห้อง ได้รับความนิยมนมากขึ้น โดยเทคนิคนี้โมเลกุลจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของแข็ง หรืออยู่ใน Molecular Cavity (สุชาติ จูอนุวัฒน์กุล, ม.ป.ป.)

### 2.7.3 ตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดการแวแสงและการเปล่งแสง (Variable Affect Fluorescence and Phosphorescence)

ฟลูออเรสเซนซ์และฟอสฟอเรสเซนซ์จะเกิดขึ้นได้ดีหรือไม่ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของโมเลกุล สภาพแวดล้อมทางเคมี และอื่น ๆ ดังนี้

2.7.3.1 ผลจากโครงสร้างของโมเลกุล (Structure Effect) โดยโครงสร้างของโมเลกุลควรมีลักษณะ ดังนี้

1) เป็นสารที่มีอิเล็กตรอนสามารถเกิดการแทนที่ขึ้นได้ง่ายๆ โดยใช้พลังงานต่ำ และมีค่า  $\epsilon_{\max}$  สูงๆ เนื่องจาก  $\pi \rightarrow \pi^*$  สารพวกนี้ได้แก่สารที่มี Aromatic Functional Group

2) สารที่มี Conjugate Multiple Bond ซึ่งจะเห็นว่าเป็นสารพวก Aliphatic และ Alicyclic Carbonyl Structure จะมีน้อยกว่าพวก Aromatic System

3) สารพวก Aromatic Hydrocarbons ที่ไม่มี Substituted Group จะให้ฟลูออเรสเซนซ์มากขึ้น ถ้าจำนวนวงแหวนเพิ่มขึ้น โดยจะทำให้ค่า Quantum Efficiency เพิ่มขึ้น

4) สารที่มีอิเล็กตรอนเป็นตัวทำให้เกิดการกระตุ้นนั้นเกิดพันธะที่แข็งแรง จึงอาจทำให้สารนั้นเกิดการแตกตัวพร้อม ๆ กับการทำให้เกิดการกระตุ้น ฟลูออเรสเซนซ์อาจไม่เกิดได้

5) โมเลกุลที่หมู่ฟังก์ชันนอลเป็นตัวส่งเสริมให้เกิดกระบวนการแทนที่ขึ้นโดยไม่ให้รังสีเกิดขึ้น หมู่ฟังก์ชันนอลพวกนี้มีผลต่อความเข้มแสงมาก

6) สารพวกที่เป็น Heterocyclics ธรรมดา เช่น Pyridine, Furan, Thiophene และ Pyrrole ไม่ให้ฟลูออเรสเซนซ์เพราะเกิดการแทนที่ขึ้นจาก  $n \rightarrow \pi^*$  แล้วเปลี่ยนสถานะทรูปเพิลต์อย่างรวดเร็ว ทำให้ไม่เกิดฟลูออเรสเซนซ์ ถ้าเป็นพวก Fused Rings ที่มี Heterocyclic Nucleus จะให้ฟลูออเรสเซนซ์ได้ เช่น Quinolone, Isoquinoline, และ Indole เป็นต้น

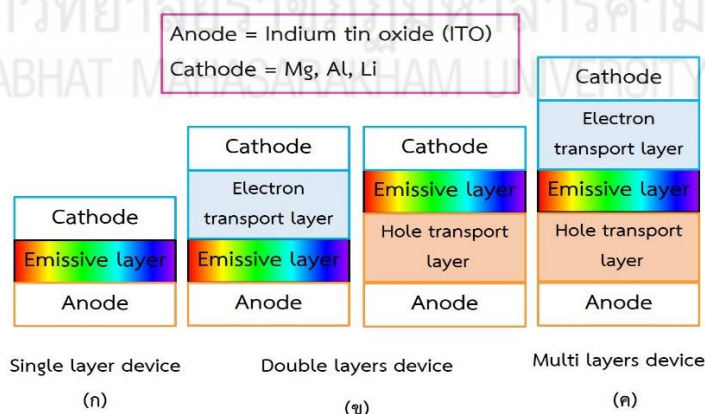
7) หมู่ที่เข้าไปแทนที่ใน Benzene Ring ล้วนมีอิทธิพลต่อการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ หมู่ฟังก์ชันนอลบางชนิดช่วยให้ฟลูออเรสเซนซ์เพิ่มขึ้น เช่น Toluene, Phenol, Benzennitrile เป็นต้น บางชนิดช่วยให้ฟลูออเรสเซนซ์ลดลง เช่น Chlorobenzene, Iodobenzene, Benzoic Acid เป็นต้น

2.7.3.2 ผลจากโครงสร้างที่ยึดกันแน่น โมเลกุลของโครงสร้างที่ยึดติดกันแน่น แข็งไม่มีโครงเคลง มีโอกาสให้ฟลูออเรสเซนซ์ดีกว่า โดยมีค่า Quantum Efficiency สูง เช่น Quantum Efficiency ของ Fluorine ใกล้เคียง 0.1 แต่ค่าของ Biphenyl มีค่า 0.2 เป็นต้น โดยอิทธิพลของโครงสร้างที่ยึดติดกันแน่น ทำให้เกิดฟลูออเรสเซนซ์ดีขึ้น ส่งผลให้มีการใช้ Chelating Agents ไปทำให้เกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะและใช้ในงานทางฟลูออโรเมตรีได้อย่างดี เช่น สารประกอบ 8hq ให้ฟลูออเรสเซนซ์น้อยกว่าเมื่อเกิดสารเชิงซ้อนกับ Zinc หลายเท่า โมเลกุลที่ไม่ Rigid ช่วยทำให้ Internal Conversion เกิดได้ดียิ่งขึ้น นั่นคือการเกิดแทนที่ขึ้นโดยไม่มีการแผ่รังสีเกิดขึ้น (แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ, 2558 )

## 2.8 ไดโอดเปล่งแสงสารอินทรีย์ (Organic Light-Emitting Diode; OLED)

ไดโอดเปล่งอินทรีย์ (OLED) เป็นไดโอดเปล่งแสง (LED) ซึ่งชั้นการแผ่รังสีอิเล็กทรอนิกส์จะเป็นฟิล์มสารประกอบอินทรีย์ที่เปล่งแสง เพื่อตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้า ชั้นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์นี้ตั้งอยู่ระหว่างสองขั้ว ทำงานโดยให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าแก่ไดโอดจะเกิดการเปล่งแสงออกมา ซึ่งความยาวคลื่นแสงที่เปล่งออกมาจะมีความสัมพันธ์กับชนิดของสารอินทรีย์ที่ใช้และโครงสร้างของไดโอดเปล่งแสงโดยโครงสร้างพื้นฐานของ OLED คือ โครงสร้างแบบชั้นเดียวประกอบด้วยชั้นเปล่งแสง (Emitting Layer; EML) OLED จะใช้ในการสร้างจอแสดงผลดิจิทัลในอุปกรณ์ต่าง ๆ เช่น หน้าจอโทรทัศน์ จอภาพ คอมพิวเตอร์ระบบพกพา เช่น โทรศัพท์มือถือ คอนโซลเกมมือถือ และพีดีเอ โครงสร้างของไดโอดเปล่งแสงชนิดมีหลายแบบคือ

- Single Layer จะเป็นการต่อชั้น Emissive เข้ากับแอโนดและแคโทดโดยตรง
- Double Layer จะเหมือนกับการต่อแบบชั้นเดียวแต่จะมีชั้น Electron Transport อยู่ระหว่างชั้น Emissive กับแคโทดหรือมีชั้น Hole Transport อยู่ระหว่างชั้น Emissive กับแอโนด
- Multilayer จะเป็นการต่อให้มีชั้น Electron Transport อยู่ระหว่างชั้น Emissive กับแคโทดและมีชั้น Hole Transport อยู่ระหว่างชั้น Emissive กับแอโนดโดยแบบที่นิยมมากที่สุดก็คือแบบที่เป็น Multilayer การต่อไดโอดเปล่งแสงชนิดอินทรีย์แบบต่าง ๆ แสดงดังภาพที่ 2.11



**ภาพที่ 2.11** โครงสร้างไดโอดเปล่งแสงสารอินทรีย์แบบชั้นเดียว (ก) แบบสองชั้น (ข) และ แบบหลายชั้น (ค) ตามลำดับ. ปรับปรุงจาก การสังเคราะห์สารที่มีความว่องไวทางแสงสำหรับประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดไอออนและไดโอดเปล่งแสงชนิดอินทรีย์, โดย กฤษ เศรษฐการ, 2555, กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยศิลปากร.

โดยแต่ละชั้นจะมีหน้าที่ดังต่อไปนี้

ชั้นที่ 1 เป็นแอนโนดจะให้โฮลอิเล็กตรอนไปที่แคโทด เมื่อมีกระแสผ่านส่วนมากจะใช้เป็น Indium Tin Oxide (ITO)

ชั้นที่ 2 จะเป็นชั้น Hole Transport จะมีหน้าที่ช่วยในการส่งผ่าน Hole ไปที่ชั้น Emissive มักใช้สารจำพวก PEDOT: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PSS: Polystyrene Sulfonate, NPB: 1,4-bis(1-naphthylphenylamino)biphenyl

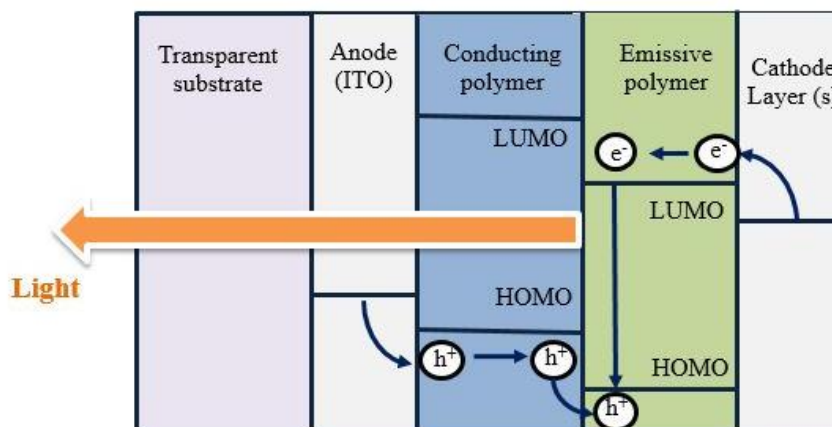
ชั้นที่ 3 คือ ชั้น Emissive จะเกิดการรวมตัวของ Hole และอิเล็กตรอนทำให้เกิดการคายแสงเป็นแม่แสง 3 สี ได้แก่ สีแดง สีเขียว และสีน้ำเงิน โดยการเกิดผ่านกระบวนการ Electroluminescence การคายแสงออกมาเป็นแม่แสงสีต่าง ๆ นั้นจะเกิดจาก Energy Gap ระหว่าง HOMO และ LUMO ของสารออร์แกนิกที่นำมาใช้ซึ่งถ้า Energy Gap อยู่ในช่วง 2.9 eV หรือ 430 nm จะให้แสงเป็นสีน้ำเงิน 2.3 eV หรือ 530 nm จะให้แสงสีเขียวและ 1.9 eV หรือ 650 nm จะให้แสงสีแดง

ชั้นที่ 4 คือชั้น Electron transport ทำหน้าที่ช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอนไปที่ชั้น Emissive มักใช้สารจำพวก TPBI: 1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene, Alq<sub>3</sub>: Tris(8hq) aluminium

ชั้นที่ 5 คือ แคโทดทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนจากแอนโนด เมื่อมีกระแสไฟฟ้ามักใช้ Mg, Al, Li และทุกชั้นที่กล่าวมาจะถูกวางอยู่บน Substrate ซึ่งอาจเป็นพลาสติกแก้วหรือวัสดุที่สามารถพันงอได้เพื่อยืดให้ไดโอดเปล่งแสงมีความแข็งแรง (กฤษ เศรษฐการ, 2555)

### 2.8.1 หลักการทำงานของไดโอดเปล่งแสงสารอินทรีย์

กระบวนการเปล่งแสงของ OLED เกิดจากปรากฏการณ์ที่เรียกว่าการเปล่งแสงด้วยไฟฟ้า (Electroluminescence) ซึ่งเกิดเนื่องจากการทำการกระตุ้น OLED ด้วยไฟฟ้า เมื่อทำการพิจารณาแผนภาพระดับพลังงานของ OLED ที่มีโครงสร้างแบบสองชั้น พบว่ากระบวนการทำงานของ OLED ในชั้นของสารอินทรีย์ มีชั้นแยกจากกัน 2 ชนิด คือ Emissive Polymer ซึ่งเป็นชั้นที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ และชั้นพลังงาน LUMO จะอยู่ในระดับต่ำกว่า Conducting Polymer และ Conducting Polymer เป็นชั้นที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ ซึ่งชั้นพลังงาน HOMO จะอยู่ในระดับสูงกว่า Emissive Polymer ทำให้ช่องว่างระหว่างพลังงาน (Energy Gap) มีความเหมาะสม เมื่อทำการจ่ายแรงดันไฟฟ้าให้กับ OLED จะทำให้โฮล (ประจุบวก) และอิเล็กตรอนถูกแยกออกจากขั้วไฟฟ้าโดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยัง Conducting Polymer ในขณะที่โฮลจะเคลื่อนที่ไปยัง Emissive Polymer ภายในชั้นของสารอินทรีย์เกิดการรวมตัวกันจากสถานะกระตุ้นและเกิดการปลดปล่อยแสงออกมา ดังแสดงในภาพที่ 2.12



**ภาพที่ 2.12** กระบวนการทำงานของ OLED. ปรับปรุงจาก การสังเคราะห์สารที่มีความว่องไวทางแสงสำหรับประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดไอออนและไดโอดเปล่งแสงชนิดอินทรีย์ (น. 8), โดยกฤษ เศรษฐการ, 2555, กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยศิลปากร .

สำหรับสีของแสงที่ปรากฏออกมาจะขึ้นอยู่กับชนิดของโมเลกุลของสารอินทรีย์ในชั้น Emissive Layer ซึ่งในจอ Full Color OLED จะมีสารอินทรีย์ทั้งหมด 3 ชนิด ได้แก่ สารอินทรีย์ที่ให้แสงสีแดง, เขียว และน้ำเงิน (RGB) โดยสารทั้ง 3 ชนิดนี้ถูกเคลือบอยู่บน OLED เพียงแผ่นเดียวเพื่อให้เกิดสีสันต่าง ๆ ส่วนความสว่างของแสงที่ปรากฏบนจอภาพจะขึ้นอยู่กับปริมาณของกระแสอิเล็กตรอน

## 2.8.2 ไดโอดเปล่งแสงโครงสร้างไฮบริดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์

หนึ่งในทางเลือกในการแก้ปัญหาการเสื่อมสภาพในไดโอดเปล่งแสงสารอินทรีย์คือการนำเอาสารอนินทรีย์มาใช้ร่วมกับสารอินทรีย์ซึ่งเมื่อพิจารณาถึงจุดเด่นของสารกึ่งตัวนำอนินทรีย์เช่น

- การมีจำนวนอิเล็กตรอนมากและสภาพคล่องของอิเล็กตรอนสูง
- การมีเสถียรภาพทางเคมีและความร้อนที่ดี
- การมีเสถียรภาพต่อความชื้นและออกซิเจนในอากาศ

จะเห็นได้ว่าสารอนินทรีย์มีคุณสมบัติที่จะสามารถทดแทนข้อด้อยของสารอินทรีย์ที่พบในไดโอดเปล่งแสง ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะเพิ่มประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของไดโอดเปล่งแสงสารอินทรีย์ โดยการนำชั้นสารอนินทรีย์มารวมในโครงสร้างร่วมกับชั้นสารอินทรีย์โดยให้สารอินทรีย์ทำหน้าที่เป็นตัวส่งผ่านโฮล เนื่องจากมีคุณสมบัติเกี่ยวกับโฮลที่ดีและสารอนินทรีย์เป็นตัวส่งผ่านด้านอิเล็กตรอนโดยไดโอดเปล่งแสงที่รวมเอาจุดเด่นของทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์เข้าด้วยกัน เรียกว่า ไดโอดเปล่งแสงไฮบริดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ นอกจากนี้การใช้สารอนินทรีย์ในโครงสร้างจะมีส่วนช่วยทำให้การเสื่อมสภาพเนื่องจากความชื้นและออกซิเจนในอากาศที่มีผลต่อ



สารอินทรีย์น้อยลง เนื่องจากเสถียรภาพของสารอินทรีย์ซึ่งมีผลทำให้อายุการใช้งานของไดโอดเปล่งแสงมีค่าเพิ่มขึ้นอีกด้วย (นวพันธ์ ชัยนกิจ, 2549)

## 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

นิธิตา เคารพาทพงศ์ (2552) ได้เตรียมอนุภาคเซมิคอนดักเตอร์ 2 ชนิด คือ ซิงค์ซัลไฟด์ และแคดเมียมซัลไฟด์ โดยการทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็งระหว่าง ซิงค์(II) มอนต์มอริลโลไนต์ หรือแคดเมียม(II) มอนต์มอริลโลไนต์กับโซเดียมซัลไฟด์ ณ อุณหภูมิห้อง และได้ทำการศึกษาการอินเทอร์คาเลทของโซเดียมซัลไฟด์ เข้าไปในช่องว่างระหว่างเลเยอร์ของมอนต์มอริลโลไนต์ โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การวิเคราะห์เชิงความร้อน และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ส่วนการเกิดอนุภาคซิงค์ซัลไฟด์ และแคดเมียมซัลไฟด์ ได้ยืนยันโดยใช้เทคนิค ยูวีสเปกโตรสโกปี สเปกโทรสโกปี ผลการศึกษาสมบัติเชิงแสง พบว่าซิงค์ซัลไฟด์- และแคดเมียมซัลไฟด์-มอนต์มอริลโลไนต์ ที่เตรียมได้มีค่าเริ่มต้นการดูดกลืนที่ 345 และ 541 nm ตามลำดับ และแสดงพีการเปล่งแสงที่ 583 และ 529 nm ตามลำดับ ซึ่งแสดงว่ามีอนุภาคซิงค์ซัลไฟด์และแคดเมียมซัลไฟด์เกิดขึ้นได้โดยการทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง ส่วนค่าการเปล่งแสงที่มีความเข้มค่อนข้างต่ำของผลิตภัณฑ์ คาดว่า เป็นผลมาจากสารปนเปื้อนที่มีผลยับยั้งการเปล่งแสงที่มีอยู่ในมอนต์มอริลโลไนต์

อรอนงค์ จุลพันธ์ ธงไทย วิชาญ และเมตตา เจริญพานิช (2554) ศึกษาการสังเคราะห์และพัฒนาวัสดุนาโนกลุ่มซิลิกาเมโซพอร์ ซึ่งเป็นวัสดุดูดซับและตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเริ่มจากสังเคราะห์วัสดุดูดซับซิลิกาเมโซพอร์แบบรูพรุน 1 ขนาด และพัฒนาการสังเคราะห์ให้ได้ซิลิกาเมโซพอร์ที่มีรูพรุน 2 ขนาดในโครงสร้าง โดยมีการกระจายตัวของรูพรุนแบบต่าง ๆ นอกจากนี้ ยังเน้นการนำวัสดุทดแทน จำพวกกากของเสีย เช่น ถั่วลอถอย ถั่วแกลบ และโคโคซาน ซึ่งมีราคาถูก หาได้ง่ายภายในประเทศ มาใช้ทดแทนสารตั้งต้นที่ใช้ในปัจจุบัน เพื่อลดต้นทุน การผลิตและเป็นกระบวนการผลิตที่สะอาด เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม โดยเน้นการนำกากของเสียกลับมา ใช้ใหม่ ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้งานด้านการดูดซับและการเร่งปฏิกิริยาต่อไป

นิทัศน์ ทิพย์โสตนัยนา (2557) ศึกษาซิลิกานาโนจากแกลบข้าวที่สังเคราะห์จากการเผาแกลบเพื่อใช้ในการปรับปรุงคุณภาพการพิมพ์ระบบเฟล็กโซกราฟีบนกระดาษคราฟต์ เป็นซิลิกาที่ได้จากกระบวนการต้มแกลบข้าวด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 2 โมลาร์ ระยะเวลา 2 ชั่วโมง และเผาภายใต้การควบคุมอากาศที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 4 ชั่วโมง แล้วทำการลดขนาดเป็นอนุภาคนาโนด้วยการสังเคราะห์เป็นวัสดุ MCM-41 ด้วยสารละลายเฮกซะเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) ผสมซิลิกานาโนจากแกลบข้าวในสารเคลือบลาเท็กซ์สไตรีนเรซินด้วยอัตราส่วน



ที่ต่างกัน ได้แก่ ร้อยละ 1 2 3 4 และ 5 ของน้ำหนักเรซินเคลือบบนกระดาษคราฟต์ขาว 170 แกรม ด้วยลูกกลิ้งระบบกราเวียรีให้ความหนา 3-4 ไมครอนทดสอบคุณภาพการพิมพ์ระบบเพล็กโซกราฟีที่มีรายละเอียดภาพพิมพ์ 31.5 เส้นต่อเซนติเมตรพิมพ์ด้วยหมึกพิมพ์ฐานน้ำสีไซแอน มาเจนต้า เหลือง และดำ พบว่าปริมาณอัตราส่วนซิลิกานาโนจากแอลบข้าวที่ผสมในสารเคลือบทำให้สมบัติของสารเคลือบและคุณภาพทางการพิมพ์มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ( $p$  น้อยกว่า 0.0001) และพบว่าสารเคลือบที่ผสมซิลิกานาโนจากแอลบข้าวร้อยละ 1 ของน้ำหนักเรซินเหมาะสมนำไปปรับปรุงคุณภาพกระดาษคราฟต์ขาวสำหรับการพิมพ์ระบบเพล็กโซกราฟี เนื่องจากมีค่าความหนืดเหมาะสมกับการนำไปเคลือบที่  $39.2+1.322$  เซนติพอยต์ เคลือบกระดาษคราฟต์มีสมบัติการดูดซึมน้ำเพียง  $64.04+5.65$  กรัมต่อตารางเมตร และมีความเรียบเท่ากับ  $5.48+0.36$  วินาที-เบคค์ นำไปพิมพ์งานมีคุณภาพทางการพิมพ์ดีที่สุด มีความคมชัดของตัวอักษรสูงและเส้นงานพิมพ์ที่มีความคมชัด มีความสมจริงของภาพสี การขยายตัวของโทนภาพพิมพ์ตามข้อกำหนดของมาตรฐานการพิมพ์ระบบเพล็กโซกราฟี (ISO 12647-6) เพราะเกิดขยายเม็ดสกรีนของเม็ดสกรีนต่ำได้ขอบเขตสีเส้นงานพิมพ์กว้างที่สุดค่าความแตกต่างสีต่ำที่สุด อีกทั้งมีความทนทานต่อการขัดถูดีที่สุด

ชาคริต ยิ้มสุxonันต์ (2558) ได้พัฒนาตัวตรวจวัดไอออนของโลหะแบบเปล่งแสงจาก 8hq(8hq) ซึ่งอนุพันธ์ของ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนชนิดใหม่ทั้งสาม (Q1, Q2 และ Q3) จะมีโครงสร้างดังนี้ โดยสาร Q1 จะมีโครงสร้างของ 8hq ที่แทนที่ O ด้วยสายเอทิลีนไกลคอล อะซิเตตเอสเทอร์ การแทนที่ O ด้วยสายเอทิลีนไกลคอลและเพิ่มระบบไพคอนจูเกชันที่ตำแหน่งที่ 5 ด้วย 4-เอทิลีนไดเมทิลอะมิโนได้สาร Q2 และการเพิ่มหมู่อะซิทิลที่ปลายสายไกลคอลได้สาร Q3 ในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์ สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ 8hq และ Q1 ที่คล้ายกันคือ มีค่าการดูดกลืนสูงสุดที่ความยาวคลื่น 240 และ 300 nm ในขณะที่สารอีกสองชนิด Q2 และ Q3 มีการดูดกลืนเหมือนกันที่ความยาวคลื่น 300 และ 370 nm ซึ่งค่าการคายแสงของสาร 8hq และ Q1 คายที่ความยาวคลื่น 400 nm ในขณะที่สาร Q2 และ Q3 การคายแสงจะเลื่อนไปที่ 560 nm ในตัวทำละลายโพลาร์อะโปรติกการเปล่งแสงของสาร Q2 และ Q3 จะสามารถมองเห็นได้ภายใต้แสง Black Light แต่จะไม่มี การเปล่งแสงในตัวทำละลาย โพลาร์โปรติก เช่น เมทานอล หรือน้ำ ซึ่งการดับสัญญาณการเปล่งแสงในตัวทำละลายดังกล่าวเกิดขึ้นจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างตัวทำละลายกับสารเปล่งแสง ดังนั้น สารประกอบ 8hq และอนุพันธ์ทั้งสามชนิดจะถูกนำไปตรวจวัดไอออนโลหะในตัวทำละลายผสม โดยในตัวทำละลายอะซีโตไนไตรล์/น้ำ (อัตราส่วน 90/10 โดยปริมาตร) มีเฉพาะสาร Q1 ที่แสดงการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์แบบจำเพาะกับไอออนของโลหะประจุสามบวก ได้แก่  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  และ  $Fe^{3+}$  ในขณะที่สาร 8hq, Q2 และ Q3 ไม่แสดงการเปลี่ยนแปลงสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์กับโลหะชนิดใด ในตัวทำละลายเมทานอล/น้ำ (อัตราส่วน 30/70 โดยปริมาตร) สาร 8hq แสดงการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์สีเขียวเมื่อเจอกับโลหะ  $Al^{3+}$  ในขณะที่สาร Q3 ได้เปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์สีเขียว

(ความยาวคลื่น 510 nm) อย่างจำเพาะเจาะจงกับโลหะ  $Hg^{2+}$  ให้ค่าต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ (LOD) กับ  $Hg^{2+}$  คือ 64 นาโนโมลาร์หรือ 13 ส่วนในพันล้านส่วน (ppb) ปรากฏการณ์การเกิด Tyndall พร้อม ๆ กับการเพิ่มสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์เมื่อเติมโลหะ  $Hg^{2+}$  เพิ่มขึ้นทำให้พิจารณาได้ว่าการเพิ่มขึ้นของสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ใน Q3 กับ  $Hg^{2+}$  เกิดจากปรากฏการณ์ Aggregation Induced emission (AIE) :เช่นเดียวกับการเพิ่มปริมาณสัดส่วนปริมาณของน้ำ (80–90%) ในตัวทำละลายของสาร Q3 ที่ไม่มีโลหะ  $Hg^{2+}$  จะพบปรากฏการณ์การเกิด AIE

Li and Li (2009, pp. 128–132) ศึกษาการสังเคราะห์โคบอลต์เปล่งแสงและการละลายน้ำของ Cobalt(II)-bis (8hq) ( $Co(8hq)_2$ ) Nanosheets ผ่านวิธีโซโนเคมีที่ง่ายและเร็ว  $Co(8hq)_2$  Nanosheets ที่ได้ถูกตรวจสอบด้วย Luminescence Spectroscopy, UV-vis Spectroscopy, FT-IR Spectroscopy และ Transmission Electron Microscopy (TEM)  $Co(8hq)_2$  Nanosheets ช่วยให้สามารถตรวจวัดการเปล่งแสง *p*-nitroaniline ภายใต้อุณหภูมิที่เหมาะสมความเข้มของแสงฟลูออเรสเซนซ์ของนาโนซีทจะลดลงเชิงเส้นเมื่อเพิ่ม *p*-nitroaniline อย่างไรก็ดีตามความไวของ  $Co(8hq)_2$  ต่อ Aromatic Amines อื่น ๆ รวมถึง *o*-diaminobenzene, *m*-diaminobenzene, *p*-diaminobenzene, *p*-toluidine, *p*-toluidine, *o*-nitroaniline, *m*-nitroaniline, *p*-chloroaniline และใน Aniline เล็กน้อย พบว่า *p*-nitroaniline สามารถดับเปล่งแสงของ  $Co(8hq)_2$  Nanosheets ในลักษณะที่ขึ้นกับความเข้มข้นซึ่งอธิบายได้ดีที่สุดโดยสมการ Stern-volmer-type

Khaorapapong, Khumchoo and Ogawa (2011, pp. 657–660) ศึกษาวัสดุไฮบริดใหม่ของซิงค์ออกไซด์กับมอนต์มอริลโลไนต์ถูกสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาระหว่างสารละลายที่เป็นน้ำของตัวทำปฏิกิริยาของ ซิงค์ออกไซด์ (ซิงค์คลอไรด์และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์) และมอนต์มอริลโลไนต์หรือ Hexadecyl Trimethylammonium-montmorillonite ตรวจสอบลักษณะสัญญาณของวัสดุโดย XRD, FT-IR, UV-visible และ Photoluminescence Spectroscopies (PL) สเปกตรัมการดูดกลืนของวัสดุไฮบริดแสดงการดูดซับที่ 375 nm ของ Zinc Oxide-montmorillonite และที่ 378 nm ของ Zinc Oxide-hexadecyl Trimethylammonium-montmorillonite ตามลำดับ เป็นการยืนยันการก่อตัวของซิงค์ออกไซด์ในวัสดุไฮบริด นอกจากนี้แถบโฟโตลูมิเนสเซนซ์ที่ 548 nm ของวัสดุไฮบริดทั้งสองสามารถยืนยันได้ว่าการแตกตัวเป็นไอออนเดี่ยวของออกซิเจนในซิงค์ออกไซด์อีกด้วย การเพิ่มความเข้มของการเปล่งแสงของวัสดุไฮบริดซิงค์ออกไซด์อาจเป็นเพราะการเพิ่มขึ้นของการแตกตัวเป็นไอออนเดี่ยวของออกซิเจนที่เกิดจากสภาพแวดล้อมโดยรอบของมอนต์มอริลโลไนต์

Pimchan, Khaorapapong, and Ogawa (2011, pp. 287–291) ศึกษาการเตรียมคอมเพล็กซ์ Metal – quinolate,  $Mq_3$  ( $M = Al(III), Ga(III)$  และ  $In(III)$ ;  $q = 8hq$ ) ในช่องว่างภายในชั้นของสเม็คไทต์ (Montmorillonite ธรรมชาติและ Saponite สังเคราะห์) รวมทั้งตรวจสอบคุณสมบัติทางแสง พบว่าช่องว่างพื้นฐานของผลิตภัณฑ์ผ่านปฏิกิริยาของแข็ง-ของแข็งระหว่าง  $M(III)$ -

smectites และ 8hq โดย Photoluminescence Maxima และความเข้มของสารประกอบ Intercalation แตกต่างกันขึ้นอยู่กับไอออนของโลหะและธรรมชาติของแร่ดินเหนียว ความเข้ม PL ของคอมเพล็กซ์  $Mq_3$  ในซาโปไนต์สังเคราะห์สูงกว่าคอมเพล็กซ์ในมอนต์มอริลโลไนต์ เนื่องจากความแตกต่างในโครงสร้างโมเลกุลและ/หรือการบรรจุโมเลกุล

Li et al. (2012) การเปล่งแสงของเมโซพอร์ซซิลิกาอนุภาคนาโน (MSNs) ที่มีสังกะสี 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนเป็นคอมเพล็กซ์ โดยในการเกิดของโลหะไอออนเชิงซ้อนในช่องทางของ MSNs ที่ทำงานโดยมีหรือไม่มีกลุ่ม Mercaoto มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 80–170 nm และพื้นที่ผิวสูง (มากกว่า  $1,010 \text{ cm}^{-1}/\text{g}$ ) 8hq ถูกนำเข้าสู่ MSNs ที่มีซิงค์ไอออนเพื่อสร้าง Metalloquinolates ที่เกิดขึ้นในช่องทางของ MSNs ได้ แสดงคุณสมบัติทางแสงที่แตกต่างเมื่อเทียบกับที่ได้จากการดูดซับสารเคมีโดยตรงของ  $Znq_2$  โดยเฉพาะอย่างยิ่ง MSNs ที่ดัดแปลงโดย Mercaoto แสดงการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่เสถียร และเสถียรที่ประมาณ 500 nm ในช่วง pH 3–10 การเปล่งแสง MSNs ที่ได้รับนั้นถูกใช้ในงานวิจัยในการทดลองของการควบคุมการปล่อยไอบูโพรเฟนและการถ่ายภาพของเซลล์มะเร็งปากมดลูกของมนุษย์

Pimchan et al. (2014, pp. 310–316) ศึกษาคอมเพล็กซ์เรืองแสงโลหะ Bis(8hq)zinc(II) ( $Znq_2$ ) ถูกรวมเข้าไปในชั้นที่ Interlayer ของ Smectites (Montmorillonite ธรรมชาติและ Saponite สังเคราะห์) โดยสองวิธีที่แตกต่างกัน คือ กระบวนการคอลลอยด์ผ่านการสร้างแหล่งกำเนิดของ bis (8hq)zinc(II) ใน Cetyltrimethylammonium–smectites (CTA–smectites) และการดูดซับของ Cetyltrimethylammonium Bis (8hq) Zinc(II) ( $Znq_2$ CTA) ผลของ UV–Vis Spectra ยืนยันการก่อตัวและการรวมตัวกันของ Bis (8hq) Zinc(II) ในชั้นที่ Interlayer ของ Smectites แถบแสงฟลูออเรสเซนซ์ของ  $Znq_2$ CTA@montmorillonite และ  $Znq_2$ @CTAmontmorillonite (498 nm) เลื่อนไปทางสีน้ำเงิน (Blue Shifted) เมื่อเปรียบเทียบกับแถบแสงฟลูออเรสเซนซ์อ่อนที่ปล่อยออกมาของ  $Znq_2$ CTA@saponite และ  $Znq_2$ @CTA–saponite (510 nm) แสดงการก่อตัวของการบรรจุและโครงสร้างระดับนาโนของ Bis (8hq) Zinc(II) ใน Smectites ทั้งสองประเภท ซึ่งสถานะ Intercalated ของ Cetyltrimethylammonium Ions ก็มีบทบาทสำคัญต่อความเข้มแสงของผลิตภัณฑ์เนื่องจาก Concentration Quenching และ Self-absorption

Liu et al. (2015) ศึกษาวัสดุเปล่งแสงคาร์บอนไดออกไซด์ผสมกับวัสดุรูพรุนซิลิกาทำให้ซิลิกามีพื้นที่ผิว 203 ตารางเมตรต่อกรัม เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนขนาด 6.4 nm และมีปริมาตรรูพรุน 0.33 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม สามารถเตรียมได้โดยการเผาเคลือบที่ผ่านการกระตุ้นด้วย กรดไฮโดรคลอริก จากการศึกษาพบว่า กลไกการเปล่งแสงและความเข้มแสงเกิดจากการยึดติดของคาร์บอนในรูพรุนซิลิกา

Cao et al. (2017) ศึกษาสามวัสดุนาโนหลักของ 8hq-based Metallocomplexes ได้แก่ Aluminium(III)-tri(8hq) ( $\text{Al}(8\text{hq})_3$ , Cadmium(II)-bis(8hq) ( $\text{Cd}(8\text{hq})_2$ ) และ Magnesium(II)-bis(8hq) ( $\text{Mg}(8\text{hq})_2$ ) ซึ่งถูกเตรียมโดยเทคนิคการทำปฏิกิริยาแบบ Solid-state ที่อุณหภูมิห้อง ผลการวิเคราะห์ XRD, EA, FTIR และ TG/DSC แสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์คือ  $\text{Al}(8\text{hq})_3$ ,  $\text{Cd}(8\text{hq})_2$  และ  $\text{Mg}(8\text{hq})_2$  ตามลำดับ ภาพจากเทคนิค FESEM และ TEM แสดงให้เห็นว่า สัณฐานวิทยาของ  $\text{Al}(8\text{hq})_3$  Nanoshuttles,  $\text{Cd}(8\text{hq})_2$  Nanorods และ  $\text{Mg}(8\text{hq})_2$  ตามลำดับ สเปกตรัมการดูดกลืน UV-vis ระบุว่ามีการถ่ายโอนประจุจากโลหะไปยังแกนด์ (แถบ MLCT) ผลของ Photoluminescence (PL) Spectra ของผลิตภัณฑ์สามชนิดแสดง การเปล่งแสงที่มีประสิทธิภาพ และรุนแรงในช่วงการเปล่งแสงสีเหลือง สีเขียว สีเขียวเข้ม และสีน้ำเงินเขียวในสถานะของผงของแข็ง ความเข้มแสงของ PL ลดลงในระดับที่แตกต่างกันในคลอโรฟอร์ม, ไดมethylฟอร์มอะไมด์, อะซีโตน และสารละลายอะซิโตนไนโตรล์ ซึ่งเป็นการแสดงสมบัติของสารละลายแต่ละชนิด ปริมาณการเปล่งแสง แสดงให้เห็นว่าวัสดุเชิงซ้อนของโลหะนี้อาจเป็นคอมโพสิตที่ทำงานในอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ไดโอดเปล่งแสงอินทรีย์และเซ็นเซอร์เปล่งแสง

Sankar et al. (2018) ศึกษาอนุภาคนาโนของซิลิกาซึ่งสังเคราะห์จากเกลือผ่านกระบวนการ คัดแยกโมเลกุลของสารออกจากกันด้วยการสังเคราะห์ของคลื่นอัลตราโซนิกในช่วงเวลาที่ต่างกัน ตั้งแต่ 0 ถึง 50 นาที เพื่อปรับคุณสมบัติของอนุภาคนาโน อนุภาคนาโนของซิลิกาที่ผ่านการสังเคราะห์ ได้รับการยืนยันว่ามีลักษณะเป็นของอิมัลชันโดยขนาดของอนุภาคนาโนซิลิกาเพิ่มขึ้นจาก 5 เป็น 40 nm เมื่อเพิ่มเวลาการสังเคราะห์ของคลื่นอัลตราโซนิก จาก 0 ถึง 50 นาที ตามลำดับ อนุภาคนาโนของซิลิกาสังเคราะห์ขึ้นด้วยการสังเคราะห์ของคลื่นอัลตราโซนิกที่เวลา 50 นาที มีความพรุนสูงสุดในกลุ่มตัวอย่าง ตัวอย่างที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิว 271.22 ตารางเมตรต่อกรัม นอกจากนี้พบว่า พลังงานแถบของอนุภาคนาโนซิลิกาตกลงจาก 5.77 เป็น 5.68 eV เมื่อเวลาสังเคราะห์ของคลื่นอัลตราโซนิกเพิ่มขึ้น (เช่น 0 ถึง 50 นาที) ผลการทดลองนี้ชี้ให้เห็นว่าอนุภาคนาโนของซิลิกา สังเคราะห์ด้วยการ ควบคุมเวลาในการสังเคราะห์ของคลื่นอัลตราโซนิกที่เหมาะสม (เช่น 50 นาที) เหมาะสำหรับการใช้ งานระบบนาโนในอนาคต เช่น นาโนไบโอเซนเซอร์และอุปกรณ์จัดเก็บพลังงาน

จากเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้องแสดงให้เห็นว่าการเตรียมไฮโดรเจลสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของ สารต่าง ๆ ได้ดีขึ้น อีกทั้งการศึกษาสมบัติเชิงแสงของวัสดุผสมมีปัจจัยต่าง ๆ เช่น ชนิดของโอสต์ สถานะของแข็งและของเหลว วิธีการเตรียม และชนิดของสารเชิงซ้อนมีผลต่อประสิทธิภาพการ เปล่งแสง

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

การวิจัยเรื่องการเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากแกลบข้าว โดยใช้เครื่องมือ อุปกรณ์ และวิธีการวิจัยตามลำดับ ดังนี้

#### 3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

##### 3.1.1 เครื่องมือ อุปกรณ์

3.1.1.1 เครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) รุ่น PinAAcle 900F

3.1.1.2 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) รุ่น Bruker TENSOR27

3.1.1.3 เครื่อง Spectrofluorometer (PL) รุ่น FluoroMax-4

3.1.1.4 เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) รุ่น HITACHI TM-3000

3.1.1.5 เครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) รุ่น EMPYREAN

3.1.1.6 เครื่องปั่นเหวี่ยงตกตะกอน (Centrifuge) รุ่น CTF-TL4S

3.1.1.7 เครื่อง Magnetic Stirring

3.1.1.8 เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง

3.1.1.9 กระจกกรองเบอร์ 1 และ 42

3.1.1.10 กระจกยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์

3.1.1.11 กระจกบอทวง ขนาด 100 มิลลิลิตร

3.1.1.12 ขวดก้นกลม ขนาด 500 มิลลิลิตร

3.1.1.13 ขวดปรับปริมาตรขนาด 250, 500 และ 1,000 มิลลิลิตร

3.1.1.14 ขวดปรับปริมาตรขนาด 25 50 100 500 และ 1,000 มิลลิลิตร

3.1.1.15 ขวดรูปชมพู่ ขนาด 25 250 และ 1,000 มิลลิลิตร

3.1.1.16 ขวดแก้ว ขนาด 1,000 มิลลิลิตร

3.1.1.17 ตู้อบ (Oven)

- 3.1.1.18 เต้าเผา
- 3.1.1.19 โถดูดความชื้น (Desiccator)
- 3.1.1.20 เทอร์มอมิเตอร์
- 3.1.1.21 บีกเกอร์ขนาด 250, 500 และ 1000 มิลลิลิตร
- 3.1.1.22 ปีเปต ขนาด 1 2 5 และ 10 มิลลิลิตร

### 3.1.2 สารเคมี

- 3.1.2.1 กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (Hydrochloric acid: HCl) AR Grade จาก Carlo Erba Reagents.
- 3.1.2.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide: NaOH) AR Grad จาก Acl Labscan
- 3.1.2.3 เมทานอล (Methanol: MeOH) AR Grad. จาก Acl Labscan
- 3.1.2.4 เอทานอล (Ethanol: EeOH) AR Grad. จาก Acl Labscan
- 3.1.2.5 เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethylammonium Bromide: CTAB) ACS Grad จาก Beijing Solarbio Life Science & Technology.
- 3.1.2.6 โครเมียม(III)ไนเตรต นาโนไฮเดรต (Chromium(III) Nitrate Nanohydrate:  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ACS Grad. จาก Hemedia.
- 3.1.2.7 ไอเอิร์น(III)คลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต (Iron(III) Chloride Hexahydrate:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ACS Grade จาก Poch S.A.
- 3.1.2.8 โคบอลท์(II)คลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต (Cobalt (II) Chloride Hexahydrate:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ACS Grade จาก Carlo Erba Reagents.
- 3.1.2.9 นิกเกิล(II)ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต (Nickel(II) Nitrate Hexahydrate:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ACS Grade จาก Carlo Erba Reagents.
- 3.1.2.10 ซิงค์(II)คลอไรด์ (Zinc(II) Chloride:  $\text{ZnCl}_2$ ) ACS Grade จาก Carlo Erba Reagents.
- 3.1.2.11 8-ไฮดรอกซีควิโนลีน (8-hydroxyquinoline: 8hq) ACS Grade จาก Fluka Chemicals.
- 3.1.2.12 กรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric Acid: HF) AR Grade จาก Panreac.
- 3.1.2.13 แกลบข้าว (Rice Husk)



### 3.2 วิธีการเตรียมตัวอย่าง

การวิจัยนี้แบ่งขั้นตอนการทำงานออกเป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

#### 3.2.1 การเตรียมซิลิกาจากแกลบข้าว ซิลิกาจากแกลบข้าว สามารถเตรียมได้ดังต่อไปนี้

(Bakar, Yahya & Gan, 2016)

3.2.1.1 ล้างแกลบให้สะอาดและอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3.2.1.2 รีฟลักซ์ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (Hydrochloric Acid: HCl) เข้มข้น 1 โมลต่อลิตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3.2.1.3 นำแกลบมาล้างน้ำจนหมดความเป็นกรดโดยตรวจสอบให้ มีค่า pH = 7 และอบแห้งที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3.2.1.4 นำแกลบมาผ่านกระบวนการเผาที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เก็บตัวอย่างไว้ในภาชนะที่แห้งที่มีฝาปิดสนิท

#### 3.2.2 การเตรียมวัสดุพรุนซิลิกาเมโซพอร์ด้วยซิลิกาจากแกลบ (MCM) สามารถเตรียมได้ดังต่อไปนี้ (Nakamura, Ide & Ogawa, 2011)

3.2.2.1 ให้ความร้อนกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide: NaOH) เข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 80–100 องศาเซลเซียส

3.2.2.2 นำซิลิกาจากแกลบข้าวที่เตรียมได้ในข้อ 1.3.1 ชั่งด้วยเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง จำนวน 1 กรัม เติมในสารละลายที่เตรียมไว้ จากนั้นกวนจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน และกรองเอาเฉพาะสารละลายโซเดียมซิลิเกต ( $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ) ที่ใส ไม่มีสี เก็บในภาชนะแก้วที่มีฝาปิด

3.2.2.3 นำเซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethylammonium Bromide: CTAB) 0.8448 กรัม ละลายในน้ำปราศจากไอออน (Deionized Water: DI) ปริมาตร 70.8 มิลลิลิตร จากนั้นเขย่าสารให้เข้ากันเป็นเวลา 3 นาที

3.2.2.4 เติม เมทานอล (Methanol: MeOH) 800 มิลลิลิตร และสารละลายแอมโมเนีย (Ammonia:  $\text{NH}_3$ ) 29.2 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส

3.2.2.5 เติมสารละลายโซเดียมซิลิเกต 2.02 มิลลิลิตร ที่เตรียมไว้ในข้อ 3.2.2.2 จากนั้นนำขวดที่เตรียมตัวอย่างมาแช่ที่อุณหภูมิ 6 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยอัตราส่วนโมลของ MCM :  $\text{C}_{18}\text{TAB}$  :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{NH}_3$  : MeOH คือ 0.34 : 0.4 : 596 : 72 : 2993



3.2.2.6 นำตัวอย่างไปประเหยในขามระเหยด้วยฮอทเพลทจนสารละลายแห้ง แล้วนำไปเผาที่ 660 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จะได้วัสดุซิลิกาเมโซพอร์ (MCM) นำไปพิสูจน์เอกลักษณ์

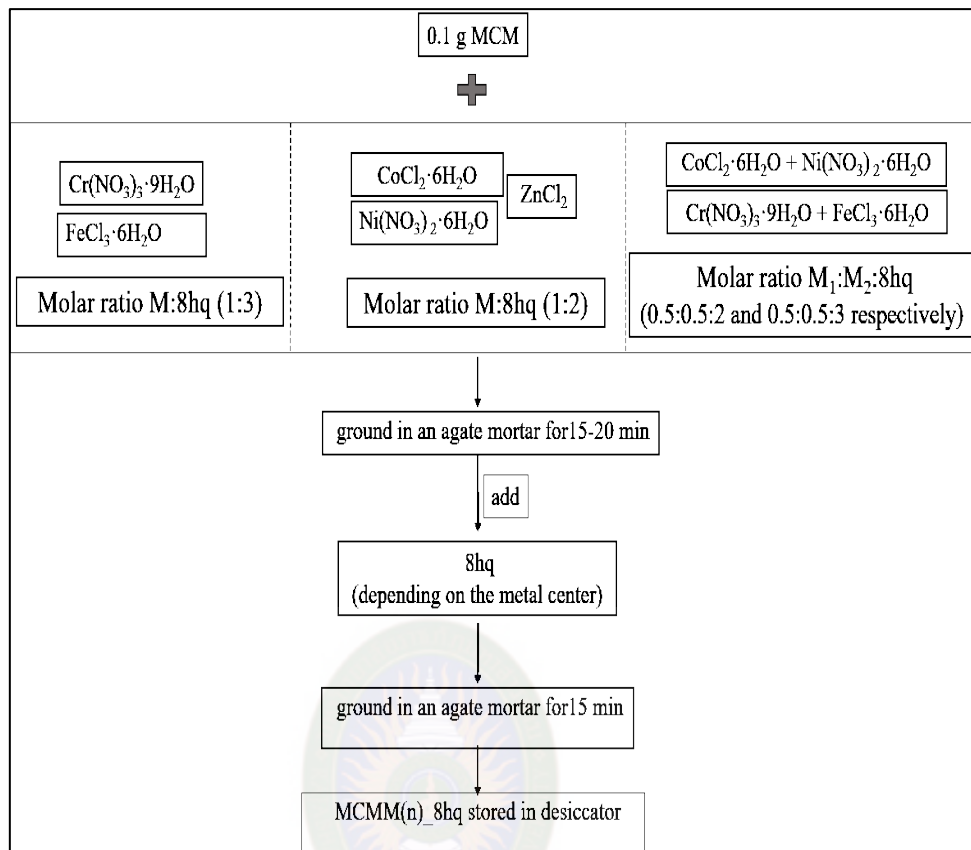
### 3.2.3 การเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe/Cr(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกา (Pimchan et al., 2014)

3.2.3.1 การเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนในวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) โดยเรียงลำดับตบ (Step by step Ground) ดังนี้

1) อบซิลิกาเมโซพอร์ (MCM) 0.1 กรัม ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2) เตรียมโลหะแทรนซิชันจาก  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนโมลของ 8hq : Cr(III) และ 8hq : Cr(III)/Fe(III) เป็น 3 : 1 สารประกอบแทรนซิชัน  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{ZnCl}_2$  ในอัตราส่วนโมลของ 8hq : Co(II), 8hq : Ni(II) และ 8hq : Zn(II) เป็น 2:1 เตรียมสารประกอบแทรนซิชัน  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนโมล ของ 8hq : Cr(III) : Fe(III) เป็น 3 : 0.5 : 0.5 และเตรียมสารประกอบแทรนซิชัน  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนโมลของ 8hq : Co(II) : Ni(II) เป็น 2 : 0.5 : 0.5 จากนั้นเตรียม 8hq ตามอัตราส่วนโมลที่คำนวณกับแทรนซิชันไอออนข้างต้น

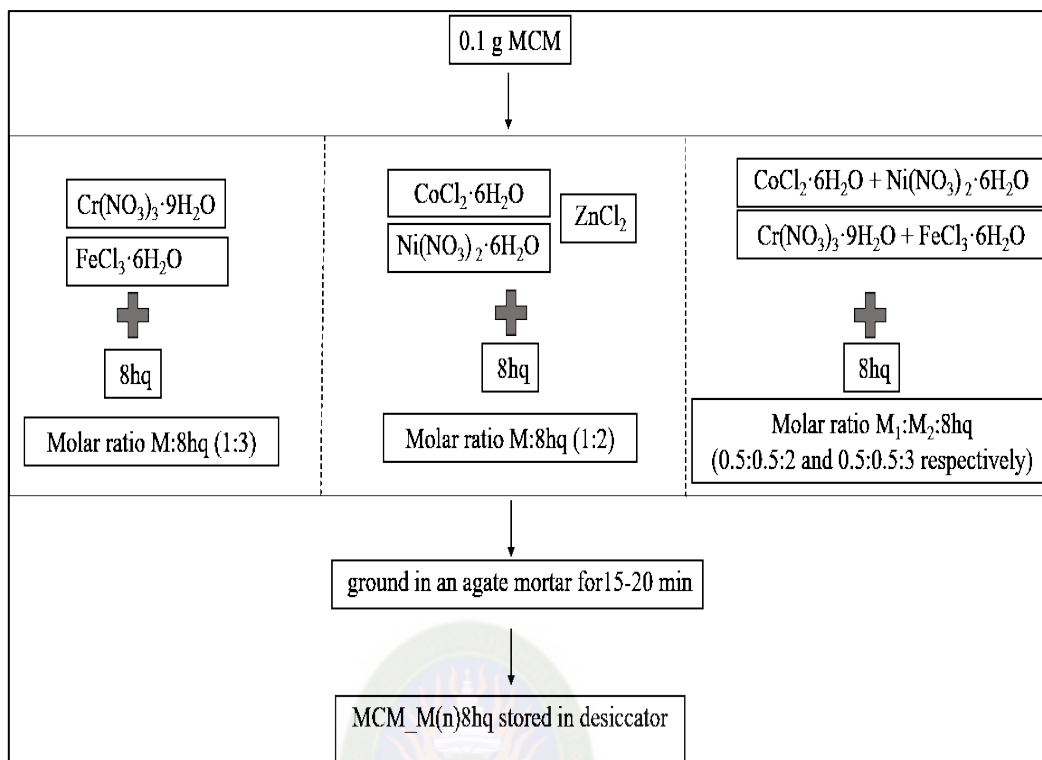
3) นำ MCM 0.1 กรัมจากข้อ 1) มาบดกับโลหะแทรนซิชันแต่ละชนิดจากข้อ 2) ตามลำดับ ในโกร่งบดประมาณ 15–20 นาที แล้วเติม 8hq ในปริมาณสัดส่วนตามข้อ 2) แล้วบดผสมกันต่อในโกร่งบดเป็นเวลาประมาณ 15–20 นาที แล้วเก็บสารตัวอย่างใส่ภาชนะที่ปิดฝาในโถดูดความชื้นเพื่อรอการพิสูจน์เอกลักษณ์ ได้สารผลิตภัณฑ์ให้สัญลักษณ์ 8hq\_M(n)@MCM ดังนี้ 8hq\_Cr(III)@MCM, 8hq\_Fe(III)@MCM, 8hq\_Co(II)@MCM, 8hq\_Ni(II)@MCM, 8hq\_Zn(II)@MCM, 8hq@Cr/Fe(III)\_MCM และ 8hq\_Co/Ni(II)@MCM



ภาพที่ 3.13 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนในวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเรียงลำดับ (Step by step Ground)

3.2.3.2 การเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนในวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) โดยการบดรวม (Mixed Ground) ดังนี้

- 1) อบซิลิกาเมโซพอร์ (MCM) 0.1 กรัม ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 2) เตรียมโลหะแทรนซิชันจาก  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนโมลของ 8hq : Cr(III) และ 8hq : Cr(III)/Fe(III) เป็น 3 : 1 สารประกอบแทรนซิชัน  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{ZnCl}_2$  ในอัตราส่วนโมลของ 8hq : Co(II), 8hq : Ni(II) และ 8hq : Zn(II) เป็น 2:1 เตรียมสารประกอบแทรนซิชัน  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนโมลของ 8hq : Cr(III) : Fe(III) เป็น 3 : 0.5 : 0.5 และเตรียมสารประกอบแทรนซิชัน  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนโมลของ 8hq : Co(II) : Ni(II) เป็น 2 : 0.5 : 0.5 จากนั้นเตรียม 8hq ตามอัตราส่วนโมลที่คำนวณกับแทรนซิชันไอออนข้างต้น
- 3) นำ MCM 0.1 กรัมจากข้อ 1) โลหะแทรนซิชันแต่ละชนิดตามลำดับ และ 8hq จากข้อ 2) มาผสมรวมกันในโถรงบประมาณ 15–20 นาที แล้วเก็บสารตัวอย่างใส่ภาชนะที่ปิดฝาในโถดูดความชื้นเพื่อรอการตรวจสอบเอกลักษณ์ ได้สารผลิตภัณฑ์ให้สัญลักษณ์  $\text{M}(\text{8hq})_2 @ \text{MCM}$  ดังนี้  $\text{Cr}(\text{8hq})_3 @ \text{MCM}$ ,  $\text{Fe}(\text{8hq})_3 @ \text{MCM}$ ,  $\text{Co}(\text{8hq})_2 @ \text{MCM}$ ,  $\text{Ni}(\text{8hq})_2 @ \text{MCM}$ ,  $\text{Zn}(\text{8hq})_2 @ \text{MCM}$ ,  $\text{Cr/Fe}(\text{8hq})_3 @ \text{MCM}$  และ  $\text{Co/Ni}(\text{8hq})_2 @ \text{MCM}$



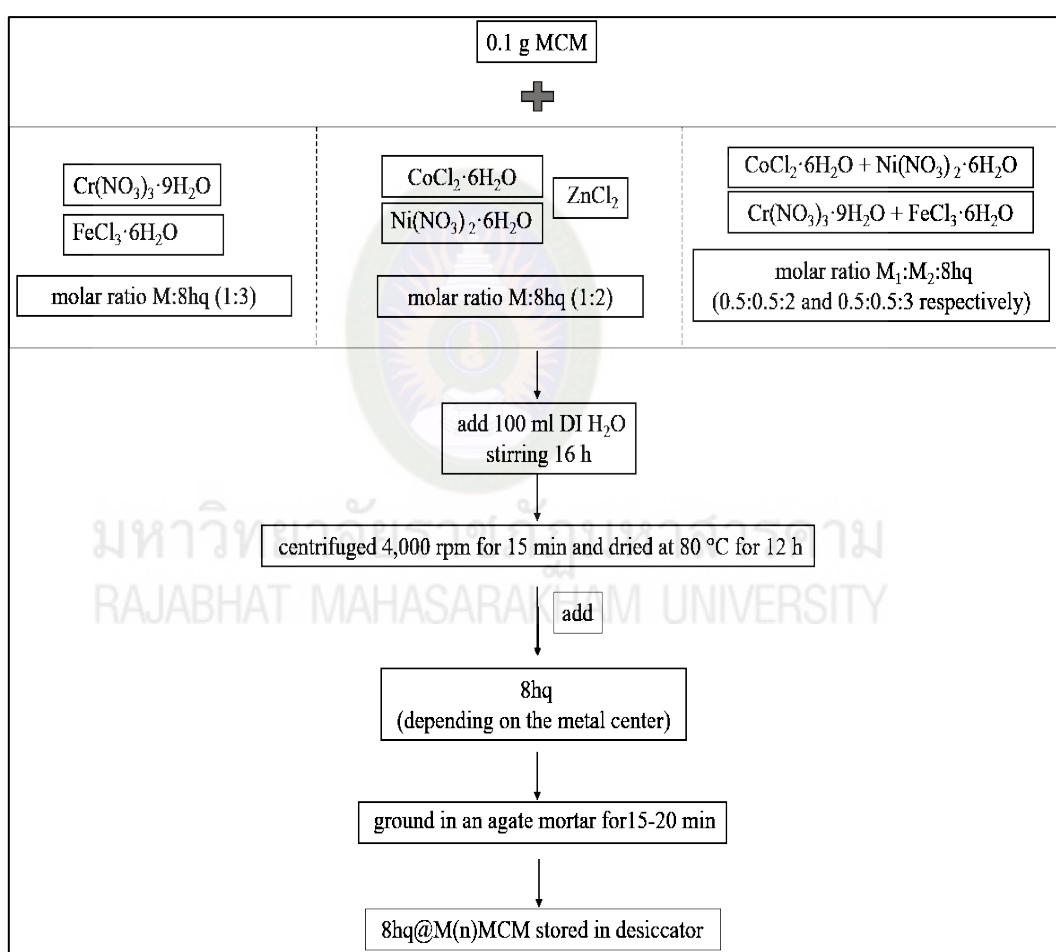
ภาพที่ 3.14 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนในวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยการบดรวม (Mixed Ground)

3.2.3.3 การเตรียมวัสดุผสมสารเชิงซ้อนในวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด (Metal absorption) ดังนี้

- 1) อบซิลิกาเมโซพอร์ (MCM) 0.1 กรัม ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 2) เตรียมโลหะแทรกนชิชั้นจาก  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนโมลของ 8hq : Cr(III) และ 8hq : Cr(III)/Fe(III) เป็น 3 : 1 สารประกอบแทรกนชิชั้น  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{ZnCl}_2$  ในอัตราส่วนโมลของ 8hq : Co(II), 8hq : Ni(II) และ 8hq : Zn(II) เป็น 2:1 เตรียมสารประกอบแทรกนชิชั้น  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนโมลของ 8hq : Cr(III) : Fe(III) เป็น 3 : 0.5 : 0.5 และเตรียมสารประกอบแทรกนชิชั้น  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนโมลของ 8hq : Co(II) : Ni(II) เป็น 2 : 0.5 : 0.5 จากนั้นเตรียม 8hq ตามอัตราส่วนโมลที่คำนวณกับแทรกนชิชั้นไอออนข้างต้น
- 3) นำ MCM 0.1 กรัมจากข้อ 1) โลหะแทรกนชิชั้น แต่ละชนิดตามลำดับจากข้อ 2) กวนผสมกันในน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปปั่น

เหวี่ยง ที่ 4000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 15 นาที แล้วอบที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำสารตัวอย่างที่ได้เก็บในโถดูดความชื้น

4) นำ 8hq จากข้อ 2) และสารตัวอย่างที่ได้จากข้อ 3) บดผสมกันในโถร้งบด ประมาณ 15–20 นาที เก็บสารตัวอย่างที่ได้ใส่ภาชนะที่ปิดฝาในโถดูดความชื้นเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ กำหนดสัญลักษณ์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ 8hq@M(n)\_MCM ดังนี้ 8hq@Cr(III)\_MCM, 8hq@Fe(III)\_MCM, 8hq@Co(II)\_MCM, 8hq@Ni(II)\_MCM, 8hq@Zn(II)\_MCM, 8hq@ Cr/Fe(III)\_MCM และ 8hq@Co(II)/Ni(II)\_MCM



ภาพที่ 3.15 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนในวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งวิธีดูดซับโลหะก่อนบด (Metal Absorption)

### 3.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวอย่าง

3.3.1 นำตัวอย่างที่ได้จากข้อ 3.2.2 พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) และ Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

3.3.2 นำตัวอย่างที่ได้จากข้อ 3.2.3 ตรวจสอบคุณสมบัติการเปล่งแสงด้วยเทคนิค Photoluminescence Spectrometer (PL) โดยตัวอย่างของสารประกอบ  $\text{Fe}(\text{8hq})_3$ ,  $\text{Co}(\text{8hq})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{8hq})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{8hq})_3$ ,  $\text{Cr}/\text{Fe}(\text{8hq})_3$  และ  $\text{Co}/\text{Ni}(\text{8hq})_2$  ใช้ค่าพลังงานกระตุ้นที่ 320 nm ในช่วงการคายแสงที่ 365 – 600 nm และ สารประกอบ  $\text{Zn}(\text{8hq})_2$  ใช้ค่าพลังงานกระตุ้นที่ 350 nm ในช่วงการคายแสงที่ 365 – 700 nm

3.3.3 นำตัวอย่างที่ได้จากข้อ 3.2.3 พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD), Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), และ Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม  
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY



## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

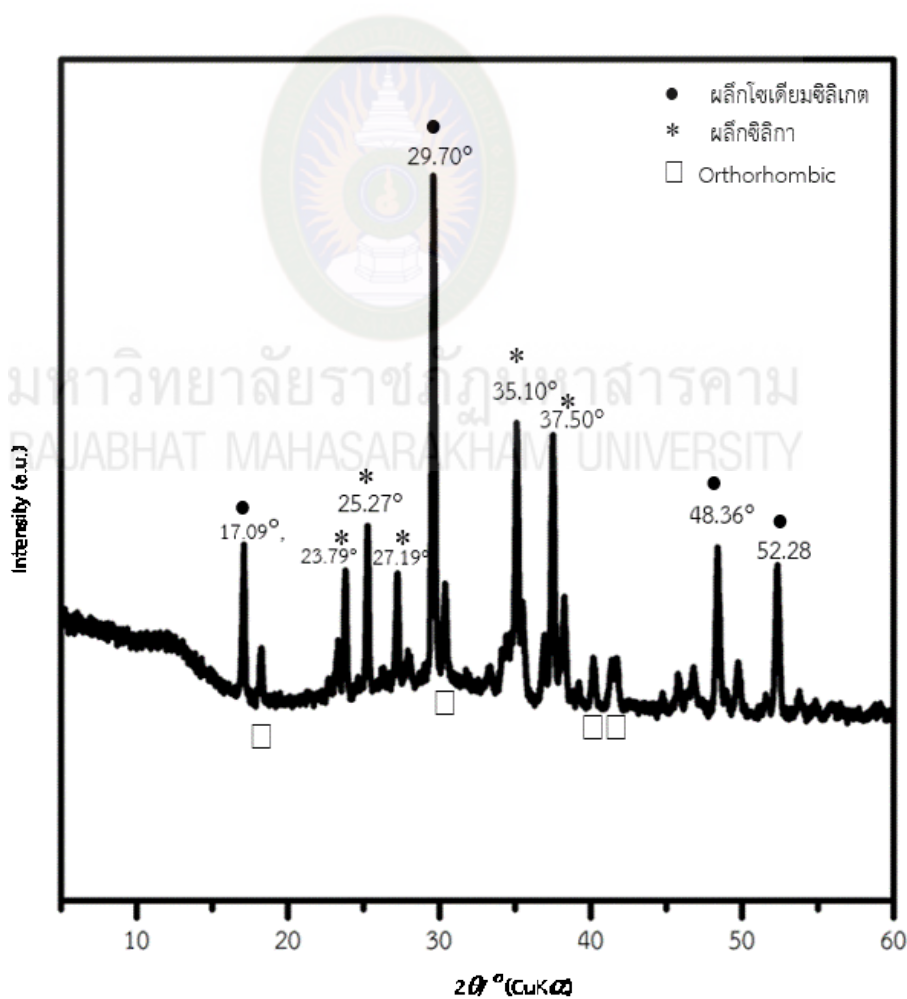
งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากแกลบข้าว ซึ่งทำการสังเคราะห์วัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยกระบวนการบวม-หด (Swelling-shrinking Mechanism) ใช้แกลบข้าว (RH) เป็นแหล่งของซิลิกา และใช้ Cetyltrimethyl Ammonium Bromide (CTAB) เป็นสารกำหนดโครงสร้าง จากนั้นทำการเติมโลหะแทรนซิชัน และ 8hq เพื่อเตรียมเป็นวัสดุผสมของสารเชิงซ้อน ซึ่งเตรียมแตกต่างกัน 3 วิธี ประกอบด้วย การเรียงลำดับด (Step by step Ground) การบดรวม (Mixed Ground) และการดูดซับโลหะก่อนบด (Metal Absorption) โดยการพิสูจน์เอกลักษณ์ และสมบัติของวัสดุรูพรุนซิลิกา และวัสดุผสมสารเชิงซ้อน รวมถึงการศึกษาความสามารถของโลหะแทรนซิชันและวิธีการที่เหมาะสมในการประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเปล่งแสง โดยมีผลการศึกษาดังต่อไปนี้

#### 4.1 ผลการเตรียมวัสดุรูพรุนซิลิกา (Mesoporous Silica: MCM)

จากการเตรียมวัสดุรูพรุนซิลิกา โดยใช้สารละลายโซเดียมซิลิเกตจากแกลบข้าว (RH) พบว่าเกิดสารประกอบที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นผงละเอียดสีขาว น้ำหนักเบา จึงคาดว่าเป็นซิลิกาชนิดเมโซพอร์ เพื่อเป็นการยืนยันว่าสารประกอบที่ได้นั้นเป็นซิลิกาชนิด เมโซพอร์ จึงได้นำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ความเป็นระเบียบของรูพรุนด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) และศึกษาลักษณะภายนอกด้วยวิธีส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

#### 4.1.1 ผลการวิเคราะห์เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)

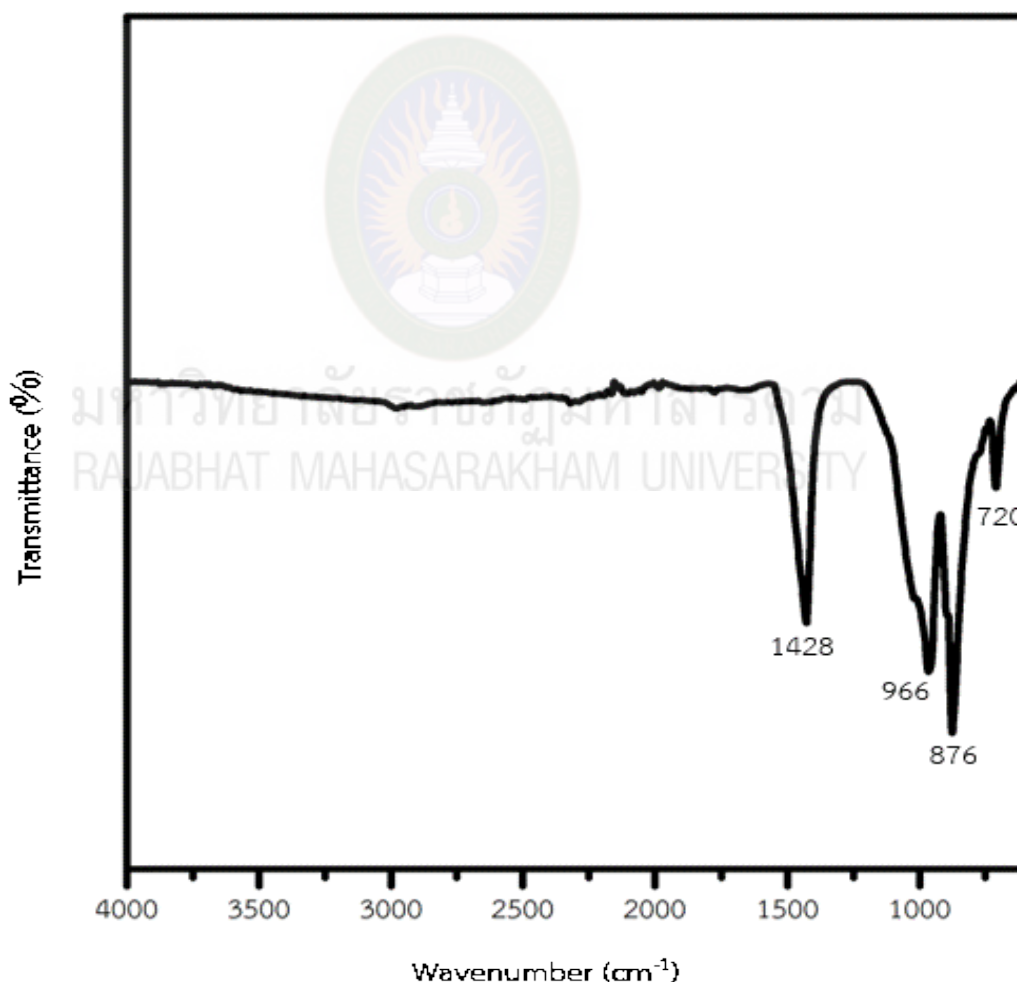
จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างที่เตรียมได้ พบพีกการสะท้อนมุม  $2\theta$  ที่  $23.79^\circ$ ,  $25.27^\circ$ ,  $27.19^\circ$ ,  $35.10^\circ$  และ  $37.50^\circ$  ซึ่งแสดงพีกโครงสร้างผลึก (Crystalline Form) (Saceda, Leon, Rintramee, Prayoonpokarach & Wittayakun, 2011) และพบพีกการสะท้อนมุม  $2\theta$  ที่  $17.09^\circ$ ,  $29.70^\circ$ ,  $48.36^\circ$  และ  $52.28^\circ$  เมื่อเปรียบเทียบกับรูปแบบการสะท้อนตามมาตรฐาน JCPDS No. 16-0818 แสดงลักษณะผลึกโซเดียมซิลิเกตแบบหกเหลี่ยม (Hexagonal Phase) (Yi et al., 2015) นอกจากนี้ยังพบพีกที่ใกล้เคียงกับผลึกโซเดียมซิลิเกตที่มีการจัดเรียงตัวเป็น Orthorhombic ที่ตำแหน่ง  $18.25^\circ$ ,  $30.38^\circ$ ,  $40.11^\circ$ , และ  $41.73^\circ$  (JCPDS No. 16-0815) (Bin Li et al., 2018) ยืนยันตัวอย่างที่เตรียมได้เป็นวัสดุพูนซิลิกาชนิดซิลิกาเมโซพอร์สแบบหกเหลี่ยมผสมกับ Orthorhombic



ภาพที่ 4.16 XRD pattern ของวัสดุพูนซิลิกาจากสารละลายโซเดียมซิลิเกต

#### 4.1.2 ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

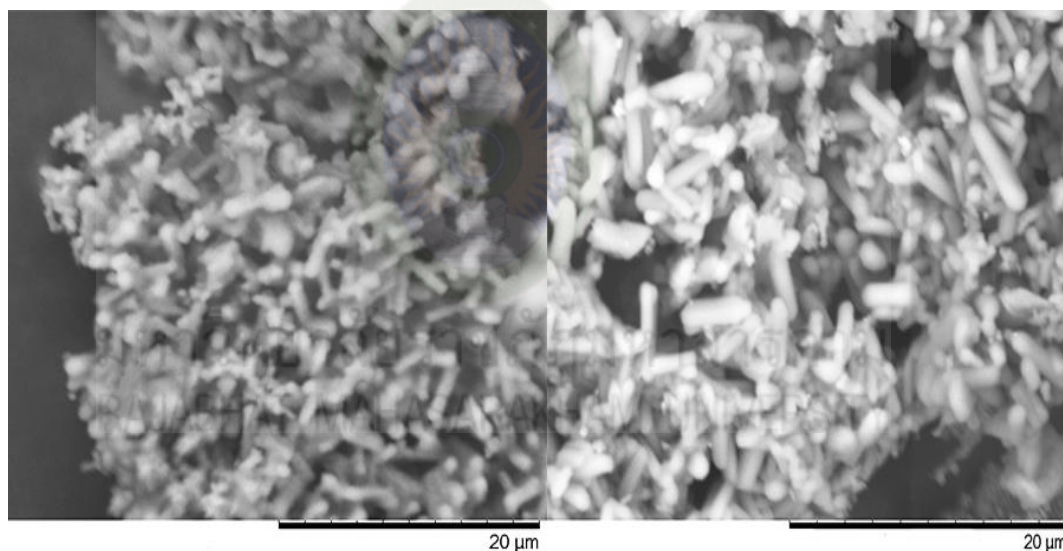
เมื่อพิจารณาโครงสร้างของวัสดุพูนซิลิกาจากแกลบข้าว ด้วยวิธีฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี พบพีกแสดงการสั่นแบบงอและแบบยืดของหมู่ซิลอกเซน (Si–O–Si) ที่ตำแหน่ง 710 และ 876  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเกิดจากการรวมตัวของ Tetrahedral  $\text{SiO}_4$  พีกตำแหน่ง 966  $\text{cm}^{-1}$  แสดงการสั่นแบบยืดของหมู่ Si–O–Na และพีกที่ตำแหน่ง 1428  $\text{cm}^{-1}$  แสดงการสั่นของหมู่ Si=O ดังนั้นสามารถยืนยันได้ว่าวัสดุพูนซิลิกาที่เตรียมได้นั้นมีเอกลักษณ์ทางเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีสอดคล้องกับลักษณะของเมโซพอร์ซิลิกา (Guo, Wei, Xiu, & Fang, 2012; Roschat, Siritanon, Yoosuk & Promarak, 2016)



ภาพที่ 4.17 FT-IR ของวัสดุพูนซิลิกาจากสารละลายโซเดียมซิลิเกต

#### 4.1.3 ผลการวิเคราะห์วัสดุพูนซิลิกาจากแกลบข้าวโดยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

เมื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างของวัสดุพูนซิลิกาจากแกลบข้าวด้วยเทคนิค SEM โดยการวิเคราะห์พื้นผิวภายนอก พบว่า วัสดุพูนซิลิกาที่เตรียมโดยใช้แกลบข้าวเป็นแหล่งซิลิกา มีรูปร่างเป็นทรงรี คล้ายกระบองสั้น มีลักษณะพื้นผิวเรียบ โดยวัสดุพูนซิลิกามีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 ไมโครเมตร และความยาวประมาณ 4 ไมโครเมตร วัสดุพูนซิลิกาชนิดเมโซพอร์ซิลิกาแบบแท่ง (Rod Shape) ซึ่งมีลักษณะต่างจากการเตรียมเมโซพอร์ซิลิกาทรงกลม (Nakamura et al., 2011) เนื่องจากความแตกต่างของแหล่งซิลิกา คือ TEOS วัสดุพูนวัสดุพูนซิลิกาที่เตรียมได้เหมาะสมสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับในงานด้านวัสดุผสม ในการพัฒนาประสิทธิภาพการใช้งานให้ดียิ่งขึ้น เช่น วัสดุผสมของสารเชิงซ้อนสำหรับอุปกรณ์เชิงแสง



ภาพที่ 4.18 SEM ของวัสดุพูนซิลิกาจากแกลบข้าว

## 4.2 ผลการเตรียมวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันและ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนในวัสดุพอร์ซาลิก (Hybrid Materials)

จากการเตรียมวัสดุผสม (Hybrid Materials) ด้วยปฏิกิริยาของแข็ง (Solid State Reaction) ที่ใช้ขั้นตอนการบดแตกต่างกัน 3 วิธี คือ การเรียงลำดับบด (Step by step Ground) การบดรวม (Mixed Ground) และการดูดซับโลหะก่อนบด (Metal Absorption) พบว่า เกิดสารประกอบที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นอนุภาคผงละเอียดที่มีสีที่แตกต่างกัน โดยผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผลการวิจัย ยืนยันด้วยการวิเคราะห์องค์ประกอบของโลหะแทรนซิชันด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) ความเป็นผลึกของวัสดุด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) และการวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงแสงด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี (Fluorescence Spectroscopy, PL) โดยมีรายละเอียด ดังนี้

### 4.2.1 ผลการเตรียมวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันและ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนในวัสดุพอร์ซาลิก (Hybrid Materials) โดยการเรียงลำดับบด (Step by step Ground)

#### 4.2.1.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของโลหะแทรนซิชันด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy) และสีของวัสดุผสม

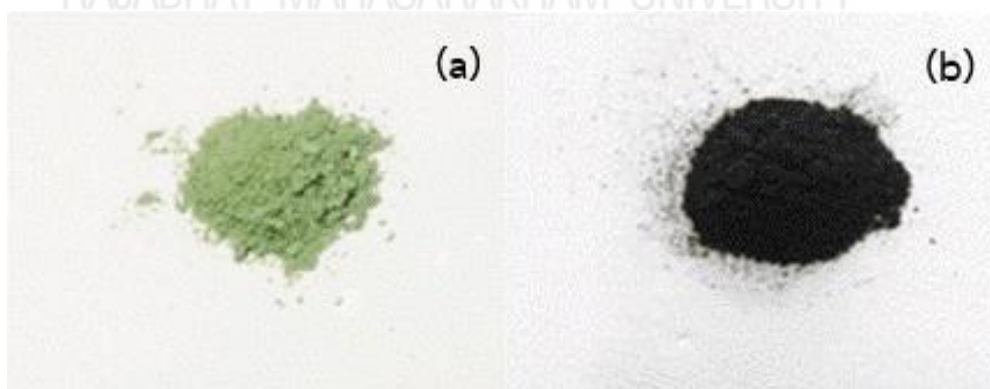
จากการเตรียมวัสดุเปล่งแสงสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุพอร์ซาลิก โดยวิธีเรียงลำดับบดเป็นเวลา 15 – 20 นาที ที่อุณหภูมิห้อง แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบเทคนิค AAS ของ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) และ Zn(II) ที่ความยาวคลื่น 357.87, 248.33, 240.73, 232.00 และ 213.86 nm จากการศึกษาค่าเทียบกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) ของโลหะแต่ละชนิดที่ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R-Square) เท่ากับ 0.9977, 0.9976, 0.9982, 0.9977, 0.9973 และ 0.9966 ในตารางที่ 4.7

#### ตารางที่ 4.7

องค์ประกอบของโลหะแทรนซิชันจากวิธีการเรียงลำดับด้วยเทคนิค AAS

Hybrid materials	Metal ion (mg/g)	Color appearance
8hq_Cr(III)@MCM	0.9656	Fern-green
8hq_Fe(III)@MCM	0.9535	Black
8hq_Co(II)@MCM	0.8312	Lime-green
8hq_Ni(II)@MCM	0.9612	Yellow green
8hq_Zn(II)@MCM	0.9573	Dark yellow
8hq_Cr/Fe(III)@MCM	Cr(III) = 0.4637 Fe(III) = 0.4834	Dim gray
8hq_Co/Ni(II)@MCM	Co(II) = 0.4804 Ni(II) = 0.4741	Spring green

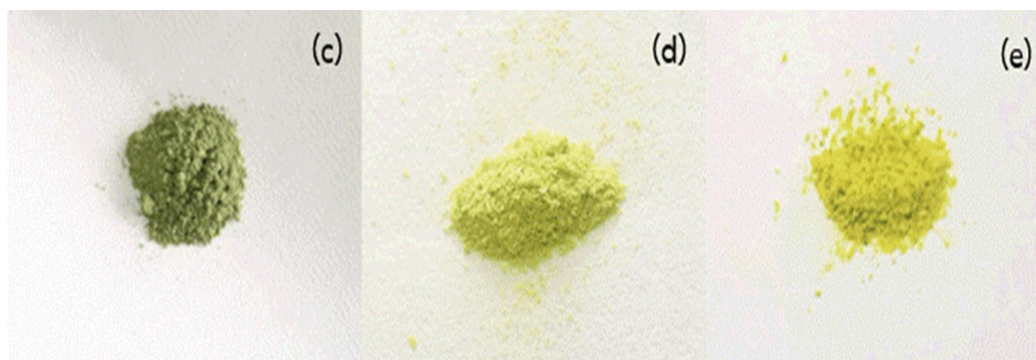
จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS ดังตารางที่ 4.7 ยืนยันว่ามีโลหะแทรนซิชันในวัสดุผสมเมื่อพบกับ 8hq พบว่าสีของผลิตภัณฑ์เปลี่ยนไปจากการตั้งต้น ดังภาพที่ 4.19-4.21 แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงโคออร์ดิเนชันของโลหะแทรนซิชันซึ่งอาจเกิดจากสารเกิดประกอบกับ 8hq



ภาพที่ 4.19 วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Cr(III), Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกา โดยวิธีเรียงลำดับ: 8hq\_Cr(III)@MCM (a), 8hq\_Fe(III)@MCM (b)

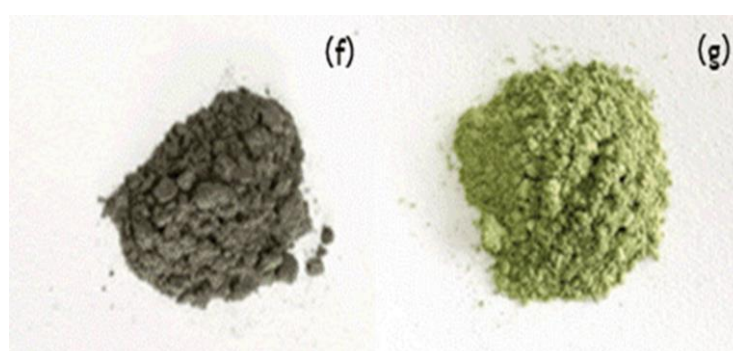


จากภาพที่ 4.19 แสดงลักษณะของวัสดุผสม 8hq\_Cr(III)@MCM (4.19a) ปรากฏลักษณะเป็นผงสีเขียว-เฟิร์น มีปริมาณโลหะ Cr(III) เท่ากับ 0.9656 mg/g และวัสดุผสม 8hq\_Fe(III)@MCM (4.19b) แสดงลักษณะเป็นผงสีดำ มีปริมาณโลหะ Fe(III) เท่ากับ 0.9535 mg/g



**ภาพที่ 4.20** วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Co(II), Ni(II), Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีเรียงลำดับ: 8hq\_Co(II)@MCM (c), 8hq\_Ni(II)@MCM (d), 8hq\_Zn(II)@MCM (f)

จากภาพที่ 4.20 วัสดุผสม 8hq\_Co(II)@MCM (4.20c) แสดงลักษณะเป็นผงสีเขียวมะนาวอ่อนสว่าง มีปริมาณโลหะ Co(III) เท่ากับ 0.8312 mg/g, วัสดุผสม 8hq\_Ni(II)@MCM (4.20d) แสดงลักษณะเป็นผงสีเหลืองเขียวอ่อนมีปริมาณโลหะ Ni(II) เท่ากับ 0.9612 mg/g วัสดุผสม 8hq\_Zn(II)@MCM (2.20e) แสดงลักษณะเป็นผงสีเหลืองเข้ม มีปริมาณ Zn(II) เท่ากับ 0.9573 mg/g

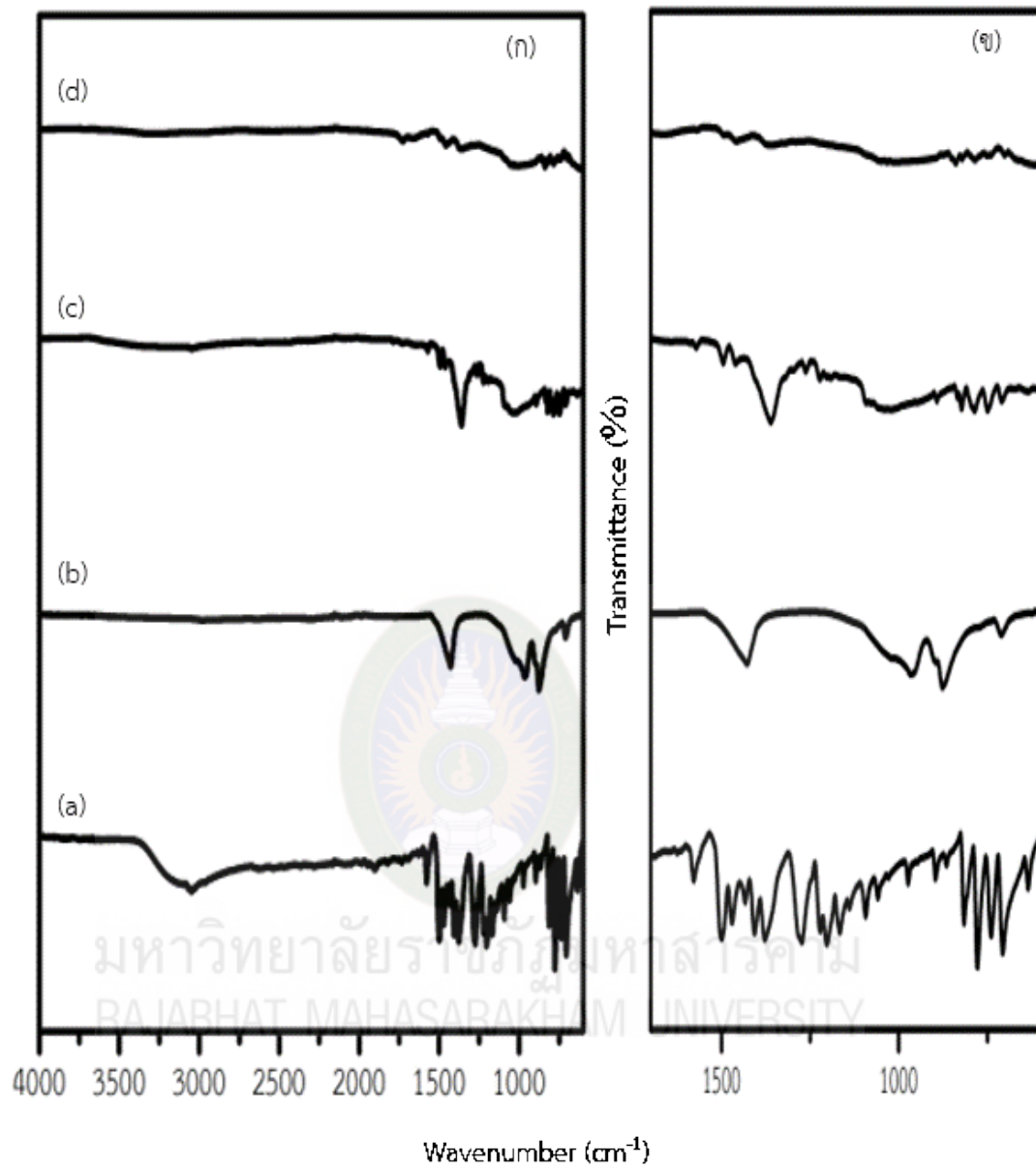


**ภาพที่ 4.21** วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีเรียงลำดับ: 8hq\_Cr/Fe(III)@MCM (f) และ 8hq\_Co/Ni(II)@MCM (g)

ภาพที่ 4.21 8hq\_Cr/Fe(III)@MCM (4.21f) แสดงลักษณะเป็นผงสีเหลืองเขียวอ่อน มีปริมาณโลหะ เท่ากับ Cr(III) 0.4637 mg/g และ Fe(III) เท่ากับ 0.4834 mg/g ตามลำดับ และ 8hq\_Co/Ni(II)@MCM (4.21g) แสดงลักษณะเป็นผงสีเขียวขุ่น มีปริมาณโลหะ Co(II) เท่ากับ 0.4804 mg/g และ Ni(II) เท่ากับ 0.4741 mg/g ตามลำดับ

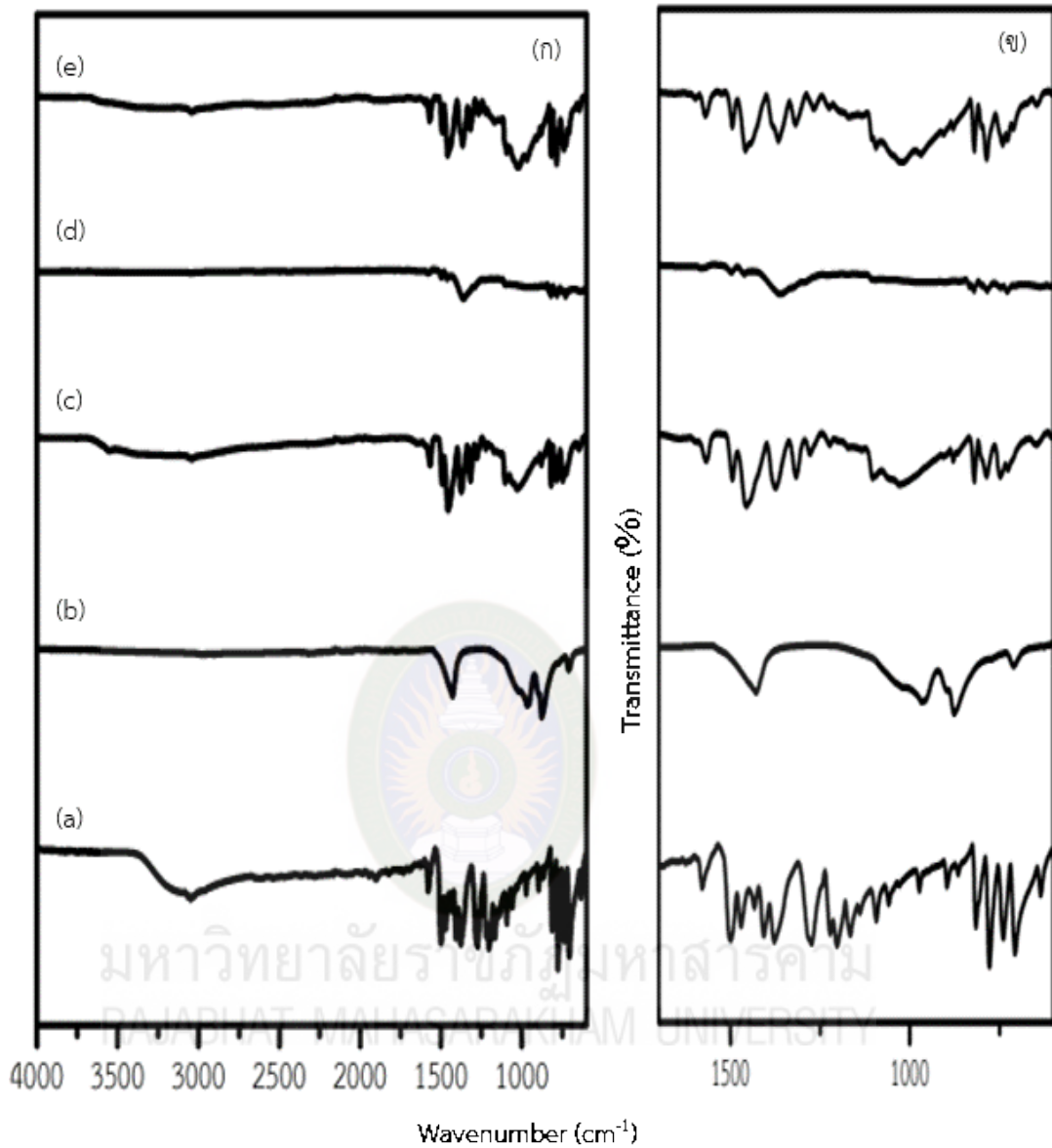
#### 4.2.1.2 ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

จากการศึกษาด้วยฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยวิธีที่เรียงลำดับบด จากภาพที่ 4.22 และตารางที่ 4.8 แสดง FT-IR Spectra ของวัสดุผสม 8hq\_Cr(III)@MCM และ 8hq\_Fe(III)@MCM ที่ได้จากวิธีการเรียงลำดับบดพบแถบการสั่นในช่วง 1025 และ 1008  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ Si-O-Si Stretching (Roschat et al., 2016) ยืนยันโครงสร้างวัสดุรูพรุนซิลิกาและพบการแถบที่ค่อนข้างกว้างในช่วง 3045–3326  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นแถบการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) ที่แสดงถึงการเกิด Bridging กันระหว่าง Metal-OH (Freitas et al., 2015) ส่วนสั่นการสั่นของพันธะ Out-of-plane C-H Bending และ C-H Wag ที่ช่วงเลขคลื่น 746, 787 และ 825  $\text{cm}^{-1}$  ของ 8hq\_Cr(III)@MCM (4.22c) และ ที่ช่วงเลขคลื่น 740, 820 และ 839  $\text{cm}^{-1}$  ของ 8hq\_Fe(III)@MCM (4.22d) ซึ่งเป็นการสั่นของวงแหวนอะโรมาติกของ 8hq ซึ่งเกิดการเลื่อนไปตำแหน่งที่พลังงานสูงขึ้นเมื่อเทียบกับของแข็งอิสระ 8hq คือ 705, 739, 778 และ 815  $\text{cm}^{-1}$  นอกจากนี้ยังพบช่วงการสั่นของพันธะ Ring Stretching ของ 8hq ในช่วง 1400–1700  $\text{cm}^{-1}$  แสดงว่ามีการเกิดโคออร์ดิเนชันระหว่างโลหะแทรนซิชันไอออนและ 8hq (Pimchan et al., 2014)



ภาพที่ 4.22 FT-IR Spectra ของผลิตภัณฑ์สารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Cr(III) และ Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยเรียงลำดับด (ก): 8hq (a), MCM (b), 8hq\_Cr(III)@MCM (c), และ 8hq\_Fe(III)@MCM (d) และภาพขยายช่วง 600–1700  $\text{cm}^{-1}$  (ข)

ภาพที่ 4.23 ตารางที่ 4.8 FT-IR Spectra ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยวิธีการเรียงลำดับบด ผลิตภัณฑ์จากวัสดุ 8hq\_Co(II)@MCM, 8hq\_Ni(II)@MCM และ 8hq\_Zn(II)@MCM พบแถบการสั่นในตำแหน่ง 1028, 1020 และ 1021  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ Si-O-Si Stretching ยืนยันการปรากฏของโครงสร้างวัสดุรูพรุนซิลิกา (Roschat et al., 2016) และพบแถบที่ค่อนข้างกว้างในช่วง 3043–3554  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นแถบการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) ที่แสดงถึงการเกิด Bridging กันระหว่าง Metal-OH (Freitas et al., 2015) การสั่นของพันธะ C-H Bend out-of-plane Vibration และ C-H Wag ที่เลขคลื่น 726, 747, 786, 820 และ 878  $\text{cm}^{-1}$  ของ 8hq\_Co(II)@MCM (4.23c) ที่เลขคลื่น 740, 785, และ 818  $\text{cm}^{-1}$  ของ 8hq\_Ni(II)@MCM (4.23d) และที่เลขคลื่น 727, 741, 720 และ 820  $\text{cm}^{-1}$  ของ 8hq\_Zn(II)@MCM (4.23e) ตามลำดับ ซึ่งเป็นการสั่นของวงแหวนอะโรมาติกของ 8hq เกิดการเลื่อนไปตำแหน่งที่พลังงานสูงขึ้นเมื่อเทียบกับของแข็ง 8hq อิสระ คือ 705, 739, 778 และ 815  $\text{cm}^{-1}$  อีกทั้งยังพบแถบการสั่นในช่วง 1400–1700  $\text{cm}^{-1}$  สอดคล้องกับพันธะ Ring Stretching ของ 8hq แสดงว่ามีการเกิดโคออร์ดิเนชันระหว่างโลหะแทรนซิชันไอออน และ 8hq (Pimchan et al., 2014)

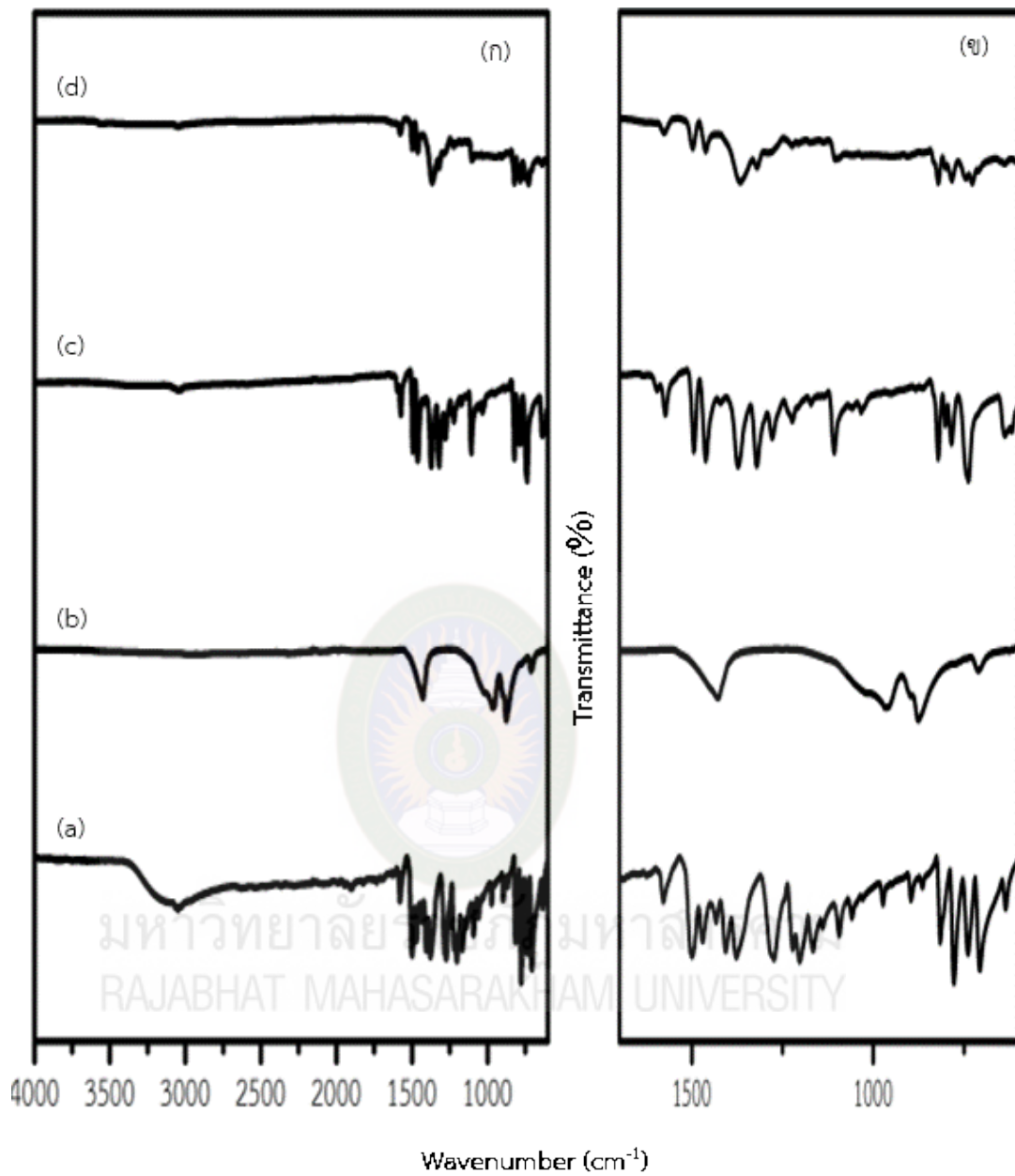


**ภาพที่ 4.23** FT-IR Spectra ของผลิตภัณฑ์สารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยเรียงลำดับ (ก): 8hq (a), MCM (b), 8hq\_Co(II)@MCM (c), 8hq\_Ni(II)@MCM (d) และ 8hq\_Zn(II)@MCM (e) และภาพขยายช่วงตำแหน่งเลขคลื่น 600–1700 cm<sup>-1</sup> (ข)

ภาพที่ 4.24 ตารางที่ 4.8 FT-IR Spectra ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออนผสม Cr/Fe(II) และ Co/Ni(II) กับวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยวิธีการเรียงลำดับ ผลิตภัณฑ์จากวัสดุ 8hq\_Cr/Fe(III)@MCM และ 8hq\_Co/Ni(II)@MCM พบแถบการสั่นในที่ตำแหน่ง 1032 และ 1096  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ Si-O-Si Stretching ยืนยันการปรากฏของโครงสร้างวัสดุรูพรุนซิลิกา (Roschat et al., 2016) และพบแถบค่อนข้างกว้างในช่วง 3042–3554  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นแถบการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) ที่แสดงถึงการเกิด Bridging กันระหว่าง Metal-OH (Freitas et al., 2015) การสั่นของพันธะ C-H Bend out-of-plane Vibration และ C-H Wag ที่ตำแหน่ง 740, 788 และ 817  $\text{cm}^{-1}$  ของ วัสดุผสม 8hq\_Cr/Fe(III)@MCM (4.24c) และที่ตำแหน่ง 736, 787, และ 820  $\text{cm}^{-1}$  ของวัสดุผสม 8hq\_Co/Ni(II)@MCM (4.24d) ตามลำดับ บ่งบอกการสั่นของวงแหวนอะโรมาติกของ 8hq การเลื่อนไปตำแหน่งที่พลังงานสูงขึ้นเมื่อเทียบกับของแข็ง 8hq อิสระ คือ 705, 739, 778 และ 815  $\text{cm}^{-1}$  และพบแถบการสั่นที่ 1400–1700  $\text{cm}^{-1}$  สอดคล้องกับพันธะ Ring Stretching ของ 8hq แสดงว่ามีการเกิดโคออร์ดิเนชันระหว่างโลหะแทรนซิชันไอออนและ 8hq (Pimchan et al., 2014)







ภาพที่ 4.24 FT-IR Spectra ของผลิตภัณฑ์สารเชิงซ้อนแตรนซิชันไอออนผสม Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยเรียงลำดับด (ก): 8hq (a), MCM (b), 8hq\_Cr/Fe(III)@MCM (c) และ 8hq\_Co/Ni(II)@MCM (d) และภาพขยาย 600–1700  $\text{cm}^{-1}$  (ข)

### ตารางที่ 4.8

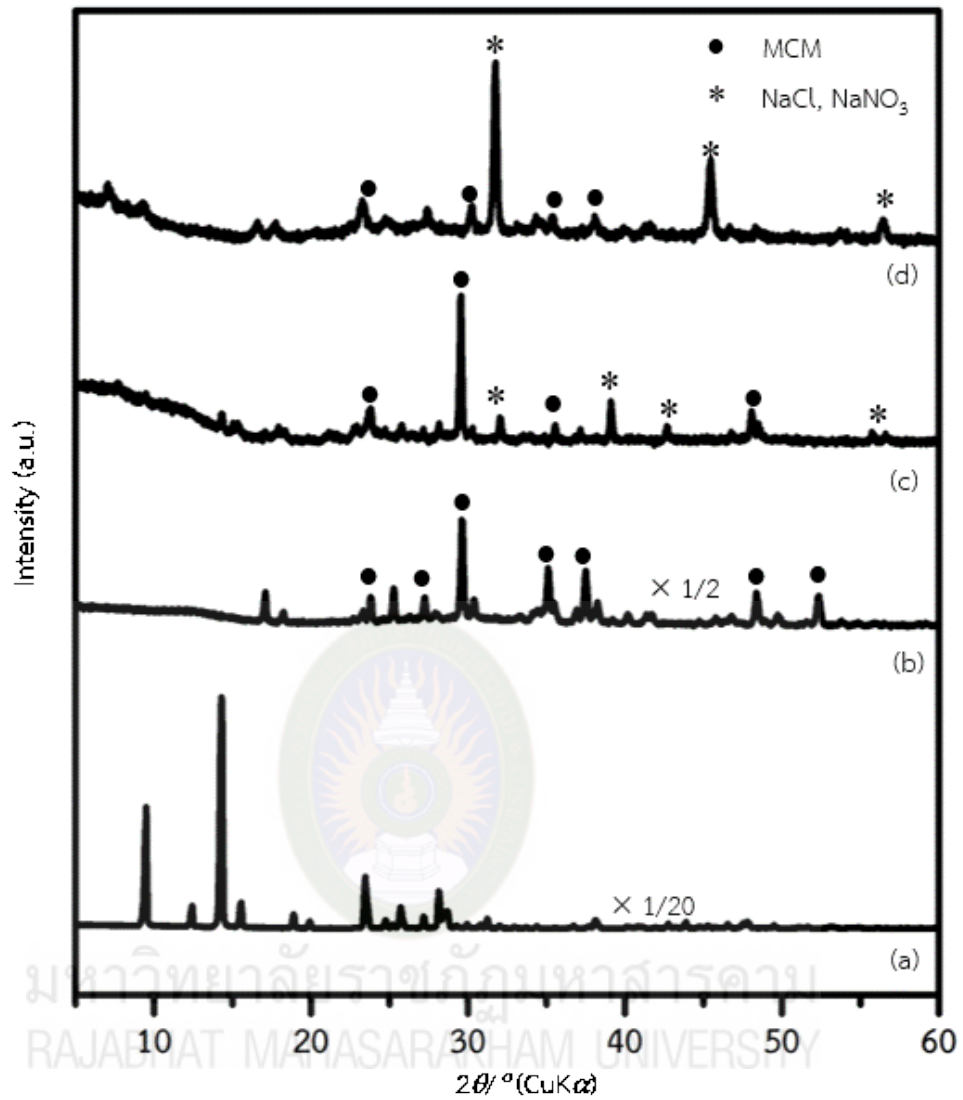
ความถี่และชนิดการสั่นของพันธะด้วยเทคนิค FT-IR ของวัสดุผสมที่ได้จากวิธีการเรียงลำดับ

Assignment	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )						
	8hq_Cr(III)@MCM	8hq_Fe(III)@MCM	8hq_Co(II)@MCM	8hq_Ni(II)@MCM	8hq_Zn(II)@MCM	8hq_Cr/Fe(III)@MCM	8hq_Co/Ni(II)@MCM
Si-O-Si	1025	1008	1028	1020	1021	1032	1096
Stretching							
Metal-O	3045	3326	3042	3041	3043	3042	3047
			3551	3455			3554
Ring Stretching	1575	1570	1567	1567	1494	1495	1576
	1496	1657	1567	1708	1524	1573	
		1726	1494				
C-H Bending +	1362	1374	1374	1451	1366	1370	1458
Ring Stretching	1453	1458	1456	1494	1458		1498
C-H Bending	1262	1316	1317	1315	1318	1317	1365
				1361			
C-H Stretching	1212		1223	1259	1267	1224	
+ C-H Bending			1278		1224	1276	
C-O Stretching	1191		1133	1174	1133	1103	1219
+ C-H Bending			1171		1170		
C-H Bend out-	746	740	726	740	711	740	736
of-plane	787	820	747	785	727	788	786
+ C-H Wag	825	839		818	741	817	820
			786		741		
			820		785		

Assignment	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )						
	8hq_Cr(III)@MCM	8hq_Fe(III)@MCM	8hq_Co(II)@MCM	8hq_Ni(II)@MCM	8hq_Zn(II)@MCM	8hq_Cr/Fe(III)@MCM	8hq_Co/Ni(II)@MCM
In-plane Ring	573	617	604	577	646	673	641
Deformation			647	643		629	

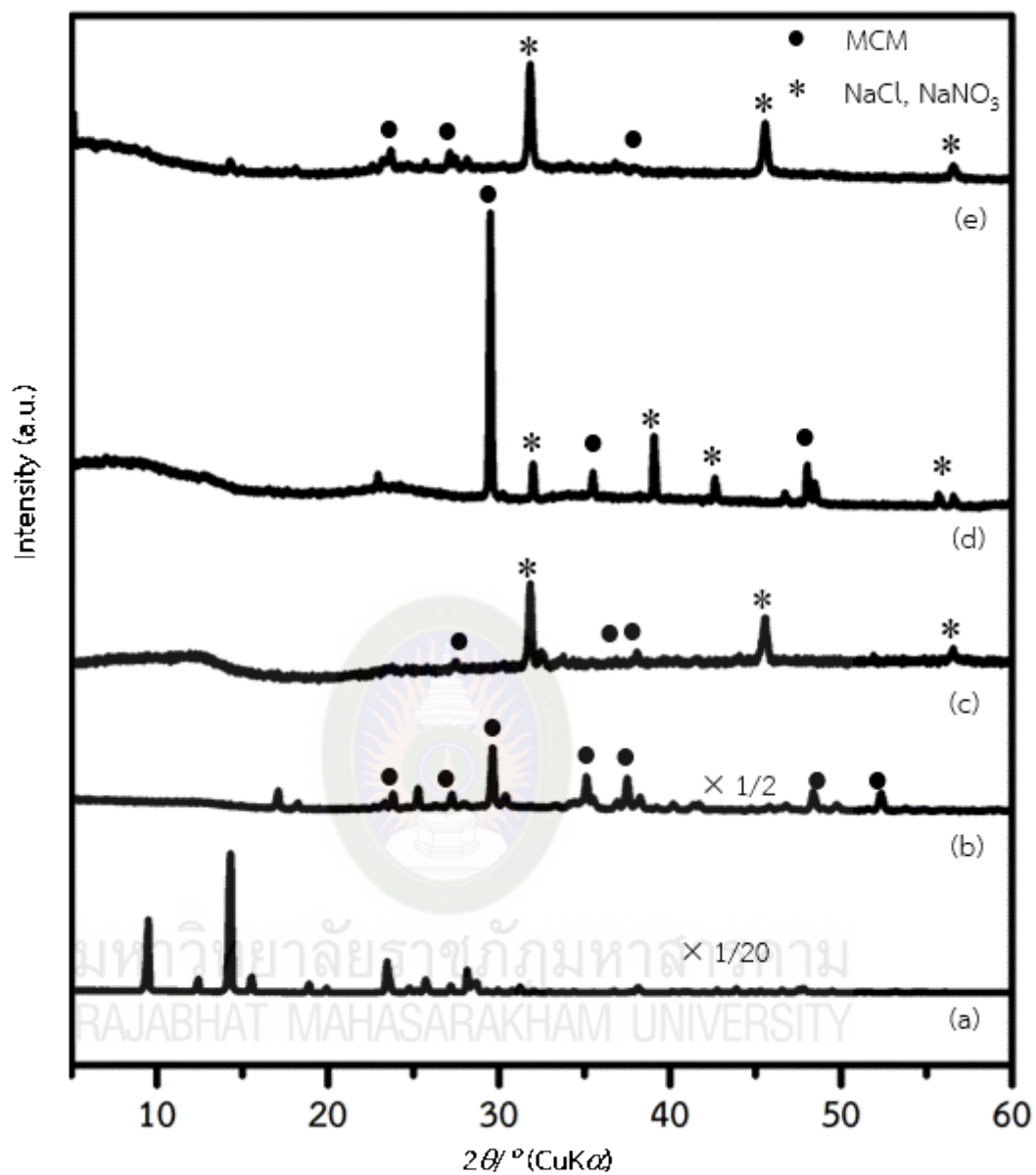
#### 4.2.1.3 ผลการวิเคราะห์เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แบบผงของวัสดุผสมเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับ 8hq ลงในวัสดุรูพรุนซิลิกา จากการเตรียมโดยปฏิกิริยาในสถานะของแข็งด้วยวิธีการเรียงลำดับบด ได้ผลดังภาพที่ 4.25 พบว่า XRD Pattern ของ 8hq\_Cr(III)@MCM และ 8hq\_Fe(III)@MCM ไม่ปรากฏลักษณะพีกของ 8hq แสดงว่าไม่มี 8hq อิสระอยู่ภายนอกหรือมีปริมาณน้อยจนไม่พบ (Pimchan et al., 2011) และ XRD Pattern ของ 8hq\_Cr(III)@MCM (4.25c) ปรากฏลักษณะของวัสดุรูพรุนซิลิกา (MCM) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $29.54^\circ$ ,  $35.45^\circ$ ,  $37.15^\circ$  และ  $48.09^\circ$  และพบเฟสใหม่ที่  $2\theta$  เท่ากับ  $32.08^\circ$ ,  $39.09^\circ$ ,  $42.65^\circ$ , และ  $56.60^\circ$  ซึ่งเป็นลักษณะของ  $\text{Na}(\text{NO}_3)$  (JCPDS No. 36-1474) (Yang, Fan, Chen, Zhou & Zhong, 2016) ซึ่งเป็นผลจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล  $\text{NO}_3^-$  ของสารวัตถุดิบตั้งต้น  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  และ  $\text{Na}^+$  ของวัสดุรูพรุนซิลิกา ( $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ) ในขณะที่ XRD Pattern ของ 8hq\_Fe(III)@MCM (4.25d) ปรากฏลักษณะของวัสดุรูพรุนซิลิกา (MCM) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $30.21^\circ$ ,  $35.41^\circ$ ,  $38.09^\circ$  และ  $48.48^\circ$  และพบเฟสใหม่ที่  $2\theta$  เท่ากับ  $31.73^\circ$ ,  $45.49^\circ$  และ  $56.43^\circ$  ตรงกับทิศทางผลึก 200, 220 และ 222 ของ NaCl ตามลำดับ (JCPDS No.5-0628) (Li, Ouyang, Yao, Zhu, Jiang & Tang, 2018) เกิดจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล  $\text{Cl}^-$  ของสารวัตถุดิบตั้งต้น  $\text{FeCl}_3$  และ  $\text{Na}^+$  ของวัสดุรูพรุนซิลิกา ( $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ) และแสดงให้เห็นว่าการเตรียมวัสดุผสมเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับ 8hq ลงในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยการเกิดปฏิกิริยาของของแข็ง (Solid-state Reaction) ผ่านขั้นตอนการเรียงลำดับบดทำให้เกิดสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันแทรกอยู่ในช่องว่างของรูพรุนวัสดุรูพรุนซิลิกา (Pimchan et al., 2011)



ภาพที่ 4.25 XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์จากสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Cr(III) และ Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยเรียงลำดับด: 8hq (a), MCM (b), 8hq\_Cr(III)@MCM (c), และ 8hq\_Fe(III)@MCM (d)

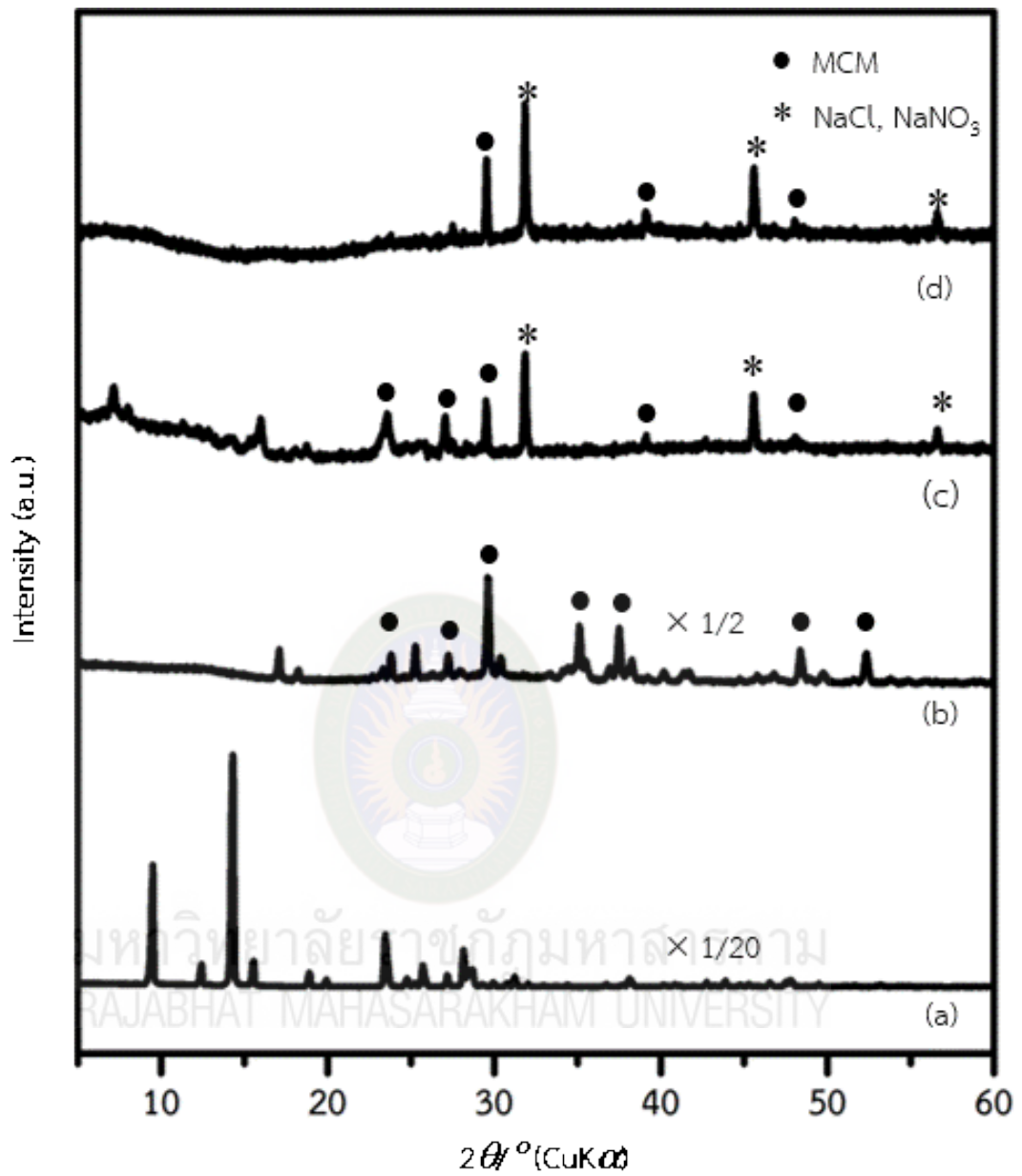
ภาพที่ 4.26 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผสมจากโลหะ แทรนซิชันกลุ่มไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) พบว่า XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์ไม่ปรากฏ ลักษณะพีคของ 8hq แสดงว่าไม่มี 8hq อิสระอยู่ภายนอกหรือมีปริมาณน้อยจนไม่พบ (Pimchan et al., 2011) และ XRD Pattern ของผลิตภัณฑ์ 8hq\_Co(II)@MCM (4.26c) ปรากฏลักษณะของวัสดุ รูพรุนซิลิกา (MCM) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $27.47^\circ$ ,  $35.41^\circ$ ,  $37.99^\circ$  และ  $51.87^\circ$  และ XRD Pattern ของผลิตภัณฑ์ 8hq\_Zn(II)@MCM (4.26e) ปรากฏลักษณะของวัสดุรูพรุนซิลิกา (MCM) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $23.53^\circ$ ,  $29.15^\circ$  และ  $36.66^\circ$  ตามลำดับ อีกทั้ง XRD Pattern ของวัสดุผสมทั้งสอง ปรากฏเฟสใหม่ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $31.81^\circ$ ,  $45.55^\circ$  และ  $56.56^\circ$  ตรงกับทิศทางผลึก 200, 220 และ 222 ของ NaCl ตามลำดับ (JCPDS No. 5-0628) (Li et al., 2018) เกิดจากการเกิดอันตรกิริยา ระหว่างโมเลกุล  $\text{Cl}^-$  ของสารวัตถุดิบตั้งต้นและ  $\text{Na}^+$  ของวัสดุรูพรุนซิลิกา ( $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ) ในขณะที่ XRD Patterns ของ 8hq\_Ni(II)@MCM (4.26d) ปรากฏลักษณะของวัสดุรูพรุนซิลิกา (MCM) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $29.46^\circ$ ,  $35.49^\circ$  และ  $48.03^\circ$  อีกทั้งพบเฟสใหม่ที่  $2\theta$   $32.08^\circ$ ,  $39.09^\circ$ ,  $42.65^\circ$ , และ  $56.60^\circ$  ซึ่งเป็นลักษณะของ  $\text{Na}(\text{NO})_3$  (JCPDS No. 36-1474) (Yang et al., 2016) เกิดจากผลของ อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล  $\text{NO}_3^-$  ของสารวัตถุดิบตั้งต้นและ  $\text{Na}^+$  ของวัสดุรูพรุนซิลิกา ( $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ) และแสดงให้เห็นว่าการเตรียมวัสดุผสมเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันกับ 8hq ลงในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยการ เกิดปฏิกิริยาของของแข็ง (Solid-state Reaction) ผ่านขั้นตอนการเรียงลำดับบดทำให้เกิดสารเชิง ซ้อนโลหะทรานซิชันแทรกอยู่ในช่องว่างของรูพรุนวัสดุรูพรุนซิลิกา (Pimchan et al., 2011)



ภาพที่ 4.26 XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์จากสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยเรียงลำดับดัด: 8hq (a), MCM (b), 8hq<sub>Co(II)</sub>@MCM (c), 8hq<sub>Ni(II)</sub>@MCM (d) และ 8hq<sub>Zn(II)</sub>@MCM (e)



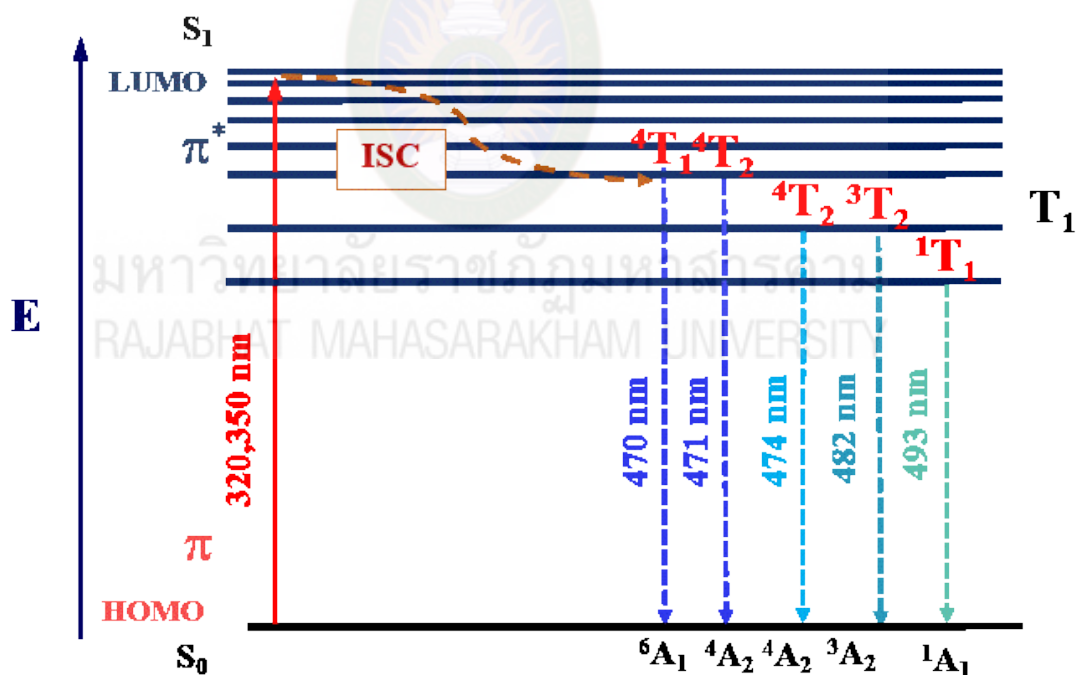
ภาพที่ 4.27 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผสมจากโลหะ แทรนซิชันกลุ่มไอออน Cr/Fe(III) และ Co(II)/Ni(II) พบว่า XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์ 8hq\_Cr/Fe(II)@MCM และ 8hq\_Co/Ni(II)@MCM (4.27c-d) ไม่ปรากฏลักษณะพีกของ 8hq แสดงว่าไม่มี 8hq อิสระอยู่ภายนอกหรือมีปริมาณน้อยจนไม่พบ (Pimchan et al., 2011) และปรากฏลักษณะของวัสดุพรุนซิลิกา (MCM) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $29.56^\circ$  และ  $48.40^\circ$  และพบเฟสใหม่ที่ ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $31.81^\circ$ ,  $45.55^\circ$  และ  $56.56^\circ$  ตรงกับทิศทางผลึก 200, 220 และ 222 ของผลึก NaCl ตามลำดับ (JCPDS No. 5-0628) (Li et al., 2018) เกิดจากผลอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล  $\text{Cl}^-$  ของสารวัตถุดิบตั้งต้นและ  $\text{Na}^+$  ของวัสดุพรุนซิลิกา ( $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ) และเฟสใหม่ที่  $2\theta = 39.06^\circ$  ซึ่งเป็นลักษณะของ  $\text{Na}(\text{NO}_3)$  (JCPDS No. 36-1474) (Yang et al., 2016) เกิดจากผลของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล  $\text{NO}_3^-$  ของสารวัตถุดิบตั้งต้นและ  $\text{Na}^+$  ของวัสดุพรุนซิลิกา ( $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ) แสดงให้เห็นว่าการเตรียมวัสดุผสมเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันกับ 8hq ลงในวัสดุพรุนซิลิกาโดยการเกิดปฏิกิริยาของแข็ง (Solid-state Reaction) ผ่านขั้นตอนการเรียงลำดับบดทำให้เกิดสารเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันแทรกอยู่ในช่องว่างของวัสดุพรุนซิลิกา (Pimchan et al., 2011)



ภาพที่ 4.27 XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์สารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออนผสม Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยเรียงลำดับบด: 8hq (a), MCM (b), 8hq\_Cr/Fe(III)@MCM (c) และ 8hq\_Co/Ni(II)@MCM (d)

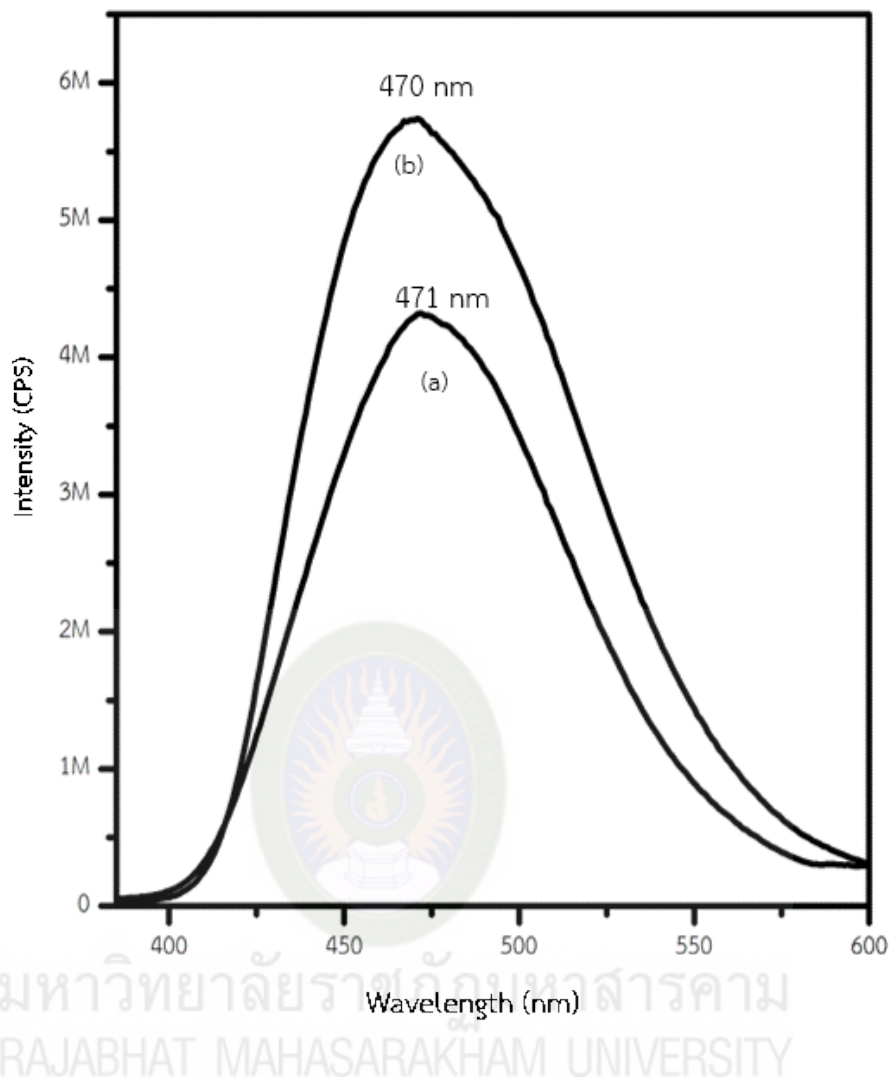
#### 4.2.1.4 ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี (Fluorescence spectroscopy)

จากการศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับวัสดุพอร์นซิลิกาในสถานะของแข็งจากวิธีการเรียงลำดับด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี พบว่ากลไกการเปล่งแสงของ Fluorescence เกิดเมื่อสารเชิงซ้อนได้รับพลังงานกระตุ้น อิเล็กตรอนจากชั้นพลังงาน  $\pi$  ของ Phenoxide ไปยังชั้นพลังงาน  $\pi^*$  ของ Pyridine จากนั้นอิเล็กตรอนตกกลับมายังชั้นพลังงาน  $\pi$  จะเกิดการถ่ายเทพลังงานซึ่งเกิดกระตุ้น ( $S_1$ ) ไปยังสถานะทริปเปลีตกระตุ้น ( $T_1$ ) พร้อมกับเกิดคลอสรีเล็กเซชันของอิเล็กตรอนร่วมด้วย จากนั้นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำลงและตกกลับมายังสถานะ ซิงเกิลต์พื้น ( $S_0$ ) จึงเกิดการเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่นต่าง ๆ (Pimchan et al., 2011) ดังภาพที่ 4.28 และแสดงลักษณะ Emission Spectra โดยจำแนกอภิปรายตามกลุ่มของโลหะแทรนซิชันไอออน ดังภาพที่ 4.29–4.34

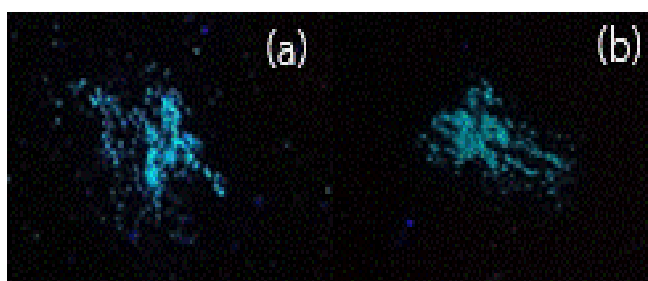


**Molecular orbitals of transition complexes**  
( $M^{n+} = Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}/Cr^{3+}$  และ  $Co^{2+}/Ni^{2+}$ )

ภาพที่ 4.28 กลไกการเปล่งแสงของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับวัสดุพอร์นซิลิกาที่เตรียมจากวิธีการเรียงลำดับ

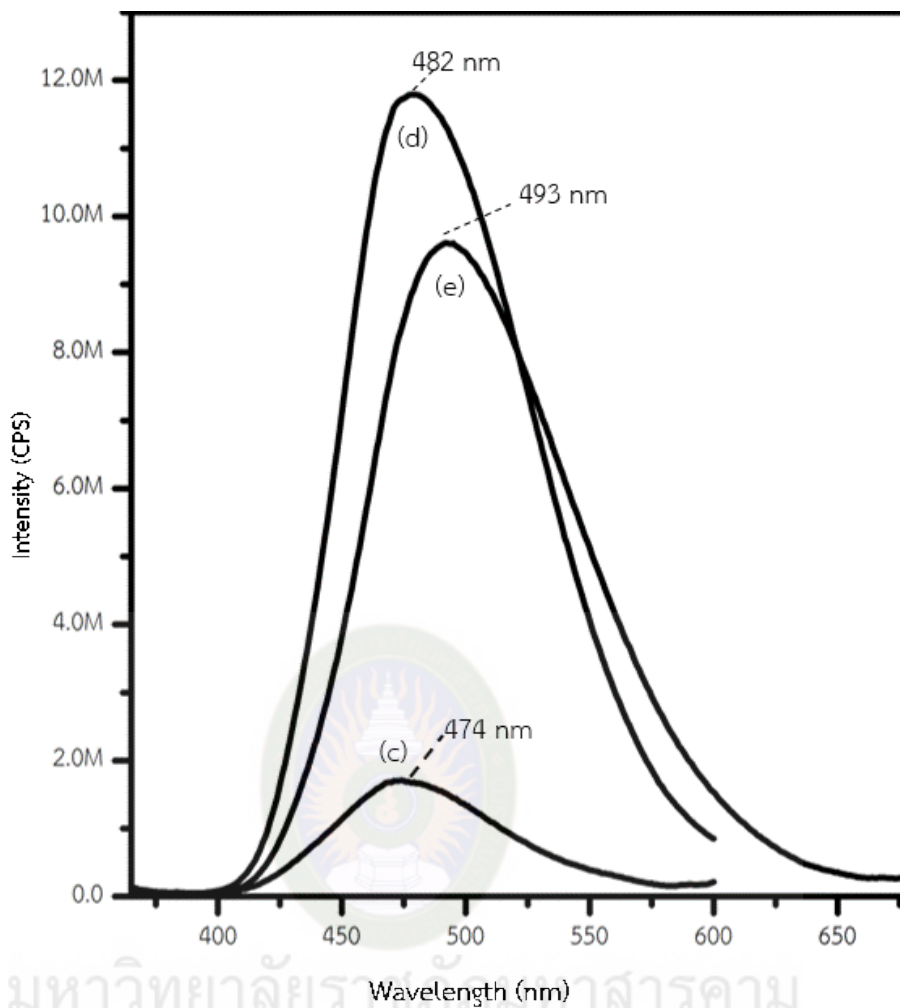


ภาพที่ 4.29 Emission Spectra ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Cr(III), Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีเรียงลำดับ: 8hq\_Cr(III)@MCM (a), 8hq\_Fe(III)@MCM (b)

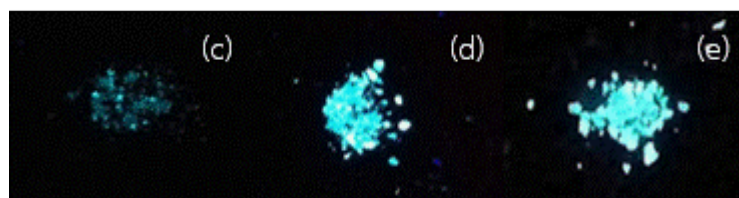


ภาพที่ 4.30 สีสายใต้แสง UV ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Cr(III), Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีเรียงลำดับ: 8hq\_Cr(III)@MCM (a), 8hq\_Fe(III)@MCM (b)

เมื่อทดสอบสมบัติเชิงแสงโดยให้พลังงานที่ความยาวคลื่น 320 nm พบว่าวัสดุผสมของ 8hq\_Cr(III)@MCM และ 8hq\_Fe(III)@MCM ที่เตรียมได้จากวิธีการเรียงลำดับบดปรากฏฟีกการเปล่งสูงสุดที่ 471 และ 470 nm ตามลำดับ (4.29a–b) เกิดจากอิลีกรอนถ่ายเทพลังงานจาก  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  และ  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  ตามลำดับ (4.28) ซึ่งฟีกมีการเปลี่ยนช่วงการเปล่งแสงเลื่อนไปทางสีฟ้า (Blue-shifted) เมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ Cr(8hq)<sub>3</sub> (495 nm) และ Fe(8hq)<sub>3</sub> (494 nm) แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดอันตรกิริยาระหว่างวัสดุรูพรุนซิลิกา และสารเชิงซ้อนของแทรนซิชันไอออนกับ 8hq ทำให้โครงสร้างขนาดเล็กส่งผลต่อการเลื่อนไปทางสีฟ้า (Blue-shifted) โดยเพิ่มความกว้างของแถบระดับพลังงาน (Band Gap Energy) ระหว่างชั้นระดับพลังงาน HOMO และ ชั้นระดับพลังงาน LUMO (Badiei, Goldooz, Ziarani & Abbasi, 2011; Pimchan et al., 2014) นอกจากนี้ พบว่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงของผลิตภัณฑ์ 8hq\_Cr(III)@MCM และ 8hq\_Fe(III)@MCM มีค่าสูงขึ้นเมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ Cr(8hq)<sub>3</sub> และ Fe(8hq)<sub>3</sub> ตามลำดับ (ตารางที่ 4.13) ซึ่งเป็นผลจากการจัดเรียงโมเลกุลของสารเชิงซ้อนภายในวัสดุรูพรุนซิลิกา ช่วยลดการเกิด Concentration Quenching และ Self-absorption ทำให้เพิ่มการ Conjugate Rigidity ของผลิตภัณฑ์ (Sohmiya & Ogawa, 2011; Pimchan et al., 2014) โดยเปล่งแสงโตนสีน้ำเงินฟ้า (4.30) จะเห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากโลหะ Cr(III) (4.30a) แสดงแสงที่ความชัดกว่า โลหะ Fe(III) (4.30b) สอดคล้องช่วงความกว้างของฟีกสูงสุดของ Cr(III) ที่มีลักษณะแคบกว่า Fe(III) ซึ่งอาจเป็นผลของ Moiety ของ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ที่มีบทบาทในกระบวนการเปล่งแสง โดยมีช่องว่างพลังงาน (2.92 eV) ที่ใกล้เคียงกับสารเชิงซ้อน นอกจากนี้ที่สถานะ 2p ของ Moiety NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ยังช่วยเสริมการถ่ายเทอิลีกรอนจากสถานะพื้นและสถานะกระตุ้น (Addala et al., 2016) แสดงให้เห็นถึงว่าเตรียมวัสดุด้วยวิธีเรียงลำดับบดสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสงได้ดี



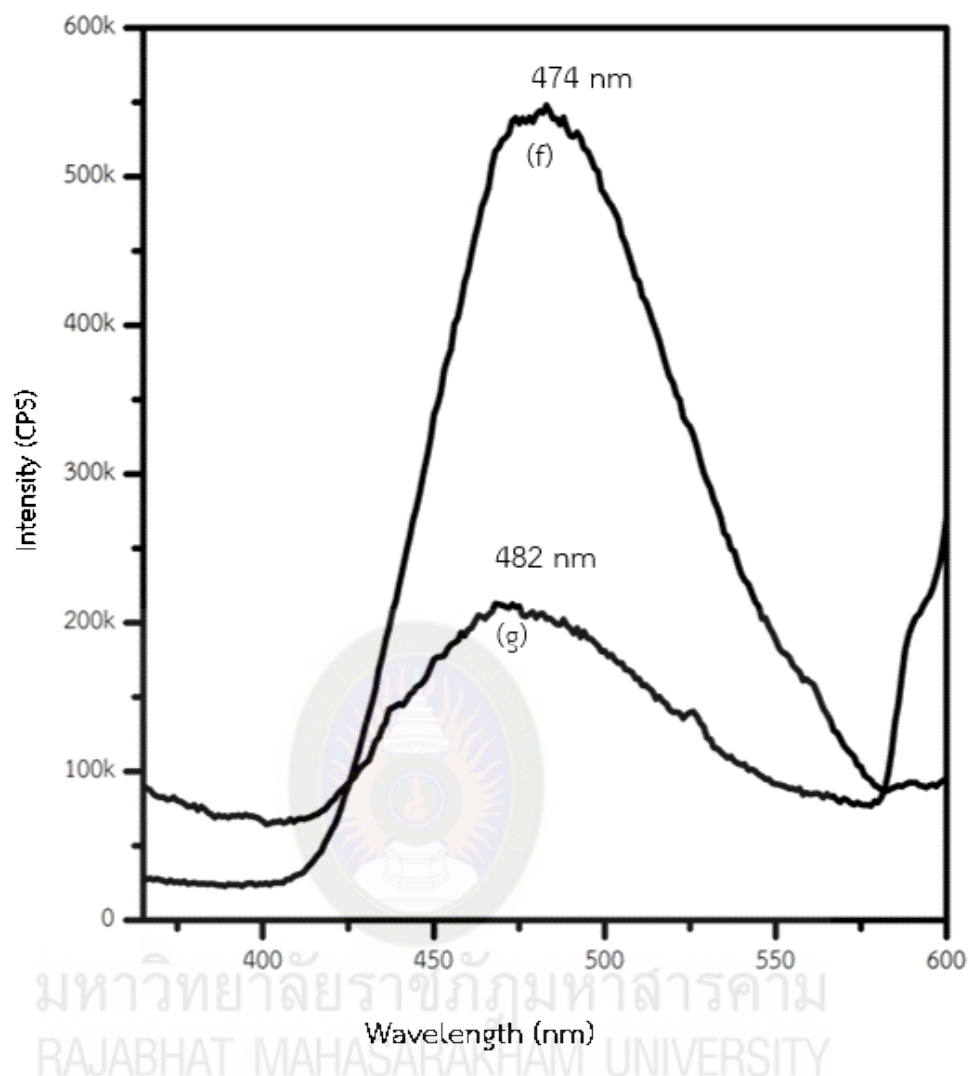
ภาพที่ 4.31 Emission Spectra วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Co(II), Ni(II), Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีเรียงลำดับตบ: 8hq\_Co(II)@MCM (c), 8hq\_Ni(II)@MCM (d), 8hq\_Zn(II)@MCM (e)



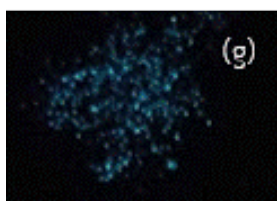
ภาพที่ 4.32 สีภายใต้แสง UV ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Co(II), Ni(II), Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีเรียงลำดับตบ: 8hq\_Co(II)@MCM (c), 8hq\_Ni(II)@MCM (d), 8hq\_Zn(II)@MCM (e)

ภาพที่ 4.31 และตารางที่ 4.13 แสดงวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับวัสดุรูพรุนซิลิกา (MCM) ที่เตรียมได้จากวิธีการเรียงลำดับ โดยให้พลังงานที่ความยาวคลื่น 320 nm กับ 8hq\_Co(II)@MCM และ 8hq\_Ni(II)@MCM (4.31c-d) และความยาวคลื่น 350 nm กับ 8hq\_Zn(II)@MCM (4.30e) พบพีกการเปล่งสูงสุดที่ 474, 482 และ 493 nm เกิดจากอิเล็กทรอนิกส์ถ่ายเทพลังงานจาก  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ ,  ${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$ , และ  ${}^1T_1 \rightarrow {}^1A_1$ , ตามลำดับ (4.28) และพีกมีการเปลี่ยนค่าการเปล่งแสงเลื่อนไปทางสีฟ้า (Blue-shifted) เมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ Co(8hq)<sub>2</sub> (484 nm), Ni(8hq)<sub>2</sub> (483 nm) และ Zn(8hq)<sub>2</sub> (509 nm) แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดอันตรกิริยาระหว่างวัสดุรูพรุนซิลิกาและสารเชิงซ้อนของแทรนซิชันไอออนกับ 8hq ทำให้โครงสร้างมีขนาดเล็กส่งผลต่อการเลื่อนไปทางสีฟ้า (Blue-shifted) โดยเพิ่มความกว้างของแถบระดับพลังงาน (Band Gap Energy) ระหว่างชั้นแถบระดับพลังงาน HOMO และ ชั้นระดับพลังงาน LUMO (Badiei et al., 2011, Pimchan et al., 2014) นอกจากนี้พบว่าประสิทธิภาพการเปล่งของผลิตภัณฑ์ 8hq\_Co(II)@MCM, 8hq\_Ni(II)@MCM และ 8hq\_Zn(II)@MCM มีค่าสูงขึ้นเมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ Co(8hq)<sub>2</sub>, Ni(8hq)<sub>2</sub> และ Zn(8hq)<sub>2</sub> (ตารางที่ 4.13) ตามลำดับ เป็นผลจากการจัดเรียงโมเลกุลของสารเชิงซ้อนภายในเมกซ์โพอรัสซิลิกาช่วยลดการเกิด Concentration Quenching และ Self-absorption ทำให้เพิ่มการ Conjugate Rigidity ของผลิตภัณฑ์ การถ่ายเทพลังงานของโฟตอนมีประสิทธิภาพมากขึ้นส่งผลให้ค่าความเข้มการเปล่งแสงเพิ่มขึ้น (Sohmiya & Ogawa, 2011; Pimchan et al., 2014) ผลิตภัณฑ์ที่ได้เปล่งแสงโทนสีน้ำเงินฟ้า (4.32) ซึ่งจะเห็นว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมด้วยโลหะ Ni(II) จะให้ค่าความเข้มและความคมชัดมากที่สุด สอดคล้องช่วงความกว้างของพีกสูงสุดของ Cr(III) ที่มีลักษณะแคบกว่า Fe(III) ซึ่งอาจเป็นผลของ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ที่มีบทบาทในกระบวนการเปล่งแสง (Addala et al., 2016) แสดงให้เห็นถึงว่าเตรียมวัสดุด้วยวิธีเรียงลำดับสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสงได้ดี





ภาพที่ 4.33 Emission Spectra วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีเรียงลำดับ: 8hq\_Cr/Fe(III)@MCM (f) และ 8hq\_Co/Ni(III)@MCM (g)



ภาพที่ 4.34 สีภายใต้แสง UV ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีเรียงลำดับ: 8hq\_Co/Ni(III)@MCM (g)

วัสดุผสมของสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับวัสดุรูพรุนซิลิกา (MCM) ที่เตรียมได้จากวิธีการเรียงลำดับตบ ภาพที่ 4.33 และตารางที่ 4.13 โดยให้พลังงานที่ความยาวคลื่น 320 nm พบพีการเปล่งสูงสุดที่ 474 และ 482 nm ของ 8hq\_Cr/Fe(III)@MCM (4.31f) และ 8hq\_Co/Ni(III)@MCM (4.31g) ตามลำดับ เกิดจากอิเล็กทรอนิกส์ถ่ายเทพลังงานจาก  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  และ  ${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$  ตามลำดับ ซึ่งพีการเปลี่ยนค่าการเปล่งแสงเลื่อนไปทางสีแดง (Red-shifted) เมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อน Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub> (467 nm) และ Co/Ni(8hq)<sub>2</sub> (477 nm) แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดอันตรกิริยาระหว่างวัสดุรูพรุนซิลิกาและสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออนกับ 8hq ทำให้โครงสร้างขนาดใหญ่ขึ้นส่งผลต่อการเลื่อนไปทางสีแดง (Red-shifted) เกิดจากวัสดุมีโครงสร้างของสารเชิงซ้อน 2 ชนิดที่สามารถเกิดการรวมกันเป็นกลุ่มก้อนใหญ่หรือมีโครงสร้างที่เกาะกันอย่างซับซ้อน (Integrate) ส่งผลให้ลดความกว้างของแถบระดับพลังงาน (Band gap energy) ระหว่างชั้นระดับพลังงาน HOMO และ ชั้นระดับพลังงาน LUMO (Badiei et al., 2011, Pimchan et al., 2014) สำหรับประสิทธิภาพการเปล่งแสงพบว่า ผลิตภัณฑ์ 8hq\_Cr/Fe(III)@MCM และ 8hq\_Co/Ni(III)@MCM มีค่าสูงขึ้นเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub> และ Co/Ni(8hq)<sub>2</sub> (ตารางที่ 4.13) ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลจากการจัดเรียงโมเลกุลของสารเชิงซ้อนภายในวัสดุรูพรุนซิลิกา ทำให้เพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสงได้ (Jiu Zhang, L., Liu, G., & Fan, 2009; He et al., 2018) อย่างไรก็ตามเมื่อศึกษาสีกายใต้แสง UV พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากโลหะผสม Co/Ni(II) เปล่งแสงสีโทนน้ำเงินฟ้า ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จากโลหะผสม Cr/Fe ไม่ปรากฏแสง สอดคล้องกับลักษณะพีการเปล่งแสงสูงสุดที่โลหะผสม Co/Ni(II) มีพีสูงและแคบ อาจเนื่องจากมีขนาดโมเลกุลเล็กกว่าจึงสามารถกระจายตัวภายในวัสดุรูพรุนซิลิกาได้ดีกว่า เกิดการถ่ายเทพลังงานได้ดีกว่า ในขณะที่โลหะผสม Cr/Fe พีกต่ำและกว้าง อย่างไรก็ตามจากการศึกษาการเตรียมวัสดุผสมด้วยวิธีเรียงลำดับตบสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสง (Pimchan et al., 2014)

#### 4.2.2 ผลการเตรียมวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันและ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนในวัสดุรูพรุนซิลิกา (Hybrid Materials) โดยการบดรวม (Mixed Ground)

##### 4.2.2.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของโลหะทรานซิชันด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy) และสีของวัสดุผสม

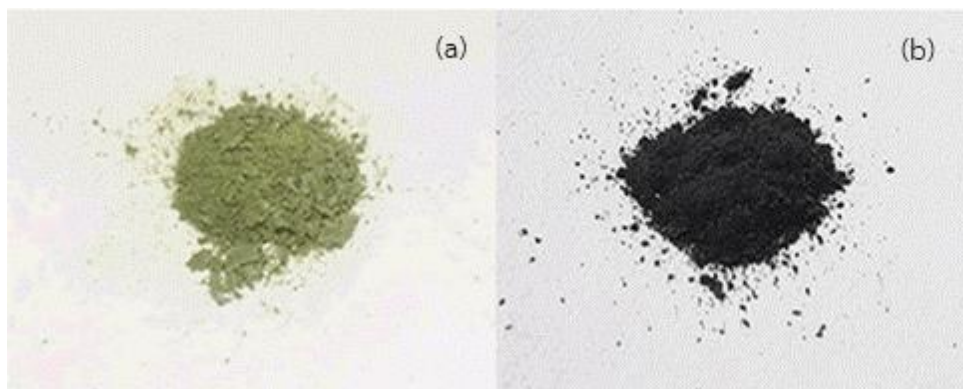
จากการเตรียมวัสดุเปล่งแสงสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกา โดยวิธีการบดรวมเป็นเวลา 15 – 20 นาที ที่อุณหภูมิห้อง แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบเทคนิค AAS ของ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) และ Zn(II) ที่ความยาวคลื่น 357.87, 248.33, 240.73, 232.00 และ 213.86 nm จากการศึกษาเทียบกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) ของโลหะแต่ละชนิดที่ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R-Square) เท่ากับ 0.9977, 0.9976, 0.9982, 0.9977, 0.9973 และ 0.9966 ในตารางที่ 4.9

#### ตารางที่ 4.9

ปริมาณของโลหะทรานซิชันจากการเตรียมด้วยวิธีการบดรวมด้วยเทคนิค AAS

Hybrid Materials	Metal Ion (mg/g)	Color Appearance
Cr(8hq) <sub>3</sub> @MCM	0.8757	Moss-green
Fe(8hq) <sub>3</sub> @MCM	0.9792	Black
Co(8hq) <sub>2</sub> @MCM	0.9362	Dark olive-green
Ni(8hq) <sub>2</sub> @MCM	0.9568	Yellow-green
Zn(8hq) <sub>2</sub> @MCM	0.9715	Light-yellow
Cr/Fe(8hq) <sub>3</sub> @MCM	Cr(III) = 0.4676 Fe(III) = 0.4998	Light-black
Co/Ni(8hq) <sub>2</sub> @MCM	Co(II) = 0.4520 Ni(II) = 0.4698	Light-spring green

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS ดังตารางที่ 4.9 ยืนยันว่ามีโลหะทรานซิชันในวัสดุผสมเมื่อพบกับ 8hq พบว่าสีของผลิตภัณฑ์เปลี่ยนไปจากการตั้งต้น ดังภาพที่ 4.35–4.37 แสดงถึงสีการเปลี่ยนแปลงโคออร์ดิเนชันของโลหะทรานซิชันซึ่งอาจเกิดจากสารเกิดประกอบกับ 8hq



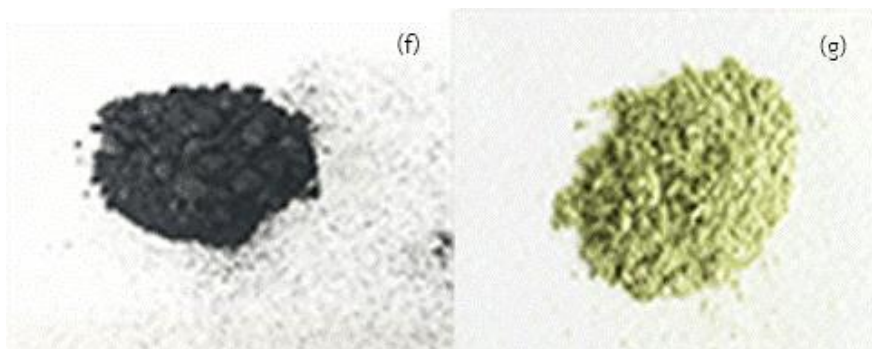
**ภาพที่ 4.35** วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Cr(III), Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกา โดยวิธีการบดรวม: Cr(8hq)<sub>3</sub>@MCM (a) และ Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM (b)

จากภาพที่ 4.35 แสดงลักษณะของวัสดุผสม Cr(8hq)<sub>3</sub>@MCM (4.35a) ปรากฏลักษณะเป็นผงสีเขียว-มอส มีปริมาณโลหะ Cr(III) เท่ากับ 0.9362 mg/g และวัสดุผสม Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM (4.35b) แสดงลักษณะเป็นผงสีดำ มีปริมาณโลหะ Fe(III) เท่ากับ 0.9792 mg/g



**ภาพที่ 4.36** วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีการบดรวม: Co(8hq)<sub>2</sub>@MCM (c), Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM (d) และ Zn(8hq)<sub>2</sub>@MCM (e)

จากภาพที่ 4.36 วัสดุผสม Co(8hq)<sub>2</sub>@MCM (4.36c) แสดงลักษณะเป็นผงสีเขียวมะกอกเข้ม มีปริมาณโลหะ Co(II) 0.9362 mg/g, วัสดุผสม Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM (4.36d) แสดงลักษณะเป็นผงสีเขียวเหลืองอ่อนมีปริมาณโลหะ Ni(II) 0.9568 mg/g และ วัสดุผสม Zn(8hq)<sub>2</sub>@MCM (4.36e) แสดงลักษณะเป็นผงสีเหลืองสว่าง มีปริมาณ Zn(II) 0.9715 mg/g



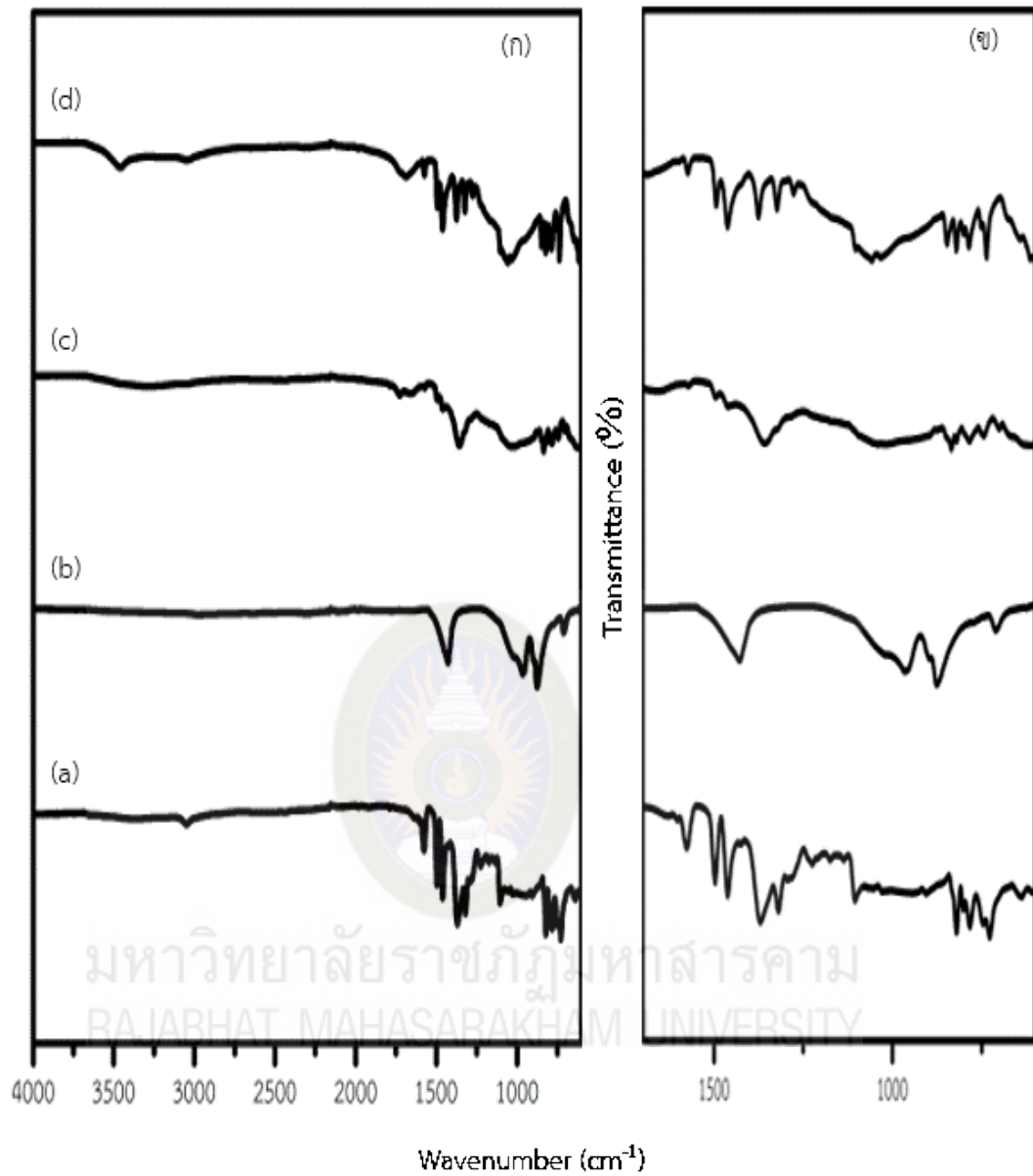
**ภาพที่ 4.37** วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีการบดรวม: Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM (f) และ Co/Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM (g)

ภาพที่ 4.37 วัสดุผสม Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM (4.37f) แสดงลักษณะเป็นผงสีดำอ่อน มีปริมาณโลหะ Cr(III) 0.4676 mg/g และ Fe(III) 0.4998 mg/g ตามลำดับ และ ผลิตภัณฑ์วัสดุผสม Co/Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM (4.37g) แสดงลักษณะเป็นผงสีเขียวสปริงอ่อน มีปริมาณ Co(II) 0.4520 mg/g และ Ni(II) 0.4698 mg/g ตามลำดับ

#### 4.2.2.2 ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

##### (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

จากการศึกษาด้วยฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนทรานซิชันไอออน Cr(III) และ Fe(III) กับวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยวิธีการบดรวม จากภาพที่ 4.38 ตารางที่ 4.10 ผลิตภัณฑ์จากวัสดุ Cr(8hq)<sub>3</sub>@MCM และ Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM พบแถบการสั่นในตำแหน่ง 1025 และ 1062 cm<sup>-1</sup> ตามลำดับ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ Si-O-Si Stretching ยืนยันการปรากฏของโครงสร้างวัสดุรูพรุนซิลิกา (Roschat et al., 2016) และพบแถบที่ค่อนข้างกว้างในช่วง 3048–3286 cm<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นแถบการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) ที่แสดงถึงการเกิด Bridging กันระหว่าง Metal-OH (Freitas et al., 2015) การสั่นของพันธะ C-H Bend out-of-plane Vibration และ C-H Wag ที่เลขคลื่น 747, 784 และ 834 cm<sup>-1</sup> ของ Cr(8hq)<sub>3</sub>@MCM (4.38c) และเลขคลื่น 739, 788, และ 834 cm<sup>-1</sup> ของ Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM (4.38d) ตามลำดับ ซึ่งเป็นการสั่นของวงแหวนอะโรมาติกของ 8hq เกิดการเลื่อนไปตำแหน่งที่พลังงานสูงขึ้นเมื่อเทียบกับของแข็ง 8hq อิสระ คือ 705, 739, 778 และ 815 cm<sup>-1</sup> อีกทั้งพบแถบการสั่นที่ 1400–1700 cm<sup>-1</sup> สอดคล้องกับพันธะ Ring Stretching ของ 8hq แสดงว่ามีการเกิดโคออร์ดิเนชันระหว่างโลหะทรานซิชันไอออนและ 8hq (Pimchan et al., 2014)

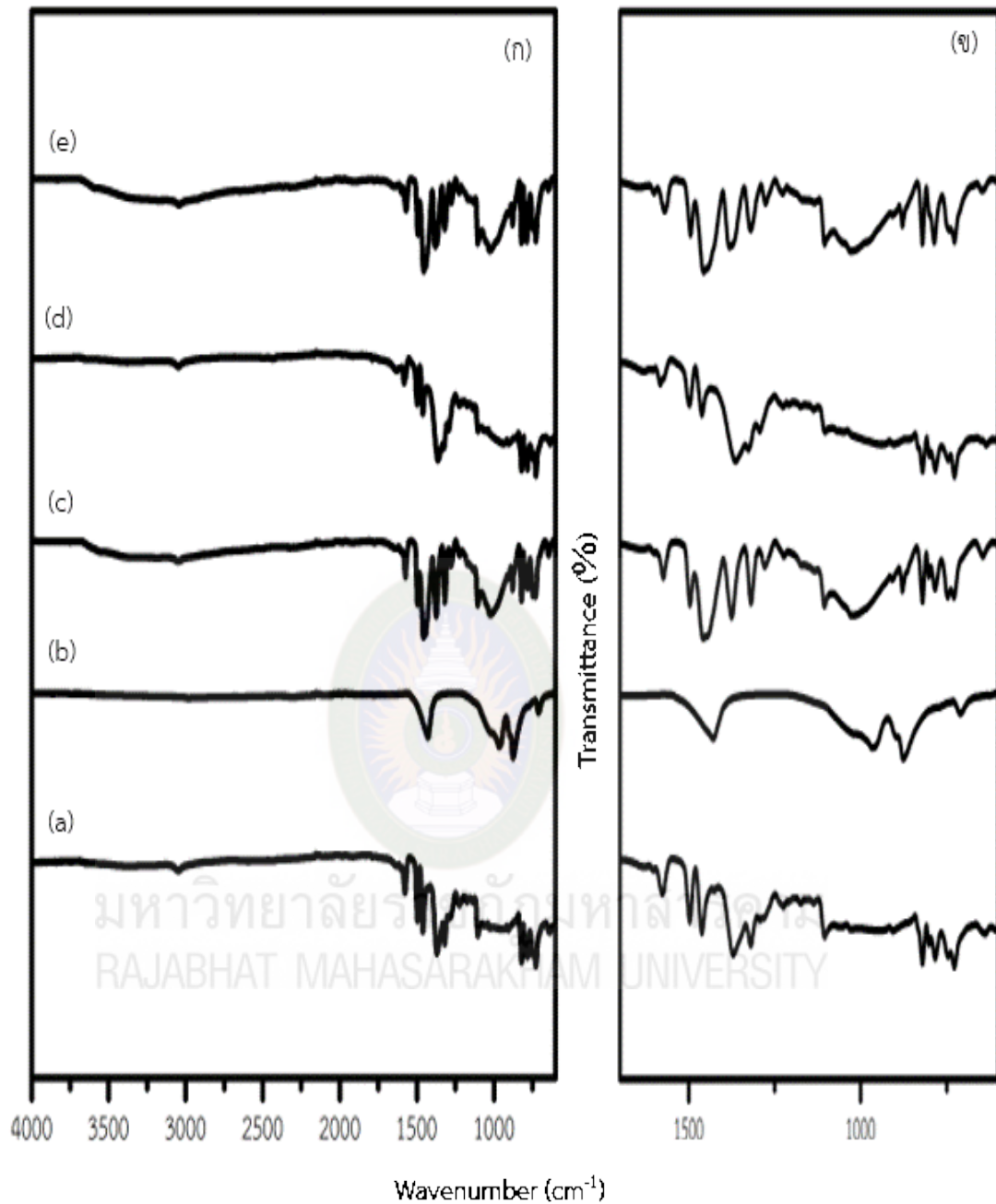


**ภาพที่ 4.38** FT-IR Spectra ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมแทนซิซันไอออน Cr(III) และ Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยการบดรวม (ก): 8hq (a), MCM (b), Cr(8hq)<sub>3</sub>@MCM (c), และ Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM (d) และภาพขยายช่วง 600–1700 cm<sup>-1</sup> (ข)



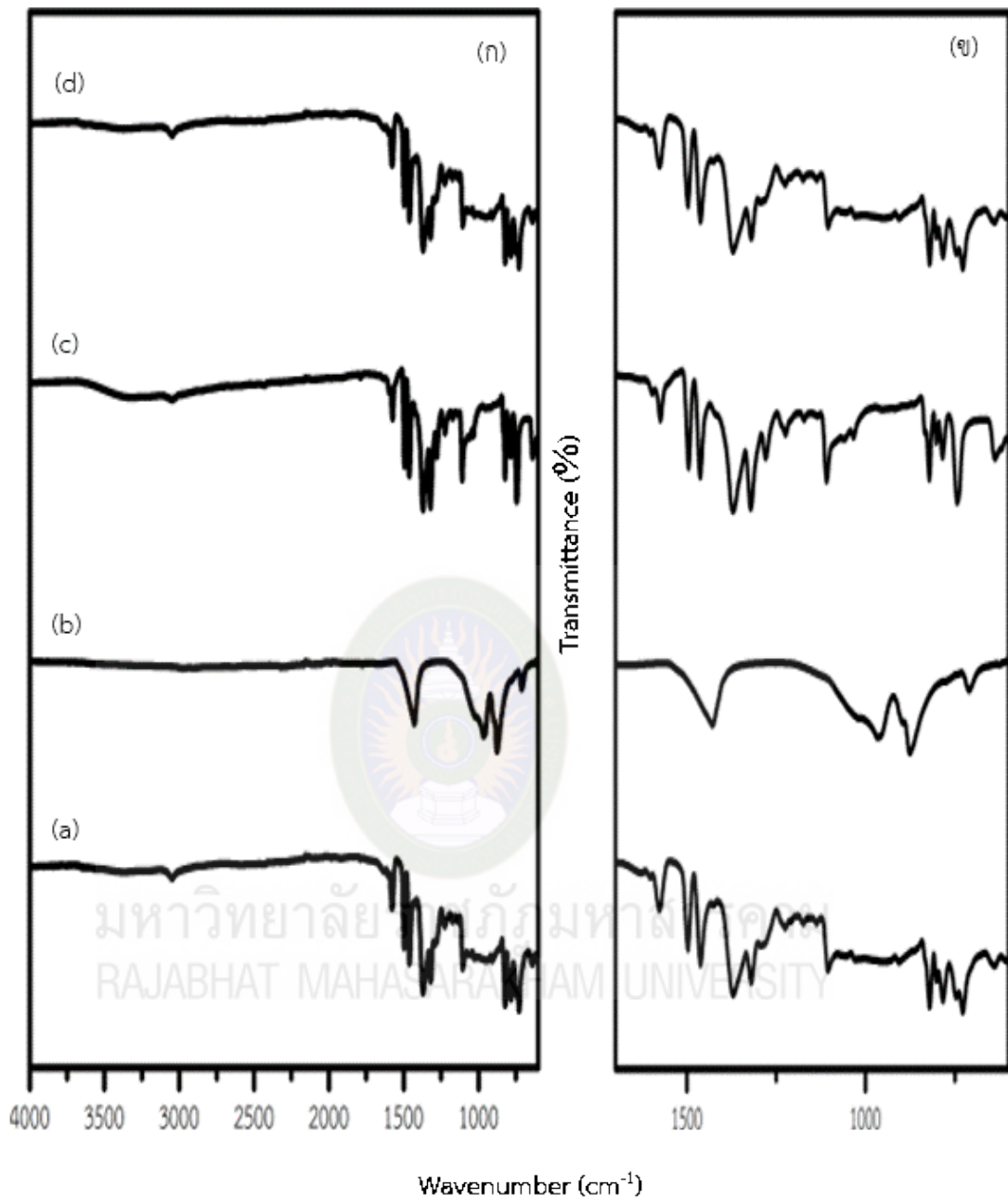
ภาพที่ 4.39 และตารางที่ 4.10 แสดง FT-IR Spectra ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยวิธีการบดรวม ผลิตภัณฑ์จากวัสดุ Co(8hq)<sub>2</sub>@MCM และ Zn(8hq)<sub>2</sub>@MCM (4.39c,e) พบการสั่นที่ตำแหน่ง 1025 และ 1028 cm<sup>-1</sup> ตามลำดับ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ Si-O-Si Stretching และที่ตำแหน่ง 939 cm<sup>-1</sup> ของ Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM (4.39d) สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ Si-O Stretching ยืนยันการปรากฏของโครงสร้างวัสดุรูพรุนซิลิกา (Roschat et al., 2016) และพบแถบการสั่นที่ช่วง 3043–3047 cm<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นแถบการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) ที่แสดงถึงการเกิด Bridging กันระหว่าง Metal-OH (Freitas et al., 2015) การสั่นของพันธะ C-H Bend out-of-plane Vibration และ C-H Wag ที่เลขคลื่น 729, 747, 784, 820 และ 878 cm<sup>-1</sup> ของ Co(8hq)<sub>2</sub>@MCM ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 731, 786, และ 819 cm<sup>-1</sup> ของ Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM และที่ตำแหน่งเลขคลื่น 727, 786, 820 และ 878 cm<sup>-1</sup> ของ Zn(8hq)<sub>2</sub>@MCM ตามลำดับ ซึ่งเป็นการสั่นของวงแหวนอะโรมาติกของ 8hq เกิดการเลื่อนไปตำแหน่งที่พลังงานสูงขึ้นเมื่อเทียบกับของแข็ง 8hq อิสระ คือ 705, 739, 778 และ 815 cm<sup>-1</sup> อีกทั้งยังพบแถบการสั่นที่ช่วง 1400–1700 cm<sup>-1</sup> สอดคล้องกับพันธะ Ring Stretching ของ 8hq แสดงว่ามีการเกิดโคออร์ดิเนชันระหว่างโลหะแทรนซิชันไอออนและ 8hq (Pimchan et al., 2014)





ภาพที่ 4.39 FT-IR Spectra ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมแตรนซิซันไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยการบดรวม (ก): 8hq (a), MCM (b), Co(8hq)<sub>2</sub>@MCM (c), Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM (d) และ Zn(8hq)<sub>2</sub>@MCM (e) และภาพขยายช่วงตำแหน่งเลขคลื่น 1400–1700 cm<sup>-1</sup> (ข)

ภาพที่ 4.40 ตารางที่ 4.10 FT-IR Spectra ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออนผสม Cr/Fe(II) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยวิธีการบดรวม พบว่าผลิตภัณฑ์จากวัสดุ Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM และ Co/Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM พบแถบการสั่นที่ตำแหน่ง 1032 และ 1019 cm<sup>-1</sup> ตามลำดับ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ Si-O-Si Stretching ยืนยันการปรากฏของโครงสร้างวัสดุรูพรุนซิลิกา (Roschat et al., 2016) และพบแถบที่ค่อนข้างกว้างที่ 3048 cm<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นแถบการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) ที่แสดงถึงการเกิด Bridging กันระหว่าง Metal-OH (Freitas et al., 2015) การสั่นของพันธะ Out of plane C-H Bending Vibrations และ C-H Wag ที่เลขคลื่น 742, 789 และ 821 cm<sup>-1</sup> ของ Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM (4.40c) และที่เลขคลื่น 735, 787, และ 818 cm<sup>-1</sup> ของ Co/Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM (4.40d) ตามลำดับ บ่งบอกการสั่นของวงแหวนอะโรมาติกของ 8hq เกิดการเลื่อนไปตำแหน่งที่พลังงานสูงขึ้นเมื่อเทียบกับของแข็ง 8hq อิสระที่ตำแหน่ง 705, 739, 778 และ 815 cm<sup>-1</sup> อีกทั้งยังพบแถบการสั่นที่ช่วงเลขคลื่น 1400-1700 cm<sup>-1</sup> สอดคล้องกับพันธะ Ring Stretching ของ 8hq แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดโคออร์ดิเนชันระหว่างโลหะแทรนซิชันไอออนและ 8hq (Pimchan et al., 2014)



ภาพที่ 4.40 FT-IR Spectra ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมแทนนินชันไอออน Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยวิธีการบดรวม (ก): 8hq (a), MCM (b), Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM (c), และ Co/Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM (d) และภาพขยายช่วง 1400–1700 cm<sup>-1</sup> (ข)

#### ตารางที่ 4.10

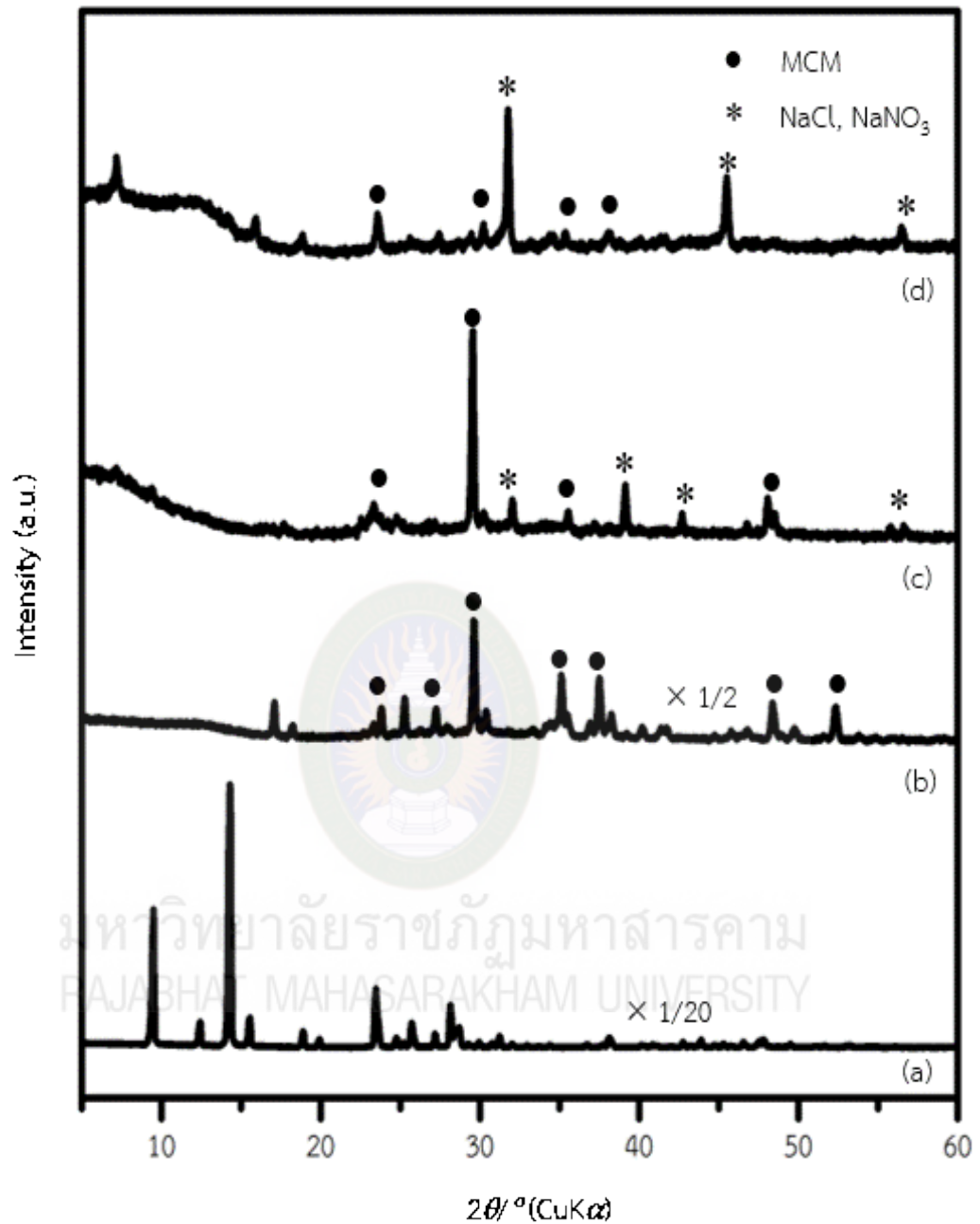
ความถี่และชนิดการสั่นของพันธะด้วยเทคนิค FT-IR ของวัสดุผสมที่ได้จากวิธีการบดรวม

Assignment	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )						
	Cr(8hq) <sub>3</sub> @MCM	Fe(8hq) <sub>3</sub> @MCM	Co(8hq) <sub>2</sub> @MCM	Ni(8hq) <sub>2</sub> @MCM	Zn(8hq) <sub>2</sub> @MCM	Cr/Fe(8hq) <sub>3</sub> @MCM	Co/Ni(8hq) <sub>2</sub> @MCM
Si-O-Si + Si-O Stretching	1025	1062	1025	939	1028	1032	1019
Metal-O-H Stretching	3286	3048	3046	3047	3043	3048	3048
Ring Stretching		3460				3204	3347
	1578	1686	1496	1579	1494	1459	1458
	1657	1572	1573	1632	1569	1495	1498
	1726		1637		1600	1575	1577
					1640		
C-H Bending + Ring Stretching	1453	1374	1374	1458	1381	1368	1367
		1458	1457	1499	1456		
C-H Bending	1357	1322	1318	1362	1319	1317	1322
C-H Stretching + C-H Bending		1272	1222	1222	1226	1225	1224
			1278		1276	1280	
C-O Stretching + C-H Bending			1105	1094	1104	1103	1173
			1134		1134		1097
C-H Bend out- of-plane + C-H Wag	747	739	747	731	727	742	735
	784	788	784	786	786	789	787
	834	815	820	819	820	821	818
		834	878		878		

Assignment	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )						
	Cr(8hq) <sub>3</sub> @MCM	Fe(8hq) <sub>3</sub> @MCM	Co(8hq) <sub>2</sub> @MCM	Ni(8hq) <sub>2</sub> @MCM	Zn(8hq) <sub>2</sub> @MCM	Cr/Fe(8hq) <sub>3</sub> @MCM	Co/Ni(8hq) <sub>2</sub> @MCM
In-plane Ring	617	588	645	636	648	522	604
Deformation						576	642
						631	

#### 4.2.2.3 ผลการวิเคราะห์เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)

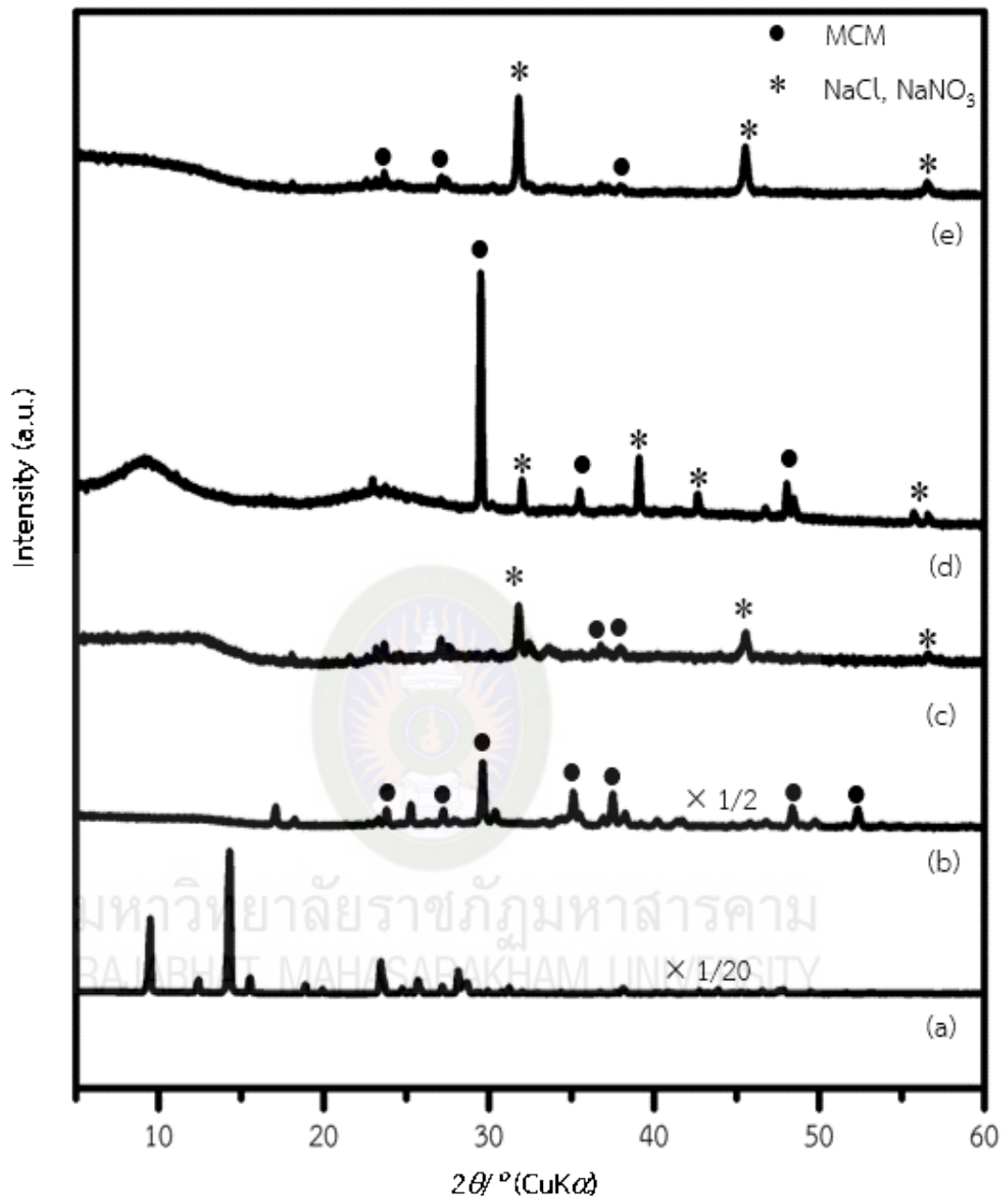
จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แบบผงของวัสดุผสมเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับ 8hq ลงในวัสดุรูพรุนซิลิกา จากการเตรียมโดยปฏิกิริยาในสถานะของแข็งด้วยวิธีการบดรวม จากภาพที่ 4.41 พบว่า XRD Pattern ของ Cr(8hq)<sub>3</sub>@MCM (4.41c) และ Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM (4.41d) ไม่ปรากฏลักษณะพีกของ 8hq แสดงว่าไม่มี 8hq อิสระอยู่ภายนอกหรือมีปริมาณน้อยจนไม่พบ (Pimchan et al., 2011) และ XRD Pattern ของ Cr(8hq)<sub>3</sub>@MCM (4.41c) ปรากฏลักษณะของวัสดุรูพรุนซิลิกา (MCM) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 23.32°, 29.54°, 35.57° และ 48.01° และพบเฟสใหม่ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 31.99°, 39.11°, 42.69° และ 56.58° ซึ่งเป็นลักษณะของ Na(NO)<sub>3</sub> (JCPDS No. 36-1474) (Yang et al., 2016) เป็นผลจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ของสารวัตถุดิบตั้งต้น Cr(NO)<sub>3</sub> และ Na<sup>+</sup> ของวัสดุรูพรุนซิลิกา (Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) ในขณะที่ XRD Pattern ของ Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM (4.41d) ปรากฏลักษณะของวัสดุรูพรุนซิลิกา (MCM) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 23.55°, 30.15°, 35.27° และ 38.07° อีกทั้งพบเฟสใหม่ที่  $2\theta$  เท่ากับ 31.73°, 45.53° และ 56.31° ตรงกับทิศทางผลึก 200, 220 และ 222 ของ NaCl ตามลำดับ (JCPDS No. 5-0628) (Li et al., 2018) เกิดจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล Cl<sup>-</sup> ของสารวัตถุดิบตั้งต้น FeCl<sub>3</sub> และ Na<sup>+</sup> ของวัสดุรูพรุนซิลิกา (Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) แสดงให้เห็นว่าการเตรียมวัสดุผสมเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับ 8hq ลงในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยการเกิดปฏิกิริยาของของแข็ง (Solid-state Reaction) ด้วยวิธีการบดรวมทำให้เกิดสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันแทรกอยู่ในช่องว่างของวัสดุรูพรุนซิลิกา (Pimchan et al., 2011)



ภาพที่ 4.41 XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมแทนซีซันไอออน Cr(III) และ Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยการบดรวม: 8hq (a), MCM (b),  $\text{Cr}(8\text{hq})_3@MCM$  (c), และ  $\text{Fe}(8\text{hq})_3@MCM$  (d)

ภาพที่ 4.42 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผสมจากโลหะ แทรนซิชันกลุ่มไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) พบว่า XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์ไม่ปรากฏ ลักษณะพีคของ 8hq แสดงว่าไม่มี 8hq อิสระอยู่ภายนอกหรือมีปริมาณน้อยจนไม่พบ (Pimchan et al., 2011) และ XRD Pattern ของ Co(8hq)<sub>2</sub>@MCM (4.42c) ปรากฏลักษณะของวัสดุพอร์ซูลิกา (MCM) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 23.71°, 27.00°, 36.78° และ 37.95° และ XRD Pattern ของ Zn(8hq)<sub>2</sub>@MCM (4.42e) ปรากฏลักษณะของวัสดุพอร์ซูลิกา (MCM) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 23.63°, 27.08° และ 36.84° ตามลำดับ อีกทั้ง XRD Pattern ของวัสดุผสมทั้งสองปรากฏเฟสใหม่ที่ ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 31.79°, 45.49° และ 56.56° ตรงกับทิศทางผลึก 200, 220 และ 222 ของ NaCl ตามลำดับ (JCPDS No. 5-0628) (Li et al., 2018) เกิดจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง โมเลกุล Cl<sup>-</sup> ของสารวัตถุดิบตั้งต้นและ Na<sup>+</sup> ของวัสดุพอร์ซูลิกา (Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) ในขณะที่ XRD Patterns ของ Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM (4.42d) ปรากฏลักษณะของวัสดุพอร์ซูลิกา (MCM) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 29.46°, 35.45° และ 48.50° อีกทั้งพบเฟสใหม่ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 32.05°, 39.01°, 42.61°, และ 56.60° ซึ่งเป็นลักษณะของ Na(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (JCPDS No. 36-1474) (Yang et al., 2016) เกิดจากผลของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ของสารวัตถุดิบตั้งต้นและ Na<sup>+</sup> ของวัสดุพอร์ซูลิกา (Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) แสดงว่าการเตรียมวัสดุผสมเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันกับ 8hq ลงในวัสดุพอร์ซูลิกาโดยการเกิดปฏิกิริยาของของแข็ง (Solid-state Reaction) ผ่านขั้นตอนการบดรวมทำให้เกิดสารเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันแทรกอยู่ในช่องว่างของรูพรุนวัสดุพอร์ซูลิกา (Pimchan et al., 2011)



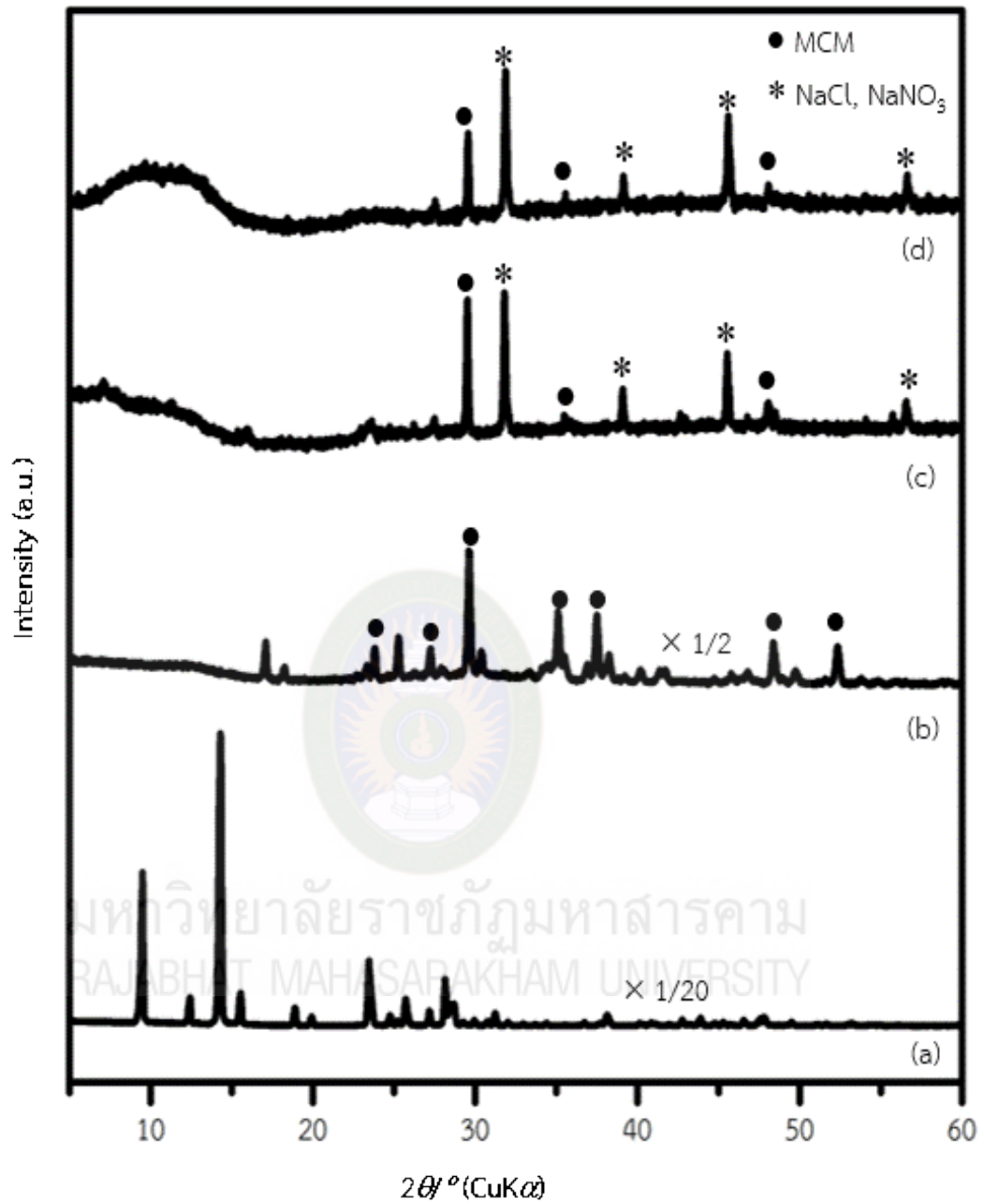


ภาพที่ 4.42 XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมแทนซิซันไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยการบดรวม: 8hq (a), MCM (b), Co(8hq)<sub>2</sub>@MCM (c), Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM (d) และ Zn(8hq)<sub>2</sub>@MCM (e)

ภาพที่ 4.43 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผสมจากโลหะผสม Cr/Fe(III) และ Co(II)/Ni(II) พบว่า XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์ 8hq\_Cr/Fe(II)@MCM และ 8hq\_Co/Ni(II)@MCM (4.43c-d) ไม่ปรากฏลักษณะพีคของ 8hq แสดงว่าไม่มี 8hq อีสรอยู่ภายนอกหรือมีปริมาณน้อยจนไม่พบ (Pimchan et al., 2011) และปรากฏลักษณะของวัสดุรูพรุนซิลิกา (MCM) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $29.56^\circ$ ,  $35.43^\circ$  และ  $48.05^\circ$  และพบเฟสใหม่ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $31.87^\circ$ ,  $45.39^\circ$ ,  $45.57^\circ$  และ  $56.60^\circ$  ตรงกับทิศทางผลึก 200, 220 และ 222 ของ NaCl ตามลำดับ (JCPDS No. 5-0628) (Li et al., 2018) เกิดจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล  $\text{Cl}^-$  ของสารวัตถุดิบตั้งต้นและ  $\text{Na}^+$  ของวัสดุรูพรุนซิลิกา ( $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ) และเฟสใหม่ของ  $\text{Na}(\text{NO}_3)_3$  (JCPDS No. 36-1474) เท่ากับ  $39.09^\circ$  (Yang et al., 2016) แสดงให้เห็นว่าการเตรียมวัสดุผสมเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับ 8hq ลงในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยการเกิดปฏิกิริยาของของแข็ง (Solid-state Reaction) ผ่านขั้นตอนการบดรวมทำให้เกิดสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันแทรกอยู่ในช่องว่างวัสดุรูพรุนซิลิกา (Pimchan et al., 2011)



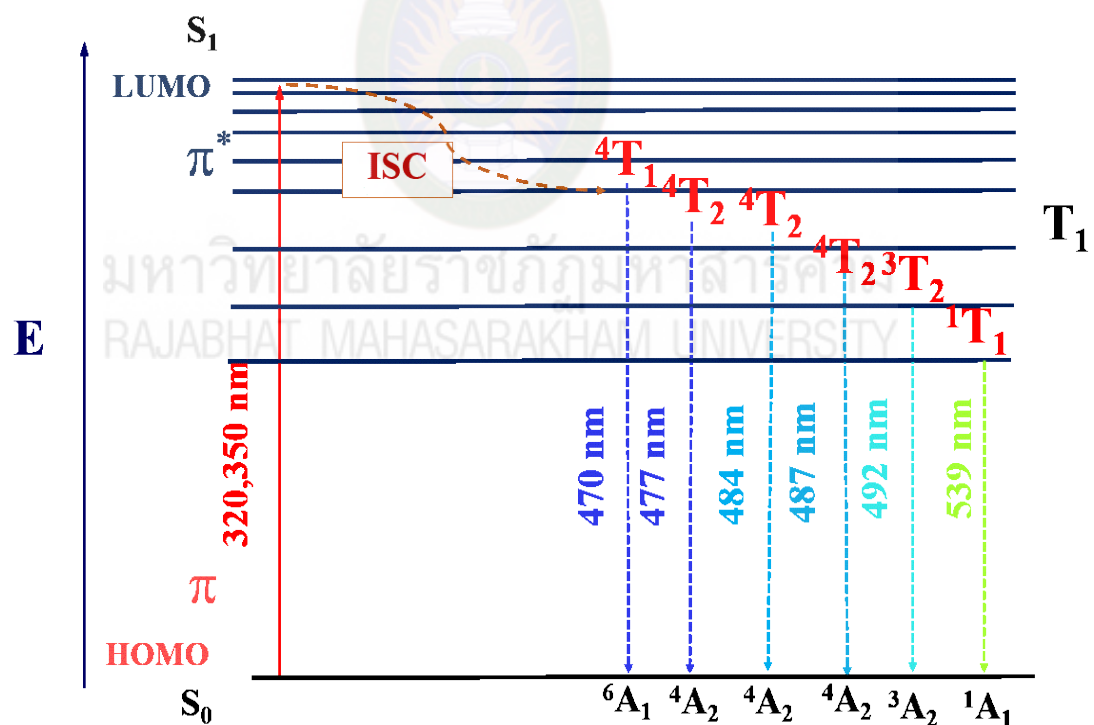
มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม  
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY



ภาพที่ 4.43 XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมแทนซิซันไอออนผสม Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยบดรวม: 8hq (a), MCM (b), 8hq\_Cr/Fe(III)@MCM (c) และ 8hq\_Co/Ni(II)@MCM (d)

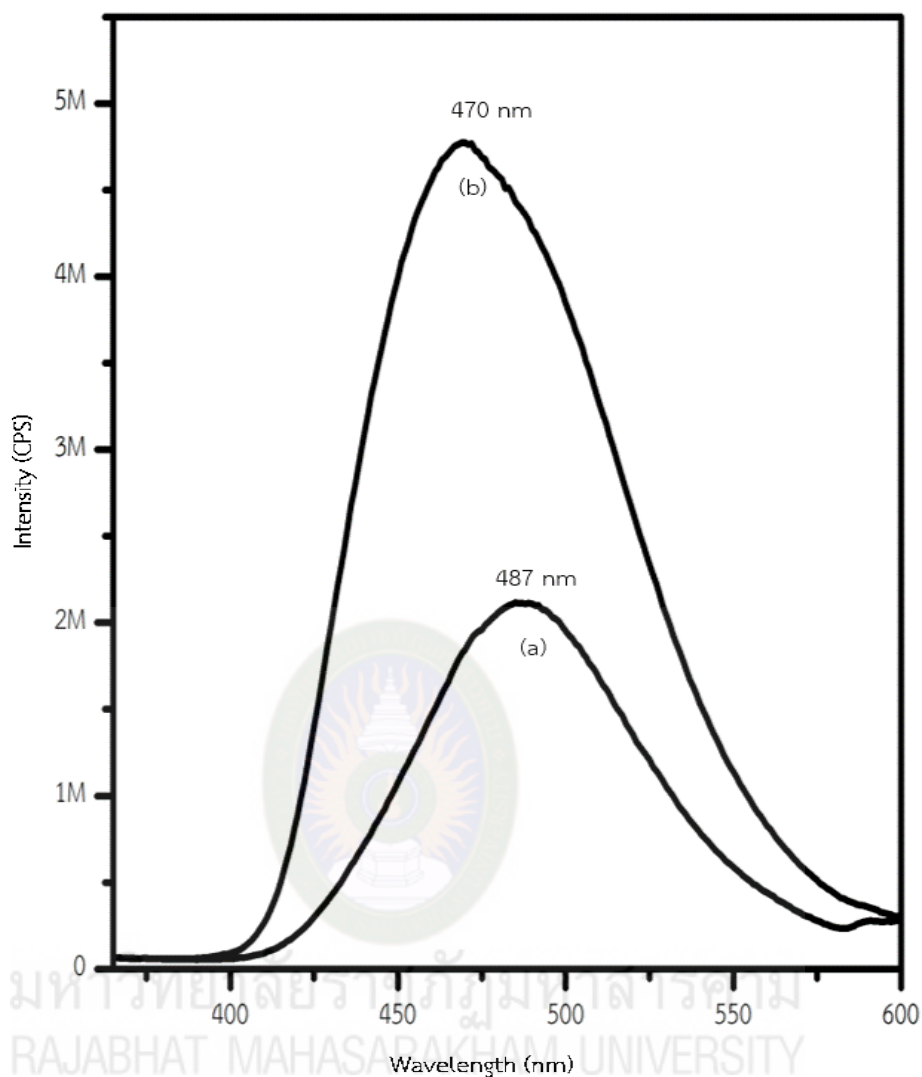
#### 4.2.2.4 ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี (Fluorescence Spectroscopy)

จากการศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับวัสดุพูนซิลิกาในสถานะของแข็งจากวิธีการบดรวมด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี พบว่าสมบัติการเปล่งแสง Fluorescence มีกลไกการเปล่งแสง เมื่อแทรนซิชันไอออนได้รับพลังงานกระตุ้นอิเล็กตรอนจากชั้นพลังงาน  $A_{2g}$  ของ Phenoxide ไปยังชั้นพลังงาน  $T_{2g}$  ของ Pyridine ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) เมื่ออิเล็กตรอนตกกลับมายังชั้นพลังงาน  $A_{2g}$  ( $\pi^* \rightarrow \pi$ ) จะเกิดการถ่ายเทพลังงานซึ่งเกิดที่กระตุ้น ( $S_1$ ) ไปยังสถานะทรูปเปลี่ตกระตุ้น ( $T_1$ ) พร้อมกับเกิดคลอสรี่เล็กเซชันของอิเล็กตรอนร่วมด้วย จากนั้นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำลงและตกกลับมายังสถานะซึ่งเปลี่ตพื้น ( $S_0$ ) จึงเกิดการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ (Pimchan et al., 2011) ดังภาพ 4.44 และแสดงลักษณะ Emission Spectra โดยจำแนกอภิปรายตามกลุ่มแทรนซิชันไอออน ดังภาพที่ 4.45–4.49

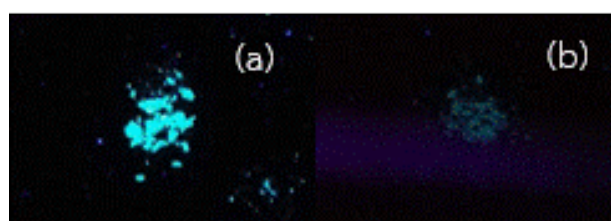


Molecular orbitals of transition complexes  
( $M^{n+} = Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}/Cr^{3+}$  และ  $Co^{2+}/Ni^{2+}$ )

ภาพที่ 4.44 กลไกการเปล่งแสงของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับวัสดุพูนซิลิกาที่เตรียมจากวิธีการบดรวม

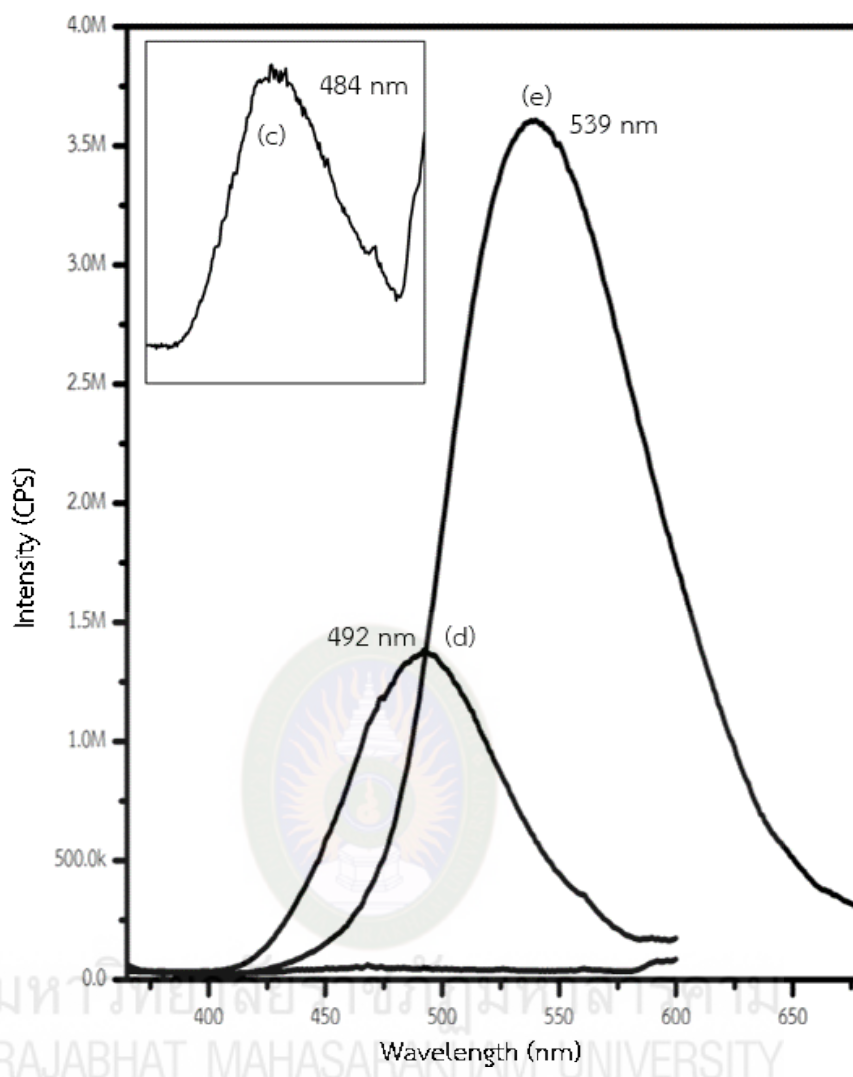


**ภาพที่ 4.45** Emission Spectra ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Cr(III), Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีการบดรวม: Cr(8hq)<sub>3</sub>@MCM (a), Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM (b)

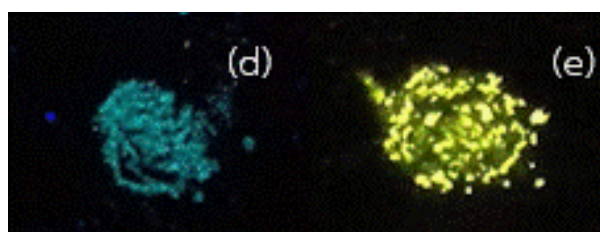


**ภาพที่ 4.46** สียภายใต้แสง UV ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Cr(III), Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีการบดรวม: Cr(8hq)<sub>3</sub>@MCM (a), Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM (b)

การสมบัติเชิงแสงโดยให้พลังงานที่ความยาวคลื่น 320 nm พบว่าวัสดุผสมของ  $\text{Cr}(\text{8hq})_3(\text{III})@\text{MCM}$  (4.45a) และ  $\text{Fe}(\text{8hq})_3@\text{MCM}$  (4.45b) ที่เตรียมได้จากวิธีการบดรวมปรากฏ พิกการเปล่งแสงสูงสุดที่ 487 และ 470 nm เกิดจากอิเล็กตรอนถ่ายเทพลังงานจาก  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  และ  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  ตามลำดับ (4.44) ซึ่งพิกมีการเปลี่ยนช่วงการเปล่งแสงเลื่อนไปทางสีฟ้า (Blue-shifted) เมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ  $\text{Cr}(\text{8hq})_3$  (495 nm) และ  $\text{Fe}(\text{8hq})_3$  (494 nm) แสดงให้เห็นว่ามีการ เกิดอันตรกิริยาระหว่างรูพรุนวัสดุรูพรุนซิลิกาและสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออนกับ 8hq ทำให้ โครงสร้างมีขนาดเล็กลงจึงส่งผลต่อการเลื่อนไปทางสีฟ้า (Blue-shifted) โดยเพิ่มความกว้างของแถบ ระดับพลังงาน (Band Gap Energy) ระหว่างชั้นระดับพลังงาน HOMO และ ชั้นระดับพลังงาน LUMO (Badiei et al., 2011, Pimchan et al., 2014) นอกจากนี้พบว่าประสิทธิภาพการเปล่งแสง ของผลิตภัณฑ์  $\text{Cr}(\text{8hq})_3@\text{MCM}$  และ  $\text{Fe}(\text{8hq})_3(\text{III})@\text{MCM}$  มีค่าสูงขึ้นเมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ  $\text{Cr}(\text{8qh})_3$  และ  $\text{Fe}(\text{8qh})_3$  ตามลำดับ (ตารางที่ 4.13) ซึ่งเป็นผลจากการจัดเรียงโมเลกุลของสาร เชิงซ้อนภายในวัสดุรูพรุนซิลิกา ช่วยลดการเกิด Concentration Quenching และ Self-absorption (Sohmiya & Ogawa, 2011; Pimchan et al., 2014) ของผลิตภัณฑ์ แสดงสีการเปล่งแสงเป็นสีน้ำ เงินฟ้า (4.46) เมื่อศึกษาสีกายใต้แสง UV โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากโลหะ  $\text{Cr}(\text{III})$  แสดงแสงที่คมชัดกว่า โลหะ  $\text{Fe}(\text{III})$  สอดคล้องช่วงความกว้างของพีกสูงสุดของที่มีลักษณะแคบกว่า อาจเป็นผลของ  $\text{NO}_3^-$  ที่มีบทบาทในกระบวนการเปล่งแสง (Addala et al., 2016) โดยมีช่องว่างพลังงาน (2.92 eV) ที่ ใกล้เคียงกับสารเชิงซ้อน นอกจากนี้ที่สถานะ  $2p$  ของ Moiety  $\text{NO}_3^-$  ยังช่วยเสริมการถ่ายเท อิเล็กตรอนจากสถานะพื้นและสถานะกระตุ้น (Addala et al., 2016) อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์แสดง ค่าความเข้มแสงแสดงว่ามีประสิทธิภาพน้อยกว่าผลผลิตของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมด้วยวิธีการเรียงลำดับบด อาจเนื่องจากโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการบดรวมมีขนาดใหญ่ โครงสร้างซับซ้อนกว่า ทำให้ลด Conjugate Rigidity ของผลิตภัณฑ์ (He et al., 2018)



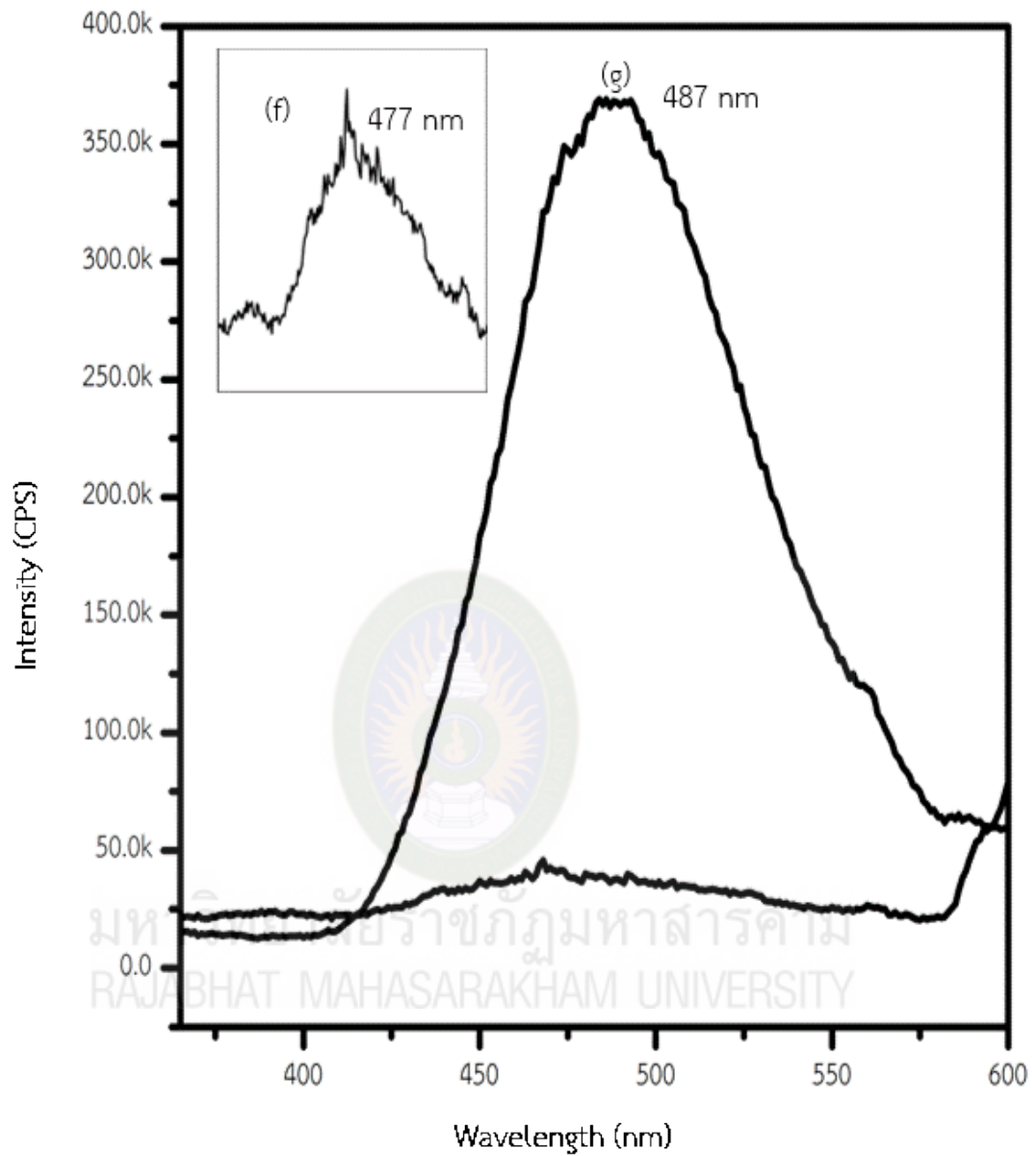
ภาพที่ 4.47 Emission Spectra วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีการบดรวม:  $\text{Co(8hq)}_2\text{@MCM}$  (แทรก c),  $\text{Ni(8hq)}_2\text{@MCM}$  (d) และ  $\text{Zn(8hq)}_2\text{@MCM}$  (e)



ภาพที่ 4.48 สีภายใต้แสง UV ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีการบดรวม:  $\text{Ni(8hq)}_2\text{@MCM}$  (d) และ  $\text{Zn(8hq)}_2\text{@MCM}$  (e)



ภาพที่ 4.47 และตารางที่ 4.13 แสดงวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับวัสดุรูพรุนซิลิกา (MCM) ที่เตรียมได้จากวิธีการบดรวม โดยให้พลังงานที่ความยาวคลื่น 320 nm กับ Co(8hq)<sub>2</sub>@MCM และ Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM และความยาวคลื่น 350 nm กับ Zn(8hq)<sub>2</sub>@MCM พบพีกการเปล่งสูงสุดที่ 484, 492 และ 539 nm ตามลำดับ เกิดจากการถ่ายเทพลังงานจาก <sup>4</sup>T<sub>2</sub> → <sup>4</sup>A<sub>2</sub> และ <sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub> ตามลำดับ (4.44) โดยพีกของวัสดุ Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM (4.47d) และ Zn(8hq)<sub>2</sub>@MCM (4.47e) มีการเปลี่ยนค่าการเปล่งแสงเลื่อนไปทางสีแดง (Red-shifted) เมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ Ni(8hq)<sub>2</sub> (483 nm) และ Zn(8hq)<sub>2</sub> (509 nm) โดยจะปรากฏสีของผลิตภัณฑ์ Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM เป็นสีฟ้าน้ำเงินเขียว และสีของผลิตภัณฑ์ Zn(8hq)<sub>2</sub>@MCM เป็นสีน้ำเหลือง (4.48) แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดอันตรกิริยาระหว่างรูพรุนวัสดุรูพรุนซิลิกาและสารเชิงซ้อนของแทรนซิชันไอออนกับ 8hq ทำให้โครงสร้างขนาดใหญ่ขึ้นส่งผลต่อการเลื่อนไปทางสีแดง (Red-shifted) เกิดจากการจัดเรียงโมเลกุลของสารเชิงซ้อนที่ไม่เป็นระเบียบและ/หรือมีการเกาะรวมกันของโมเลกุลภายในรูพรุนวัสดุรูพรุนซิลิกา ส่งผลให้เกิดการลดความกว้างของแถบระดับพลังงาน (Band Gap Energy) ระหว่างชั้นระดับพลังงาน HOMO และ ชั้นระดับพลังงาน LUMO (Badiei et al., 2011, Khaorapapong et al., 2011) ประสิทธิภาพการเปล่งแสงพบว่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงของผลิตภัณฑ์ Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM และ Zn(8hq)<sub>2</sub>@MCM มีค่าสูงขึ้นเมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ Ni(8hq)<sub>2</sub> และ Zn(8hq)<sub>2</sub> ตามลำดับ เมื่อศึกษาสีภายใต้แสง UV พบว่าผลิตภัณฑ์เปล่งแสงสีฟ้า-เขียวและสีเหลือง (4.48) ตามลำดับ สำหรับประสิทธิภาพการเปล่งแสงของผลิตภัณฑ์ Co(8hq)<sub>2</sub>@MCM แสดงค่าความเข้มแสงเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ Co(8hq)<sub>2</sub> (ตารางที่ 4.13) ซึ่งสอดคล้องกับผลของสีภายใต้แสง UV พบว่าผลิตภัณฑ์ไม่ปรากฏแสง เป็นผลจากการฟอร์มโมเลกุลของสารเชิงซ้อนภายในวัสดุรูพรุนซิลิกาไม่เปลี่ยนแปลงหรือเปลี่ยนแปลงน้อยมาก จึงเกิด Concentration Quenching และ Self-absorption ของผลิตภัณฑ์ แสดงให้เห็นถึงว่าเตรียมวัสดุด้วยวิธีบดรวมยังสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสง (Sohmiya & Ogawa, 2011; Pimchan et al., 2014)



ภาพที่ 4.49 Emission Spectra วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีการบดรวม: Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM (แทรก f) และ Co/Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM (g)

วัสดุผสมของสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) และวัสดุรูพรุนซิลิกา (MCM) ที่เตรียมได้จากวิธีการบดรวม ภาพที่ 4.49 และตารางที่ 4.13 โดยให้พลังงานที่ความยาวคลื่น 320 nm พบพีกการเปล่งแสงสูงสุดที่ 477 และ 487 nm ของ Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM (4.49f) และ Co/Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM (4.49g) ตามลำดับ เกิดจากอิเล็กทรอนิกส์ทรานสเฟอร์พลังงานจาก  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  (4.44) ปรากฏพีกเปลี่ยนค่าการเปล่งแสงเลื่อนไปทางสีแดง (Red-shifted) เมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub> (467 nm) และ Co/Ni(8hq)<sub>2</sub> (477 nm) แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดอันตรกิริยาระหว่างวัสดุรูพรุนซิลิกาและสารเชิงซ้อนของแทรนซิชันไอออนกับ 8hq ทำให้โครงสร้างขนาดใหญ่ขึ้นจากการที่ผสมสารเชิงซ้อน 2 ชนิดซึ่งสามารถเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนและ/หรือมีการจัดเรียงตัวที่สลับซับซ้อนมากขึ้น ส่งผลต่อการเลื่อนไปทางสีแดง (Red-shifted) โดยลดความกว้างของแถบระดับพลังงาน (Band Gap Energy) ระหว่างชั้นระดับพลังงาน HOMO และชั้นระดับพลังงาน LUMO (Pimchan et al., 2011) สำหรับประสิทธิภาพการเปล่งแสง พบว่าค่าความเข้มแสงของผลิตภัณฑ์ Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM ลดลงเมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub> เป็นผลจากการจัดเรียงโมเลกุลของสารเชิงซ้อนภายในวัสดุรูพรุนซิลิการวมกันเป็นก้อนใหญ่จึงเพิ่มการเกิด Concentration Quenching และ Self-absorption ของผลิตภัณฑ์และ/หรือการเพิ่มชนิดของโลหะแทรนซิชันดึงดูดพลังงานจาก 8hq ทำให้พลังงานการปล่อยของ 8hq ลดลง (Jiu et al., 2009; He et al., 2018) และความเข้มแสงของผลิตภัณฑ์ Co/Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ Co/Ni(8hq)<sub>2</sub> (ตารางที่ 4.13) เป็นผลจากการจัดเรียงโมเลกุลของสารเชิงซ้อนภายในวัสดุรูพรุนซิลิกาและ/หรือจากการเปล่งแสงของวัสดุผสมโลหะ Ni ที่มีประสิทธิภาพมาก อย่างไรก็ตามเมื่อศึกษาสเปกตรัม UV พบว่าผลิตภัณฑ์ไม่ปรากฏสีเปล่งแสงที่ตามองเห็นได้ สอดคล้องกับประสิทธิภาพการเปล่งแสงที่มีค่าน้อย แสดงให้เห็นถึงว่าเตรียมวัสดุด้วยวิธีการบดรวมส่วนใหญ่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสงได้ (Sohmiya & Ogawa, 2011; Pimchan et al., 2014)

#### 4.2.3 ผลการเตรียมวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันและ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนในวัสดุรูพรุนซิลิกา (Hybrid Materials) โดยการดูดซับโลหะก่อนบด (Metal Absorption)

##### 4.2.3.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของโลหะแทรนซิชันด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโทรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy) และสีของวัสดุผสม

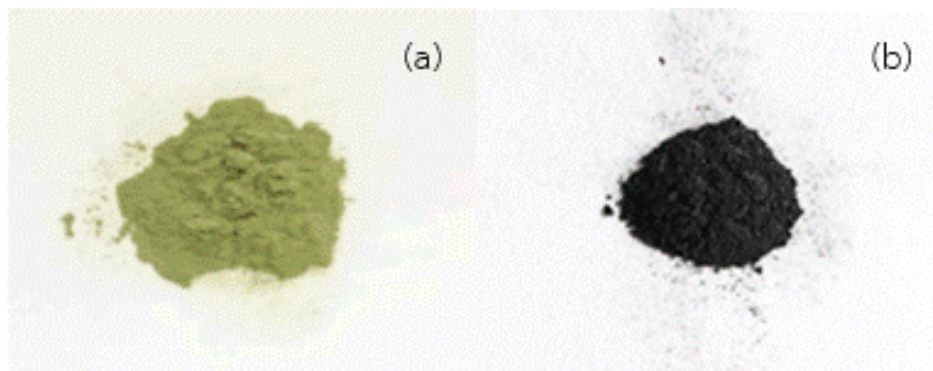
จากการเตรียมวัสดุเปล่งแสงสารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกา โดยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด เป็นเวลา 15 – 20 นาที ที่อุณหภูมิห้อง แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบเทคนิค AAS ของ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) และ Zn(II) ที่ความยาวคลื่น 357.87, 248.33, 240.73, 232.00 และ 213.86 nm จากการศึกษาคurve กราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) ของโลหะแต่ละชนิดที่ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R-Square) เท่ากับ 0.9977, 0.9976, 0.9982, 0.9977, 0.9973 และ 0.9966 ในตารางที่ 4.11

#### ตารางที่ 4.11

ปริมาณของโลหะแทรนซิชันเตรียมจากวิธีการดูดซับโลหะก่อนบดด้วยเทคนิค AAS

Hybrid Materials	Metal Ion (mg/g)	Color Appearance
8hq@Cr(III)_MCM	0.9435	Light moss-green
8hq@Fe(III)_MCM	0.9739	Black
8hq@Co(II)_MCM	0.9327	Khaki-camel
8hq@Ni(II)_MCM	0.9362	Light-green
8hq@Zn(II)_MCM	0.9126	Light-yellow
8hq@Cr/Fe(III)_MCM	Cr(III) = 0.4902 Fe(III) = 0.4605	Brow-black
8hq@Co/Ni(II)_MCM	Co(II) = 0.4776 Ni(II) = 0.4927	Khaki-camel

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS ดังตารางที่ 4.11 ยืนยันว่ามีโลหะแทรนซิชันในวัสดุผสม เมื่ออบกับ 8hq พบว่าสีของผลิตภัณฑ์เปลี่ยนไปจากการตั้งต้น ดังภาพที่ 4.50–4.52 แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงโคออร์ดิเนชันของโลหะแทรนซิชันซึ่งอาจเกิดจากสารเกิดประกอบกับ 8hq



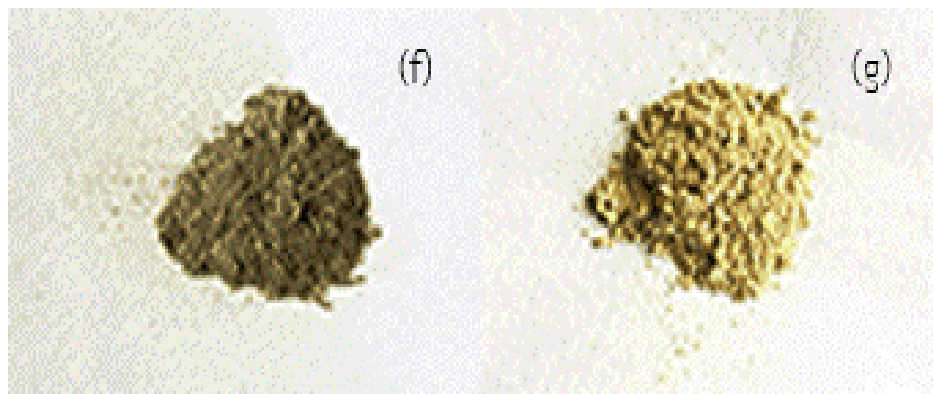
**ภาพที่ 4.50** วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Cr(III), Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกา โดยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด: 8hq@Cr(III)\_MCM (a) และ 8hq@Fe(III)\_MCM (b)

จากภาพที่ 4.50 แสดงลักษณะของวัสดุผสม 8hq@Cr(III)\_MCM (4.45a) ปรากฏลักษณะเป็นผงสีเขียว-มอสอ่อน มีปริมาณโลหะ Cr(III) เท่ากับ 0.9435 mg/g และวัสดุผสม 8hq@Fe(III)\_MCM (4.50b) แสดงลักษณะเป็นผงสีดำ มีปริมาณโลหะ Fe(III) เท่ากับ 0.9792 mg/g



**ภาพที่ 4.51** วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด: 8hq@Co(II)\_MCM (c), 8hq@Ni(II)\_MCM (d) และ 8hq@Zn(II)\_MCM (e)

ภาพที่ 4.51 วัสดุผสม 8hq@Co(II)\_MCM (4.51c) แสดงลักษณะเป็นผงสีน้ำตาลคามาเมล มีปริมาณ Co(II) เท่ากับ 0.9362 mg/g, วัสดุผสม 8hq@Ni(II)\_MCM (4.51d) แสดงลักษณะเป็นผงสีเขียวเหลืองอ่อน มีปริมาณโลหะ Ni(II) เท่ากับ 0.9568 mg/g และ วัสดุผสม 8hq@Zn(II)\_MCM (4.51e) แสดงลักษณะเป็นผงสีเหลืองสว่าง มีปริมาณโลหะ Zn(II) เท่ากับ 0.9126 mg/g



**ภาพที่ 4.52** วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด: 8hq@Cr/Fe(III)\_MCM (f) และ 8hq@Co/Ni(II)\_MCM (g)

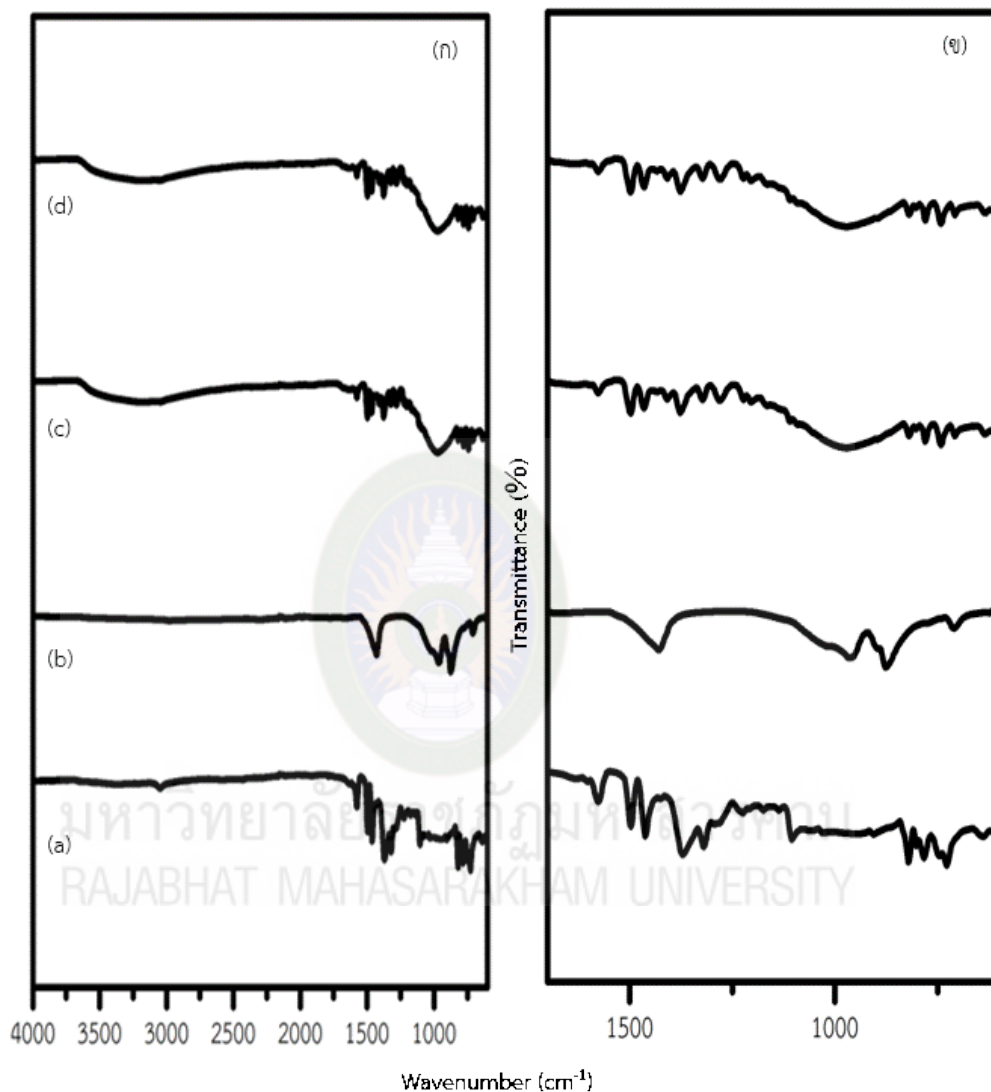
ภาพที่ 4.52 วัสดุผสม 8hq@Cr/Fe(III)\_MCM (4.52f) แสดงลักษณะเป็นผงสีน้ำตาลดำอ่อน มีปริมาณโลหะ Cr(III) เท่ากับ 0.4902 mg/g และ Fe(III) เท่ากับ 0.4605 mg/g ตามลำดับ และวัสดุผสม 8hq@Co/Ni(II)\_MCM (4.52g) แสดงลักษณะเป็นผงสีน้ำตาลกาก็ มีปริมาณโลหะ Co(II) เท่ากับ 0.4776 mg/g และ Ni(II) เท่ากับ 0.4927 mg/g ตามลำดับ

#### 4.2.3.2 ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

จากการศึกษาด้วยฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนทรานซิชันไอออน Cr(III) และ Fe(III) กับวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด จากภาพที่ 4.53 ตารางที่ 4.12 ผลลัพธ์ 8hq@Cr(III)\_MCM (4.53c) พบแถบการสั่นตำแหน่ง  $970\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ Si-O Stretching ซึ่งยืนยันว่าสารเชิงซ้อนเกิดภายนอกรูพรุนเนื่องจากไม่เปลี่ยนโครงสร้างของพันธะ Si-O และ 8hq@Fe(III)\_MCM (4.53d) พบแถบการสั่นในตำแหน่ง  $1062\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ Si-O-Si Stretching ยืนยันการปรากฏของโครงสร้างวัสดุรูพรุนซิลิกา (Roschat et al., 2016) และพบแถบค่อนข้างกว้างที่  $3175\text{--}3227\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นแถบการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) ที่แสดงถึงการเกิด Bridging กันระหว่าง Metal-OH (Freitas et al., 2015) การสั่นของพันธะ C-H Bend out-of-plane Vibration และ C-H Wag ที่เลขคลื่น  $740, 789$  และ  $816\text{ cm}^{-1}$  ของ 8hq@Cr(III)\_MCM และ  $740, 786,$  และ  $813\text{ cm}^{-1}$  ของ 8hq@Fe(III)\_MCM ตามลำดับ ซึ่งเป็นการสั่นของวงแหวนอะโรมาติกของ 8hq เกิดการเลื่อนไปตำแหน่งที่พลังงานสูงขึ้นเมื่อเทียบกับของแข็ง 8hq คือ  $705, 739, 778$  และ  $815\text{ cm}^{-1}$  อีกทั้งยังพบ



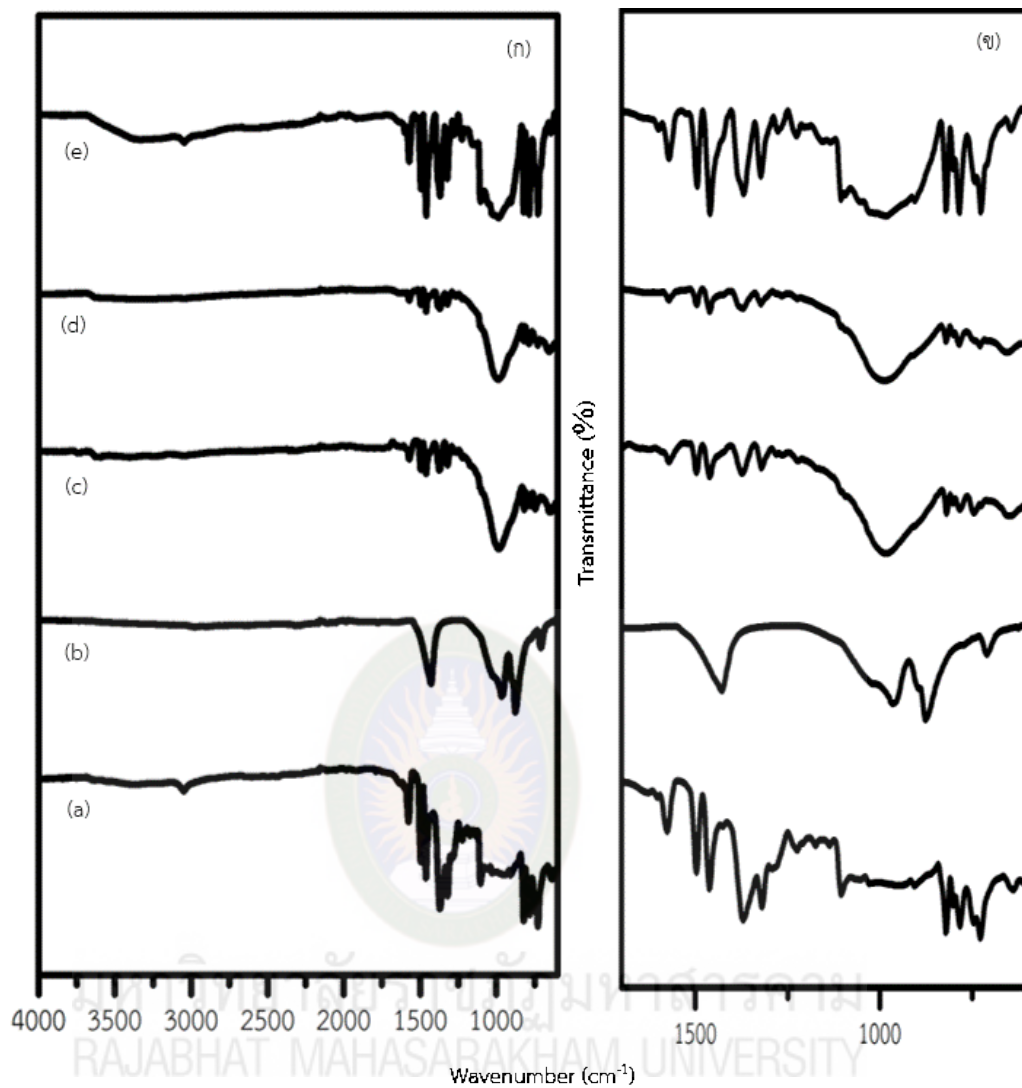
แถบการสั่นที่ช่วง  $1400\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับพันธะ Ring Stretching ของ 8hq แสดงว่ามีการเกิดโคออร์ดิเนชันระหว่างโลหะแทรนซิชันไอออนและ 8hq (Pimchan et al., 2014)



**ภาพที่ 4.53** FT-IR Spectra ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Cr(III) และ Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากการเตรียมโดยการดูดซับโลหะก่อนบด (ก): 8hq (a), MCM (b), 8hq@Cr(III)\_MCM (c) และ 8hq@Fe(III)\_MCM (d) และภาพขยาย  $1400\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  (ข)

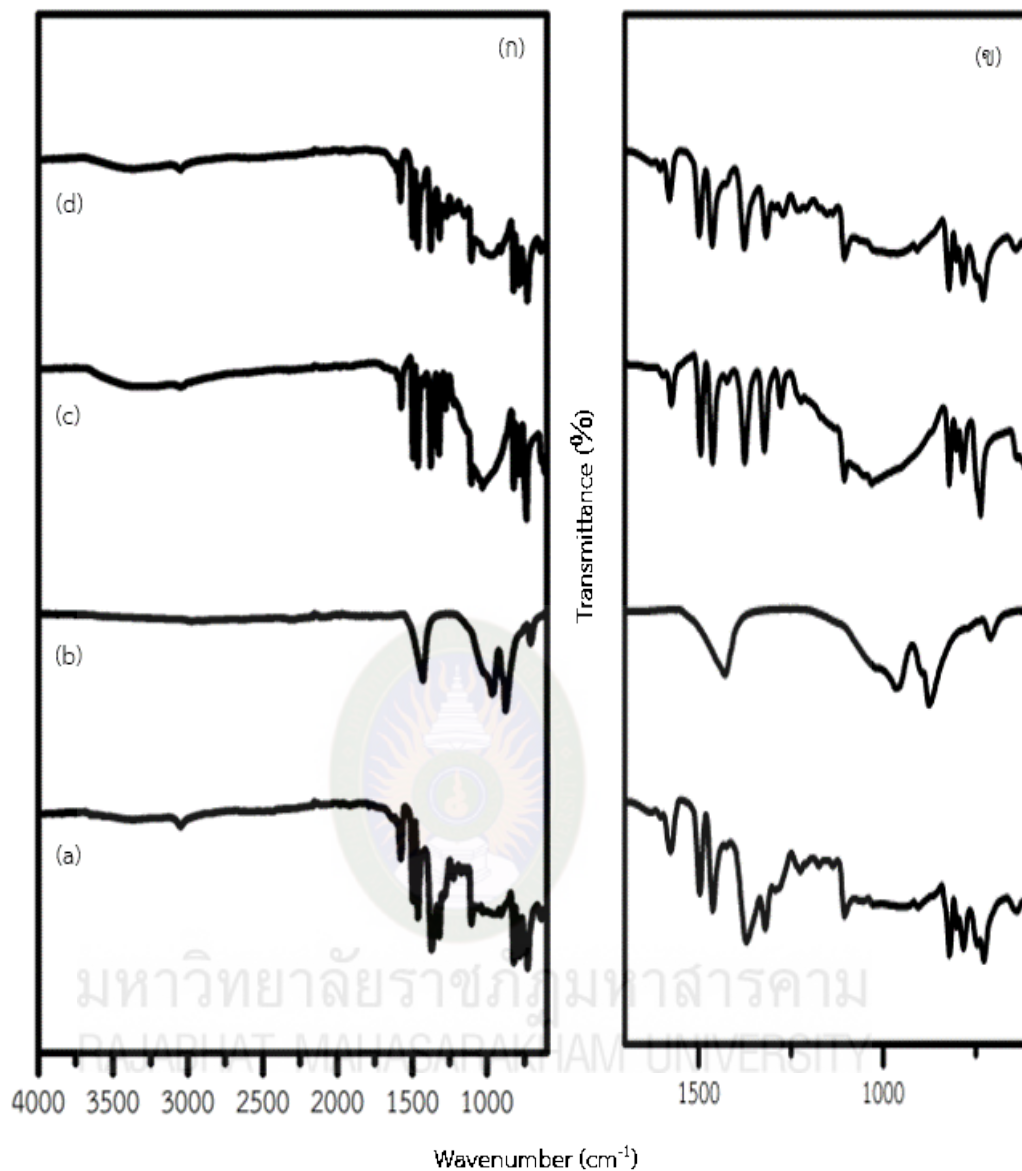


ภาพที่ 4.54 ตารางที่ 4.12 FT-IR Spectra ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยการดูดซับโลหะก่อนบด ผลิตภัณฑ์จากวัสดุ 8hq@Co(II)\_MCM, 8hq@Ni(II)\_MCM และ 8hq@Zn(II)\_MCM พบแถบการสั่นในที่ตำแหน่ง 983, 987 และ 982  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ Si-O Stretching ซึ่งสามารถบอกได้ว่าสารเชิงซ้อนเกิดภายนอกรูพรุน เนื่องจากไม่มีเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพันธะ ยืนยันการปรากฏของโครงสร้างวัสดุรูพรุนซิลิกา (Roschat et al., 2016 และพบแถบที่ค่อนข้างกว้างในช่วง 3044–3051  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นแถบการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) ที่แสดงถึงการเกิด Bridging กันระหว่าง Metal-OH (Freitas et al., 2015) การสั่นของพันธะ C-H Bend out-of-plane Vibration และ C-H Wag ที่เลขคลื่น 740, 786 และ 813  $\text{cm}^{-1}$  ของวัสดุผสม 8hq@Co(II)\_MCM (4.49c) ที่เลขคลื่น 733, 787, และ 881  $\text{cm}^{-1}$  ของวัสดุผสม Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM (4.49d) และที่เลขคลื่น 726, 785 และ 820  $\text{cm}^{-1}$  ของวัสดุผสม 8hq@Zn(II)\_MCM (4.49e) ตามลำดับ ซึ่งเป็นการสั่นของวงแหวนอะโรมาติกของ 8hq เกิดการเลื่อนไปตำแหน่งที่พลังงานสูงขึ้นเมื่อเทียบกับของแข็ง 8hq ที่เลขคลื่น 705, 739, 778 และ 815  $\text{cm}^{-1}$  อีกทั้งยังพบแถบการสั่นในช่วงเลขคลื่น 1400–1700  $\text{cm}^{-1}$  สอดคล้องกับพันธะ Ring Stretching ของ 8hq แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดโคออร์ดิเนชันระหว่างโลหะแทรนซิชันไอออนและ 8hq (Pimchan et al., 2014)



ภาพที่ 4.54 FT-IR Spectra ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมแทนซิซันไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากการเตรียมโดยการดูดซับโลหะก่อนบด (ก): 8hq (a), MCM (b), 8hq@Co(II)\_MCM (c), 8hq@Ni(II)\_MCM (d) และ 8hq@Zn(II)\_MCM (e) และภาพขยายช่วงเลขคลื่น 1400–1700  $\text{cm}^{-1}$  (ข)

ภาพที่ 4.55 ตารางที่ 4.12 FT-IR Spectra ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนแตรนซิซันไอออนผสม Cr/Fe(II) และ Co/Ni(II) กับวัสดุรูพรุนซิลิกาด้วยการดูดซับโลหะก่อนอบด ผลิตภัณฑ์จากวัสดุ 8hq@Cr/Fe(II)\_MCM และ 8hq@Co/Ni(II)\_MCM พบแถบการสั่นตำแหน่ง 982 และ 1025  $\text{cm}^{-1}$  สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ Si-O-Si Stretching และ Si-O Stretching ตามลำดับ ยืนยันการปรากฏของโครงสร้างวัสดุรูพรุนซิลิกา (Roschat et al., 2016) และพบแถบที่ค่อนข้างกว้างในช่วง 3051  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นแถบการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (O-H) ที่แสดงถึงการเกิด Bridging กันระหว่าง Metal-OH (Freitas et al., 2015) การสั่นของพันธะ C-H Bend out-of-plane Vibration และ C-H Wag ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 735, 787, และ 816  $\text{cm}^{-1}$  ของ 8hq@Cr/Fe(II)\_MCM (4.50c) และที่ตำแหน่งเลขคลื่น 735, 787, และ 818  $\text{cm}^{-1}$  ของ 8hq@Co/Ni(II)\_MCM (4.50d) ตามลำดับ แสดงลักษณะการสั่นของวงแหวนอะโรมาติกของ 8hq เกิดการเลื่อนไปตำแหน่งที่พลังงานสูงขึ้นเมื่อเทียบกับของแข็ง 8hq ที่เลขคลื่น 705, 739, 778 และ 815  $\text{cm}^{-1}$  อีกทั้งยังพบแถบการสั่นในช่วงเลขคลื่น 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับพันธะ Ring Stretching ของ 8hq แสดงว่ามีการเกิดโคออร์ดิเนชันระหว่างโลหะแตรนซิซันไอออนและ 8hq (Pimchan et al., 2014)



**ภาพที่ 4.55** FT-IR Spectra ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมแทนซีซันไอออน Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากการเตรียมโดยการดูดซับโลหะก่อนบด (ก): 8hq (a), MCM (b), 8hq@Cr/Fe(II)\_MCM (c) และ 8hq@Co/Ni(II)\_MCM (d) และภาพขยาย 1400–1700  $\text{cm}^{-1}$  (ข)

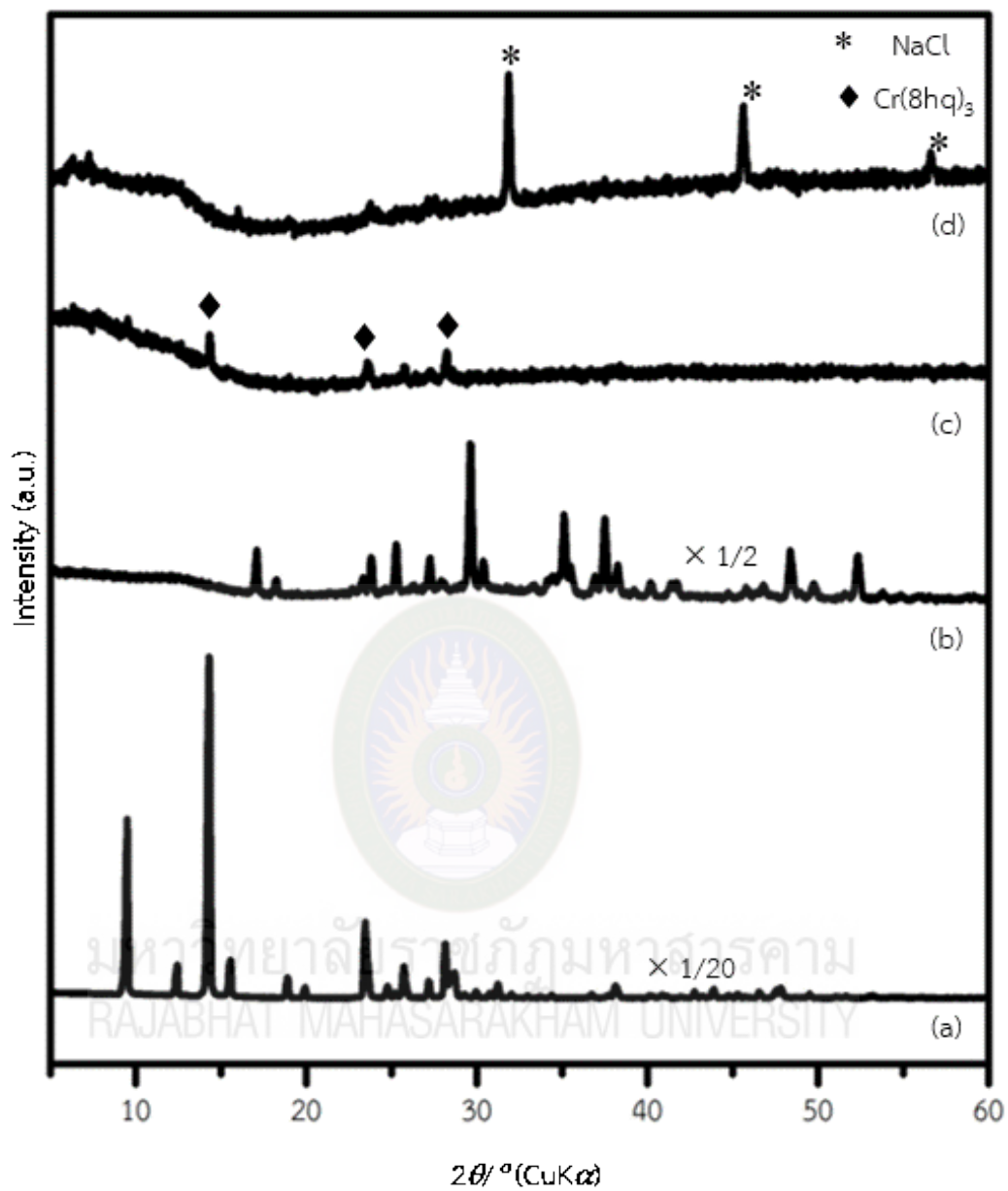
## ตารางที่ 4.12

ความถี่และชนิดการสั่นของพันธะด้วยเทคนิค FT-IR ของวัสดุผสมที่ได้จากวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด

Assignment	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )						
	8hq@Cr(III)_MCM	8hq@Fe(III)_MCM	8hq@Co(II)_MCM	8hq@Ni(II)_MCM	8hq@Zn(II)_MCM	8hq@Cr/Fe(III)_MCM	8hq@Co/Ni(II)_MCM
Si-O-Si +	970	1022	983	987	982	1025	982
Si-O Stretching							
Metal-O-H	3175	3227	3044		3044	3051	3051
Stretching			3248		3331	3249	3355
Ring Stretching	1462	1425	1458	1458	1460	1460	1460
	1498	1461	1497	1497	1495	1496	1498
	1634	1496	1570	1569	1571	1574	1579
		1574	1628		1599		
C-H Bending +	1373	1377	1372	1373	1368	1374	1373
Ring Stretching							
C-H Bending	1323	1324	1316	1318	1322	1320	1314
C-H Stretching +	1278	1273	1269	1267	1225	1275	1224
C-H Bending					1276		1276
C-O Stretching	1209				1093	1098	1098
+ C-H Bending					1105		1148
C-H Bend out-	740	740	740	733	726	739	735
of-plane	780	789	786	787	785	788	787
+ C-H Wag	814	816	813	881	820	816	818
In-plane ring	629	615	648	656	645	626	642
Deformation							

#### 4.2.3.3 ผลการวิเคราะห์เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)

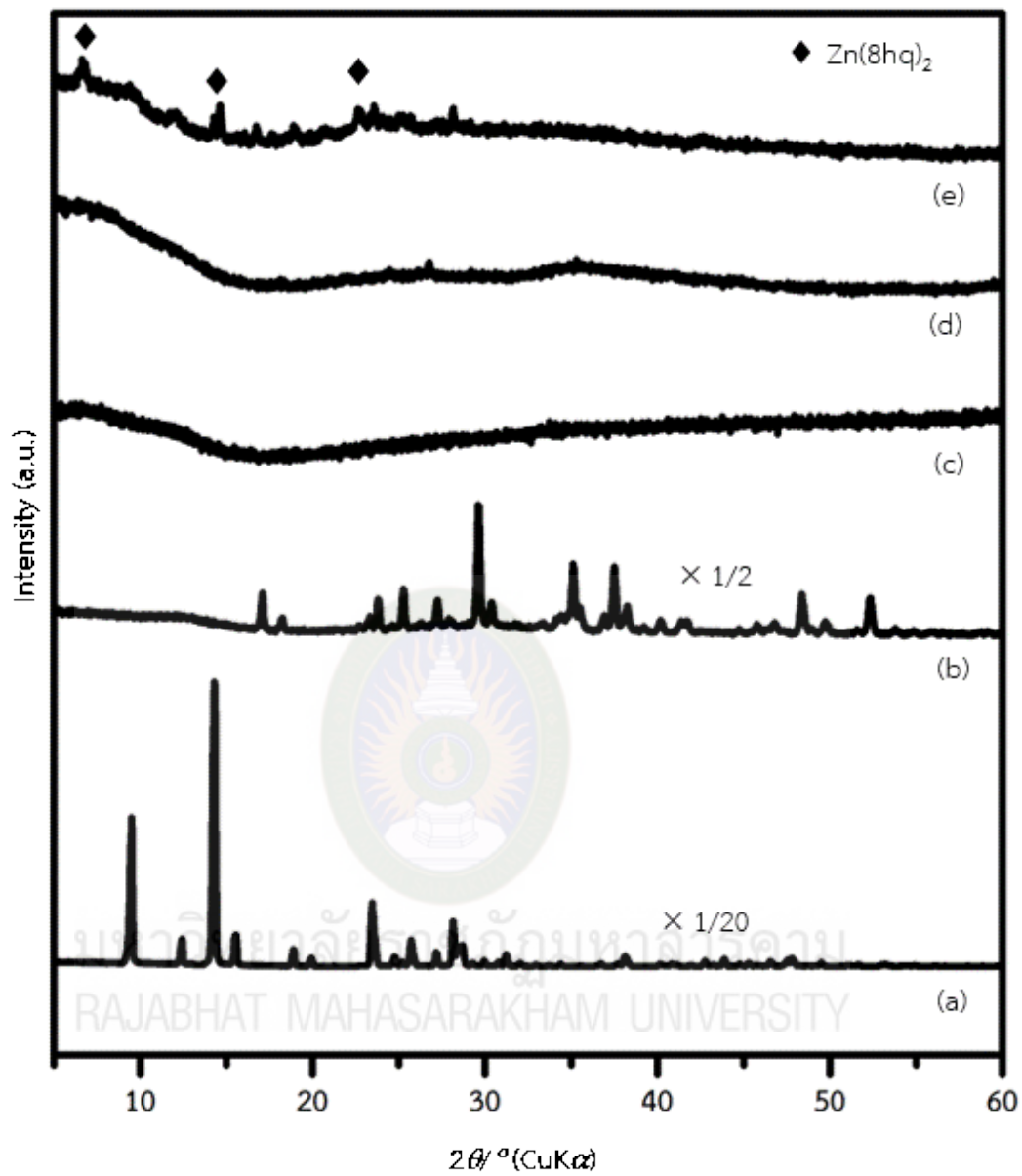
จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แบบผงของวัสดุผสมเชิงซ้อน โลหะแตรนซิชันกับ 8hq ลงในวัสดุรูพรุนซิลิกา จากการเตรียมโดยปฏิกิริยาในสถานะของแข็งด้วยวิธีการดูดซับโลหะก่อนอบ จากภาพที่ 4.56 พบว่า XRD Pattern ของ 8hq@Cr(III)\_MCM (4.56c) และ 8hq@Fe(III)\_MCM (4.56d) ไม่ปรากฏลักษณะพีกของ 8hq แสดงว่าไม่มี 8hq อิสระอยู่ภายนอกวัสดุรูพรุนซิลิกาหรือมีปริมาณน้อยจนไม่พบ (Pimchan et al., 2011) และ XRD Pattern ของ 8hq@Cr(III)\_MCM (4.56c) ไม่ปรากฏพีกของวัสดุรูพรุนซิลิกา และพบว่ามีลักษณะเฟสเป็นของซิลิกาอสัณฐาน (Costa & Paranhos, 2018) และ XRD Pattern ของผลิตภัณฑ์พบพีกใหม่ที่  $2\theta$  เท่ากับ  $9.51^\circ$ ,  $14.38^\circ$ , และ  $28.43^\circ$  สอดคล้องกับสารเชิงซ้อนอิสระ  $\text{Cr}(\text{8hq})_3$  เมื่อเทียบกับรูปแบบมาตรฐาน แสดงให้เห็นว่าสารเชิงซ้อนอิสระไม่สามารถแทรกเข้าไปในรูพรุนซิลิกาได้ เช่นเดียวกับ XRD Pattern ของ 8hq@Fe(III)\_MCM (4.56d) ที่ปรากฏเฟสแสดงลักษณะซิลิกาอสัณฐาน แต่ไม่พบ XRD Pattern ของสารเชิงซ้อนอิสระ แสดงให้เห็นว่าสารเชิงซ้อนอิสระแทรกอยู่ภายในรูพรุนซิลิกา อีกทั้งพบเฟสใหม่ที่  $2\theta$  เท่ากับ  $31.85^\circ$ ,  $45.57^\circ$  และ  $56.60^\circ$  ตรงกับทิศทางผลึก 200, 220 และ 222 ตามลำดับ ซึ่งเป็นลักษณะของ  $\text{NaNO}_3$  (JCPDS No. 5-0628) (Dingyi Li et al., 2018) เช่นเดียวกับการเตรียมด้วยวิธีการเรียงลำดับและวิธีการบดรวม แสดงให้เห็นว่าการเตรียมวัสดุผสมเชิงซ้อน โลหะแตรนซิชันกับ 8hq โดยการเกิดปฏิกิริยาของของแข็ง (Solid-state Reaction) ผ่านขั้นตอนการดูดซับโลหะก่อนอบเกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะของโครงสร้างของวัสดุรูพรุนซิลิกา และไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวของโมเลกุลในโครงสร้าง



ภาพที่ 4.56 XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมแตรนซิชันไอออน Cr(III) และ Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยการดูดซับโลหะก่อนบด: 8hq (a), MCM (b), 8hq@Cr(III)\_MCM (c), และ 8hq@Fe(III)\_MCM (d)

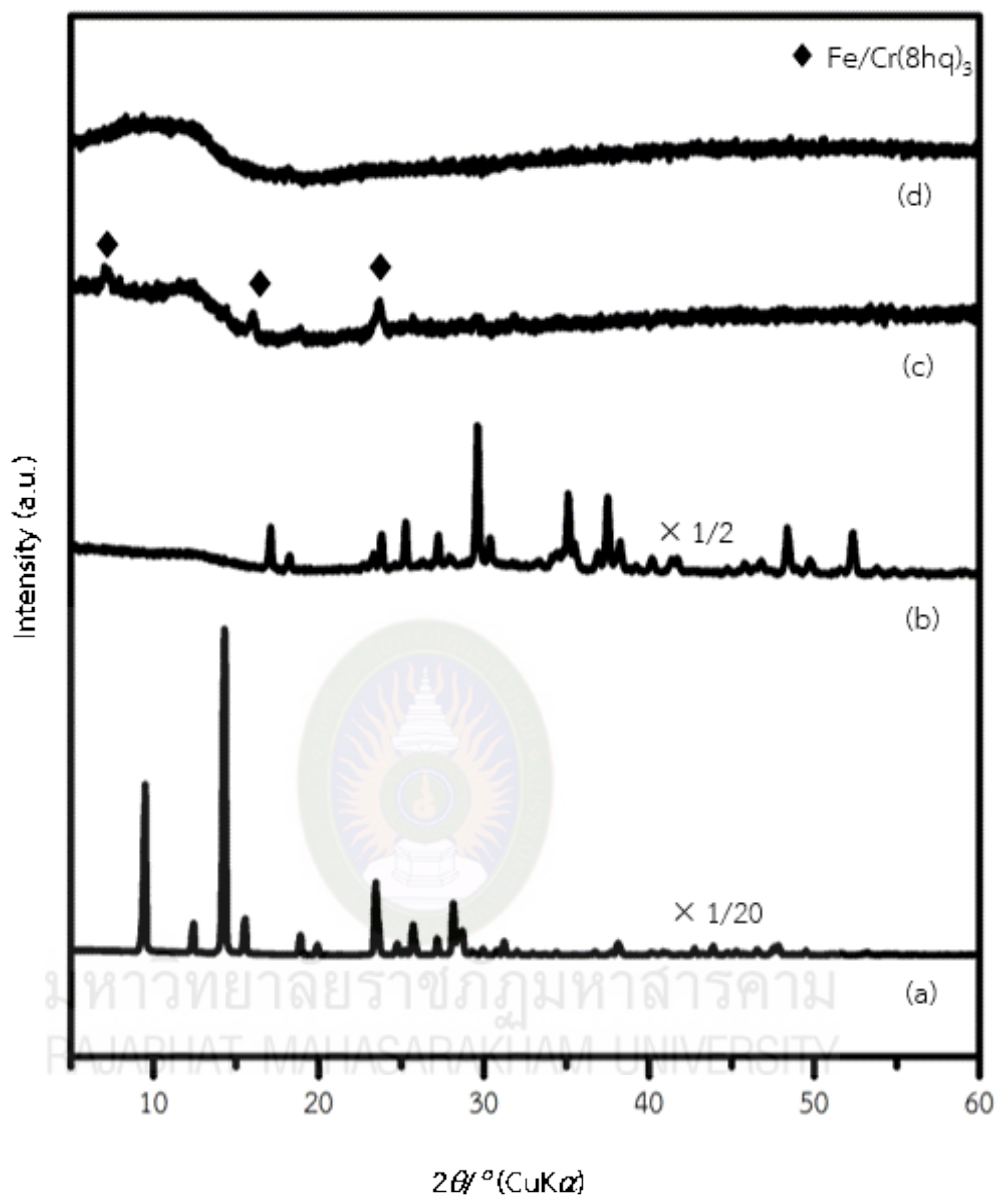


ภาพที่ 4.57 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผสมจากโลหะ แทรนซิชันของกลุ่มไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) พบว่า ลักษณะ XRD Patterns ของวัสดุผสม 8hq@Co(II)\_MCM (4.57c) และ 8hq@Ni(II)\_MCM (4.57d) ไม่ปรากฏพีคของ 8hq แสดงว่าไม่มี 8hq อิสระอยู่ภายนอกรูพรุนหรือมีปริมาณน้อยจนไม่พบ (Pimchan et al., 2011) ในขณะที่ XRD Patterns ของวัสดุผสม 8hq@Zn(II)\_MCM (4.57e) ปรากฏพีคของ 8hq ที่ตำแหน่ง  $14.30^\circ$  บ่งบอกได้ว่าสารประกอบ 8hq อยู่บริเวณภายนอกของวัสดุรูพรุนซิลิกา นอกจากนี้ยังพบพีคที่ตำแหน่ง  $6.61^\circ$ ,  $22.63^\circ$ ,  $23.44^\circ$  และ  $28.17^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับสารเชิงซ้อนอิสระ  $Zn(8hq)_2$  เมื่อเทียบกับรูปแบบมาตรฐาน แสดงให้เห็นว่าสารเชิงซ้อนอิสระอยู่บริเวณภายนอกรูพรุนซิลิกา ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมด้วยโลหะ Co(II) และ Ni(II) ไม่ปรากฏ XRD Patterns ของสารอื่น แสดงให้ว่าสารต่าง ๆ เข้าไปแทรกภายในช่องว่างของซิลิกา ซึ่งจากภาพที่ 4.57 พบว่า XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 มีลักษณะเป็นซิลิกาอสัณฐาน (Costa & Paranhos, 2018) และแสดงให้เห็นว่าวิธีการเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนด้วยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบดทำให้โครงสร้างของซิลิกาเกิดการเปลี่ยนแปลง และไม่สามารถควบคุมการจัดเรียงตัวของสารต่าง ๆ ทั้งจากภายในและภายนอกช่องว่างซิลิกา



ภาพที่ 4.57 XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมแตรนซิชันไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากขั้นตอนการเตรียมโดยการดูดซับโลหะก่อนบด: 8hq (a), MCM (b), 8hq@Co(II)\_ MCM (c), 8hq@Ni(II)\_ MCM (d) และ 8hq@Zn(II)\_ MCM (e)

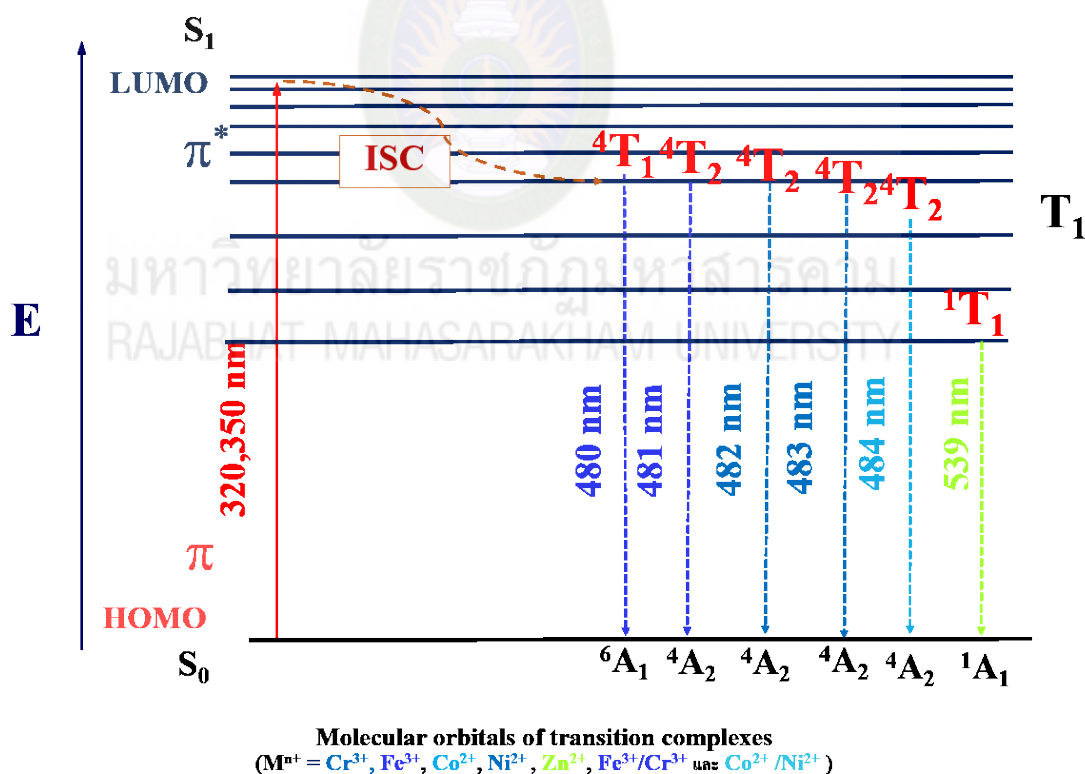
ภาพที่ 4.58 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุผสมของโลหะแทรนซิชันผสมกลุ่มไอออน Cr(III) /Fe(III) และ Co(II)/Ni(II) ปรากฏว่า XRD Patterns ของวัสดุผสม 8hq@Cr/Fe(II)\_MCM (4.58c) และ 8hq@Co/Ni(II)\_MCM (4.58d) ไม่ปรากฏลักษณะพีกของ 8hq แสดงว่าไม่มี 8hq อิสระอยู่ภายนอกรูพรุนหรือมีปริมาณน้อยจนไม่พบ (Pimchan et al., 2011) และ XRD Patterns ของวัสดุผสมทั้ง 2 ชนิด แสดงลักษณะเป็นซีลิกาอสัณฐาน (Costa & Paranhos, 2018) และ XRD Patterns ของ 8hq@ Cr/Fe(III)\_MCM (4.58c) พบพีกใหม่ที่  $2\theta$  เท่ากับ  $7.05^\circ$ ,  $16.02^\circ$ ,  $18.51^\circ$ ,  $23.73^\circ$  สอดคล้องกับลักษณะของสารเชิงซ้อนอิสระ Cr(8hq)<sub>3</sub> และ Fe(8hq)<sub>3</sub> เมื่อเทียบกับรูปแบบมาตรฐาน แสดงให้เห็นว่าสารเชิงซ้อนอิสระอยู่บริเวณรอบรูพรุนซีลิกา ในขณะที่ XRD Patterns ของ 8hq@ Co/Ni(II)\_MCM (4.58d) ไม่ปรากฏเฟสของสารอื่น ๆ แสดงให้เห็นว่าสารเชิงซ้อนอิสระและสารอื่น ๆ แทรกอยู่ในช่องว่างซีลิกา จากการศึกษาด้วยเทคนิค XRD การเตรียมวัสดุผสมเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับ 8hq ลงในวัสดุรูพรุนซีลิกาโดยการเกิดปฏิกิริยาของแข็ง (Solid-state Reaction) ผ่านขั้นตอนการดูดซับโลหะก่อนบดทำให้วัสดุรูพรุนซีลิกาชนิดเมโซพอร์ซีลิกาเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นซีลิกาอสัณฐาน และไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวของสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันได้อย่างเป็นระบบระเบียบภายในช่องว่างของวัสดุรูพรุนซีลิกาดังจะเห็นว่า มีสารบางส่วนไม่ถูกดูดซับเข้าภายในช่องว่างซีลิกา และส่วนมากไม่พบสารอื่น เช่น NaCl หรือ NaNO<sub>3</sub> แสดงให้เห็นว่าสารเหล่านี้อยู่ในรูพรุน



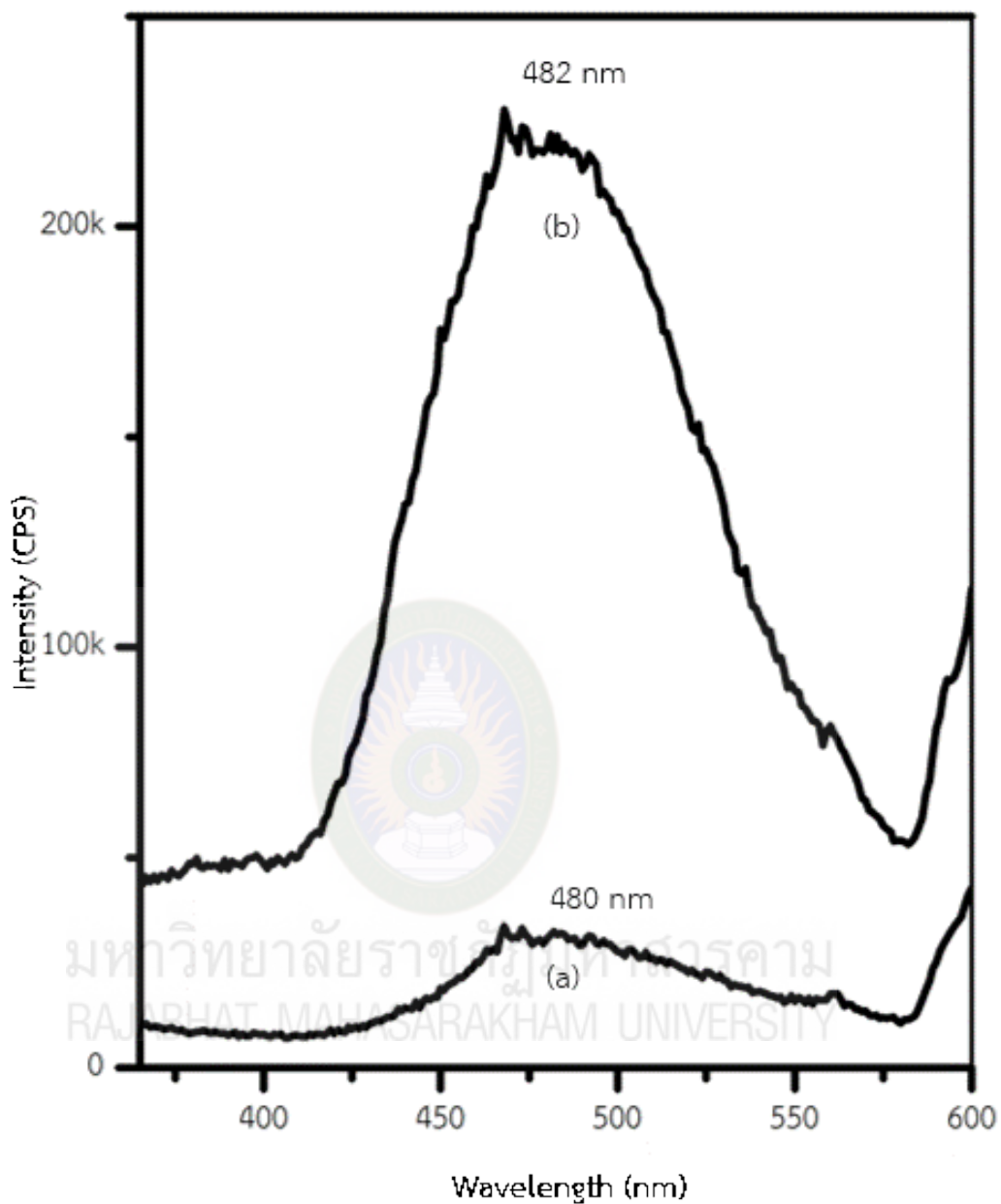
**ภาพที่ 4.58** XRD Patterns ของผลิตภัณฑ์จากวัสดุผสมแตรนซิซันไอออนผสม Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากการเตรียมโดยการดูดซับโลหะก่อนบด: 8hq (a), MCM (b), 8hq@Cr/Fe(III)\_MCM (c) และ 8hq@Co/Ni(II)\_MCM (d)

#### 4.2.3.4 ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี (Fluorescence Spectroscopy)

จากการศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับวัสดุพอร์นซิลิกาในสถานะของแข็งจากวิธีการดูดซับโลหะก่อนบดด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปีพบว่าสมบัติการเปล่งแสง Fluorescence มีกลไกการเปล่งแสง เมื่อแทรนซิชันไอออนได้รับพลังงานกระตุ้นอิเล็กตรอนจากชั้นพลังงาน  $A_{2g}$  ของ Phenoxide ไปยังชั้นพลังงาน  $T_{2g}$  ของ Pyridine ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) เมื่ออิเล็กตรอนตกกลับมายังชั้นพลังงาน  $A_{2g}$  ( $\pi^* \rightarrow \pi$ ) จะเกิดการถ่ายเทพลังงานที่สถานะซิงเกิลตกระตุ้น ( $S_1$ ) ไปยังสถานะทริเปิลตกระตุ้น ( $T_1$ ) พร้อมกับเกิดคลอสรีเล็กเซชันของอิเล็กตรอนร่วมด้วย จากนั้นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำลงและเคลื่อนที่กลับมายังสถานะซิงเกิลตพื้น ( $S_0$ ) จึงเกิดการเปล่งแสงที่มีความยาวคลื่นต่าง ๆ (Pimchan et al., 2011) ดังภาพ 4.59 และแสดงลักษณะ Emission Spectra โดยจำแนกอภิปรายตามกลุ่มแทรนซิชันไอออน ดังภาพที่ 4.60–4.63



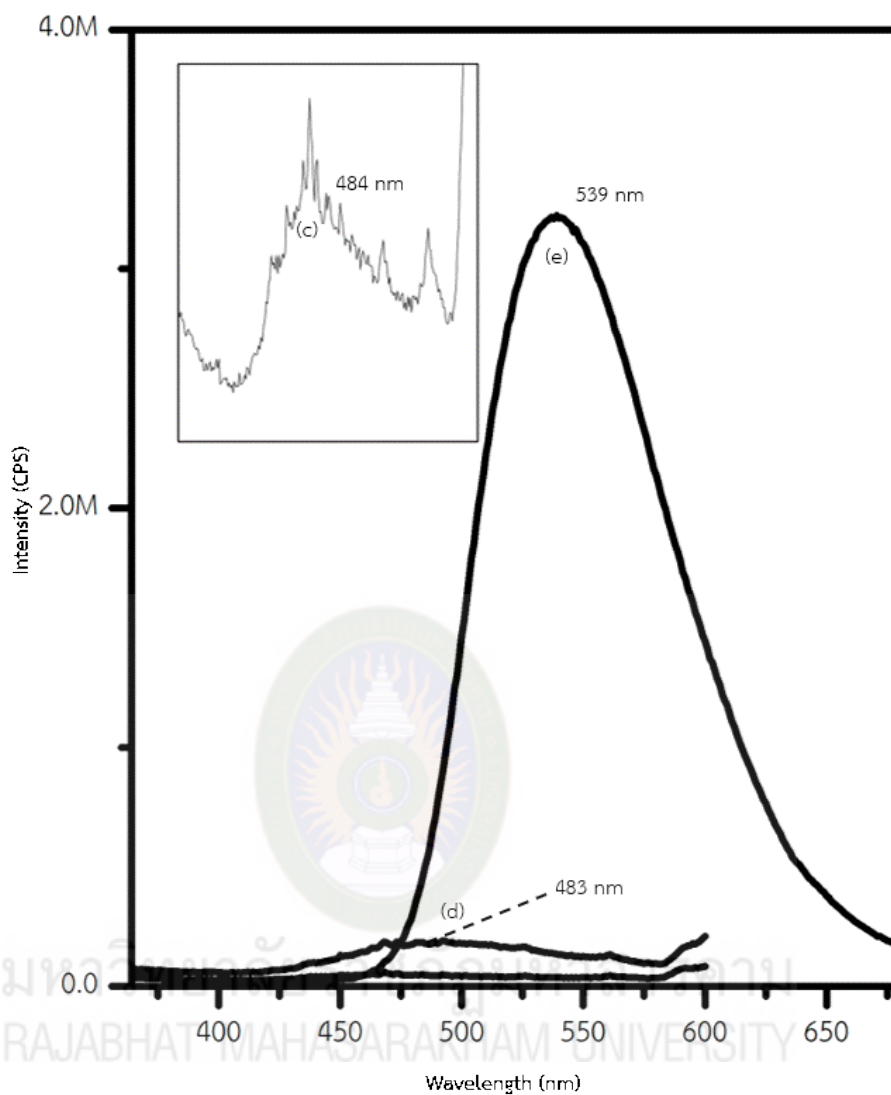
ภาพที่ 4.59 กลไกการเปล่งแสงของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับวัสดุพอร์นซิลิกาที่เตรียมจากวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด



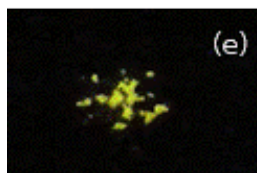
ภาพที่ 4.60 Emission Spectra ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Cr(III) และ Fe(III) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด: 8hq@Cr(III)\_MCM (a), และ 8hq@Fe(III)\_MCM (b)

เมื่อทดสอบสมบัติเชิงแสงโดยให้พลังงานที่ความยาวคลื่น 320 nm พบว่าวัสดุผสมของ 8hq@Cr(III)\_MCM (4.60a) และ 8hq@Fe(III)\_MCM (4.60b) ที่เตรียมได้จากวิธีการดูดซับโลหะก่อน บดปรากฏฟีกการเปล่งสูงสุดที่ 482 และ 480 nm เกิดจากอิเล็กตรอนถ่ายเทพลังงานจาก  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  และ  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  ตามลำดับ (4.59) ซึ่งฟีกมีการเปลี่ยนช่วงการเปล่งแสงเลื่อนไปทางสีฟ้า (Blue-shifted) เมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อน Cr(8hq)<sub>3</sub> (495 nm) และ Fe(8hq)<sub>3</sub> (494 nm) แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดอันตรกิริยาของผลิตภัณฑ์ทำให้โครงสร้างโมเลกุลขนาดเล็กส่งผลต่อการเลื่อนไปทางสีฟ้า (Blue-shifted) โดยเพิ่มความกว้างของแถบระดับพลังงาน (Band Gap Energy) ระหว่างชั้นระดับพลังงาน HOMO และ ชั้นระดับพลังงาน LUMO (Badiei et al., 2011, Pimchan et al., 2014) นอกจากนี้ยังพบว่าประสิทธิภาพการเปล่งแสงของผลิตภัณฑ์วัสดุผสม 8hq@Cr(III)\_MCM และ 8hq@Fe(III)\_MCM มีค่าลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ Cr(8qh)<sub>3</sub> และ Fe(8qh)<sub>3</sub> ตามลำดับ (ตารางที่ 4.13) ซึ่งเป็นผลจากโมเลกุลของสารเชิงซ้อนและ/หรือมีสารอื่นปะปนอยู่ภายในช่องว่างซิลิกา โครงสร้างของผลิตภัณฑ์มีความซับซ้อนมากขึ้น จึงเพิ่มการเกิด Concentration Quenching และ Self-absorption ของผลิตภัณฑ์ ส่งผลให้เมื่อศึกษาสีของผลิตภัณฑ์ภายใต้แสง UV ไม่เกิดการเรืองแสง แสดงให้เห็นถึงว่าเตรียมวัสดุด้วยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบดไม่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสง (Sohmiya & Ogawa, 2011; Pimchan et al., 2014)



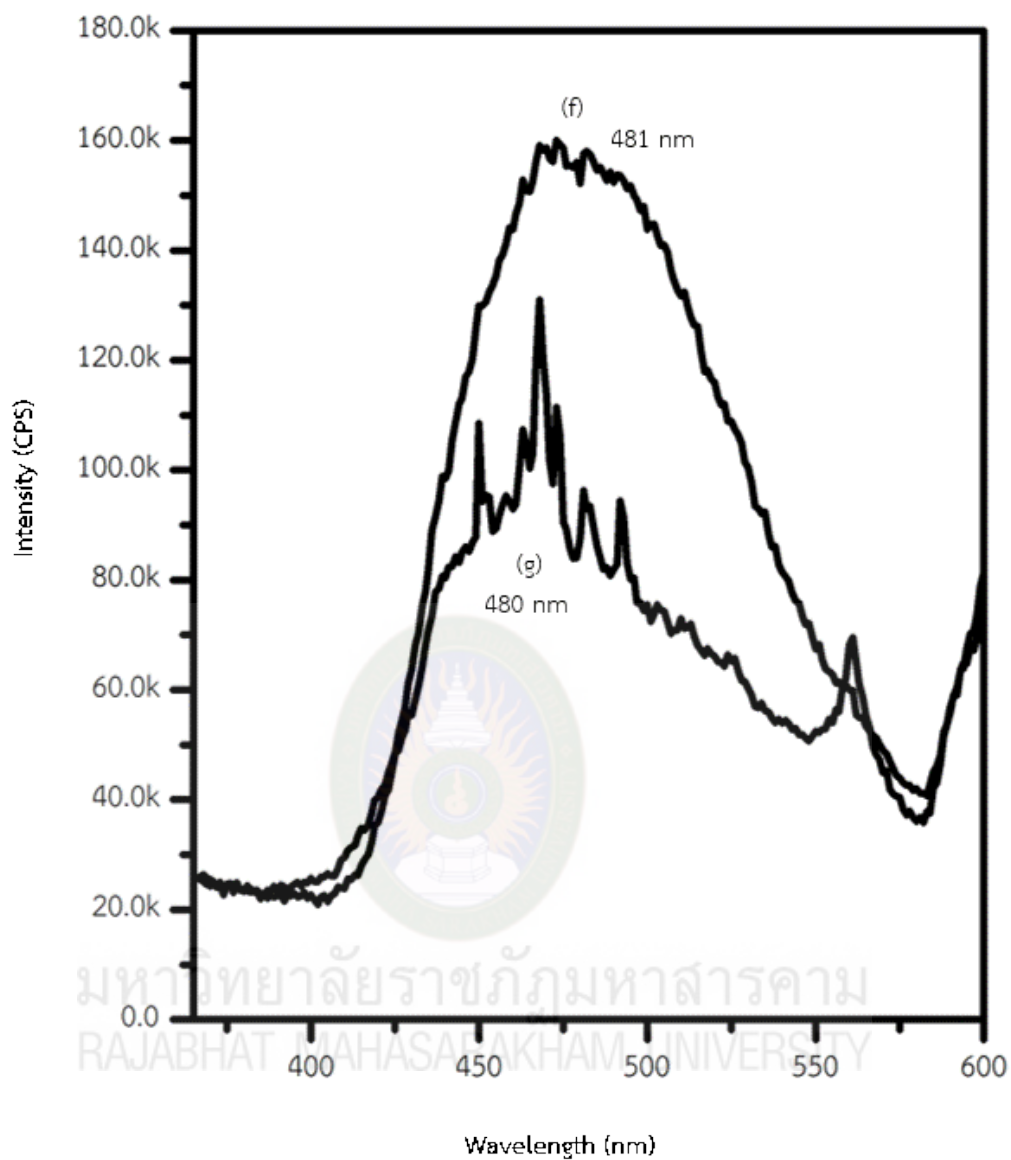


**ภาพที่ 4.61** Emission Spectra วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด: 8hq@Co(II)\_MCM (แทรก c), 8hq@Ni(II)\_MCM (d) และ 8hq@Zn(II)\_MCM (e)



**ภาพที่ 4.62** สีภายใต้แสง UV ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด 8hq@Zn(II)\_MCM (e)

ภาพที่ 4.61 และตารางที่ 4.13 แสดงวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับวัสดุรูพรุนซิลิกา (MCM) ที่เตรียมได้จากวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด โดยให้พลังงานที่ความยาวคลื่น 320 nm กับ 8hq@Co(II)\_MCM (4.61c) และ 8hq@Ni(II)\_MCM (4.61d) และความยาวคลื่น 350 nm กับ 8hq@Zn(II)\_MCM (4.60e) พบพีกการเปล่งสูงสุดที่ 484, 483 และ 539 nm ตามลำดับ เกิดจากอิเล็กทรอนิกส์ถ่ายเทพลังงานจาก  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  และ  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  ตามลำดับ (4.59) โดยเส้นการเปล่งแสงสูงสุดของวัสดุผสม 8hq@Co(II)\_MCM และ 8hq@Ni(II)\_MCM ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับเส้นการเปล่งแสงสูงสุดของสารเชิงซ้อนอิสระ แสดงให้เห็นว่าไม่มีเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารเชิงซ้อนกับพื้นผิวซิลิกา และประสิทธิภาพการเปล่งแสงพบว่า วัสดุผสม 8hq@Co(II)\_MCM และ 8hq@Ni(II)\_MCM มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ  $Co(8qh)_2$  และ  $Ni(8qh)_2$  ตามลำดับ เป็นผลจากโครงสร้างโมเลกุลของสารเชิงซ้อนและ/หรือสารอื่นปะปนอยู่กับวัสดุรูพรุนซิลิกาอย่างไม่เป็นระบบระเบียบจึงทำให้เพิ่มการเกิด Concentration Quenching และ Self-absorption ของผลิตภัณฑ์ ส่งผลให้เมื่อศึกษาสีของผลิตภัณฑ์ภายใต้แสง UV ไม่พบการเปล่งแสง (Sohmiya & Ogawa, 2011; Pimchan et al., 2014) สำหรับพีกการเปล่งแสงของวัสดุ 8hq@Zn(II)\_MCM (4.60e) มีการเปลี่ยนค่าการเปล่งแสงเลื่อนไปทางสีแดง (Red-shifted) เมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อน  $Zn(8qh)_2$  (509 nm) แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดโครงสร้างขนาดใหญ่ เนื่องจากพบสารเชิงซ้อนเกาะอยู่บริเวณรอบนอกและ/หรือมีโมเลกุลของน้ำอยู่ภายในผลิตภัณฑ์ จึงส่งผลต่อการเลื่อนไปทางสีแดง (Red-shifted) โดยลดความกว้างของแถบระดับพลังงาน (Band Gap Energy) ระหว่างชั้นระดับพลังงาน HOMO และ ชั้นระดับพลังงาน LUMO (Badiei et al., 2011; Pimchan et al., 2014) ในขณะที่ค่าความเข้มการเปล่งแสงของ 8hq@Zn(II)\_MCM มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับเชิงซ้อนอิสระ  $Zn(8qh)_2$  (ตารางที่ 4.13) จะเห็นได้ว่าสารเชิงซ้อน  $Zn(8qh)_2$  มีค่าความเข้มการเปล่งแสงดีถึงแม้ไม่อยู่ในวัสดุโฮสต์ ดังแสดงสีเรืองแสงของผลิตภัณฑ์ภายใต้แสง UV เป็นสีเหลือง (4.62) (Tsuboi et al., 2012; Rafiqi & Majid, 2015; Bizzarri et al., 2018) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงว่าเตรียมวัสดุด้วยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบดสามารถไม่สามารเพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสงได้



ภาพที่ 4.63 Emission Spectra วัสดุผสมสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด: 8hq@Cr/Fe(III)\_MCM (f) และ 8hq@Co/Ni(II)\_MCM (g)

วัสดุผสมของสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออน Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) และวัสดุรูพรุนซิลิกา (MCM) ที่เตรียมได้จากวิธีการดูดซับโลหะก่อนบดภาพที่ 4.56 และตารางที่ 4.13 โดยให้พลังงานกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 320 nm พบพีกการเปล่งแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 481 และ 480 nm ของ 8hq@Cr/Fe(III)\_MCM (4.63f) และ 8hq@Co/Ni(II)\_MCM (4.63g) ตามลำดับ เกิดจากอิเล็กตรอนถ่ายเทพลังงานจาก  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  (4.59) ปรากฏพีกเปลี่ยนค่าการเปล่งแสงเลื่อนไปทางสีแดง (Red-shifted) เมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อน Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub> (467 nm) และ Co/Ni(8hq)<sub>2</sub> (477 nm) แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดอันตรกิริยาของวัสดุผสมทำให้โครงสร้างมีขนาดใหญ่ขึ้น เกิดจากวัสดุมีโครงสร้างของสารเชิงซ้อน 2 ชนิดที่สามารถเกิดการรวมกันเป็นกลุ่มก้อนใหญ่ และ/หรือมีโมเลกุลของสารอื่น เช่น น้ำ NaCl และ NaNO<sub>3</sub> เป็นต้น รวมกันอย่างซับซ้อน (Integrate) จึงส่งผลต่อการเลื่อนไปทางสีแดง (Red-shifted) โดยลดความกว้างของแถบระดับพลังงาน (Band Gap Energy) ระหว่างชั้นระดับพลังงาน HOMO และ ชั้นระดับพลังงาน LUMO (Badiei et al., 2011; Pimchan et al., 2014) และประสิทธิภาพการเปล่งแสงของผลิตภัณฑ์ Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM และ Co/Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM มีค่าความเข้มลดลงเมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub> และ Co/Ni(8hq)<sub>2</sub> ตามลำดับ เป็นผลจากการโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบของโมเลกุลของสารเชิงซ้อนเมื่อรวมกับซิลิกา (Sohmiya & Ogawa, 2011; Pimchan et al., 2014) และ/หรือการเพิ่มชนิดของโลหะแทรนซิชันดึงดูดพลังงานจาก 8hq ทำให้พลังงานการปล่อยของ 8hq ลดลง (Jiu et al., 2009; He et al., 2018) จึงเพิ่มการเกิด Concentration Quenching และ Self-absorption ของผลิตภัณฑ์ (ตารางที่ 4.13) ส่งผลให้เมื่อศึกษาสีของผลิตภัณฑ์ภายใต้แสง UV ไม่พบการเปล่งแสง จากผลการศึกษาศึกษาการเตรียมวัสดุของผสมสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออนกับวัสดุรูพรุนซิลิกาแสดงประสิทธิภาพการเปล่งแสงลดลง แสดงให้เห็นถึงวิธีการดูดซับโลหะก่อนบดไม่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสงได้

จากการศึกษาคูณสมบัติการเปล่งแสง Fluorescence ในสถานะของแข็ง ของวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับวัสดุรูพรุนซิลิกา ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ทั้งหมด มีแถบการเปล่งแสงในช่วง 470–539 nm ซึ่งแสดงการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ในช่วงสีฟ้า เขียว และเหลือง ค่าความเข้มข้นแสงแสดงในช่วง 21.87K – 12.85M CPS ซึ่งประสิทธิภาพการเปล่งแสงเป็นผลจากชนิดของโลหะและวิธีการเตรียม จากการศึกษาการเตรียมวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับวัสดุรูพรุนซิลิกาโดยใช้โลหะต่างชนิดกัน 5 ชนิด ได้แก่ Cr(III) Fe(III) Co(II) Ni(II) และ Zn(II) พบว่า โลหะที่ให้ประสิทธิภาพการเปล่งแสงที่ดีที่สุด ได้แก่ Ni(II) และ Zn(II) เนื่องจากมีจำนวนอิเล็กตรอนคู่ใน *d*-orbital มาก ซึ่งอิเล็กตรอนเหล่านี้สามารถถ่ายเทพลังงานกับ 8hq ได้ (Edgar, 2017) และการเตรียมวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับวัสดุรูพรุนซิลิกาที่แตกต่างกัน 3 วิธี คือ การเรียงลำดับบด การบดรวม และการดูดซับโลหะก่อนบด พบว่า วิธีการเรียงลำดับสามารถจัดเรียงโครงสร้างสารเชิงซ้อนอย่างเป็นระเบียบ (Homogenous) มีขนาดเล็ก ลดการเกิดรวมตัวกันเป็นก้อน ดังจะเห็นได้จาก PL สเปกตรัม

เกิดปรากฏการณ์เลื่อนไปทางสีน้ำเงิน (Blue shift) เมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ ส่งผลให้เพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสงของผลิตภัณฑ์อย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่วิธีการบดรวมทำให้โครงสร้างขนาดใหญ่จากการกระจายตัวของโมเลกุลไม่ตีมากนัก ยังมีการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน (Aggregate) สอดคล้องกับ PL สเปกตรามีการเกิดปรากฏการณ์เลื่อนไปทางสีน้ำเงินและสีแดง (Blue-red shift) เมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ แต่ก็สามารถลดการจัดเรียงโครงสร้างโมเลกุลที่ซับซ้อนทำให้ประสิทธิภาพการเปล่งแสงดีขึ้นเมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ และวิธีการดูดซับโลหะก่อนบดเกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างของวัสดุรูพรุนซิลิกาจากเมโซพอร์ซิลิกาเป็นซิลิกาอสัณฐาน และไม่สามารถควบคุมการดูดซับโมเลกุลที่ต้องการเข้าไปในรูพรุนได้เพียงชนิดเดียวโครงสร้างของสารเชิงซ้อนไม่เปลี่ยนแปลงสอดคล้องกับ PL สเปกตรามีการเลื่อน (Shift) เมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ ส่งผลต่อประสิทธิภาพการเปล่งแสงลดลง แสดงให้เห็นว่าการเตรียมวัสดุผสม ด้วยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบดไม่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสงได้ อย่างไรก็ตามวัสดุผสมที่ Zn(II) เป็นโลหะอะตอมกลาง แสดงค่าการเปล่งแสงที่ดีจากการเตรียมทั้ง 3 วิธี เนื่องจากเป็นโลหะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดสารเชิงซ้อนเพื่อแสดงการเรืองแสงเพราะการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $d^{10}$  ทำให้การกระตุ้นของอิเล็กตรอนเกิดขึ้นได้ง่าย จากการศึกษาการเตรียมที่ต่างกันจากทั้ง 3 วิธียืนยันได้ว่าวิธีการเตรียมมีผลต่อประสิทธิภาพการเปล่งแสงจากการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในโครงสร้างที่แตกต่างกัน (Pimchan et al., 2011) สำหรับการเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันผสม ได้แก่ Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) พบว่า การผสมโลหะส่งผลต่อให้ประสิทธิภาพการเปล่งแสงต่ำกว่าวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันเดี่ยว เนื่องจากการโมเลกุลต่างชนิดกันของโลหะเกิดการหลอมซ้อนกันทำให้โครงสร้างมีความซับซ้อนมากขึ้น สอดคล้องกับ PL สเปกตร้าจากการเตรียมทั้ง 3 วิธีเกิดปรากฏการณ์เลื่อนไปทางสีแดง (Red Shift) เมื่อเทียบกับสารเชิงซ้อนอิสระ ทำให้ลดการเกิด Conjugate Rigidity (Jiu et al., 2009; He et al., 2018) และจากการเตรียมที่แตกต่างกันทั้ง 3 วิธีพบว่า วิธีการเรียงลำดับบดแสดงค่าความเข้มแสงมากที่สุด เกิดจากการกระจายตัวที่ดีของโมเลกุลภายในช่องว่างของวัสดุรูพรุน ในขณะที่วิธีการบดรวมและการดูดซับโลหะก่อนบดมีประสิทธิภาพน้อยลงตามลำดับ ซึ่งเกิดจากการจัดเรียงเรียงโมเลกุลภายในช่องว่างซิลิกาได้ไม่ดี แสดงให้เห็นถึงวิธีการเตรียมส่งผลต่อความเข้มแสงเช่นเดียวกับการเตรียมวัสดุผสมโดยใช้โลหะ 1 ชนิด โดยข้อมูลผลิตภัณฑ์ทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 4.13

### ตารางที่ 4.13

ผลการเตรียมวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชันกับวัสดุรูพรุนซิลิกา

Hybrid Materials	$\lambda_{em}$ (nm)	Fluorescence Intensity (CPS)	Color Under UV Light
Cr(8hq) <sub>3</sub>	495	0.20 M	–
8hq_Cr(III)@MCM	471	4.32 M	Blue
Cr(8hq) <sub>3</sub> @MCM	487	2.11 M	Light-blue
8hq@Cr(III)_MCM	482	32.33 K	–
Fe(8hq) <sub>3</sub>	494	0.78 M	–
8hq_Fe(III)@MCM	470	5.73 M	Blue
Fe(8hq) <sub>3</sub> @MCM	470	4.77 M	Blue
8hq@Fe(III)_MCM	480	21.87 K	–
Co(8hq) <sub>2</sub>	484	33.82 K	–
8hq_Co(II)@MCM	474	1.70 M	Blue
Co(8hq) <sub>2</sub> @MCM	484	46.61 K	–
8hq@Co(II)_MCM	484	32.33 K	–
Ni(8hq) <sub>2</sub>	483	0.50 M	–
8hq_Ni(II)@MCM	482	12.85 M	Blue
Ni(8hq) <sub>2</sub> @MCM	492	1.38 M	Blue-green
8hq@Ni(II)_MCM	483	0.18 M	–
Zn(8hq) <sub>2</sub>	509	2.41 M	–
8hq_Zn(II)@MCM	493	9.60 M	Blue
Zn(8hq) <sub>2</sub> @MCM	539	3.60 M	Yellow

Hybrid Materials	$\lambda_{em}$ (nm)	Fluorescence Intensity (CPS)	Color Under UV Light
8hq@Zn(II)_MCM	539	3.22 M	Yellow
Cr/Fe(8hq) <sub>3</sub>	467	0.14 M	–
8hq_Cr/Fe(III)@MCM	474	0.21 M	–
Cr/Fe(8hq) <sub>3</sub> @MCM	477	39.30 K	–
8hq@Cr/Fe(III)_MCM	480	0.15 M	–
Co/Ni(8hq) <sub>2</sub>	477	0.28 M	–
8hq_Co/Ni(II)@MCM	482	0.54 M	Blue
Co/Ni(8hq) <sub>2</sub> @MCM	487	0.36 M	–
8hq@Co/Ni(II)_MCM	481	96.30 K	–



## บทที่ 5

### สรุปและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

การวิจัยนี้ได้ศึกษาเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาจากแกลบข้าว เพื่อประยุกต์ใช้งานเกี่ยวกับอุปกรณ์เชิงแสง การเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนนี้ศึกษาโลหะแทรกนชิชั้นแตกต่างกัน 7 ชนิด ได้แก่ Cr(8hq)<sub>3</sub>, Fe(8hq)<sub>3</sub>, Co(8hq)<sub>2</sub>, Ni(8hq)<sub>2</sub>, Zn(8hq)<sub>2</sub>, Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub> และ Co/Ni(8hq)<sub>2</sub> ในวัสดุรูพรุนซิลิกา และการเตรียมวัสดุผสมด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 3 วิธี คือ การเรียงลำดับ (Step by step Ground) การบดรวม (Mixed Ground) และการดูดซับโลหะก่อนบด (Metal Absorption) ผลที่ได้สรุปได้ดังนี้

5.1.1 วัสดุรูพรุนซิลิกาที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธี Swelling-shrinking Mechanism ระหว่างสารละลายโซเดียมซิลิเกตจากแกลบข้าวและสารกำหนดโครงสร้าง CTAB มีลักษณะเป็นผงสีขาว เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM พบโครงสร้างมีลักษณะเป็นทรงรี คล้ายกระบอกสั้น มีพื้นผิวเรียบ พื้นผิวสูง และมีรูพรุนที่ชัดเจน เหมาะสำหรับนำมาประยุกต์ใช้ในการดูดซับหรือเป็นตัวรองรับ

5.1.2 วัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะแทรกนชิชั้น ได้แก่ Cr(8hq)<sub>3</sub>, Fe(8hq)<sub>3</sub>, Co(8hq)<sub>2</sub>, Ni(8hq)<sub>2</sub>, Zn(8hq)<sub>2</sub>, Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub> และ Co/Ni(8hq)<sub>2</sub> ในวัสดุรูพรุนซิลิกาที่เตรียมได้จาก 3 วิธีที่แตกต่างกัน คือ การเรียงลำดับ การบดรวม และการดูดซับโลหะก่อนบด พบว่า วัสดุผสม Cr(8hq)<sub>3</sub>@MCM มีลักษณะเป็นผงสีโทนเขียว วัสดุผสม Fe(8hq)<sub>3</sub>@MCM มีลักษณะเป็นผงโทนดำ วัสดุผสม Co(8hq)<sub>2</sub>@MCM มีลักษณะเป็นผงโทนเขียว-ส้ม วัสดุผสม Ni(8hq)<sub>2</sub>@MCM มีลักษณะเป็นผงโทนเขียว-เหลือง วัสดุผสม Zn(8hq)<sub>2</sub>@MCM มีลักษณะเป็นผงโทนเหลือง วัสดุผสม Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub> มีลักษณะเป็นผงโทนดำ-เทา และวัสดุผสม Co/Ni(8hq)<sub>2</sub> มีลักษณะเป็นผงเขียว-ส้ม ปริมาณไอออนที่เกิดขึ้นจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS พบว่า Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III)/Fe(III) และ Co(II)/Ni(II) มีปริมาณ เท่ากับ 0.9283, 0.9689, 0.9000, 0.9514, 0.9471, 0.4738/0.4812 และ 0.4701/0.4789 mg/g ตามลำดับ การเกิดสีของวัสดุผสมแสดงให้เห็นถึงการเกิดโคออร์ดิเนตระหว่าง ไอออนของโลหะและ 8hq เป็นสารประกอบเชิงซ้อน เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แบบผง พบว่า วัสดุผสมทั้งหมดไม่ปรากฏพีคของ 8hq แสดงว่า โมเลกุลของ 8hq เกิดโคออร์ดิเนชันกับโลหะแทรกนชิชั้นไอออน อีกทั้งวัสดุผสมที่ได้จากการเตรียมทั้ง 3 วิธีอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง

เนื่องจากพบพิกของสาร  $\text{Na}(\text{NO}_3)$  และ  $\text{NaCl}$  อย่างไรก็ตามวัสดุผสมที่ได้จากวิธีการดูดซับก่อนบด ไม่พบพิกการเลี้ยวเบนของวัสดุรูพรุนซิลิกา แสดงให้เห็นถึงว่าวัสดุผสมเกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะ สัณฐานเป็นซิลิกาอสัณฐาน และปรากฏพิกของสารเชิงซ้อนอิสระของ  $\text{Cr}(\text{8hq})_3$   $\text{Zn}(\text{8hq})_2$  และ  $\text{Cr}/\text{Fe}(\text{8hq})_3$  แสดงให้เห็นว่าวิธีการดูดซับโลหะก่อนบดไม่สามารถควบคุมโมเลกุลที่ต้องการดูดซับเข้าสู่รูพรุนได้ และจากผลการวิเคราะห์ FT-IR พบการเลื่อนแถบ C-H Bend out-of-plane และ C-H Wag ของ 8hq ไปยังตำแหน่งพลังงานที่สูงขึ้น เป็นการสนับสนุนว่าไอออนโลหะ เกิดเป็นสารเชิงซ้อน กับ 8hq จากผลการศึกษาทั้งหมดแสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียมวัสดุผสมสารเชิงซ้อนโลหะ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) Zn(II) Cr/Fe(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกาได้ดีเรียงลำดับจาก วิธีการเรียงลำดับการบด วิธีการบดรวม และวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด ตามลำดับ

5.1.3 วัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชัน ได้แก่  $\text{Cr}(\text{8hq})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{8hq})_3$ ,  $\text{Co}(\text{8hq})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{8hq})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{8hq})_2$ ,  $\text{Cr}/\text{Fe}(\text{8hq})_3$  และ  $\text{Co}/\text{Ni}(\text{8hq})_2$  ในวัสดุรูพรุนซิลิกาที่เตรียมได้ เมื่อทดสอบ คุณสมบัติเชิงแสงด้วยเทคนิค PL พบว่า วัสดุผสมของสารเชิงซ้อนสามารถเปล่งแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ 470–539 nm ซึ่งแสดงการเปล่งแสงฟลูออเรสเซนซ์ในช่วงสีฟ้า เขียว และเหลือง และค่าความเข้มข้นแสงแสดงในช่วง 21.87K–12.85M CPS ซึ่งวัสดุผสมที่มีประสิทธิภาพการเปล่งแสงสูงสุดคือ 8hq\_Ni(II)@MCM ที่ความยาวคลื่น 482 nm ความเข้มข้นการเปล่งแสงที่ 12.85M CPS ในขณะที่วัสดุผสมที่มีแทรนซิชันไอออน Zn(II) เป็นโลหะอะตอมกลางแสดงสมบัติการเปล่งแสงได้ทั้ง 3 วิธี ในช่วงความยาวคลื่น 493–539 nm มีความเข้มข้นแสง 3.60M–9.60M CPS นอกจากนี้ชนิดของโลหะ ที่มีจำนวนอิเล็กตรอนเข้าคู่มาก สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสงได้ เนื่องจากสามารถถ่ายเทประจุไปยัง 8hq ได้ และวิธีการเตรียมมีผลต่อประสิทธิภาพการเปล่งแสง เนื่องจากสามารถกำหนดตำแหน่งของโมเลกุลภายในโครงสร้างได้ จากผลการศึกษาวิธีที่เพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสงได้ดีที่สุดเรียงลำดับเป็น การเรียงลำดับบด การบดรวม และการดูดซับโลหะก่อนบด

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

### 5.2.1 ข้อเสนอแนะเพื่อนำผลการวิจัยไปใช้

5.2.1.1 วัสดุวัสดุรูพรุนซิลิกาที่เตรียมได้จากแคลซียม ซารมารณนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลาย เช่น เป็นตัวรองรับ วัสดุดูดซับ ตัวเร่ง และ ฉนวนกันความร้อน เป็นต้น

5.2.1.2 วัสดุผสมของเชิงซ้อนของโลหะ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุรูพรุนซิลิกา ที่เตรียมได้มีสมบัติเชิงแสงที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเปล่งแสงสำหรับอุปกรณ์เชิงแสงหรืออุปกรณ์ OLED ได้

5.2.1.3 วัสดุผสมของเชิงซ้อนของโลหะ Ni(II) และ Zn(II) กับ 8hq ในวัสดุพอร์ซิวซิลิกาที่เตรียมได้มีสมบัติเชิงแสงที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นผงเรืองแสงในด้านต่าง ๆ เช่น ด้านนิติวิทยาศาสตร์ในการตรวจสอบลายนิ้วมือ เป็นต้น

## 5.2.2 ข้อเสนอแนะเพื่อทำการวิจัยครั้งต่อไป

5.2.2.1 การเลือกชนิดของโลหะควรเลือกโลหะที่มีอิเล็กตรอนเข้าคู่กันมากหรือ  $\Delta S = 0$  และการเลือกชนิดโลหะผสมควรพิจารณาจำนวนอิเล็กตรอนเข้าคู่ที่มากของโลหะแต่ละชนิด

5.2.2.2 การเตรียมวัสดุผสมด้วยวิธีการดูดซับโลหะก่อนบด ควรศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับเพิ่มเติม เช่น กำหนดตัวถูกดูดซับ ปริมาณตัวถูกดูดซับ และค่า pH ที่เหมาะสมต่อการดูดซับ เป็นต้น

5.2.2.3 การเลือกลิแกนด์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ควรเลือกลิแกนด์ที่โครงสร้างมีการเกิด  $\pi-\pi$  interaction ได้และมีขนาดที่เหมาะสม สามารถเกิดโคออร์ดิเนตกับไอออนโลหะภายในรูพรุนของวัสดุโฮสต์ได้ และอาจเพิ่มลิแกนด์ต่างชนิดที่เหมาะสมที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเปล่งแสงของสารเชิงซ้อนได้



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม  
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY



บรรณานุกรม

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม  
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

## บรรณานุกรม

- กฤษ เศรษฐถูการ. (2555). การสังเคราะห์สารที่มีความว่องไวทางแสงสำหรับประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดไอออนและไดโอดเปล่งแสงชนิดอินทรีย์ (วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต). มหาวิทยาลัยศิลปากร: กรุงเทพฯ .
- ชาคริต ยิ้มสุขอนันต์. (2558). สารประกอบเชิงซ้อนของอนุพันธ์ 8-ไฮดรอกซีควิโนลีนเป็นตัวรับรูทางเคมีเรืองแสงแบบเปิด (วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต). จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพฯ .
- ณรัล ลีอวศิริกุล. (2560). การพัฒนาแก้วแบเรียมโซเดียมบอเรตที่เติม  $Sm^{3+}$  เพื่อใช้เป็นตัวเปล่งแสงของแข็งสีส้ม (รายงานการวิจัย). มหาวิทยาลัยราชภัฏสวนสุนันทา: กรุงเทพฯ .
- นวพันธ์ ชัยนิกิจ. (2549). การศึกษาไดโอดเปล่งแสงไฮบริด สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ (วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต). สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง: กรุงเทพฯ .
- นัฐยา ประมวลทรัพย์. (2557). การผลิตและการวิเคราะห์เส้นใยซิลิกาที่ได้จากการปั่นด้วยไฟฟ้าสถิตและการเผาแคลไซน์ (ปริญญาานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต). มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ: กรุงเทพฯ .
- นัลดดา โปดำ. (2549). การใช้เทคนิคซินโครตรอนสฟลูออเรสเซนซ์ในการตรวจวัดสารอินทรีย์จากน้ำเสียอุตสาหกรรมที่ปนในน้ำผิวดิน (วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต). มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์: สงขลา.
- นิตยา ทวดอาจ. (2550). การเตรียมผงนาโนซิลิกาจากแก้วกลบข้าว (วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต). มหาวิทยาลัยเชียงใหม่: เชียงใหม่ .
- นิทัศน์ ทิพย์โสตนัยนา. (2557). นาโนซิลิกาสังเคราะห์จากแก้วกลบข้าวเพื่อเพิ่มคุณภาพการพิมพ์เฟล็กโซกราฟีบนกระดาษคราฟต์ขาว (วิทยานิพนธ์ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต). มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์: กรุงเทพฯ .
- นิธิมา เคารพพวงค์. (2552). อินเตอร์คาเลชันในสถานะของแข็งของโลหะซัลไฟด์ในช่องว่างแลเยอร์ของมอนต์มอริลโลไนต์ (รายงานผลการวิจัย). มหาวิทยาลัยขอนแก่น: ขอนแก่น.
- นิธิมา เคารพพวงค์. (2556). วัสดุไฮบริดและนาโนคอมพอสิตจากปฏิกิริยาอินเทอร์คาเลชัน. ขอนแก่น: U-khonkhaen.
- พีชเกษตร. (2559). แกลบบ/แกลบบดำ/ซี้แก้วกลบ วิธีทำแกลบบดำ และประโยชน์แกลบบดำ. สืบค้นจาก <https://puechkaset.com/แกลบบ/>.

- ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยภพ. (2554). วัสดุรูปทรงแออะไร. *วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง*, 20, 60–69.
- แมน ออมสิทธิ์ และคณะ. (2558). *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ*. (พิมพ์ครั้งที่ 3). ฉบับปรับปรุงใหม่. กรุงเทพฯ: ชวนพิมพ์ 50.
- ลัดดา มีสุข. (2559). *เคมีอินทรีย์II*. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ .
- วิรัช เลิศพรหม. (2553). Hybrid Materials ยอดวัสดุ..จากธรรมชาติ. *วารสารเซรามิกส์*, 14(33), 13–18 .
- สมศักดิ์ ศิริไชย. (2557). *เคมีวิเคราะห์*. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร
- สมหมาย ปะติตั้งโช. (2560). *เอกสารคำสอนรายวิชาเคมีอินทรีย์*. บุรีรัมย์: มหาวิทยาลัยราชภัฏบุรีรัมย์.
- สยามเคมี. (2562). *ซิลิกา (Silica/SiO<sub>2</sub>) และประโยชน์ซิลิกา*. สืบค้นจาก <https://www.siamchemi.com/ซิลิกา>.
- สุชาดา จันทร์พรหมมา. (2558). *สารฟลูออเรสเซนต์สถานะของแข็งชนิดใหม่ในระบบ Push–Pull  $\pi$ -conjugated: การสังเคราะห์การปรับเปลี่ยนสีฟลูออเรสเซนต์ลักษณะกายภาพและการคงตัวต่อความร้อน* (รายงานผลการวิจัย). มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. สงขลา.
- สุชาดา จูณวัฒน์กุล. (ม.ป.ป). *Luminescence spectroscopy*. กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สุพัฒน์ มูลสิน. (2561). *เคมีอินทรีย์*. กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย .
- เหวย ริชเคม อินเตอร์เนชั่นแนล. (2562). สืบค้นจาก <http://th.richemperoxide.com/news/antiinfectantandcomplexingagent-hydroxyquinol-12086066.html>.
- อรอนงค์ จุลพันธ์ ธงไทย วิทยุ และเมตตา เจริญพานิช. (2554). การผลิตวัสดุดูดซับชนิดซิลิกาเมโซพอร์จากกากของเสียจากธรรมชาติ. *วารสารวิศวกรรมสาร มก.* 75(24), 103–120.
- อัญชลี มาคิน. (2561). *การเตรียมวัสดุผสมระดับอนุภาคนาโนของไทเทเนียมไดออกไซด์ในซิลิกาจากแกลบ* (วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต). มหาสารคาม: มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม.
- Addala, S., Bouhdjer, L., Chala, A., Bouhdjar, A., Halimi, O., Boudine, B. & Sebais, M. (2013). Structural and optical properties of a NaCl single crystal doped with CuO nanocrystals. *Chinese Physics B*, 22(9), 1–5.
- Al-Busafi, S. N., Suliman, F. E. O., & Al-Alawi, Z. R. (2014). 8-Hydroxy quinoline and its derivatives: synthesis and applications. research and reviews: *Journal of Chemistry*, 3(1), 1–10.

- Badiei, A., Goldooz, H., Ziarani, G. M., & Abbasi, A. (2011). One pot synthesis of functionalized SBA-15 by using an 8-hydroxyquinoline-5-sulfonamide-modified organosilane as precursor. *Journal of Colloid and Interface Science*, *357*(1), 63–69.
- Bakar, R. A., Yahya, R., & Gan, S. N. (2016). Production of high purity amorphous silica from rice husk. *Procedia Chemistry*, *19*, 189–195.
- Bizzarri, C., Spuling, E., Knoll, D. M., Volz, D., & Bräse, S. (2018). Sustainable metal complexes for organic light-emitting diodes (OLEDs). *Coordination Chemistry Reviews*, *373*, 49–82.
- Bourahla, S., Kouadri Moustefai, S., & Ghebouli, M. A. (2016). Electronic and optical properties of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and  $\text{NaNO}_3$ : an ab initio study. *Indian Journal of Physics*, *90*(8), 861–867.
- Bryant, N. (2016). CHAPTER 5 MINERALS. Retrived from <https://slideplayer.com/slide/7248984/>.
- Buldt, L. & Wenger, O. (2017). Chromium complexes for luminescence, solar cells, photoredox catalysis, upconversion, and phototriggered NO release. *Chemical Science*, *8*(11), 7359–7367.
- Bunch, T. E., Hermes, R. E., Moore, A. M. T., Kennett, D. J., Weaver, J. C., Wittke, J. H., ... Kennett, J. P. (2012). (2012). Very high-temperature impact melt products as evidence for cosmic airbursts and impacts 12,900 years ago: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *109*(28) E1903–E1912.
- Cao, Y., Hu, J., Wang, R., & Jia, D. (2017). Room-temperature solid-state synthesis and fluorescence performance of 8-hydroxyquinoline-based nanomaterial complexes with different morphology. *Journal of Luminescence*, *190*, 429–435.
- Edgar, A. (2017). *Luminescent Materials*. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, 1–1.
- Freitas, A. R., Silva, M., Ramos, M. L., Justino, L. L. G., Fonseca, S. M., Barsan, M. M., ... Burrows, H. D. (2015). Synthesis, structure, and spectral and electrochemical properties of chromium(III) tris-(8-hydroxyquinolate). *Dalton Transactions*, *44*(25), 11491–11503.



- Golchin Hosseini, H., & Rostamnia, S. (2018). Post-synthetically modified SBA-15 with  $\text{NH}_2$ -coordinately immobilized iron-oxine: SBA-15/ $\text{NH}_2$ - $\text{FeQ}_3$  as a Fenton-like hybrid catalyst for the selective oxidation of organic sulfides. *New Journal of Chemistry*, 42(1), 619–627.
- Guo, F., Wei, N.-N., Xiu, Z.-L., & Fang, Z. (2012). Transesterification mechanism of soybean oil to biodiesel catalyzed by calcined sodium silicate. *Fuel*, 93, 468–472.
- He, X., Yu, C., Lin, J., Zhang, X., Li, Q., Fang, Y., ... Tang, C. (2018). Porous boron nitride/rare earth complex hybrids with multicolor tunable photoluminescence. *Journal of Alloys and Compounds*, 768, 15–21.
- Huo, Q., Margolese, D. I., Ciesla, U., Demuth, D. G., Feng, P., Gier, T. E., ... Chmelka, B. F. (1994). Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chemistry of Materials*, 6(8), 1176–1191.
- Jiu, H., Zhang, L., Liu, G., & Fan, T. (2009). Fluorescence enhancement of samarium complex co-doped with terbium complex in a poly(methyl methacrylate) matrix. *Journal of Luminescence*, 129(3), 317–319.
- Khaorapapong, N., Khumchoo, N., & Ogawa, M. (2011). Preparation of zinc oxide–montmorillonite hybrids. *Materials Letters*, 65, 657–660.
- Khaorapapong, N., Pimchan, P., & Ogawa, M. (2011). Formation of mixed-ligand zinc(ii) complex–montmorillonite hybrids by solid–solid reactions. *Dalton Transactions*, 40(22), 5964–5970.
- Li, B., Li, H., Zhang, X., Fan, P., Liu, L., Li, B., ... Zhao, B. (2018). Calcined sodium silicate as an efficient and benign heterogeneous catalyst for the transesterification of natural lecithin to L- $\alpha$ -glycerophosphocholine. *Green Processing and Synthesis*, 0(0).
- Li, D., Ouyang, L., Yao, L., Zhu, L., Jiang, X., & Tang, H. (2018). In Situ SERS Monitoring the Visible Light Photocatalytic Degradation of Nile Blue on Ag@AgCl Single Hollow Cube as a Microreactor. *Chemistry Select*, 3(2), 428–435.

- Li, H., & Li, Y. (2009). Synthesis of highly luminescent cobalt(II)-bis(8-hydroxyquinoline) nanosheets as isomeric aromatic amine probes. *Nano-scale*, 1(1), 128–132.
- Li, H., Fu, Y., Zhang, L., Liu, X., Qu, Y., Xu, S., & Lü, C. (2012). In situ route to novel fluorescent mesoporous silica nanoparticles with 8hq zinc complexes and their biomedical applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 151, 293–302.
- Liu, Y., Wang, Z., Zeng, H., Chen, C., Liu, J., Sun, L., & Wang, W. (2015). Photoluminescent mesoporous carbon-doped silica from rice husks. *Materials Letters*, 142, 280–282.
- Lustig, W. P., & Li, J. (2018). Luminescent metal-organic frameworks and coordination polymers as alternative phosphors for energy efficient lighting devices. *Coordination Chemistry Reviews*, 373, 116–147.
- Nakamura, K. J., Ide, Y., & Ogawa, M. (2011). Molecular recognitive photocatalytic decomposition on mesoporous silica coated TiO<sub>2</sub> particle. *Materials Letters*, 65(1), 24–26.
- Narayan, R., Nayak, U., Raichur, A., & Garg, S. (2018). Mesoporous Silica Nanoparticles: A Comprehensive Review on Synthesis and Recent Advances. *Pharmaceutics*, 10(3), 118.
- Osswald, J., & Fehr, K. T. (2006). FTIR spectroscopic study on liquid silica solutions and nanoscale particle size determination. *Journal of Materials Science*, 41(5), 1335–1339.
- Pimchan, P., Khaorapapong, N., & Ogawa, M. (2011). Preparation of a series of group XIII metal-quinolate complexes in natural and synthetic smectites. *Applied Clay Science*, 54(3-4), 287–291.
- Pimchan, P., Khaorapapong, N., Sohmiy, M. & Ogawa, M. (2014). In situ complexation of 8-hydroxyquinoline and 4,4'-bipyridine with zinc(II) in the interlayer space of montmorillonite. *Applied Clay Science*, 95, 310–316.
- Rafiqi, F. A., & Majid, K. (2016). Synthesis, characterization, photophysical, thermal and electrical properties of composite of polyaniline with zinc bis(8-

- hydroxyquinolate): a potent composite for electronic and optoelectronic use, *Royal society of chemistry*, 6(26), 22016–22025.
- Rath, D., Ran, S. & Parida, K. (2014). Organic amine functionalized silica-based mesoporous materials: an update of syntheses and catalytic applications. *Royal society of chemistry*, 4(100), 57111–57124.
- Roschat, W., Siritanon, T., Yoosuk, B., & Promarak, V. (2016). Rice husk-derived sodium silicate as a highly efficient and low-cost basic heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 119, 453–462.
- Sábio, R. M., Gressier, M., Caiut, J. M. A., Menu, M.-J., & Ribeiro, S. J. L. (2016). Luminescent multifunctional hybrids obtained by grafting of ruthenium complexes on mesoporous silica. *Materials Letters*, 174, 1–5.
- Saceda, J.-J. F., Leon, R. L. de, Rintramee, K., Prayoonpokarach, S., & Wittayakun, J. (2011). Properties of silica from rice husk and rice husk ash and their utilization for zeolite  $\gamma$  synthesis. *Química Nova*, 34(8), 1394–1397.
- Sakthivel, A., Dapurkar, S., & Selvam, P. (2001). Mesoporous (Cr)MCM-41 and (Cr)MCM-48 molecular sieves: promising heterogeneous catalysts for liquid phase oxidation reactions, *Catalysis Letters*, 77, 1–3.
- Sankar, S., Kaur, N., Lee, S., & Kim, D. Y. (2018). Rapid sonochemical synthesis of spherical silica nanoparticles derived from brown rice husk. *Ceramics International*, 44(7), 8720–8724.
- Santana Costa, J. A., & Paranhos, C. M. (2018). Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. *Journal of Cleaner Production*, 192, 688–697.
- Sohmiya, M. & Ogawa, M. (2011). Controlled spatial distribution of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium cation ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ) in aluminum containing mesoporous silicas. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142(1), 363–370.
- Sohmiya, M., Saito, K. & Ogawa, M. (2015). Host-guest chemistry of mesoporous silicas: precise design of location, density and orientation of molecular

- guests in mesopores. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16, 1–18.
- Sreejith, S., Huong, T. T. M., Borah, P., & Zhao, Y. (2015). Organic–inorganic nanohybrids for fluorescence, photoacoustic and Raman bioimaging. *Science Bulletin*, 60(7), 665–678.
- Tackett, J. E., & Sawyer, D. T. (1964). Properties and infrared spectra in the potassium bromide region of 8hq and its metal chelates. *Inorganic Chemistry*, 3(5), 692–696.
- Tang, P., Feng, Y., and Li, D. (2014). Facile synthesis of multicolor organic–inorganic hybrid pigments based on layered double hydroxides, *Dyes and Pigments*, 104, 131–136
- The structures of  $\alpha$ -quartz,  $\beta$ -cristobalite and  $\beta$ -tridymite. Retrived from <http://som.web.cmu.edu/structures/S097-alpha-quartz.html>.
- Tsuboi, T., Nakai, Y., & Torii, Y. (2012). Photoluminescence of bis(8-hydroxyquinoline) zinc ( $Znq_2$ ) and magnesium ( $Mgq_2$ ). *Central European Journal of Physics*, 10(12), 524–528.
- Xiong, S., Yin, S., Wang, Y., Kong, Z., Lan, J., Zhang, R., ... Wang, X. (2017). Organic/inorganic electrochromic nanocomposites with various interfacial interactions: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 221, 41–53.
- Yang, G., Fan, Q., Chen, B., Zhou, Q., & Zhong, H. (2016). Reprecipitation synthesis of luminescent  $CH_3NH_3PbBr_3/NaNO_3$  nanocomposites with enhanced stability. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(48), 11387–11391.
- Yi, Z., Dumée, L. F., Garvey, C. J., Feng, C., She, F., Rookes, J. E., ... Kong, L. (2015). A new insight into growth mechanism and kinetics of mesoporous silica nanoparticles by in situ small angle X-ray scattering. *Langmuir*, 31(30), 8478–8487..
- Zou, H., Song, M., Yi, F., Bian, L., Liu, P., & Zhang, S. (2016). Simulated–sunlight–activated photocatalysis of methyl orange using carbon and lanthanum co–doped  $Bi_2O_3 -TiO_2$  composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 680, 54–59.



ภาคผนวก

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม  
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การเตรียมสารเคมีและการคำนวณ



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม  
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

## 1. วิธีการเตรียมสารเคมีและการคำนวณ

### 1.1 การเตรียมกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 mol/mL ปริมาตร 1 L

#### การคำนวณ

สารละลายกรด HCl 37% w/w ความหนาแน่น 1.2 g/mL มวลโมเลกุล 36.46 g/mol

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad M &= \frac{10\%d}{M_w} \\ M &= \frac{10 \times 37 \times 1.2 \text{ g/mL}}{36.46 \text{ g/mol}} \\ M &= 12.18 \end{aligned}$$

จะได้ความเข้มข้นของกรด HCl เท่ากับ 12.18 mol/L

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad C_1 V_1 &= C_2 V_2 \\ (12.18 \text{ mol/L})(V_1) &= (1 \text{ mol/L})(1,000 \text{ mL}) \\ V &= \frac{(1 \text{ mol/L})(1,000 \text{ mL})}{(12.18 \text{ mol/L})} \\ V &= 82.10 \text{ mL} \end{aligned}$$

ดังนั้น ใช้กรด HCl 82.10 mL จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น 1,000 mL

### 1.2 การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2 mol/L ปริมาตร 100 mL

#### การคำนวณ

$$\begin{aligned} \text{จากสูตร} \quad \frac{g}{M_w} &= \frac{CV}{1000} \\ \text{จะได้} \quad \frac{g}{40} &= \frac{2 \times 100}{1000} \\ g &= 8 \end{aligned}$$

ดังนั้น ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 8 กรัม จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น 100 mL

### 1.3 การเตรียมสารละลายโซเดียมซิลิเกตจากแคลบข้าว

#### 1.3.1 การหาความเข้มข้นสารละลายโซเดียมซิลิเกตด้วยวิธีการไทเทรตด้วยกรด HCl

ความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร

#### การคำนวณ



$$\text{จากสมการ} \quad \frac{n(\text{โซเดียมซิลิเกต})}{n(\text{HCl})} = \frac{1}{2}$$

$$\text{จากสูตร} \quad n = \frac{CV}{1000}$$

$$\text{จะได้} \quad 2C_1 V_1(\text{โซเดียมซิลิเกต}) = C_2 V_2(\text{HCl})$$



$$C \times (5 \text{ mL}) = (2 \text{ M}) \times (5 \text{ mL})$$

$$C_{\text{(โซเดียมซิลิเกต)}} = \frac{(2 \text{ M}) \times (5 \text{ mL})}{2 \times (5 \text{ mL})}$$

$$C_{\text{(โซเดียมซิลิเกต)}} = 1 \text{ M}$$

ดังนั้น ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมซิลิเกต คือ 1 โมลต่อลิตร

### 1.3.2 การคำนวณอัตราสารละลายโซเดียมซิลิเกตต่อเซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์

ไมด์ ( $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7\text{:CTAB}$ )

#### การคำนวณ

อัตราส่วนของสารละลายโซเดียมซิลิเกตต่อเซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ ( $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7\text{:CTAB}$ ) คือ 0.34 : 0.4 mol

โดย CTAB 1 โมล = 354.09 mol/g  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  1 โมล = 242.23 mol/g

ถ้า CTAB 141.63 g ต้องใช้  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  82.36 g

$$\text{เมื่อใช้ CTAB } 0.8448 \text{ g ต้องใช้ } \text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7 \frac{82.36 \text{ g} \times 0.8448 \text{ g}}{141.63 \text{ g}}$$

$$= 0.4912 \text{ g}$$

ดังนั้น ต้องใช้สารละลายโซเดียมซิลิเกต 0.4912 g

### 1.3.3 การคำนวณปริมาณสารละลายโซเดียมซิลิเกต

#### การคำนวณ

ต้องใช้สารละลายโซเดียมซิลิเกต 0.4432 กรัม  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  1 โมล = 242.23 mol/g

จากสารละลายโซเดียมซิลิเกตเข้มข้น 1 mol/L

จะได้ว่า มีโซเดียมซิลิเกต 1 mol ในสารละลาย 1000 mL

เท่ากับ มีโซเดียมซิลิเกต 242.23 g ในสารละลาย 1000 mL

$$\text{ถ้าต้องการ โซเดียมซิลิเกต } 0.4912 \text{ g สารละลาย } \frac{1,000 \text{ mL} \times 0.4912 \text{ g}}{242.23 \text{ g}}$$

$$= 2.02 \text{ mL}$$

#### 1.4 การสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe/Cr(III) และ Co/Ni(II) กับ 8hq (8hq)

อัตราส่วนโมลของ Cr(III):8hq เป็น 1:3, Fe(III):8hq เป็น 1:3, Co(II):8hq เป็น 1:2, Ni(II):8hq เป็น 1:2, Zn(II):8hq เป็น 1:2 และ Cr(III):Fe(III):8hq เป็น 0.5:0.5:3, Co(II):Ni(II):8hq เป็น 0.5:0.5:2

##### การคำนวณ

(1) อัตราส่วนโมลของเชิงซ้อน Cr(8hq)<sub>3</sub>

จาก Cr(III) 52.00 g ในสารประกอบ Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 400.21 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Cr(III) 0.005 g ใช้สารประกอบ Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} & \frac{400.21 \text{ g} \times 0.005 \text{ g}}{52.00 \text{ g}} \\ & = 0.0385 \text{ g} \end{aligned}$$

จากอัตราส่วนโมลของ Cr(III):8hq เป็น 1:3

จะได้ Cr(III) 52.00 g ในสารประกอบ 8hq 435.48 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Cr(III) 0.005 g ใช้สารประกอบ 8hq} & \frac{435.48 \text{ g} \times 0.005 \text{ g}}{52.00 \text{ g}} \\ & = 0.0419 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้น สารเชิงซ้อน Cr(8hq)<sub>3</sub> มีปริมาณของ Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 0.0385 g และ 8hq 0.0419 g

(2) อัตราส่วนโมลของเชิงซ้อน Fe(8hq)<sub>3</sub>

จาก Fe(III) 55.845 g ในสารประกอบ FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 270.3 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Fe(III) 0.005 g ใช้สารประกอบ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \frac{270.3 \text{ g} \times 0.005 \text{ g}}{52.00 \text{ g}} \\ & = 0.0260 \text{ g} \end{aligned}$$

จากอัตราส่วนโมลของ Fe(III):8hq เป็น 1:3

จะได้ Fe(III) 55.845 g ในสารประกอบ 8hq 435.48 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Fe(III) 0.005 g ใช้สารประกอบ 8hq} & \frac{435.48 \text{ g} \times 0.005 \text{ g}}{55.845 \text{ g}} \\ & = 0.0390 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้น สารเชิงซ้อน Fe(8hq)<sub>3</sub> มีปริมาณของ FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.0260 g และ 8hq 0.0390 g

(3) อัตราส่วนโมลของเชิงซ้อน Co(8hq)<sub>2</sub>

จาก Co(II) 58.93 g ในสารประกอบ CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 237.93 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Co(II) 0.005 g ใช้สารประกอบ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \frac{237.93 \text{ g} \times 0.005 \text{ g}}{58.93 \text{ g}} \\ & = 0.0202 \text{ g} \end{aligned}$$

จากอัตราส่วนโมลของ Co(II):8hq เป็น 1:2

จะได้ Co(II) 58.93 g ในสารประกอบ 8hq 290.32 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Co(II) 0.005 g ใช้สารประกอบ 8hq} & \frac{290.32 \text{ g} \times 0.005 \text{ g}}{58.93 \text{ g}} \\ & = 0.0246 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้น สารเชิงซ้อน Co(8hq)<sub>2</sub> มีปริมาณของ CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.0202 g และ 8hq 0.0246 g

(4) อัตราส่วนโมลของเชิงซ้อน Ni(8hq)<sub>2</sub>

จาก Ni(II) 58.69 g ในสารประกอบ Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 290.79 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Ni(II) 0.005 g ใช้สารประกอบ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \frac{290.79 \text{ g} \times 0.005 \text{ g}}{58.69 \text{ g}} \\ & = 0.0248 \text{ g} \end{aligned}$$

จากอัตราส่วนโมลของ Co(II):8hq เป็น 1:2

จะได้ Ni(II) 58.69 g ในสารประกอบ 8hq 290.32 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Ni(II) 0.005 g ใช้สารประกอบ 8hq} & \frac{290.32 \text{ g} \times 0.005 \text{ g}}{58.69 \text{ g}} \\ & = 0.0247 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้น สารเชิงซ้อน Ni(8hq)<sub>2</sub> มีปริมาณของ Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.0248 g และ 8hq 0.0247 g

(5) อัตราส่วนโมลของเชิงซ้อน Zn(8hq)<sub>2</sub>

จาก Zn(II) 65.38 g ในสารประกอบ ZnCl<sub>2</sub> 136.30 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Zn(II) 0.002 g ใช้สารประกอบ ZnCl}_2 & \frac{136.30 \text{ g} \times 0.002 \text{ g}}{65.38 \text{ g}} \\ & = 0.0042 \text{ g} \end{aligned}$$

จากอัตราส่วนโมลของ Zn(II):8hq เป็น 1:2

จะได้ Zn(II) 65.38 g ในสารประกอบ 8hq 290.32 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Zn(II) 0.002 g ใช้สารประกอบ 8hq} & \frac{290.32 \text{ g} \times 0.002 \text{ g}}{65.38 \text{ g}} \\ & = 0.088 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้น สารเชิงซ้อน Zn(8hq)<sub>2</sub> มีปริมาณของ ZnCl<sub>2</sub> 0.0042 g และ 8hq 0.088 g

(6) อัตราส่วนโมลของเชิงซ้อน Cr/Fe(8hq)<sub>3</sub>

จาก Cr(III) 52.00 g ในสารประกอบ Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 400.21 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Cr(III) 0.0025 g ใช้สารประกอบ Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} & \frac{400.21 \text{ g} \times 0.0025 \text{ g}}{52.00 \text{ g}} \\ & = 0.0193 \text{ g} \end{aligned}$$

จาก Fe(III) 55.845 g ในสารประกอบ  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  270.3 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Fe(III) } 0.0025 \text{ g ใช้สารประกอบ } \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \frac{270.3 \text{ g} \times 0.0025 \text{ g}}{52.00 \text{ g}} \\ & = 0.0121 \text{ g} \end{aligned}$$

จากอัตราส่วนโมลของ Cr(III):8hq เป็น 1:3

จะได้ Cr(III) 52.00 g ในสารประกอบ 8hq 435.48 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Cr(III) } 0.0025 \text{ g ใช้สารประกอบ } 8\text{hq} & \frac{435.48 \text{ g} \times 0.0025 \text{ g}}{52.00 \text{ g}} \\ & = 0.0210 \text{ g} \end{aligned}$$

จากอัตราส่วนโมลของ Fe(III):8hq เป็น 1:3

จะได้ Fe(III) 55.845 g ในสารประกอบ 8hq 435.48 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Fe(III) } 0.0025 \text{ g ใช้สารประกอบ } 8\text{hq} & \frac{435.48 \text{ g} \times 0.0025 \text{ g}}{55.845 \text{ g}} \\ & = 0.0195 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้น สารเชิงซ้อน  $\text{Cr/Fe(8hq)}_3$  มีปริมาณของ  $\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  0.0193 g,  $\text{Fe(8hq)}_3$  0.0121 g และ 8hq 0.0405 g

(7) อัตราส่วนโมลของเชิงซ้อน Co/Ni(8hq)<sub>2</sub>

จาก Co(II) 58.93 g ในสารประกอบ  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  237.93 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Co(II) } 0.0025 \text{ g ใช้สารประกอบ } \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \frac{237.93 \text{ g} \times 0.0025 \text{ g}}{58.93 \text{ g}} \\ & = 0.0101 \text{ g} \end{aligned}$$

จากอัตราส่วนโมลของ Co(II):8hq เป็น 1:2

จะได้ Co(II) 58.93 g ในสารประกอบ 8hq 290.32 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Co(II) } 0.0025 \text{ g ใช้สารประกอบ } 8\text{hq} & \frac{290.32 \text{ g} \times 0.0025 \text{ g}}{58.93 \text{ g}} = 0.0123 \text{ g} \end{aligned}$$

อัตราส่วนโมลของเชิงซ้อน Ni(8hq)<sub>2</sub>

จาก Ni(II) 58.69 g ในสารประกอบ  $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  290.79 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Ni(II) } 0.0025 \text{ g ใช้สารประกอบ } \text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \frac{290.79 \text{ g} \times 0.0025 \text{ g}}{58.69 \text{ g}} = 0.0124 \text{ g} \end{aligned}$$

จากอัตราส่วนโมลของ Co(II):8hq เป็น 1:2

จะได้ Ni(II) 58.69 g ในสารประกอบ 8hq 290.32 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Ni(II) } 0.0025 \text{ g ใช้สารประกอบ } 8\text{hq} & \frac{290.32 \text{ g} \times 0.0025 \text{ g}}{58.69 \text{ g}} = 0.0124 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้น สารเชิงซ้อน Co/Ni(8hq)<sub>2</sub> มีปริมาณของ  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.0101 g,  $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.0124 g และ 8hq 0.0247 g

### 1.5 การเตรียมสารเชิงซ้อนแทรนซิชันไอออนกับ 8hq มาตรฐาน

- 1) เตรียมสารประกอบแทรนซิชัน  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนโมลของ 8hq :  $\text{Cr}(\text{III})$  และ 8hq :  $\text{Cr}(\text{III})/\text{Fe}(\text{III})$  เป็น 3 : 1 สารประกอบแทรนซิชัน  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{ZnCl}_2$  ในอัตราส่วนโมลของ 8hq :  $\text{Co}(\text{II})$ , 8hq :  $\text{Ni}(\text{II})$  และ 8hq :  $\text{Zn}(\text{II})$  เป็น 2:1 เตรียมสารประกอบแทรนซิชัน  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนโมลของ 8hq :  $\text{Cr}(\text{III})$  :  $\text{Fe}(\text{III})$  เป็น 3 : 0.5 : 0.5 และเตรียมสารประกอบแทรนซิชัน  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนโมลของ 8hq :  $\text{Co}(\text{II})$  :  $\text{Ni}(\text{II})$  เป็น 2 : 0.5 : 0.5
- 2) จากนั้นเตรียมสารประกอบ 8hq ตามอัตราส่วนโมลที่คำนวณกับแทรนซิชันไอออนตามข้อ 1)
- 3) บดผสมในโถรงบประมาณ 15–20 นาที เก็บสารตัวอย่างใส่ภาชนะที่ปิดฝาในโถดูดความชื้น

### 1.6 การเตรียมตัวอย่างสารก่อนวิเคราะห์ AAS

- 1) ชั่งตัวอย่าง 0.035 g ลงในปิ๊กเกอร์แล้วเติมสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกความเข้มข้น 2 % w/w ปริมาตร 5 mL ปิดด้วยกระจกนาฬิกา จากนั้นให้ความร้อนจนสารละลายใส (ไม่ให้สารละลายแห้ง)
- 2) เติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 2 % w/w ปริมาตร 3 mL จากนั้นเติมสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกความเข้มข้น 2 % w/w ปริมาตร 3 mL จะเกิดควันสีเหลืองให้ความร้อนจนไม่มีควัน (ไม่ปิดกระจกนาฬิกา)
- 3) จากนั้นปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI จนมีปริมาตร 50 mL แล้วกรองสารละลายด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ 2 mL ปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI จนมีปริมาตร 25 mL
- 4) เตรียมสารละลายมาตรฐาน Cr, Fe, Co, Ni และ Zn ที่ความเข้มข้น 1, 2, 3, 4, และ 6 ppm จากนั้นนำไปวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) เพื่อสร้างกราฟมาตรฐาน

### 1.7 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน

#### 1.7.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน Cr

เตรียมสารละลาย  $\text{Cr}(\text{III})$  500 mg/L ปริมาตร 1,000 mL จากสาร  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   
 จาก  $\text{Cr}(\text{III})$  52.00 g ในสารประกอบ  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  400.21 g  
 ถ้าใช้  $\text{Cr}(\text{III})$  0.5 g ใช้สารประกอบ  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   $\frac{400.21 \text{ g} \times 0.5 \text{ g}}{52.00 \text{ g}}$   
 $= 3.8482 \text{ g}$

ดังนั้น ชั่งสาร  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  3.8482 g แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI 1,000 mL  
 จากนั้นเจือจางความเข้มข้นเป็น 1, 2, 3, 4 และ 6 mg/L จากสูตร  $C_1V_1 = C_2V_2$

### 1.7.2 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน Fe

เตรียมสารละลาย Fe(III) 500 mg/L ปริมาตร 1,000 mL

จาก Fe(III) 55.845 g ในสารประกอบ  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  270.3 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Fe(III) 0.5 g ใช้สารประกอบ } \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \frac{270.3 \text{ g} \times 0.5 \text{ g}}{55.845 \text{ g}} \\ & = 2.5990 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้น ชั่งสาร  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2.5990 g แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI 1,000 mL

จากนั้นเจือจางความเข้มข้นเป็น 1, 2, 3, 4 และ 6 mg/L จากสูตร

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

### 1.7.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน Co

เตรียมสารละลาย Co(II) 500 mg/L ปริมาตร 1,000 mL

จาก Co(II) 58.93 g ในสารประกอบ  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  237.93 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Co(II) 0.5 g ใช้สารประกอบ } \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \frac{237.93 \text{ g} \times 0.5 \text{ g}}{58.93 \text{ g}} \\ & = 2.0988 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้น ชั่งสาร  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2.0988 g แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI 1,000 mL

จากนั้นเจือจางความเข้มข้นเป็น 1, 2, 3, 4 และ 6 mg/L จากสูตร

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

### 1.7.4 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน Ni

เตรียมสารละลาย Ni(II) 500 mg/L ปริมาตร 1,000 mL

จาก Ni(II) 58.69 g ในสารประกอบ  $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  290.79 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Ni(II) 0.5 g ใช้สารประกอบ } \text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \frac{290.79 \text{ g} \times 0.5 \text{ g}}{58.69 \text{ g}} \\ & = 2.4773 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้น ชั่งสาร  $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2.4773 g แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI 1,000 mL

จากนั้นเจือจางความเข้มข้นเป็น 1, 2, 3, 4 และ 6 mg/L จากสูตร

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

### 1.7.5 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน Zn

เตรียมสารละลาย Zn(II) 500 mg/L ปริมาตร 1,000 mL

จาก Zn(II) 65.38 g ในสารประกอบ  $\text{ZnCl}_2$  136.30 g

$$\begin{aligned} \text{ถ้าใช้ Zn(II) 0.5 g ใช้สารประกอบ } \text{ZnCl}_2 & \frac{136.30 \text{ g} \times 0.5 \text{ g}}{65.38 \text{ g}} \\ & = 1.0424 \text{ g} \end{aligned}$$

ดังนั้น ชั่งสาร  $ZnCl_2$  1.0424 g แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI 1,000 mL

จากนั้นเจือจางความเข้มข้นเป็น 1, 2, 3, 4 และ 6 mg/L จากสูตร

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

### 1.8 การคำนวณหาปริมาณไอออนจาก AAS

จากการย่อยตัวอย่างก่อนวัด เตรียมตัวอย่าง 0.035 g ปริมาตร 50 mL และ นำตัวอย่าง 2 mL เจือจางในน้ำ DI 25 mL ดังนั้นจึงคำนวณหาความเข้มข้นย้อนกลับที่ได้จากเครื่อง

จากสูตร  $C_1V_1 = C_2V_2$

จะได้ความเข้มข้น  $C_1 \times 2 = \text{ค่าที่ได้จาก AAS} \times 25$

จากความเข้มข้น  $C_1$  ที่ได้ มาจากตัวอย่างปริมาตร 50 mL

จากนั้นเปลี่ยนหน่วยจาก mg/L เป็น mg/g

**ตัวอย่าง** การคำนวณหาปริมาณไอออน Cr(III) 2.679 ppm ในตัวอย่าง 0.035 g

จะได้ความเข้มข้น  $C_1 \times 2 = \text{ค่าที่ได้จาก AAS} \times 25$

จากความเข้มข้น 33.49 mg/L มาจากตัวอย่างปริมาตร 50 mL

จากนั้นเปลี่ยนหน่วยจาก mg/L เป็น mg/g จาก น้ำ DI 1 mL = 1 g

จะได้  $1 \text{ L} = 1000 \text{ mL} = 1000 \text{ g}$

ดังนั้น ตัวอย่างใน 1000 g มีปริมาณ Cr(III) 33.49 mg

ตัวอย่างใน 1 g เป็น  $33.49 \times 0.001 = 0.03349 \text{ mg/g}$

ดังนั้นตัวอย่าง 0.035 g มี Cr(III) 0.03349 mg

หากตัวอย่าง 1 g มี Cr(III) 0.9656 mg/g





ภาคผนวก ข

ภาพเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม  
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY



ภาพที่ ข.1 เครื่อง Spectrofluorometer (PL)



ภาพที่ ข.2 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)



ภาพที่ ข.3 เครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)



ภาพที่ ข.4 เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)



ภาพที่ ข.5 เครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม  
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

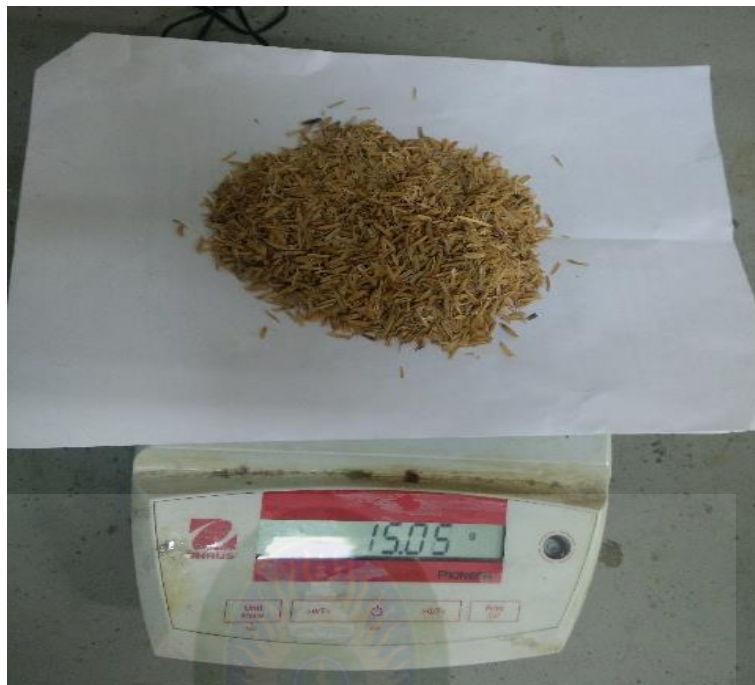


ภาคผนวก ค

ภาพการดำเนินงานกิจกรรม

มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม  
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

1. การเตรียมตัวอย่างวัสดุพรุณซิลิกาจากแกลบข้าว



ภาพที่ ค.1 แกลบหลังทำความสะอาด



ภาพที่ ค.2 กระบวนการรีฟลักซ์แกลบ



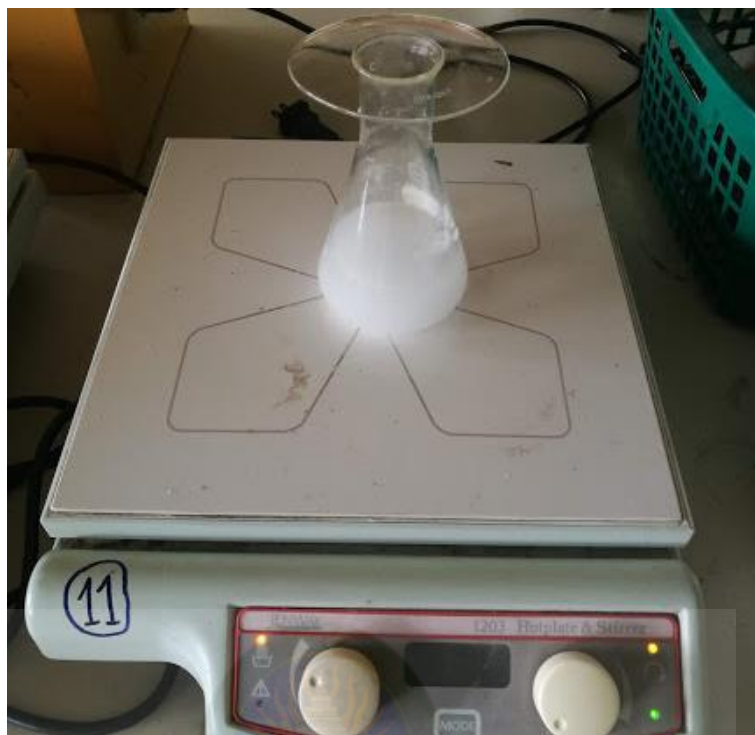


ภาพที่ ค.3 แกลบที่ผ่านการรีฟลักซ์แกลบและเตรียมเผา



ภาพที่ ค.4 ซิลิกาจากแกลบที่ผ่านการเผาที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง





ภาพที่ ค.5 การหลอมโซเดียมไฮดรอกไซด์และซิลิกาจากแอลบ



ภาพที่ ค.6 การกวนเพื่อสังเคราะห์วัสดุรูพรุนซิลิกาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

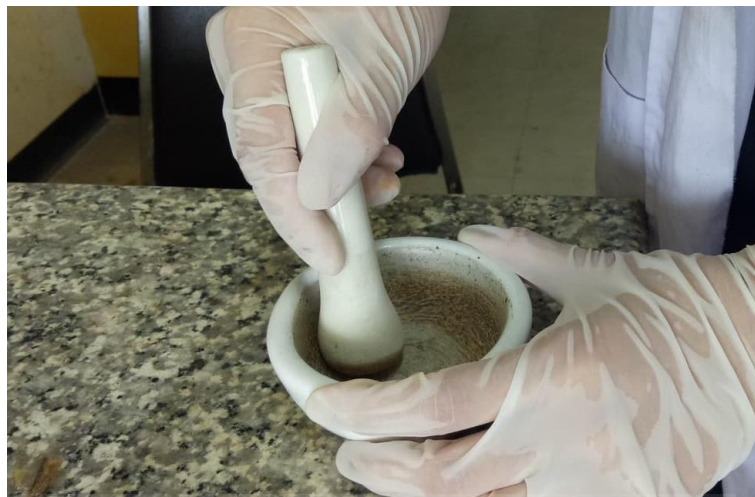


ภาพที่ ค.7 การระเหยหลังการกวนและตั้งไว้ที่อุณหภูมิ 6 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน



ภาพที่ ค.8 วัสดุพูนซิลิกาหลังเผาที่อุณหภูมิ 660 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

2. การเตรียมวัสดุผสมของสารเชิงซ้อนโลหะแตรนซิซันกับ 8hq ในวัสดุพอร์ซาลิกจากแคลบ



ภาพที่ ค.9 กระบวนการเตรียมสารเชิงซ้อนด้วยปฏิกิริยาของของแข็ง



ภาพที่ ค.10 ปฏิกิริยาของของแข็งโดยเรียงลำดับการบดของ MCM และ  $ZnCl_2$



ภาพที่ ค.11 ปฏิกริยาของของแข็งโดยเรียงลำดับการบดของ MCM,  $ZnCl_2$  และ 8hq ตามลำดับ



ภาพที่ ค.12 ปฏิกริยาของของแข็งโดยการบดของ MCM,  $ZnCl_2$  และ 8hq





ภาพที่ ค.13 กระบวนการดูดซับโลหะของ MCM เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



ภาพที่ ค.14 กระบวนการดูดซับโลหะก่อนปฏิกิริยาของของแข็ง



ภาพที่ ค.15 ปฏิกริยาของของแข็งของกระบวนการดูดซับโลหะก่อนบด

3. การย่อยตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS



ภาพที่ ค.16 การย่อยสารตัวอย่างด้วยกรด HF, HCl และ HNO<sub>3</sub>



ภาพที่ ค.17 กระบวนการกรองและเจือจางสารตัวอย่างก่อนทดสอบหาโลหะด้วย AAS



ภาพที่ ค.18 กระบวนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS



## การเผยแพร่ผลงานวิจัย

Tana, P., Jansawang, N. & Pimchan, P. (2019, November 8). The preparation of hybrid material of cobalt complex into mesoporous silica from the rice husk. *SSSTJ*, 7(2), 7-14. Retrieved from [http://www.ssstj.sci.ssru.ac.th/Content/journals/Volume7\\_No2/Vol7\\_No2\\_002.pdf](http://www.ssstj.sci.ssru.ac.th/Content/journals/Volume7_No2/Vol7_No2_002.pdf).



มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม  
RAJABHAT MAHASARAKHAM UNIVERSITY

## ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ สกุล	นางสาวพรพรรณ ทานะ
วัน เดือน ปี เกิด	24 ตุลาคม 2537
ที่อยู่ปัจจุบัน	บ้านเลขที่ 265 หมู่ 11 ตำบลน้ำอ้อม อำเภอกันทรลักษ์ จังหวัดศรีสะเกษ รหัสไปรษณีย์ 33110
ประวัติการศึกษา	
พ.ศ. 2560	ครุศาสตรบัณฑิต (ค.บ.) เคมี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
พ.ศ. 2563	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วท.ม) เคมีศึกษา มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
รางวัลดีเด่น	
พ.ศ. 2562	รางวัล Best Paper Award “The preparation of hybrid material of cobalt complex into mesoporous silica from the rice husk” การประชุมสวนสุนันทาวิชาการด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ระดับชาติและนานาชาติ ครั้งที่ 2
ทุนการศึกษา	โครงการส่งเสริมการผลิตครูที่มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์ และคณิตศาสตร์ (สควค.)